

DOI: 10.19666/j.rlfed.202402015

助剂对 $ZnFe_2O_4$ 氧载体化学链制氢 反应性能的影响

宋维锋^{1,2}, 武景丽², 孙德帅¹, 王志奇², 吴晋沪²

(1. 青岛大学化学化工学院, 山东 青岛 266101;

2. 中国科学院青岛生物能源与过程研究所, 山东 青岛 266101)

[摘要] 采用溶胶-凝胶法制备不同助剂掺杂改性的 $ZnFe_2O_4$ 氧载体, 探究不同助剂 (Sr、Ce、La 和 Al) 对其性能的影响。化学链制氢实验在固定床反应器中进行, 结果表明: 添加助剂能有效提高氧载体的性能, 单位质量氧载体 H_2 产量从高到低依次为 La>Sr>Al>Ce, La 改性的 $ZnFe_2O_4$ 氧载体反应活性最高。结合 X 射线衍射、 H_2 -程序升温还原、吸附比表面测试法等表征手段和化学链制氢实验对掺杂助剂 La 的氧载体物理化学性质作进一步分析, 考察不同掺杂质量分数对氧载体反应性能的影响。结果表明: 添加质量分数为 12% La 助剂的 $ZnFe_2O_4$ 在化学链制氢反应中单位 H_2 产量最高; La 助剂的加入提高了氧载体的比表面积, 促进氧空位的形成, 加快晶格氧的迁移速率, 有利于化学链制氢反应。

[关键词] 化学链; 制氢; 氧载体; 助剂

[引用本文格式] 宋维锋, 武景丽, 孙德帅, 等. 助剂对 $ZnFe_2O_4$ 氧载体化学链制氢反应性能的影响[J]. 热力发电, 2024, 53(5): 19-27. SONG Weifeng, WU Jingli, SUN Deshuai, et al. Effect of additives on performance of $ZnFe_2O_4$ oxygen carriers in chemical looping hydrogen generation reaction[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(5): 19-27.

Effect of additives on performance of $ZnFe_2O_4$ oxygen carriers in chemical looping hydrogen generation reaction

SONG Weifeng^{1,2}, WU Jingli², SUN Deshuai¹, WANG Zhiqi², WU Jinhu²

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Qingdao University, Qingdao 266101, China;

2. Key Laboratory of Biofuels, Qingdao Institute of Bioenergy and Bioprocess Technology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266101, China)

Abstract: $ZnFe_2O_4$ oxygen carrier (OC) doped with different additives (Sr, Ce, La and Al) was prepared by sol-gel method to investigate the influence of different additives on performance of the $ZnFe_2O_4$ oxygen carrier. Chemical looping hydrogen generation (CLHG) experiments were carried out in a fixed bed reactor. It was found that the performance of $ZnFe_2O_4$ was greatly improved by doping different metals, and the hydrogen production of per unit mass OC from high to low is La>Sr>Al>Ce. The physicochemical properties of different amount of La-doped $ZnFe_2O_4$ were further analyzed by combining X-ray diffraction, H_2 -temperature-programmed reduction, Brunauer-Emmett-Teller method and other characterization methods. The data indicated that the $ZnFe_2O_4$ modified by La with 12% mass fraction has the highest reaction activity. La dropping can increase the specific surface area of the OC, reduce the reduction temperature, increase the migration rate of lattice oxygen, promote the formation of oxygen vacancies, and is beneficial to the increase in hydrogen production in the chemical looping process.

Key words: chemical looping; hydrogen generation; oxygen carrier; additives

在全球加快能源绿色转型以及我国实现“碳中和”目标的背景下, 寻找绿色、清洁的化石燃料的

收稿日期: 2024-02-05 网络首发日期: 2024-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22108287); 山东省自然科学基金面上项目 (ZR2020MB138)

Supported by: National Natural Science Foundation of China (22108287); Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2020MB138)

第一作者简介: 宋维锋 (1998), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为生物质制氢, songwf@qibebt.ac.cn.

通信作者简介: 武景丽 (1981), 女, 博士, 高级工程师, 主要研究方向为生物质转化, wujl@qibebt.ac.cn.

替代品已迫在眉睫。与其他燃料相比, H_2 因其高能量密度、清洁无碳等优势已经成为全球能源领域投资增速最快的行业之一。相比于其他制氢技术, 化学链制氢 (CLHG) 技术作为一种新型的能源转换方式, 将反应过程和物质进行时空分离, 在实现制氢的同时将产物近零能耗原位分离, 是当前一项具有巨大潜在优势的新型制氢技术^[1-2]。

以甲烷为燃料的化学链制氢技术, 按照燃料反应器中的产物和供热方式, 可分为双床和三床工艺 2 种。其中三床工艺流程如图 1 所示。整个系统分为燃料反应器、蒸汽反应器和空气反应器。该工艺直接利用氧载体 (oxygen carrier, OC) 在反应器之间进行传递热量和能量。首先, 氧载体颗粒 (Me_xO_y) 在燃料反应器中被燃料还原; 随后, 在蒸汽反应器中发生氧化反应, 还原态的氧载体被水蒸气部分氧化或完全氧化, 产生纯 H_2 。因受热力学限制, 部分氧化的氧载体再进入空气反应器被空气完全氧化为原始的状态, 完成 1 个循环。三床化学链甲烷水蒸气重整制氢工艺只需要冷凝燃料反应器出口气体就可以实现 CO_2 捕集, 可以自热运行, 并且不需要空气分离装置。

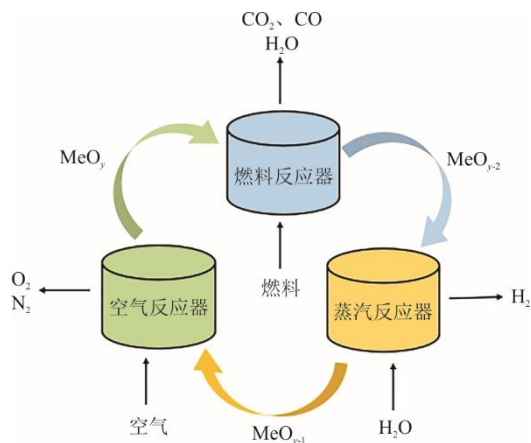


图 1 化学链制氢原理

Fig.1 Schematic diagram of chemical-looping hydrogen generation

氧载体的开发是化学链技术研究中的关键。目前应用于化学链制氢中的氧载体种类比较多。其中铁基氧载体因具有环境友好、价格廉价、熔点高、机械强度高以及良好的氧化还原性等特性, 是 CLHG 工艺中理想的候选材料^[3]。单纯的 Fe_2O_3 在反应中容易出现严重的烧结和积碳, 从而使氧载体快速失活^[4]。为了提高铁基氧载体的性能, 往往添加一种或几种金属形成复合金属氧化物^[5-7], 在改善

氧化还原反应中分子吸附性和离子扩散性的同时不会显著影响 Fe_2O_3 高的载氧能力以及增加成本。尖晶石型金属氧化物 (AB_2O_4), 通过 A、B 2 种金属阳离子的取代, 具有更为优异的氧传递能力、良好的热稳定性和机械强度^[8], 使其成为一种理想的复合氧载体。

目前, 在 CLHG 工艺中对尖晶石结构氧载体的研究报道较少。Kuo 等人^[9]使用电弧炉粉尘 (主要成分为 $ZnFe_2O_4$) 作为氧载体讨论了其在化学链燃烧系统应用的可行性, 研究发现添加 Al_2O_3 后的氧载体可以在化学链燃烧的反应过程中表现出稳定的氧化还原活性和 CO_2 产率, 机械强度在 20 次氧化还原循环后无明显下降的趋势。Go 等人^[10]利用甲烷的部分氧化和裂解水制氢, 使用热重分析仪测定 $MnFe_2O_4$ 和 $ZnFe_2O_4$ 的氧化还原反应动力学。结果表明: 在金属氧化物与水蒸气的产氢过程中, Mn 和 Zn 阳离子加入铁基氧载体中可以降低反应温度, 影响其反应速率。为了改善 $ZnFe_2O_4$ 氧载体的化学链制氢性能, 本文通过添加 Sr、La、Ce、Al 4 种金属助剂对 $ZnFe_2O_4$ 进行改性, 考察助剂对 $ZnFe_2O_4$ 物化性质的影响, 同时考察助剂掺杂质量分数对化学链产氢能力及氧载体携氧能力和循环稳定性能的影响。

1 实验方法及方案

1.1 氧载体的制备

取一定量的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 溶解于去离子水中, 金属离子的摩尔比 $Zn:Fe=1:2$ 。用柠檬酸作为络合剂加入溶液中, 酸和阳离子的摩尔之比为 1:1。采用溶胶-凝胶法将混合溶液置于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的油浴锅中加热并不断搅拌, 同时向混合溶液中滴加氨水调节 pH 值至 7.5, 随后经 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 12 h 并将凝胶前驱体放到马弗炉中, 先以 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 保持 120 min, 再加热到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 4 h。研磨后取粒径在 $0.075\sim 0.150\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒进行实验。为了后续表达方便, 将氧载体以 $ZnFe_2O_4$ 及金属助剂和掺杂质量分数命名。例如 $12La-ZnFe_2O_4$ 代表在 $ZnFe_2O_4$ 中掺杂质量分数为 12% 的 La。

1.2 氧载体的表征

氧载体形貌表征采用德国生产的 Sigma 500 电镜仪和 Bruker D8 ADVANCE X 射线衍射分析仪 (电流为 30 mA, 电压为 30 kV, $CuK\alpha$ 辐射, 扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$)。氮气物理吸附脱附使用美国麦克生产的

Micromeritic 1s ASAP2020 物理化学吸附仪。测试之前称取 500 mg 的样品进行脱附预处理,在 200 °C 下真空放置 5 h,目的是除掉氧载体表面吸附的杂质,然后在 -196 °C 温度下使用液氮进行物理吸附等温实验。H₂-程序升温还原 (temperature-programmed reduction, TPR) 的测定在美国麦克生产的 Auto Chem II 2920 上进行。选择 50 mg 左右的氧载体在持续的 Ar 流下,以 10 °C/min 的升温速率从室温(约 25 °C)加热到 400 °C 进行预处理并保持 60 min。之后在 Ar 保护下冷却至室温后,气体切换为体积分数 10% 的 H₂+Ar,流量为 30 mL/min,以升温速率 10 °C/min 由室温升至 970 °C,待色谱基线平衡后,由热导检测器获得还原过程中的 TPR 曲线。

1.3 氧载体的评价

实验装置示意如图 2 所示。该系统由供气装置、反应装置、检测气体装置 3 部分组成。反应装置采用长度 750 mm、外径 25 mm、内径 20 mm 的石英管作为反应器,在距离石英管上端 480 mm 处加石英棉,在其上放置 0.5 g 氧载体。实验前,用一定量的 Ar 吹扫整个管路以避免管路中其他杂质气体对实验产物测量的影响,同时检验接口处的密封性。稳定维持固定床反应器的温度在 850 °C。

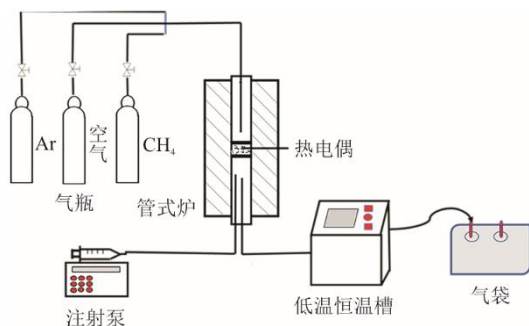


图 2 实验装置

Fig.2 Schematic diagram of the experimental device

实验主要分为 3 个阶段:1)首先在 850 °C 以 CH₄ 作为还原气体将氧载体还原 30 min,产生的气体用气袋进行收集;2)随后在 Ar 气氛下通入 0.1 mL/min 的水蒸气,反应 60 min 后得到部分氧化的氧载体并同时用气袋收集出口气体;3)空气氧化阶段,用 80 mL/min 的空气完全氧化 20 min,至此完成 1 个循环。每次循环结束后都用 Ar 吹扫,清洁气路。

氧载体在各个反应阶段中产生的气体产物用色谱(鲁南分析仪器 2890 型)检测。由于 Ar 不参与反应且流量固定,因此根据 Ar 平衡法计算反应器出口气体体积。

其中,每个气袋内气体体积的具体算法为:

$$V_i = \frac{n_i}{n_{Ar}} \times u_{Ar} \times t \quad (1)$$

式中: n_i (i 为 CO、CO₂、CH₄、H₂) 为测得的该气袋内出口气体的体积分数; u_{Ar} 代表燃料反应器或蒸汽反应器入口 Ar 的流速, mL/min; t 表示燃料反应器或蒸汽反应器中的反应时间, min。

单位质量氧载体的产氢量 (mL/g) 是指蒸汽反应器 (SR) 中产生的总产氢量中减去 C-H₂O 反应生成的 H₂ 量。单位质量氧载体与水蒸气反应所产生的 H₂ 量计算公式为^[11]:

$$V_{SR,H_2/OC} = \frac{V_{SR,H_2} - V_{SR,CO} - 2V_{SR,CO_2}}{m_{OC}} \quad (2)$$

式中: $V_{SR,H_2/OC}$ 为蒸汽反应器单位质量的产氢量; V_{SR,H_2} 为蒸汽反应器中产生的总 H₂ 量; $V_{SR,CO}$ 为蒸汽反应器中产生的 CO 量; V_{SR,CO_2} 为蒸汽反应器中产生的 CO₂ 量。

2 结果与讨论

2.1 助剂对 ZnFe₂O₄ 氧载体产氢性能的影响

将质量分数 10% 的 4 种不同的金属助剂 (Sr、Ce、La、Al) 均匀掺杂到 ZnFe₂O₄ 中并考察助剂对氧载体性能的影响。4 种改性后的 ZnFe₂O₄ 氧载体在蒸汽反应器中的气体产量如图 3 所示。实验结果表明,助剂的加入可大大提高 ZnFe₂O₄ 反应活性,其中 La 和 Al 的影响较为显著。单位质量氧载体的 H₂ 产量是衡量氧载体性能的重要指标。相比于纯 ZnFe₂O₄, 助剂 La 对 ZnFe₂O₄ 氧载体的产氢性能影响最大,氧载体的单位质量 H₂ 产量从原来 82.2 mL/g 提升至 404.5 mL/g,提高近 5 倍。虽然 Al 掺杂的 ZnFe₂O₄ 总的 H₂ 产量最高,但减去因碳沉积的 H₂ 产量,纯单位质量氧载体的 H₂ 产量实际为 234.6 mL/g。4 种掺杂金属助剂的复合氧载体单位质量 H₂ 产量从高到低依次为 La > Sr > Al > Ce。金属助剂的加入之所以显著提高氧载体的反应性能,可能是新元素的加入增强了 Zn 和 Fe 之间的协同效应,改变原来氧载体的形貌,促进氧空穴的形成,加速氧传输能力,具体原因还需借鉴表征手段和实验进一步的验证。

另外,蒸汽反应器中检测到一定量的 CO 和 CO₂,这是因为在燃料反应器中通入作为还原剂的 CH₄ 在高温条件不可避免地裂解出碳并沉积在氧载体的表面,碳与水发生水煤气变换反应产生 CO 和 CO₂ (式(3)一式(5))。减少碳沉积可以通过降低还

原温度或者改变氧载体还原燃料来实现。

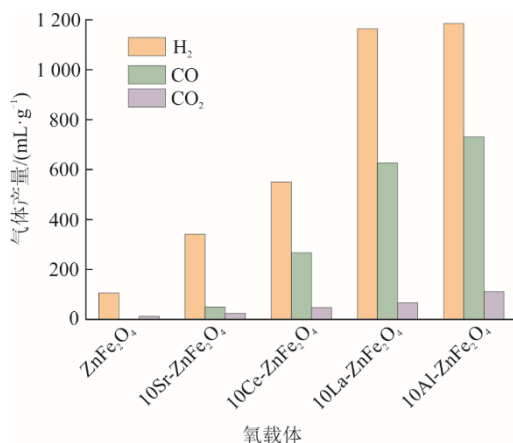


图3 不同种类氧载体在蒸汽反应器中气体产量
Fig.3 Gas yield in steam reactor of different types of oxygen carriers

表1 不同种类氧载体产氢量 单位: mL/g
Tab.1 Hydrogen production of different types of oxygen carriers

氧载体种类	在蒸汽反应器总产氢量	单位质量氧载体产氢量
ZnFe ₂ O ₄	106.2	82.2
10Sr-ZnFe ₂ O ₄	340.9	246.1
10Ce-ZnFe ₂ O ₄	551.2	190.0
10La-ZnFe ₂ O ₄	1163.9	404.5
10Al-ZnFe ₂ O ₄	1185.4	234.6

2.2 不同 La 掺杂质量分数对 ZnFe₂O₄ 氧载体的晶型结构影响

为了揭示不同含量的金属助剂对 ZnFe₂O₄ 氧载体性能的影响规律,选择效果最明显的金属 La 作为考察对象。首先考察助剂含量对氧载体晶相的影响。掺杂质量分数 8%、10%、12%、14%、16% 的 La 的 ZnFe₂O₄ 氧载体 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)谱图如图 4 所示。通过对比标准 PDF 卡片(JCPDS PDF#89-4926),可从图 4 中观察到 ZnFe₂O₄ 尖晶石结构的典型衍射峰,其 2θ 为 18.2°、35.2°、36.8°、42.8°、53.1°、56.6°、62.1°、70.5°、74.5°,分别对应(111)(311)(222)(400)(422)(511)(440)(620)(622)晶面,没有发现其他的杂质峰,说明此 ZnFe₂O₄ 氧载体纯度高,不含有前驱体^[12]。而添加不同含量的助剂 La 后,氧载体除了观察到尖晶石相,还发现有 LaFeO₃ 相(JCPDS PDF#75-0541),2θ 为 32.2°、39.7°、46.2°、52.0°、67.4°、76.7°,分

别对应(110)(111)(200)(210)(211)(220)(310)晶面。相比未掺杂助剂的 ZnFe₂O₄ 氧载体,掺杂助剂后氧载体的尖晶石相衍射峰强度变弱,推测可能是出现 LaFeO₃ 相,抑制了尖晶石的晶相生长,使 ZnFe₂O₄ 氧载体的晶格逐渐收缩。

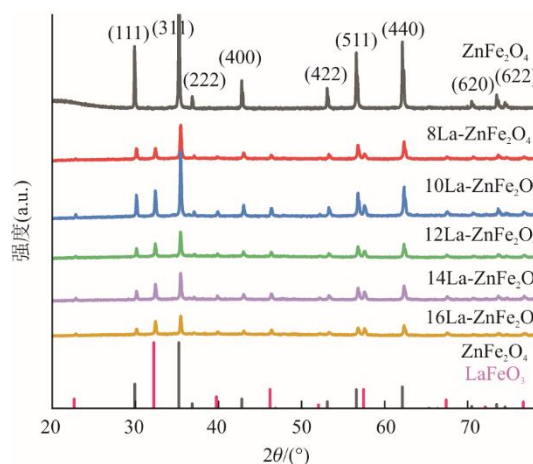


图4 不同种类氧载体的 XRD 图谱
Fig.4 XRD patterns of different types of oxygen carriers

随着助剂 La 掺杂质量分数的增加(从 8% 增加到 10%),衍射峰强度越来越强,同时还发现(311)晶面的衍射峰略微向更高的衍射角移动。当助剂质量分数为从 10% 逐渐增加时,衍射峰强度开始变弱,(311)晶面的衍射峰向低的衍射角移动,说明过量 La 的掺杂并不能促进氧载体的尖晶石结构的生长。当掺杂质量分数为 10% 时,衍射峰的强度最高,结晶度最高。很多研究也有此类的发现^[13-16]。由于不同阳离子的离子半径不同(Zn²⁺离子半径为 0.074 nm, La³⁺离子半径为 0.136 nm),氧化态不同, Zn²⁺被部分的 La³⁺取代会导致晶体的结构发生变化。因此,为了保持晶格的电中性,需要形成氧空位,这些变化引起了结构上的改变。不同 La 掺杂质量分数改性后的氧载体的峰形差异和其 XRD 分析中衍射角向更高角度位移也证实了这一点。适量金属助剂的加入,可以对促进氧载体形成氧空位,从而提高氧传输能力。

2.3 不同 La 掺杂质量分数对 ZnFe₂O₄ 氧载体的还原性影响

利用 H₂-TPR 表征评估不同 La 掺杂质量分数对氧载体还原性能的影响,并揭示各组分与还原过程之间的相互作用关系,对 ZnFe₂O₄ 氧载体以及分别掺杂 La 质量分数为 8%、10%、12%、14%、16% 的 ZnFe₂O₄ 氧载体 H₂-TPR 表征分析如图 5 所示。

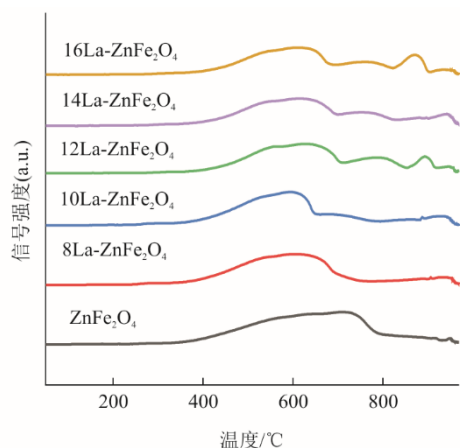


图 5 不同种类氧载体的 H₂-TPR
Fig.5 H₂-TPR of different types of oxygen carriers

对于 ZnFe₂O₄ 尖晶石结构氧载体来说, 在 400~800 °C 内还原反应可以分为 3 阶段^[17-18]:

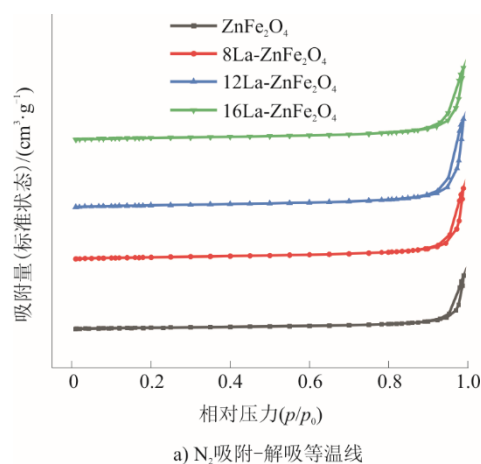
1) 400 °C 左右, 尖晶石结构 ZnFe₂O₄ 还原为 Fe₃O₄; 2) 600 °C 左右, Fe₃O₄ 还原为 FeO; 3) 730 °C 左右, FeO 还原为 Fe。从图 5 可知, 与纯 ZnFe₂O₄ 氧载体相比, 掺杂 La 改性的氧载体还原峰面积变窄, 这说明氧载体还原速度变快。随着 La 质量分数的增加, 氧载体的还原峰强度逐渐向低温移动, 说明 La 的加入促进 ZnFe₂O₄ 氧载体中晶格氧的迁移速率增加, 更加有利于深度还原^[19-20]。当掺杂质量分数达到 10% 时, 氧载体的还原温度最低; 随着 La 的掺杂质量分数从 12% 增加到 16%, 还原峰的温度没有明显的变化。此外, La 掺杂质量分数大于 12% 改性的 ZnFe₂O₄ 氧载体在 700~800 °C 有 1 个小弧度的还原峰, 理论上推测其从属第 1 个还原峰, 反映了铁元素的深度还原。直到 1 000 °C, 全部氧载体的 TPR 曲线都仍未达到基线平衡, 主要是过量蒸汽扰动所致^[21]。

因此, 添加助剂 La 后, LaFeO₃ 和 ZnFe₂O₄ 之间的相互作用可以显著地提高氧载体的还原性。H₂-TPR 的分析结果和 2.2 节一致。可见, 并不是 La 的掺杂质量分数越多其氧载体具有的反应活性越强, 当掺杂剂的质量分数为 10% 和 12% 时, ZnFe₂O₄ 尖晶石氧载体的还原性最佳。

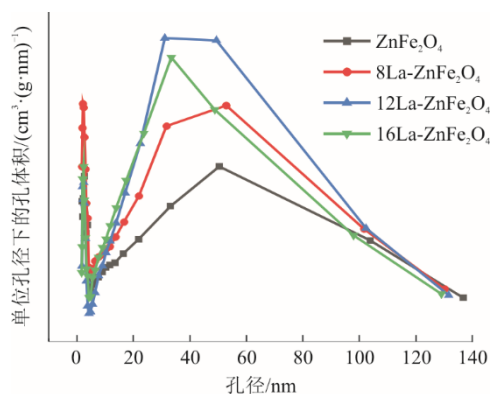
2.4 不同 La 掺杂质量分数对 ZnFe₂O₄ 氧载体的物理性质影响

对 ZnFe₂O₄ 氧载体以及 La 掺杂质量分数为 8%、12% 和 16% 的 ZnFe₂O₄ 氧载体进行吸附比表面测试法 (Brunauer-Em-mett-Teller, BET) 表征分析。图 6 和表 2 显示不同种类氧载体的比表面积、孔体积以及

平均孔径的数值。表 2 中, BJH 表示 Barrett-Joyner-Halenda 方法。



a) N₂ 吸附-解吸等温线



b) 孔径分布

图 6 不同种类氧载体的 N₂ 吸附-解吸等温线和孔径分布
Fig.6 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distribution of different types of oxygen carriers

表 2 不同种类氧载体的比表面积和孔隙率分析
Tab.2 Specific surface area and porosity analysis of different types of oxygen carriers

氧载体种类	BET 测得 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	BJH 孔体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	BJH 平均孔径/ nm
ZnFe ₂ O ₄	5.23	0.042	36.91
8La-ZnFe ₂ O ₄	6.86	0.056	33.14
12La-ZnFe ₂ O ₄	7.56	0.069	38.83
16La-ZnFe ₂ O ₄	7.12	0.056	35.07

从图 6a) 可知, 所有氧载体都具有相似的吸附和解吸等温线, 滞后环位于相当高的相对压力处 ($p/p_0 > 0.8$, 其中 p 为吸附质在吸附温度下的饱和蒸气压, p_0 为吸附平衡后的压力), 判定为带有 H3 型滞后环的 IV 型等温线, 表明这 4 种氧载体存在中孔和大孔结构, 而具有相对均匀的中孔和大孔结构的氧载体可以提高晶格氧的迁移率。此外, 从图 6 中还可以观察到, La 改性的 ZnFe₂O₄ 氧载体比未掺

杂 ZnFe_2O_4 的滞后环要大,说明其孔体积相对较大,表 2 数据也可证实这一事实。由图 6b)可知, $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体的最高峰的孔径分布范围比 ZnFe_2O_4 氧载体宽,说明氧载体 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 是无序的多孔结构,其中孔不均匀,孔径较大^[22]。

通常来说,比表面积越大、孔体积越大和孔直径越小,活性位点就越多,反应活性也就越高^[23-24]。据表 2 可知,与纯 ZnFe_2O_4 相比,掺杂 La 改性后氧载体的比表面积和孔体积都得到一定程度的增大。大的比表面积可以延长反应气体在氧载体表面的停留时间,从而增加反应气体与活性中心之间的相互作用力^[25]。随着 La 质量分数的增大,其比表面积和孔体积均是呈现先增大后减小趋势。当惰性载体 La 的质量分数从 0 增加 12%时,比表面积从 $5.23 \text{ m}^2/\text{g}$ 增至 $7.56 \text{ m}^2/\text{g}$;然而当 La 质量分数进一步增加时,检测到其表面积降至 $7.12 \text{ m}^2/\text{g}$,这是因为过量助剂 La 会导致堵塞空隙,使比表面积下降。结果表明,La 的添加量存在最佳值。当掺杂助剂 La 的质量分数为 12%时效果较好,此时氧载体拥有较大的比表面积和孔体积,分别为 $7.56 \text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.069 \text{ cm}^3/\text{g}$,有利于传质和提高反应效率。该结论与 2.3 节结果一致。因此,加入适当助剂可以改善尖晶石类 ZnFe_2O_4 氧载体孔隙结构,促进甲烷与氧载体的气固反应,进而提高氧载体的产氢量^[26]。

2.5 不同 La 掺杂质量分数对 ZnFe_2O_4 氧载体的制氢影响

不同 La 掺杂质量分数对 ZnFe_2O_4 氧载体在化学链制氢量的影响如图 7 所示。

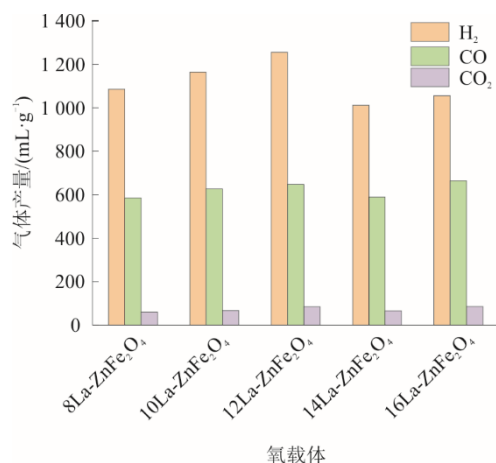


图 7 不同种类氧载体在蒸汽反应器中气体产量
Fig.7 Gas yield in steam reactors of different types of oxygen carriers

实验结果表明,相同助剂不同掺杂质量分数对

氧载体单位质量 H_2 产量影响不同。La 掺杂质量分数为 8%、10%、12%、14%和 16%的 $\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体总产氢量分别为 1 085.8、1 163.9、1 255、1 012.1、1 055.4 mL/g。其中添加 La 的质量分数为 12%的氧载体产氢量最高。实验结果还发现,当 La 的掺杂质量分数较高时,蒸汽反应器中单位产氢量反而出现下降趋势,这也说明助剂掺杂质量分数存在最佳值,这与 2.4 节探讨的表征分析结果相同。此外,不同掺杂 La 质量分数的氧载体产生 CO 和 CO_2 量并无很大变化,表明添加不同 La 质量分数对碳沉积的影响不大。

不同氧载体的单位质量产氢量见表 3。当 La 的掺杂质量分数少于 12%时,单位质量氧载体的产氢量随着掺杂质量分数的增加而增加,并且产氢量的差异并不大,在 380~440 mL/g 内。而当 La 掺杂质量分数大于 12%时,随着 La 掺杂质量分数增多,单位质量氧载体产氢量明显减少,从 440 mL/g 降至 221 mL/g,说明金属助剂 La 掺杂过量对 ZnFe_2O_4 氧载体产氢量产生负影响。考虑到经济性和 H_2 产率,助剂 La 的掺杂质量分数不应超过 12%。

表 3 不同种类氧载体的产氢量 单位: mL/g
Tab.3 Hydrogen production of different types of oxygen carriers

氧载体种类	蒸汽反应器总产氢量	单位质量氧载体产氢量
8La-ZnFe ₂ O ₄	1 085.8	384.0
10La-ZnFe ₂ O ₄	1 163.9	404.1
12La-ZnFe ₂ O ₄	1 255.0	420.0
14La-ZnFe ₂ O ₄	1 012.1	290.4
16La-ZnFe ₂ O ₄	1 055.4	221.0

2.6 掺杂 La 助剂对 ZnFe_2O_4 氧载体的形貌影响

新鲜 ZnFe_2O_4 氧载体与新鲜 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体的扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 的微观表面形貌分析如图 8 所示。从图 8 可以看出,掺杂 La 助剂前后氧载体的表面微观结构差异较大。图 8a)和图 8b)中,新鲜 ZnFe_2O_4 氧载体表现出大小不一的粒度分布,其主要由粒状结构的块形颗粒组成,表面存在一些尺寸较小的颗粒聚集现象。这主要是由于在高温条件下煅烧过程中表面能较高所致^[27]。可以推断,新鲜氧载体在煅烧过程中也可能会发生轻微烧结。而图 8c)和图 8d)展示的新鲜 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体的表面形貌具有明显的多孔结构和粗糙表面结构,其晶粒尺寸远小于新鲜

ZnFe_2O_4 氧载体, 证明加入助剂 La 掺后既在一定程度上增强了抗烧结性, 又让氧载体的颗粒尺寸变小且呈现相对均匀规则的圆形颗粒状^[28]。这使得金属活性位点分布均匀, 适合活性颗粒的扩散。这也是添加助剂使 ZnFe_2O_4 氧载体提高反应活性和增强循环稳定性的原因之一。

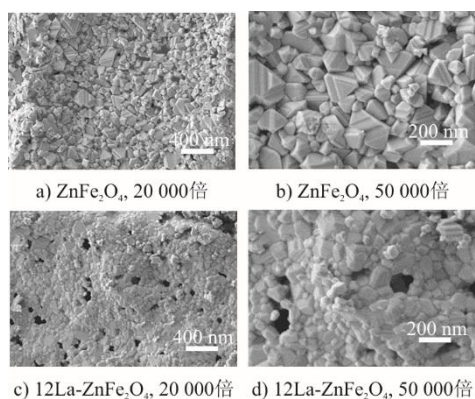


图 8 不同放大倍数下新鲜氧载体的 SEM 图像
Fig.8 SEM images of fresh oxygen carriers at different magnifications

图 9 为 ZnFe_2O_4 氧载体和 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体被蒸汽氧化后的 SEM 图像。可以看到, 与新鲜氧载体相比, 反应后出现了明显的变化。反应后 ZnFe_2O_4 氧载体出现了严重的烧结现象, 晶粒大量聚集导致颗粒尺寸变大, 没有新鲜氧载体的明显颗粒形貌。而 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体的晶粒聚集较少, 还保留一些小的颗粒, 烧结程度也远低于纯 ZnFe_2O_4 , 这意味着助剂 La 的加入可以在一定程度上缓解氧载体表面的聚集和烧结, 气体扩散阻碍较小, 反应活性不受影响。在高温实验中, 氧载体会发生重组和团聚, 这会导致气固反应受阻, 从而使产氢性能下降^[29]。

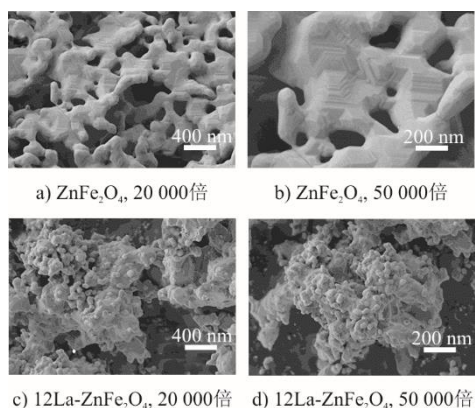


图 9 不同放大倍数下被水蒸气氧化的氧载体 SEM 图像
Fig.9 SEM images of oxygen carriers oxidized by steam at different magnifications

2.7 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 的循环稳定性实验

氧载体在高温条件下进行多次实验和回收后往往会出现严重的烧结和团聚等失活现象。因此, 利用循环实验评价氧载体反应稳定性对进一步工业化应用十分重要。为了评估 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体在化学链制氢中的氧化还原稳定性, 在固定床反应器中对其进行循环实验考察。10 次循环实验的单位质量氧载体产氢量变化和 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 氧载体 10 次循环实验的总产氢量、CO 量以及 CO_2 量的变化如图 10 所示。

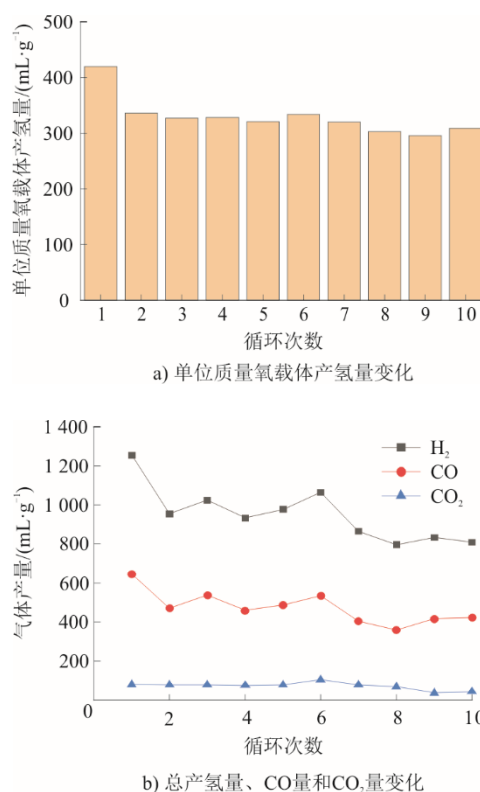


图 10 $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$ 10 次循环实验结果
Fig.10 Ten-cycle experimental result of $12\text{La-ZnFe}_2\text{O}_4$

由图 10a) 可见: 第 1 个循环至第 2 个循环, 单位质量氧载体产氢量从 420 mL/g 降至 342 mL/g ; 之后, 随着循环次数增加, 其单位质量氧载体的产氢量趋于平稳状态, 维持在 300 mL/g 附近波动。实验结果表明, 掺杂助剂 La 不仅可以更好地分散 ZnFe_2O_4 氧载体, 抑制或者减轻其烧结问题, 促进 H_2 产量提高, 还有利于维持 ZnFe_2O_4 氧载体的反应活性和稳定性。

从图 10b) 得知, 总的产氢量和单位质量氧载体的产氢量变化规律一致, 在第 1 个循环到第 2 循环的总产氢量出现明显下降, 第 5 个循环有上升, 最后从第 7—10 个循环趋于稳定。而 CO 和 CO_2 量在

这 10 个循环中保持相对稳定的状态, 在 500 mL/g 左右波动。说明每次循环中氧载体在燃料反应器上发生还原反应时碳沉积保持一定的量, 并没有随着循环次数增加而增加。结果表明, 12La-ZnFe₂O₄ 氧载体表现出高的反应活性, 并在 10 次循环制氢实验中保持较好的稳定性, 因此在 ZnFe₂O₄ 氧载体上添加助剂 La 是提高 CLHG 性能的一种有效策略。

2.8 12La-ZnFe₂O₄ 氧载体反应前后的晶相变化

图 11 为新鲜的和反应后的 12La-ZnFe₂O₄ 氧载体的 XRD 图谱。对比图中结果可以看出, 反应后的氧载体中所有峰的强度都低于新鲜氧载体, 这可能是烧结或团聚所致, 这种情况往往是由于活性位点堵塞, 严重阻碍反应气体向氧载体内部扩散, 并抑制体晶格氧的迁移所致。1 次循环后的氧载体没有其他杂质峰的出现, 只有 ZnFe₂O₄ 和 LaFeO₃ 这两相, 与新鲜氧载体一致。而 10 次循环后的氧载体出现杂质峰 Fe₂O₃ 相, 说明氧载体活性下降的原因是 Fe 的向外迁移导致。由此可知, 随着循环次数的增加, 添加助剂 La 的 ZnFe₂O₄ 氧载体在一定程度上抑制尖晶石结构的损失, 保持其反应活性的稳定性, 但没有完全消除 Fe 相的析出。

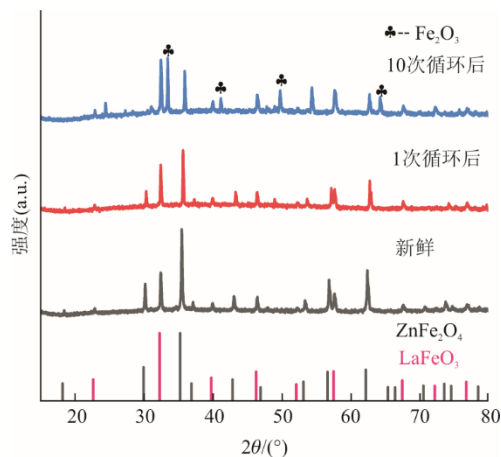


图 11 新鲜的、1 次循环后的和 10 次循环后氧载体的 XRD 图谱

Fig.11 XRD patterns of fresh oxygen carrier and the one after one cycle and ten cycles

3 结 论

1) 化学链制氢实验结果表明, 采用溶胶-凝胶法制备的不同助剂 (Sr、Ce、La、Al) 掺杂的 ZnFe₂O₄ 氧载体中, 助剂 La 掺杂改性的 ZnFe₂O₄ 氧载体反应活性最高。

2) 对掺杂不同质量分数 La 的 ZnFe₂O₄ 氧载体

分别进行化学链制氢实验和表征手段分析。结果显示, XRD 表征表明当掺杂质量分数为 10% 时, 衍射峰的强度最高, 结晶度最高; H₂-TPR 显示当质量分数为 10% 和 12% 时, ZnFe₂O₄ 氧载体的还原温度低, 加入助剂 La 促进氧载体的氧化还原活性; BET 结果证明, 掺杂质量分数 12% 的氧载体比表面积和孔体积最大, 活性位点多。固定床实验结果表明, La 的掺杂质量分数为 12% 的 ZnFe₂O₄ 单位质量氧载体的产氢量最高, 为 420 mL/g。

3) 结合表征分析和实验结果可知, 助剂 La 的添加可以促进 ZnFe₂O₄ 氧载体的氧空位形成, 提高晶格氧的扩散速率, 从而提升反应活性和循环稳定性。4 种助剂中, La 是 ZnFe₂O₄ 尖晶石氧载体的最优掺杂助剂, 最佳掺杂质量分数为 12%。

[参 考 文 献]

- [1] ANAYA K, OLUFEMI ONI A, KUMAR A. Investigating the techno-economic and environmental performance of chemical looping technology for hydrogen production[J]. Sustainable Energy Technologies and Assessments, 2023, 56: 103008.
- [2] JI J, SHEN L. Enhanced morphological maintenance and redox stability by dispersing nickel ferrite into silica matrix for chemical looping hydrogen production via water splitting[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 251: 107946.
- [3] LU C, XU R, MUHAMMAD I K, et al. Thermodynamic evolution of magnetite oxygen carrier via chemical looping reforming of methane[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2021, 85: 103704.
- [4] MA Z, XIAO R, CHEN L. Redox reaction induced morphology and microstructure evolution of iron oxide in chemical looping process[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 168: 288-295.
- [5] QIN L, GUO M, LIU Y, et al. Enhanced methane conversion in chemical looping partial oxidation systems using a copper doping modification[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, 235: 143-149.
- [6] MATZEN M, PINKERTON J, WANG X, et al. Use of natural ores as oxygen carriers in chemical looping combustion: a review[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 65: 1-14.
- [7] 梁皓, 尹泽群, 方向晨, 等. 助剂对 Fe₂O₃/Al₂O₃ 载氧体在化学链制氢反应性能的影响[J]. 中国稀土学报, 2018, 36(3): 302-307.
LIANG Hao, YIN Zequn, FANG Xiangchen, et al. Effect of additives on the performance of Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carriers in the chemical looping hydrogen production reaction[J]. Chinese Journal of Rare Earths, 2018, 36(3): 302-307
- [8] LI M, DU Y, QIU Y, et al. The use of ferrites as highly active oxygen storage materials for chemical looping hydrogen production under intermediate temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(54): 28638-28648.
- [9] KUO Y L, HUANG W C, TSENG Y H, et al. Electric arc furnace dust as an alternative low-cost oxygen carrier for

- chemical looping combustion[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 342: 297-305.
- [10] GO K, SON S, KIM S. Reaction kinetics of reduction and oxidation of metal oxides for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 5986-5995.
- [11] GAO J, PU G, WANG P, et al. Study on the reaction performance of Ce-doped NiFe₂O₄ oxygen carriers in the process of chemical looping hydrogen production[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46(3): 2810-2825.
- [12] VAFAR F, JAHANGIRI M, SALAVATI-NIASARI M. Adsorptive desulfurization of model fuels using ferrite nickel-silica in continuous system: Modelling of breakthrough curves, thermodynamic study and experimental design[J]. *Fuel*, 2022, 327: 124999.
- [13] SASTRE D, SERRANO D P, PIZARRO P, et al. Chemical insights on the activity of La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskites for chemical looping reforming of methane coupled with CO₂-splitting[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 31: 16-26.
- [14] HE F, LI X, ZHAO K, et al. The use of La_{1-x}Sr_xFeO₃ perovskite-type oxides as oxygen carriers in chemical-looping reforming of methane[J]. *Fuel*, 2013, 108: 465-473.
- [15] LI D, LI K, XU R, et al. Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} catalysts for catalytic methane combustion: Role of oxygen vacancy and structural dependence[J]. *Catalysis Today*, 2018, 318: 73-85.
- [16] QIU Y, MA L, KONG Q, et al. Earth abundant spinel for hydrogen production in a chemical looping scheme at 550 °C[J]. *Green Energy & Environment*, 2021, 6(5): 780-789.
- [17] LIANG M, KANG W, XIE K. Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(1): 110-113.
- [18] LIANG H. Study on the effect of CeO₂ on Fe₂O₃/LaNiO₃ as the oxygen carrier applied in chemical-looping hydrogen generation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(39): 13338-13343.
- [19] LU C, DENG R, XU R, et al. Design of hybrid oxygen carriers with CeO₂ particles on MnCo₂O₄ microspheres for chemical looping combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 1-13.
- [20] XIONG Y, ZHAO J, ZHENG Z, et al. Modified CeO₂ as active support for iron oxides to enhance chemical looping hydrogen generation performance[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(58): 32995-33006.
- [21] ZHU X, ZHANG J, YAN J, et al. Characteristic evaluation and process simulation of CuFe₂O₄ as oxygen carriers in coal chemical looping gasification[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(7): 4783-4792.
- [22] CHANG Y, LI G, MA S, et al. Effect of hierarchical pore structure of oxygen carrier on the performance of biomass chemical looping hydrogen generation[J]. *Energy*, 2022, 254: 1243011.
- [23] CAVANI F, TRIFIRÒ F, VACCARI A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications[J]. *Catalysis Today*, 1991, 11(2): 173-301.
- [24] SADYKOV V A, GUBANOVA E L, SAZONOVA N N, et al. Dry reforming of methane over Pt/PrCeZrO catalyst: Kinetic and mechanistic features by transient studies and their modeling[J]. *Catalysis Today*, 2011, 171(1): 140-149.
- [25] WANG H, CHEN Z, CHEN D, et al. Facile, template-free synthesis of macroporous SiO₂ as catalyst support towards highly enhanced catalytic performance for soot combustion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121958.
- [26] YUAN J, ZHAO Y, XU H, et al. Layered Mg-Al spinel supported Ce-Fe-Zr-O oxygen carriers for chemical looping reforming[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(10): 2668-2676.
- [27] LI Q L, SHAN R, WANG S X, et al. Carbon nanotubes production from catalytic pyrolysis of polyethylene over nickel-based catalysts: the influence of support materials[J]. *Fuel*, 2023, 343: 127966.
- [28] TAHIR M S, MANZOOR N, SAGIR M, et al. RETRACTED: Fabrication of ZnFe₂O₄ modified TiO₂ hybrid composites for photocatalytic reduction of CO₂ into methanol[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119206.
- [29] ZAREI-JELYANI F, SALAHI F, FARSI M, et al. Synthesis and application of Ni-Co bimetallic catalysts supported on hollow sphere Al₂O₃ in steam methane reforming[J]. *Fuel*, 2022, 324: 124785.

(责任编辑 刘永强)