

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2024060702

CSTR:32061.14.hjhx.2024060702

杨志宏, 杨小霞, 张伦, 等. 生物质化学链气化技术工艺及研究进展[J]. 环境化学, 2025, 44(10): 1-18.

YANG Zhihong, YANG Xiaoxia, ZHANG Lun, et al. Technology and research progress of chemical chain gasification of biomass[J]. Environmental Chemistry, 2025, 44 (10): 1-18.

生物质化学链气化技术工艺及研究进展*

杨志宏 杨小霞** 张 伦 王长凯 余君森 潘学军

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明, 650500)

摘 要 生物质化学链气化 (biomass chemical looping gasification, BCLG) 是一种新型生物质气化技术, 具有高效、内分离 CO_2 、低 NO_x 等优点, 为实现生物质的能源化利用以及提高目标合成气产物提供了一条切实有效的途径. 本文总结了生物质化学链气化技术的基本反应原理和工艺参数指标, 重点阐述了生物质成分对 BCLG 过程的影响、BCLG 中载氧体的类型和性能优化措施, 以及反应装置的分类及化学链气化过程中晶格氧迁移循环与能量传递间的关系. 通过以上几方面的叙述, 梳理总结 BCLG 工艺的全过程并分析当前相关研究的侧重方向和不足之处, 并对未来的化学链气化相关研究方向进行了展望.

关键词 生物质化学链气化 (BCLG), 生物质, 载氧体.

中图分类号 X-1; O6 文献标识码 A

Technology and research progress of chemical chain gasification of biomass

YANG Zhihong YANG Xiaoxia** ZHANG Lun WANG Changkai
YU Junmiao PAN Xuejun

(School of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

Abstract Biomass chemical looping gasification (BCLG) is a new type of biomass gasification technology, which has the advantages of high efficiency, internal CO_2 separation, and low NO_x . It provides a practical and effective way to realize the energy utilization of biomass and improve the target syngas products. This paper summarizes the basic reaction principles and process parameters of BCLG technology, and focuses on the influence of biomass components on the BCLG process, the types of oxygen carriers and performance optimization measures, and the classification of reaction units and the relationship between lattice oxygen migration cycle and energy transfer in chemical chain gasification are also discussed. Through the description of the above aspects, the whole process of BCLG process is summarized and analyzed, and the focus and deficiencies of current related research are analyzed, and the future research of biomass chemical looping gasification is also prospected.

Keywords biomass chemical looping gasification (BCLG), biomass, oxygen carriers.

2024 年 6 月 7 日收稿 (Received: June 7, 2024).

* 云南省重大科技项目 (202202AG050019; 202203AC100002) 资助.

Supported by Major Science and Technology Projects in Yunnan Province (202202AG050019; 202203AC100002).

** 通信联系人 Corresponding author, E-mail: xiaoxia.yang@kust.edu.cn

能源是国民经济建设不可或缺的资源,是发展的原动力. 尽管传统化石能源(煤炭、石油、天然气)仍是能源消费的主体部分,但因其本身价格的不确定增长及过度开采使用导致的温室效应、环境污染等问题,使得全球对清洁能源的需求在近几十年里稳步增长,以满足快速增长的工业化步伐,实现社会的可持续发展^[1-4]. 在众多的清洁能源中,生物质因储量丰富和来源广泛而被认为是有望满足日常能源需求的绿色燃料之一^[5]. 生物质气化技术可在不同气氛(如空气、蒸汽、O₂、CO₂等)下将生物质部分氧化,转化为气、液和固态产物,产生的合成气(以CO和H₂为主要成分)还可通过费托(F-T)合成用于高附加值化学品生产,是极具前景的热化学转化过程^[6].

生物质化学链气化(biomass chemical-looping gasification, BCLG)是一项新兴的气化技术. 相较于传统气化过程, BCLG中生物质燃料不与氧气直接接触,而是引入载氧体(oxygen carriers, OCs)提供晶格氧,通过提高晶格氧活性及控制其与生物质燃料比值,使燃料发生部分氧化反应,从而制备合成气. 该过程主要分两部进行: 第一步在燃料反应器中, 燃料发生还原反应, 载氧体(Me_xO_y)生成晶格氧供生物质气化的同时被还原为低价氧化物或单质; 第二步将被还原的载氧体(Me_xO_{y-1})转至空气反应器进行氧化反应, 使载氧体恢复至初始状态. 如此循环反复, 实现化学链气化过程, 如图1所示. 相较传统生物质气化, BCLG具有以下优点: 循环使用的载氧体在 BCLG过程中提供晶格氧, 晶格氧的存在可有效调控载氧体活性以提高目标产物选择性^[7]. 同时载氧体提供的热值可对 BCLG过程中燃料循环率产生影响以实现系统的自热稳定运行; 化学链气化过程可降低焦油的产量和火用损失, 提高了合成气的热值^[8-12].

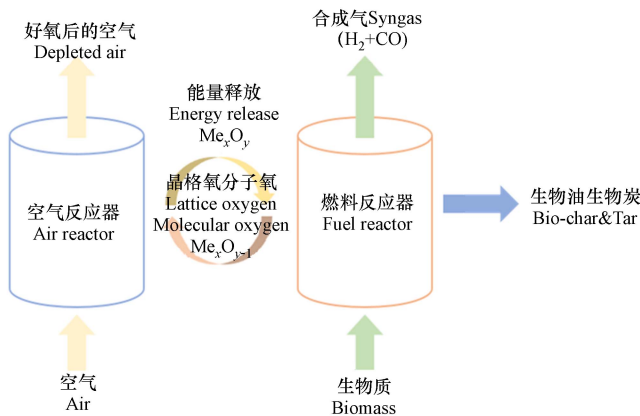


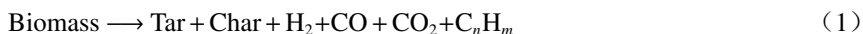
图1 化学链气化过程机理图

Fig.1 Chemical chain gasification process mechanism diagram

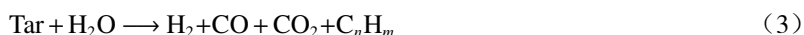
1 化学链气化工艺的主要反应及参数指标(The main reaction and parameter index of chemical looping gasification process)

化学链气化工艺的目的在于生成合成气产物, 该工艺过程包括生物质燃料在反应器中受热分解, 生成焦油、焦炭和气态产物. 随后产物中的大分子挥发性有机物质在载氧体的还原、裂解及重整、水煤气置换、水蒸气重整等反应作用下进一步分解气化, 生成目标合成气. 发生的主反应式如式(1—13)所示:

生物质裂解反应:



焦油裂解及重整反应:



半焦化反应:



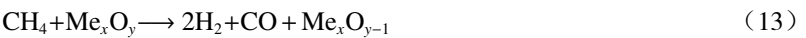
水煤气置换反应:



水蒸气重整反应:



载氧体还原反应:



空气反应器中的反应相对简单, 空气将还原态的载氧体氧化, 恢复其晶格氧, 使之恢复至初态, 反应式如式(14)所示:



评价生物质化学链气化特性的主要参数包括: 合成气产率(Y_{syngas} , $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)、碳转化率、合成气低位发热量(q_{LHV})、生物质总发热量(q_{bio})和冷煤气效率(η_{CGE}), 焦油产率. 相关计算公式如表 1 所示.

表 1 生物质化学链气化工艺评价指标

Table 1 Evaluation index of biomass chemical chain gasification process

参数名称 Evaluation index	计算公式 Formula
气体体积含量/%	$C_x = \frac{V_x}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + V_{\text{CH}_4} + V_{\text{C}_2\text{H}_m}}$
气体产率/($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$G_V = \frac{V_{\text{H}_2} + V_{\text{CO}_2} + V_{\text{CO}} + V_{\text{CH}_4} + V_{\text{C}_2\text{H}_m}}{m_{\text{bio}}}$
H_2 产率/($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$Y_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{m_{\text{bio}}}$
CO 产率/($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$Y_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{CO}}}{m_{\text{bio}}}$
合成气产率/($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	$G = Y_{\text{H}_2} + Y_{\text{CO}}$
焦油含量/($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$)	$\gamma = \frac{m_{\text{tar}}}{m_{\text{bio}}}$
还原碳转化率/%	$\eta_C = \frac{V_{\text{g-re}}}{V_{\text{g-total}}}$
合成气低位发热量/($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\text{LHV} = 108.2V_{\text{H}_2} + 162.4V_{\text{CO}} + 358.8V_{\text{CH}_4} + 643.5V_{\text{C}_2\text{H}_6} + 594.4V_{\text{C}_2\text{H}_4} + 564.9V_{\text{C}_2\text{H}_2}$
冷煤气效率/%	$\eta_{\text{CGE}} = \frac{q_{\text{LHV}} \times G}{q_{\text{bio}}}$

表 1 中, m_{bio} 为生物质质量, kg ; V_{CO} 为生成 CO 的体积, m^3 ; m_{tar} 为焦油质量, kg ; V_x 为反应生成的气体体积, m^3 ; x 为 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、 C_2H_m ; $V_{\text{g-re}}$ 为还原过程中标准状态下含碳气体产物(CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_m)的体积, m^3 ; $V_{\text{g-total}}$ 为在标准状态下, 还原和氧化过程中含碳气体的总积, m^3 .

2 生物质燃料及其对化学链气化过程的影响 (Biomass fuel and its effect on chemical looping gasification process)

生物质是由有机物质和无机物质组成的复杂混合物, 依据其来源, 大致可将适于能源利用的生物质分为农业废弃物、林业废弃物、城市固体废物以及畜禽粪便. 当以其作为化学链气化过程的原料时,

相较于煤和焦炭,生物质具有高挥发分(60%—85%)和低固定碳含量(<20%)的特点,高挥发分含量使生物质能与载氧体在燃料反应器中的快速反应,使其具备较高的气化效率;由于固定碳的燃点高,其含量越高燃料越难燃烧,因此低的固定碳含量使生物质更容易在燃料反应器中进行气化过程,减少焦炭进入空气反应器的趋势,提高生物质的利用效率^[12]. 不同类型生物质在其有机、无机组分上有质的差异,这会对最终所生产合成气的组成和气体产量产生关键影响^[12-13].

2.1 生物质挥发分对化学链气化过程的影响

一般而言,用作燃料的生物质都以纤维素、半纤维素和木质素为主要成分,由于其分子结构和功能基团的不同,其挥发物质的释放和对气化反应的影响也不同. 在相同气化条件下,3种成分的产气率大小为:半纤维素>纤维素>木质素^[14-17]. Rubinsin等^[18]在流化床上对3种不同类型生物质(α -纤维素、甘蔗渣和蘑菇废料)在不同反应温度(600—1000℃)、蒸汽与生物质比条件下的气化情况进行了研究. 其流化床实验结果表明, α -纤维素相较于甘蔗渣和蘑菇肥料,具有更多的纤维素组分,使其在100℃,燃料系数为0.2,不加水蒸气的条件下获得了最佳的产气效果(氢产率为29.5%,CO产率为23.6%),这与纤维素热重分析表现出的较强的挥发物质释放性相关.

Lahijani等^[19]的研究表明,木质素含量较高(19.24%)的木屑在热解工程中生成的焦油含量为8.0 g·m⁻³,远高于高粱和草原干草所产生的1.95 g·m⁻³和2.5 g·m⁻³. 同时Zhang等^[20]的研究也证实了木质素焦油产出高于纤维素和半纤维素的现象. 同时焦油作为生物质挥发分中主要的组成部分,其在木质素中的产出比纤维素和半纤维素的产出量都高^[19].

基于以上热解气化的研究Zhou^[21]等以玉米秸秆为实验对象,开发并模拟了一种生物质化学链气化制备乙醇的新工艺,发现在模拟实验过程中载氧体对焦油(即主要挥发分)的催化裂解作用,使其在热解过程中生成了更多的气态产物,进而提高了醇类物质的产量,为后续乙醇的分离提纯提供了便利.

表2总结了一些常见生物质燃料的元素分析(元素分析仪分析方法通则JY/T 0580—2020)和工业分析(煤的工业分析GB/T 30732—2014). 锯末屑、稻壳、秸秆等为主的农林废弃物具有较高的挥发分和C、H元素含量,而以污泥为代表的城市固体废物挥发分和C、H元素含量远低于农林废弃物,且其灰分含量占比组成成分一半以上,可利用率较低. 值得注意的是,微藻作为生物质燃料,其并非传统固体废物,但在挥发分含量和C、H元素含量方面都具有良好的表现,是极具潜力的生物质原料.

表 2 常见生物质燃料元素分析和工业分析

Table 2 Elemental analysis and industrial analysis of common biomass fuels

原料 Biomass	工业分析/% Proximate analysis				元素分析/% Ultimate analysis				
	水分 MC	灰分 Ash	挥发分 VM	固定碳 FC	C	H	N	S	O
玉米秸秆 ^[21]	4.50	5.30	75.70	14.50	43.60	6.30	1.01	0.79	48.30
稻壳 ^[22]	8.30	11.20	71.40	9.10	46.10	4.80	4.90		44.20
锯末 ^[23]	14.60	0.46	76.04	8.90	44.96	5.83	3.10	0.61	45.50
稻草 ^[24]		16.50	71.90	11.60	40.40	6.30	1.10	0.10	47.10
市政污泥 ^[25]	4.72	55.19	36.64	3.45	37.54	5.77	9.01	1.74	45.94
微藻 ^[26]		5.25	81.84	12.91	51.63	9.39	10.48	1.1	27.40

2.2 生物质含水量对化学链气化过程的影响

Liu等^[27]在利用Co掺杂Ca₂Fe₂O₅褐锰矿氧化物作为载氧体,对微藻类生物质进行化学链气化过程中发现生物质中含水量的变化会对烟气体积、排烟热损失和燃料燃烧效率产生一定的影响,这与Huynh等^{[28][27]}使用富氧空气和蒸汽进行中试生物质热解实验过程中出现的现象相类似. Li等^[29]针对高含水率生物质化学链气化过程中,水分与载氧体的相互作用. 采用self-moisture热解(SMP)、self-moisture化学链气化(SMCLG)和外注蒸汽化学链气化(SCLG)3种不同实验条件对沼渣进行了生物质化学链气化研究,其研究表明随着沼渣含水率的增加,self-mositure产生的蒸汽在沼渣内部形成了多孔结构,增加了热解接触面积和热解效率,从而增强了生物炭/挥发分的进一步气化,生成更多合成气^[30].

但生物之中过量的水分, 将会吸收大量热能, 导致热解反应器内出现温差, 减慢热解效率和破坏热解效果, 最终造成合成气常量和纯度的下降^[29]. 另一方面, 化学链气化实验过程中所使用的载氧体 $\text{LaCu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 由于其丰富的氧空位能够同时吸附 3 种类型的 H_2O , 同时 H_2O 的在一定程度上改变了气体气氛, 提高了合成气的数量和质量, 与载氧体一起协同促进沼渣中挥发物和碳的气化过程^[31]. 相较于 self-moisture 化学链气化 (SMCLG) 过程, 外注蒸汽化学链气化 (SCLG) 其水蒸汽扩散较为困难, 导致生物质化学链过程中 H_2/CO 比较低^[32].

2.3 生物质灰分对化学链气化过程的影响

生物质燃料中的灰分含量变化范围很大, 如表 2 所示, 松木和锯末等林业废弃物的灰分含量通常低于 1%, 秸秆和稻壳等农业废弃物的灰分含量则在 5%—20% 之间, 而对于污泥而言, 其灰分含量甚至可能超过 50%.

生物质灰分对 BCLG 过程的影响是多面的, 其成分中起主要作用的是碱金属及碱土金属. 在焦炭气化反应中, K 和 Na 具有很好的催化活性, 因此, 对于碱含量较高的生物质, 其在 BCLG 过程中出现了更高的碳转化率^[32]. 然而, 当生物质灰分中存在 SiO_2 时, 碱金属和碱土金属会形成低熔点硅酸盐, 并导致其在反应器中烧结, 从而使载氧体反应活性降低. 程丹琰等^[35] 选取了 3 种不同类型的生物质灰, 在固定床上系统研究了化学链气化过程中灰分对 CuO 载氧体的影响. 研究表明, 灰分中的 Fe_2O_3 和 Al_2O_3 易与 CuO/Cu₂O 反应形成 CuAl_2O_4 、 $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 和 CuFe_2O_4 等尖晶石结构的物质, 即使载氧体的晶相发生改变, 而 CaO 能够通过阻碍 Cu-Al 和 Cu-Si 复合化合物的形成来缓解铜基载氧体的烧结, 最终促进了载氧体活性. 随着灰分比例的增加, Ca^{2+} 和 Fe^{3+} 等离子富集所生成的 $\text{Ca}_2\text{Fe}_9\text{O}_{13}$ 易与 SiO_2 发生反应生成高熔点的 $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ 三相共熔体, 与铜基载氧体共熔并覆盖在载氧体表面, 阻碍其释氧性能^[34]. 另一方面 Wang 等^[33] 在污泥中灰分对铁基载氧体性能的研究中也发现, 多次循环气化后, 由于碱和碱土金属的迁移, 使得载氧体晶格和孔隙结构大大减少, 并且观察到了在其表面黏附着熔合和不规则的物质, 形成了新的固溶体, 降低了载氧体的性能^[34].

由于生物质灰分的成分复杂, 目前还未能形成灰分对生物质化学链气化过程的系统性研究, 相关研究多聚集于灰分与载氧体的相互作用上.

3 生物质化学链气化技术中载氧体类型及性能评价 (Evaluation of oxygen carrier type and performance in biomass chemical looping gasification technology)

载氧体是生物质化学链气化技术的关键因素, 在 BCLG 过程中, 载氧体不仅用于提供气化所需的氧气, 以提高合成气的品质, 还起传递反应所生成热量的作用. 此外, 一些金属载氧体还可对生物质焦油裂解具有催化作用. 因此, 选择和合适的载氧体是实现 BCLG 工业实际运用的决定性因素.

3.1 载氧体性能评价指标

理想的载氧体应具备的优点包括: (1) 较高的载氧能力和良好的氧传递性能; (2) 较高的氧化还原速率; (3) 良好的力学性能 (抗烧结、团聚、磨损、破碎); (4) 成本低廉, 环境友好^[33]. 相关人员围绕上述性能指标对载氧体性能给出具体评价^[35].

3.1.1 载氧体转化率

转化率是对载氧体氧化还原性能的评价. Hossain 等^[36] 在以 Fe_2O_3 为载氧体进行甲烷的化学链燃烧实验中, 对载氧体还原反应的计算公式如式 (15)、式 (16) 所示:

$$X_{\text{red}} = \frac{m_{\text{ox}} - m}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \quad (15)$$

$$X_{\text{red}, i} = X_{\text{red}, i-1} - \int_{t_0}^{t_1} \frac{4M}{3m_{\text{ox}}fP_{\text{tot}}} (n_{\text{in}}P_{\text{CH}_4, \text{in}} - n_{\text{out}}P_{\text{CH}_4, \text{out}} - \frac{1}{4}n_{\text{out}} (P_{\text{CO}, \text{out}} + P_{\text{H}_2, \text{out}})) \quad (16)$$

式中, m_{ox} 为载氧体完全氧化后的质量; m 为氧载体的实际质量; m_{red} 为还原后氧载体质量的理论值; t_0 、 t_1 分别为反应开始和结束的时刻; $X_{\text{red}, i}$ 为氧载体在 t_1 时的转化率; $X_{\text{red}, i-1}$ 为氧载体在 t_0 时的转化率; M 为氧载体的摩尔质量; f 为氧载体中 Fe_2O_3 所占质量比; n_{in} 为进入反应器气体的摩尔流量; n_{out} 为反应器排气除去水蒸气后的摩尔流量; P_{tot} 为除去水蒸气后的总压力; $P_{K, \text{in}}$ ($K=\text{CH}_4$ 、 CO 、 H_2 、 O_2) 为进入反

应器气体中 K 气体所占的部分压力; $P_{K, \text{ out}}$ 为反应器排气除去水蒸气后 K 气体所占的部分压力; t 为反应时间.

对载氧体的氧化反应的计算公式如式(17)、式(18)所示:

$$X_{\text{ox}} = \frac{m - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}} \tag{17}$$

$$X_{\text{ox}, i} = X_{\text{ox}, i-1} - \int_{t_0}^{t_1} \frac{2M}{3m_{\text{ox}}fP_{\text{tot}}} (n_{\text{in}}P_{\text{O}_{2,\text{in}}} - n_{\text{out}}P_{\text{O}_{2,\text{out}}})dt \tag{18}$$

式中, $X_{\text{ox}, i}$ 为氧载体在 t_1 时的转化率; $X_{\text{ox}, i-1}$ 为氧载体在 t_0 时的转化率. 常见载氧体的转化率见表 3. 载氧体的转化率计算可以判断载氧体在化学链气化过程中的氧化还原程度. 只有具有良好反应性的载氧体才可能用于化学链气化过程. Adánez 等在 TGA 上对 Ni 基载氧体的反应性能进行了大量实验研究. 根据其研究结果, 纯 NiO 被还原后, 其氧化速率(600 s 内 <0.4)非常低, 不适合直接作为载氧体. 当使用 NiAl_2O_4 、YSZ(氧化钇, Y_2O_3)作为载体负载 NiO 时具有较高的氧化还原反应速率和转化率^[37-42].

表 3 常见载氧体转化率^[35]

Table 3 Common oxygen carrier conversion rate

载氧体 Oxygen carrier	X_{red}	X_{ox}
Fe_2O_3	100 s 内 0.6~0.8	100 s 内 >0.8
NiO	100 s 内 <0.4 且 600 s 内 >0.4	600 s 内 <0.4
CuO	100 s 内 >0.8	100 s 内 >0.8
Mn_2O_3	600 s 内 <0.4	100 s 内 >0.8
CoO	600 s 内 <0.4	600 s 内 <0.4

3.1.2 载氧能力

载氧体载氧率 R_o 计算公式见式(19)^[43]. 已有研究证明, 载氧率高有利于减小床料质量和氧载体循环速率, 因此, 为降低能耗, 在生产工艺中应选择载氧率高的载氧体^[35]. 常见载氧体载氧率见表 4.

$$R_o = \frac{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}}} \tag{19}$$

式中, R_o 为载氧体载氧率, %.

表 4 常见载氧体的载氧率^[34]

Table 4 Oxygen carrying rate of common oxygen carrier^[34]

载氧体 Oxygen carrier	载氧率 Oxygen carrying rate
Fe_2O_3	0.033—0.301
NiO	0.214
CuO	0.201
Mn_2O_3	0.070
CoO	0.214

高载氧率有利于减小载氧体的循环速率及床料投量, 是影响化学链气化反应器设计的重要因素^[44]. 对于 Fe 基载氧体而言, Fe_2O_3 的还原产物有 Fe、FeO、 Fe_3O_4 , 产物的不同导致其载氧率出现倍数差异. 铁基载氧体氧化还原对的载氧率大小排序为: $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} > \text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$. Ni 基、Cu 基、Mn 基、Co 基载氧体的还原产物都较为稳定, 其载氧率大小排序为: $\text{CoO} > \text{NiO} > \text{CuO} > \text{Mn}_2\text{O}_3$.

3.1.3 载氧体的力学性能

对于载氧体力学性能的优劣可通过判断其机械强度来反映, 而机械强度的衡量标准则是由载氧体测定的相对密度与对数压力值组成的抗压曲线来确定, 如图 2 所示^[45]. 抗压曲线总体分为 3 个阶段: (i) 阶段一, 载氧体发生颗粒的弹性变形、堆积和重新排列, 进而增加了载氧体的相对密度; (ii) 阶段

二, 颗粒间抗压强度增大, 发生颗粒的破裂; (iii) 破碎的颗粒再次发生类似于阶段一的重新排列. Rydén 等多种载氧体的机械性能进行了广泛的研究, 其研究表明当载氧体机械强度超过 20 MPa 时, 能够获得最好的载氧体性能, 同时兼具良好的抗磨损性, 且此规律均适用于大部分 BCLG 的应用^[46].

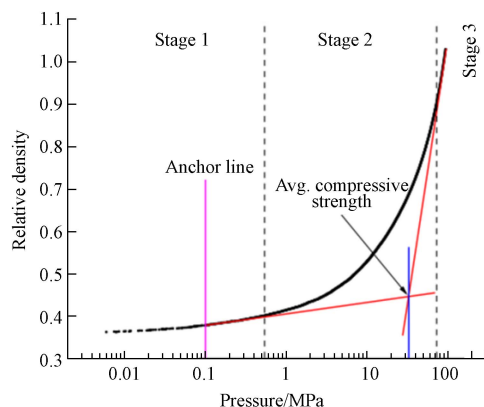


图 2 平均抗压强度测定图^[45]

Fig.2 Average compressive strength measurement diagram^[45]

3.2 载氧体分类

目前, 用于 BCLG 工艺的载氧体(OCs)主要包括过渡金属氧化物(铁基、铜基、锰基、钴基金属氧化物)、以 CaSO_4 为主的硫酸盐类非金属氧化物和含有以上某种氧化物成分的天然矿石(如赤铁矿、磁铁矿、锰矿和铜矿). 这些单一组分的载氧体各有其优缺点.

3.2.1 天然矿石类载氧体

天然矿石类载氧体具有成本低、储量丰富、反应性适中等特点, 利于推动化学链气化技术工业化^[47]. 其中天然铁矿石的主要成分是 Fe_2O_3 , 还含有少量的 SiO_2 和 Al_2O_3 , 虽然与人工合成的 Fe_2O_3 相比, 其相对比表面积和载氧率较低, 但因其低廉的价格和广泛的来源, 仍获得了研究人员的青睐^[48]. Luo 等^[49]以铁矿石为氧载体, 在固定床反应器中进行了稻壳与煤的化学链流共气化, 考察了氧碳比、反应温度、水蒸气流量、稻壳掺混比等工艺参数对气化性能的影响, 并以碳转化效率、气化效率和产气率为指标, 确定了稻壳和煤的 CLCG 的最佳工艺条件. 结果表明, 当氧碳比为 0.2 时, 反应温度为 900 °C, 水蒸气流量为 $0.125 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, 稻壳掺入比为 50% 时, 碳转化率为 88.16%, 气化效率为 49.23%, 产气率为 $1.14 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. Hu 等^[50]采用天然赤铁矿作为载氧体, 进行生物质化学链气化实验, 确定了最佳的 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{C}$ 物质的量比为 0.23, 最大产气量为 $1.06 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 气化效率为 83.31%, LHV 为 $16.87 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$. 随着还原时间的延长, 氧载体逐渐失活, 抑制了生物质中的碳和氢转化为合成气.

3.2.2 单一过渡金属载氧体

铁基载氧体具有成本低廉、来源广泛、环境友好、耐烧结性强等优点, 是目前 BCLG 过程中应用最为广泛的载氧体^[9]. 但单一的铁基载氧体载氧能力较差、氧化还原能力较弱, 一定程度上限制了它的使用前景.

铜基载氧体在 CLG 过程中表现出良好的性能, 包括高反应性、氧传输能力和机械稳定性^[51]. 因为 CuO 和气化产物的反应是放热过程, 因此可以促进生物质气化产物重整^[52-53]. 但铜的熔点较低, 在高温条件下易烧结. 冉景煜等在热重分析仪上进行 CuO 与松木半焦的 CLG 实验, 研究了 CuO 掺入量对生物质半焦化学链气化的影响. 研究表明, CuO 能有效地促进生物质半焦气化, 随着 CuO 掺入量的增加, 半焦中固定碳转化率逐渐升高, 在 CuO /松木半焦比为 5.9 时, CO 的产量最高^[54].

锰基载氧体因具备化学链氧解耦性能(载氧体在低氧分压条件下释放分子氧)的原因, 其载氧能力高于铁基载氧体, 环境友好性与铁基载氧体相似, 但其机械强度较低, 颗粒易破碎, 使用寿命较短^[55].

钴基载氧体具有较高的载氧能力, 但是储量较少、价格高昂、且存在环境污染问题, 影响其作为主要组分载氧体的大规模工业运用^[56]. Aghabaramnejad 等^[57]在热重分析仪上测试了 CuO 、 Mn_2O_3 、 Co_3O_4 等 3 种载氧体的释氧能力, 实验结果表明, 氧化钴是用于化学链气化的优良载氧体, 钴在 850 °C 时具有最

佳的氧气释放能力,且与铜和锰相比,钴在高温下具有较低的烧结倾向.证明了氧化钴具有卓越的释氧性能和热稳定性^[58].

相较以上几种载氧体,镍基载氧体具有最高的氧化还原速率^[59].除此之外,其还有较高的氧传输能力、化学反应性能和几乎完全的碳氢化合物转化性能,和较低高温挥发性,因而较早被应用于 BCLG 过程^[60].但其严重的碳沉积问题、高昂的价格和环境有害性等阻碍了商业化的应用发展^[61].

综上所述,单一过渡金属载氧体高转化率和高稳定性的特点使其成为当前相关研究人员所青睐的 BCLG 载氧体,但其相对较高的价格和可能存在的重金属二次污染问题也阻碍了其工业运用的发展.因此,寻找储量丰富、价格低廉且性能优良的载氧体成为 BCLG 亟需解决的问题之一^[34].

3.2.3 硫酸盐类非金属载氧体

近年来,以 CaSO_4 、 BaSO_4 、 SrSO_4 为主的硫酸盐非金属氧化物载氧体因具有较高的载氧能力、低廉的价格和广泛的来源等优点而受到广泛关注.但到目前为止,硫酸盐类载氧体多用于煤的化学链气化过程,而直接用于生物质化学链气化过程的研究还未见报道^[57-60].这是由于此类载氧体在高温下会产生 H_2S 和 SO_2 等有害气体^[62],而煤的燃烧和气化过程中所使用的设备一般都设置有脱硫装置,因此,当以硫酸盐类载氧体进行煤的 CLG 过程无需额外设置脱硫设备.但生物质本身含 S 量极低,常规设备并无脱硫设施,若使用硫酸盐类氧化物为载氧体时,需额外增设脱硫设施,增大工艺难度和投资成本,故此,BCLG 过程一般不以硫酸盐类氧化物为载氧体.

3.3 载氧体优化策略

上一节中对目前 BCLG 过程中所使用的载氧体根据其成分进行分类,可以看出,仅以单一组分存在的载氧体往往有其难以克服的缺点.如何将各类载氧体的特点相结合,形成优点相加、缺点互补,以获取更好的载氧体性能是目前生物质化学链气化技术的重要研究方向.

3.3.1 复合组分载氧体

复合组分的 OCs 主要是多活性组分的复合或活性组分和惰性载体的复合,还可以掺杂一定量的碱/碱土金属.上述技术是目前提升 OCs 性能的最常见也最直接的手段.

目前关于多活性组分的复合的研究主要聚焦于 Fe 基载氧体与其他过渡金属氧化物的复合.稀土金属氧化物,如 CeO_2 ,被认为是一种潜在的活性载体,不仅可以提高力学性能,还可以促进氧化还原反应的活性,且 CeO_2 还是一种潜在的催化剂,在氧化反应中具有很高的储存、释放和传输氧气的的能力,可显著增加氧原子的迁移率.当与过渡金属结合时, CeO_2 载体增加了过渡金属的分散性,提供了热稳定性,并增强了氧化反应活性^[63-66].Li 等^[67]采用含有 CO 、 H_2 、 CO_2 、 CH_4 等多种碳氢化合物的混合气体模拟生物质气化的复杂燃气环境,研究了 CeO_2 负载的铜、镍、铁氧化物在生物质产合成气的化学链气化过程中作为氧载体的性能.结果表明,在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时, CeO_2 上负载了 Cu 和 Ni 氧化物的载氧体在 BCLG 过程中能有效地将储存的氧释放,作为燃料气化的气化剂(氧转移效率 $>85\%$,即该载氧体活性组分中储存的可用氧气有 85% 用于合成气的燃烧过程).未负载在 CeO_2 上的 CuO 具有较高的载氧能力,但在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 时会发生颗粒烧结,未负载在 CeO_2 上的 Fe_2O_3 在反应温度为 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时才能有效地将储存的氧气转化为氧化剂.此外,对于复杂的燃气环境, CeO_2 负载 NiO 的载氧体对甲烷等轻烃转化为 CO 有一定的效果,这可能有利于减少生物质热解过程中产生的焦油.考虑到铁基 OCs 在低温下,其催化活性和氧转移能力受限的问题,以及铜基 OCs 较高 C_2H_4 转化率和高温下易烧结和团聚的特性,Tian 等^[65]前期设计了以 Cu_3Fe_5 ($50\text{ mol}\% \text{ CuO}+50\text{ mol}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$) 为载氧体的生物质气化实验条件,并确定了最佳反应条件,该团队现以铜铁双金属氧化为载氧体,研究了生物质衍生化学链气化过程中焦油的析出特性,反应条件及不同铜铁氧化对焦油重整的影响.研究结果表明,析出化合物的相对分子质量大多集中在 200 左右;载氧体中的铜组分有利于降低焦油中小分子化合物的分解,而铁组分则有利于降低焦油中大分子化合物的产率,这说明铜铁双金属载氧体对焦油分解具有协同反应活性.

惰性组分的加入并不直接参与生物质化学链气化的反应过程,而是作为载氧体活性组分的载体,增强其物理化学性能,惰性载体的加入可以增强载氧体的反应活性、抗烧结能力、抗磨损和破碎性能^[68].OCs 再氧化的方向主要受活性金属颗粒之间的接触影响,而惰性载体可以阻止活性金属颗粒之

间的接触,并在多次氧化还原循环中保持 OCs 结构.目前,常见的惰性载体主要有 Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 MgO 、 MgAl_2O_4 、海泡石、高岭土和膨润土等^[69-72]. NiO 因其高的氧传递能力和在氧化还原两个阶段中良好的化学反应能力而在化学链工艺中被广泛应用,然而,随着循环次数增加, NiO 的累积化学应力和热应力会增强,导致其性能逐渐衰退和机械性能下降. $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 已被证明适合于载氧体的制备.基于此理论, Hu 等^[73] 在 $25 \text{ kW}_{\text{th}}$ 的反应床中研究了镍基载氧体的 BGCL 性能.研究表明当气化温度位 750°C , S/B 比为 1.2, NiO 含量为 30 wt% 时,合成气产率大最大值 $0.33 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$,碳转化效率达 69.28%. Keller 等^[74] 为探明生物质热解(或气化)焦油和 CLC 过程中的载氧体相互作用,设计 6 kW 两阶段固定床反应器,研究生物质热解焦油对两种铁基 OCs 材料(纯 Fe_2O_3 和 60 %wt Fe_2O_3 /40%wt Al_2O_3)性能的影响.研究表明 Al_2O_3 负载的 Fe_2O_3 和纯 Fe_2O_3 载氧体都可使焦油减少,其中, 60% wt Fe_2O_3 / Al_2O_3 效果最好,对焦油转化率可达 71%,且 Fe_2O_3 上碳沉积明显, Al_2O_3 负载的 Fe_2O_3 则无明显沉积. Leion 等^[75] 采用 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 复合载氧体晶型稻草气化制备合成气的研究,研究表明在最佳反应条件下,可生成 $1.22 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ 合成气(54.6% H_2 +24.2% CO). 碱或碱土金属氧化物的主要作用是用作生物质气化的催化剂,并不能直接提供氧气. Wang 等^[9] 以 Fe 基载氧体为载体,不同比例负载 NiO (1%—7%),在固定床上进行松木屑 CLG 实验,得出最佳 NiO 负载率为 1%—7%. 其反应过程所产合成气中 H_2 的浓度为 43.06%,相应碳转化率为 78.22%,合成气低位热值为 $9.625 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$. 后再用碱金属 K_2CO_3 对 Fe/Ni 双金属载氧体进行改性,得出 K_2CO_3 最佳负载率为 3% wt.,制得的合成气中氢的体积分数提高到 47.83%,相应的碳转化率为 85.44%,低位热值为 $7.95 \text{ MJ} \cdot \text{Nm}^{-3}$,产气量为 $1.49 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. 这表明,适当比例碱金属对载氧体的掺入改性可以促进 BCLG 反应,提高合成气中的 H_2 体积浓度.然而,随着循环次数的增加,负载量为 3%wt NiO 和 3%wt K_2CO_3 的 Fe_2O_3 载氧体的活性降低.主要原因是经过 15 次循环后,碱金属消失,氧载体的 Fe-Ni 尖晶石结构受损,出现了游离 NiO 相,氧载体的孔体积从 $0.007 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 降至 $0.002 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$,下降较为明显,新鲜的氧载体颗粒表面有明显的无序气孔,15 次循环后氧载体颗粒的表面形成了明显的致密表面.因此,载氧体活性的降低可以归因于氧载体颗粒的比表面积、孔尺寸和孔体积的减小.钙可促进焦油裂解,并通过吸收 CO_2 提高氢气浓度,因此,在铁基载氧体中添加钙来改善其 CLG 性能受到了许多研究者的关注^[76]. Boot-handford 等^[77] 以木屑为原料,在固定床反应器上研究了 Fe_2O_3 和 CaO 对生物质化学环流气化过程的联合作用.分析了 Fe_2O_3 和 CaO 组成比及温度对产品合成气气体组成的影响.结果表明,氧化铁可以为生物质气化提供氧气,而氧化钙具有催化和吸收二氧化碳的双重作用.在产物气体浓度和产气量方面,氧化铁和氧化钙的组合对锯末表现出较好的活性.当木屑: Fe_2O_3 : CaO 的质量比为 2 : 2 : 1 时,反应温度为 850°C 时,气产率达到 $759 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ 木屑, CO_2 、 CO 和 H_2 的浓度分别为 22%、48% 和 20%.

3.3.2 OCs 结构优化

近年来,一些具有特殊晶型结构的矿物受到广泛关注.研究人员通过引入其结构,改变其成分组成或配比,使其成为适合 BCLG 工艺的载氧体.

钙钛矿型 OCs 是结构与 CaTiO_3 相同的一类具有独特物理和化学性质的新型复合氧化物,其结构以 ABO_3 表示. Hu 等^[78] 在综合考虑钙钛矿的经济性、释氧性和催化性能的基础上,对 CaMnO_3 、 CaFeO_3 、 $\text{CaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ 和 $\text{CaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 4 种钙钛矿进行了稻壳焦气化反应的研究.实验结果表明在最佳反应条件下,钙钛矿活性大小顺序为 $\text{CaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3 > \text{CaMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3 > \text{CaFeO}_3 > \text{CaMnO}_3$. 稻壳焦和 $\text{CaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 气化的最佳条件为 800°C , 水蒸气/稻壳焦质量比为 7.2,与不含载氧体的稻壳焦气化反应相比,含 $\text{CaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 的气化过程具有更高的 H_2 产率,达 $3.46 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和更低的 CO 产率,达 $0.62 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$,这说明 $\text{CaMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ 能优化稻壳焦的合成气 H_2/CO 比例. Hu 等^[79] 前期研究了 LaFeO_3 钙钛矿型载氧体在生物质化学链水蒸气气化中 B 位的 Ni 取代,当以 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 为载氧体,在载氧体/生物质(O/B)为 0.4,蒸汽通入量为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,气化温度为 850°C 时,可获得较高的合成气产率,为 $0.833 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$. 在前 5 个循环中,合成气的产率仍维持较高水平,但 5 个循环后,由于小颗粒在载氧体表明黏结, $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 的反应活性略有下降.与生物质直接气化相比,添加 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 后气化性能仍有明显改善,这表明 $\text{LaNi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_3$ 是一种有前途的 BCLG 载氧体.基于此基础,该团队^[82] 设计制

备了 $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ ($0 \leq x \leq 1$) 钙钛矿型载氧体, 考察了 Ba 掺杂对钙钛矿型氧化物的结构、形貌、合成气产率、碳转化率和气化效率的影响. 实验结果表明, 由于 $\text{Ba}^{4+}/\text{Fe}^{3+}$ 的形成和氧空位的形成, 使 LaFeO_3 的活性显著提高. 在所有掺杂的 LaFeO_3 钙钛矿中, $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{FeO}_3$ 的性能最好, 当 O/B 比为 0.8, 蒸汽通入量为 $0.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 气化温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 获得最佳的合成气产率, 为 $1.00 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$, 气化效率为 96.71%. 此外, $\text{La}_{0.3}\text{Ba}_{0.7}\text{FeO}_3$ 在经过 10 个氧化还原循环后仍相对稳定^[73]. 该研究进一步提升了 LaFeO_3 载氧体的 BCLG 性能.

褐铁矿型氧化物 ($\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$) 由 BO_6 八面体和 BO_4 四面体交替组成, 其内具有大量的氧空位有助于氧化还原反应中晶格氧的转移. 铁酸钙是一种典型的褐铁矿型氧化物, 近年来在甲烷重整、气体燃料转化和制氢等领域都有广泛的应用, 然而目前对铁酸钙的研究都集中在化石燃料或化石燃料衍生的燃料上, 在生物质燃料方面的研究非常有限^[80]. Liu 等^[81] 通过将松木热解和气化相结合, 筛选出 5 种含铁的生物质转化催化剂 (CaO - Ca_2FeO_5 、 Ca_2FeO_5 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、 Fe_2O_3 、 FeCO_3), 以期找到经济有效的基于氧化还原反应的内环生物质转化催化剂. 实验结果表明, 在最佳反应条件下, 生物质气化的最大氢产率为 $7.12 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 比未添加催化剂的生物质气化过程提高了 78.98%; 同时, 由于 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 的加入, 氢气利用率、碳转化率和总气产率分别提高了 13.4%、17.3% 和 11.7%, 说明 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 催化剂有利于富氢气体的产生、焦油的减少和碳向气体产物的转化. 同时, 在循环稳定性测试中观察到富氢合成气的连续高产率, 表明 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ 具有显著的活性和氧化还原稳定性.

尖晶石结构 (AB_2O_4)OCs, 因其结构稳定、硬度大、熔点高和良好的热稳定性等优点被广泛应用于多金属 OCs 的改性中, 以生物质热解的三相产物(焦炭、热解气和甲苯)为反应物, Yan 等^[82] 考察了 BaFe_2O_4 、 CuFe_2O_4 、 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 4 种尖晶石结构载氧体在 BCLG 制备富氢合成气过程中的反应性能. 研究表明, BaFe_2O_4 具有较高的固-固反应活性, 但与热解气的反应活性较低, 这对生产富氢合成气非常有利. 此外, BaFe_2O_4 在甲苯催化裂化反应中表现出了良好的催化性能, 仅有少量积炭生成. Ba^{2+} 和 Fe^{2+} 的协同作用大大增强了选择氧化的效果, 使其在 BCLG 过程中比 CoFe_2O_4 多生成 26.72% 的 H_2 , 比 NiFe_2O_4 和 CuFe_2O_4 多生成 13.79% 的 H_2 . 在水蒸气辅助下, BaFe_2O_4 生物质气化制氢的产率可达 $41.8 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 生物质. Abdalazeez 等^[89] 将以溶胶-凝胶法制备的 BaFe_2O_4 应用于稻壳生物炭 CLG 产合成气过程中. 热重分析结果显示, 当稻壳生物炭中掺杂 60% 的 BaFe_2O_4 载氧体, 其样品失重率最高, 这表明该混合比例具备最高的气化反应活性. 固定床实验考察了不同温度、反应时间、 N_2 载流率和 OC 含量对稻壳生物炭 CLG 过程合成气产量的影响, 结果表明, 在 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 下、 N_2 流速为 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、反应时间为 60 min、 BaFe_2O_4 含量为 60% 的条件下, 最高合成气产率为 $0.0182 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$, H_2/CO 比为 0.39. 在蒸汽流量为 $0.055 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 添加蒸汽可显著提高生物炭的合成气产率和 H_2/CO 比, 分别达到 $0.0778 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $3.2 \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$. 这说明, 通过控制蒸汽添加速率, 可以灵活调控 H_2/CO 比, 以满足合成气应用的要求.

综上所述, 对于 BCLG 工艺而言, 想要获得高的气化效率, 就要求 OCs 与焦油和焦炭有较高的反应活性, 且应尽量减少合成气的氧化. 尽管取决于合成气的下游应用(费托合成和甲醇/甲氧基甲烷合成)目的不同, BCLG 工艺的目标产物会有所不同, 但对于优秀的生物质化学链气化技术 OCs 的标准是相似的. 根据前文所述, 对于 OCs 的性能优化目标可概括为: (1) 与焦油和焦炭的高反应性能; (2) 与合成气的高度重整和适当的氧化性, 如 $\text{CH}_4 + [\text{O}] \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$; (3) 对目标气体产物 (H_2/CO) 的选择性; (4) 抗生物质灰分和污染物; (5) 良好的机械性能和在多次氧化还原循环中的低团聚性^[83-84]. 对 OCs 的优化策略可分为多组分复合和结构优化. 表 5 总结了一些复合载氧体及其在 BCLG 工艺中的应用. 从表 5 中可知, 当前在 BCLG 研究中使用的生物质主要是以松木、稻草等以纤维素为主要成分的农林废弃物, 还有部分以蛋白质为主要成分的微藻, 这些生物质都含有较高的挥发分含量(表 3), 适合用作 BCLG 工艺的燃料. 采用的载氧体多为改性的铁基载氧体, 这表明以铁基载氧体为基体进行载氧体性能优化是当前研究人员主要采取的载氧体性能优化策略. 此外还值得注意的是, 当前的研究多聚焦于在 BCLG 过程中获得高 H_2/CO 比的合成气, 而在常用的生物质燃料中, C 元素为占比最多的元素 (>40%), 而 H 元素占比远低于 C 元素 ($\leq 10\%$), 如何进一步提高生物质中 C 向气态产物的转化, 提高其利用效率或许值得相关研究者进一步探究.

表 5 复合载氧体及其 BCLG 工艺应用
Table 5 Composite oxygen carrier and its application in BCLG process

原料 Material	载氧体 Oxygen carrier	反应设备 Reaction equipment	反应条件 Reaction condition	碳转化率/% Carbon conversion	H ₂ /CO	合成气产率/(Nm ³ ·kg ⁻¹) Syngas yield
松木/聚乙烯 ^[85]	CaO/Fe ₂ O ₃	固定床	T: 850 °C, O/B:0.25, S/B:0.25		2.08	1.07
稻草 ^[74]	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	固定床	T: 900 °C, O/B:1, S/B:2.8		2.26	1.22
锯末 ^[86]	CuO/Fe ₂ O ₃	固定床	T: 850 °C, O/B :0.2, S/B: 0.75	94.65	7.64	1.16
秸秆 ^[87]	Mn-Fe/Al ₂ O ₃	热重分析仪	T: 850 °C, Steam: 0.0432 g·min ⁻¹ , OC/C: 0.2	94.52	2.40	1.36
松木屑 ^[8]	Fe ₂ O ₃ /NiO-K ₂ CO ₃	固定床	T: 800 °C, S/B:1.25, O/B:0.2	85.44	2.75	1.49
松木屑 ^[88]	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃	1.5 kW _{th} BCLG装置	T: 940 °C, S/B: 0.65	91.8	1.76	0.8
微藻 ^[79]	La _{0.3} Ba _{0.7} FeO ₃	固定床	T: 900 °C, O/B: 0.8, steam: 0.3 mL·min ⁻¹	98.86	1.00	1.00
松木屑 ^[89]	Ca ₂ Fe ₂ O ₅ /MgO	固定床	T: 850 °C, O/B: 0.4, steam: 0.024 g·min ⁻¹		2.27	0.7
稻草 ^[70]	CaO-NiO/Al ₂ O ₃	25 kW _{th} 互连沸腾床 反应器	T: 750 °C, S/B: 1.2	60.28	1.20	0.45
山茶壳 ^[75]	Ca/Fe/Al (1.5:1.5:1)	固定床	T: 800 °C, S/B: 1.50		6.60	1.34
松木屑 ^[53]	Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ /NiO	10 kW _{th} 互联沸腾床	T: 850 °C, 生物质进料 速率: 1.6 kg·h ⁻¹	70.48	0.56	1.11
微藻 ^[25]	Ca ₂ Fe _{1.8} Co _{0.2} O ₅	固定床	steam: 0.024 g·min ⁻¹ , O/C: 1/3	75.13	2.69	1.36

3.3.3 采用分子筛封装策略

近年来的研究目光多聚集到通过对载氧体中活性组分进行微观空间尺度的调控, 以达到提高载氧体性能的目的. Liu 等^[85] 利用水热条件下含铈的全硅分子筛(silicalite-1)外延生长, 成功构建出了镶入沸石微通道内的非均相氧化铈催化剂, 后通过调节其完整性和微观结构, 成功应用于末端烯烃与合成气的氢甲酰化反应, 并表现出了较高的生成物区域选择性, 以及更有效的性能.

Zhu 等^[86] 利用沸石多孔隙结构、可调节酸/碱度及相对较高的水热稳定性, 将金属氧化物载氧体纳米团簇包埋在其中, 同时发挥了纳米团簇优越的活性和沸石高稳定性和独特形状选择性的特点. 并通过对沸石结晶过程中原位封装金属团簇的方法进行了讨论分析, 后利用具有瞬时加热特性的管式反应器建立起了一种超快的沸石合成路线, 最终适配金属纳米团簇的快速形成以及迅速的原位封装, 实现了纳米团簇形成和沸石结晶在时间尺度上的匹配^[85-86]. 达到了分子筛封装以实现载氧体中活性组分纳米化的目的.

4 BCLG 工艺反应装置研究现状(Research status of BCLG process reactor)

前文所述关于 BCLG 工艺中载氧体性能和反应条件测试等相关研究绝大多数都基于热重分析仪(TGA)和固定床两种反应器进行.

4.1 基于热重分析仪的研究

热重分析仪目前广泛用于 BCLG 工艺的热力学和动力学研究, 旨在评估系统的能量效率和操作参数对工艺性能的影响、固体燃料与载氧体之间的相互作用以及载氧体用于 BCLG 工艺的可行性. Wu 等^[90] 在热重分析仪上研究了基于微波预处理的微藻化学链气化工艺的动力学分析. 结果表明, 微波预处理可以降低小球藻的活化能, 促进 CLG 反应. 在微藻 CLG 过程中, 均质模型获得的活化能(*E*)接近缩核模型, *E* 在 43.38—46.47 kJ·mol⁻¹ 范围内. Chen 等^[91] 利用热重分析仪详细进行了热力学和动力学分析, 探索了生物质炭与 OC 颗粒之间的氧化还原反应机理, 为设计高性能 OC 材料提供指导. 热力学预测结果表明, 生物质焦的气化效率在 OC/B 物质的量比为 0.30 时达到最大值. 在热重分析仪中进行了不同升温速率下的非等温实验, 以此预测 NiFe₂O₄ 和生物质焦之间的动力学模型. 研究结果表明氧化还原反应的活化能从 215.41 kJ·mol⁻¹ 逐渐增加到 314.22 kJ·mol⁻¹, 与晶格氧的扩散路径一

致. 同时, 氧化还原反应的平均活化能在氧化还原转化率 $\alpha \leq 0.5$ 时为 $228.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 在 $\alpha > 0.5$ 时为 $264.76 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 分别接近随机成核及后续生长模型 ($203.21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和化学反应模型 ($231.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). 这些结果有力地表明, 氧化还原反应的动力学模型可以用随机成核和随后的生长模型来描述, α 取值范围为 0—0.5, 在取值 0.5 后符合化学反应模型. 然而, 为了避免 OC 颗粒的烧结和团聚, α 值一般小于 0.5, 因此固体燃料还原 OC 颗粒应符合随机成核和后续生长模型. 氧化还原反应的动力学模型可以取范围为 0—0.5 的随机成核和后续生长模型.

4.2 基于固定床的研究

固定床的优点在于结构简单、OCs 机械磨损小、有利于实现较高的转化率和选择性, 操作方便. 在固定床上一一般进行 OCs 循环稳定性测试以及最佳反应参数测试. Liu 等^[92] 采用固定床反应器考察了、O/B 比值对所选的 3 种氧载体 (Fe_2O_3 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 和 CaFe_2O_4) 对 BCLG 过程中 CO 选择性的影响. 实验结果表明, CaFe_2O_4 氧载体与生物质的反应比其他两种氧载体更容易控制, 并生成更多的合成气. 当气化温度为 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 在较大的 O/B 值情况下, CaFe_2O_4 的 CO 选择性仍高于 Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 氧载体, 在较低的 O/B 比值下, Fe_2O_3 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ 氧载体具有较好的 CO 选择性.

然而在实际情况中, BCLG 的运行情况要更为复杂. 如设备运行的磨损、结渣、灰分分离和使用寿命和经济成本等问题并不能在 TGA 和固定床实验中得以考察. 且在载氧体作用机理的研究方面, 其作用模型也相对简单, 不足以模拟实际 BCLG 过程. 上述问题极大的阻碍了 BCLG 技术由研究创新向技术应用的进一步转化, 基于此, 国内外相关研究者相继进行了一系列基于串行流化床反应器的 BCLG 反应装置的设计开发和稳定运行研究.

4.3 基于流化床反应器的研究

与固定床相比, 流化床反应器可以实现固体物料的连续输入和输出; 有更好的固-气相之间的传热性能; 便于实现载氧体的连续再生和循环操作. 东南大学沈来宏课题组开发设计了一套用于 BCLG 过程的 $25 \text{ kW}_{\text{th}}$ 串行双流化反应装置. 其构成如图 3 所示, 装置由空气反应器、旋风分离器、燃料反应器和回路密封组成, 空气反应器设计为高速流化床, 而燃料反应器设计为鼓泡流化床. 鼓泡流化床保证了燃料反应器中生物质颗粒的强烈固体混合和较长的停留时间, 有利于合成气的产生和焦油的分解. 此外, 鼓泡流化床通过在整个热化学转化过程中提供高温环境, 有利于生物质的快速加热. 利用这一装置, 该课题组^[93-94] 研究了以赤铁矿为载氧体的 BCLG 性能, 研究结果表明, $860 \text{ }^\circ\text{C}$ 的气化温度最有利于合成气生成, 这对应着更高的碳转化率, 且合成气产率达 $0.74 \text{ Nm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

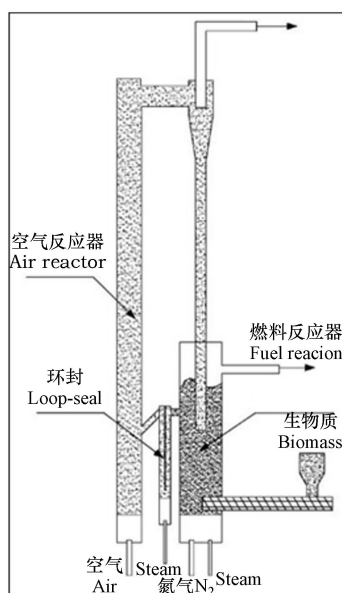


图 3 东南大学沈来宏课题组 $25 \text{ kW}_{\text{th}}$ 串行双流化床反应装置^[95]

Fig.3 Shen Laihong research group of Southeast University $25 \text{ kW}_{\text{th}}$ serial double fluidized bed reactor^[95]

中国科学院可再生能源重点实验室开发设计的 $10 \text{ kW}_{\text{th}}$ BLGC 互联反应器如图 4 所示, 其由作为

空气反应器的快速流化床和作为燃料反应器的鼓泡床、两个旋风分离器、两个环路和进料系统组成. 生物质的 CLG 是在 10 kW_{th} 的互连沸腾床反应器中使用铁基氧气载体进行的. Wei 等^[95] 在该反应器上以松木屑为生物质原料, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载氧体, 讨论了温度和生物质进料速度对合成气组成、碳转化率和冷煤气效率的影响. 结果表明, 反应器可以得到组成适宜的合成气, 随着温度的升高, 合成气中 CO 、 H_2 和 CH_4 的含量以及碳转化率和冷煤气效率都增加. 生物质进料速度对合成气组成和冷煤气效率有显著影响. 在反应温度为 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 生物质进料速率为 $2.24\text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ 时, 有最佳的气体产率和冷煤气效率, 分别为 $1.02\text{ Nm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 70.01% . 在 60 h 的连续运行中, 虽然部分载氧体粒子发生了热烧结, 但反应结束后, 载氧体粒子有较好的再生效果, 并保持了良好的结晶状态, 这表明合成的载氧体具有稳定的反应活性和较好的抗团聚性能.

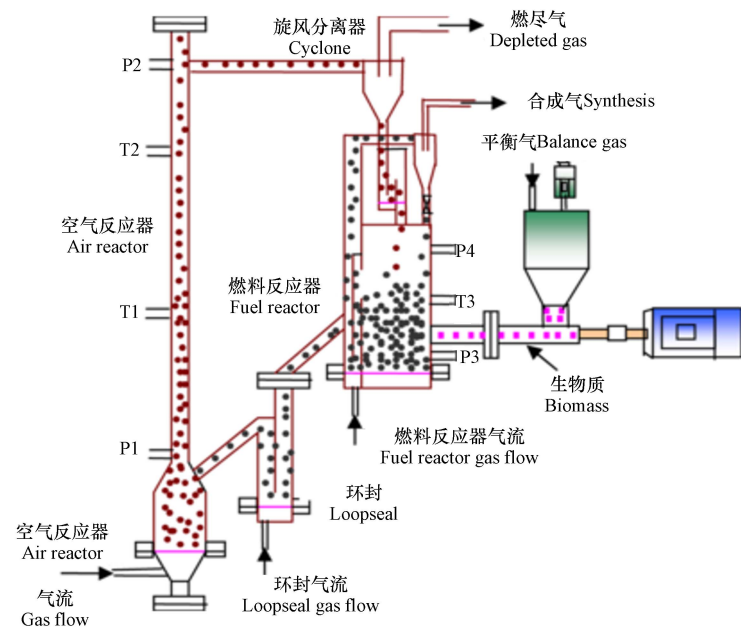


图 4 中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源重点实验室 10 kW_{th} BLCG 互联反应器^[95]

Fig.4 10 kW_{th} BLCG interconnect reactor, Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Energy Research, Chinese Academy of Sciences^[95]

4.4 化学链气化过程中晶格氧循环相关研究

为实现生物质化学链气化工艺的进一步开发及反应器的改进设计, Sun 等^[96] 对化学链气化过程中载氧体循环过程晶格氧量与能量传递间的匹配、能量耦合等问题进行了充分的研究, 为晶格氧调制能量转换生成增值能源材料提供了基础理论和工业应用可能. 研究提出氧化物或复合氧化物的热力学性质可用于初步筛选和选择符合要求的载氧体, 同时将 Ellingham diagram(氧化物自由能图)扩展到了更广泛的应用范围, 即运用氧化物自由能图预测了适用于化学链气化过程中甲醇和乙醇氧化蒸汽重整的最适载氧体, 并得出 $\text{FeO}\rightarrow\text{Fe}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5\rightarrow\text{Fe}+\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}$ 和 $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7\rightarrow\text{CaO}+\text{V}_2\text{O}_3$ 的转化可以为甲醇化学链氧化蒸汽重整提供合适的晶格氧的研究结论. 另一方面, 由于载氧体相的变化会伴随着氧化进程的推进发生演变, 造成不同相对应的晶格氧反应活性的不稳定转变, Sun 等提出可以运用逐步还原的方式: 如 Fe_2O_3 分为 3 个或 4 个串联反应($\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}\rightarrow\text{Fe}$), 以实现晶格氧的稳定供应^[96].

对于将 Ellingham diagram(氧化物自由能图)运用于载氧体筛选, 提出了该方法的局限性:(i) Ellingham 图测法通常是基于最小吉布斯自由能原理来评估载氧体热力学性能, 可能无法准确预测材料在特定反应条件下的真实情况; (ii)DFT 识别主要采用特定的单元或无缺陷模型, 这同样难以反映载氧体的整体反应性能及其演变. 由此提出机器学习技术的发展将有助于改变这一现状, Wang 等^[97] 就基于 DFT 和机器学习技术进行高通量筛选, 定制出了具有最佳氧化还原化学性能的载氧体材料.

最后, 研究人员提出合成具有特定晶体结构和微纳结构的载氧体将有利于在 $\text{ABO}_3\rightarrow\text{ABO}_{2.5}$ 等特

定相的演化过程中保持晶格氧活性和迁移速率的稳定,并将其与导电氧化物或固体氧化物燃料电池正极材料的研究方法与之相类比,提出了新的思路和见解^[98].对量化氧扩散速率和表面交换动力学的探究提出了展望.

5 结语(Conclusion)

生物质化学链气化作为新兴的热化学技术,有助于提高生物质热化学过程的能量利用效率,降低 NO_x 污染物排放可能,实现 CO_2 的分离和捕集.迄今为止,研究人员已在理论完善和工艺优化等方面取得了卓越的成就.但在实现大规模工业运用之前,仍有许多问题亟需解决.生物质品种繁多,成分复杂,这为生物质化学链气化反应机理探析和产物预测带来了一定的挑战.同时,生物质灰分对反应过程也有极大影响,碱/碱土金属的存在有利于提升气化反应性能,而灰渣则会导致载氧体的失活,如何减少生物质灰分带来的负面影响也有待进一步研究.此外,焦油的裂解和脱除也是生物质气化过程中亟待解决的关键问题之一.

载氧体是BCLG工艺中的关键因素,单一金属载氧体因其结构简单,成分单一,优缺点都非常明显,难以满足实际运用需求,因此,对载氧体性能的优化已成为相关研究者关注的重点.常用的载氧体性能优化手段包括添加惰性/活性组分或掺杂一定量的碱金属组成复合组分载氧体,还可通过引入特殊晶体结构,改变其成分组成或配比,使其满足BCLG工艺的使用需求.就目前而言,铁基载氧体成本低、来源广、耐烧结、环保等优点使其成为研究和应用的基体物质,相关研究的重点应在于提出更为有效、低价、切合未来工业运用需求的方案来提升铁基载氧体的反应性能和载氧能力.

迄今为止,如固定床和鼓泡流化床等简单的反应其已广泛用于BCLG过程的研究.尽管这些反应器有助于理解生物质化学链气化反应过程,但并不适用于工业场景.目前仍缺乏BCLG反应系统长期连续的实验数据.由此,现阶段在注重生物质中C的转化和利用的同时,应加快并逐步实现能产生工业示范效应的流化床反应设施的设计及开发.

参考文献 (References)

- [1] ZAMAN K, MOEMEN M A E. Energy consumption, carbon dioxide emissions and economic development: Evaluating alternative and plausible environmental hypothesis for sustainable growth[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 74: 1119-1130.
- [2] DAI H C, XIE X X, XIE Y, et al. Green growth: The economic impacts of large-scale renewable energy development in China[J]. *Applied Energy*, 2016, 162: 435-449.
- [3] CHEN W D, GENG W X. Fossil energy saving and CO_2 emissions reduction performance, and dynamic change in performance considering renewable energy input[J]. *Energy*, 2017, 120: 283-292.
- [4] WANG S J, LI Q Y, FANG C L, et al. The relationship between economic growth, energy consumption, and CO_2 emissions: Empirical evidence from China[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 542: 360-371.
- [5] TILMAN D, HILL J, LEHMAN C. Carbon-negative biofuels from low-input high-diversity grassland biomass[J]. *Science*, 2006, 314(5805): 1598-1600.
- [6] 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.
- [7] LI Z Y, DONG X S, YAN B B, et al. Chemical looping gasification of digestate: Investigation on the surface and lattice oxygen of perovskite oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2022, 318: 123663.
- [8] DEMIREL Y, MATZEN M, WINTERS C, et al. Capturing and using CO_2 as feedstock with chemical looping and hydrothermal technologies[J]. *International Journal of Energy Research*, 2015, 39(8): 1011-1047.
- [9] WANG P C, PU G, LIU Q W, et al. Alkali metal modified iron-nickel oxygen carrier to produce hydrogen-rich synthesis gas by chemical looping gasification with pine sawdust[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(4): 5165-5176.
- [10] LEE J K, IN LEE H, CHO H S, et al. Redox reactivity of titania-doped YSZ-promoted iron-based oxygen carrier over multiple redox cycles for chemical looping reforming of methane and hydrogen production[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(6): 4919-4932.
- [11] 金红光, 洪慧, 王宝群, 等. 化学能与物理能综合梯级利用原理 [J]. 中国科学 E 辑: 工程科学 材料科学, 2005, 35(3): 299-313.
- JIN H G, HONG H, WANG B Q, et al. Chemical energy and physical energy integrated step utilization principle[J]. *Science in China, Ser. E*, 2005, 35(3): 299-313 (in Chinese).

- [12] 唐亘扬, 顾菁, 杨秋, 等. 有机固体废弃物化学链气化技术研究进展 [J]. 石油学报 (石油加工), 2021, 37(3): 700-718.
TANG G Y, GU J, YANG Q, et al. Research progress in chemical looping gasification technology of organic solid waste[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2021, 37(3): 700-718 (in Chinese).
- [13] CORELLA J, AZNAR M P, DELGADO J, et al. Steam gasification of cellulosic wastes in a fluidized bed with downstream vessels[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(10): 2252-2262.
- [14] FLORIN N H, HARRIS A T. Enhanced hydrogen production from biomass with *in situ* carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents[J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(2): 287-316.
- [15] YU H M, WU Z L, CHEN G. Catalytic gasification characteristics of cellulose, hemicellulose and lignin[J]. Renewable Energy, 2018, 121: 559-567.
- [16] YUAN T, TAHMASEBI A, YU J L. Comparative study on pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass using a thermogravimetric and a fixed-bed reactor[J]. Bioresource Technology, 2015, 175: 333-341.
- [17] YANG H P, YAN R, CHEN H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. Fuel, 2007, 86(12/13): 1781-1788.
- [18] RUBINSIN N J, KARIM N A, TIMMIATI S N, et al. An overview of the enhanced biomass gasification for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 49: 1139-1164.
- [19] LAHIJANI P, ZAINAL Z A. Gasification of palm empty fruit bunch in a bubbling fluidized bed: A performance and agglomeration study[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 2068-2076.
- [20] YU H M, ZHANG Z, LI Z S, et al. Characteristics of tar formation during cellulose, hemicellulose and lignin gasification[J]. Fuel, 2014, 118: 250-256.
- [21] ZHOU X, LI G, LIU F, et al. Production of ethanol from corn straw based on chemical looping gasification: Economic analysis[J]. Bioresource Technology, 2022, 360: 127568.
- [22] MAKWANA J P, JOSHI A K, ATHAWALE G, et al. Air gasification of rice husk in bubbling fluidized bed reactor with bed heating by conventional charcoal[J]. Bioresource Technology, 2015, 178: 45-52.
- [23] LI B, YANG H P, WEI L Y, et al. Hydrogen production from agricultural biomass wastes gasification in a fluidized bed with calcium oxide enhancing[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(8): 4832-4839.
- [24] 廖艳芬, 张横锦, 吴宇婷, 等. 碱金属对生物质化学链气化过程的影响 [J]. 华南理工大学学报 (自然科学版), 2018, 46(4): 67-74.
LIAO Y F, ZHANG H J, WU Y T, et al. Investigation of the influence of potassium on biomass chemical looping gasification[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2018, 46(4): 67-74 (in Chinese).
- [25] YAN X Y, HU J J, ZHANG Q G, et al. Chemical-looping gasification of corn straw with Fe-based oxygen carrier: Thermogravimetric analysis[J]. Bioresource Technology, 2020, 303: 122904.
- [26] YAN J C, SHEN L H, JIANG S X, et al. Combustion performance of sewage sludge in a novel CLC system with a two-stage fuel reactor[J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 12570-12581.
- [27] LIU G C, LIAO Y F, WU Y T, et al. Reactivity of Co-doped $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ brownmillerite oxides as oxygen carriers for microalgae chemical looping gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 2546-2559.
- [28] van HUYNH C, KONG S C. Performance characteristics of a pilot-scale biomass gasifier using oxygen-enriched air and steam[J]. Fuel, 2013, 103: 987-996.
- [29] LI Z Y, LI J, YU T X, et al. Chemical looping gasification of high-moisture content biomass: The interactions between H_2O and oxygen carrier[J]. Applied Energy, 2024, 368: 123529.
- [30] ZENG J M, XIAO R, ZHANG H Y, et al. Syngas production *via* biomass self-moisture chemical looping gasification[J]. Biomass and Bioenergy, 2017, 104: 1-7.
- [31] SHI H Y, SI W, LI X. Initial moisture effects on herbal biomass torrefaction behavior: Gaseous products evolution and char structure analysis[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016, 38(13): 1944-1953.
- [32] YIP K, WU H W, ZHANG D K. Mathematical modelling of Collie coal pyrolysis considering the effect of steam produced *in situ* from coal inherent moisture and pyrolytic water[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(2): 2675-2683.
- [33] WANG K, AN Z W, WANG F Y, et al. Effect of ash on the performance of iron-based oxygen carrier in the chemical looping gasification of municipal sludge[J]. Energy, 2021, 231: 120939.
- [34] GOGOLEV I, LINDERHOLM C, GALL D, et al. Chemical-looping combustion in a 100 kW unit using a mixture of synthetic and natural oxygen carriers—Operational results and fate of biomass fuel alkali[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, 88: 371-382.
- [35] 程丹琰, 雍其润, 龚本根, 等. 煤和生物质化学链气化中铜基载氧体与灰分的碳热反应研究 [J]. 燃料化学学报, 2020, 48(1): 18-27.
CHENG D Y, YONG Q R, GONG B G, et al. Carbothermal interaction between Cu-based oxygen carrier and ash minerals in the

- chemical-looping gasification of coal and biomass[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2020, 48(1): 18-27 (in Chinese).
- [36] HOSSAIN M M, de LASA H I. Chemical-looping combustion (CLC) for inherent CO₂ separations —a review[J]. *Chemical Engineering Science*, 2008, 63(18): 4433-4451.
- [37] 颜蓓蓓, 李志宇, 李健, 等. 生物质化学链气化氧载体的研究进展 [J]. 化工进展, 2020, 39(10): 3956-3965.
YAN B B, LI Z Y, LI J, et al. Research progress of oxygen carrier in biomass chemical looping gasification[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2020, 39(10): 3956-3965 (in Chinese).
- [38] MATTISSON T, LYNKFELT A, CHO P. The use of iron oxide as an oxygen carrier in chemical-looping combustion of methane with inherent separation of CO₂[J]. *Fuel*, 2001, 80(13): 1953-1962.
- [39] GARCÍA-LABIANO F, de DIEGO L F, ADÁNEZ J, et al. Temperature variations in the oxygen carrier particles during their reduction and oxidation in a chemical-looping combustion system[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(3): 851-862.
- [40] CORBELLA B M, de DIEGO L F, GARCÍA-LABIANO F, et al. Performance in a fixed-bed reactor of titania-supported nickel oxide as oxygen carriers for the chemical-looping combustion of methane in multicycle tests[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(1): 157-165.
- [41] ADÁNEZ J, GARCÍA-LABIANO F, de DIEGO L F, et al. Nickel-copper oxygen carriers to reach zero CO and H₂ emissions in chemical-looping combustion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(8): 2617-2625.
- [42] ABAD A, GARCÍA-LABIANO F, de DIEGO L F, et al. Reduction kinetics of Cu-, Ni-, and Fe-based oxygen carriers using syngas (CO + H₂) for chemical-looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): 1843-1853.
- [43] GAYÁN P, de DIEGO L F, GARCÍA-LABIANO F, et al. Effect of support on reactivity and selectivity of Ni-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2008, 87(12): 2641-2650.
- [44] GAYÁN P, DUESO C, ABAD A, et al. NiO/Al₂O₃ oxygen carriers for chemical-looping combustion prepared by impregnation and deposition-precipitation methods[J]. *Fuel*, 2009, 88(6): 1016-1023.
- [45] GOEL A, ISMAILOV A, MOGHADDAM E M, et al. Evaluation of low-cost oxygen carriers for biomass chemical looping gasification[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 469: 143948.
- [46] RYDÉN M, MOLDENHAUER P, LINDQVIST S, et al. Measuring attrition resistance of oxygen carrier particles for chemical looping combustion with a customized jet cup[J]. *Powder Technology*, 2014, 256: 75-86.
- [47] 吴家桦, 沈来宏, 肖军, 等. 10 kW_{th} 级串行流化床中木屑化学链燃烧试验 [J]. 化工学报, 2009, 60(8): 2080-2088.
WU J H, SHEN L H, XIAO J, et al. Chemical looping combustion of sawdust in a 10 kW_{th} interconnected fluidized bed[J]. *CIESC Journal*, 2009, 60(8): 2080-2088 (in Chinese).
- [48] SONG T, SHEN T X, SHEN L H, et al. Evaluation of hematite oxygen carrier in chemical-looping combustion of coal[J]. *Fuel*, 2013, 104: 244-252.
- [49] LUO M, ZHANG H Y, WANG S X, et al. Syngas production by chemical looping co-gasification of rice husk and coal using an iron-based oxygen carrier[J]. *Fuel*, 2022, 309: 122100.
- [50] HU Z F, JIANG E C, MA X Q. Microwave pretreatment on microalgae: Evolution of gas and char in chemical looping gasification[J]. *International Journal of Energy Research*, 2019, 43(2): 956-969.
- [51] ZHAO H B, GUO L, ZOU X X. Chemical-looping auto-thermal reforming of biomass using Cu-based oxygen carrier[J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 408-415.
- [52] TIAN X, NIU P J, MA Y X, et al. Chemical-looping gasification of biomass: Part II. Tar yields and distributions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 108: 178-189.
- [53] SHEN T X, GE H J, SHEN L H. 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.
- [54] 冉景煜, 张松, 秦昌雷, 等. 生物质半焦/铜基载氧体气化反应特性研究 [J]. 燃料化学学报, 2014, 42(11): 1316-1323.
RAN J Y, ZHANG S, QIN C L, et al. Gasification reactivity of biomass char with oxygen carrier CuO[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2014, 42(11): 1316-1323 (in Chinese).
- [55] CONDORI O, de DIEGO L F, GARCIA-LABIANO F, et al. Syngas production in a 1.5 kW_{th} biomass chemical looping gasification unit using Fe and Mn ores as the oxygen carrier[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(21): 17182-17196.
- [56] 宋洋博. 化学链气化载氧体的制备及工艺研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2017.
SONG Y B. Study on preparation and technology of oxygen carrier in chemical chain gasification[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2017 (in Chinese).
- [57] AGHABARARNEJAD M, PATIENCE G S, CHAOUKI J. TGA and kinetic modelling of Co, Mn and Cu oxides for chemical looping gasification (CLG)[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, 92(11): 1903-1910.
- [58] WEI G Q, HE F, ZHAO Z L, et al. Performance of Fe-Ni bimetallic oxygen carriers for chemical looping gasification of biomass in a 10 kW_{th} interconnected circulating fluidized bed reactor[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(46): 16021-16032.
- [59] NGUYEN N M, ALOBAID F, DIERINGER P, et al. Biomass-based chemical looping gasification: Overview and recent

- developments[J]. *Applied Sciences*, 2021, 11(15): 7069.
- [60] SHEN L H, WU J H, GAO Z P, et al. Reactivity deterioration of $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier for chemical looping combustion of coal in a 10kW_{th} reactor[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(7): 1377-1385.
- [61] MATTISSON T, JÄRDNÄS A, LYNGBELT A. Reactivity of some metal oxides supported on alumina with alternating methane and Oxygen Application for chemical-looping combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(3): 643-651.
- [62] LIU Y Z, GUO Q J. Investigation into syngas generation from solid fuel using CaSO_4 -based chemical looping gasification process[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2013, 21(2): 127-134.
- [63] 秦翠娟, 沈来宏, 郑敏, 等. 不同气化介质下 CaSO_4 载氧体的煤化学链燃烧实验研究 [J]. 中国电机工程学报, 2009, 29(26): 48-55.
- QIN C J, SHEN L H, ZHENG M, et al. Experimental study on the effect of gasification medium on chemical looping combustion of coal with CaSO_4 oxygen carrier[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(26): 48-55 (in Chinese).
- [64] YANG J, MA L P, YANG J, et al. Thermodynamic and kinetic analysis of $\text{CuO}-\text{CaSO}_4$ oxygen carrier in chemical looping gasification[J]. *Energy*, 2019, 188: 116109.
- [65] TIAN H J, GUO Q J. Thermodynamic investigation into carbon deposition and sulfur evolution in a Ca-based chemical-looping combustion system[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89(9): 1524-1532.
- [66] FERREIRA A C, FERRARIA A M, BOTELHO DO REGO A M, et al. Partial oxidation of methane over bimetallic copper-cerium oxide catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 320(1/2): 47-55.
- [67] LI K Z, WANG H, WEI Y G, et al. Direct conversion of methane to synthesis gas using lattice oxygen of $\text{CeO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ complex oxides[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156(3): 512-518.
- [68] MAUPIN I, MIJOIN J, BARBIER J, et al. Improved oxygen storage capacity on CeO_2 /zeolite hybrid catalysts. Application to VOCs catalytic combustion[J]. *Catalysis Today*, 2011, 176(1): 103-109.
- [69] SIMPLÍCIO L M T, BRANDÃO S T, DOMINGOS D, et al. Catalytic combustion of methane at high temperatures: Cerium effect on $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 360(1): 2-7.
- [70] HUANG H B, AISYAH L, ASHMAN P J, et al. Chemical looping combustion of biomass-derived syngas using ceria-supported oxygen carriers[J]. *Bioresource Technology*, 2013, 140: 385-391.
- [71] NIU P J, MA Y X, TIAN X, et al. Chemical looping gasification of biomass: Part I. screening Cu-Fe metal oxides as oxygen carrier and optimizing experimental conditions[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2018, 108: 146-156.
- [72] 魏国强, 何方, 赵增立, 等. 基于层状氢氧化物衍生复合氧载体的生物质化学链气化实验研究 [J]. 燃料化学学报, 2016, 44(3): 349-356.
- WEI G Q, HE F, ZHAO Z L, et al. Chemical looping gasification of biomass based on the oxygen carrier derived from the layered double hydroxide(LDH) precursor[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2016, 44(3): 349-356 (in Chinese).
- [73] HU J J, LI C, GUO Q H, et al. Syngas production by chemical-looping gasification of wheat straw with Fe-based oxygen carrier[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 263: 273-279.
- [74] KELLER M, LEION H, MATTISSON T. Use of $\text{CuO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ in chemical looping reforming system for tar removal from gasification gas[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(1): 38-45.
- [75] LEION H, FRICK V, HILDOR F. Experimental method and setup for laboratory fluidized bed reactor testing[J]. *Energies*, 2018, 11(10): 2505.
- [76] GE H J, SHEN L H, FENG F, et al. Experiments on biomass gasification using chemical looping with nickel-based oxygen carrier in a 25kW_{th} reactor[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2015, 85: 52-60.
- [77] BOOT-HANDFORD M E, FLORIN N, FENNELL P S. Investigations into the effects of volatile biomass tar on the performance of Fe-based CLC oxygen carrier materials[J]. *Environmental Research Letters*, 2016, 11(11): 115001.
- [78] HU J J, LI C, ZHANG Q G, et al. Using chemical looping gasification with $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier to produce syngas (H_2+CO) from rice straw[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(6): 3382-3386.
- [79] HU Z F, MIAO Z W, CHEN H N, et al. Chemical looping gasification of biochar to produce hydrogen-rich syngas using Fe/Ca-based oxygen carrier prepared by coprecipitation[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 157-166.
- [80] LI M, SUN L Z, CHEN L, et al. Syngas production from biomass chemical looping gasification with $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ oxygen carrier[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2022, 147(14): 7811-7817.
- [81] LIU C L, WANG W J, CHEN D. Hydrogen-rich syngas production from chemical looping gasification of biomass char with $\text{CaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ [J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(9): 9541-9550.
- [82] YAN J C, LIU W D, SUN R, et al. Chemical looping catalytic gasification of biomass over active $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ perovskites as functional oxygen carriers[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2021, 36: 146-156.
- [83] YAN J C, JIANG S X, SONG T, et al. Chemical looping catalytic steam gasification (CLCSG) of algae over $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_3$ perovskites for syngas production[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 151: 106154.

- [84] 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.
- [85] LIU C, ZHANG J J, LIU H O, et al. Heterogeneous ligand-free rhodium oxide catalyst embedded within zeolitic microchannel to enhance regioselectivity in hydroformylation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(47): 21285-21295.
- [86] ZHU J, OSUGA R, ISHIKAWA R, et al. Ultrafast encapsulation of metal nanoclusters into MFI zeolite in the course of its crystallization: Catalytic application for propane dehydrogenation[J]. *Angewandte Chemie (International Ed)*, 2020, 59(44): 19669-19674.
- [87] SUN Z, CHEN S Y, RUSSELL C K, et al. Improvement of H_2 -rich gas production with tar abatement from pine wood conversion over bi-functional $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ catalyst: Investigation of inner-looping redox reaction and promoting mechanisms[J]. *Applied Energy*, 2018, 212: 931-943.
- [88] CHEN J, ZHAO K, ZHAO Z L, et al. Identifying the roles of MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Cu}$, Ba , Ni , and Co) in the chemical looping reforming of char, pyrolysis gas and tar resulting from biomass pyrolysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(10): 4674-4687.
- [89] ABDALAZEEZ A, LI T L, CAO Y A, et al. Syngas production from chemical looping gasification of rice husk-derived biochar using BaFe_2O_4 as an oxygen carrier[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2022, 105: 376-387.
- [90] WU Z Q, ZHANG B, WU S, et al. Chemical looping gasification of lignocellulosic biomass with iron-based oxygen carrier: Products distribution and kinetic analysis on gaseous products from cellulose[J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 193: 361-371.
- [91] CHEN Z H, LIAO Y F, LIU G C, 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.
- [92] LIU G C, LIAO Y F, WU Y T, et al. Enhancement of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ oxygen carrier through Mg/Al/Zn oxide support for biomass chemical looping gasification[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 195: 262-273.
- [93] GE H J, GUO W J, SHEN L H, et al. Biomass gasification using chemical looping in a 25kW_{th} reactor with natural hematite as oxygen carrier[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 286: 174-183.
- [94] 郭万军, 葛晖骏, 沈来宏, 等. 基于铁矿石载氧体 25kW_{th} 串行流化床生物质化学链气化实验研究 [J]. 热科学与技术, 2017, 16(1): 78-86.
- GUO W J, GE H J, SHEN L H, et al. Experimental study on chemical looping gasification of biomass with hematite base on 25kW_{th} fluidized beds[J]. *Journal of Thermal Science and Technology*, 2017, 16(1): 78-86 (in Chinese).
- [95] WEI G Q, HE F, HUANG Z, et al. Continuous operation of a 10 kW_{th} chemical looping integrated fluidized bed reactor for gasifying biomass using an iron-based oxygen carrier[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 233-241.
- [96] SUN Z, RUSSELL C K, WHITTY K J, et al. Chemical looping-based energy transformation *via* lattice oxygen modulated selective oxidation[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2023, 96: 101045.
- [97] WANG X J, GAO Y F, KRZYSTOWCZYK E, et al. High-throughput oxygen chemical potential engineering of perovskite oxides for chemical looping applications[J]. *Energy & Environmental Science*, 2022, 15(4): 1512-1528.
- [98] KRZYSTOWCZYK E, WANG X J, DOU J, et al. Substituted SrFeO_3 as robust oxygen sorbents for thermochemical air separation: Correlating redox performance with compositional and structural properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(16): 8924-8932.