

研究论文

NiO-MgO 固溶体蜂窝催化剂部分氧化 重整净化生物质气特性

王晨光^{1,2}, 王铁军¹, 马隆龙¹, 吴创之¹, 高 妍^{1,2}

(¹ 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;

² 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用分步浸渍法制备了 NiO-MgO 固溶体蜂窝催化剂, 以 60 h 连续重整实验, 考察了不同临氧条件下 MCM 催化剂催化生物质气重整净化的性能。利用 TG-DSC 对催化剂的表面积炭进行了分析, 采用 GC、GC-MS 等手段对生物质气组成及焦油转化产物进行了分析。结果表明: 加入 O₂ 后进行临氧重整, 可改善出口合成气的品质, H₂/CO 摩尔比较干重整时提高了 10% 左右。但当 O₂/fuel 摩尔比超过 0.127 时, H₂/CO 摩尔比有所下降。O₂ 的加入可明显提高催化剂的催化活性和稳定性, 随着 O₂ 含量的增加出口合成气中的 CH₄ 含量降低, 临氧重整条件下焦油的转化率较无氧条件时提高了 5%, 转化率达到 99% 以上。热重分析表明, O₂ 含量的增加会减少催化剂表面积炭量。实验中添加从气化现场提取的生物质焦油, 经检测焦油大部分转化为 H₂、CO 及痕量轻质组分, 且对于重整中难于转化的含氧有机化合物等转化更为彻底。

关键词: 生物质气; 临氧; 蜂窝催化剂; 焦油转化

中图分类号: TE 33

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 04-0898-07

Partial oxidation reforming of biomass raw gas over NiO-MgO solid solution monolithic catalyst

WANG Chengguang^{1,2}, WANG Tiejun¹, MA Longlong¹, WU Chuangzhi¹, GAO Yan^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China;

² Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The NiO-MgO solid solution monolithic catalyst was prepared by the wet impregnation method. Sixty hours partial oxidation reforming tests were carried out at 750°C. TG-DSC was used to analyze the carbon deposition on the surface of the catalyst. GC and GC-MS were used to analyze the components of biomass raw gas and tar conversion products. The results showed that the addition of O₂ could effectively increase the quality of fuel gas. Molar ratio of H₂/CO increased by 10% compared with that of dry reforming. But more O₂ would decrease the H₂/CO ratio. The addition of O₂ could also significantly increase the activity and stability of the catalyst. The CH₄ conversion reached 99%, which was 5% higher than that of dry reforming. TG-DSC showed that the increase of O₂/raw gas ratio could decrease the carbon deposition on the surface of the catalyst. Tar collected from biomass gasification was added in feed raw gas. GC-MS showed that most of the tar was converted to H₂, CO and a trace amount of lighter

2008-08-18 收到初稿, 2009-01-12 收到修改稿。

联系人: 王铁军。第一作者: 王晨光 (1981-), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2007AA05Z416); 国际科技合作项目 (2007DFC60060)。

Received date: 2008-08-18.

Corresponding author: WANG Tiejun. E-mail: wangtj@ms.giec.ac.cn

Foundation item: supported by the High-tech Research and Development Program of China (2007AA05Z416) and the International S&T Cooperation Program of China (2007DFC60060).

components. The addition of O₂ could eliminate the oxygen-containing organic compounds which were difficult to be eliminated in dry reforming.

Key words: biomass fuel gas; partial oxidation; monolithic catalyst; tar elimination

引 言

生物质能作为一种可再生、碳循环的清洁能源已成为人们研究开发的热点。生物质气化粗燃气的主要成分是 H₂、CO、CO₂、CH₄、C₂₊ 和焦油等，将生物质粗燃气转化为低 H₂/CO 摩尔比（约为 1）的合成气，是合成液体燃料的理想气源^[1]。但生物质粗燃气中的大量焦油容易引起镍基催化剂表面积炭。目前，焦油的净化主要有气化炉内净化和气化炉下游净化。其中，气化炉内净化主要是通过改变气化条件来控制焦油组分和含量，但存在净化不够彻底等问题；气化炉下游净化主要有水洗、冷凝过滤、热裂解和催化重整等技术，但依然存在污染环境、效率低、能耗高等问题。

镍基催化剂是目前工业上广泛采用的重整催化剂，其价格低廉、重整效果好，各国学者采用不同工业镍基催化剂对生物质焦油的裂解进行了深入的研究。Aznar 等^[2-3]对 BASF、ICI-Katalco 和 UCI 等公司的催化剂重整反应特性进行了测试，在温度为 730~760℃、常压条件下获得了 99% 以上的焦油转化率，但催化剂由于积炭而快速失活。Baker 等^[4-6]对几种商业重整催化剂的失活进行了研究，认为催化剂失活有两个因素：其一为活性组分镍粒子的高温烧结；其二为表面积炭。通常认为，催化剂积炭主要是因为 CH₄ 的裂解反应、CO 的歧化反应和焦油的裂解缩聚而产生的，而在反应体系中加入 O₂，通过消碳反应可有效地消除催化剂表面的积炭。所以，临氧重整已经成为各国学者关注的焦点。

目前广泛研究的小球或颗粒状重整催化剂存在着床层压降高，对积炭敏感，易阻塞反应器等问题。蜂窝催化剂能有效解决这些问题，Wang 等^[7]采用 Ru 基蜂窝催化剂研究了苯的选择性加氢转化，Schmidt 等^[8-10]对高空速下 CH₄-CO₂ 体系的蜂窝催化剂重整性能进行了考察，取得了 90% 以上的转化率。作者采用开放式孔道结构的堇青石作为载体，表面浸渍活性组分 NiO，制备出蜂窝催化剂，对生物质粗燃气重整反应进行了研究^[11]，取得较理想的效果，但依然存在部分积炭问题。本文

采用共浸渍法制备出 NiO-MgO 固溶体蜂窝催化剂，并在原料气中添加 O₂ 以期减少积炭，提高 CH₄ 和焦油的转化率。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

选用市售堇青石（60 cell·cm⁻²）作为催化剂载体，扩容后浸渍活性组分。先用 30%（质量）的草酸溶液煮沸 30 min 后用蒸馏水冲洗干净干燥。再用 66.7 g 超细 γ-Al₂O₃ 的乙醇溶液浸渍，将浸渍处理后的载体抽真空 1 h，陈化、干燥、煅烧，重复进行 3 次操作后，称重再浸渍活性组分。

分别称取一定量的 Ni(NO₃)₂ 和 Mg(NO₃)₂，用 200 ml 蒸馏水配制成 Ni(NO₃)₂ 和 Mg(NO₃)₂ 的混合溶液，将浸渍上 γ-Al₂O₃ 的蜂窝催化剂真空浸渍 1 h，经陈化、干燥、煅烧处理后，称重备用，命名为 MCM 系列催化剂。

堇青石载体和 MCM 催化剂的物性和化学组成见表 1、表 2。

表 1 堇青石的物性参数与化学组成
Table 1 Physical characteristics and chemical composition of cordierite

Parameter	Value
column height/mm	50
outer diameter/mm	40
cell density/cm ⁻²	60
wall thickness/mm	1
mass/g	43
BET specific surface area/m ² ·g ⁻¹	10.86
component content/%	
SiO ₂	50
Al ₂ O ₃	35
MgO	14
others	1

表 2 MCM 整体式催化剂化学组成
Table 2 Chemical composition of MCM catalyst

Component	Mass fraction/%
Al ₂ O ₃	3.4
MgO	4.3
NiO	8.7

Note: BET=40.02 m²·g⁻¹.

1.2 催化重整实验

实验采用模拟生物质粗燃气, 组成(体积分数)为: H_2 16.04%, CO 12.10%, C_2H_4 2.50%, CO_2 21.95%, CH_4 15.08%, N_2 32.33%。添加一定量的从生物气化发电现场取回的焦油, 对催化剂催化裂解焦油的性能进行研究。催化剂床层采用一整块催化剂进行研究。

先将催化剂用 H_2/N_2 体积比为 5/95 的还原气升温到 750°C , 还原 2 h 后通生物质粗燃气和氧气进行实验。调节氧气流量, 考察 O_2 变化对出口合成气组分的调变作用, 并在流量为 $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 、不同 O_2/fuel 摩尔比条件下对催化剂进行 60 h 寿命和抗积炭性能实验。

1.3 实验数据采集、分析系统

用取样袋收集重整后的气体, 采用 GC9800 型气相色谱分析仪进行离线分析。反应产物气中的 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 等通过 GC9800 型 TCD 色谱检测, CH_4 、 C_2H_4 等通过 GC9800 型 FID 色谱检测, 两色谱之间通过 CH_4 关联。色谱采用内标法确定各组分的浓度, TCD 采用 N_2 作为内标物, FID 采用 CH_4 作为内标物。TCD 分离柱选用 TDX-01 ($3 \text{ m} \times 3 \text{ mm}$), 载气为 He ; FID 分离柱选用 Porapak (3 m), 载气为 N_2 。采用 GC-MS 对其中的焦油及其裂解产物进行分析。反应体系中 CH_4 转化率由以下公式进行计算

$$X_{\text{CH}_4} = (F_{\text{in}} - F_{\text{out}}) / F_{\text{in}}$$

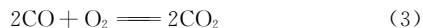
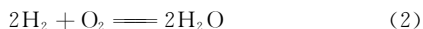
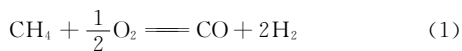
式中 X_{CH_4} 为 CH_4 转化率; F_{in} 、 F_{out} 为反应前后 CH_4 的百分含量。

催化剂经过一定时间反应后, 将原料气在高温下切换为 N_2 并吹扫 10 min, 随后冷却到室温, 积炭量由催化剂样品的增量确定。刮取反应后催化剂表面少量黑色物质, 使用热重方法对催化剂表面积炭情况进行分析。催化剂表面积炭物种的热重表征在德国耐驰 STA409PC 热重分析仪上进行。实验以空气为载气, 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率从 10°C 升至 900°C , 试样约为 9~10 mg。

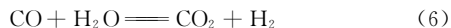
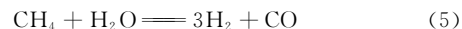
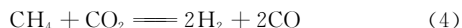
2 结果与讨论

2.1 氧气加入对重整反应的影响

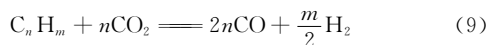
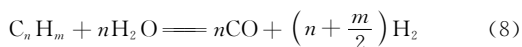
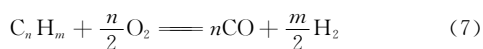
O_2 的加入可以有效提高反应效率, 改善催化剂反应特性。提高 CH_4 的转化率和 H_2 、 CO 的含量。这是由于 O_2 加入后首先和粗燃气中的易氧化组分发生氧化反应



由于 O_2 的加入导致 H_2O 出现, 会引发 CH_4 的水蒸气重整反应和水煤气变换反应等



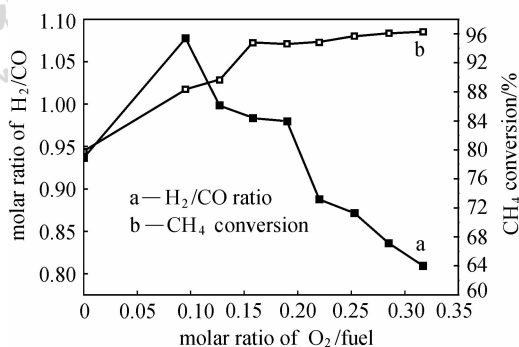
其中生物质粗燃气中的部分焦油也可与生物质粗燃气中的 O_2 、 CO_2 等反应生成永久性气体组分



由以上反应方程式可以看到, O_2 的加入有助于提高生物质粗燃气中 CH_4 的转化率、 H_2/CO 值以及合成气中 H_2 、 CO 的含量。

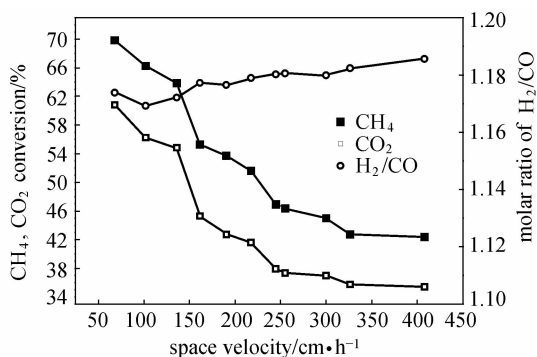
出口合成气中 H_2/CO (摩尔比, 下同) 随 O_2/fuel (摩尔比, 下同) 的变化如图 1 中曲线 a 所示, 随着 O_2/fuel 的升高, H_2/CO 值呈下降趋势, 其中当 O_2/fuel 为 0.127~0.19 时 H_2/CO 比并未观察到明显的下降趋势, 当 O_2/fuel 从 0.19 升至 0.317 时, H_2/CO 值下降趋势较为明显。当原料气进入反应器后, 首先发生的是 CH_4 的部分氧化反应, 由图中可以看到, 合成气的 H_2/CO 在 O_2/fuel 为 0.095 时达到最大值, 在此条件下, 原料气中的 CH_4/O_2 约为 2, 接近部分氧化反应的化学平衡值; 随着 O_2 含量的增加, 原料气中的 H_2 及焦油等开始发生反应, 特别是当 O_2/fuel 从 0.19 升高到 0.22 时, 原料气中 CH_4/O_2 达到 1:1.5 后, 更多的 O_2 与焦油发生反应生成 CO , 导致 H_2/CO 值进一步降低。

图 1 中曲线 b 所示的是原料气中 CH_4 转化率随 O_2/fuel 变化的趋势, 由图可以看出, 随着 O_2/fuel 增加, CH_4 转化率逐渐升高, 在 O_2/fuel 由 0 增加到 0.158 时, CH_4 转化率由 79% 迅速升高至 95%, 但随着 O_2/fuel 的继续增加, CH_4 转化率变化不明显, 说明其转化已经达到平衡。 O_2 的加入导致反应体系中不仅发生 CO_2 重整 CH_4 反应 [式 (4)], 并且发生了 CH_4 的部分氧化反应 [式 (1)] 和水蒸气重整反应 [式 (5)], 从而有效地将 CH_4 转化为 H_2 、 CO 等永久性气体组分, 导致出口气

图1 O_2/fuel 摩尔比对重整反应的影响Fig. 1 Effect of molar ratio of O_2/fuel on reforming

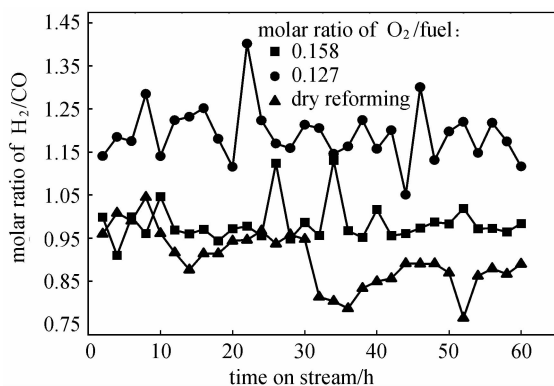
中 CH_4 含量的减少, 提高了 CH_4 的转化率。

图2是面积空速对反应的影响, 由图中可以看到, 随着空速的不断升高, 出口合成气的 H_2/CO 也随之升高, 而原料气中 CH_4 及 CO_2 转化率随之降低, 这与 Zheng 等^[12]的结果所表现的趋势相似, 这是因为随着空速的升高, 原料气与催化剂接触时间变短, CH_4 与 CO_2 的反应时间缩短, 导致 CH_4 - CO_2 重整反应不充分, 从而降低了 CH_4 和 CO_2 的转化率。

图2 O_2/fuel 摩尔比为 0.127 时空速对反应的影响Fig. 2 Effect of space velocity on reaction result at molar ratio of $O_2/\text{fuel}=0.127$

2.2 O_2 对催化剂稳定性的影响

生物质粗燃气的重整是一个复杂的过程, 其中发生的反应较多, 特别是生物质粗燃气中焦油成分极为复杂且难于检测, 对重整催化剂活性影响较大, 容易造成催化剂的迅速失活。图3是在干重整以及 O_2/fuel 分别为 0.127 和 0.158 时, 反应出口合成气的 H_2/CO 值随反应时间的变化, 由图可以看出, 出口合成气中 H_2/CO 平均值为 0.9, 较添加 O_2 条件下的反应出口气 H_2/CO 值偏低。随着反应的不断进行, 出口合成气的 H_2/CO 值不断降低, 表明在干重整中, 催化剂活性随反应时间增长

图3 出口合成气 H_2/CO 随 O_2/fuel 摩尔比的变化Fig. 3 H_2/CO change with different O_2/fuel

而有所下降。

与干重整结果相比, 在添加 O_2 的条件下, H_2/CO 值均较高, 不同 O_2/fuel 条件下 H_2/CO 的平均值分别达到 1.14 和 0.98, 是合成液体燃料较为理想的气源。在 60 h 反应历程内未观察到明显的变化, 说明在临氧重整条件下催化剂保持了较高稳定性。

图4是干重整条件下出口合成气中各组分含量随时间的变化。由图中可以看出, 出口合成气中 H_2 、 CO 的平均含量仅为 26% 和 29%, 且随着反应的进行 H_2 的含量保持稳定。出口气中 CH_4 和 CO_2 含量均较高, 平均值均在 5.5% 左右。图5和图6是在不同临氧条件下反应出口合成气中各组分含量的变化。由图5可以看到, O_2/fuel 为 0.158 时, H_2 和 CO 含量相差不大, 均为 31% 左右, H_2/CO 值保持在 1.0 左右, 且随着反应的进行, 两种气体含量均有增加的趋势。而其中的 CH_4 含量较低, 均为 0.7% 左右。由图6可以看出, 在 O_2/fuel 为 0.127 时, 出口合成气中 H_2 含量明显高于 CO 含量, 出口合成气中 H_2/CO 平均值提高到 1.14。其中 H_2 平均值达到 32% 左右, CO 平均值仅为 27% 左右, CH_4 含量保持较低水平, 均在 1.5% 左右, 且随着反应的进行, 这几种组分含量均未发生明显变化。

图7是不同重整条件下 CH_4 转化率随时间的变化趋势, 由图中可以看到, O_2 的加入有效地提高了催化剂的反应活性和重整反应的稳定性, 干重整反应中, CH_4 转化率较低, 平均约为 66%, 随反应进行, 转化率呈现下降趋势且波动明显。临氧重整反应时, 当 O_2/fuel 摩尔比为 0.127 时, CH_4 转化率保持在 91% 以上, 60 h 测量平均值达到

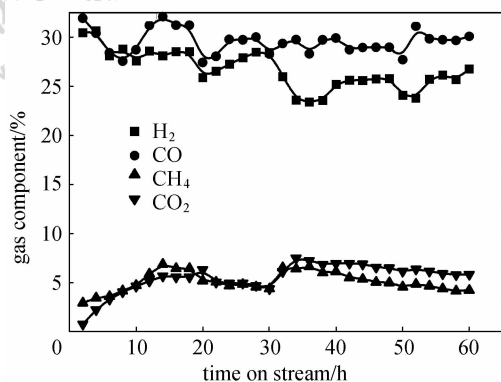
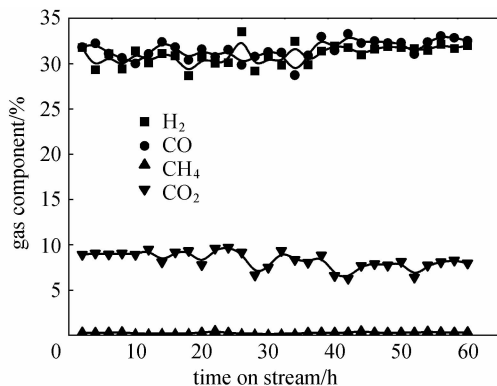
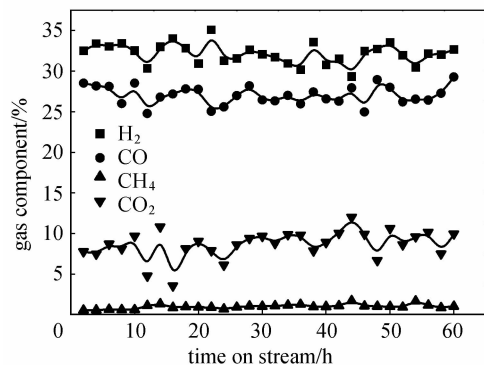
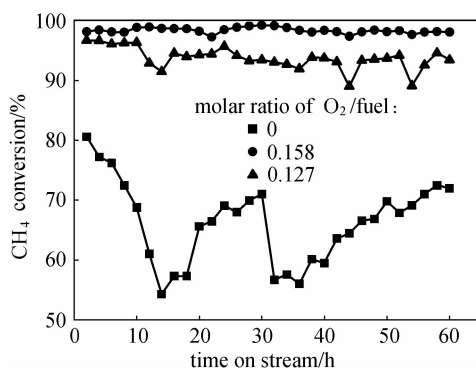


图 4 干重整时合成气各组分随反应时间的变化

Fig. 4 Out gas volume for dry reforming

图 5 O_2/fuel 摩尔比为 0.158 时合成气各组分随反应时间的变化Fig. 5 Out gas volume for partial oxidation reforming (POR) with molar ratio of O_2/fuel 0.158图 6 O_2/fuel 摩尔比为 0.127 时合成气各组分随反应时间的变化Fig. 6 Out gas volume for POR with molar ratio of O_2/fuel 0.127图 7 不同 O_2/fuel 摩尔比条件下的 CH_4 转化率随时间的变化Fig. 7 Conversion of CH_4 vs time on stream at different O_2/fuel ratios

的加入能有效地阻止催化剂的失活, 这是因为 O_2 会与催化剂表面的积炭发生反应, 从而降低催化剂积炭。临氧条件下, 该系列催化剂表现出了较高的稳定性和催化活性; 而在干重整条件下, 催化剂活性呈现逐步降低的趋势。

2.3 生物质焦油的临氧催化转化

生物质粗燃气中, 焦油含量较高且对催化反应影响较大, 容易引起催化剂积炭失活, 为了考察 O_2 对生物质粗燃气中焦油的影响, 本实验在原料气中加入由现场取回的焦油, 考察 O_2 对重整反应的影响。

表 3 是干重整以及 O_2/fuel 摩尔比为 0.158 条件下重整前后生物质粗燃气中焦油组分及其含量的变化, 生物质粗燃气中焦油含量为 $7.86 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, 成分非常复杂。经 MCM 催化剂干重整净化后焦油 94% 转化为 H_2 、 CO 等不凝性气体及较轻质组分, 其中轻质化合物含量较低, 且较易于转化, 如丁烯及其同分异构体等。苯及其衍生物是焦油的主要成分, 其结构较为复杂, 转化率相对轻质组分偏低一些, 特别是其中的含氧化合物, 转化率均偏低, 甚至有些转化率为负值, 如甲基异丁基醚、苯酚等, 这与原料气中 CO_2 含量较高有关。 CO_2 含量较高, 有助于生成较多的氧自由基从而引发部分含氧化合物的生成。由表 3 可知, 较轻质组分均在 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 级, 表明 MCM 系列催化剂对焦油具有优异的催化重整净化性能。

O_2 对焦油的消除效果十分明显, 转化率较干重整条件下有明显提高。特别是焦油中含量最高的苯、甲苯等转化更彻底。对于干重整条件下难于转化的苯的含氧衍生物, 在临氧条件下完全转化为轻质组分。

93.69%; 当 O_2/fuel 摩尔比为 0.158 时, CH_4 转化率保持在 97% 以上, 60 h 测量平均值达到 98.31%。均大幅超过干重整条件下的转化率, 且表现出了很高的稳定性。Choudary 等^[13]认为 O_2

表 3 经 MCM 系列催化剂重整前、后燃气中焦油组成
Table 3 Tar species before and after MCM catalyst reforming

Species	Concentration before reforming/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	After dry reforming		After partial oxidation reforming	
		Concentration/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Conversion/%	Concentration/ $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$	Conversion/%
1-butane	138.282	1.030	99.25	1.091	99.34
butane	7.789	0	100	0	100
trans-butene	61.800	0	100	0	100
cis-butene	48.085	0	100	0	100
3-methyl-1-butene	6.102	0	100	0	100
1-pentene	20.992	1.105	94.74	0	100
2-methyl-1-butene	3.446	0	100	0	100
isoprene	67.578	0	100	0	100
2-methyl-2-butene	7.161	0	100	0	100
cis-2-pentene	11.281	0	100	0	100
cyclopentene	21.733	0	100	0	100
benzene	3576.978	77.611	97.83	69.022	98.07
toluene	1130.818	29.878	97.36	8.214	99.27
ethylbenzene	112.241	3.331	97.04	0	100
p/o-xylene	229.412	6.606	97.12	0	100
styrene	1772.442	332.981	81.21	0	100
m-xylene	65.220	3.841	94.11	0	100
2-methyl phenol	10.688	3.483	67.41	0	100
1,3-cyclopentene	464.572	3.226	99.31	0	100
carbonyl sulfide	26.232	0	100	0	100
naphthalene	67.658	0	100	0	100
total	7850.51	463.092	94.10	78.152	99.01

在临氧重整条件下，焦油分子首先发生部分氧化，转化为较轻质组分，产生部分消除作用。当剩余的焦油分子达到催化剂床层后发生加氢裂解和脱氢缩合反应，生成中间产物。由于 O₂ 的加入，会产生更多的羟基和氧自由基^[14]，这些自由基与扩散到气相体系中的中间产物作用，使其进一步裂解为更轻质组分如 CO、H₂、CO₂ 等。而剩余的中间产物继续发生缩聚最终形成焦炭等产物，而后续原料气中的 O₂ 继续作用于碳分子，发生不同程度的氧化反应，生成 CO、CO₂ 等产物，从而能有效降低出口合成气中焦油的含量。

2.4 催化剂的积炭

镍-镁固溶体催化剂的成本低、活性高，具有较广阔的应用前景，但在生物质燃气重整过程中由于甲烷裂解、CO 歧化和焦油缩聚产生的积炭是不可避免的，在反应体系中加入 O₂ 可以有效地改善催化剂的积炭。

不同临氧条件下，经 60 h 反应后的催化剂均未出现明显的增重，而在干重整条件下，经同样时间的反应后，由于积炭的出现催化剂增重 1.6%。蜂窝催化剂较难于破碎，为分析表面积炭物种，刮

取部分表面积炭进行热重分析。图 8 是反应后催化剂表面积炭的 DSC 曲线，由该图可以看出，O₂/fuel 摩尔比为 0.158 时催化剂表面积炭主要为 3 种，分别是活性最高的 α-C（峰温 220℃）、活性次高的 β-C（峰温 400℃）以及活性最低的 γ-C（峰温 650℃）。而当 O₂/fuel 摩尔比为 0.127 时催化剂表面积炭主要为两种，分别是活性最高的 α-C（峰温 220℃）以及活性最低的 γ-C（峰温 600℃），未观测到明显的 β-C 峰。这可能是因为 O₂ 含量较高时，不利于 CO₂ 消碳反应，而有利于其逆反应 CO 歧化反应。Osaki 等^[15]认为这一反应所生成的碳通常为不活泼的碳物种。

图 9 是不同条件下重整反应后催化剂 XRD 谱图，其中 44.5°、51.9° 和 76.4° 所示的为 Ni⁰，NiMgO₂ 结构出现在 36.74°、44.88° 和 65.3°。未反应前，Ni⁰ 的特征峰不强，说明 Ni⁰ 在载体表面分散度较高，这也使得催化剂具有较高活性和稳定性，反应后 Ni⁰ 的特征峰变得尖锐，说明在反应过程中出现了部分烧结，但由于其分散度较高，催化剂并未出现明显失活现象。

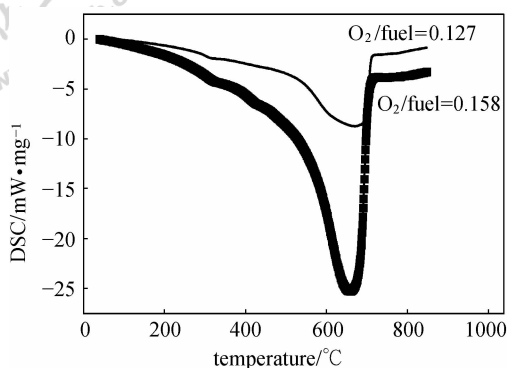


图 8 MCM 系列催化剂表面积炭的 DSC 谱图

Fig. 8 DSC profile of carbon deposition over catalyst

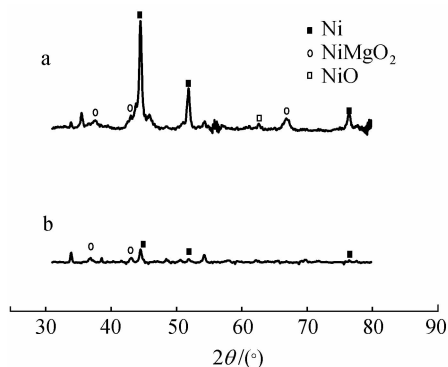


图 9 MCM 系列催化剂表面 XRD 谱图

Fig. 9 XRD patterns of MCM catalysts

a—after 108 h dry reforming; b—reduced catalyst in 923 K

3 结 论

(1) O_2 的加入可以有效地提高反应效率, 改善催化剂反应特性, 提高 CH_4 的转化率和合成气中 H_2 、CO 的含量, 并提高了 H_2/CO 比, 使其达到或超过 1.0。

(2) 连续 60 h 的临氧和干重整实验显示, 临氧条件下催化剂表现出了更好的催化活性和稳定性, 出口合成气的 H_2/CO 值更高, 更适合于合成液体燃料。说明 O_2 的加入有助于提高催化剂的稳定性和活性。

(3) 热重分析结果表明, O_2 流量的变化直接影响催化剂表面积炭量和积炭物种, 其中在 $O_2/fuel$ 摩尔比为 0.127 时, 催化剂表现出较好的抗积炭性能。

(4) O_2 的加入提高了重整反应对粗燃气中焦油的净化能力, 特别是对于重整条件下难于转化的高浓度物种和苯的含氧衍生物有较高的转化率。

References

- [1] Jose Corella, Alvaro Sanz. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Proc. Tech.*, 2005 (86): 1021-1053
- [2] Aznar M P, Caballero M A, Gill J. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures (II): Catalytic tar remove. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1998, **37** (1): 2668-2680
- [3] Aznar M P, Corella J, Laho Z J. Improved steam gasification of lignocellulosic residues in a fluidized bed with commercial steam reforming catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, **32**: 1-10
- [4] Baker E G, Mudge L K, Brown M D. Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, **26**: 1335-1339
- [5] Elliott D C, Baker E G. The effect of catalysis on wood-gasification tar composition. *Biomass*, 1986, **9**: 195-203
- [6] Baker E G, Elliott D C, Butner R S. Product opportunities for biomass refining. *J. Solar Energy Eng.*, 1993, **115**: 52
- [7] Zhao Yujun, Zhou Jin, Zhang Jianguo, Wang Shudong. Monolithic Ru-based catalyst for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene. *Catalysis Communication*, 2008 (9): 459-464
- [8] Hickman D A, Schmidt L D. Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths. *J. Catal.*, 1992, **138**: 267-282
- [9] Panuccio G J, Williams K A, Schmidt L D, et al. Contributions of heterogeneous and homogeneous chemistry in the catalytic partial oxidation of octane isomers and mixtures on rhodium coated foams. *Chemical Engineering Science*, 2006, **61**: 4207-4219
- [10] Dalle Nogare D, Degenstein N J, Hornb R, Canua P, Schmidt L D. Modeling spatially resolved profiles of methane partial oxidation on a Rh foam catalyst with detailed chemistry. *Journal of Catalysis*, 2008, **258**: 131-142
- [11] Wang Chenguang (王晨光), Wang Tiejun (王铁军), Lü Pengmei (吕鹏梅), Chang Jie (常杰), Xu Ying (徐莹). Reforming of raw biomass fuel gas over monolithic catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* (燃料化学学报), 2007, **35** (2): 285-288
- [12] Jing Q S, Zheng X M. Combined catalytic partial oxidation and CO_2 reforming of methane over ZrO_2 -modified Ni/ SiO_2 catalysts using fluidized-bed reactor. *Energy*, 2006, **31**: 2184-2192
- [13] Choudary V R, Rajput A M, Prabhakar B. Energy efficient methane-to-syngas conversion with low H_2/CO ratio by simultaneous catalytic reactions of methane with carbon dioxide and oxygen. *Catal. Lett.*, 1995, **32**: 391
- [14] Matteo Maestri, Dionisios G Vlachos, Alessandra Beretta. Steam and dry reforming of methane on Rh: microkinetic analysis and hierarchy of kinetic models. *Journal of Catalysis*, 2008, **259**: 211-222
- [15] Velu S, Suzuki K, Kapoor M P, Osaki T. Oxidative steam reforming of methanol over $cuznal$ (Zr) -oxide catalysts for the selective production of hydrogen for fuel cells: catalyst characterization and performance evaluation. *Journal of Catalysis*, 2000, **194** (2): 373-384