

• 四川大学建校 130 周年特刊约稿 •

DOI:10.12454/j.jsuese.202600197



本刊网刊

生物质催化气化制氢中的过程强化与关键挑战

朱莲峰¹, 周小文¹, YUSHANI Alahakoon¹, 王 超², 吴可荆³, 鲁厚芳⁴, 阿布里提¹, 官国清^{1*}

(1. 日本国立弘前大学 理工学研究科/地域战略研究所, 日本 弘前 036-8561; 2. 辽宁石油化工大学 环境与安全工程学院, 辽宁 抚顺 113001;
3. 四川大学 新能源与低碳技术研究院, 四川 成都 610065; 4. 四川大学 化学工程学院, 四川 成都 610065)

摘 要: 生物质催化气化制备富氢合成气是可再生制氢的重要技术路径, 其中, 催化重整、CO₂ 原位捕集与反应器过程强化的协同耦合已成为提升气体品质和突破热力学限制的关键方向。本文围绕近年来生物质催化气化制氢中的代表性研究进展, 系统综述了催化剂体系、吸附增强技术、反应器结构与流程强化以及焦油控制等方面的研究现状, 并结合本课题组在矿物协同强化、焦油定向重整和热解-气化解耦制氢方面的工作进行分析。研究表明, Ni 基及双金属催化剂仍是提升富氢合成气品质的重要活性体系, 吸附增强气化可进一步改善 H₂/CO 体积比和气体组成, 而两段式、多床耦合及循环系统集成反应器则为热解、气化、重整和吸附等过程的协同强化提供了新的工程路径。总体来看, 生物质催化气化制氢的强化方向正由单一活性位提升, 逐步转向催化、吸附、矿物协同和反应器过程解耦的多层次协同调控。与此同时, 低成本矿物添加剂和生物质内在灰分矿物在高硅草本及海洋生物质富氢化中表现出一定潜力, 但其强化效果仍受到元素赋存形态、灰分行为及运行稳定性的共同制约。尽管该技术在材料设计与过程强化方面已取得明显进展, 但催化剂失活、吸附剂循环衰减、评价指标不统一, 以及系统能效与工程放大规律认识不足, 仍是制约其工程应用的关键问题。未来应加强统一性能评价体系构建、长周期稳定运行研究和系统级能效分析, 以推动生物质催化气化制氢向工程示范与规模化应用发展。

关键词: 生物质; 水蒸气气化; 催化气化; 流化床气化炉; 固定床气化炉; 两段式气化; 解耦式气化; 富氢合成气

中图分类号: TK6; TQ519; X784

文献标志码: A

文章编号: 2096-3246(2026)05-0162-18

生物质是目前已知唯一可再生的含碳资源, 其生命周期碳排放明显低于化石能源路径。通过气化等热化学转化过程, 可将生物质转化为富氢合成气。这一过程不仅有助于提高生物质能利用效率, 并且为可再生制氢提供了可行的技术路径^[1-4]。生物质气化属于典型的多阶段、多相耦合反应体系, 该过程涉及热解、炭气化、焦油裂解、蒸汽重整和水煤气变换等多种反应, 并伴随复杂的传热与传质过程^[5]。传统非催化气化主要依靠高温推动反应, 不仅系统能耗较高, 且易生成大量焦油, 造成合成气品质不稳定, 并增加后续净化压力, 从而制约工程应用^[6-8]。

近年来, 生物质气化制氢研究的重点已由单纯依赖高温推动反应, 逐步转向通过催化剂调控反应路径和过程强化提升富氢效率。一方面, Ni、Fe、Co 等过渡金属催化剂和双金属催化体系在蒸汽重整、焦油裂解

和水煤气变换反应中的作用已得到系统研究, 并且在提升氢气体积分数与氢气收率方面效果显著^[9-10]。另一方面, CaO 基吸附剂、天然矿物、工业固体废弃物与低成本灰分矿物催化材料也在原位 CO₂ 捕集、焦油抑制和气体组成调控方面展现出应用潜力^[11-12]。与此同时, 两段式、多段式和循环耦合反应器的发展, 使热解、气化、重整和吸附等单元能够在空间或温度上分离优化, 为提高氢气产率和降低焦油负荷提供了新的过程强化路径^[13]。

除催化体系材料研究外, 反应器结构优化和流程强化也逐渐成为关注重点。反应器由单床向两段式或多段式结构演进后, 气化、重整以及吸附等功能单元可在空间或温度上实现分离, 有助于分别优化各阶段反应条件, 并且提高焦油转化效率与产氢水平^[14-16]。与此同时, 合成气净化、在线催化重整, 以及过程模拟

收稿日期: 2026-03-19 修回日期: 2026-05-11 网络出版日期: 2026-05-20

作者简介: 朱莲峰 (1997—), 男, 博士生。研究方向: 生物质流化床气化。E-mail: lianfengzhu7@163.com

* 通信作者: 官国清, 教授, E-mail: guan@hirosaki-u.ac.jp

与数据驱动优化等方法不断被引入,使相关研究逐步由机理层面的单点探索,转向面向系统集成与工程应用的综合评估阶段^[17-19]。

尽管生物质催化气化制氢研究在提升氢气体积分数、抑制焦油生成以及优化反应器结构等方面取得了积极进展,但现有研究仍存在明显不足。不同工作在操作条件、反应器类型以及评价指标方面差异较大,导致结果可比性不强。富氢合成气的制取通常依赖多级耦合工艺或吸附增强等过程强化手段,但相关能耗水平与工程可行性仍缺乏系统分析,限制了该技术的工程示范与规模化应用。

基于此,本文以生物质催化气化制备富氢合成气中的催化-吸附耦合与过程强化为主线,重点综述催化重整、CO₂原位捕集、热解-气化分级转化,以及多单元耦合等代表性强化策略在提升气体品质、降低焦油负荷和突破反应平衡限制方面的研究进展。同时,结合典型研究结果,对不同强化路径在机理基础、性能提升、工程代价,以及适用边界方面进行比较分析,并进一步讨论该领域面向工程应用所面临的关键挑战与未来发展方向。

1 生物质催化气化制氢的基本反应机理与过程特征

生物质催化气化制氢是典型的多阶段热化学转化过程。其中涉及热解、气化、催化重整和反应平衡调控等多个功能单元,且各单元之间存在明显耦合关系^[20]。升温过程中,生物质首先发生热解反应,生成挥发分、焦油和半焦。挥发分和焦油为后续气相重整提供前驱物,而半焦则作为碳质固体继续参与蒸汽气化、CO₂气化及部分氧化等反应。随着蒸汽、O₂或CO₂等气化剂的引入,半焦及部分挥发分进一步转化,形成以H₂、CO和CO₂为主要组分的粗合成气。然而,在无催化条件下,这一过程通常依赖较高温度驱动,且焦油残留量较大,往往导致气体品质受限并增加后续净化负担^[21]。因此,从过程基础来看,热解阶段决定了焦油和挥发分的初始负荷,而气化阶段则在很大程度上决定了粗合成气的基本组成和碳转化水平。

为提高氢气生成效率,粗合成气和焦油组分通常进一步进入催化重整区域,在Ni、Fe、Co等过渡金属催化剂作用下发生轻烃蒸汽重整、水煤气变换以及焦油裂解等反应^[22]。催化剂的引入不仅可以降低关键反应的表现活化能,增强C—C键断裂和含氧有机物转化能力,还可通过促进CO向H₂转化来调节H₂/CO体积比,使制氢过程由单纯依赖高温驱动逐步转向催化调控型。在此基础上,若进一步引入以CaO为代表的吸附材料

进行CO₂原位捕集,则可有效降低体系中CO₂分压,并推动水煤气变换反应向产氢方向移动,从而实现反应平衡强化,进一步提高氢气体积分数并改善合成气品质。由此可见,生物质催化气化制氢并非单一反应主导的过程,而是由热解裂解、半焦气化、焦油重整、水煤气变换和CO₂捕集等多个反应共同构成的协同转化体系^[23]。

从过程组织方式来看,上述各功能单元既可在单床反应器中集成运行,也可在两段式或多段式结构中实现空间分离。单床体系结构较为紧凑,但不同反应往往在同一空间内并行发生,因此其最佳操作条件难以同时满足;而两段式或多段式结构则有助于分别优化热解、气化、催化重整及吸附阶段的操作条件,从而提高焦油转化效率和产氢水平^[24]。然而,随着反应过程由单床集成向多单元耦合发展,系统复杂度、催化剂稳定性、吸附剂循环特性和热量匹配问题也随之凸显,从而增加了工程放大和长期稳定运行的难度。因此,生物质催化气化制氢的过程本质并非仅受单一反应速率控制,而是一个动力学强化与热力学调控相互耦合、并受材料特性与反应器组织方式共同制约的多尺度转化过程。其反应路径和强化思路可概括为由热解裂解、气化生成、催化强化、吸附调控到系统集成的连续演进过程,如图1所示。

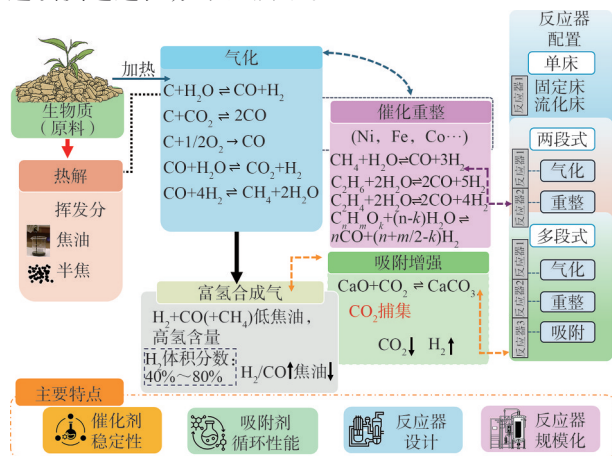


图1 生物质催化气化制氢工艺原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the process principles for hydrogen production via catalytic biomass gasification

2 催化剂体系及其强化机制

在单金属催化阶段,Ni基催化剂是被研究最多并且工程应用潜力最突出的代表体系。Ni有较强的C—C键断裂能力和蒸汽重整活性,能够有效促进焦油裂解与轻烃转化,从而提高氢气生成效率。在气化温度700~900℃、蒸汽/生物质质量比为0.5~2.5的条件下,引入Ni基催化剂后,合成气中H₂体积分数通常可维持在40%~60%,明显高于非催化气化水平^[24]。为改

善金属分散性和抗烧结性能,常采用 Al_2O_3 、 MgO 以及 SiO_2 等载体构建 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 Ni-Mg-Al 复合氧化物等体系。但在高温含焦油气氛中,单金属 Ni 催化剂仍易发生积炭与烧结,进而造成活性衰减,这也是限制其长期工程运行的重要原因。进一步地,Kaewpanha 等^[25]开发了生物质炭负载 Mo_2C 单金属催化剂,并发现该催化剂可在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下形成纯 Mo_2C 相,其中,质量分数 20% 的 Mo 负载样品表现最佳,其 H_2 产率约为无催化条件的 5 倍,说明过渡金属碳化物同样是具有潜力的单金属催化体系。总体来看, Ni 基催化剂在焦油裂解和蒸汽重整方面仍具明显优势,而 Mo_2C 等单金属活性相为提高抗失活能力和拓展低成本催化剂体系提供了新的研究方向。

为改善单金属体系易积炭和长期稳定性不足的问题,催化剂研究逐步由单金属向双金属与多金属体系拓展,典型体系包括 Ni-Fe 、 Ni-Co 、 Ni-Ce 以及 Ni-La 等。第二金属的引入能够通过电子调控与合金化效应改变表面吸附行为,从而提高抗积炭能力,并且增强催化剂结构稳定性。就双金属 $\text{Ni-Fe}/\text{CaO}$ 体系来说,金属协同作用与吸附组分耦合可显著增强产氢性能^[9]。Wang 等^[26]在锯末催化热解制氢实验中报道,该体系的 H_2 收率达到 453.34 mL/g 生物质,明显优于单金属体系。不过,这类双金属体系虽然能够在较高活性条件下延缓失活,但其制备复杂度与成本也会随之增加。

进一步地,为突破反应热力学平衡限制,并且提高氢气体积分数,双功能催化-吸附体系逐渐成为研究重点。该类材料通常将 Ni 等重整活性组分与 CaO 等 CO_2 吸附组分集成于同一体系中,从而实现催化重整与 CO_2 原位捕集的协同调控。Guan 等^[27]以废弃扇贝壳煅烧所得 CaO 基多孔材料(CS)为载体,制备了 Fe/CS 和 Ni/CS 催化剂,并将其用于苹果修剪枝热解挥发分和焦油的蒸汽重整。其研究表明, CS 本身因具有碱性和多孔结构,已表现出一定的蒸汽重整活性且可循环使用;负载 Fe 或 Ni 后,催化活性明显提高,其中,金属态 Fe 和 Ni ,而非其氧化态,被认为是挥发分和焦油重整的主要活性位。与此同时, CS 中 CaO 对 CO_2 的吸收可推动水煤气变换反应向产氢方向移动,而生物质中碱土金属(AAEMs)在催化剂表面的富集也有助于再生催化剂活性的提升。Liu 等^[28]在玉米芯催化热解研究中,采用 Ni/CaO 双功能催化剂,在催化剂与生物质质量比为 2:1 条件下,可获得体积分数为 $84.45\pm 1.02\%$ 的最高 H_2 浓度和 $(26.84\pm 1.26)\text{ mmol/g}$ 的 H_2 产率,同时 CO_2 体积分数降至 $2.08\pm 0.03\%$ 。该体系的能量效率达到 52.73%, H_2 最大转化率为 $88.95\pm 2.20\%$ 。结果表明,原位 CO_2 捕集可有效降低体系中 CO_2 分压,并推动水

煤气变换反应向产氢方向移动,从而实现反应平衡强化。但双功能体系的性能对吸附剂循环稳定性和再生条件较为敏感,一旦 CaO 出现烧结或活性下降,体系的长期运行性能便会受到明显影响。

除外加载体型金属催化剂和 CaO 基吸附增强体系外,利用低成本天然添加剂以及生物质内在灰分中的碱金属和 AAEMs 强化蒸汽气化,也逐渐成为草本生物质制氢研究的重要方向。与木质生物质相比,草本和海洋生物质通常含有更高水平的 K 、 Na 、 Ca 等 AAEMs 物种,这些组分可作为自催化中心促进焦油重整、半焦气化和水煤气变换反应,从而提高 H_2 生成并降低焦油生成。然而,这类促进作用并不只取决于 AAEMs 总量,还与其赋存形态、与 Si/Cl 等元素的相互作用,以及是否经过洗涤、焙烧或预处理密切相关。本课题组在这一方向开展了较系统的研究。对于高硅草本原料,Zahra 等^[29]以转基因水稻秸秆与巨芒草为对象,发现两者直接蒸汽共气化的协同作用有限,在气化温度为 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、水蒸气为 0.15 g/min 条件下,氢气产率仅表现出约 6% 的正向提升,因此进一步引入海草炭、煅烧扇贝壳和碱金属盐等低成本添加剂进行强化。结果表明,加入质量分数为 50% 的海草炭后,体系的碳转化效率可提高至 86%, H_2 产率近乎翻倍,同时焦油含量降至 5.5% (质量分数);加入质量分数为 10% 的 Na_2CO_3 和 5% 的 K_2CO_3 时, H_2 产率分别提高约 40.1% 和 43.9%,而在 K_2CO_3 质量分数为 20% 条件下,焦油含量降至 15% (质量分数)。这些结果说明,富含 AAEMs 的海草炭和碱金属盐能够有效补偿高硅草本原料自催化能力不足的问题,但同时也要注意高硅体系中易形成金属铝硅酸盐团聚体,从而对流化床过程带来潜在结渣和流化恶化风险。

Anniwaer 等^[30]以海草 *Zostera marina* 及其半焦为对象开展蒸汽气化研究,发现洗涤后的海草及其半焦产氢性能均优于原始样品,说明附着于表面的海盐杂质,尤其是 Cl 组分,会削弱气化活性;相比之下,保留于生物质内部的 Ca 、 K 、 Na 等元素更有利于焦油重整和半焦气化。进一步地, $350\text{ }^\circ\text{C}$ 热解所得海草半焦在煅烧贝壳辅助下,可使其在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 下获得接近 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下的 H_2 产气水平,说明海洋生物质内在 AAEMs 与外加 CaO 之间存在协同强化作用。Kaewpanha 等^[31]在对褐藻与陆生生物质蒸汽共气化的研究中指出,褐藻灰分中富含 K 、 Ca 等 AAEMs,可显著促进焦油蒸汽重整和半焦气化。以 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 0.09 g/min 为例,褐藻单独蒸汽气化可获得更高的富氢气产率,其中, H_2 产量达到 22.15 mmol/gC ,明显高于日本雪松的 12.22 mmol/gC 和稻壳的 9.39 mmol/gC ;而在与陆生生物质共气化时,

随着褐藻比例增加, H_2 和 CO_2 产率进一步上升、半焦产率下降,表明高灰分海洋生物质具有明显的自催化强化效应。此外,Zahra 等^[32]进一步利用焙烧海草炭与陆生生物质进行蒸汽共气化,发现经焙烧后海草炭中的矿物组分得到浓缩,可进一步增强共气化过程中的产氢与降焦油作用;在最优条件下,雪松木与 SWC300 共气化的 H_2 产量达 22.67 mmol/gC,约为雪松木单独气化的 10.96 mmol/gC 的 2 倍;当雪松木和 SWC300 的质量比为 1:1 时, H_2 产量可进一步提高至 37.6 mmol/gC,同时焦油低于理论预测值,表明海洋生物质衍生炭不仅可作为低成本添加剂,也可作为兼具矿物催化和结构调控作用的协同强化介质。

总体而言,这些研究表明,海草炭、碱金属盐和 CaO 基低成本矿物添加剂能够通过促进焦油重整、半焦气化和水煤气变换反应,显著改善高硅草本和海洋生物质蒸汽气化过程中的产氢与降焦油性能。但这一强化效应并不由 AAEMs 总量单独决定,而是与 AAEMs 赋存形态、AAEMs 与 Si/Cl 等元素的相互作用以及外加矿物的协同方式密切相关。换言之,AAEMs 强化的本质不是简单的高灰分促进气化,而是有效矿

物种的可利用性及其协同转化能力决定了最终强化程度。与此同时,这类路径虽然具有低成本和资源可得性优势,但在高硅体系下也容易带来结渣、团聚和流化恶化等工程风险,因此,其实际应用仍需在强化效果与运行稳定性之间寻求平衡。

为更清晰地梳理生物质催化气化制氢中催化材料的发展脉络,图 2 将相关催化体系概括为单金属催化剂、双(多)金属催化剂、双功能催化-吸附体系以及系统集成耦合 4 类。总体来看,该领域的发展趋势表现为由单一活性相优化逐步转向多组分协同、反应-平衡耦合强化和面向工程应用的系统集成。其中,单金属催化剂以 Ni 基体系为代表,主要优势在于蒸汽重整和焦油裂解活性较高,但易受积炭和烧结限制;双(多)金属催化剂则通过引入 Fe、Co、Ce、La 等组分改善金属分散性和抗失活能力;双功能催化-吸附体系进一步耦合了重整活性位与 CO_2 原位捕集功能,可强化反应平衡调控并提高富氢水平;在此基础上,近年来研究又进一步向热解-气化分离、化学链耦合和多单元集成等方向延伸,以兼顾活性提升、稳定性强化、平衡调控和工程放大需求。

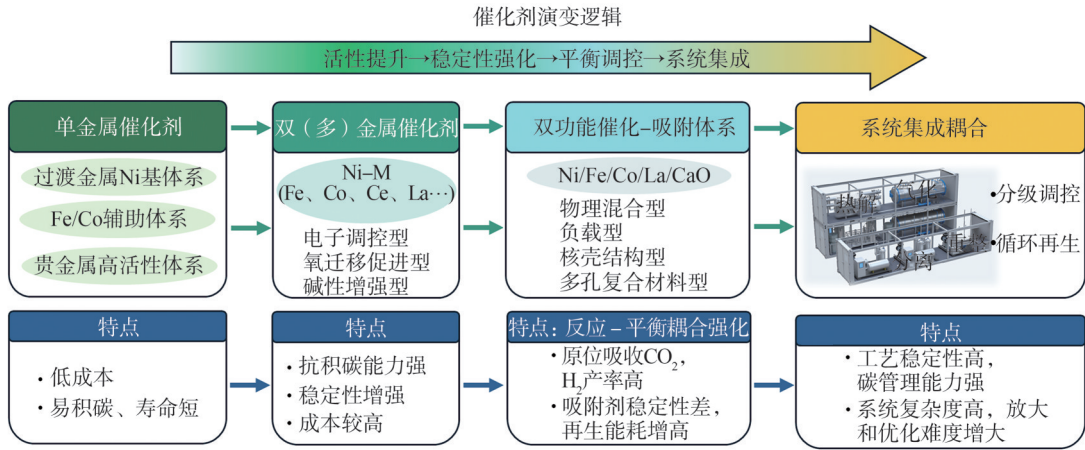


图2 生物质气化催化剂演变图

Fig. 2 Schematic illustration of the evolution of biomass gasification catalysts

为进一步对上述不同催化剂体系进行横向比较,表 1 总结了各类催化剂的代表性体系、核心特点、主要优势,及其局限性。从表 1 可以看出,现有催化剂研究虽然已经形成了多类型并行发展的格局,但高活性、高稳定性与低成本之间仍然难以兼顾,这也是未来催化材料设计和工程应用研究需要重点突破的方向。总体而言,碱金属和天然矿物催化剂具有成本低、来源广和具有一定自催化潜力的特点,但活性稳定性和可再生性通常有限;Ni、Fe、Co 等过渡金属催化剂及其双(多)金属体系在焦油裂解和蒸汽重整方面具有较高活性,但普遍面临积炭、烧结和制备复杂度高等问题;催化-吸附双功能材料则进一步强化了原位平衡

调控能力,但吸附剂循环衰减和再生能耗仍是其工程应用障碍。

综合现有研究可以看出,生物质催化气化制备富氢气体的强化机理主要体现在 3 个层面:其一,Ni、Fe、Co 等过渡金属活性位可促进焦油裂解、轻烃蒸汽重整和 C—C 键断裂,从而提高可转化中间体向 H_2 和 CO 的转化效率;其二,CaO 等吸附组分通过原位捕集 CO_2 ,降低体系中 CO_2 分压并推动水煤气变换反应向产氢方向移动,从而进一步提高 H_2/CO 比;其三,K、Na、Ca 等 AAEMs 和天然矿物组分则通过促进半焦气化、焦油二次转化与表面氧迁移,强化气固反应速率并改善气体组成。因此,当前高效富氢气化并非依赖

表1 不同催化剂类型的其代表性体系及其优缺点

催化剂类型	代表体系	核心特点	主要优势	主要局限	来源
碱金属/碱土金属	K、Na	反应速率提高	流动性高,在碳原料上形成微孔结构,加快反应速率	高温导致结块,无法再生,易失活	文献[11,33–34]
单金属过渡金属催化剂	Ni、Fe、Co	高活性	比其他贵金属前驱体成本更低	易积碳失活	文献[35–36]
贵金属催化剂	Pt、Pd、Rh	高催化活性	高效、高选择性	昂贵,易在高温下烧结	文献[37–38]
双(多)金属催化剂	Ni–Fe/Co/Ce/La	相对单金属催化性能增强,稳定性提高	稳定性和活性有所提高	合成步骤更复杂	文献[39–40]
天然矿物催化剂	白云石、橄榄石、钙基废物	有一定的催化活性	低成本、资源丰富	机械强度随时间衰减,颗粒团聚导致失活	文献[41–43]
分子筛催化剂	ZSM-5、HZSM-5	高比表面积,形状选择性	减少焦油生成	因结焦而失活,合成复杂	文献[44–46]
金属氧化物催化剂	CeO ₂ 、La ₂ O ₃ 、MgO	高氧储存容量	良好的热稳定性	相较于贵金属活性低	文献[47]
催化-吸附材料	Ni/CaO、Ni–Fe/CaO	催化重整+原位CO ₂ 捕集	提高H ₂ 体积分数,增强平衡调控	吸附剂循环稳定性差,再生能耗高	文献[48–51]
碳基催化剂	生物炭、活性炭	高比表面积,多孔结构	可靠性高、成本低、可再生,经济效益高	催化活性弱,需负载金属	文献[52]

单一反应的强化,而是焦油转化、炭气化、水煤气变换和反应平衡调控等多过程协同作用的结果。

3 反应器结构与流程强化

随着生物质催化气化制氢研究持续推进,反应器结构逐步由单一反应模式向多功能耦合以及系统集成方向发展。总体来看,该类技术经历了单床反应器、

分段气化反应器、多床功能耦合反应器以及循环系统集成反应器的发展过程。其演变过程示意图如图3所示。由图3可知,反应器设计理念已由单一反应空间,逐步转向过程解耦与功能集成的协同强化。在不同反应区域内实现热解、气化、催化重整以及吸附等功能的空间分布并对各阶段进行协同调控,能够提高气化效率,同时改善合成气组成。

生物质催化气化反应器结构演变

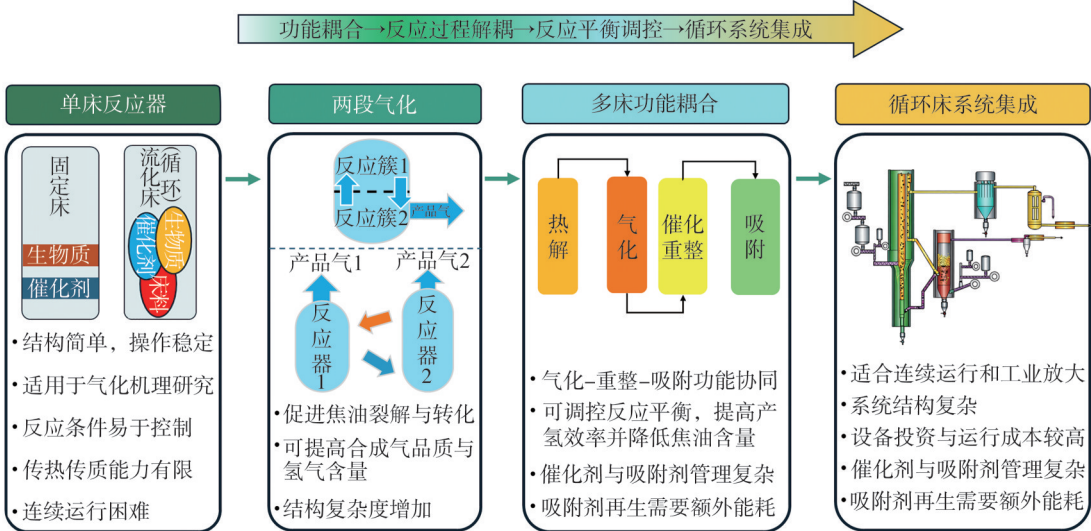


图3 生物质催化气化制氢反应器结构及流程强化路径的演变示意图

Fig. 3 Schematic illustration of the evolution of reactor configurations and process-intensification pathways for catalytic biomass gasification to hydrogen production

3.1 单床反应器

单床反应器是生物质催化气化研究中应用最早,也是最基础的一类反应器,主要包括固定床和流化床两种形式。固定床反应器因结构简单、运行稳定且实

验条件易于控制,常被用于气化机理研究、参数影响规律分析以及催化剂性能评价。

通过调节床层温度、蒸汽/生物质比和催化剂装填方式,可较为系统地考察不同操作参数对气体产率、

合成气组成和焦油生成行为的影响。然而,由于固定床内部传热与传质能力有限,在高负荷或连续进料条件下易出现床层温度分布不均、局部传质受限等问题,进而影响反应效率和运行稳定性,因此其在连续运行和工程放大方面受到一定制约^[53]。

相比之下,流化床反应器具有更优良的传热传质特性和更高的操作灵活性,因此在生物质催化气化研究中应用更为广泛。鼓泡流化床和循环流化床是最常见的两种类型。在流化状态下,生物质、气化剂与床料/催化剂之间能够实现充分接触,这有利于提高反应速率、强化焦油裂解,并改善气固反应的整体均匀性。同时,流化床具备连续进料能力,床层温度分布相对均匀,因此在连续运行和工程放大方面表现出更大优势。对于流化床体系而言,床料种类及其催化特性对反应性能具有重要影响,常用床料包括白云石、橄榄石和金属负载型催化剂等,这些材料不仅影响床层流化行为,也在焦油转化、炭气化和合成气调控过程中发挥重要作用^[54]。

总体而言,单床反应器为生物质催化气化研究提供了重要的基础平台,尤其适用于反应机理分析和催化剂筛选。然而,由于热解、炭气化、焦油二次转化和催化重整等过程通常在同一反应空间内并行发生,其最佳操作条件难以同时满足,因此限制了富氢气体品质和过程调控灵活性的进一步提升。这一局限也推动了反应器结构由单床形式向分段/两段式以及多功能耦合方向演化。

3.2 分段/多级反应器与气化-重整解耦

为进一步提高气化效率并抑制焦油生成,近年来反应器结构逐步由单床形式向分段式或两段式结构演变。与单床反应器中热解、炭气化和焦油二次转化等过程在同一反应空间内并行发生不同,分段/两段式反应器的核心特征在于通过空间分离使热解、气化及后续重整过程分别在更适宜的温度与停留时间条件下进行,从而减弱多反应竞争带来的约束,提升过程调控的灵活性。典型两段气化系统通常将热解与气化过程进行空间分离:前一阶段主要完成生物质热解,生成挥发分、焦油和半焦;后一阶段则通过高温气化或催化重整促进焦油裂解与气体转化。由于不同阶段的操作条件可分别调控,这种过程解耦方式有助于在相对较低的整体气化温度下实现较高的气体转化率,并降低焦油含量,从而改善富氢合成气品质^[16,55]。

围绕这一思路,本课题组开展了连续性的系统研究。前期实验^[56]表明,适当热解温度下获得的巨芒草半焦具有较高蒸汽气化活性,例如,500 °C热解制得的GM500在900 °C和水蒸气2 g/min条件下可实现

86.8 mmol/(g半焦)的H₂产量,为分步热解-半焦气化路线提供了基础。进一步地,本课题组构建了紧凑型非循环两段式水蒸气气化系统,将螺旋热解器与鼓泡流化床气化炉集成,实现了巨芒草与苹果修剪枝在连续纯蒸汽条件下的稳定气化,表明该两段式结构在小型连续运行条件下具有良好的可行性和原料适应性,但其性能边界仍受到床层温度稳定性与流化停留时间的共同制约^[57]。随后,通过开发可在单段直气化和两段热解-气化模式之间切换的非催化两段气化系统,进一步证明了两段式强化并非仅仅来自结构分隔本身,而是高度依赖于热解挥发分与半焦在高温区中的同步耦合作用;在相同当量比(ER为0.23)和蒸汽生物质比(S/B为1.0)条件下,两段模式可将干气产率由0.90提高至1.03 Nm³/kg,将碳转化率CCE由83.3%提高至90.9%,并将焦油产率降至0.5 g/Nm³以下^[58]。总体而言,这些工作表明,两段式反应器的创新性不仅体现在热解与气化的空间解耦,更体现在其能够通过挥发分-半焦协同转化,在不依赖外加催化剂的条件下显著改善碳利用效率与气体洁净度,为小型连续富氢化系统的开发提供了新的思路。

3.3 多床功能耦合反应器

如果说分段/两段式反应器主要解决的是热解与气化过程的空间解耦问题,那么多床功能耦合反应器则进一步通过在不同反应区域内布置气化、催化重整和吸附等功能单元,实现多过程协同强化。就气化床后接催化重整床而言,该设计有助于裂解焦油与轻烃,并提高氢气生成量;若进一步引入吸附剂,则可通过CO₂原位捕集改变反应平衡状态,从而提升H₂选择性。Li等^[59]在此基础上提出了热解-气化-制氢循环与焦油化学链重整耦合的多单元集成系统,将生物质转化过程进一步解耦为热解、气化、蒸汽产氢和焦油化学链重整等功能单元。模拟结果表明,在氧载体/生物质质量比为6.10、气化温度为920 °C、S/B为3.30、焦油重整温度为720 °C的优化条件下,以100 kg/h(生物质进料量)苹果枝条为原料时,系统可产出8.03 kg/h H₂,同时能量利用效率和火用效率分别达到59.35%和49.24%,生物质转化效率达到52.49%。上述结果表明,多床/多单元耦合结构能够在一定程度上实现动力学强化与热力学调控的协同优化,并提升生物质分级利用效率与系统整体制氢性能。然而,需要指出的是,这类结构的性能提升往往建立在更高的流程复杂度、更多的功能单元耦合以及更严格的热量匹配基础之上,其优势并不必然直接转化为工程可行性。尤其当系统中同时引入重整、吸附和化学链等环节后,操作窗口、材料循环稳定性、单元间匹配关系和综合能耗都会成

为新的限制因素。因此,多床功能耦合反应器的研究重点不应仅停留在单项性能提升上,更应关注其在长期连续运行、系统集成优化和整体经济性方面的实际适用边界。

3.4 循环系统集成反应器

随着分级气化管理的不断深入,相关研究已由两段式或多床功能耦合反应器的局部优化,进一步发展到循环流化床等循环系统集成反应器,以提高热量和固体物料的循环利用水平^[20]。典型循环气化系统通常由气化炉和燃烧炉组成,并通过双流化床或循环多床结构实现床料在两个或多个反应区域之间的连续循环。在气化炉内,生物质在蒸汽或富氧条件下发生热解与气化反应,生成富含 H_2 和 CO 的合成气;随后,床料携带部分未完全转化的半焦进入燃烧炉,在空气中燃烧放热,为前端气化过程提供持续热量输入。该结构实现了气化过程与燃烧过程的热量耦合,从而提高了系统整体热效率,并降低了外部供热需求。

与静态单床或普通多床耦合结构相比,循环系统集成反应器的突出特点在于其不仅实现了反应过程的空间分离,还进一步建立了热量与固体床料的闭路循环机制。在这一体系中,床料既承担传热介质的作用,也可在一定条件下兼具催化、吸附或载氧等功能。因此,该类系统往往能够在连续运行条件下同时实现温度维持、焦油抑制、碳转化强化和合成气品质优化^[60]。尤其在双流化床体系中,气化炉与燃烧炉分别运行于还原性和氧化性气氛下,使得热解、气化和燃烧等过程在不同区域中进行,从而缓解单一反应器中多反应并行带来的操作矛盾,并提高过程调控的灵活性。相关综述^[16,61]也指出,近年来低焦油先进气化系统的发展重点已由单床内强化逐步转向分段反应解耦、功能耦合和系统级集成优化,这使得循环系统集成反应器成为分级气化进一步发展的重要方向。

近年的中试与工业验证结果进一步表明,循环或两段流化床系统已不再停留在实验室概念层面,而是逐步向连续稳定运行和低焦油合成气制备推进。例如,工业尺度两段流化床 O_2 /水蒸气气化已实现 110 h 以上的连续稳定运行,且最低焦油含量可降至 0.58 g/Nm^3 ,说明该类系统在大规模低焦油合成气制备方面已经具备较明确的工程验证基础^[62]。与此同时,配套热煤气净化单元的中试两段流化床系统也已将焦油由 $2.59\sim 27.71\text{ g/Nm}^3$ 降低至 $0.10\sim 0.65\text{ g/Nm}^3$,并维持体积分数为 $32.7\%\sim 48.0\%$ 的 H_2 含量和 $1.0\sim 1.8$ 的 H_2/CO 比,表明系统级集成在低焦油、高品质合成气制备方面具有明显优势^[63]。

此外,循环系统集成反应器在工程放大方面也表

现出较强潜力^[64]。一方面,循环流化结构具有良好的传热传质性能和连续处理能力,适合较大规模的稳定运行;另一方面,床料循环所带来的热量自平衡能力可在一定程度上减少系统对外部热源的依赖,从而提升整体能量利用效率。对于以低焦油、高品质合成气制备为目标的气化过程而言,这类系统尤其适合与后续气体净化、催化重整甚至化学链单元进行耦合集成,因此在高效制氢和合成气定向调控方面受到越来越多关注。然而,循环系统集成反应器并非没有局限。首先,随着系统中反应区数量增加和床料循环路径延长,装置结构和操作控制将明显复杂化,对气固流动匹配、床料返料稳定性以及反应区间热平衡提出更高要求。其次,床料在长期循环过程中可能出现磨损、团聚、活性衰减和成分迁移等问题,从而影响传热效果和反应稳定性。再次,当系统进一步耦合催化、吸附或载氧功能时,虽然有助于强化动力学过程与热力学调控,但也会引入材料循环寿命短、再生能耗高和多单元匹配难等新的工程问题^[65]。因此,这类系统的优势更多体现在系统级强化潜力上,而其最终应用价值仍取决于床料稳定性、反应器集成设计和长期运行经济性的综合平衡。

总体来看,循环系统集成反应器代表了生物质催化气化制氢反应器由局部过程强化向系统级集成强化演进的重要方向。其核心价值不仅在于提高热量利用和连续运行能力,更在于为热解、气化、燃烧、重整和后续功能单元之间的协同耦合提供了更高层次的平台。但与此同时,其高复杂度也意味着未来研究不能仅关注单项性能指标提升,而应更加重视系统稳定性、材料循环稳定性和整体能效与经济性的统一优化。

为进一步比较不同反应器构型与流程强化路径对富氢气体生成、 H_2/CO 调控和焦油脱除的影响,表 2 总结了近年来代表性研究在原料类型、反应器形式、催化体系、操作条件及关键性能指标等方面的结果。需要指出的是,不同文献在原料性质、气化剂类型、操作参数及数据报告口径方面存在一定差异,因此表中结果更适用于反映不同技术路线的相对优势与适用边界,而不宜进行简单的绝对优劣排序。尽管如此,这种横向归纳仍有助于从反应器结构与流程强化的角度识别不同系统在低焦油、高品质合成气制备方面的共性规律与差异特征。

综合表 2 可以看出,反应器结构与流程强化方式对气化性能具有显著影响。总体而言,分段/两段式结构更有利于抑制焦油并提高碳利用效率,多床功能耦合反应器在 H_2 选择性提升和反应平衡调控方面更具

表2 近年典型生物质催化气化研究的关键性能指标比较

Tab.2 Quantitative comparison of key performance indicators in recent representative studies on catalytic biomass gasification

原料	反应器	催化剂	操作条件	气化性能	来源
稻壳+塑料	两段固定床	Ni-Fe/CaO-SBA-15	第一、二段气化温度为700、850℃,塑料比例为75%~100%	H ₂ 体积分数65.47%, H ₂ 产率163.70 mmol/g	文献[66]
榛子壳	上行固定床+2个串联催化床	白云石+ Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 催化剂	进料量20 kg/h、当量比ER为0.23、蒸汽生物质比S/B为0.17、催化重整温度750℃、白云石床980 cm ³ + Ni/CeO ₂ /Al ₂ O ₃ 床980 cm ³	H ₂ 体积分数28.6%~36.3%, H ₂ /CO为0.93~3.65, 焦油含量0.2~0.8 g/m ³	文献[67]
城市固体废物、褐煤	小型流化床	Ni/煅烧白云石	空气气化、反应温度800℃、ER为0.35	H ₂ 体积分数14.88%, 气体产率1.45 Nm ³ /kg	文献[68]
松木	循环流化床气化炉+床外催化净化单元	白云石(10%~50%质量分数;原位),床外为白云石/石灰石/活性炭串联床	进料量4 kg/h、反应温度700~850℃、ER为0.20~0.35	H ₂ 体积分数5.54%~11.23%, H ₂ /CO为0.26~0.85,焦油含量1.87 g/Nm ³	文献[69]
云杉、松树和冷杉的混合物	两段式流化床(鼓泡流化床+提升管)+床外催化净化单元	铁基铝土矿废催化剂颗粒	进料量30 kg/h、S/B为1:1、ER为0.25、焦油裂解器温度678~801℃	H ₂ 体积分数32.7%~48.0%, H ₂ /CO为1.01~1.41,焦油含量0.10~0.65 g/Nm ³	文献[63]
松木	5 MWth化学链气化中试装置(双循环流化床)	FeTiO ₃ +石英砂惰性床料	空气反应器温度900~1 020℃、燃料反应器温度850~980℃、ER为0.4~0.8、S/B大于2.0	冷气效率大于50%,半焦转化率97.5%~99.2%,几乎无焦油	文献[70]

优势,而循环系统集成反应器则在连续运行、热量利用和系统级强化方面表现出更大潜力。与此同时,不同路线的性能提升通常伴随着结构复杂度上升、操作窗口收窄和材料稳定性要求提高等问题。这表明,高效富氢气化并非单纯依赖某一类反应器或单一强化单元,而是取决于反应器构型、流程组织、催化/吸附功能配置和热量匹配方式之间的协同优化。未来相关研究应在强化关键性能指标的同时,更加重视长期稳定运行、系统集成可行性,以及整体能效和经济性的统一评价。

4 生物质催化气化制氢的挑战与关键问题

尽管近年来生物质催化气化制氢在催化剂设计、反应器结构优化和流程强化等方面取得了显著进展^[38],但从已有代表性研究来看,该技术在工程化应用前仍存在若干关键瓶颈^[71]。目前,许多实验室尺度研究已能够在特定条件下获得较高的氢气体积分数、较低的焦油含量或较优的H₂/CO体积比,然而,这些性能提升往往依赖于特定生物质原料、受控反应条件或相对较短的运行周期,其结果尚难以充分证明该技术在复杂工况下的长期稳定性与工程适用性。此外,不同研究在评价指标、反应边界、原料特性、催化剂装填方式和系统配置等方面存在明显差异,使得各类“高性能”结果之间缺乏直接可比性,也增加了对该技术实际发展水平进行客观评估的难度。

因此,当前生物质催化气化制氢研究的核心问题已逐渐从单一性能指标的提升,转向材料稳定性、反应器放大、原料适应性、系统能效,以及评价方法标准化之间的协同优化。也就是说,该领域下一阶段亟需

解决的关键问题并非单纯地进一步提高产氢浓度,而是在真实、波动且复杂的运行条件下,实现高效、稳定、可持续且具有经济可行性的制氢过程。基于此,以下将结合已有代表性研究中暴露出的主要不足,对当前制约生物质催化气化制氢技术发展的关键问题进行系统归纳与分析。

4.1 性能评价可比性

生物质催化气化制氢领域已积累了较为丰富的实验数据,但不同研究结果之间仍难以进行严格的横向比较,这已成为影响技术路线判断和发展阶段评估的重要问题之一。其原因并非仅限于测试条件差异,更与性能评价指标、数据处理边界以及结果表达方式缺乏统一规范密切相关。由于不同研究所采用的评价基准和报告方式存在差异,各类“高性能”结果往往缺少可直接对照的共同基础。

目前,许多研究仍将H₂体积分数作为评价气化制氢性能的重要指标。然而,H₂体积分数本质上属于气体组成参数,易受气化剂类型、惰性气体稀释程度、气体总产率以及CO₂原位脱除等因素影响,因而不能直接等同于单位原料的实际产氢能力。例如,在吸附增强气化体系中,CO₂的原位捕集会改变产物气组成分布,从而提高H₂体积分数,但这一变化并不必然意味着单位生物质氢气产率、碳转化效率或系统能效同步提升。类似地,在不同反应器结构或气化气氛下,即使H₂含量接近,若总气体产率、氮气稀释水平、焦油生成量或碳转化程度不同,其实际制氢效果和工程意义仍可能存在显著差异^[14]。因此,仅以H₂体积分数判断技术优劣,容易放大局部优势,而掩盖了系统层面的实际边界。

除指标选择本身外,不同研究在 H_2 产率、总气体产率、碳转化效率和冷煤气效率等参数的定义及计算方法上也存在明显差异。常用单位包括 $mmol/g \cdot Nm^3/kg$ 和 g/kg ,但部分文献并未明确说明数据是否已按标准状态换算,也未交代气体产率究竟基于干气、湿气、原始气还是无氮基进行计算^[21]。

因此,当前该领域亟待解决的并不是单纯增加更多性能数据,而是建立更加统一和透明的评价框架。今后的研究应在报告 H_2 体积分数的同时,尽可能同步给出 H_2 产率、总气体产率、 H_2/CO 体积比、碳转化效率、冷煤气效率以及焦油含量等关键指标,并明确说明其计算基准、换算条件和测试边界。对于吸附增强、多段耦合及循环系统等复杂路线,还应进一步补充再生能耗、气体稀释条件和系统辅助能耗等信息。只有在评价指标体系和数据报告方式逐步规范的基础上,不同研究之间的结果才具有真正可比性,也才能为后续技术路线筛选和工程放大判断提供可靠的依据。

4.2 催化剂失活与稳定性

催化剂失活与稳定性不足,是当前生物质催化气化制氢研究中最难回避、最接近工程应用本质的问题之一。过去相当长一段时间内,研究重点主要集中在如何提高催化剂的初始活性,例如通过引入Ni、Fe、Co等活性金属,或采用双金属、载体改性和助剂调控等策略来提升焦油裂解、轻烃蒸汽重整及水煤气变换的反应性能^[72]。然而,从现有代表性研究的整体趋势来看,该领域的主要矛盾实际上已不再是催化剂能否表现出较高活性,而是这种高活性能否在复杂真实工况下长期维持。换言之,初始性能优异并不等于实际可用,许多实验室尺度下看似先进的催化体系,在稳定性这一更关键的维度上仍缺乏足够说服力。

在高温蒸汽气化条件下,催化剂通常会受到积炭、金属烧结及杂质中毒等多种失活机制的共同影响^[22]。积炭是最常见的失活形式之一,焦油及其中间裂解产物容易在金属活性位上发生缩合和聚合,进而形成无定形碳或丝状碳。这些沉积物不仅覆盖活性位,还可能堵塞催化剂孔道结构,导致传质受限和反应速率下降。从表面上看,许多研究已证明特定催化剂能够显著降低焦油含量或提高 H_2 含量,但如果这些效果建立在短时间测试基础上,那么其结果更多只能说明“催化剂在失活前是有效的”,而不能说明其具备稳定运行价值。尤其是在生物质气化这种富焦油、富蒸汽且伴随复杂无机杂质的反应环境中,短周期性能往往会高估催化剂的实际适用性。

除积炭外,高温蒸汽环境还会加速金属颗粒迁移与聚并,导致粒径增大和有效活性位数量减少,从而

引发烧结失活。高分散金属催化剂对于这一问题尤其敏感,因为许多催化剂之所以在初始阶段表现出优异性能,恰恰依赖于其小粒径和高分散状态,而烧结会直接破坏这一结构基础。与此同时,生物质原料中常含有硫、氯和碱金属等无机组分,这些杂质可能与金属活性位发生不可逆作用,引起中毒失活,或通过载体、助剂反应造成催化剂结构劣化。更值得警惕的是,当前不少研究在讨论催化剂性能时,往往更强调改性后催化剂活性提升了多少,却较少系统回答这种改性是否真正提高了抗积炭、抗烧结和抗毒化能力。这使得部分催化剂设计仍停留在追求短期性能提升的层面,而没有真正触及工程应用所要求的长期稳定运行本质。

现阶段催化剂研究中较为突出的问题之一,是稳定性评价相对于活性评价仍显不足。已有研究通常重点关注催化剂的初始活性、产物气组成调控及焦油转化效果,并据此展示其在提升 H_2 含量、优化 H_2/CO 体积比或降低焦油含量方面的潜力。然而,相关寿命评价多停留在数小时尺度,部分研究仅通过反应前后表征对催化剂失活原因进行静态分析,仍缺乏长周期连续运行条件下关于活性衰减、结构演变、积炭形成、活性组分流失和再生行为的动态证据。此类研究对于揭示催化作用机制和失活路径具有重要意义,但若据此判断其工程应用潜力,仍需保持谨慎。对于生物质催化气化制氢而言,制约其工程化发展的难点并非单纯提高 H_2 体积分数,而是催化剂能否在高温、富蒸汽、高焦油负荷及含杂质气氛下维持长期稳定运行。尤其是在实际生物质气化过程中,原料灰分中的碱金属/碱土金属、硫、氯及其他无机组分可能引起活性位点覆盖、金属烧结、载体结构变化或床层团聚等问题。因此,催化剂评价不应仅停留在短时活性测试和反应后表征层面,还应进一步关注长期连续运行中的失活速率、抗积炭能力、抗烧结性能、抗灰分/杂质中毒能力,以及失活后的可再生性。只有将活性提升与寿命、再生性和过程适应性结合起来,才能更准确地判断催化剂在生物质气化制氢过程中的实际应用价值。

4.3 吸附增强的工程代价

吸附增强蒸汽气化可通过原位捕集 CO_2 降低气相 CO_2 分压,进而推动水煤气变换反应向产氢方向进行,因此被广泛认为是提高 H_2 体积分数和 H_2/CO 比的有效策略。与单纯依赖催化重整或提高反应温度的路径相比,该方法在热力学平衡调控方面具有一定优势,尤其适用于强化气体品质提升和促进平衡受限反应转化的体系。已有研究表明,吸附增强过程通常能够获得较高的 H_2 含量,并在一定程度上改善合成气组

成,因此在实验室尺度上展现出较强的应用潜力。然而,从工程应用角度来看,吸附增强气化的关键限制并不在于其是否能够提高 H_2 含量,而在于这种性能提升能否在可接受的系统代价下长期稳定维持。该过程通常依赖吸附剂的持续循环使用,而 CO_2 捕集能力会受到碳酸化/煅烧循环、烧结、孔结构衰减、灰分覆盖及杂质作用等因素影响。与此同时,吸附剂再生过程所需的热量输入、固体循环与分离单元、反应器耦合复杂度,以及长期运行中的吸附容量衰减,均可能削弱其在改善气体组成方面的优势。因此,吸附增强蒸汽气化在实验室尺度下表现出的高 H_2 浓度,并不能直接等同于工程尺度下的过程可行性。后续研究需要在报告 H_2 体积分数和 H_2/CO 比的同时,进一步量化吸附剂循环稳定性、再生能耗、碳捕集效率、系统热集成需求和整体能效,以更加客观地评估该路线的实际应用潜力^[73]。

首先,吸附剂循环稳定性不足是这一技术最突出的现实障碍之一。以 CaO 为代表的吸附材料在多次碳酸化-煅烧循环过程中容易发生烧结、孔结构致密化及比表面积下降,导致 CO_2 捕集能力逐渐衰减。对于生物质气化体系而言,这一问题尤为复杂,因为吸附剂并非在理想纯净气氛中工作,而是长期暴露于高温蒸汽、焦油中间体及灰分颗粒共存的环境中,其失活机制通常比单纯的钙循环体系更为复杂。部分研究虽然强调吸附增强后 H_2 体积分数的显著提高,但若未同步考察吸附剂在多循环条件下的捕集衰减规律,则所得结论往往只能说明新鲜吸附剂条件下的提升效果,而无法充分说明其长期运行价值。

其次,吸附增强所带来的高氢气体品质往往是以额外的再生成本和系统复杂化为代价换来的。吸附剂在完成 CO_2 捕集后通常需要经过再生步骤恢复活性,而再生过程本身往往需要较高温度和额外能量输入,这意味着气体品质的提升并不是无代价获得的。如果研究仅停留在气化反应器出口的气体组成比较,而未将吸附剂再生能耗、热量匹配以及循环物流处理纳入系统边界,则容易高估吸附增强路线的整体优势^[74]。从这个意义上讲,当前部分吸附增强研究仍存在一个较明显的问题,即对提氢效果的关注明显强于对系统代价的评估。这使得某些看似优异的实验结果在进入系统层面后,未必还能保持同样的竞争力。

再次,吸附剂与生物质灰分之间的相互作用也是工程化中不可忽视的潜在风险。生物质原料中的碱金属、硅铝组分及其他无机矿物可能与吸附剂发生反应,从而加速其结构劣化并改变其循环行为。尤其在流化床体系中,大量吸附剂的加入还可能改变床层颗

粒分布、流化特性和局部传热行为,进而影响反应器稳定运行。也就是说,吸附增强并不是简单地向系统中加入一种功能材料,而是会同时改变反应平衡、物料循环和床层流动状态的复合强化路径。若忽略这一点,仅从化学反应层面评价其优越性,往往会低估其在工程放大中的实际难度^[49]。

吸附增强路线当前面临的一个关键问题是:它在学术上已经证明了可以提高氢气体积分数,但在工程上尚未充分回答是否值得为此支付额外的复杂度和能耗代价。这也是为什么吸附增强在实验研究中持续受到关注,但其工程示范和规模化应用证据仍相对有限。对于这一方向而言,真正亟待解决的不是进一步追求更高的瞬时 H_2 含量,而是建立更加完整的综合评价框架,将吸附剂寿命、再生能耗、循环稳定性、床层运行行为和系统热量匹配统一纳入分析边界。未来研究只有从材料性能提升转向系统级综合优化,吸附增强技术才可能真正从一种实验室强化手段发展为具有工程意义的制氢路线。

4.4 反应器放大与流程复杂性

当前反应器强化研究面临的一个突出矛盾是:性能提升越来越依赖流程复杂化,而流程复杂化本身正逐步成为制约工程放大的新瓶颈。

从实验室尺度看,多段式结构的优势主要体现在能够为不同反应过程提供更适宜的局部条件,例如在前段强化热解与焦油初步转化,在后段促进高温气化、催化重整或吸附增强,从而在同一系统内实现动力学强化与热力学调控的协同优化^[16]。然而,一旦进入放大阶段,这种分段优势往往会迅速演化为集成负担。多床串联结构不仅增加了设备数量和连接复杂度,也意味着系统需要同时维持多个反应区的温度匹配、气固分配和物料衔接,任何一个局部失衡都可能放大为整体运行不稳定问题^[70]。换言之,实验室中通过结构解耦获得的性能收益,在工程尺度下并不一定能够完整保留。

此外,固体颗粒的循环和多温区控制也是放大过程中最敏感的问题之一。在多段或循环体系中,床料、催化剂或吸附剂的长期循环不可避免地伴随磨损、粉化和粒径分布变化,这不仅会造成床料流失,还会增加除尘负担,并影响流化质量和传热行为。与此同时,不同反应区对温度的敏感性存在明显差异:气化区需要足够高的温度以维持转化效率,而吸附或催化重整单元又往往对应不同的最优窗口,因此,一旦系统放大后热量分布不均,局部热点、冷点或温度波动就更容易出现,进而影响反应稳定性和产气品质。也就是说,反应器越复杂,对热平衡和流动匹配的要求就越

苛刻,而这些问题往往不是通过简单增大设备尺寸即可解决的。

流程复杂化还会进一步带来压降增加、辅助动力消耗上升和控制难度加大的问题。多单元系统通常需要更复杂的气体输送、返料调节和密封结构,从而提高了对动力设备和控制系统的要求。在这种情况下,某些在实验室中表现优异的多段式结构,虽然能够获得更高的 H_2 含量或更低的焦油水平,但其附加的能耗、维护难度和设备投资也可能同步上升。如果这些代价在研究中未被充分考虑,那么所谓高性能反应器实际上可能只是建立在实验室边界条件下的局部最优,而并不一定具有真实的工程优势。

当前反应器研究中较为普遍的问题是,对结构强化收益的讨论多于对系统复杂化代价的评估。已有研究通常强调两段式、多床式或循环式反应器在提高 H_2 选择性、促进焦油转化和改善合成气组成方面的优势,但对设备复杂度增加、压降升高、热量损失、颗粒磨损、固体输运稳定性,以及长周期运行鲁棒性的分析仍相对有限。这使得部分反应器强化方案更多表现为功能单元的叠加,而非在传热、传质、反应动力学、操作稳定性和工程放大约束下形成的系统优化。未来研究应更加重视反应器强化效果与工程可实施性之间的协同评估。除产气性能、 H_2/CO 比和焦油控制效果外,还应同步考察系统复杂度、辅助能耗、热集成需求、维护难度、压降变化,以及放大后的运行稳定性。对于多段式、多床式和循环耦合反应器,还需进一步关注不同反应区之间的热量匹配、物料输运、停留时间分布、催化剂或床料循环稳定性,以及长期运行中的磨损、结焦和堵塞风险。只有将结构强化与过程简化、功能集成和运行稳定性相结合,多段式及多功能耦合反应器才能为生物质催化气化制氢的工程化应用提供更可靠的技术支撑。

4.5 原料适应性与长期运行

原料适应性不足和长期运行数据缺乏,是当前生物质催化气化制氢研究从实验室走向工程应用时最容易被低估、最具现实约束性的两类问题。与煤等成分相对稳定的传统燃料不同,生物质原料具有显著的非均质性,其组成会随着来源、季节、储存条件,以及预处理方式的不同而发生明显变化^[5,75]。这意味着,许多在实验室条件下获得的最优结果,往往建立在单一原料、稳定进料和理想操作边界基础之上,而一旦进入实际应用场景,原料波动就可能迅速打破这种平衡^[20]。因此,当前该领域面临的一个突出问题是:现有研究更多揭示了特定原料在特定条件下的性能上限,却尚未充分回答复杂原料条件下系统能否长期稳定

运行这一工程核心问题。

从已有研究经验看,不同生物质在挥发分含量、灰分水平、碱金属组成和灰熔融行为方面的差异,会直接影响气化反应路径和装置运行状态。例如,高灰分或高硅原料更容易诱发床料黏结、团聚和结渣问题,而碱金属迁移则可能改变床料和催化剂的表面性质,进而影响焦油转化、炭气化及催化活性保持^[74,76]。对于流化床和多段耦合系统而言,这类变化不仅影响反应性能,还可能进一步破坏床层稳定性和流动均匀性。从这个意义上讲,原料适应性问题并不只是不同原料性能有差别这么简单,而是涉及原料性质、床料行为、催化剂寿命和反应器操作之间的连锁耦合。

更值得关注的是,目前大量研究仍停留在短周期实验阶段,运行时间通常不足以揭示系统在真实复杂条件下的衰减和失稳规律^[70]。短时间实验固然可以用于筛选工艺条件和比较材料性能,但它往往难以暴露灰分累积、床料演变、催化剂中毒和系统控制波动等更接近工程实际的问题^[77]。因此,若缺乏长周期连续运行数据,对系统可靠性、安全性和维护需求的判断就很难真正建立起来。从某种意义上说,当前文献中不少高性能结果更多代表的是短时稳定窗口下的最优表现,而非可持续运行条件下的真实能力边界。

因此,未来研究应更加重视原料适应性与长期运行问题的系统评估。一方面,需要在更接近实际资源条件的基础上开展多来源、多季节和不同预处理条件下的原料适应性测试,以识别不同原料对床层稳定性、焦油演化和催化剂寿命的影响规律;另一方面,也应通过长周期连续运行实验,系统考察灰分、床料和催化剂之间的相互作用及其时间演变行为。只有当研究重点从单一原料下的性能优化进一步转向复杂原料条件下的稳定运行能力验证,生物质催化气化制氢技术才可能真正具备工程推广所需要的可靠性基础。

4.6 系统能效与综合评价

在氢能应用和碳减排目标背景下,仅以 H_2 体积分数作为技术先进性的评价依据,已难以真实反映生物质催化气化制氢路线的整体水平。当前不少研究倾向于将高 H_2 含量或较优 H_2/CO 体积比视为技术性能提升的直接体现,但从系统角度看,这类结果往往只反映了反应器出口层面的局部优势,而未必意味着全过程能量利用效率、碳转化水平或经济性同步改善。换言之,高氢气体品质并不必然等于高系统效益,这也是当前该领域在评价层面最容易被忽视、最关键的问题之一。

生物质催化气化制氢并不是一个单一反应器过程,而是通常涉及蒸汽制备、催化重整、吸附剂再生、

气体净化、尾气处理和压缩输送等多个能耗环节。尤其对于吸附增强、多段耦合和循环系统集成路线而言,某些性能提升往往伴随着额外的热量输入、再生负荷或辅助动力消耗。若仅关注气体组成改善,而未将这些附加能耗纳入系统边界,则容易高估技术路线的实际优势^[78]。同样,某些低焦油或高 H_2 路线虽然在实验尺度下表现突出,但若其需要更复杂的流程配置、更高的再生能耗或更大的压降损失,其综合竞争力未必优于结构相对简单但能量利用更平衡的系统。

此外,系统评价不足还体现在对产气性能与下游利用适配性之间的关系关注不够。不同应用场景对合成气组成的要求并不相同,例如面向燃料电池时更强调低杂质和较高 H_2 纯度。而面向甲醇或合成氨制备时则更关注 H_2/CO 比和整体碳利用效率。因此,若脱离下游利用过程,仅从气化部分讨论 H_2 含量提升,则很难对技术路线的真实应用价值作出完整判断。从这个意义上讲,当前不少研究仍停留在反应器出口指标优化的层面,而对系统整体匹配性和应用场景适应性的讨论仍明显不足。

当前生物质催化气化制氢研究的一个突出短板是:单项性能指标的报道明显多于系统级综合评价。这导致不同技术路线之间虽然都声称实现了高效制氢或优质合成气制备,但其真实的能效边界、碳减排贡献和经济可行性却往往并不清晰。未来研究有必要在传统气体组成分析基础上,引入系统能效、碳效率、火用效率,以及技术经济性等多维指标,并结合热集成分析、生命周期评价和技术经济分析方法,对不同技术路线在不同应用场景下的适用性进行系统比较^[79]。同时,还应更加重视合成气组成与下游利用单元之间的匹配关系,推动评价框架由反应器性能导向逐步转向系统应用导向。只有在“产氢性能—能量利用—碳效率—经济成本—下游适配性”这一更完整的综合评价框架下,生物质催化气化制氢技术的实际应用潜力才能得到更客观和更有说服力的判断。

5 结论与展望

综上所述,生物质催化气化制氢作为可再生制氢的重要技术方向,近年来已由传统高温气化逐步发展为催化强化、反应平衡调控与反应器过程解耦协同推进的综合技术体系。现有研究表明: Ni、Fe、Co等过渡金属催化剂及其复合体系能够有效促进焦油裂解、轻烃蒸汽重整和水煤气变换反应,从而提高氢气生成能力并改善合成气组成;以CaO为代表的吸附增强路线则可通过 CO_2 原位捕集推动平衡向产氢方向移动,在提高 H_2 体积分数和优化 H_2/CO 比方面表现出明显优

势;与此同时,分段/两段式反应器、多床功能耦合反应器以及循环系统集成反应器的发展,进一步推动了热解、气化、重整和吸附等过程由单一反应空间向空间解耦和系统级协同强化演进。总体来看,生物质催化气化制氢的性能提升已不再依赖单一高温驱动,而是逐渐体现为催化、吸附、反应器构型与流程组织共同作用的结果。

然而,现阶段该领域距离工程化应用仍存在若干关键制约因素。首先,不同研究在原料选择、操作条件、气体基准以及性能指标定义方面差异较大,导致现有结果可比性不足,削弱了不同技术路线之间的客观判断基础。其次,催化剂失活与稳定性问题仍是材料层面的核心障碍,高活性与长期稳定性往往难以兼顾;吸附增强虽然在热力学上具有提氢优势,但吸附剂循环寿命短、再生能耗高以及床层运行稳定性不足等问题仍未得到充分解决。此外,多段式和多功能耦合反应器在实验尺度下通常能够显著改善气体品质,但其系统复杂度、热量匹配难度和工程放大成本也同步上升。与此同时,原料非均质性和长期运行数据不足,使得当前大量研究更多反映的是特定原料和短周期条件下的性能上限,而非真实复杂工况下的持续运行能力边界。因此,当前生物质催化气化制氢研究所面临的关键问题,已经不再仅仅是如何提高氢气含量,而是如何在复杂原料和真实工况下实现长期、稳定、经济地高效制氢。

面向未来,生物质催化气化制氢研究应重点从以下几个方面持续推进。其一,应逐步建立更加统一和透明的评价体系,在报告 H_2 体积分数的同时,同步给出 H_2 产率、 H_2/CO 比、碳转化效率、冷煤气效率,以及焦油含量等关键指标,并明确气体基准和测试边界,以提高不同研究之间的可比性。其二,应将催化剂和吸附剂研究由初始活性导向转向活性—稳定性—再生性一体化设计,加强在接近真实工况条件下的长周期连续运行评价,重点揭示积炭、烧结、杂质中毒和结构衰减的时间演变规律。其三,在反应器与流程优化方面,未来不宜单纯追求功能单元叠加和结构复杂化,而应更加关注过程强化与工程可实施性之间的平衡,推动系统设计由多单元串联向结构与功能协同简化发展。其四,应从系统层面强化综合评价,结合热集成分析、生命周期评价和技术经济分析方法,系统考察不同技术路线在不同应用场景下的能效、碳效率和经济性表现,并进一步关注合成气组成与下游甲醇合成、合成氨及燃料电池利用等过程之间的匹配关系。

此外,随着实验研究与流程模拟、数据驱动方法的进一步融合,生物质催化气化制氢过程的系统优化

与智能调控也有望成为未来值得关注的发展方向。总体而言,生物质催化气化制氢具有重要的发展潜力,但若想真正走向工程示范与规模化应用,仍需在材料稳定性、反应器可靠性、系统能效,以及综合评价框架等方面实现协同突破。只有当“材料—反应器—系统”多层次问题得到系统解决,该技术才能由实验室性能优势进一步转化为面向实际应用的持续竞争力。

【致谢】感谢中国国家留学基金管理委员会(CSC)公派留学奖学金对第一作者在留学期间开展本研究所提供的资助与支持。

参考文献:

- [1] Chen Wenxuan, Liu Peng, Li Xueqin, et al. Research progress of catalytic cracking catalysts for biomass tar[J]. China Forest Products Industry, 2022, 59(3): 41–48. [陈文轩, 刘鹏, 李学琴, 等. 生物质焦油催化裂解催化剂的研究进展[J]. 林产工业, 2022, 59(3): 41–48.]
- [2] Zou Jun, Chen Yingquan, Yang Haiping, et al. Review on high value utilization of biomass[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2022, 50(7): 79–88. [邹俊, 陈应泉, 杨海平, 等. 生物质高值化利用研究综述[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(7): 79–88.]
- [3] Li Xueqin, Wang Zhiwei, Liu Peng, et al. Research status and prospect of hydrogen production technology by biomass gasification[J]. Advances in New and Renewable Energy, 2025, 13(4): 432–442. [李学琴, 王志伟, 刘鹏, 等. 生物质气化制氢技术的研究现状及展望[J]. 新能源进展, 2025, 13(4): 432–442.]
- [4] Jothiprakash G, Balasubramaniam P, Sundaram S, et al. Catalytic biomass gasification for syngas production: Recent progress in tar reduction and future perspectives[J]. Biomass, 2025, 5(3): 37.
- [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] Li Yani, Gao Yuru, He Lixia, et al. Current status of biomass pyrolysis technology and catalyst research[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2025, 54(4): 78–81. [黎亚妮, 高雨如, 何丽霞, 等. 生物质热解技术及催化剂的研究现状[J]. 化工技术与开发, 2025, 54(4): 78–81.]
- [7] Sui Ming, Li Guoying, Guan Yonglin, et al. Hydrogen and syngas production from steam gasification of biomass using cement as catalyst[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020, 10(1): 119–124.
- [8] Xu Zhicheng, Gao Ningbo, Quan Cui, et al. Research progress on synergistic catalytic conversion of biomass gasification tar by non-thermal plasma[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2025, 44(6): 3432–3442. [许志成, 高宁博, 全翠, 等. 低温等离子体协同催化转化生物质气化焦油研究进展[J]. 化工进展, 2025, 44(6): 3432–3442.]
- [9] Silva J, Rocha C, Soria M A, et al. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates for H₂ production: A review on Ni-based catalysts[J]. ChemEngineering, 2022, 6(3): 39.
- [10] Hu Jianjun, Jia Zhentao, Zhao Shuheng, et al. Activated char supported Fe-Ni catalyst for syngas production from catalytic gasification of pine wood[J]. Bioresource Technology, 2021, 340: 125600.
- [11] Soprych P, Czernski G. The use of biomass ash as a catalyst in the gasification process—A review[J]. Energies, 2025, 18(21): 5653.
- [12] Mo Ziming, He Yao, Liu Jingyong, et al. Biomass steam gasification for hydrogen-rich syngas production over fly ash-based catalyst pretreated by coupling of washing and calcination[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 49: 164–176.
- [13] Li Bin, Magoua Mbeugang C F, Xie Xing, et al. Catalysis/CO₂ sorption enhanced pyrolysis-gasification of biomass for H₂-rich gas production: Effects of activated carbon, NiO active component and calcined dolomite[J]. Fuel, 2023, 334: 126842.
- [14] Khan M J, Ali Al-attab K. Steam gasification of biomass for hydrogen production—A review and outlook[J]. Journal of Advanced Research in Fluid Mechanics and Thermal Sciences, 2022, 98(2): 175–204.
- [15] Kong Ge, Zhang Xin, Wang Kejie, et al. Coupling biomass gasification and inline co-steam reforming: Synergistic effect on promotion of hydrogen production and tar removal[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 243: 107689.
- [16] Zhu Lianfeng, Zhou Xiaowen, Alahakoon Y, et al. Development of staged fluidized-bed gasification systems in Japan: Advances and prospects[J]. Particuology, 2025, 107: 327–338.
- [17] Khodabandehlou R, Norouzi H R, Larimi A, et al. Analysis of biomass gasification in a fluidized bed using CFD–DEM[J]. Energy, 2025, 320: 135395.
- [18] Parthasarathy P, Narayanan K S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield—A review[J]. Renewable Energy, 2014, 66: 570–579.
- [19] Lan Weijuan, Ding Huiling, Jin Xin, et al. Catalytic biomass gasification of sawdust: Integrated experiment investigation with process modeling and analysis[J]. International Journal of Low-Carbon Technologies, 2022, 17: 482–487.
- [20] Wang Fang, Peng Weini, Zeng Xi, et al. Insight into staged gasification of biomass waste: Essential fundamentals and

- applications[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 953:175954.
- [21] Ghodke P K, Sharma A K, Jayaseelan A, et al. Hydrogen-rich syngas production from the lignocellulosic biomass by catalytic gasification: A state of art review on advance technologies, economic challenges, and future prospectus [J]. *Fuel*, 2023, 342:127800.
- [22] Li Zhuo, Wang Zhiwei, Chen Gaofeng, et al. Research progress in catalytic hydrogen production from biomass steam gasification[J]. *Modern Chemical Industry*, 2024, 44(7):20–25. [李卓, 王志伟, 陈高峰, 等. 生物质水蒸气气化催化制氢研究进展[J]. *现代化工*, 2024, 44(7):20–25.]
- [23] Wang Nantao, He Hongyuan, Wang Yaolin, et al. Machine learning-driven optimization of Ni-based catalysts for catalytic steam reforming of biomass tar[J]. *Energy Conversion and Management*, 2024, 300:117879.
- [24] Aljbours S H, Kawamoto K. Bench-scale gasification of cedar wood: Part II : Effect of operational conditions on contaminant release[J]. *Chemosphere*, 2013, 90(4):1501–1507.
- [25] Kaewpanha M, Guan Guoqing, Ma Yufei, et al. Hydrogen production by steam reforming of biomass tar over biomass char supported molybdenum carbide catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(25):7974–7982.
- [26] Wang J, Zhao B, Liu S, et al. Catalytic pyrolysis of biomass with Ni/Fe-CaO-based catalysts for hydrogen-rich gas: DFT and experimental study[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 254:115246.
- [27] Guan Guoqing, Chen Gang, Kasai Y, et al. Catalytic steam reforming of biomass tar over iron- or nickel-based catalyst supported on calcined scallop shell[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 115/116:159–168.
- [28] Liu Hongyu, Tang Yuting, Ma Xiaoqian, et al. Catalytic pyrolysis of corncob with Ni/CaO catalysts for hydrogen-rich gas: Synthesis modes and catalyst/biomass ratios[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2023, 123:51–61.
- [29] Zahra A C A, Okura H, Chaerusan V, et al. Optimizing hydrogen gas production from genetically modified rice straw by steam co-gasification[J]. *Waste Management*, 2024, 184:132–141.
- [30] Anniwaer A, Yu Tao, Chaihad N, et al. Steam gasification of marine biomass and its biochars for hydrogen-rich gas production[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023, 13(10):8641–8650.
- [31] Kaewpanha M, Guan Guoqing, Hao Xiaogang, et al. Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 120:106–112.
- [32] Zahra A C A, Anniwaer A, Okura H, et al. Addition of torrefied algal biomass to improve land-based biomass gasification for hydrogen-rich gas production[J]. *Algal Research*, 2023, 74:103236.
- [33] Yu Junqin, Guo Qinghua, Gong Yan, et al. A review of the effects of alkali and alkaline earth metal species on biomass gasification[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 214:106723.
- [34] Wei Juntao, Zhang Jingcheng, Zhang Ziliang, et al. Research progress on catalytic behavior of biomass ash during gasification of carbonaceous feedstocks[J]. *Clean Coal Technology*, 2025, 31(7):24–37. [卫俊涛, 张璟澄, 张梓梁, 等. 含碳物质气化过程生物质灰催化行为研究进展[J]. *洁净煤技术*, 2025, 31(7):24–37.]
- [35] Du Hongbo, Deng Fang, Kommalapati R R, et al. Iron based catalysts in biomass processing[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 134:110292.
- [36] Meng Shijun, Li Wenping, Li Zhaoferi, et al. Recent progress of the transition metal-based catalysts in the catalytic biomass gasification: A mini-review[J]. *Fuel*, 2023, 353:129169.
- [37] Raheem A, He Qing, Mangi F H, et al. Roles of heavy metals during pyrolysis and gasification of metal-contaminated waste biomass: A review[J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(5):2351–2368.
- [38] Alves C T, Onwudili J A, Ghorbannezhad P, et al. A review of the thermochemistries of biomass gasification and utilisation of gas products[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2023, 7(15):3505–3540.
- [39] Sanni S E, Oni B A, Okoro E E. Heterogeneous catalytic gasification of biomass to biofuels and bioproducts: A review[J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2024, 41(4):965–999.
- [40] Shan Rui, Han Jing, Gu Jing, et al. A review of recent developments in catalytic applications of biochar-based materials[J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2020, 162:105036.
- [41] Xu Tao, Xu Jue, Wu Yongping. Hydrogen-rich gas production from two-stage catalytic pyrolysis of pine sawdust with calcined dolomite[J]. *Catalysts*, 2022, 12(2):131.
- [42] Ramadhani B, Kivevele T, Kihedu J H, et al. Catalytic tar conversion and the prospective use of iron-based catalyst in the future development of biomass gasification: A review[J]. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022, 12(4):1369–1392.
- [43] Duan Wenyao, Huang Shengxiong, Ji Haiyan, et al. Research progress in biomass tar cracking with low-cost catalysts[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 2025, 45(6):146–158. [段文瑶, 黄升雄, 姬海燕, 等. 低成本催化剂催化生物质焦油裂解的研究进展[J]. *林产化学与工业*, 2025, 45(6):146–158.]

- [44] Chen Guanyi, Li Jian, Liu Cong, et al. Low-temperature catalytic cracking of biomass gasification tar over Ni/HZSM-5[J]. Waste and Biomass Valorization, 2019, 10(4): 1013–1020.
- [45] Lok C M, Van Doorn J, Almansa G A. Promoted ZSM-5 catalysts for the production of bio-aromatics, a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, 113: 109248.
- [46] Liu Peng, Chen Zhuo, Li Xueqin, et al. Enhanced degradation of VOCs from biomass gasification catalyzed by Ni/HZSM-5 series catalyst[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 345: 118661.
- [47] Santamaria L, Artetxe M, Lopez G, et al. Effect of CeO₂ and MgO promoters on the performance of a Ni/Al₂O₃ catalyst in the steam reforming of biomass pyrolysis volatiles[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 198: 106223.
- [48] Narnaware S L, Panwar N L. Catalysts and their role in biomass gasification and tar abatement: A review[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2025, 15(23): 29541–29571.
- [49] Li Hui, Wang Yangyang, Zhou Nan, et al. Applications of calcium oxide-based catalysts in biomass pyrolysis/gasification—A review[J]. Journal of Cleaner Production, 2021, 291: 125826.
- [50] Kumagai S, Alvarez J, Blanco P H, et al. Novel Ni–Mg–Al–Ca catalyst for enhanced hydrogen production for the pyrolysis-gasification of a biomass/plastic mixture[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 15–21.
- [51] Zeng Xi, Fang Mengxiang, Lv Tong, et al. Enhanced hydrogen production by the catalytic alkaline thermal gasification of cellulose with Ni/Fe dual-functional CaO based catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(65): 32783–32799.
- [52] Yang Hanmin, Cui Yuxiao, Jin Yanghao, et al. Evaluation of engineered biochar-based catalysts for syngas production in a biomass pyrolysis and catalytic reforming process[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(8): 5942–5952.
- [53] Kurkela E, Kurkela M, Hiltunen I. Pilot-scale development of pressurized fixed-bed gasification for synthesis gas production from biomass residues[J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2023, 13(8): 6553–6574.
- [54] Tian Ye, He Dong, Zeng Yi, et al. Experimental research on hydrogen-rich syngas yield by catalytic biomass air-gasification over Ni/olivine as in-situ tar destruction catalyst[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 108: 101263.
- [55] Wang Chao, Li Hanyang, Zhang Mengjuan, et al. Enhanced performance of gasification by blending coal into biomass in a fluidized bed two-stage system[J]. Carbon Resources Conversion, 2025, 8(4): 100333.
- [56] Zhu Lianfeng, Pan Xueer, Alahakoon Y, et al. Optimizing hydrogen-rich gas production from miscanthus biochar through steam gasification in a batch-feeding fluidized-bed reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2025, 166: 150889.
- [57] Zhu Lianfeng, Zhou Xiaowen, Alahakoon Y, et al. Comparative investigation on steam gasification performances of special herbaceous and woody biomass in a two-stage gasification system[J]. Carbon Resources Conversion, 2026: 100448.
- [58] Zhou Xiaowen, Zhu Lianfeng, Alahakoon Y, et al. Co-gasification of pyrolysis-derived vapors and char from the same biomass feedstock in a non-catalytic two-stage reaction system[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2026, 196: 107751.
- [59] Li Peirui, Zhang Haiyan, Zhang Zhonglin, et al. Biomass pyrolysis-gasification-hydrogen generation cycle system coupled with tar chemical looping reforming process[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 72: 367–379.
- [60] Song Hao, Yang Guang, Xue Peixuan, et al. Recent development of biomass gasification for H₂ rich gas production[J]. Applications in Energy and Combustion Science, 2022, 10: 100059.
- [61] Kadlez D, Benedikt F, Huber M, et al. Technology development of advanced dual fluidized bed steam gasification from pilot to demonstration scale—First results from a newly commissioned 1 MW demonstration plant[J]. Fuel, 2025, 381: 133376.
- [62] Wang Chao, Song Gang, Zhang Mengjuan, et al. Fluidized bed two-stage O₂/steam gasification of agricultural biomass for low-tar syngas: An industrial-scale verification test[J]. Carbon Resources Conversion, 2025, 8(2): 100342.
- [63] Fu Zhijie, Aghdam N C, Nekoeian S, et al. Hot syngas cleanup for pilot two-stage fluidized bed steam-oxygen biomass gasification plant[J]. Bioresource Technology, 2025, 418: 131876.
- [64] Wang Fangjun, Zhou Wei, Chen Shiyi, et al. Investigations on biomass gasification of compact-fast dual fluidized bed calcium looping[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 405: 137065.
- [65] Wang Chao, Wang Xinyu, Han Zhennan, et al. Essential strategies for efficient low-tar biomass gasification: In-bed intensification and interactive two-stage reactions[J]. Resources Chemicals and Materials, 2025, 4(2): 100087.
- [66] Salisu J, Gao Ningbo, Quan Cui, et al. Hydrogen-rich syngas production via two-stage co-gasification of biomass and plastic using a novel Ni-Fe/CaO-SBA-15 catalyst: Experimental study and ANN-based prediction[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2025, 198: 107199.
- [67] Cerone N, Zimbardi F, Contuzzi L, et al. Production of

- hydrogen-rich syngas from biomass gasification by double step steam catalytic tar reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2024,95:1215–1221.
- [68] Tian Ye, Chen Xin, Chen Xi, et al. H₂-rich syngas production from catalytic co-gasification of municipal solid wastes(MSW) and brown coal[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2025,153:150261.
- [69] Mohanty R, Mahanta P, Mahapatro A, et al. Catalytic gasification of pinewood biomass in a fluidized bed reactor with dolomite, limestone, and activated carbon: An experimental study[J]. *Energy*,2025,325:136131.
- [70] Li Zhenshan, Li Jiaye, Wang Yang, et al. Demonstration of biomass chemical looping gasification in a 5 MWth pilot unit using ilmenite as oxygen carrier[J]. *Fuel*,2026,405:136472.
- [71] Chen Rui, Xu Shuaijie, Meng Qingyan, et al. Research progress on catalytic upgrading of biomass producer gas[J]. *Clean Coal Technology*,2026,32(1):377–402. [陈锐, 徐帅杰, 孟庆延, 等. 生物质气化催化提质研究进展[J]. 洁净煤技术,2026,32(1):377–402.]
- [72] Arnold R A, Hill J M. Catalysts for gasification: A review [J]. *Sustainable Energy & Fuels*,2019,3(3):656–672.
- [73] Xie Huaqing, Qin Mengxin, Yu Zhenyu, et al. Study on biomass adsorption-enhanced steam gasification for hydrogen production based on dual-effect catalyst[J]. *Environmental Progress & Sustainable Energy*,2025,44(2):e14566.
- [74] Xue Shuaijie, Wang Xudong, Liu Guofu. Performance analysis of a calcium looping process integrating biomass sorption-enhanced gasification with CaCO₃-based methane reforming[J]. *Processes*,2025,13(3):892.
- [75] Yan Shuai, Lai Yujie, Huang Yingying, et al. Progress in research on biomass gasification for producing fuel gas[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*,2025,41(20):17–29. [严帅, 赖宇杰, 黄颖颖, 等. 生物质气化制燃气过程的研究进展[J]. 农业工程学报, 2025,41(20):17–29.]
- [76] Cao Xi, Ge Zefeng, Liu Xia, et al. Enhancement of ash properties on alkali and alkaline earth metal retention by coal additives in the gasification condition[J]. *Fuel*,2023,341:127023.
- [77] bin Nasir R, Rudra S. Chemical looping and chemical looping gasification for hydrogen: Technologies, scale-up status, and data-driven process optimization[J]. *Applications in Energy and Combustion Science*,2026,26:100495.
- [78] Alptekin F M, Celiktaş M S. Review on catalytic biomass gasification for hydrogen production as a sustainable energy form and social, technological, economic, environmental, and political analysis of catalysts[J]. *ACS Omega*,2022,7(29):24918–24941.
- [79] Luo Yun, Chen Juan. Hydrogen production from biomass steam gasification: Experiment and simulation[J]. *Chemical Engineering Science*,2024,292:120011.

【校友简介】



官国清, 日本国立弘前大学教授, 日本工程院外籍院士。分别于1990、1993和1995年取得四川大学本科、硕士和博士学位, 1998年晋升四川大学副教授, 曾在德国做洪堡学者, 在日本做JSPS外国人特别研究员, 已发表国际同行评审论文超过560篇, 获得67项美国和日本专利。其研究领域包括新能源技术, 能源材料与化学, 环境催化与环境材料, 分离及过程设计等。多次获得日本化工学会等奖励。现为国际期刊 *Resources Chemicals and Materials* 共同主编, *Carbon Resources Conversion* 和 *Metal Mat* 副主编, 并担任 *Fuel Processing Technology* 等国际杂志编委。现任 World Society of Engineering Thermochemistry (WSETC)、全球华人化工学者等国际组织和日本化工学会日中国际交流委员会委员。2020—2025年连续入围全球前2%顶尖科学家年度及生涯榜单。

Process Intensification and Key Challenges in Catalytic Biomass Gasification for Hydrogen-rich Syngas Production

ZHU Lianfeng¹, ZHOU Xiaowen¹, YUSHANI Alahakoon¹, WANG Chao², WU Kejin³,
LU Houfang⁴, ABULITI Abudula¹, GUAN Guoqing^{1*}

(1. Graduate School of Science and Technology/Institute of Regional Innovation, Hirosaki University, Hirosaki 036-8561, Japan; 2. School of Environmental and Safety Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, China; 3. Institute of New Energy and Low-Carbon Technology, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 4. College of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract:

Significance Catalytic biomass gasification for hydrogen-rich syngas production is considered a promising process for replacing conventional high-temperature conversion with an integrated process involving catalytic reforming, in situ carbon dioxide capture, mineral-assisted conversion,

and reactor-level intensification. Its significance lies in converting renewable carbon-containing feedstocks into hydrogen-rich syngas that can be used in fuel cells, methanol synthesis, ammonia production, and other downstream chemical processes. However, biomass gasification involves pyrolysis, char gasification, tar cracking, steam reforming, the water-gas shift reaction, and gas-solid transport. These reactions and transport processes are strongly coupled; however, their preferred temperatures, residence times, and atmospheres often differ. Therefore, achieving a high hydrogen concentration, low tar content, high carbon conversion, and stable long-term operation simultaneously remains challenging.

Recent research shifts from simple gas-composition improvement toward the coordinated regulation of reaction kinetics, thermodynamic equilibrium, catalyst stability, reactor structure, and system energy efficiency. Hydrogen-rich gas production cannot be evaluated solely based on the hydrogen volume fraction because this value is affected by gasifying agents, nitrogen dilution, carbon dioxide capture, and gas yield. Hydrogen yield, total gas yield, hydrogen-to-carbon monoxide ratio, carbon conversion efficiency, cold gas efficiency, tar concentration, auxiliary energy demand, and operational stability are also required to assess the applicability of a gasification route. This review focuses on catalyst systems, sorption-enhanced gasification, reactor configurations, tar control, and engineering barriers, with an emphasis on the evolution from single active-site promotion to multilevel process regulation.

Progress Transition metal catalysts were widely utilized to enhance tar cracking, steam reforming, and hydrogen formation. Nickel-based catalysts remained the representative system because Ni promoted C—C bond cleavage and reforming reactions. However, carbon deposition, metal sintering, and poisoning by sulfur, chlorine, and ash-derived species caused activity decay at high temperatures. Catalyst design therefore extended from monometallic Ni to bimetallic and multimetallic systems, such as Ni—Fe, Ni—Co, Ni—Ce, and Ni—La catalyst systems. These systems improved metal dispersion and resistance to coking or sintering, but they also increased preparation complexity and cost. Therefore, catalyst evaluation included activity, lifetime, regeneration behavior, and tolerance to biomass-derived impurities.

Dual-function catalytic-sorption systems represented another important direction. Carbon dioxide was captured in situ, which shifted the water-gas shift reaction toward hydrogen formation by integrating reforming-active metals with calcium oxide-based carbon dioxide sorbents. This process increased the hydrogen concentration and the hydrogen-to-carbon monoxide ratio. Calcined shells, limestone, dolomite, and other calcium-containing wastes were also used as low-cost sorbents or catalyst supports. However, the engineering value of sorption-enhanced gasification depended on sorbent cyclic stability, carbonation-calcination decay, sintering, ash coverage, regeneration energy, and solid circulation. Thus, the high hydrogen concentration obtained with fresh sorbents required cautious interpretation.

Low-cost mineral additives and intrinsic biomass ash minerals were also investigated. Alkali and alkaline earth metal species, including potassium, sodium, calcium, and magnesium, raised char gasification, tar reforming, and the water-gas shift reaction. Herbaceous and marine biomass often contained these species and showed potential for self-catalytic gasification. Studies on high-silica herbaceous biomass and seaweed-derived chars showed that seaweed char, calcined shell, sodium carbonate, and potassium carbonate effectively enhanced hydrogen production and reduced tar formation. However, this effect was governed by mineral speciation, chlorine removal, silicon interaction, and the availability of active mineral species rather than total ash content. In high-silica systems, silicate or aluminosilicate formation also induced agglomeration, sagging, or deterioration of fluidization.

Reactor configuration evolved from single-bed systems to staged, multi-bed, and circulating systems. Fixed-bed and fluidized-bed reactors were widely used for mechanism analysis and catalyst screening, but pyrolysis, char gasification, tar conversion, and reforming also occurred within the same zone, which made independent optimization difficult. Staged or two-stage reactors separated biomass pyrolysis from gasification or reforming, allowing volatile release, char formation, tar cracking, and char gasification to occur under more suitable conditions. In the reported two-stage systems, dry gas yield and carbon conversion efficiency increased, accompanied by a substantial reduction in tar content, which indicated that volatile-char co-conversion improved gas quality even without external catalysts.

Multi-bed and circulating systems further coupled gasification, catalytic reforming, carbon dioxide capture, chemical looping, and heat circulation. In dual fluidized-bed systems, bed materials circulated between gasification and combustion zones, which transferred heat and sustained continuous operation. Pilot- and industrial-scale studies showed that stable, low-tar syngas production was technically achievable. Some two-stage fluidized-bed systems reduced tar concentrations to below 0.1 g/Nm^3 , while chemical looping gasification also showed potential for high char conversion and suppression of tar generation. However, these advantages were accompanied by greater system complexity, increased pressure drop, stricter heat-balance requirements, particle attrition, bed material deactivation, and more difficult process control.

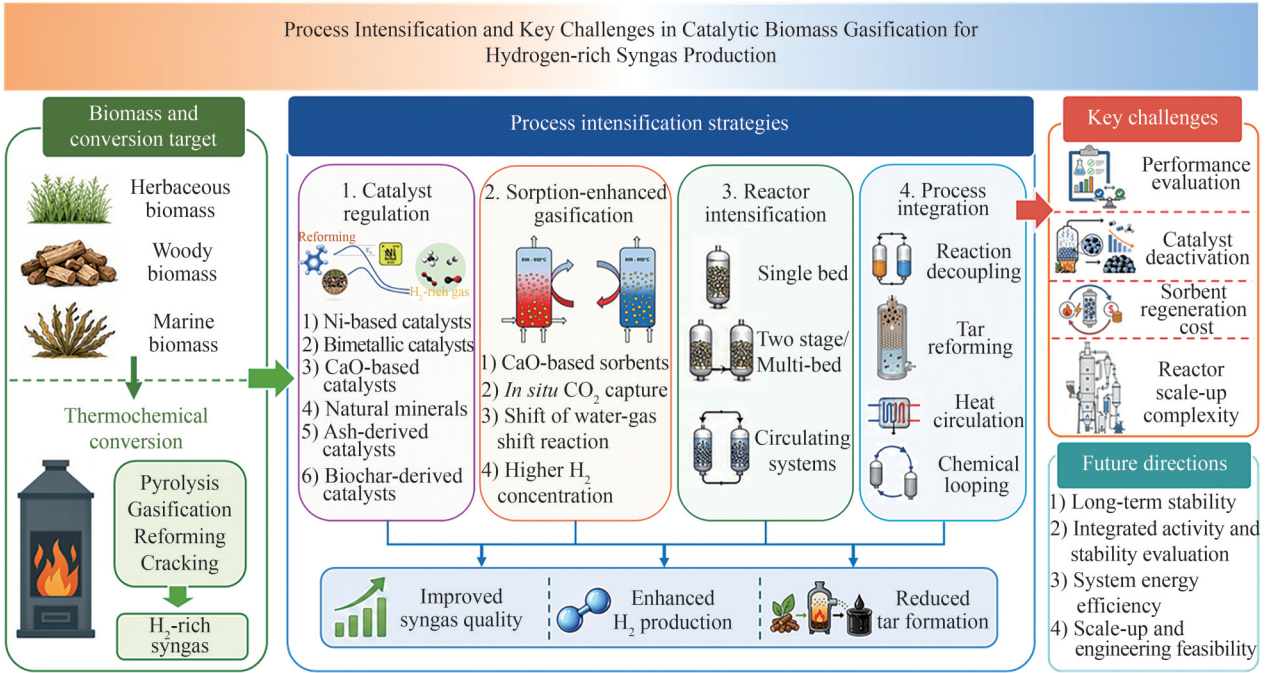
Conclusions and Prospects Catalytic biomass gasification for hydrogen-rich syngas production has evolved into a multilevel intensified process. Catalyst development has improved tar reforming and gas composition regulation; sorption-enhanced systems have strengthened thermodynamic equilibrium control; mineral-assisted pathways have provided low-cost enhancement options; and staged or circulating reactors have demonstrated the potential to enable spatial decoupling and system integration. These advances indicate that efficient hydrogen-rich gas production depends on the coordinated regulation of catalytic activity, carbon dioxide capture, char conversion, tar reforming, heat transfer, and reactor configuration.

However, the primary limitation in this field has shifted from improving activity to ensuring practical reliability. A high hydrogen concentration obtained under specific laboratory conditions does not necessarily indicate a high hydrogen yield, high energy efficiency, or long-term feasibility in an industrial process. Future studies should adopt a more transparent evaluation framework oriented toward large-scale applications. Hydrogen concentration should be reported together with hydrogen yield, total gas yield, hydrogen-to-carbon monoxide ratio, carbon conversion efficiency, cold gas efficiency, tar concentration, gas basis, operating duration, and system boundary. For sorption-enhanced and multistage systems, regeneration energy, auxiliary power consumption, solid circulation behavior, and heat integration should also be considered.

For reactor development, future studies should avoid excessive functional stacking. Staged, multi-bed, and circulating systems should be optimized by balancing process intensification with structural simplification, thermal matching, pressure drop control, solid transport stability, and maintenance requirements. System-level evaluations should integrate process simulation, heat-integration analysis, life-cycle assessment, techno-economic analysis, and experimental validation. Syngas composition should also be matched to downstream applications, including fuel cells, methanol, and ammonia synthesis. When material stability, reactor reliability, feedstock adaptability, energy efficiency, and economic performance are jointly improved, catalytic biomass gasification will be better positioned for engineering demonstrations and large-scale hydrogen-rich syngas production.

Key words: biomass; steam gasification; catalytic gasification; fluidized bed gasifier; fixed bed gasifier; two-stage gasification; decoupling gasification; H₂-rich syngas

Graphical abstract:



(编辑 陈 雪)

引用格式: Zhu Lianfeng, Zhou Xiaowen, Yushani Alahakoon, et al. Process intensification and key challenges in catalytic biomass gasification for hydrogen-rich syngas production[J]. Advanced Engineering Sciences, 2026, 58(5): 162–179. [朱莲峰, 周小文, Yushani Alahakoon, 等. 生物质催化气化制氢中的过程强化与关键挑战[J]. 工程科学与技术, 2026, 58(5): 162–179.]