

微波辐照下生物质焦催化 CO₂ 重整 CH₄ 试验

李龙之^{1,2}, 宋占龙^{1,2}, 赵希强^{1,2}, 马春元^{1,2*}

(1. 山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室, 济南 250061; 2. 山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室; 济南 250061)

摘要: 为了开发一种将生物质热解气中 CO₂ 和 CH₄ 转化为合成气的方法, 该文以生物质焦为催化剂, 利用微波加热方式开展了 CO₂ 重整 CH₄ 试验研究, 探讨了粒径、微波功率、CO₂ 与 CH₄ 摩尔比及空速对反应气转化率的影响, 研究了 CH₄ 裂解、CO₂ 重整 CH₄ 和 CO₂ 气化的反应特性。研究发现, 使用粒径为 0.83 mm 以下的生物质焦催化 CO₂ 重整 CH₄, 反应气转化率变化不大。增加微波功率、增大 CO₂ 与 CH₄ 摩尔比和降低空速均可以提高反应气转化率。重整反应中反应气初始转化率较高, 随后 CO₂ 转化率降低幅度很小, CH₄ 转化率则一直降低。相比于重整反应, 裂解反应中 CH₄ 转化率降低幅度更大, 气化反应前期 CO₂ 转化率高出重整反应, 反应 60 min 后则低于重整反应。结果表明微波场中生物质焦对 CO₂ 重整 CH₄ 具有较好的催化效果。

关键词: 微波辐射, 生物质, 重整反应, 催化剂

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2012.08.040

中图分类号: TK91

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2012)-08-0252-06

李龙之, 宋占龙, 赵希强, 等. 微波辐照下生物质焦催化 CO₂ 重整 CH₄ 试验[J]. 农业工程学报, 2012, 28(8): 252-257.
Li Longzhi, Song Zhanlong, Zhao Xiqiang, et al. Experiment on reforming of CH₄ with CO₂ by biomass char under microwave irradiation[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2012, 28(8): 252-257. (in Chinese with English abstract)

0 引言

合成气在化学工业中具有极为重要的地位, CO₂ 重整 CH₄ 是制备合成气的重要途径之一。目前, 关于 CO₂ 重整 CH₄ 的研究主要集中在催化剂活性组分的选择、载体的选择和催化剂失活等方面, 而且采用的催化剂多为贵金属系列和过渡金属系列^[1-3]。贵金属资源有限, 价格昂贵, 不宜工业化推广; 过渡金属催化剂存在积炭失活和烧结等缺陷, 工业化应用亦受制约。与金属催化剂相比, 炭催化剂或者炭基催化剂具有独特优势: 来源广阔、价格低廉、对反应气适应性强以及生成的积炭可以充当催化剂载体^[4-8]。目前, 炭基催化剂的选择更倾向于商品活性炭、活性焦以及煤半焦等^[6-11]。生物质焦由于其多孔结构以及灰分中含碱金属而具有一定的催化活性, 且能原位再生, 因此成为一种颇具潜力的炭催化剂^[12]。然而, 将生物质焦用作重整催化剂的研究并不多见, A. Domínguez 等^[13]报道过咖啡壳热解焦对重整反应有明显的催化作用。

微波加热是一种内源性加热, 把微波加热手段和催化技术结合运用, 可能产生微波“热点效应”, 增强反应效果, 如加快反应速率、降低反应温度以及改善反应物转化率和产物选择性等^[13-16]。因此, 本文选择微波吸收能力较强且具有一定催化活性的生物质焦作为催化剂, 以实现重整反应在微波场中进行。

本研究在微波加热系统上, 系统考察了不同反应条件对重整反应的影响, 而且为了进一步探索生物质焦催化重整反应的机理, 分析了生物质焦作用下 CH₄ 裂解、CO₂ 重整 CH₄ 和 CO₂ 气化反应特性。鉴于生物质热解气中含有较多的 CO₂ 和 CH₄, 本文研究结果对于微波辐照生物质焦用以生物质热解气重整转化合成气具有重要指导意义, 同时为开发一种高效的生物质转化合成气的技术路线提供参考。

1 材料与试验方法

1.1 微波重整试验系统

微波加热系统由格兰仕微波炉改造而成, 该微波炉具有 10 个可调功率 (80~800 W)。重整反应器主体为内径 40 mm, 长度为 200 mm 的石英管, 多孔石英盘置于距离底部 30 mm 的位置用于承载催化剂。反应器通过聚四氟乙烯材质的法兰和螺杆垂直固定在微波谐振腔中心位置。试验系统示意图见图 1。试验采用的气体纯度均为 99.99%, 气体流量控制系统由质量流量控制器和流量显示仪组成。试验流程为: 高纯 N₂ 以 100 mL/min 的流量吹扫系统 20 min 以置换其中的空气, 然后预定配比的 3 路气体 (CH₄、CO₂ 和 N₂) 进入一个小型气体缓冲罐, 充分混合后流入装有催化剂的石英管反应器发生反应。未反

收稿日期: 2011-07-18 修订日期: 2012-02-17

基金项目: 国家自然科学基金 (50906047); 教育部高等学校博士学科点专项科研基金 (200804221027); 山东大学自主创新基金 (2010GN056)

作者简介: 李龙之 (1983-), 男, 山东寿光人, 博士生, 主要从事生物质资源化利用方面的研究。济南 山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室; 山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室; 250061。

Email: lilongzhi630@163.com

*通信作者: 马春元 (1961-), 男, 山东济南人, 博士生导师, 主要从事燃煤污染物脱除和固废资源化利用方面的研究。济南 山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室; 山东省能源碳减排技术与资源化利用重点实验室; 250061。

应气和生成气体流出反应器后, 经过过滤干燥进入采气袋。气体成分检测由 Clarus 500GC 气相色谱分析。如无特别说明, 微波加热时间设定为 20 min。

1.2 生物质焦制备与特性分析

利用制样机粉碎生物质原料(玉米秸秆)至 0.88 mm 以下, 将 30 g 粉碎的颗粒装入石英烧杯, 然后将烧杯放入工业微波炉, 在氮气气氛和恒定功率(600 W)下热解 20 min。待焦样冷却至室温停止通入氮气, 取出焦样并研磨成不同粒径。

元素分析采用 Elementar 元素分析仪(型号为 Vario ELCHONS)进行测定, 工业分析按 ASTM (American Society for Testing and Materials) 有关行业标准测定。试验利用 N₂ 吸附方法测得生物质焦的比表面积、孔容和孔径, 仪器为 Micromeritics 公司生产的 ASAP 2020 比表面积及孔结构分析仪。采用 X 荧光光谱仪测定灰分中氧化物含量。表 1 为生物质焦的物理及化学特性。

表 1 生物质焦主要物化特性

Table 1 Main physical and chemical properties of biomass char

各成分质量分数/%, (空气干燥基)				元素质量分数/%, (空气干燥基)				
水分	灰分	挥发分	固定碳	碳	氢	氮	氧 ^a	
0.65	10.99	10.25	78.11	63.27	1.83	1.28	21.98	
灰分成分质量分数/% (干燥基)								
SiO ₂	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	P ₂ O ₅	CuO	SrO
20.99	36.4	1.04	11.26	20.17	4.26	5.55	0.11	0.22

注: a-差减法。

1.3 重整过程中主要反应

CO₂ 重整 CH₄ 是一个非常复杂的过程, 本文对主要的反应进行说明, 为后面的试验结果分析提供参考。重整反应为主反应, 可能的副反应有 3 个: CO₂ 气化、CH₄ 裂解和逆水汽变换反应。CO₂ 气化是指 CO₂ 与 C 反应生成 CO, CH₄ 裂解反应是指 CH₄ 裂解生成 C 和 H₂, 而逆水汽变换反应则是 CO₂ 与 H₂ 反应生成 CO 与 H₂O。其中, CO₂ 气化反应可以由重整反应结束后生物质焦重量有所降低得到证实。试验发现向生物质焦床层单独通入甲烷气体会引起床层重量增加, 说明生物质焦对 CH₄ 裂解反应具有一定的催化作用。逆水汽变换反应在以往的重整试验中已得到证实^[8,13-14]。

1.4 CH₄ 和 CO₂ 转化率公式推导

由于 N₂ 为惰性气体, 在重整过程中不参与反应, 所以根据反应前后 N₂ 体积流量守恒, 确定出口气体各组分的体积流量, 最终根据气体各组分的体积分数来推导 CH₄ 和 CO₂ 转化率 (X_{CH₄} 和 X_{CO₂}, %)。推导如下

$$X_{CH_4} = (F_{CH_4, in} - F_{CH_4, out}) / F_{CH_4, in} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{CO_2} = (F_{CO_2, in} - F_{CO_2, out}) / F_{CO_2, in} \times 100\% \quad (2)$$

结合以下公式

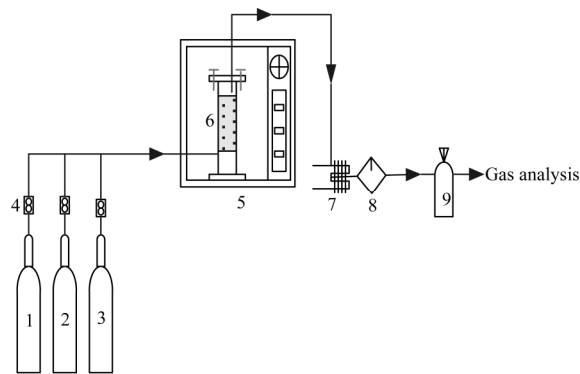
$$F_{N_2, in} = F_{N_2, out} \quad (3)$$

$$F_{CH_4, in} = F_{in} \varphi_{CH_4, in} = (F_{N_2, in} / \varphi_{N_2, in}) \times \varphi_{CH_4, in} \quad (4)$$

$$F_{CO_2, in} = F_{in} \varphi_{CO_2, in} = (F_{N_2, in} / \varphi_{N_2, in}) \times \varphi_{CO_2, in} \quad (5)$$

$$F_{CH_4, out} = F_{out} \varphi_{CH_4, out} = (F_{N_2, out} / \varphi_{N_2, out}) \times \varphi_{CH_4, out} \quad (6)$$

$$F_{CO_2, out} = F_{out} \varphi_{CO_2, out} = (F_{N_2, out} / \varphi_{N_2, out}) \times \varphi_{CO_2, out} \quad (7)$$



1. CH₄ 气瓶 2. CO₂ 气瓶 3. N₂ 气瓶 4. 流量控制器 5. 微波炉 6. 反应器 7. 冷凝器 8. 干燥器 9. 气体取样袋

图 1 试验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental system

最终求得 X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 的表达式如下

$$X_{CH_4} = \left(1 - \frac{\varphi_{CH_4, out} \times \varphi_{N_2, in}}{\varphi_{N_2, out} \times \varphi_{CH_4, in}}\right) \times 100\% \quad (8)$$

$$X_{CO_2} = \left(1 - \frac{\varphi_{CO_2, out} \times \varphi_{N_2, in}}{\varphi_{N_2, out} \times \varphi_{CO_2, in}}\right) \times 100\% \quad (9)$$

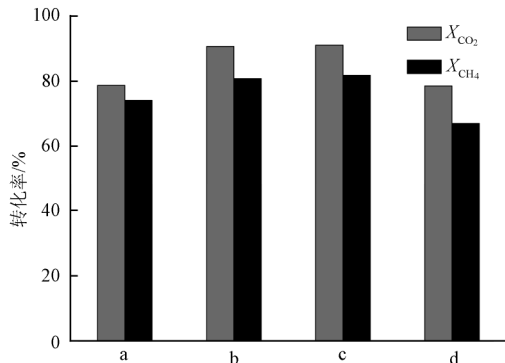
式中, F_{in}, F_{out} 为反应器进出口气体总流量, mL/min; F_{CH₄, in}, F_{CO₂, in} 和 F_{N₂, in} 分别为进口气体中 CH₄, CO₂ 和 N₂ 的体积流量, mL/min。F_{CH₄, out}, F_{CO₂, out} 和 F_{N₂, out} 分别为出口气体中 CH₄, CO₂ 和 N₂ 的体积流量 (mL/min)。φ_{CH₄, in}, φ_{CO₂, in} 和 φ_{N₂, in} 分别为入口气体中 CH₄, CO₂ 和 N₂ 的体积百分比, %。φ_{CH₄, out}, φ_{CO₂, out} 和 φ_{N₂, out} 分别为出口气体中 CH₄, CO₂ 和 N₂ 的体积百分比, %。

2 结果与分析

2.1 粒径对重整反应的影响

将生物质焦筛分成 4 种粒径来考察粒径对反应气转化率的的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 生物质焦粒径较大 (>0.83 mm), X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 较低, 分别为 74.1% 和 78.7%。这主要基于两方面原因: 一是对于大颗粒来说, 参与催化的比表面积较小, 反应气的吸附和扩散不充分; 二是较大的颗粒粒径, 增加了气体从表面到颗粒内部的扩散阻力^[17], 而且热传导阻力也会增加, 制约了热量传递, 造成催化剂床层温度降低, 不利于重整反应进行。焦样粒径降低到 >0.38~0.83 mm, X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 明显增加, 但进一步将粒径区间降至 >0.25~0.38 mm, 反应气

转化率变化并不明显,表明粒径在 0.83 mm 以下,其对重整反应的影响非常有限。但是本试验中继续减小生物质焦粒径, X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 反而有所减少。这主要归为生物质焦粒径较小,在本试验设定的气体流速下,部分颗粒被携带出反应器,降低了物料床层高度,减少了反应气与催化剂的接触时间。后续试验均使用粒径为 $>0.38 \sim 0.83$ mm 的生物质焦。



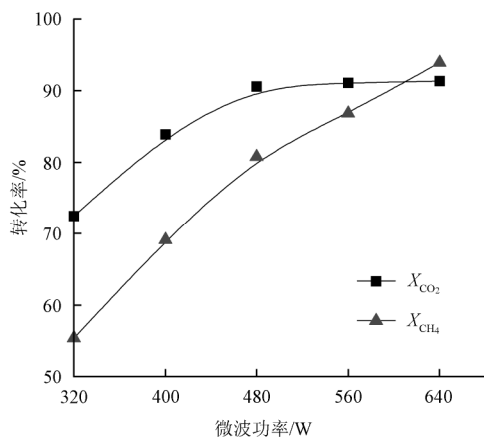
注: a 为 >0.83 mm; b 为 $>0.38 \sim 0.83$ mm; c 为 $>0.25 \sim 0.38$ mm; d 为 $>0.15 \sim 0.25$ mm。反应条件为微波功率为 480 W, 生物质焦质量为 3 g; 空速为 2.4 L/(g·h); $\varphi_{CH_4} : \varphi_{CO_2} : \varphi_{N_2} = 1:1:2$ 。

图 2 粒径对 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 的影响

Fig.2 Effect of particle diameter on the X_{CH_4} and X_{CO_2}

2.2 微波功率对重整反应的影响

重整反应属于强吸热反应,温度是影响反应进程的重要变量,而以微波为热源的试验系统中,物料床层温度的变化可以通过调节微波功率来实现。因此,本文考察了 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 随微波功率的变化趋势,结果见图 3。



注: 反应条件为生物质焦质量为 3 g; 空速为 2.4 L/(g·h), $\varphi_{CH_4} : \varphi_{CO_2} : \varphi_{N_2} = 1:1:2$, 粒径为 $>0.38 \sim 0.83$ mm。

图 3 微波功率对 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 的影响

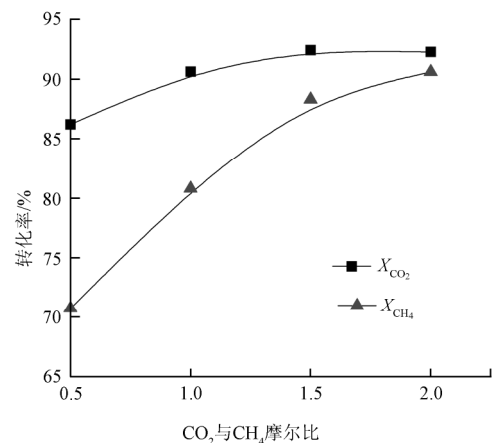
Fig.3 Effect of microwave power on the X_{CH_4} and X_{CO_2}

如图 3 所示,增大微波功率显著提高了 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 。微波功率从 320 升高到 640 W, X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 分别增加了 38.5% 和 18.8%。这是因为增加微波功率促使了生物质焦床层温度升高,利于重整反应向正方向进行。增加微波

功率更利于促进 X_{CH_4} 升高,如图 3 所示, X_{CO_2} 随微波功率的增加逐渐升高,微波功率超过 480 W, X_{CO_2} 增加趋势趋于平缓,稳定在 91% 附近。 X_{CH_4} 则随微波功率的增加而近似线性提高,当微波功率为 640 W, X_{CH_4} 已经超出 X_{CO_2} , 其可能原因有两方面: 一是增加微波功率导致床层温度升高, CH_4 裂解反应的右移幅度大于 CO_2 气化和逆水汽变换反应的联合右移幅度; 二是微波功率越大,其“热点效应”越明显, CH_4 裂解反应属于多相催化反应,“热点效应”可以增强 CH_4 的裂解深度^[18]。图 3 还表明,微波功率低于 560 W,重整过程中 X_{CO_2} 高于 X_{CH_4} , 这可能是在这一功率范围内, CO_2 气化和逆水汽变换反应的综合进行程度强于 CH_4 裂解反应所致。虽然增加微波功率可以提高反应气转化率,但同时会增加系统能耗以及对反应器材质要求更高。对本文而言,480W 为比较适宜的微波功率。

2.3 CO_2 与 CH_4 摩尔比对重整反应的影响

CO_2 与 CH_4 摩尔比对 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 的影响如图 4 所示。该图表明,增大 CO_2 与 CH_4 摩尔比导致 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 升高,而且 X_{CH_4} 的增幅更加显著。 CO_2 与 CH_4 摩尔比从 0.5 升高到 2, X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 分别提高了 20% 和 6%。 X_{CH_4} 的增加可以从化学平衡的角度分析,增大 CO_2 与 CH_4 摩尔比促使重整反应的平衡右移; 另一方面,增大 CO_2 与 CH_4 摩尔比导致 CO_2 气化反应右移,从而可以消去更多积炭,降低了生物质焦的失活程度,进而促进了 CH_4 转化。李延兵等^[8]以及 Li Mingwei 等^[19]认为 CO_2 与 CH_4 摩尔比的增加造成 X_{CO_2} 降低,而本试验中 X_{CO_2} 则随着 CO_2 与 CH_4 摩尔比的加大有所提高。其原因主要归为两方面: 首先本试验以生物质焦为重整催化剂,多余的 CO_2 会与催化剂中 C 发生气化反应; 其次增大 CO_2 与 CH_4 摩尔比,逆水汽变换反应向正方向移动,也会使得 X_{CO_2} 提高。虽然增大 CO_2 与 CH_4 摩尔比利于反应气的转化,但会加快催化剂损耗,不利于重整反应的稳定运行。本文建议的 CO_2 与 CH_4 摩尔比为 1.5。



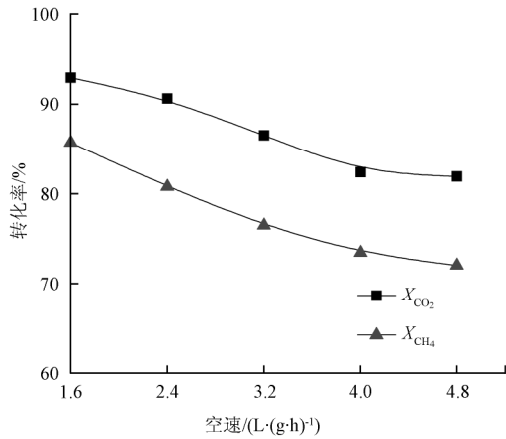
注: 反应条件为微波功率为 480 W, 生物质焦质量为 3 g, 粒径为 $>0.38 \sim 0.83$ mm, 空速为 2.4 L/(g·h), $F_{N_2,in} = 60$ mL/min。

图 4 CO_2 与 CH_4 摩尔比对 X_{CH_4} 和 X_{CO_2} 的影响

Fig.4 Effect of molar ratio of CO_2 and CH_4 on the X_{CH_4} and X_{CO_2}

2.4 空速对重整反应的影响

空速可以反映反应气与催化剂的接触时间，一般用入口气体总流量与催化剂质量的比值来表示。本试验保持入口气体总流量不变，通过改变生物质焦质量来调节空速。图 5 反映了空速对 X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 的影响。如图所示，X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 随空速的增加而显著降低，而且两者的降低幅度接近。空速从 1.6 增大到 4.8 L/(g·h)，X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 分别降低了 13.7% 和 11.0%。分析其原因为提高空速缩短了反应气与催化剂床层的接触时间，不利于反应气在催化剂表面的吸附、扩散和反应^[8]。



注：反应条件为微波功率为 480 W，F_m=120 mL/min，φ_{CH₄} : φ_{CO₂} : φ_{N₂} = 1:1:2，粒径为 >0.38~0.83 mm。

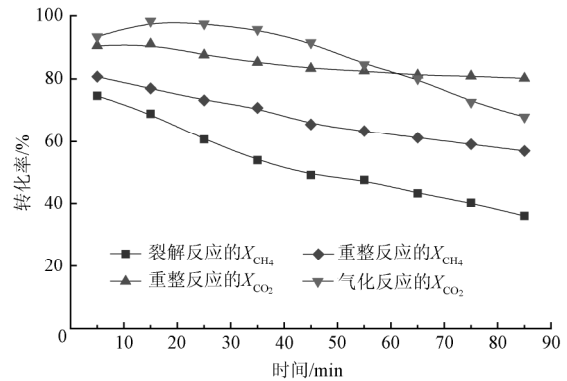
图 5 空速对 X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 的影响

Fig.5 Effect of the volumetric hourly space velocity on the X_{CH₄} and X_{CO₂}

2.5 CH₄ 裂解、CO₂ 重整 CH₄ 和 CO₂ 气化反应特性

本文进行了 CH₄ 裂解、CO₂ 重整 CH₄ 和 CO₂ 气化 3 个独立试验，用以考察 3 个反应中反应气转化率随时间的变化趋势（图 6），同时从侧面考察重整过程中 CH₄ 裂解和 CO₂ 气化这两个主要的副反应对 CO₂ 重整 CH₄ 的影响。由图 6 可知，重整试验初始阶段，X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 维持在较高水平，原因主要归为两方面：一是反应器中重整产物浓度较低，利于重整反应向产物方向移动^[8]；二是反应初期生物质焦表面含有丰富的活性位，可以保证重

整反应所需的催化性能。随着反应时间的推移，X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 均呈现降低趋势。其原因可归结于 3 个方面：一是 CO₂ 与生物质焦发生气化反应，消耗了部分生物质焦，从而缩短了反应气与催化剂的接触时间，减少了活性位数量；二是生物质焦的孔结构特性发生变化（见表 2），主要表现为比表面积和孔容降低，不利于反应气的充分吸附和扩散，进而影响到反应进程；三是部分积炭可能会占据生物质焦表面的活性位或者沉积孔道^[13-14]。纵观整个测试过程，X_{CH₄} 和 X_{CO₂} 分别降低了 23.8% 和 10.4%。由此可见，生物质焦催化性能的减弱对 CH₄ 转化更为不利。



注：反应条件为微波功率为 480 W，加热时间为 90 min，生物质焦质量为 3 g，空速为 2.4 L/(g·h)，F_m=120 mL/min，粒径为 >0.38~0.83 mm。其中，裂解试验中 φ_{CH₄} : φ_{N₂} = 1:3；重整试验中 φ_{CH₄} : φ_{CO₂} : φ_{N₂} = 1:1:2；气化试验中 φ_{CO₂} : φ_{N₂} = 1:3。

图 6 反应气转化率的变化特性

Fig.6 Variation characteristics of reactant gases conversions

图 6 表明，裂解反应中 X_{CH₄} 随反应时间的推移持续降低，整个测试过程中 X_{CH₄} 降低了 38.6%。这主要是裂解产生的积炭所致，这部分积炭覆盖在生物质焦表面，减小了参与反应的比表面积（见表 2），而且积炭可能会覆盖住生物质焦的活性中心或堵塞孔道。相比于重整反应，裂解反应中 X_{CH₄} 的降低幅度更大，导致两反应中 X_{CH₄} 的差值逐渐拉大，测试结束时两者差值高达 20.9%。这主要是因为裂解反应中积炭不能消去，这部分积炭会加速生物质焦失活，重整反应中 CO₂ 的引入可以消除大部分积炭，很大程度上降低了积炭对生物质焦催化性能的负面影响。

表 2 生物质焦孔结构特性

Table 2 Structure characteristics of biomass char pore

样品	BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	微孔孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
新鲜生物质焦	39.00	38.18	0.129	0.021	1.322
重整反应后	31.34	3.29	0.053	0.002	6.765
裂解反应后	28.47	12.07	0.063	0.006	8.852

从图 6 还发现，反应前 60 min，气化反应中 X_{CO₂} 高出重整反应，表明了 CO₂ 与半焦气化反应的进行程度强于重整反应。反应进行到 60 min 后，气化反应中 X_{CO₂} 开始低于重整反应中 X_{CO₂}，气化反应中 X_{CO₂} 最终降为 68.0%。这主要是由于随着反应的深入，气化反应中生物

质焦消耗更多，从而导致气化反应中空速增幅更大，更大程度上降低了反应气与催化剂的接触。

2.6 技术前景分析

由于试验装置规模较小，本文重整装置的能量利用率仅为 12% 左右^[20]，导致重整过程中能耗较高。本文研究目的主要是为生物质热解气（或气化气）重整转化合

成气提供基础数据,将本文研究成果与生物质常规热解(或气化)集成优化,充分利用热解气自身热量,设计专用微波腔体,把微波重整作为整个工艺的一个节点,扩大装置规模,必定会降低生物质转化合成气的成本。前期对生物质气化和气化气重整组合工艺进行了成本估算,假定气化炉进料量为1 t/h,生物质价格为250元/t,系统开工率为0.8,求得合成气制备成本为1.05元/m³,该价格与生物质等离子体热解制取合成气的成本相当^[21]。该工艺可以实现生物质资源化利用,并且能够减少CO₂、NO_x、SO₂等气体排放,具有良好的社会和环境效益。

3 结 论

本文系统研究了生物质焦体系下CO₂微波重整CH₄,结论如下

1) 生物质焦粒径大于0.83 mm,减小了参与反应的比表面积,增加了气体扩散阻力,对重整反应不利;生物质焦粒径在0.83 mm以下,较小粒径利于重整反应的进行,但会增加制焦成本,而且粒径过小容易导致颗粒携带出反应器。

2) 增加微波功率、增大CO₂与CH₄摩尔比以及降低空速均利于提高CH₄和CO₂转化率。

3) 重整试验中,反应气初始转化率较高,随着反应的深入,CO₂转化率小幅度降低,CH₄转化率则显著降低。整个测试过程中,CH₄和CO₂转化率分别降低了23.8%和10.4%。

4) 裂解反应中积炭不能消去,造成CH₄转化率低于重整反应,测试结束时CH₄转化率降低了38.6%;气化反应前期CO₂转化率高出重整反应,但是由于生物质焦损耗更大,导致反应60 min后CO₂转化率低于重整反应,CO₂转化率最终降至68.0%。

[参 考 文 献]

- [1] Zhang Xunli, Lee Colleen S M, Mingos D Michael P, et al. Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating[J]. *Catalysis Letters*, 2003, 88(3): 129–139.
- [2] Wu Jeffrey C S, Chou HuiChen. Bimetallic Rh–Ni/BN catalyst for methane reforming with CO₂[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, 148(2): 539–545.
- [3] Carlos Enrique Daza, Alain Kiennemann, Sonia Moreno, et al. Dry reforming of methane using Ni–Ce catalysts supported on a modified mineral clay[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 364(1): 65–74.
- [4] Muradov N, Chen Z, Smith F. Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermo catalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(10): 1149–1158.
- [5] Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon[J]. *Catalysis communications*, 2001, 2(3): 89–94.
- [6] Song Qilei, Xiao Rui, Li Yanbing, et al. Catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over activated carbon catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2008, 47(13): 4349–4357.
- [7] 王芳, 归柯庭. CH₄-CO₂的高温半焦重整反应实验[J]. *东南大学学报: 自然科学版*, 2008, 38(1): 106–109.
Wang Fang, Gui Keting. Experiments for the reforming of CH₄ with CO₂ at high temperature[J]. *Journal of Southeast University: Natural Science Edition*, 2008, 38(1): 106–109. (in Chinese with English abstract)
- [8] 李延兵, 肖睿, 金保升, 等. 焦炭体系下二氧化碳重整甲烷制取合成气[J]. *燃烧科学与技术*, 2009, 15(3): 238–242.
Li Yanbing, Xiao Rui, Jin Baosheng, et al. Carbon dioxide reforming of methane to produce syngas with coal char[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2009, 15(3): 238–242. (in Chinese with English abstract)
- [9] 张华伟, 赵炜, 张永发. 半焦在富含甲烷气体转化制备合成气中的作用[J]. *煤炭转化*, 2005, 28(1): 40–42.
Zhang Huawei, Zhao Wei, Zhang Yongfa. Effect of coke on the conversion of methane to produce syngas[J]. *Coal Conversion*, 2005, 28(1): 40–42. (in Chinese with English abstract)
- [10] 张卫东. 炭催化CH₄-CO₂重整及炭催化剂中灰分和官能团特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2009.
Zhang Weidong. The Study of CH₄-CO₂ Reforming and Catalytic Characteristic of Ash and Functional Group[D]. Taiyuan Taiyuan: University of Technology, 2009. (in Chinese with English abstract)
- [11] Domínguez A, Arenillas A, Fidalgo B, et al. Microwave heating processes involving carbon materials[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(1): 1–8.
- [12] 彭军霞, 赵增立, 李海滨, 等. 生物质焦制备条件对甲苯裂解特性的影响[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(6): 251–256.
Peng Junxia, Zhao Zengli, Li Haibin, et al. Influence of charring conditions of biomass chars on toluene decomposition characteristics[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2010, 26(6): 251–256. (in Chinese with English abstract)
- [13] Domínguez A, FernándeZ Y, Fidalgo B, et al. Biogas to syngas by microwave-assisted dry reforming in the presence of char[J]. *Energy and Fuels*, 2007, 21(4): 2066–2071.
- [14] Fidalgo B, Domínguez A, Pis J J, et al. Microwave-assisted dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(16): 4337–4344.
- [15] 徐兴祥, 张劲松, 杨永进, 等. 微波辐照下泡沫陶瓷担载镍催化剂上CH₄/CO₂重整制合成气反应[J]. *催化学报*, 2000, 21(6): 515–518.
Xu Xingxiang, Zhang Jinsong, Yang Yongjin, et al. Reforming of methane with carbon dioxide over ni catalyst supported on foam ceramics under microwave irradiation[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2000, 21(6): 515–518. (in Chinese with English abstract)
- [16] 赵希强, 宋占龙, 刘洪贞, 等. 农作物秸秆微波热解特性试验[J]. *农业工程学报*, 2009, 10(25): 210–214.
Zhao Xiqiang, Song Zhanlong, Liu Hongzhen, et al. Experiment on microwave pyrolysis of crop straw bale[J].

- Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2009, 10(25): 210—214. (in Chinese with English abstract)
- [17] 李延兵. 炭体系下二氧化碳重整甲烷试验研究及数值模拟[D]. 南京: 东南大学, 2008.
Li Yanbing. Experimental Study and Numerical Simulation on the Reforming of Methane with Carbon Dioxide Over Coal Char Catalysts[D]. Nanjing: Southeast University, 2008. (in Chinese with English abstract)
- [18] Domínguez A, Fidalgo B, Fernández Y, et al. Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(18): 4792—4799.
- [19] Li Mingwei, Xu Genhui, Tian Yiling, et al. Carbon dioxide reforming of methane using DC corona discharge plasma reaction[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2004, 108(10): 1687—1693.
- [20] 赵希强. 农作物秸秆微波热解实验及机理研究[D]. 济南: 山东大学, 2010.
Zhao Xiqiang. Experiment and Mechanism Research on Microwave Pyrolysis of Agricultural Straw[D]. Jinan: Shandong University, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [21] Tang Lan, Huang Haitao. Plasma pyrolysis of biomass for production of syngas and carbon adsorbent[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(3): 1174—1178.

Experiment on reforming of CH₄ with CO₂ by biomass char under microwave irradiation

Li Longzhi^{1,2}, Song Zhanlong^{1,2}, Zhao Xiqiang^{1,2}, Ma Chunyuan^{1,2*}

(1. National Engineering Laboratory for Coal Combustion Pollutants Reduction, Shandong University, Jinan 250061; 2. Shandong Provincial Key Lab of Energy Carbon Reduction and Resource Utilization, Jin'an 250061, China)

Abstract: In order to develop a method which can convert CH₄ and CO₂ obtained from biomass pyrolysis into syngas production, the reforming of CH₄ with CO₂ by a biomass char was conducted with microwave heating in this paper. The influences of particle diameter, microwave power, the molar ratio of CO₂ and CH₄ as well as the volumetric hourly space velocity on the CH₄ and CO₂ conversions were investigated, and the behaviors of CH₄ decomposition, the reforming of CH₄ with CO₂ and CO₂ gasification reaction were studied. The results indicate that reactant gases conversions are found to be almost unchanged when the particle diameter is below 0.83 mm. And increasing microwave power, enhancing the molar ratio of CO₂ and CH₄ or reducing the volumetric hourly space velocity result in an increase in the reactant gas conversions. In the reforming reaction, higher conversions of CH₄ and CO₂ can be obtained at the beginning, and then the CO₂ conversion is decreased slightly, together with a sustained decrease in the CH₄ conversion. Compared to the reforming reaction, more significant decrease in the CH₄ conversion is observed in the CH₄ decomposition reaction. The initial CO₂ conversion in the gasification reaction is higher than that in the reforming reaction, and then it is lower than that in the reforming reaction after 60 min. The results indicate that biomass char has a good catalytic effect on the reforming of CH₄ with CO₂ under microwave irradiation.

Key words: microwave irradiation, biomass, reforming reactions, catalysts