

文章编号: 0253-2409(2013)03-0277-08

三维有序大孔 Fe_2O_3 为载氧体的生物质热解气化实验研究

赵坤^{1,2}, 何方¹, 黄振¹, 魏国强^{1,2}, 李海滨¹, 赵增立¹

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯 (PS) 微球, 并以硝酸盐为原料、柠檬酸为络合剂制备前驱体溶液, 通过浸渍和焙烧得到三维有序大孔 (3DOM) Fe_2O_3 , 并通过 SEM、XRD、BET 和压汞仪对 3DOM Fe_2O_3 进行表征。采用热重-质谱联用的方法, 以 3DOM Fe_2O_3 为载氧体, 对生物质在氦气气氛下的热解气化进行研究, 探讨 3DOM Fe_2O_3 载氧体在生物质热解气化过程中代替纯氧、富氧空气或水蒸气作为生物质气化剂的可能性, 并与普通分析纯 Fe_2O_3 与生物质热解气化的实验结果进行对比, 分析 3DOM Fe_2O_3 在提高载氧体反应活性方面的作用。结果表明, 制备的 3DOM Fe_2O_3 呈现排列规整的三维有序多孔形貌, 层与层间通过三维孔道相连, 并呈交替排列。通过分析纯 Fe_2O_3 的 XRD 谱图对比, 发现制得的 3DOM Fe_2O_3 为纯 Fe_2O_3 , 无其他杂质相的存在。热重-质谱分析结果表明, Fe_2O_3 作为载氧体在高温段促成了生物质气化反应的发生。与分析纯的 Fe_2O_3 作对比, 当载氧体为三维有序大孔结构时, 生物质的最大失重率提高了 7.1%, 气化阶段的最大失重速率提高了 0.29% / min, CO、CO₂、CH₄ 在高温段出现两个连续的析出峰。

关键词: TG-MS; 三维有序大孔; 载氧体; 生物质; 热解气化

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Biomass pyrolysis/gasification using three dimensional ordered macroporous (3DOM) Fe_2O_3 as an oxygen carrier

ZHAO Kun^{1,2}, HE Fang¹, HUANG Zhen¹, WEI Guo-qiang^{1,2}, LI Hai-bin¹, ZHAO Zeng-li¹

(1. The Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate of Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Polystyrene spheres were prepared by soap free emulsion polymerization method, then three dimensional ordered macroporous (3DOM) oxides Fe_2O_3 were successfully prepared after impregnation and calcination using nitrates as raw materials and citric acid as complexing agent. The samples were characterized by the techniques of scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD), BET and mercury porosimetry. Pyrolysis and gasification of biomass with Fe_2O_3 as oxygen carriers in helium atmosphere were carried out in a thermogravimetric analyzer coupled with mass spectrometry (TG-MS). The possibility of 3DOM Fe_2O_3 functioning as gasification agent in biomass gasification substituted for pure oxygen, oxygen-enriched air or steam were investigated. Furthermore, a comparison experiment was carried out by using analytically pure Fe_2O_3 to analysis the high-performance of 3DOM Fe_2O_3 . The characterization results showed that 3DOM Fe_2O_3 presented a three-dimensional ordered macroporous morphology, its tiers were arranged alternatively and connected through three-dimensional pore structures. By contrast with the XRD pattern of analytically pure Fe_2O_3 . TG-MS results showed that Fe_2O_3 contributed to biomass gasification in high temperature stage. When used 3DOM Fe_2O_3 as oxygen carrier, the maximum weight loss and maximum weight loss rate raised 7.1% and 0.29% / min in the gasification stage, respectively, meanwhile two generation peaks of CO, CO₂, and CH₄ appeared in the MS curves.

Key words: TG-MS; 3DOM; oxygen carrier; biomass; pyrolysis gasification

化学链气化 (chemical looping gasification, CLG) 是一种新颖的气化技术, 利用载氧体中的晶格氧来代替常规气化反应的气化介质, 向燃料提供气化反应所需的氧元素, 通过控制晶格氧与燃料的比值, 使固体燃料发生部分氧化和气化反应, 得到以

CO 和 H₂ 为主要组分的合成气^[1]。目前, 对固体燃料利用化学链气化制取合成气方面的研究报道还较少, 研究主要集中在以气体为燃料的化学链重整过程^[2,3]。应用于 CLG 过程的载氧体研究较多的主要为 Cu、Ni、Mn、Fe 等过渡金属的氧化物^[4-6]。黄

收稿日期: 2012-09-11; 修回日期: 2012-12-10。

基金项目: 国家自然科学基金(51076154); “十二五”国家科技支撑计划(2011BAD15B05)。

联系作者: 何方, Tel: 020-87057721, E-mail: hefang@ms.giec.ac.cn。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

振等^[7]在小型鼓泡流化床反应器上对天然铁矿石为载氧体的生物质化学链气化制合成气过程进行了研究,结果表明,天然铁矿石可以作为生物质化学链气化制合成气反应过程的载氧体,代替富氧空气或高温水蒸气作为生物质气化的气化剂。

在化学链气化过程中,载氧体的制备和选择至关重要,寻求反应活性高的载氧体意义重大。三维有序大孔材料(Three-dimensionally ordered macroporous, 3DOM)是指孔尺寸单一、孔结构在三维空间有序排列、孔径大于50 nm的多孔材料。近年来,三维有序大孔(3DOM)材料作为一种新的多孔材料,因其高度有序的纳米孔状结构、较大的比表面积、低密度等特点被应用于催化剂载体、气敏元件、热绝缘体、分离试剂、电极材料等领域^[8~11]。目前,已经有学者成功制备出三维有序大孔钙钛矿型氧化物LaFeO₃,应用于催化炭黑颗粒的燃烧,通过对比实验发现,三维有序大孔钙钛矿型LaFeO₃的性能优于纳米LaFeO₃催化剂^[12]。赵铁鹏等^[13]合成了三维有序大孔(3DOM) α -Fe₂O₃,并对其电化学性能进行研究。将金属氧化物制备成三维有序大孔结构,能够较好地改善金属氧化物的催化性能,具有

广阔的发展前景。在三维有序大孔结构Fe₂O₃中,发达的孔隙可以提高载氧体的比表面积,载氧体与燃料接触更充分,有利于反应气体的催化转化。目前,3DOM Fe₂O₃作为载氧体用于化学链气化的研究报道极少。

本实验采用无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯(PS)微球,并以硝酸盐为原料、柠檬酸为络合剂制备前驱体溶液,通过浸渍和焙烧得到3DOM Fe₂O₃。在热重-质谱联用分析仪上以松木为原料、3DOM Fe₂O₃为载氧体,对生物质在氩气气氛下的热解气化过程进行研究,探讨3DOM Fe₂O₃载氧体在生物质气化过程中代替纯氧、富氧空气或水蒸气作为生物质气化剂的可能性。并与普通分析纯Fe₂O₃的热重-红外结果作对比,分析3DOM Fe₂O₃在提高载氧体反应活性方面的作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验采用的生物质原料为松木,来自广东某地,其元素分析和工业分析见表1。载氧体分别选用自行制备的3DOM Fe₂O₃和购买的分析纯Fe₂O₃。

表1 松木的元素分析和工业分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of pine

Proximate w _{ad} /%				Ultimate analysis w _{ad} /%					Q _{av} /(kJ·kg ⁻¹)
M	V	FC	A	C	H	O	N	S	
8.39	84.31	6.88	0.42	49.66	5.55	43.33	0.02	1.44	18 506

1.2 3DOM Fe₂O₃的制备

3DOM Fe₂O₃的制备分为两步。首先是采用无皂乳液聚合法制备单分散聚苯乙烯(PS)微球,并通过自组装形成胶晶模板。在装有电动搅拌器、回流冷凝管和导气管的三颈圆底烧瓶内,注入适量去离子水,通入N₂,将去离子水用水浴加热至70℃,然后缓慢注入一定量洗涤后的苯乙烯。同时称取一定量的过硫酸钾,溶于去离子水100 mL,同样水浴加热至70℃后,注入到三颈烧瓶内的反应液中,N₂保护下反应24 h后,在搅拌状态下自然冷却至室温,抽滤除去较大的团聚体,得到的微球乳液通过自然沉积法干燥后得到聚合物微球胶晶模板。

第二步为硝酸盐的浸渍。一定量的硝酸铁溶于乙醇溶液中,称取与金属离子物质的量浓度相同的柠檬酸加入溶液中,并加入适量的乙二醇调节浓度,磁力搅拌2 h得到均一透明溶液,即催化剂的前驱体溶液。用该溶液浸渍干燥的胶体晶体模板,待浸

渍完全后,将多余的前驱体溶液抽滤除去。将浸渍后的胶体晶体模板置于真空干燥箱中干燥,再通过程序控温,在马弗炉中以1℃/min的速率缓慢升温至500℃并保温5 h,将PS胶晶模板去除,得到3DOM Fe₂O₃。

1.3 3DOM Fe₂O₃的表征

3DOM Fe₂O₃孔结构特征通过S-4800型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征,S-4800 SEM采用冷场发射,工作温度为室温,能量扩散度小于0.2 eV;晶相分析采用荷兰帕纳科公司的X'Pert PRO X射线衍射仪(XRD)进行测定,Cu K α 辐射($\lambda=0.15406$ nm),靶电流40 mA,靶电压40 kV,扫描速率为2°/min,5°~90°扫描。分析纯的Fe₂O₃比表面积采用SI-MP-10/PoreMaster33型全自动比表面积和孔径分析仪来进行测试。3DOM Fe₂O₃的比表面积和孔径则采用美国康塔公司的压汞仪进行测试,其工作原理为,通过对放入其中的样品在一定范

围内由小到大逐步施加压力并记录,在加压过程中注入样品孔隙中汞的体积得到压力与注入汞体积之间的关系曲线,通过换算得到样品的孔径等信息。

1.4 3DOM Fe_2O_3 的评价

实验采用的热重分析仪为德国耐驰公司的 STA409PC(天平灵敏度 $2\ \mu\text{g}$,温度准确度为 $<1\ ^\circ\text{C}$,DSC 解析度 $<1\ \mu\text{W}$) 和 Ominstar 质谱分析仪,对生物质和载氧体的单独和混合热解气化进行研究。生物质添加量为 $20\ \text{mg}$ 左右,坩埚材质为 Al_2O_3 。载氧体与生物质的配比通过计算得到。He 气氛下的实验在高纯氮气气氛下进行,流量为 $50\ \text{mL}/\text{min}$,压力为 $0.02\ \text{MPa}$ 。程序升温速率 $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$,实验终温 $900\ ^\circ\text{C}$ 。热解气化产生的气体产物通过与热重相连的质谱分析仪进行在线检测。

2 结果与讨论

2.1 3DOM Fe_2O_3 的表征

2.1.1 SEM 表征

本实验分别选取成功制备的 3DOM Fe_2O_3 以及

分析纯 Fe_2O_3 为载氧体,对比分析不同结构的 Fe_2O_3 作为载氧体在生物质热解气化过程中的供氧能力。PS 微球及 Fe_2O_3 粉体的 SEM 照片见图 1。图 1(a) 为 PS 微球的 SEM 照片,由图 1(a) 可知,合成的 PS 微球表面光滑、粒径大小均匀,呈规则的圆球形。在 $60\ ^\circ\text{C}$ 的烘箱中,微球通过自然沉积,得到胶晶模板,见图 1(b),由图 1(b) 可知,胶晶模板有序性较好,微球排列均匀有序,微球缺陷和团聚现象较少,为成功制备大孔材料奠定了较好的基础。图 1(c) 和图 1(d) 为煅烧去除模板后成功得到的 3DOM Fe_2O_3 在不同放大倍率下的 SEM 照片,由图 1(c) 和图 1(d) 可以看出,PS 胶晶模板消失,氧化物呈现排列规整的三维有序多孔形貌,层与层间通过三维孔道相连,并呈交替排列。但由于煅烧过程受热不均匀等因素的影响,氧化物存在部分断层、孔壁破裂的情况。图 1(e) 为对比样分析纯 Fe_2O_3 的 SEM 照片,由图 1(e) 可知,分析纯 Fe_2O_3 以微小颗粒形态存在,颗粒大小不均、结合紧密、颗粒表面平滑。

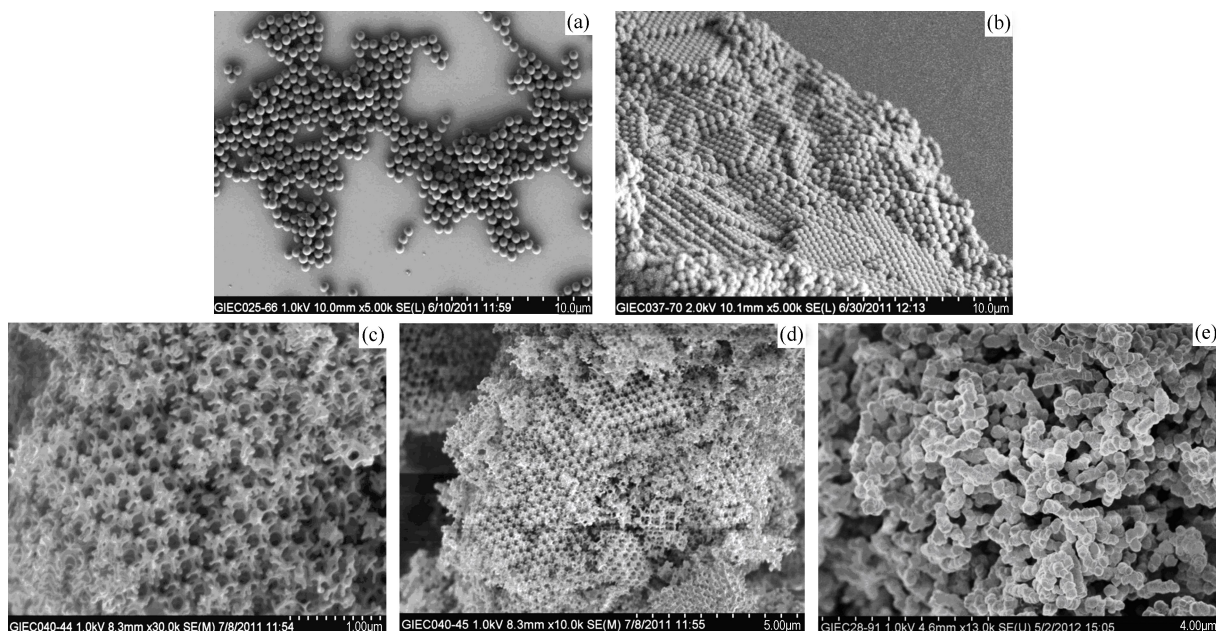


图 1 PS 微球模板及 Fe_2O_3 的 SEM 照片

Figure 1 SEM images of PS spheres template and Fe_2O_3

(a): PS spheres; (b): PS template; (c): 3DOM Fe_2O_3 , $1.00\ \mu\text{m}$; (d): 3DOM Fe_2O_3 , $5.00\ \mu\text{m}$; (e): analytically pure Fe_2O_3

2.1.2 XRD 表征

图 2 为制备的 3DOM Fe_2O_3 和分析纯 Fe_2O_3 的 XRD 谱图。由图 2 可知,3DOM Fe_2O_3 的各衍射特征峰与分析纯 Fe_2O_3 的特征峰位相一致,说明经过煅烧后所制备的 3DOM Fe_2O_3 为纯 Fe_2O_3 ,无其他杂质相的生成。

2.1.3 比表面积和孔结构分析

对分析纯 Fe_2O_3 和 3DOM Fe_2O_3 的比表面积和平均孔径分别用 BET 和压汞仪进行测试,得到的结果见表 2。由表 2 可知,pure Fe_2O_3 的比表面积为 $11.636\ \text{m}^2/\text{g}$,而 3DOM Fe_2O_3 的比表面积则是 $44.023\ \text{m}^2/\text{g}$,为分析纯 Fe_2O_3 的四倍。通常较高的比表面积有利于催化剂的催化效果,并且 3DOM Fe_2O_3 较大的孔径也有利于载氧体与原料的充分接

触,有利于晶格氧的传递。

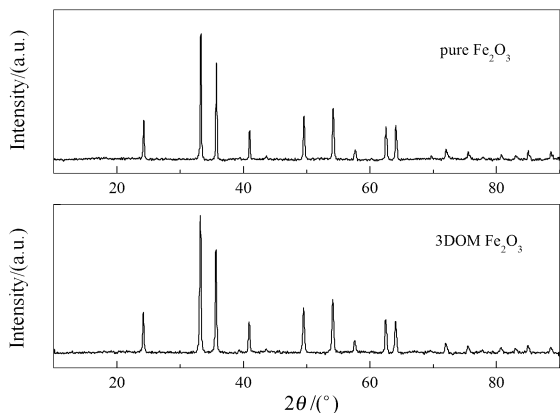


图2 Fe₂O₃的XRD谱图
Figure 2 XRD patterns of Fe₂O₃

2.2 热重-质谱联用分析

图3为生物质热解气化的TG-DTG曲线。首

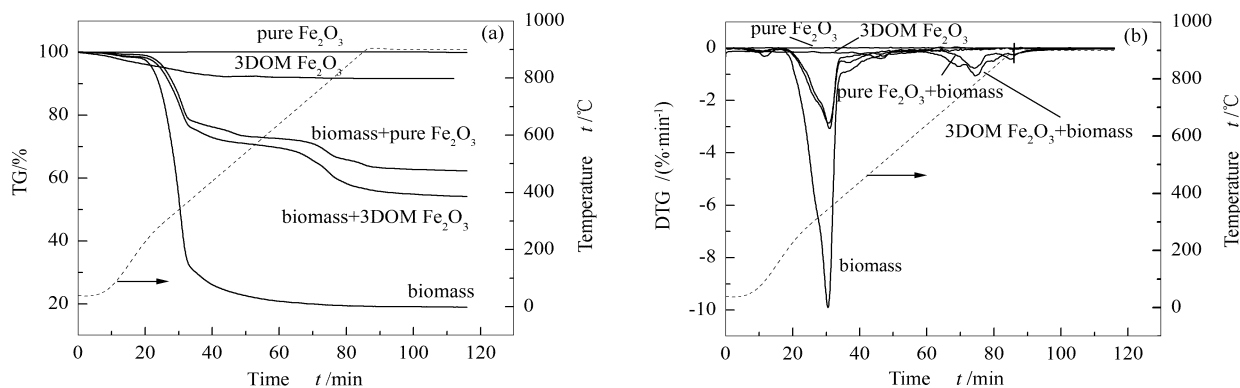


图3 生物质热解气化的TG和DTG曲线
Figure 3 TG and DTG curves of biomass pyrolysis and gasification
(a): TG curves; (b): DTG curves

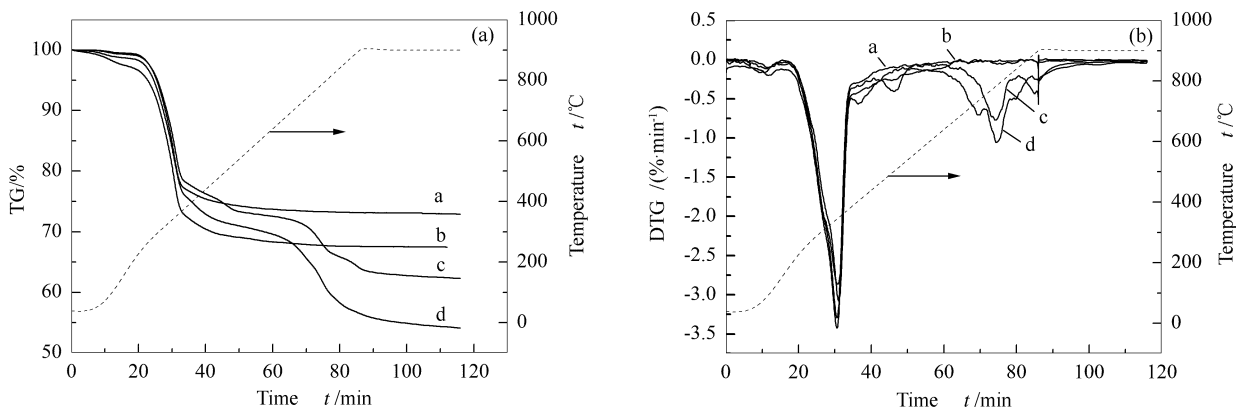


图4 质量加权曲线
Figure 4 Mass-weighted curves
(a): TG curves; (b): DTG curves
a: pure Fe₂O₃+biomass; b: 3DOM Fe₂O₃+biomass;
c: pure Fe₂O₃+biomass, TG or DTG curve; d: 3DOM Fe₂O₃+biomass, TG or DTG curve

先对 pure Fe₂O₃ 和 3DOM Fe₂O₃ 进行了空白实验,由图3(a)的TG曲线表明,pure Fe₂O₃ 在He气氛下性能比较稳定,几乎没有发生分解反应,最终的残留质量保持在99%以上;而3DOM Fe₂O₃ 的TG曲线出现缓慢降低,这是由于在3DOM Fe₂O₃ 制备过程中添加的有机物没有完全去除,在热重升温后有机物继续挥发,造成质量的降低,最终残留质量保持在91.7%。

表2 载氧体的比表面积和平均孔径
Table 2 Specific area and average pore size

	Pure Fe ₂ O ₃	3DOM Fe ₂ O ₃
Specific surface area A / (m ² · g ⁻¹)	11.636	44.023
Average pore size d / nm	20.1	94.5

由图3(b)可知,在不添加载氧体时,生物质的热解反应在 $365\text{ }^\circ\text{C}$ 左右出现唯一的失重峰,失重最大速率值为 $10.01\text{ } \%/ \text{min}$,失重质量为 60.52% ;最终热解的最大失重率为 80.74% ,这是由于水分和挥发分的析出,占可析出物 ($V_{\text{ar}} + W_{\text{ar}}$) 的 87.1% 。添加 Fe_2O_3 作为载氧体后,生物质发生热解气化反应过程出现明显分段现象,DTG 曲线存在多个失重峰。当载氧体为分析纯 Fe_2O_3 时,最明显的一个失重峰出现在 $348.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。这是由于挥发分的析出所造成的失重,最大失重速率为 $3.08\text{ } \%/ \text{min}$,失重量为 16.56% 。在 502.1 、 781.4 和 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 左右还分别存在三个较小的失重峰。当载氧体为 $3\text{DOM Fe}_2\text{O}_3$ 时,由于挥发分的析出所造成的最大的失重峰出现在 $346.2\text{ }^\circ\text{C}$,最大失重速率为 $2.86\text{ } \%/ \text{min}$,失重量为 18.36% 。另外,在 401.4 、 $733.3\text{ }^\circ\text{C}$ 存在两个较小的失重峰,在 $783.9\text{ }^\circ\text{C}$ 又出现一个较明显的失重峰。通过以上分析,松木在载氧体存在的条件下,失重主要发生在 $700\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$,从 TG 曲线也可看出失重曲线在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始出现下降。这说明生物质在 Fe_2O_3 作为载氧体供氧的情况下,在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以后发生了进一步氧化和气化反应。

为了进一步分析载氧体对生物质气化的影响,尤其是载氧体对生物质半焦的影响,分别给出了生物质与 Fe_2O_3 和 $3\text{DOM Fe}_2\text{O}_3$ 的质量加权 TG 计算曲线图,见图4。

由图4可知,用生物质与载氧体单独的 TG 曲线进行质量加权,所得到的 TG 曲线只在生物质的热解段出现了失重,在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 之后 TG 曲线趋于平稳,几乎没有变化。而生物质与载氧体混合的 TG 曲线则是在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 之后的高温段出现再次失重,DTG 质量加权曲线与 TG 曲线类似。这一结果表明,两种结构的 Fe_2O_3 对生物质热解气化的影响相似,都促成了高温段生物质进一步氧化和气化反应的发生。但是与分析纯 Fe_2O_3 相比,当载氧体为三维有序大孔结构时,扣除 $3\text{DOM Fe}_2\text{O}_3$ 的自身失重,生物质的最大失重率提高了 7.1% ,气化阶段的最大失重速率提高了 $0.29\text{ } \%/ \text{min}$ 。这是由于 $3\text{DOM Fe}_2\text{O}_3$ 具有较大的孔径,孔道排列整齐并且相互贯通,从而使得载氧体与生物质半焦接触更充分,促进了固固还原反应的进行,因此,反应性能优于分析纯 Fe_2O_3 。

2.3 质谱分析

实验中采用质谱仪对热解气化产物进行检测,由于保护气用的是氦气 ($m/z = 2$),其质荷比与氦气

相同,因此,本实验只对 CH_4 ($m/z = 16$)、 H_2O ($m/z = 18$)、 CO ($m/z = 28$)、 CO_2 ($m/z = 44$) 进行了检测。

图5为生物质、生物质加载氧体的 DTG 曲线与 MS 曲线。

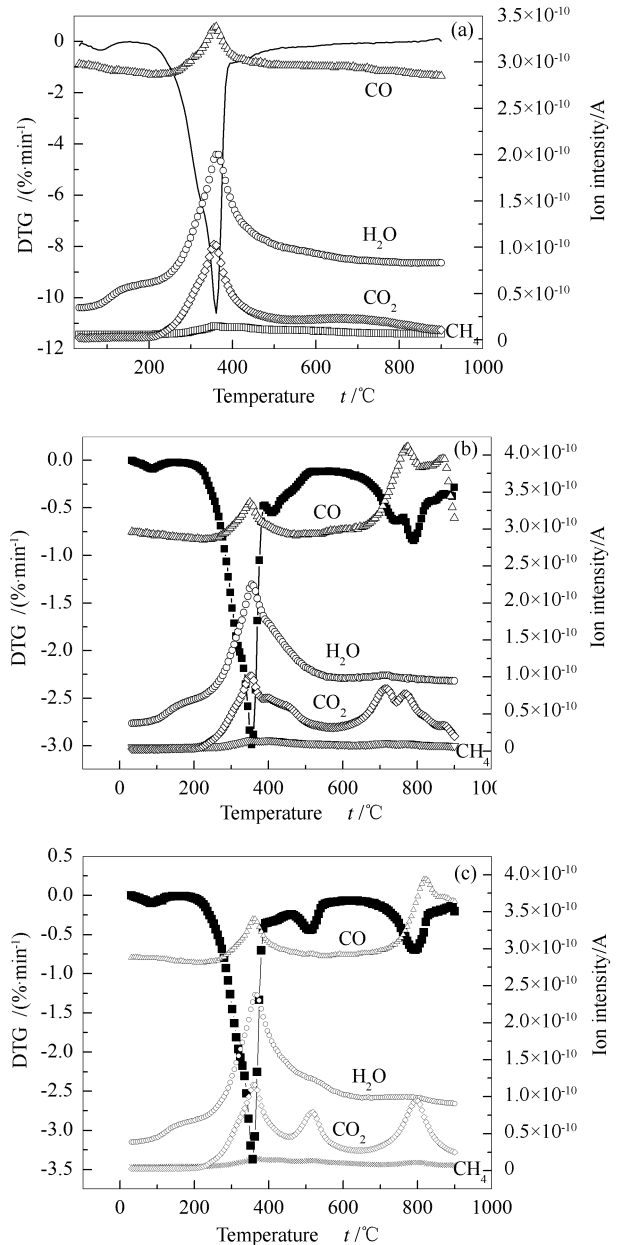


图5 生物质热解气化的 DTG-MS 曲线

Figure 5 DTG-MS curves of biomass pyrolysis and gasification

(a): biomass pyrolysis; (b): $3\text{DOM Fe}_2\text{O}_3$ +biomass;
(c): pure Fe_2O_3 +biomass

由图5可知,在 $200\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 热解阶段,主要是挥发分的析出,生物质的热解释放出 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 。对于生物质单独热解,在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时,生物质热解挥发分的析出已基本完成,此后, CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 的信号值没有明显变化。而当添加了

Fe_2O_3 为载氧体后, CO 、 CO_2 、 CH_4 的离子峰在高温段出现明显的变化。

由图 5 还可知, 气体成分的析出峰与热重失重峰是对应的, 高温阶段气体的析出也表明了载氧体

作为生物质气化剂的可能性。由于质谱分析仪只能显示不同质荷比 (m/z) 的物质的离子强度, 而不能定量分析, 因此, 本实验分开对热解气化过程中释放的 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 进行定性讨论, 结果见图 6。

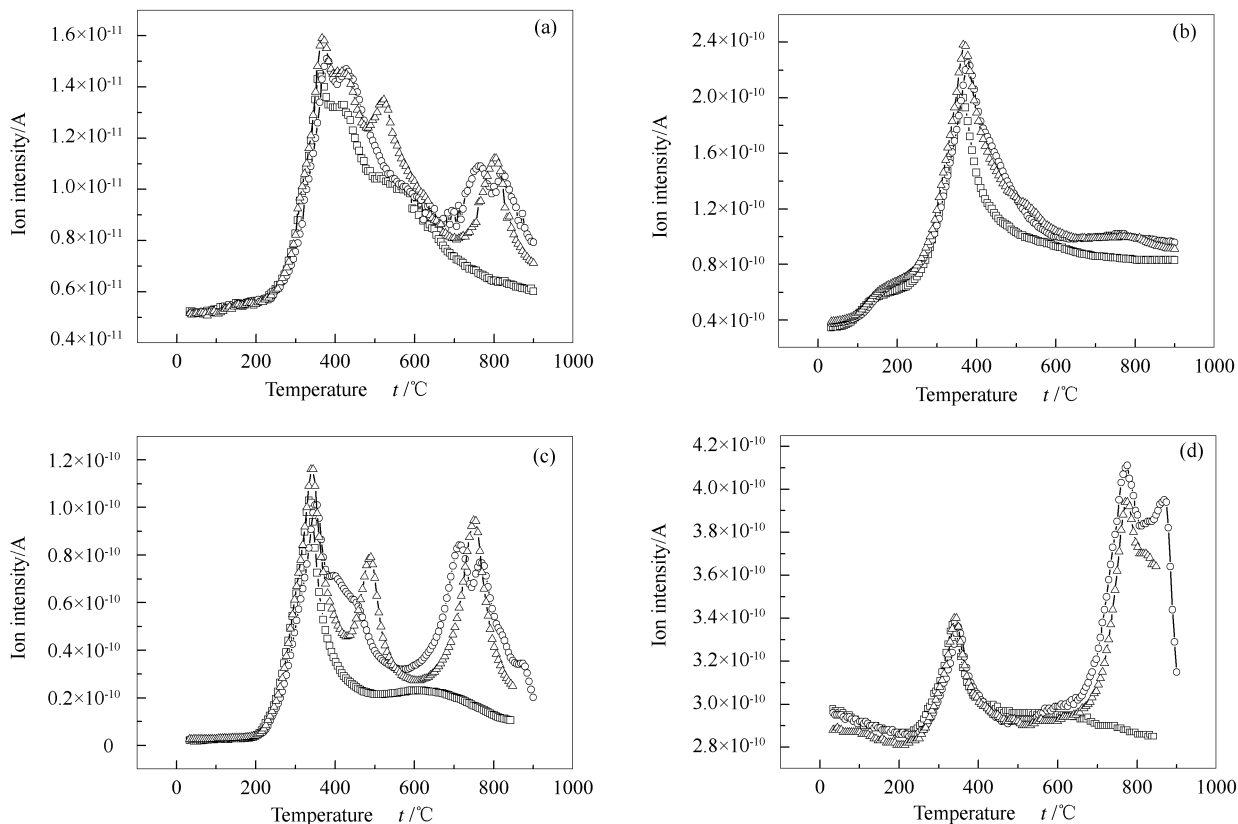


图 6 气体的 MS 曲线

Figure 6 MS curves of gas

(a): CH_4 ; (b): H_2O ; (c): CO_2 ; (d): CO

□: biomass; ○: biomass+3DOM Fe_2O_3 ; △: biomass+pure Fe_2O_3

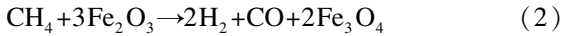
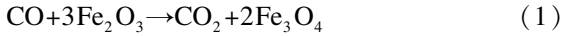
由图 6(a) 可知, 热解阶段生物质释放出 CH_4 , 释放在 350 °C 左右达到最大, 之后随着温度的升高, CH_4 的离子流强度出现不同的变化。生物质单独热解时, CH_4 的离子流强度逐渐降低。而当添加分析纯 Fe_2O_3 为载氧体时, 在高温段对应的热重失重峰处出现 CH_4 离子流强度增大的情况。同样, 当载氧体为 3DOM Fe_2O_3 时, CH_4 的离子流强度在高温失重峰左右也出现增大, 并且在 800 °C 左右出现两个连续的析出峰。

由图 6(b) 可知, H_2O 的释放在添加载氧体与否的情况下相差不大, 这是因为 H_2O 的形成主要是分为两个阶段, 在 150 °C 左右由于生物质和载氧体中的吸附水干燥蒸发导致一部分的水分析出, 在 200 ~ 500 °C, 由于生物质的热解进一步释放出 H_2O 。

$m/z = 28, 44$ 有可能是其他含氧气体的离子流或其他烃类, 但在生物质热解气化过程中, CO 和

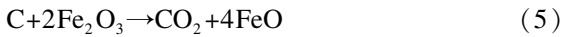
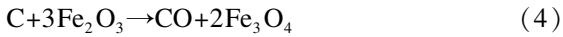
CO_2 的离子流强度的峰值较大, 而其他物质的比例很小, 因此, 判断 $m/z = 28$ 主要属于 CO , $m/z = 44$ 属于 CO_2 。由图 6(c) 和图 6(d) 可知, CO_2 和 CO 的释放也对应热重的最大失重阶段 350 °C 左右形成峰值, 主要是生物质热解的产物。对于生物质单独热解, CO_2 的离子流强度在 500 °C 以后趋于平稳, 并在 650 °C 后逐渐降低。当添加载氧体时, CO_2 的析出规律与 CH_4 类似, 在高温段对应的热重失重峰处也出现 CO_2 离子流强度增大的情况, 但高温段的离子流强度比热解阶段低。而 CO 在热解阶段释放量较少, 随着温度的升高, 生物质半焦在高温段被进一步氧化而气化, CO 离子流强度增大。分析导致 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O 离子流强度变化的原因是, 由于温度升高导致热解气化反应速率加快, 且由于气化反应大都为吸热反应, 故温度升高对气化过程是有利的。随着温度的升高, 载氧体与 CO 、 CH_4 分别发生

还原反应:



此时, CO 和 CH₄ 的含量减少, CO₂ 含量增加。由于还原反应属于放热反应, 随着温度的进一步升高, 平衡利于向左移动。

而 C 的气化反应:



甲烷的重整反应:



均为吸热反应, 温度的升高有利于平衡向右移动, 故温度的升高有利于 CO 的产生, CH₄、CO₂ 的浓度会随着温度的升高而逐渐降低, 因此, 在高温气化段, CH₄、CO₂ 的离子峰强度比热解段低, 而 CO 的离子峰强度则增大很多。另外, 在 800 °C 左右, CO₂ 和 CH₄ 的离子峰有小幅度的升高, 分析其原因可能是由于生物质在热解段过后所剩半焦中含有一定量的 C、H、O 元素, 半焦在载氧体的作用下发生二次裂解, 生成 CH₄ 和 CO₂。

以上结果表明, 当有载氧体存在时, 生物质在高温段主要被氧化为 CO 和 H₂。当载氧体为 3DOM Fe₂O₃ 时, DTG 曲线和 CO、CO₂、CH₄ 的质谱曲线在高温段都出现两个连续的峰, 这也说明了 3DOM Fe₂O₃ 的反应性能优于分析纯 Fe₂O₃。

参考文献

- [1] De DIEGO L F, ORTIZ M, GARCIA-LABIANO F, ADÁNEZ J, ABAD A, GAYÁN P. Hydrogen production by chemical-looping reforming in a circulating fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. J Power Sources, 2009, **192**(1): 27-34.
- [2] 赵海波, 刘黎明, 徐迪, 郑楚光, 刘国军, 蒋林林. 气体燃料化学链燃烧技术中的溶胶凝胶 Ni 基载氧体研究[J]. 燃料化学学报, 2008, **36**(3): 261-266.
(ZHAO Hai-bo, LIU Li-ming, XU Di, ZHENG Chu-guang, LIU Guo-jun, JIANG Lin-lin. NiO/NiAl₂O₄ oxygen carriers prepared by sol-gel for chemical-looping combustion fueled by gas[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, **36**(3): 261-266.)
- [3] 张璐. 化学链燃烧技术中载氧体 CaSO₄ 的性能研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
(ZHANG Lu. Experimental Investigation of CaSO₄ for Chemical-Looping Combustion[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009.)
- [4] De DIEGO L F, ORTIZ M, ADANEZ J, GARCÍA-LABIANO F, ABAD A, GAYÁN P. Synthesis gas generation by chemical-looping reforming in a batch fluidized bed reactor using Ni-based oxygen carriers[J]. Chem Eng J, 2008, **144**(2): 289-298.
- [5] JOHANSSON M, MATTISSON T, LYNGFELT A, ABAD A. Using continuous and pulse experiments to compare two promising Nickel-based oxygen carriers for use in chemical-looping technologies[J]. Fuel, 2008, **87**(6): 988-1001.
- [6] BOLHAR-NORDENKAMP F J, PROLL T, KOLBITSCH P, HOFBAUER H. Performance of a NiO-based oxygen carrier for chemical looping combustion and reforming in a 120 kW unit[J]. Energy Procedia, 2009, (1): 19-25.
- [7] 黄振, 何方, 李海滨, 赵增立. 天然铁矿石为载氧体的生物质化学链气化制合成气实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(3): 300-308.
(HUANG Zhen, HE Fang, LI Hai-bing, ZHAO Zeng-li. Synthesis gas generation by chemical-looping gasification of biomass using natural hematite as oxygen carrier[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(3): 300-308.)
- [8] SADAKANE M, ASANUMA T, KUBO J, UEDA W. Facile procedure to prepare three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) perovskite-type mixed metal oxides by colloidal crystal templating method[J]. Chem Mater, 2005, **17**(13): 3546-3551.
- [9] BLANCO A, CHOMSKI E, GRABTCHAK S, IBISATE M, JOHN S, LEONARD S W, LOPEZ C, MESEGUER F, MIGUEZ H, MONDIA J P, OZIN G A, TOADER O, van DRIEL H M. Large-scale synthesis of a silicon photonic crystal with a complete three dimensional bandgap

3 结论

采用无皂乳液聚合法制备 PS 微球模板, 通过浸渍煅烧后得到 3DOM Fe₂O₃。制得的胶晶模板有序性较好、微球排列均匀有序, 为成功制备大孔材料奠定了较好的基础。浸渍煅烧后的铁基氧化物呈现排列规整的三维有序多孔形貌, 层与层间通过三维孔道相连, 并呈交替排列。

XRD 结果表明, 3DOM Fe₂O₃ 的各衍射特征峰与分析纯 Fe₂O₃ 的特征峰位相一致, 说明经过煅烧后所制备的 3DOM Fe₂O₃ 为纯 Fe₂O₃, 无其他杂质相的生成。

不添加载氧体时, 生物质的热解反应在 365 °C 左右出现唯一的失重峰, 这是由于水分和挥发分的析出引起。添加 Fe₂O₃ 作为载氧体后, 生物质出现明显分段失重现象, DTG 曲线存在多个失重峰, 在 700 ~ 900 °C, 生物质被进一步氧化, 可见生物质在 Fe₂O₃ 作为载氧体供氧的情况下发生了气化反应。与分析纯 Fe₂O₃ 为载氧体作对比, 当载氧体为三维有序大孔结构时, 生物质的最大失重率提高了 7.1%, 气化阶段的最大失重速率提高了 0.29 %/min。

生物质在载氧体作用下发生气化反应的气体产物析出峰与热重失重峰相对应, 当载氧体为 3DOM Fe₂O₃ 时, CO、CO₂、CH₄ 的质谱曲线在高温段都出现两个连续的析出峰。3DOM Fe₂O₃ 的反应性能优于普通分析纯 Fe₂O₃。

near 1.5 micrometres[J]. Nature, 2000, **405**(6785): 437-440.

- [10] TESSIER P M, VELEV O D, KALAMBUR A T, RABOLT J F, LENHOFF A M, KALER E W. Assembly of gold nanostructured films templated by colloidal crystals and use in surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. J Am Chem Soc, 2000, **122**(39): 9554-9555.
- [11] SORENSEN E M, BARRY S J, JUNG H-K, RONDINELLI J M, VAUGHNEY J T, POEPELMEIER K R. Three-dimensionally ordered macroporous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: Effect of wall structure on electrochemical properties[J]. Chem Mater, 2006, **18**(2): 482-489.
- [12] 徐俊峰, 刘坚, 赵震, 张桂臻, 段爱军, 姜桂元, 徐春明. 三维有序大孔钙钛矿 LaFeO_3 催化剂的制备及其催化炭黑颗粒燃烧性能[J]. 催化学报, 2010, **31**(2): 236-341.
(XU Jun-feng, LIU Jian, ZHAO Zhen, ZHANG Gui-zhen, DUAN Ai-jun, JIANG Gui-yuan, XU Chun-ming. Preparation and catalytic performance of three-dimensionally ordered macroporous perovskite-type LaFeO_3 catalyst for soot combustion [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, **31**(2): 236-341.)
- [13] 赵铁鹏, 高德淑, 雷钢铁, 李朝晖. 三维有序大孔 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的制备及电化学性能研究[J]. 化学学报, 2009, **67**(17): 1957-1961.
(ZHAO Tie-peng, GAO De-shu, LEI Gang-tie, LI Zhao-hui. Fabrication and electrochemical properties of three-dimensionally ordered macroporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [J]. Acta Chimica Sinica, 2009, **67**(17): 1957-1961.)

首届能源转化化学与技术研讨会第一轮通知

主办: 中国科学院山西煤炭化学研究所

承办: 煤转化国家重点实验室 《燃料化学学报》编辑部

地点: 山西 太原 时间: 2013 年 7 月底

一 会议背景

按照十八大的目标,到 2020 年我国要全面建成小康社会,国内生产总值和人均收入水平比 2010 年翻一番,但同时又要将能源消费总量控制在一定数量下,这就对我国能源发展提出了新的要求:对以煤为主的化石能源,要求依靠科技进步提高利用效率和效益,减少污染物和 CO_2 排放,同时发展新能源和可再生能源。本次研讨会将重点展示我国在能源转化领域所取得的新进展和新成果,增进广大能源工作者间的交流与合作,推动清洁能源转化领域的科技创新,促进科研成果的转化。

二 会议主题及征稿范围

1. 煤和生物质热转化化学与技术

煤和生物质的热化学转化(包含气化、热解、直接液化等方面)。

2. 一碳化学

合成气(或经甲醇)制备汽油、柴油、醇、醚燃料和烯烃、芳烃等化学品的新催化体系。

3. 可再生和替代能源

生物燃料的制备;生物质催化转化制化学品;氢能(制氢、储氢、光催化等)。

4. 能源转化相关的环境化学

煤中污染元素的脱除;烟气中污染物的高效脱除;固体有机废物的资源化/无害化;废水净化; CO_2 捕集、封存、利用等。

三 投稿要求及日期

征稿截止日期为 2013 年 6 月 1 日,论文采用邮件投稿,投稿邮箱(E-mail: rlhx2@sxicc.ac.cn),投稿请注明能源会议论文,投稿文章采用 Word 排版,具体格式要求参见《燃料化学学报》稿件要求,中文或英文稿件均可。通过评审的会议论文将在《燃料化学学报》上以专刊的形式正式发表。会议组委会诚挚地邀请各界同仁莅临本届盛会!

会议联系人

大会组委会主席: 王建国 (中国科学院山西煤炭化学研究所)

大会组委会秘书处: 《燃料化学学报》编辑部

Tel: 0351-2025214, 0351-4066044

E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn