

# 焦油重整中催化剂中毒失活研究进展

曾飞\*, 何漠然, 张好

重庆科技大学安全工程学院, 重庆

收稿日期: 2024年3月7日; 录用日期: 2024年3月28日; 发布日期: 2024年4月28日

## 摘要

焦油重整是有机固废热转化制氢过程中的关键环节, 而其中的微量杂质会引起毒害作用, 降低或消除催化剂的活性。因此, 深入研究焦油重整过程中毒化物对催化剂的毒害机制, 可为升高焦油转化率提供理论指导。本文通过对焦油重整技术研究现状分析, 总结催化剂会引起S、N、Cl、金属和水蒸气中毒等5种情况, 且多以毒物覆盖催化活性位点, 防止催化反应发生的原因为主。为增强催化剂活性和寿命, 对催化剂进行活性位点设计、表面修饰和制备方法改进等三方面的性能提升策略。在未来研究中, 利用大数据、神经网络等方式深入探究焦油催化重整反应机理和催化剂新类型、制备方法, 为催化剂工业化发展、焦油高效利用率提供理论参考和实际价值。

## 关键词

焦油重整, 催化剂, 中毒失活, 研究进展

# The Research Progress of Catalyst Inactivation by Poisoning in Tar Reforming

Fei Zeng\*, Moran He, Hao Zhang

College of Safety Engineering, Chongqing University of Science & Technology, Chongqing

Received: Mar. 7<sup>th</sup>, 2024; accepted: Mar. 28<sup>th</sup>, 2024; published: Apr. 28<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

Tar reforming is a key link in the process of hydrogen production from thermal conversion of organic solid wastes, and the trace impurities in it can cause toxic effects and reduce or eliminate the activity of the catalyst. Therefore, an in-depth study of the poisoning mechanism of toxic compounds on catalysts in tar reforming process can provide theoretical guidance for increasing the

\*通讯作者。

文章引用: 曾飞, 何漠然, 张好. 焦油重整中催化剂中毒失活研究进展[J]. 矿山工程, 2024, 12(2): 314-320.

DOI: 10.12677/me.2024.122036

tar conversion rate. In this paper, through the analysis of the current research status of tar reforming technology, we summarize that catalysts can cause S, N, Cl, metal and water vapour poisoning in five cases, and most of them are based on the reason that poisons cover the catalytic active sites and prevent the catalytic reaction from occurring. In order to enhance the catalyst activity and lifetime, the catalysts were subjected to a three-pronged performance enhancement strategy, including active site design, surface modification and preparation method improvement. In the future research, big data and neural networks are used to deeply investigate the tar catalytic reforming reaction mechanism and new types of catalysts and preparation methods, so as to provide theoretical references and practical values for the industrial development of catalysts and efficient tar conversion.

## Keywords

Tar Reforming, Catalyst, Inactivation by Poisoning, Research Progress

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

焦油[1]成分复杂, 主要包含烃类化合物, 其存在黏性大、难以去除和危害健康等特点, 在热解气反应中易引起管道堵塞、设备损坏、降低生物质热解气质量等问题[2], 给生产带来了一定安全隐患, 严重限制了其应用前景和产业化进程。因此, 焦油的高效处理是有机固废能源化大规模发展的必然条件[3]。

催化重整因其低能耗和有机物完全矿化而被视为一种有前景的焦油处理技术。其中, 催化剂是催化重整技术的关键组成部分。然而, 在催化过程中, 有害元素的毒化作用会直接导致催化剂的失活。各类反应中, 不同毒化物对催化剂活性及稳定性影响是不一的。例如, 在脱氮技术中, 烟气中的重金属会通过毒害催化剂上的活性位点而导致催化剂失活和劣化[4], 钾、磷和水热老化会降低催化剂酸性位点[5]; 在甲烷生成过程中, 硅氧烷及其燃烧产物二氧化硅会通过选择性地迁移到活性金属位点的顶部而毒害了催化剂[6]; 不仅如此, SO<sub>2</sub>、水蒸气、碱金属、氯化物等都会造成各类催化剂的中毒[7]。当焦油重整过程氯、硫两种杂质同时存在于气流中时, 对合成和商业催化剂的毒害作用更加明显。

催化剂的选择需要考虑其在特定反应条件下的活性、选择性和稳定性, 同时还需要考虑其成本和可持续性。因此, 研究抗毒害的催化剂对于提高焦油重整工艺过程稳定性和效率至关重要。本文基于焦油催化重整制氢技术现状, 总结催化剂中毒影响因素, 明晰催化剂受毒害机制并给出催化剂抗中毒安全改进策略, 为提升焦油的资源利用效率, 满足工业生产对催化剂的更高要求。

## 2. 焦油重整制氢技术研究现状

焦油的传统去除方法[8]包括物理法和化学法, 物理法主要通过吸附作用, 化学法通过改变反应条件来提升焦油制氢效率, 如图 1 所示。早期, 使用的物理吸附过滤法去除焦油效率低, 湿式方法虽能提升焦油去除率, 但处理过程繁琐, 还会引起废水浪费。化学处理方法中, 焦油的热重整反应依赖温度的提升而大大加强了焦油去除率, 但是热重整实验需要耐高温性能的设施设备, 大大增加了实验成本, 从经济角度考虑并不能持续进行。

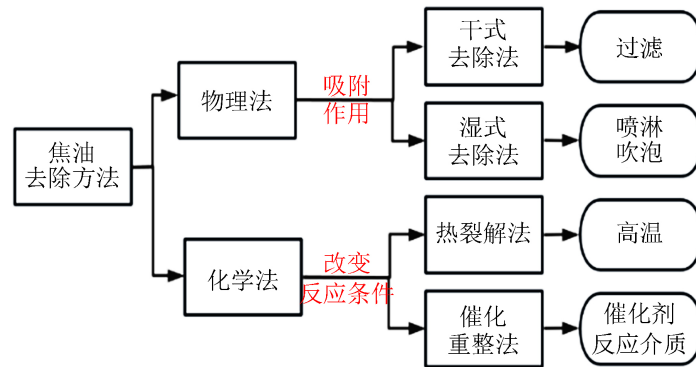


Figure 1. The method of tar elimination  
图 1. 焦油去除方法

催化重整技术[9]因能在较低温的环境下脱除焦油并逐渐发展，在部分反应氛围中通入不同介质，催化剂的加入能够降低反应温度、缩短反应时间，焦油在其作用下发生键的断裂，重整转化为小分子气体，有效的提高生物质焦油转化效率。Qin 等[10]利用水蒸气催化重整处理焦油，并重点分析了催化剂的发展情况，为后续催化剂的开发和长效利用具有深刻的研究意义。汤文等[11]选择低温催化生物质焦油水蒸气重整方法，是通过离子交换法在煤上引入金属离子，与传统裂解方法相比，低温催化存在高效脱除焦油的催化机理。水蒸气介质中，高含量水蒸气会加快水汽转化反应，消耗 CO 的同时产生大量的 CO<sub>2</sub>，而这增加了碳捕集负担，CO<sub>2</sub> 介质中，焦油协同二氧化碳转化，高含量的 CO<sub>2</sub> 会促进逆水汽转化反应，使得 CO 含量增加，CO<sub>2</sub> 键解离能增加，提高了焦油和 CO<sub>2</sub> 得转化率，但易出现催化剂表面积炭和活性组分烧结。因此，研制节能、高效催化剂是焦油重整技术影响制氢效果的关键。

### 3. 催化剂中毒失活机理

焦油重整反应过程中，催化剂中毒是焦油中微量杂质导致催化剂稳定性、选择性降低或直接丧失的情况。经研究发现，催化剂毒害分为物理和化学原因。一方面，微量杂质选择性的覆盖催化剂活性位表面，阻止催化剂参与反应；另一方面，微量杂质发生成键、断键现象，与其他元素发生结合并反应，其改变了催化剂内部结构，导致无法发生催化重整反应。在焦油重整中，主要有硫、氮、氯、金属和水蒸气等元素引起催化剂中毒(表 1)。

Table 1. Mechanism of deactivation in catalysts poisoning  
表 1. 催化剂中毒失活机理

中毒方式	元素	主要影响
硫	H <sub>2</sub> S	与金属反应形成金属硫化物
氮	碱性(苯胺等)、非碱性(咪唑等)含氮化合物	吸附活性位点并生成结焦前驱体，覆盖活性位点
氯	HCl、Cl <sup>-</sup>	占据载体上的活性组分作用位点
金属	Na <sup>+</sup>	中和催化剂酸性位点，导致催化孔位减少
	Fe <sup>2+</sup> 、Fe <sup>3+</sup>	堵塞孔隙，酸性位点中毒，引起结焦
水蒸气	H <sub>2</sub> O、OH <sup>-</sup>	温度、水蒸气压力、老化时间→催化剂尺寸、比表面积减小

#### 3.1. 硫中毒

焦油重整反应中，硫含量不多，短时间内不会引起催化剂的中毒失活，但若考虑催化剂反应后的其

他增值作用, 硫中毒的影响就不可忽视[12]。硫的强吸附能力会破坏催化剂内部键结构, 与断键形成硫化物, 覆盖原来的反应, 降低了活性组分之间的反应程度, 导致催化剂中毒失活。

### 3.2. 氮中毒

氮元素化合物会堵塞催化剂孔隙并覆盖活性位点, 其中沸石分子筛催化剂作用更为明显。含氮化合物不仅会吸附在不饱和 Si、Al 配位上, 同时会改变沸石催化剂的酸性位点, 抑制质子之间的相互作用, 从而导致催化剂失活[13]。

### 3.3. 氯中毒

氯化物具有高挥发性和难降解性, 与催化剂发生反应则很难恢复和再生。其中, 贵金属催化剂具有高活性和选择性, 但氯化物催化氧化过程能造成氯离子在活性点位上积累而失活[14]。多孔结构的沸石能提升催化剂的稳定性能, 但在长时间的催化作用下, 氯离子会破坏沸石的晶体结构, 从而降低水热稳定性。当焦油重整过程氯、硫两种杂质同时存在于气流中时, 对合成和商业催化剂的毒害作用更加明显。

### 3.4. 金属中毒

有机固废热解产生是焦油中往往含有一些 Fe、Na 等金属元素都可能导致催化剂的不可逆失活。制毒物质与催化剂活性中心形成很强的结合力, 使得催化剂失活且不能再生[13]。在焦油水蒸气重整中,  $\text{Na}^+$  会引起水热不稳定性, 中和催化剂的酸性位点, 导致催化剂孔位减少。不同价位的 Fe 离子会堵塞催化剂孔隙, 破坏其表面形态, 引起酸性位点中毒, 不仅会降低产物, 还会造成结焦。

### 3.5. 水蒸气中毒

焦油重整技术包括水蒸气催化重整和  $\text{CO}_2$  催化重整, 其中水蒸气作为反应中不可或缺的元素之一, 在重整过程中也会导致催化剂的中毒失活[15]。 $\text{H}_2\text{O}$  对催化剂活性抑制作用主要与反应温度相关。温度较低时水分子会形成—OH 键吸附在催化剂表面, 阻止焦油催化重整反应; 温度升高分子键脱离, 抑制作用则会减弱。研究发现, 当硫元素与水蒸气共存时, 反应中毒害作用会加强。

综上所述, 杂原子(S、N、Cl)、金属和水蒸汽等元素都会吸附在催化剂表面或活性位, 破坏催化剂结构和选择性, 导致催化剂活性和寿命下降。同时, 催化剂在不同程度的毒害作用下, 会表现出不同的恢复和再生。因此, 在焦油重整中, 揭示催化剂受毒害作用机理, 对于提出催化剂抗氯中毒安全方法具有一定的理论价值。

## 4. 催化性能提升方法研究

针对催化剂在焦油重整过程中出现中毒导致失活现象, 将从催化剂活性位点设计、表面修饰和制备方法改进等方面提出性能提升方法。

### 4.1. 催化剂活性位点设计

研究设计具有抗毒化性能的催化剂结构和活性位点, 以提高催化剂对于毒化物的抵抗能力。Yan 等[16]制备得到的  $\text{CuO}$  改性  $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 发现 Cu 和 Ce 物种之间的协同作用可以诱导大量氧空位的形成, 产生更多的活性氧物种, 并促进氧的迁移, 这有利于氯离子的深度氧化。这都对氯苯和汞同属催化氧化表现出优异的活性和稳定性。

具有特殊结构的核壳型催化剂[17][18]能利用自身厚壳结构包裹催化载体和活性组分, 并在内部空间形成更多的孔道, 有利于反应物的扩散和产物的生成。沉淀剂在纳米结构催化剂方面的抗  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCl}$  毒

害作用也具有一定研究意义。以尿素作为沉淀剂,制备形貌可控、镍在氧化铝载体上高分散的催化剂,在萘重整过程中硫在 Ni 位点上的化学吸附较低,整体转化率提升、毒害作用减弱。

随着技术发展,使用密度泛函理论计算和机器学习方法来探究催化剂中活性位点及毒化物对催化活性和选择性的影响是未来的发展趋势。Wu 等[19]的研究中就开发了一种负载量为 15 wt% 的  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2\text{-V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3/\text{TiO}_2$  催化剂,通过一系列表征技术和密度泛函理论(DFT)计算探讨电阻机制。发现  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  和 K/Pb 物种之间的相互作用保护了 V 和 Mo 物种免受协同中毒。

## 4.2. 催化剂表面修饰

从催化剂改进研究中发现,催化剂绝大多数情况下不会单独使用,如引入特定的功能基团、抗毒材料或改变表面物理化学性质,以增强催化剂对毒化物的耐受性。将外来元素引入主体催化剂中,能增强其对催化剂中毒的抵抗力[20]。Ru 和 Sn 的氧化物对  $\text{Cl}_2$  或 HCl 不那么敏感,并且可以在  $\text{Cl}_2$  或盐酸的气氛中存在相对长的时间。Zhou 等[21]就制备的  $\text{RuO}_2\text{-WO}_x/\text{SnO}_2\text{-TiO}_2$  催化剂,发现  $\text{RuO}_2$  可以通过 Deacon 反应有效地去除活性位点上的 Cl 物种,从而提高催化剂的稳定性。 $\text{H}_2\text{S}$  对 Ni 的化学吸附很强,有通过加入  $\text{Al}(\text{OH})_3$  促进氧化镍的分散并增加催化剂的比表面积,或通过设置更高的温度( $900^\circ\text{C}$  以上)是能够防止  $\text{H}_2\text{S}$  的中毒效应的。

稀土金属催化剂由于其强耐久性、高熔点和高沸点、良好的抗中毒能力和良好的经济价值而被广泛研究,也常被作用于催化剂抗毒害作用中。王瑞华等[22]对稀土铈催化剂各类金属离子中毒机制作出研究并给出了 3 种抗中毒策略。

毒物影响催化活性是多重的,Liang [23]等就以 FeNi 基氧化物为核, $\text{TiO}_2$  为壳,合成核壳结构氧载体,对气化过程中氧迁移及反应性进行了研究。发现, $\text{TiO}_2$  壳层的结构增强了载体上的化学吸附氧,整体上提升了催化剂抗积碳、抗毒害性能。

## 4.3. 催化剂制备方法改进

明晰催化剂制备方法,建立评价抗毒化性能的标准方法和测试体系,以验证催化剂设计和改性对抗毒化性能的提升效果。早期,催化剂制备方法单一,如物理混合、沉淀、共沉淀、浸渍等方法简单可行。物理混合法只适用于一些简单的催化剂制备;沉淀法适用于大规模生产,但产生的颗粒粗大;共沉淀法可控制催化剂结构,但成本较高;浸渍法为最常用方法之一,但大多数制备得到的催化剂的活性不稳定。随着技术发展,研究人员不断探索新的制备方法,溶胶-凝胶、气相沉积等方式,以提高催化剂的性能和应用范围。Rong 等[24]通过溶胶-凝胶方法制备的 Ca-Al-Fe 催化剂,能在低碳化温度、高煅烧温度和长循环等苛刻条件下发挥焦油重整和抑制焦炭来制氢的优势。Chen 等[25]利用超声辅助的浸渍法制备的 Ni-Ca-Co/HZSM-5 催化剂在  $700^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$  对甲苯作出催化裂解,甲苯转化率达 98.6%, $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$  产率为 120.3 ml/g、107.4 ml/g,通过分析发现,Ca 促进金属镍的晶粒细化,增强催化剂抗硫化、抗焦化性能。Huang 等[26]通过蒸发诱导法制备的经 HCl 改性的  $\text{MoO}_3/\text{Al-SBA-15}$  催化剂,针对航空煤油做出具体实验,发现煤油的总收率为 79.21%。

为作出明确的抗毒性能评价标准,对催化剂作出正确的选择极为重要。天然催化剂[27]具有更低的活性和稳定性,更适合作为载体作出反应。生物炭[28]源于生物质热解气化过程副产物,使用之后可以直接气化,不需要失活后频繁再生,但催化性能还是较低。镍基作为焦油重整最常用催化剂活性组分,需要添加载体和助剂,易更能发挥催化特性[29];复合催化剂中,金属作为不可缺少的元素,在焦油裂解中起到了极其重要的作用,但同时需要考虑金属在反应中腐蚀、分解导致的失活问题[30]。通过改进催化剂制备方法,同样可以降低毒化物对催化剂活性和选择性的影响,延长催化剂的使用寿命,提高工艺的可靠性和经济性。

## 5. 结论

在对焦油脱除技术的研究中,催化重整使得焦油最大化转变为高热值富氢合成气,关键在于高活性、高稳定性催化剂的研发。催化剂失活方式中,积碳、烧结受到广泛关注和研究,中毒还需得到进一步探究。通过对焦油重整反应中各类催化剂作用原理及应用的汇总,得出以下结论:

1) S、N、Cl 等杂原子、金属和水蒸气等元素为导致催化剂发生中毒失活的主要原因,失活方式主要表现为堵塞催化剂表面孔隙,降低活性位点发生反应概率。

2) 在众多毒害失活机制研究中,设计独特的活性位点、特殊核壳型催化剂结构,能一定程度上阻止其他杂质的吸附能提高催化剂的抗毒害能力。同时,添加催化剂载体和金属助剂能够修饰催化剂表面结构,增强催化剂的耐毒性。

3) 催化剂的制备方法复杂多样,物化性质分析较为繁琐,催化剂比表面积、孔径结构、数量等因素对催化剂的活性、稳定性都具有较大影响。选取合适的制备方法并设立性能选取标准也能够大大提升催化效果,但探究低成本、产业化的制备方式还有待进一步研究。

## 基金项目

重庆科技学院硕士研究生创新计划项目(YKJCX2220720)。

## 参考文献

- [1] 鲍振博, 靳登超, 刘玉乐, 等. 生物质气化中焦油的产生及其危害性[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(4): 2243-2244.
- [2] 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.
- [3] Ming, L., Ruicong, S., Yanjun, Q., *et al.* (2023) Conversion and Syngas Production of Toluene as a Biomass Tar Model Compound in Chemical Looping Reforming. *Fuel*, **345**, Article ID: 128203. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.128203>
- [4] Tang, X.G., Wu, P.J., Wang, Y., *et al.* (2023) Recent Advances in Heavy Metal Poisoning Mechanism and Regeneration Methods of Selective Catalytic Reduction (SCR) Denitration Catalyst. *Fuel*, **355**, Article ID: 129429. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129429>
- [5] Shen, A.L., Dong, W.W., Zhang, L., *et al.* (2023) Revealing the Mechanism of K-Enhanced Cu-SSZ-13 Catalysts against Hydrothermal Aging and P-Poisoning for NO<sub>x</sub> Reduction by NH<sub>3</sub>-SCR. *Separation and Purification Technology*, **330**, Article ID: 125248. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125248>
- [6] Porras, S., Sippula, O., Mesceriakove, S.M., *et al.* (2023) Poisoning of Automotive Methane Oxidation Catalysts by Silicon Compounds. *Chemical Engineering Science*, **282**, Article ID: 119268. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119268>
- [7] Zhang, K.Y., Luo, N., Huang, Z.S., *et al.* (2023) Recent Advances in Low-Temperature NH<sub>3</sub>-SCR of NO<sub>x</sub> over Ce-Based Catalysts: Performance Optimizations, Reaction Mechanisms and Anti-Poisoning Countermeasures. *Chemical Engineering Journal*, **476**, Article ID: 146889. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.146889>
- [8] 刘爽. 生物质焦油催化重整制氢研究[D]: [硕士学位论文]. 大连: 大连理工大学, 2015.
- [9] 刘粤. 改性镍基催化剂水蒸气重整焦油模化实验研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2021.
- [10] Qin, T. and Yuan, S. (2023) Research Progress of Catalysts for Catalytic Steam Reforming of High Temperature Tar: A Review. *Fuel*, **331**, Article ID: 125790. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.125790>
- [11] 汤文. 高分散 Co/C 低温催化玉米芯焦油水蒸气重整[D]: [硕士学位论文]. 北京: 中国矿业大学, 2021.
- [12] Savuto, E., Navarro, R.M., Mota, N., *et al.* (2018) Steam Reforming of Tar Model Compounds over Ni/Mayenite Catalysts: Effect of Ce Addition. *Fuel*, **224**, 676-686. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.03.081>
- [13] 周小钰, 么秋香, 孙鸣, 等. RFCC 分子筛催化剂的失活机理及抗失活方法研究进展[J]. 广东化工, 2024, 51(4): 55-57.
- [14] Li, W.Q., Hu, D., Yin, K., *et al.* (2022) Hierarchical Ru-Ce/H-ZSM-5 Catalysts for the Catalytic Oxidation of Chlorobenzene: Structure-Activity Relationship and Chlorine Poisoning Resistance. *Surfaces and Interfaces*, **34**, Article ID: 102320. <https://doi.org/10.1016/j.surf.2022.102320>

- [15] 杜凯敏, 秦刚华, 祁志福, 等. NH<sub>3</sub>-SCR 脱硝催化剂的中毒及其抗毒策略[J]. 现代化工, 2021, 41(11): 58-62.
- [16] Yan, X., Zhao, L.K., Huang, Y., *et al.* (2023) Three-Dimensional Porous CuO-Modified CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst with Chlorine Resistance for Simultaneous Catalytic Oxidation of Chlorobenzene and Mercury: Cu-Ce Interaction and Structure. *Journal of Hazardous Materials*, **455**, Article ID: 131585. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2023.131585>
- [17] Yunlon, T., Xiao, Q.M., Xin, F.C., *et al.* (2022) The Influence of Shell Thickness on Coke Resistance of Core-Shell Catalyst in CO<sub>2</sub> Catalytic Reforming of Biomass Tar. *International Journal of Hydrogen Energy*, **47**, 13838-13849. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.02.130>
- [18] 李永玲, 吴占松. 生物质焦油催化裂解过程中酸性催化剂积碳失活与烧焦再生特性[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(8): 1297-1303.
- [19] Wu, Y.W., Hu, Z., Zhou, J.L., *et al.* (2023) Improvement in the Resistance to KCl and PbCl<sub>2</sub> Synergistic Poisoning of the Commercial SCR Catalyst by Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> Modification: A Combined Experimental and Spin-Polarized DFT Study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **11**, Article ID: 109649. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109649>
- [20] Zhang, Y.P., Li, G.B., Wu, P., *et al.* (2022) Enhancement of PdV/TiO<sub>2</sub> Catalyst for Low Temperature DCM Cat-Alytic Removal and Chlorine Poisoning Resistance by Oxygen Vacancy Construction. *Chemical Engineering Science*, **264**, Article ID: 118126. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2022.118126>
- [21] Zhou, F.Y., Xin, Q., Fu, Y.J., *et al.* (2023) Efficient Catalytic Oxidation of Chlorinated Volatile Organic Compounds over RuO<sub>2</sub>-WO<sub>x</sub>/Sn<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>O<sub>2</sub> Catalysts: Insight into the Cl Poisoning Mechanism of Acid Sites. *Chemical Engineering Journal*, **464**, Article ID: 142471. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142471>
- [22] 王瑞华, 邹伟欣, 聂玮, 等. 稀土铈基 NH<sub>3</sub>-SCR 催化剂抗金属离子中毒研究进展[J/OL]. 中国稀土学报: 1-14. <http://wxlib.cbqust.edu.cn:8000/c/http.kns.cnki.net/kcms/detail/11.2365.TG.20240124.1458.002.html>, 2024-04-22.
- [23] Liang, S., Liao, Y.F., Li, W.J., *et al.* (2023) Enhanced Stability of Iron-Nickel Oxygen Carriers in Biomass Chemical Looping Gasification by Core-Shell Structure. *Chemical Engineering Journal*, **451**, Article ID: 138964. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138964>
- [24] Rong, N., Han, L., Ma, K., *et al.* (2023) Enhanced Multi-Cycle CO<sub>2</sub> Capture and Tar Reforming via a Hybrid CaO-Based Absorbent/Catalyst: Effects of Preparation, Reaction Conditions and Application for Hydrogen Production. *International Journal of Hydrogen Energy*, **48**, 9988-10001. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.08.022>
- [25] Chen, W.X., Li, X.Q., Li, Y.L., *et al.* (2022) Synergistic Modification of Ca/Co on Ni/HZSM-5 Catalyst for Pyrolysis of Organic Components in Biomass Tar. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **166**, Article ID: 105619. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105619>
- [26] Huang, P., Liu, M. and Chang, Q.L. (2020) MoO<sub>3</sub>/Al-SBA-15 Modified Catalyst and Its Application in Coal Tar Hydrocracking. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **48**, 1079-1086. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)30072-4](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(20)30072-4)
- [27] 马志远, 邹雪华, 李宏伟, 等. 热处理白云石-凹凸棒石黏土催化裂解甲苯的性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 731-738.
- [28] Wang, J.X., Zhang, S.P., Ye, L., *et al.* (2023) Investigation on Deactivation Progress of Biochar Supported Ni C-Alyst during Biomass Catalytic Cracking Process. *Fuel Processing Technology*, **250**, Article ID: 107897. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107897>
- [29] Li, X.Q., Liu, P., Huang, S., *et al.* (2023) Study on the Mechanism of Syngas Production from Catalytic Pyrolysis of Biomass Tar by Ni-Fe Catalyst in CO<sub>2</sub> Atmosphere. *Fuel*, **335**, Article ID: 126705. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126705>
- [30] Wang, X.Q., Liu, Y., Wu, Z.B. (2020) The Poisoning Mechanisms of Different Zinc Species on a Ceria-Based NH<sub>3</sub>-SCR Catalyst and the Co-Effects of Zinc and Gas-Phase Sulfur/Chlorine Species. *Journal of Colloid and Interface Science*, **566**, 153-162. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.058>