



化学链小分子转化研究进展

段一菲¹, 陈存壮¹, 张军社^{1*}, 王新赫², 魏进家^{1,2*}

1. 西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049

2. 西安交通大学能源与动力工程学院多相流国家重点实验室, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: jzhang08@xjtu.edu.cn, jjwei@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2019-12-01; 接受日期: 2020-01-13; 网络版发表日期: 2020-03-06

国家自然科学基金(编号: 21978230)和陕西省创新人才推进计划-科技创新团队(编号: 2019TD-039)资助项目

摘要 化学链将一个化学反应分解成在同一反应器依次进行或在不同反应器同时进行的两个或多个独立的反应。反应物之间物质和能量的传递通过一个固体媒介实现, 媒介中某一元素的价态在两个值之间循环变化。相比于传统化学反应过程, 化学链反应过程具有效率高、安全性能高和操作灵活等优点。化学链曾经被用于商业化生产氧气、氢气和二氧化碳。进入21世纪以来, 化学链用于小分子化学转化受到了研究人员的广泛关注。本文介绍了近年来这一领域的研究进展, 重点总结了太阳能热化学分解 H_2O 和 CO_2 、化学链甲烷干/湿重整、晶格氧选择性烧氢耦合脱氢和化学链合成氨的发展现状, 并对化学链小分子化学转化面临的挑战进行了讨论。

关键词 化学链, $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 热分解, 甲烷重整, 晶格氧选择性烧氢, 合成氨

1 引言

化学链是将一个化学反应分解成两个或多个独立反应的技术, 这些反应在同一个反应器中依次进行或者在不同反应器中同时进行。反应过程中物质和能量的转移通过一个媒介来完成, 该媒介先与一个反应物反应, 接着再与另一个反应物反应, 同时其状态回到起始状态, 完成一个循环(图1)。媒介通常为固体且其活性组分在整个过程中要经历还原-氧化循环, 因此化学链往往涉及多个异相反应。如果媒介起到传递氧的作用, 则称之为载氧体(oxygen carrier, OC)。

图2列出了过去160多年中一些代表性的化学链过程。早在1852年, 法国化学家Boussingault^[1]就尝试了将化学链用于分离空气中的氧气, 研究发现载氧体

(BaO_2)经历数次循环后失活^[2]。1879年, 英国Brin等^[3]揭示了导致 BaO_2 循环稳定性差的原因, 随后他们成立了Brins氧气公司, 采用化学链生产工业级氧气。1897年, 德国发明家Bergmann^[4]公开了用氧化钙(CaO)、碳基燃料(煤、焦或液态烃)和二氧化锰(MnO_2)制备碳化钙(CaC_2)的方法。该过程中二氧化锰先被还原为低价态的氧化锰, 随后低价态的氧化锰被空气氧化, 实现回收 MnO_2 。1903年, 英国工程师Lane^[5]成功开发了蒸气-铁制氢工艺, 其中载氧体(铁矿石)交替与水蒸气和煤气反应^[6]。1940年, 麻省理工学院的Lewis和Grilliland^[7,8]开发了流化床反应技术, 利用碳基燃料和载氧体反应生成工业级二氧化碳(CO_2)。1949年, Lewis等^[9]开展了化学链甲烷部分氧化制备合成气的研究工作。1970年, 标准石油公司的Callahan等^[10]研究了化学链

引用格式: Duan Y, Chen C, Zhang J, Wang X, Wei J. Progress in chemical looping-based transformations of small molecules. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 337–365, doi: 10.1360/SSC-2019-0156

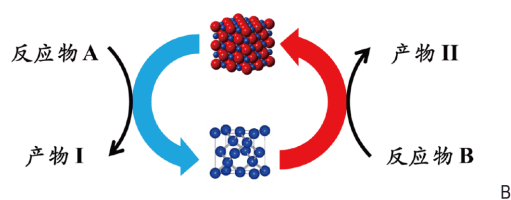


图1 化学链反应示意图(网络版彩图)

Figure 1 Schematic of chemical looping reactions (color online).

丙烯选择氧化制丙烯醛, 载氧体为含50 wt% SiO_2 和50 wt% $\text{Bi}_9\text{PMo}_{12}\text{O}_{32}$ 的复合氧化物. 20世纪70年代, 美国燃气技术研究院开发了煤制天然气HYGAS技术. 该技术采用蒸气-铁制氢气工艺, 其中载氧体为含4 wt%氧化硅、10 wt%氧化锰和86 wt%赤铁矿的复合氧化物^[11]. 20世纪80年代初期, 杜邦公司开发了循环流化床正丁烷部分氧化制马来酸酐技术, 其中载氧体为砷磷氧化物^[12]. 1983年, 汉诺威达特茅斯学院的Richter和亚琛工业大学的Knoche^[13]指出化学链能够降低燃烧过程的不可逆程度. 此外, 化学链燃烧还具有将碳基燃料直接转化为可供封存的二氧化碳的优点, 因此各国科学家对化学链燃烧进行了广泛而深入的研究^[14~18]. 其中, 美国俄亥俄州立大学、瑞典查尔斯理工大学、西班牙国家研究委员会碳化学研究所(CSIC-ICB)、清华大学、西安交通大学、华中科技大学和东南大学等在化学链燃烧领域内的研究工作颇具影响力. 1987年, 美国大西洋里奇菲尔德公司的Jones^[19]开展了化学链甲烷氧化偶联制乙烯的研究工作, 其中载氧体为焦磷

酸钠-氧化硅-氧化锰复合氧化物. 1997年, 意大利博洛尼亚大学Cavani和Trifirò^[20]提出化学链烷烃氧化脱氢的思路, 该思路近年来受到一些研究者的关注^[21,22]. 2017年, 瑞士保罗谢尔研究所的Sushkevich和苏黎世联邦理工学院的Bokhoven等^[23]在*Science*上报道了基于化学链的甲烷部分氧化合成甲醇, 甲醇的选择性高达97%. 近年来各国科学家加大了对化学链的研究力度, 开发了上千种载氧体(活性组分通常为过渡金属氧化物), 不断尝试将化学链思路用于制备大宗化学品. 在过去20年里, 基于化学链的煤/天然气燃烧、生物质气化、烃部分氧化、选择烧氢、 $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ 分解和合成氨受到了各国学者的广泛关注. 关于化学链燃烧的综述文献比较多, 本文不评述这方面的研究进展, 有兴趣的读者可以参考相关文献^[12~18,24]. 1998年, 石油大学的沈师孔和石油化工科学研究院的闵恩泽^[25]对烃类晶格氧选择氧化的研究现状、面临的主要挑战和应用前景进行了评述. 2015年, 天津大学的巩金龙等^[26]对化学链重整制氢工艺进行了总结, 对比并分析了氧载体材料和反应器设计需求. 本文评述了近15年来化学链在制备燃料和化学品方面取得的研究成果, 重点关注小分子化学转化.

化学链小分子转化过程与对应的催化过程联系非常密切, 既有相同点, 也有许多不同之处. 在经历一个理想的循环或反应周期后, 载氧体或催化剂的性质回到初始状态. 化学链循环频率通常低于 1 s^{-1} , 而催化循环频率则介于 $10^{-5}\sim 10^9\text{ s}^{-1}$ 之间. 从宏观上看, 前者

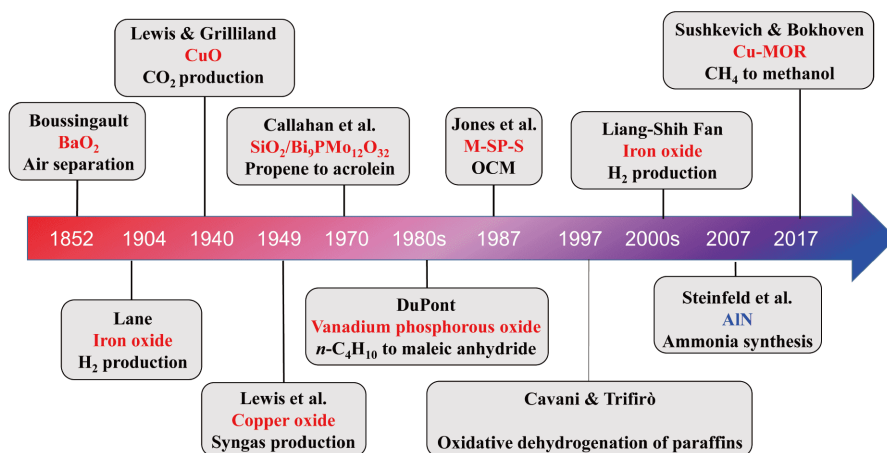


图2 代表性的化学链过程(M-SP-S: 15%锰-5%焦磷酸钠-硅催化剂; OCM: 甲烷氧化偶联) (网络版彩图)

Figure 2 Representative chemical looping processes (M-SP-S: 15% manganese-5% sodium pyrophosphate-silica catalyst; OCM: oxidative coupling of methane) (color online).

是反应物交替进料(同一反应器)或分别进料(多个反应器), 而后者是反应物共进料; 从微观上看, 二者的区别在于固体材料发生周期变化涉及的空间. 在常见的化学链过程中, 传递媒介整体的组成和结构发生循环性变化, 而在典型非均相催化过程中主要是催化材料表面的组成和结构发生循环性变化. 化学链小分子转化过程往往会涉及反应分子的定向转化, 这通常需要在传递媒介中构建催化活性位点. 因此, 传递媒介的设计要兼顾整体变化和催化过程, 使他们高度匹配, 从而实现从原料到目标产物的高效转化. 用于小分子化学转化的媒介应该具备以下一些性质(图3): (1) 载氧体不与反应物发生完全氧化反应且不把目标产物部分或完全氧化; (2) 如果媒介与催化剂共同作用, 则小分子与媒介之间的反应速率需和催化反应速率高度匹配; (3) 还原-氧化性能在经历多次循环后保持不变; (4) 足够高的机械强度; (5) 原料廉价易得, 媒介制备过程流程短、能耗低且污染少.

2 CO₂/H₂O分解

将CO₂和H₂O转化为碳氢燃料或化学品, 既可降低大气中的CO₂浓度, 又能节约化石能源. 直接将CO₂和H₂O热分解为CO、H₂和O₂是最简单的方法. 热力学计算表明, 常压下, 温度高于3000℃时CO₂分解的吉布斯自由能小于零; 而H₂O分解的吉布斯自由能在温度高于4073℃时才小于零^[27]. 由此可见, 有效直接分解CO₂和H₂O需要的温度相当高. 因此, 基于金属氧化物的两步法热化学分解因操作简单且不需要分离等优势而受



图3 用于化学链反应的理想媒介特性(网络版彩图)

Figure 3 Ideal properties of carriers for chemical looping reactions (color online).

到各国学者的广泛关注^[27,28]. 这一概念最早由通用汽车公司的Funk和Reinstrom^[29]在20世纪60年代提出. 具体过程如下: 第一步为金属氧化物在高温惰性气氛中分解, 放出晶格氧(反应(1)), 该步为强吸热过程; 第二步为还原态材料夺取CO₂或H₂O中的氧, 生成CO或H₂(反应(2)), 该步为弱放热过程, 需要在较低温度下进行.



对简单金属氧化物进行热力学分析后发现能作为CO₂和H₂O分解的载氧体大概有15种, 其余的不是操作温度过高, 就是不能实现循环^[27]. 目前, 研究较多的载氧体包括CeO₂、SnO₂、V₂O₅和ZnO等简单氧化物、尖晶石结构的铁酸盐以及钙钛矿结构的氧化物. 通常, 载氧体还原需要的高温由太阳能提供^[27,30-32].

2.1 氧化铈基载氧体

CeO₂晶体为面心立方晶体结构, 是具有萤石结构的氧化物(图4). 其中, 阳离子按面心立方点阵排列, 且每个阳离子被8个阴离子包围; 同时, 阴离子占据四面体位置, 并与4个阳离子配位. 这种结构的一个重要的特征是阴离子构成立方亚晶格的中心, 每隔一个被一个阳离子占据. 这种结构非常有利于氧空位的形成和氧离子的迁移. 因此, 氧化铈具有优良的储放氧功能

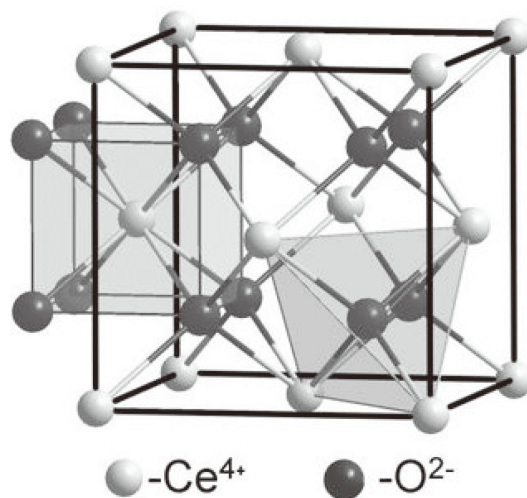


图4 二氧化铈晶体结构

Figure 4 Crystal structure of cerium oxide (CeO₂).

及高温下快速氧空位扩散能力, 被广泛应用于氧化还原反应中, 成为极具应用前景的汽车尾气净化催化材料、高温氧敏材料、固体氧化物燃料电池电极材料、电化学反应促进材料、化学机械抛光研磨材料和金属抗氧化及腐蚀的涂层材料等。

2006年, 法国科学研究中心过程、材料及太阳能实验室的Abanades等^[33]开展了用 CeO_2 进行两步热化学分解水的研究工作。他们发现, CeO_2 还原为 Ce_2O_3 的起始温度为 1500°C , 而还原大部分 CeO_2 需要高于 2000°C 的高温。实验结果还表明, 还原态的氧化铈很容易被水氧化回高价态的氧化铈。氧化铈因其快速分解 CO_2 和 H_2O 以及良好的抗烧结性能, 受到了研究者的青睐^[34]。加州理工学院Haile课题组^[35-37]对氧化铈体系进行了广泛而深入的研究。他们与苏黎世联邦理工学院的Steinfeld等^[31]合作进行了百克级多孔整体式氧化铈上太阳能驱动的 CO_2 和 H_2O 分解实验(图5)。该太阳能反应器由一个带窗腔式接收器组成, 聚集的太阳辐射从窗孔进入, 在腔内多次反射被吸收。将形状为1/4圆弧的多孔单片氧化铈组装成圆柱体放置在腔内, 太阳辐射直接照射在氧化铈内壁上, 氧化铈圆环和氧化铝保温砖之间存在一环形间隙, 反应气体从环形间隙中进入, 沿径向流入腔内, 生成的气体产物沿轴向从腔底部流出。太阳能反应器中氧化铈释氧温度被控制在 $1420\sim 1640^\circ\text{C}$ 之间, CO_2 和 H_2O 的分解温度为 900°C 。在这一反应温度下, CO 和 H_2 的最高产率分别

为67和34 mmol/min。此外, 他们还在微分反应器中考察了该载氧体的循环稳定性。在还原温度为 1500°C 、氧化温度为 800°C 的反应条件下, 经过100个循环后 H_2 平均生产速率在随后的400个循环中维持在 $0.0625\text{ mmol}/(\text{min g}_{\text{ceria}})$ 。

氧化铈热化学分解 CO_2 和 H_2O 用于大规模制备合成气(CO 和 H_2 的混合气)面临的主要挑战之一是温度低于 1500°C 时 CeO_2 分解产生的氧空位有限。为此, 研究者尝试通过掺杂来改善氧化铈的性能。东京工业大学Tamura课题组^[38]在2007年开展了过渡金属M($\text{M}=\text{Mn}$ 、 Fe 、 Ni 、 Cu)掺杂的研究。他们发现, 在还原温度介于 $1300\sim 1500^\circ\text{C}$ 之间时, Fe 、 Ni 或 Cu 掺杂均能提高释氧量和氢产量, 且 Fe 掺杂的样品在4个循环中性能保持不变。2008年, 桑迪亚国家实验室Miller研究团队^[39]研究了反向旋转环状接受反应复原器(counter rotating ring receiver reactor recuperator, 图6)中 $\text{Ce}_{0.25}\text{-Zr}_{0.75}\text{O}_2$ 多孔整体式载氧体上 CO_2 和 H_2O 的分解。该反应器的主要特征是由一组反向旋转的圆环组成, 这些圆环上装有活性金属氧化物构成的翅片, 每个环的旋转方向与相邻圆环相反。当环旋转时, 活性物质依次经历分解(高温热还原接收/反应段)和氧化(低温水分解段)阶段。在他们的实验中, 载氧体分解温度为 1400°C , 氧化温度为 1100°C 。在上述反应条件下 CO 和 H_2 产量分别为0.0263和0.158 mmol/g。他们指出该载氧体上 CO_2 分解速率慢的原因是缺乏催化C-O键断裂的金属或金属离子。他们还尝试通过提高铈含量来增加载氧体的释氧量, 但随着铈含量增加, 多孔整体式载氧体容易发生烧结而失活。对于不掺杂的多孔整体式氧化铈而言, 烧结似乎并不严重^[31]。这可能是由于载氧体制备的方法不同。2009年, 加州理工学院的Haile等^[35]研究了钐掺杂氧化铈($\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{1.85}\text{O}_{1.925-\delta}$)上同时分解 CO_2 和 H_2O 。载氧体的还原温度为 1500°C , 氧化温度小于 900°C 。在上述反应条件下, 氧化反应进行得很快, 合成气的选择性为100%, 且在50次循环中 CO 和 H_2 的生成速率基本保持不变。根据反应动力学数据, 他们指出 CO_2 和 H_2O 分解过程受表面反应的控制。在负载10 wt%镍的样品上观察到了甲烷, 且甲烷的选择性随氧化温度的降低而增加。当氧化温度为 400°C , 甲烷的选择性增加到80%。

2010年, 法国科学研究中心过程、材料及太阳能实验室的Abanades等^[40]通过Pechini方法合成低价或同

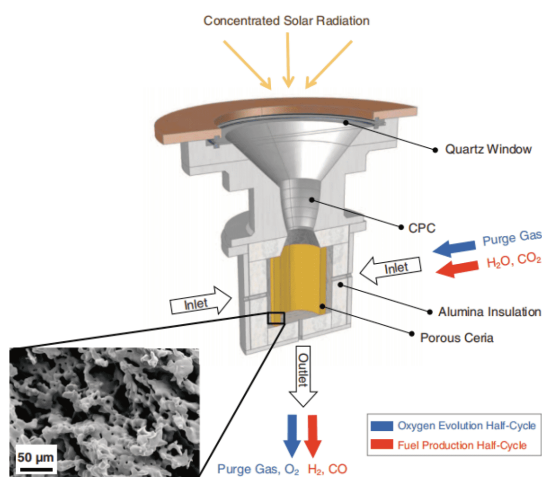


图5 用于热化学两步法分解 CO_2 和 H_2O 的太阳能反应器^[31](网络版彩图)

Figure 5 Solar reactor for the two-step, solar-driven thermochemical production of fuels ^[31] (color online).

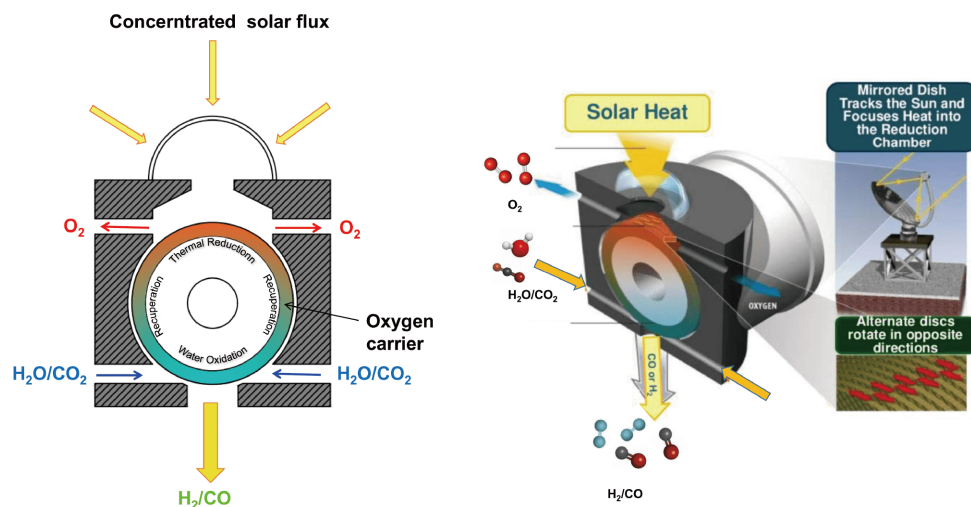


图 6 反向旋转环状接受反应复原器(网络版彩图)

Figure 6 Counter rotating ring receiver reactor recuperator (CR5) (color online).

价金属(Al、Mn、Fe、CO、Cu、Zn、Zr)掺杂的纳米氧化铈载氧体. 纳米颗粒比表面积大, 还原容易; 掺杂产生的氧空位使氧化铈晶体结构发生扭曲, 促进了体相氧离子的传输. 他们发现, Zr掺杂(50%摩尔比)氧化铈在1500℃的氮气气氛中的还原度达到了70%, 而且固溶体不升华. 他们进一步考察了1450℃还原后Zr掺杂氧化铈(25%摩尔比)上H₂O的分解. 结果表明, 1045℃时产H₂量约为0.24 mmol/g, 这一值比Ce₂O₃上的产氢量低. 随后他们考察了不同制备方法对Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂载氧体分解CO₂和H₂O性能的影响^[41]. 结果表明, Pechini法制备的样品表现出较高的活性和热循环稳定性, 这是由于该样品具有抗烧结的孔结构. 该样品上最高CO产量为0.241 mmol/g (1000℃)、最高产H₂量为0.433 mmol/g (1200℃). 他们还发现Zr掺杂导致氧化过程减缓.

2011年, 明尼苏达大学的Davidson和Stein等^[42]制备了具有三维有序大孔(three-dimensionally ordered macroporous, 3DOM)结构的Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4和0.5), 这种内部相互连通的多孔材料具有高达45 m²/g的比表面积, 这对气固反应非常有利. 他们采用了两种制备方法: 甲醇溶液法和Pechini法. 甲醇溶液法制备的样品有富CeO₂区和富ZrO₂区, 而Pechini法制备的样品只有一相. Pechini法制备的Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂表现出最高的产氢量和峰值产氢速率. 掺杂提升了多孔结构的热化学循环稳定性, 这是由于Zr在循环过程

中生成了惰性的ZrO₂, 起到了支撑作用.

2012年之后, 世界上多个研究组对掺杂CeO₂的还原-氧化性能进行了广泛的研究. 除了上面提及的课题组外, 中国科学院大连化学物理研究所李灿研究团队^[43]对四价(Ti⁴⁺、Sn⁴⁺、Hf⁴⁺、Zr⁴⁺)和三价(La³⁺、Y³⁺、Sm³⁺)金属离子掺杂氧化铈的还原和CO₂分解动力学进行了详细研究. 结果表明, 四价离子均能提高释氧量, 且离子半径越小, 释氧量越大. Ti和Sn掺杂样品上CO₂分解活性低, 这是由于高温还原后生成了Ce₂Ti₂O₇和Ce₂Sn₂O₇的缘故. Zr掺杂氧化铈上的CO产量是氧化铈上的2.36倍. 三价离子掺杂则对还原和氧化过程均不利. 2017年, 苏黎世联邦理工学院的Muhich等^[44]根据密度泛函理论计算提出了选取杂原子的准则: (1) 用四价或更高价态的金属离子掺杂有利于氧空位的形成; (2) 为了避免局部结构重构导致氧原子处于低配位, 不用离子半径小且与氧形成高共价键的阳离子掺杂; (3) 杂原子与氧之间的键能尽可能地低. 然而, 单一杂原子无法同时满足上述三条要求. 因此, 有效的掺杂策略是同时修饰氧化铈和杂原子本身.

过去十年, 科学家研究了碱金属和碱土金属(Li、Mg、Ca、Sr), 过渡金属(Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Hf、Ta), 镧系金属(La, Pr, Sm, Gd, Dy, Tb)以及Al和Si等掺杂对氧化铈还原-氧化性能的影响. 大部分金属掺杂都能够使还原过程变得更加容易, 掺杂的载氧体能够在温度低于1500℃时

释放更多氧, 增加了低温氧化阶段CO或H₂产量. 现有研究表明, 掺杂对CO或H₂的生成速率会带来不利影响. 对于氧化铈类载氧体来说, 探索合适的制备方法是提高该类载氧体性能的重要途径之一.

2.2 ZnO载氧体

常压下ZnO还原需要很高的温度(~2000℃). 降低氧分压可以将还原温度降低到1300℃左右, 但低温下还原速率降低. 进一步研究发现, 还原过程是受表面反应控制的, 反应活化能介于312~380 kJ/mol之间.

ZnO/Zn体系的优点是能量转换效率高, 缺点是材料的熔点低, 在反应过程中容易升华. 在降温过程中Zn蒸气和氧的反应不仅在热力学上有利, 而且反应进行需要克服的能垒也不高(35 kJ/mol). 因此在实际操作过程中Zn氧化很容易发生. 例如, 在一个100 kW中试ZIRRUS (图7)反应器中, 还原阶段固体产物中Zn的重量百分比介于12%~49%. 为了克服这个问题, 在降温过程中需要用淬冷装置将金属和氧气分开.

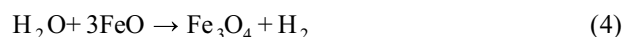
该体系面临的另一个挑战是在固体Zn分解水过程中, 最初生成的ZnO在材料表面形成致密层, 导致随后的氧化反应变得相当缓慢. 类似的体系还包括SnO₂/SnO、V₂O₅/VO₂和GeO₂/Ge₂O₃. 迄今为止, 大部分ZnO/Zn体系的研究是由苏黎世联邦理工学院Steinfeld课题组^[45,46]完成的. 目前对于ZnO/Zn体系的研究主要集中在反应器的设计和动力学分析. Steinfeld课题组先后开发了ROCA和ZIRRUS两种反应器(图7). ROCA反应

器是一种旋转锥形腔体接收器, 太阳辐射通过石英窗被聚集, ZnO颗粒通过反应器尾部的螺旋给料机沿轴向进入腔体接收器, 气体产物被惰性气体从腔内扫出进入淬火装置. ROCA反应器存在Zn氧化、惰性气体的冷却效应、大部分产物无法回收及热损失等缺点, ZIRRUS反应器则克服了上述问题, 并且在太阳能装置上成功运行^[47]. 与ROCA反应器相比, ZIRRUS具有一个更复杂的ZnO进料系统, 该给料器在腔内可扩展和收缩, 从而使ZnO层沿空腔内壁均匀分布.

由于ZnO及Zn在还原-氧化过程中会升华进而和气体产物混合, 增加了操作难度, 因此, 该体系实现工业化还需克服很大的挑战.

2.3 尖晶石载氧体

1977年, 日本电子技术综合研究所的Nakamura^[48]首次提出了基于Fe₃O₄ (铁磁矿)/FeO (方铁矿)体系的两步分解水思路, 还原/氧化反应如下:



作为极具发展潜力的热分解水体系, Fe₃O₄/FeO的理论产氢量高达4.3 mmol/g, 而且不存在易挥发金属. 常压下, Fe₃O₄的还原温度约为2200℃. 降低气相氧分压可以将其分解温度降到1300~1400℃之间. 但在上述反应条件下, 载氧体容易烧结(Fe₃O₄和FeO的熔点分别为1700和1350℃). 烧结导致氧析出反应表面减少和氧

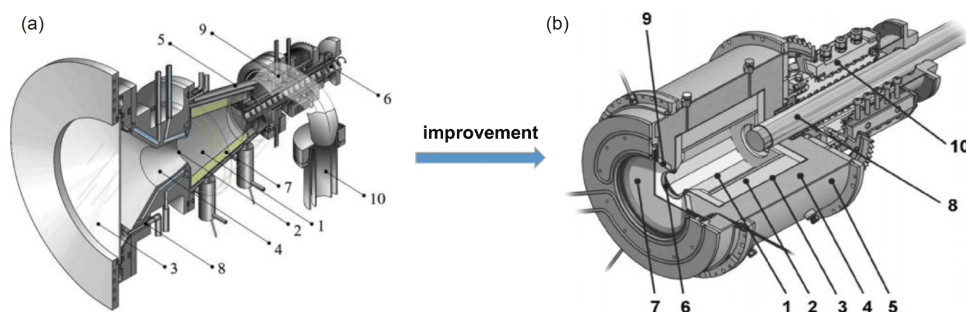


图7 (a) ROCA反应器示意图. 1: 旋转空腔接收器, 2: 孔径, 3: 石英窗, 4: CPC, 5: 外锥壳, 6: 反应物给料机, 7: ZnO层, 8: 吹扫气体入口, 9: 产品出口, 10: 淬火装置; (b) ZIRRUS反应器的设计示意图. 1: 旋转腔体内衬有烧结的ZnO瓷砖, 2: 80%Al₂O₃-20%SiO₂绝缘, 3: 95%Al₂O₃-5%Y₂O₃ CMC, 4: 氧化铝纤维, 5: 铝反应器外壳, 6: 孔径, 7: 石英窗口, 8: 动态给料机, 9: 锥形截头, 10: 旋转接头^[47] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Schematic of the ROCA reactor. 1: rotating cavity-receiver, 2: aperture, 3: quartz window, 4: CPC, 5: outside conical shell, 6: reactant feeder, 7: ZnO layer, 8: purge-gas inlet, 9: product outlet port, 10: quench device. (b) Schematic of the improved reactor design. 1: rotating cavity lined with sintered ZnO tiles; 2: 80%Al₂O₃-20%SiO₂ insulation; 3: 95%Al₂O₃-5%Y₂O₃ CMC; 4: alumina fibres; 5: Al reactor shell; 6: aperture; 7: quartz window; 8: dynamic feeder; 9: conical frustum; and 10: rotary joint^[47] (color online).

离子迁移到反应前沿的距离增加, 这二者对气固相反应极其不利. 为了解决上述问题, 研究者尝试通过负载来缓解烧结、掺杂来降低氧化态的还原温度或提高还原态的熔点^[27,46,49].

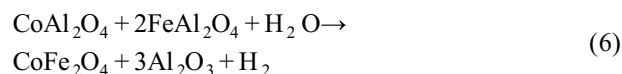
2004年, 新潟大学的Kodama等^[50]发现负载在钇稳定氧化锆(yttrium-stabilized zirconia, YSZ)上的 Fe_3O_4 在反应温度低于 1400°C 时具有较高的热循环稳定性. 这是由于还原过程部分二价铁离子溶解到氧化锆中, 在氧化阶段进入立方氧化锆晶格中的铁离子被水氧化回初始状态. 桑迪亚国家实验室的Coker等^[51,52]详细研究了氧化铁/YSZ体系, 他们发现溶解到氧化锆(常温下铁在 $\text{Y}_{0.16}\text{Zr}_{0.92}\text{O}_{2.08}$ 中的溶解度为 $9.4 \text{ mol}\%$)中的铁和分散到氧化锆基体中的氧化铁表现出完全不同的反应特性. 利用时间飞行二次离子质谱(time-of-flight secondary ion mass spectrometry, ToF-SIMS), 他们研究了还原态样品被 $\text{C}(^{18}\text{O})_2$ 氧化过程中 ^{18}O 与 ^{16}O 的交换. 实验结果表明, 铁掺杂YSZ相中 ^{18}O 均匀分布, 而分散在YSZ基体中的氧化铁颗粒仅仅在表层处观察到了 ^{18}O . 进一步分析发现, 颗粒中 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ 的梯度与颗粒的尺寸和制备方法有关联. 同样反应条件下, 颗粒越大, 其总体氧化程度越低. 因此从动力学角度考虑, 小尺寸的颗粒或者引入惰性稀释剂是有利的, 但这将会导致烧结. 对氧化铁/YSZ体系而言, 在氧化动力学有利的条件下其产氢量受到铁在YSZ中溶解度的限制.

向 Fe_3O_4 主体相中引入比其容易还原的金属氧化物或比其熔点高的氧化物均能改善其还原-氧化性能. 研究发现, 掺杂Mn、Co、Ni、Cu和Zn等过渡金属可以显著降低 Fe_3O_4 的还原温度和增加释氧量, 但只有Ni和Co掺杂对提升产氢量有明显的效果^[27,46]. 因此, 文献报道中关于铁酸盐的大部分研究工作是围绕铁酸镍($\text{Ni}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)和铁酸钴($\text{Co}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$)展开的. 2008年, 桑迪亚国家实验室Miller研究团队^[39]以 $\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$ 为活性相, 将其与载体(二者的重量比为1:3)机械混合后压制成整体式载氧体, 考察了载体对还原-氧化性能的影响. 结果表明, YSZ负载 $\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$ 上产氢量高达 0.714 mmol/g 且14次循环中产氢量变化不大. 相比之下, Al_2O_3 和 TiO_2 负载的铁酸钴上最大产氢量为 0.021 mmol/g . 在同样反应条件下, 第一次循环中 $\text{Co}_{0.67}\text{Fe}_{2.33}\text{O}_4$ 上产氢量只有 0.002 mmol/g , 且在第二个循环中没有观察到氢生成. 在还原过程中 Al_2O_3 和 TiO_2 可能与活性组分反应生成了 FeAl_2O_4 和 Fe_2TiO_4 , 导致产氢

量不高. 同样, Y掺杂 HfO_2 载体也可以改善铁酸钴的活性和热循环稳定性, 但效果不如YSZ好.

李灿课题组^[27]以 NiFe_2O_4 和 CoFe_2O_4 为活性组分, 开发了性能更好的载氧体. SiO_2 负载 $\text{Co}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 铁的利用率达到40%, 而 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ 铁的利用率只有25%. 他们还发现多种金属部分取代Co或Ni均能提高样品的释氧量, 但只有Zr掺杂能提高CO产量和热循环稳定性. 这主要是由于 ZrO_2 具有高的抗烧结性能, 抑制了分散在其中活性铁物种的融合长大.

两步法分解 H_2O 和 CO_2 过程中, 还原在高温进行而氧化在低温进行, 这两个反应的温差通常大于 150°C . 大温差不仅降低了系统的能量利用效率, 而且较大温差下快速热循环产生的热应力给过程设计带来了工程和材料两方面的挑战. 2013年, 科罗拉多大学的Muhich等^[53]开发了等温水分解过程. 还原阶段, 铁酸钴和氧化铝反应生成钴铝和铁铝尖晶石, 放出氧气(式(5)); 氧化阶段, 钴铝和铁铝尖晶石与水反应生成铁酸钴和氧化铝, 放出氢气(式(6)). 该体系在温度为 1350°C 时产氢量为 0.102 mmol/g , 最大产氢速率为 $0.55 \mu\text{mol}/(\text{g s})$. 相比之下, 氧化铈上(还原温度为 1350°C , 氧化温度为 1000°C)产氢量和最大产氢速率分别为 0.016 mmol/g 和 $0.14 \mu\text{mol}/(\text{g s})$. 进一步研究表明, 释氧和水分解的速率控制步骤是表面反应^[54]. 因此, 如何加快表面反应是上述铁基尖晶石型载氧体面临的主要挑战.



综上所述, 负载和掺杂能够大幅地改善铁基尖晶石型载氧体分解 CO_2 和 H_2O 的性能. 因原料廉价易得且制备过程简单, 铁酸盐是一类极具发展潜力的热化学分解材料. 但该材料反应速率低, 循环周期长. 如何通过改性、优化制备方法或引入催化剂来加快气固相反应是今后需要重点突破的方向.

2.4 钙钛矿载氧体

钙钛矿(图8, ABO_3 , A为碱金属、碱土金属或镧系金属元素, B为3d、4d或5d过渡金属元素)材料具有组成易调变、热稳定性高且氧化还原能力强等特点, 广泛用作透氧膜、固体催化剂和电极材料^[55-59].

2013年, 苏黎世联邦理工学院的Scheffe等^[60]从热

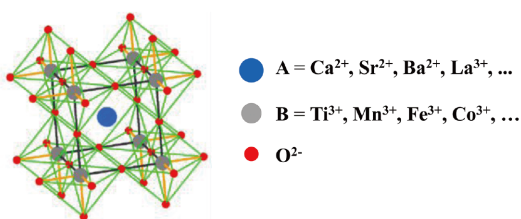


图8 钙钛矿结构示意图(网络版彩图)

Figure 8 Crystal structure of perovskite (color online).

力学分析和实验研究两方面考察了 $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ 的还原-氧化性能. 结果表明, 1500℃时 $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{MnO}_3$ 的还原度比 CeO_2 的高且钙钛矿上CO的产量高于 CeO_2 上的, 但前者分解 CO_2 的速率低于后者, 这与热力学分析一致. 他们指出增加载氧体的表面积或许能提高CO产量和生成速率. 紧接着, 桑迪亚国家实验室的McDaniel和科罗拉多矿业学院的Tong等^[61]报道了Sr和Mn掺杂的 $\text{LaAlO}_{3-\delta}$ 两步法热化学分解 CO_2 和 H_2O . 该载氧体表现出非常高的反应性能, 在1350℃还原后, 1000℃氧化时产生的 H_2 和CO量分别是 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 上的9倍和6倍. 在80次循环中, CO产量保持不变, 且循环后钙钛矿结构没有发生变化. 其高热化学循环稳定性来源于Al的稳定作用. 2013年, 加州理工学院Haile等^[62]研究了Sr掺杂 $\text{LaMnO}_{3-\delta}$ 多孔整体载氧体上的水分解(还原温度为1400℃, 氧化温度为800℃). 实验结果表明, 释氧量和产氢量随Sr含量的增加而指数增加, 但产氢速率则指数下降. 热力学计算还表明, 还原反应焓随Sr含量增加单调降低, 这是由于Sr掺杂降低或消除了钙钛矿的带隙^[63].

2014年, 李灿课题组^[64]制备了 $\text{La}_x\text{A}_{1-x}\text{Fe}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_3$ ($\text{A}=\text{Sr}, \text{Ce}$; $\text{B}=\text{Co}, \text{Mn}$)载氧体, 并考察了其两步法分解 CO_2 性能. 结果表明, 未掺杂的样品在还原过程中产生大量的氧空位, 但CO产量非常低. 他们考察了载体如 ZrO_2 、 Al_2O_3 和 SiO_2 对 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 反应性能的影响, 发现 SiO_2 载体在热化学分解 CO_2 反应中表现出较好的性能. 通过A和B位部分取代, 可使还原温度降低200~400℃, CO产量提高1~2倍. 其中, Co取代样品表现出最高的性能. 当还原温度为1300℃时, $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (钙钛矿负载量为25 wt%)载氧体上CO最高产量为0.339 mmol/g. 相比之下, CeO_2 在1400℃还原后的CO产量只有0.2 mmol/g. 在10次循环中, 没有观察到 $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 样品上CO产量下降.

迄今为止, 用于 H_2O 和 CO_2 热化学分解的钙钛矿中A位元素通常为Ca、Sr、Ba、La和Y, B位元素通常为Al、Cr、Mn、Fe和Co^[65,66]. 在钙钛矿型载氧体中, $\text{Y}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MnO}_3$ 的热分解 CO_2 性能最高, 在1400℃还原, 900℃氧化时CO产量为0.757 mmol/g, 该值为 CeO_2 上的7倍(1400℃还原, 1000℃氧化), $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 上的2.3倍(1400℃还原, 1050℃氧化)^[67]. Y掺杂改善钙钛矿热化学分解 H_2O 和 CO_2 是由于其离子半径比较小, 造成了 $[\text{MnO}_6]$ 八面体扭曲, 进而促进了氧析出^[66]. $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{CoO}_3$ 热分解 H_2O 性能高于其他钙钛矿, 在1300℃还原, 900℃氧化时 H_2 产量为0.587 mmol/g^[68].

对于钙钛矿类型的载氧体, 由于元素周期表中90%以上的金属元素可以占据A或B位, 所以通过实验筛选高性能载氧体十分费力和耗时. 为了高效地开发高性能材料, 可以先根据理论计算获得理想钙钛矿的主体相组成, 然后通过实验验证. 目前, 用于计算钙钛矿热力学性质的方法包括相图计算(calculation of phase diagrams, CALPHAD)和密度泛函理论(density functional theory, DFT)^[65]. 密度泛函理论不仅可以用于筛选出理想钙钛矿的组成, 而且还有助于理解缺陷的本质, 钙钛矿中缺陷与其还原-氧化性能直接关联. 值得注意的是, 备受学者关注的锰酸镧热分解 H_2O 和 CO_2 的吉布斯自由能变化在研究的温度范围内是大于零的, 这意味着 H_2O 和 CO_2 转化率小于50%. 如果将该材料用于工业化热分解制备燃料, 则会带来大量的能量浪费. 因此, 在设计钙钛矿材料时, 要综合考虑热力学和动力学性能.

和氧化铈类似, 钙钛矿属于非化学计量载氧体, 这类载氧体比氧化铈的还原温度低且氧计量系数变化大. 在还原-氧化反应过程中, B位金属的价态在两个值之间来回变化, 同时伴随着氧元素空间分布的周期变化. 这些变化的快慢有时取决于主体相中化学扩散速率(扩散系数 D_{chem} 由式(7)给出), 在某些情况下也可能受表面反应的控制. 研究发现, 800℃时 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ 载氧体上水分解速率受表面反应的控制^[62], 而含钴和铁钙钛矿氧化反应则受化学扩散的控制^[65]. 总之, 钙钛矿是一类具有巨大应用前景的太阳能热分解 H_2O 和 CO_2 的材料. 目前, 该类材料面临的主要挑战是热化学稳定性差、热效率低以及还原-氧化温差大. 今后, 如何提升该类材料的反应动力学和机械强度应受到关注. 为了将太阳能到燃料能量效率提高到20%以上, 必

须从钙钛矿材料开发和反应器设计两方面考虑.

$$D_{\text{chem}} = D_{V_0} t_{\text{el}} \left(\frac{1}{2} \frac{\partial \ln p O_2^*}{\partial \ln [V_0^*]} \right) = D_{V_0} t_{\text{el}} \Lambda \quad (7)$$

3 甲烷干/湿重整

天然气是一种洁净、环境友好的碳基能源和化工原料, 且储量丰富. 近年来, 随着海洋和陆地冻土层中天然气水合物矿藏的大范围发现以及页岩气开采技术的大规模提升, 各国政府和研究机构将目光投向用天然气替代石油生产液体燃料和基础化学品. 目前, 全球范围内用于生产燃料和化学品的天然气占其产量的比例不到10%. 天然气的主要成分——甲烷(体积含量>80%)可转化为汽油、柴油、航空煤油、烯烃、芳香烃和含氧有机化合物等. 工业上大规模天然气转化均采用间接法(图9), 即甲烷先通过不完全氧化制备合成气, 然后再转化为含碳燃料或化学品^[69].

通过甲烷重整制备合成气的途径主要包括水蒸气重整($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$)、自热重整、二氧化碳重整($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$)和部分氧化($2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$). 其中, 水蒸气重整(又被称为湿重整)被广泛应

用于制备合成气. 工业上湿重整采用的催化剂为镍基催化剂. 为了抑制积碳造成的催化剂失活, 进料中水蒸气与甲烷的摩尔比维持在3:1~5:1. 这不仅增加了过程能耗, 而且也引起 CO_2 排放量增加. 相比之下, 二氧化碳重整(又被称为干重整)则将 CO_2 转化成适合于制备烯烃和芳香烃的合成气. 经过几十年的研究, 干重整催化剂及相应的反应技术取得了很大的进展^[70]. 但截至2019年底, 还没有真正实现工业化生产的实例. 目前干重整面临的主要挑战是催化剂的烧结和积碳. 为了克服这两个瓶颈问题, 各国学者开始尝试将化学链技术用于干重整. 与传统干重整相比, 化学链干重整不仅不受积碳的困扰, 而且还能够生产出氢碳比灵活可调的合成气和高纯 CO . 因此, 化学链干重整是一个碳利用率高、柔性大的重整技术. 化学链同样为甲烷湿重整提供了一种新思路, 化学链湿重整克服了传统湿重整技术面临的高能耗困境. 与传统湿重整过程相比, 化学链湿重整过程中化学计量的甲烷和水蒸气分别被通入到反应器中, 还原阶段产生氢碳比为2的合成气, 氧化阶段产生纯氢气. 这大大降低了过程能耗和 CO_2 排放量. 化学链甲烷部分氧化技术不仅省去了能耗大、投资高的空分单元, 而且还克服了传统固定

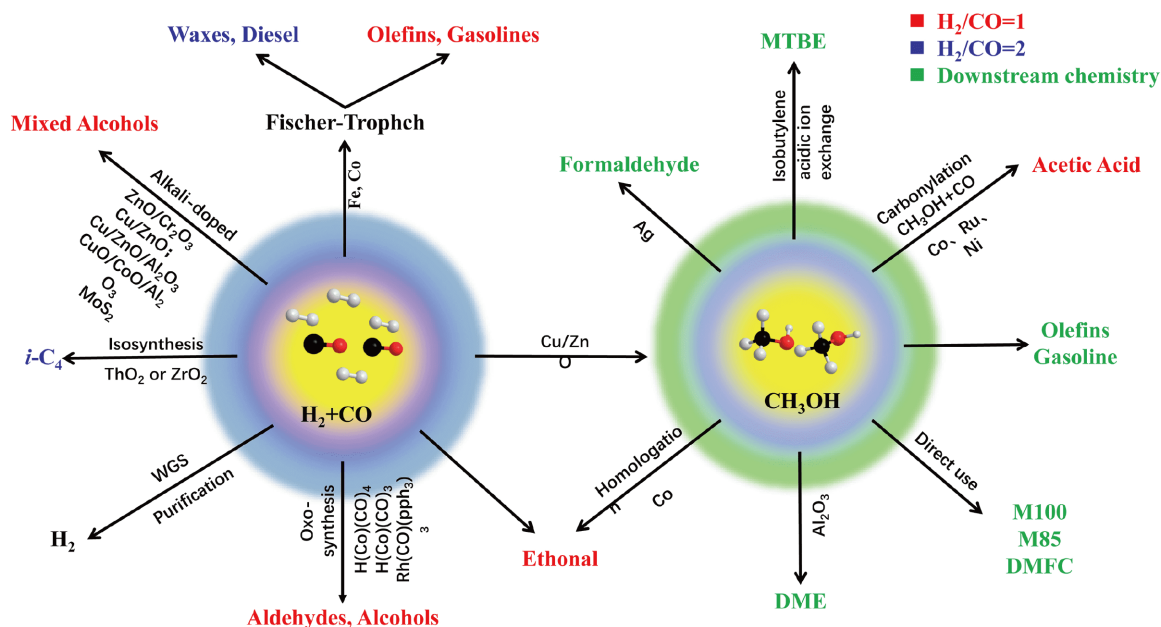


图9 天然气间接转化为含碳燃料或化学品(DME: 二甲醚; DMFC: 直接甲醇燃料电池; *i*-C4: 异丁烷; M85: 汽油中15%甲醇的混合物; M100: 纯甲醇; MTBE: 甲基叔丁基醚)(网络版彩图)

Figure 9 Indirect conversion of natural gas to carbon-containing fuels or chemicals (DME: dimethyl Ether; DMFC: direct-methanol fuel cell; *i*-C4: isobutane; M85: mixture of 15% methanol in benzine; M100: pure methanol; MTBE: methyl tertiary-butyl ether) (color online).

床反应器中存在的热点和热波问题以及进料中甲烷含量的限制. 前述两种化学链过程的还原阶段是相同的, 都是甲烷与载氧体反应生成氢碳比为2的合成气. 由于甲烷干/湿重整是吸热反应, 化学链甲烷干/湿重整反应需要的高温热量可由太阳能提供. 太阳能驱动的化学链甲烷干/湿重整过程不仅损失小, 而且CO₂排放量也比较低(CO₂排放量降低41%^[71]).

麻省理工学院的Lewis等^[9]在1949年就开展了化学链甲烷部分氧化制备合成气的研究工作. 对于化学链甲烷部分氧化反应, 载氧体的还原阶段有两种操作模式: 化学平衡和化学计量. 在前一种操作模式中, 晶格氧化学势较低, 只能将甲烷部分氧化为合成气; 在后一种模式中, 晶格氧化学势较高, 可以将甲烷完全氧化为H₂O和CO₂, 氧化产物再与甲烷发生重整反应生成合成气. Lewis等^[9]考察了流化床中氧化硅负载氧化铜上的部分氧化反应. 载氧体和甲烷共进料, 载氧体先将甲烷完全氧化, 还原后的载氧体再催化重整反应. 在890℃和O/C比为1 (甲烷中的碳与氧化铜中的氧摩尔比)的条件下, 甲烷转化率为90%, 合成气选择性为94%. 除了在流化床中同一载氧体上先后进行完全氧化和重整反应, 还可以分别在固定床中载氧体和催化剂上进行完全氧化和重整反应. 石油大学的沈师孔等^[72]在2002年将氧化铁(Fe₂O₃)载氧体和负载镍催化剂分段装填在同一个反应器中, 验证了载氧体上甲烷完全氧化耦合催化剂上甲烷重整制备合成气的可行性.

对于化学计量操作模式, 还原态的载氧体无法用CO₂或H₂O进行有效地再生. 因此, 应用于化学计量操作的载氧体不能用于化学链甲烷干/湿重整. 化学链重整还原阶段为化学平衡操作过程, 合适的载氧体可以通过Ellingham图进行筛选. Ellingham图, 又称氧化物自由能图(图10), 是氧化物标准生成吉布斯自由能与温度的一种关系图, 常用来评估金属氧化物被还原的难易程度. 氧平衡压力($P_{O_2} = P_0 \exp(\Delta G^\circ / RT)$)落在图10中绿色区域(III)的金属氧化物被甲烷还原时, 部分氧化是主要的反应; 氧平衡压力落在浅蓝色区域(II)的金属氧化物不能将甲烷部分氧化. 此外, 作为优良的甲烷化学链干/湿重整载氧体, 重整温度下其氧化物自由能还必须远小于CO/H₂氧化反应的Gibbs自由能. 需要指出的是, 上述分析没有考虑甲烷的热裂解反应

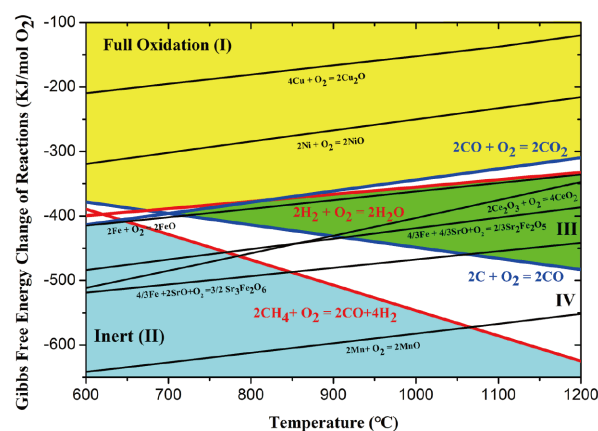


图10 氧化物自由能与温度的关系图(网络版彩图)

Figure 10 Gibbs free energy change of oxidation reactions as a function of temperature (color online).

(CH₄→C+H₂). 氧平衡压力落在IV也有可能是良好的甲烷化学链干/湿重整载氧体. 常见过渡金属氧化物如氧化锰(MnO_x)和氧化铁(FeO_x)不是平衡操作模式中干/湿重整的优良载氧体. 但是, 这几种氧化物与其他氧化物形成复合氧化物后则是潜在的化学链干/湿重整载氧体候选者^[73]. 本文不对这几种过渡金属氧化物部分氧化甲烷做评述, 感兴趣的读者可以参考相关的文献^[18,73~78]. 本文着重关注两类用于化学链干/湿重整的非化学计量载氧体: 氧化铈和钙钛矿.

3.1 铈基载氧体

如前所述, CeO₂作为优良的载氧体被用于太阳能热分解CO₂/H₂O. 1993年, 东京工业大学的Otsuka等^[79]提出了用CeO₂作为甲烷干重整的载氧体. 1997年, 该课题组研究了CeO₂上甲烷干/湿重整^[80]. 实验结果表明, 温度高于600℃时甲烷被CeO₂部分氧化为CO和H₂, 温度高于400℃时CO₂和H₂O被还原后的氧化铈分解为CO和H₂. 他们还发现当CeO₂还原度高于10%之后, 积碳阻碍CO₂分解但对H₂O分解没有影响.

2017年, 佛罗里达大学的Scheffe等^[81]分析了封闭系统中650~1125℃之间CeO₂氧化甲烷和还原后的氧化铈分解CO₂达到平衡时的产物组成和氧化铈化学计量系数. 二氧化铈还原度 $\delta_{red}(CeO_{2-\delta_{red}})$ 随温度升高连续增加, 其最高值为0.25. 对于 $n_{CH_4}:n_{CeO_2}$ 为0.25的情况, 温度低于825℃时甲烷裂解在热力学上有利, 温度高于825℃时甲烷部分氧化成为热力学上有利的反应, 积碳

在温度高于1050℃时可以忽略不计. 对于 $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{CeO}_2}$ 为1的情况, 在温度低于1100℃时积碳量远大于CO量. 二氧化碳分解时, 二氧化铈还原度 $\delta_{\text{red}}(\text{CeO}_{2-\delta_{\text{red}}})$ 随温度降低连续减少. 对于有积碳的氧化铈, 提高CO₂与CeO₂的摩尔比有利于降低高温下还原度和低温碳含量. 热力学计算表明用CH₄还原CeO₂和用CO₂氧化还原后的CeO₂可以在同一温度下操作. 2019年, 法国科学研究中心过程、材料及太阳能实验室的Abanades等^[82]计算了封闭体系中0~2000℃之间CeO₂氧化甲烷达到平衡时反应物和产物的量. 对于 $n_{\text{CH}_4}:n_{\text{CeO}_2}$ 为0.5的情况, 温度低于500℃时甲烷裂解是热力学上最为有利的反应, 温度高于500℃时CO开始生成且在580℃左右时积碳收率达到最大(~72%). 在500~1250℃时, 积碳收率高于10%, 甲烷转化率、氢气和CO收率随温度的升高而增加. 温度高于750℃时CO₂和H₂O收率忽略不计, 甲烷转化率接近100%. 随着反应温度升高, CeO₂经过一系列中间氧化物最终被还原为Ce₂O₃而不是连续地改变其氧化学计量系数. 在Scheffe等^[81]的热力学分析中, 固体产物只有一种; 而在Abanades等的计算中, 同时存在氧计量系数不同的几种固体氧化物. 通过原位X射线衍射或其他分析手段能够区分哪一种方法更接近CeO₂的还原过程.

2016年, 明尼苏达大学的Davidson等^[83]考察了电加热固定床反应器中温度和甲烷流量对合成气以及CO₂分解的影响. 初步结果表明, 1100℃时CeO₂上的积碳相当严重, 因此他们着重研究了900和1000℃的化学链甲烷干重整过程. 合成气生成速率随反应温度的升高而增加; 随着甲烷流量增加, 甲烷转化率降低, 氢气和CO选择性增加, 二氧化碳转化率增加. 计算结果表明, 1000℃的化学链干重整太阳能的燃料转化效率高与900℃的, 这是由于甲烷转化率高. 随着甲烷流量增加, 太阳能到燃料效率先增加然后降低, 这是因为CH₄转化率与合成气及CO₂转化率呈相反变化趋势, 1000℃时最高转化效率为27%.

2017年, 佛罗里达大学的Scheffe等^[81]研究了腔式太阳能接收/固定床反应器中CeO₂上甲烷干重整过程. 接收/反应器有14根环形排列的氧化铝反应管, 管外缠绕绝热材料, 每个管子可装填1.13 kg CeO₂颗粒(355~1000 μm). 模拟太阳光通过直径为50.8 mm的小孔进入腔体后经过多次内部反射被吸收. 反应系统的最大功率为10 kW, 最高操作温度为1337℃, 且温度分

布接近均一. 在实验过程中, 只有一根管子里装有载氧体; 还原气为10%CH₄/90%Ar (3.35 mmol/s), 氧化气为纯CO₂. 实验结果表明, 温度由1035℃升高到1120℃时, 积碳选择性增加而CO选择性降低, 其他产物的选择性变化不大; 温度为950、1035和1120℃时甲烷累计转化率分别为9%、41%和52%, 二氧化铈还原度 δ_{red} 分别为0.07、0.21和0.24; 温度为1120℃时, 还原阶段H₂和CO的选择性分别为83%和59%且H₂:CO摩尔比为2.8, 氧化阶段CO₂转化率为21%. 根据实验结果, 他们计算了太阳能的燃料转化效率并分析了不同反应温度下氧化阶段转化效率与反应时间的关系. 温度越高, 转化效率越高. 在不考虑产物分离耗能的情况下, 温度为1120℃时单管系统的化学链干重整的转化效率为0.92%. 当外推到14根管子反应系统时, 则腔式接收/反应器的转化效率达到了7.51%. 2018年, 明尼苏达大学的Davidson等^[71]报道了腔式太阳能接收器/反应器中CeO₂上甲烷干重整过程. 太阳能接收/反应器长为347 mm, 直径为305 mm, 模拟太阳光通过直径为42 mm的小孔进入腔体. 接收器/反应器有6根环形排列的氧化铝反应管, 每个管子可装填0.336 kg CeO₂圆柱状纤维(Φ 5 mm × 5 mm, 比表面积为0.114 m²/g, 孔隙率为78%). 在测试过程中, 只有一根管子里装有载氧体; 还原气为76.4%CH₄/23.6%N₂, 流量为2.42 mmol/s; 氧化气为纯CO₂, 流量为2.3 mmol/s; 还原时间为4 min, 氧化时间为2 min; 反应压力低于1 atm. 实验结果表明, 在温度为955和1001℃时, 10次循环内CeO₂纤维还原-氧化性能稳定, 还原阶段产生的积碳在氧化阶段完全气化; 两个反应温度下循环平均CeO₂还原度接近0.1, 且还原阶段释放的氧在氧化阶段完全得到补充; 温度升高, 甲烷和CO₂转化率、H₂和CO选择性增加, 还原阶段积碳选择性增加、CO₂选择性降低. 根据实验结果, 他们计算了单管反应系统的太阳能到燃料转化效率. 温度为955和1001℃时干重整的平均转化效率分别为5%和7%. 当外推到六根管子反应系统时, 则腔式接收/反应器结构均考虑了气相热量回收, 但相同温度下二者干重整的太阳能到燃料转化效率相差好几倍. 这可能是由于载氧体化学性质和接收/反应器构造差异造成的. 温度为955℃时每千克CeO₂纤维上H₂和CO的产量分别为0.57和0.25 mol, 温度为950℃时每千克CeO₂颗粒上H₂和CO的产量分别为0.27和0.12 mol.

2017年, 佛罗里达大学的Scheffe等^[81]和苏黎世联邦理工学院的Steinfeld等探索了另一类腔式太阳能接收/反应器中的 CeO_2 上甲烷部分氧化过程. 一根氧化铝反应管($\Phi 52 \text{ mm} \times 850 \text{ mm}$)垂直插到接收器内($100 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$), 模拟太阳光通过直径为30 mm的小孔进入腔体. 实验过程中, 在反应管顶部连续加入 CeO_2 颗粒, 载氧体颗粒在重力作用下自底部连续卸出; 还原气($10\% \text{CH}_4/90\% \text{Ar}$ 混合气)自下而上或者自上而下地通过固体床层. 在反应管温度为 1303°C , 固体流量为 0.13 g/s , 同流还原气流量为 0.744 mmol/s 的条件下, 甲烷转化率为89%, 太阳能到燃料转化效率为9%; 当还原气流量增加到 2.23 mmol/s 时, 转化效率提高到12%. 由于缺乏氧化过程的数据, 干/湿重整过程的转化效率没有给出.

2018年, 法国科学研究中心过程、材料及太阳能实验室的Abanades等^[84]报道了直接照射腔式太阳能接收/反应器中 CeO_2 上甲烷干/湿重整过程. 模拟太阳光通过直径为42 mm的小孔进入腔体直接加热网状圆柱 CeO_2 泡沫($\Phi 55 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$, 孔隙率为91.8%, 比表面积 $<1 \text{ m}^2/\text{g}$, 质量为18.37 g). 还原气为 CH_4 和 Ar 的混合气, 氧化气为 CO_2 或 H_2O 和 Ar 混合气. 在温度为 1000°C 时, 甲烷部分氧化生成的合成气随 CH_4 流量由 74.4 增加到 $148.8 \mu\text{mol/s}$ 时增加比较明显, 随后 CH_4 流量($148.8 \sim 297.6 \mu\text{mol/s}$)对部分氧化影响不大, 但甲烷裂解生成的 H_2 随甲烷流量增大而急剧增加, 甲烷流量对 CO_2 产量影响不大. 产生的碳在氧化阶段完全与水蒸气反应. 二氧化铈还原度 δ_{red} 在甲烷化流量高于 $148.8 \mu\text{mol/s}$ 时为0.38, 这一值远高于 CeO_2 纤维和颗粒在相近温度下的还原度^[71,81]. 由此可见, 二氧化铈还原度受其形貌的影响. 温度为 1000°C 时, 还原阶段 H_2 和 CO 选择性分别高于96%和95%, 这些值高于 CeO_2 纤维和颗粒上相应的选择性. 在 CH_4 流量为 $148.8 \mu\text{mol/s}$ 时, 甲烷部分氧化生成的合成气随温度升高($950 \sim 1050^\circ\text{C}$)缓慢增加, 甲烷裂解随温度升高急剧增加, 但温度对 CO_2 产量影响不大. 产生的碳在氧化阶段完全与水蒸气反应. 实验结果还表明, 在温度为 1000°C 时, H_2O 分解速率高于 CO_2 分解速率; 在15次循环中, 氧化铈泡沫还原-氧化性质基本保持不变, 湿重整太阳能到燃料最高转化效率为5.22%. 这一值低于间接照射腔式接收/反应器的转化效率, 这可能是由于直接照射腔式接收/反应器缺少气相余热回收结构所造成的.

化学链甲烷干/湿重整的太阳能转化效率与 CeO_2 的还原-氧化速率密切相关. 反应越快, 转化效率也就越高. 为了促进 CeO_2 的还原和氧化过程, 有必要研究反应动力学. 2016年, 法国科学研究中心过程、材料及太阳能实验室的Abanades等^[85]在太阳能热重分析仪上研究了 CeO_2 上甲烷部分氧化和 CO_2 分解动力学. 他们根据不同温度($900 \sim 1100^\circ\text{C}$)下的载氧体质量变化率计算了还原和氧化反应的活化能. 还原活化能为 109 kJ/mol , 氧化活化能为 39 kJ/mol . 他们还发现, 氧化镁能够加速还原-氧化反应. X射线衍射结果表明, 镁离子没有进入 CeO_2 主体相. 因此, 可以断定 MgO 的促进作用来源于其对 CeO_2 表面性质的修饰. 这说明 CeO_2 主体相中氧离子的迁移不是还原和氧化反应的速率控制步骤. 2018年, 佛罗里达大学的Scheffe等^[86]深入分析了 CeO_2 上甲烷部分氧化动力学. 他们根据不同温度($750 \sim 1100^\circ\text{C}$)下的热重数据计算了活化能. 实验结果表明, 活化能是 CeO_2 还原度 δ_{red} 的函数: $\delta_{\text{red}} < 0.2$ 时, 活化能接近 30 kJ/mol ; $\delta_{\text{red}} > 0.2$ 时, 活化能与还原度几乎呈正线性关系; $\delta_{\text{red}} = 0.35$ 时, 活化能约为 75 kJ/mol . 这一结果似乎和 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 晶体结构与氧化计量系数的依赖关系是一致的. 研究发现, 在 $\delta_{\text{red}} = 0.253$ 时, $\text{CeO}_{2-\delta}$ 由立方晶胞转变为菱形晶胞^[87]. Scheffe等还发现载氧体表面的杂质影响活化能, 这进一步说明了甲烷部分的氧化速率是受表面反应控制的. 2016年, 麻省理工学院的Yildiz和Ghoniem等^[88]报道了 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 上水分解过程. 实验结果表明, 氧化过程中水在载氧体表面上吸附/分解很快达到平衡, 表面电荷转移是 $\text{CeO}_{2-\delta}$ 氧化的速率控制步骤. 总体来说, 二氧化铈上化学链甲烷干/湿重整过程中还原速率低于氧化速率. 为了促进 CeO_2 部分氧化甲烷, 研究者尝试了各种策略^[73,78,89].

1998年, 东京工业大学的Otsuka等^[90]探索了碱金属和碱土金属氧化物以及贵金属对 CeO_2 部分氧化甲烷的影响. 他们发现, 铂(Pt)和钯(Pd)可以促进部分氧化, 而其他氧化物对合成气生成影响不大甚至是阻碍部分氧化. 实验结果还发现Pd不仅加速合成气生成而且也极大地促进甲烷裂解反应. 根据原位红外、同位素交换和程序升温脱附结果, 他们提出载氧体表面上氢原子结合生成氢分子是部分氧化的速率控制步骤. 除了Pt和Pd外, 铑(Rh)也可以促进甲烷部分氧化^[91]. 另一个加速甲烷部分氧化的措施是用锆离子(Zr^{4+})部分

取代 Ce^{4+} . 氧化锆(ZrO_2)具有和 CeO_2 相同的晶体结构, 因此铈锆固溶体的组成可以在较宽范围内变化而保持面心立方晶体结构不变. 而且锆原子取代 CeO_2 中部分铈原子可以明显地提高载氧体的热化学稳定性. 昆明理工大学的魏永刚和李孔斋等^[92,93]研究了3DOM $\text{Ce}_{0.8}\text{-Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 上化学链甲烷湿重整, 发现制备过程中固溶体前驱体的焙烧温度(450~850℃)对大孔载氧体的还原-氧化性能影响比较大^[92]. 800℃性能测试结果表明, 焙烧温度越低, 合成气产量越高; 焙烧温度越高, 积碳越多; 10次循环后低温焙烧的样品仍然具有大孔结构而高温焙烧的样品中观察不到明显的大孔结构. 他们还考察了孔径对3DOM $\text{Ce}_{0.8}\text{-Zr}_{0.2}\text{O}_2$ 性能的影响^[93]. 800℃的实验数据显示, 孔径越小, 甲烷转化率和CO选择性越高, 小孔径载氧体在40次循环后活性略有下降且大部分3DOM框架依然存在. 小孔径载氧体的高活性可能是源于其表面氧缺陷比较多. 铁离子(Fe^{3+})掺杂是加速甲烷部分氧化的又一重要手段^[89]. 与锆原子取代铈原子不同, 在Fe:Ce原子比高于1:9时, 只有部分铁原子取代了主体相中的铈原子(面心立方晶体结构保持不变), 其余的铁原子以氧化铁的形式存在^[94]. 化学链甲烷湿重整实验结果表明, 随着Fe:Ce由0增加到4:6, 合成气产量先降低再增加, 掺杂样品上氢气和CO选择性以及 H_2 :CO摩尔比变化不大; 对于Fe:Ce原子比为1:1的载氧体, 当还原阶段的温度由800增加到900℃, 甲烷转化率、 H_2 和CO选择性均升高, 而 H_2 :CO摩尔比维持在2左右. X射线衍射和拉曼光谱分析结果显示^[95], Fe:Ce原子比为1:1的载氧体在还原阶段被还原为Ce-FeO₃钙钛矿; 如果延长还原时间, CeFeO₃会被进一步还原为单质铁和氧化铈; 在氧化阶段该钙钛矿与水反应生成掺杂CeO₂和Fe₃O₄.

2019年, 中国科学院大连化学物理研究所王晓东等^[96]研究了Ni促进CeO₂-TiO₂载氧体上化学链甲烷干/湿重整. 实验结果表明, 当Ni负载量为5%, 反应温度为900℃时, CO₂/H₂O分解最快, 其速率超过大多数铈基和钙钛矿类型材料上的分解速率; 最高瞬时CO和H₂生成速率分别为7.5和4.35 mmol/(min g), CO和H₂产量分别为2.16和2.1 mmol/g; 甲烷部分氧化过程中没有观察到积碳. 在甲烷干/湿重整过程中, 5Ni/CeO₂-TiO₂可用载氧量达到了1.62和1.81 mmol/g, 接近理论最大载氧量(1.99 mmol/g). 在10次循环中, 5Ni/CeO₂-TiO₂的还原-氧化性能基本保持不变. 根据X射线衍射、透射电

子显微镜和X射线吸收精细结构(XANES)等分析结果, 发现在甲烷部分氧化阶段, CeO₂与TiO₂发生化学计量反应生成Ce₂Ti₂O₇, 同时NiO被还原为单质镍. 经过一个还原-氧化循环后, 载氧体回到初始CeO₂-TiO₂状态. 此外, 他们还进行了密度泛函理论计算. 计算表明, Ni/CeO₂-TiO₂表面比起纯金属氧化物(CeO₂/TiO₂)更有利于CH₄解离. 在CO₂/H₂O分解过程中, Ni/Ce₂Ti₂O₇更有利于H₂O和CO₂分解. 基于实验结果与理论计算, 他们提出了还原-氧化机理: 在甲烷部分氧化过程中, 甲烷首先被NiO表面松散结合的氧完全氧化为CO₂和H₂O, 同时NiO被还原成金属镍. 随后, Ni促进CeO₂-TiO₂发生化学计量反应生成Ce₂Ti₂O₇, 提供的晶格氧将甲烷部分氧化. 在氧化阶段, Ce₂Ti₂O₇被氧化为CeO₂-TiO₂, 部分金属镍被氧化为NiO. Ni/Ce₂Ti₂O₇中金属镍一方面作为CH₄活化的活性位点, 另一方面促进CO₂/H₂O分解. 通过向载氧体中引入可以活化甲烷的金属不仅有利于甲烷活化, 而且可以调控载氧体的性质. 2017年, 天津大学巩金龙课题组^[97]以WO₃为载氧体活性相, 通过引入镍来提高其化学链甲烷部分氧化合成气的选择性. 研究表明, Ni进入活性相主体削弱了W-O键, 从而提高了可获得的晶格氧量. 同时, 镍物种被还原为金属Ni, 催化甲烷部分氧化. 镍物种还促进了WO₃在载体上的分散, 钨物种也促进了镍物种的分散, 提高了金属Ni的抗积碳性能. 在载氧体被还原的过程中依次经历了甲烷完全氧化阶段(I)、过渡阶段(II)、甲烷部分氧化阶段(III)和甲烷裂解阶段(IV), 同时镍物种被还原为金属Ni. 实验结果表明, 掺杂Ni延长了部分氧化阶段的时间. 载氧体Ni_{0.5}WO_x/Al₂O₃中钨氧化物的变化依次为WO₃→WO_{2.96}→WO_{2.72}→WO₂→W→WC. 当WO₃被还原为WO_{2.96}和WO_{2.72}时, 主要发生甲烷完全氧化反应, 当WO_{2.72}继续被还原为WO₂时, 主要发生部分氧化反应, 进一步释放氧后变成W. 需要指出的是, 上述4个还原阶段在其他载氧体被甲烷还原的过程中也同样存在, 且各个阶段持续的时间与活性组分的氧化态密切相关. 这为开发高效化学链甲烷部分/重整氧化反应技术提供了研究思路.

对于铈基载氧体来说, 如何提高其部分氧化甲烷速率和热循环稳定性是今后关注的重点. 目前, 高温下长时间循环稳定性的报道比较少. 此外, 如何抑制高还原度时甲烷裂解是化学链湿重整研究面临的一个挑战.

3.2 钙钛矿载氧体

如前所述, 钙钛矿材料具有组成易调变、热稳定性高且氧化还原能力强等特点, 被广泛用于化学链甲烷干/湿重整反应. 在这些钙钛矿材料的结构中, 位于6个氧阴离子构成的八面体空穴中B位(6配位)阳离子通常为铁离子和锰离子; 位于8个氧八面体通过共顶点形成的空隙中A位(12配位)的阳离子通常为钙、锶、钡和镧离子. 理想的钙钛矿结构中离子半径满足以下关系式:

$$R_A + R_B = \sqrt{2}(R_B + R_O) \cdot t \quad (8)$$

其中, R_A 、 R_B 和 R_O 分别为A、B和氧离子的半径, t 为容忍因子. 一般来说, 当 $t \in [0.75, 1]$ 时^[98], 钙钛矿结构是稳定的. 当 $t=1$ 时, 钙钛矿晶体结构是简单立方堆积; 当 $t < 1$ 时, 通过顶点相连的氧八面体发生协同扭曲, 同时其形成的空隙中A位阳离子偏离中心位置. 需要指出的是, t 只能用来判断钙钛矿材料结构的稳定性, 与其热力学稳定性之间的定量关系不显著. 近年来, 有学者提出了用容忍因子和八面体因子 μ ($\mu = R_B/R_O$)来预测钙钛矿材料的热力学稳定性^[99,100].

与化学计量的金属氧化物不同, 钙钛矿($\text{ABO}_{3-\delta}$)的氧平衡分压通常是温度和氧化学计量系数的函数. 以 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 为例, 温度 $T > 850^\circ\text{C}$ 时恒温条件下氧平衡分压随计量系数的降低连续下降, 但晶体结构保持不变^[101]. 在低温条件下, 随着氧平衡分压不断降低, 立方相 SrFeO_3 经过四方相 $\text{SrFeO}_{2.875}$ 和斜方相 $\text{SrFeO}_{2.75}$ 转变为 $\text{SrFeO}_{2.5}$ ^[102]. 从图11可以看出, 1040°C 时氧化学计量系数从2.56变化到2.49时, 氧平衡分压降低了约9个数量级^[103]. 当氧化学计量系数降低到2.5时, $\text{SrFeO}_{2.5}$ 成为一个化学计量的复合氧化物. 计算结果表明, 如果进一步降低氧分压, $\text{SrFeO}_{2.5}$ 可分解为 SrO 和单质铁^[104]. 实验结果表明, $\text{SrFeO}_{2.5}$ 在高温下是立方钙钛矿, 但在低温下则转变为斜方钙铁石(brownmillerite). 考虑到高温下 H_2O 和 CO_2 的氧平衡分压, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 基载氧体在高温化学链甲烷干/湿重整过程中的活性相是 $\text{SrFeO}_{2.5}$. 对于其他用于高温化学链甲烷干/湿重整钙钛矿型载氧体, 其活性相的组成或结构也可能有别于典型环境条件下的.

2017年, 北卡罗来纳州立大学的李凡星等^[105]研究了固定床中 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 上化学链甲烷干重整反应. 采用溶胶-凝胶(Pechini)法制备的载氧体在典型环境条件下

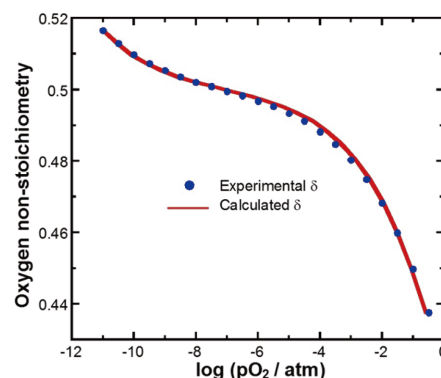


图 11 1040°C 下点阵缺陷模型计算的 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 非化学计量系数 δ (实心圆: 实验值, 实线: 计算值)^[103] (网络版彩图)

Figure 11 Calculated nonstoichiometry δ of $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ according to point defect model at 1040°C (filled circle: experimental, solid line: calculated) ^[103] (color online).

是 $\text{SrFeO}_{2.875}$, 900°C 在氩气气氛中处理后转变为 $\text{SrFeO}_{2.5}$. 900°C 时载氧体对甲烷部分氧化表现出较高活性, 还原阶段 H_2 和 CO 最高瞬时生成速率分别为 21.7 和 $10.8 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$, 氧化阶段 CO 最高瞬时生成速率为 $37.3 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$. 实验数据表明, 载氧体还原比氧化反应慢很多, 氧化反应比碳气化反应($\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$)慢很多. 为了进一步提高载氧体的还原-氧化性能, 他们将活性相分散到氧化钙(CaO)基体中形成纳米复合物. X射线衍射分析表明, 有少量的 Sr 进入了 CaO 晶体中, 没有观察到 Ca 进入钙钛矿结构中. 900°C 时纳米复合物上还原阶段 H_2 最高瞬时生成速率达到了 $150 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$, $\text{H}_2:\text{CO}$ 摩尔比接近2; 氧化阶段 CO 最高瞬时生成速率达到 $372 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$. 此外, 该载氧体还表现出良好的热化学循环稳定性. 980°C 时还原阶段合成气产量、 $\text{H}_2:\text{CO}$ 摩尔比和 CO_2 生成量以及氧化阶段 CO 产量在30个循环中均变化不大. 根据甲烷部分氧化过程中产物流出曲线, 他们提出了通过控制还原窗口来提高甲烷平均转化率. 980°C 时部分氧化的载氧体上甲烷平均转化率为90%, 在随后的氧化阶段 CO_2 转化率维持在100%; 980°C 时完全氧化的载氧体上甲烷平均转化率为58%左右.

李凡星课题组^[105]还考察了Ruddlesden-Popper结构的 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 上化学链甲烷干重整反应. 与 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 钙钛矿类似, $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta=0.25$)在 900°C 反应条件下氧化态的活性相是 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$. 实验发现该载氧体对化学链甲烷重整表现出很高活性. 900°C 时 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ 上还

原阶段 H_2 最高瞬时生成速率为 $96 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$, H_2 :CO 摩尔比接近2; 氧化阶段CO最高瞬时生成速率为 $324 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$. 然而该载氧体还原氧化速率在16次循环中不断下降. 合成气产量从第一次循环的 $99 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{Fe}}$ 降低到第16次循环的 $17 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{Fe}}$, 但 H_2 :CO 摩尔比在16次循环中保持在2左右. 他们认为烧结可能是造成载氧体失活的原因. 为了提高 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$ 的热循环稳定性, 他们将其分散到 CaMnO_2 复合氧化物中形成纳米复合物. 实验结果表明, 复合不仅提高了活性组分的热循环稳定性, 而且还促进了还原氧化反应. 900°C 时纳米复合物上还原阶段 H_2 最高瞬时生成速率为 $188 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$, H_2 :CO摩尔比接近2; 氧化阶段CO最高瞬时生成速率达 $526 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{Fe}} \text{ s})$. 在前21次还原氧化循环中, 合成气和CO产量随循环次数增加略微下降, 在随后的9次循环中分别维持在 $102 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{Fe}}$ 和 $37 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{Fe}}$. 电子能谱分析表明, 30次循环后无论是氧化态还是还原态的纳米复合物中Sr、Fe、Ca、Mn和O元素的空间分布都是均匀的. 以上研究结果说明, 纳米复合是提高钙钛矿型载氧体性能的有效手段. 通过纳米复合为活性相提供了一个微限域空间, 从而提高了其微观结构及元素空间分布周期性变化的可逆性. 另一方面, 活性相与分散介质之间的界面可能有利于反应物活化, 从而提高还原和氧化速率.

2019年, 本课题组报道了固定床中 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 纳米复合物上化学链甲烷湿重整^[106], 并考察了3种分散介质对积碳选择性的影响. 实验结果表明, 在3个反应温度(900°C 、 950°C 和 1000°C)下, 氧化锰能有效地抑制积碳选择性. 900°C 反应时 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -CaO、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -CaMnO₂和 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -MnO复合物上积碳选择性分别为16.6%、6.9%和5.2%. 此外, 我们还观察到含氧化锰复合物上的积碳选择性随反应温度升高而降低. 进一步研究揭示氧化锰能够与碳或者其前驱体发生反应, 从而降低积碳选择性. 不同还原温度下3种复合物的释氧量进一步证实了氧化锰参与了反应. 在3个反应温度下, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -CaMnO₂纳米复合氧化物上甲烷转化率最高. 900°C 时氧化阶段水转化率为90%, 氢气纯度为95%. 此外, $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -CaMnO₂载氧体也表现出优良的热循环稳定性. 900°C 时10次循环中还原阶段合成气产量在 $24.4 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{perovskite}}$ 左右、氧化阶段氢气产量在 $10.3 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{perovskite}}$ 上下变化, 且10次循环后纳米复合物中Sr、Fe、Ca、Mn和O元素空间分布依然保持均匀.

另一个提高钙钛矿载氧体还原氧化性能的策略是用其他离子部分取代A或/和B位离子^[107]. 2016年, 中国科学院广州能源研究所何方等^[108]报道了固定床反应器中 $\text{LaFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ 钙钛矿上甲烷湿重整. 他们发现随着Co含量增加, 表层中吸附氧含量增加. 通常认为吸附氧将甲烷完全氧化, 但 850°C 反应时 CO_2 生成量与吸附氧含量之间的关系并不明显. 含Co载氧体部分氧化甲烷时, CO选择性低于60%, H_2 选择性低于75%, 积碳反应不显著, 这说明完全氧化反应不能忽略. $\text{LaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ 载氧体在4次还原氧化循环后, 其性能在随后的16次循环中基本保持不变. 还原阶段甲烷转化率高于90%, H_2 :CO摩尔比接近2.5, CO和 H_2 选择性低于60%; 氧化阶段氢气产量在 $4.2 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{perovskite}}$ 上下浮动, 氢气纯度高于96%. 随后他们考察了用Sr部分取代La对 $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 部分氧化甲烷性能的影响^[109,110]. 实验结果表明, Sr取代降低了氧化阶段的甲烷转化率和积碳量, 从而提高了氧化阶段氢气纯度, 但也降低了氧化阶段产氢量. 850°C 反应时, $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 还原氧化性能在20次循环中变化不大. 还原阶段CO和 H_2 选择性低于50%, 氧化阶段氢气产量在 $6 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{perovskite}}$ 左右变化. 将以上两类载氧体用于甲烷湿重整关键在于提高还原阶段CO和 H_2 选择性.

2017年, 北卡罗来纳州立大学李凡星课题组^[111]报道了流化床反应器中 $\text{BaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 钙钛矿上化学链甲烷湿重整. 与 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 不同, 还原态和氧化态的 $\text{BaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 均为六方钙钛矿. 900°C 时还原阶段甲烷转化率和合成气收率分别为94%和90%, 氧化阶段水转化率和氢气纯度分别为90%和95%. 虽然 $\text{BaMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 载氧体上甲烷转化率很高, 但还原阶段合成气产量较低($<1.2 \text{ mol}/\text{kg}_{\text{perovskite}}$). 根据实验结果, 他们计算了太阳能驱动的化学链湿重整过程中甲烷到燃料转换效率和 CO_2 排放量. 其中, 燃料包括氢气、轻油和柴油. 计算结果表明, 化学链过程甲烷到燃料转换效率比传统的高出38%, CO_2 排放量比传统的降低了30%. 但他们没有计算太阳能到燃料转换效率.

除了将钙钛矿分散到惰性介质中和A/B位取代提高钙钛矿型载氧体性能外, 将钙钛矿和其他载氧体复合也是开发用于化学链甲烷干/湿重整高性能载氧体的有效手段^[112~114]. 为了实现化学链甲烷干/湿重整工业化, 载氧体性能还需要不断改进, 其改进途径主要有以下3种: (1) 引入助催化剂或者分散介质; (2) 向主

体相中掺入其他元素; (3) 通过设计特殊的结构来提高载氧体活性及稳定性。

4 甲烷氧化偶联

自1982年由联合碳化公司的Keller和Bhasin首次提出直接将甲烷转化为乙烯以来^[114,115], 甲烷氧化偶联一直受到各国政府、学术界和工业界的高度关注^[70]。经过三十多年的研究, 研究人员筛选出了4类比较有发展潜力的催化剂: MnO/SiO₂系、ABO₃钙钛矿系、Li/MgO系和Re_xO_y系(Re为稀土元素)。1992年, 中国科学院兰州化学物理研究所的李树本等^[116]首次报道了W-Mn/SiO₂催化剂, 该类催化剂具有甲烷转化率高、C₂烃选择性高和高温相对稳定等优点。目前, Na₂WO₄-Mn/SiO₂系被认为是C₂产率较高、稳定性较好的高温催化剂。该催化剂具有广阔的工业应用前景, 特别是在克服了甲烷氧化偶联过程中的一些挑战后。

传统甲烷氧化偶联过程利用分子氧将甲烷转化为C₂产物。研究表明, C₂烃氧化主要发生在气相氧存在的条件下, 为了提高C₂烃收率, 有必要降低气相中的氧分压和催化剂表面的非选择性氧化物含量。为了达到这一目的, 可以利用载氧体中的晶格氧取代分子氧作为甲烷氧化偶联反应的氧物种(图12)。早在1987年, 美国大西洋里奇菲尔德公司的Jones^[119]就开展了化学链甲烷氧化偶联制乙烯的研究工作。实验结果表明, 850℃时焦磷酸钠-氧化硅-氧化锰复合氧化物上甲烷转化率为22%, C₂烃收率为17%。后来由于天然气价格上涨等原因, 该公司停止了这方面的研究。在此后的30多年里, 基于化学链的甲烷氧化偶联偶有报道^[117~121]。2016年之后柏林工业大学和俄亥俄州立大学的科学家分别深入研究了Na₂WO₄/Mn/SiO₂载氧体和Mg-Mn复合氧化物上甲烷氧化偶联反应^[122~126]。

2016年, 柏林工业大学的Schmäcker等^[122]考察了700~800℃之间Na₂WO₄/Mn/SiO₂上C₂烃选择性 with 甲烷转化率的关系。他们发现与共进料操作时一样, 还原-氧化操作模式下C₂烃选择性随甲烷转化率增加而单调降低, C₂烃最高收率为25%。在甲烷转化率低于25%时, 还原-氧化的C₂选择性高于共进料的。实验结果还表明C₂烃选择性取决于表面氧化物物种的性质。随后, Schomäcker等^[123]研究了锰负载量对Na₂WO₄/Mn/SiO₂(载体为介孔二氧化硅COK-12)上甲烷氧化偶联性能

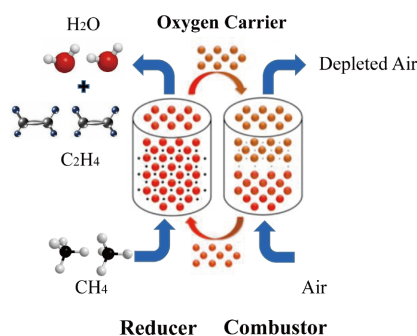


图12 甲烷氧化偶联化学链过程示意图^[124] (网络版彩图)
Figure 12 Chemical looping process for OCM ^[124] (color online).

的影响。实验结果表明, 5 wt% Na₂WO₄和 2 wt% Mn的载氧体氧化偶联活性最高, 但775℃时该载氧体上C₂烃最高收率仍低于25%。他们发现在负载量接近的情况下, Na₂WO₄/Mn/SiO₂氧化偶联活性随载氧体表面积增大而增加, 但当比表面高于4 m²/g后氧化偶联活性反而降低。根据实验结果, 他们指出负载量过高, 活性组分在载体表面上形成较厚的熔融层, 导致与载体存在相互作用的活性组分比例下降, 因而氧化偶联活性降低; 负载量过低, Na₂WO₄与氧化锰之间的协同作用降低且氧化物变得不稳定, 从而引起氧化偶联活性降低。他们还发现氧化锰结晶度和锰氧化态也受负载量的影响, 前两者均影响氧化偶联活性。对于氧化偶联反应而言, 载体上熔融层厚度存在一个最佳值, 大概为25个原子层厚。实验结果还表明, 钨价态在反应过程中不发生变化, 且锰可以取代钨酸钠中的钠生成MnWO₄晶体。Schomäcker等^[124]进一步研究了乙烷和乙烯与Na₂WO₄/Mn/SiO₂ (Na₂WO₄和Mn的负载量分别为5 wt%和2 wt%)的反应。实验结果表明, 甲烷活化生成甲基自由基和氢气氧化反应竞争载氧体表面上同一氧化物物种。因此, 氢气制约了Na₂WO₄/Mn/SiO₂载氧体上甲烷转化率。需要指出的是, Schmäcker等的实验结果是在脉冲而非连续进料条件下获得的, 这有别于常规化学链反应过程。

2016年, 俄亥俄州立大学的范良士等^[125]研究了连续进料情况下掺杂Mg₆MnO₈ (图13)复合氧化物上甲烷氧化偶联的反应性能。他们发现该载氧体有两类晶格氧: 弱结合和强结合氧。热重分析结果表明, 载氧体的载氧量为4.4 wt%, 其中弱结合氧占比为37.4%。热重实验还发现, 载氧体在经历了65个循环后其反应性能

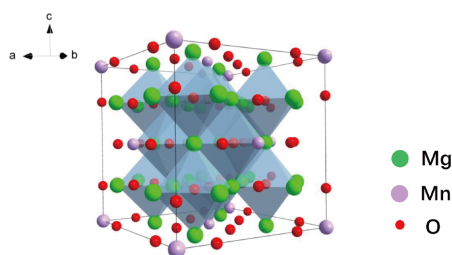


图 13 Mg_6MnO_8 晶体结构示意图(网络版彩图)
Figure 13 Crystal structure of Mg_6MnO_8 (color online).

在随后的35个循环中保持不变. 遗憾的是, 上述两类氧物种氧化偶联性能的差异没有被深入研究.

固定床活性测试结果显示, 甲烷转化率随相对反应时间增加单调降低, C_{2+} 烃选择性则单调增加, 且变化趋势与气体时空速率无关. 在气体时空速率为 2400 h^{-1} 、温度为 840°C 时掺杂 Mg_6MnO_8 复合氧化物上 C_{2+} 烃最高收率为 23.2%. 进一步分析表明, 固定床反应器中乙烷和丙烷是初级产物, 其他产物来自乙烷和丙烷的进一步反应、其他自由基或裂解反应, 积碳量在晶格氧消耗低于一特定值的条件下可以忽略. 随后, 他们考察了 Li 掺杂 Mg_6MnO_8 上的甲烷氧化偶联反应^[126]. 选择锂掺杂的原因是 Li^+ 与 Mg^{2+} 半径接近, 其掺杂量在 1 wt% 左右, 过高的掺杂量将导致载氧量下降. 实验结果显示, 850°C 反应时锂掺杂后 C_2 烃选择性提高了 50%. 为了阐明掺杂作用机理, 他们用 VASP 计算了氧空位形成能、甲烷吸附能、甲基吸附能及 CH_x ($x=3, 2, 1$) 的活化能. 计算结果表明, 锂仅仅降低了邻近处氧空位形成能, 也就是说锂的作用是短程的. 锂位上甲烷吸附能接近于镁位上吸附能, 但锂邻近处氧空位上甲基吸附能远低于未掺杂表面上吸附能, CH_x 活化能则高于未掺杂表面上活化能. 这两个因素导致了 C_2 烃选择性增加.

除了锰基载氧体外, 科学家还考察了 CeO_2 和 La_2O_3 上甲烷氧化偶联反应^[120,121]. 对于这两种载氧体来说, 存在两种氧物种: 弱结合和强结合氧. 弱结合氧容易将烃完全氧化, 且容易将氢气氧化. 因此, 用氢气预还原上述两类载氧体可提高 C_2 选择性. 韩国能源研究所的 Sung 等^[121] 考察了 Ag 对 SiO_2 负载 La_2O_3 甲烷氧化偶联反应性能的影响. 实验表明, 银提高了 C_2 烃选择性. 他们认为氧化镧中的氧物种通过银粒子与甲基作用生成 C_2 烃. 750°C 时, 粒径介于 $0.09\sim 0.2 \text{ mm}$ 的

$\text{Ag-La}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ (Ag 和 La_2O_3 的负载量分别为 3 wt% 和 10 wt%) 载氧体上最高 C_2 烃收率达到了 30%, 但是在其他粒径的载氧体上 C_2 烃收率低于 2.5%. 然而, 这一显著差异的本质没有被揭示出来. 需要注意的是, 这些结果是在脉冲进料条件下得到的.

化学链甲烷氧化偶联技术克服了传统固定床反应器中存在的热点和热波问题以及进料中甲烷含量的限制, 且省去了能耗大投资高的空分单元, 但该技术依然没有将 C_2 烃收率提高到工业化目标(30%). 为了实现这一目标, 一方面需设计高性能载氧体, 另一方面应开发高效反应技术. 从热力学角度考虑, 高温有利于乙烷脱氢反应. 因此, 甲烷氧化偶联反应应该在高温下操作. 高温条件下, 烃容易发生氧化反应, 导致目标产物收率降低. 所以, 载氧体应该具备高活化甲烷的能力和低氧化烃的能力. 这就需要深入研究载氧体表层结构和组成与甲烷活化和烃氧化之间的内在关系, 通过精准调控载氧体表层性质来实现高烯烃收率. 现有研究结果似乎表明甲烷活化($\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3^* + \text{OH}$)和氢气氧化($\text{H}_2 + \text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$)竞争载氧体上同一氧位是导致烯烃收率降低的原因. 鉴于此, 可以尝试通过构建双功能载氧体来消除竞争反应, 载氧体上一类氧位仅对甲烷活化表现出很高的活性, 另一类则仅和氢气反应(图 14). 成功将这一思路用于甲烷氧化偶联的关键在于实现甲烷活化和氢气燃烧之间的高度匹配. 明确甲烷活化和氢气燃烧与之对应的氧位之间的构效关系将为实现这种匹配提供理论依据.

5 甲烷芳构化

甲烷脱氢芳构化($\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{aromatics}$ (benzene, toluene, and naphthalene) + H_2) 将甲烷一步转化为芳香烃, 是一条碳原子利用率高、工艺流程短、能耗低的路

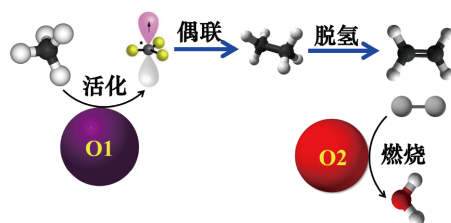


图 14 双功能载氧体上甲烷氧化偶联示意图(网络版彩图)
Figure 14 Bi-functional oxygen carriers for OCM (color online).

线. 甲烷脱氢芳构化(methane dehydroaromatization, MDA)芳香烃(苯、甲苯和萘)的平衡收率随反应温度升高而增加, 800℃时芳香烃最高平衡收率约为23% (此值与工业化目标还有相当大的差距). 甲烷脱氢芳构化比甲烷裂解为碳和氢气更难于进行; 若有碳生成, 则芳香烃的实际收率远低于以上值. 因此, 甲烷脱氢芳构化的首要研究目标是设计高性能催化剂, 科学家经过大量研究发现分子筛(HZSM-5和MCM-22)负载钼是目前活性最高的催化剂^[127,128]. 借助于光谱和显微技术, 研究人员揭示了活性钼物种的化学成分($\text{Mo}_2\text{C}/\text{MoO}_x\text{C}_y$)和微观结构^[127~130]. 这无疑将会极大地推进甲烷脱氢芳构化工业进程, 但高活性催化剂却无法改变产物平衡收率(即温度低于800℃时芳香烃收率低于25%). 对于一个可逆化学反应, 将某一反应产物从反应区移走是突破热力学平衡限制最有效的策略.

近年来, 一些学者将膜反应器应用于甲烷脱氢芳构化, 通过不断将氢气从反应区移走来提高芳香烃收率. 2013年, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所的江河清和汉诺威莱布尼茨大学的Caro等^[131]研究了透氧膜反应器(催化剂为Mo/HZSM-5)中甲烷脱氢芳构化, 发现750℃时膜反应器中芳香烃最高收率仅为6%. 2016年, 汉诺威莱布尼茨大学Caro课题组^[132]研究了透氢膜反应器(催化剂为Mo/HZSM-5)中MDA反应, 结果表明, 反应初期膜反应器中芳香烃收率比固定床中提高了50%以上, 但两者的差距随反应进行而减小, 且700℃时膜反应器中芳香烃收率低于6%. 2016年, 西班牙科学院化工技术研究所的Serra和挪威奥斯陆大学的Kjøleth等^[133]报道了共离子膜反应器(催化剂为Mo/MCM-22)中的MDA反应. 实验中氢气通过膜迁移到吹扫一侧, 而水分子中的氧则在电势差的作用下从阴极通过膜迁移到阳极, 然后与氢气结合转化为水, 水与催化剂上的碳反应从而缓解催化剂积碳(积碳是阻碍甲烷脱氢芳构化工业化进程的另一重要因素). 相比于传统反应器, 该膜反应器中芳香烃收率略有提高(710℃时芳香烃最高收率约为12%). 到本篇综述完成时为止, 文献报道的膜反应器中芳香烃收率在温度低于800℃时依然没有超过25%. 鉴于高性能膜材料及相应的反应技术尚未开发成功, 科学家开始尝试通过载氧体选择烧氢(图15)打破甲烷脱氢芳构化热力学平衡限制^[134,135].

过渡金属氧化物的晶格氧在甲烷脱氢芳构化进行

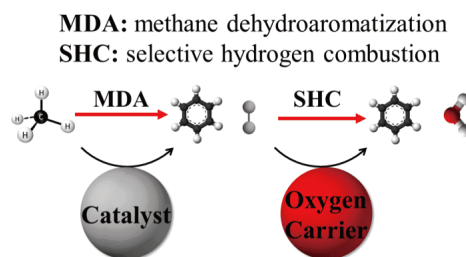


图15 选择烧氢耦合甲烷脱氢芳构化(网络版彩图)

Figure 15 Selective hydrogen combustion coupling methane dehydroaromatization (color online).

时仅仅将氢气完全氧化(燃烧反应)而不与其他反应物或产物反应. 当晶格氧消耗完之后, 通过空气或者其他氧化剂补充消耗掉的晶格氧, 完成一个循环. 将晶格氧选择烧氢(放热反应)和甲烷脱氢芳构化(吸热反应)耦合既能突破热力学平衡限制又可实现热量自给. 此外, 选择烧氢生成的水还可缓解催化剂积碳. 晶格氧参与燃烧反应不仅避免了传统选择烧氢过程中潜在的爆炸危险, 且省去了昂贵的空分设备. 特拉华大学的Xu等^[134]根据Mo/H-ZSM-5上不同苯/甲烷进料比时甲烷脱氢芳构化的结果预测了晶格氧选择烧氢对芳香烃收率的影响, 结果表明, 700℃时经过5段选择烧氢后芳香烃的收率达到了43%. 2018年, 中国科学院青岛生物能源与过程研究所的江河清等^[135]研究了700℃时, Gd掺杂氧化铈(载氧体)和Mo/HZSM-5复合固定床反应器中的MDA反应, 他们发现氧化铈与氢反应可以提高甲烷转化率和芳香烃收率. 理论分析表明, 选择烧氢可以将700~800℃之间甲烷脱氢芳构化芳香烃收率提高到35%以上, 但目前晶格氧选择烧氢还没有将芳香烃收率提高到25%.

如上所述, 芳香烃收率随甲烷脱氢芳构化反应温度的升高而增加. 现有文献报道中通过晶格氧选择烧氢将氢气从反应区移走的操作温度为700℃, 这或许是导致选择烧氢耦合芳构化反应芳香烃收率低的原因之一. 鉴于此, 今后有必要开展较高温度下(>700℃)晶格氧选择烧氢耦合甲烷脱氢芳构化的研究. 对于应用于该过程的载氧体, 需要具备仅与氢反应而不与甲烷和苯系物发生反应的性能, 这就要求精准调控反应条件. 今后, 通过实验研究和理论计算在微观层次上阐明载氧体的构效关系, 不仅可为构建高性能选择烧氢载氧体提供理论依据, 也将丰富载氧体的设计.

6 轻质烷烃脱氢

乙烯作为石油化工行业中最重要基础原材料,在国民经济中占据了重要地位,乙烯产量已经成为衡量一个国家石油化工发展水平的重要标志. 2018年,全球乙烯总产能为1.77亿万吨,乙烯需求量达到1.64亿万吨^[136]. 作为基本结构单元,乙烯主要用于制造合成纤维、合成塑料、合成橡胶和有机溶剂等. 目前乙烯主要通过石脑油和乙烷蒸气裂解制取^[137,138], 2017年全球用于生产乙烯的原料中54%为石脑油、19%为乙烷^[139]. 蒸气裂解过程存在操作温度高(>800℃)、能耗大、CO₂排放量大、炉管易结焦等缺点. 据估计每生成一吨乙烯,通常消耗17~21 GJ的能量,排放1.2吨CO₂^[22,140]. 因此,亟待开发能耗低、碳原子利用率高的工艺路线,从而实现高效、环保和低碳排放的目的. 催化脱氢是通过选择性活化C-H键将乙烷直接转化为乙烯,是C₂资源高效利用的新途径.

乙烷无氧脱氢制乙烯是一个强吸热且分子数增大的反应. 从热力学角度考虑,为了使反应向乙烯生成的方向移动,必须升高反应温度和降低体系压力. 但温度升高后,积碳反应加快,这将导致催化剂迅速失活. 目前,铂系和铬系催化剂是丙烷和丁烷无氧脱氢工艺中主要的两类催化剂^[138]. Oleflex和STAR工艺采用前一类催化剂, Catofin工艺采用后一类催化剂. 工业生产中这两类催化剂均存在积碳问题,需频繁连续再生. 需要指出的是,乙烷无氧脱氢尚未工业化. 这是由于在相同的平衡转化率下,乙烷脱氢的反应温度远高于丙烷和丁烷的反应温度(图16). 高温条件下,积碳和烧结更容易发生. 为了提高低温下乙烷无氧脱氢的乙烯收率,可以不断地将反应生成的氢气从反应区移走. 与打破甲烷脱氢芳构化热力学平衡的策略相同,可以通过物理或化学方法将氢气从脱氢反应空间中移走. 早在20世纪90年代,研究人员就开始尝试利用透氢膜将乙烷脱氢生成的氢从反应区移走^[141,142]. 到写这篇综述时为止,透氢膜反应器中乙烯最高收率尚未达到30%^[143,144],远低于乙烷蒸气裂解乙烯收率(~50%^[140]). 最近,科学家开始探索在质子陶瓷电解池中进行乙烷脱氢反应,实现乙烯和电力或氢气联产^[140,145,146].

2018年爱达荷州国家实验室的Ding和He等^[140]设计了乙烯联产氢气电化学无氧脱氢过程. 在固体氧化物电池中,乙烷在阳极(NiO-BZCYYb)上发生脱氢反

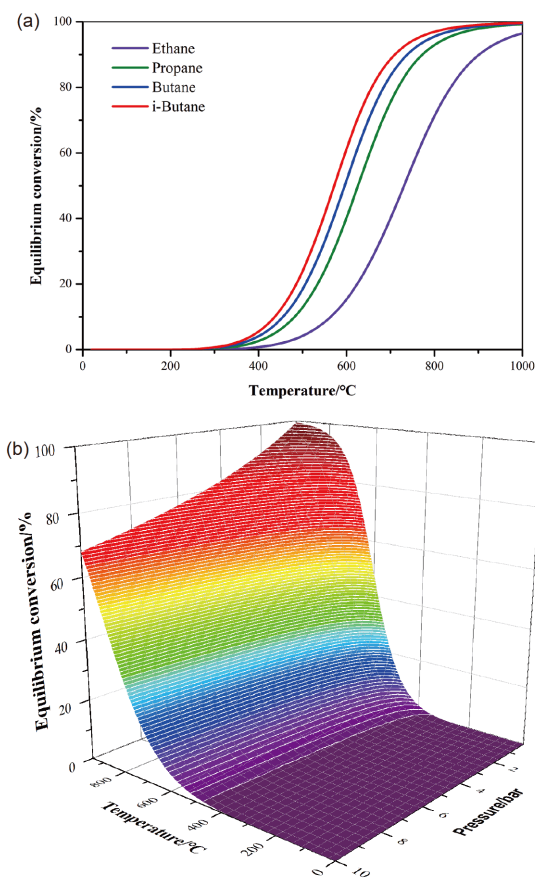


图 16 (a) C₂-C₄烷烃脱氢平衡转化率与温度的关系; (b) 温度与压力对乙烷脱氢平衡转化率的影响(网络版彩图)

Figure 16 (a) Equilibrium conversion of C₂-C₄ paraffins to olefins as a function of temperature at 1 bar; (b) pressure/temperature dependence of dehydrogenation of ethane as a function of temperature (color online).

应. 在外加电场的作用下,生成的氢以质子的形式通过固体电解质(BZCYYb)迁移到阴极(PBSCF)后释放出氢. 在400℃和过电势为140 mV的条件下,乙烯选择性为100%,氢气产量为0.448 mol/(cm² day). 目前,无论是透氢膜还是质子陶瓷电解池,其工作温度都低于600℃^[140~146]. 虽然通过将氢气从脱氢反应区移走可以提高乙烯收率,但是文献报道的乙烯收率远低于乙烷蒸气裂解的收率,这可能是由于反应温度低所致.

另一个提高乙烯收率的策略是将乙烷脱氢(吸热反应)和氢气燃烧(放热反应)反应耦合,即氧化脱氢. 该思路以物质/能量流在时空上高度耦合与匹配来优化反应历程,实现高效和低碳排放的目的. 传统氧化脱氢固定床反应器中,分子氧容易把产物深度氧化为二氧化碳,从而降低了烯烃收率. 同时,制备纯氧的费用昂

贵, 增加了投资和能耗. 而且该反应是一个放热反应, 若用固定床反应器会产生热点、热波问题. 热点会严重影响系统稳定性及安全性. 解决这一技术难题有两个思路, 一是通过透氧膜或固体氧化物电解池将氧气输送到乙烯脱氢反应区^[137,147~149], 另一个是通过载氧体提供氢气燃烧需要的氧^[20~22].

2013和2015年, 西安大略大学de Lasa课题组^[21,150]分别考察了流化床反应器中 $\text{VO}_x(10 \text{ wt}\%)/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{VO}_x(5 \text{ wt}\%)-\text{MoO}_x(5 \text{ wt}\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 两种载氧体上的乙烷氧化脱氢性能. 载氧体中活性组分与载体之间的相互作用比较弱, 且氧化钼物种以无定形的形式存在, 但是部分氧化钼在制备过程中与载体发生了固相反应产生了 $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. 此外, 在后一种载氧体中观察到了晶态 MoO_3 . 在两种载氧体上, 乙烷转化率随温度的升高而升高, 而乙烯收率则呈现出相反的趋势. 实验结果表明, 氧化钼似乎能够改善乙烯选择性, 650°C 时 $\text{VO}_x/\text{c-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{VO}_x\text{-MoO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上乙烯选择性分别为38%和60%, 但不能排除反应条件和负载量对乙烯选择性的影响. 在流化床反应器中, 乙烯最高收率低于20%^[21,149]. 如果能够抑制高温下烃类燃烧和载氧体上的积碳, 则提高反应温度就能够提高乙烯收率. 2016年, 北卡罗来纳州立大学李凡星课题组^[22]开发了高温载氧体, 其活性组分为 Mg_6MnO_8 . Mg_6MnO_8 晶体结构(图13)属于NaCl型结构, 具有有序缺位的超结构, 是一种具有高晶格氧迁移率的载氧体. 反应温度为 850°C 时, Mg_6MnO_8 上乙烷转化率为85%, 乙烯选择性只有18%, CO_2 选择性为77%. 这说明高温时 Mg_6MnO_8 载氧体上烃类化合物燃烧反应更容易发生. 负载了11 wt% Na_2WO_4 后, 乙烯选择性提高到86%, 乙烷转化率降低到64%. 与低温乙烷氧化脱氢不同, 高温下乙烷脱氢主要在气相中进行, 生产的氢被载氧体选择性地烧掉^[22,151~157]. 随后, 该课题组就 Na_2WO_4 如何抑制烃类完全氧化进行了深入的研究.

最初的研究表明, Na_2WO_4 降低了载氧体表层中 Mn^{4+} 含量, 这将引起表面亲电氧物种含量降低, 亲电氧物种容易将烃类完全氧化^[151]. 但最近的研究表明, Na_2WO_4 在反应条件下形成一层熔盐, 包覆住 $\text{Mg}_6\text{-MnO}_8$ 颗粒. 熔盐壳层有助于氢气完全氧化, 但对 CO 氧化没有影响^[153]. 根据实验结果, 李凡星课题组^[155]用ASPEN Plus[®]模拟了晶格氧选择烧氢耦合乙烷脱氢过程. 模拟结果表明, 乙烷单程转化率为85%时, 上述过

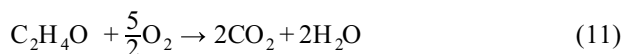
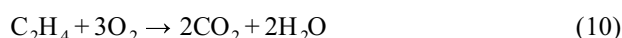
程的总能量需求和 CO_2 排放量是乙烷蒸气裂解的12%. 能量需求和 CO_2 排放量的减少是因为氧化脱氢是放热过程, 而蒸气裂解是吸热过程. 除了镁锰氧化物基载氧体外, 该课题组还设计了铁基钙钛矿型载氧体^[156,157]. 反应温度为 700°C 时, $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4-\delta}$ 载氧体上乙烯收率约为5%. 负载了Li之后, 乙烯收率提高到55%. 进一步研究发现, Li对改善乙烯收率的效果比Na和K好. 借助于光谱、电子显微、离子散射和同位素交换技术, 碱金属的促进作用得以显现. 对于负载碱金属的 $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{FeO}_{4-\delta}$ 载氧体来说, 碱金属富集到颗粒表层. 在乙烷脱氢反应过程中, 晶格氧从主体相向气-固界面迁移过程中先通过富含碱金属表层, 后再演化为亲电氧物种. 碱金属增加了表层中晶格氧传递阻力, 从而降低了气-固界面处亲电氧物种的浓度, 增加了乙烯选择性. 目前, 助剂在界面氧物种演化过程的作用还有待进一步深入研究, 尤其是界面氧物种与烃完全氧化的内在关系还不明晰.

2019年, 天津大学巩金龙等^[158]报道了双功能Mo-V-O混合氧化物在丙烷氧化脱氢中的应用. 混合氧化物中的晶格氧选择烧氢, 还原后的钒物种催化丙烷脱氢. 当反应温度为 500°C , $\text{V}/\text{Mo}=6$ 时, 丙烷转化率为36%, 丙烯选择性为89%, 丙烯瞬时最高产率为 $1.92 \text{ mmol}/(\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$. 据XPS结果显示, Mo掺杂增加了 V^{3+} 和 V^{4+} 的比例, 这可能是由于Mo-V键存在强相互作用, 致使Mo向V传输电子从而降低了 V^{5+} 的比例. 结合原位拉曼光谱、脉冲实验以及密度泛函理论计算, 他们分析得出Mo掺杂增加了V-O键的结合能, 导致氧空位形成能增加, 从而抑制了晶格氧过度氧化. 这一研究结果为低温轻质烷烃氧化脱氢提供了新思路. 对于轻质烷烃脱氢耦合选择烧氢, 除了阐明载氧体选择烧氢的构效关系外, 还需要合理地构建出催化脱氢活性位点, 从而实现低温高效氧化脱氢, 达到节能降耗的目的. 今后, 需要结合实验和理论计算深入研究催化剂脱氢和选择烧氢之间的匹配规律, 设计高性能双功能载氧体或构建混合氧化脱氢反应床中脱氢和烧氢的协同机制, 开发出高效氧化脱氢反应技术.

7 乙烯环氧化

环氧乙烷(ethylene oxide, EO)是乙烯衍生物中仅次于聚乙烯和聚氯乙烯的第三大重要有机化工原料,

20%以上的乙烯用于生产环氧乙烷. 环氧乙烷主要用于生成乙二醇, 是合成聚酯树脂的主要原料, 也大量用作抗冻剂. 此外, 环氧乙烷还用于合成乙二醇醚、氨基醇和非离子表面活性剂等化学品. 环氧乙烷的生产方法有氯醇法和乙烯环氧化法(又被称为直接氧化法). 目前, 全世界几乎所有的环氧乙烷工业化生产均采用乙烯环氧化法. 乙烯直接氧化法的主副反应如下:



传统环氧乙烷生产均采用列管式传统固定床反应器. 乙烯环氧化反应是一强放热反应, 而且伴随有完全氧化副反应. 副反应不仅降低环氧乙烷收率, 而且极易引起催化剂床层飞温. 飞温会严重影响系统的稳定性及安全性. 现有乙烯环氧化过程中, 乙烯与氧气或空气共进料, 乙烯在进料中的比例必须避开爆炸极限, 这就限制了环氧乙烷的收率. 基于提高环氧乙烷收率和过程安全性的考虑, 有必要探索基于晶格氧的环氧化过程. 在分子氧环氧化乙烯的过程中, 气相氧分子在催化剂银表面上转化成活性氧物种, 该物种与气相中或吸附的乙烯反应生成环氧乙烷. 虽然对活性氧物种的本质还存在争议^[159], 但是表面氧物种无疑是决定环氧乙烷选择性的关键. 如果载氧体的晶格氧迁移到银表面上后也能转化成上述活性氧物种, 则晶格氧就可以替代分子氧作为乙烯环氧的氧源.

在典型乙烯环氧化温度下, 简单金属氧化物中晶格氧迁移十分缓慢. 因此, 化学链环氧化的载氧体应采用复合氧化物如钙钛矿. 2009年, 中国科学院大连化学物理研究所杨维慎等^[160]报道了 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 在300~600℃之间可以用作氧吸附剂. 2017年, 东京大学的Hosokawa和Tanaka发现 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ 在325℃开始释放氧气^[161], 2018年, 他们还发现用Mn部分取代Fe可以进一步降低释氧温度^[162]. 本课题组考察了过渡金属元素部分取代 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 中的Fe对其释氧温度的影响, 发现Cu和Ag可以降低释氧温度(未发表结果). 2018年, 剑桥大学的Chan等^[163]首次报道了化学链乙烯环氧过程. 他们以 SrFeO_3 做为载氧体, Ag为催化剂, 研究了270℃时乙烯环氧化. 载氧体用固相反应法合成, Ag

(15 wt%)通过初湿含浸法负载到载氧体. 在反应气体混合物(C_2H_4 和 N_2 , 乙烯的体积分数为5.6%)流量为8.93 mmol/min和载氧体装填量为2 g时, 乙烯转化率低于5%, 环氧乙烷选择性低于25%, 主要副产物为 CO_2 . 对照实验结果表明, 晶格氧参与了乙烯环氧化反应, 但晶格氧只有迁移到银颗粒表面才具有环氧化活性. 研究还发现, Ag/SrFeO₃上交替进料条件下环氧乙烷的转化频率高于共进料条件下的. 总体来看, 化学链乙烯环氧化性能远低于传统乙烯直接氧化. 成功将化学链技术用于乙烯环氧化有赖于阐明以下4个关键问题: (1) 载氧体晶格氧演化为银表面上环氧化活性氧物种的路径及控制步骤; (2) 载氧体主体相掺杂、表面修饰和负载银粒子对活性氧物种演化的影响规律; (3) 载氧体晶格氧演化为完全氧化乙烯和还原乙烷氧物种的机制; (4) 影响晶格氧释放/补充循环稳定性的关键因素. 如果能够利用载氧体晶格氧做为乙烯环氧化过程的氧源, 则可极大地提升乙烯环氧化过程的安全性和经济性.

8 合成氨

氨(NH_3)是一种重要的化工原料, 在工农业生产和能源储存等领域发挥着重要作用^[164-167]. 目前, 工业上合成氨主要是采用Haber-Bosch工艺技术, 由于工艺需要在高温、高压(300~500℃, 100~300 atm)进行, 其每年能耗占世界能源总消耗的1%~2%, CO_2 排放量占全球的1.6%~3%. 因此, 在能源危机和环境问题日益凸显的情形下, 非常有必要开发在温和条件下合成氨的方法^[168,169].

2007年, 苏黎世联邦理工学院的Steinfeld等^[170]提出了以 H_2O 、含碳物质和 N_2 为原料, 通过 Al_2O_3 -AlN实现常压太阳能热化学合成氨. 其中, Al_2O_3 与C或 CH_4 在 N_2 气氛中反应生成AlN, 随后AlN与 H_2O 反应生成 NH_3 . 碳热还原制备AlN是强吸热反应, Al_2O_3 达到几乎完全转化需要1800℃的高温, 碳热还原需要的高温可通过太阳能聚热来实现. 热力学分析还发现碳热还原步骤中少量的氧气对AlN的收率影响不大, 实验结果表明, 在1 atm和1000℃条件下 NH_3 的分解远未达到平衡(500℃以上 NH_3 分解的热力学平衡转化率接近100%), 这些对氨制备十分有利. 此外, 碳热还原阶段生成的合成气还可以用来制备甲醇. 因此, 该过程提供了一条利

用太阳能热化学制备化学品或液体燃料的新途径。随后, 堪萨斯州立大学Pfromm课题组^[171~173]对 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrN}$ 、 $\text{MoO}_2/\text{Mo}_2\text{N}$ 和 $\text{MnO}/\text{Mn}_3\text{N}_2$ 等体系进行了较为详细的探索研究。该课题组还对基于 $\text{Mo}_2\text{N}/\text{MoO}_2$ 的太阳能热化学合成氨($\leq 1227^\circ\text{C}$)耦合水分解制氢进行了能量效率分析和过程技术经济评价。结果表明, 该过程能量利用率(氨的低热值÷总能量输入)介于23%~30%; 当氨销售价格为534美元/吨时, 日产900吨氨的太阳能合成氨厂有经济效益^[172]。2015年, 苏黎世联邦理工学院的Michalsky等^[174]计算了过渡金属掺杂对 Mo_2N 和 Mn_2N 中氮空位形成能的影响。他们发现氮空位形成能与杂原子基态d-电子数存在线性关系, d-电子数目越多, 氮空位形成能越低。金属氮化物除了和水反应生成氨(水-化学链)外, 也可以和氢气反应生成氨(氢-化学链)^[175]。

早在1872年, 法国发明家Tessie du Motay就提出了将氢气和氮气交替与加热的氮化钛接触来制备氨^[176]。2015年, 堪萨斯州立大学的Michalsky等^[173]分析了Cr、Mn和Fe氮化和加氢放氨反应的热力学, 计算结果表明, 在温度低于 800°C 时这几种载氮体不存在氮化和加氢放氨反应吉布斯自由能同时小于零的温度区间。这意味着无法通过变温操作同时实现上述两个反应的平衡常数大于1。氮化锰($\text{Mn}_6\text{N}_{2.58}$)加氢放氨动力学数据显示, 60 min内最高氨收率(相对于晶格氮)为8%。对氮化锰来说, 700°C 反应时氨收率最高。这是由于温度对加氢放氨动力学和氨热分解反应影响相反所导致的。他们还研究了 Sr_2N 和 Ca_3N_2 的加氢放氨动力学。在 $220\sim 850^\circ\text{C}$ 之间, Sr_2N 的放氨速率($2.1 \text{ mmol NH}_3/(\text{mol}_{\text{metal}} \text{ s})$)最快, 其次为 Ca_3N_2 ($1.3 \text{ mmol NH}_3/(\text{mol}_{\text{metal}} \text{ s})$)。总体来说, 碱土金属氮化物不仅比过渡金属氮化物的加氢放氨速率快, 而且还放出更多的氨。为了加快过渡金属氮化物加氢放氨动力学, 格拉斯哥大学Hargreaves课题组^[177]尝试向氮化锰主体相中掺杂碱金属(Li和K)和过渡金属(Fe和Co)元素。实验结果表明, 400°C 时只有少量的Li ($\text{Li}:\text{Mn}(\text{mole})=0.1$)能够促进氨的生成, 6 h内将氨产量提高了4倍, 接近16%的晶格氮转化为氨。Fe和K则有利于晶格氮转化成氮分子。他们认为Li有可能活化氢气, 但是Li的促进机理还需要进一步的研究来阐明。

Michalsky等^[172]还发现碱土金属氮化物反应结束后形成了氢嵌入化合物(亦可称为亚氨基化合物)。热

力学分析表明, Ca和Sr氢化物氮化和氮化物加氢放氨反应的吉布斯自由能在 $0\sim 800^\circ\text{C}$ 之间存在同时小于零的温度区间, 即可以通过变温操作来实现二者的平衡常数大于1。2018年, 中国科学院大连化学物理研究所陈萍课题组^[175]提出了以碱(土)金属亚氨基化合物为氮载体的低温化学链合成氨过程(图17)。

碱(土)金属氢化物(AH_x , $\text{A}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}$ 或 Ba)首先与氮气反应生成相应的亚氨基化合物($\text{A}_{2/x}\text{NH}$), 随后将反应气氛切换为氢气使得亚氨基化合物加氢释放出氨。其中, $\text{LiH}/\text{Li}_2\text{NH}$ 和 BaH_2/BaNH 体系具有合适的氮化和加氢反应热力学, 在 $200\sim 500^\circ\text{C}$ 之间可实现化学链合成氨(图18)。

NaH 和 KH 则因难以生成热力学稳定的亚氨基化合物而无法实现固氮过程。 MgH_2 和 CaH_2 则因在氮化阶段生成稳定的 Mg_3N_2 和 CaNH , 在 500°C 温度以下难以实现加氢放氨过程。研究还发现过渡金属如Fe、Co和Ni不仅可以促进 LiH 和 BaH_2 的氮化过程而且也能加快亚氨基化合物加氢放氨过程。在过渡金属催化剂的作用下, BaH_2/BaNH 体系可在常压和 100°C 的条件下实现氨合成。在温度为 260°C 时, $\text{Ni}-\text{BaNH}$ 中60%的晶格氮转化为氨, 远高于氮化物加氢脱氨反应晶格氮的利用率(晶格氮转化为氨的分数)。在温度为 250°C 时,

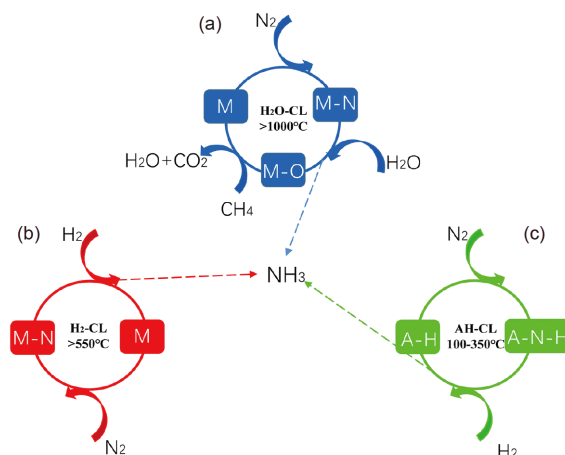


图17 化学链合成氨过程。(a) H_2O -CL过程; (b) H_2 -CL过程; (c) 碱金属或碱土金属氢化物化学链过程。M-N和M-O代表金属与相应的金属氮化物和金属氧化物, A-H和A-N-H代表碱金属或碱土金属氢化物和亚胺盐(网络版彩图)

Figure 17 Chemical looping processes for ammonia synthesis. (a) H_2O -CL; (b) H_2 -CL; (c) AH-CL; M, M-N and M-O denote metal, the corresponding metal nitride and oxide, respectively; A-H and A-N-H denote alkali or alkaline earth metal hydride and imide, respectively (color online).

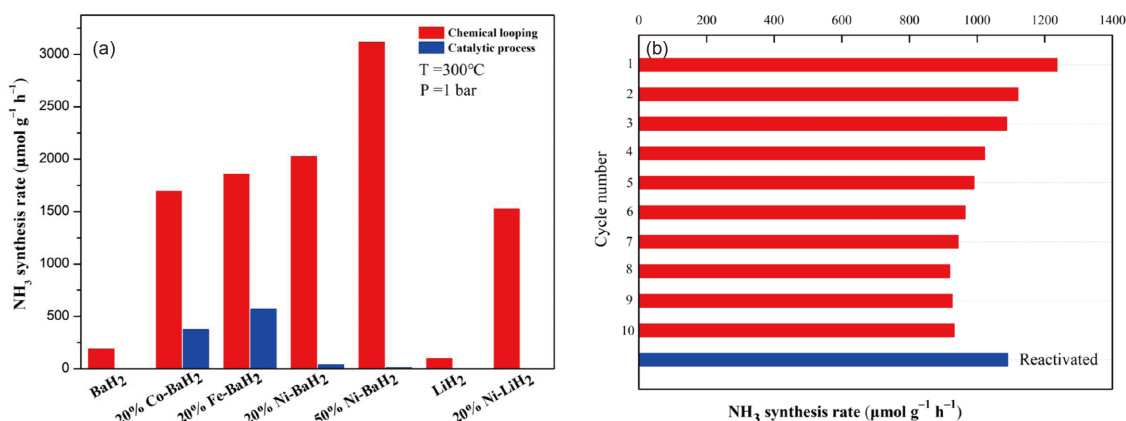


图 18 Ni-BaH₂ (LiH)制氢性能. (a) 化学链Ni催化产氨速率和传统热催化过程对比. (b) Ni催化BaH₂在250℃、1 bar循环测试^[175] (网络版彩图)

Figure 18 Performances of Ni-BaH₂ (LiH) for ammonia production. (a) Comparison of NH_3 production rates of Ni-catalysed AH-CL and the conventional thermo-catalytic process. (b) Cyclic tests of Ni-catalysed BaH₂-CL at 250°C and 1 bar [175] (color online).

Ni-BaH₂/Al₂O₃体系的产氨速率比高活性Cs-Ru/MgO催化剂上的产氨速率高1个数量级. 但此类材料的加氢放氢过程中氨浓度较低, 且催化剂与载氮体的相分离制约了其循环稳定性.

除了太阳能热化学合成氨之外, 还可以将电化学和热化学进行耦合实现温和条件下合成氨. 2017年, 斯坦福大学Jaramillo和Nørskov等^[178]利用Li和N₂反应生成Li₃N, 接着Li₃N与水在常压下反应生成LiOH和氨, 最后通过电解LiOH得到金属Li, 从而构成了化学链合成氨. 在22~100℃之间, Li₃N在12 h内完全转化且氨选择性接近100%. 该过程的电流效率可以达到88.5%, 但缺点是能耗较大.

9 总结与展望

自从1852年开始将化学链用于生产化学品至今的168年期间, 各国研究者不断地拓展化学链反应的应用范围. 20世纪50年代之前化学链制备氧气、二氧化碳和氢气就已经实现了商业运行, 后来这些化学链技术被其他更经济高效的工业过程所取代. 20世纪50~80年代, 美国科学家开展了化学链低碳烷烃和烯烃部分氧化制备研究, 之后世界各国科学家对化学链燃烧进行了广泛而深入地研究. 进入21世纪后, 太阳能驱动CO₂和H₂O分解、化学链甲烷重整和化学链合成氨受到了各国学者的广泛关注. 最近, 科学家尝试通过晶格

氧选择烧氢来提高低碳烃脱氢反应目标产物的收率. 但是到本篇综述完成为止, 这些过程均未实现商业化. 化学链工艺发展面临的主要挑战包括高性能物质传递载体的设计、高效率低成本反应器的研制及高度集成工艺流程的开发等.

以太阳能聚光产生的高温做为能量来源, 借助于金属氧化物媒介分解CO₂和H₂O是太阳能热化学研究的热点. 为了达到大规模分解CO₂和H₂O制备CO和H₂的要求, 还需要大幅提高该过程中太阳能到化学能的能量转化效率. 金属氧化物的性能对分解反应起至关重要的作用, 提高载氧体还原-氧化性能依然是目前和今后研究的重点. 除了通过优化载氧体主体相组成和合成方法外, 还需要明确晶格氧演化为分子氧和氧原子从CO₂/H₂O分子转移到载体主体相的微观过程和速率控制步骤. 此外, 新型高温太阳能热化学反应器开发对提高分解过程的能量转化效率也十分重要. 鉴于太阳能间歇性的特点和工业上连续生产的要求, 有必要开发能量存储装备并进行系统优化和过程强化的研究.

化学链低碳分子化学转化面临的主要挑战是如何提高目标产物选择性. 通过向主体相中引入杂原子或修饰载氧体表面能够有效地抑制积碳和完全氧化反应, 但是掺杂和表面修饰调控表面氧物种的机理还不十分清楚. 阐明这一机理将为设计高性能载氧体提供理论指导. 对于将烃类脱氢反应和晶格氧选择烧氢耦

合在同一反应器来说, 如何实现物质流和能量流在时空上高度匹配是实现突破热力学平衡的关键因素之一。除了提高烧氢选择性外, 今后需要关注如何调控烧氢动力学。虽然热力学分析表明, 选择烧氢能大幅提高甲烷脱氢芳构化生成芳香烃的收率, 但是实验报道的芳烃收率仍离工业化目标还存在较大差距。这需深入研究脱氢与烧氢匹配机制和优化反应条件如反应温度和催化剂/载氧体装填模式。此外, 从节能降耗的角度考虑, 构建高效双功能载氧体(兼具催化脱氢和选择烧氢功能)也值得进一步探索。从过程安全性考虑, 化学链氧化偶联和乙烯环氧化优于共进料氧化, 但是前者目标产物收率还低于后者。揭示载氧体表面氧物种本质、演化及其与烃类转化的内在关联将为提高乙烯和环氧乙烷收率奠定理论基础。总体来看, 化学链低碳分子化学转化具有广阔的开发应用前景。

做为一种温和条件下合成氨新方法, 化学链合成

氨还处于起步阶段。常见载氮体包括过渡金属氮化物、碱土金属氮化物和碱(土)金属亚氨基化合物。氮化物既可与水也可以与氢气反应生成氨: 与水反应时晶格氮完全转化为氨, 但反应生成的(氢)氧化物需要通过电解或高温热化学还原为单质后再进行氮化反应, 构成一个循环; 与氢气反应时晶格氮的利用率(晶格氮转化为氨的分数)很低, 但是固体产物氮化比较容易进行。相比之下, 碱(土)金属亚氨基化合物加氢脱氮反应的晶格氮利用率远高于氮化物晶格氮的利用率, 且反应生成的氢化物也很容易被氮化。亚氨基化合物是比较理想的载氮体, 其对应的氢化物可以从已经开发的金属氢化物、复合氢化物和化学氢化物中进行筛选。进一步提高此类材料的晶格氮利用率和解决催化剂与载氮体的相分离是今后关注的重点。化学链合成氨作为一个缓解能源危机和环境问题极具发展潜力的方案, 值得进一步研究。

参考文献

- 1 Boussingault JJB. *Ann Chim Phys*, 1852, 35: 5–54.
- 2 Jensen WB. *J Chem Educ*, 2009, 86: 1266–1267
- 3 Brin QL, Brin A. Improvements in the Production of Oxygen Gas and Nitrogen Gas. British Patent, 1416, 1880-04-07
- 4 Bergmann FJ. Process for the Production of Calcium Carbide in Blast Furnaces. German Patent, 29, 384, 1897
- 5 Lane H. Process for the Production of Hydrogen. US Patent, 1078686, 1913-11-13
- 6 Hurst S. *Oil & Soap*, 1939, 16: 29–35
- 7 Lewis WK, Gilliland ER. Conversion of Hydrocarbons with Suspended Catalyst. US Patent, 2498088, 1950-02-21
- 8 Lewis WK, Gilliland ER. Production of Pure Carbon Dioxide. US Patent, 2665971, 1954-01-12
- 9 Lewis WK, Gilliland ER, Reed WA. *Ind Eng Chem*, 1949, 41: 1227–1237
- 10 Callahan JL, Grasselli RK, Milberger EC, Strecker HA. *Product R&D*, 1970, 9: 134–142
- 11 Institute of Gas Technology. Development of the Steam-Iron Process for Production of Hydrogen for the HYGAS Process: Project 8920 Final Status Report for the Period May 1, 1973 Through June 30, 1976. Washington DC: US Department of Energy, 1977. 1518–1546
- 12 Contractor RM. *Chem Eng Sci*, 1999, 54: 5627–5632
- 13 Richter H J, Knoche K F. *Efficiency and Costing, Vol 235*. New York: American Chemical Society, 1983
- 14 Zeng L, Luo SW, Li FX, Fan LS. *Sci Sin Chim*, 2012, 3: 260–281 (in Chinese) [曾亮, 罗四维, 李繁星, 范良士. 中国科学: 化学, 2012, 3: 260–281]
- 15 Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, Gayan P, de Diego LF. *Prog Energy Combust Sci*, 2012, 38: 215–282
- 16 Fan LS, Zeng L, Luo S. *AIChE J*, 2015, 61: 2–22
- 17 Lyngfelt A, Linderholm C. *Energy Procedia*, 2017, 114: 371–386
- 18 Zeng L, Cheng Z, Fan JA, Fan LS, Gong J. *Nat Rev Chem*, 2018, 2: 349–364
- 19 Jones C, Leonard JJ, Sofranko JA. *J Catal*, 1987, 103: 311–319
- 20 Cavani F, Trifirò F. *Catal Today*, 1997, 36: 431–439
- 21 Al-Ghamdi S, Volpe M, Hossain MM, de Lasa H. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 450: 120–130
- 22 Neal LM, Yusuf S, Sofranko JA, Li F. *Energy Technol*, 2016, 4: 1200–1208

- 23 Sushkevich VL, Palagin D, Ranocchiari M, van Bokhoven JA. *Science*, 2017, 356: 523–527
- 24 Ishida M, Zheng D, Akehata T. *Energy*, 1987, 12: 147–154
- 25 Shen SK, Min EZ. *Prog Chem*, 1998, 10: 137–145 (in Chinese) [沈师孔, 闵恩泽. 化学进展, 1998, 10: 137–145]
- 26 Zeng L, Gong JL. *CIESC J*, 2015, 66: 2854–2862 (in Chinese) [曾亮, 巩金龙. 化工学报, 2015, 66: 2854–2862]
- 27 Jiang QQ, Tong JH, Chen ZP, Zhou GL, Jiang ZX, Yang M, Li C. *Sci Sin Chim*, 2014, 12: 1843–1948 (in Chinese) [蒋青青, 童金辉, 陈真盘, 周桂林, 蒋宗轩, 杨民, 李灿. 中国科学: 化学, 2014, 12: 1843–1948]
- 28 Agrafiotis C, Roeb M, Sattler C. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 42: 254–285
- 29 Funk JE, Reinstrom RM. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1966, 5: 336–342
- 30 Kodama T, Gokon N. *Chem Rev*, 2007, 107: 4048–4077
- 31 Chueh WC, Falter C, Abbott M, Scipio D, Furler P, Haile SM, Steinfeld A. *Science*, 2010, 330: 1797–1801
- 32 Furler P, Scheffe JR, Steinfeld A. *Energy Environ Sci*, 2012, 5: 6098–6103
- 33 Abanades S, Flamant G. *Sol Energy*, 2006, 80: 1611–1623
- 34 Bhosale RR, Takalkar G, Sutar P, Kumar A, AlMomani F, Khraisheh M. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, 44: 34–60
- 35 Chueh WC, Haile SM. *ChemSusChem*, 2009, 2: 735–739
- 36 Chueh WC, Haile SM. *Proc R Soc A*, 2010, 368: 3269–3294
- 37 Chueh WC, McDaniel AH, Grass ME, Hao Y, Jabeen N, Liu Z, Haile SM, McCarty KF, Bluhm H, El Gabaly F. *Chem Mater*, 2012, 24: 1876–1882
- 38 Kaneko H, Miura T, Ishihara H, Taku S, Yokoyama T, Nakajima H, Tamaura Y. *Energy*, 2007, 32: 656–663
- 39 Miller JE, Allendorf MD, Diver RB, Evans LR, Siegel NP, Stuecker JN. *J Mater Sci*, 2008, 43: 4714–4728
- 40 Abanades S, Legal A, Cordier A, Peraudeau G, Flamant G, Julbe A. *J Mater Sci*, 2010, 45: 4163–4173
- 41 Le Gal A, Abanades S. *Int J Hydrogen Energy*, 2011, 36: 4739–4748
- 42 Petkovich ND, Rudisill SG, Venstrom LJ, Boman DB, Davidson JH, Stein A. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 21022–21033
- 43 Jiang Q, Zhou G, Jiang Z, Li C. *Sol Energy*, 2014, 99: 55–66
- 44 Muhich C, Steinfeld A. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 15578–15590
- 45 Steinfeld A. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, 27: 611–619
- 46 Muhich CL, Ehrhart BD, Al-Shankiti I, Ward BJ, Musgrave CB, Weimer AW. *WIREs Energy Environ*, 2016, 5: 261–287
- 47 Yadav D, Banerjee R. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 54: 497–532
- 48 Nakamura T. *Sol Energy*, 1977, 19: 467–475
- 49 Scheffe JR, Steinfeld A. *Mater Today*, 2014, 17: 341–348
- 50 Kodama T, Nakamuro Y, Mizuno T. *J Sol Energy Eng*, 2004, 128: 3–7
- 51 Coker EN, Ambrosini A, Rodriguez MA, Miller JE. *J Mater Chem*, 2011, 21: 10767–10776
- 52 Coker EN, Ohlhausen JA, Ambrosini A, Miller JE. *J Mater Chem*, 2012, 22: 6726–6732
- 53 Muhich CL, Evanko BW, Weston KC, Lichty P, Liang X, Martinek J, Musgrave CB, Weimer AW. *Science*, 2013, 341: 540–542
- 54 Muhich CL, Weston KC, Arifin D, McDaniel AH, Musgrave CB, Weimer AW. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 4113–4122
- 55 Huang YH, Dass RI, Xing ZL, Goodenough JB. *Science*, 2006, 312: 254–257
- 56 Jiang SP. *J Mater Sci*, 2008, 43: 6799–6833
- 57 Royer S, Duprez D, Can F, Courtois X, Batiot-Dupeyrat C, Laassiri S, Alamdari H. *Chem Rev*, 2014, 114: 10292–10368
- 58 Hwang J, Rao RR, Giordano L, Katayama Y, Yu Y, Shao-Horn Y. *Science*, 2017, 358: 751–756
- 59 Sunarso J, Hashim SS, Zhu N, Zhou W. *Prog Energy Combust Sci*, 2017, 61: 57–77
- 60 Scheffe JR, Weibel D, Steinfeld A. *Energy Fuels*, 2013, 27: 4250–4257
- 61 McDaniel AH, Miller EC, Arifin D, Ambrosini A, Coker EN, O'Hayre R, Chueh WC, Tong J. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2424–2428
- 62 Yang CK, Yamazaki Y, Aydin A, Haile SM. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 13612–13623
- 63 Deml AM, Stevanović V, Muhich CL, Musgrave CB, O'Hayre R. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1996–2004
- 64 Jiang Q, Tong J, Zhou G, Jiang Z, Li Z, Li C. *Sol Energy*, 2014, 103: 425–437
- 65 Kubicek M, Bork AH, Rupp JLM. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 11983–12000
- 66 Haeussler A, Abanades S, Jouannaux J, Julbe A. *Catalysts*, 2018, 8: 611

- 67 Dey S, Naidu BS, Rao CNR. *Chem Eur J*, 2015, 21: 7077–7081
- 68 Wang L, Al-Mamun M, Liu P, Wang Y, Yang HG, Zhao H. *J Mater Sci*, 2018, 53: 6796–6806
- 69 Roussi re T. Catalytic Reforming of Methane in the Presence of CO₂ and H₂O at High Pressure. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Karlsruhe: Karlsruhe Institute of Technology (KIT), 2013
- 70 Mesters C. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2016, 7: 223–238
- 71 Fosheim JR, Hathaway BJ, Davidson JH. *Energy*, 2019, 169: 597–612
- 72 Li RJ, Yu CC, Dai XP, Shen SK. *Chin J Catal*, 2002, 23: 381–387 (in Chinese) [李然家, 余长春, 代小平, 沈师孔. 催化学报, 2002, 23: 381–387]
- 73 Krenzke PT, Fosheim JR, Davidson JH. *Sol Energy*, 2017, 156: 48–72
- 74 Tang M, Xu L, Fan M. *Appl Energy*, 2015, 151: 143–156
- 75 Cheng Z, Qin L, Fan JA, Fan LS. *Engineering*, 2018, 4: 343–351
- 76 Luo M, Yi Y, Wang S, Wang Z, Du M, Pan J, Wang Q. *Renew Sustain Energy Rev*, 2018, 81: 3186–3214
- 77 Luo S, Zeng L, Fan LS. *Annu Rev Chem Biomol Eng*, 2015, 6: 53–75
- 78 Li K, Wang H, Wei Y. *J Chem*, 2013, 2013: 1–8
- 79 Otsuka K, Ushiyama T, Yamanaka I. *Chem Lett*, 1993, 22: 1517–1520
- 80 Otsuka K, Sunada E, Ushiyama T, Yamanaka I. in *Study Surf Science Cataly, Vol 107*. de Pontes M, Espinoza R L, Nicolaidis C P, Scholtz J H, Scurrrell M S, Eds. Amsterdam: Elsevier, 1997. 531–536
- 81 Warren KJ, Reim J, Randhir K, Greek B, Carrillo R, Hahn DW, Scheffe JR. *Energy Technol*, 2017, 5: 2138–2149
- 82 Chuayboon S, Abanades S, Rodat S. *Energy Technol*, 2019, 1900415
- 83 Krenzke PT, Fosheim JR, Zheng J, Davidson JH. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, 41: 12799–12811
- 84 Chuayboon S, Abanades S, Rodat S. *Chem Eng J*, 2019, 356: 756–770
- 85 Nair MM, Abanades S. *Energy Fuels*, 2016, 30: 6050–6058
- 86 Warren KJ, Scheffe JR. *Mater Today Energy*, 2018, 9: 39–48
- 87 Ackermann S, Sauvin L, Castiglioni R, Rupp JLM, Scheffe JR, Steinfeld A. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 16452–16461
- 88 Zhao Z, Uddi M, Tsvetkov N, Yildiz B, Ghoniem AF. *J Phys Chem C*, 2016, 120: 16271–16289
- 89 Wang H, Zhu X. *Hydrogen and Syngas Production by Chemical Looping Stream Reforming*. Beijing: Science Press, 2012 (in Chinese) [王华, 祝星. 化学链蒸气重整制氢与合成气技术. 北京: 科学出版社, 2012]
- 90 Otsuka K, Wang Y, Sunada E, Yamanaka I. *J Catal*, 1998, 175: 152–160
- 91 Fathi M, Bjorgum E, Viig T, Rokstad OA. *Catal Today*, 2000, 63: 489–497
- 92 Zheng Y, Wei Y, Li K, Zhu X, Wang H, Wang Y. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, 39: 13361–13368
- 93 Zheng Y, Li K, Wang H, Zhu X, Wei Y, Zheng M, Wang Y. *Energy Fuels*, 2016, 30: 638–647
- 94 Zhu X, Wei Y, Wang H, Li K. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 4492–4501
- 95 Zhu X, Li K, Wei Y, Wang H, Sun L. *Energy Fuels*, 2014, 28: 754–760
- 96 Ruan C, Huang ZQ, Lin J, Li L, Liu X, Tian M, Huang C, Chang CR, Li J, Wang X. *Energy Environ Sci*, 2019, 12: 767–779
- 97 Chen S, Zeng L, Tian H, Li X, Gong J. *ACS Catal*, 2017, 7: 3548–3559
- 98 Pe a MA, Fierro JLG. *Chem Rev*, 2001, 101: 1981–2018
- 99 Travis W, Glover ENK, Bronstein H, Scanlon DO, Palgrave RG. *Chem Sci*, 2016, 7: 4548–4556
- 100 Sun Q, Yin WJ. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 14905–14908
- 101 Starkov I, Bychkov S, Matvienko A, Nemudry A. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 5527–5535
- 102 Damljani c V, Raman scattering, magnetization and magnetotransport study of SrFeO_{3- }, Sr₃Fe₂O_{7- } and CaFeO₃. *Dissertation for the Doctoral Degree*. Max-Planck-Institut f r Festk rperforschung, 2008
- 103 Yoo J, Yoo CY, Yu JH, Jacobson AJ. *J Am Ceram Soc*, 2017, 100: 2690–2699
- 104 Heifets E, Kotomin EA, Bagaturyants AA, Maier J. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 3918–3931
- 105 Zhang J, Haribal V, Li F. *Sci Adv*, 2017, 3: e1701184
- 106 Wang X, Du X, Yu W, Zhang J, Wei J. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 10296–10306
- 107 Sastre D, Serrano DP, Pizarro P, Coronado JM. *J CO₂ Utilization*, 2019, 31: 16–26

- 108 Zhao K, He F, Huang Z, Wei G, Zheng A, Li H, Zhao Z. *Appl Energy*, 2016, 168: 193–203
- 109 Zhao K, Li L, Zheng A, Huang Z, He F, Shen Y, Wei G, Li H, Zhao Z. *Appl Energy*, 2017, 197: 393–404
- 110 Zhao K, Zheng A, Li H, He F, Huang Z, Wei G, Shen Y, Zhao Z. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 219: 672–682
- 111 Haribal VP, He F, Mishra A, Li F. *ChemSusChem*, 2017, 10: 3402–3408
- 112 He F, Li F. *Energy Environ Sci*, 2015, 8: 535–539
- 113 Lim HS, Kang D, Lee JW. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 175–183
- 114 Zheng Y, Li K, Wang H, Tian D, Wang Y, Zhu X, Wei Y, Zheng M, Luo Y. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 51–63
- 115 Keller G, Bhasin M M. *J Catal*, 1982, 73: 9–19
- 116 Fang XP, Li SB, Lin JZ, Chu YL. *J Mol Catal*, 1992, 6: 427–432 (in Chinese) [方学平, 李树本, 林景治, 褚衍来. 分子催化, 1992, 6: 427–432]
- 117 Salehoun V, Khodadadi A, Mortazavi Y, Talebizadeh A. *Chem Eng Sci*, 2008, 63: 4910–4916
- 118 Daneshpayeh M, Khodadadi A, Mostoufi N, Mortazavi Y, Sotudeh-Gharebagh R, Talebizadeh A. *Fuel Processing Tech*, 2009, 90: 403–410
- 119 Talebizadeh A, Mortazavi Y, Khodadadi AA. *Fuel Processing Tech*, 2009, 90: 1319–1325
- 120 Greish AA, Glukhov LM, Finashina ED, Kustov LM, Sung JS, Choo KY, Kim TH. *Mendeleev Commun*, 2010, 20: 28–30
- 121 Sung JS, Choo KY, Kim TH, Greish A, Glukhov L, Finashina E, Kustov L. *Appl Catal A-General*, 2010, 380: 28–32
- 122 Fleischer V, Littlewood P, Parishan S, Schomäcker R. *Chem Eng J*, 2016, 306: 646–654
- 123 Fleischer V, Simon U, Parishan S, Colmenares MG, Görke O, Gurlo A, Riedel W, Thum L, Schmidt J, Risse T, Dinse KP, Schomäcker R. *J Catal*, 2018, 360: 102–117
- 124 Parishan S, Littlewood P, Arinchtin A, Fleischer V, Schomäcker R. *Catal Today*, 2018, 311: 40–47
- 125 Chung EY, Wang WK, Nadgouda SG, Baser DS, Sofranko JA, Fan LS. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 12750–12764
- 126 Cheng Z, Baser DS, Nadgouda SG, Qin L, Fan JA, Fan LS. *ACS Energy Lett*, 2018, 3: 1730–1736
- 127 Huang X, Jiao X, Lin MJ, Jia LT, Hou B, Li DB. *J Fuel Chem Technol*, 2018, 46: 1087–1100 (in Chinese) [黄鑫, 焦熙, 林明桂, 贾丽涛, 侯博, 李德宝, 燃料化学学报, 2018, 46: 1087–1100]
- 128 Sun K, Ginosar DM, He T, Zhang Y, Fan M, Chen R. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 57: 1768–1789
- 129 Gao J, Zheng Y, Jehng JM, Tang Y, Wachs IE, Podkolzin SG. *Science*, 2015, 348: 686–690
- 130 Kosinov N, Wijkema ASG, Uslamin E, Rohling R, Coumans FJAG, Mezari B, Parastaev A, Poryvaev AS, Fedin MV, Pidko EA, Hensen EJM. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 1016–1020
- 131 Cao Z, Jiang H, Luo H, Baumann S, Meulenberg WA, Assmann J, Mleczko L, Liu Y, Caro J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13794–13797
- 132 Xue J, Chen Y, Wei Y, Feldhoff A, Wang H, Caro J. *ACS Catal*, 2016, 6: 2448–2451
- 133 Morejudo SH, Zanón R, Escolástico S, Yuste-Tirados I, Malerød-Fjeld H, Vestre PK, Coors WG, Martínez A, Norby T, Serra JM, Kjøseth C. *Science*, 2016, 353: 563–566
- 134 Brady C, Murphy B, Xu B. *ACS Catal*, 2017, 7: 3924–3928
- 135 Zhang Y, Jiang H. *Chem Commun*, 2018, 54: 10343–10346
- 136 Xu H F. *Int Petrol Eco*, 2019, 27: 82–88 (in Chinese) [徐海丰. 国际石油经济, 2019, 27: 82–88]
- 137 Gärtner CA, van Veen AC, Lercher JA. *ChemCatChem*, 2013, 5: 3196–3217
- 138 Sattler JJHB, Ruiz-Martinez J, Santillan-Jimenez E, Weckhuysen BM. *Chem Rev*, 2014, 114: 10613–10653
- 139 Huang GX, Shi XY, Zhang Y, Zhou XY, Lu H. *Modern Chem Ind*, 2018, 38: 1–5 (in Chinese) [黄格省, 师晓玉, 张彦, 周笑洋, 卢红. 现代化工. 2018, 38: 1–5]
- 140 Ding D, Zhang Y, Wu W, Chen D, Liu M, He T. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 1710–1716
- 141 Champagnie AM, Tsotsis TT, Minet RG, Webster AI. *Chem Eng Sci*, 1990, 45: 2423–2429
- 142 Gobina E, Hughes R. *J Membrane Sci*, 1994, 90: 11–19
- 143 Dangwal S, Liu R, Kim SJ. *Chem Eng J*, 2017, 328: 862–872
- 144 Dangwal S, Liu R, Kirk SV, Kim SJ. *Energy Fuels*, 2018, 32: 4628–4637
- 145 Liu S, Chuang KT, Luo JL. *ACS Catal*, 2016, 6: 760–768
- 146 Liu S, Liu Q, Fu XZ, Luo JL. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 220: 283–289
- 147 Jiang H, Cao Z, Schirmermeister S, Schiestel T, Caro J. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5656–5660
- 148 Dogu D, Meyer KE, Fuller A, Gunduz S, Deka DJ, Kramer N, Co AC, Ozkan US. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 227: 90–101

- 149 Li M, van Veen AC. *Chem Eng J*, 2019, 365: 344–350
- 150 Bakare IA, Mohamed SA, Al-Ghamdi S, Razzak SA, Hossain MM, de Lasa HI. *Chem Eng J*, 2015, 278: 207–216
- 151 Yusuf S, Neal LM, Li F. *ACS Catal*, 2017, 7: 5163–5173
- 152 Dudek RB, Gao Y, Zhang J, Li F. *AIChE J*, 2018, 64: 3141–3150
- 153 Yusuf S, Neal L, Haribal V, Baldwin M, Lamb HH, Li F. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 232: 77–85
- 154 Yusuf S, Neal L, Bao Z, Wu Z, Li F. *ACS Catal*, 2019, 9: 3174–3186
- 155 Haribal VP, Neal LM, Li F. *Energy*, 2017, 119: 1024–1035
- 156 Gao Y, Neal LM, Li F. *ACS Catal*, 2016, 6: 7293–7302
- 157 Gao Y, Haeri F, He F, Li F. *ACS Catal*, 2018, 8: 1757–1766
- 158 Chen S, Zeng L, Mu R, Xiong C, Zhao ZJ, Zhao C, Pei C, Peng L, Luo J, Fan LS, Gong J. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 18653–18657
- 159 Carbonio EA, Rocha TCR, Klyushin AY, Piš I, Magnano E, Nappini S, Piccinin S, Knop-Gericke A, Schlögl R, Jones TE. *Chem Sci*, 2018, 9: 990–998
- 160 He Y, Zhu X, Li Q, Yang W. *AIChE J*, 2009, 55: 3125–3133
- 161 Beppu K, Hosokawa S, Shibano T, Demizu A, Kato K, Wada K, Asakura H, Teramura K, Tanaka T. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 14107–14113
- 162 Beppu K, Hosokawa S, Demizu A, Oshino Y, Tamai K, Kato K, Wada K, Asakura H, Teramura K, Tanaka T. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 11186–11193
- 163 Chan MSC, Marek E, Scott SA, Dennis JS. *J Catal*, 2018, 359: 1–7
- 164 Schlögl R. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 2004–2008
- 165 Liu H. *Chin J Catal*, 2014, 35: 1619–1640
- 166 Giddey S, Badwal SPS, Munnings C, Dolan M. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 10231–10239
- 167 Valera-Medina A, Xiao H, Owen-Jones M, David WIF, Bowen PJ. *Prog Energy Combust Sci*, 2018, 69: 63–102
- 168 Wang L, Xia M, Wang H, Huang K, Qian C, Maravelias CT, Ozin GA. *Joule*, 2018, 6: 1055–1074
- 169 Guo JP, Chen P. *Neurosci Bull*, 2019, 64: 1114–1128 (in Chinese) [郭建平, 陈萍, 科学通报 2019, 64: 1114–1128]
- 170 Gálvez ME, Halmann M, Steinfeld A. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 2042–2046
- 171 Michalsky R, Pfromm PH. *Sol Energy*, 2011, 85: 2642–2654
- 172 Michalsky R, Parman BJ, Amanor-Boadu V, Pfromm PH. *Energy*, 2012, 42: 251–260
- 173 Michalsky R, Avram AM, Peterson BA, Pfromm PH, Peterson AA. *Chem Sci*, 2015, 6: 3965–3974
- 174 Michalsky R, Pfromm PH, Steinfeld A. *Interface Focus*, 2015, 5: 20140084
- 175 Gao W, Guo J, Wang P, Wang Q, Chang F, Pei Q, Zhang W, Liu L, Chen P. *Nat Energy*, 2018, 3: 1067–1075
- 176 Jennings JR. *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*. New York: Plenum Press, 1991
- 177 Laassiri S, Zeinalipour-Yazdi CD, Catlow CRA, Hargreaves JSJ. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 223: 60–66
- 178 McEnaney JM, Singh AR, Schwalbe JA, Kibsgaard J, Lin JC, Cargnello M, Jaramillo TF, Nørskov JK. *Energy Environ Sci*, 2017, 10: 1621–1630

Progress in chemical looping-based transformations of small molecules

Yifei Duan¹, Cunzhuang Chen¹, Junshe Zhang^{1*}, Xinhe Wang², Jinjia Wei^{2*}

¹ School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

² State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

*Corresponding authors (email: jzhang08@xjtu.edu.cn; jjwei@mail.xjtu.edu.cn)

Abstract: Chemical looping is a process in which one reaction is split into two or more separate reactions that occur sequentially in one reactor or simultaneously in different reactors. The transport of matter and energy between reactants is achieved via a medium, and the valence of one element of the medium swings between two values. Compared to co-feed mode in conventional reaction technologies, alternative or separate feeding has the advantages of high exergy efficiency, excellent process safety, and flexible operation. It was ever commercialized to produce oxygen, hydrogen, and carbon dioxide before viable processes were developed. Since the 21st century, the application of chemical looping technology in transformations of small molecules like light hydrocarbons and nitrogen has attracted extensive attention all over the world. In this paper, the recent progress in the field is reviewed. The paper mainly focuses on solar CO₂ and H₂O splitting, methane reforming, selective hydrogen combustion coupled with dehydrogenation, and ammonia synthesis. The main challenges of the chemical looping-based transformations of small molecules are also briefly discussed.

Keywords: chemical looping, CO₂/H₂O splitting, methane reforming, selective hydrogen combustion, ammonia synthesis

doi: [10.1360/SSC-2019-0156](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0156)