

## مروری بر تولید هیدروژن با استفاده از تکنولوژی حلقه شیمیایی

حسین خانی، ناهید خندان\*، محمد حسن ایکانی، علی الیاسی، سازمان پژوهش‌های علمی صنعتی ایران

### چکیده

هیدروژن یکی از منابع جذاب انرژی پاک است که می‌تواند با بازدهی بالا در سیستم‌های تولید توان متحرک و یا ساکن، مورد استفاده قرار گیرد. این عنصر در طبیعت به صورت خالص وجود ندارد اما می‌توان آن را با روش‌های مختلف از سایر مواد طبیعی همچون گاز طبیعی، آب، زغال سنگ و... به دست آورد. فرایند حلقه‌های شیمیایی، یکی از روش‌های مناسب برای تولید هیدروژن و گاز سنتز می‌باشد. یکی از مزایای این فرایند، انعطاف‌پذیری در برابر مواد اولیه (واکنش‌گر) است. فرایند حلقه شیمیایی را می‌توان با استفاده از واکنش‌گرهای مختلفی مثل زغال سنگ، بیومس، هیدروکربن‌های سبک، روغن، الکل‌ها و مخلوط متان/کربن دی‌اکسید و متان/هیدروژن و کربن مونوکسید انجام داد. در این فرایند اکسیژن مورد نیاز برای شکست واکنش‌گر توسط اکسید فلزی (حامل اکسیژن) تأمین می‌شود. با استفاده از این فرایند، می‌توان هیدروژن را با بازدهی بالایی تولید نمود. مهم‌ترین مزیت این روش تولید هیدروژن خلوص بالا بدون نیاز به واحد خالص‌سازی و جداسازی هیدروژن و همچنین عدم نیاز به واحد تولید اکسیژن است. علاوه بر این، عدم تماس مستقیم سوخت و هوا در فرایند مزبور، از نقطه نظر ایمنی و عدم وقوع انفجار و نیز عدم آلاینش محصول تولیدی با گازهای حاصل از سوختن هوا مثل نیتروژن، از نقاط قوت آن محسوب می‌شود.

### اطلاعات مقاله

تاریخ ارسال نویسنده: ۹۸/۰۳/۲۱

تاریخ ارسال به داور: ۹۸/۰۳/۲۳

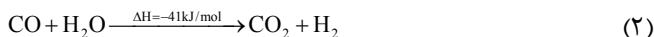
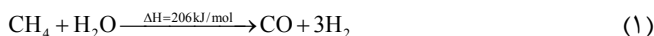
تاریخ پذیرش داور: ۹۸/۰۴/۱۹

### واژگان کلیدی:

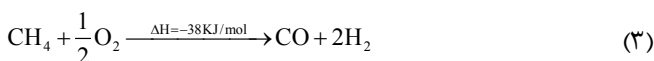
تولید هیدروژن، گاز سنتز، فرایند حلقه شیمیایی، حامل اکسیژن.

### مقدمه

ریفرمینگ متان با بخار آب<sup>۱</sup> (SMR)، اکسایش جزئی<sup>۲</sup> (POX)، ریفرمینگ CO<sub>2</sub> یا ریفرمینگ خشک<sup>۳</sup> (DR)، ریفرمینگ خود گرم‌مازا<sup>۴</sup> (ATR) و فرایند حلقه شیمیایی<sup>۵</sup> (CLP) می‌باشد. ریفرمینگ متان با بخار آب از متداول‌ترین فرایندهای تولید هیدروژن است و حدود ۴۰٪ هیدروژن جهانی با این روش تولید می‌شود. این روش عمدتاً شامل شکافت هیدروکربن‌ها (متان) در حضور آب و واکنش شیف آب-گاز<sup>۶</sup> (WGS) می‌باشد (واکنش‌های ۱ و ۲). به طور کلی فرایند ریفرمینگ با بخار آب یک فرایند گرم‌گیر است. عواملی مثل دما، فشار، نسبت آب به خوراک، نسبت گاز بی‌اثر به واکنش‌دهنده‌های خوراک و میزان گاز خوراک روی بازده تولید هیدروژن تأثیرگذار می‌باشند [۱]:



یکی دیگر از روش‌های تولید هیدروژن از متان و دیگر هیدروکربن‌ها، اکسیداسیون جزئی می‌باشد که واکنشی سریع و گرم‌مازا است. واکنش اکسیداسیون جزئی متان (بر پایه کاتالیست) به صورت زیر است:



در فرایند POX به طور مستقیم با اکسید شدن هیدروکربن، در یک مرحله H<sub>2</sub> و CO تولید می‌شود. این فرایند از نظر اقتصادی نسبت به

افزایش جمعیت جهان و در نتیجه، وابستگی بیش از حد به سوخت‌های فسیلی، نابودی منابع طبیعی و همچنین بروز مشکلات جدی زیست محیطی، توجه محققان را بیش از پیش به سوی استفاده از انرژی‌های تجدیدپذیر جلب نموده است. یکی از چالش‌های اصلی در رابطه با افزایش جمعیت جهان و توسعه اقتصاد، تأمین انرژی در کنار محدودسازی نشر گازهای گلخانه‌ای است. بنابراین، توسعه منابع جدید انرژی پاک به دلیل مسائل زیست محیطی ضروری می‌باشد. از این رو، فناوری‌های سازگار با محیط‌زیست برای تولید توان، نظیر فناوری پیل‌های سوختی در حال گسترش بوده و به عنوان یکی از سیستم‌های آتی تولید انرژی پاک شناخته شده‌اند. امروزه با توجه به پیشرفت‌های صورت گرفته در فناوری پیل‌های سوختی، نیاز به هیدروژن به عنوان سوخت در این سیستم‌ها افزایش یافته است [۱]. هیدروژن به صورت خالص در طبیعت وجود ندارد، اما می‌توان آن را از منابع متعددی تولید نمود. این انتخاب منابع بعضاً وابسته به میزان دسترسی، هزینه، قابلیت ذخیره‌سازی و توزیع و نسبت هیدروژن به کربن (H/C) می‌باشد. در حال حاضر، تولید هیدروژن جهانی، ۴۸٪ از گاز طبیعی، ۳۰٪ از مواد نفتی، ۱۸٪ از زغال سنگ و ۴٪ از الکترولیز آب می‌باشد [۱].

از دیدگاه ماده اکسنده در مقابل غیراکسنده (اکسایشی در مقابل غیر اکسایشی)، عمده‌ترین فناوری‌های تبدیل هیدروکربن به H<sub>2</sub> شامل

\* نویسنده‌ی عهد‌دار مکاتبات (nahid.khandan@gmail.com)

زیرا حرارتی که از واکنش گرماده اکسیداسیون جزئی تولید می‌گردد، برای تأمین حرارت واکنش گرماگیر ریفرمینگ با بخار استفاده می‌شود. بنابراین، در مقایسه با فرایند ریفرمینگ با بخار آب، نیاز به منبع حرارت خارجی ندارد. در این فرایند مخلوط بخار آب و اکسیدکننده (اکسیژن یا هوا) پس از عبور روی سطح کاتالیست (عمدتاً نیکل بر پایه آلومینا) دردمای بالا با هیدروکربن واکنش می‌دهد. با تغییر نسبت هوا به سوخت، دمای واکنش و در نتیجه دمای راکتور کنترل می‌شود. مزیت این فرایند این است که نسبت به سیستم‌های معمول به بخار آب کمتری نیاز دارد و همه حرارت موردنیاز واکنش نیز به‌وسیله احتراق بخشی از سوخت فراهم می‌گردد. بنابراین، مدیریت حرارت آن ساده بوده و نیازی به سیستم‌های پیچیده نیست [۱،۲].

از دیگر روش‌های تولید  $H_2$ ، روش CLP است که می‌تواند هیدروژن را با بازدهی فرایندی بالایی تولید کند. از جمله مزایای این روش، علاوه بر قابلیت انعطاف‌پذیری در برابر مواد اولیه، تولید هیدروژن خلوص بالا بدون نیاز به واحدهای خالص‌سازی و جداسازی و همچنین، عدم نیاز به واحد تولید اکسیژن است. شرح کلی این فرایند و مطالعات انجام شده روی حامل‌های اکسیژن و سوخت‌های مختلف CLP در ادامه بررسی شده است.

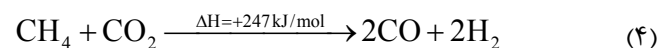
#### ۱- فرایند حلقه شیمیایی

فرایند حلقه‌ی شیمیایی احتراق<sup>۷</sup> (CLC) در سال ۱۹۵۴ با عنوان تولید  $CO_2$  خالص مطرح شد. در نیمه دوم ۱۹۸۰، CLC برای جذب  $CO_2$  با استفاده از حامل اکسیژن<sup>۸</sup> (OC) مبتنی بر آهن و نیکل پیشنهاد شد و پس از آن، تحقیقات گسترده از جمله نوع سوخت و سیستم راکتور و همچنین، نوع حامل اکسیژن استفاده شده برای این فرایند به انجام رسید. به‌طور کلی می‌توان گفت بعد از سیستم‌های CLC که به‌منظور استفاده از انرژی سوخت‌های فسیلی بدون انتشار آلاینده‌هایی مثل  $CO_2$  مطرح شده بود (سوخت فسیلی مستقیماً درون راکتور سوزانده می‌شود)، حلقه‌ی شیمیایی با هدف ریفرمینگ هیدروکربن‌ها به هیدروژن و گاز سنتز پیشنهاد شد [۴]. در این فرایند از واکنش‌های دوره‌ای اکسید و احیای حامل اکسیژن با سوخت و هوا استفاده می‌شود و شامل راکتور هوا<sup>۹</sup> (AR)، راکتور سوخت<sup>۱۰</sup> (FR) و بعضاً راکتور بخار<sup>۱۱</sup> (SR) می‌باشد. با استفاده از این تکنولوژی می‌توان فرایندهای POX، SMR و DR را انجام داد که شامل دو مرحله کلی است [۵]:

ابتدا اکسید فلزی (MOx) توسط یک گاز احیاکننده مثل متان یا گاز سنتز به فلز (M) یا اکسید فلزی با مقدار اکسیژن کمتر ( $MOx-\delta$ ) تبدیل شده و مخلوطی از  $H_2$  و CO و یا  $H_2O$  و  $CO_2$  تولید می‌کند. سپس، در

فرایندهای دیگر مناسب نیست. مزیت این روش نسبت به روش تبدیل با بخار آب، استفاده از راکتور آدیباتیک به جای راکتورهای چندلوله‌ای گران‌تر می‌باشد. همچنین درجه حرارت‌های بالا، سرعت رسیدن به تبدیل بیشتر و گزینش‌پذیری محصول نزدیک به تعادل ترمودینامیکی را تسهیل می‌کند. ولی نسبت  $CO/H_2$  در این روش، کمتر از روش تبدیل با بخار است. روش POX به دو روش کاتالیستی و غیر کاتالیستی انجام می‌شود. اکسیداسیون جزئی غیر کاتالیستی متان فقط در دماهای بسیار بالا ( $1500-1200^\circ C$ ) رخ می‌دهد. اکسیداسیون جزئی کاتالیستی متان نیز، در دماهای نسبتاً پایین تری اتفاق می‌افتد ( $900-600^\circ C$ ) و کاتالیست مورد استفاده نیز می‌تواند پلاتین یا نیکل بر پایه آلومینا باشد. به دلیل عدم وجود بخار آب در خوراک، کاتالیست آن سریعاً در اثر رسوب کربن غیرفعال می‌شود [۱،۲].

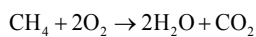
مصرف تمامی سوخت‌های فسیلی منجر به تشکیل  $CO_2$  می‌شود. تقریباً ۷۵٪ اثرات گلخانه‌ای شکل گرفته از کارخانجات صنعتی و یا نیروگاه‌های برق توسط  $CO_2$  ایجاد می‌گردد. همچنین،  $CO_2$  از جمله مواد زائد دارای منبع کربن طبیعی به حساب می‌آید و کنترل انتشار و استفاده از آن، جزء چالش‌های بشر محسوب می‌شود. هنگامی که منبع  $CO_2$  از تغلیظ دود اکثر کارخانجات موجود باشد، تبدیل متان با دی‌اکسید کربن، فرایند صنعتی نویدبخشی خواهد بود. این روش، فرایندی جایگزین برای SMR و POX است که در آن،  $CO_2$  نقش یک اکسیدکننده را ایفا می‌کند. در این روش، گاز سنتز با نسبت بالای CO به  $H_2$  (یک به یک) تولید می‌شود. واکنش تبدیل متان با دی‌اکسید کربن گرماگیر بوده و در دمای ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس و فشار ۲۰ تا ۴۰ بار انجام می‌شود. معادله این واکنش به صورت زیر می‌باشد [۱]:



برخلاف پتانسیل بالای اقتصادی و فواید زیست محیطی که وجود دارد، متأسفانه از این تکنولوژی برای تبدیل متان با دی‌اکسید کربن زیاد استفاده نمی‌شود. یکی از این دلایل، عدم استفاده از بخار است که موجب غیرفعال شدن سریع کاتالیست‌ها می‌گردد. استفاده از پرومتورهای Zr، Ce یا Sr در ساختار کاتالیست (مثل Ni)، استفاده از مقدار اضافی دی‌اکسید کربن و استفاده از مقدار اضافی بخار از جمله راه‌های مختلف جهت پیشگیری از رسوب کربن یا حداقل کردن مقدار آن با خوراک متان است [۳].

ریفرمینگ خودگرمازا نیز روش دیگری برای شکست هیدروکربن‌هاست که در واقع، ترکیبی از فرایندهای ریفرمینگ با بخار آب و فرایند اکسیداسیون جزئی است. در این فرایند، هیدروکربن هم با بخار آب و هم با اکسیژن واکنش می‌دهد و تغییرات آنتالپی کل فرایند صفر است؛

کار می‌کند و توانایی اکسید کامل OC ها را به حالت اولیه ندارد، از هر سه راکتور SR، FR و AR استفاده می‌شود. یکی از مزایای افزودن راکتور سوم یا AR، افزایش تبدیل و اکسید آلاینده‌هایی مانند کربن و سولفور است که از غیرفعال شدن سریع کاتالیست با زمان جلوگیری می‌کند [۵]. علاوه‌بر این، برای فرایندهای اکسیداسیون در CLR، ترکیب خوراک، نقش مهمی در تعیین ترکیب محصولات دارد. به عبارتی، جهت تولید گاز H<sub>2</sub> و CO لازم است از انجام فرایند اکسیداسیون کامل جلوگیری شود (واکنش ۸). به این منظور در این فرایندها مقدار Air/Fuel و یا OC/Fuel را کم در نظر می‌گیرند [۶].



فرایند CLR انعطاف‌پذیری بالایی در برابر نوع خوراک ورودی دارد و برای هر سه حالت خوراک گازی، مایع و جامد استفاده می‌شود. یک موضوع کلیدی برای توسعه فرایندهای CLR، انتخاب یک OC با خواص مناسب است. به دلیل اینکه در این فرایند تنها عامل مشترک بین مراحل و راکتورها OC می‌باشد، لذا عملکرد و بازدهی این فرایند به شدت تحت تأثیر خواص OC انتخاب شده است. انتخاب‌پذیری بالا، پایداری بالا، واکنش‌پذیری بالا با خوراک و مقاومت بالا در برابر رسوب کربن، از جمله مهمترین خواص OC های فرایند CLR می‌باشند [۵]. در ادامه، به بررسی OC های مناسب برای حالت خوراک ورودی در این فرایند پرداخته شده است.

#### ۱-۱-۱-۱ فرایند CLR با خوراک گازی (NG و متان)

##### ۱-۱-۱-۱-۱ حامل‌های اکسیژنی پایه نیکل

از متداول‌ترین کاتالیست‌ها برای ریفرمینگ بخار فلز Ni است و OC های پایه Ni نیز به علت واکنش‌پذیری و انتخاب‌پذیری بالا، به عنوان یکی از بهترین OC ها در فرایندهای CLR محسوب می‌شود. در بررسی عملکرد کاتالیست‌های NiO، CuO، Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی پایه SiO<sub>2</sub> در راکتور بستر سیال با استفاده از خوراک متان مشخص شده است که فقط NiO/SiO<sub>2</sub> انتخاب‌پذیری بالایی نسبت به H<sub>2</sub> دارد. همچنین، ترتیب واکنش‌پذیری اکسیدهای فعال به صورت NiO < CuO < Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> گزارش شده است [۵].

علاوه‌بر جزء فعال کاتالیست، نوع پایه استفاده شده در کاتالیست نیز بر عملکرد آن موثر است. برای Ni در فرایند CLR، تأثیر پایه‌های SiO<sub>2</sub>، MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، ZrO<sub>2</sub>، NiOAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>، TiO<sub>2</sub> روی خصوصیات این کاتالیست با خوراک متان مشخص شده که کاتالیست نیکل روی پایه‌های SiO<sub>2</sub> و TiO<sub>2</sub> فعالیت کمتری دارد. همچنین، در دمای بالا (°C) پایه‌های NiO/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (۹۵۰ درصد تبدیل و انتخاب‌پذیری بالاتر و

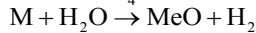
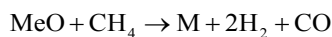
مرحله بعدی MOx-δ با بخار و یا اکسیژن هوا واکنش داده و با تولید H<sub>2</sub> به شکل اولیه خود (MOx) برمی‌گردد.

به دلیل جدا بودن راکتورهای اکسایش و کاهش، تماس مستقیم بین سوخت و ماده اکسنده در این فرایند وجود ندارد. زمان ماند OC در راکتورها با توجه به میزان اکسید شدن و کاهش یافتن در هر مرحله و میزان هیدروژن تولیدی در نظر گرفته می‌شود که این زمان برای OC های مختلف، متفاوت می‌باشد [۵].

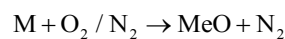
به طور کلی، فرایند حلقه‌ی شیمیایی شامل فرایندهای ریفرمینگ حلقه‌ی شیمیایی<sup>۱۲</sup> (CLR) و حلقه‌ی شیمیایی تولید هیدروژن<sup>۱۳</sup> (CLHP) می‌باشد که در ادامه، به بررسی هر یک از این روش‌ها پرداخته شده است.

#### ۱-۱-۱ فرایند CLR

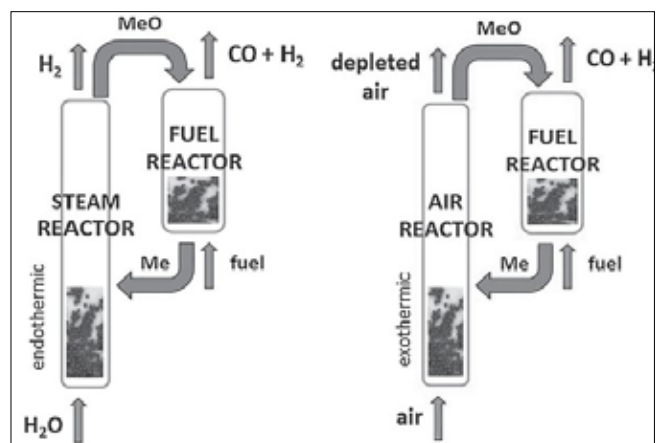
با توجه به شماتیک فرایند CLR در شکل-۱، این فرایند به سه طریق انجام می‌شود [۵]: اگر فرایند ریفرمینگ بخار و تولید H<sub>2</sub> خالص مد نظر باشد، از ترکیب FR و SR استفاده می‌گردد. برای ریفرمینگ بخار با خوراک متان، واکنش‌های زیر در FR و SR انجام می‌شود. با توجه به معادلات برای SR، مشخص می‌شود که محصولات این راکتور H<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O واکنش نداده است که با سرد کردن می‌توان H<sub>2</sub> خالص به دست آورد.



چنانچه هدف، فرایند اکسیداسیون جزئی باشد، ترکیب FR و AR به کار می‌رود. برای اکسیداسیون جزئی با خوراک متان، واکنش زیر در AR انجام می‌شود.



برای زمانی که SR در دمای پایین عملیاتی (معمولاً کمتر از ۴۵۰ °C)



شکل ۱ | فرایند CLR، (اکسید فلز: MeO و فلز: Me) [۵]

Ce-Nd، Ce-Mn، Ce-Cu، Ce-MgO، Ce-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، Ce-Fe، Zr و ... مورد بررسی قرار گرفته است. به طور کلی در بین همه اکسیدها، مخلوط اکسیدی Ce-Fe از فعالیت و پایداری مناسب تری برخوردار است [۵،۹].

### ۱-۱-۳- حامل های اکسیژنی پروسکایتی

اکسیدهای نوع پروسکایتی به عنوان یک جایگزین مناسب برای اکسیدهای قابل احیا شناخته شده اند. فلزات گذار به عنوان حامل شبکه اکسیژن و کاتالیزور برای فعال سازی هیدروکربن ها استفاده می شود که معمولاً با توجه به خواص کاهشی خوب، رسانایی اکسیژن بالا و ثبات حرارتی، تأمین کننده اکسیژن خوب و انتخاب پذیری بالا برای تولید گاز سنتز به جای CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O، برای واکنش های اکسیداسیون کاتالیستی از جمله هیدروژن، اکسیداسیون CO و احتراق کاتالیزوری بسیار موثر هستند. یکی از مناسب ترین پروسکایت ها برای ریفرمینگ متان، LaFeO<sub>3</sub> است. اضافه کردن نانو ذرات CeO<sub>2</sub> (۲-۳ nm) به LaFeO<sub>3</sub> به علت تعامل CeO<sub>2</sub>-LaFeO<sub>3</sub> باعث تشکیل Ce<sup>3+</sup> و Fe<sup>2+</sup> و در نتیجه، واکنش های اکسیژن بیشتری در CeO<sub>2</sub>/LaFeO<sub>3</sub> شده و بازدهی این حامل را افزایش می دهد. علاوه بر LaFeO<sub>3</sub>، از اکسیدهای پروسکایتی ناقص مانند La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>3</sub>، La<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>FeO<sub>3-δ</sub> (M=Ga, Al) (M=Mn, Ni, Fe)، La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (M=Ga, Al) (M=Mn, Ni, Fe) و LaFe<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>3</sub> و Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M=Mn, Ni, Fe) با خواص واکنش پذیری انتخاب پذیری، پایداری و مقاومت خوب در برابر رسوب کربن برای ریفرمینگ متان استفاده می شود [۵،۸،۱۰].

در مقایسه با فریت ها که معمولاً ۲۰٪ یا کمتر، بخار را به هیدروژن تبدیل می کنند، اکسید آهن (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) ارتقا یافته با پروسکایت (LSF) La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>FeO<sub>3-δ</sub> به عنوان یک کاتالیست بسیار موثر برای ریفرمینگ متان قادر به تبدیل بیش از ۶۷٪ بخار به هیدروژن با ثبات کاهشی بالا می باشد. ضمن اینکه افزایش مقدار LSF در Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> سبب افزایش تبدیل بخار به هیدروژن می شود [۵،۱۰].

نقش اصلی پایه LSF، فراهم کردن مسیرهای هدایت یونی و الکترونیکی برای حذف موثر و دوباره پر کردن شبکه اکسیژن فعال در اکسید آهن است. برای دستیابی به تبدیل بالاتر از ۶۷٪ بخار به هیدروژن، یک طرح رآکتور لایه ای (جریان معکوس لایه ای) با استفاده از Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-LSF و LSF پیشنهاد شده است. این رآکتور شامل دو لایه از کاتالیست است. لایه پایین، آهن (اکسید) غنی است، در حالی که لایه بالای آن عمدتاً از LSF تشکیل شده است. وجود مقدار کمی LSF در لایه پایین مانع سینتریگ و غیرفعال شدن اکسید آهن می شود. متان از بالای رآکتور وارد شده و گاز سنتز با حذف شبکه اکسیژن فعال از لایه های LSF و اکسید آهن-LSF تولید می شود. با توجه به ورود متان از بالا و مقاومت

تمایل کمتر به تشکیل رسوب کربن مناسب تر بوده و NiO/ZrO<sub>2</sub> نیز در دمای پایین (۶۵۰°C)، بالاترین پایداری را در طی سیکل های مختلف از خود نشان داده است [۷].

علاوه بر تأثیر پایه روی عملکرد کاتالیست مورد نظر، نوع گونه ی آلومینای استفاده شده در ترکیبات حاوی آلومینا و روش سنتز، کاتالیست نیز می تواند روی عملکرد آن تأثیر گذار باشد. کاتالیست Ni غالباً روی پایه α-آلومینا (NiO/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) از نظر واکنش پذیری کاهشی و ایجاد رسوب کربن مناسب تر از پایه γ-آلومینا (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) است. همچنین، کاتالیست های سنتز شده با روش تلقیح خشک<sup>۱۴</sup>، تمایل کمتری به تشکیل رسوب کربن نسبت به کاتالیست های سنتز شده با روش رسوب-ته نشینی<sup>۱۵</sup> دارند [۷].

علاوه بر این، مشخص شده است که اضافه کردن اکسیدهای فلزی مثل کروم نیز می تواند از طریق تضعیف پیوند Ni-O و افزایش وضعیت اکسیداسیون سطح Ni به Ni<sup>3+</sup> و در نتیجه، کاهش دمای ریفرمینگ (تا ۲۰۰ درجه)، عملکرد کاتالیست نیکل را افزایش دهد [۵،۷].

بررسی تأثیر فشار در فرایند CLR متان با Ni نشان داده است که افزایش فشار تأثیر منفی روی توزیع محصولات ندارد؛ اما افزایش OC/Fuel و دمای کاهش در همه فشارها سبب افزایش تبدیل و تمایل به حالت اکسیداسیون کامل و در نتیجه افزایش غلظت CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub>O و همچنین کاهش غلظت CO و H<sub>2</sub> می شود. از مشکلات رایج به هنگام استفاده از کاتالیست Ni، غیرفعال شدن در اثر تشکیل رسوب کربن است که معمولاً برای مقابله با این مشکل می توان مقدار کمی از فلزات قلیایی (مثل Mg و Ca) را به نیکل اضافه کرد یا اینکه مقدار بخار اضافی را (تا ۳۰٪) به همراه سوخت در FR وارد نمود (در ۰/۴ Air/Fuel > هیچگونه رسوبی تشکیل نمی شود) [۵،۸].

### ۱-۱-۲- حامل های اکسیژنی پایه سریا

یکی دیگر از OC هایی که در فرایند CLR استفاده می شود، OC های پایه سریا می باشد. عملکرد کاتالیست CeO<sub>2</sub> در اکسیداسیون جزئی متان به گاز سنتز توسط وی<sup>۱۶</sup> و اوتساکا<sup>۱۷</sup> تأیید شده است. برای این حامل اکسیژنی گزارش شده است که مرحله کاهش فرایند، کنترل کننده بوده و به منظور تسریع سرعت این مرحله و افزایش بازدهی، از ذرات Pt (۱٪ وزنی) در ساختار CeO<sub>2</sub> استفاده می شود که موجب افزایش سرعت تشکیل H<sub>2</sub> و CO و کاهش انرژی فعال سازی و در نتیجه، کاهش دمای ریفرمینگ متان می گردد [۵].

استفاده از مخلوط اکسیدهای فلزی ترکیب شده با مواد دیگر به CeO<sub>2</sub> می تواند راهی برای افزایش واکنش پذیری، انتخاب پذیری و پایداری کاتالیست پایه Ce باشد. انواع مختلفی از اکسیدها بر پایه Ce مانند Ce-

موثر حامل‌های اکسیژن برای فلزات مختلف در راکتورهای هوا و سوخت متفاوت بوده و بستگی به میزان جذب و دفع اکسیژن در هر مرحله دارد. نتایج آزمایش‌ها حاکی از آن است که حامل اکسیژن بر پایه آهن دارای بیشترین مقاومت در برابر سینتریگ و حداکثر ظرفیت جذب اکسیژن در بین OC های ذکر شده است. همچنین مشخص شده است که مس ظرفیت انتقال اکسیژن قابل توجهی دارد؛ با این وجود مقاومت آن در برابر سینتریگ و آلودگی شدن نسبتاً کم است. حامل‌های اکسیژن مبتنی بر آهن اغلب برای میزان واکنش‌پذیری کم، ظرفیت انتقال اکسیژن کم و انتخاب‌پذیری کم برای گاز سنتز محدود شده‌اند. بنابراین، به‌منظور بهبود خواص فوق، پروموتورهای مختلفی مانند  $Fe_2O_3-Rh_2O_3/Y_2O_3$ ،  $Fe_2O_3-Cr_2O_3-MgO$  و  $Fe_2O_3-CuO/ZrO_2$  (CZF) به آهن اضافه می‌شود [۵،۸].

#### ۱-۱-۲- فرایند CLR با سوخت مایع و جامد

از هیدروکربن‌های سنگین‌تر از  $CH_4$ ، مانند سوخت مایع و حتی سوخت جامد نیز در فرایند CLR استفاده می‌شود. برای تولید گاز سنتز از پارافین به‌عنوان سوخت مایع در فرایند CLR و راکتور بستر سیال با محدوده دمایی  $750-900^\circ C$  در حضور کاتالیست (40 wt% NiO/MgO-ZrO<sub>2</sub>) دمایی  $600^\circ C$  تا  $99\%$  تبدیل گلیسرول و  $90\%$  هیدروژن گزارش شده و اضافه کردن جاذب Ca به این کاتالیست سبب افزایش خلوص هیدروژن تا  $95\%$  می‌شود [۵،۱۲].

بررسی CLR گلیسرول در راکتور بستر ثابت با NiO روی پایه  $Al_2O_3$  و  $Al_2O_3-MCM$  نشان داده است که عملکرد این کاتالیست‌ها جهت تولید هیدروژن از گلیسرول مناسب بوده و تبدیل گلیسرول را می‌توان تا  $99\%$  درصد افزایش داد. برای  $NiO/Al_2O_3$  با نسبت S/C=3 در دمای  $600^\circ C$ ، تبدیل  $99\%$  گلیسرول و  $90\%$  هیدروژن گزارش شده و اضافه کردن جاذب Ca به این کاتالیست سبب افزایش خلوص هیدروژن تا  $95\%$  می‌شود [۵،۱۲].

علاوه بر این، کاتالیست پایه نیکل نشان داده است که می‌توان از موادی مانند روغن کاج و روغن  $EFB^{19}$ ، استیک اسید، روغن آفتاب گردان، اتانول، تولوئن و پسماندهای روغن سرخ کردنی برای تولید هیدروژن با خلوص  $60$  تا  $96\%$  درصد در نسبت‌های مختلف S/C استفاده کرد [۵،۸،۱۳]. هنگام استفاده از سوخت جامد (زغال سنگ) باید OC به‌جای واکنش‌پذیری با گاز سنتز تولیدی با سوخت جامد واکنش نشان دهد. بنابراین، کنترل انتخاب‌پذیری واکنش برای تولید گاز سنتز مشکل است [۵،۸،۱۳].

بیشتر LSF نسبت به تشکیل کک، تشکیل رسوب تحت کنترل است. پس از اتمام مرحله کاهش، بخار از پایین راکتور برای واکنش با لایه اکسید آهن-LSF و سپس، لایه LSF وارد می‌شود. به‌عنوان یک نتیجه، می‌توان عملکرد عالی گاز سنتز با تبدیل  $99\%$  درصد متان و تبدیل بخار بیش از  $77\%$  درصد را به دست آورد [۵].

اثر حامل‌های اکسیژن  $(MeO_x@LaySr_{1-y}FeO_3)$  با طراحی هسته-پوسته (که از ترکیب یک فلز اکسیدی‌گذار در هسته با مخلوط پروسکایت رسانای یونی-الکترونی در پوسته به‌دست می‌آید)، برای اکسیداسیون متان مورد بررسی قرار گرفته است. نتایج نشان داده است که کاتالیست هسته-پوسته  $Fe_2O_3@LSF$  فعالیت، پایداری و انتخاب‌پذیری بیشتری نسبت به کاتالیست کامپوزیتی  $Fe_2O_3-LSF$  دارد. در مقایسه با هسته‌های اکسیدی  $Mn@LaySr_{1-y}FeO_3$  یا  $Co@Fe_2O_3$  برای فرایند CLR عملکرد بهتری نشان داده است. در این نوع طراحی، هسته اکسید آهن به‌عنوان منبع اصلی شبکه اکسیژن عمل می‌کند، در حالی که پوسته LSF یک سطح فعال را فراهم کرده و هدایت  $O^{2-}$  های و رسانایی الکترونی را تسهیل می‌کند. همچنین فعالیت، انتخاب‌پذیری و مقاومت در برابر کک در سیستم هسته-پوسته را می‌توان با تغییر نسبت La/Sr پروسکایت در پوسته و نوع اکسید فلز‌گذار در هسته تغییر داد، به‌طوری‌که بارگذاری‌های پایین Sr می‌تواند فعالیت و انتخاب‌پذیری کاتالیست را برای اکسیداسیون جزئی متان بهبود بخشد، اما باعث می‌شود که پوسته LSF مقاومت کمتری در برابر تجزیه شدن در مرحله کاهش داشته باشد [۵،۸،۱۰].

به‌دلیل کمتر بودن نرخ کاهش نسبت به اکسایش، میزان نرخ کاهش پروسکایت‌ها نیاز به افزایش دارد. علاوه بر این، در بعضی مقالات هم رسوب کربن با پروسکایت‌ها گزارش شده است. همچنین لازم به ذکر است به‌دلیل تمایل به کم شدن ظرفیت ذخیره اکسیژن پروسکایت‌ها، کاربرد آنها در شرایط واقعی کمی محدود می‌شود. بنابراین، برای این مواد استفاده از تست‌های طولانی‌مدت در راکتور بستر سیال به شرایط واقعی نزدیک‌تر است [۵،۱۱].

#### ۱-۱-۴- حامل‌های اکسیژنی دیگر

به‌جز حامل‌های اکسیژن که ذکر شد، دیگر انواع حامل‌های اکسیژن مانند پایه  $Fe, Cu, Mn, Pr$  و حتی پایه Ca نیز تهیه و مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در بین این مواد، اکسید آهن به‌دلیل فراوانی، نقطه ذوب بالا و قیمت پایین، یک حامل اکسیژن جالب برای استفاده در CLR متان می‌باشد. عملکرد حامل‌های اکسیژن  $Co, Mn, Fe, Cu$  روی پایه آلومینا در فرایند CLR متان نشان داده است که زمان نگهداری یا تماس

گاز خروجی از  $\text{FR}$ ،  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  خواهد بود. گاز خروجی از راکتور اکسیداسیون بخار، تنها ترکیبی از  $\text{H}_2$  و بخار آب است. تقریباً  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2$  خالص را می‌توان از خروجی  $\text{FR}$  و  $\text{SR}$  تنها با سرد کردن آب به‌دست آورد [۵، ۱۳]. به‌طور کلی، مزایای فرایند  $\text{CLHP}$  عبارتند از [۵]: الف) تولید هیدروژن با خلوص بالا با غلظت  $\text{CO}$  کمتر از ۵ ppm (ب) عدم نیاز به واحد خالص‌سازی و جداسازی هیدروژن (پ) عدم نیاز به راکتور  $\text{WGS}$  جهت جداسازی  $\text{CO}_2$  (ت) نیاز به یک نوع از  $\text{OC}$  در مقایسه با کاتالیست‌های جامد پیچیده  $\text{SMR}$  (ث) گرمازا بودن واکنش کلی.

حامل‌های اکسیژن که می‌توانند در فرایند  $\text{CLHP}$  مورد استفاده قرار گیرند، باید خصوصیات مشابه واکنش‌پذیری بالا با گاز سنتز و ترمودینامیک مناسب جهت تبدیل سوخت به  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$ ، پایداری بالا در طول فرایند کاهش و تبدیل بالای بخار به  $\text{H}_2$ ، قابلیت تجدیدپذیری بالا جهت تبدیل از فرم کاهش یافته  $\text{M}$  به  $\text{MO}$  و مقاومت بالا در برابر آلودگی شدن و سینتریگ را داشته باشند [۸، ۱۴]. در بین اکسیدهای فلزی مختلف،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  بهترین تبدیل گاز سنتز به محصولات احتراق  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  را به همراه تبدیل بالای بخار به هیدروژن را دارد. اکسیدهای دیگر مثل  $\text{Ni}$ ،  $\text{Cu}$ ،  $\text{Cd}$ ،  $\text{Co}$ ،  $\text{Mn}$ ،  $\text{Sn}$  و  $\text{Cr}$  ضمن تبدیل زیاد گاز سنتز، در تولید هیدروژن از بخار ضعف دارند. در مقابل، برای اکسیدهایی مثل  $\text{W}$  و  $\text{Ce}$  نیز گزارش شده است که علاوه بر تبدیل موفق بخار به هیدروژن، انتخاب‌پذیری کمتری برای  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$  نسبت به  $\text{Fe}$  دارند. بنابراین، حامل‌های اکسیژن بر پایه آهن، بهترین نامزدها برای تولید هیدروژن در  $\text{CLHP}$  هستند [۵، ۸، ۱۳].

#### ۱-۲-۱- فرایند $\text{CLHP}$ با خوراک گازی (گاز سنتز، متان، $\text{CO}$ و $\text{H}_2$ )

##### ۱-۱-۲-۱- حامل‌های اکسیژنی پایه آهن

همانطور که در بالا ذکر شد، اکسید آهن بهترین اکسید فلزی فعال است، اما اکسید آهن خالص بدون مواد افزودنی بی‌اثر، به علت سینتریگ، به‌سرعت برای واکنش‌های کاهش‌دهنده غیرفعال می‌شود [۱۵]. از عوامل کلیدی در فرایند صنعتی، نگهداری و پایداری این مواد در طی چندین سیکل است.

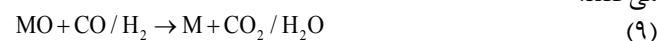
پایه‌های خنثی معمولاً برای افزایش واکنش‌پذیری و پایداری حامل‌های اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. همچنین پایه‌ها اجازه نفوذ جریان معکوس الکترون‌ها به حفره‌ها را برای حفظ تعادل بار در حامل اکسیژن مهیا می‌کنند.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  به‌علت پایداری حرارتی، پایداری شیمیایی و ظرفیت گرمایی ویژه بالا، یک پایه مطلوب است.  $\text{ZrO}_2$  نیز دارای ظرفیت گرمایی نسبتاً کم است، اما پایداری شیمیایی خوبی را با  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  نشان می‌دهد. به‌طور کلی برای  $\text{FeO}_3$  گزارش شده است که توانایی این حامل

گازی‌سازی زغال‌سنگ برای تولید گاز سنتز با حلقه شیمیایی با دو حامل اکسیژن، باریم فریت ( $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ) و کلسیم فریت ( $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ) مورد بررسی قرار گرفته است (تعامل جامد-جامد). هر دو تجزیه و تحلیل ترمودینامیکی و داده‌های تجربی نشان داده است که  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$  و  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  دارای واکنش‌پذیری بالا با زغال‌سنگ و واکنش‌پذیری کم با گاز سنتز بوده، که نشان‌دهنده مناسب بودن آنها برای فرایند گازی‌سازی زغال‌سنگ می‌باشد. اضافه کردن بخار، تولید  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  را افزایش داده، اما مقدار  $\text{CO}_2$  در همان میزان کم باقی‌مانده است، زیرا این حامل‌های اکسیژن دارای حداقل واکنش‌پذیری با  $\text{H}_2$  و  $\text{CO}$  هستند. بنابراین، ترکیب بخار-حامل اکسیژن بالاترین مقدار گاز سنتز را تولید می‌کند. حضور بخار همراه حامل‌های اکسیژن نسبت به حالت بدون بخار، سبب بیشتر شدن میزان گازی‌سازی زغال و انتخاب‌پذیری برای تولید گاز شده است. علاوه بر این، گزارش شده نرخ گاز سنتز تولیدی فرایند بخار-زغال‌سنگ با حامل‌های اکسیژن، بهتر از زمانی است که از گاز اکسیژن استفاده می‌شود [۵، ۸، ۱۳].

ضمن عملکرد بهتر  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  نسبت به  $\text{BaFe}_2\text{O}_4$ ، مشخص شده که کنترل واکنش این حامل‌ها با زغال‌سنگ برای تولید گاز سنتز در مقایسه با واکنش با  $\text{CuO}$  یا  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  آسان‌تر است. به‌طور مثال وقتی از  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  استفاده شده است، حجم گاز سنتز تولیدی به‌علت واکنش‌پذیری آن با گاز سنتز، کاهش یافته است [۱۴].

#### ۲-۱- فرایند $\text{CLHP}$

پیل سوخت یکی از منابع امیدبخش و مفید برای تولید توان است که بدون تولید گازهای آلاینده‌ی محیطی، انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می‌کند. به‌منظور پیشگیری از مسمومیت کاتالیزور در الکترودهای پیل سوخت باید سطح مونوکسید کربن در گاز سوخت زیر ۲۰ ppm باشد. بنابراین، هیدروژن با خلوص بالا در پیل‌های سوخت مانند PEM مورد نیاز است. یکی از فرایندهایی که می‌توان هیدروژن خلوص بالا با غلظت  $\text{CO}$  کمتر از ۵ ppm تولید کرد، فرایند  $\text{CLHP}$  می‌باشد [۵، ۱۳]. فرایند  $\text{CLHP}$  شامل سیستم دو یا سه راکتوره است. در  $\text{FR}$ ، گازهای کاهش‌دهنده بر اساس واکنش زیر، اکسید فلزی ( $\text{MO}$ ) را به شکل فلز ( $\text{M}$ ) کاهش داده و بخار آب و دی‌اکسید کربن را آزاد می‌کنند:



با انتقال ذرات کاهش یافته فلزی به راکتور بخار،  $\text{H}_2$  تولید شده و فلز دوباره اکسید می‌شود. اکسید فلزی بازسازی شده می‌تواند در چرخه مجدد دیگر استفاده شود. اگر سوخت به‌طور کامل تبدیل شود،

سبب افزایش نرخ تجزیه آب در دمای کمتر از  $300^{\circ}\text{C}$  شده و افزودن کاتیون Mo به اکسید آهن حاوی Rh باعث مهار سینترینگ می‌شود. همچنین ترکیب Ga-Al-Zr-Mo-Rh نیز موجب تسریع تجزیه آب در دمای کمتر از  $200^{\circ}\text{C}$  می‌شود. اضافه کردن Ce به اکسید آهن باعث مهار سینترینگ و رسوب کربن شده و واکنش‌پذیری مواد در واکنش‌های کاهشی افزایش می‌یابد. افزودن ذرات Pd و Zr به اکسید آهن نیز نشان داده است که موجب بهبود کاهش و اکسیداسیون اکسید آهن کاهش یافته شده و باعث مهار سینترینگ می‌شود [۵,۸,۱۳].

### ۱-۲-۱-۳- سنگ آهن با محتوای اکسید آهن

اغلب مطالعات برای توسعه حامل اکسیژن فرایند CLHP، با استفاده از ذرات سنتز شده صورت گرفته است. استفاده از مواد معدنی طبیعی در مقایسه با ذرات حامل اکسیژن مصنوعی می‌تواند هزینه عملیات را کاهش دهد. ریفمرم چرخه آهن اسفنجی<sup>۲۱</sup> (RESC) برای تولید ثابت و غیرمتمرکز هیدروژن از سوخت‌های حاوی هیدروکربن استفاده می‌شود. فرایند RESC متشکل از دو مرحله است: ریفرمینگ هیدروکربن سنگین‌تر به گاز سنتز و خالص‌سازی این گاز برای تولید هیدروژن خالص با فرایند واکنش آهن اسفنجی. در فرایند واکنش آهن اسفنجی، از سنگ آهن به‌عنوان جرم تماس‌دهنده استفاده می‌شود. توده تماس (اکسید آهن) به واسطه گاز سنتز در چرخه اول به آهن کاهش می‌یابد و در مرحله دوم، با استفاده از بخار دوباره به اکسید آهن اکسید می‌شود. هیدروژن خالص در چرخه دوم به‌عنوان محصول واکنش این فرایند تولید می‌شود. سنگ آهن یک ماده پایه بسیار ارزان برای جرم تماس است، اما جرم تماس باقی‌مانده باید برای بیش از چندین هزار دوره چرخه‌ای پایدار باشد که به‌منظور حفظ پایداری از ذرات  $\text{SiO}_2$  در ترکیب سنگ آهن استفاده می‌شود [۱۸].

### ۱-۲-۲- فرایند CLHP با سوخت مایع و جامد

$\text{CO}$ ،  $\text{H}_2$ ، گاز سنتز یا گاز طبیعی (عمدتاً  $\text{CH}_4$ ) معمولاً به‌عنوان عامل کاهنده در فرایند CLHP مورد استفاده قرار می‌گیرد و تنها منابع کمی از سوخت‌های جامد استفاده می‌کنند. از آنجایی که عرضه سوخت گازی نمی‌تواند به‌طور کامل نیازهای انرژی را برای مدت طولانی تأمین کند، اگر فرایند CLHP بتواند با سوخت جامد سازگار باشد، بسیار سودمند خواهد بود. اساساً دو روش برای کاربرد CLHP با سوخت جامد وجود دارد: اول اینکه سوخت جامد ابتدا در یک واحد گازی‌سازی با  $\text{O}_2$  خالص برای تولید گاز سنتز استفاده شده و سپس، گاز سنتز تولیدی به‌عنوان عامل کاهنده در یک فرایند CLHP به‌کار گرفته شود. دومین کار این

اکسیژن برای تولید هیدروژن با سایت‌های فعال FeO/Fe در ذرات مرتبط است؛ به‌طوری که هرچه درجه‌ی کاهش  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  به FeO/Fe بیشتر باشد، مقدار هیدروژن تولیدی نیز بیشتر است [۱۶].

اکسید آهن، پس از سیکل‌های کاهشی، عمدتاً به علت سینترینگ و آگلومره شدن، فعالیت خود را از دست می‌دهد. پروسکایت‌هایی مثل،  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{FeO}_{3-\delta}$  LSF731، به‌دلیل ویژگی‌های انتقال عالی اکسیژن و پایداری خوب در سیکل‌ها به‌عنوان OC بالقوه برای تولید هیدروژن پیشنهاد شده است. ماتریس پروسکایتی، انتقال اکسیژن را به خوشه‌های اکسید آهن تسهیل می‌کند، در حالیکه مانع از آگلومر شدن نیز می‌شود. مشخص شده است که تولید هیدروژن در طول ۲۵ سیکل برای مواد کامپوزیت هشت برابر بیشتر از اکسید آهن و چهار برابر بیشتر از LSF731 بوده است. این رفتار نشان‌دهنده یک اثر هم‌افزایی است که با توجه به آن، LSF731 ممکن است ظرفیت اکسیژن مؤثرتری را در قالب ماده کامپوزیت داشته باشد [۵,۸,۱۳].

در هنگام استفاده از خوراک متان نیز مشاهده شده است که ضمن پایداری و مقاومت خوب اکسید آهن با پایه LSF در برابر رسوب کربن، واکنش‌پذیری پایه LSF بین ۷۰-۵ برابر پایه  $\text{YSZ}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{TiO}_2$  است، به‌طوری که دسترسی به فعالیت بالا برای پایه LSF در دمای  $450^{\circ}\text{C}$  حاصل شده است که ۲۵۰ درجه کمتر از  $\text{TiO}_2$  است [۵,۸,۱۳].

### ۱-۲-۲-۲- حامل‌های اکسیژنی پایه آهن اصلاح شده

اضافه کردن مقدار کمی از افزودنی‌ها یا پرومتورها در حامل‌های اکسیژن بر پایه آهن، اثر هم‌افزایی بر پایداری و واکنش‌پذیری آن دارد. بوئن<sup>۲۰</sup> و همکاران [۱۷] تأثیر افزودن Mg، Cr، Al و Si بر پایداری آهن را در فرایند CLHP با گاز سنتز در دمای  $850^{\circ}\text{C}$  مورد بررسی قرار دادند. با توجه به کاهش هیدروژن با افزایش سیکل‌ها مشخص شد که افزودن ذرات سبب افزایش پایداری و کیفیت هیدروژن می‌شود.

مواد افزودنی مانند Ga، Zr و V نیز عناصر موثر برای اکسید آهن هستند، زیرا آنها می‌توانند عملکرد کاهش اکسید آهن با  $\text{H}_2$  را افزایش دهند و همچنین میزان دوباره‌اکسید شدن اکسید آهن کاهش یافته با آب در دمای پایین (کمتر از ۴۰۰ درجه سانتیگراد) را انجام دهند. مواد افزودنی Mo و Ce نیز می‌تواند به‌طور موثر پایداری و واکنش‌پذیری مواد Fe/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$  را در طول دوره‌های مکرر افزایش دهد [۵,۱۳].

ترکیب هم‌زمان Cu، Ni، Co، Mn و Zn عملکرد باز اکسید شدن از چرخه اول را بدتر می‌کند، در حالی که افزودن Ag، Pd، Rh، Ru و Ir و Rt میزان بازاکسیداسیون را در اولین چرخه افزایش می‌دهد، اما قادر به جلوگیری از غیرفعال شدن اکسید آهن نیست. افزودن Ir و Rh

انرژی بالا و جداسازی CO<sub>2</sub> همراه باشد. عملکرد و مزایا و معایب CLR و CLHP مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفته و در زیر خلاصه شده است:

#### ■ فرایند CLR

نتایج مطالعات نشان می‌دهد که فرایند CLR تحت فشار به‌طور بالقوه راندمان بسیار بالایی دارد. بازدهی می‌تواند حداقل ۴ درصد بالاتر از ریفرمینگ بخار معمولی با حذف CO<sub>2</sub> توسط واحد آمین باشد. در صورتی که حامل‌های اکسیژنی در دمای بالا، پایداری بالایی داشته باشند، بازدهی ریفرمر بیش از ۸۱ درصد ممکن خواهد بود. به‌طور مثال برای حامل‌های پایه نیکل در شرایط تحت فشار مشخص شده است که در تمام فشارهای عملیاتی، تبدیل CH<sub>4</sub> بسیار بالا بوده و هیچ کربنی تشکیل نشده است. باید توجه نمود که سیستم‌های CLR تحت شرایط فشار نیز با برخی از مشکلات مواجه است که باید تحقق یابند. اولاً، تبدیل سوخت از نظر ترمودینامیکی توسط فشار تحت تأثیر قرار می‌گیرد (کم می‌شود)، بنابراین برای دستیابی به تبدیل مناسب سوخت باید دمای FR حداقل ۱۰۰۰ درجه یا بالاتر باشد (ادغام با یک توربین گاز برای دستیابی به راندمان بالا ضروری است). ثانیاً، برای سیستم در گردش تحت فشار بستر سیال (این طراحی تماس خوب بین گاز و جامد را فراهم می‌کند و اجازه می‌دهد تا جریان ملایمی از ذرات حامل اکسیژن بین راکتورها برقرار شود)، تکنولوژی مرسوم وجود ندارد. از این‌رو، استفاده صنعتی از تکنولوژی تحت فشار CLR نیاز به توسعه بیشتری دارد.

در مقایسه با فرایندهای مرسوم، سیستم‌های CLR در هنگام ادغام با یک سیستم پیل سوختی (PEMFC)، می‌تواند مزایای قابل توجهی داشته باشد (شرایط حرارتی خودکار و دستیابی به ولتاژ و توان مناسب)، به‌طوری که حتی در میزان بارگذاری کم، راندمان کلی بیش از ۴۵ درصد است.

طبق مطالعات، بازده تولید H<sub>2</sub> در سیستم‌های غشایی CLR که برای تولید H<sub>2</sub> خالص استفاده می‌شود، بالاتر از ۹۰ درصد بوده که ۳۰ درصد بیشتر از ریفمرهای لوله‌ای معمولی با تکنولوژی جذب CO<sub>2</sub> می‌باشد. در فرایندهای کاهشی-خورشیدی هیبریدی که نتیجه‌ی ادغام فرایند CLR با متمرکزکننده‌های خورشیدی است، هیدروژن و محصولات جانبی (نفتا و دیزل) می‌تواند از متان با بازدهی فرایندی مناسب در حدود ۶۷/۵ درصد تولید شود که حدود ۷/۷ درصد بیشتر از ریفرمینگ متان با بخار در تهیه محصولات جانبی است.

به‌طور کلی، فرایند CLR تکنولوژی مناسبی برای کاربردهای صنعتی است، اما چالش‌های موجود برای این فرایند، نیاز به حل شدن دارد. برای مثال، فرسایش احتمالی لوله‌های ریفرمینگ توسط حامل‌های اکسیژن و تعادل حرارتی بین FR و AR باید مورد توجه قرار گیرد. علاوه بر این، گاز

است که سوخت جامد به‌طور مستقیم به FR با افزودن عامل گازی‌سازی اضافه می‌شود، جایی که گازی‌سازی و فرایندهای احتراق هم‌زمان انجام می‌شوند [۱۹، ۱۸].

یکی از سوخت‌های جامد مهم برای تولید هیدروژن در فرایند CLHP، زغال است. مولر<sup>۲۳</sup> و همکاران آزمایش‌هایی برای تولید هیدروژن از سه زغال سنگ (Russian bituminous, German lignite, UK sub-bituminous) با Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> انجام دادند. بسته به نوع سوخت، H<sub>2</sub> خالص با CO کمتر از ۵۰ ppm به‌دست آمده است. مقادیر پایدار H<sub>2</sub> در طی پنج دوره برای هر سه زغال سنگ حاصل شده است. عدم آلاینده‌گی جریان H<sub>2</sub> با SO<sub>2</sub>، نشان‌دهنده تأثیر مثبت افزودن راکتور هوا به سیستم و در نتیجه، اکسید تمامی آلاینده‌هاست [۱۹].

به‌دلیل واکنش‌پذیری پایین بین OC و سوخت جامد، فرایند CLHP با سوخت جامد مستقیم ممکن است دارای محدودیت باشد. در CLHP با سوخت جامد مستقیم، نمی‌توان از بخار یا CO<sub>2</sub> به عنوان عامل گازی‌سازی برای ترویج سرعت واکنش و مهار رسوب کربن استفاده کرد. چون حامل اکسیژن کاهش یافته ممکن است توسط عامل گازی‌سازی به‌صورت جزئی اکسید شود. در نتیجه، ظرفیت تولید H<sub>2</sub> کاهش می‌یابد [۱۹، ۱۸].

برای استفاده از سوخت مایع در CLHP تاکنون گزارش کمی ارائه شده است. بایوسوخت‌هایی مثل bio-oil های سبک و سنگین با مزیت قابل تجدیدپذیری به‌عنوان نامزد احتمالی برای تولید هیدروژن در فرایند CLHP ارزیابی شده‌اند [۲۰]. هیدروژن همچنین از bio-oil غیرآبی با استفاده از سنگ‌آهن استرالیایی MAC به‌عنوان یک حامل اکسیژن تولید شده است. از آنجایی که bio-oil در طول فرایند حرارت‌دهی متمایل به تشکیل رسوب و در نتیجه، خلوص کم هیدروژن می‌شود، لذا از بخار در FR برای جلوگیری از تشکیل کک و افزایش خلوص هیدروژن استفاده شده است. اثرات دمای کار بر عملکرد کاهشی سنگ‌آهن استرالیایی MAC نشان داده که دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد دمای مطلوب از لحاظ غلظت‌های بالاتر CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> می‌باشد. این را می‌توان به CO و H<sub>2</sub> بیشتر تولید شده در دماهای بالاتر و ویژگی‌های گرماگیر بودن واکنش‌های کاهشی مربوط کرد. با این وجود، هنگامی که دما تا ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش یافته است، کاهش کمی در غلظت CO<sub>2</sub> و H<sub>2</sub> مشاهده شده است. این امر احتمالاً به‌دلیل تبدیل کربن پایین در این دماست [۸].

#### ۲- بحث و بررسی

تولید H<sub>2</sub> با استفاده از فرایند حلقه شیمیایی می‌تواند با بازدهی تبدیل



در فرایند حلقه شیمیایی، می‌توان از فرایند CLHP برای تولید اوره استفاده کرد. در این تکنولوژی، فرایند CLHP برای تولید  $H_2$  و  $N_2$  خالص برای تولید آمونیاک و  $CO_2$  برای سنتز اوره استفاده می‌شود. این، یک سیستم ساده شده است و به‌همین دلیل از نظر اقتصادی مزیت بهتری نسبت به فرایندهای مرسوم دارد. ارزیابی اقتصادی این تکنولوژی نشان می‌دهد که منافع مالی بالاتر از ۲۸ درصد بوده، در حالی که این مقدار برای سیستم‌های مرسوم حدود ۲۰ درصد است.

هنگام استفاده از سوخت جامد در فرایند CLHP، یا مستقیماً از سوخت جامد در فرایند استفاده می‌شود و یا یک سیستم گازی‌سازی با ادغام می‌گردد. در این فناوری که حاصل ادغام سیستم گازی‌سازی با CLHP است، نه‌تنها کارایی تولید توان افزایش می‌یابد، بلکه مشکل

حاصل از راکتور سوخت شامل  $CO$ ،  $CH_4$  و  $H_2$  است. در مقایسه با  $CO$  و  $H_2$  تبدیل  $CH_4$  مشکل‌تر است. توسعه حامل اکسیژنی با انتخاب‌پذیری بالا، پایداری بالا و واکنش‌پذیری بالا با متان و مقاومت بالا در برابر رسوب کربن، یک جنبه کلیدی برای کارایی موفق فرایند CLR است.

### ■ فرایند CLHP

در فرایند CLHP نیز سیستم‌های مختلفی برای تولید هیدروژن و یا تولید توان با استفاده از سوخت‌های گازی مانند  $CH_4$ ، گاز طبیعی و حتی متان معدن زغال‌سنگ (معدن زغال‌سنگ زیرزمینی که مقدار زیادی از متان را به اتمسفر وارد می‌کنند، یکی از منابع متان هستند)، مطرح شده است. نتایج مطالعات نشان می‌دهد که بازده گاز سرد، بازده موثر حرارتی و بازده جذب کربن بسیار بالاتر از فرایند SMR معمولی است. با توجه به سه جریان  $H_2$ ،  $N_2$  و  $CO_2$ ،

۱ | روش‌های مختلف تولید هیدروژن از هیدروکربن‌ها

نام روش	مزایا	معایب
۱- واکنش شدیداً گرماگیر بوده و انرژی زیادی جهت تامین حرارت از خارج لازم است. ۲- دمای واکنش بالا بوده و تجهیزات نیاز به آلیاژهای گران قیمت دارند.	۱- روش معمول تولید هیدروژن می‌باشد. ۲- در گاز سنتز تولیدی نسبت $H_2/CO$ نسبت به سایر روش‌ها بیشتر است که جهت تولید هیدروژن مناسب می‌باشد.	ریفرمینگ با بخار آب
۱- در گاز سنتز تولیدی نسبت $H_2/CO$ برابر ۲ بوده که نسبت به روش تبدیل با بخار آب کمتر می‌باشد. ۲- در این روش کاتالیست به سرعت در اثر رسوب کک غیر فعال می‌گردد. ۳- در این روش کنترل دمای راکتور دشوار بوده و امکان انفجار وجود دارد. ۴- این روش نیاز به واحد پرهزینه تولید اکسیژن دارد.	۱- واکنش گرمازا بوده و نیاز به هیچ‌گونه سوختی ندارد. ۲- در این روش از راکتور آدیباتیک به‌جای راکتورهای لوله‌ای گران قیمت تبدیل با بخار آب استفاده می‌شود.	اکسیداسیون جزیی
۱- در گاز سنتز تولیدی نسبت $H_2/CO$ برابر یک بوده که جهت تولید هیدروژن پایین می‌باشد. ۲- در این روش کاتالیست با سرعت خیلی بیشتر در اثر رسوب کک غیر فعال می‌گردد. ۳- تکنولوژی صنعتی شناخته شده‌ای برای این روش وجود ندارد.	۱- فواید زیست محیطی ۲- کاهش خوردگی در خطوط لوله گاز ۳- کاهش هزینه لازم جهت جداسازی $CO_2$ از گاز طبیعی	ریفرمینگ با دی‌اکسید کربن
۱- نسبت $H_2/CO$ در گاز سنتز تولیدی بین ۱/۶ تا ۲/۶ بوده که نسبت به روش ریفرمینگ با بخار آب کمتر می‌باشد. ۲- در این روش نیاز به واحد تولید اکسیژن می‌باشد. ۳- حجم زیادی از دی‌اکسیدکربن تولید می‌شود.	۱- تامین گرمای مورد نیاز ریفرمینگ با بخار توسط واکنش اکسیداسیون جزیی و از داخل راکتور می‌باشد. ۲- میزان تبدیل متان در این روش بالاست. ۳- در این روش امکان بهبود ترکیب گاز سنتز به‌وسیله تغییر دمای واکنش می‌باشد.	ریفرمینگ اتوترمال
۱- مقیاس کمتر تولید نسبت به SMR	۱- تولید هیدروژن با خلوص بالا با غلظت $CO$ کمتر از CLHP ۵ ppm ۲- تولید هیدروژن خالص بدون نیاز به واحد خالص‌سازی و جداسازی هیدروژن ۳- عدم تماس اکسیژن و سوخت ۴- عدم نیاز به راکتور WGS جهت جداسازی $CO_2$ و عدم انتشار آن (CLHP) ۵- تولید گاز سنتز بدون نیتروژن (انجام واکنش ری‌اکساید و اکساید در دو راکتور جدا (CLR)) ۶- دستیابی به نسبت بالای $H_2/CO$ در گاز سنتز تولیدی (CLR) ۷- عدم نیاز به واحد جداسازی هوا جهت تولید اکسیژن ۸- بسته به نوع روش ریفرمینگ، واکنش کلی می‌تواند گرمازا باشد (CLHP). ۹- CLHP نیاز به یک نوع از OC در مقایسه با کاتالیست‌های جامد پیچیده SMR دارد.	ریفرمینگ حلقه شیمیایی

بین سوخت و هوا وجود ندارد، بنابراین اکسیژن مورد نیاز جهت شکست ماده سوختی از طریق حامل اکسیژن تأمین می‌شود.

اساس فرایند حلقه شیمیایی، حامل اکسیژن است و فلزات بهترین مواد برای حامل اکسیژن به‌شمار می‌روند. کاتالیست‌های مختلفی شامل نیکل، آهن، کبالت، فلزات نجیب و ... برای این فرایندها مورد آزمایش و بررسی قرار گرفته‌اند که هر کدام دارای نقاط قوت و ضعف خاص خود می‌باشند. با توجه به تحقیقات انجام شده برای حامل‌های سریا، جهت افزایش بازدهی این حامل باید از پروموتورهای مختلف مثل  $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}$  و ... استفاده کرد. بنابراین لازم است تأثیر این ذرات روی عملکرد سیستم در شرایط مختلف مثل دما، فشار، سرعت فضایی وزنی، روش سنتز، نوع راکتور، استفاده از جاذب  $\text{Ca}$ ، زمان ماند و ... بیشتر مورد مطالعه قرار گیرد.

اکسیدهای پروسکایتی نیز به دلیل خواص کاهش و رسانایی اکسیژن و ثبات حرارتی خوب و انتخاب‌پذیری بالا جزء حامل‌های مناسب به‌شمار می‌روند؛ اما ظرفیت ذخیره اکسیژن پروسکایت‌ها با زمان، کم شده و میزان کاهش‌پذیری آنها نیاز به افزایش دارد. بنابراین علی‌رغم مطالعات انجام شده، باید روی نقاط ضعف این حامل‌ها بیشتر کار کرد. به‌طور مثال می‌توان با تغییر نوع فلزات، نحوه ساخت و طراحی کاتالیست مثل پوسته@ هسته و یا نوع کامپوزیتی، نوع راکتور و ... بازدهی سیستم را تغییر داد.

حامل‌های اکسیژنی پایه نیکل نیز به علت واکنش‌پذیری و انتخاب‌پذیری بالا به‌عنوان یکی از بهترین حامل‌ها در فرایندهای CLR محسوب شده و طبق گزارش‌ها، قادر به تبدیل انواع مختلفی از سوخت، مثل سوخت‌های گازی و مایع به  $\text{H}_2$  و گاز سنتز هستند. اما مشکل این حامل‌ها، غیرفعال شدن در اثر رسوب کربن است. به‌منظور بهبود عملکرد این حامل اکسیژنی مهم، می‌توان مطالعات بیشتری روی تأثیر افزودن ذرات مقاوم در برابر سینترینگ مثل  $\text{Mg}, \text{Ce}$  و ... به نیکل، یافتن دما و فشار بهینه برای هر سوخت، تأثیر نسبت  $\text{Air}/\text{Fuel}$  و جذب  $\text{CO}_2$  و ... انجام داد.

اکسید آهن نیز به دلیل فراوانی، نقطه ذوب بالا، قابلیت تبدیل بالای بخار به  $\text{H}_2$  و قیمت پایین، یک حامل اکسیژن مناسب برای فرایندهای حلقه شیمیایی می‌باشد. به‌منظور پیشگیری از غیرفعال شدن، کاهش دمای عملیاتی و افزایش پایداری ساختاری و کاهش‌پذیری، سرعت واکنش اکسیداسیون و بازده کل فرایند، می‌توان فلزات مختلف را به اکسید آهن اضافه کرد که سبب اثر هم‌افزایی بهتر و بهبود عملکرد می‌شود. به‌طور خلاصه به‌منظور کنترل سینترینگ از ذرات  $\text{Al}, \text{Sc}$

انتشار  $\text{NO}_x$  و  $\text{SO}_x$  نیز برطرف شده و همچنین می‌تواند  $\text{CO}_2$  را در هنگام ترکیب با فرایند CLHP جدا کند. به‌طور کلی، می‌توان نتیجه گرفت که در این تکنولوژی عملکرد سیستم از جمله بهره‌وری انرژی، بازده کل انرژی<sup>۲۳</sup> و راندمان جذب کربن نسبت به فرایند SMR معمولی افزایش می‌یابد.

برای تولید توان نیز می‌توان سیستم‌های CLHP را همانند CLR با پیل سوختی ادغام کرد. به‌طور مثال برای یک سیستم گازی سازی زغال سنگ همراه CLHP و پیل سوختی اکسید جامد/توربین گازی<sup>۲۴</sup> (SOFC/GT) در فشار سیستم ۲۰ بار و دمای پیل  $900^\circ\text{C}$ ، می‌توان به بازدهی توان ۴۳/۵۳ درصد و عدم آلاینده‌گی  $\text{CO}_2$  برای CLHP-SOFC/GT دست یافت.

به‌طور کلی فرایند CLHP می‌تواند هیدروژن با خلوص بالاتری بدون مرحله خالص‌سازی تولید کند. فرایند CLHP باید برای استفاده در دمای بالا و شرایط فشار بالا توسعه داده شود. تولید هیدروژن با افزایش دما افزایش می‌یابد، اما  $\text{Fe}_2\text{O}$  ممکن است در دمای بالا دچار سینترینگ شود. فشار بالا همچنین سبب ترویج واکنش‌های رسوب کربن می‌شود که تأثیر منفی بر خلوص هیدروژن دارد. بنابراین، افزایش پایداری حامل‌های اکسیژن در دمای بالا و فشار بالا و توانایی مقاومت در برابر رسوب کربن، عوامل کلیدی در روند عملیات صنعتی با روش CLHP می‌باشند. علاوه بر این، قابلیت استفاده از حامل‌های اکسیژن طبیعی مثل سنگ آهن با هزینه‌های پایین‌تر در مقایسه با مواد مصنوعی برای CLHP، اهمیت اقتصادی این روش را پررنگ‌تر می‌کند. با توجه به فراوانی بیشتر زغال سنگ نسبت به گاز طبیعی و همچنین سازگاری بیشتر روش CLHP با سوخت جامد، استفاده از این روش بسیار سودمند خواهد بود. بنابراین، برای روش CLHP، طراحی راکتور مناسب و سیستم متصل‌شونده و توسعه حامل‌های اکسیژن با قیمت پایین و خصوصیات عالی تحت شرایط دما و فشار بالا اهمیت ویژه‌ای در کاربردهای صنعتی دارد.

در این مطالعه روش‌های مختلف تولید هیدروژن از هیدروکربن‌های مختلف بحث گردید. مقایسه کاملی از مزایا و معایب این روش‌ها در جدول ۱- خلاصه شده است.

### نتیجه‌گیری

فرایند حلقه شیمیایی به‌عنوان یک روش جایگزین مناسب با قابلیت تولید بالا و خلوص بالای هیدروژن است که علاوه بر قابلیت انعطاف در برابر ماده اولیه (واکنش‌گر)، به واحدهای خالص‌سازی، جداسازی هیدروژن و واحد تولید اکسیژن نیاز ندارد. در این فرایند، تماس مستقیم

ساختار اکسید آهن استفاده می‌شود. بنابراین، تأثیر این ذرات روی عملکرد این حامل اکسیژن در شرایط مختلف و با سوخت مختلف نیاز به بررسی بیشتری دارد. ■

Mn، Ti، V، Cr، Y، Zr، Mo، Ce و به‌منظور بهبود پایداری از ذرات Co، Ni، Cu، Zn، Ga، Nb، W، Re برای بهبود سرعت واکنش اکسیداسیون نیز از عناصر Pt و Mg، Ca، Ru، Rh، Pd، Ag، Ir

### پانویس‌ها

- |   |   |
|---|---|
| <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Steam Methane Reforming</li> <li>2. Partial Oxidation</li> <li>3. Dry Reforming</li> <li>4. Autothermal Reforming</li> <li>5. Chemical Looping Process</li> <li>6. Water Gas Shift</li> <li>7. Chemical Looping Combustion</li> <li>8. Oxygen Carrier</li> <li>9. Air Reactor</li> <li>10. Fuel Reactor</li> <li>11. Steam Reactor</li> <li>12. Chemical Looping Reforming</li> </ol> | <ol style="list-style-type: none"> <li>13. Chemical Looping Hydrogen Production</li> <li>14. dry impregnation</li> <li>15. deposition-precipitation</li> <li>16. Wei</li> <li>17. Otsuka</li> <li>18. layered reverse-flow concept</li> <li>19. empty fruit bunches</li> <li>20. Bohn</li> <li>21. Reformer Sponge Iron Cycle</li> <li>22. Muller</li> <li>23. Exergy</li> <li>24. Solid oxide fuel cell/gas turbine</li> </ol> |
|---|---|

### منابع

- [1] Ram B. Gupta. Hydrogen fuel: production, transport, and storage. 1st ed. New York: CRC Press; 2008.
- [2] Sengodan S, Lan R, Humphreys J, Du D, Xu W, Wang H, et al. Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;82:761–80. doi:10.1016/j.rser.2017.09.071.
- [3] Agrafiotis C, von Storch H, Roeb M, Sattler C. Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. *Renew Sustain Energy Rev* 2014;29:656–82. doi:10.1016/j.rser.2013.08.050.
- [4] Nandy A, Loha C, Gu S, Sarkar P, Karmakar MK, Chatterjee PK. Present status and overview of Chemical Looping Combustion technology. *Renew Sustain Energy Rev* 2016;59:597–619. doi:10.1016/j.rser.2016.01.003.
- [5] Protasova L, Snijkers F. Recent developments in oxygen carrier materials for hydrogen production via chemical looping processes. *Fuel* 2016;181:75–93. doi:10.1016/j.fuel.2016.04.110.
- [6] Cocchi S, Mari M, Cavani F, Millet J-MM. Chemical and physical behavior of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in steam-iron process with methanol. *Appl Catal B Environ* 2014;152–153:250–61. doi:10.1016/j.apcatb.2014.01.040.
- [7] Antzara A, Heracleous E, Silvester L, Bukur DB, Lemonidou AA. Activity study of NiO-based oxygen carriers in chemical looping steam methane reforming. *Catal Today* 2016;272:32–41. doi:10.1016/j.cattod.2015.10.027.
- [8] Luo M, Yi Y, Wang S, Wang Z, Du M, Pan J, et al. Review of hydrogen production using chemical-looping technology. *Renew Sustain Energy Rev* 2018;81:3186–214. doi:10.1016/j.rser.2017.07.007.
- [9] Li K, Wang H, Wei Y, Yan D. Syngas production from methane and air via a redox process using Ce-Fe mixed oxides as oxygen carriers. *Appl Catal B Environ* 2010;97:361–72. doi:10.1016/j.apcatb.2010.04.018.
- [10] Zhao K, He F, Huang Z, Wei G, Zheng A, Li H, et al. Perovskite-type oxides LaFe<sub>1-x</sub>CoxO<sub>3</sub> for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. *Appl Energy* 2016;168:193–203. doi:10.1016/j.apenergy.2016.01.052.
- [11] Neal L, Shafieifarhood A, Li F. Effect of core and shell compositions on MeOx@LaySr1-yFeO<sub>3</sub> core-shell redox catalysts for chemical looping reforming of methane. *Appl Energy* 2015;157:391–8. doi:10.1016/j.apenergy.2015.06.028.
- [12] Dou B, Song Y, Wang C, Chen H, Yang M, Xu Y. Hydrogen production by enhanced-sorption chemical looping steam reforming of glycerol in moving-bed reactors. *Appl Energy* 2014;130:342–9. doi:10.1016/j.apenergy.2014.05.061.
- [13] Tang M, Xu L, Fan M. Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review 2015;151:143–56. doi:10.1016/j.apenergy.2015.04.017.
- [14] Gupta P, Velazquez-Vargas LG, Fan L-S. Syngas Redox (SGR) Process to Produce Hydrogen from Coal Derived Syngas. *Energy & Fuels* 2007;21:2900–8. doi:10.1021/ef060512k.
- [15] Takenaka S, Hanaizumi N, Son VTD, Otsuka K. Production of pure hydrogen from methane mediated by the redox of Ni- and Cr-added iron oxides. *J Catal* 2004;228:405–16. doi:10.1016/j.jcat.2004.09.015.
- [16] Chen S, Shi Q, Xue Z, Sun X, Xiang W. Experimental investigation of chemical-looping hydrogen generation using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or TiO<sub>2</sub>-supported iron oxides in a batch fluidized bed. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:8915–26. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.04.204.
- [17] Bohn CD, Cleeton JP, Müller CR, Chuang SY, Scott SA, Dennis JS. Stabilizing Iron Oxide Used in Cycles of Reduction and Oxidation for Hydrogen Production. *Energy & Fuels* 2010;24:4025–33. doi:10.1021/ef100199f.
- [18] Kindermann H, Kornberger M, Hierzer J, Besenhard JO, Hacker V. First investigations of structural changes of the contact mass in the RESC process for hydrogen production. *J Power Sources* 2005;145:697–701. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.074.
- [19] Müller CR, Bohn CD, Song Q, Scott SA, Dennis JS. The production of separate streams of pure hydrogen and carbon dioxide from coal via an iron-oxide redox cycle. *Chem Eng J* 2011;166:1052–60. doi:10.1016/j.cej.2010.11.067.
- [20] Plou J, Durán P, Herguido J, Peña JA. Hydrogen from bio-fuels by “steam-iron” process: Modelling and kinetics. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:19349–56. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.05.127.