研究论文

DOI：10.11949/0438-1157.20261060

膜反应器中棉花秸秆连续催化气化制合成气

丁阿静[1]，费佳明[1]，陈焕浩[1,2,3]，王学瑞[1,2,3]，周巧巧[1,2,3]，顾学红[1,3]

（[1]南京工业大学化工学院，材料化学工程全国重点实验室，江苏 南京 211816；[2]衢州膜材料创新研究院，浙江 衢州 324000；[3]南京工业大学化工学院，生物质化学转化与流程再造国家级重点实验室培育建设点，江苏 南京 211816）

摘要： 低值农林生物质的清洁高值化利用，是推进固废资源化与碳减排的重要技术路径。传统生物质连续气化工艺合成气需冷却至300℃以下再进行除尘，导致焦油冷凝、颗粒物（PM）沉积、系统稳定性不足等问题，限制了其工业化推广。膜反应器能够在高温条件下实现焦油与PM的原位脱除，缩短工艺流程，规避降温带来的焦油冷凝现象，有利于保障生物质气化装置连续稳定运行。为此，本文构筑了棉花秸秆连续气化膜反应系统，在800℃下，系统考察半焦基催化剂、催化剂-碳化硅（SiC）膜和Ni改性膜耦合系统对气化产物分布的影响。结果表明，Fe-Ni双金属半焦催化剂（5Fe5Ni-Char）的焦油重整脱除性能最优，将其与SiC膜耦合，可同步实现颗粒物截留与焦油催化重整，颗粒截留率可达96.7%，焦油脱除率为83%，但长时间运行过程中催化剂损耗以及膜与催化剂表面积碳会引起系统性能衰减。利用负载2 wt.%Ni的SiC膜与5Fe5Ni-Char催化剂耦合时，合成气收率最高为55 mmol/$g_{棉花秸秆}$（H_2/CO=4.2），该系统在300 min内运行稳定，PM截留率稳定在96.8%，对应产率为0.008 wt.%；焦油脱除率约90.8%，收率为6.1 g/$m^3_{合成气}$。研究结果可为棉花秸秆连续气化制备清洁合成气的工艺优化提供数据支撑。

关键词： 气化；棉花秸秆；Fe-Ni半焦催化剂；膜反应器；合成气

中图分类号： TK 6　　**文献标志码：** A

文章编号： 0438-1157（XXXX）XX-0001-11

Continuous catalytic gasification of cotton stalk for syngas production in membrane reactor

DING Ajing[1], FEI Jiaming[1], CHEN Huanhao[1,2,3], WANG Xuerui[1,2,3], ZHOU Qiaoqiao[1,2,3], GU Xuehong[1,3]

([1]*State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing* 211816, *Jiangsu, China*; [2] *Quzhou Membrane Material Innovation Institute, Quzhou* 324000, *Zhejiang, China*; [3] *National Key Laboratory Cultivation Base for Biomass Chemical Conversion and Process Reengineering, College of Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing* 211816, *Jiangsu, China*)

Abstract: Clean and high-value utilization of low-value agroforestry biomass is an important technological pathway for advancing solid waste resource recovery and carbon emission reduction. In conventional continuous biomass gasification processes, the syngas must be cooled to below 300° C before dust removal, which leads to tar condensation, particulate matter (PM) deposition and insufficient system stability, thereby limiting its industrial deployment. Membrane reactors can achieve in-situ removal of tar and PM under high-temperature conditions,

收稿日期： 2026-08-10　　**修回日期：** 2026-10-28

通信作者： 周巧巧（1992—），女，博士，副教授，qiaoqiao.zhou@njtech.edu.cn；顾学红（1976—），男，博士，教授，xhgu@njtech.edu.cn

第一作者： 丁阿静（2000—），女，博士研究生，dingajing@njtech.edu.cn

基金项目： 国家自然科学基金项目（U22B20148，22308162，22561142233）；江苏省自然科学基金项目（BK20230321）；材料化学工程全国重点实验室基金项目（SKL-MCE-23A16）

引用本文： 丁阿静, 费佳明, 陈焕浩, 王学瑞, 周巧巧, 顾学红. 膜反应器中棉花秸秆连续催化气化制合成气[J]. 化工学报, XXXX, XX(XX): 1-11

Citation: DING Ajing, FEI Jiaming, CHEN Huanhao, WANG Xuerui, ZHOU Qiaoqiao, GU Xuehong. Continuous catalytic gasification of cotton stalk for syngas production in membrane reactor[J]. CIESC Journal, XXXX, XX(XX): 1-11

shortening the process flow and avoiding tar condensation caused by cooling, which is conducive to ensuring the continuous and stable operation of biomass gasification units. To this end, a continuous gasification membrane reaction system for cotton stalks was constructed. At 800°C, the effects of char-based catalysts, catalyst - silicon carbide (SiC) membrane and Ni-modified membrane coupling systems on gasification product distribution were systematically investigated. The results showed that the Fe - Ni bimetallic char catalyst (5Fe5Ni-Char) exhibited the optimal performance for tar reforming and removal. Coupling it with the SiC membrane enabled simultaneous particulate retention and catalytic tar reforming, achieving a particle retention rate of 96.7% and a tar removal rate of 83%. However, during prolonged operation, catalyst loss and carbon deposition on the membrane and catalyst surfaces caused system performance degradation. When a SiC membrane loaded with 2 wt.% Ni was coupled with the 5Fe5Ni-Char catalyst, the highest syngas yield was 55 mmol/$g_{cotton\ stalk}$ (H_2/CO = 4.2). This system operated stably within 300 min, maintaining a PM retention rate of 96.8% with a corresponding yield of 0.008 wt.%; the tar removal rate was ~90.8%, with a yield of 6.1 g/m^3_{syngas}. This work offers experimental support for optimizing continuous cotton stalk gasification to produce clean syngas.

Keywords: gasification; cotton stalk; Fe-Ni char-based catalyst; membrane reactor; syngas

引 言

生物质是具备碳中性特征的可再生有机资源，其高效资源化利用是缓解化石能源供需矛盾、推动固废减量化与清洁利用的重要途径[1, 2]。我国农林生物质储量丰富，其中棉花秸秆作为典型农业木质纤维素废弃物，产区集中、年产量大，但长期以露天焚烧等粗放方式处置，既造成资源浪费，也带来大气与土壤环境风险[3, 4]。因此，开发棉花秸秆清洁高效转化技术，实现其高值化利用，具有重要的研究意义与应用价值。

生物质热解气化技术可在贫氧或缺氧条件下将固态生物质转化为含氢气(H_2)和一氧化碳(CO)的合成气。兼具能量利用率高、产品用途广等优势，是生物质规模化清洁利用的核心技术之一[5]。其中连续进料气化装置可维持稳定的反应温度与产气特性，是推动气化技术工业化落地的关键装备[6]，但传统连续气化过程合成气需冷却至300℃以下再进行除尘，导致焦油冷凝堵塞、设备腐蚀和热损失等问题，是制约系统长周期稳定运行的主要瓶颈[7]。

针对上述问题，中温(约800℃)催化气化耦合净化工艺成为研究热点，通过催化重整与除尘协同实现合成气净化[7, 8]。在固体颗粒脱除方面，目前采用的技术包括水洗[9]、旋风分离[10]、静电除尘[11]、袋式过滤[12]、颗粒床过滤[13]和膜分离等[14, 15]。相较于传统除尘方式，陶瓷膜过滤因其高孔隙率(低压降)和耐高温性能等优点，被广泛应用于高温气体净化[16]。陶瓷膜材料主要包括Al_2O_3、SiO_2、ZrO_2、SiC和沸石。其中，Al_2O_3膜商业化最成熟，但其在高温条件和气化剂(水蒸气)存在条件下不稳定[17]；SiO_2膜压降低，但在高温下易与生物质灰中的碱金属发生反应，形成低熔点硅酸盐导致结构坍塌[18]；ZrO_2膜热稳定性好，但热导率不高；沸石膜易引积碳导致堵孔[17]。相比之下，SiC膜兼具热导率高，抗热震好，稳定性高的特点，更适用于生物质水蒸气气化过程的高温气固分离[19]。在焦油催化重整方面，催化剂载体有碳基、分子筛和天然金属氧化物等，其中多孔炭产量大、资源丰富且廉价易得，被广泛用于负载活性金属[20-22]。活性金属包括铁(Fe)、镍(Ni)、钙(Ca)和钴(Co)等[23-26]，其中Ni凭借其优异的断裂C-C键能力，成为焦油重整的主流活性组分，但存在易积碳、易团聚的不足；Fe基催化剂成本低廉、环境友好，且可与Ni形成双金属协同效应，兼顾催化活性与抗积碳性能，是低成本焦油重整催化剂的重要研究方向[27, 28]。

由于焦油组分复杂、易冷凝，且降温过程中易裹挟颗粒物形成复合污染，因此焦油与颗粒物的高温原位同步脱除，是实现生物质连续气化稳定运行的关键。Savuto等将填充商用镍基催化剂的陶瓷过滤器集成于流化床气化反应器，同步完成颗粒捕集与焦油催化重整，合成气焦油质量浓度降至0.25 g/Nm^3[29]。但流化床气化通常需要通入N_2等惰性气体作为流化介质，会稀释合成气中的有效产气组分，产物中H_2体积分数普遍低于20%[30]。相比之下，固定床气化工艺无需额外引入流化惰性气体，可避免

合成气被稀释的问题。本课题组前期针对固定床内生物质气化与原位净化耦合开展了系列研究，先后构建了碳基催化剂[21, 22]、整体式分子筛催化剂[31]与SiC膜反应器耦合体系。在间歇进料条件下，Ding等仅采用膜孔径2.6 μm的SiC膜反应器（无外加催化剂），即可实现70.6%的颗粒物脱除效率与24.6%的焦油转化效率，证实多孔膜材料兼具固体颗粒截留能力与大分子焦油裂解作用[22]。在此基础上，Wei等以SiC泡沫为载体制备结构化$Ni_{15}La_5$/S1-SiC催化剂，并将其与膜反应器耦合，可同步实现焦油重整与颗粒物过滤，颗粒物与焦油脱除效率分别高达97%和90%，显著优于单独膜过滤（颗粒物脱除率57%、焦油转化率38%）与单纯催化剂床层（颗粒物脱除率53%、焦油转化率83%）两组对照体系[31]。同时，催化剂与膜反应器耦合体系对6种典型农林废弃物（微藻、杨木、核桃壳、玉米芯、秸秆、中药渣）均有良好的适应性。在膜-半焦催化剂集成体系中，各类生物质原料的焦油转化效率可达88%~96%，颗粒物脱除率为94%~99%；其中杨木焦油脱除效果最优为96.4%，玉米秸秆相对最低为88%；而针对固体颗粒物，核桃壳的固体颗粒截留效果最优为99.6%，中药渣相对最低为94.3%[32]。间歇式膜反应器适用于反应机理基础研究，但难以适配工程化连续生产要求。为此Li等进一步搭建连续进料生物质气化膜反应系统，验证了连续工艺的可行性，不过该工作主要聚焦Ni/Al_2O_3催化剂与SiC膜耦合体系用于玉米芯气化过程中催化剂和膜材料的结构/性质演变规律[33]。针对棉花秸秆这一典型农业生物质原料，以其原料半焦作为催化剂耦合膜反应器的连续气化体系，气化产物分布特性仍缺乏系统研究。特别是，将活性金属Ni同时负载于半焦催化剂与碳化硅膜上的集成体系用于生物质气化的研究尚无报道。

基于此，本文将碳基催化剂与SiC膜反应器耦合，构建棉花秸秆连续催化气化系统，探究半焦催化剂、活性金属、半焦－SiC膜耦合体系对气化产物分布的影响，尤其是对焦油和固体颗粒产物分布的影响规律，进一步在SiC膜表面原位负载Ni优化耦合系统性能，为棉花秸秆连续气化制清洁合成气系统的工程放大提供理论和技术支撑。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

实验选用棉花秸秆（0.30~0.85 mm）作为原料，来源于新疆，实验前在烘箱中于105°C干燥10 h。

1.2 催化剂的制备

本文中所使用的碳基催化剂为棉花秸秆半焦。在固定床石英管反应器（长750 mm，内径25 mm）中，氮气气氛（N_2，200 mL/min）下，通过热解制备，升温程序为：以10 °C/min的升温速率加热至800°C，并保温2 h。

铁、镍和铁/镍负载的半焦催化剂采用浸渍法制备，详细步骤如下：在烧杯中称取一定量的Fe的前驱体九水硝酸铁（$Fe(NO_3)_3·9H_2O$）和/或Ni的前驱体六水硝酸镍（$Ni(NO_3)_2·6H_2O$），加入200 mL去离子水，搅拌2 h，之后加入一定量的棉花秸秆半焦。随后，将混合物置于60°C的恒温水浴中6 h，期间每半小时搅拌一次以确保充分混合，然后移至105℃烘箱干燥12 h，冷却后，在N_2气氛下煅烧。煅烧程序为：N_2的流量为200 mL/min，以10 ℃/min的升温速率升至550℃，稳定2 h，制备好的催化剂记为xFe-Char、yNi-Char或xFeyNi-Char，x和y分别代表Fe和Ni的质量百分比。

1.3 负载Ni金属的SiC膜管的制备

本文中使用的碳化硅膜制备方法与Han等报道的方法一致[34]。为了在SiC膜管表面负载Ni，称取一定量的$Ni(NO_3)_2·6H_2O$加入500 mL去离子水中，充分搅拌混合，然后将SiC膜管完全浸泡在溶液中，Ni的质量百分比为2 wt.%。在80℃水浴加热条件下搅拌5 h，然后移至105℃烘箱中烘干12 h，随后在N_2氛围下进行煅烧。煅烧升温程序与催化剂的制备方法相同，制备好的SiC膜管记为Ni/Mem。

1.4 催化剂与膜的表征

利用X射线荧光光谱仪（XRF）（ZSX Primus III+，Rigaku，日本）、X射线衍射（XRD）（SmartLab SE，Rigaku，日本）对催化剂进行分析。XRD分析在40 kV和40 mA下进行，使用Cu-Kα辐射源，波长为1.541 Å，扫描范围为10-80°。采用Jade 6软件对图谱进行分析处理。采用场发射扫描电镜（FE-SEM）（HITACHI S-4800，日本）对使用前后的膜进行表面形貌分析。

1.5 实验装置与流程

对于间歇装置，所采用的固定床反应器为石英

管反应器(长750 mm,内径25 mm)。实验过程中,棉花秸秆进料量为3 g,反应温度为800°C,N_2流速为200 mL/min,并通过液体注射泵和水蒸气发生器向反应器中注入水蒸气,水蒸气与生物质(S/B)的质量比为0或1。

对于连续进料装置,棉花秸秆气化实验流程如图1(a)所示,气化装置是由进料系统(料仓和螺杆进料器集成)、膜反应器、半焦罐和气化炉组成,膜和膜反应器实物图如图1(b)所示,膜反应器所采用的SiC膜尺寸为外径36 mm,厚8 mm,长300 mm,膜孔径为2.6 μm,膜管上下通过石墨垫圈密封,碳基催化剂放置于膜管内部。实验过程中,设置进料速度为0.3 g/min,反应温度为800°C。同时,通过液体蠕动泵和水蒸气发生器向反应器中注入水蒸气,S/B为0–2。产生的固体半焦产物落入下面的半焦罐中,而生物质挥发分被载气(N_2,流速500 mL/min)吹扫依次穿过膜层与催化剂床层:在该过程中,挥发分中的PM被SiC膜截留,挥发分中的焦油则穿过膜管后进入催化剂床层,被催化剂裂解/重整。从反应器移出的挥发分利用装有四氢呋喃(THF)的冷阱进行收集,不凝气体利用气袋收集,以备后续产物分析和定量。

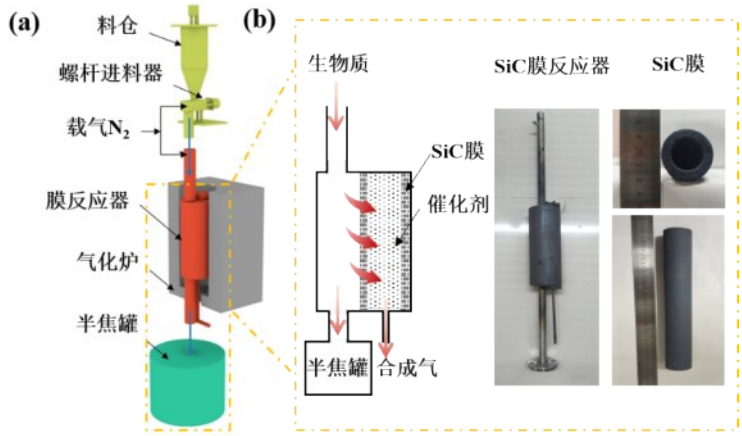


图1　棉花秸秆连续气化膜反应系统:(a)连续进料–气化实验装置示意图;(b)膜反应器内部的平面示意图,膜和膜反应器实物图

Fig.1　Continuous gasification membrane reactor system for cotton stalk: (a) schematic diagram of the continuous feeding – gasification experimental setup; (b) schematic diagram of the interior layout plan of the membrane reactor, photographs of the membrane and membrane reactor

1.6　产物分析与定量

气袋收集的气体产物利用气相色谱(GC-TCD,Molseive 5Å 和 Hayesep Q 色谱柱,Agilent)分析定量,程序如下:柱箱温度从70°C(保持10 min)以10 °C/min的升温速率升至120°C(保持1 min),分析时间共计16 min,载气为氩气(Ar),流量为20 mL/min。利用已知浓度的N_2、CO、CO_2、H_2、CH_4、C_2H_4和C_2H_6标准气体混合物对产物气进行标定。合成气体产物总收率计算如式(1)所示。为了定量PM和焦油收率,首先在砂芯漏斗中利用有机滤纸(孔径为0.1 μm)对液体混合物进行过滤,过滤后的滤纸在烘箱中105°C烘干12 h;同时实验设置空白滤纸对照组校正滤纸使用前后的质量差,即对空白有机滤纸进行相同的溶剂清洗、过滤和干燥等操作。通过称量滤纸使用前和使用后的质量差获得固体颗粒收率,如式(2)所示。固体颗粒截留率采用式(3)计算得到。随后,过滤后的滤液利用旋转蒸发仪(35°C,35 r/min,0.08 MPa)分离焦油和THF溶剂,焦油质量通过旋蒸前后圆底烧瓶的质量差计算得到。焦油收率和脱除率分别采用式(4)和(5)计算得到。

$$Y_{合成气}=\frac{V_{N2}}{x_{N2}}\times(100-x_{N2})/22.4\times1000/m_{棉花秸秆} \quad (1)$$

式中,$Y_{合成气}$为合成气收率,mmol/$g_{棉花秸秆}$;V_{N2}为N_2体积,mL;x_{N2}为氮气在总气体中的占比,%;$m_{棉花秸秆}$为棉花秸秆的质量,g。

$$Y_{PM}=\frac{m_{PM}}{m_{棉花秸秆}}\times100\% \quad (2)$$

式中,Y_{PM}为合成气中PM的收率,wt.%;m_{PM}为PM的质量,g。

$$\eta_{PM}=\frac{Y_1-Y_2}{Y_1}\times100\% \quad (3)$$

式中,η_{PM}为PM截留率,%;Y_1为无膜/催化剂时合成气中PM的收率,wt.%;Y_2为有膜/催化剂时合

成气中PM的收率，wt.%。

$$Y_{焦油} = \frac{m_{焦油}}{\frac{V_{N2}}{x_{N2}} \times (100 - x_{N2})} \quad (4)$$

式中，$Y_{焦油}$为合成气中焦油收率，$g/m^3_{合成气}$；$m_{焦油}$为焦油的质量，g。

$$X_{焦油} = \frac{Y_3 - Y_4}{Y_3} \times 100\% \quad (5)$$

式中，$X_{焦油}$为焦油脱除率，%；Y_3为无膜/催化剂时合成气中焦油的收率，$g/m^3_{合成气}$；Y_4为有膜/催化剂时合成气中焦油的收率，$g/m^3_{合成气}$。

2 结果与讨论

2.1 原料和催化剂的性质

表1为棉花秸秆原料的基本性质，棉花秸秆的挥发分为76.6 wt.%，灰分为3.6 wt.%。灰分中无机矿物质组成如表2所示，主要包括28.2% K_2O、12.5% SiO_2、10.9% CaO和10.4% Al_2O_3，还有少量的MgO、Na_2O和Fe_2O_3，其中的K，Ca和Al等金属活性物种，可通过增强蒸气与焦油分子的吸附活化能力，促进焦油挥发分的裂解与重整反应[22, 35]。棉花秸秆的元素分析表明其碳含量为47.4 wt.%，H含量为4.9 wt.%，含有少量N为0.8 wt.%，未检测到S元素。

表1 棉花秸秆的工业分析与基本元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analyses of cotton stalk

工业分析，wt.%-ad[a]				元素分析，wt.%-daf[b]				
挥发分	固定碳	灰分	水分	C	H	N	O[c]	S
76.6	12.9	3.6	6.9	47.4	4.9	0.8	46.9	0

注：[a]ad：空气干燥基；[b]daf：无水无灰基；[c]：差减法。

表2 棉花秸秆灰分中无机矿物质成分分析

Table 2 Inorganic mineral composition analysis of cotton stalk ash

组成，wt%						
CaO	MgO	SiO_2	K_2O	Al_2O_3	Fe_2O_3	Na_2O
10.9	8.3	12.5	28.2	10.4	2.5	7.5

不同半焦催化剂（Char、10Fe-Char和5Fe5Ni-Char）XRD图谱如图2所示，半焦催化剂的XRD图除了识别出归属于无定形炭和SiO_2物种的衍射峰外，还识别出$CaAl_4O_7$物种（PDF#46-1475）的衍射峰。负载10%Fe后，10Fe-Char谱图中观察到Fe_3O_4（PDF#19-0629）衍射峰，说明在催化剂制备过程中，催化剂未被完全氧化为Fe_2O_3。负载FeNi双金属后，5Fe5Ni-Char在44.20°（111）、51.50°（200）和75.82°（220）出现了明显的特征峰，可归属于Fe-Ni合金（PDF#38-0419），说明5Fe5Ni-Char催化剂中FeNi双金属之间存在强相互作用。

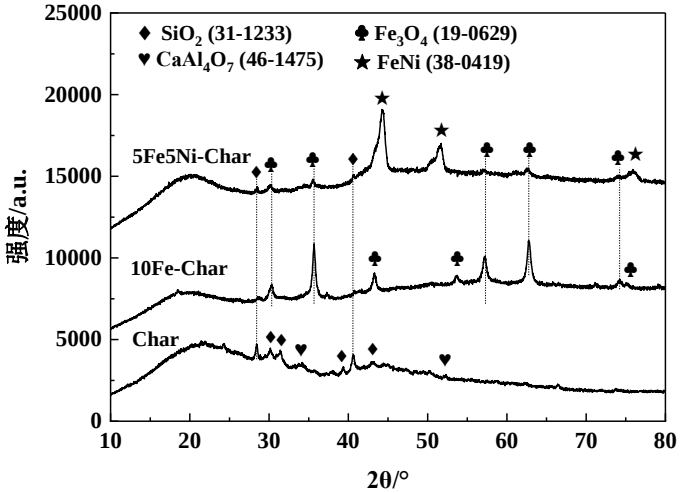


图2 不同半焦基催化剂的XRD谱图

Fig. 2 XRD patterns of different char-based catalysts

2.2 水蒸气和催化剂对棉花秸秆气化产物的影响

图3为固定床反应器，在800℃条件下，气化剂水蒸气、Fe负载量及Fe-Ni双金属负载半焦催化剂对棉花秸秆气化产物（焦油、合成气）分布的影响。当不使用水蒸气气化时，半焦收率为16.5 wt.%，焦油收率为363.0 $g/m^3_{合成气}$，此时焦油颜色呈深褐色（图3a），气体收率为22.8 $mmol/g_{棉花秸秆}$，H_2/CO为0.6（图3b）；当加入水蒸气气化时（S/B=1），半焦产率显著降低到2.3 wt.%，焦油收率降低至101.7 $g/m^3_{合成气}$，气体收率增加到42.7 $mmol/g_{棉花秸秆}$，H_2/CO也增大到1.7。

气体收率和H_2/CO增加一方面与半焦中碳的水蒸气气化（C+H_2O→CO+H_2）、水煤气变换（CO+H_2O→CO_2+H_2）等反应有关[21]；另一方面，水蒸气促进了焦油的裂解和重整，焦油的组成分析（图4和表3）表明，与无水蒸气相比，在有水蒸气存在时，焦油中芳香烃的收率明显下降，如一环苯酚收率由2.44%降至0.91%，二环萘由4.15%降至2.18%，2-甲基萘由1.76%降至0.91%，三环菲由2.06%降至1.0%，四环芘由1.35%降至0.4%。进一步，当使用棉花秸秆半焦催化剂（Char）时，焦油收率进一步降低至33.7 g/$m^3_{合成气}$，焦油颜色变为浅黄色，对应的焦油脱除率为90.7%，此时，苯酚进一步下降至0.44%，萘和2-甲基萘分别下降至1.08%和0.5%，菲和芘分别降至0.56%和0.28%，这表明半焦催化剂进一步促进了焦油的裂解重整反应，可归因于其为多孔结构和富含碱金属物种（如K，Ca和Al），有利于焦油分子的吸附、裂解和重整等反应，使焦油向小分子气体方向转化[22, 35]。因此，气体收率进一步提高至68.1 mmol/$g_{棉花秸秆}$，H_2/CO无明显变化。

半焦催化剂对棉花秸秆气化焦油裂解重整具有显著的作用，但焦油组分中仍含有20.88%的萘和10.84%的菲组分。为了进一步对结构更为稳定的萘、菲裂解重整，以半焦为载体制备Ni、Fe金属负载型催化剂，以提高对焦油的裂解重整性能。当Fe负载量为5%时，焦油收率轻微降低，至31.1 g/$m^3_{合成气}$；增加Fe负载量至10%时，焦油收率进一步降低至22.3 g/$m^3_{合成气}$，焦油颜色明显变浅，对应的焦油脱除率为93.9%，气体收率升高至79.5 mmol/$g_{棉花秸秆}$（图3b），H_2明显增加，CH_4收率有所减少，H_2/CO提高至1.9。负载5%Ni的焦油收率略高于Fe，这可能归因于Fe与灰分中的活性金属（K、Ca和Al）之间产生了协同催化效应，促进了焦油的重整转化[36]。当使用负载5%Fe和5%Ni的半焦催化剂时（5Fe5Ni-Char），焦油收率最低，为19.9 g/$m^3_{合成气}$，对应的焦油脱除率为94.5%，焦油中茚，2-甲基萘，1-甲基萘和联苯的含量进一步降低，焦油颜色最浅，仅含有少量的萘（1.84%）、茚（0.54%）和苯酚（0.19%）。这应该是由于Fe与Ni形成了Ni-Fe合金（图2），通过电子协同效应优化活性位点的电子结构，提升了催化性能[37]。同时，5Fe5Ni-Char得到的合成气产率与H_2/CO最高，分别为82.5 mmol/$g_{棉花秸秆}$和2.2。

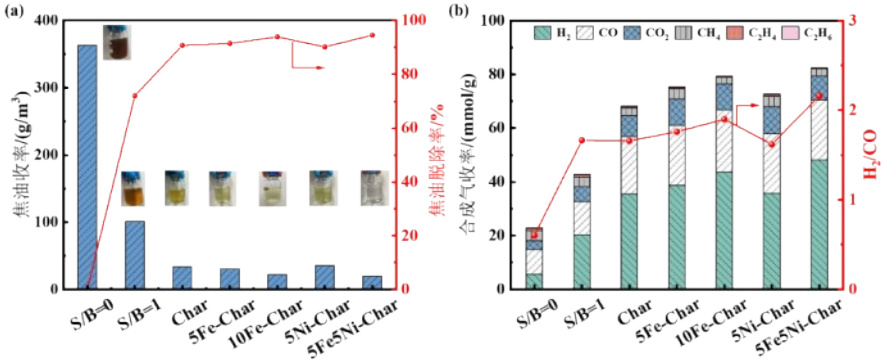


图3　水蒸气气化剂和催化剂对棉花秸秆气化产物的影响（实验条件：3 g棉花秸秆，800°C，载气（N_2）：200 mL/min，间歇反应器）：(a)对焦油收率的影响；(b)对合成气收率及H_2/CO比的影响

Fig. 3　Effects of steam and catalysts on the gasification products of cotton stalk (experimental conditions: 3 g cotton stalk, 800 °C, carrier gas (N_2) 200 mL/min, batch reactor): (a) effect on tar yield; (b) effect on syngas yield and H_2/CO ratio

2.3　催化剂耦合SiC膜反应器的连续运行性能评价

为了实现合成气中固体颗粒和焦油污染物的同步原位脱除，将上一节最佳5Fe5Ni-char催化剂与膜反应器耦合，通过催化剂对焦油的裂解重整作用和膜对固体颗粒的截留作用来强化棉花秸秆气化过程制清洁合成气。图5为连续装置中不同工况的气体收率、H_2/CO(a-d)和各组分体积浓度占比分布(a'-d')。当无膜无催化剂、S/B=1时，气体产率约20 mmol/$g_{棉花秸秆}$，H_2/CO为1，H_2和CO浓度均为40%（图5a-a'）；当提高水蒸气用量（S/B=2）时（图5b-b'），气体总产率变化不大，但CO收率明显降低，CO_2收率提高，H_2/CO提高至1.6，表明该过程发生了水煤气变换反应（CO+H_2O→CO_2+H_2）。进一步，在此S/B条件下，将5Fe5Ni-Char催化剂与膜反应器耦合，气体产率提升至49 mmol/$g_{棉花秸秆}$，H_2/CO达到4，H_2浓度占比提高为54%（图5c-c'）。然而，反应从150 min开始气体收率出现持续下降。这可能是由

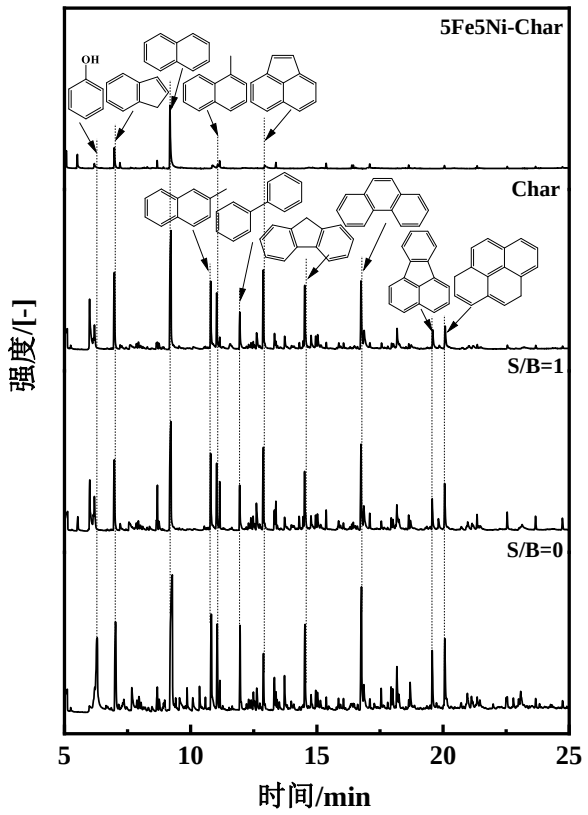


图4 不同S/B和催化剂下棉花秸秆气化焦油GC-MS谱图

Fig. 4 GC-MS spectra of tar from cotton stalk gasification under different S/B ratios and catalyst conditions

于一方面，半焦催化剂在水蒸气气化过程中会因和水蒸气反应产生质量损失，长时间使用会导致催化剂的比表面积降低[22]；另一方面，催化剂和膜表面产生了积碳，覆盖了催化剂的活性位点[38]，如图6所示，相较于新鲜膜（图6a），运行1.5 h的膜表面（图6b）及孔隙中明显发现少量的固体颗粒，当运行至5 h时，膜表面及孔隙中固体颗粒累积并结块（图6c）。为了降低挥发分二次聚合产生的积碳，将活性金属Ni负载于膜表面对焦油进行初步裂解重整，以降低后端半焦催化剂对焦油裂解重整的负担。研究发现，5Fe5Ni-Char催化剂和负载Ni的膜反应器耦合时，气体产率进一步增加至55 mmol/$g_{棉花秸秆}$，H_2/CO略微提高，至4.2，H_2组成提高至58%（图5d-d'）。更重要的是，在测试的300分钟内，组成和收率均保持稳定。从图6(d)中可以看到，与不负载Ni的膜反应系统相比，5Fe5Ni-Char催化剂与Ni负载的膜反应器耦合运行5 h后，膜表面的固体颗粒比明显减少，说明将Ni负载于膜表面可有效减少焦油中大分子挥发分二次聚合反应产生的积碳，从而改善膜反应系统的运行稳定性。

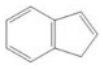
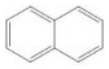
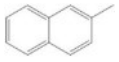
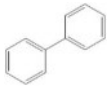
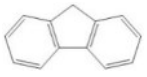
图7为连续进料膜反应系统，不同工况下的合成气中的固体颗粒和焦油收率及脱除率。当使用膜反应器时，固体颗粒产率稳定在0.008 wt.%左右，颗粒截留率达96.8%（图7a）。图7(b)为不同工况下的焦油收率和脱除率，与空白实验组（无膜，无气化剂，无催化剂工况）相比，当使用膜反应器时，焦油收率由66.3 g/$m^3_{合成气}$降低至60.1 g/$m^3_{合成气}$。当加入气化剂水蒸气（S/B=1）时，焦油收率进一步降低至51.3 g/$m^3_{合成气}$，焦油颜色由深褐色变为棕黄色，进一步增加S/B至2后，焦油收率降低至43.7 g/$m^3_{合成气}$；在此S/B下，将5Fe5Ni-Char催化剂与膜反应器耦合，焦油收率明显降低，至11.3 g/$m^3_{合成气}$，对应的焦油脱除率为83%，焦油颜色变为浅黄色。将Ni负载到SiC膜管上时（Ni/Mem+催），焦油产率降低为6.1 g/$m^3_{合成气}$，焦油脱除率提高到为90.8%。在连续进料气化系统中5Fe5Ni-Char半焦催化剂的焦油脱除率未达到2.2节间歇反应器中的焦油脱除率（94.5%），推测可能与连续进料体系生物质停留时间较短、长时间运行碳基催化剂损耗和膜/催化剂表面积碳有关（图6）[22]。

3 结 论

本文以棉花秸秆为原料，在800°C下，研究了半焦催化剂、活性金属、半焦－SiC膜耦合体系、半焦－Ni改性SiC膜耦合体系对气化产物分布、焦油裂解重整和固体颗粒脱除性能的影响。膜反应器可在高温下实现焦油与颗粒物的原位脱除，精简工艺流程，避免降温过程引发的焦油冷凝，有助于保障生物质气化装置连续稳定运行。研究表明：在固定床反应器中，5Fe5Ni负载的碳基催化剂（5Fe5Ni-Char）焦油收率最低，为19.9 g/$m^3_{合成气}$，对应的焦油脱除率为94.5%，合成气产率为82.5 mmol/$g_{棉花秸秆}$，H_2/CO为2.2；这一优异性能可归因于半焦多孔结构和内含的K、Ca、Al活性物种，以及负载Fe-Ni双金属间形成的Ni-Fe合金，多孔结构与活性物种共同促进焦油中多环芳烃的裂解重整，仅残留少量萘、茚与苯酚；在连续进料催化剂-膜耦合系统中，S/B=2，将最优5Fe5Ni-Char半焦催化剂与SiC膜耦合，可同步实现颗粒物截留与焦油催化重整，颗粒截留率可达96.7%，焦油脱除率83%，合成气产率提升至49 mmol/$g_{棉花秸秆}$，H_2/CO达到4；但长时间运行后催化剂消耗以及膜和催化剂表面积碳，造成系统性能随运

表3　不同S/B和催化剂下棉花秸秆气化焦油各组分的选择性和收率

Table 3　Selectivity and yield of individual tar components from cotton stalk gasification under different S/B ratios and catalyst conditions

时间, min	化合物	结构式	S/B=0		S/B=1		Char		5Fe5Ni-Char	
			S[a]	Y[b]	S[a]	Y[b]	S[a]	Y[b]	S[a]	Y[b]
6.0	苯酚 (Phenol)		13.14	2.44	9.36	0.91	8.47	0.44	5.95	0.19
6.9	茚 (Indene)		9.43	1.75	11.50	1.12	10.06	0.52	17.18	0.54
9.2	萘 (Naphthalene)		22.32	4.15	22.32	2.18	20.88	1.08	59.03	1.84
10.8	2-甲基萘 (2-methyl-Naphthalene)		9.47	1.76	9.34	0.91	9.61	0.50	6.41	0.2
11.0	1-甲基萘 (1-methyl-Naphthalene)		6.55	1.22	6.58	0.64	7.26	0.37	4.02	0.13
11.9	联苯 (Biphenyl)		5.70	1.06	4.52	0.44	4.95	0.26	0	0
12.9	亚联苯 (Biphenylene)		3.61	0.67	10.17	0.99	10.37	0.53	5.25	0.16
14.5	芴 (Fluorene)		6.93	1.29	8.76	0.85	8.07	0.42	0	0
16.7	菲 (Phenanthrene)		11.08	2.06	10.24	1.0	10.84	0.56	0	0
19.6	荧蒽 (Fluoranthene)		4.53	0.84	3.15	0.31	3.98	0.20	0	0
20.1	芘 (Pyrene)		7.25	1.35	4.07	0.40	5.50	0.28	2.14	0.07

注：[a] 各化合物的选择性依据GC-MS谱图中峰面积百分比(area%)确定；[b] 各化合物的产率按以下公式计算：产率(%)=面积百分比(%)×焦油质量产率(wt.%)/100。

行时间衰减。利用负载Ni的SiC膜反应器耦合5Fe5Ni负载的碳基催化剂时，合成气收率最高，为55 mmol/$g_{棉花秸秆}$(H_2/CO~4.2)，且在300 min运行时间内保持稳定，这可归因于膜表面负载的活性金属Ni可在膜段预先裂解大分子焦油，减轻后端半焦催化剂负荷，抑制挥发分二次聚合积碳。此时，合成气中的焦油收率为6.1 g/$m^3_{合成气}$，焦油脱除率为90.8%；固体颗粒产量为0.008 wt.%，颗粒截留率达96.8%。连续体系下焦油脱除效率低于间歇反应器，应该与连续工况下原料停留时间缩短、碳基催化剂持续损耗以及膜与催化剂表面积碳等因素有关。本研究可为低值农林生物质清洁连续气化技术的优化与工程应用提供一定的理论依据与技术参考。

符号说明

H_2/CO ——合成气中H_2与CO的摩尔比

PM ——固体颗粒物

S/B ——水蒸气与生物质的质量比

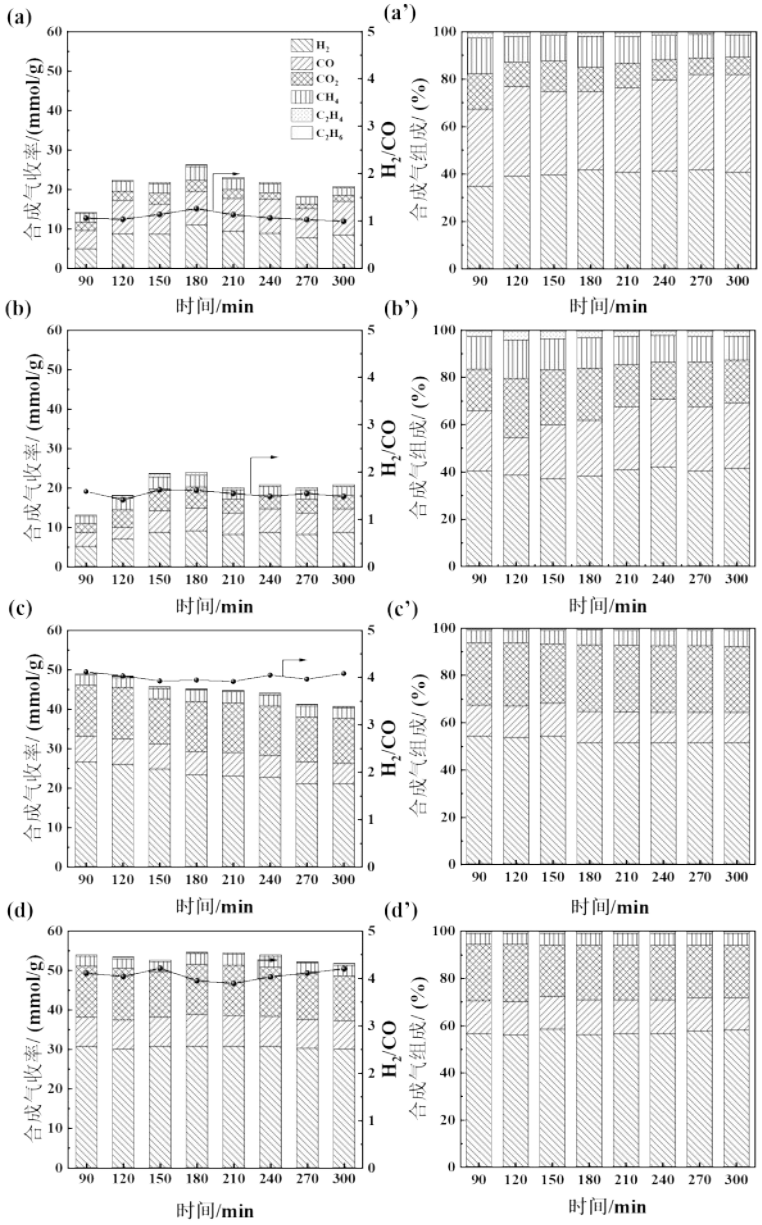


图5 连续气化膜反应器中不同工况对棉花秸秆气化产物合成气收率、H_2/CO和各组分占比的影响(实验条件:0.3 g/min棉花秸秆,800℃,载气(N_2):500 mL/min,连续进料反应器):(a)~(b')不同S/B的影响:(a),(a')S/B=1,(b),(b')S/B=2;(c),(c')5Fe5Ni-Char催化剂与膜反应器耦合;(d),(d')5Fe5Ni-Char催化剂和负载Ni的膜反应器耦合

Fig. 5 Effects of different operating conditions on syngas yield, H_2/CO ratio, and gas composition during cotton stalk gasification in the continuous gasification membrane reactor (experimental conditions: cotton stalk feeding rate = 0.3 g/min, 800℃, carrier gas (N_2) = 500 mL/min, continuous feeding reactor): (a)–(b') effects of different S/B ratios: (a),(a') S/B = 1, (b),(b') S/B = 2; (c),(c') coupling of 5Fe5Ni-Char catalyst with membrane reactor; (d),(d') coupling of 5Fe5Ni-Char catalyst with Ni-loaded membrane reactor

SiC——碳化硅

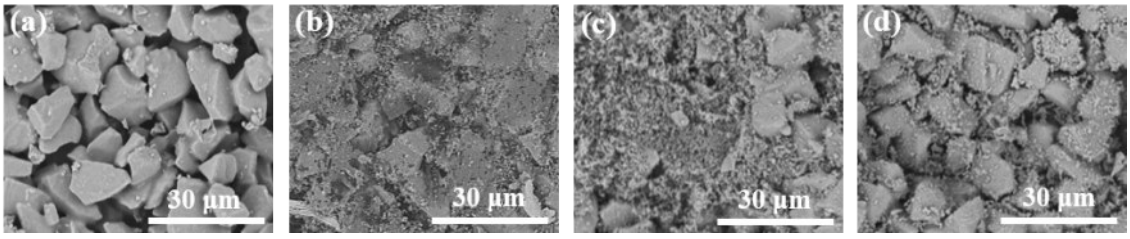


图6 SEM对不同工况下膜表面形貌的表征:(a)新鲜膜;(b)5Fe5Ni-Char催化剂与膜反应器耦合运行1.5 h;(c)5Fe5Ni-Char催化剂与膜反应器耦合运行5 h;(d)5Fe5Ni-Char催化剂与Ni负载的SiC膜反应器耦合运行5 h

Fig. 6 SEM characterization of membrane surface morphology under different operating conditions: (a) fresh membrane; (b) 5Fe5Ni-Char catalyst coupled with membrane reactor after 1.5 h operation; (c) 5Fe5Ni-Char catalyst coupled with membrane reactor after 5 h operation; (d) 5Fe5Ni-Char catalyst coupled with Ni-loaded SiC membrane reactor after 5 h operation

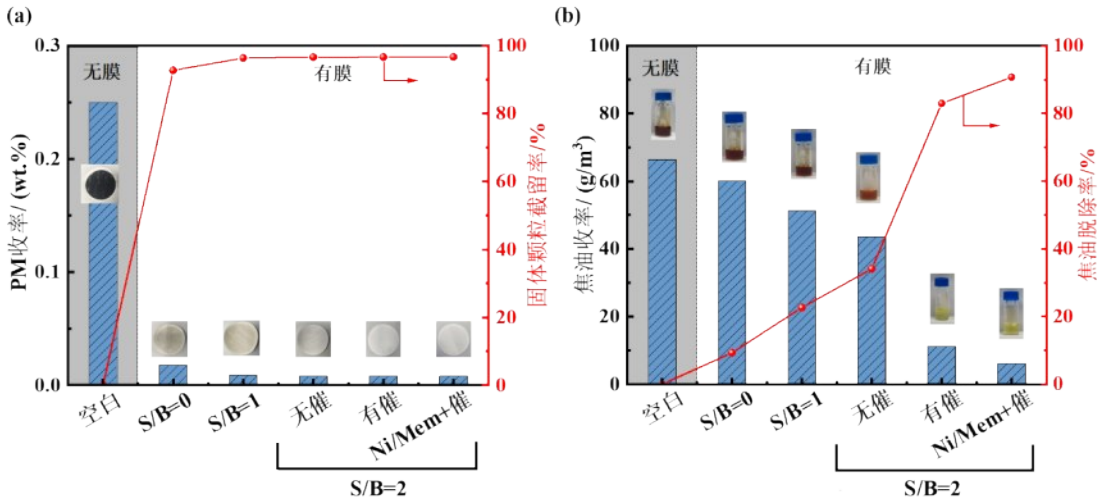


图7 连续气化膜反应器中不同工况对棉花秸秆气化产物分布的影响(实验条件:0.3 g/min棉花秸秆,800°C,载气(N_2):500 mL/min,连续进料反应器):(a)对PM收率及截留率的影响;(b)对焦油收率及脱除率的影响

Fig. 7 Effects of different operating conditions on product distribution during cotton stalk gasification in the continuous gasification membrane reactor(experimental conditions: cotton stalk feeding rate = 0.3 g/min, 800°C, carrier gas (N_2) = 500 mL/min, continuous feeding reactor): (a) effect on PM yield and retention efficiency; (b) effect on tar yield and removal efficiency

参考文献

[1] Tezer Ö, Karabağ N, Öngen A, et al. Biomass gasification for sustainable energy production: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, **47**(34): 15419-15433.

[2] Akhlisah Z N, Ong H C, Lee H V, et al. Environmental impacts of biomass energy: A life cycle assessment perspective for circular economy[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2026, **226**: 116363.

[3] Wang Z P, Xie L K, Liu K, et al. Co-pyrolysis of sewage sludge and cotton stalks[J]. Waste Management, 2019, **89**: 430-438.

[4] 魏欣, 张要朋, 潘占磊, 等. 棉花秸秆综合利用现状与研究进展[J]. 中国生态农业学报(中英文), 2025, **33**(7): 1245-1260.
Wei X, Zhang Y P, Pan Z L, et al. The current situation and research progress of comprehensive utilization of cotton straw[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2025, **33**(7): 1245-1260.

[5] Joshua Abioye K, Rajamanickam R, Ogunjinmi T, et al. Advancements in biomass waste conversion to sustainable biofuels via gasification[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **505**: 159151.

[6] Pagano M, Hernando H, Cueto J, et al. Assessing the changes in thermal and catalytic pyrolysis of lignocellulose when shifting from batch to continuous biomass feeding modes[J]. Catalysis Today, 2024, **426**: 114399.

[7] de Oliveira D C, Lora E E S, Venturini O J, et al. Gas cleaning systems for integrating biomass gasification with Fischer-Tropsch synthesis – A review of impurity removal processes and their sequences[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2023, **172**: 113047.

[8] 张喻, 高宁博, 全翠, 等. 低阶煤热解高温油气除尘技术进展[J]. 化工进展, 2022, **41**(4): 1814-1824.
Zhang Y, Gao N B, Quan C, et al. Research progress on high temperature oil-gas dust removal technology during pyrolysis of low-rank coal[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, **41**(4): 1814-1824.

[9] Rey J R C, Brito P S D, Nobre C. Wet cleaning technologies for biomass-derived syngas: A review[C]//Proceedings of the 3rd International Conference on Water Energy Food and Sustainability (ICoWEFS 2023). Cham: Springer Nature Switzerland, 2024:

353-364.

[10] Li L, Mao J H, Tang W, et al. Experimental study on coal combustion by using the ilmenite ore as active bed material in a 0.3 MWth circulating fluidized bed[J]. Fuel, 2023, **342**: 127007.

[11] Jaworek A, Marchewicz A, Sobczyk A T, et al. Two-stage electrostatic precipitators for the reduction of $PM_{2.5}$ particle emission[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, **67**: 206-233.

[12] Kim J Y, Jo Y M, Kim S B. De-dusting in biomass gasification process using a coated bag filter[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2022, **12**: 5443-5450.

[13] Sun H R, Yang S L, Bao G R, et al. Insights of rising bubble dynamics of air-blown biomass gasification in bubbling fluidized bed gasifier[J]. AIChE Journal, 2024, **70**(6): e18407.

[14] Chen J H, Wang B, Yuan K, et al. One-pot in situ synthesis of Cu-SAPO-34/SiC catalytic membrane with enhanced binding strength and chemical resistance for combined removal of NO and dust[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **420**: 130425.

[15] Zhou C Z, Han W J, Yang X D, et al. Electrospun polyetherimide/zeolitic imidazolate framework nanofibrous membranes for enhanced air filtration performance under high temperature and high humidity conditions[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, **433**: 134069.

[16] Song X Y, Jian B H, Jin J. Preparation of porous ceramic membrane for gas-solid separation[J]. Ceramics International, 2018, **44**(16): 20361-20366.

[17] Bortot Coelho F E, Magnacca G, Boffa V, et al. From ultra to nanofiltration: A review on the fabrication of ZrO_2 membranes[J]. Ceramics International, 2023, **49**(6): 8683-8708.

[18] Li X, Zhang R M, Dong R, et al. Influence of biomass ashes on the structural evolution and oxygen-donating capacity of red mud during chemical looping gasification[J]. Waste Management, 2025, **205**: 115022.

[19] Yao H D, Zou D, Gao Y H, et al. Co-sintering fabrication of ceramic whiskers enhanced SiC membranes for high-efficiency dust-laden gas filtration[J]. Separation and Purification Technology, 2025, **357**: 130018.

[20] Zhang S P, Wang J X, Ye L, et al. Investigation into biochar supported Fe-Mo carbides catalysts for efficient biomass gasification tar cracking[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, **454**: 140072.

[21] 丁阿静, 周巧巧, 顾学红. 膜反应器中杨木催化气化制清洁合成气[J]. 化工进展, 2025, **44**(5): 2716-2723.
Ding A J, Zhou Q Q, Gu X H. Catalytic gasification of poplar wood in a membrane reactor to produce clean syngas[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, **44**(5): 2716-2723.

[22] Ding A J, Zhou Q Q, Wei W, et al. Synergistic intensification of membrane reactor with biochar catalyst for efficient production of clean syngas from biomass gasification[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **512**: 162452.

[23] Daorattanachai P, Laosiripojana W, Laobuthee A, et al. Type of contribution: Research article catalytic activity of sewage sludge char supported Re-Ni bimetallic catalyst toward cracking/reforming of biomass tar[J]. Renewable Energy, 2018, **121**: 644-651.

[24] Salimi M, Tavasoli A, Balou S, et al. Influence of promoted bimetallic Ni-based catalysts and Micro/Mesopores carbonaceous supports for biomass hydrothermal conversion to H_2-rich gas[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2018, **239**: 383-397.

[25] Yang G, Hu Q, Hu J H, et al. Hydrogen-rich syngas production from biomass gasification using biochar-based nanocatalysts[J]. Bioresource Technology, 2023, **379**: 129005.

[26] Li X Q, Wang Z W, Zhang Y P, et al. Hydrogen-rich gas formation from catalytic pyrolysis of biomass tar by aluminum dross coupled HZSM-5 co-loaded Ni-Fe bimetallic catalysts: Influence of co-carrier characteristics[J]. Journal of Environmental Management, 2025, **389**: 126016.

[27] Magoua Mbeugang C F, Mahmood F, Ali M, et al. H_2-rich syngas production and tar removal over biochar-supported Ni-Fe bimetallic catalysts during catalytic pyrolysis-gasification of biomass[J]. Renewable Energy, 2025, **243**: 122547.

[28] Guo J L, Foo J L C, Ge L Y, et al. Steam-assisted one-step fabrication of Ni-Ce biochar catalysts for enhanced biomass pyrolysis-steam reforming[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, **509**: 161302.

[29] Savuto E, Di Carlo A, Steele A, et al. Syngas conditioning by ceramic filter candles filled with catalyst pellets and placed inside the freeboard of a fluidized bed steam gasifier[J]. Fuel Processing Technology, 2019, **191**: 44-53.

[30] Fan H D, Zhang H, Li G, et al. Modeling of industrial biomass fluidized bed gasification system and optimization of operating conditions[J]. Biomass and Bioenergy, 2026, **204**: 108403.

[31] Wei W, Zhou Q Q, Ding A J, et al. A highly integrated ceramic membrane-based reactor for intensifying the biomass gasification to clean syngas[J]. AIChE Journal, 2025, **71**(3): e18647.

[32] Ding A J, Fang X, Fei J M, et al. Synergistic control of tar and particulate matter in steam gasification of six typical biowastes using a catalyst-integrated SiC membrane reactor[J]. Journal of Membrane Science, 2026, **741**: 125093.

[33] Li S C, Kou Z L, Zhou Q Q, et al. Scale-up of the ceramic membrane reactor for continuous biomass gasification to produce clean hydrogen-rich syngas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2026, **65**(29): 15400-15413.

[34] Han Y R, Zou D, Kang Y T, et al. One-step sintering process for high-performance SiC membranes for efficient filtration of dust-laden gas[J]. Journal of Membrane Science, 2024, **692**: 122265.

[35] Feng D D, Zhao Y J, Zhang Y, et al. Effects of K and Ca on reforming of model tar compounds with pyrolysis biochars under H_2O or CO_2[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **306**: 422-432.

[36] Liu H, Wu J N, Shen Y J, et al. Catalytic steam reforming of rice husk pyrolysis vapors: Hydrogen production promoted by using Fe/K doped biochar as catalyst[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, **99**: 607-618.

[37] Zhu M M, Wang Q, Wang S. Recent advances and future perspectives in catalyst development for efficient and sustainable biomass gasification: A comprehensive review[J]. Sustainability, 2025, **17**(16): 7370.

[38] Liu T Y, Lian X X, Liang D, et al. Catalysts for tar reforming in biomass and solid waste gasification: A comprehensive review[J]. Green Energy & Environment, 2025.