

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 8 月 4 日 (04.08.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/160487 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/755 (2006.01) **C01B 3/40** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/089766
- (22) 国际申请日: 2021 年 4 月 26 日 (26.04.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202110103653.2 2021 年 1 月 26 日 (26.01.2021) CN
- (71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。
- (72) 发明人: 王训(WANG, Xun); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。付根深(FU, Genshen); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。许婷婷(XU, Tingting); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。肖波(XIAO, Bo); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。
- (74) 代理人: 华中科技大学专利中心 (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND

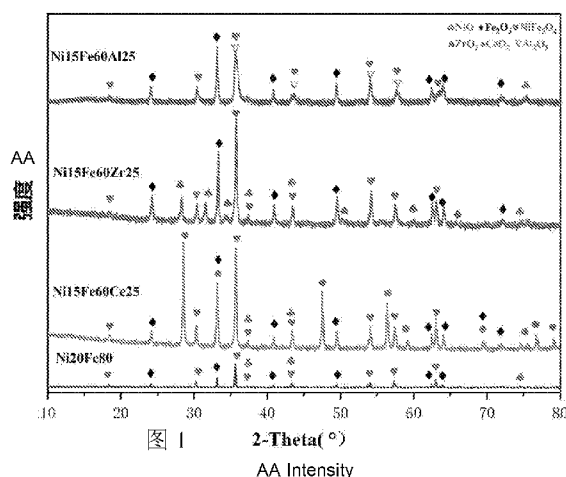
TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉市洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学东一楼 340 室, Hubei 430074 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: MODIFIED NICKEL-IRON COMPOSITE OXYGEN CARRIER, PREPARATION METHOD FOR SAME, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 一种改性镍铁复合氧载体及其制备方法和应用



(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of chemical chain combustion oxygen carriers and specifically relates to a modified nickel-iron composite oxygen carrier, a preparation method for same, and applications thereof. The preparation method of the present invention: nickel oxide, ferric oxide, and a modifier are added with water, mixed evenly, and then dried to produce a precursor, and the precursor is calcinated at 900-1000 °C for 6-9 h to produce the modified nickel-iron composite oxygen carrier. The modifier is a mixture of one or more of cerium oxide, aluminum oxide, and zirconium oxide. Per the present invention, the modifier is added on the basis of a patent application, the structural stability of the oxygen carrier is improved, increased redox activity is provided, the quality of a prepared synthetic gas and hydrogen is further increased, at the same time, the material defect of the nickel-iron composite oxygen carrier having poor cycle performance is solved, the preparation method is simple and easy, and mass production applications are favored.



(57) 摘要： 本发明属于化学链燃烧氧载体技术领域，具体涉及一种改性镍铁复合氧载体及其制备方法和应用。本发明制备方法将氧化镍，三氧化二铁和改性剂加水混合均匀后干燥得到前驱体，将前驱体在900-1000℃煅烧6-9h，即可获得改性镍铁复合氧载体，所述改性剂为氧化铈、氧化铝、氧化锆中的一种或多种的混合。本发明在专利申请的基础上加入改性剂，改善氧载体的结构稳定性，具有更高的氧化还原活性，进一步提高制备的合成气及氢气品质，同时解决镍铁复合氧载体循环性能差的材料缺陷，制备方法同样简单易行，有利于大规模生产应用。

一种改性镍铁复合氧载体及其制备方法和应用

【技术领域】

本发明属于化学链燃烧氧载体技术领域，具体涉及一种改性镍铁复合氧载体及其制备方法和应用。

【背景技术】

氢能是一种理想的二次能源载体，在空气中燃烧主要产物为水，不造成任何环境污染，已然成为世界上能源发展的重要方向。但是目前国内外制氢主要来源于化石燃料的重整工艺，其制备需要经历气体净化、合成气重整、变换和变压吸附等过程。这种方式不仅工艺复杂，而且能耗高，制氢效率低；同时合成气自身的价值被忽视，如燃烧供热、发电，或通过费托合成制备乙醇等高值燃料等。化学链技术是一种能源高效转化利用的新方式，通过不同反应器之间的耦合串联，可实现高纯氢和高纯合成气的制备。生物油作为一种能量密度高，易储存的生物质能源形式，近些年来得到了广泛的关注。但生物油直接加氢制生物柴油，用于化学链制氢或合成气则面临氢气纯度低，氧载体失活，团聚烧结等现象。

本申请的发明人在先前提交的专利申请 CN202011629463.6，一种镍铁复合氧载体及其制备方法和应用，提出了一种镍体复合氧载体的制备和应用，实现了高纯氢与合成气的共制备，其中合成气的纯度接近 80%，且 H_2/CO 比为 2；氢气的纯度也高达 95%以上，完全满足工业化应用，大大促进了生物油高值化利用。但是在后续进一步的研究中发现，这种镍体复合氧载体在多次循环过程中出现了明显的烧结和团聚现象，氢气产率及纯度出现了明显的下跌，其结构稳定性遭到破坏，不利用长期的使用。

因此，还需要对镍铁复合氧载体的进一步改性优化。

【发明内容】

针对现有技术的以上缺陷或改进需求，本发明提供了一种改性镍铁复合氧载体，通过氧化铈、氧化铝、氧化锆等改性剂的掺杂，改善氧载体的结构稳定性，进一步提高制备的合成气及氢气品质，同时解决镍铁复合氧载体循环性能差的材料缺陷。

为实现上述目的，按照本发明的一个方面，提供了一种改性镍铁复合氧载体的制备方法，将氧化镍，三氧化二铁和改性剂加水混合均匀后干燥得到前驱体，将前驱体在 900-1000℃煅烧 6-9h，即可获得改性镍铁复合氧载体，所述改性剂为氧化铈、氧化铝、氧化锆中的一种或多种的混合。

作为优选，所述改性剂为氧化铈。

作为优选，所述氧化镍、三氧化二铁和改性剂的质量之比为 (15-25) : (50-60) : (15-25)，优选的，所述氧化镍与所述三氧化二铁的质量比为 1:4。

作为优选，恒温干燥的温度为 100-120℃，干燥时间为 6-9h。

作为优选，所述氧化镍，所述三氧化二铁和所述改性剂是通过球磨混合均匀。

按照本发明的另一方面，提供了一种改性镍铁复合氧载体，根据前面所述的制备方法制备而成。

按照本发明的另一方面，提供了改性镍铁复合氧载体的应用，所述应用为基于化学链技术耦合制氢与合成气的应用。

作为优选，包括以下步骤：

(1) 将改性镍铁复合氧载体与生物油混合后反应，获得还原态的改性镍铁复合氧载体和合成气；

(2) 将还原态的改性镍铁复合氧载体与水蒸气反应，获得氢气，还原态的改性镍铁复合氧载体得到部分氧化；

(3) 部分氧化后的改性镍铁复合氧载体通过空气彻底氧化，完成再生。

作为优选，所述步骤（1）中还加入了水蒸气，所述水蒸汽的液体体积与生物油的液体体积之比为 1.2-2。

作为优选，所述步骤（1），步骤（2）和步骤（3）的反应温度为 900℃，所述生物油为有机固废热解而成，所述合成气为 CO 和 H₂ 的混合气体。

本发明的有益效果有：

（1）本发明在专利申请 CN202011629463.6 的基础上加入改性剂，改善氧载体的结构稳定性。其中 CeO₂ 的加入导致 Ce-Fe-O 固溶体以及钙钛矿型结构 CeFeO₃ 的生成，具有更高的氧化还原活性；同时对 NiFe₂O₄ 结构的稳定存在具有很好的支撑作用，从而有效防止孔隙结构坍塌而带来的烧结现象，制备的合成气及氢气品质得到进一步的提高，解决镍铁复合氧载体循环性能差的材料缺陷，制备方法同样简单易行，有利于大规模生产应用。

（2）本发明改性镍铁复合氧载体活性更高，目标产物选择性更强，制氢能力更突出，制备的合成气纯度达到 81%，合成气产率进一步提升至 2.01Nm³/kg(生物油)，氢气的纯度高达 95%，氢气产率提升至 0.724Nm³/kg(生物油)，在多次循环中未出现氧载体性能下降，氢气产率下跌等负面影响。

（3）本发明的改性镍铁复合氧载体在共制备氢与合成气中的应用，与现有的化学链技术及先前专利相比，不仅克服了生物油在化学链技术中应用缺陷，促进生物油更加高值化利用，同时长期循环使用中展现了优异的稳定性，更加符合工业的实际应用。

【附图说明】

图 1 是本发明实施例 1-3 和对比实施例 1 制备的复合氧载体 XRD 图。

图 2 是本发明对比实施例 1 制备的复合氧载体 SEM 图。

图 3 是本发明实施例 1 制备的复合氧载体 SEM 图。

图 4 是本发明实施例 2 制备的复合氧载体 SEM 图。

图 5 是本发明实施例 3 制备的复合氧载体 SEM 图。

图 6 是应用实施例 1.1-1.4 合成气产率测试图。

图 7 是应用实施例 1.1-1.4 氢气纯度测试图。

图 8 是应用实施例 1.1-1.4 生物油还原阶段物相结构 XRD 测试图。

图 9 是应用实施例 2.1-2.4 合成气产率测试图。

图 10 是应用实施例 2.1-2.4 氢气纯度测试图。

图 11 是应用实施例 2.1-2.4 经过 5 次循环后的复合氧载体 XRD 图。

图 12 是应用实施例 2.4 经过 5 次循环后的复合氧载体 SEM 图。

图 13 是应用实施例 2.1 经过 5 次循环后的复合氧载体 SEM 图。

图 14 是应用实施例 2.2 经过 5 次循环后的复合氧载体 SEM 图。

图 15 是应用实施例 2.3 经过 5 次循环后的复合氧载体 SEM 图。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

实施例

实施例 1

一种 CeO_2 改性镍铁复合氧载体，通过以下方法制备而成：

(1) 称取 15g 的氧化镍 (NiO) 粉末，60g 的氧化铁 (Fe_2O_3) 粉末，25g 氧化铈 (CeO_2) 粉末一起倒入球磨罐内，然后向罐内加入 200ml 去离子水，以 300r/min 的转速，球磨 2 小时。

(2) 将球磨罐中的溶液倒入烧杯，在 105°C 的恒温干燥箱内，干燥 6h，蒸发多余的溶剂水得到前驱体，将前驱体放入马弗炉内， 900°C 下煅烧 6 小时，得到镍铁复合氧载体，记为 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 复合氧载体。

实施例 2

一种 ZrO_2 改性镍铁复合氧载体，通过以下方法制备而成：

(1) 称取 15g 的氧化镍 (NiO) 粉末，60g 的氧化铁 (Fe_2O_3) 粉末，25g 氧化锆 (ZrO_2) 粉末一起倒入球磨罐内，然后向罐内加入 200ml 去离子水，以 300r/min 的转速，球磨 2 小时。

(2) 将球磨罐中的溶液倒入烧杯，在 105℃ 的恒温干燥箱内，干燥 6h，蒸发多余的溶剂水，得到前驱体，将前驱体放入马弗炉内，900℃ 下煅烧 6 小时，得到镍铁复合氧载体，记为 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$ 复合氧载体。

实施例 3

一种 Al_2O_3 改性镍铁复合氧载体，通过以下方法制备而成：

(1) 称取 15g 的氧化镍 (NiO) 粉末，60g 的氧化铁 (Fe_2O_3) 粉末，25g 氧化铝 (Al_2O_3) 粉末一起倒入球磨罐内，然后向罐内加入 200ml 去离子水，以 300r/min 的转速，球磨 2 小时。

(2) 将球磨罐中的溶液倒入烧杯，在 105℃ 的恒温干燥箱内，干燥 6h，蒸发多余的溶剂水，得到前驱体，将前驱体放入马弗炉内，900℃ 下煅烧 6 小时，得到镍铁复合氧载体，记为 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 复合氧载体。

对比实施例 1

(1) 称取 20g 的氧化镍 (NiO) 粉末，80g 的氧化铁 (Fe_2O_3) 粉末，一起倒入球磨罐内，然后向罐内加入 200ml 去离子水，以 300r/min 的转速，球磨 2 小时。

(2) 将球磨罐中的溶液倒入烧杯，在 105℃ 的恒温干燥箱内，干燥 6h，蒸发多余的溶剂水得到前驱体，将前驱体放入马弗炉内，900℃ 下煅烧 6 小时，得到镍铁复合氧载体，记为 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 复合氧载体。

测试实施例

1. XRD 测试测试。将实施例 1-3 和对比实施例 1 制备的氧载体进行 XRD 测试，测试结果如图 1 所示。三种金属改性后的氧载体与 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 一样，都存在 Fe_2O_3 、 NiFe_2O_4 、 NiO 三种晶相结构，且峰的位置基本一致，这说明

改性金属的掺杂对 Ni/Fe 之间结构的形成并不产生影响；此外 CeO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 的物相分别独立存在，并没有在制备过程中与 NiO 或 Fe_2O_3 高温下形成新的物相结构。

2. SEM 测试。将实施例 1-4 和对比实施例 1 制备的氧载体进行，测试结果如图 2-5 所示。三种改性剂掺杂后的氧载体明显分散性更好，具有更丰富的孔隙结构。

应用实施例

1. 第一组应用实施例。将氧载体在固定床管式反应器中，先后通入生物油制备合成气，然后通过水蒸汽制备氢气，具体如下所述。

应用实施例 1.1 Ni₁₅Fe₆₀Ce₂₅ 复合氧载体

(1) 称取 10g 载氧体放入固定床管式反应器，在空气氛围下升温至 900℃，然后再用氮气吹托 10min，排净管内空气后，利用注射泵共通入为 2.8ml、流速为 0.14ml/min 的生物油和 3.36ml、流速为 0.168ml/min 的水蒸气；同时利用在线色谱分析尾气组分含量及产率；

(2) 待色谱中各气体组分浓度降至 0.5% 以下，通入 10ml，流速为 0.165ml/min 的去离子水，利用在线色谱分析氢气浓度及产量。

其中，载气流速（空气，氮气）均为 500ml/min；色谱对尾气组分记录时间间隔单位为秒，其中尾气各组分含量以 500ml/min 氮气为基准计算。

应用实施例 1.2 Ni₁₅Fe₆₀Zr₂₅ 复合氧载体。

应用实施例 1.3 Ni₁₅Fe₆₀Al₂₅ 复合氧载体。

应用实施例 1.4 Ni₂₀Fe₈₀ 复合氧载体。

2. 第二组应用实施例。本应用实施例与第一组实施例不同之处在于，将复合氧载体进行了 5 次循环测试，具体如下所述。

应用实施例 2.1 Ni₁₅Fe₆₀Ce₂₅ 复合氧载体

(1) 称取 10g 载氧体放入固定床管式反应器，在空气氛围下升温至 900℃，然后再用氮气吹托 10min，排净管内空气后，利用注射泵共通入为

2.8ml、流速为 0.14ml/min 的生物油和 3.36ml、流速为 0.168ml/min 的水蒸气；同时利用在线色谱分析尾气组分含量及产率；

(2) 待色谱中各气体组分浓度降至 0.5%以下，通入 10ml，流速为 0.165ml/min 的去离子水，利用在线色谱分析氢气浓度及产量。

(3) 再通入空气，待色谱中氧气组分达到 21%左右，即说明氧载体得到完全氧化再生；然后继续重复 (1) (2) (3)，达到 5 次为止。

其中，载气流速（空气，氮气）均为 500ml/min；色谱对尾气组分记录时间间隔单位为秒，其中尾气各组分含量以 500ml/min 氮气为基准计算。

应用实施例 2.2 Ni₁₅Fe₆₀Zr₂₅ 复合氧载体。

应用实施例 2.3 Ni₁₅Fe₆₀Al₂₅ 复合氧载体。

应用实施例 2.4 Ni₂₀Fe₈₀ 复合氧载体。

将应用实施例 1.1-1.4 进行合成气产率测试，测试结果如图 6 所示。从图 6 中可以看到 Ni₁₅Fe₆₀Ce₂₅ 氧载体相较于 Ni₂₀Fe₈₀，合成气产率从 1.77Nm³/kg 提升至 2.01Nm³/kg，合成气纯度从 78.9%提升到 81%左右，同时 H₂/CO 比从 1.98 提升至 2。这种积极的变化是由于 CeO₂ 不仅具有很强的氧迁移速率，同时对合成气也有着更高的选择性。而 Ni₁₅Fe₆₀Zr₂₅ 氧载体的合成气产率略有提升，但 H₂/CO 却出现明显下跌，这是因为 ZrO₂ 属于一种惰性载体，不直接参与反应。

将应用实施例 1.1-1.4 进行氢气纯度测试，测试结果如图 7 所示。从图 7 中可知 Ni₁₅Fe₆₀Ce₂₅ 改性氧载体氢气的纯度及产率相较于 Ni₂₀Fe₈₀ 氧载体进一步得到提升。这是因为 Fe₂O₃ 与 CeO₂ 之间同样存在积极的协同作用，即使是简单的物理接触也能提高 Fe₂O₃ 的还原性；此外 Fe-Ce 固溶体的形成以及钙钛矿型 CeFeO₃ 的出现都会极大地促进氧空位的产生，加快晶格氧从氧载体内部向表面迁移。而 Ni₁₅Fe₆₀Zr₂₅ 氧载体在氢气纯度及产率方面出现了下跌，这可能是惰性载体 ZrO₂ 的加入，减少了活性组分 NiFe₂O₄ 的含量，降低了对 Fe₂O₃ 的还原引起的。最后通过对 Ni₁₅Fe₆₀Al₂₅ 氧载体制氢

能力的观察，我们发现其氢气产率及纯度异常的低，这是因为在反应过程中有惰性尖晶石 FeAl_2O_4 的形成，而这种结构不利于 Fe 元素的进一步还原和氧化。

将应用实施例 1.1-1.4 生物油还原阶段物相结构进行 XRD 测试，测试结果如图 8 所示。还原态的 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 氧载体出现了钙钛矿型结构 CeFeO_3 ， $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 氧载体相比 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 氧载体的氢气产率及合成气的产率均有提升与这种结构的出现有关。

$\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$ 氧载体经过生物油还原后出现了大量 Fe_3O_4 的结构，这可能是由于惰性载体 ZrO_2 的加入，导致氧载体内部 NiFe_2O_4 减少，从而变相提高了 Fe_2O_3 的还原难度。但是可以看到 ZrO_2 在反应阶段没有发生变化，也证明了其自身热稳定性非常好。

针对 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 氧载体，在还原阶段的确发现了惰性尖晶石 FeAl_2O_4 的出现，但还发现了另一种尖晶石 AlFe_2O_4 的形成。 AlFe_2O_4 属于高温物相，即 860°C 以上才能存在，是由 Fe_3O_4 与 FeAl_2O_4 高温下互溶形成的。 FeAl_2O_4 稳定性很强，且由于热力学限制，在 1123K 以下， FeAl_2O_4 几乎不与水蒸气反应，同时 AlFe_2O_4 的形成也会大大降低氧化还原反应的热力学驱动力，因此制氢能力明显降低。

将应用实施例 2.1-2.4 进行 5 次循环的合成气产率测试，测试结果如图 9 所示。从图 9 可知， $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 氧载体在 5 次循环中合成气的产率在，合成气纯度维持在 81%左右； $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$ 氧载体的合成气产率在，合成气纯度随循环次数增加略有提升。但是 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 与 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$ 两种改性后的氧载体在多次循环中相比 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 有更高的合成气纯度及产率。而 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 氧载体合成气的产率及纯度随循环次数增加而不断上涨，根据研究可以推测这可能是由于在多次循环过程中惰性尖晶石 FeAl_2O_4 与固溶体 AlFe_2O_4 不断增加，导致氧载体晶格氧释放严重受阻，其合成气产率及纯度的提高则是 FR 反应器中越来越多的积碳与水蒸气发生反应所引起。

将应用实施例 2.1-2.4 进行氢气纯度测试,测试结果如图 10 所示。由图 10 可知, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 在 5 次循环制氢过程中,不仅氢气产率最高并且氢气纯度一直维持在 96%左右,制备氢与合成气的性能得到进一步的提升,同时表现出了优异的循环稳定性。而这则表明了 CeO_2 的掺杂,以及钙钛矿 CeFeO_3 的形成保证了氧载体的循环稳定性。

$\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$ 同样在 5 次循环过程中表现出了优异的循环稳定性,这是因为 ZrO_2 具有更强的结构稳定性,能够在多次循环保证氧载体孔隙结构不发生明显变化,从而保证晶格氧的释放速率稳定。但是 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$ 氢气产率及纯度则相对较低,这是因为 ZrO_2 不参与反应,而 NiFe_2O_4 结构随 Fe_2O_3 相对质量分数减少而减少,从而降低了氧载体中 Fe 的还原性。

同样的, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 氧载体制氢能力明显降低是因为两种惰性尖晶石结构 FeAl_2O_4 与 AlFe_2O_4 在反应过程中形成所引起的,这在上一节 XRD 的表征分析已经得到了证实。但是从第二次循环开始, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 氧载体制氢能力再次出现明显下降,但在随后循环中氢气产率相对稳定,氢气纯度也维持在 85%左右。这也从侧面表现出 FeAl_2O_4 与 AlFe_2O_4 结构的稳定性,极大缓解了 Fe 元素在还原过程中的烧结现象。

将应用实施例 2.1-2.4 5 次循环后的复合氧载体进行 XRD 测试,测试结果如图 11 所示。 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 氧载体中的 NiFe_2O_4 结构出现了明显的相分离,而 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 三种改性氧载体中 NiFe_2O_4 的结晶度仍很高,说明改性金属的添加保证了氧载体结构的稳定。但是 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 依旧有 FeAl_2O_4 的物相结构,这对于产氢来讲是不利的。因此,结合上述讨论分析可得 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$ 是最佳的改性氧载体。

将应用实施例 2.1-2.4 5 次循环后的复合氧载体进行 SEM 测试,测试结果如图 12-15 所示。 $\text{Ni}_{20}\text{Fe}_{80}$ 氧载体出现了明显的孔隙结构坍塌,表面团聚现象明显,而 $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Ce}_{25}$, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Zr}_{25}$, $\text{Ni}_{15}\text{Fe}_{60}\text{Al}_{25}$ 三种改性氧载体的结构依旧稳定,这说明了三种改性金属的添加对氧载体的循环稳定

性起到了积极的作用。其中 Ni₁₅Fe₆₀Ce₂₅ 氧载体的孔隙结构更为明显，这对于晶格氧的释放是有利的，同时也证明了上述相关测试结果。

本领域的技术人员容易理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1. 一种改性镍铁复合氧载体的制备方法，其特征在于，将氧化镍，三氧化二铁和改性剂加水混合均匀后干燥得到前驱体，将前驱体在 900-1000℃ 煅烧 6-9h，即可获得改性镍铁复合氧载体；所述改性剂为氧化铈、氧化铝、氧化锆中的一种或多种的混合。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述改性剂为氧化铈。

3. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化镍、三氧化二铁和改性剂的质量之比为 (15-25) : (50-60) : (15-25)，优选的，所述氧化镍与所述三氧化二铁的质量比为 1:4。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的制备方法，其特征在于，步骤 (1) 中所述干燥为恒温干燥，所述恒温干燥的温度为 100-120℃，干燥时间为 6-9h。

5. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，所述氧化镍，所述三氧化二铁和所述改性剂是通过球磨混合均匀。

6. 一种改性镍铁复合氧载体，其特征在于，根据权利要求 1-5 任一项所述的制备方法制备而成。

7. 根据权利要求 6 所述的改性镍铁复合氧载体的应用，其特征在于，所述应用为基于化学链技术耦合制氢与合成气的应用。

8. 根据权利要求 7 所述的镍铁复合氧载体的应用，其特征在于，所述基于化学链技术耦合制氢与合成气的应用包括以下步骤：

(1) 将改性镍铁复合氧载体与生物油混合后反应，获得还原态的改性镍铁复合氧载体和合成气；

(2) 将还原态的改性镍铁复合氧载体与水蒸气反应，获得氢气，还原态的改性镍铁复合氧载体得到部分氧化；

(3) 部分氧化后的改性镍铁复合氧载体通过空气彻底氧化，完成再生。

9. 根据权利要求 8 所述的改性镍铁复合氧载体的应用，其特征在于，所述步骤（1）中还加入了水蒸气，所述水蒸汽的液体体积与生物油的液体体积之比为 1.2-2。

10. 根据权利要求 9 所述的改性镍铁复合氧载体的应用，其特征在于，所述步骤（1），步骤（2）和步骤（3）的反应温度为 900℃，所述生物油为有机固废热解而成，所述合成气为 CO 和 H₂ 的混合气体。

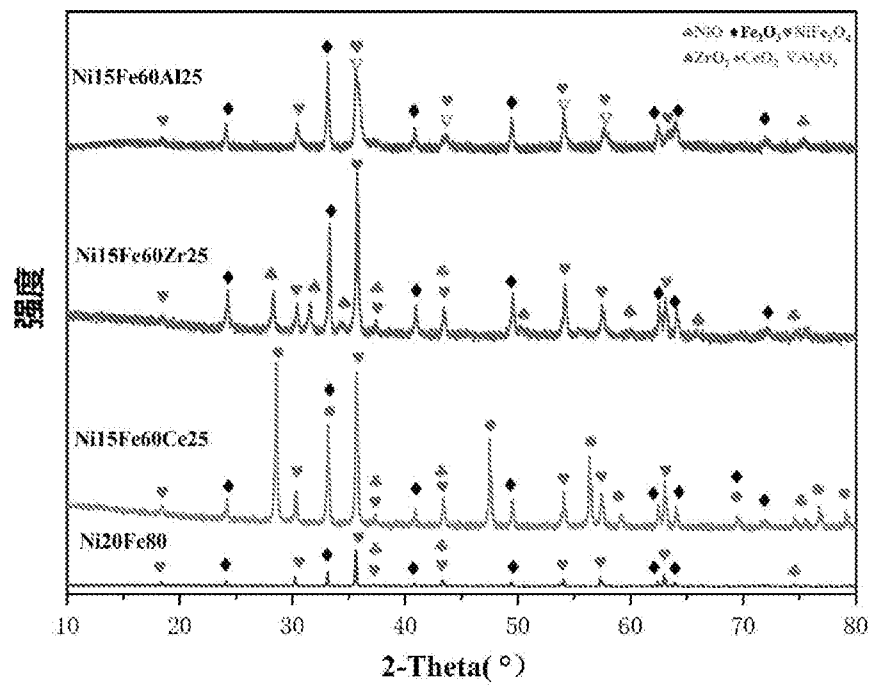


图 1

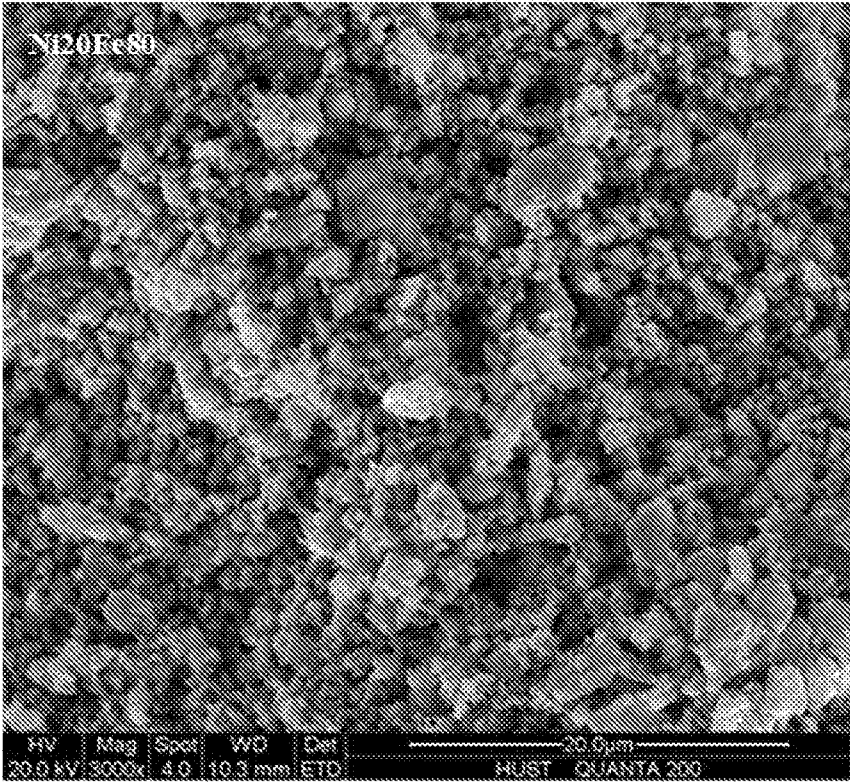


图 2

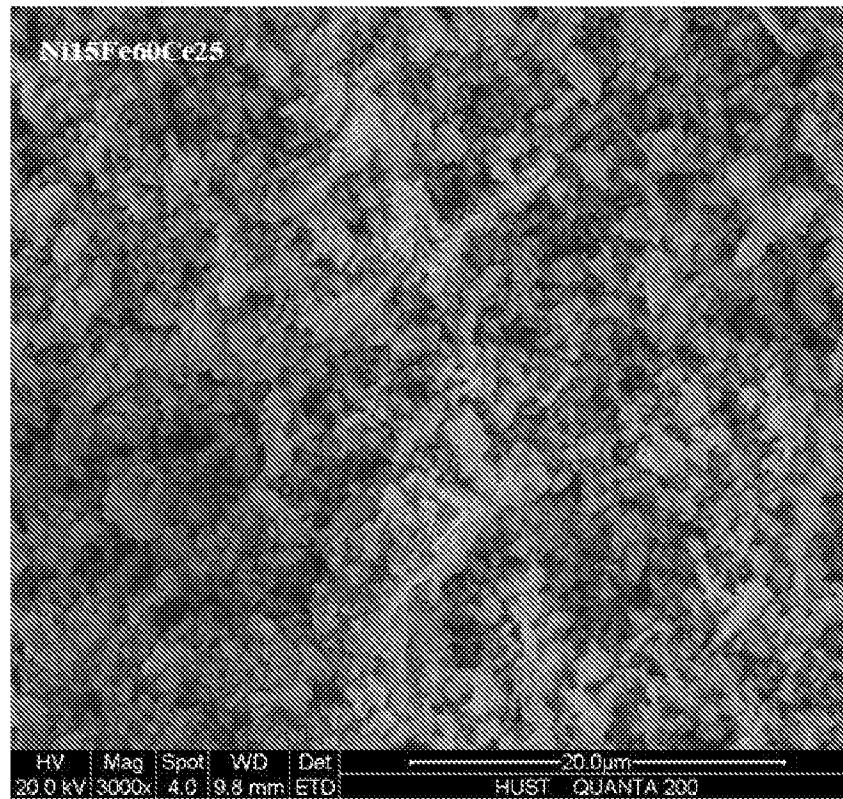


图 3

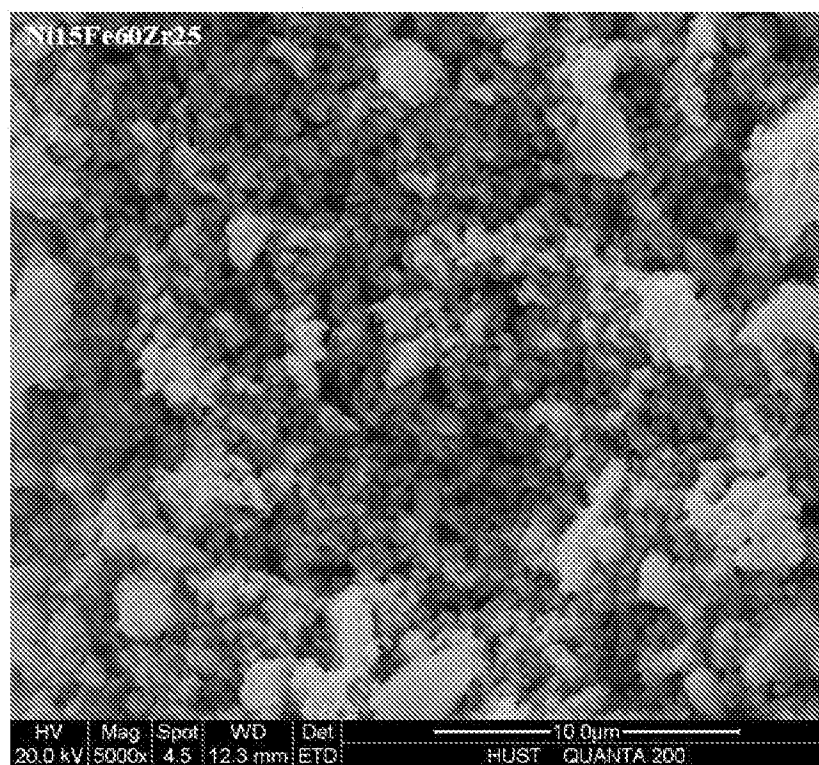


图 4

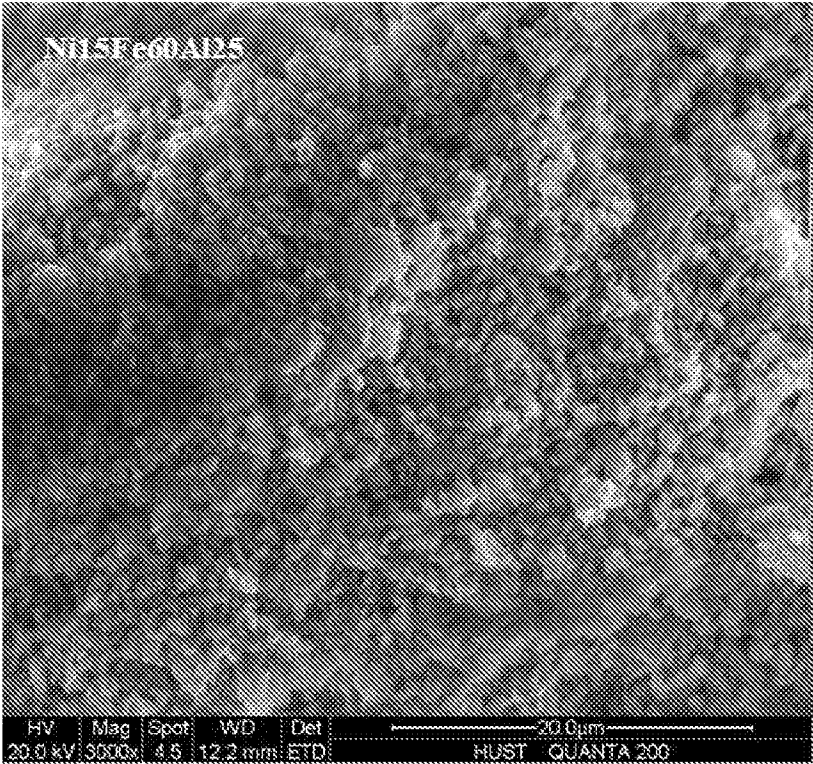


图 5

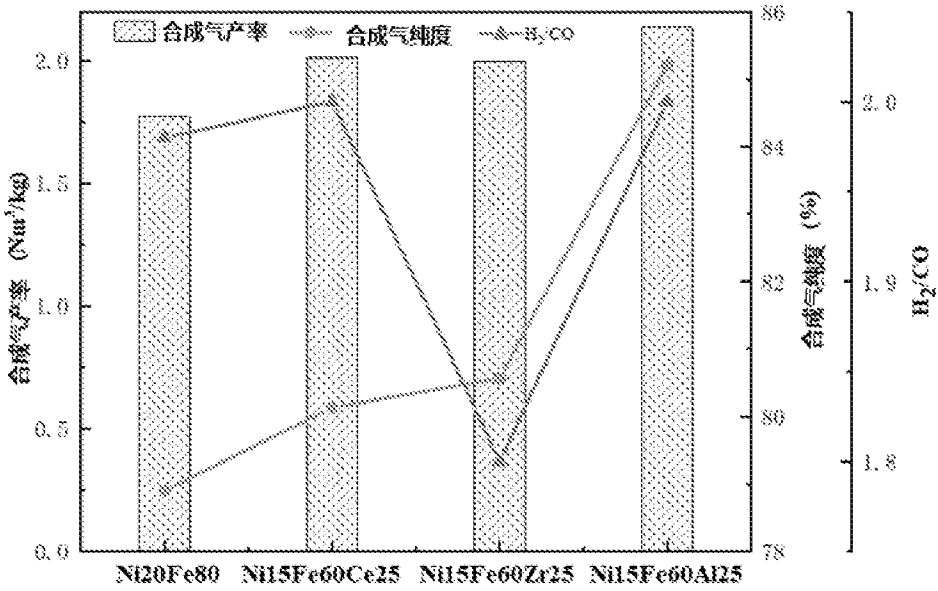


图 6

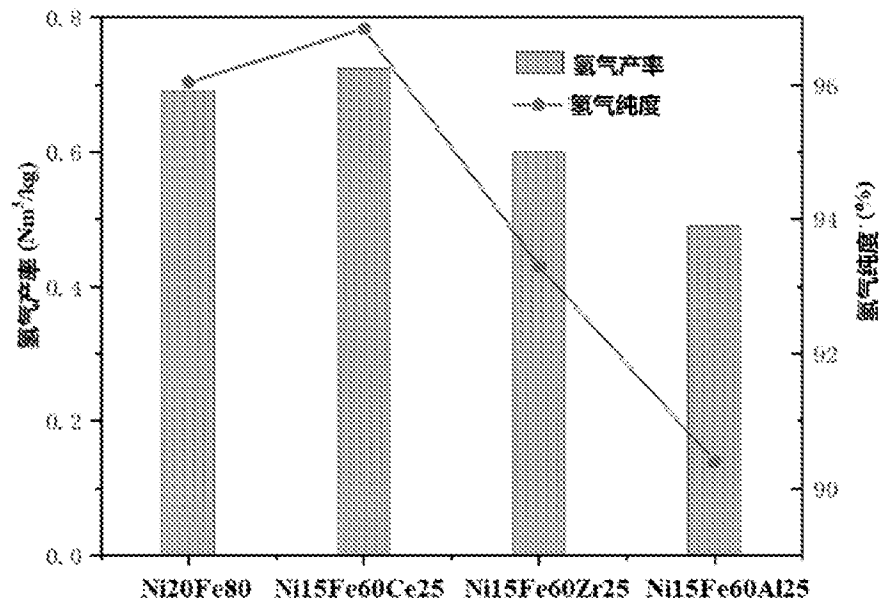


图 7

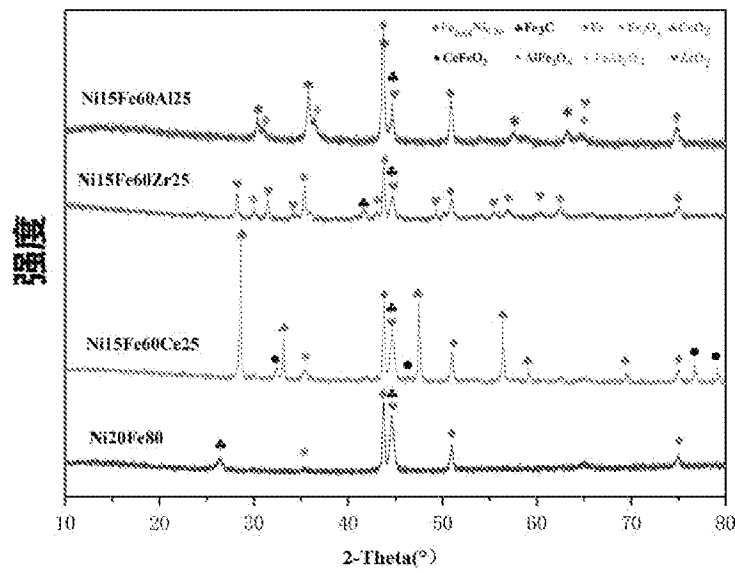


图 8

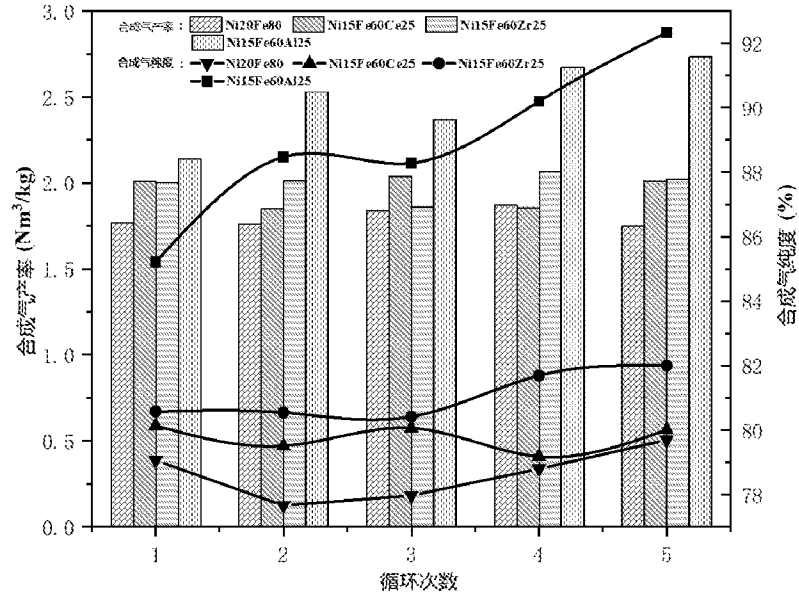


图 9

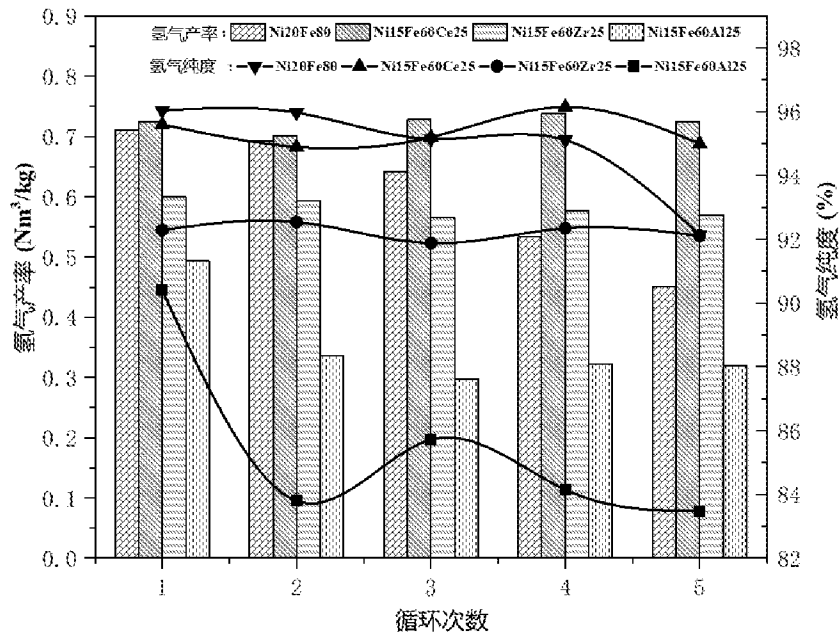


图 10

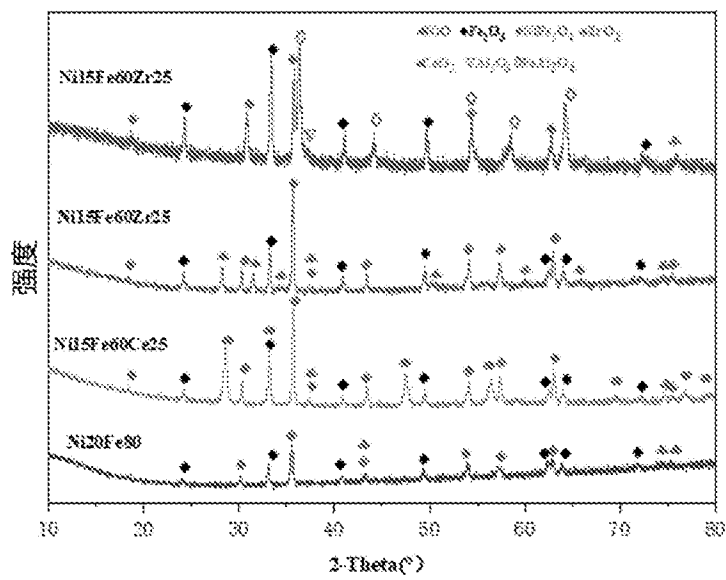


图 11

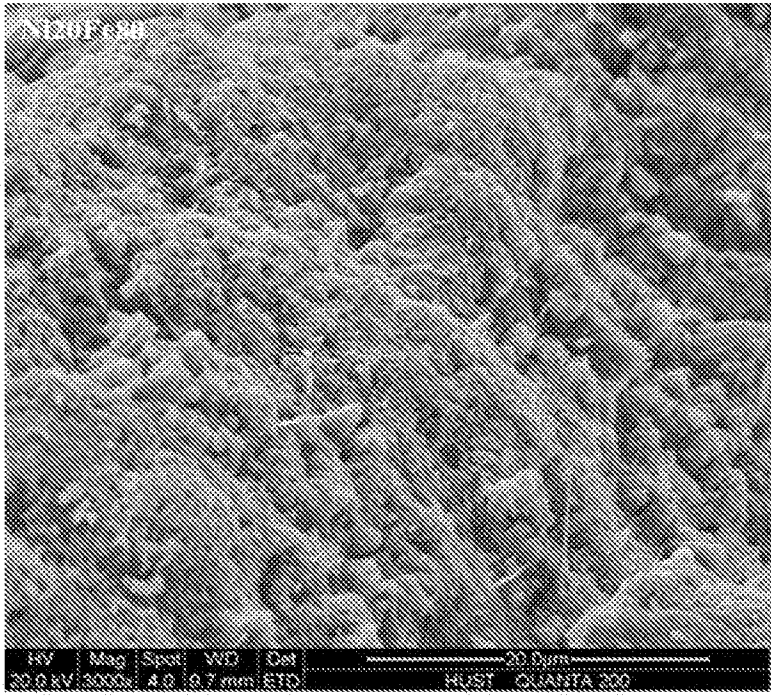


图 12

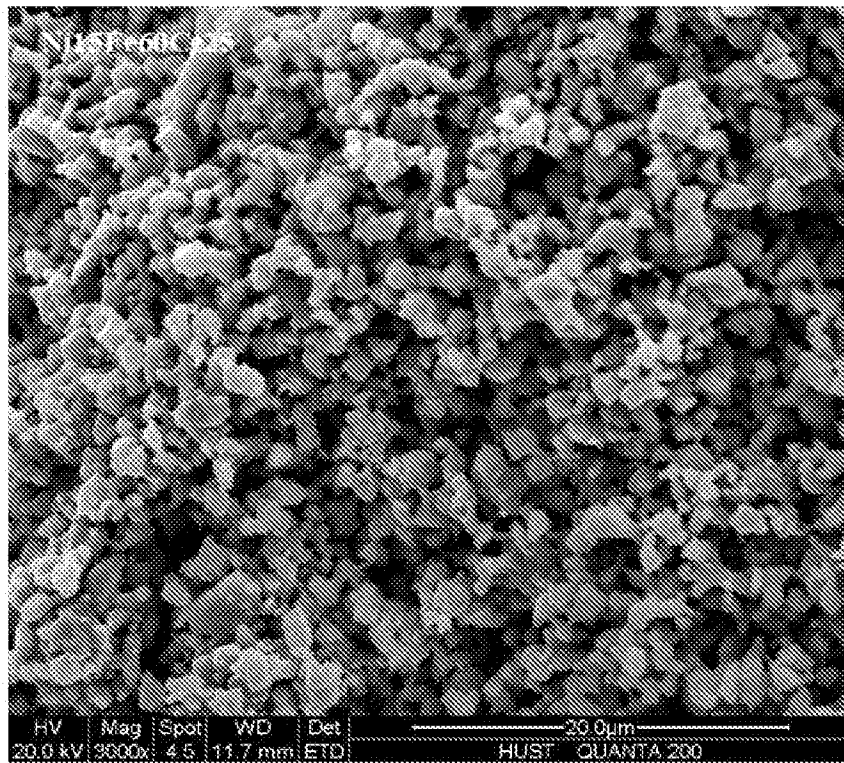


图 13

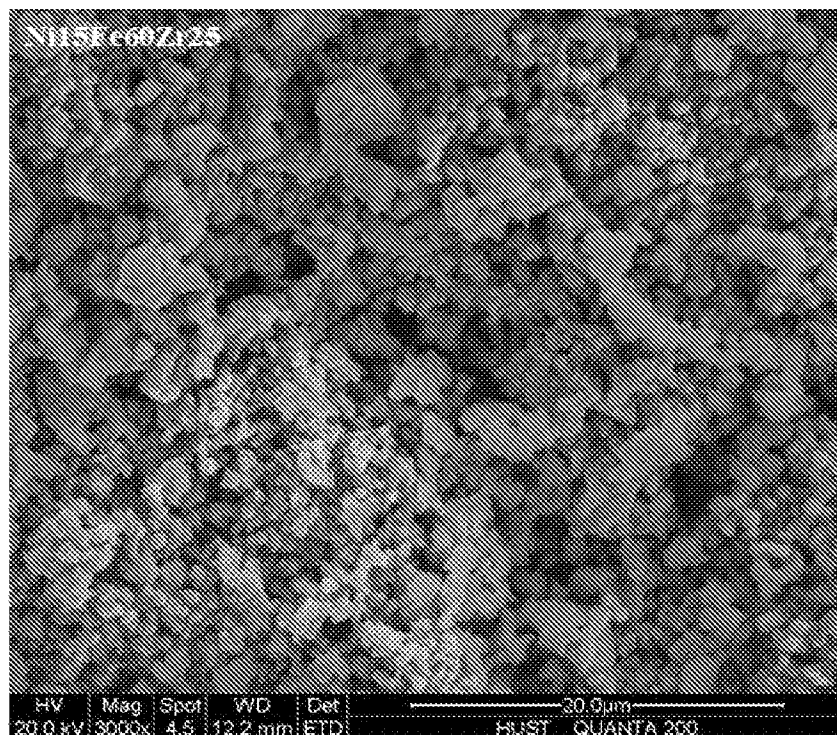


图 14

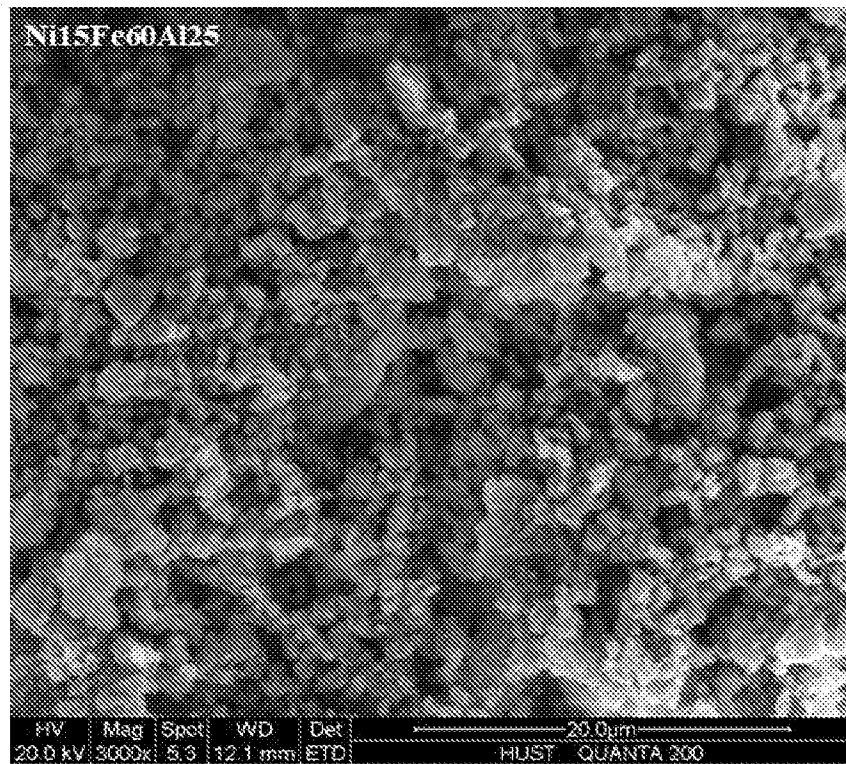


图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/089766

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER B01J 23/755(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01J C01B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; ISI_WEB OF SCIENCE: 华中科技大学, 王训, 付根深, 许婷婷, 肖波, 中国科学院, 魏国强, 化学链, 氧载体, 氧化镍, 氧化铁, 氧化铝, 氧化铈, 氧化锆, 制氢, H ₂ , NiO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂ , nickel oxide, ferric oxide, aluminium oxide, alumina, cerium oxide, ceria, zirconium oxide, zirconia, oxygen carrier, chemical loop+, hydrogen		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Seugran Yang et al. "Spinel Ni(Al, Fe) ₂ O ₄ Solid Solution as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion" <i>ENERGY&FUELS</i> , Vol. 26, No. 7, 22 June 2012 (2012-06-22), ISSN: 0887-0624, page 4618 left-hand column section 2.1, page 4620 right-hand column line 2	1-6
X	陈钦冬 (CHEN, Qindong). "生物质化学链气化过程中铁基氧载体的反应特性及改性研究 (The Reaction Character and Modification of Iron Based Oxygen Carriers during Biomass Chemical Looping Gasification)" <i>中国优秀博士学位论文全文数据库(博士) 工程技术II辑 (Chinese Selected Doctoral Dissertations and Master's Theses Full-Text Databases (Doctoral), Engineering Science & Technology II)</i> , No. 03, 15 March 2019 (2019-03-15), ISSN: 1674-022X, pp. 16-17	1-6
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 October 2021		Date of mailing of the international search report 27 October 2021
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Kyeongsook Kim et al. "Effect of the Addition of CeO ₂ or MgO on the Oxygen Carrier Capacity and Rate of Redox Reactions of NiO/Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ Oxygen Carriers" <i>ACS OMEGA</i> , Vol. 3, No. 4, 20 April 2018 (2018-04-20), ISSN: 2470-1343, page 4379 left-hand column section 2.1, right-hand column table 2	1-6
X	Dewang Zeng et al. "Spatially Controlled Oxygen Storage Materials Improved the Syngas Selectivity on Chemical Looping Methane Conversion" <i>APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL</i> , Vol. vol. 281, 27 August 2020 (2020-08-27), ISSN: 0926-3373, page 2, section 2.1	1-6
Y	Seugran Yang et al. "Spinel Ni(Al, Fe) ₂ O ₄ Solid Solution as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion" <i>ENERGY&FUELS</i> , Vol. 26, No. 7, 22 June 2012 (2012-06-22), ISSN: 0887-0624, page 4618 left-hand column section 2.1, page 4620 right-hand column line 2	7-10
Y	王训 (WANG, Xun). "铁基氧载体生物质化学链技术研究 (Study on Biomass Chemical Looping Technologies Using Fe-Based Material as Oxygen Carrier)" <i>中国优秀博硕士学位论文全文数据库(博士) 工程科技II辑 (Chinese Selected Doctoral Dissertations and Master's Theses Full-Text Databases (Doctoral), Engineering Science & Technology II)</i> , No. 01, 15 January 2021 (2021-01-15), ISSN: 1674-022X, page 17 last paragraph to page 18 line 2, page 19 paragraph 2	7-10
Y	Zhen Huang et al. "Exploration of Reaction Mechanisms on Hydrogen Production through Chemical Looping Steam Reforming Using NiFe ₂ O ₄ Oxygen Carrier" <i>ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY&ENGINEERING</i> , Vol. 7, No. 13, 03 June 2019 (2019-06-03), ISSN: 2168-0485, page 11622 left-hand column paragraph 2	7-10
Y	Guoqiang Wei et al. "Chemical Looping Reforming of Biomass Based Pyrolysis Gas Coupling with Chemical Looping Hydrogen by Using Fe/Ni/Al Oxygen Carriers Derived from LDH Precursors" <i>ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT</i> , Vol. 179, 28 October 2018 (2018-10-28), ISSN: 0196-8904, page 306 left-hand column sections 2.1, 2.2	7-10
A	CN 103635673 A (OHIO STATE INNOVATION FOUNDATION) 12 March 2014 (2014-03-12) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/089766

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103635673	A	12 March 2014	ES	2746905	T3	09 March 2020
				EP	2707583	A1	19 March 2014
				EP	2707583	A4	22 October 2014
				EP	2707583	B1	10 July 2019
				AU	2012253332	A1	19 December 2013
				AU	2012253332	A2	16 January 2014
				AU	2012253332	B2	11 May 2017
				WO	2012155059	A1	15 November 2012
				WO	2012155059	A8	14 February 2013
				CA	2835421	A1	15 November 2012
				CA	2835421	C	18 February 2020
				US	2014295361	A1	02 October 2014
				US	9777920	B2	03 October 2017
				US	2017370573	A1	28 December 2017
				US	10502414	B2	10 December 2019
				EP	3584426	A1	25 December 2019
				EP	3584426	B1	14 April 2021
				CN	103635673	B	04 May 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/089766

A. 主题的分类 B01J 23/755(2006.01)i; C01B 3/40(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) B01J C01B 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;CNKI;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT;ISI WEB OF SCIENCE; 华中科技大学, 王训, 付根深, 许婷婷, 肖波, 中国科学院, 魏国强, 化学链, 氧载体, 氧化镍, 氧化铁, 氧化铝, 氧化铈, 氧化锆, 制氢, H ₂ , NiO, Fe ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , CeO ₂ , nickel oxide, ferric oxide, aluminium oxide, alumina, cerium oxide, ceria, zirconium oxide, zirconia, oxygen carrier, chemical loop+, hydrogen														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>Seugran Yang 等. "Spinel Ni(Al, Fe)₂O₄ Solid Solution as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion" ENERGY&FUELS, 第26卷, 第7期, 2012年 6月 22日 (2012 - 06 - 22), ISSN: 0887-0624, 第4618页左栏第2.1节, 第4620页右栏第2行</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>陈钦冬. "生物质化学链气化过程中铁基氧载体的反应特性及改性研究" 中国优秀博士学位论文全文数据库(博士) 工程科技II辑, 第03期, 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15), ISSN: 1674-022X, 第16-17页</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Kyeongsook Kim 等. "Effect of the Addition of CeO₂ or MgO on the Oxygen Carrier Capacity and Rate of Redox Reactions of NiO/Fe₂O₃/Al₂O₃ Oxygen Carriers" ACS OMEGA, 第3卷, 第4期, 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20), ISSN: 2470-1343, 第4379页左栏2.1节, 右栏表2</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	Seugran Yang 等. "Spinel Ni(Al, Fe) ₂ O ₄ Solid Solution as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion" ENERGY&FUELS, 第26卷, 第7期, 2012年 6月 22日 (2012 - 06 - 22), ISSN: 0887-0624, 第4618页左栏第2.1节, 第4620页右栏第2行	1-6	X	陈钦冬. "生物质化学链气化过程中铁基氧载体的反应特性及改性研究" 中国优秀博士学位论文全文数据库(博士) 工程科技II辑, 第03期, 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15), ISSN: 1674-022X, 第16-17页	1-6	X	Kyeongsook Kim 等. "Effect of the Addition of CeO ₂ or MgO on the Oxygen Carrier Capacity and Rate of Redox Reactions of NiO/Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ Oxygen Carriers" ACS OMEGA, 第3卷, 第4期, 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20), ISSN: 2470-1343, 第4379页左栏2.1节, 右栏表2	1-6
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	Seugran Yang 等. "Spinel Ni(Al, Fe) ₂ O ₄ Solid Solution as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion" ENERGY&FUELS, 第26卷, 第7期, 2012年 6月 22日 (2012 - 06 - 22), ISSN: 0887-0624, 第4618页左栏第2.1节, 第4620页右栏第2行	1-6												
X	陈钦冬. "生物质化学链气化过程中铁基氧载体的反应特性及改性研究" 中国优秀博士学位论文全文数据库(博士) 工程科技II辑, 第03期, 2019年 3月 15日 (2019 - 03 - 15), ISSN: 1674-022X, 第16-17页	1-6												
X	Kyeongsook Kim 等. "Effect of the Addition of CeO ₂ or MgO on the Oxygen Carrier Capacity and Rate of Redox Reactions of NiO/Fe ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ Oxygen Carriers" ACS OMEGA, 第3卷, 第4期, 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20), ISSN: 2470-1343, 第4379页左栏2.1节, 右栏表2	1-6												
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件														
国际检索实际完成的日期 2021年 10月 5日		国际检索报告邮寄日期 2021年 10月 27日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 张玲榕 电话号码 86-(0512)-88997633												

C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Dewang Zeng 等. "Spatially Controlled Oxygen Storage Materials Improved the Syngas Selectivity on Chemical Looping Methane Conversion" APPLIED CATALYSIS B: ENVIRONMENTAL, 第281卷, 2020年 8月 27日 (2020 - 08 - 27), ISSN: 0926-3373, 第2页第2.1节	1-6
Y	Seugran Yang 等. "Spinel Ni(Al, Fe) ₂ O ₄ Solid Solution as an Oxygen Carrier for Chemical Looping Combustion" ENERGY&FUELS, 第26卷, 第7期, 2012年 6月 22日 (2012 - 06 - 22), ISSN: 0887-0624, 第4618页左栏第2.1节, 第4620页右栏第2行	7-10
Y	王训. "铁基氧载体生物质化学链技术研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库 (博士) 工程科技II辑, 第01期, 2021年 1月 15日 (2021 - 01 - 15), ISSN: 1674-022X, 第17页最后一段至第18页第2行, 第19页第2段	7-10
Y	Zhen Huang 等. "Exploration of Reaction Mechanisms on Hydrogen Production through Chemical Looping Steam Reforming Using NiFe ₂ O ₄ Oxygen Carrier" ACS SUSTAINABLE CHEMISTRY&ENGINEERING, 第7卷, 第13期, 2019年 6月 3日 (2019 - 06 - 03), ISSN: 2168-0485, 第11622页左栏第2段	7-10
Y	Guoqiang Wei 等. "Chemical Looping Reforming of Biomass Based Pyrolysis Gas Coupling with Chemical Looping Hydrogen by Using Fe/Ni/Al Oxygen Carriers Derived from LDH Precursors" ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT, 第179卷, 2018年 10月 28日 (2018 - 10 - 28), ISSN: 0196-8904, 第306页左栏第2.1、2.2节	7-10
A	CN 103635673 A (俄亥俄州国家创新基金会) 2014年 3月 12日 (2014 - 03 - 12) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/089766

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103635673	A	2014年 3月 12日	ES	2746905	T3	2020年 3月 9日
				EP	2707583	A1	2014年 3月 19日
				EP	2707583	A4	2014年 10月 22日
				EP	2707583	B1	2019年 7月 10日
				AU	2012253332	A1	2013年 12月 19日
				AU	2012253332	A2	2014年 1月 16日
				AU	2012253332	B2	2017年 5月 11日
				WO	2012155059	A1	2012年 11月 15日
				WO	2012155059	A8	2013年 2月 14日
				CA	2835421	A1	2012年 11月 15日
				CA	2835421	C	2020年 2月 18日
				US	2014295361	A1	2014年 10月 2日
				US	9777920	B2	2017年 10月 3日
				US	2017370573	A1	2017年 12月 28日
				US	10502414	B2	2019年 12月 10日
				EP	3584426	A1	2019年 12月 25日
				EP	3584426	B1	2021年 4月 14日
				CN	103635673	B	2016年 5月 4日