

DOI: 10.3724/SP.J.1224.2015.00404

“绿色化工过程的基础理论与关键技术研究”专栏

化学链基础理论及其在节能减排中的应用

刘永卓, 郭庆杰

(青岛科技大学化工学院清洁化工过程山东省重点实验室, 青岛 266042)

摘要: 化学链是一种新型的化学转化和能源利用技术。该技术是将传统的化学转化过程解耦为两个或多个反应过程, 以实现资源的高效利用和物质的低耗分离。因此, 化学链本质上是一种反应-分离过程耦合的过程强化技术。本文在回顾化学链发展历程的基础上, 凝练出了化学链的理论内涵及其关键技术, 并给出了化学链的化学载体基本特性和反应器选择方案。最后介绍了包括化学链燃烧、化学链气化等化学链过程在节能减排中主要应用。

关键词: 化学链; 过程强化; 二氧化碳; 节能; 减排

中图分类号: TQ53

文献标识码: A

文章编号: 1674-4969(2015)04-0404-09

引言

在资源日益耗尽枯竭和生态环境恶化的双重压力下, 走资源、能源、环境、社会和经济的可持续发展道路是必然选择, 而绿色化学和生态化工是实现化学工业可持续发展的科学基础。化学链技术(Cheical-Looping Technology)是一种新型的化学转化和能源利用技术, 以实现资源高效利用和物质低耗分离为目的, 将传统的化学转化过程解耦为两个或多个反应过程。化学链技术本质上是一种反应-分离耦合的过程强化技术, 属于绿色化学和生态化工过程范畴, 符合循环经济理念的要求。

化学链理念的应用最早追溯到 Lane^[1]设计的水蒸气-铁制氢固定床反应器和 20 世纪 50 年代“利用碳水化合物生产合成气(H_2 和 CO)”和“为饮料工业制取高纯 CO_2 技术”的两项美国发明专利^[2-3]。化学链理念再次被提出时是用来变革传统燃烧技术。1983 年, Richter 等^[4]提出利用金属氧化物分别与空气和燃料进行的两步化学反应代替

传统燃烧反应, 用以降低燃烧过程中热不可逆性, 进而提高燃烧效率。1987 年, Ishida^[5]创造性地将该燃烧方式命名为化学链燃烧(Cheical Looping Combustion, CLC), 开辟了化学链理论研究和应用的新时代。理论上, 化学链燃烧可以不消耗任何额外能量实现 CO_2 的 100%捕获和减少 NO_x 的生成^[6,7]。在碳捕获和埋存(CCS)的背景下, 化学链燃烧过程被认为是发电厂最具前景的 CO_2 捕集技术。

化学链技术为化石能源的清洁高效利用提供了全新的思路, 对传统能源利用理念进行了根本变革, 不仅可以克服传统的煤燃烧/气化和污染防治模式的局限, 而且有望同时实现 CO_2 捕集减排、能源高效和传统污染物协同脱除, 代表了能源与环境领域的崭新发展方向。

利用化学链理念既可以进行新化学链工艺的开发, 也可以作为一个独立的单元操作与现有化工过程进行整合。本文首先高度凝练了化学链的内涵和关键技术, 然后介绍了包括化学链燃烧、化学

收稿日期: 2015-07-10; 修回日期: 2015-09-20

基金项目: 国家自然科学基金(21276129)

作者简介: 刘永卓, 男, 博士, 讲师, 主要从事煤清洁转化。E-mail: yzliu@qust.edu.cn

郭庆杰, 男, 博士, 教授, 主要从事化学反应工程, 能源环境工程。E-mail: qj_guo@yahoo.com

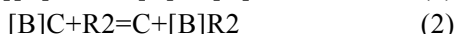
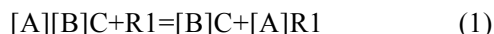
链气化等化学链过程在节能减排中主要应用。

1 化学链内涵及关键技术

1.1 化学链内涵

关于化学链的定义,文献中有多个表述。Fan^[8]将化学链定义为“将某一特定的化学反应通过化学介质的作用分多步反应,化学介质本身通过多步反应的进行实现反应和再生”。Moghtaderi^[9]将化学链定义为“将某一特定反应分解为多步反应,每步反应通常在单独的反应器中完成”。Thursfield等^[10]将化学链视为一种类似氧传递膜(Oxygen Transport Membranes, OTMs)的过程,即反应和分离同时进行的强化过程。

从化学反应角度看,化学链是将某特定化学反应解耦为在多个反应器内进行的多步化学反应,实现了多个反应物的非直接接触;从能量利用角度看,化学链可以实现能量梯级利用,降低了反应的热不可逆性,减小了系统熵损失;从过程强化角度看,化学链是利用化学载体实现反应和分离的过程强化。因此,化学链可以被表述为:以实现资源高效利用和物质低耗分离为目的,利用化学载体将特定的化学反应解耦为分别在多个反应器内进行的多步反应过程。以[A][B]C表示化学载体,其中[A],[B],R1,R2表示四种反应物,化学链过程可以表示如下:



利用化学载体[A][B]C将特定的化学反应(5)解耦为反应(1)~(4),其中反应(3)和(4)是在一个或两个反应器利用化学载体将反应物[A]和[B]从各自体系中分离出来,然后在另外两个反应器中与反应物R1和R2分别进行反应。如此,既可以实现生成物[A]R1和[B]R2与反应物[A]和[B]的分离,也可以实现两个生成物的分离。

1.2 化学链关键技术

1.2.1 化学载体

化学载体在化学链工艺各反应器间起着传递物质和能量的桥梁作用。因此,开发适于相应反应原料和工艺的高性能化学载体是对应化学链工艺成功实施的先决条件。理论上,化学载体可是气态、液态和固态。由于与气体或液体的易分离性,通常固体材料被选作为化学载体。与催化剂相似,化学载体在一系列反应器内完成一个完整的化学循环反应后,又回到原来的状态,例如FCC催化裂化过程中催化剂的循环再生也表现出与化学载体相似的性质。但化学载体与催化剂又有本质区别,在每个反应器内化学载体本身均参与化学反应,具有物质组成的得失和结构的变化。性能优异的化学载体应该具有以下基本特性:

1) 高载物/载热性。高载物/载热性表明化学载体具有高的传递物质和能量能力,是化学载体最基本的特性。化学载体可以反应物的形式提供某些组成;也可以是反应条件下释放出游离态的组成,与其他反应物发生反应。

2) 优良的反应性和循环再生性。由于化学载体在化学循环反应过程中具有组成物质的得失和结构的变化,循环再生性尤其重要。

3) 足够的机械强度。化学载体的组成得失和结构变化降低了其机械强度。

4) 环境友好性和低成本。低成本易于规模化制备。

化学载体通常由活性组分、助剂和惰性载体三部分组成。活性组分在各个反应器内传递反应组成,比如化学链燃烧中的活性组分是载氧体MeO,可以在两个反应器间传递氧,而钙循环中的活性组分是CaCO₃,在两反应器之间传输CO₂。由于活性组分发生化学反应而得失部分组成,其结构容易发生变化,机械强度降低,而惰性载体可以起到支撑骨架作用。另外,惰性载体还可以起到传递热量的作用。助剂可以使化学载体结构

和性能稳定,也可以是具有催化特定反应的催化活性组分。Rydén 等^[11]制备了以 ZrO_2 为载体的 Fe_2O_3 载氧体,并且以 Ce、Ca、Mg 做稳定剂,研究表明载氧体具有很好的反应性和稳定性。

根据化学载体的基本特性,对化学载体的设计应该侧重以下几点:1) 结构和性能的稳定性;2) 多功能化;3) 环境友好性。对化学载体的研究应该由粗放型制备向结构化和功能化设计制备的转变^[12]。由于化学载体在各反应器内参与不同的反应,因此,可以将化学载体设计为具有多种功能的颗粒,在不同反应器内实现不同功能。Guo 等^[13]制备了用于煤化学链燃烧过程的 K_2CO_3 和 Fe_2O_3 修饰的复合钙基载氧体,发现载氧体具有催化气化和载氧的双功能。Guo 等多位研究者^[14-18]各自利用 CuO-CaO 做化学载体,分别在三个反应器内完成传递氧、捕集二氧化碳以及传递热的功能。Solunke 等^[19]将纳米 CuO 嵌到六铝酸钡陶瓷材料上制备出具有捕硫作用的 Cu-BHA 载氧体。

1.2.2 化学链反应器

化学链过程通常由多步反应完成,每步反应需要在一个反应器内进行。反应器内的多步反应由化学载体进行关联,最后化学载体再回到起初的反应器内,完成一个化学循环。因此,化学链反应器的选择是实现化学链过程的基本保障。为了实现化学链过程,反应器应该满足以下要求:

- 1) 便于化学载体在不同反应体系中切换;
- 2) 保证各反应体系之间相对独立,防止体系之间的混合;
- 3) 各反应器内物料、能量及反应速率的相互匹配。

化学链反应器的方案可以有两种选择,方案一是化学载体不动,切换反应体系,见图 1(a);方案二是反应体系不动,切换化学载体,见图 1(b)。以化学链燃烧过程为例,其反应器有固定床^[20]、旋转床^[21]和串行流化床^[22]三种形式。固定床和旋转床中的载氧体不动,通过周期性切换空气和气体

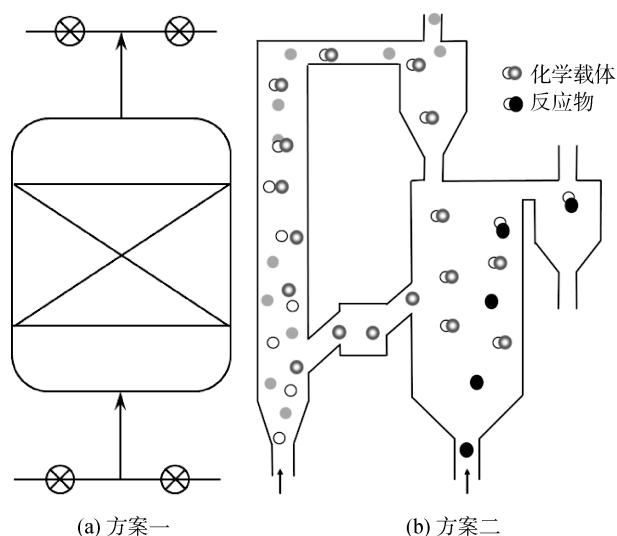


图 1 化学链反应器选择方案示意图

燃料完成化学链燃烧过程。不过,该种方案要求反应体系容易切换,通常用于气体燃料化学链燃烧。串行流化床采用的方案是在每个反应器内的反应气氛不变,载氧体在反应器之间循环使用,该方案适用于各种燃料。

方案一能够通过阀门的调节防止不同体系间的混合和物料、能量及反应速率的相互匹配。方案二反应器间是通过流动控制阀(Loop Seal)进行连接。为了防止两反应器间反应物和产物的混合,对流动控制阀要求较高。方案二中物料、能量及反应速率的匹配主要通过控制化学载体在各反应器内的停留时间实现。

2 化学链在节能减排中的应用

在化石燃料转化过程中,可以分别通过化学链气化、化学链燃烧和钙循环实现 CO_2 的燃烧前、燃烧后和燃烧中捕获。因此,被认为是最具有前景的 CO_2 捕集技术,具有热力学优势的化学链燃烧/气化过程逐渐发展成为一种新型能源环境技术,并被认为是能源转化利用突破性技术。化学链可以直接或者间接得到电能、合成气、氢气及多种化学品。下面就化学链在燃烧、气化/制氢和 CO_2 捕集等节能减排过程中的应用分别进行论述。

2.1 化学链燃烧

如图 2 所示, 化学链燃烧是利用载氧体将传统燃烧过程解耦为分别在空气反应器和燃料反应器内的两步反应。化学链燃烧利用的化学载体通常是被称为载氧体的金属氧化物(MeO)、硫酸盐、金属矿石或冶金工业过程产生的金属盐类残渣。与传统燃烧方式相比, 化学链燃烧具有能源利用率高、 CO_2 内分离和低 NO_x 污染物排放等优势。因此, 对化学链燃烧的研究最多, 迄今已经有两部专著对化学链燃烧进行了详细介绍^[23,24]。目前对煤、生物质等固体燃料的化学链燃烧是主要趋势。

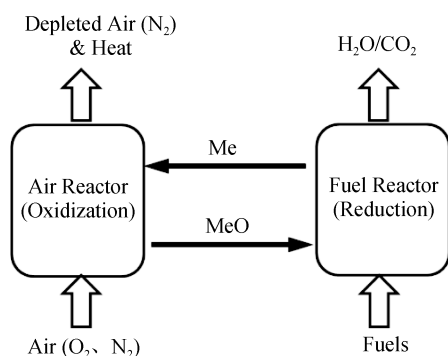


图 2 化学链燃烧原理示意图

迄今, 已经成功连续运行的较大规模的固体化学链燃烧装置包括查尔姆斯理工大学改造后 10kWth 煤和石油焦固体进料的装置^[25]和东南大学 10kWth 煤和生物质固体进料的装置^[26]、美国俄亥俄州立大学 25kWth 煤固体进料的装置^[27]、德国达姆斯塔特技术大学 1MWth 煤固体进料的中试装置^[28]和美国 ALSTOM 刚刚建成的 3MWth 煤固体进料的中试装置^[29]。

然而, 固体燃料化学链燃烧仍面临许多问题需要解决, 文献报道的主要有三种途径^[22]: 气化产物化学链燃烧 (Syngas-CLC)、原位化学链燃烧 (In-situ Gasification CLC, iG-CLC) 和化学链氧解耦 (Chemical Looping Oxygen Uncoupling, CLOU) 过程 (见图 3)。第一种途径实质上是气体化学链燃烧过程。后两种途径均为固体燃料-载氧体直接接触的化学链过程。但是存在载氧体-煤颗粒之间

的固-固反应速率较小和煤-载氧体-煤灰等多组分的分离困难等问题。化学链氧解耦过程可以释放分子氧, 因此可以克服原位化学链燃烧过程煤气化反应速率低的问题。然而, 高温下能够释放和获得氧的物质很少, 并且释放和获得氧的条件均较苛刻, 文献中提到的主要有 CuO 、 Co_2O_3 和 Mn_2O_3 等三种金属氧化物。近年来, Leion 等^[30]开发和制备了系列具有得失氧的 ABO_3 钙钛矿材料。

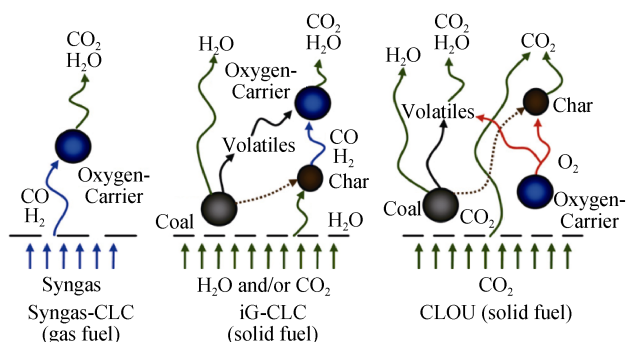


图 3 固体化学链过程三种途径示意图^[22]

针对原位化学链燃烧过程煤气化反应速率低的缺点, 研究者通过向载氧体添加助剂的方式强化煤气化反应。Frohn 等^[31]发现锰矿石中的杂质对石油焦、煤和木炭的水蒸汽气化反应具有很好的催化作用。Yu 等^[32]和 Gu 等^[33]发现添加助剂 K_2CO_3 的铁基载氧体对煤的气化反应具有稳定的催化作用。Guo 等^[34,35]发现添加 NiO 、 K_2CO_3 和 CaO 助剂的 Fe_2O_3 复合载氧体均可以强化煤化学链气化反应速率。

2.2 钙循环捕获二氧化碳

钙循环 (Calcium Looping) 捕获 CO_2 是利用石灰石等富含 CaCO_3 材料的循环利用来捕集燃煤电站尾气 CO_2 的燃后 CO_2 减排技术, 其基本原理是通过钙基吸收剂中的 CaO 成分捕捉燃煤烟气中 15% 左右的低浓度 CO_2 , 然后在 CO_2 或水蒸汽气氛下进行煅烧, 得到约 100 % 的高浓度 CO_2 气流, 便于压缩封存, 固体产物 CaO 则被循环利用。Anthony 等^[36]对钙循环捕获 CO_2 过程进行了详细的总结。该化学链过程面临的主要问题为较差的

CaO 再生性。

迄今已经成功运行的中试装置有四套：西班牙 La Pereda 的 1.7 MWth 串行双循环流化床装置^[37]、德国达姆斯塔特技术大学的 1 MWth 串行双循环流化床装置^[38]、德国斯图加特大学的 200 kWth 串行双循环流化床装置和串行循环流化床-湍动流化床装置^[39]和台湾工业技术研究院 1.9 MWth 的串行循环流化床-鼓泡流化床装置^[40]。关于装置参数及操作数据可以参考 Fennell 等^[24]人的专著。

2.3 化学链重整/气化

化学链应用于化石燃料制氢/合成气主要有三种基本途径：

1) 化学链重整/气化 (Chemical Looping Reforming/Gasification, CLR/CLG) 是指化石燃料与氧化态载氧体在燃料反应器中直接发生重整/气化反应制氢 (如图 4a 所示)。通常燃料为 CH_4 等气态碳氢化合物时称化学链重整 (CLR), 燃料为煤等固体碳氢化合物时成为化学链气化 (CLG)。其基本原理与化学链燃烧相似, 但化学链重整或气化更多地利用载氧体为燃料传递热量。

2) 化学链水蒸汽重整/干重整 (Chemical looping steam/dry reforming, CLSR 或者 CLDR) 是指进入空气反应器的空气被水蒸汽或者 CO_2 代替 (如图 4b 所示), 水蒸汽或者 CO_2 在重整反应器中被金属单质重整成为 H_2 或者 CO 。通常金属单质重整水蒸汽时称化学链水蒸汽重整 (CLSR), 重整 CO_2 时称化学链干重整 (CLDR)^[41]。

3) 化学链 CO_2 吸收重整 (Chemical looping CO_2 Acceptor Reforming, CLCAR)。该过程用于固体燃料时亦被称为吸收增强式化学链气化 (Sorption Enhanced Chemical Looping Gasification, SECLG)。主要是利用 CaO 化学吸附/脱吸附 CO_2 的化学链循环来增强重整/气化过程 (如图 4c 所示)。

2001 年, Rydén 等^[42]在气体化学链燃烧的基础上提出了化学链重整 (CLR) 过程 (见图 5), 并对常压和加压自热化学链重整制氢过程进行了系统

分析, 常压过程的系统效率和胺洗捕获 CO_2 的传统重整制氢过程相似。加压过程可以提高 5% 的总效率。de Diego 等^[43]和 Pröll 等^[44]双循环流化床装置上研究了自热化学链重整过程。

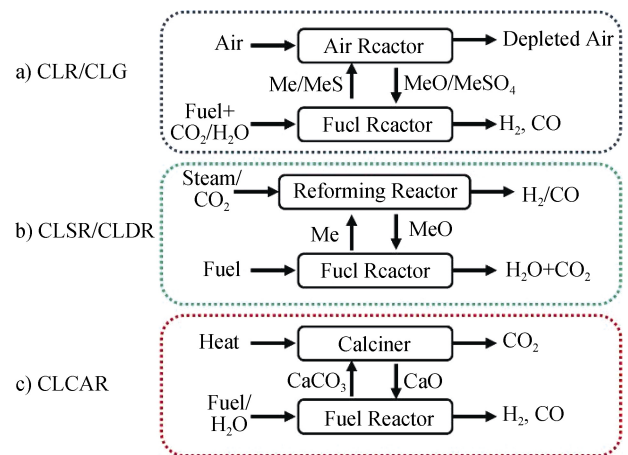


图 4 化学链制氢/制合成气三种基本途径示意图

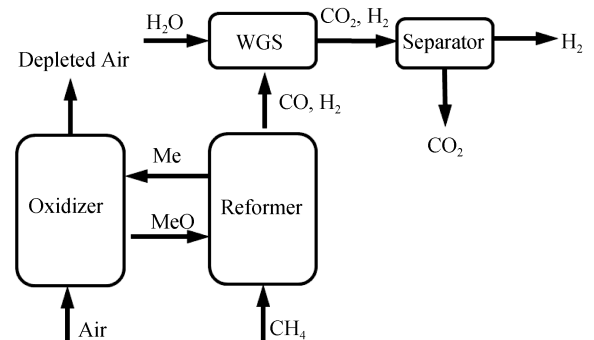


图 5 化学链重整制氢工艺示意图

目前对固体燃料化学链重整的研究 (即化学链气化, CLG) 仍然较少。Alstom 公司^[45]提出了以钙基为载氧体, 铝土矿为热载体的混合燃烧-气化过程。该过程可以实现煤化学链燃烧产生热量、煤化学链气化制取合成气和制氢。郭庆杰教授课题组^[46]首先提出了煤化学链气化技术, 并且围绕廉价钙基复合载氧体和铁基载氧体制备、化学链气化系统的设计和优化等方面进行了系统地研究^[34,35,47], 目前该课题组正在搭建 0.6 吨煤/小时的中试装置。相对于传统的煤气化方式, 化学链气化主要具有以下优点: 1) 载氧体为煤气化过程提供氧和热量, 可以省去成本昂贵的空分装置; 2) 载氧体颗粒上部分活性组分可以对煤气化具有催化作

用;3)将煤气化反应解耦为两步反应,减小了传统燃烧或气化反应的热力学不可逆性,提高了系统能源利用效率;4)操作温度低,可以减少热力学型含硫含氮污染物的生成。

化学链水蒸汽重整过程选择利用还原态载氧体(通常为金属单质)重整水蒸汽或 CO_2 制备 H_2 或 CO 。由于对铁-水蒸汽过程研究较多且历史上有过工业示范,所以化学链水蒸汽重整多选择氧化铁为载氧体。Chiesa 等^[48]提出了一个如图 6 所示铁基载氧体三反应器天然气制氢过程。美国俄亥俄州立大学范良士课题组^[49,50]亦提出了两个煤联合制氢产电化学链过程煤直接化学链。实际上,以上化学链水蒸汽重整过程均是利用铁基氧化物存在 FeO 、 Fe_3O_4 和 Fe_2O_3 等三种稳定形态的特点进行制氢产电。但是,铁四种形态的进程控制相对较难,而且对于固体燃料仍需要空分装置。

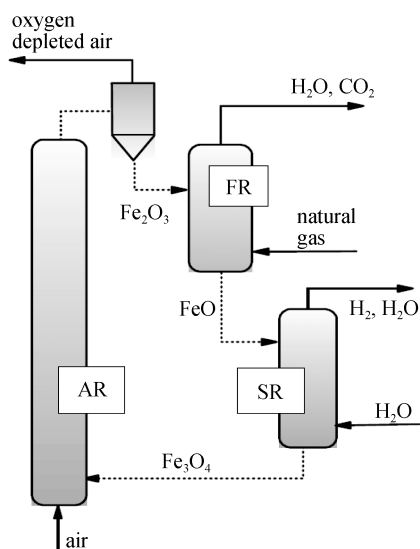


图 6 三反应器化学链制氢技术示意图

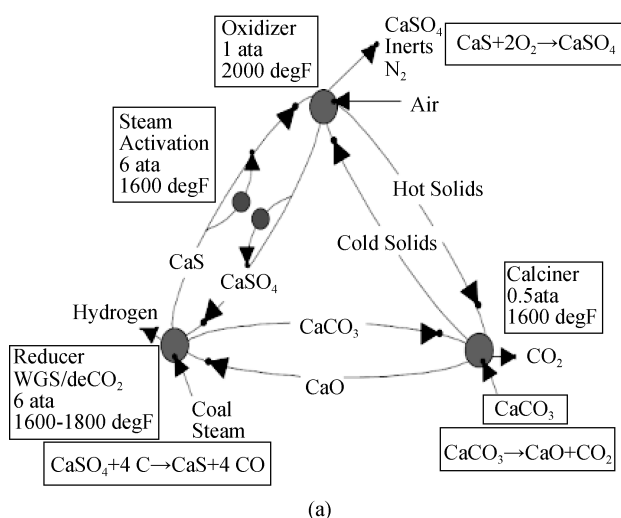
化学链 CO_2 吸收重整(CLCAR)过程主要是利用 CaO 化学吸附/脱吸附 CO_2 的化学链循环来增强重整/气化过程。在天然气/煤水蒸汽重整过程中如果 CO_2 能被及时移走,重整反应将会向正方向移动。 CaO - CaCO_3 循环过程被引入重整过程后,在重整反应器中 CaO 与 CO_2 反应生成 CaCO_3 使重整反应向正方向移动, CaCO_3 在煅烧炉中发生分

解反应重新生成 CaO 循环利用。Acharya 等^[51]利用与化学链燃烧相似的双循环流化床装置对生物质化学链 CO_2 吸收重整过程进行了详细研究。理论分析表明该系统效率高达 87.49%,但是 CO_2 的捕获率较低,仅 71%。

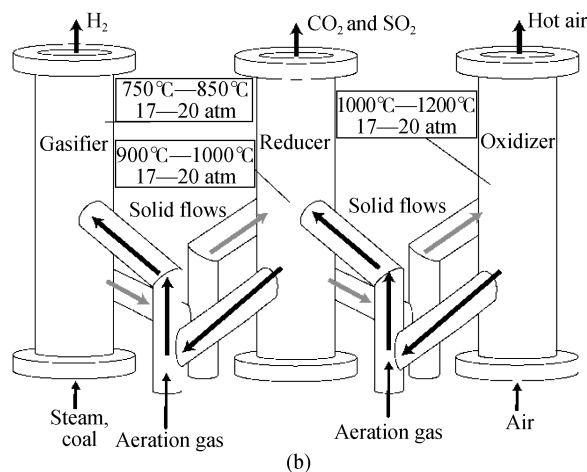
2.4 CaO - MeO 化学链

基于化学链燃烧/重整过程和钙循环捕获 CO_2 过程的各自特点,利用三个反应器耦合这两个过程的工艺开发引起了研究机构的关注。Alstom 公司^[45]的混合燃烧-气化工艺(见图 7a)和 GE-EER 公司^[52]的燃料灵活性气化燃烧工艺(见图 7b)均属于耦合两化学链的工艺。他们分别利用 CaSO_4 - CaS 和 Fe - Fe_2O_3 耦合 CaO - CaCO_3 钙循环过程。

Wolf 等^[53]和 Rydén 等^[54]也分别对以 NiO 为



(a)



(b)

图 7 耦合两化学链工艺过程示意图

载氧体耦合 CaO-CaCO_3 工艺进行了研究。由于 CuO 载氧体反应温度低并且氧化还原反应均为放热反应, 利用 CuO-CaO 作为双功能载体过程的更具有优势。Fernández 等^[55,56]利用固定床研究了以 CH_4 为原料耦合 CO_2 捕获的制氢工艺, 并指出该工艺的效率很高。但研究者多是利用化学链燃烧过程为 CO_2 的燃烧后捕获提供能量, 该过程应该注意抑制 CaCO_3 的分解。

3 展望

化学链过程本身就具有节能减排的特性, 可以实现资源高效利用和物质低耗分离。其本质还可以视为一种反应-分离耦合过程强化, 既符合绿色化工的要求, 又与物质闭环流动的循环经营理念不谋而合。化学链的未来主要发展趋势和展望如下:

1) 将化学链关键技术模型化和系统化, 发展化学载体功能设计和优化制备的理论和方法, 探索化学链反应的动力学机理和定向强化原理, 揭示多反应器间的反应调控、过程匹配和稳定操作理论。

2) 围绕廉价高效载氧体的规模化制备和串行双流化床的设计操作两方面进行研究, 率先在化学链燃烧和钙循环捕集 CO_2 工艺进行工业化, 形成化学链在节能减排中的应用示范, 为其他化学链的应用提出实践经验和理论指导。

3) 根据特定目的, 对现有的化工过程按照化学链理念进行设计强化; 针对化石燃料、生物质等能源和资源, 利用化学链理念开发新的高效转化利用技术。

4) 将化学链过程作为一种新型的单元操作, 与太阳能利用、热泵技术和制氢等技术相结合, 扩展化学链技术的应用领域。

参考文献

[1] Lane H. Process for the production of hydrogen [P]. US1078686, 1913.

- [2] Lewis, W.K., Gilliland, E.R.. Production of pure carbon dioxide [P]. US2665972, 1954.
- [3] Gilliland, E.R., Production of industrial gas comprising carbon monoxide and hydrogen [P]. US2671721, 1946.
- [4] Richter, H., Knoche, K.F.. Reversibility of combustion processes, efficiency and costing. Second Law analysis of processes [C]. ACS Symposium Series, 1983, 235: 71-85.
- [5] Ishida, M., Zheng, D., Akehata, T. Evaluation of a chemical looping combustion power generation system by graphic energy analysis [J]. Energy, 1987, 12 (2): 147-154.
- [6] Anheden, M., Svedberg, G. Chemical-looping combustion in combination with integrated coal gasification-a way to avoid CO_2 emission from coal fired power plants without a significant decrease in net power efficiency [C]. Proceedings of the Intersociety Energy Conversion Engineering Conference 3, 1996, 2045-2050.
- [7] Ishida, M., Jin, H.. A novel chemical-looping combustor without NO_x formation [J]. 1996, Ind. Eng. Chem. Res., 35 (7), 2469-2472.
- [8] Fan L.S., Li F.X. Chemical Looping Technology and Its Fossil Energy Conversion Applications [J]. Ind. Eng. Chem. Res, 2010, 49: 10200-10211.
- [9] Moghtaderi B.. Review of the Recent Chemical Looping Process Developments for Novel Energy and Fuel Applications [J]. Energy Fuels, 2012, 26: 15-40.
- [10] Alan Thursfield, Arul Murugan, Rafael Franca and Ian S. Metcalfe. Chemical looping and oxygen permeable ceramic membranes for hydrogen production - a review. Energy Environ. Sci., 2012, 5, 7421-7459.
- [11] Rydén M, Cleverstam E, Johansson M, et al. Fe_2O_3 on Ce-, Ca-, or Mg-stabilized ZrO_2 as oxygen carrier for chemical looping combustion using NiO as additive[J]. AIChE J., 2010, 56 (8): 2211-2220.
- [12] 刘永卓, 郭庆杰, 田红景, 煤化学链转化技术研究进展, 化工进展, 2014, 33(6): 1357-1364.
- [13] Guo Q.J, Liu Y.Z, Jia W.H. et al. Performance of Ca-based Oxygen Carriers decorated by K_2CO_3 or Fe_2O_3 for Coal Chemical Looping Combustion. Energy & Fuels. 2014, 28(11): 7053-7060.
- [14] Qingjie Guo, Yongzhuo Liu, Weihua Jia. Hydrogen generation from coal using novel chemical looping process with CuO and CaO as solid carrier. Fluidization XIV, May 25-30, 2013, Noordwijkerhout, Netherlands.
- [15] Manovic V., Anthony E.J. Integration of calcium and chemical looping combustion using composite CaO/CuO -based materials [J]. Environ. Sci. Technol., 2011, 45:

- 10750-10756.
- [16] Qin C.L., Yin J.J., Liu W.Q. et al. Behavior of CaO/CuO based composite in a combined calcium and copper chemical looping process [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51: 12274-12281.
- [17] Fernández J.R., Abanades J.C., Murillo R. et al. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO₂ capture using a Ca-Cu chemical loop [J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2012, 6:126-141.
- [18] Qin C.L., Yin J.J., Liu W.Q. et al. Behavior of CaO/CuO based composite in a combined calcium and copper chemical looping process [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012, 51: 12274-12281.
- [19] Solunke R D, Veser G. Integrating desulfurization with CO₂-capture in chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2011, 90(2): 608-617.
- [20] Noorman, S., M. van S. Annaland and H. Kuipers. Packed bed reactor technology for chemical-looping combustion [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2007, 46(12): 4212-4220.
- [21] S. F. Håkonsen, R. Blom. Chemical looping combustion in a rotating bed reactor finding optimal process conditions for prototype reactor [J], *Environment Science Technology*. 2011, 45: 9619-9626
- [22] Adanez J., Abad A., Garcia-Labiano F. et al. Progress in Chemical-Looping Combustion and Reforming technologies [J]. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2012, 38(2): 215-282.
- [23] Liang-Shih Fan. Chemical looping systems for fossil energy conversions [M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc., 2010.
- [24] Fennell P., Anthony B. Calcium and chemical looping technology for power generation and carbon dioxide (CO₂) capture[M]. Oxford, UK: Woodhead Publishing, 2015
- [25] Berguerand N, Lynfelt A. The use of petroleum coke as fuel in a 10 kWth chemical-looping combustor [J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2008, 2: 169-179.
- [26] Shen LH, Wu JH, Gao ZP et al. Reactivity deterioration of NiO/Al₂O₃ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10 KWth reactor [J]. *Combust Flame*, 2009, 156: 1377-1385.
- [27] Coal direct chemical looping retrofit to pulverized coal power plants for in-situ CO₂ capture. Ohio State University. NETL project NT005289.
- [28] Ströhle J, Orth M, Eppele B. Simulation of the fuel reactor of a 1 MWth chemical looping plant for coal [C]. In: *Proc. 1st Int. Conf. on Chemical Looping*. Lyon, France, 2010.
- [29] Andrus HE, Chiu JH, Thibeault PR. Alstom's chemical looping combustion coal power technology development prototype [C]. In: *Proc. 1st Int. Conf. on Chemical Looping*. Lyon, France, 2010.
- [30] Leion H, Larring Y, Bakken E et al. Use of CaMn_{0.875}Ti_{0.125}O₃ as oxygen carrier in chemical looping with oxygen uncoupling. *Energy Fuels*, 2009, 23: 5276-5283.
- [31] Frohn P., Arjmand M., Azimi G., et al. On the high gasification rate of Brazilian manganese ore in chemical-looping combustion (CLC) for solid fuels [J]. *AIChE Journal*, 2013, 59(11): 4346-4354.
- [32] Yu Z.L, Li C.Y., Fang Y.T, et al. Reduction rate enhancements for coal direct chemical looping combustion with an iron oxide oxygen carrier [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26: 2505-2511.
- [33] Gu Haiming, Shen Laihong, Xiao Jun, et al. Iron ore as oxygen carrier improved with potassium for chemical looping combustion of anthracite coal [J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(7): 2480-2490.
- [34] Guo Q. J., Yu Cheng, Liu Y.Z. et al. Coal-based chemical looping gasification process for syngas generation using Fe-based oxygen carrier [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(1): 78-86.
- [35] 程煜, 刘永卓, 田红景, 郭庆杰. 铁基复合载氧体煤化学链气化反应特性及机理. *化工学报*. 2013, 64(7): 2587-2595.
- [36] Blamey J., Anthony E. J., Wang J. et al. The calcium looping cycle for large-scale CO₂ capture [J]. *Prog Energy Combust*, 2010, 36(2): 260-279.
- [37] Arias B., Diego M. E., Abanades, J. C., et al. Demonstration of steady state CO₂ capture in a 1.7 MWth calcium looping pilot. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2013, 18: 237-245.
- [38] Ströhle J., Junk M., Kremer J., et al. Carbonate looping experiments in a 1 MWth pilot plant and model validation. *Fuel*, 2014, 127: 13-22.
- [39] Dieter H., Hawthorne C., Zieba M., et al. Progress in calcium looping post combustion CO₂ capture: successful pilot scale demonstration. *Energy Procedia*, 2013, 37: 48-56.
- [40] Chang M. H., Huang C. M., Liu W.H. et al.. Design and experimental investigation of calcium looping process for 3 kWth and 1.9 MWth facilities. *Chemical Engineering & Technology*, 2013, 36: 1525-1532.
- [41] Najera M., Solunke R., Gardner T. Carbon capture and utilization via chemical looping dry reforming [J]. *Chem. Eng. Res. Des.*, 2011, 89: 1533-1543.

- [42] Rydén M. Hydrogen production from fossil fuels with carbon dioxide capture, using chemical-looping technologies [D], Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden. 2008.
- [43] de Diego L.F., Ortiz M., García-Labiano F. et al. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming using a Ni-based oxygen carrier [J]. *Energy Procedia*, 2009, 1(1): 3-10.
- [44] Pröll T, Bolhär-Nordenkamp J, Kolbitsch P et al. Syngas and a separate nitrogen/argon stream via chemical looping reforming- a 140 kW pilot plant study [J]. *Fuel*, 2010, 89: 1249-1256.
- [45] Development of computational approaches for simulation and advanced controls for hybrid combustion-gasification chemical looping. Alstom Power. NETL project NT43095.
- [46] Liu Y Z, Guo Q J. Investigation into syngas generation from solid fuel using CaSO_4 -based chemical looping gasification process[J]. *Chinese J. Chem. Eng.*, 2013, 21(2): 127-134.
- [47] Liu Y Z, Guo Q J, Chen Y, et al. Reaction mechanism of coal chemical looping process for syngas production with CaSO_4 oxygen carrier in CO_2 atmosphere[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51(31): 10364-10373.
- [48] Chiesa P.; Lozza G.; Malandrino A et al. Three-reactors chemical looping process for hydrogen production [J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2008, 33(9): 2233-2245.
- [49] Fan L. S., Li F.X., Ramkumar S. Utilization of chemical looping strategy in coal gasification processes [J]. *Particuology*, 2008, 6:131-142.
- [50] Zeng L., He F., Li F. X. et al. Coal-Direct Chemical Looping Gasification for Hydrogen Production: Reactor Modeling and Process Simulation [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26: 3680-3690.
- [51] Acharya B.; Dutta A.; Basu P., chemical-looping gasification of biomass for hydrogen enriched gas production with in-process carbon dioxide capture [J]. *Energ Fuel*, 2009, 23: 5077-5083.
- [52] Rizeq R.G., Lyon R.K., Zamansky V. et al. Fuel Flexible AGC Technology for Production of H_2 Power, and Sequestration - Ready CO_2 [C]. In: *Proceedings of the International Conference on Coal Utilization & Fuel Systems*, Clearwater, Florida, March 5-8, 2001.
- [53] Wolf J., Yan J. Parametric study of chemical looping combustion for tri-generation of hydrogen, heat, and electrical power with CO_2 capture [J]. *Int. J. Energy Res.* 2005, 29: 739-753.
- [54] Rydén M., Ramos P. H_2 production with CO_2 capture by sorption enhanced chemical-looping reforming using NiO as oxygen carrier and CaO as CO_2 sorbent [J]. *Fuel Process Technol.*, 2012, 96: 27-36.
- [55] Fernández J.R., Abanades J.C., Murillo R. et al. Conceptual design of a hydrogen production process from natural gas with CO_2 capture using a Ca-Cu chemical loop [J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2012, 6: 126-141.
- [56] Manovic V., Anthony E.J.. Integration of calcium and chemical looping combustion using composite CaO/CuO-based materials [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2011, 45: 10750-10756.

Fundamental principles and its application of chemical looping in the field of energy-saving and emission reduction

Liu Yongzhuo, Guo Qingjie

(Key Laboratory of Clean Chemical Processing Engineering of Shandong Province, College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science & Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Chemical looping is a new type of chemical conversion and energy utilization technology. It decouples the traditional chemical conversion process into multiple sub-reactions process, in order to realize high efficient utilization of resources and materials separation with low consumption. As a result, essentially the chemical looping is a process intensification technology coupling reaction-separation process. On the basis of look back on the development process of chemical looping, the Fundamental principles and key technologies of chemical looping was summarized. To building a novel chemical looping process, the basic characteristics of looping carrier and the requirement for reactors was elaborated. Finally, the application of chemical looping combustion, gasification and for hydrogen generation on the energy-saving and emission reduction was introduced.

Keywords: chemical looping; process intensification; carbon dioxide; energy-saving; emission reduction