



DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2023-2065

## 吸附强化水气变换制氢复合催化剂研究进展

张金鹏<sup>1</sup>, 屈婷<sup>1</sup>, 荆洁颖<sup>1, 2</sup>, 李文英<sup>1</sup><sup>1</sup> 太原理工大学省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室, 山西 太原 030024;<sup>2</sup> 山西浙大新材料与化工研究院, 山西 太原 030000)

**摘要:** 吸附强化水气变换反应 (SEWGS) 是实现高纯氢制备及二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 减排的关键反应之一。SEWGS借助复合催化剂将水气变换反应 (制氢) 和原位移除 CO<sub>2</sub> 反应 (脱碳) 耦合, 打破热力学限制使反应平衡向制氢侧移动。SEWGS 具有一步制取高纯氢气的特点, 但复合催化剂在连续操作过程中由于烧结和 CO<sub>2</sub> 扩散受阻存在循环稳定性下降的问题, 进而影响制氢效率。本文阐述了高温 Ni/CaO 基复合催化剂吸附强化制氢的研究现状, 简述了 Fe/CaO 基复合催化剂 SEWGS 制氢面临的主要问题, 回顾了中温 Cu/MgO 基和 Cu/类水滑石基复合催化剂的 SEWGS 制氢现状及现阶段的核心问题。从复合催化剂的催化组分和吸附组分角度, 分析了 SEWGS 制氢过程中复合催化剂循环稳定性降低的原因, 简述了现阶段最有效的改性手段。进一步从增强 CO<sub>2</sub> 扩散和改善烧结角度入手, 围绕复合催化剂设计、操作条件和床层装填方式等方面探讨提高复合催化剂循环稳定性的策略。指出设计开发组成简单、易制备、兼具高活性和高稳定性的复合催化剂实现制氢和脱碳耦合是今后 SEWGS 制氢的研究方向。

**关键词:** 制氢; 复合催化剂; 水气变换反应; 吸附强化; CO<sub>2</sub> 扩散; 烧结; 稳定性

中图分类号: TQ116.2\*2

文献标志码: A

文章编号: 1000-6613 (2024) 05-2629-16

## Composite catalyst of sorption enhanced water gas shift for hydrogen production: A review

ZHANG Jinpeng<sup>1</sup>, QU Ting<sup>1</sup>, JING Jieying<sup>1, 2</sup>, LI Wenying<sup>1</sup><sup>1</sup> State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China; <sup>2</sup> Shanxi-Zheda Institute of Advanced Materials and Chemical Engineering, Taiyuan 030000, Shanxi, China)

**Abstract:** Sorption enhanced water gas shift reaction (SEWGS) is one of the critical reactions for high-purity hydrogen preparation and carbon dioxide emission reduction. The composite catalyst is utilized to couple catalytic water gas shift (hydrogen production) with *in-situ* CO<sub>2</sub> removal (decarbonization) during SEWGS, which could break the thermodynamic limitations by moving the chemical equilibrium towards the hydrogen production to achieve enhanced hydrogen production. SEWGS has the characteristic of one-step production of high-purity hydrogen. However, problems with the composite catalyst, such as sintering and hindered CO<sub>2</sub> diffusion during continuous SEWGS hydrogen production, lead to a decrease in cycle stability, thereby affecting the hydrogen production efficiency. This work elaborates on the current research status of high-temperature Ni/CaO-based composite catalysts for sorption enhanced hydrogen

收稿日期: 2023-11-28; 修改稿日期: 2024-03-16。

基金项目: 国家重点研发计划 (2022YFE0208400); 山西浙大新材料与化工研究院研发项目 (2021SX-FR002); 中央高校基本科研业务费专项 (2022ZFJH004)。

第一作者: 张金鹏 (1997—), 女, 博士研究生, 研究方向为吸附强化制氢。E-mail: zhangjinpeng2502@126.com。

通信作者: 荆洁颖, 教授, 博士生导师, 研究方向为 CO<sub>2</sub> 捕集及吸附强化制氢技术。E-mail: jingjieying@tyut.edu.cn。

引用本文: 张金鹏, 屈婷, 荆洁颖, 等. 吸附强化水气变换制氢复合催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2024, 43(5): 2629-2644.

Citation: ZHANG Jinpeng, QU Ting, JING Jieying, et al. Composite catalyst of sorption enhanced water gas shift for hydrogen production: A review[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2024, 43(5): 2629-2644.

production. The existing problems of Fe/CaO-based composite catalysts in SEWGS for hydrogen production are briefly described. The current status and core problems of medium temperature Cu/MgO-based and Cu/layer double hydroxides are discussed. From the perspectives of the catalytic components and the sorbent components of composite catalysts, the reasons for the reduced stability are analyzed, and the most effective modification methods currently available are briefly described. Furthermore, modification strategies are proposed from the design of the composite catalyst, operational conditions, and bed loading methods of reactor, to improve the cycle stability of composite catalyst, focusing on enhancing CO<sub>2</sub> diffusion and lowering sintering resistance. It highlights that the design and development of composite catalysts that are simple in composition, easy to prepare, as well as high activity and stability, for the coupled production of hydrogen and decarbonization, are the future research direction in SEWGS for hydrogen production.

**Keywords:** hydrogen production; composite catalyst; water gas shift reaction; sorption enhanced; CO<sub>2</sub> diffusion; sintering; stability

氢气 (H<sub>2</sub>) 作为 21 世纪最具潜能的二次能源, 具有燃烧高热值、无污染、应用广泛等特点, 是重要的工业原料, 主要用于合成氨、甲醇等化工和炼油工业<sup>[1]</sup>。H<sub>2</sub> 作为清洁燃料用于交通等领域, 运氢、储氢和加氢站成为近几年讨论的热点<sup>[2]</sup>。根据中国氢能联盟发布的数据, 我国煤气化制氢、工业副产氢和天然气制氢各占 63.54%、21.18% 和 13.76%, 98% 以上的 H<sub>2</sub> 都来源于化石燃料制氢<sup>[3]</sup>。水气变换 (water gas shift, WGS) 是化石燃料制氢过程中必不可少的操作单元, 反应方程见式(1)。化石燃料制氢工艺流程如图 1(a) 所示, 化石燃料气化/重整产气经过 WGS 将一氧化碳 (CO) 和水蒸气 (H<sub>2</sub>O) 转化为 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 再经过变压吸附单元分离 CO<sub>2</sub> 获得高纯 H<sub>2</sub> (99.99%)<sup>[4-5]</sup>。变压吸附单元的分离能耗高, 占总能耗的 25%~50%<sup>[6]</sup>。整个工艺流程会产生大量 CO<sub>2</sub>, 如 WGS 生成的 CO<sub>2</sub>、燃料加热反应器所产生的烟气等, CO<sub>2</sub> 捕集成本较高导致制氢成本升高。另外, 考虑到 WGS 反应是受平衡限制

的可逆放热反应以及不同温度下催化剂活性和稳定性的限制<sup>[7-9]</sup>, 同时为了能够实现能量分级利用并尽可能快速转化 CO, 工业上 WGS 工段通常由两级或多级变换串联组成<sup>[5,9]</sup>。一般情况下, 气体首先进行高温水气变换 (high temperature water gas shift, HT-WGS, 320~450°C), 接着进入低温水气变换 (low temperature water gas shift, LT-WGS, 150~250°C) 制备 H<sub>2</sub>。但是传统的两级或多级变换工艺设备能耗高成本高, 且经 WGS 的气体中 CO 含量还保持在 0.3% 左右。因此, 研究者们提出集成制氢和脱碳的新工艺——吸附强化水气变换反应 (SEWGS), 通过固体吸附剂 (通常为金属氧化物, metal oxides, MO) 原位移除 CO<sub>2</sub>, 根据勒夏特列原理平衡向右移动, 实现强化制氢<sup>[5,10]</sup>。SEWGS 将 WGS 反应和移除 CO<sub>2</sub> 反应耦合在一个反应器中进行, 如图 1(a) 所示。其中, 移除 CO<sub>2</sub> 是 MO 碳酸化生成金属碳酸盐 (metal carbonate, MCO<sub>3</sub>), 见式(2); 当吸附饱和后通过切换气氛及升高温度实

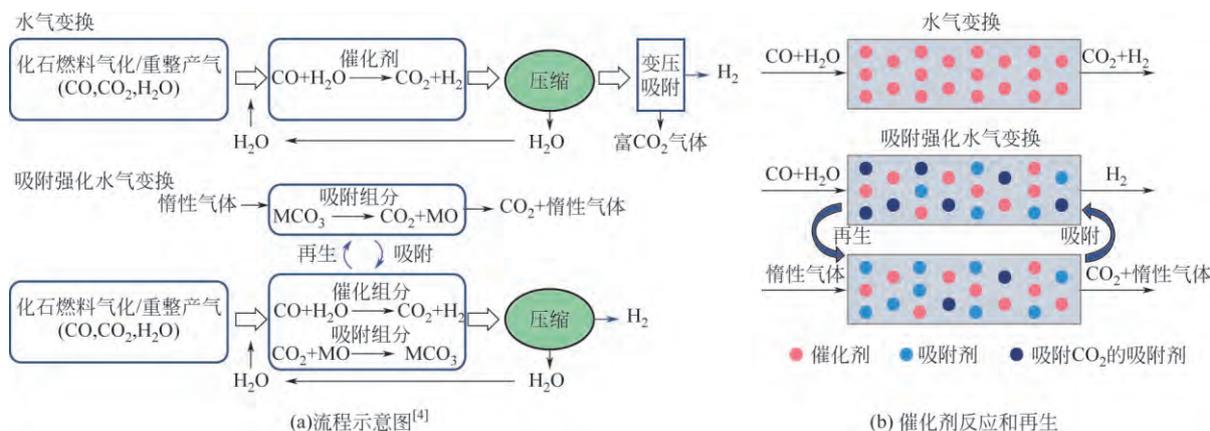


图 1 水气变换和吸附强化水气变换制氢示意图

现吸附剂再生, 见式(3), 吸附剂吸附-再生操作可实现持续制氢。SEWGS制氢的主要优势如下: ①MO原位移除CO<sub>2</sub>省去变压吸附单元, 降低分离能耗和成本; ②减少了反应器, 降低了工艺能耗和设备成本; ③打破热力学平衡限制, 平衡向右移动, 实现强化制氢<sup>[6]</sup>。SEWGS工艺的高效运行依赖于高活性CO<sub>2</sub>吸附剂和WGS催化剂, 该过程中CO<sub>2</sub>移除量和移除速率直接决定WGS的强化程度, 关系到H<sub>2</sub>的产率和纯度, 其运行稳定性关系到生产成本的高低。因此开发兼备高活性和稳定性的复合催化剂是实现工业化SEWGS制氢的关键核心之一。



SEWGS通过复合催化剂将催化WGS制氢和原位移除CO<sub>2</sub>耦合实现强化制氢<sup>[5,10]</sup>。因此, 复合催化剂是实现SEWGS制氢连续操作的关键, 见图1(b)所示。根据吸附剂操作温度及反应温度区间, 将复合催化剂分为中温(200~400℃)和高温(>400℃)两类。CaO和MgO分别作为高温和中温区间的吸附剂被广泛用于SEWGS制氢<sup>[10-12]</sup>。而适用于HT-WGS和LT-WGS的催化剂分别为Ni、Fe基和Cu基催化剂<sup>[7,13]</sup>。在SEWGS制氢过程中复合催化剂面临的关键问题是其循环稳定性降低<sup>[5,10,14]</sup>。目前关于SEWGS制氢过程复合催化剂循环稳定性降低的机制尚不明确, 大多报道注重于吸附剂循环稳定性的研究<sup>[11,15-16]</sup>。为实现持续高效SEWGS制高纯氢, 提高复合催化剂循环稳定性非常必要。本文阐述了高温Ni/CaO基、中高温Fe/CaO基以及中温Cu/MgO基和Cu/类水滑石基复合催化剂的SEWGS制氢现状, 并指出复合催化剂普遍存在循环稳定性降低的问题。从复合催化剂的催化组分和吸附组分角度, 分析了复合催化剂循环稳定性降低的原因。针对复合催化剂设计、操作温度和反应器床层装填方式提出改善措施和策略。

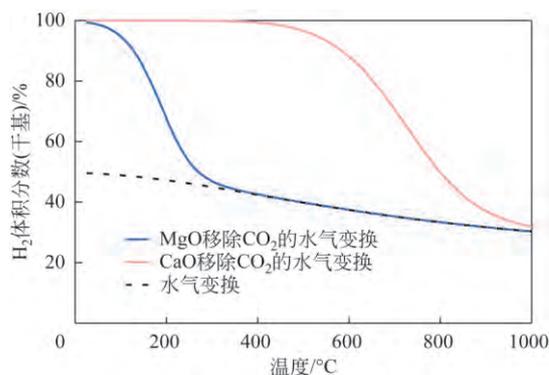
## 1 复合催化剂

### 1.1 SEWGS制氢分析

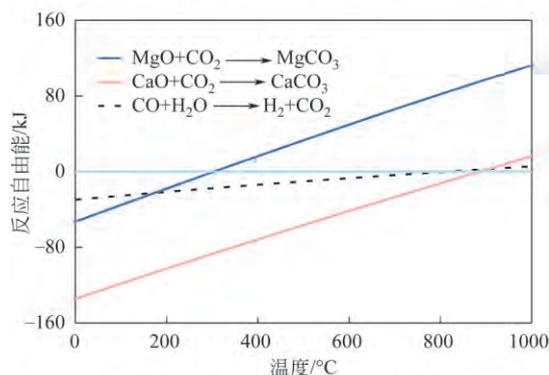
SEWGS制氢复合催化剂的核心作用是制氢和脱碳耦合, 打破传统WGS反应的热力学限制, 使平衡向右移动<sup>[8]</sup>。WGS和SEWGS的热力学分析见图2。WGS气体出口干基H<sub>2</sub>含量见图2(a), WGS反应是低温有利的放热反应(随温度升高, H<sub>2</sub>体积

分数从50%降到35%), 低温条件下平衡转化率高。固体吸附剂原位移除CO<sub>2</sub>, 使干基H<sub>2</sub>体积分数显著升高(从小于50%增到100%)。图2(b)是WGS反应和碳酸化反应的自由能随温度变化曲线。当温度区间低于400℃时, MgO碳酸化反应ΔG<0。对于CaO碳酸化, 反应温度低于900℃可自发进行。根据固体吸附剂的操作温度区间差异(MgO和CaO的操作温度区间分别为200~400℃和>400℃)<sup>[16-17]</sup>, MgO为吸附剂的SEWGS制氢温度区间耦合到200~400℃, CaO为吸附剂的SEWGS制氢温度区间可拓宽到650℃。依据阿伦尼乌斯公式, 低温条件下往往动力学速率缓慢。综合考虑热力学平衡和动力学反应速率, 确定合适的SEWGS制氢温度窗口(SEWGS-MgO, 反应250~350℃, 再生380~450℃; SEWGS-CaO, 反应600~750℃, 再生800~950℃)。

复合催化剂的组成主要包括催化组分和吸附组分, 其功能分别是催化制氢和原位移除CO<sub>2</sub>, 作用机理如图3所示。当CO<sub>2</sub>移除量和移除速率大于等于生成量和生成速率时, 平衡向右移动, 达到强化



(a) 热力学平衡时干基H<sub>2</sub>体积分数



(b) 不同反应自由能随温度变化曲线

图2 水气变换和吸附强化水气变换反应热力学分析  
[使用HSC 6.0热力学计算软件, H<sub>2</sub>O : CO : MgO(CaO)=1 : 1 : 1, CO=1kmol, 0.1MPa]

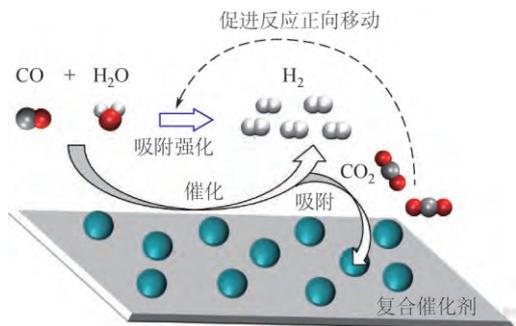


图3 吸附强化水气变换制氢过程中复合催化剂的催化和吸附机理示意图

制氢的目的。通过装填过量吸附剂一定程度上可以完全移除生成的CO<sub>2</sub>，但造成反应器尺寸大，增加设备成本和吸附剂原料成本以及能耗负荷。因此提高吸附组分的CO<sub>2</sub>吸附容量也是复合催化剂的研究要点之一<sup>[16,18]</sup>。此外，研究者们尝试了很多提升CO<sub>2</sub>移除速率的方法，主要针对增强CO<sub>2</sub>扩散，如增大比表面积、添加惰性物质等<sup>[16-17]</sup>。CO<sub>2</sub>移除量和移除速率一定程度决定了制氢速率。SEWGS持续循环制氢时，复合催化剂的循环稳定性一定程度上体现了制氢效率。整体分析后，不难发现现阶段的研究基本上都是通过改性复合催化剂来实现强化制氢。在SEWGS制氢过程中催化WGS反应和移除CO<sub>2</sub>反应同等重要，两者匹配才能实现强化制氢，因此从复合催化剂的吸附组分和催化组分角度入手详细分析深层次的作用。

将热力学计算得到的平衡条件下0.1MPa碳酸化固体吸附剂的分解温度和实验过程碳酸化固体吸附剂的分解温度相结合，归纳总结出固体吸附剂在SEWGS制氢过程的吸附和再生温度区间<sup>[19-23]</sup>，见表1。吸附剂要在反应温度、压力、H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>等条件同时满足的情况下原位移除CO<sub>2</sub>，即满足这些条件的固体吸附剂都可作为SEWGS制氢复合催化剂的

吸附组分。当温度区间在200~400℃时，有利于WGS反应（低温有利于放热反应，但当温度低于200℃时水活化速率较慢），所以中温吸附剂（类水滑石和MgO）优先被考虑用于SEWGS制氢。而吸附温度大于600℃的CaO基吸附剂因其理论CO<sub>2</sub>吸附容量高（0.786g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/g<sub>sorbent</sub>），吸附速率快，成本低也被用于SEWGS<sup>[16,24]</sup>。低温吸附剂吸附CO<sub>2</sub>通常在高压条件下更有利，对气体的选择性较低，且受水蒸气影响较大<sup>[20]</sup>，并且大部分低温吸附剂对水/热不稳定（如沸石类、金属有机骨架化合物类、聚合物类吸附剂）<sup>[25]</sup>，因此不适用于SEWGS（碱金属碳酸盐除外）。对于复合催化剂的催化组分，实验室研究阶段针对WGS反应机理还有大量关于贵金属（Au、Pt、Pd）的研究<sup>[26-28]</sup>。相对于过渡金属，贵金属成本较高，而通过各种方法改性的过渡金属催化剂可以与贵金属催化剂相媲美。因此过渡金属基催化剂成为SEWGS制氢复合催化剂的理想活性组分。按照工业化WGS工段的操作温度窗口，将催化剂分为低温催化剂（Cu基催化剂，150~250℃）、高温催化剂（Fe基催化剂，320~450℃、Ni基催化剂，180~450℃）以及宽温（Co、Mo催化剂，200~400℃）<sup>[7]</sup>。因此，适用于高温及中温SEWGS制氢反应的复合催化剂主要包括Ni/CaO基和Fe/CaO基复合催化剂以及Cu/MgO基和Cu/类水滑石基复合催化剂。

## 1.2 复合催化剂研究现状

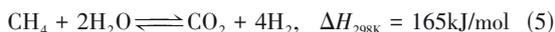
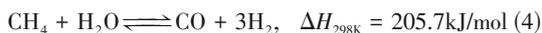
### 1.2.1 Ni/CaO基复合催化剂

Ni/CaO基复合催化剂的催化组分Ni具有高温催化活性，对应温度下CaO基吸附组分可以快速移除CO<sub>2</sub>，因此被广泛用于吸附强化重整制氢领域<sup>[30-32]</sup>。吸附强化蒸汽重整制氢的原料种类丰富多样，含有C/H或C/H/O元素的物质都有可能被用于重整制氢<sup>[4,33]</sup>。其中以甲烷为主要组成的天然气制

表1 固体吸附剂分类

吸附剂分类	吸附剂	理论吸附容量/g <sub>CO<sub>2</sub></sub> ·g <sub>sorbent</sub> <sup>-1</sup>	(吸附/再生温度)/℃	使用中存在的问题	优点
高温吸附 (>400℃)	陶瓷基 (以Li <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub> 为例 <sup>[20]</sup> )	0.367	450~600/720~750	动力学限制	循环稳定性好
	CaO基 <sup>[23]</sup>	0.786	600~750/800~950	再生温度高	便宜易得
中温吸附 (200~400℃)	MgO基 <sup>[21]</sup>	1.100	250~350/380~450	吸附速率慢	再生温度低
	类水滑石 <sup>[22]</sup>	0.022	300~380/400~500	吸附容量低	循环稳定性好、层间调控
低温吸附 (≤200℃)	碱金属碳酸盐 (以Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 为例 <sup>[29]</sup> )	0.415 (NaHCO <sub>3</sub> ) 0.250 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·3NaHCO <sub>3</sub> )	50~100/120~200	碳酸化速率慢，且耐久性差，工作温度易受限	低成本
	碳基、沸石类、金属有机骨架类、聚合物类吸附剂 <sup>[21]</sup>	物理/化学吸附	120~200 (多用于变压吸附)	压力影响显著	变压解吸

氢是全国乃至全球不可或缺的化石燃料制氢方式之一。吸附强化蒸汽甲烷重整 (sorption enhanced steam methane reforming, SESMR) 作为工业化甲烷重整制氢的强化工艺成为制氢的研究热点<sup>[34]</sup>。SESMR 是将甲烷重整反应[见式(4)和式(5)]、WGS 反应[见式(1)]和碳酸化反应[见式(6)]耦合在一个反应器中, 实现一步制得高纯 H<sub>2</sub>。



### (1) SEWGS 制氢

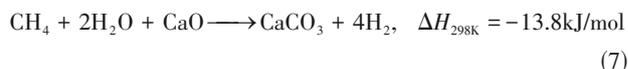
制氢温度和脱碳温度匹配是筛选复合催化剂的第一步, 催化组分的活性和选择性以及吸附组分的 CO<sub>2</sub> 吸附容量和循环稳定性直接决定制氢效率的关键<sup>[16,35-36]</sup>。CaO 基吸附剂由于 CO<sub>2</sub> 扩散受阻和烧结导致循环稳定性降低的详细分析见 2.2 节, 在此不再赘述。惰性物质掺杂改性的 CaO 基吸附剂具有快速吸附-再生速率以及较高 CO<sub>2</sub> 吸附容量和循环稳定性, 将其作为 Ni/CaO 基复合催化剂的吸附组分用于 SEWGS 制氢, 可获得纯度较高的 H<sub>2</sub>。Wheelock 等<sup>[37]</sup> 对 CaO 核和 Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 壳的复合催化剂进行 SEWGS 制氢性能研究, 结果表明, CO 转化率达到了 97% 以上, 有约 1% 的甲烷副产物。Müller 等<sup>[31]</sup> 通过原子层沉积制备了具有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄层包裹的中空 CaO 基球体 (生成 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 上浸渍 Ni 纳米颗粒的复合催化剂。研究发现, 涂覆 2nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的复合催化剂循环 10 次, CO<sub>2</sub> 吸附容量稳定在 0.35g<sub>CO<sub>2</sub></sub>/g<sub>sorbent</sub> (CaO 利用率为 64.64%)。该复合催化剂没有形成 Ca-Ni 固溶体, 也没有形成 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 因为制备过程中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 煅烧形成 Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 后再浸渍 Ni。Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> 惰性物质有利于提升复合催化剂的循环稳定性。SEWGS 制氢的穿透前期可维持 23min, 循环 5 次和 10 次的穿透前期时长缩短到 21min 和 18min。尽管循环稳定性稍有降低, H<sub>2</sub> 收率维持在 20mmol/g [反应条件: 总气流 70mL/min, 5mL/min CO, 20mL/min H<sub>2</sub>O 和 45mL/min N<sub>2</sub>; GHSV=16.8L/(g<sub>DFMs</sub>·h), g<sub>DFMs</sub> 表示复合催化剂质量的单位; 反应温度 400℃、50min, 再生温度 800℃、15min]。通过添加惰性物质改性 CaO 基吸附剂能达到最好的预期效果是尽可能减少催化剂和稳定剂的量, 同时仍然能保持高 H<sub>2</sub> 收率和 CaO 基吸附剂的稳定性。整个制氢过程都伴随有 CH<sub>4</sub> (1%~3%)<sup>[31]</sup>。Ni 基催化剂在 SEWGS 中的关键问题是甲

烷化反应, 也就是产物的选择性<sup>[38-39]</sup>。

Ni/CaO 基复合催化剂用于 SEWGS 制氢的报道较少, 主要有两个原因: ①在较高温下 (>400℃), WGS 反应受到平衡转化率的限制; ②Ni 基催化剂催化甲烷化和 CO 歧化等副反应降低 H<sub>2</sub> 选择性。吸附强化制氢将重整反应、WGS 反应和碳酸化反应耦合, 在高温条件下催化重整断 C—H/C—C 键, Ni 催化剂是过渡金属中最优的选择, Ni/CaO 基复合催化剂是吸附强化制氢领域应用最广泛的复合催化剂。

### (2) 吸附强化制氢

通过调研发现, 近些年 Ni/CaO 基复合催化剂以甲烷、乙烷、乙醇、甘油、生物质等为原料和水蒸气重整制氢的研究已取得重要成果<sup>[40]</sup>。其中甲烷在地壳中储量庞大, 是蒸汽重整制氢的主要原料<sup>[41]</sup>, 最早亦最多用于吸附强化制氢的研究<sup>[42-43]</sup>。全球超过 98% 的化石燃料制氢中, 甲烷重整制氢占比高达 48%, 高于煤气化制氢 (18%), 其制氢效率高达 66%~76%, 也比煤气化制氢效率 (60%~66%) 高。SESMR 将甲烷重整吸热反应、WGS 反应和碳酸化反应耦合, 整体呈微放热, 见式(7), 显著降低能耗和成本并提高制氢效率, 对制氢领域具有重大意义。甲烷水蒸气重整[式(4)]过程伴随着 WGS 反应进行, 总反应方程式见式(5)。由于 WGS 受化学平衡的限制导致甲烷水蒸气重整反应平衡时出口 H<sub>2</sub> 干基体积分数不超过 80%。CaO 固体吸附剂原位移除生成的 CO<sub>2</sub>, 使平衡向制氢的方向移动, H<sub>2</sub> 纯度可达到 99%。



Ni/CaO 基复合催化剂用于 SESMR 制氢过程也存在循环稳定性下降的问题, 主要由于 CaO 基吸附剂烧结、Ni 基催化剂烧结和积炭导致失活。针对 CaO 基吸附剂烧结的详细分析见 2.2 节, 在此不再赘述。针对催化剂失活, 研究者从 Ni 基催化剂的活性组分、载体和助剂入手, 对提高 Ni 基催化剂的活性和循环稳定性开展大量的研究<sup>[44-45]</sup>。①活性组分, Ni 颗粒尺寸和 Ni 负载量是影响催化剂活性和稳定性的主要因素。通常情况下, Ni 粒径越小, 催化剂活性越高。如果负载量过高, 粒径越小会导致颗粒聚集, 催化剂的活性反而降低。②载体的结构和性质对催化剂性能的影响, 高塔曼温度和大比表面积的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 等物质被选作载体稳定催化剂的结构。③添加助剂, 分散催化剂或促进电

子结构转移提高催化剂活性和稳定性。Alavi等<sup>[45]</sup>考察了不同Ni负载量的Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的制氢性能。结果表明, 较低和较高的Ni含量分别由于其酸性位点少和低分散性都不能表现出最好的催化活性。低Ni负载量的催化剂活性较低, 而Ni负载量过高会导致Ni粒径较大分散度较低, 更容易发生烧结。此外, Cai等<sup>[46-49]</sup>较早提出将CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>或CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>材料用于SESRM过程中的CO<sub>2</sub>吸附, 均表现出比CaO更为优异的循环稳定性。Zhou等<sup>[50]</sup>进一步制备了核壳结构的吸附组分和催化组分都锚定到同一载体上的CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>@Ca<sub>5</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>14</sub>/Ni复合催化剂, 其SESRM制得H<sub>2</sub>纯度为92%, 并在60次循环中保持稳定。Wu等<sup>[51]</sup>制备了Ni-TiO<sub>2</sub>@CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合催化剂, TiO<sub>2</sub>抑制了Ni晶粒生长, 并阻止CaO和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>, 其在13次循环中保持较好的稳定性。本文作者课题组<sup>[52]</sup>使用自模板法结合选择性刻蚀法制备了CaO-Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>@Ni-SiO<sub>2</sub>复合催化剂。Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>和SiO<sub>2</sub>是惰性组分, 稳定复合催化剂结构, 同时保护CaO和Ni不易烧结。在10次循环后仍能保持98.4%的CH<sub>4</sub>转化率和99.0%的出口H<sub>2</sub>浓度(CO<sub>2</sub>吸附容量为3.86mmol/g, CaO利用率为41.6%), 且每次循环过程中的CH<sub>4</sub>转化率和出口H<sub>2</sub>浓度基本保持不变。

经过近几年的研究, Ni/CaO基复合催化剂在SESRM制氢领域的活性和循环稳定性都有所改善, 但循环稳定性仍然有降低的趋势。进一步探究开发高活性和高循环稳定性的复合催化剂仍是吸附强化制氢领域的研究热点。

### 1.2.2 Fe/CaO基复合催化剂

#### (1) SEWGS制氢

已经实现工业化应用的Fe基催化剂, 有其自身的特性, 如成本低和耐久性等。Fe-Cr基催化剂中的Cr物种浸出污染环境并且致癌, 开发具有高活性和高稳定性的无铬Fe基催化剂仍然是WGS制氢领域的研究热点<sup>[53]</sup>。Zamboni等<sup>[54]</sup>报道了一种Fe/CaO基复合催化剂, 其中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和CaO之间形成Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相, 复合催化剂中Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>共存对WGS反应具有正向促进作用。Müller等<sup>[55]</sup>研究了Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>为催化组分和CaO基吸附剂(由天然白云石, 石灰石合成乙酸钙镁和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO等CaO基吸附剂)的复合催化剂。其中以乙酸钙镁为吸附组分与催化组分混合的复合催化剂SEWGS制氢性能最优, 在5次循环中产H<sub>2</sub>量较稳定。单一Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>或Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>作为催化剂, 催化活性有待进一步提高。通

过Cu、Co、Ce、Ni和Mn等过渡金属掺杂, 可提高Fe基催化剂催化WGS反应的活性和稳定性<sup>[56-57]</sup>。Li等<sup>[41]</sup>采用生物模板法制备了中空多孔微管Fe-Mn/CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>复合催化剂, 催化组分Fe和Mn物种均匀分散在管体CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>上。微管状Fe-Mn/CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>复合催化剂表现出优异的循环稳定性和制氢活性。中空多孔微管结构比表面积大, 将催化活性位点暴露在CO和H<sub>2</sub>O气氛中, 而且多孔管体结构更有利于CO<sub>2</sub>扩散和吸附。加入Mn生成Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>促进CO<sub>2</sub>吸附, 使得穿透前期从40min被拉长至60min(反应条件: 总气流200mL/min, H<sub>2</sub>O:CO=6, 4%CO, 催化剂质量4g, 反应温度600℃、120min, 再生温度850℃、30min)。形成的Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>和Ca<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>都能促进复合催化剂的催化活性和CO<sub>2</sub>捕获能力。由于H<sub>2</sub>O和CO比例等其他原因, 未提到甲烷化和CO歧化现象。

#### (2) 吸附强化制氢

虽然Fe基催化剂的活性略低于Ni基催化剂, 但Fe基催化剂由于Fe<sup>2+</sup>和Fe<sup>3+</sup>具备独特的电子性质对反应有促进作用, 因此常被用作促进剂添加到催化剂中。Fe/CaO基复合催化剂也被用于吸附强化制氢工艺<sup>[58-59]</sup>。Uddin等<sup>[60]</sup>观察到活性和选择性与Fe物种有关, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相促进焦油气化(600℃), 而Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>影响生物质气化气体产物的组成。当存在Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>相时, H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的产量增加, CO的产量减少。Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>相促进生物质气化产物被进一步气化, 产生氢气, 焦油产量下降, 避免了CaO被焦油钝化导致失活。

Fe/CaO基复合催化剂由于循环过程存在活性和稳定性的问题, 通过Ni、Co、Mn等过渡金属的添加改善催化剂的电子性质, 从而提升反应活性。Ca-Fe之间强相互作用可形成Ca<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 提供晶格氧有利于CO<sub>2</sub>的扩散, 促进原位移除CO<sub>2</sub>, 达到强化制氢的目的。CaO基吸附剂由于烧结和CO<sub>2</sub>扩散受阻导致循环稳定性下降是普遍存在的问题, 惰性物质掺杂只能起到缓解作用, 还需从本质上进一步改善。

### 1.2.3 Cu/MgO基复合催化剂

中温MgO基吸附剂将SEWGS制氢的反应温度区间耦合在250~350℃[见图2(a)]。Cu基催化剂的操作温度低于300℃<sup>[61]</sup>, 负载型Cu基催化剂操作温度被拓宽, 且热稳定性也被提升<sup>[13]</sup>。因此Cu基催化剂和MgO基吸附剂的操作温度窗口双向匹配, Cu/MgO基复合催化剂被广泛用于SEWGS制氢。

MgO基吸附剂由于高晶格焓和形成致密的MgCO<sub>3</sub>层等原因(详见2.2节),导致CO<sub>2</sub>吸附性能较差。通过惰性物质和碱金属熔融盐(alkali metal molten salt, AMS)共同作用提升CO<sub>2</sub>吸附容量和吸-脱附速率<sup>[62-63]</sup>。MgO基吸附剂的CO<sub>2</sub>吸附性能和AMS的作用直接相关,所以Cu/MgO复合催化剂中AMS是必不可少的组分之一。另外,AMS和活性中心直接接触会被氧化,导致催化组分活性下降<sup>[64]</sup>。因此,Cu/MgO基复合催化剂在SEWGS制氢过程中充分发挥高活性和高循环稳定性是研究领域的热点。

通过复合催化剂的结构特性,将催化组分和吸附组分物理阻隔在颗粒内部的不同区域,防止吸附组分碳酸化体积膨胀包埋活性组分,也可以促进颗粒内部不同部位快速发挥作用。复合催化剂颗粒内部传质距离短,传质阻力小,热损失小(复合催化剂颗粒内部传质示意图,见图4)。SEWGS过程中使复合催化剂充分发挥制氢和脱碳耦合是实现强化制氢的关键。Zhou等<sup>[64]</sup>使用一锅溶胶凝胶法制备了K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>促进的Cu/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合催化剂。该复合催化剂进行SEWGS制氢,其穿透曲线的穿透前期只能维持5min左右(反应条件:总气流65mL/min, H<sub>2</sub>O:CO=2, 7.7% CO, GHSV=1300L/(g<sub>DFMs</sub>·min), 反应温度300℃、23min,再生温度420℃)。造成这种结果的原因可能是较低的CO<sub>2</sub>吸附容量(0.20~0.35mmol/g<sub>DFMs</sub>),第一次循环后CO<sub>2</sub>吸附容量快速下降到0.20mmol/g<sub>DFMs</sub>,循环2~10次基本维持不动。Zhao等<sup>[65]</sup>通过湿混合法将MgO前体、LiNO<sub>3</sub>、NaNO<sub>3</sub>、KNO<sub>3</sub> [(Li-Na-K)NO<sub>3</sub>摩尔比为1.67:1:5.2]混合制碱金属硝酸盐促进的MgO基吸附剂,并将吸附剂和Ni/CeO<sub>2</sub>催化剂(质量比为2:1)物理

混合制得(Li-Na-K)NO<sub>3</sub>-MgO-Ni/CeO<sub>2</sub>复合催化剂,其CO<sub>2</sub>吸附容量为2.74mmol/g<sub>DFMs</sub>。一锅湿化学法制备的复合催化剂的CO<sub>2</sub>吸附容量普遍较低,这可能是由于AMS直接和MgO前体均匀混合,掺杂的AMS不仅在MgO表面也在MgO内部。在MgO内部的AMS发挥不了促进CO<sub>2</sub>吸附的作用。鉴于此,后续研究中AMS促进MgO的掺杂方式大多采用甲醇溶剂蒸发法(包括甲醇溶液溶解AMS、充分搅拌、减压旋蒸、干燥等过程),使AMS均匀分散在MgO基吸附剂或复合催化剂表面<sup>[18,66-68]</sup>。通过这种方法制备的MgO基吸附剂CO<sub>2</sub>吸附容量为12.50~12.80mmol/g<sub>sorbent</sub><sup>[18,62,67]</sup>,复合催化剂的CO<sub>2</sub>吸附容量6.46mmol/g<sub>DFMs</sub>左右<sup>[65,68]</sup>。AMS促进的Cu/MgO或Ni/MgO复合催化剂的CO<sub>2</sub>吸附容量约为MgO基吸附剂的一半,出现这种现象的原因主要有两点:一方面,复合催化剂中既包含催化组分也有吸附组分,但催化组分没有吸附CO<sub>2</sub>的作用,因此提出吸附剂利用率的概念描述复合催化剂的CO<sub>2</sub>吸附性能;另一方面,AMS和活性金属直接接触会氧化催化剂的活性位点,降低催化剂活性<sup>[64,69]</sup>。因此研究者们提出催化剂和吸附剂分成两个床层填充的方式,将催化活性组分和AMS促进的MgO基吸附组分隔开,以保证催化剂的活性。

对于催化剂和吸附剂分开装填的床层,在SEWGS制氢过程中由催化剂床层催化WGS反应,CO<sub>2</sub>扩散到吸附剂床层被移除,这种装填方式具有床层间传质距离长、传质阻力大、床层界面间热损失大等缺点。虽然这种填充方式避免活性组分和AMS直接接触导致反应活性降低,但不利于传质和传热。Zhou等<sup>[63]</sup>提出了将催化剂(质量分数20% Cu负载在Ce/Zr原子比1.5的载体上,Cu/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub>)和吸附剂[LiNO<sub>3</sub>:KNO<sub>3</sub>=0.44:0.56, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=0.5:0.5, (Li,K)NO<sub>3</sub>:(Na,K)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>=2:1, AMS:Mg<sub>0.5</sub>Ca<sub>3</sub>=0.15:1,以上均为摩尔比]分层填充到反应器床层的4种方式(图5):方式I为2g|2g(催化剂|吸附剂);方式II为2g|2g—2g|2g;方式III为2g|2g—0.5g|0.5g;方式IV为2g|2g—0.5g|0.5g—0.125g|0.125g。分别将这4种装填方式进行SEWGS制氢性能评价(反应条件:20mL/min CO, H<sub>2</sub>O:CO=1,反应温度300℃)。这4种方式其CO转化率几乎都能达到平衡转化率,制氢穿透曲线可维持在30min以上,H<sub>2</sub>浓度随催化剂/吸附剂的层数增加而增大(方式I为65.1%,方式II为87.3%,方式III为95.8%,方式IV为99.4%)。虽然多层装填模式可

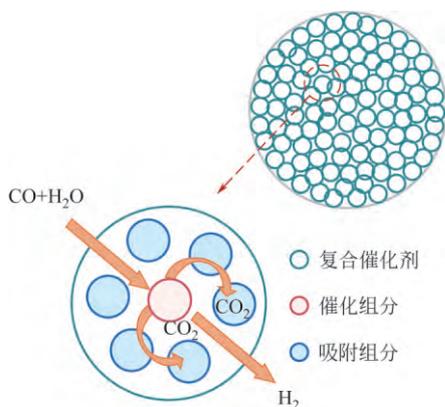


图4 吸附强化水气变换制氢过程中复合催化剂颗粒内部传质示意图<sup>[70]</sup>

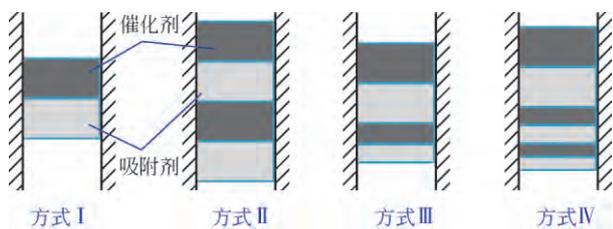


图5 反应器床层的不同装填方式<sup>[63]</sup>

以提高H<sub>2</sub>浓度, 但成本和能耗也会增大。不利于传质传热, 如CO<sub>2</sub>需穿过催化剂床层到吸附剂床层被吸附, 传质距离长; 碳酸化体积膨胀堵塞孔, CO<sub>2</sub>扩散受阻; 碳酸化过程放热, 可能出现局部床层温度不均匀。

与高温CaO基吸附剂相比, 中温MgO基吸附剂的研究正处于探索阶段, 其在SEWGS制氢领域具有非常大的潜力。MgO基吸附剂的循环稳定性和吸附容量与AMS的作用分不开, 但AMS与催化活性组分直接接触会导致活性降低。分层装填的双床层或多床层方式传质距离传质阻力都会影响制氢效率, 复合催化剂颗粒内部传质有利于CO<sub>2</sub>快速移除。因此研究者们致力于开发高循环稳定性的复合催化剂, 既能防止活性降低, 也能在一个颗粒内部实现制氢和脱碳耦合。

### 1.3 其他复合催化剂

类水滑石作为中温吸附剂也被用于SEWGS制氢。Lee等<sup>[69]</sup>以氢氧化物和硝酸盐为前体通过水热合成和共沉淀活性金属Cu, 制备了具有独特层间结构的催化剂, 用于WGS和SEWGS制氢研究Cu-Mg<sub>95</sub>Al<sub>11</sub>催化剂100h WGS制氢稳定性测试结果表明, 初始反应(<10h) CO转化率约98.2%, 50h后维持在96.6%。将Cu-Mg<sub>95</sub>Al<sub>11</sub>催化剂和含有NaNO<sub>3</sub>的类水滑石基吸附剂以催化剂/吸附剂比例为4、1和0.25均匀混合制得复合催化剂。吸附90min后复合催化剂的CO<sub>2</sub>吸附容量分别为0.21mmol/g<sub>DFMs</sub>、0.76mmol/g<sub>DFMs</sub>和4.40mmol/g<sub>DFMs</sub>。其穿透曲线的穿透

前期分别在1.6min、5.8min和6.5min内可获得高纯H<sub>2</sub> [反应条件: H<sub>2</sub>O:CO=3, 19% CO, GHSV=5520mL/(g·h), 反应温度250℃]。类水滑石基吸附剂相比MgO基吸附剂, CO<sub>2</sub>吸附容量低, SEWGS制氢突破前期维持时间短, 制氢效率较低。因此, 开发与SEWGS匹配的中温MgO基吸附剂是研究热点。

综上, 不同复合催化剂SEWGS制氢性能评价见表2。高温CaO基吸附剂CO<sub>2</sub>吸附容量较高且吸附速率快, 中温MgO基和类水滑石基吸附剂CO<sub>2</sub>吸附容量较低, 通过AMS促进CO<sub>2</sub>吸附, 吸附速率较慢。以制氢效率来说, 穿透前期时间越长可获得较多的纯H<sub>2</sub>, CaO基复合催化剂的穿透前期时长大于MgO基复合催化剂(尽管与催化剂制备方式和催化剂床层装填方式有关)。而本质上Ni/CaO和Fe/CaO基复合催化剂的SEWGS受平衡转化率的限制, 而Cu/MgO基复合催化剂在热力学上有利, 需从动力学上加快制氢速率。因此Cu/MgO基复合催化剂的设计开发是SEWGS的核心研究热点。

## 2 制氢过程中复合催化剂循环稳定性降低原因分析及研究现状

SEWGS制氢过程中普遍存在复合催化剂循环稳定性降低的现象, 主要表现在SEWGS制氢产物分布的穿透曲线前区和穿透区很短, 快速到穿透后区失活。且随着循环次数增加, 穿透前区时间变短<sup>[51]</sup>。复合催化剂在SEWGS过程中起到强化制氢作用, 需实现制氢和脱碳耦合, 以及CO<sub>2</sub>移除量和移除速率大于等于生成量和速率。如果复合催化剂的催化组分或吸附组分任意一方出现降低或失活, 复合催化剂循环稳定性就会降低。因此, 从催化组分和吸附组分角度入手, 分析循环稳定性降低的原因, 从而提出改性策略并提高复合催化剂循环稳定性。

表2 不同复合催化剂吸附强化水气变换制氢性能对比

复合催化剂	(反应温度/再生温度) /℃	1st/CO <sub>2</sub> 吸附容量-最大循环/CO <sub>2</sub> 吸附容量	1st/H <sub>2</sub> 含量
CaO@Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[37]</sup>	(500~700) /900	1/0.7% CO <sub>2</sub> 含量	1/98.2%
NiAl-(2nm)-CaO <sup>[31]</sup>	(400~600) /800	1/0.54g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>DFMs</sub> -30/0.43g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>DFMs</sub>	1/98%
Fe-Mn/CaO-Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> <sup>[14]</sup>	600/ (850~920)	1/0.53g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>DFMs</sub> -20/0.43g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>DFMs</sub>	1/95.4%
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 促进Cu/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[64]</sup>	300/ (350~420)	1/0.34mmol/g <sub>DFMs</sub> -10/0.25mmol/g <sub>DFMs</sub>	1/99.9%
不同装填方式Cu/Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub> 和AMS促进Mg <sub>95</sub> Ca <sub>5</sub> <sup>[63]</sup>	300/420	1/0.62g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>sorbent</sub> -10/0.42g <sub>CO<sub>2</sub></sub> /g <sub>sorbent</sub>	1/99.39%
Cu-Mg <sub>95</sub> Al <sub>11</sub> 和NaNO <sub>3</sub> 掺杂类水滑石物理混合 <sup>[69]</sup>	250	1/4.40mmol/g <sub>DFMs</sub> -7/2.44mmol/g <sub>DFMs</sub>	1/99%
四段床层(Cu/Ce <sub>0.6</sub> Zr <sub>0.4</sub> O <sub>2</sub>  AMS-Mg <sub>95</sub> Ca <sub>5</sub> 及KLD010) <sup>[71]</sup>	300/420	1/0.28mmol/g <sub>sorbent</sub> -10/0.26mmol/g <sub>sorbent</sub>	1/99.9%

## 2.1 催化组分

催化剂必须同时具有高活性和长期寿命，也要兼备良好的传热性能、热稳定性和机械强度<sup>[72]</sup>。Fe基和Cu基催化剂从被开发用于WGS反应后一直沿用至今，Ni基催化剂作为Fe-Cr基催化剂中Cr的替代材料被广泛研究。Fe基催化剂已工业化应用60多年，其由Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（质量分数80%~90%）和Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（质量分数8%~14%），活性相Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>（适用温度区间320~450℃）组成<sup>[7]</sup>。Fe基催化剂在WGS制氢过程中面临的问题是：①Fe-Cr基催化剂中的Cr部分以Cr<sup>3+</sup>和Fe<sup>3+</sup>形成固溶体，循环过程中可能会有Cr<sup>6+</sup>存在，Cr<sup>6+</sup>通过冷凝水从催化剂中浸出，污染环境，也是致癌类物质；②Fe基催化剂是费托合成的催化剂之一，这使得WGS过程会伴随甲烷化和歧化等副反应；③反应温度较高，催化剂颗粒团聚长大，造成催化剂烧结和活性表面损失<sup>[7]</sup>；④相对于其他过渡金属，反应活性较低。研究者们尝试开发兼具活性和稳定性的无Cr催化剂<sup>[53]</sup>。已报道的通过Ni、Co、Cu、Mn等金属掺杂提高Fe基催化剂的活性和稳定性<sup>[56-57,73]</sup>。Fe基催化剂具备耐用稳定和低成本等优势，虽然目前研究中尝试对其进行添加剂改性，但Fe基催化剂会一直被沿用。

CuO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂是工业上LT-WGS常用的催化剂。Cu基催化剂的优点是高活性和高选择性，在低温和低CO浓度下也具有优良的WGS催化活性。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和ZnO的加入是为了分散Cu，最大限度地减少颗粒收缩和提高催化剂的热稳定性。LT-WGS的操作温度（150~280℃）接近Cu基催化剂的上限温度（操作温度区间200~280℃），因此Cu基催化剂容易烧结，从而造成工业化Cu基催化剂使用寿命只持续2~3年<sup>[7]</sup>。Cu基催化剂主要需在稳定性和抗烧结方面进行改性，开发不同组成的Cu基催化剂。Cu基催化剂催化活性通常与Cu颗粒尺寸、分散度和金属表面积相关，金属表面积与WGS速率成比例，Al/Zn对反应影响不大<sup>[74]</sup>。其结构和相互作用对催化剂活性和稳定性至关重要。尖晶石状Cu-Zn-Al<sup>[75]</sup>和通过金属载体强相互作用形成ZnO包裹/半包裹的稳定结构<sup>[76]</sup>，使得活性组分稳定存在。Shen等<sup>[77]</sup>调控Cu与CeO<sub>2</sub>界面的几何结构和电子结构，提高了Cu基催化剂的WGS活性和稳定性。

为降低WGS制氢成本，开发了可在180~450℃实现一步变换的Ni基催化剂<sup>[7]</sup>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的加入量可以调控Ni和Al之间的相互作用，添加少量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，增

加了比表面积和活性，加入过量Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成具有强相互作用的尖晶石结构难还原成Ni导致活性下降。制氢选择性是Ni基催化剂面临的主要问题之一。研究者们通过将一系列Ni-Cu负载在La掺杂的CeO<sub>2</sub>和CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上，使其在WGS反应中具有高活性和H<sub>2</sub>选择性。双金属Ni-Cu中Cu的存在抑制了CH<sub>4</sub>的形成<sup>[78-79]</sup>。

综上，Ni、Fe、Cu等过渡金属具有各自的特性和不可替代性。在SEWGS过程中Ni基催化剂的问题是选择性，催化甲烷化反应和CO歧化反应，导致H<sub>2</sub>纯度降低和催化剂表面积炭。Fe基催化剂活性较低，需添加其他金属作为电子助剂提高活性。Cu基催化剂的热稳定性是研究过程的关注点。

## 2.2 吸附组分

造成CaO基吸附剂循环稳定性降低的主要原因：①CaO碳酸化放出大量热[式(6)]，碳酸化反应热力学分析，见图2(b)；②CaO碳酸化生成CaCO<sub>3</sub>体积膨胀堵塞孔隙结构（CaO和CaCO<sub>3</sub>的摩尔体积分别为16.7cm<sup>3</sup>/mol和36.9cm<sup>3</sup>/mol）；③循环-再生过程中体积膨胀-收缩孔结构坍塌；④CaCO<sub>3</sub>的塔曼温度（533℃）低于CaO碳酸化温度；⑤CaCO<sub>3</sub>再生温度850~900℃。经过分析可以将这些因素归纳为CO<sub>2</sub>扩散受阻和烧结两方面。现阶段改善循环稳定性的措施主要集中于<sup>[16,80]</sup>：①改善合成方法制备高比表面积的CaO；②掺杂其他惰性组分；③掺入碱金属盐修饰表面。惰性物质掺杂可以起分散作用，促进CO<sub>2</sub>扩散和减缓烧结，显著改善CaO基吸附剂的CO<sub>2</sub>吸附容量和循环稳定性<sup>[4,24]</sup>。惰性物质分为两类：不与CaO形成其他物质，如高塔曼温度的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO和ZnO<sup>[81-82]</sup>；加入物质与CaO反应形成固溶体，如Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>等<sup>[83-84]</sup>。其中效果最佳且廉价的是Al，添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与CaO形成复合氧化物（Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>、Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>、Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>等），大部分研究表明Al掺杂的CaO基吸附剂比天然纯CaO的循环稳定性有显著提高<sup>[16]</sup>。本文作者课题组<sup>[85]</sup>通过掺杂Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>形成稳定惰性物质Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>，CaO-Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>吸附剂在60次运行后仍能保持89%的吸附能力。这主要归因于Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>惰性稳定剂降低了CO<sub>2</sub>扩散阻力，并形成了热稳定结构和较小的原始表面自由能。此外，本文作者课题组<sup>[86]</sup>还发现ZrO<sub>2</sub>掺杂CaO基吸附剂形成的CaZrO<sub>3</sub>能够在循环中保持良好的孔隙结构以促进CO<sub>2</sub>扩散。惰性物质掺杂改性的CaO基吸附剂具有快速吸-脱附速率，以及高CO<sub>2</sub>吸附容量和循环稳定性。另外环境中存在大量的白

云石和方解石, CaO 吸附剂来源广泛和成本低廉, 其作为 SEWGS 制氢复合催化剂的吸附组分具有工业应用前景。

MgO 基吸附剂表面具有高活性的碱性位, 可以直接与酸性气体 CO<sub>2</sub> 反应[式(8)], 实现 CO<sub>2</sub> 捕集。MgO 基吸附剂也存在类似于 CaO 基吸附剂 CO<sub>2</sub> 扩散受阻和烧结导致循环稳定性降低的问题, 不同点在于 AMS 流失对 MgO 的循环稳定性也有影响。具体来说, 造成 CO<sub>2</sub> 扩散受阻的原因主要有: ①MgO 碳酸化形成致密的 MgCO<sub>3</sub> 覆盖未反应 MgO; ②MgO (摩尔体积 11.3cm<sup>3</sup>/mol) 碳酸化形成 MgCO<sub>3</sub> (摩尔体积 28.5cm<sup>3</sup>/mol) 体积膨胀堵塞孔结构; ③循环-再生体积膨胀收缩孔结构坍塌; ④由于 MgO 高晶格焓和来自碳酸盐产物层的扩散阻力产生的高反应势垒, 使得碳酸化反应缓慢, CO<sub>2</sub> 吸附容量非常低。导致吸附剂烧结的原因有: ①MgO 碳酸化是放热反应; ②MgCO<sub>3</sub> 的塔曼温度 (358℃) 低; ③多次循环 (300~350℃) 再生 (380~420℃), 导致颗粒烧结。传质介质 AMS 流失或偏析, AMS 与活性中心直接接触或覆盖, 导致 AMS 流失, 其 CO<sub>2</sub> 吸附量降低。MgO 基吸附剂现阶段聚焦于以下问题的研究: ①提高可逆吸附容量和吸附速率; ②优化循环稳定性, 遏制烧结和失活; ③深入探究其 CO<sub>2</sub> 吸-脱附机理。主要措施包括筛选合适的 MgO 前体、改变形貌和结构、惰性物质掺杂和 AMS 掺杂等<sup>[11]</sup>。关于碱金属硝酸盐、碱金属碳酸盐、碱金属硝/碳酸盐混合促进的 MgO 吸附 CO<sub>2</sub> 机理, 已经有大量的报道, 也取得重大成果, 并指导吸附剂改性<sup>[88-91]</sup>。这三种掺杂方式促进 CO<sub>2</sub> 吸附的机理分别是: 碱金属硝酸盐是通过硝酸根中的 O<sup>2-</sup> 促进 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[11,88]</sup>; 碱金属碳酸盐与 MgO 形成复合物 (K/Li/Na)<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 促进 CO<sub>2</sub> 吸附<sup>[90]</sup>; 碱金属硝酸盐和碳酸盐混合促进 CO<sub>2</sub> 吸附的机理是碱金属熔融硝酸盐不仅可以溶解 CO<sub>2</sub> 和部分 MgO, 也可以溶解部分碳酸盐, 使 CO<sub>2</sub>、MgO 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 在熔融 NaNO<sub>3</sub> 中反应生成 Na<sub>2</sub>Mg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>[91]</sup>。AMS 掺杂主要改善 MgO 基吸附剂的 CO<sub>2</sub> 吸附容量, 改性后的 MgO 基吸附剂也存在烧结现象<sup>[15]</sup>, 吸附速率有所提高但仍然较低。进一步通过 CaCO<sub>3</sub>、BaCO<sub>3</sub>、SrCO<sub>3</sub> 等惰性物质和 AMS 共掺杂改善 MgO 的吸附容量和吸附速率, 进而提升循环稳定性<sup>[62,68,87]</sup>。其中 CaCO<sub>3</sub> 掺杂 MgO 基吸附剂的效果最显著, CO<sub>2</sub> 吸附容量高 (12.9mmol/g), 循环稳定性好 (30 次循环几乎不下降), 而且 CO<sub>2</sub> 吸附速率也有所提升<sup>[63]</sup>。由于惰性物质不吸附 CO<sub>2</sub>, 因此原则上希

望添加最少的量, 发挥最大的提升活性和稳定性的作用。



综上, 中温 MgO 基吸附剂用于 SEWGS 制氢过程, 虽然操作温度区间对热力学平衡转化率有利, 但存在不容忽视的问题。中温 MgO 基吸附剂发挥快速、稳定且高的 CO<sub>2</sub> 吸附能力, 需加入较多的物质种类包括: 碱金属盐类 (K/Li/Na)NO<sub>3</sub>、(K/Li/Na)NO<sub>2</sub>、(K/Li/Na)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 惰性物质分散剂 CaCO<sub>3</sub>; 主体 MgO。这导致以下问题: ①成分复杂; ②其成分是否对催化组分造成影响; ③AMS 分解对制氢纯度的影响; ④制备过程复杂很难实现工业化。中温吸附剂用于 SEWGS 制氢机遇和挑战并存。改性后的高温 CaO 基吸附剂有实现工业化 SEWGS 制氢的潜力。SEWGS 制氢过程中 CaO 基吸附剂的高再生温度 (800~950℃) 导致复合催化剂烧结是实现工业化的瓶颈。

### 3 改善复合催化剂循环稳定性降低的策略

#### 3.1 复合催化剂设计

根据催化组分、吸附组分的组成以及特定结构, 通过复合催化剂设计将制氢和脱碳耦合, 实现强化制氢。构造独特结构的复合催化剂在保留颗粒内传质距离小、传热阻力小、传热损失小等优势的基础上, 通过特殊形态和物理屏障限制颗粒间的接触, 减少烧结和包埋, 可提高复合催化剂的稳定性。核壳结构复合催化剂是最常见的双功能催化剂, 其被广泛应用于催化领域<sup>[50-51,92]</sup>。Wu 等<sup>[51]</sup>构建了核壳复合催化剂 NiO@TiO<sub>2</sub>-CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO@TiO<sub>2</sub> 支撑整个复合催化剂结构并维持大比表面积, 固定镍晶粒在壳层内避免镍晶粒的移动和聚集。与之结构相反, Zhou 等<sup>[50]</sup>制备了以 CaO-Ca<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> 为核, Ca<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>/Ni 为壳的复合催化剂, 通过 Ca<sub>3</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub> 对 Ni 的分散作用增强了复合催化剂在颗粒尺度上的循环稳定性。持续循环制氢被分为两个阶段: 制氢阶段, 由耦合在同一个颗粒单元内的催化组分, 催化 WGS 反应, 生成 CO<sub>2</sub>, 扩散到惰性物质分散的吸附组分附近被吸附; 当吸附饱和后需升高温度再生, 催化组分此时虽无须再生但需一同经历高温。惰性物质有较高的塔曼温度, 而且分散在吸附剂颗粒中起到隔离作用, 抑制高温煅烧时晶粒增长团聚, 从而抑制吸附再生循环中的烧结。针对催化剂活性组分的团聚, 可通过改变催化组分与吸附组分的分布

结构防止颗粒聚集，或调解催化组分和吸附组分的相对含量来提高复合催化剂活性，或在催化组分中加入惰性物质支撑结构维持稳定性等。另外，核与壳之间的相互作用一定程度上也会减缓烧结。Li等<sup>[14]</sup>制备了中空微管状复合催化剂，用CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>复刻出微管状结构，Fe-Mn活性组分分散在CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>管上。整个中空多孔管体CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>结构具有较大比表面积，可快速原位移除生成的CO<sub>2</sub>，多孔快速传热，烧结现象被减缓。

具有特定结构的复合催化剂在吸附强化制氢过程中表现出优良的循环稳定性，但由于批量化和经济性的限制，距离可工业化的高循环稳定性复合催化剂仍有一段距离。核壳或管状结构的复合催化剂设计几乎都是与CaO基吸附剂相关的研究，现阶段MgO基吸附剂主要集中于攻克提高吸附容量，吸附速率以及循环稳定性的难关，对于成分复杂的结构设计处于研发阶段。为实现制氢和脱碳的耦合，以MgO为吸附剂的复合催化剂的设计制备还有很大的发展空间。

### 3.2 操作条件

温度是颗粒迁移团聚的主要物理诱导因素，导致表面离子向低表面能迁移<sup>[93]</sup>。因此，关注温度对复合催化剂活性和稳定性的影响是非常有必要的，操作条件主要考虑温度条件，主要包括焙烧温度、还原温度、反应温度以及再生温度。焙烧温度对催化剂结构（晶型、比表面积和孔结构）和催化性能（分散度和氧化态）有非常重要的影响。根据具体物质确定合适的焙烧温度，较低的焙烧温度可能导致复合催化剂中的物种未完全转化为活性相，从而降低催化性能，而较高的焙烧温度可能引起载体烧结和活性组分的失活。

还原温度可以调控催化剂表面的氧化态、改变催化剂的电子性质、形成较小的晶粒和较高的比表面积、提供更多的活性位点，从而影响催化剂的催化性能。Ni基和Fe基催化剂在合适的还原温度范围内能达到较高的活性<sup>[7]</sup>。Cu基催化剂对还原温度较为敏感，还原温度较高导致Cu烧结使催化剂活性下降<sup>[94]</sup>，因此需要缓慢可控的还原过程<sup>[7]</sup>。另外，通过控制活化阶段还原温度、气氛或时长可调控催化剂表面重构过程。研究者们通过调控吸附质诱导的金属载体强相互作用，既可以丰富界面活性位点提升活性，也可以防止颗粒表面的迁移聚集<sup>[95-96]</sup>。

SEWGS制氢过程的反应温度和再生温度与吸

附剂的操作温度直接相关。吸附剂原位移除CO<sub>2</sub>（吸附温度）是在反应温度下进行的。再生温度针对特定的一类吸附剂再生，以便进行接下来的循环过程。应用过程中发现从反应阶段就开始有复合催化剂颗粒的团聚长大（CaCO<sub>3</sub>和MgCO<sub>3</sub>塔曼温度分别为533℃和358℃，与碳酸化温度非常相近），再生阶段较高的温度加深团聚烧结，导致复合催化剂失活。整个SEWGS制氢过程只有操作温度合适，才能尽可能充分地发挥催化制氢和脱碳作用获得高纯氢。

### 3.3 催化剂装填方式

现阶段的研究中多采用固定床反应器进行SEWGS制氢<sup>[14,31,37,63-64,69,71]</sup>。为实现连续化SEWGS制氢通常使用一个反应器同时两个反应器备用，当吸附饱和时通过切换气体升高温度完成复合催化剂再生，满足连续大量气体的吸附强化制氢。为了SEWGS制得高纯氢，反应器催化剂床层的装填方式<sup>[97]</sup>，分为以下三种：①单床层，复合催化剂和物理混合（吸附组分与催化组分物理混合）；②双床层，催化剂/吸附剂；③多床层，催化剂/吸附剂-催化剂/吸附剂（床层催化剂装填方式，如图6所示）。不同装填方式造成CO<sub>2</sub>扩散距离和阻力不同，从而SEWGS制氢效率不同。

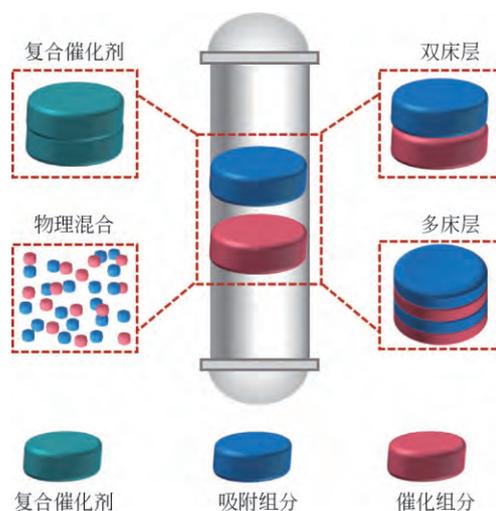


图6 反应器床层不同填料方式的示意图<sup>[97]</sup>

#### 3.3.1 单床层

固定床反应器的单床层装填方式主要包括复合催化剂和物理混合制得的催化剂。复合催化剂的催化组分和吸附组分位于同一颗粒的不同部位，颗粒内部传质距离短传质阻力小。在一个颗粒单元内，催化组分催化反应生成CO<sub>2</sub>迁移扩散到吸附组分处

被移除,  $\text{CO}_2$  移除速率与复合催化剂结构和形貌直接相关, 包括催化组分和吸附组分距离和传质阻力(孔结构), 这是制氢和脱碳耦合有关复合催化剂设计的主要因素。通常这种复合催化剂制备过程较复杂, 实现工业化难度大。Zhou 等<sup>[64]</sup>一锅凝胶溶胶法制备了  $\text{Cu/MgO-Al}_2\text{O}_3$  复合催化剂填充在固定床内研究其 SEWGS 制氢性能, 结果表明, 10 次循环后  $\text{CO}_2$  吸附容量降到  $0.19\text{mmol/g}$ 。这可能是由于制备方法导致复合催化剂的孔结构被 AMS 堵塞或 AMS 被掩埋导致  $\text{CO}_2$  扩散受阻。考虑到传质阻力的影响, 研究者们制备了各种具有中空球形和管状多孔结构的复合催化剂, 强化  $\text{CO}_2$  扩散提高制氢效率。Kong 等<sup>[37]</sup>开发了由  $\text{CaO}$  为核和  $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$  为壳的多孔核壳复合催化剂增加  $\text{CO}_2$  扩散和传质。Kim 等<sup>[31]</sup>制备了  $\text{Ni/Al-CaO}$  复合催化剂, 其  $\text{CO}_2$  吸附容量可达到  $0.56\text{g}_{\text{CO}_2}/\text{g}_{\text{DFMs}}$ , 10 次 SEWGS 循环后仍具有稳定的  $\text{CO}_2$  吸附容量和  $\text{H}_2$  收率。复合催化剂有利于  $\text{CO}_2$  扩散实现强化制氢, 但  $\text{MgO}$  作为复合催化剂的吸附剂设计时要关注 AMS 和催化剂组分直接接触氧化活性相问题。

采用催化组分和吸附组分物理混合装填方式, 其操作简单、对设备和条件要求较低, 工业应用可行性高<sup>[4]</sup>。SEWGS 制氢过程中催化组分和吸附组分物理混合颗粒间的传质方式见图 7。催化组分催化反应生成  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  扩散到吸附组分表面被吸附移除。这个过程中颗粒间传质距离较长、传质阻力较大、颗粒间界面传热损失大。物理混合可能导致催化组分和吸附组分局部分布不均匀, 吸附组分聚集区域碳酸化过程放热导致温度分布不均匀, 碳酸化过程吸附剂体积膨胀导致活性位点被包埋和孔隙被堵塞以及高再生温度导致颗粒

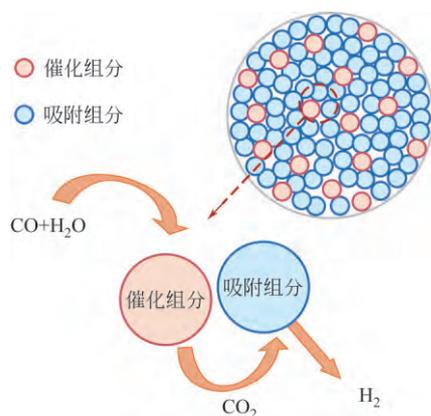


图7 吸附强化水气变换制氢过程物理混合复合催化剂颗粒间传质示意图<sup>[70]</sup>

团聚烧结, 最终使复合催化剂循环稳定性降低和制氢效率也降低。本文作者课题组<sup>[30]</sup>通过分步凝胶溶胶法制备  $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3/\text{CaO-CaZrO}_3$  复合催化剂用于 SESMR 制氢, 高塔曼温度的  $\text{CaZrO}_3$  在复合材料中呈珊瑚状结构分布, 抑制了  $\text{CaO}$  的烧结。其在 10 次循环过程中干基  $\text{H}_2$  含量达到 99% 以上。

### 3.3.2 双床层或多床层

双床层填充方式由一层催化剂和一层吸附剂构成固定床催化剂床层。这种填充方式床层间传质距离较远、传质阻力大、床层间传热损失大。为获得较高的  $\text{H}_2$  纯度, 双床层或多床层方式也被进一步研究<sup>[62,98]</sup>。多床层填充方式  $\text{CO}$  转化率需尽可能接近平衡转化率, 使其制得高纯度  $\text{H}_2$ <sup>[63]</sup>。

中温  $\text{Cu/MgO}$  基复合催化剂掺杂 AMS 促进  $\text{CO}_2$  吸附, 活性中心和 AMS 直接接触导致活性降低, 因此采用催化组分和吸附组分分层装填的方式。Zhou 等<sup>[63]</sup>基于催化剂 ( $\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$ ) 和吸附剂 (AMS 促进的  $\text{MgO-CaCO}_3$ ), 对 SEWGS 制氢反应器床层分层装填方式进行研究, 并分析了不同装填方式的热力学平衡。结果表明, 具有三层催化剂吸附剂结构 (装填量为  $2\text{g}|2\text{g}-0.5\text{g}|0.5\text{g}-0.125\text{g}|0.125\text{g}$ ) 的装填方式,  $\text{CO}$  转化率更接近热力学计算的平衡转化率 (反应温度  $300^\circ\text{C}$ , 总压力  $12\text{atm}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$  摩尔比 1.5,  $1\text{atm}=101325\text{Pa}$ )。第一次循环产生 99.4% 的  $\text{H}_2$  (干基), 连续 10 次循环后稳定在 98.2%, 显示出良好的循环稳定性。Zhou 等<sup>[71]</sup>进一步对比了单床层物理混合方式 ( $\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2$  和类水滑石基吸附剂  $\text{K-LDO-10}$  物理混合质量比 9 : 1) 和四床层装填方式 [催化剂 (质量) | 吸附剂 (质量),  $\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2(2\text{g})|\text{AMS-Mg}_{0.5}\text{Ca}_5(2\text{g})-\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2(0.5\text{g})|\text{AMS-Mg}_{0.5}\text{Ca}_5(0.5\text{g})-\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2(0.125\text{g})|\text{AMS-Mg}_{0.5}\text{Ca}_5(0.125\text{g})-\text{Cu/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2(0.05\text{g})$  和  $\text{KLDO-10}(0.45\text{g})$  物理混合] 的 SEWGS 制氢研究, 结果表明, 物理混合方式获得高纯度  $\text{H}_2$  (>99.9%) 持续时间相当短 ( $\leq 1\text{min}$ ), 而四层床层装填方式获得高纯  $\text{H}_2$  (>99.9%) 的持续时间延长至 31min, 其循环 4 次后保持在 22min; 并提出了将具有不同  $\text{CO}_2$  吸附容量的中温吸附剂通过多层床层装填的方式获得高纯氢的新思路。多床层装填方式能获得高含量的  $\text{H}_2$ , 但床层之间可能出现传热不均匀或局部热量聚集的问题。

尽管物理混合、分层装填方式易于操作、可实现工业化, 但其存在  $\text{CO}_2$  扩散距离长 (颗粒间和床层间传质)、阻力大, 传热损失和传热不均匀的现象。复合催化剂虽然制备过程复杂, 但有利于  $\text{CO}_2$

扩散, 可实现制氢和脱碳耦合, 强化制氢。设计并开发出兼具高活性和稳定性的复合催化剂是目前中温 SEWGS 制氢领域的研究热点和重点。

#### 4 结语和展望

WGS 反应是化石燃料制氢过程中必不可少的单元操作, 传统 WGS 制氢工艺能耗高、成本高、CO<sub>2</sub> 排放量大。SEWGS 通过复合催化剂将制氢和脱碳耦合, 打破热力学平衡限制, 平衡向右移动, 实现强化制氢。SEWGS 制氢过程中由于复合催化剂 CO<sub>2</sub> 扩散受阻和烧结导致循环稳定性降低。CO<sub>2</sub> 扩散受阻的原因主要是: 碳酸化形成 MCO<sub>3</sub> 覆盖未反应 MO; MO 到 MCO<sub>3</sub> 碳酸化过程体积膨胀为原来的 2 倍多 (CaO 和 CaCO<sub>3</sub> 的摩尔体积分别为 16.7 cm<sup>3</sup>/mol 和 36.9 cm<sup>3</sup>/mol; MgO 和 MgCO<sub>3</sub> 的摩尔体积分别为 11.3 cm<sup>3</sup>/mol 和 28.5 cm<sup>3</sup>/mol), 堵塞孔隙结构; 循环-再生, 体积膨胀-收缩, 使孔结构坍塌。导致复合催化剂烧结的原因有: 碳酸化反应放热 [见式(6)和式(8)], MCO<sub>3</sub> 的塔曼温度 (CaCO<sub>3</sub> 533 °C; MgCO<sub>3</sub> 358 °C) 低于或接近碳酸化温度 (CaCO<sub>3</sub> 600~750 °C; MgCO<sub>3</sub> 250~350 °C), MCO<sub>3</sub> 再生温度高 (CaCO<sub>3</sub> 800~950 °C; MgCO<sub>3</sub> 380~450 °C)。通过复合催化剂设计、改善操作条件和催化剂装填方式, 可增强 CO<sub>2</sub> 扩散, 提高抗烧结性能。为提高中温 Cu/MgO 基复合催化剂的吸附速率、吸附容量和循环稳定性, 改善其成分复杂, 组分间作用机制不明确以及组分间相互作用造成失活等问题, 制备成分相对简单, 又能实现高活性和高稳定性的复合催化剂是未来 SEWGS 制氢的发展方向, 也是实现工业化的前提。

#### 参考文献

- [1] DUTTA Suman. A review on production, storage of hydrogen and its utilization as an energy resource[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(4): 1148-1156.
- [2] BAYKARA Sema Z. Hydrogen: A brief overview on its sources, production and environmental impact[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(23): 10605-10614.
- [3] JI Mengdi, WANG Jianlong. Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(78): 38612-38635.
- [4] 刘璐, 许凯, 荆洁颖, 等. CO<sub>2</sub> 吸附强化 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 重整制氢催化剂研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 73-82.  
LIU Lu, XU Kai, JING Jieying, et al. Research progress on catalysts for hydrogen production by CO<sub>2</sub> sorption enhancement of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O reforming[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 73-82.
- [5] HARRISON Douglas P. Sorption-enhanced hydrogen production: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008, 47(17): 6486-6501.
- [6] LOPEZ ORTIZ Alejandro, HARRISON Douglas P. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(23): 5102-5109.
- [7] BARAJ Erlisa, CIAHOTNÝ Karel, HLINČÍK Tomáš. The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism[J]. Fuel, 2021, 288: 119817.
- [8] CHEN Wei-Hsin, CHEN Chia-Yang. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review[J]. Applied Energy, 2020, 258: 114078.
- [9] ZHOU Limin, LIU Yanyan, LIU Shuling, et al. For more and purer hydrogen—The progress and challenges in water gas shift reaction[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, 83: 363-396.
- [10] 荆洁颖, 屈婷, 陶威, 等. CO<sub>2</sub> 原位捕集强化水气变换制氢研究进展[J]. 煤炭学报, 2023, 48(2): 986-995.  
JING Jieying, QU Ting, TAO Wei, et al. An overview on CO<sub>2</sub> sorption enhanced water gas shift for hydrogen production[J]. Journal of China Coal Society, 2023, 48(2): 986-995.
- [11] GAO Wanlin, ZHOU Tuantuan, GAO Yanshan, et al. Molten salt-modified MgO-based adsorbents for intermediate-temperature CO<sub>2</sub> capture: A review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2017, 26(5): 830-838.
- [12] DOU Binlin, WANG Chao, SONG Yongchen, et al. Solid sorbents for *in-situ* CO<sub>2</sub> removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 536-546.
- [13] MENDES D, MENDES A, MADEIRA L M, et al. The water-gas shift reaction: From conventional catalytic systems to Pd-based membrane reactors—A review[J]. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering, 2010, 5(1): 111-137.
- [14] ZHANG Chunxiao, LI Yingjie, HE Zirui, et al. Microtubular Fe/Mn-promoted CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> bi-functional material for H<sub>2</sub> production from sorption enhanced water gas shift[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2022, 314: 121474.
- [15] DAL POZZO Alessandro, ARMUTLULU Andaç, REKHTINA Margarita, et al. CO<sub>2</sub> uptake and cyclic stability of MgO-based CO<sub>2</sub> sorbents promoted with alkali metal nitrates and their eutectic mixtures [J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(2): 1295-1307.
- [16] HU Yingchao, LU Hongyuan, LIU Wenqiang, et al. Incorporation of CaO into inert supports for enhanced CO<sub>2</sub> capture: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125253.
- [17] 徐运飞, 李英杰, 王涛, 等. MgO 吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 125-134.  
XU Yunfei, LI Yingjie, WANG Tao, et al. Research progress on MgO sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 125-134.
- [18] GAO Wanlin, XIAO Jiewen, WANG Qiang, et al. Unravelling the mechanism of intermediate-temperature CO<sub>2</sub> interaction with molten-NaNO<sub>3</sub>-salt-promoted MgO[J]. Advanced Materials, 2022, 34(4): 2106677.
- [19] LU Hong, LU Yongqi, ROSTAM-ABADI Massoud. CO<sub>2</sub> sorbents for a sorption-enhanced water-gas-shift process in IGCC plants: A thermodynamic analysis and process simulation study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(16): 6663-6672.
- [20] SEGGIANI M, PUCCINI M, VITOLO S. High-temperature and low concentration CO<sub>2</sub> sorption on Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> based sorbents: Study of the used silica and doping method effects[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(4): 741-748.

- [21] 江涛, 魏小娟, 王胜平, 等. 固体吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(1): 42-57.  
JIANG Tao, WEI Xiaojuan, WANG Shengping, et al. Research progress on solid sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 42-57.
- [22] YANG Zhongzhu, WEI Jingjing, ZENG Guangming, et al. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO<sub>2</sub>[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 386: 154-182.
- [23] LIU Wenqiang, AN Hui, QIN Changlei, et al. Performance enhancement of calcium oxide sorbents for cyclic CO<sub>2</sub> capture—A review[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(5): 2751-2767.
- [24] 耿一琪, 郭彦霞, 樊飙, 等. CaO 基吸附剂捕集 CO<sub>2</sub> 及其抗烧结改性研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(7): 998-1013.  
GENG Yiqi, GUO Yanxia, FAN Biao, et al. Research progress of calcium-based adsorbents for CO<sub>2</sub> capture and *anti*-sintering modification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(7): 998-1013.
- [25] 王胜平, 沈辉, 范莎莎, 等. 固体二氧化碳吸附剂研究进展[J]. 化学工业与工程, 2014, 31(1): 72-78.  
WANG Shengping, SHEN Hui, FAN Shasha, et al. Research progress of solid adsorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chemical Industry and Engineering, 2014, 31(1): 72-78.
- [26] RODRIGUEZ J A, MA S, LIU P, et al. Activity of CeO<sub>x</sub> and TiO<sub>x</sub> nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction[J]. Science, 2007, 318(5857): 1757-1760.
- [27] LIN Lili, ZHOU Wu, GAO Rui, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ $\alpha$ -MoC catalysts[J]. Nature, 2017, 544(7648): 80-83.
- [28] YAO Siyu, ZHANG Xiao, ZHOU Wu, et al. Atomic-layered Au clusters on  $\alpha$ -MoC as catalysts for the low-temperature water-gas shift reaction[J]. Science, 2017, 357(6349): 389-393.
- [29] LIANG Y, HARRISON D P, GUPTA R P, et al. Carbon dioxide capture using dry sodium-based sorbents[J]. Energy & Fuels, 2004, 18(2): 569-575.
- [30] JING Jieying, LIU Lu, XU Kai, et al. Improved hydrogen production performance of Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO-CaZrO<sub>3</sub> composite catalyst for CO<sub>2</sub> sorption enhanced CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(7): 2558-2570.
- [31] KIM Sung Min, ARMUTLULU Andac, KIERZKOWSKA Agnieszka M, et al. Development of an effective bi-functional Ni-CaO catalyst-sorbent for the sorption-enhanced water gas shift reaction through structural optimization and the controlled deposition of a stabilizer by atomic layer deposition[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(2): 713-729.
- [32] DANG Chengxiang, LIU Liqiang, YANG Guangxing, et al. Mg-promoted Ni-CaO microsphere as bi-functional catalyst for hydrogen production from sorption-enhanced steam reforming of glycerol[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 383: 123204.
- [33] 方书起, 王毓谦, 李攀, 等. 生物油催化重整制氢研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1330-1339.  
FANG Shuqi, WANG Yuqian, LI Pan, et al. Research progress of hydrogen production by catalytic reforming of bio-oil[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(3): 1330-1339.
- [34] SAEIDI Samrand, SÁPI András, KHOJA Asif Hussain, et al. Evolution paths from gray to turquoise hydrogen via catalytic steam methane reforming: Current challenges and future developments[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, 183: 113392.
- [35] BIN JO Seong, WOO Jin Hyeok, LEE Jong Heon, et al. CO<sub>2</sub> green technologies in CO<sub>2</sub> capture and direct utilization processes: Methanation, reverse water-gas shift, and dry reforming of methane[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(11): 5543-5549.
- [36] TSIOTSIAS Anastasios I, CHARISIOU Nikolaos D, YENTEKAKIS Ioannis V, et al. Bimetallic Ni-based catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: A review[J]. Nanomaterials, 2020, 11(1): 28.
- [37] KONG Meng, ALBRECHT Karl O, SHANKS Brent H, et al. Development of a combined catalyst and sorbent for the water gas shift reaction[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(23): 9570-9577.
- [38] WATANABE Keita, MIYAO Toshihiro, HIGASHIYAMA Kazutoshi, et al. High temperature water-gas shift reaction over hollow Ni-Fe-Al oxide nano-composite catalysts prepared by the solution-spray plasma technique[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(14): 1952-1955.
- [39] ASHOK Jangam, WAI Ming hui, KAWI Sibudjing. Nickel-based catalysts for high-temperature water gas shift reaction-methane suppression[J]. ChemCatChem, 2018, 10(18): 3927-3942.
- [40] SHOKROLLAHI YANCHESHMEH Marziehossadat, RADFARNIA Hamid R, ILIUTA Maria C. Sustainable production of high-purity hydrogen by sorption enhanced steam reforming of glycerol over CeO<sub>2</sub>-promoted Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>-CaO/NiO bifunctional material[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5(11): 9774-9786.
- [41] SCHWACH Pierre, PAN Xiulian, BAO Xinhe. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: Challenges and prospects[J]. Chemical Reviews, 2017, 117(13): 8497-8520.
- [42] DING Y, ALPAY E. Adsorption-enhanced steam - methane reforming [J]. Chemical Engineering Science, 2000, 55(18): 3929-3940.
- [43] YI Kwang Bok, HARRISON Douglas P. Low-pressure sorption-enhanced hydrogen production[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44(6): 1665-1669.
- [44] AHMED Shabbir, LEE Sheldon H D, FERRANDON Magali S. Catalytic steam reforming of biogas—Effects of feed composition and operating conditions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(2): 1005-1015.
- [45] SABOKMALEK Saleh, ALAVI Seyed Mehdi, REZAEI Mehran, et al. Fabrication and catalytic evaluation of Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in glycerol steam reforming: Effect of Ni loading[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 109: 101270.
- [46] LI Zhenshan, CAI Ningsheng, HUANG Yuyu, et al. Synthesis, experimental studies, and analysis of a new calcium-based carbon dioxide absorbent[J]. Energy & Fuels, 2005, 19(4): 1447-1452.
- [47] MARTAVALTZI Christina S, PEFKOS Tilemachos D, LEMONIDOU Angeliki A. Operational window of sorption enhanced steam reforming of methane over CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 50(2): 539-545.
- [48] XIE Miaomiao, ZHOU Zhiming, QI Yang, et al. Sorption-enhanced steam methane reforming by *in situ* CO<sub>2</sub> capture on a CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub> sorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 207/208: 142-150.
- [49] KIM Jong-Nam, KO Chang Hyun, YI Kwang Bok. Sorption enhanced hydrogen production using one-body CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>-Ni composite as catalytic absorbent[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(14): 6072-6078.
- [50] CHEN X, YANG L, ZHOU Z M, et al. Core-shell structured CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>@Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 163: 114-122.
- [51] XU Jiayan, XUE Xiaochong, WU Sufang. Stability of the Ni-TiO<sub>2</sub>@nano CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> complex catalyst used in ReSER process for

- hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(16): 6781–6786.
- [52] 许凯. 吸附强化制氢  $\text{CaO}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{Ni}-\text{SiO}_2$  复合催化剂制备及结构调控[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- XU Kai. Preparation and structure regulation of  $\text{CaO}-\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6/\text{Ni}-\text{SiO}_2$  composite catalyst for adsorption-enhanced hydrogen production[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [53] YALCIN Ozgen, SOURAV Sagar, WACHS Israel E. Design of Cr-free promoted copper-iron oxide-based high-temperature water-gas shift catalysts[J]. ACS Catalysis, 2023, 13(19): 12681–12691.
- [54] ZAMBONI I, COURSON C, KIENEMANN A. Fe-Ca interactions in Fe-based/CaO catalyst/sorbent for  $\text{CO}_2$  sorption and hydrogen production from toluene steam reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 203: 154–165.
- [55] MÜLLER Christoph R, PACCIANI Roberta, BOHN Christopher D, et al. Investigation of the enhanced water gas shift reaction using natural and synthetic sorbents for the capture of  $\text{CO}_2$ [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(23): 10284–10291.
- [56] DAMMA Devaiah, JAMPALIAH Deshetti, WELTON Aaron, et al. Effect of Nb modification on the structural and catalytic property of Fe/Nb/M (M = Mn, Co, Ni, and Cu) catalyst for high temperature water-gas shift reaction[J]. Catalysis Today, 2020, 355: 921–931.
- [57] PARK Yong Min, CHO Jae Min, HAN Gui Young, et al. Roles of highly ordered mesoporous structures of Fe-Ni bimetal oxides for an enhanced high-temperature water-gas shift reaction activity[J]. Catalysis Science & Technology, 2021, 11(9): 3251–3260.
- [58] HAN Long Han, MA Kaili, WU Yuelun, et al. Promoted calcium looping  $\text{H}_2$  production via catalytic reforming of polycyclic aromatic hydrocarbon using a synthesized  $\text{CO}_2$  absorbent prepared by impregnation[J]. International Journal of Energy Research, 2021, 45(7): 10409–10424.
- [59] DI FELICE L, COURSON C, NIZNANSKY D, et al. Biomass gasification with catalytic tar reforming: A model study into activity enhancement of calcium- and magnesium-oxide-based catalytic materials by incorporation of iron[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(7): 4034–4045.
- [60] AZHARUDDIN M, TSUDA H, WU S, et al. Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts[J]. Fuel, 2008, 87(4/5): 451–459.
- [61] TWIGG Martyn V, SPENCER Michael S. Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions[J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1/2): 161–174.
- [62] SUN Zheyi, SHAO Bin, ZHANG Yun, et al. Integrated  $\text{CO}_2$  capture and methanation from the intermediate-temperature flue gas on dual functional hybrids of  $\text{AMS}/\text{CaMgO}||\text{NiCo}$ [J]. Separation and Purification Technology, 2023, 307: 122680.
- [63] HU Yuanwu, CUI Hongjie, CHENG Zhenmin, et al. Sorption-enhanced water gas shift reaction by *in situ*  $\text{CO}_2$  capture on an alkali metal salt-promoted  $\text{MgO}-\text{CaCO}_3$  sorbent[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 377: 119823.
- [64] HU Yuanwu, CHENG Zhenmin, ZHOU Zhiming. High-purity  $\text{H}_2$  production by sorption-enhanced water gas shift on a  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -promoted  $\text{Cu}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  difunctional material[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(13): 3340–3350.
- [65] HUANG Pu, GUO Yafei, WANG Guodong, et al. Insights into nickel-based dual function materials for  $\text{CO}_2$  sorption and methanation: Effect of reduction temperature[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(24): 20185–20196.
- [66] GAO Wanlin, VASILIADES Michalis A, DAMASKINOS Constantinos M, et al. Molten salt-promoted  $\text{MgO}$  adsorbents for  $\text{CO}_2$  capture: Transient kinetic studies[J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55(8): 4513–4521.
- [67] GAO Wanlin, ZHOU Tuantuan, GAO Yanshan, et al. Study on  $\text{MNO}_3/\text{NO}_2$  (M = Li, Na, and K)/ $\text{MgO}$  composites for intermediate-temperature  $\text{CO}_2$  capture[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(3): 1704–1712.
- [68] HUANG Pu, CHU Jie, FU Jiali, et al. Influence of reduction conditions on the structure-activity relationships of  $\text{NaNO}_3$ -promoted Ni/MgO dual function materials for integrated  $\text{CO}_2$  capture and methanation[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 467: 143431.
- [69] LEE Chan Hyun, KIM Suji, YOON Hyung Jin, et al. Water gas shift and sorption-enhanced water gas shift reactions using hydrothermally synthesized novel Cu-Mg-Al hydrotalcite-based catalysts for hydrogen production[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 145: 111064.
- [70] 刘璐.  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}-\text{CaZrO}_3$  复合催化剂制备及吸附强化制氢性能调变[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- LIU Lu. Synthesis of  $\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}-\text{CaZrO}_3$  composite catalyst and modulation of its sorption enhanced hydrogen production performance [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2022.
- [71] XU Huawu, HU Yuanwu, CHENG Zhenmin, et al. Production of high-purity  $\text{H}_2$  through sorption-enhanced water gas shift over a combination of two intermediate-temperature  $\text{CO}_2$  sorbents[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(64): 25185–25196.
- [72] LYSIKOV A I, OKUNEV A G, NETSKINA O V. Study of a nickel catalyst under conditions of the SER process: Influence of RedOx cycling[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(25): 10354–10363.
- [73] ROGERS Kyle A, FU Jile, XU Yiyi, et al. Guaiacol deoxygenation using ceria-zirconia based catalysts with hydrogen produced internally *via* water-gas-shift reaction[J]. Catalysis Today, 2023, 407: 68–79.
- [74] GINÉS M J L, AMADEO N, LABORDE M, et al. Activity and structure-sensitivity of the water-gas shift reaction over  $\text{CuZnAl}$  mixed oxide catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 1995, 131(2): 283–296.
- [75] HOSSAIN Mohammad M, AHMED Shakeel. Cu-based mixed metal oxide catalysts for WGS: Reduction kinetics and catalytic activity[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2013, 91(8): 1450–1458.
- [76] LUNKENBEIN Thomas, SCHUMANN Julia, BEHRENS Malte, et al. Formation of a ZnO overlayer in industrial  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts induced by strong metal-support interactions[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(15): 4544–4548.
- [77] ZHOU Yan, CHEN Aling, NING Jing, et al. Electronic and geometric structure of the copper-ceria interface on  $\text{Cu}/\text{CeO}_2$  catalysts[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2020, 41(6): 928–937.
- [78] LIN Jiann-Horng, BISWAS Prakash, GULIANTS Vadim V, et al. Hydrogen production by water-gas shift reaction over bimetallic Cu-Ni catalysts supported on La-doped mesoporous ceria[J]. Applied Catalysis A: General, 2010, 387(1/2): 87–94.
- [79] MABOUDI N, MESHKANI Fereshteh, REZAEI M. Influence of group IIA metals on the performance of the Ni  $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in high-temperature water gas shift reaction[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 2694–2703.
- [80] ZANG Pengchao, TANG Jiyun, ZHANG Xiaoyang, et al. Strategies to improve CaO absorption cycle stability and progress of catalysts in Ca-based DFMs for integrated  $\text{CO}_2$  capture-conversion: A critical review [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(5): 111047.
- [81] DEREVSCHIKOV V S, LYSIKOV A I, OKUNEV A G. High

- temperature CaO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbon dioxide adsorbent with enhanced stability for sorption-enhanced reforming applications[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(22): 12741–12749.
- [82] LIU Hao, WU Sufang. Preparation of high sorption durability nano-CaO-ZnO CO<sub>2</sub> adsorbent[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7626–7633.
- [83] NAEEM Muhammad Awais, ARMUTLULU Andac, IMTIAZ Qasim, et al. Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO<sub>2</sub> sorbents[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 2408.
- [84] HU Yingchao, LIU Wenqiang, CHEN Hongqiang, et al. Screening of inert solid supports for CaO-based sorbents for high temperature CO<sub>2</sub> capture[J]. *Fuel*, 2016, 181: 199–206.
- [85] JING Jieying, LI Tingyu, ZHANG Xuewei, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> sorption performance of CaO/Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> sorbents and its sintering-resistance mechanism[J]. *Applied Energy*, 2017, 199: 225–233.
- [86] 李清. 高效抗烧结钙基二氧化碳吸附剂的制备及性能研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- LI Qing. Preparation and performance of high-efficiency *anti*-sintering calcium-based CO<sub>2</sub> sorbents[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [87] CUI Hongjie, CHENG Zhenmin, ZHOU Zhiming. Unravelling the role of alkaline earth metal carbonates in intermediate temperature CO<sub>2</sub> capture using alkali metal salt-promoted MgO-based sorbents[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(35): 18280–18291.
- [88] ZHANG Keling, LI Xiaohong Shari, LI Weizhen, et al. Phase transfer-catalyzed fast CO<sub>2</sub> absorption by MgO-based adsorbents with high cycling capacity[J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2014, 1(3): 1400030.
- [89] HARADA Takuya, SIMEON Fritz, HAMAD Esam Z, et al. Alkali metal nitrate-promoted high-capacity MgO adsorbents for regenerable CO<sub>2</sub> capture at moderate temperatures[J]. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(6): 1943–1949.
- [90] KWAK Jin-Su, KIM Kang-Yeong, YOON Ji Woong, et al. Interfacial interactions govern the mechanisms of CO<sub>2</sub> absorption and desorption on A<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-promoted MgO (A=Na, K, Rb, and Cs) adsorbents[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122(35): 20289–20300.
- [91] VU Anh-Tuan, HO Keon, JIN Seongmin, et al. Double sodium salt-promoted mesoporous MgO sorbent with high CO<sub>2</sub> sorption capacity at intermediate temperatures under dry and wet conditions[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 161–173.
- [92] 邓少碧, 边洲峰. 核壳结构在甲烷重整中的应用[J]. *化工进展*, 2023, 42(1): 247–254.
- DENG Shaobi, BIAN Zhoufeng. Application of core-shell structure catalyst in dry reforming of methane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(1): 247–254.
- [93] 曹敏, 毛玉娇, 王倩倩, 等. 金属催化剂烧结机制及抗烧结策略[J]. *化工进展*, 2023, 42(2): 744–755.
- CAO Min, MAO Yujiao, WANG Qianqian, et al. Sintering mechanism and sintering-resistant strategies for metal-based catalyst[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(2): 744–755.
- [94] SHISHIDO Tetsuya, YAMAMOTO Manabu, ATAKE Ikuo, et al. Cu/Zn-based catalysts improved by adding magnesium for water-gas shift reaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, 253(1/2): 270–278.
- [95] LI Didi, XU Fang, TANG Xuan, et al. Induced activation of the commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the steam reforming of methanol[J]. *Nature Catalysis*, 2022, 5: 99–108.
- [96] YU J, QIN X, YANG Y, et al. Highly stable Pt/CeO<sub>2</sub> catalyst with embedding structure toward water-gas shift reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(1): 1071–1080.
- [97] SHAO Bin, ZHANG Yun, SUN Zheyi, et al. CO<sub>2</sub> capture and in situ conversion: Recent progresses and perspectives[J]. *Green Chemical Engineering*, 2022, 3(3): 189–198.
- [98] OLIVEIRA Eduardo L G, GRANDE Carlos A, RODRIGUES Alirio E. Effect of catalyst activity in SMR-SERP for hydrogen production: Commercial vs. large-pore catalyst[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(3): 342–354.