

生物质热解粗燃气催化重整特性和机理研究

鲁 敏^{1~3}, 熊祖鸿^{1~3}, 房科靖^{1~3}, 李继青^{1~3}, 黎 涛^{1~3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640;
3. 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 以处理后堇青石为载体, 选择 Ni、Co、Mo 为催化剂活性组分, 采用真空浸渍法制备出系列催化剂, 并对催化剂进行 X 射线衍射(XRD)及程序升温还原(TPR)表征。以生物质高温热解气为粗燃气, 对催化剂的产气及焦油重整性能进行评价, 并对其反应机理进行分析。结果表明: Mo_{0.1}Ni_{0.9}Co_{0.1}/堇青石催化剂的性能最佳, 其产气率和焦油裂解率分别高达 1.22 Nm³/kg 和 96.6%, 其反应后形成的 Mo₂C 不仅能促进产气的重整, 而且有一定的抗积碳能力; 焦油的催化裂解以加氢、脱碳反应为主, 首先是多环芳烃(PAHs)向苯的转化; 然后是苯向小分子气体的转化。

关键词: 生物质热解; 焦油; 催化裂解; 积碳; 多环芳烃

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引 言

生物质热解技术是目前生物质能源化利用的重要技术之一。在高温条件下, 生物质热解产生的粗燃气主要由小分子气体和焦油组成, 在进行后续利用之前需对其进行净化与重整, 以提高产气品质。目前有关产气净化与重整的催化剂载体主要有天然矿石^[1]、沸石分子筛^[2]、生物炭^[3]和金属氧化物^[4]等。其相应的活性组分以 Ni 为主, 同时也经常涉及具有较好修饰作用的 Fe^[2]、Co^[3]、Ce^[5]、Pt^[5]、Pd^[6]等过渡金属元素。诸多研究者通过载体与活性组分及修饰成分之间的不同搭配制备出许多焦油裂解催化剂, 其中部分催化剂在焦油裂解和产气重整方面具有较好的催化活性。de Castro 等^[5]以甲苯为焦油模型化学物, 在 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化剂的作用下, 其转化率最高可超过 95%。产气重整则可有效调节产气组成, 其中甲烷的重整较为突出, 为此诸多学者专门针对甲烷的重整进行了系列研究^[7-9], 获得能满足工业需求的合成气。但以上催化剂均以粉末催化剂为主, 催化剂前后的气压差较大, 催化反应过程中易流失, 不利于反复利用。

基于此, 本文以堇青石为载体, 通过多元过渡金属的复合, 获得一种新型的多元组分整体式催化剂, 并

根据催化反应前后的产气和焦油组成, 结合相关表征结果, 对生物质热解产气和焦油的催化重整机理进行探索研究。

1 实 验

1.1 催化剂的制备

选择商用堇青石 (2Al₂O₃ · 2MgO · 5SiO₂, 直径为 40 mm, 长度为 60 mm) 为载体, 以沸腾的 30% 草酸溶液处理 5 h, 然后用沸腾去离子水洗去残液, 100 °C 干燥 2 h, 500 °C 煅烧 2 h。选择 Ni、Co、Mo 为活性组分, 将酸处理后的堇青石载体分别置于 Ni(NO₃)₂、Co(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂+Co(NO₃)₂、(NH₄)₆Mo₇O₂₄+Ni(NO₃)₂+Co(NO₃)₂ 溶液中真空浸渍 1 h, 然后微波干燥 15 min, 550 °C 煅烧 2 h。重复以上步骤多次负载, 负载量控制为 23%。将制备出的催化剂命名为 Mo_xNi_yCo_z/堇青石, 其中 x、y 和 z 分别表示催化剂中 Mo、Ni 和 Co 的物质的量之比。

1.2 催化剂的表征

采用德国 Bruker 公司的 D8 ADVANCE 系列衍射仪对还原态催化剂进行 XRD 表征, 以 Cu-K_α 射线为辐射源射线, 轴电压 40 kV, 轴电流 40 mA, 扫描角度范围 2θ 为 5°~80°, 扫描步长 0.02°, 每步时间 17.7 s。采用美

收稿日期: 2018-04-14

基金项目: 国家自然科学基金(21606228)

通信作者: 熊祖鸿(1975—), 男, 学士、高级工程师, 主要从事固废资源化利用方面的研究。xiongzh@ms.giec.ac.cn

国 Micromeritics AutoChem II -2920 全自动程序升温化学吸附仪对催化剂进行 TPR 测试。 H_2 的消耗量采用 TCD 进行检测。首先将 0.1 g 催化剂样品放入 U 型石英管内,然后在氩气气氛下(30 mL/min)加热到 120 $^{\circ}C$,并在该温度条件下维持 30 min,再冷却到 50 $^{\circ}C$,并把载气变为 10 % H_2/Ar (30 mL/min),最后由 50 $^{\circ}C$ 升温至 800 $^{\circ}C$ (5 $^{\circ}C/min$)。

1.3 催化剂的性能测试

催化剂测试装置见图 1。首先将一定数量的催化

剂(重时空速 706 $kg/(h \cdot m^3)$)置于催化反应器内,并在活性测试前,于 H_2/N_2 (体积比 1:8, 0.45 m^3/h)气氛下还原 5 h,温度为 650 $^{\circ}C$,再用 N_2 进行吹扫,然后当热解与催化反应器均到 800 $^{\circ}C$ 后,启动螺旋进料器将木粉颗粒缓缓送入热解反应器内(0.16 kg/h),同时通入载气 N_2 (0.16 m^3/h),反应时间 1 h。热解粗燃气经重力除尘和石英棉过滤后进入催化反应器裂解重整,反应后产气中的焦油经装有丙酮和 5~6 mm 玻璃珠的锥形瓶冷却收集,产气量则采用湿式气体流量计计量,并采集产气样品以待分析。

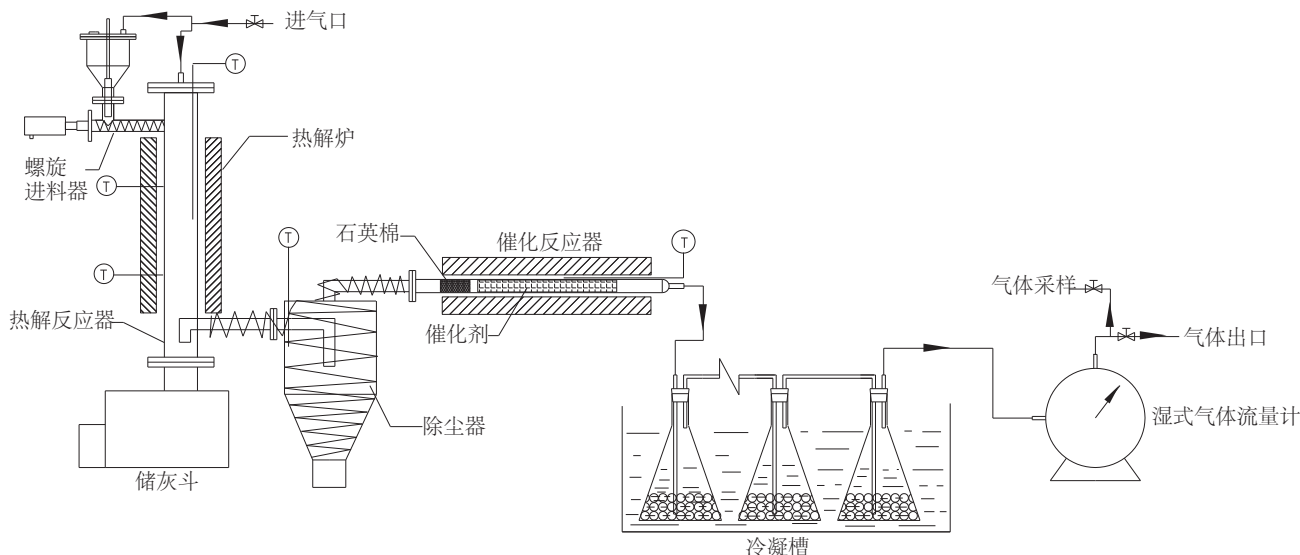


图1 生物质热解催化装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of biomass pyrolysis catalytic system

1.4 产气组成及焦油分析

气体分析采用日本岛津公司的 GC-20B-1 气相色谱仪, FID 检测器, 氦气为载气, N_2 体积含量为 40.29% 的标准气, 对气体样品中的 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 和 C_2H_2 等成分进行定量分析。焦油成分则采用 GC-MS (Model HP4890D, Thermo Quest CE Instrument Co. US) 进行分析, 柱子型号为 DB-5, 界面温度为 250 $^{\circ}C$, 离子源温度为 205 $^{\circ}C$, 测试时间约为 53 min。

1.5 计算方法

重时空速与焦油裂解率的计算方式为:

$$WHSV = B_{in}/V \quad (1)$$

$$X = \frac{T-t}{T} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $WHSV$ ——重时空速, $kg/(h \cdot m^3)$; B_{in} ——生物质給料速率, kg/h ; V ——催化剂填充体积, m^3 ; X ——焦

油裂解率, %; T ——催化前焦油产率, g/kg ; t ——催化后焦油产率, g/kg 。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

由图 2a 可知, 还原后催化剂的物相主要为堇青石 ($2Al_2O_3 \cdot 2MgO \cdot 5SiO_2$)、 Ni^0 、 Co^0 和 $Mo-Ni$, 无明显影响催化剂活性的尖晶石 ($NiAl_2O_4$ 和 $CoAl_2O_4$) 结构存在。对于单金属催化剂而言, Ni^0 与 Co^0 的衍射峰位置分别为 44.5 $^{\circ}$ 、44.3 $^{\circ}$ (参见图 2b), 但双金属催化剂 Ni_3Co /堇青石同样只有一个衍射峰, 其位置居于 Ni^0 与 Co^0 的衍射峰之间, 这可能是催化剂还原过程中形成了 $Ni-Co$ 合金所致^[10]。三金属催化剂 $MoNi_3Co$ /堇青石则因 Mo 与 Ni 发生相互作用形成了 $Mo-Ni$ 合金, 其特征衍射峰位置为 40.9 $^{\circ}$ 、43.2 $^{\circ}$ 、43.9 $^{\circ}$ 、44.4 $^{\circ}$ 、45.4 $^{\circ}$ 。由此可知, 4 种催化剂的活性成分与结构均有差异。

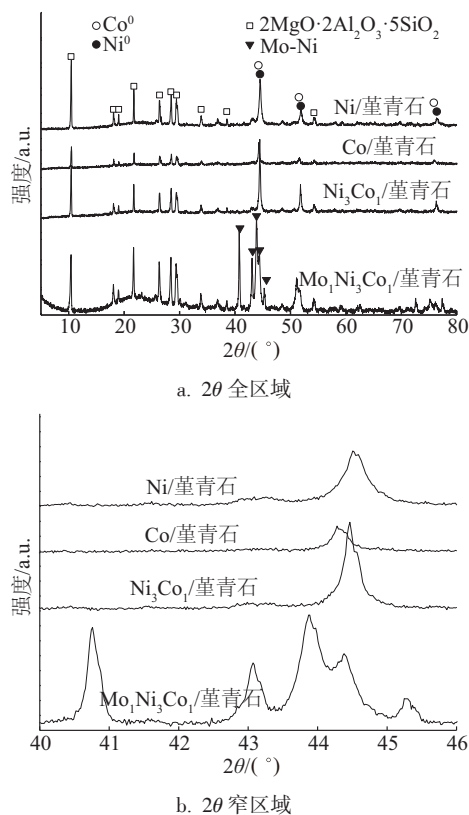


图2 不同催化剂的XRD衍射图

Fig. 2 XRD patterns of different as-prepared catalysts after reduction

图3反映了4种催化剂的还原性能。催化剂Ni/堇青石没有游离NiO对应的氢耗峰,其还原温度一般为240~260℃^[11],2个与载体有相互作用的氢耗峰对应的还原温度分别为335、533℃。催化剂Co/堇青石则只有一个明显的氢耗峰,对应的还原温度为360℃,即Co以单一形式存在。但双金属催化剂Ni₃Co/堇青石有2个氢耗峰,其中223℃的氢耗峰对应游离态的NiO和CoO还原峰,325℃的氢耗峰对应与载体或活性组分本身之间有一定相互作用的NiO和CoO还原峰。与Ni/堇青石催化剂相比,533℃处的氢耗峰基本消失,说明Co的

表1 不同催化剂的产气重整及焦油裂解性能

Table 1 Performance of gas reforming and tar cracking on different catalysts

催化剂	产气组成/%							产气率/ Nm ³ ·kg ⁻¹	焦油裂解率/ %, wt
	[H ₂]	[CH ₄]	[CO]	[CO ₂]	[C ₂ H ₄]	[C ₂ H ₆]	[C ₂ H ₂]		
无催化剂	23.85	14.55	45.17	12.03	4.06	0	0.34	0.70	—
Ni/堇青石	46.68	2.56	46.25	4.26	0.25	0	0	1.12	85.85
Co/堇青石	40.56	6.02	45.61	7.45	0.36	0	0	1.01	89.13
Ni ₃ Co/堇青石	45.43	3.24	46.96	4.11	0.26	0	0	1.10	88.92
Mo ₁ Ni ₃ Co/堇青石	50.08	0.43	47.02	2.47	0	0	0	1.22	96.60

引入减弱了NiO与载体之间的相互作用。同时部分NiO与CoO之间很可能形成了同样或类似的氧化物结构,还原后Ni与Co之间很可能形成了部分合金^[12]。三金属催化剂Mo₁Ni₃Co/堇青石的3个氢耗峰对应的还原温度分别为310、470、571℃,其中310℃处的氢耗峰最小,而470、571℃处的氢耗峰则部分重叠,结合XRD表征结果说明NiO与MoO₃的还原效果较好。MoO₃的还原过程为MoO₃—MoO₂—Mo,其相应的氢耗峰温度分别为750~800℃和950~1000℃^[13]。但催化剂Mo₁Ni₃Co/堇青石中MoO₃的还原温度远低于700℃,这表明镍的存在有利于降低MoO₃的还原温度^[14],煅烧后催化剂中NiO与MoO₃之间有一定的相互作用,其致使还原过程中Ni—O键较难断裂并使NiO的还原温度上升。

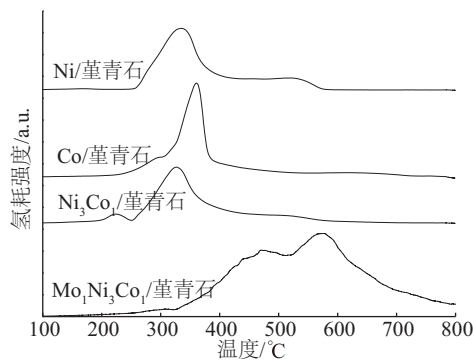


图3 不同催化剂的TPR谱图

Fig. 3 TPR profiles of different as-prepared catalysts

2.2 催化剂的性能评价及机理分析

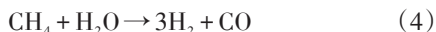
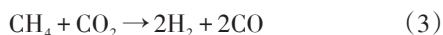
2.2.1 催化剂的产气重整及焦油裂解性能

由表1可知,催化反应前后产气中H₂、CH₄、CO₂和C₂H₄含量的变化最明显,其中H₂体积含量大幅增大,最高可达50.08%,CH₄、CO₂和C₂H₄体积含量则大幅减小,而且CH₄与C₂H₄基本完全重整转化。这主要归功于碳氢化合物(包括高分子碳氢化合物——焦油)的CO₂及水蒸气重整反应,其可大幅提高催化后的焦油裂解率和

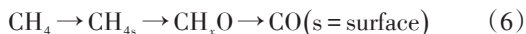
产气率,产气率最高可达 $1.22 \text{ Nm}^3/\text{kg}$,与催化前相比,增幅高达 74.3%,焦油裂解率最高可达 96.6%。另外,通过 4 种催化剂的性能对比可知,催化剂 Ni/堇青石侧重于产气重整,产气率较高,催化剂 Co/堇青石则侧重于焦油裂解,焦油裂解率较高。而催化剂 Ni_3Co_1 /堇青石则同时具备以上两方面的优点,并且随着 Mo 的引入,催化后的产气率和焦油裂解率急剧增加,产气中 H_2 和 CO 的总体积含量高达 97.1%,该类混合气具有非常广泛的利用空间。

2.2.2 生物质热解产气催化重整机理分析

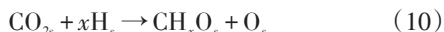
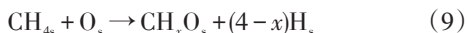
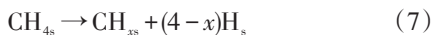
根据催化反应前后产气组成变化可知,生物质热解产气的重整过程主要涉及的反应为 CH_4 与 CO_2 或水蒸气的重整反应。



相关研究表明,目前甲烷 CH_4 与 CO_2 反应的路径主要有 2 种^[15-16],即:



其中 CH_4 脱氢在 Ni(111)和 Ni(211)活性中心上分解($\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_{3s} + \text{H}_s$)比较难,其活化能分别为 1.24 eV 和 0.91 eV,而在富含羟基的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (100)活性中心表面脱氢相对较容易,其活化能为 0.63 eV,为此催化剂 Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面 CH_4 的分解反应被认为是速控步骤^[17]。而对于催化剂 Ni_3Co_1 /堇青石而言,因其不存在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 活性中心, CH_4 的 CO_2 重整过程的中间产物则很可能是自由基 CH_3O ,因为 CO_2 降解产生的自由基 O 能促进 CH_4 在 Ni⁰ 表面的降解^[18],其反应过程可表述为式(7)~式(11)。而催化剂 Ni/堇青石的产气重整能力优于 Co/堇青石的原因可能是 CO_2 在 Ni⁰ 在上的解离活化能低于 Co^0 ,从而利于自由基 CH_3O 的形成。这意味着反应式(8)很可能是该反应的速控步骤。



另外,由催化剂 $\text{Mo}_1\text{Ni}_3\text{Co}_1$ /堇青石反应前后的 XRD



图5 焦油形成过程

Fig. 5 Scheme of tar formation

由表 2 可知,催化前焦油的主要成分为苯(C_6H_6)、甲苯(C_7H_8)、萘(C_{10}H_8)、茚(C_{12}H_8)、蒽($\text{C}_{14}\text{H}_{10}$)、苊

表征结果(参见图 4)可知,反应后催化剂中的 Mo-Ni 合金衍射峰消失,取而代之的是 Mo_2C 衍射峰,这是 CH_4 与 Mo 反应的结果($\text{CH}_4 + 2\text{Mo} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + 2\text{H}_2$)^[19]。说明 CH_4 在该催化剂的活性位解离活化能较低,可提高 CH_4 的解离速度,这也是该催化剂具有超高焦油裂解和产气重整性能的根本原因。同时有研究表明 Mo_2C 的存在对 CH_4 与 CO_2 反应生成合成气(CO 和 H_2)有很大的促进作用^[20]及较强的抗积碳能力^[21-22]。催化反应过程中, Mo_2C 较容易被 CO_2 及 H_2O 氧化成 MoO_2 ,而 MoO_2 又能被 CH_4 碳化,整个重整反应过程中 Mo_2C 的演变过程是 $\text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$,即反应前后保持不变,说明 Mo_2C 充当催化剂的角色^[19, 23-25]。因此, CH_4 与 CO_2 及 H_2O 的重整反应过程可表述为:

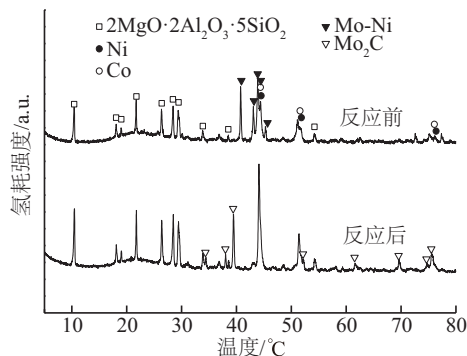
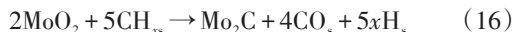
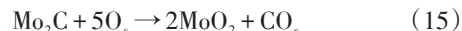
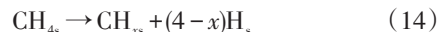


图4 催化剂($\text{Mo}_1\text{Ni}_3\text{Co}_1$ /堇青石)反应前后的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of catalysts before and after reaction over $\text{Mo}_1\text{Ni}_3\text{Co}_1$ /cordierite catalyst

2.2.3 生物质热解焦油催化裂解机理分析

生物质热解过程中,焦油的形成有一定过程,从初始的生物质开始受热分解到最后焦油的形成,中间一般需经历多个步骤,其过程原理图可参见图 5^[26]。当热解温度升至 800°C 时,焦油的成分以多环芳香族化合物(PAHs)为主。表 2 则详细反映了催化前后生物质热解焦油的主要成分。

($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$)、茱萸($\text{C}_{16}\text{H}_{10}$),但催化后焦油组分中 C10 以上苯系物相对含量大幅减小,而苯的相对含量急剧增大,

意味着苯的稳定性最高。这类高分子苯系物(>C10)在裂解过程中可能经历3个过程:首先是裂解为萘分子、苯分子或其同系物;其次是由萘分子再裂解为苯分子或其同系物;最后是苯分子裂解为小分子气体。多环芳烃(PAH)的分子结构对其裂解过程有较大影响。多环芳烃的裂解过程主要是加氢、脱碳过程^[27],而自由基H主要来源于H₂和水蒸气的吸附与解离过程。

表2 催化反应前后焦油主要成分
Table 2 Tar components before and after catalytic reaction

停留时间/min	焦油成分	化学式	催化前/%	催化后/%	
				Ni ₃ Co ₁ /堇青石	Mo _{0.1} Ni ₃ Co ₁ /堇青石
2.51	苯	C ₆ H ₆	10.71	62.79	41.80
3.69	吡啶	C ₅ H ₅ N	0.56	3.36	0.19
4.15	甲苯	C ₇ H ₈	5.25	5.72	16.38
6.86	苯乙烷	C ₈ H ₆	0.40	0	0
7.30	苯乙烯	C ₈ H ₈	3.80	12.35	0.7
11.94	茚	C ₉ H ₈	4.04	0	1.05
16.25	萘	C ₁₀ H ₈	19.16	7.43	22.53
19.38	2-甲基-萘	C ₁₁ H ₁₀	0.70	0	0
19.79	1-甲基-萘	C ₁₁ H ₁₀	0.28	0	0
21.64	联苯	C ₁₂ H ₁₀	1.41	0	0
22.96	茈	C ₁₂ H ₁₀	0.64	0	0
23.43	茈烯	C ₁₂ H ₈	6.84	0	0.62
25.11	氧茈	C ₁₂ H ₈	1.25	0	0
26.70	茈	C ₁₃ H ₁₀	3.77	0	0.35
31.14	蒽	C ₁₄ H ₁₀	10.10	0.80	3.15
31.37	菲	C ₁₄ H ₁₀	3.61	0	0.28
33.88	4H-环戊二烯[def]菲	C ₁₅ H ₁₀	1.41	0	0
35.04	2-苯基萘	C ₁₆ H ₁₂	0.71	0	0
36.71	芘	C ₁₆ H ₁₀	7.27	0	0.73
37.69	荧蒽	C ₁₆ H ₁₀	7.01	0.40	1.79
39.76	11h-苯并[b]茈	C ₁₇ H ₁₂	0.31	0	0
42.44	亲环[cd]芘	C ₁₈ H ₁₀	0.32	0	0
43.32	苯并[ghi]荧蒽	C ₁₈ H ₁₀	0.99	0	0
43.45	三亚苯	C ₁₈ H ₁₂	1.33	0	0
43.60	蒎	C ₁₈ H ₁₂	1.40	0	0
48.20	苯并[a]芘	C ₂₀ H ₁₂	1.15	0	0
49.24	二萘嵌苯	C ₂₀ H ₁₂	0.54	0.06	0
49.44	苯并[e]二萘嵌苯	C ₂₀ H ₁₂	1.28	0.08	0

在H₂、水蒸气及CO₂在催化剂表面发生吸附解离的同时,焦油成分也会于活性中心位上发生吸附解离并形成多环芳烃类自由基。这些大分子自由基可与氢、氧及羟基等自由基发生一系列加氢、脱碳、氧化等反应,并逐步分解为小分子气体,最终实现生物质热解产气中焦油的脱除。根据催化前后焦油成分的GC-MS检测结果

(参见表 2),并结合文献报道^[28-30],选择催化前含量较高的茚、萘和苯分子作为焦油模型化合物来分析其可能的裂解反应路径。

1) 茚($C_{10}H_{10}$):由图 6 可知,茚在裂解的初始阶段可能有 2 个反应方向:一是经加氢反应生成 4,5-二氢化茚中间态,紧接着经脱碳反应生成菲;二是经加氢异构反应生成 2-苯基萘(或者 1-苯基萘)。菲与 2-苯基萘均是 GC-MS 能检测到的焦油组分(见表 2),但菲的相对含量明显高于 2-苯基萘,这说明菲的稳定性高于 2-苯基萘,即 2-苯基萘很容易继续在催化剂作用下发生深度裂解(苯基与萘之间的 C—C 键断裂)生成分子结构较稳定的苯和萘。而菲在加氢、脱碳等反应后可能有 3 种产物,分别为:茈、1-萘基丁二烯、9,10-二氢化菲,其中以茈最为稳定。1-萘基丁二烯经逐次脱碳后形成稳定的萘,而茈和 9,10-二氢化菲在脱碳反应后可形成联苯,联苯相比较稳定,但也易因 2 个苯环之间的 C—C 键断裂形成分子结构更加稳定的苯,即茚经多种可能的反应路径得到的产物可能是分子结构更加稳定苯或萘,这是一个分子结构逐步稳定化的过程。

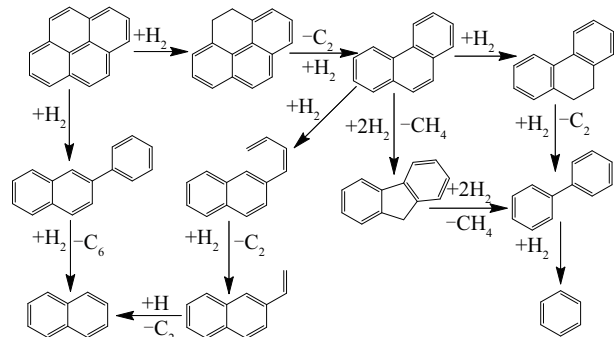


图 6 茚的催化裂解反应路径

Fig. 6 Route scheme of catalytic cracking of pyrene

2) 萘($C_{10}H_8$):当部分大分子的多环芳香族化合物裂解为萘后,如果催化剂的活性还能保持较高水平,那么萘将发生进一步裂解。由图 7 可知,萘的第一步反应方式可能有 2 个:一是加氢反应生成 1-苯基丁二烯和 1,4-二氢化萘;二是水蒸气重整反应生成 β -萘酚(或者 α -萘酚)。1-苯基丁二烯经脱碳反应后可生成苯乙烯或苯,而苯乙烯进一步脱碳也可生成稳定的苯。1,4-二氢化萘则可通过脱碳形成焦油的主要成分茈或经 C—C 键断裂加氢生成 1-苯基-2-丁烯。茈与 1-苯基-2-丁烯经脱碳反应后均可能生成甲苯,最后脱甲基生成苯。而经水蒸气重整生成的萘酚脱除 CO 后也可生成常见的茈,其后续反应同上。由以上可知,萘裂解的下一步产物很可能是苯系物中分子结构最稳定的苯分子。

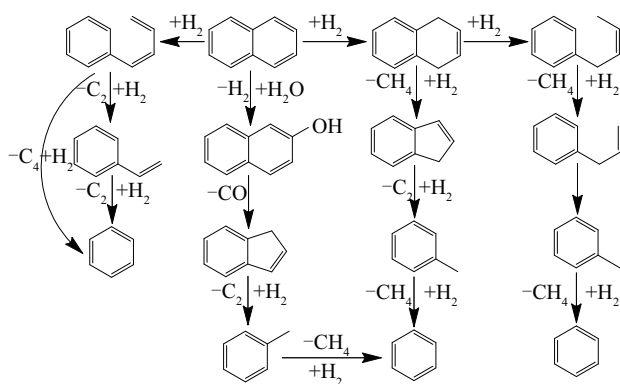


图 7 萘的催化裂解反应路径

Fig. 7 Route scheme of catalytic cracking of naphthalene

3) 苯(C_6H_6):苯环的稳定性很高,一般不易发生开环裂解反应,但在催化剂活性中心上苯环加氢所需活化能较小,从而促使苯环逐步加氢转变为环己烷,随后逐渐裂解形成小分子永久性气体化合物。另外,如果有氧的加入并形成苯酚,同样可使苯环的稳定性降低,待脱除 CO 后加氢裂解也可形成小分子气体(主要为 H_2 、CO、 CO_2 及 CH_4)(见图 8)。

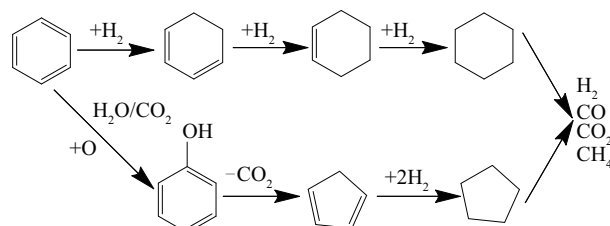


图 8 苯的催化裂解反应路径

Fig. 8 Route scheme of catalytic cracking of benzene

3 结 论

1) 与其他催化剂相比,催化剂 $Mo_0Ni_3Co_1$ /堇青石在产生重整和焦油裂解方面均具有超高的性能,其中 H_2 与 CO 的含量总和可达 97.1%,焦油裂解率也高达 96.6%。

2) CH_4 的重整反应是产气重整过程最重要的反应之一,在负载 Ni、Co 的催化剂上, CH_4 与 CO_2 重整反应的中间产物很可能是自由基 CH_3O ,而催化剂 $Mo_0Ni_3Co_1$ /堇青石则因 Mo_2C 的存在提高了 CH_4 的重整效率,并充当催化剂的角色,具有一定的抗积碳能力。

3) 多环芳烃的催化裂解以加氢、脱碳反应为主,但也可被水蒸气或 CO_2 解离出的自由基氧所氧化,从而导致焦油裂解路径的改变。整个过程基本分为两步:一是多环芳烃(PAHs)向结构稳定的苯分子的转化,二是苯分子分解为小分子永久性气体化合物。

[参考文献]

- [1] WAHEED Q M K, WU C F, WILLIAMS P T. Pyrolysis/reforming of rice husks with a Ni-dolomite catalyst: influence of process conditions on syngas and hydrogen yield[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2016, 89(4): 657-667
- [2] AHMED T, XIU S N, WANG L J, et al. Investigation of Ni/Fe/Mg zeolite-supported catalysts in steam reforming of tar using simulated-toluene as model compound[J]. *Fuel*, 2018, 211: 566-571.
- [3] SYED-HASSAN S S A, FUADI F A. Catalytic steam reforming of biomass tar model compound using nickel and cobalt catalysts supported on palm kernel shell char[J]. *Journal of chemical engineering of Japan*, 2016, 49(1): 29-34.
- [4] SANTAMARIA L, LOPEZ G, ARREGI A, et al. Influence of the support on Ni catalysts performance in the in-line steam reforming of biomass fastpyrolysis derived volatiles[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2018, 229: 105-113.
- [5] DE CASTRO T P, SILVEIRA E B, RABELO-NETO R C, et al. Study of the performance of Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of toluene, methane and mixtures[J]. *Catalysis today*, 2018, 299: 251-262.
- [6] CHEN J H, TAMURA M, NAKAGAWA Y, et al. Promoting effect of trace Pd on hydrotalcite-derived Ni/Mg/Al catalyst in oxidative steam reforming of biomass tar[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2015, 179: 412-421.
- [7] STROUD T, SMITH T J, LE SACHE E, et al. Chemical CO₂ recycling via dry and bi-reforming of methane using Ni-Sn/Al₂O₃ and Ni-Sn/CeO₂-Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2018, 224: 125-135.
- [8] KANG D, LIM H S, LEE M, et al. Syngas production on a Ni-enhanced Fe₂O₃/Al₂O₃ oxygen carrier via chemical looping partial oxidation with dry reforming of methane[J]. *Applied energy*, 2018, 211: 174-186.
- [9] THANH S P, SANE A R, DE VASCONCELOS B R, et al. Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2018, 224: 310-321.
- [10] TAKANABE K, NAGAOKA K, NARIAI K, et al. Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. *Journal of catalysis*, 2005, 232: 268-275.
- [11] ZIELIŃSKI J. Morphology of nickel/alumina catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 1982, 76(1): 157-163.
- [12] ZHANG H G, WANG H, DALAI A K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄[J]. *Applied catalysis A: general*, 2008, 339: 121-129.
- [13] HABER J, BRAITHWAITE E R, HABER J. Molybdenum: an outline of its chemistry and use[J]. *Studies in inorganic chemistry*, 1994, 19: 477
- [14] BOROWIECKI T, GAC W, DENIS A. Effects of small MoO₃ additions on the properties of nickel catalysts for the steam reforming of hydrocarbons: III. Reduction of Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied catalysis A: general*, 2004, 270(1-2): 27-36.
- [15] LERCHER J A, BITTER J H, HALLY W, et al. Design of stable catalysts for methane-carbon dioxide reforming[J]. *Studies in surface science and catalysis*, 1996, 101: 463-472.
- [16] BRADFORD M C J, VANNICE M A. CO₂ reforming of CH₄ over supported Pt catalysts[J]. *Journal of catalysis*, 1998, 171(1): 157-171.
- [17] CAO D B, LI Y W, WANG J G, et al. Mechanism of gamma-Al₂O₃ support in CO₂ reforming of CH₄- a density functional theory study[J]. *Journal of physical chemistry C*, 2011, 115(1): 225-233.
- [18] LUO J Z, YU Z L, NG C F, et al. CO₂/CH₄ reforming over Ni-La₂O₃/5A: an investigation on carbon deposition and reaction steps[J]. *Journal of catalysis*, 2000, 194(2): 198-210.
- [19] DARUJATI A R S, LAMONT D C, THOMSON W J. Oxidation stability of MO₂C catalysts under fuel reforming conditions[J]. *Applied catalysis A: general*, 2003, 253(2): 397-407.
- [20] BUGYI L, OSZKO A, SOLYMOSI F. Spectroscopic study on the formation of CO₂- on K-promoted Mo₂C/Mo(100) surface[J]. *Surface science*, 2000, 461(1-3): 177-190.
- [21] CHEEKATAMARLA P K, THOMSON W J. Poisoning effect of thiophene on the catalytic activity of molybdenum carbide during tri-methyl pentane reforming for hydrogen generation[J]. *Applied catalysis A: general*, 2005, 287(2): 176-182.
- [22] CHEEKATAMARLA P K, THOMSON W J. Hydrogen generation from 2,2,4-trimethyl pentane reforming over molybdenum carbide at low steam-to-carbon ratios[J]. *Journal of power sources*, 2006, 156(2): 520-524.

- [23] LAMONT D C, THOMSON W J. Dry reforming kinetics over a bulk molybdenum carbide catalyst [J]. Chemical engineering science, 2005, 60(13): 3553-3559.
- [24] FLORES O G M, HA S. Study of the performance of Mo₂C for iso-octane steam reforming [J]. Catalysis today, 2008, 136(3-4): 235-242.
- [25] DARUJATI A R S, THOMSON W J. Kinetic study of a ceria-promoted Mo₂C/gamma-Al₂O₃ catalyst in dry-methane reforming [J]. Chemical engineering science, 2006, 61(13): 4309-4315.
- [26] MILNE T A, EVANS R J, ABATZOGLOU N. Biomass gasifier 'tars': their nature, formation, and conversion [R]. Colorado, NREL/TP-570-25357, 1998.
- [27] KIRUBAKARAN V, SIVARAMAKRISHNAN V, NALINI R, et al. A review on gasification of biomass [J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2009, 13(1): 168-175.
- [28] RICHTER H, HOWARD J B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot-a review of chemical reaction pathways [J]. Progress in energy and combustion science, 2000, 26(4-6): 565-608.
- [29] DEVI L, PTASINSKI K J, JANSSEN F. Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine: effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme [J]. Industrial & engineering chemistry research, 2005, 44(24): 9096-9104.
- [30] GRABER W D, HUTTINGER K J. Chemistry of methane formation in hydrogasification of aromatics. 1. non-substituted aromatics [J]. Fuel, 1982, 61(6): 499-504.

CATALYTIC REFORMING CHARACTERISTICS AND MECHANISM OF RAW GAS FROM BIOMASS PYROLYSIS

Lu Min¹⁻³, Xiong Zuhong¹⁻³, Fang Kejing¹⁻³, Li Jiqing¹⁻³, Li Tao¹⁻³

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. CAS key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou 510640, China;

3. Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Series of catalysts supported on cordierite are prepared by loading Ni, Co and Mo active components in vacuum conditions and characterized by XRD and TPR. The catalytic reforming performance of all catalysts is evaluated by the raw gas from biomass pyrolysis, and corresponding reaction mechanism is also analyzed. The results show that the Mo₁Ni₃Co₁/cordierite catalyst exhibits the best catalytic performance, and corresponding gas product rate and tar cracking rate are high up to 1.22 Nm³/kg and 96.6% respectively. The formation of Mo₂C not only can promote the gas reforming, but also can inhibit carbon deposition. The main reactions are hydrogenation and decarbonization during tar catalytic cracking process. It can conclude to two steps, one is the conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to benzene, another one is the conversion of benzene to small molecule gas.

Keywords: biomass pyrolysis; tar; catalytic cracking; carbon deposition; polycyclic aromatic hydrocarbons