

文章编号: 0253-2409(2013)12-1512-08

化学链制氢中 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 载氧体的性能研究

梁 皓, 宋喜军, 尹泽群, 张喜文, 方向晨

(抚顺石油化工研究院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 采用柠檬酸络合法制备 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 复合氧化物, 将该氧化物作为化学链制氢过程的载氧体, 在反应温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 、常压下, 对 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CH}_4$ (剂烷比)、进水量、金属负载量进行了考察。结果表明, 剂烷比为 2:1、进水量为 0.1 mL、质量分数 15% Fe 时载氧体性能最好, 甲烷转化率达到 60%, 单次循环氢气产量为 45 mL。将该评价结果与 XRD 和 H_2 -TPR 表征结果进行关联发现, 反应过程的活性位不是金属氧化物, 而是吸附氧, 而且吸附氧越容易还原, 甲烷转化率和氢气产量越高。通过连续 60 次还原-氧化循环发现, 该载氧体上甲烷转化率和氢气产量比较稳定, 循环后仍然保持钙钛矿结构。

关键词: 化学链制氢; 载氧体; 柠檬酸络合法; 钙钛矿; 甲烷

中图分类号: TK91 文献标识码: A

Performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ as oxygen carrier in chemical-looping hydrogen generation

LIANG Hao, SONG Xi-jun, YIN Ze-qun, ZHANG Xi-wen, FANG Xiang-chen

(Fushun Institute of Petrochemicals and Petroleum, Fushun 113001, China)

Abstract: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ was prepared by citric acid complexation method and used as oxygen carrier in chemical-looping hydrogen generation; the effect of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CH}_4$ ratio, stream amount and metal loading on the performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ as oxygen carrier at $900\text{ }^\circ\text{C}$ and atmospheric pressure were investigated. The results showed that the oxygen carrier performs best with CH_4 conversion of 60% and single-loop H_2 output of 45 mL, when the ratio of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CH}_4$, stream input and Fe loading are 2, 0.1 mL, 15%, respectively. The XRD and H_2 -TPR results suggest that the active site is the adsorbed oxygen rather than metal oxide; the easier for the reduction of the adsorbed oxygen, the higher are the conversion of CH_4 and the output of H_2 . Moreover, the oxygen carrier is still in perovskite structure and CH_4 conversion and H_2 output remain stable even after 60 cycles.

Key words: chemical-looping hydrogen generation; oxygen carrier; citric acid complexation method; perovskite; methane

目前,全球能源领域面临着巨大挑战。为了解决不断增长的能源需求与日益严重的环境污染之间的矛盾,人们迫切需要寻找新的清洁能源,以逐步取代现有的化石燃料,达到减少污染物与温室气体排放的目的^[1]。氢能以其热值高、无污染、不产生温室气体的独特优点,正在引起人们越来越多的关注,有可能成为本世纪理想的二次能源^[2,3]。

化学链制氢是一种新型制氢技术,它是以氧化还原反应原理为基础,选择合适的载氧体在两个反应器之间循环交替实现氢气制取的目的(见图1)。载氧体在燃料反应器中将甲烷、一氧化碳等含碳燃料通过无氧燃烧生成二氧化碳和水蒸气,通过冷凝脱水富集纯二氧化碳;在氧化反应器中,还原态的载氧体被水氧化并释放出氢气^[4]。氢气中不含一氧化碳和二氧化碳,非常适合用于质子交换膜燃料电池。化学链制氢是一种环保的二氧化碳捕集兼制氢的技术,对解决日益突出的温室气体排放问题及

清洁能源-氢气的制取极具重要意义。

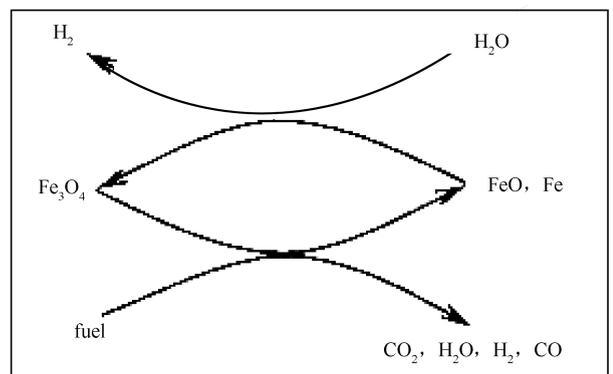


图1 化学链制氢示意图

Figure 1 Simplified diagram of the chemical-looping hydrogen generation

美国俄亥俄州立大学的 Fan 课题组^[5]以煤为原料、气化后的合成气为燃料,水蒸气为氧化剂进行化学链制氢反应。其中,对 Ni、Cu、Cd、Co、Mn 和 Fe

收稿日期: 2013-03-07; 修回日期: 2013-05-04。

联系作者: 梁皓, 女, 高级工程师, 从事化学环制氢方面研究。Tel: 024-56389767。

基金属氧化物作为载氧体进行考察。实验结果表明, Fe_2O_3 为载氧体时, 水蒸气转化成氢气的转化率最高, 同时合成气氧化成 CO_2 和 H_2O 的转化率也很好。瑞典的 Ryden 课题组^[6] 以质量分数 60% $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 为载氧体、 CO 为燃料, 在流化床上对载氧体进行评价, 结果是在反应温度为 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时 75% CO 氧化成 CO_2 , 氢气产量为 $106\text{ mL/g}_{\text{cat}}$ 。Yang 等^[7] 采用煤焦为原料, Fe_2O_3 为载氧体, 采用流化床反应器, 用水蒸气代替空气作氧化剂, 反应温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时焦炭转化率为 97%, 氢气产量是 $167\text{ mL/g}_{\text{cat}}$ 。东南大学向文国等^[8] 对化学链制氢进行过详细研究, 从热力学和反应平衡角度研究了 Fe 基和 Ni 基载氧体的链式反应制氢特性, 并对 Fe 基载氧体分别负载在 Al_2O_3 和 TiO_2 载体上进行评价, 结果是在 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 十次循环实验中 Fe 基载氧体活性保持稳定, 没有失活和烧结现象。

化学链制氢技术的研究主要集中在三个方面, 载氧体、反应器和化学链制氢系统^[7,8]。其中, 载氧体对于化学链制氢技术至关重要, 制备高效、经济和环境友好的载氧体是化学链制氢技术能够实施的先决条件, 也是化学链制氢技术的研究重点与热点。目前, 主流载氧体的类型是金属氧化物, 可用作载氧体的活性金属氧化物主要包括过渡金属 Ni、Fe、Co、Cu 和 Mn 的氧化物^[9,10]。金属氧化物容易烧结和破碎, 通常是负载到载体上, 文献中报道较多的惰性载体主要有 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 MgO 、高岭土、铝酸盐等^[11,12]。这些载体都是惰性载体, 在反应过程中基本不参与反应, 如果采用活性载体, 既能为金属氧化物提供支撑和分散的作用, 又能参与反应, 为反应提供一定的活性位, 这种载体可以提高载氧体的效率, 具有一定的经济性。

钙钛矿结构氧化物的结构通式是 ABO_3 , 其中, A 位和 B 位为金属离子, O 是氧离子, 通常需要满足容忍因子公式才能成为钙钛矿结构^[13,14]。一般情况下, 钙钛矿结构氧化物稳定性非常好, 如果作为催化剂, 需要在 A 位或 B 位掺杂金属离子, 由于金属离子的价态、半径不一样, 会使钙钛矿的结构发生改变形成结构缺陷^[15-17], 这样钙钛矿型氧化物中的氧离子变的非常活泼, 会很容易得氧或失氧, 但是目前还关于过钙钛矿氧化物用于化学链制氢反应的报道极少。本研究主要目的是考察具有钙钛矿结构的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 载氧体在化学链制氢技术中的性能及应用的可能性。

1 实验部分

1.1 载氧体的制备

取一定量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 放入烧杯中, 加入 100 mL 的蒸馏水, 然后将烧杯置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中搅拌至溶解。取一定量的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 放入烧杯中, 加蒸馏水搅拌至全部溶解。然后把硝酸镧溶液滴加到硝酸镍溶液中, 边滴加边搅拌。取一定量柠檬酸, 溶解后缓慢地加入到混合溶液中。搅拌至黏稠状后取出放进 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 的干燥箱中干燥过夜。然后在马弗炉中以 $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温焙烧 3 h, 再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 恒温焙烧 4 h, 得到复合金属氧化物载氧体, 其中, Fe_2O_3 的质量分数为 15%。

1.2 载氧体的表征

催化剂的 X 射线衍射测试在日本理学株式会社生产的 D/Max-2500 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶 radiation, $K\alpha$ 辐射源, 石墨单色器, 管电压 40 kV, 管电流 80 mA) 上进行。样品研磨至 200 目以下, 压制在玻璃模板上进行测试。催化剂的程序升温还原表征采用美国 Micromeritics 公司的 AutoChem 2910 型化学吸附仪。称取样品 100 mg, 置于石英反应管中, 两边装填石英棉。在 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 、Ar 气氛下预处理 60 min 后冷却至室温, 切换成 10% H_2 、90% Ar 混合气, 流量为 $30\text{ mL}/\text{min}$, 待色谱基线平直后, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率进行程序升温还原, TCD 检测。采用日本 JEOL 公司的 JEM 2200F 型场发射透射电子显微镜进行催化剂形貌分析, 加速电压 200 kV, 放大倍数为 $50 \sim 1.5 \times 10^6$, 采用 STEM 模式 (分辨率为 0.20 nm) 配合 EDS (能量分辨率为 133 eV) 进行微区成分分析。

1.3 载氧体的评价

催化剂的活性评价是在抚顺石油化工研究院制造的 MRAP-2 型微型固定床装置上进行。采用内径为 8 mm 的不锈钢反应器, 反应系统的压力为常压。预先在反应管中填充石英砂, 然后将催化剂用等颗粒粒径的石英砂稀释, 装填于反应管中, 再用石英砂填满整个石英管。取 40~60 目的载氧体 2.5 g 装入反应管中, 先在氮气气氛下升至 $300\text{ }^\circ\text{C}$, 然后换成空气预处理 1 h, 再用氮气吹扫升至反应温度。待温度稳定后, 通入氮气与 CH_4 的混合气, 反应 3 min, 同时用气袋收集反应尾气, 再用氮气吹扫 10 min 后通入 H_2O 与 N_2 , 反应 5 min, 同时用气袋收集尾气, 然后再通空气氧化载氧体 3 min, 氮气吹扫 10 min, 这样就完成一次还原-氧化循环。考察载氧体稳定性时采

用相同的实验步骤,共进行连续 60 次还原-氧化循环。还原过程积炭量是根据氧化过程中产生的 CO 和 CO₂ 的总量除以进料甲烷的量来计算的。还原过程中 CO₂ 选择性是 CO₂ 量除以 CO 和 CO₂ 总量。

甲烷转化率计算公式:

$$x_{\text{CH}_4} = \frac{(\varphi_{\text{CH}_4, \text{in}} - \varphi_{\text{CH}_4, \text{out}})}{\varphi_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

二氧化碳选择性计算公式:

$$s_{\text{CO}_2} = \frac{\varphi_{\text{CO}_2, \text{out}}}{(\varphi_{\text{CO}_2, \text{out}} + \varphi_{\text{CO}, \text{in}})} \times 100\% \quad (2)$$

还原过程中甲烷积炭量计算公式:

$$c_{\text{CH}_4} = \frac{(s_{\text{CO}} + s_{\text{CO}_2}) \times q_{\text{N}_2}}{s_{\text{N}_2} \times q_{\text{CH}_4}} \times 100\% \quad (3)$$

氢气产量计算公式:

$$\varphi_{\text{H}_2} = \frac{q_{\text{N}_2} \times I \times s_{\text{H}_2}}{s_{\text{N}_2}} \quad (4)$$

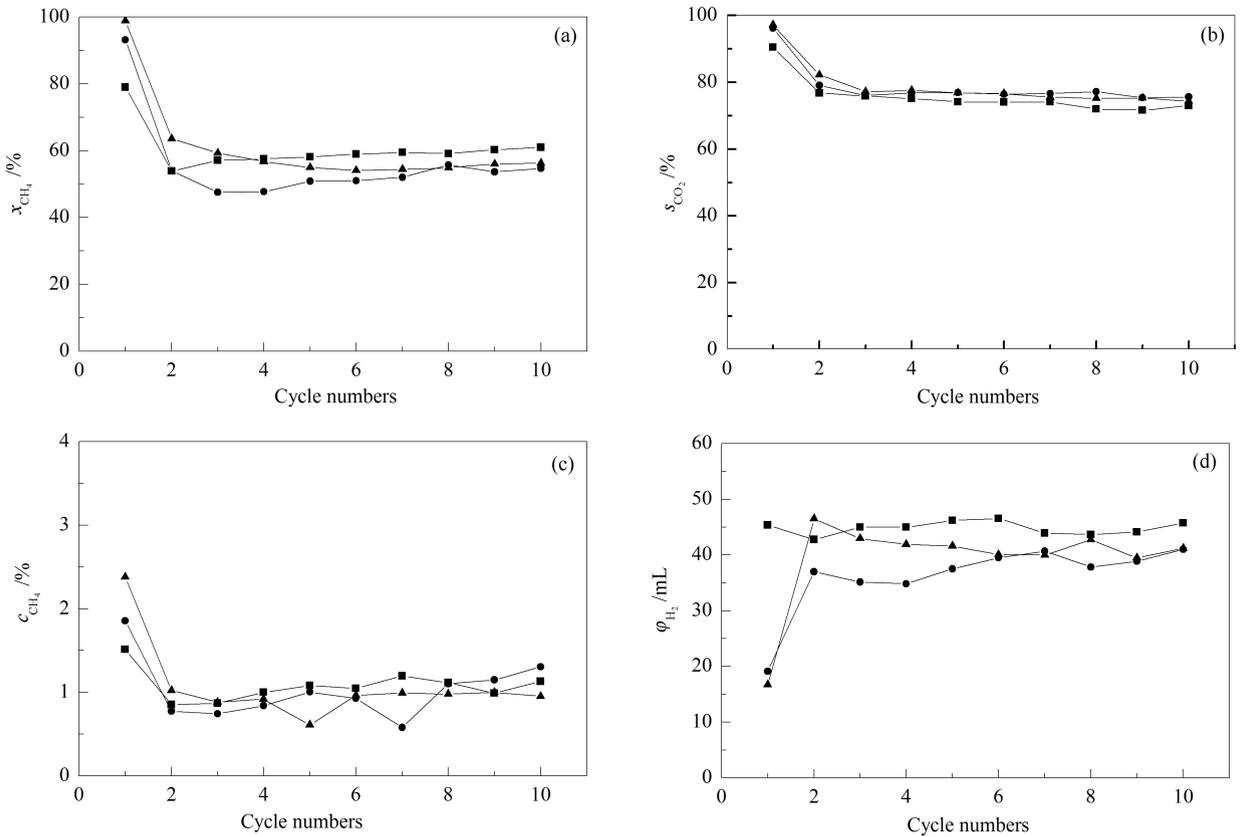


图 2 Fe₂O₃:CH₄对评价结果的影响

Figure 2 Effect of Fe₂O₃:CH₄ on performance results

(a): CH₄ conversion; (b): CO₂ selectivity; (c): coke deposits; (d): H₂ yield

■: 2:1; ●: 4:1; ▲: 5:1

2.2 进水量的影响

还原态的载氧体进入到蒸汽反应器中,在蒸汽反应器中发生如下反应,8FeO+8/3H₂O=8/3Fe₃O₄+8/3H₂,按计量比水应该是 0.02 mL。实验考察了不

2 结果与讨论

2.1 Fe₂O₃/CH₄ 的影响

载氧体首先在燃料反应器中与燃料甲烷发生反应,反应方程式如下:CH₄+4Fe₂O₃=8FeO+CO₂+2H₂O,Fe₂O₃:CH₄(剂烷比)计量比为 4:1。实验分别对 Fe₂O₃:CH₄为 2:1、4:1 和 5:1 进行了评价,结果见图 2。由图 2 可知,剂烷比为 2:1 时甲烷平均转化率为 60%,高于 4:1 和 5:1 时的转化率,这是因为载体 LaFeO₃ 也参与了氧化甲烷的反应,所以少于计量比的 Fe₂O₃ 就可以转化定量的甲烷。剂烷比对二氧化碳选择性没有明显影响。甲烷转化率越高积炭量越多,剂烷比为 2:1 时,载氧体上平均积炭量为 1.2%。甲烷转化率与氢气产量也呈正比关系,甲烷转化的越多,氢气产量越高,剂烷比为 2:1 时,该载氧体上单次循环氢气产量为 45 mL。

同进水量对评价结果的影响,具体见图 3。由图 3 可知,进水量对甲烷转化率、二氧化碳选择性及氢气产量的影响是很明显的。由图 3(a)可知,随着进水量的增加,甲烷转化率增加,当进水量为 0.10 mL

时,甲烷转化率为 60%,这是因为过量的水起到了预氧化载氧体的作用,活化了载氧体,使载氧体上有更多的活性金属氧化物和吸附氧参与反应,提高甲烷转化率。同样,甲烷转化率提高,氢气产量也相应增加,进水量为 0.10 mL 时,单次循环氢气产量为 45 mL,明显高于进水量为 0.02 和 0.05 mL 时氢气

产量。进水量对二氧化碳选择性影响比较明显,由图 3(b)可知,随着进水量增加,二氧化碳选择性提高,这可能是载氧体被过量水蒸气氧化后载氧体上吸附氧数量增加,由于吸附氧氧化能力强,通常甲烷都被吸附氧氧化成二氧化碳,所以二氧化碳选择性随进水量增加而提高。

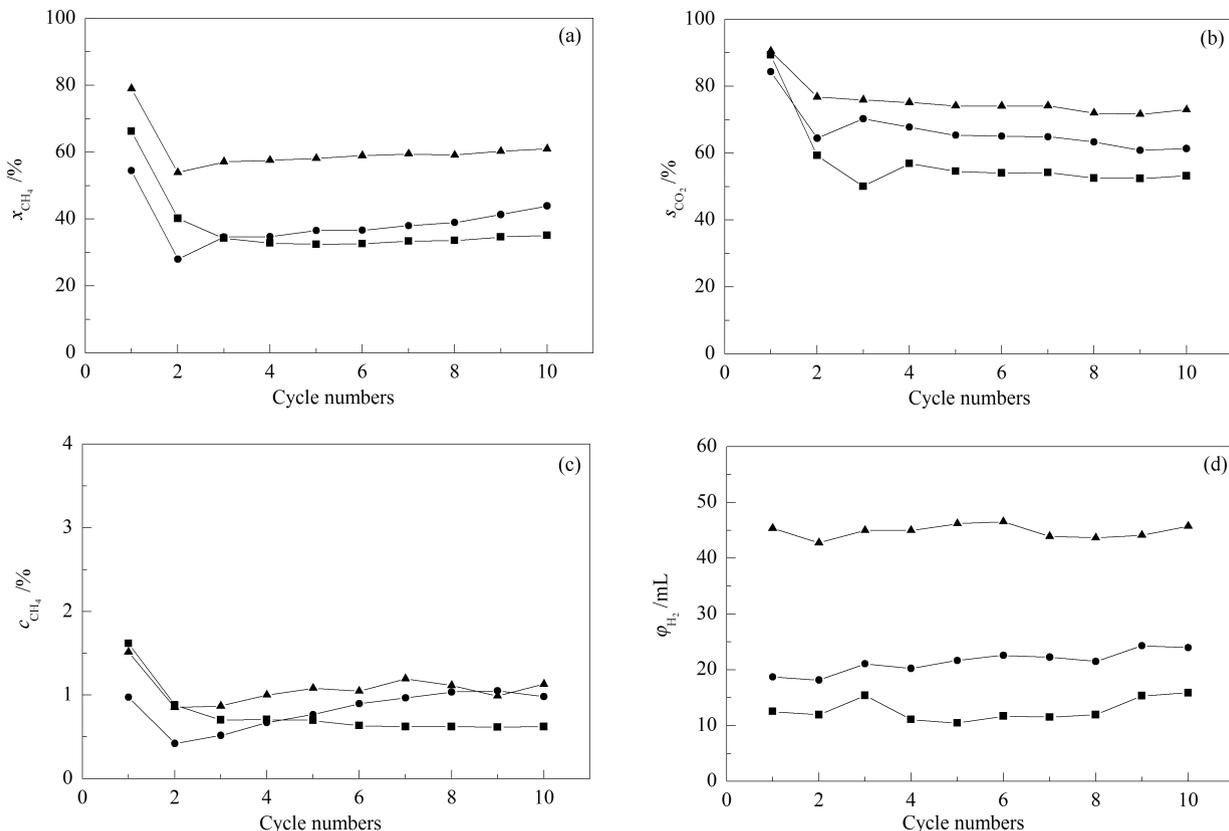


图 3 进水量对评价结果的影响

Figure 3 Effect of steam input on performance results

(a) : CH_4 conversion; (b) : CO_2 selectivity; (c) : coke deposits; (d) : H_2 yield

■: 0.02 mL; ●: 0.05 mL; ▲: 0.10 mL

2.3 Fe 负载量的影响

图 4 为 Fe_2O_3 负载量对载氧体晶型结构的影响,负载量分别为 15%、25% 和 40%。

由图 4 可知,所有焙烧后的载氧体上都有 LaFeO_3 、 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的特征衍射峰,说明该载氧体是 Fe_2O_3 和少量的 Fe_3O_4 负载在 LaFeO_3 上。当负载量为 15% 时, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的特征峰非常微弱,说明 Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 是高分散在 LaFeO_3 上。随着 Fe 负载量增加,钙钛矿结构不发生改变, Fe_2O_3 的衍射峰变得更尖锐,当负载量为 40% 时该载氧体上具有晶型结构良好的 Fe_2O_3 。

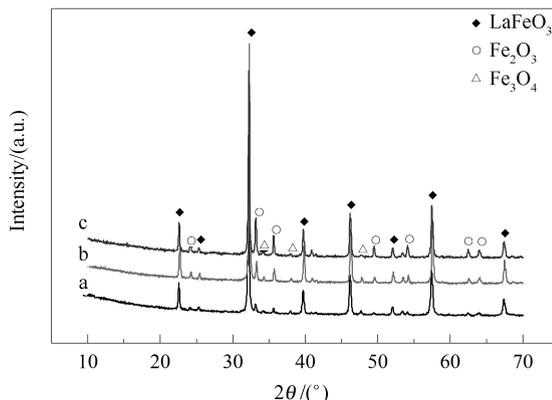


图 4 Fe_2O_3 负载量对载氧体 XRD 的影响

Figure 4 Effect of Fe_2O_3 loadings on

XRD patterns of oxygen carrier

a: 15%; b: 25%; c: 40%

图5为Fe负载量对载氧体还原性能的影响。当Fe负载量为15%时,在400~600℃出现一个大的还原峰,这是载氧体吸附氧的还原峰;800℃以后还有一个还原峰(没有出完),是体相晶格氧的还原。随着负载量增加,吸附氧的还原峰面积变大,且向高温方向移动,是因为该载氧体上吸附氧数量增加,随负载量增加,Fe₂O₃与LaFeO₃之间相互作用越来越强,所以变得越来越难以还原;当负载量为25%和40%时,在300~400℃出现一个还原峰,且随负载量增加还原峰变大,这是Fe₂O₃的还原峰,这也与图4中25%和40%的XRD谱图中出现Fe₂O₃的衍射峰结论一致。

图6为Fe负载量对评价结果的影响。由图6可知,Fe负载量对甲烷转化率和氢气产量影响比较大,对二氧化碳选择性影响很小。由图6(a)可知,负载量为15%时甲烷转化率要高于25%和40%,结合前面XRD和H₂-TPR结果可知,甲烷转化率与

Fe₂O₃数量多少没有关系,而是与吸附氧是否易还原有关,吸附氧越容易还原,甲烷转化率越高。由图6(d)可知,氢气产量也与甲烷转化率有关,甲烷转化越多,氢气产量越高。

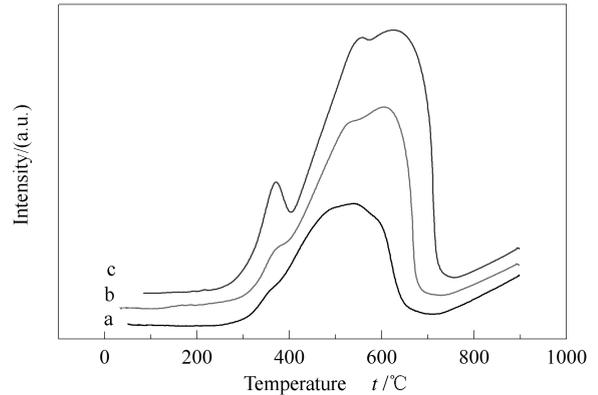


图5 Fe负载量对载氧体H₂-TPR的影响
Figure 5 Effect of Fe₂O₃ loadings on H₂-TPR profiles of oxygen carrier
a: 15%; b: 25%; c: 40%

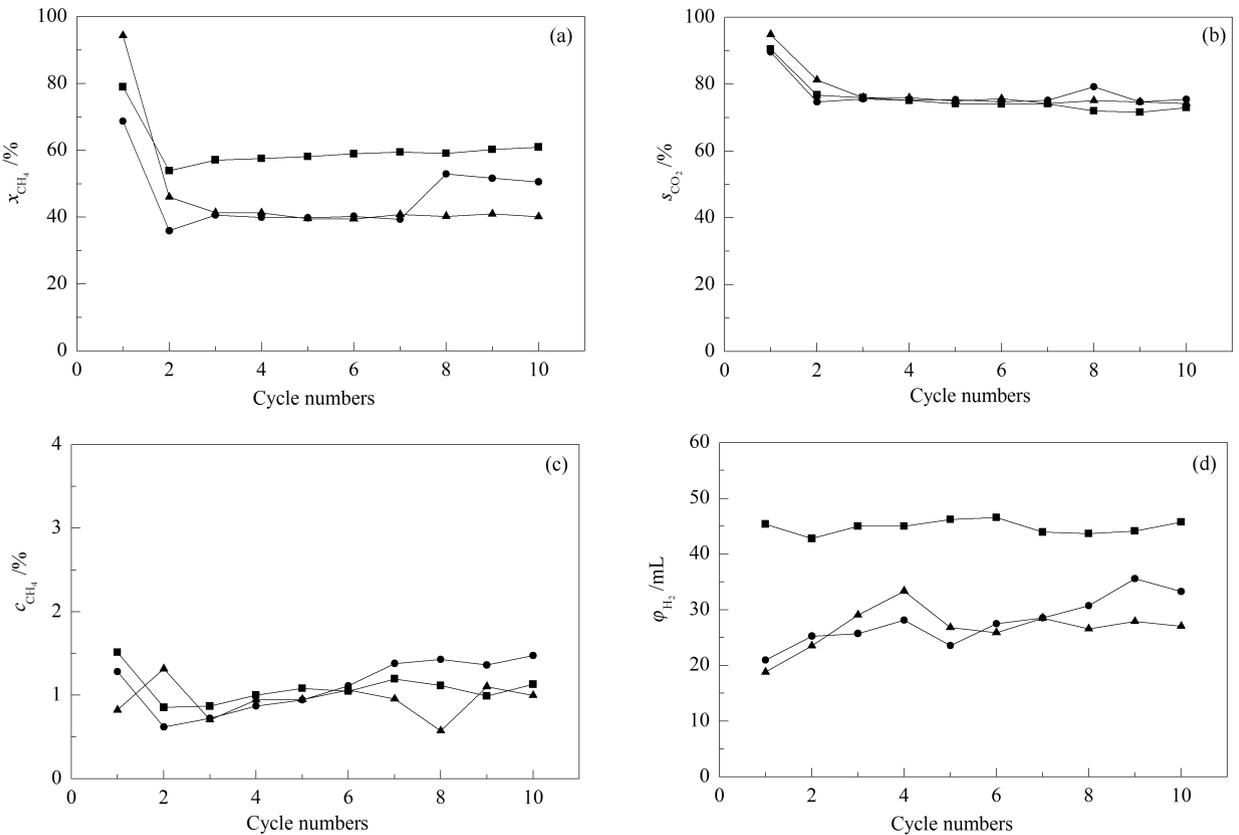


图6 Fe₂O₃负载量对评价结果的影响

Figure 6 Effect of Fe₂O₃ loadings on performance results

(a): CH₄ conversion; (b): CO₂ selectivity; (c): coke deposits; (d): H₂ yield

■: 15%; ●: 25%; ▲: 40%

2.4 循环次数的影响

图7为反应温度900℃时对Fe₂O₃/LaFeO₃进行60次还原-氧化循环的评价结果。由图7可知,

从第四次循环开始,载氧体性能一直比较稳定,甲烷转化率保持在 60% 左右,第 40~50 次循环略有增加,从第 50 次循环开始稍有下降的趋势;二氧化碳

选择性从 76% 缓慢降到 70% 以下;积炭量在 1% 上下;单次循环氢气产量从 45 mL 缓慢降至 40 mL。

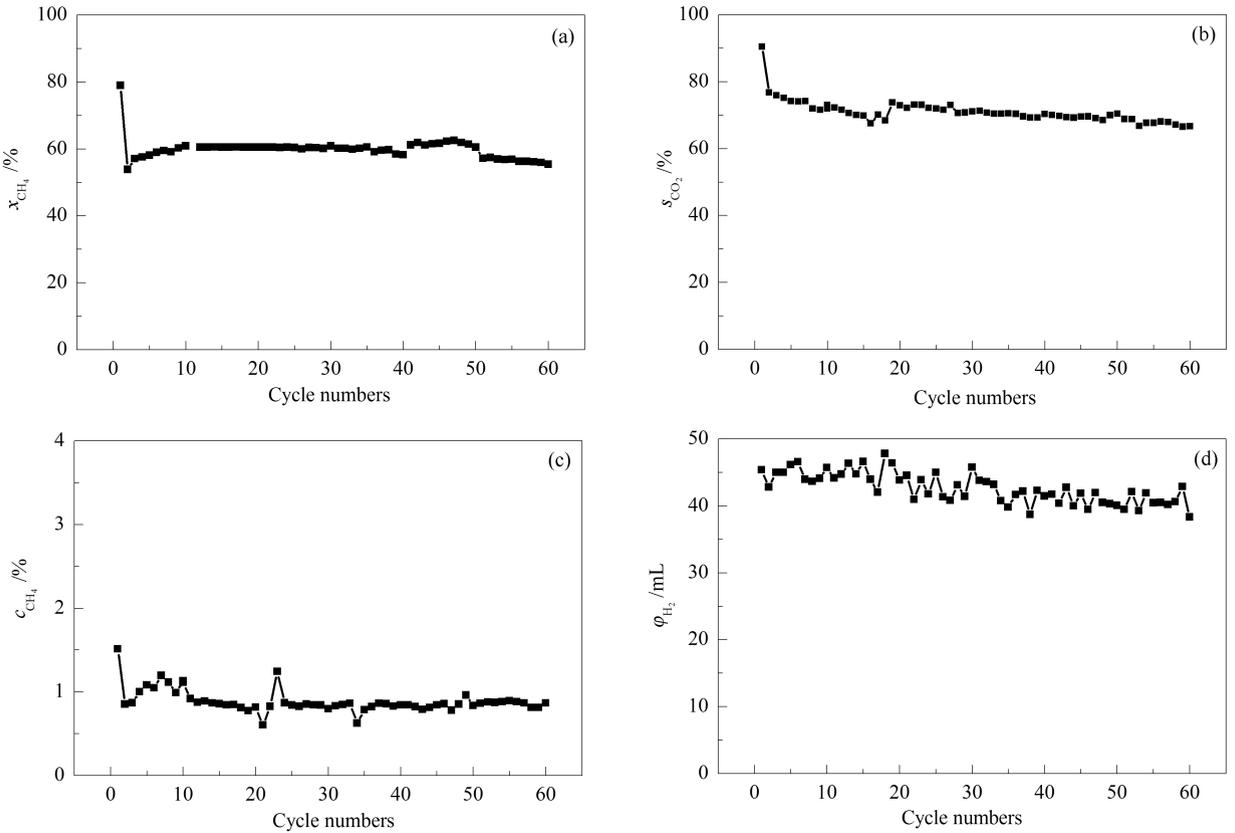


图 7 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 载氧体 60 次循环的性能

Figure 7 Performance results after 60 cycles over $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$

(a) : CH_4 conversion; (b) : CO_2 selectivity; (c) : coke deposits; (d) : H_2 yield

图 8 为新鲜载氧体和循环 60 次后载氧体的晶型结构对比。

由图 8 可知,经过 60 次循环后该载氧体衍射峰强度降低,这是因为样品质量少所致。载氧体上仍然有 LaFeO_3 的特征衍射峰, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的特征衍射峰变的很微弱,可能是经过多次的还原-氧化循环后, Fe_2O_3 和 Fe_3O_4 的颗粒粒径变得很小, XRD 检测不到。没有单质 Fe 的衍射峰。

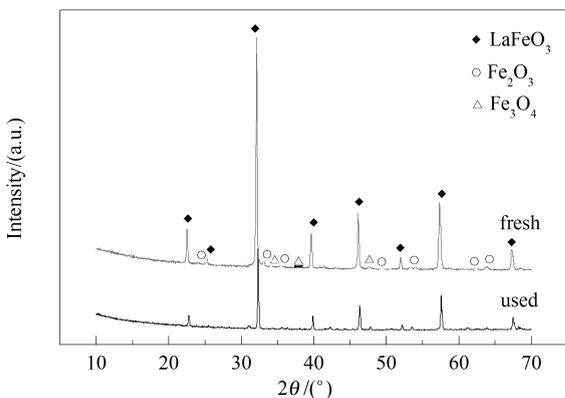


图 8 新鲜和循环 60 次后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 的 XRD 谱图

Figure 8 XRD patterns of fresh and used $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ after 60 cycles

图 9 为新鲜载氧体和循环 60 次后载氧体的透射电镜照片对比。由图 9(a)可知, Fe_2O_3 颗粒分散在 LaFeO_3 上,粒径为 50~100 nm。由图 9(b)可知,经过 60 次循环后,出现了大于 200 nm 的大颗粒,这可能是高温下 LaFeO_3 和 LaFeO_3 的聚集体。由评价结果和 60 次循环后的 XRD、TEM 表征结果可知,随着循环次数的增加,载氧体上 LaFeO_3 颗粒发生了聚集,导致吸附氧变得越来越难还原,所以氢气产量逐渐下降。

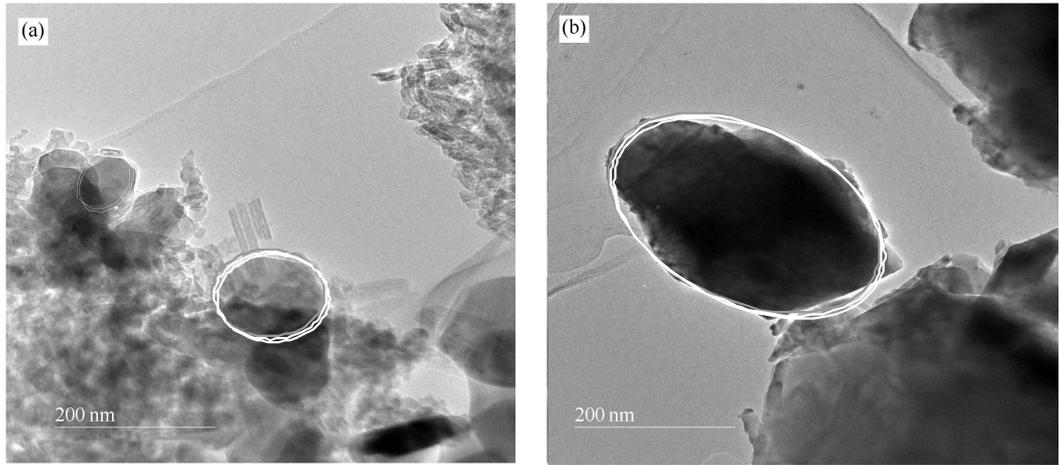


图9 新鲜和循环60次后 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 的透射电镜照片
Figure 9 TEM images of fresh and used $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ after 60 cycles
(a): fresh; (b): after 60 cycles

3 结论

采用柠檬酸络合法制备了 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LaFeO}_3$ 复合氧化物,并将其用于化学链制氢过程中,考察了剂烷比、进水量、金属负载量对载氧体性能的影响。在剂烷比低于计量比的条件下,甲烷转化率和氢气产量高于按计量比的结果,说明载体 LaFeO_3 也参与了反应,为反应提供了活性氧。进水量增加不仅提高甲烷转化率和氢气产量,还可以明显提高二氧化碳的选择性,说明载氧体被水蒸气氧化后载氧体上吸

附氧数量增加,且该吸附氧有利于二氧化碳的生成。随着金属 Fe 负载量的增加,甲烷转化率和氢气产量反而下降,结合 XRD 和 H_2 -TPR 结果,金属负载量增加,吸附氧的还原峰变得难以还原,所以该反应过程中的活性位不是金属氧化物,而是吸附氧,吸附氧越容易还原,甲烷转化率越高,氢气产量也相应增加。通过连续60次循环评价,该载氧体稳定性比较好,而且钙钛矿结构没有改变,但是出现了 LaFeO_3 的聚集体,导致氢气产量逐渐下降。

参考文献

- [1] 王艳辉, 吴迪镛, 迟建. 氢能及制氢的应用技术现状及发展趋势[J]. 化工进展, 2001, 20(1): 6-8.
(WANG Yan-hui, WU Di-yong, CHI Jian. The status and development current of hydrogen energy and its application technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2001, 20(1): 6-8.)
- [2] BARRETO L, MAKIHIRA A, RIAHI K. The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario[J]. Int J Hydrogen Energy, 2003, 28(3): 267-284.
- [3] 王金全, 王春明, 张永, 徐晔, 贾东升. 氢能发电及其应用前景[J]. 解放军理工大学学报(自然科学版), 2002, 3(6): 50-56.
(WANG Jin-quan, WANG Chun-ming, ZHANG Yong, XU Ye, JIA Dong-sheng. Hydrogen-power and its prospects for applications[J]. Journal of PLA University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2002, 3(6): 50-56.)
- [4] 卢玲玲, 王树众, 姜峰, 胡昕. 化学链燃烧技术的研究现状及进展[J]. 现代化工, 2007, 27(8): 17-22.
(LU Ling-ling, WANG Shu-zhong, JIANG Feng, HU Xin. Research status and advances in chemical-looping combustion[J]. Modern Chemical Industry, 2007, 27(8): 17-22.)
- [5] FAN L H, LI F X, RAMKUMAR S. Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes[J]. Particology, 2008, 6(3): 131-142.
- [6] RYDEN M, LYNGFELT A. Using steam reforming to produce hydrogen with carbon dioxide capture by chemical-looping combustion[J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31(10): 1271-1283.
- [7] YANG J B, CAI N S, LI Z S. Hydrogen production from the steam-iron process with direct reduction of iron oxide by chemical looping combustion of coal char[J]. Energy Fuels, 2008, 22(4): 2570-2579.
- [8] 向文国, 狄藤藤. Ni 载体整体煤气化链式燃烧联合循环性能[J]. 化工学报, 2007, 58(7): 1816-1821.
(XIANG Wen-guo, DI Teng-teng. Performance investigation of Ni-based CLC gasification combined cycle[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2007, 58(7): 1816-1821.)
- [9] ADANEZ J, GARCIA-LABIANO F, DE DIEGO L F, GAYAN P, CELAYA J, ABAD A. Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H_2 emissions in chemical-looping combustion[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45: 2617-2625.
- [10] 高正平, 沈来宏, 肖军. 基于 NiO 载氧体的煤化学链燃烧实验[J]. 化工学报, 2008, 59(5): 1242-1249.
(GAO Zheng-ping, SHEN Lai-hong, XIAO Jun. Chemical looping combustion of coal based on NiO oxygen carrier[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2008, 59(5): 1242-1249.)
- [11] 段维慧, 张建民, 陈磊, 屈星星, 林浩. 化学链燃烧技术的研究现状[J]. 山西能源与节能, 2007, 44(1): 31-34.

- (DUAN Wei-hui, ZHANG Jian-min, CHEN Lei, QU Xing-xing, LIN Hao. Research status of chemical looping combustion technology[J]. ShanXi Energy and Conservation, 2007, **44**(1): 31-34)
- [12] 刘黎明, 赵海波, 郑楚光. 化学链燃烧方式中氧载体的研究进展[J]. 煤炭转化, 2006, **29**(3): 83-92.
(LIU Li-ming, ZHAO Hai-bo, ZHENG Chu-guang. Advance on oxygen carriers of chemical-looping combustion[J]. Coal Conversion, 2006, **29**(3): 83-92.)
- [13] BEDEL L, ROGER A C, ESTOURNED C, KIENNEMANN A. CoO from partial reduction of La(Co, Fe) O₃ perovskites for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Catal Today, 2003, **85**(2/4): 207-218.
- [14] 郭文锋, 徐庆, 陈文, 黄端平, 王皓, 袁润章. $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ 钙钛矿复合氧化物的 GNP 法合成与表征[J]. 稀有金属材料与工程, 2005, **34**(12): 1886-1889.
(GUO Wen-feng, XU Qing, CHEN Wen, HUANG Rui-ping, WANG Hao, YUAN Run-zhang. Characterization of perovskite-type composite oxides of $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Cr}_{0.3}\text{O}_3$ synthesized by the glycine-nitrate process[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2005, **34**(12): 1886-1889.)
- [15] 郑琰, 边关, 罗聪, 吴琪琮, 郑楚光. 钙钛矿型复合载氧体的制备及释氧性能研究[J]. 中国电机工程学报, 2011, **31**(35): 90-96.
(ZHENG Ying, BIAN Guan, LUO Cong, WU Qi-long, ZHENG Chu-guang. Investigation on the preparation and oxygen desorption ability of different perovskite sorbents[J]. Proceedings of the CSEE, 2011, **31**(35): 90-96.)
- [16] 张慧敏, 胡瑞生, 胡佳楠, 张玉龙. $\text{La}_2\text{CoAlO}_6$ 催化剂的指标及其甲烷催化燃烧性能[J]. 物理化学学报, 2011, **27**(5): 1169-1175.
(ZHANG Hui-min, HU Rui-sheng, HU Jia-nan, ZHANG Yu-long. Preparation and catalytic activities of $\text{La}_2\text{CoAlO}_6$ for methane combustion [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, **27**(5): 1169-1175.)
- [17] 代小平, 余长春. LaMO_3 纳米复合钙钛矿氧载体化学循环重整甲烷制合成气[J]. 催化学报, 2011, **32**(8): 1411-1417.
(DAI Xiao-ping, YU Chang-chun. Nano-perovskite-based (LaMO_3) oxygen carrier for syngas generation by chemical-looping reforming of methane[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, **32**(8): 1411-1417.)