

# 基于 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 载氧体的 化学链蒸汽重整制氢实验研究

黄 振<sup>1</sup>, 邓征兵<sup>2</sup>, 陈德珍<sup>1\*</sup>, 何 方<sup>2</sup>, 李海滨<sup>2</sup>

(1. 同济大学机械与能源工程学院, 上海 201804; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640)

**摘要:** 采用并流共沉淀法合成了具有尖晶石结构的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体, 研究了其在化学链蒸汽重整制氢过程中的氧化-还原反应性能。并利用 X 射线衍射 (XRD)、拉曼光谱分析 (Raman)、扫描电镜 (SEM)、 $\text{H}_2$  程序升温还原 ( $\text{H}_2$ -TPR) 和热重分析对  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体进行表征和分析。结果表明, 还原态载氧体在水蒸气气氛中可恢复部分晶格氧, 热重实验进一步发现合成载氧体的反应活性显著高于商业载氧体, 且其在约 14 h 的连续实验中展现了优异的循环反应性能。固定床实验表明, 载氧体能显著促进生物质挥发分中大分子中间热解产物转化为小分子气体, 特别是初次焦油的催化裂解, 从而明显改善气体品质。由于 Fe-Ni 协同效应, 经 CO 还原后的载氧体具有较强的制氢能力, 每克还原态载氧体可产生 232 mL 纯氢。由于热力学限制使还原态载氧体在水蒸气气氛中只能恢复部分晶格氧至  $\text{Ni}_x\text{Fe}_3\text{O}_4$  和  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  的三元混合物相。

**关键词:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; 氧化-还原; 化学链蒸汽重整; 载氧体; 氢气

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)09-0090-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.09.021

## Performance of $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ oxygen carrier in hydrogen production by chemical looping steam reforming

HUANG Zhen<sup>1</sup>, DENG Zheng-bing<sup>2</sup>, CHEN De-zhen<sup>1\*</sup>, HE Fang<sup>2</sup>, LI Hai-bin<sup>2</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Tongji University, Shanghai 201804, China; 2. CAS Key Laboratory of Renewable Energy and Natural Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  oxygen carrier with spinel structure is synthesized by co-current precipitation method, its oxidation-reduction performance in the process of hydrogen production through chemical looping steam reforming is investigated in detail and its characterizations are performed by means of X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), scanning electron microscopy (SEM),  $\text{H}_2$ -TPR and thermogravimetric experiments. It is found that the oxygen carrier in the reduction state can recover part of lattice oxygen under steam atmosphere. The thermogravimetric experiment further reveals that the reactivity of the synthesized oxygen carrier is significantly higher than that of commercial oxygen carrier. Additionally, the synthesized oxygen carrier exhibits excellent cycling performance in around 14 h of continuous experiments. The fixed-bed experiments illustrate that oxygen carrier can significantly promote the intermediate pyrolysis products of macromolecules in biomass volatiles to change into small molecular gases, especially the catalytic cracking of primary tars, thereby evidently improving gas quality. Due to the present of Fe-Ni synergistic effect, the oxygen carrier reduced by CO owns a strong capacity of hydrogen production. One gram of oxygen carrier in the reduction state can produce 232 mL of pure hydrogen. The oxygen carrier in the reduction state can only recover part of lattice oxygen to Ni,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_{2+x}\text{O}_4$  ternary mixture phase under steam atmosphere because of the thermodynamic limitations.

**Key words:**  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ; oxidation-reduction; chemical looping steam reforming; oxygen carrier; hydrogen

化学链蒸汽重整制氢技术是基于化学链燃烧技术提出的一种新颖循环分解水制氢技术<sup>[1-3]</sup>, 该技术不但能获得高浓度  $\text{H}_2$  甚至纯氢, 而且还避免了空气氧化过程中具有较高能量的载氧体未得到充分利用的弊端<sup>[4]</sup>, 具有低成本、低能耗和流程简

单等优点<sup>[5]</sup>。

为了提高燃料化学链转化过程中载氧体与燃料的反应性能, 将 2 种或 2 种以上金属组成的复合金属氧化物作为载氧体是其中的重要选择之一。这是因为复合金属氧化物大多是非化学计量化合物, 在

收稿日期: 2018-06-15; 修回日期: 2018-07-16

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51776210)

作者简介: 黄振 (1984-), 男, 博士研究生, 助理研究员, 研究方向为废弃物资源化利用和化学链转化, huangzhen@ms.giec.ac.cn; 陈德珍 (1969-), 女, 博士, 教授, 研究方向为废弃物资源化利用和化学链转化, 通讯联系人, chendezhen@tongji.edu.cn。

氧化-还原反应中具有优异的氧传递能力,与单一的氧化物相比,复合氧化物通常具有较大的比表面积、较好的热稳定性和机械强度<sup>[6]</sup>。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  是一种以  $\text{Fe}(\text{III})$  氧化物为主要成分的铁酸盐类  $\text{Fe-Ni}$  双金属复合氧化物,具有立方尖晶石型结构(反尖晶石结构)。尖晶石铁酸盐由于其特有的晶体结构,具有优异的催化性能。近年来,有研究者把  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  这一具有优异催化性能的功能材料作为化学链技术中的载氧体,且其在化学链蒸汽重整制氢过程中呈现了优异的反应性能<sup>[7-9]</sup>。

笔者采用并流共沉淀法合成了具有尖晶石结构的纯  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体,研究了其在化学链蒸汽重整制氢过程中的反应特性。利用 XRD、Raman、SEM 和  $\text{H}_2$ -TPR 等手段对合成载氧体进行了表征;并比较了合成载氧体与商业载氧体的氧化-还原反应性能;同时考察了合成载氧体在化学链蒸汽重整制氢过程中的循环反应活性。此外,在固定床反应器上进一步考察了合成载氧体的氧化-还原反应性能,为化学链循环制氢筛选出具有高反应活性的载氧体。

## 1 实验部分

### 1.1 载氧体制备

基于并流共沉淀法,利用化学纯级别的  $\text{NiSO}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  粉末制备具有尖晶石结构的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体。 $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体的具体合成步骤见文献<sup>[10]</sup>。

### 1.2 载氧体表征

分别利用 X'Pert PRO X 射线衍射仪(XRD)、HORIBA Labor HR800 型激光共聚焦拉曼光谱仪、Hitachi S4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)、康塔 CPB-1 型全自动程序升温化学吸附分析仪( $\text{H}_2$ -TPR)、Linseis 高温高压热重分析仪对载氧体样品的理化性质进行分析和表征。具体的仪器操作参数见文献<sup>[11]</sup>。

### 1.3 固定床实验

在固定床反应装置上分别通过生物质热解气还原实验考察合成载氧体的氧化性能和  $\text{CO}$  还原-水蒸气氧化实验考察载氧体的还原性能。固定床反应装置如图 1 所示。石英管反应器外径为 50 mm,内径为 44 mm,总长为 1 000 mm,中部有一多孔石英挡板,用于放置载氧体颗粒。

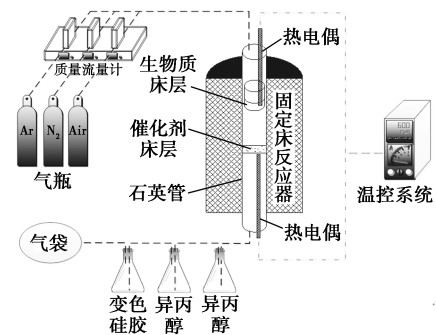


图 1 固定床实验装置

生物质热解气还原过程中,反应器内设 2 个床层,上方为热解床层(为多孔吊篮),下方为催化床层(为石英挡板)。生物质在第 1 个床层热解,产生的热解气再通过第 2 个催化床层,由反应器底部流出,经异丙醇吸收焦油,变色硅胶吸收  $\text{H}_2\text{O}$  后被气袋收集,然后用气相色谱仪进行分析。生物质热解床层和催化剂床层温度分别设为  $600^\circ\text{C}$  和  $850^\circ\text{C}$ ,生物质质量为 3.5 g,载氧体质量为 1.5 g,载气  $\text{N}_2$  流量为 150 mL/min。

载氧体的  $\text{CO}$  还原-水蒸气氧化过程中,反应器内仅设单床层石英挡板。还原阶段,混合气为 40%  $\text{CO}+\text{N}_2$ ,流量为 150 mL/min,载氧体质量为 1.5 g,还原时间为 60 min;还原反应完成后,通入高纯  $\text{N}_2$  吹扫 30 min 以排出反应器内的  $\text{CO}$ ,然后再通过色谱泵将去离子水注入反应器内进行氧化反应,去离子水流量为 0.1 mL/min,携带气  $\text{N}_2$  流量为 50 mL/min,反应时间为 60 min。实验过程中的反应温度设为  $850^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD、Raman、SEM 表征

对通过并流沉淀法制备的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体进行 XRD 与 Raman 分析,并与商业  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体(购买于阿拉丁)进行比较,如图 2 所示。由图 2(a)可以看出,合成载氧体的 XRD 谱图与  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  的 PCPDF 标准谱图相吻合,合成的载氧体呈现出单一的尖晶石结构衍射峰,无单组分金属氧化物杂相存在,与商业载氧体的 XRD 谱图一致。由图 2(b)可以看出, $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体分别在波数 213、332、485、567、702  $\text{cm}^{-1}$  处存在 5 个拉曼峰<sup>[12]</sup>,2 种载氧体在 5 个波数附近均存在拉曼峰。因此,通过并流沉淀法合成了具有单一尖晶石结构的  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  载氧体。

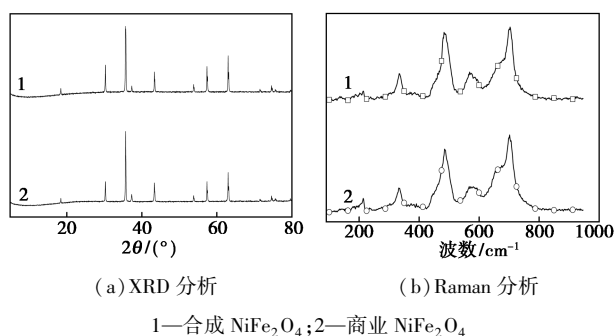


图 2 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体 XRD 和 Raman 图谱

2 种 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的 SEM 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体由粒径 1~2 μm 的颗粒组成, 表面光滑, 且颗粒之间存在小孔隙, 这种小孔隙有利于气体分子进入载氧体内部, 促进载氧体的氧化-还原反应。尽管载氧体经过高温煅烧, 但未观察到明显烧结现象, 表明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体具有较强的抗烧结性能。与商业载氧体相比, 合成载氧体表面存在许多大孔隙, 这种大孔隙不但增加了载氧体的有效反应活性位, 同时也更有利于气体分子进入载氧体内部, 能进一步提高载氧体的氧化-还原性能。因此, 可推测合成载氧体具有更高的反应活性。

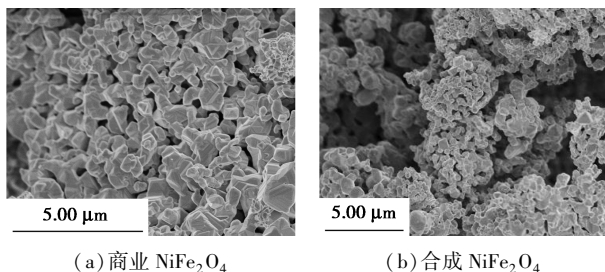


图 3 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体颗粒的 SEM 图

### 2.2 H<sub>2</sub>-TPR 表征

合成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体样品的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线如图 4 所示。从图 4 中可以看出, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体存在 3 个明显的 H<sub>2</sub> 还原峰。第 1 个肩峰出现在 520℃ 附近, 然后在 695℃ 和 770℃ 附近出现 2 个尖锐的 H<sub>2</sub> 还原峰。

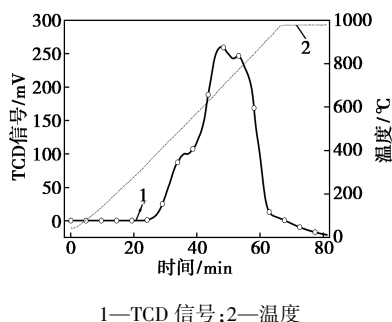
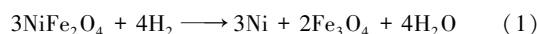


图 4 合成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体 H<sub>2</sub>-TPR 曲线

实验研究发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体在 576℃ 附近出现了 1 个 H<sub>2</sub> 还原峰<sup>[13]</sup>, 这是由于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 最先被还原成为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。因此, 第 1 个 H<sub>2</sub> 还原峰可归结为反应 (1), 金属 Ni 首先脱离出尖晶石结构, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体在较低温度下被还原为金属 Ni 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>。



第 2 和第 3 个还原峰可归结为 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的逐级还原过程, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体分别第 2 和第 3 个还原峰处被还原为 Ni-FeO 相和 Fe-Ni 合金相。因此, 实验结果表明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的还原过程即为晶格氧的逐级释放过程。TPR 实验中还原峰所处温度的高低可以反映样品中不同状态金属离子被还原的难易程度, 同时也可间接反映 M-O 键断裂的容易程度, 即间接反映其邻近氧的活性<sup>[14]</sup>。前期实验研究发现<sup>[13]</sup>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体分别在 576、805、903℃ 附近出现 3 个明显的 H<sub>2</sub> 还原峰, 因此, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的反应活性明显地高于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体。

### 2.3 热重实验

为了考察合成载氧体与商业载氧体在化学链蒸汽重整制氢过程中的氧化-还原反应性能, 在热重反应器上对 2 种载氧体在 CO 气氛下的氧化性能以及在水蒸气气氛下的还原性能进行了研究, 结果如图 5 所示。

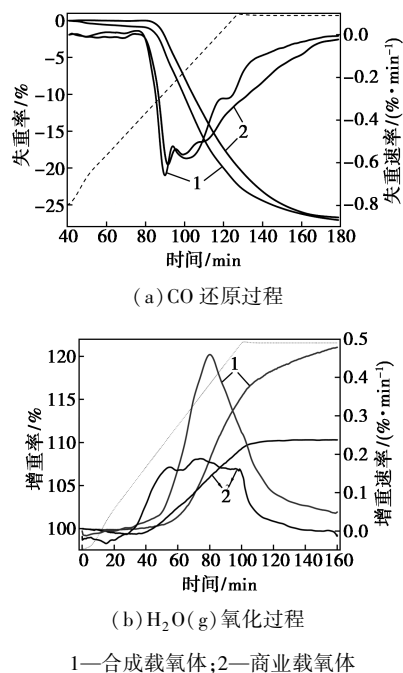


图 5 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体还原-氧化过程热重曲线

由图 5 可以看出, 2 种载氧体在还原性气氛下, 最终失重均在 27% 左右, 表明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体失去全部晶格氧, 被还原成为 Fe(Ni) 合金相。2 种载氧

体的 DTG 曲线均显示存在 3 个较为明显的失重峰,表明载氧体在 CO 气氛下的还原过程存在 3 个失重阶段,这与载氧体的 H<sub>2</sub>-TPR 曲线较为吻合,但热重实验中的出峰温度高于 H<sub>2</sub>-TPR 实验,这是因为 H<sub>2</sub> 的还原性高于 CO,从而使载氧体在 H<sub>2</sub> 气氛下更容易失去晶格氧,使出峰温度提前。理论上, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的失重可分为 4 个阶段,首先是金属 Ni 脱离出尖晶石结构,然后是 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物相的 3 个逐级还原过程, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体还原过程中物相呈现出如下变化趋势: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> → Ni-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → Ni-FeO → Ni-Fe。不同载氧体在不同阶段的累积失重率如表 1 所示。 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体 4 个阶段的理论累积失重率分别为 7%、9%、14% 和 27%。而对于合成载氧体, CO 还原过程中的 3 个阶段分别处于 77~94、94~118 min 和 118~178 min, 3 个阶段对应的累积失重率分别为 8%、19% 和 27%。因此,合成载氧体的第 1 阶段主要发生反应(2),金属 Ni 最先脱离出尖晶石结构,载氧体被还原为 Ni 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;第 2 阶段主要发生反应(3),载氧体被还原为 Ni-FeO 物相;第 3 阶段载氧体失去全部晶格氧,被还原成为 Fe-Ni 合金相。商业载氧体在 CO 还原过程中的 3 阶段分别处于 78~96、96~108 min 和 118~178 min, 3 个阶段对应的累积失重率分别约为 6%、12% 和 27%。表明商业载氧体在第 1 阶段发生的主要反应与合成载氧体相似,均为金属 Ni 脱离出尖晶石结构,载氧体被还原为 Ni 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物相;但第 2 阶段商业载氧体与合成载氧体不同,其在此阶段主要发生反应(4),即载氧体被还原为 Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 物相;第 3 阶段与合成载氧体相似,在此阶段商业载氧体失去全部晶格氧,被还原为 Fe-Ni 合金相。与商业载氧体相比,合成载氧体可在较低的反应温度下获得更大的失重量,即在较低温度下可实现载氧体的深度还原,表明合成载氧体具有更强的氧化活性。此外,DTG 曲线显示,合成载氧体的 3 个失重峰出峰温度及最大失重速率分别为(620℃, -0.67%/min)、(740℃, -0.59%/min)、(950℃, -0.31%/min),与商业载氧体(645℃, -0.60%/min)、(730℃, -0.55%/min)、(830℃, -0.48%/min)相比,合成载氧体具有更大的失重速率,同时最大失重峰出峰温度提前,进一步表明合成载氧体比商业载氧体具有更高的氧化性能。

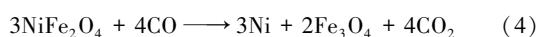
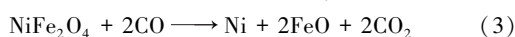
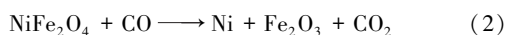


表 1 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体还原过程中不同阶段累积失重率比较

失重阶段	理论累积失重率/%	合成载氧体累积失重率/%	商业载氧体累积失重率/%
Ni-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7	8	6
Ni-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	9	19	12
Ni-FeO	14		
Ni-Fe	27	27	27

还原态载氧体在水蒸气气氛下的氧化曲线表明, Fe(Ni) 合金相可被水蒸气氧化而恢复部分晶格氧。合成载氧体在水蒸气氧化过程中增重约 21%, 对比表 2 可知, Fe(Ni) 合金相在此阶段的最终氧化态应介于 Ni-FeO 物相和 Ni-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 物相之间。然而, 根据 Fe(Ni) 合金活化 CO<sub>2</sub> 过程推测<sup>[10]</sup>, 还原态载氧体在水蒸气气氛下的实际氧化过程中, 因 Fe/Ni 协同效应的存在, 部分 Fe/Ni 元素不局限于单独的热力学限制, 在水蒸气氧化过程中表现出优异的晶格氧恢复能力, 形成具有氧空位的尖晶石结构 Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 物相。 Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 物相的生成使部分金属单质 Ni 即使在水蒸气气氛下也能再次融入尖晶石结构, 恢复部分晶格氧, 从而 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体比 NiO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载氧体显示出更强的制氢能力。

表 2 双金属复合载氧体在水蒸气氧化过程中不同阶段增重率

增重阶段	Ni-FeO	Ni-Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Ni-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni-Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Fe-Ni 单质理论增重率/%	18.71	24.95	28.07	37.43

但对于商业载氧体, 其还原态的制氢能力明显低于合成载氧体, 其在水蒸气气氛中仅增重约 11%。结合表 2 可推测, 还原后的商业载氧体在水蒸气气氛中最大氧化程度为 Ni-FeO 物相。合成载氧体的 DTG 曲线在 790℃ 附近呈现出 1 个尖锐的增重峰, 最大增重速率为 0.46%/min; 而商业载氧体的 DTG 曲线呈现出 3 个较小的肩峰, 分别为(592℃, 0.17%/min)、(750℃, 0.19%/min)、(920℃, 0.16%/min)。因此, 合成载氧体比商业载氧体具有更高的还原性能, 这是由载氧体制备过程中不同的制备方法及其合成参数所引起。这与图 3 中 SEM 结果较为吻合, 合成载氧体表面更大的孔隙结构有利于气体分子扩散至载氧体内部, 从而增加载氧体的反应活性。

化学链蒸汽重整制氢过程中, 载氧体的循环反

应活性是衡量载氧体性能的一个重要指标,合成载氧体在 CO 还原-水蒸气氧化过程中的多次循环热重曲线如图 6 所示,实验过程中,反应温度恒定为 600℃。由图 6 可以看出,载氧体在 CO 还原-水蒸气氧化过程中展示了良好的循环反应活性,在 5 次循环内(830 min)载氧体的反应活性未出现明显衰减。每次循环中,载氧体失重率约为 24%,表明载氧体在 CO 还原过程中基本失去全部晶格氧,其被还原为 Fe-Ni 合金相;载氧体增重率约为 19%,表明载氧体在水蒸气氧化过程中恢复了大部分晶格氧,被氧化至 Ni、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 物相。这与载氧体在程序升温还原-氧化过程相吻合,但失重率与增重率均略有降低。这是因为在恒温实验中,初始还原/氧化速率较快,载氧体被迅速还原/氧化,从而在载氧体外层形成一层致密的保护膜,将还未还原/氧化的载氧体包覆起来,抑制载氧体的完全还原/氧化。这与文献[12]中的结果相吻合。循环实验研究表明,通过并流沉淀法合成的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体在还原-氧化过程中体现了良好的反应活性,其可作为化学链制氢过程中的优良载氧体。

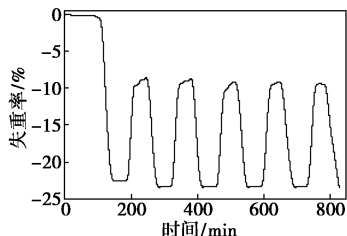


图 6 合成 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体多次循环热重曲线

### 2.4 固定床实验

为了更好地研究合成载氧体的反应活性,在固定床反应器上探讨了生物质热解气与载氧体的反应特性,并与空白实验对照(空白实验中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体),以考察合成载氧体的氧化性能;然后进一步研究了经 CO 还原后载氧体在水蒸气中的反应特性,以考察其还原性能即重整水蒸气制氢性能。实验结果如表 3 及图 7~图 9 所示。

表 3 生物质热解气还原载氧体阶段气体产量变化

载体	V(H <sub>2</sub> )/mL	V(CO <sub>2</sub> )/mL	V(CH <sub>4</sub> )/mL
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1092	741	200
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	321	263	212

载体	V(CO)/mL	V(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )/mL	V(C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> )/mL
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	710	11	7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	477	34	5

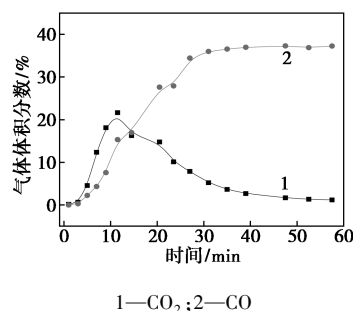


图 7 载氧体 CO 还原阶段气体浓度变化

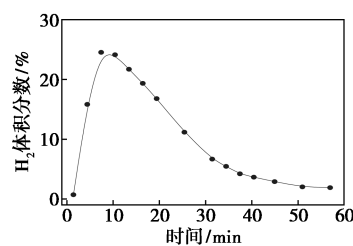
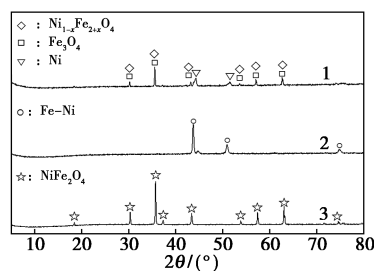


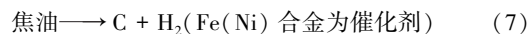
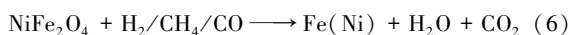
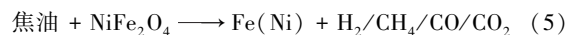
图 8 还原态载氧体氧化阶段气体体积分数的变化



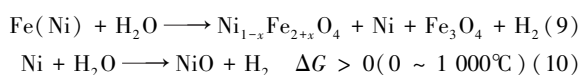
1—水蒸气氧化载氧体;2—还原态载氧体;3—新鲜载氧体

图 9 载氧体还原-氧化过程中 XRD 谱图

生物质在高温热解过程中迅速析出挥发分,挥发分主要为一次热解产物,包括初次焦油以及 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>m</sub> 等小分子气体;生物质热解产生的挥发分通过载氧体床层时与载氧体接触发生一系列的 Redox 反应,主要包括载氧体的氧化反应(5)~(6)、初次焦油的催化裂解反应(7)以及焦油和积碳的重整反应(8)。因此,载氧体的存在有利于更多的大分子中间产物转化为小分子气体,尤其是能显著地促进初次焦油催化裂解/重整为小分子永久性气体,进而改善生物质热解气组成。与空白实验(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体)对照,当存在载氧体时,各气体体积发生了显著变化,特别是 H<sub>2</sub> 和 CO 体积分别从空白实验中的 321 mL 和 477 mL 增加到 1 092 mL 和 710 mL,如表 3 所示。



载氧体 CO 还原阶段,随着还原时间的增加,CO 体积分数逐渐升高,在约 30 min 时出口处 CO 体积分数接近入口处体积分数;同时,可观察到生成气体 CO<sub>2</sub> 体积分数随还原时间的增加呈先增高后降低的趋势(即呈现 CO<sub>2</sub> 浓度峰),如图 7 所示。表明 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体在 CO 还原过程中失去全部晶格氧被还原至 Fe(Ni)合金相,如图 9 所示。还原态载氧体水蒸气氧化过程中,存在明显的 H<sub>2</sub> 浓度峰,H<sub>2</sub> 体积先升高后降低,如图 8 所示。这归因于还原态载氧体在被水蒸气氧化的同时将水蒸气还原为 H<sub>2</sub>,即反应式(9),从而表明经 CO 还原后的载氧体具有较强的制氢能力,折合每克还原态载氧体在蒸汽重整过程中可生成 232 mL 纯 H<sub>2</sub>。由于水蒸气较弱的氧化性能,还原后的载氧体在水蒸气氧化过程中只能恢复部分晶格氧到 Ni、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 的混合物相,如图 9 所示。由于热力学限制[反应(10)],金属单质 Ni 不具有还原水制氢的能力,但本实验中发现,部分 Ni 元素在水蒸气氧化过程中恢复了部分晶格氧,这主要归因于 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体中部分氧原子以 Fe-O-Ni 的形式存在,从而在水蒸气氧化过程中解离的 O<sup>2-</sup> 会填补该形式在还原过程中生成的氧空位,形成的 Fe-Ni 协同效应不局限于热力学限制,使部分 Ni<sup>0</sup> 在水蒸气氧化过程中恢复晶格氧,因而还原态的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体呈现了较强的还原能力,即制氢能力。



由于水蒸气较弱的氧化性能,还原后的载氧体在水蒸气气氛中不可能恢复至其初始状态,其最大氧化程度为 Ni、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 混合物相。因此,还原态载氧体为了恢复全部晶格氧,一个强氧化过程,即空气氧化过程是必不可少的。载氧体在还原-(水蒸气)氧化-(空气)再氧化连续循环过程中的反应特性将在后续实验中展开。

### 3 结论

(1)通过并流沉淀法合成了具有尖晶石结构的 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体,合成载氧体比商业载氧体具有更强的氧化-还原反应活性;合成载氧体的还原为 3 阶段的逐级还原,还原态载氧体在水蒸气气氛中的最大氧化程度为 Ni、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 及 Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>2+x</sub>O<sub>4</sub> 的混合物相;在约 14 h 的循环实验中,合成载氧体的反应活性并未出现明显衰减,表明其是化学链过程中良好的载氧体。

(2)合成载氧体能将生物质挥发分中的大分子中间产物转化为小分子气体,特别是能催化裂解初次焦油;由于 Fe-Ni 协同效应,经 CO 还原后的载氧体具有较强的制氢能力,达 232 mL H<sub>2</sub>/g;因水蒸气较弱的氧化性能,还原态载氧体在水蒸气气氛中仅能恢复部分晶格氧,载氧体如需恢复全部晶格氧,则需空气再氧化过程。

### 参考文献

- [1] Richter H J, Knoche K F. Reversibility of combustion process, efficiency and costing, second law analysis processes [C]. Gaggioli R A. Washington DC: ACS Symposium Series, 1983, 235: 71-85.
- [2] Ishida M, Jin H. A new advanced power-generation system using chemical-looping combustion [J]. Energy, 1994, 19: 415-422.
- [3] Naqvi R, Wolf J, Bolland O. Part-load analysis of a chemical looping combustion (CLC) combined cycle with CO<sub>2</sub> capture [J]. Energy, 2007, 32: 360-370.
- [4] Li K Z, Wang H, Wei Y G, et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas using lattice oxygen [J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(9): 1306-1314.
- [5] 孙兆松, 梁皓, 尹泽群. 化学链制氢技术研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2015, 32(5): 71-78.
- [6] 王杰, 王文举, 朱曙光, 等. 化学链燃烧技术中载氧体的研究进展 [J]. 现代化工, 2012, 32(11): 13-17.
- [7] Sturzenegger M, D'Souza L, Struis R P W J, et al. Oxygen transfer and catalytic properties of nickel iron oxides for steam reforming of methane [J]. Fuel, 2006, 85(10-11): 1599-1602.
- [8] Aston V J, Evanko B W, Weimer A W. Investigation of novel mixed metal ferrites for pure H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> production using chemical looping [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(22): 9085-9096.
- [9] Kuo Y L, Hsu W M, Chiu P C, et al. Assessment of redox behavior of nickel ferrite as oxygen carriers for chemical looping process [J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5459-5465.
- [10] Huang Z, He F, Jiang H Q, et al. Evaluation of multi-cycle performance of chemical looping dry reforming using CO<sub>2</sub> as an oxidant with Fe-Ni bimetallic oxides [J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 25(1): 62-70.
- [11] 刘帅. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 载氧体的制备及其化学链反应性能研究 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- [12] 马令娟. 铁酸盐的 H<sub>2</sub> 还原和 CO<sub>2</sub> 分解反应的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [13] Huang Z, He F, Feng Y P, et al. Biomass char direct chemical looping gasification using NiO-modified iron ore as an oxygen carrier [J]. Energy & Fuels, 2014, 28(1): 183-191.
- [14] 景志刚, 李然家, 余长春, 等. 钙钛矿型氧化物 LaFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 制备及其甲烷部分氧化催化性能研究 [J]. 石油与天然气化工, 2010, 39(1): 3-5. ■