

Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂核壳结构型催化剂对甲苯催化重整研究*

赵效勇^{1,2,3,4}, 闫常峰^{1,2,3,4†}, 张亮^{1,2,3,4}

(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; 4. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文通过结构导向法制备一系列不同壳层厚度的 Ni/Ce-ZrO₂@SiO₂ 催化剂, 并将其应用到生物质焦油模型甲苯的蒸汽重整反应中。采用 XRD、SEM、TEM 和 XPS 等对催化剂的形貌及结构进行表征。结果显示, 多孔 SiO₂ 壳层的存在能显著提高催化剂的性能, 能通过修饰 Ni 的能带结构, 改善 Ni 的本征活性并改变产物分布。SiO₂ 壳层厚度对催化剂的性能也有影响, 在一系列不同壳层厚度的 Ni/Ce-ZrO₂@SiO₂ 催化剂中, 壳-核质量比为 0.5 的催化剂表现出最高的催化活性, 该催化剂在 650℃ 和 700℃ 下对甲苯的催化转化率分别为 62% 和 85%。

关键词: 核-壳催化剂; 生物焦油; 甲苯; 蒸汽重整

中图分类号: TK6

文献标志码: A

doi: 10.3969/j.issn.2095-560X.2017.04.006

Catalytic Activity of Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ Core-Shell Structure for Steam Reforming of Toluene

ZHAO Xiao-yong^{1,2,3,4}, YAN Chang-feng^{1,2,3,4}, ZHANG Liang^{1,2,3,4}

(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;
4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A series of Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ core-shell catalysts with different mass ratio of shell to core were prepared and utilized to steam reforming of toluene. XRD, SEM, TEM and XPS were applied to characterize the morphology and structure of the catalysts. Results showed that, the catalytic activity of Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ was significantly improved compared to Ni/CeO₂-ZrO₂, the coated SiO₂ layer can changed the binding energy of Ni, which modified the activity of Ni and changed the products distribution. The thickness of silica layer was also proved to influence the catalytic performance, core-shell structure with shell-to-core mass ratio of 0.5 showed the highest catalytic activity, its toluene conversion were 62% and 85% respectively under 650℃ and 700℃.

Key words: core-shell catalyst; biomass tar; toluene; steam reforming

0 引言

生物质通过快速气化生成富含氢气和一氧化碳的合成气是生物质高品质利用和发展的有效途径之一^[1], 合成气一方面可以直接作为燃料供热^[2], 另一方面可以用作原料合成多种液体燃料和化学产品^[3-5]。然而, 在生物质气化过程中, 除了生成合成气外, 还有少量的生物焦油生成, 会堵塞管路和滤网, 毒化催化剂, 降低生物质的利用效率, 对生物

质的利用带来极大的负面影响^[6]。因而, 如何高效清除焦油一直是生物质应用领域关注的焦点之一^[7]。催化重整是生物质焦油清除的有效手段^[8-11], 发展高效稳定的催化剂是解决该问题的关键^[12]。

镍被证明是焦油重整反应中最有效的贱金属催化剂之一, Ni 粒子通常负载于各种载体上制备出不同的 Ni 基催化剂^[13-14]。大量研究表明, 载体和助剂对镍基催化剂的性能有显著影响^[15-19], 通过选取合适的载体配合金属镍的使用, 能够将其性能提高至与贵

* 收稿日期: 2017-04-18

修订日期: 2017-07-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51576201); 广州市科技计划项目 (2016201604030010)

† 通信作者: 闫常峰, E-mail: yancaf@ms.giec.ac.cn

金属催化剂相当的水平^[20-21]。ŚWIERCZYŃSKI 等^[3]研究了甲苯在 Ni/橄榄石上的水蒸气重整反应,发现 Ni/橄榄石对甲苯有较高的催化活性。与橄榄石相比, Ni/橄榄石有更高的 H₂ 和 CO 选择性,并有更良好的抗积碳能力,作者发现 Ni 与橄榄石之间的强相互作用是 Ni/橄榄石优良特性的原因。COURSON 等^[22]用浸渍法将 Ni 负载于橄榄石上,并应用到甲烷重整反应中。实验结果显示, Ni 的活性与橄榄石有密切的关系。综上可知,金属镍颗粒与载体的相互作用对镍基催化剂的性能有重要的影响。目前,对 Ni-载体相互作用的研究主要集中在载体或助剂的筛选上^[23],对该相互作用的机理研究鲜有报道。

常规负载型催化剂的镍金属颗粒与载体颗粒间的接触面积较小,导致金属-载体相互作用不明显。本文采用一种增大金属-氧化物接触面的核壳结构型镍基催化剂,以研究金属镍与载体间的相互作用。该催化剂以 Ni/CeO₂-ZrO₂ 为核,包覆以多孔 SiO₂ 层,通过改变核壳材料的比例制备一系列不同壳层厚度的 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 催化剂,将这一系列催化剂用于生物焦油模型-甲苯的催化重整中,并对催化剂的构-效关系和金属-载体相互作用进行讨论分析。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

1.1.1 核催化剂 Ni/CeO₂-ZrO₂ 的制备

采用共沉淀法制备 CeO₂-ZrO₂ 载体:首先将一定比例的 ZrOCl₂·8H₂O 和 Ce(NO₃)₃·6H₂O 溶于去离子水中,用氨水调节 pH 至 9,产生沉淀,在 50℃ 搅拌 4 h。将沉淀抽滤,并分别用超纯水和乙醇洗涤。将沉淀收集,置于 100℃ 烘箱中烘干,然后在 600℃ 下煅烧 5 h 得到 CeO₂-ZrO₂ 载体。

采用等体积浸渍法制备 Ni/CeO₂-ZrO₂ 催化剂^[24]:根据催化剂中 Ni 的含量,称取一定量的镍盐 Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于水中,配置 Ni(NO₃)₂ 溶液,混合均匀后加入到一定量的载体,室温浸渍 12 h,然后于 100℃ 干燥 12 h,并在 800℃ 下煅烧 6 h,获得 Ni/CeO₂-ZrO₂ 核催化剂(Ni 负载量为 10%)。

1.1.2 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 催化剂的制备

利用结构导向法制备核壳结构型催化剂:采用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为模板剂,正硅

酸乙酯(TEOS)用作硅源。制备过程中,先将 CTAB、去离子水、乙醇、氨水混合超声分散溶解成透明溶液,该过程中 CTAB : NH₃·H₂O : EtOH : H₂O 的摩尔用量比为 1 : 10 : 150 : 275。再将一定量的 Ni/CeO₂-ZrO₂ 核催化剂分散到该溶液中,逐滴滴入 TEOS (TEOS : CTAB 的摩尔比为 1.5 : 1.0),并在 50℃ 快速搅拌 4 h。将沉淀抽滤、水洗、乙醇洗涤,然后 100℃ 下烘干,800℃ 下煅烧 5 h。通过改变 TEOS 与 Ni/CeO₂-ZrO₂ 的用量比,制备不同 SiO₂ 层厚度的 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 催化剂。本文制备了壳-核质量比为 0、0.2、0.5、1.0 的四种样品,分别命名为 Ni/CeO₂-ZrO₂、Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(0.2)、Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(0.5)和 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(1.0)。

1.2 催化剂的表征

催化剂的晶相分析采用荷兰帕纳科公司的 X'Pert PRO MPD X 射线衍射仪(XRD)进行测定,Cu K α 辐射($\lambda = 0.15046$ nm),管电流 40 mA,管电压 40 kV,扫描速率 2°/min,扫描范围 5°~80°。用谢乐公式计算晶体的粒径。催化剂的表面形貌特征通过日立 S-4800 型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征,在 2 kV 加速电压、4 mm 工作距离的条件下观察拍摄样品的微观形貌照片。样品的形貌和结构采用 JEM-2100 场发射透射电镜进行分析。X 射线光电子能谱(XPS)实验在 ESCALAB 250Xi 上测定,利用碳(C 1s 电子结合能为 284.8 eV)对能谱进行校准。

1.3 催化剂的评价

甲苯蒸汽重整反应在固定床反应器中进行,由程序控温式电炉进行加热,反应温度分别取 650℃ 和 700℃。将 1 g 催化剂与 4 g 石英砂混合均匀置于反应器的中心区域。反应前先以体积分数为 30% 的 H₂/Ar 混合气在 600℃ 下对催化剂进行原位还原 5 h,然后将固定床反应器温度调至反应温度进行催化剂性能评价的反应。实验过程中,甲苯和水用注射泵注入反应器中,甲苯进料量为 7.8 mmol/min,水进料量为 29.5 mmol/min。以氩气作为载气,流量为 180 mL/min。反应在常压下进行。气体产物用气袋收集后在气相色谱仪 GC9800 上进行分析。

1.4 数据分析

甲苯转化率及产物的选择性由下式进行计算:

$$\text{甲苯转化率} = \frac{W_{\text{in}} - W_{\text{out}}}{W_{\text{in}}}$$

$$\text{产物} X \text{ 选择性} = \frac{n_{X,\text{out}}}{\sum_i n_{i,\text{out}}}$$

式中, W_{out} 为甲苯出样速率, W_{in} 为甲苯进样速率, $n_{i,\text{out}}$ 为产物 i 出样速率。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的结构表征

图 1 为经 30% H_2/Ar 还原后样品的 XRD 图。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体在所有样品中以 ZrO_2 和 Ce-Zr-O 固溶体两相存在: 30.1° 、 34.5° 、 35.1° 、 50.1° 、 50.5° 、 59.2° 、 59.9° 和 62.6° 处的衍射峰分别归属为四方相 ZrO_2 的 (101)、(002)、(110)、(112)、(200)、(103)、(211) 和 (202) 晶面; Ce-Zr-O 固溶体以单斜相存在, 50.5° 、 59.2° 、 59.9° 和 62.6° 处的衍射峰归结为 Ce-Zr-O 合金的 (011)、(-111)、(111) 和 (102) 晶面。所有还原后的催化剂均在 44.5° 和 51.9° 处出现面心立方 Ni 的 (111) 和 (200) 晶面衍射峰。

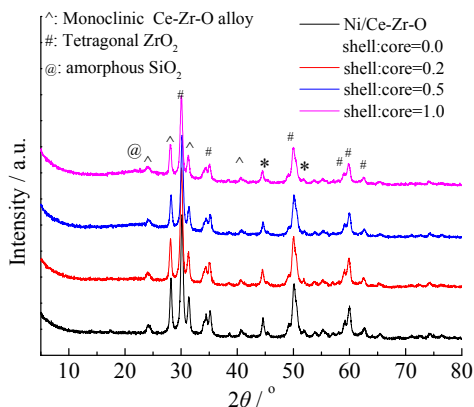


图 1 经氢气还原后各催化剂的 XRD 谱
Fig. 1 XRD pattern of reduced catalysts

根据谢乐公式计算得到各催化剂中 Ni 颗粒尺寸, 如表 1。不同催化剂 Ni 颗粒尺寸差别不明显, 表明催化剂的活性组分 Ni 颗粒的大小不受 SiO_2 包覆层的影响。对比 XRD 谱线可以看出与纯 Ni-Ce-Zr 核催化剂相比, 所有包覆 SiO_2 的样品 XRD 的谱线在大约 22.7° 出多处一个宽峰, 此峰的强度随着样品中 SiO_2 含量的增加而增大, 该处峰对应于无定形的 SiO_2 。

表 1 通过 XRD 计算的催化剂中 Ni 粒子的粒径
Table 1 Ni particle size determined by XRD

催化剂	Ni 粒径 / nm
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	12
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ @SiO ₂ (0.2)	19
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ @SiO ₂ (0.5)	15
Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ @SiO ₂ (1.0)	13

图 2a 为核催化剂 Ni/CeO₂-ZrO₂ 的 SEM 图, 从图中可以看出其表面形貌不规整。煅烧过程中, 若干初级粒子团聚成较大的次级粒子以降低样品的表面活化能。这种粗糙的表面形貌意味着样品有大量的表面缺陷存在。图 2b 显示了包覆 SiO_2 壳层后核壳结构型样品的表面形貌, 样品粒子几乎以规整的球状存在, 分析显示催化剂颗粒的直径大约为 300 nm, 粒径比未包覆前明显增大。

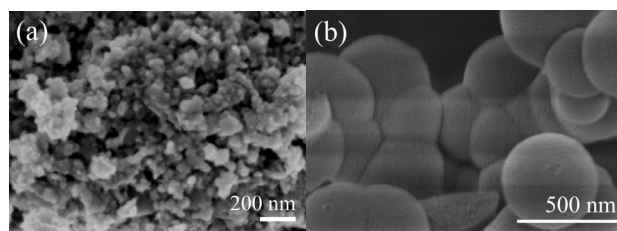


图 2 Ni/CeO₂-ZrO₂ (a) 和 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ (b) 的 SEM 图
Fig. 2 SEM image of Ni/CeO₂-ZrO₂ (a) and Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ (b)

图 3a 是 Ni/CeO₂-ZrO₂ 催化剂的 HR-TEM 图, Ni/CeO₂-ZrO₂ 的颗粒分布比较均匀, 粒径范围在 30 ~ 65 nm 之间, 平均粒径大致为 40 nm。图 3a 的插图给出了一个典型 Ni/CeO₂-ZrO₂ 粒子的局部 TEM 图, 从插图图中可以看出 Ni 纳米粒子均匀地分布在 $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ 载体上, 粒径大约为 15 nm; 图 3b 为包覆 SiO_2 后的催化剂的 TEM 图, 该催化剂呈现出明显的核壳结构特征, 若干团聚的 Ni/CeO₂-ZrO₂ 粒子被包覆在 SiO_2 壳层内。从图 3b 亦可看出 SiO_2 丰富的孔结构, 意味着该催化剂有大的比表面积, 这对反应分子的吸附活化有利, 此外 SiO_2 的多孔性也不会阻碍分子向内层的 Ni/CeO₂-ZrO₂ 粒子表面迁移, 这两点可能会对催化剂活性的提高有益。图 3c 给出了图 3b 的 EDS 能谱, 进一步揭示了核壳构型的形成。

采用 X 射线光电子谱 (XPS) 考察了催化剂表面的电子结构。图 4a 是样品中 Ni (2p) 的 XPS 图谱。Ni 2p_{3/2} 区域 (电子结合能为 850 ~ 858 eV) 出

现两个峰(峰 1、峰 2), 揭示 Ni 存在两种表面结构。在 Ni/CeO₂-ZrO₂ 核催化剂中, 851.8 eV 处的光电子峰(峰 1)与金属 Ni 的标准图谱相吻合, 表明该处的表面 Ni 原子未与 CeO₂-ZrO₂ 载体发生能相互作用, Ni 原子为 Ni-Ni 构象^[25]; 位于 854.7 eV 的峰 2 可以归结为与载体发生接触部分的 Ni 原子的光电

子峰, 因为与载体发生接触的金属 Ni 原子在煅烧过程中与载体成键而形成 Ni-O-Zr(Ce) 构型, 由于 Ni 原子的电负性小于 CeO₂-ZrO₂ 载体使得该构型中 Ni 的电子向载体偏移, 使其与 Ni-Ni 构型相比更难失去电子; 位于 2p_{1/2} 区域中的峰 3 和峰 4 分别为峰 1 和峰 2 的自旋伴峰^[26]。

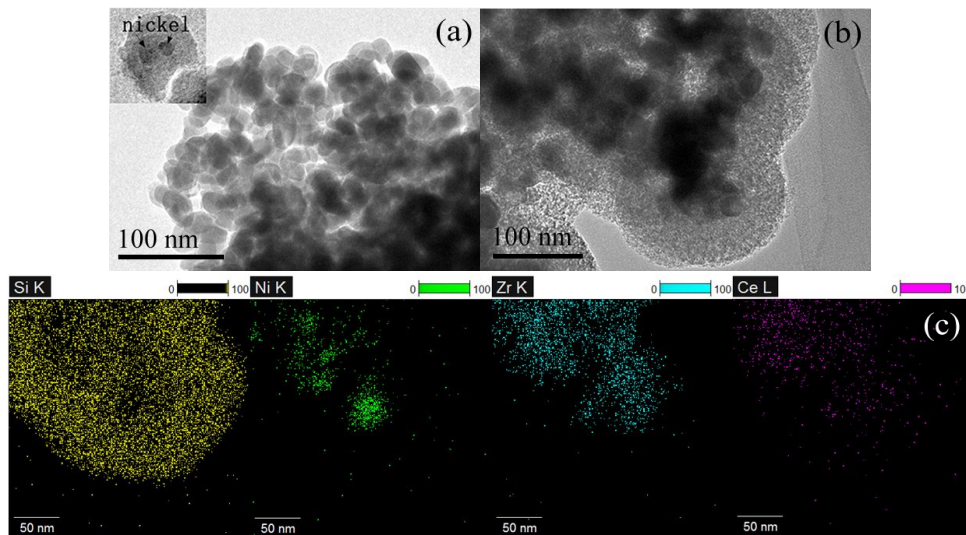


图 3 Ni/CeO₂-ZrO₂ 核催化剂的 Ni/CeO₂-ZrO₂ (a) 和 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ (b) 的 TEM 照片; (c) 图 b 中颗粒的 EDS 图谱
Fig. 3 TEM image of Ni/CeO₂-ZrO₂ (a) and Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO_{2(0.5)} (b); (c) the distribution of elements in the selected area of (b)

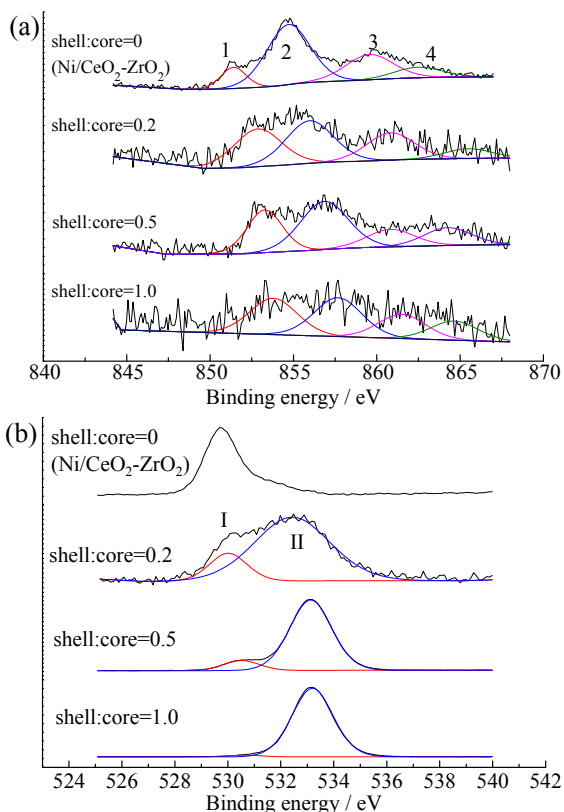


图 4 样品的 XPS 图: (a) Ni(2p); (b) O(1s)
Fig. 4 XPS spectra of Ni(2p) (a) and O(1s) (b)

在 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 核壳结构催化剂中, 所有的峰均向高能段偏移, 偏移的程度随 SiO₂ 壳层厚度的增加而增大。壳-核质量比为 0.2、0.5 和 1.0 的样品中, 峰 1 分别位于 852.9 eV、853.2 eV 和 853.8 eV, 峰 2 则分别位于 855.9 eV、856.9 eV 和 857.6 eV。峰 1 的蓝移可能是 SiO₂ 壳层与 Ni 发生相互作用而引起的。Ni/CeO₂-ZrO₂ 包覆 SiO₂ 壳层后的高温煅烧, 促进 Ni 与 SiO₂ 之间成键。由于电负性的差异, 在成键的过程中 Ni 更容易与 O 键合形成 Ni-O-Si 构象, 促使 Ni 的价电子部分偏向 SiO₂ 分子, 从而更难失去电子。同时, Ni-O-Si 构象的形成使电子从 Ni 粒子表面向壳层偏转, 降低 Ni 表面的电子云密度。相应地, 与 CeO₂-ZrO₂ 载体接触处的 Ni 原子的电子也向外转移造成峰 2 的蓝移。SiO₂ 壳层厚度的增加, 相应地增强 Ni 与 SiO₂ 的作用强度, 因此峰蓝移程度随 SiO₂ 壳层厚度的增加而增大。

图 4b 为 O(1s) 的 XPS 图谱。Ni/CeO₂-ZrO₂ 核催化剂中的 O 只在 530 eV 出现一个光电子峰 (O_I), 归结为 CeO₂-ZrO₂ 中的 O。在 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 系列催化剂中, 除了 O_I 峰外, 在 533 eV 出现了另一个峰 (O_{II})。O_{II} 随着 SiO₂ 相的出现而出现, 并且 O_{II}/O_I

的值随着 SiO₂ 壳层厚度的增加而增大, 因此 O_{1s} 归属于 SiO₂。

2.2 催化剂的性能评价

图 5a 和图 5b 分别为 650°C 和 700°C 下各催化剂对甲苯的催化转化率随时间的变化。整体而言, 甲苯转化率随着温度的升高而增大, 反映了甲苯蒸汽重整反应的吸热本质。比较发现, 包覆 SiO₂ 壳层后催化剂的活性明显提高, Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO_{2(0.5)} 显示出最高的催化活性, 在 650°C 和 700°C 下对甲苯的催化转化率分别为 62% 和 85%, 优于多种 Ni 基催化

剂在相同条件下的活性^[6,27]。

相同催化剂用量条件下, 催化体系的活性物质——Ni^[28] 的含量随着 SiO₂ 包覆层厚度的增加而减少, 但是催化活性并没有发生相对应的减弱, 说明 SiO₂ 对 Ni 粒子表面的修饰对其活性起到关键作用。如 XPS 分析, SiO₂ 包覆 Ni-Ce-Zr 后产生一种 Ni-O-Si 新构型, 该构型降低表面 Ni 的供电子能力从而改变 Ni 与反应物分子的键合能力。这种键合强度的改变很可能是引起 Ni 本征催化活性变化的根本原因。

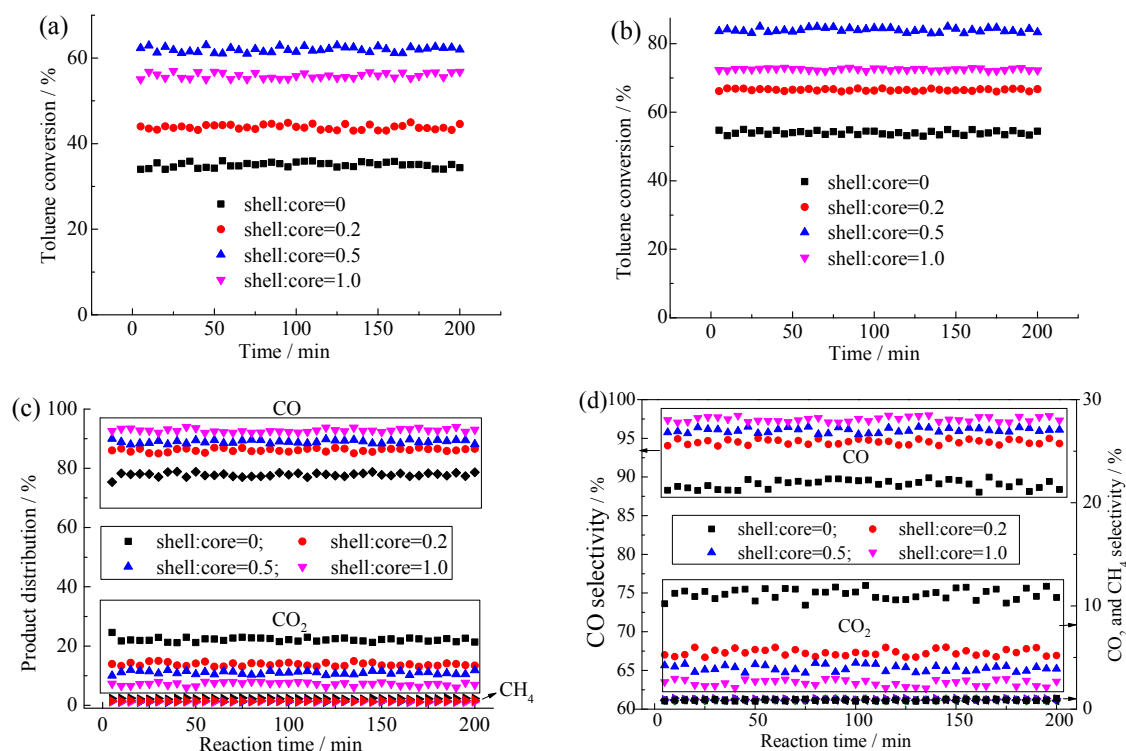


图 5 各催化剂在 650°C (a) 和 700°C (b) 下的甲苯转化率; 各催化剂在 650°C (c) 和 700°C (d) 下的产物分布
Fig. 5 Toluene conversion of different catalysts at 650°C (a) and 700°C (b); product distribution for different catalysts at 650°C (c) and 700°C (d)

图 5c 和图 5d 分别是 650°C 和 700°C 下各催化产物的分布情况。对所有催化剂而言, 甲烷的选择性在整个反应温度范围内都保持在一个很低的水平 (<0.5%), CO 选择性随温度的升高而增大, CO₂ 选择性随温度的升高而减小。这个现象显示甲苯重整产物的变化主要由水汽变换 (CO + H₂O = CO₂ + H₂) 所调节, CO₂ 选择性随温度的升高而减小由水汽变换的放热特性所决定。

对比图 5c 和图 5d 可以看出, 在所有温度下, 包覆 SiO₂ 壳层后明显降低了 CO₂ 的选择性, 并且下降

的程度随催化剂中 SiO₂ 壳层厚度的增加而增大, 这可能也与 Ni 表面结构的改变有关。有研究认为, 金属的不饱和位点 (角落、边缘、缺陷等) 对水汽变换所需的水分子的裂解比规整晶面处的位点具有更高的活性^[29-30], 而这种位点在 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 包覆结构中容易被 SiO₂ 所覆盖, 因而降低水汽变换的速率, 降低 CO₂ 选择性。SiO₂ 厚度的变化影响产物的选择性可能是因为它对 Ni 原子电子结构影响程度不同, 如 XPS 图所示, Ni 的光电子能量随着 SiO₂ 厚度的增加而增大, 说明 Ni 发生了部分氧化。

这种氧化造成 Ni 原子拥有更多的 d 轨道空穴, 与 CO 的孤对电子有更强的结合能力, 这种强键合使反应进行所需的能量增加, 降低了反应速率和 CO₂ 选择性。

2.3 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 的稳定性测试

将性能最好的 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(0.5) 催化剂分别在 600℃、650℃ 和 700℃ 下测试 24 h 来评估其稳定性, 结果如图 6 所示。从图中可以看出, 连续反应 24 h 内, 甲苯的转化率呈现出稳定性波动, 在实验时间范围内甲苯的转化率在 650℃ 和 700℃ 下基本维持在 62% 和 84% 左右。这说明 24 h 内, 该催化剂对甲苯一直保持着良好的催化重整活性。

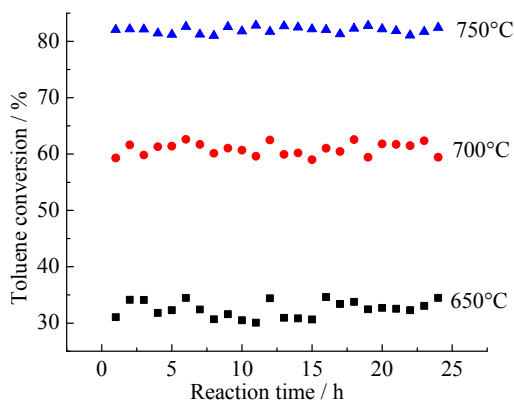


图 6 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ (壳核质量比为 0.5) 稳定性

Fig. 6 Stability test of the core-shell catalyst with shell-to-core ratio as 0.5

3 结 论

以 Ni/CeO₂-ZrO₂ 为核、多孔 SiO₂ 为壳制备了一种新型的 Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 催化剂。Ni/CeO₂-ZrO₂ 包覆 SiO₂ 后对甲苯具有更高的催化活性, 不同 SiO₂ 壳层厚度的催化剂对甲苯的催化转化效率顺序为: Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(0.5) > Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(1.0) > Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂(0.2) > Ni/CeO₂-ZrO₂。与催化剂 Ni/CeO₂-ZrO₂ 相比, Ni/CeO₂-ZrO₂@SiO₂ 对 CO 的选择性更高, 选择性随 SiO₂ 壳层厚度的增加而增大。

参考文献:

[1] GUAN G Q, KAEWPANHA M, HAO X G, et al. Catalytic steam reforming of biomass tar: prospects and challenges[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2016, 58: 450-461. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.316.

[2] HEIDENREICH S, FOSCOLO P U. New concepts in biomass gasification[J]. Progress in energy and combustion science, 2015, 46: 72-95. DOI: 10.1016/j.pecs.2014.06.002.

[3] ŚWIERCZYŃSKI D, LIBS S, COURSON C, et al. Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound[J]. Applied catalysis b: environmental, 2007, 74(3/4): 211-222. DOI: 10.1016/j.apcatb.2007.01.017.

[4] HAN J, KIM H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: an overview[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2008, 12(2): 397-416. DOI: 10.1016/j.rser.2006.07.015.

[5] FURUSAWA T, TSUTSUMI A. Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification[J]. Applied catalysis a: general, 2005, 278(2): 207-212. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.09.035.

[6] OH G, PARK S Y, SEO M W, et al. Ni/Ru-Mn/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of toluene as model biomass tar[J]. Renewable energy, 2016, 86: 841-847. DOI: 10.1016/j.renene.2015.09.013.

[7] ANIS S, ZAINAL Z A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: a review[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2011, 15(5): 2355-2377. DOI: 10.1016/j.rser.2011.02.018.

[8] ZHANG R Q, WANG H J, HOU X X. Catalytic reforming of toluene as tar model compound: effect of Ce and Ce-Mg promoter using Ni/olivine catalyst[J]. Chemosphere, 2014, 97: 40-46. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.087.

[9] NOICHI H, UDDIN A, SASAOKA E. Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron-aluminum and iron-zirconium oxide catalyst catalysts[J]. Fuel processing technology, 2010, 91(11): 1609-1616. DOI: 10.1016/j.fuproc.2010.06.009.

[10] KONG M, FEI J H, WANG S A, et al. Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification[J]. Bioresource technology, 2011, 102(2): 2004-2008. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.09.054.

[11] YOON S J, KIM Y K, LEE J G. Catalytic oxidation of biomass tar over platinum and ruthenium catalysts[J]. Industrial & engineering chemistry research, 2011, 50(4): 2445-2451. DOI: 10.1021/ie1020365.

[12] NOGUEIRA F G E, ASSAF P G M, CARVALHO H W P, et al. Catalytic steam reforming of acetic acid as a model compound of bio-oil[J]. Applied catalysis b: environmental, 2014, 160-161: 188-199. DOI: 10.1016/j.apcatb.2014.05.024.

[13] LI C S, HIRABAYASHI D, SUZUKI K. Development of new nickel based catalyst for biomass tar steam reforming producing H₂-rich syngas[J]. Fuel processing technology, 2009, 90(6): 790-796. DOI: 10.1016/j.fuproc.2009.02.007.

[14] CHAN F L, TANKSALE A. Review of recent developments in Ni-based catalysts for biomass gasification[J]. Renewable and sustainable energy reviews, 2014, 38: 428-438. DOI: 10.1016/j.rser.2014.06.011.

[15] SHEN Y F, CHEN M D, SUN T H, et al. Catalytic reforming of pyrolysis tar over metallic nickel nanoparticles embedded in pyrochar[J]. Fuel, 2015, 159: 570-579. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.07.007.

[16] MICHEL R, ŁAMACZ A, KRZTON A, et al. Steam reforming of α -methyl naphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel[J]. Fuel, 2013,

- 109: 653-660. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.03.017.
- [17] LAOSIRIPOJANA N, SUTTHISRIPOK W, CHAROJROCHKUL S, et al. Development of Ni-Fe bimetallic based catalysts for biomass tar cracking/reforming: effects of catalyst support and co-fed reactants on tar conversion characteristics[J]. Fuel processing technology, 2014, 127: 26-32. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.06.015.
- [18] PARK H J, PARK S H, SOHN J M, et al. Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts[J]. Bioresource technology, 2010, 101(S1): S101-S103. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.03.036.
- [19] KIMURA T, MIYAZAWA T, NISHIKAWA J, et al. Development of Ni catalysts for tar removal by steam gasification of biomass[J]. Applied catalysis b: environmental, 2006, 68(3/4): 160-170. DOI: 10.1016/j.apcath.2006.08.007.
- [20] ZHU H Y, XUE M W, CHEN H, et al. Dispersion of nano nickel particles over sba-15 modified by carbon films on pore walls[J]. Catalysis letters, 2010, 134(1/2): 93-101. DOI: 10.1007/s10562-009-0229-z.
- [21] WANG C G, WANG T J, MA L L, et al. Steam reforming of biomass raw fuel gas over NiO-MgO solid solution cordierite monolith catalyst[J]. Energy conversion and management, 2010, 51(3): 446-451. DOI: 10.1016/j.enconman.2009.10.006.
- [22] COURSON C, UDRON L, ŚWIERCZYŃSKI D, et al. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: tests for dry reforming of methane[J]. Catalysis today, 2002, 76(1): 75-86. DOI: 10.1016/S0920-5861(02)00202-X.
- [23] 施培超, 陈天虎, 张先龙, 等. 生物质焦油组分甲苯在镍/凹凸棒石上的二氧化碳催化重整[J]. 催化学报, 2010, 31(10): 1281-1285. DOI: 10.3724/SP.1.1088.2010.00329.
- [24] BASAGIANNIS A C, VERYKIOS X E. Reforming reactions of acetic acid on nickel catalysts over a wide temperature range[J]. Applied catalysis a: general, 2006, 308: 182-193. DOI: 10.1016/j.apcata.2006.04.024.
- [25] SUN F M, YAN C F, WANG Z D, et al. Ni/Ce-Zr-O catalyst for high CO₂ conversion during reverse water gas shift reaction (RWGS)[J]. International journal of hydrogen energy, 2015, 40(46): 15985-15993. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.10.004.
- [26] GROSVENOR A P, BIESINGER M C, SMART R S C, et al. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides[J]. Surface science, 2006, 600(9): 1771-1779. DOI: 10.1016/j.susc.2006.01.041.
- [27] OEMAR U, ANG M L, HIDAJAT K, et al. Enhancing performance of Ni/La₂O₃ catalyst by Sr-modification for steam reforming of toluene as model compound of biomass tar[J]. RSC advances, 2015, 5(23): 17834-17842. DOI: 10.1039/C4RA16983B.
- [28] YAN C F, CHENG F F, HU R R. Hydrogen production from catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts[J]. International journal of hydrogen energy, 2010, 35(21): 11693-11699. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.083.
- [29] LIU P, RODRIGUEZ J A. Water-gas-shift reaction on metal nanoparticles and surfaces[J]. The journal of chemical physics, 2007, 126(16): 164705. DOI: 10.1063/1.2722747.
- [30] RODRIGUEZ J A, GRACIANI J, EVANS J, et al. Water-Gas Shift reaction on a highly active inverse CeO₂/Cu(111) catalyst: unique role of ceria nanoparticles[J]. Angewandte chemie international edition, 2009, 48(43): 8047-8050. DOI: 10.1002/anie.200903918.

作者简介:

赵效勇 (1983-), 男, 博士研究生, 主要从事纳米催化材料的研究。

闫常峰 (1969-), 男, 博士, 研究员, 主要从事纳米催化材料、氢能利用等研究。

张亮 (1994-) 男, 硕士研究生, 主要从事纳米催化材料、制氢等研究。