

DOI:10.3969/j.issn.1674-1951.2021.10.004

Fe 基催化剂在生物质催化气化中制富氢气体的应用

Research progress of Fe based catalysts for hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification

周瑜枫,王学涛*,梁彦正,罗绍峰

ZHOU Yufeng, WANG Xuetao*, LIANG Yanzheng, LUO Shaofeng

(河南科技大学 能源与动力工程系,河南 洛阳 471003)

(Department of Energy and Power Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

摘 要: 生物质气化过程中产生的焦油,是阻碍生物质气化发展的一个主要原因。为减少合成气中的焦油、增加氢气产率,可以采用物理方法和化学方法去除生物质气化气中的焦油。介绍了生物质催化制氢常见的几类催化剂,分析了不同氧化状态的 Fe 基催化剂的催化能力、催化反应机理及性能。总结了气化炉中氧势、载体类型及其 Fe 催化剂相互作用对 Fe 基催化剂产生的影响。介绍了新型的化学链气化技术,并分析了生物质化学链气化中 Fe 基载氧体的性能、载体对 Fe 基载氧体的影响,以及添加了 La, Mn, Ni 等元素的新型复合 Fe 基载氧体的性能。最后,对 Fe 基催化剂的研究方向作出展望。

关键词: 生物质气化;焦油;Fe 基催化剂;化学链气化;碳中和;催化活性;水蒸气重整反应;制氢

中图分类号: TK 6

文献标志码: A

文章编号: 1674-1951(2021)10-0031-12

Abstract: Tar, a by-production from biomass gasification, is a main obstacle that hinders the development of biomass gasification. The main methods of tar removal from gasified biomass can be classified into physical and chemical methods. The catalysts of biomass pyrolysis for hydrogen production were summarized. The catalytic ability, reaction mechanism and performance evaluation of Fe-based catalysts with different oxidation states were analyzed. Then, the influence of oxygen potential, carrier type and interaction between carriers and Fe catalyst on Fe-based catalyst was summarized. The new chemical looping gasification technology was introduced. The performance of Fe-based oxygen carrier in biomass chemical looping gasification and the performance of the new composite Fe-based oxygen carriers added with La, Mn, Ni and other elements were analyzed. The research direction of Fe-based catalysts is made.

Keywords: biomass gasification; tar; Fe-based catalyst; biomass chemical looping gasification; carbon neutrality; catalytic activity; steam reforming; hydrogen production

0 引言

能源对经济的发展有着举足轻重的作用。随着我国经济的快速发展,能源问题成为制约我国经济发展的主要原因。生物质能作为一种资源丰富、供应稳定、具有良好可再生性的绿色能源,其开发与利用对缓解我国的能源、环境、生态问题以及实现碳中和目标具有重要意义^[1]。同时,我国生物质资源具有总量大、分布范围广、可获取性强等特点,

是我国大力发展生物质能的优势。生物质气化是一种高效利用生物质能的手段,可以将生物质原料转化为能量密度高、适于储存、便于运输的优质能源,这极大地提高了生物质能源的利用率,也增加了其适用范围^[2]。

焦油作为生物质气化过程中产生的副产品,是阻碍生物质气化发展的一个主要因素。在温度降低时,冷凝的焦油会堵塞下游输气管道和阀门等附属设施,给工厂的持续安全运行造成巨大障碍。此外,在气化气中焦油中的能量一般可占生物质总能量的 5%~15%,这部分能量难以与气化气一起被利用,不仅降低了资源利用效率,还导致资源的浪费。焦油的成分中存在一些毒性较强的多环芳烃(PAH)

收稿日期:2021-05-07;修回日期:2021-07-23

基金项目:国家自然科学基金项目(50806020);河南省科技创新人才计划(杰出青年)项目(114100510010);河南省自然科学基金项目(182300410256)

物质,不仅会造成环境污染,而且会对人体健康造成严重危害^[3-6]。有效去除焦油是生物质气化过程的必要步骤。焦油去除技术一般可以分为物理方法和化学方法两大类^[5-6]。(1)生物质气化焦油的物理转化是对已经生成的合成气中的焦油进行气相向冷凝相的转移、脱离,进而达到与合成气分离、减少合成气中焦油含量的目的。物理转化方法主要包括旋风分离法、湿式净化法和干式净化法等。(2)焦油化学转化是在高温和加入催化剂等工艺条件下,使合成气中的焦油再次发生物质转化,达到减少合成气中焦油含量的目的。化学转化包括高温热解转化和催化裂解。生物质催化气化不但可以有效降低热解转化所需要的活化能,大大降低反应温度,使焦油在 600~900 °C 下便可进行裂化、重整及缩合等反应^[7],降低了能耗;且在将焦油转化为气化气的同时还可以在一定程度上控制产出气体组成,减少有害物质的排放。因此,生物质催化气化法是目前降低合成气中焦油含量最经济、有效的方法。

常见的生物质催化剂有 Ni 基、碱金属、矿物类和 Fe 基催化剂等。学者们对焦油催化中 Fe 基催化剂的活性相持不同看法。本文通过对相关文献进行综述,总结出 Fe 基催化剂中各相(金属 Fe, FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃)对水气变换(WGS)反应及水蒸气重整反应等的催化作用,分析了载体的制备方法、载体类型及其与 Fe 基催化剂的相互作用对 Fe 基催化剂产生的影响以及 Fe 催化剂对焦油的催化机理。同时,总结了 Fe 基载氧体在新型气化技术生物质化学链气化中的性能。

1 常见的催化剂

生物质催化气化及相关催化剂得到广泛研究。Ni 基催化剂由于具有较高的焦油和甲烷重整活性,是一种目前被研究较多的生物质气化催化剂。Tursun 等^[8]使用 NiO/橄榄石催化剂对在解耦三层床气化炉中的松木屑进行气化,其气体产率可以达到 1.59 m³/kg(daf), H₂ 体积分数为 56.1%,焦油产率低至 0.60 g/m³。此外,还发现将 NiO 还原得到的金属 Ni 增强了焦油和 CH₄ 的重整反应。然而, Ni 基催化剂很容易因积炭和烧结等原因失活,这影响了催化剂的使用效果及使用寿命。此外, Ni 基催化剂还会对环境造成一定影响^[9-10]。

碱金属催化剂可以促进生物质热化学转化过程中的焦油裂解^[11-12],提高合成气的产量。碱金属催化剂包括碱金属、碱土金属氧化物和碱金属碳酸盐(如 K₂CO₃, Na₂CO₃ 等)。碱金属催化剂一般通过

干混或湿混与生物质进行混合使用,因此回收困难且回收成本较高。同时,碱金属化合物的熔点一般较低,在气化温度下会发生熔融现象,熔融的碱金属盐会与焦炭结合,造成产气中固体粉尘的含量过高,影响产气的品质。此外,催化剂还会因高温团聚、积碳而失活^[3,13-14]。

矿物类催化剂的典型代表为白云石。白云石催化剂的主要活性物质为碱土金属氧化物(CaO 和/或 MgO)。白云石对 WGS 反应和焦油重整反应有影响^[15],一般白云石的活性随 Ca/Mg 比值的增加而增加^[16]。白云石催化剂的优点是价格便宜、具有良好的焦油重整活性且可以通过煅烧进一步增加其活性;缺点是白云石经煅烧后变得易碎、易腐蚀,使其适用范围受到限制。

Fe 基催化剂的催化活性尽管不如 Ni 基催化剂,但其对焦油的裂解能力能与煅烧白云石媲美^[17]。此外, Fe 基催化剂具有价格便宜、来源广泛、无毒性等优点,使其获得更加广泛的应用。Fe 基催化剂在不同条件下的氧化状态具有多样性,不同氧化状态下的 Fe 对生物质气化具有潜在的催化活性。

2 Fe 基催化剂

2.1 不同价态 Fe 的催化活性

2.1.1 金属 Fe 对甲烷水蒸气重整的作用

Nordgreen 等^[18]通过热力学计算表明存在一个操作窗口,既可以避免 Fe 的氧化,又可以防止碳沉积,而这些条件主要通过精准控制温度和氧气输入量来实现,如图 1 所示(其中 p_{CO_2} , p_{CO} 分别为 CO₂ 和 CO 分压)。在常压流化床气化炉中催化分解焦油时,发现 Fe 是焦油分解的有效催化剂,其对甲苯的降低最明显。使用 Fe 催化剂催化生物质时,产品气中的 CO, CO₂ 和 H₂ 的含量都增加了,而轻烃(如 CH₄)的产量会减少。

研究表明:金属 Fe 是碳氢化合物中断裂 C—C 键和 C—H 键的活性相(即催化活性中心)^[19-20]。Sergio 等^[21]发现在密相流化床反应器中使用质量分数 10% 的铁/橄榄石(Fe/olivine)代替 olivine 用作床料时,焦油产量明显降低,且其中萘和甲苯分别减少了 48% 和 59%,甲烷也降低了 24%;此外,气体产量平均增加 40%, H₂ 产量增加 88% (见表 1)。Virginie 等^[22]发现用 Fe/olivine 代替 olivine 作为催化剂可显著减少焦油生成量,如气化温度在 850 °C 时可减少 65% 的焦油;在预还原的情况下,在以进口气体(体积分数为 35% H₂, 17% CO₂, 35% CO, 10% CH₄)为催化剂的甲苯水蒸气重整反应中, Fe 的出现使甲苯的催化效率和制氢率提高了 2~3 倍^[23]。

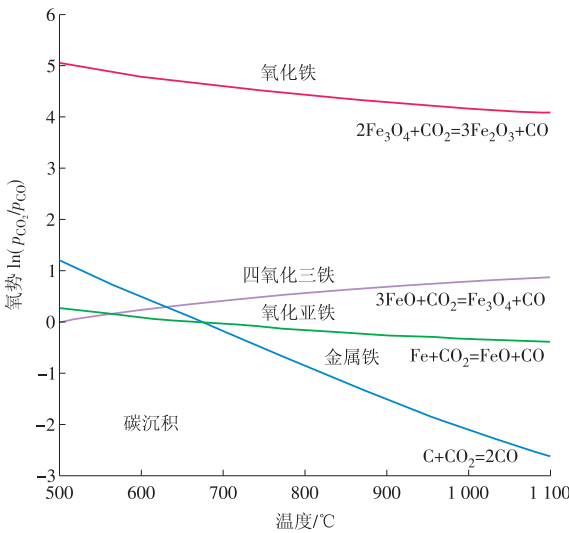
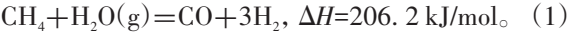
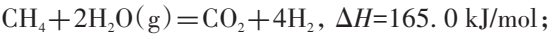


图 1 氧势与温度的关系

Fig. 1 Oxygen potential versus temperature

总结表 1 可以发现,无论是否进行预还原处理,使用 Fe 基催化剂后气体中的焦油含量都有降低。Virginie^[22]认为焦油还原可以在没有 Fe 的情况下发生,但如果存在 Fe,反应会得到进一步的改善。此外,通过表 1 中的对比可以看出,Fe/olivine 催化剂并不能使甲烷的含量减少,只有通过预还原的 Fe/olivine 可以使甲烷含量明显降低、氢气产量增加,说明金属 Fe 可能是甲烷水蒸气重整中的活性相。

甲烷水蒸气重整反应如下:

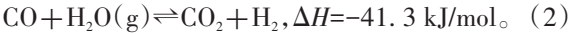


2. 1. 2 Fe₃O₄对 WGS 反应的作用

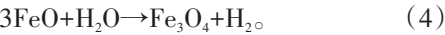
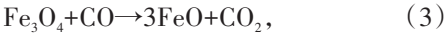
通过 WGS 反应来减少 CO 并获取高浓度氢气的工艺已成熟,并应用于氨、甲醇、氢气、碳氢化合物(费托合成法)等的化工生产。以 Fe₂O₃/Cr₂O₃为典型代表的高温变换催化剂(HTS 催化剂,350~450 ℃)已在工业上应用了 60 多年。纯 Fe₂O₃用作 HTS 催化剂时,Fe₂O₃微晶会烧结,导致其表面积损失而迅速失活^[24],因此需要加入促进剂和稳定剂。传统的

Fe₂O₃/Cr₂O₃ 催化剂为质量分数 80%~90% 的 Fe₂O₃ 和 8%~10% 的 Cr₂O₃,其余为促进剂和稳定剂,如 CuO, MgO, ZnO, CoO 等^[25~28]。其中,Cr₂O₃不仅作为织构促进剂阻止氧化铁晶粒烧结,而且可以充当结构促进剂进一步提高 Fe₂O₃的固有催化活性^[28]。

WGS 反应如下:



在生物质气化中,Matsuoka 等^[29]发现除重整外,氧化铁还发生氧化还原反应(式(3)—(4))。该反应是在高温下生成氢气的主要途径,这表明了 Fe 基催化剂具有催化 WGS 反应的能力。



Uddin 等^[30]以氧化铁为催化剂对生物质蒸汽气化进行了研究,发现该 Fe 基催化剂除了能催化生物质焦油气化,还具有催化 WGS 反应的能力(在气化反应过程中转化为 Fe₃O₄),且 WGS 反应的活性中心不同于焦油分解反应的活性中心。Virginie 等^[22]研究橄榄石催化剂的催化效果发现,H₂和 CO₂的生成量增加,而 CO 的生成量减少,这是铁从橄榄石中析出形成铁的氧化物后作用在 WGS 反应中的结果。Laan 等^[31]对铁催化剂在 WGS 反应中的动力学进行了试验研究,结果表明 Fe₃O₄似乎是 WGS 反应最活跃的位点。Yu 等^[32]通过对比试验发现,炭负载纳米铁催化剂对 WGS 反应、煤焦水蒸气气化反应均有催化反应和降低反应温度的作用,其中,在 WGS 反应中铁催化剂反催化反应相是磁铁矿(Fe₃O₄)。同时,在化工生产工业反应器的启动过程中,Fe₂O₃会在 300~450 ℃的合成气(CO/H₂)中被还原为 Fe₃O₄,同时也要注意避免进一步将 Fe₃O₄还原成 FeO 或 Fe。以上试验结果及工业过程都显示 Fe₃O₄是 WGS 反应的活性中心。

Temkin 等人^[28,33~34]通过对氧化铁催化剂表面 WGS 反应的研究,提出了 Eley-Rideal 机理,即通过

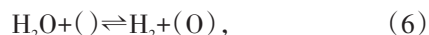
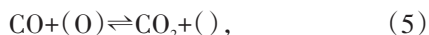
表 1 不同催化剂下生物质气化后的干气组成、焦油产量和水转化率

Tab. 1 Dry gas composition, tar content and water conversion rate of olivine and its supported iron catalysts after biomass gasification

催化剂	预还原	体积分数/%				焦油产量/(g·m ⁻³)	焦油转化率/%	水转化率/%	文献
		H ₂	CO ₂	CO	CH ₄				
olivine	是	39.0	26.0	24.0	10.0	3.67		16	[20]
Fe/olivine		53.0	28.0	13.0	6.0	1.18		20	
olivine	否	28.5	24.8	31.8	10.3	5.10			[21]
Fe/olivine		29.6	29.6	26.2	10.2	3.70			
进口气体	是	35.0	17.0	35.0	10.0				
olivine	是	39.2	19.1	30.2	11.4		39		[22]
10Fe/olivine1000 ^①		49.5	18.2	27.3	4.9		91		

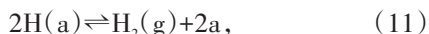
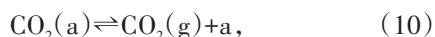
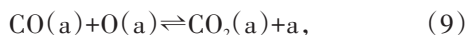
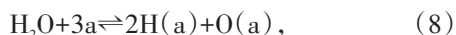
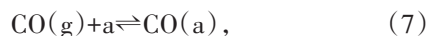
注:①10Fe/olivine1000为载铁质量分数 10%,煅烧温度 1 000 ℃的催化剂。

氧化铁表面的交替还原和氧化,



式中: (O) 是氧化物表面上的氧原子; $()$ 是由于氧原子的移除而在表面上的可氧化的氧离子空位。氧化铁表面作为氧气转移媒介, 通过氧化还原循环再生, 因此这种机制也被称为“氧化还原机制”。

另一种多步 Langmuir-Hinshelwood 机理见式 (7)~(11), 由 Kaneko 等^[35-39] 通过一系列同位素检测提出。Mezaki 等^[38] 还根据总吉布斯自由能变化与所有步骤的速度比之间的关系来确定决定速率步骤的变化: 在反应开始时, 系统中 CO 含量丰富, 反应 (7) 的速率远高于反应 (11), 此时吸附的 H 原子生成气态 H_2 (式 (11)), 这是决定反应速率的步骤; 随着反应平衡条件的建立, $\text{CO}(\text{a})$ (式 (7)) 与吸附的 H 原子生成的气态 H_2 (式 (11)) 共同控制着整个反应速率,



式中, “a” 指吸附位, 它可以位于载体或金属氧化物上。Tinkle 等^[34] 利用该机理推导了 WGS 反应动力学速率的表达式, 并将同位素交换的速率常数和吸附等温线数据计算的平衡常数用于动力学速率表达式, 以预测 WGS 的反应速率。结果表明, 尽管机械模型预测的速率对单个水气转换反应物种压力的依赖性弱于观察到的试验结果, 但趋势在定性上是一致的。

此外, Courson 等^[40] 探讨了不同 Fe 相的 WGS 反应机理, 在 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 存在时, 其结构的氧空位有利于水的还原, $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 通过释放氧气使 CO 氧化为 CO_2 , 完成一个循环 (如图 2 所示, 其中 FeO^{4-} 为四面体, FeO^{6-} 为八面体, V_{O} 为氧空位)。

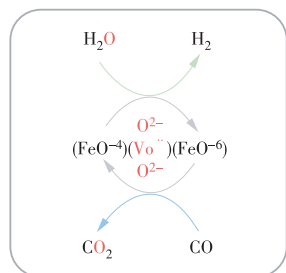


图 2 WGS 过程中 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 相的演变

Fig. 2 Evolution of the $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ phase during WGS

2.1.3 金属铁/氧化铁对焦油的催化作用

Nordgreen 等^[41] 发现在焦油裂解中金属态 Fe 催化剂的能力一般情况下优于相应的氧化物 (FeO)。当气化温度变化时, 气化炉中的氧势也发生变化, 导致气体中的氧化还原条件进一步改变, 如图 3 所示。

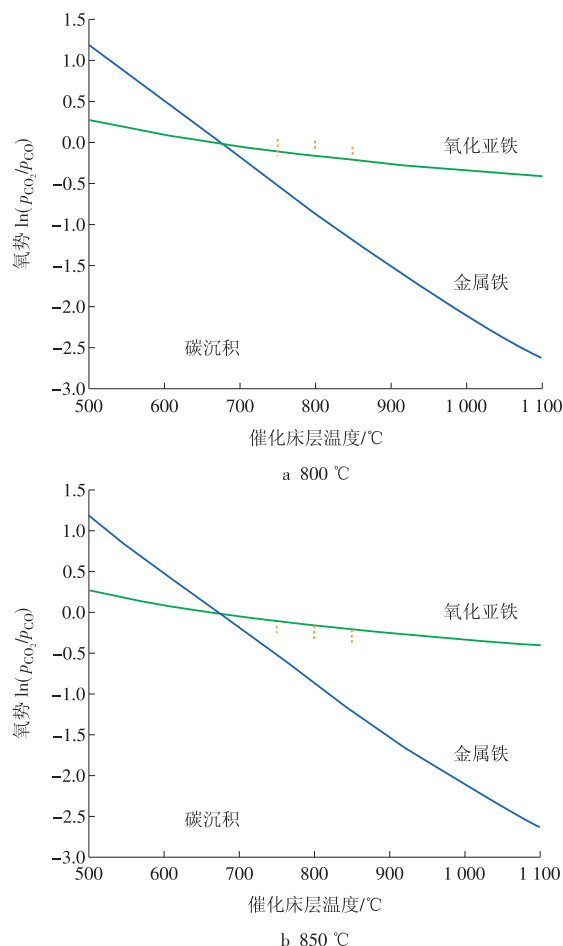


图 3 不同气化温度下产品气中的氧势随催化床温度的变化

Fig. 3 Oxygen potentials in product gas varying with the catalytic bed temperature under two gasification temperatures

当气化温度从 850 °C 变为 800 °C 时, Fe 催化剂会从金属态 (Fe) 转变为氧化态 (FeO), 这使得催化剂的焦油还原能力降低约 20%。此外, 通过 Nordgreen 等^[17] 的进一步试验研究表明, 没有一种铁氧化物 (FeO , Fe_2O_3 和 Fe_3O_4) 具有催化活性, 它们只在反应最初使焦油发生了明显的氧化, 从而提高了永久性气体的产量, 并降低了产物气体中的焦油含量。

Guan 等^[42] 对比在煅烧扇贝壳 (CS) 上负载氧化态与金属态的 Fe 基催化的催化活性, 结果表明 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CS}$ 在一定反应时间后才开始对挥发物的水蒸气重整反应表现出催化活性。当反应温度升高到 200~400 °C 时, 生物质通过热解产生 H_2 和 CO, 并由

载气移动到 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CS}$ 表面。CS 上的部分 $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{CS}$ 被还原成金属状态,使到达催化剂层的焦油通过还原态的金属催化转化成气体,如图 4 所示 ($\text{Me}=\text{Fe}$ 或 Ni)。在反应完成之前,Fe 金属可以持续保持其催化活性。

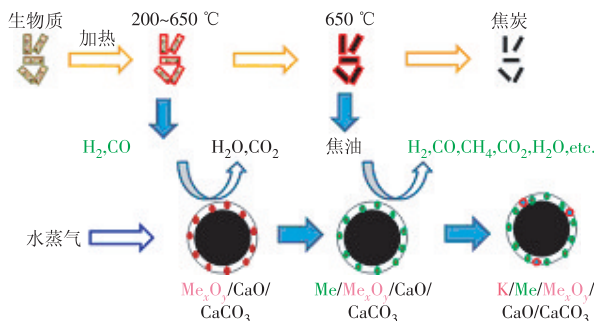


图 4 $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{CS}$ 用于生物质焦油水蒸气重整的催化过程示意^[43]

Fig. 4 Schematic catalytic process of $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{CS}$ for the steam reforming of the tar derived from biomass^[43]

综上所述,铁氧化物并不具有催化活性,它们仅通过氧化焦油来实现提高产出气体的产量,并降低了产物气体中的焦油含量。金属铁通过断裂 C—C 和 C—H 来实现其催化活性,同时金属铁还具有对甲烷水蒸气重整反应的附加活性。而 Fe_3O_4 通过对 WGS 反应的催化作用,进一步提高了氢的产量。

2.2 Fe 催化剂与载体的协同作用

Fe 基催化剂的催化性能与其自身的氧化状态有关,而气化炉中的气体成分对催化剂上存在的铁的氧化状态有重要影响^[22,41-42]。此外,载体的制备方法、类型以及其与 Fe 基催化剂的相互作用会对 Fe 基催化剂的性能造成一定影响。

Courson 等^[40]用双功能 Fe/CaO 材料为催化剂,研究了甲苯水蒸气重整,结果表明浸渍法合成的催化剂 FeAc/CaO (I) 和溶胶-凝胶法合成的催化剂 FeAc/CaO (S) 形成的主要相 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, 通过水蒸气脱烷基制氢;而机械混合 FeAc/CaO (M) 和 FeN/CaO (M) 催化剂中的 Fe_2O_3 通过水蒸气重整和水气转换反应生成 H_2 (Ac 与 N 代表 Fe 源分别为无水乙酸铁与硝酸铁, I, S, M 表示制备方法)。Meng 等^[43]通过热熔法制备 Fe 基催化剂,发现在较高的热熔温度下,Fe 与橄榄石载体之间发生了强烈的相互作用,部分 Fe 被熔合到橄榄石结构中重新形成了一个新的 $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 相,从而提高了 H_2 产率和抗积碳能力。此外,通过研究不同前体的 Fe/olivine 对甲苯水蒸气重整的影响,Fe/olivine 的 H_2 产率最高,对于 Fe/Ni-olivine 而言,Fe-Ni 合金可以产生双金属化合物的协同效应,使得其抗积碳性能最强,而 $\text{Fe}_2\text{O}_3/$

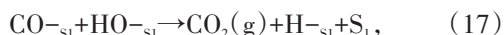
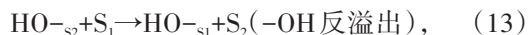
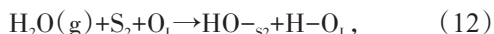
olivine 的甲苯转化率优于上述 2 种催化剂。

Felice 等^[44]以甲苯为焦油模型组分,以 MgO , CaO 与煅烧白云石 Ca/MgO 为载体,研究了 Fe 与载体之间的相互作用及其催化活性相和竞争相互作用。结果表明,在无 Fe 负载的情况下,白云石的活性优于 CaO 和 MgO 的活性,因为 Ca 或 Mg 原子排列中存在一定程度的畸变,从而产生更多的活性位。当 Fe 被加入到载体中时,这些催化剂与金属载体的协同作用提高了催化活性。对于氧化性 MgO (OxiMgO) 载体而言,Fe 通过形成 $\text{FeO}-\text{MgO}$ 固溶体的形式来催化水蒸气重整反应;对于氧化性 CaO (OxiCaO) 载体而言,Fe 则与之形成 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 相;而对于氧化性白云石 (OxiDolo) 载体,Fe 的加入中和了来自 Ca 或 Mg 排列的有益畸变,并用 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的活性取代了它,而部分 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ (20% 左右) 发生 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{CaO} + \text{MgO} - \text{FeO}$ 的递进转变, $\text{FeO}-\text{MgO}$ 相对于 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 相的反应性稍高,使催化活性略微增加。Huang 等^[45]发现以 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 为主要反应中心的 Fe/CaO 催化剂对多环芳烃焦油具有一定的催化作用,但对生物质气化没有促进作用。当使用 15% Fe/CaO 作为催化剂时,由于 Fe 与载体的协同效应,使 H_2 产率提高了 70.4%。Polychronopoulou 等^[46]发现载体的化学成分对苯酚水蒸气重整制氢速率、 CO/CO_2 产率和负载 Fe 催化剂上的碳沉积量有很大影响。在 600~700 °C 范围内,在苯酚蒸汽重整条件下,在 $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上与 $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上分别负载质量分数为 5% 的 Fe,前者在苯酚转化率、氢选择性和 H_2 产率方面表现出更好的催化性能。Fe/ $\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体中更高的 Fe^{3+} 百分比、更高的载体碱度、更多活性氧物种可使其具有较高的 H_2 产率。在相同温度下,Fe/10MgO- Al_2O_3 上的积碳比 Fe/10CeO₂- Al_2O_3 更多,在 700 °C 时高出 24%,在 600 °C 时高出 55%。此外,随着氧化铈负载量的增加,CeO₂- Al_2O_3 载体中活性氧物种的数量显著增加,这有力地促进了碳质沉积物通过蒸汽向 CO , CO_2 和 H_2 气化以及水气转换反应,从而解释其更高的 H_2 产率。

3 Fe 基催化剂对焦油的反应机理研究

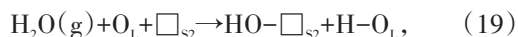
在许多情况下,苯酚是焦油的主要成分。Polychronopoulou 等^[47]探讨了负载和非负载 Fe 催化剂上苯酚水蒸气重整反应机理研究。金属氧化物载体负载活性金属上的活性 -O 和 -OH 物种通常被认为是烃类和含氧化合物 (苯酚等) 中真正的活性反应中间体,见式 (12)~(18)^[48]。Polychronopoulou 等^[47]通过瞬态同位素实验,证明了载体中不稳定的 -OH 和 -O 物种在 Fe 金属表面的反溢出效应,其

中水在金属氧化物表面上被解离吸附的过程见式(12)~(14)。



式中: S_2 为载体金属阳离子; O_L 为载体的表面晶格氧; S_1 是一个 Fe 原子。为了在稳态反应条件下式(12)~(14)之间的质量平衡, $-\text{OH}$ 和 $-\text{H}$ 物种都必须溢出到 Fe 表面。如果只有 $-\text{OH}$ 或 $-\text{H}$ 物种反溢出, 会导致载体表面通过质子化或羟基化饱和, 使反应终止于式(12)。

水还可以吸附在氧载体的氧空位上形成不稳定的 $-\text{OH}$ 物种, 见式(19)^[48],



式中, $\square_{\text{S}_2}$ 是载体上的一个氧空位。由于 $\text{HO}-\square_{\text{S}_2}$ 物种比 $\text{H}-\text{O}_\text{L}$ 更容易扩散到金属表面, 因此具有大量氧空位的负载型金属催化剂将成为苯酚水蒸气重整反应的首选。

在非负载 Fe 催化剂上(如图 5a 所示): 苯酚在金属氧化物表面的吸附是 π -电子体系、芳香族 $-\text{OH}$ 基团与 2 个相邻表面 $-\text{H}$ 相互作用的结果。 $-\text{H}$ 在水蒸气重整反应中通过 H_2O 解离化学吸附步骤填充在金属氧化物表面上。通过这种吸附方式打开苯环, 接下来通过几个连续反应形成 H_2 , CO , CO_2 和其他吸附的 C_xH_y 物种。

而在负载 Fe 催化剂上(如图 5b 所示): 目前的铁催化体系在水蒸气重整下铁的主要相态是 Fe_2O_3 和 FeO 。苯酚被解离吸附在氧化铁表面上形成表面苯氧物种, 由于这种结合比水和氧化铁之间的结合强得多的, 所以不会被水取代。来自于苯氧基吸附物种的衍生烃片段被反溢出过程中产生的 $-\text{O}$ 和/或 $-\text{OH}$ 氧化, 驻留在铁氧化物表面上的 $-\text{OH}$ 基团被氧化以形成 H_2 , CO 和 CO_2 (双功能催化)。

Uddin 等^[30]分析了 Fe 基催化剂催化生物质焦油分解的机理(如图 6 所示)。在反应第 1 阶段, 在离子氧化物催化剂上, 与主体氧化铁 Fe_3O_4 相连的表面铁 ($-\text{Fe}$) 与生物质焦油反应生成 CH_4 , C_2H_4 , H_2O , CO 和 H_2 。然后, 在不同于焦油分解的氧化铁活性部位, $-\text{Fe}$ 发生了 WGS 反应: $-\text{Fe}$ 通过与水反应生成了 $-\text{Fe}-\text{OH}$ 基团, $-\text{Fe}-\text{OH}$ 基团通过与生成的 CO 反应为 CO_2 和 H_2 , 而 $-\text{Fe}-\text{OH}$ 基团又被还原为 $-\text{Fe}$, 形成循环。

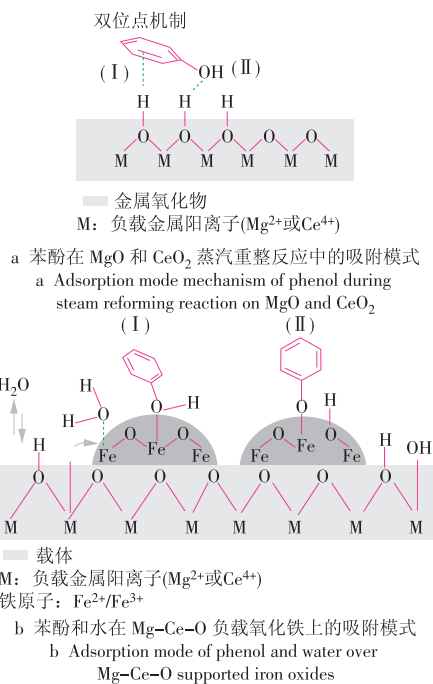


图 5 苯酚在不同催化剂蒸汽重整反应中的吸附模式机理

Fig. 5 Adsorption mode mechanisms of phenol during steam reforming reaction with different catalysts

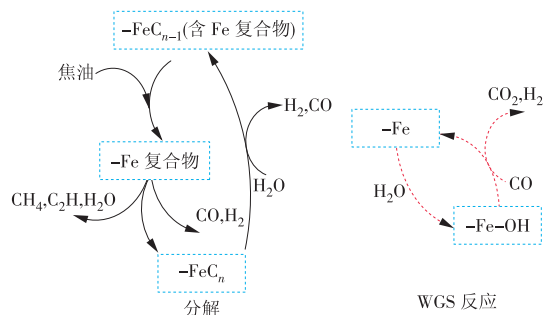


图 6 氧化铁催化剂催化分解焦油机

Fig. 6 Mechanism of a catalytic decomposition of tar over iron oxide catalyst

4 Fe 催化剂化学链气化制氢

化学链气化 (CLG) 是一种新型的气化技术, 它源于化学链燃烧 (CLC) 的概念^[48-50]。在生物质 CLG 的过程中, 燃料在燃料反应器 (FR) 中被金属氧化物的晶格氧 (即氧基载体, OC) 部分氧化为合成气; 然后, 在空气反应器 (AR) 中通过空气将还原的金属氧化物再氧化为初始状态, 完成循环, 如图 7 所示^[51]。氧载体被生物质还原是一个很强的吸热过程, 而还原后的氧载体与空气中氧气的氧化反应一个强放热反应, 因此氧基载体起到了热载体的作用, 为生物质气化提供热量^[52]。由于以 OC 中的晶格氧取代分子氧作为氧源, 不再需要蒸汽发生装置或昂贵的空气分离设备, 这使得 CLG 具有显著的经济优势^[51]。此外, 通过使用 CLG 工艺还可以获得高 H_2/CO 比的合成气^[52], 达到富集氢气的目的。因此,

CLG 工艺是一种有良好应用前景的高效生物质利用技术。

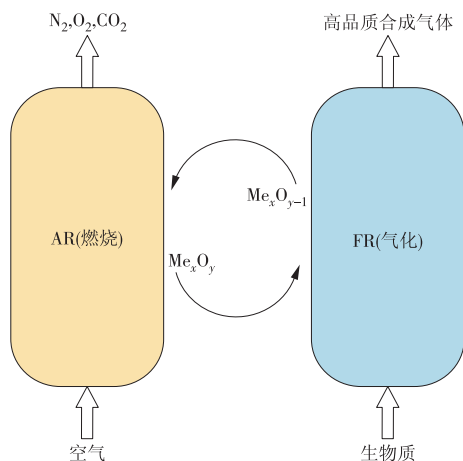


图 7 生物质 CLG 工艺示意

Fig. 7 Schematic CLG process of biomass

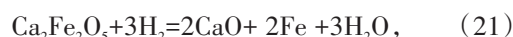
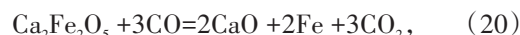
通过化学链制氢的主要挑战之一是开发出一种能够在多次氧化还原循环中不会失活的稳定氧载体。铁基氧载体因价格便宜、环境友好、熔点高等优点已用于许多研究。Kang 等^[53]为三反应器化学循环 (TRCL) 制氢工艺筛选氧载体: 以熔融温度为第 1 选择标准, 从 17 种候选材料中筛选出 10 种金属和金属氧化物; 根据甲烷还原和水解反应的吉布斯自由能变化, 进一步筛选出铁、钨和铈氧化物, 而就价格和丰富度而言, 铁将是最具竞争力的候选材料; 通过对甲烷-金属氧化物反应系统中 CO_2 和 H_2O 选择性以及蒸汽-金属氧化物反应系统中 H_2 摩尔分数的分析, 预计 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO}$ 系统在燃料反应器中的 CO_2 和 H_2O 选择性优于 WO_3/WO_2 和 $\text{CeO}_2/\text{CeO}_{1.72}$ 系统。

Samprón 等^[54]以松木为燃料, 合成铁基氧载体 Fe_{20}Al (20 指载铁量质量分数为 20%), 在热功率 1.5 kW 的装置中连续运行 38 h, 获得了在温度为 820~940 °C、蒸汽/生物质质量比 (S/B) 为 0.05~0.65、氧/生物质质量比 (λ) 为 0.2~0.6 时的气化结果, 其中氧燃比是生物质化学链气化 (BCLG) 反应最关键的参数。对发现的典型气体成分进行热平衡假设, 要在 BCLG 工艺中达到自热操作, λ 值须达到 0.3 左右。此时可以得到约由 37% H_2 , 21% CO , 34% CO_2 , 7% CH_4 (体积分数) 组成的合成气, 合成气产量为 0.80 m^3/kg 干生物质。而气化温度的升高不会导致燃料转化率的显著变化 (稳定在 88% 以上), 但会使碳转化效率增加, 在 940 °C 时碳转化效率接近 100%。随着温度的升高 (从 820 °C 升至 940 °C), 焦油中萘的显著减少, 仅为 820 °C 时的 47%。Huang 等^[55]在固定床反应器中以铁基载氧剂对稻壳

进行了 CLG 反应, 结果表明当温度过高时, 氧载体会发生烧结和团聚, 削弱氧载体的活性。此外, 甲烷重整反应和氢气的还原反应为吸热反应, 随着温度的上升 (特别是当温度 > 850 °C 时), H_2 和 CH_4 等高热值气体减少, 说明高温 (> 850 °C) 不利于低位热值高的气体的形成。

以单一的铁氧化物作为氧载体, CLG 的热稳定性较差, 且由于热力学限制, 在 CLC 系统中, 其通常只能进行从 Fe_2O_3 到 Fe_3O_4 的转换^[56], 载氧率低, 但可以通过添加惰性载体、制备复合氧载体、掺杂碱金属等方法进行改善^[57]。

载体材料可以通过相互作用改变氧化还原化学反应的方式。氧化铝和铁氧化物之间的相互作用形成了 FeAl_2O_4 , 从动力学上阻碍了制氢反应^[58-61]。Wen 等^[59]发现通过添加 MgO , 游离氧化铝与 Mg^{2+} 优先反应生成 MgAl_2O_4 , 有助于抑制 FeAl_2O_4 的形成。通过 20 次循环的试验, 表明在没有空气氧化的情况下, FeAl_2O_4 逐渐形成, 导致含 Na, Al, Fe 型氧载体 (NAFO) 的制氢性能随着循环而衰减。而无论是否在空气中完全氧化, 含 Na, Mg, Al, Fe 型氧载体 (NMAFO) 均能展现出良好的循环性能稳定性。Hu 等^[60]以 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 为氧载体, 对稻草 CLG 制备富氢合成气进行研究, 发现当 Fe:Ca 质量比为 1:1 时, 形成的氧载体 ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$) 在 800 °C 时 H_2 产量最高 (为 23.07 mmol/g 生物质), 这得益于 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的一步还原和氧化特性^[61], 见式 (20)~(22)。与 FeO 和 Fe_3O_4 相比, Fe 作为还原 OC 的水蒸气氧化将大大促进 H_2 的生成, 这可能是水蒸气 CLG 过程中 H_2 产率比其他工艺大大提高的原因。



Chen 等^[62]研究了不同 Al_2O_3 含量的合成物 Mn-Fe-OCs 在秸秆 CLG 过程中的潜在特性变化。在 CLG 工艺中 4 种 Mn-Fe 复合氧化物均表现出良好的反应活性。其中 Al_2O_3 质量分数为 60% 的 Mn-Fe 复合氧化物被认为是最有潜力的氧载体, 具有更好的晶格氧传输能力。随着温度升高到 850 °C, Al_2O_3 降低了氧的低温转移能力, 但提高了氧载体的稳定性。气化效率和碳转化效率在温度为 850 °C、蒸汽流量为 0.043 2 g/min、OC/C 摩尔比为 0.2 的条件下最佳, 分别达到 92.93% 和 94.52%。10 次循环试验表明, Al_2O_3 提高了 Mn-Fe 复合氧化物的稳定性, 10 次循环后气化效率降低了 1.96%。循环使用有助于形成 Al_2O_3 载体的多孔结构, 这可以提高烧结阻力和晶格氧的传输能力。

研究人员一直致力于开发性能更好的复合型结构 Fe 基载氧体,常用的手段为添加过渡金属元素,如 Mn, Cu, Ni 等。陈智豪等^[63]对 MnFe_2O_4 和 MnFeO_3 这 2 种 Mn 基复合氧载体与稻草的 CLG 反应特性进行了研究,结果表明 Mn 基复合氧载体有利于 CH_4 的重整与不饱和烯烃气体的裂解,可提高合成气中 CO 和 H_2 的产率。此外,通过水蒸气的耦合作用,合成气中 CO, H_2 和 CO_2 的产率(尤其是 H_2)大幅提升。在水蒸气作用下,相比 MnFe_2O_4 , MnFeO_3 的气化效果更好,气化效率为 94.49%。在 10 次循环反应后, MnFe_2O_4 由于积灰作用,因烧结而产生带细孔的块状结构,使其气化效率下降了 5.69%,碳转化率下降了 8.22%。尽管循环试验后也出现颗粒长大现象,但 MnFeO_3 仍具有较好的孔隙度,更疏松分散的结构,使其与挥发分等产物保留良好的接触,有利于保持反应活性。杨伟进等^[64]通过冷冻干燥法制备了添加 Cu, Co, Mn, Ni 的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧体,发现加入 Cu, Co, Ni 金属元素后,载氧体与 H_2 的反应性均提高:经 Cu 修饰的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 与 H_2 的反应性最高,且具有很好的反应稳定性,但添加 Mn 后,载氧体的反应性和载氧能力降低,由于制备方法的不同,本次添加 Mn 元素的催化剂的主要相中并不含 MnFe_2O_4 和 MnFeO_3 。Shen 等^[65]对作为 BCLG 载氧体的 Fe-Cu 复合氧化物进行了研究,结果表明 Fe_2O_3 与 CuO 在复合 OC 中有较强的相互作用,可形成 CuFe_2O_4 相,而 CuFe_2O_4 相可以通过输送的氧气被迅速还原为 Fe_3O_4 和 Cu,克服了 Fe_2O_3 与 CuO 单一金属 OC 气化速率慢、碳转化率低、合成气产率低等问题。同时,较高的气化温度促进了生物质的气化,从而显著提高了碳转化效率和合成气产率。适当的水蒸气摩尔分数有利于碳转化效率的提高,而过量的水蒸气摩尔分数(60%)会导致较高的 CO_2 相对浓度和热损失,从而限制气化反应。陈钦冬^[66]发现掺混少量的 NiO 可以进一步提高铁基氧载体的反应速率,并促进铁氧化物的进一步还原。在水蒸气气氛下,进一步对溶胶凝胶法制备的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 NiO- $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的研究表明,通过改性,可以有效改善铁基氧载体的载氧能力。铁基氧载体在反应过程中生成的 Fe_3O_4 与 FeO,对 CO 与 H_2O 之间发生的 WGS 反应具有促进作用,有利于富氢合成气的产生。另外,通过对与纤维素进行循环反应后氧载体的 X 射线衍射(XRD)分析发现,Fe 与 Ni 之间的强相互作用使氧载体在反应中形成更多的 Fe-Ni 系晶体,减少了 Fe-Al 系晶体的形成,有利于制氢反应。Zheng 等^[67]研究了以 NiFe_2O_4 为氧载体的生物质化学链气化过程。研究发现对桉树的烘烤预处理可以提高

其焦炭的活性,减少化学链气化过程中焦油的生成。桉树化学链气化的最佳烘烤温度为 280 $^{\circ}\text{C}$,停留时间为 40 min。试验结果表明,以 NiFe_2O_4 为氧载体的生物质气化能有效地生产出焦油含量低的洁净合成气。在 NiFe_2O_4 与烘烤桉树化学链气化的最佳原料配比 1.25 的条件下进行化学链气化,总气体产率最高为 1.05 m^3/kg ,焦油含量最低为 3.5 g/m^3 。综上发现,以过渡金属元素作为助剂的复合型结构的 Fe 基载氧体往往是通过助剂与复合型结构的 Fe 基载氧体的相互作用形成相应的尖晶石或钙铁矿类物质来提高氧载体的性能。

除了过渡金属元素外,La 成为了新型复合型结构添加元素。Keller 等^[68]使用 ZrO_2 上负载的含 La/Sr/Fe 及其混合氧化物进行化学循环焦油重整,发现只有 La 和 Fe 同时出现的组合才能产生显著的苯转化催化活性,可通过添加 Sr 进一步提高其催化活性。高催化活性可能源于掺杂 La 后 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相的形成或 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 与非晶态 Fe 氧化物的相互作用。Sun 等^[69]采用固定床反应器,研究 BCLG 过程中,对比了氧载体 Fe_2O_3 与 LaFeO_3 的性质和热稳定性,以密度泛函理论(DFT)从动力学角度分析了 LaFeO_3 表面与 C, CO, H_2 , H_2O 等不同反应物的反应机理。DFT 计算结果表明 CO 脱附是 CO 分子形成的限速步骤,激活势垒为 0.648 eV。对于 CO 氧化,COO*络合物的形成是 LaFeO_3 (010)表面势垒为 0.368 eV 的限速步骤。当 Fe_2O_3 作为氧载体时,CO 的生成具有较高的势垒(1.314 eV)和较低的 CO 氧化势垒(0.434 eV)。综上,在 LaFeO_3 表面比 Fe_2O_3 表面上更容易形成 CO。因此, LaFeO_3 作氧载体时 CO 含量比 Fe_2O_3 时高。在 LaFeO_3 上生成 H_2 的可能途径中:(1)当 2 个 H 原子在 Fe 位和 O 位共吸附时,吸附能为 -4.409 eV;(2)当 2 个氢原子吸附在 2 个氧位时,吸附能为 -6.382 eV;(3)当 2 个 H 原子吸附在 2 个 O 位表面时,其中一个可能从 O 位迁移到 Fe 位形成第 1 种情况。第 1 种表面 Fe 位上的 H_2 生成途径对 H_2 的生成更为有利,计算得到其活化能为 0.428 eV 远小于另 2 种(2.930 eV 与 2.297 eV)。 H_2O 和 H_2 的形成是化学循环过程中的竞争反应。然而, H_2O 离解(0.141 eV 或 0.081 eV)与 H_2 生成(0.428 eV)相比,活化能垒较低,表明 H_2 的形成更具竞争性。

在化学链气化反应动力学方面的研究。Yan 等^[70]采用热重分析法研究了玉米秸秆与 Fe 基氧载体的化学链气化反应动力学。结果表明,Fe 基 OC 增加了 CLG 反应的程度,提高 OC 质量比可以提高气固反应段和固-固反应段的效率。玉米秸秆与铁基氧载体的主要反应分为 3 个阶段:热解阶段(200

~500℃)、气固反应阶段(500~700℃)、固-固反应阶段(700~1100℃)。在玉米秸秆的非等温化学链气化中的动力学表现:热解阶段的机理为随机成核反应,气固反应阶段的机理为化学反应控制,固-固反应机理为三维扩散。根据反应机理,可以通过改变OC的结构提高CLG的效率。

最近的研究表明,生物质与塑料共气化具有生产富氢合成气的潜力^[71]。Liu等^[72]在固定床反应器和热重分析仪(TGA)上初步研究了CaO/Fe₂O₃氧载体对松木和聚乙烯的化学链共气化反应。结果表明与松木化学链单气化相比,75%聚乙烯的最佳添加量使H₂产率从0.62 m³/kg提高到1.59 m³/kg。化学链共气化也使冷煤气效率从77.22%提高到89.30%,H₂/CO比从1.54提高到1.88。从固定床数据来看,合成气和产H₂率存在协同效应,但从热重分析数据来看,没有协同效应,这表明这种相互作用机制可归因于气相重整和裂解反应。

5 结论

生物质能作为一种可再生能源,具有资源量大、对环境影响小、获取方便等特点,使其在碳中和背景下获得了更广泛的关注。而如何去除伴随生物质气化过程产生的焦油是生物质能应用的一个关键。Fe基催化剂的催化活性与白云石相当,因具有无毒、耐磨损、价格低廉、来源广泛等优点,适用于更广泛的情况。通过本文分析可以得出以下结论。

(1)在Fe基催化剂中铁氧化物FeO、Fe₂O₃和Fe₃O₄并不具有催化活性。它们仅通过氧化焦油来降低了焦油含量,并提高了产出气体的产量。金属Fe才是铁基催化剂的催化活性物质。而氧化铁(Fe₃O₄)对WGS反应、甲烷重整反应具有催化活性。

(2)Fe基催化剂在产品气体气氛中的氧化还原行为与所采用的载体类型和载体的制备方法,以及催化剂与载体可能发生的相互作用有着十分紧密的关系。

(3)苯酚在负载铁催化剂上的催化机理:在水蒸气重整下,苯酚被解离吸附在氧化铁表面上以形成表面苯氧物种。来自于苯氧基吸附物种被反溢出过程产生的-O和/或-OH氧化的衍生烃片段,和驻留在铁氧化物表面上的-OH基团被氧化以形成H₂、CO和CO₂。

(4)铁基氧载体因其价格便宜、环境友好、具有良好的耐高温性能,是生物质化学链气化中性能优良的氧载体,此外以Cu、Mn、Ni、La等为添加金属的新型复合型结构的Fe基载氧体均展现出良好的氢

气富集性能。以过渡金属元素作为助剂的复合型结构的Fe基载氧体是通过助剂与复合型结构的Fe基载氧体的相互作用形成相应的尖晶石或钙铁矿类物质,来提高氧载体的性能。

综合以上研究结果,Fe基催化剂的研究可以从以下几个方向着手。

(1)目前的Fe基催化剂仍然存在活性不足,存在结焦、积碳等问题。可以从载体制备以及添加助剂的方法对Fe基催化剂进行改性,提高其活性、选择性、稳定性。

(2)本文仅对Fe基催化剂上发生的结构相对简单的苯酚反应机理进行了研究,由于焦油成分的复杂性,需要更多的研究来进一步阐明催化剂上焦油的分解机理。

(3)生物质化学链气化中,以Cu、Mn、Ni、La等为添加金属的新型复合型结构的Fe基载氧体均展现出良好的氢气富集性能。新型复合型结构的Fe基载氧体依旧可以作为探索的方向。

(4)新型气化技术在不断发展,除BCLG外,生物质与塑料、煤的共气化等新气化技术,将促进新型(复合型)的绿色环保型催化剂的研发。

参考文献:

- [1]宋艳苹. 生物质发电技术经济分析[D]. 郑州: 河南农业大学, 2010.
- [2]许小荣. 新型镍基催化剂的开发及在生物质催化气化中的应用研究[D]. 武汉: 武汉工业学院, 2009.
- [3]江俊飞, 应浩, 蒋剑春, 等. 生物质催化气化研究进展[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(4): 52-57.
JIANG Junfei, YING Hao, JIANG Jianchun, et al. State of the art in biomass catalytic gasification [J]. Biomass Chemical Engineering, 2012, 46(4): 52-57.
- [4]孙海朋, 李润东, 李彦龙, 等. 生物质气化过程中焦油产量影响因素及控制方法研究进展[C]// 2013 中国环境科学学会学术年会. 昆明, 2013.
- [5]孙云娟, 蒋剑春. 生物质气化过程中焦油的去除方法综述[J]. 生物质化学工程, 2006, 40(2): 34-38.
SUN Yunjuan, JIANG Jianchun. A review of measures for tar elimination in biomass gasification processes [J]. Biomass Chemical Engineering, 2006, 40(2): 34-38.
- [6]鲍振博, 靳登超, 刘玉乐, 等. 生物质气化中焦油的产生及处理方法[J]. 农机化研究, 2011, 33(8): 172-176.
BAO Zhenbo, JIN Dengchao, LIU Yule, et al. Generation and treatment of tar in biomass gasification gas [J]. Journal of Agricultural Mechanization Research, 2011, 33(8): 172-176.
- [7]周劲松, 王铁柱, 骆仲决, 等. 生物质焦油的催化裂解研

- 究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2): 144-148.
- ZHOU Jinsong, WANG Tiezhu, LUO Zhongyang, et al. Catalytic creaking of biomass tar [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2003, 31(2): 144-148.
- [8]TURSUN Y, XU S, ABULIKEMU A, et al. Biomass gasification for hydrogen rich gas in a decoupled triple bed gasifier with olivine and NiO/olivine [J]. Bioresource Technology, 2019, 272: 241-248.
- [9]ZHANG R, WANG Y, BROWN R C. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂ [J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 68-77.
- [10]NGO T N L T, CHIANG K Y, LIU C F, et al. Hydrogen production enhancement using hot gas cleaning system combined with prepared Ni-based catalyst in biomass gasification [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 46: 11269-11283.
- [11]GALL D, PUSHP M, LARSSON A, et al. Online measurements of alkali metals during start-up and operation of an industrial-scale biomass gasification plant [J]. Energy & Fuels, 2017, 32(1): 532-541.
- [12]JIANG L, HU S, WANG Y, et al. Catalytic effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on steam gasification of biomass [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(45): 15460-15469.
- [13]栾艳春. 铁基催化剂对生物质高温蒸汽气化影响的实验研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2015.
- [14]REN J, CAO J P, ZHAO X Y, et al. Recent advances in syngas production from biomass catalytic gasification: A critical review on reactors, catalysts, catalytic mechanisms and mathematical models [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 116: 109426.1-109426.25.
- [15]ISLAM M W. A review of dolomite catalyst for biomass gasification tar removal [J]. Fuel, 2020, 267. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117095.
- [16]QUITETE C, SOUZA M. Application of Brazilian dolomites and mixed oxides as catalysts in tar removal system [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 536: 1-8.
- [17]NORDGREEN T, LILIEDAHL T, SJÖSTRÖM K. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass [J]. Fuel, 2006, 85 (5-6): 689-694.
- [18]NORDGREEN T, LILIEDAHL T, SJÖSTRÖM K. Elemental iron as a tar breakdown catalyst in conjunction with atmospheric fluidized bed gasification of biomass: A thermodynamic study [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(3): 890-895.
- [19]SHEN Y, ZHAO P, SHAO Q, et al. In situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 152 - 153: 140-151.
- [20]TAMHANKAR S S, TSUCHIYA K, RIGGS J B. Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: Catalyst activity and reaction mechanism [J]. Applied Catalysis, 1985, 16 (1): 103-121.
- [21]SERGIO R, VIRGINIE M, GALLUCCI K, et al. Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions [J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 163-168.
- [22]VIRGINIE M, ADÁNEZ J, COURSON C, et al. Effect of Fe-olivine on the tar content during biomass gasification in a dual fluidized bed [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 121-122: 214-222.
- [23]VIRGINIE M, COURSON C, NIZNANSKY D, et al. Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 101(1-2): 90-100.
- [24]GONZALEZ J C, GONZALEZ M G, LABORDE M A, et al. Effect of temperature and reduction on the activity of high temperature water gas shift catalysts [J]. Applied Catalysis, 1986, 20: 3-13.
- [25]ZHU M, TIAN P, CHEN J, et al. Activation and deactivation of the commercial - type CuO-Cr₂O₃-Fe₂O₃ high temperature shift catalyst [J]. AIChE Journal, 2020, 66(1).
- [26]MESHKANI F, REZAEI M, JAFARBEGLOO M. Preparation of nanocrystalline Fe₂O₃-Cr₂O₃-CuO powder by a modified urea hydrolysis method: A highly active and stable catalyst for high temperature water gas shift reaction [J]. Materials Research Bulletin, 2015, 64: 418-424.
- [27]BYRON S, LOGANATHAN M, SHANTHA M S. A review of the water gas shift reaction kinetics [J]. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2010, 8(1).
- [28]KRAUSE T, SOULEIMANOVA R, KREBS J, et al. Water gas shift catalysis [J]. Catalysis Reviews, 2009, 51 (3): 325-440.
- [29]MATSUOKA K, SHIMBORI T, KURAMOTO K, et al. Steam reforming of woody biomass in a fluidized bed of iron oxide-impregnated porous alumina [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6): 2727-2731.
- [30]UDDIN M A, TSUDA H, WU S, et al. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts [J]. Fuel, 2008, 87(4-5): 451-459.
- [31]LAAN G P V D, BEENACKERS A A C M. Intrinsic kinetics of the gas-solid Fischer-Tropsch and water gas shift reactions over a precipitated iron catalyst [J]. Applied Catalysis A: General, 2000, 193(1-2): 39-53.
- [32]YU J, TIAN F J, MCKENZIE L J, et al. Char-supported

- nano iron catalyst for water-gas shift reaction: Hydrogen production from coal/biomass gasification [J]. *Process Safety & Environmental Protection*, 2006, 84 (2) : 125-130.
- [33] TEMKIN M I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions [J]. *Advances in Catalysis*, 1979, 28(14):173-291.
- [34] TINKLE M, DUMESIC J A. Isotopic exchange measurements of the rates of adsorption desorption and interconversion of CO and CO₂ over chromia-promoted magnetite implications for water-gas shift [J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 103(1):65-78.
- [35] KANEKO Y, OKI S. On the mechanism of water gas shift reaction: Part I : Determination of the stoichiometric number of rate-determining step by means of deuterium as tracer [J]. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, 1965, 13(1):55-65.
- [36] KANEKO Y, OKI S. On the mechanism of water gas shift reaction: Part II : Determination of stoichiometric number of rate-determining step by means of ¹⁴C as tracer. [J]. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, 1966, 13(3):1273-1277.
- [37] KANEKO Y, OKI S. ON The mechanism of water gas shift reaction : Part III : Determination of stoichiometric number of rate-determining step in the neighbourhood of equilibrium of the reaction [J]. *Journal of the Research Institute for Catalysis Hokkaido University*, 1967, 15(3) : 248-257.
- [38] MEZAKI R, OKI S. Locus of the change in the rate-determining step [J]. *Journal of Catalysis*, 1973, 30(3) : 488-489.
- [39] AMADEO N E, LABORDE M A . Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: Kinetics and simulation of the industrial reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, 20(12) : 949-956.
- [40] COURSON, C, KIENNEMANN A , ZAMBONI , I, et al. Fe-Ca interactions in Fe-based/CaO catalyst/sorbent for CO₂ sorption and hydrogen production from toluene steam reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203:154-165.
- [41] NORDGREEN T, NEMANOVA V, ENGVALL K, et al. Iron-based materials as tar depletion catalysts in biomass gasification: Dependency on oxygen potential [J]. *Fuel*, 2012, 95:71-78.
- [42] GUAN G, CHEN G, KASAI Y, et al. Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115-116:159-168.
- [43] MENG J, ZHAO Z, WANG X, et al. Effects of catalyst preparation parameters and reaction operating conditions on the activity and stability of thermally fused Fe-olivine catalyst in the steam reforming of toluene [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 43(1):127-138.
- [44] FELICE L D, COURSON C, NIZNANSKY D, et al. Biomass gasification with catalytic tar reforming: A model study into activity enhancement of calcium- and magnesium-oxide-based catalytic materials by incorporation of iron [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(7) : 4034-4045.
- [45] HUANG B S, CHEN H Y, CHUANG K H, et al. Hydrogen production by biomass gasification in a fluidized-bed reactor promoted by an Fe/CaO catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8) : 6511-6518.
- [46] POLYCHRONOPOULOU K, BAKANDRITSOS A, TZITZIOS V, et al. Absorption-enhanced reforming of phenol by steam over supported Fe catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1):132-148.
- [47] POLYCHRONOPOULOU K, COSTA C N, EFSTATHIOU A M. The role of oxygen and hydroxyl support species on the mechanism of H₂ production in the steam reforming of phenol over metal oxide-supported Rh and Fe catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2006, 112(1-4):89-93.
- [48] DIEGO L F D, ORTIZ M, GARCIA-LABIANO F, et al. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers [J]. *Journal of Power Sources*, 2009, 192 (1) : 27-34.
- [49] FAN L S, LIANG Z, WANG W, et al. Chemical looping processes for CO₂ capture and carbonaceous fuel conversion: Prospect and opportunity [J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(6):7254-7280.
- [50] ZENG J, XIAO R, ZHANG H, et al. Syngas production via biomass self-moisture chemical looping gasification [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2017, 104 :1-7.
- [51] GE H, GUO W, SHEN L, et al. Biomass gasification using chemical looping in a 25 kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286:174-183.
- [52] ZENG J, XIAO R, ZENG D, et al. High H₂/CO ratio syngas production from chemical looping gasification of sawdust in a dual fluidized bed gasifier [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(3):1764-1770.
- [53] KANG K S, KIM C H, BAE K K, et al. Oxygen-carrier selection and thermal analysis of the chemical-looping process for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(22):12246-12254.
- [54] SAMPRÓN I, DIEGO L F D, GARCÍA-LABIANO F, et al. Biomass chemical looping gasification of pine wood

- using a synthetic $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier in a continuous unit: Science direct [J]. Bioresource Technology, 2020, 316:123908.
- [55]HUANG X, WU J, WANG M, et al. Syngas production by chemical looping gasification of rice husk using Fe-based oxygen carrier[J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(4):1261-1270.
- [56]ZACHARIAS R, VISENTIN S, BOCK S, et al. High-pressure hydrogen production with inherent sequestration of a pure carbon dioxide stream via fixed bed chemical looping [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(16):7943-7957.
- [57]魏泽华, 刘道诚, 荆洁颖, 等. 化学链燃烧中铁基氧载体研究进展[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3):19-27.
- WEI Zehua, LIU Daocheng, JING Jieying, et al. Research progress on Fe-based oxygen carrier in chemical looping combustion [J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3):19-27.
- [58]KIDAMBI P R, CLEETON J P E, SCOTT S A, et al. Interaction of iron oxide with alumina in a composite oxygen carrier during the production of hydrogen by chemical looping [J]. Energy Fuels, 2012, 26(1):603-617.
- [59]LIU W, ISMAIL M, DUNSTAN M T, et al. Inhibiting the interaction between FeO and Al_2O_3 during chemical looping production of hydrogen[J]. RSC Advances, 2015, 5(3):1759-1771.
- [60]HU Q, SHEN Y, CHEW J W, et al. Chemical looping gasification of biomass with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122346.
- [61]HU Q, WANG C H. Insight into the $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ -based chemical looping process for biomass conversion [J]. Bioresource Technology, 2020, 310(2):123384.
- [62]CHEN Z, LIAO Y, LIU G, et al. Application of Mn-Fe composite oxides loaded on alumina as oxygen carrier for chemical looping gasification [J]. Waste and Biomass Valorization, 2020, 11(11):6395-6409.
- [63]陈智豪, 廖艳芬, 莫菲, 等. MnFeO_3 和 MnFe_2O_4 氧载体在稻草化学链气化中的应用[J]. 化工学报, 2019, 70(12):323-334.
- CHEN Zhihao, LIAO Yanfen, MO Fei, et al. Application of MnFeO_3 and MnFe_2O_4 as oxygen carriers for straw chemical looping gasification [J]. CIESC Journal, 2019, 70(12):323-334.
- [64]杨伟进, 王坤, 赵海波, 等. 过渡金属修饰 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 氧载体的 Redox 性能研究[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(5):635-640.
- YANG Weijin, WANG Kun, ZHAO Haibo, et al. Investigation on redox performance of transition metal decorated $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(5):635-640.
- [65]SHEN T, GE H, SHEN L. Characterization of combined Fe-Cu oxides as oxygen carrier in chemical looping gasification of biomass [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2018, 75:63-73.
- [66]陈钦冬. 生物质化学链气化过程中铁基氧载体的反应特性及改性研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2016.
- [67]ZHENG A, FAN Y, WEI G, et al. Chemical looping gasification of torrefied biomass using NiFe_2O_4 as an oxygen carrier for syngas production and tar removal [J]. Energy & Fuels, 2020, 34(5):6008-6019.
- [68]KELLER M, LEION H, MATTISSON T. Chemical looping tar reforming using La/Sr/Fe-containing mixed oxides supported on ZrO_2 [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 183:298-307.
- [69]SUN R, YAN J, SHEN L, et al. Performance and mechanism study of LaFeO_3 for biomass chemical looping gasification [J]. Journal of Materials Science, 2020, 55(10):11151-11166.
- [70]YAN X, HU J, ZHANG Q, et al. Chemical-looping gasification of corn straw with Fe-based oxygen carrier: Thermogravimetric analysis [J]. Bioresource Technology, 2020, 303:122904.
- [71]TAVARES R, RAMOS A, ROUBOA A. Microplastics thermal treatment by polyethylene terephthalate-biomass gasification [J]. Energy Conversion and Management, 2018, 162:118-131.
- [72]LIU Q, HU C, PENG B, et al. High H_2/CO ratio syngas production from chemical looping CO-gasification of biomass and polyethylene with $\text{CaO}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ oxygen carrier [J]. Energy Conversion & Management, 2019, 199:111951.1-111951.10.

(本文责编:陆华)

作者简介:

周瑜枫(1996—)男,湖南邵阳人,工学硕士,从事清洁高效燃烧、废弃物能源化利用等方面的研究(E-mail: 914956033@qq.com)。

王学涛*(1976—)男,河南孟津人,教授,硕士生导师,博士,从事清洁高效燃烧、废弃物能源化利用等方面的研究(E-mail: wxt7682@163.com)。