

環境規劃與管理類

催化劑對生質物氣化過程能源產率提升之影響探討

江康鈺 *、廖雋凱 **、呂承翰 ***

摘要

本文蒐集彙整國外有關鐵/鎳基催化劑應用於生質物氣化技術之相關文獻60餘篇，分別針對生質物氣化技術原理、不同催化劑及鐵/鎳基催化劑之催化反應機制、以及應用催化劑對生質物氣化產能之影響等進行相關評析與探討。應用於氣化技術的常見催化劑種類，主要包括礦物型(橄欖石、白雲石等)、鹼土金屬及金屬型催化劑等，其中尤以金屬型催化劑的活性較高，且較具應用發展潛力。根據文獻資料顯示，鐵/鎳基催化劑因其蘊藏量豐富、價格低廉及其無害等特性，已廣受相關催化劑之應用產業所重視。此外，鐵/鎳基金屬催化劑，可藉由金屬與基材作用，製備為具有高活性及機械強度之催化基材，對進一步提升生質物氣化效率及氣化產氣品質，有極為重要之貢獻。本文根據文獻彙整說明未來合成氣之應用範圍及其可行性，期做為未來推動生質物氣化技術之應用參考。

【關鍵字】生質物、氣化技術、催化劑

* 國立中央大學環境工程研究所 教授

** 石梅化學工業股份有限公司 副工程師

*** 逢甲大學環境工程與科學系 博士候選人

一、前言

生質物氣化技術為目前具有高效率且技術可行之綠色能源技術之一，其中生質物氣化產生之合成氣($\text{CO}+\text{H}_2$)具有應用於各種熱、電力、動力等能源利用用途。同時生質物具有碳中和(carbon neutral)效應之特性，因此，生質物氣化技術為一更具環境友善之綠能產生技術(Kirkels and Verbong, 2011)。然而，氣化過程亦會衍生液態之焦油產物，往往會造成設備阻塞、腐蝕及降低能源效率等問題，因此，為增加合成氣熱值及化學能轉化效率，重組高碳氫化合物之焦油，並轉化成合成氣，為現階段極為重要之操作策略(Rapagnà et al., 2011)。

應用催化劑於生質物氣化過程中，可降低氣化反應之活化能，增進氣化衍生焦油之轉化率及氣體產率，進而提升生質物之氣化效率。文獻研究顯示催化劑對於生質物氣化過程，不僅可增進能源轉化效率外，同時增加焦油去除之功效，極具技術及經濟之可行性(Abu El-Rub, 2004)。此外，相較於焦油去除之傳統洗滌塔及集塵器等機械分離技術，利用催化劑重組焦油，不僅可有效減少衍生之二次污染外，同時減少合成氣後續應用於氣體渦輪、內燃機引擎及甲醇合成等之能源損耗(Xu et al., 2010; Rönkkönen et al., 2010)。

目前常應用於生質物氣化技術之催化劑，主要為天然礦物型及合成金屬型催化劑兩大種類，其中礦物型催化劑具有價格低廉、蘊藏量豐富及容易取得等優點，其亦因反應活性及機械強度較低、容易毒化及生命週期較短等缺點，致使礦物型催化劑無法廣泛應用(Rapagnà, 2000)。因此，許多研究嘗試利用合成金屬型催化劑，期進一步達到較高的焦油轉化及其反應活性，並增加合成氣產量，及提升抵抗毒化等應用特性(Wang et al., 2011; Anna Adamska, 2010; Di Felice et al., 2011; Wu and Williams, 2010; Lamacz et al., 2011)。合成金屬型催化劑之種類，主要包括一般金屬及貴重金屬2類，其中尤以鎳基及鐵基等一般型催化劑廣泛受到重視(Zamboni et al., 2011; Di Felice et al., 2011; Wu and Williams, 2010; Melo and Morlanés, 2005)。鎳基催化劑是目前最常用於生質物氣化之催化劑種類，因其具有很高的焦油轉化能力，對於甲烷和氨重組及水氣轉換反應也具有很高之活性(Świerczyński et al., 2007)。鐵基催化劑亦是漸漸受

到矚目之金屬型催化劑。相較於鎳基催化劑，其亦具有無害性、蘊藏量豐富、容易處置、且對氯之毒化較不顯著等優點，因此較適用於未來大規模之實廠應用(Rapagnà et al., 2011; Nordgreen et al., 2011)。

然現階段催化劑應用於生質物氣化技術，仍有待進一步克服部分衍生之問題，例如碳堆積於催化劑表面及催化劑之燒結(Zhang et al., 2006)作用，致使催化劑經過長時間高溫反應後，因燒結而失去反應活性；此外，生質物中之含硫成分，可能於氣化反應過程與金屬催化劑之活性位置，反應產生金屬硫化物，致使催化劑發生毒化現象(Rostrup-Nielsen et al., 2002)，導致活性反應位置減少。

綜合前述，本文蒐集彙整國外有關鐵/鎳基催化劑應用於生質物氣化技術之相關文獻共計60餘篇，期藉由彙整相關文獻之研究結果，比較說明未來金屬型催化劑應用於生質物氣化產能之提升可行性，同時彙整說明生質物氣化反應生成合成氣之品質與應用可行性，期進一步作為未來推動生質物氣化技術與發展之參考依據。

二、催化劑對生質物氣化反應產能之影響

生質物氣化是一種以熱-化學轉化技術，將生質物轉化成氣態產物為主的一種高效率產能技術，其有別於熱裂解及傳統的燃燒處理技術，氣化技術是利用不完全氧化的方式，通常設定為生質物完全燃燒理論所需氧氣量的 20%~50%，亦即當量比(equivalent ratio, ER)為 0.2~0.5 的反應環境下，將生質物轉化成以 H₂ 和 CO 為主的合成氣(syngas)產物，其整體能源利用效率高於傳統之燃燒技術(Hurley et al., 2012)。截至目前為止，對於氣化反應所發生的反應，雖仍然無法確切掌握，然根據文獻研究指出，氣化過程發生一連串連鎖且複雜的化學反應式，主要包括如下(Rönkkönen et al., 2010, Abu El-Rub, 2004, Richardson et al., 2010)：



生質物經由上述氣化反應後，除產生大量的 H₂、CO、CO₂、CH₄ 和碳數大於2的氣體產物外，亦會產生少量的液態產物(如焦油)及固態產物(如焦炭)，此外，灰分及微量污染物(如 HCl、HCN、H₂S、NH₃ 等)亦會隨生質物種類之不同而異(Balat et al., 2009; Yung et al., 2009; Rönkkönen et al., 2010)。然而，實際上氣化產物之分布情況，實需依據生質原料、反應載氣及操作溫度等不同條件而有所改變，其中，焦油和焦炭的產生，不利於氣化反應效率及設備，同時亦會限制後段氣化應用的廣泛性。當氣化反應過程，產生較大量的液態焦油或固態焦炭時，表示氣化反應之氣相產物減少，亦即氣化反應效率不彰。一般而言，焦油係指分子量大於苯(benzene)之單環到5環的芳香族化合物、含氧有機化合物和複雜多環芳香烴(Nordgreen et al., 2011, Xu et al., 2010, LopamudraDevi, 2003)，且其具有較易冷凝的特性，易造成設備後端管線的堵塞，並且降低合成氣應用之品質。因此，為減少設備管線堵塞與提昇合成氣後續應用之可能性，許多研究著重於降低合成氣之焦油濃度與其最佳化之應用方法(Sato and Fujimoto, 2007; Liu et al., 2010; Azharuddin et al., 2008; Abu El-Rub, 2004; Rönkkönen et al., 2010; Yung et al., 2009; Gusta et al., 2009; Xu et al., 2010)。

現階段合成氣中焦油去除方法，大多以傳統分離技術為主，主要包括洗滌塔、旋風集塵器及袋濾式集塵器等。上述之空氣污染控制設備，雖能有效去除液態有機物(焦油)及粒狀污染物外，然其因操作於相對低溫條件下，因此，對於高溫合成氣後續應用於內燃機、氣渦輪機或甲醇合成等高溫操作程序，則有能量損失及增加操作成本等疑慮(Boerrigter and Rauch, 2005; Göransson et al., 2011)。因此，發展高溫爐內催化氣化反應程序，除期能有效提升氣化產能效率外，亦期進一步達到焦油減量之目的。

2.1 催化劑種類及其應用

一般而言，催化劑可分成具有催化活性之材料、基材及促進劑(promoter)3大部分。其分類依據如下(Petrov, 2002; Anis and Zainal, 2011)：1.具催化活性之材料：高催化活性、高選擇性、適當孔隙結構、生命週期長、容易再生、良好熱穩定性、高熱傳導性及低成本等特性；2.基材：高比表面積、能夠穩定披覆材料、多孔結構、不會與反應介質反應、良好機械強度、良好熱穩定性、抵抗燒結、再生過程具穩定性及低

成本等；3.促進劑：通常會以單一物質進行添加，並且顯著影響催化劑性質，如增加催化活性及減緩催化劑失活等(Lamacz et al., 2011)。

由於氣化過程除需在高溫環境下進行外，未來是否能夠規模較大之商業化運轉，亦是重要的考量因素，因此，催化劑的特性應同時具有高活性、高熱穩定性、低成本及可再生等特性。文獻根據元素週期表中各元素之特性，歸類各元素可能作為催化劑之可行性(Yung et al., 2009)，其中 Fe、Ni、Co、Pt、Ir、Rh 等元素，屬於具催化活性物質之元素(Rönkkönen et al., 2010, Di Felice et al., 2011, Zhang et al., 2006, Hurley et al., 2010)，而 Al、Zr、Si 及 Ti 等元素，則可作為催化劑基材之元素(Azadi et al., 2011, Wu and Williams, 2010, Rönkkönen et al., 2010, Kang et al., 2011)，至於 Ni、Ru、Pt、Pd、Rh 等元素，則可作為促進劑之用途。

文獻指出生質物氣化過程使用之催化劑，大致上可分成天然礦物型和合成型催化劑，常見礦物型催化劑則為白雲石、橄欖石、黏土、鐵礦及石灰石等；而合成型催化劑為焦碳及金屬型催化劑等。一般而言，礦物型催化劑具有價格低廉、蘊藏量豐富、容易取得等優點，然而，活性較低、機械強度低(橄欖石除外)、容易毒化、生命週期短，亦是礦物型催化劑的缺點(Rapagná, 2000)。Rapagná 等人(2000)研究利用石英砂、煅燒白雲石、橄欖石進行生質物蒸氣氣化試驗，探討生質物氣化過程之焦油轉化，結果顯示煅燒白雲石和橄欖石對於焦油轉化活性相近，然煅燒白雲石的機械強度明顯低於橄欖石；由於煅燒白雲石在氣化過程較易受到磨損，粒狀污染物產生量較大，致使下游空氣污染控制設施之阻塞與壓降增加，使用週期有降低之虞。文獻同時指出礦物型催化劑活性，會受到本身所含之無機物質(如鈸金屬、鈸土金屬及鐵等)影響，其中鈸土金屬可提供氣化反應之活性表面，當提高催化劑之 Ca/Mg 比，可明顯增加氣化反應的活性。研究同時發現增加催化劑中鐵的含量，也能夠增進氣化成效，然礦物型催化劑較易受到焦碳堆積而失去活性(Abu El-Rub, 2004)。

文獻研究利用礦物型催化劑、金屬氧化物或焦碳，進行改質或製備為合成型催化劑，期達到較高的焦油轉化活性、氣體選擇性(增加 H₂ 產量)及抵抗毒化等功效(Wang et al., 2011; Adamska, 2010; Di Felice et al., 2011; Wu and Williams, 2010; Lamacz et al., 2011)，然而，研究結果發現合成型催化劑，往往成本均較一般礦物型

催化劑為高，其中合成型催化劑尤以鎳基、鐵基、鹼金屬型及貴重金屬型等催化劑較為常見(Zamboni et al., 2011; Di Felice et al., 2011; Wu and Williams, 2010; Melo and Morlanés, 2005)。一般而言，金屬型催化劑的活性普遍比其他類型之催化劑為高，並可利用不同種類的金屬和基材進行製備，甚至是添加促進劑來改質，以達到具有最高之焦油轉化活性、較長之生命週期及增加催化劑失活的抵抗能力等。表1為彙整不同催化劑之優缺點比較說明。

表1 常見之催化劑優缺點比較

催化劑	優點	缺點
鍛燒白雲石	焦油轉化活性較高、能夠吸收產氣中 CO ₂ 、蘊藏量豐富	Ca 和 Cl 反應使熔點降低、易碎裂
橄欖石	抵抗磨損能力佳—適用於流體化床、蘊藏量豐富、熱穩定度高	活性低於白雲石
黏土	便宜、廢棄無害性、蘊藏量豐富	熱穩定度低、活性低於白雲石
鐵礦	蘊藏量豐富、抵抗磨損能力佳—適用於流體化床、熱穩定度高	活性低於橄欖石
鎳基	高蒸氣重組活性、增加 H ₂ 產量、焦油轉化活性高	容易受碳堆積而失活、容易受硫毒化
鐵基	廢棄無害性、較鎳基催化劑便宜、可用於 F-T 合成、抵抗碳堆積	活性低於鎳基催化劑
鹼金屬	蘊藏量豐富、生質物本身內含鹼金屬物質	活性較低、熱穩定性差、造成催化劑毒化、易於流體化床產生結焦現象
貴重金屬	蒸氣重組活性較高、焦油轉化活性高、增加合成氣(CO+H ₂)產量、生命週期長、抵抗碳堆積	價格昂貴

參考文獻：Zamboni et al., 2011, Nordgreen et al., 2011, Hurley et al., 2012, Atong et al., 2011, Di Felice et al., 2011, Z. Abu El-Rub, 2004, Sato and Fujimoto, 2007.

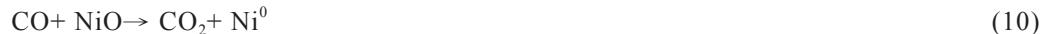
2.2 鐵/鎳基催化劑對生質物氣化產能之影響

金屬型催化劑通常藉由將金屬氧化物披覆於基材，以強化其催化劑特性。本節主要是探討各種合成金屬型催化劑對於氣化過程之影響，其中，又尤以鎳基/鐵基催化劑為主要應用催化劑。現階段鎳基催化劑已廣泛應用於石油化學工業，通常被用來重組甲烷和萘，對於焦油轉化活性也較高，因此，經常作為氣化過程中之催化劑使用。至於鐵基催化劑亦是漸漸受到矚目之金屬型催化劑，相較於鎳基催化劑，其具有無害性、蘊藏量豐富及容易處置等優點。

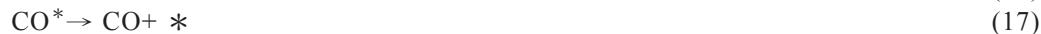
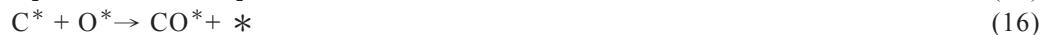
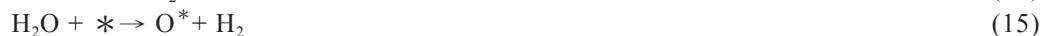
2.2.1 鐵/鎳基催化劑之催化機制

應用催化劑於氣化系統中，能夠降低氣化反應之活化能，加速氣化反應並提高固體燃料之轉化率，進而產生較大量之合成氣。在催化劑中之活性金屬與基材選擇，對氣化反應扮演著相當重要的角色，其中酸性金屬氧化物(Al_2O_3)和金屬或金屬氧化物對於碳氫化合物脫水反應(dehydration)的產物就會有所不同(Rhodes, 1995)。當酸性金屬氧化物進行碳氫化合脫氫反應時會產生 CO 和 H_2O ；而金屬-金屬氧化物則是產生 CO_2 和 H_2 。

鎳基催化劑能夠提供碳氫化合物重組過程，氧化還原的活性位置(Haber, 1991)，Azadi et al.(2011)研究利用鎳基催化劑中探討甲烷重組過程之氧化及還原反應，反應結果如下之反應式，其中鎳基催化劑一開始會進行甲烷乾重組反應(反應式8)，將氧化鎳還原成活性金屬鎳，並同時將甲烷轉化成 CO 和 H_2 。產生之 H_2 (反應式9)和 CO(反應式10)會接續與其他氧化鎳進行反應，進一步形成還原金屬態和 CO_2 和 H_2O ，當足夠的活性金屬鎳被還原後，會接續進行甲烷蒸氣重組(反應式11)。然而，反應式(8)-(11)是一連串的連鎖反應，也就是自動催化反應(autocatalytic reaction)。其中，當蒸氣分壓太大時，有可能造成蒸氣占據金屬鎳的活性位置，或與金屬鎳進行反應形成氧化鎳，因此，提高了金屬鎳形成之活化能並降低金屬鎳之形成量，進而阻礙了反應式(8)-(11)的連鎖催化反應，造成催化劑活性減少之情形(Azadi et al., 2011; Richardson, 2003)。



文獻研究亦針對鎳重組碳氫化合物之反應機制，研究指出碳氫化合物在 Ni^0 之活性位置(以下表示成*)反應如下式，其中第一步會經由碳氫化合物吸附(反應式13)和多重脫氫作用(反應式14)之反應，形成活化碳(C^*)；同時， Ni^0 亦會分離水形成活性氧(O^*)及 H_2 (反應式15)。此時，由碳氫化合物產生之活化碳會受到來自水之活性氧而氧化，形成 CO^* (反應式16)，並脫附形成 CO 氣體(反應式17)，同時提供兩個活性位置。 CO 也有可能會與活性氧(O^*)反應形成 CO_2 氣體(反應式18)。反應式(15)及反應式(18)分別為蒸氣重組(SR)及水氣轉換反應(WGS)(Lamacz et al., 2011)。其他文獻結果亦指出在分解任何碳氫化合物過程中，一開始會先打斷環狀 C-C 和 C-H 鍵結，此行為將導致低脂肪族及芳香碳氫化合物之形成，之後，一連串之分解及重組反應，逐步將生質物中之碳氫化合物分解形成氣體產物(Devi et al., 2005)。



在生質物氣化反應之氣氛環境，鐵基催化劑中不同鐵物種之氧化數，將影響生質物之氣化反應成效，研究指出 Fe^0 及 Fe_3O_4 為焦油轉化及水氣轉換反應(WGS)較具活性之反應物種(Nordgreen et al., 2006, Rhodes et al., 1995)，圖1為不同氧化還原條件下，不同反應溫度條件之鐵物種變化情形(Di Felice et al., 2010)，當氣化環境之氣體分壓 $\text{Pred}/\text{Pox} < 0.5$ 或是 $\text{Pred}/\text{Pox} > 2.5$ ，則鐵物種主要以 Fe_3O_4 和 Fe^0 物種存在為主，氣化反應之產能效率較佳。Virginie et al. (2010a)研究利用物種鑑定分析方法，探討 $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ 比例變化對橄欖石中鐵物種之變化，結果顯示 H_2 的存在，有助於含鐵化合物還原成金屬鐵物種之重要因素，其中以 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}=1.5$ 時，催化劑中金屬鐵(Fe^0)物種之形成最為明顯。

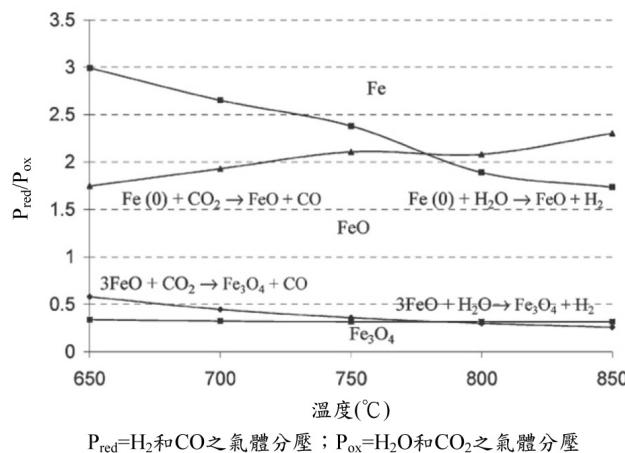


圖1 氣化過程催化劑含鐵物種與產氣變化 (Di Felice et al., 2010)

氣化反應過程之不同氧氣潛勢(oxygen potential)及溫度條件，對催化劑中鐵物種之變化，亦有明顯之影響，相關物種變化之影響如圖2，其中在溫度較低或產氣中CO濃度較高之條件下，碳堆積(carbon deposition)之情形最為明顯。當氣化反應在850°C以上之反應條件下，若將催化劑中之鐵物種，以形成具有活性之金屬鐵為主，則須將氧氣潛勢控制在0~2.5之間，亦即氧氣供給量較低，將氣化反應系統控制在還原氣氛。另若以形成具活性之鐵氧化物 Magnetite(Fe_3O_4)為主要物種時，則氧氣潛勢可控制在0.5~1之間。整體而言，當氧氣潛勢較高時，氣化反應趨向於氧化作用，催化劑之含鐵化合物，主要氧化為 Hematite(Fe^{3+})之物種。當氧氣潛勢小於1時，含鐵化合物則會由 Hematite 還原成 Wustite(Fe^{2+})，甚至還原成金屬鐵(Fe^0)。此外，當氧氣潛勢控制在較低範圍時，亦即表示氣化反應處於較為激烈之還原條件，氣化反應產生之CO含量高，則易形成焦炭，且若氣化反應溫度降低，其焦炭堆積之現象愈為明顯(Nordgreen et al., 2011)。

在還原條件下，不同溫度對於不同鐵物種還原成金屬鐵之還原途徑亦不盡相同，文獻指出，當溫度介於350~500°C，還原反應為 $\text{Fe}_2\text{O}_3^{(3+)}$ → $\text{Fe}_3\text{O}_4^{(2.5+)}$ ，當溫度提高至500~900°C時，還原反應則以 $\text{Fe}_3\text{O}_4^{(2.5+)}$ → α -Fe 為主(Virginie et al., 2010b)。此外，其他研究指出催化劑煅燒時，增加煅燒溫度，可促進鐵擴散至催化劑基材之內部，降低催化過程中表面鐵燒結及碳堆積失活之情形，同時，因高溫過程形成之鐵物種較為

穩定。由此可知，增加催化劑之鍛燒溫度，將有助於還原反應之進行(Di Felice et al., 2010; Virginie et al., 2010b)。

催化劑在高溫氣化環境下進行催化重組過程，易受碳堆積、毒化及燒結等因素影響，導致催化劑老化或是失去活性等功能喪失問題，表2為催化劑常見之失活問題彙整。催化劑之使用週期評估，係指從催化劑使用開始、經再活化程序後，催化劑恢復部分活性後重複使用，直至催化劑廢棄處置(Xie et al., 2010; Rönkkönen et al., 2010; Lamacz et al., 2011; Spencer and Twigg, 2005)。

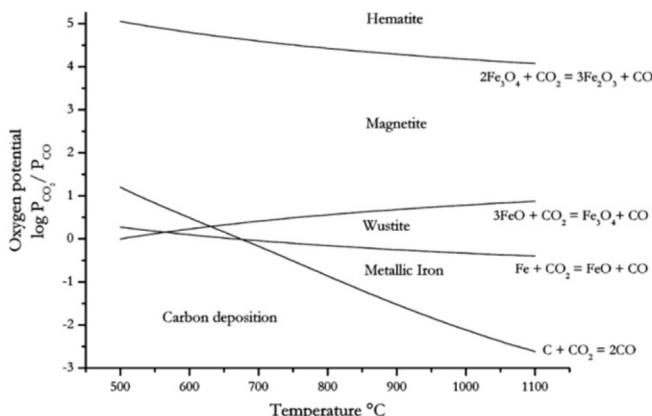


圖 2 氧氣潛勢及溫度對催化劑中含鐵物種之變化 (Nordgreen et al., 2011)

表 2 催化劑常見之失活因素彙整

種類	現象	影響
物理	顆粒碎裂	爐床流失、設備堵塞
	熔融	活性表面積減少
熱穩定性	活性物質揮發	活性物質減少
	相態改變	活性表面積減少
	燒結	活性表面積減少
化學	形成新物種	活性物種和表面積減少
	毒化	活性表面積減少
	碳堆積	活性表面積減少

參考文獻：改編自 Spencer and Twigg., 2005

文獻研究指出鐵-橄欖石催化劑在流體化氣化反應過程中，催化劑會與床砂激烈磨損，致使催化劑之鐵含量有減少之趨勢(Rapagnà et al., 2011)。此外，由於不同金屬對於溫度之穩定性不同，其中 Ni-CeO₂ 催化劑在長時間氣化反應後，會發生燒結作用而失去活性(Zhang et al., 2006)。然若基材材料為 MgO，因 NiO 與 MgO 之晶格參數(lattice parameter)及鍵結距離(bond distance)相近，造成催化劑與基材間產生良好之交互或固熔作用，致使催化劑內含之 NiO 雖較難還原成金屬 Ni。然而，金屬鎳不會因集中於基材表面而造成嚴重之燒結現象，同時，氣化反應之過程，會因產生 H₂ 而將共熔於 MgO 之 NiO 還原，透過發生於固-氣邊界之還原反應，形成零價鎳，不僅可減少催化劑之燒結現象，亦提供較好之催化活性(Di Felice et al., 2011; Ruckenstein and Hu, 1995)。

一般而言，在催化劑活性良好情況下，生質物中含碳物質及含氧化物種，在進行氣化反應過程，將產生羧基(-COOH)及碳酸鹽(-CO₃²⁻)物質，因此，有助於催化劑表面之碳堆積現象之去除。然而，生質物中之含硫成分，在氣化反應過程將促使金屬催化劑之活性位置，反應生成金屬硫化物(Rostrup-Nielsen et al., 2002)，導致催化劑活性位置減少，亦即催化劑受硫毒化之影響。此外，氣化反應過程可藉由提高溫度、添加蒸氣、選用特定基材及高抵抗性之活性金屬等方式，有效改善催化劑之碳堆積問題(Xie et al., 2010 ; Rostrup-Nielsen et al., 2002; Sato and Fujimoto, 2007; Lamacz et al., 2011)，文獻研究指出 Ni 和 Fe 即是較具活性且能抵抗碳堆積的活性金屬(Di Felice et al., 2011)。Xie et al. (2010)研究利用 Ni-Rh-CeO₂-Al₂O₃ 催化劑探討不同溫度對碳堆積之影響，研究結果顯示，在較高反應溫度條件下，催化劑之碳堆積去除效果較佳，且催化劑中鎳金屬結晶顆粒愈小，碳就越難堆積於催化劑表面，同時產生 H₂ 的選擇性愈大，生質物轉化之活性亦愈高，催化劑之使用週期也較長(Rostrup-Nielsen et al., 2002; Kong et al., 2011; Guo et al., 2008)。催化劑的基材改為 CeO₂-Al₂O₃ 時，研究發現 Ce 具有較高的氧氣儲存能力，能夠提供晶格中氧含量，促進碳之氣化反應(Lamacz et al., 2011; Xie et al., 2010)，因此，碳堆積之現象明顯較低。

文獻研究利用金屬-鈣基作為催化劑兼具有吸收 CO₂ 之功能，在氣化反應過程，鈣基催化劑(如CaO)會與 CO₂ 反應形成 CaCO₃，同時促進水氣轉移(water gas shift,

WGS)反應，趨向產生較多 H₂ 之反應方向(Di Felice et al., 2011; Wu and Williams, 2010; Di Felice et al., 2009)。Wu and Williams(2010)利用 Ni-Mg-Al-CaO 催化劑進行再生試驗，結果顯示前述之催化劑經過5次重複再生程序後，其基材結構並無明顯變化，且產 H₂ 潛勢仍可維持在 70wt% 左右。然而，再生溫度對於再生試驗結果，則有顯著影響，當再生溫度 750°C 時，再生催化劑仍能夠維持其轉化活性及氫氣產量，然當再生溫度若提高至 850°C 時，則催化劑基材之含鈣物種，將因燒結之故，致使氫氣產量會大幅下降。鎳基催化劑及白雲石共同作為甲烷蒸氣重組催化反應及吸收 CO₂，結果顯示催化劑可藉由再生過程中回復其活性，且在多次再生試驗後，催化劑仍可保持其催化之反應活性(Di Felice et al., 2009)。研究同時發現鐵基(Fe-CaO 及 Fe-(CaMg)O)催化劑，亦具有催化及吸收 CO₂ 之功能，然催化劑隨著反應時間及再生試驗後，其轉化活性呈現逐漸下降之趨勢。Rapagnà et al. (2011)研究利用合成鐵-橄欖石催化劑進行生質物之氣化反應，在連續 80~154 小時之流體化床氣化反應過程，試驗之催化劑均保持其轉化活性，且對於焦油減量及氣體產量，均較純橄欖石為高。其他研究文獻結果亦顯示，鐵-橄欖石催化劑之轉化活性相當穩定，在30小時之蒸氣重組甲苯反應過程，其轉化率平均可達 90% 左右(Virginie et al., 2010b)。

2.2.2 催化劑對焦油減量及氣化產能效率提升之成果彙整

催化劑應用於生質物之氣化過程，具有降低反應之活化能、提高碳轉化效率、減少焦油產生及提高合成氣體之產量等功效，同時氣化反應若在無催化劑條件下，氣化溫度需大於 900°C 以上，才能有效提供焦油重組過程吸熱反應所需之熱源，且其反應活化能一般均大於 250~350 kJ/mol，當使用催化劑後，能夠在較低氣化溫度即達到相同之轉化活性(Xu et al., 2010, Świerczynski et al., 2008)。文獻研究利用鐵基催化劑(Fe-olivine)探討生質物氣化過程之焦油重組反應成效，結果顯示焦油轉化活性由單純使用橄欖石之 39% 提升至 91%，此與催化劑中 α -Fe₂O₃ 及 MgFe₂O₄ 於氣化反應過程形成較具活性之金屬鐵物種有關(Virginie et al., 2010a)。應用金屬鐵作為催化劑，在樟木氣化後之焦油重組試驗結果顯示，焦油減量成效從無催化劑之焦油產量19 mg/g biomass 降至使用催化劑之 2 mg/g biomass，焦油減量率達 89.5% (Nordgreen et al.,

2006)。一般而言，催化劑內含之金屬鐵較氧化型態之鐵物種，具有較佳之焦油轉化活性及焦油減量效果，同時焦油物種在催化劑重組去除之難易度分析結果，依序為苯(benzene)>甲苯(toluene)>>蒽(anthracene)>>芘(pyrene)>萘(naphthalene)，其中以萘為生質物氣化過程最常見且含量較多的物種，研究結果亦得知金屬鐵基催化劑在 850°C 之氣化條件下，對萘之轉化率可達 80% 左右(Rapagnà et al., 2011; Di Felice et al., 2011; Nordgreen et al., 2011)。催化劑中不同之鐵物種，亦會影響焦油之轉化效果，研究結果顯示醋酸鐵(Fe^{2+})製備之催化劑，對於甲苯轉化之活性，略高於硝酸鐵(Fe^{3+})製備之催化劑，此係硝酸鐵會與基材之 CaO 反應形成較穩定之褐鐵礦($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)物種，而醋酸鐵則是形成較具活性之赤鐵礦(Fe_2O_3)(Di Felice et al., 2010; Zamboni et al., 2011)。然而，硝酸鐵製備之催化劑具有較好的熱穩定度，同時醋酸鐵製備為催化劑之成本較高，因此，選擇製備催化劑之鐵基來源，仍需進一步針對其最佳可行性進行評估。

此外，有學者利用不同鎳金屬前驅物(硝酸鹽、氯鹽、醋酸鹽)浸漬橄欖石催化劑進行甲苯蒸氣重組，以評估催化劑對於焦油減量之影響。結果顯示硝酸鹽類之鎳前驅物對於甲苯轉化率(99%)最高，其次是醋酸鹽(82%)。主要原因是硝酸鹽類在經過 1,100°C 鍛燒後能夠使鎳完全披覆在基材上，並完全提供其轉化活性；醋酸鹽類則是因為其溶解性不佳而降低其浸漬效果，使得實際上催化劑之鎳含量只有理論值之 70% 左右，造成其轉化活性較低之情形；氯鹽類則顯示最低之轉化活性，可能是因為氯鹽在此鍛燒溫度下無法有效進行揮發所造成(wierczyński et al., 2007)。研究利用 $\text{Ni}-\text{MgO}_{x}-\text{CaO}_{1-x}$ 作為甲苯重組之催化劑，發現氣化反應溫度在 700°C 以上，即能夠完全轉化甲苯。

催化劑之製備方法亦會影響焦油重組之效果，其中機械混合及浸漬方法之影響結果顯示，利用機械混合法合成之催化劑對於甲苯轉化和 H_2 的選擇性都比浸漬法之成效佳，其原因可能為機械混合法之催化劑具有較佳之散布性，因而有較佳之反應接觸面積(Li et al., 2010)。Zamboni et al.(2011)研究亦利用不同方法合成 $\text{Fe}-\text{CaO}$ 之催化劑，結果顯示利用機械混合法能夠避免形成穩定型態之褐鐵礦($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)，而主要以較具活性之赤鐵礦(Fe_2O_3)存在為主。

添加鐵基催化劑對焦油產量之影響，相關研究文獻亦指出與爐床差異有關，其中流體化床較固定床具有較好的熱傳效率及氣-固接觸反應效率，因此，在不同之金屬(Fe、Ni、Co、Ru)催化劑條件下，生質物之氣化產能效率有顯著之提升，焦油產量明顯從無添加催化劑條件下之 44.2wt%，降低至添加催化劑條件之 23.9~29.7wt%。焦油減量之成效，亦會隨生質物氣化反應溫度之增加而減少，當氣化反應溫度增加時，整體氣化反應產能之效率會增加，生質物中之有機物將會轉化成液態及氣態之產物(Hurley et al., 2010; Hurley et al., 2012)。

應用鐵/鎳基催化劑於生質物氣化過程，將能有效增加焦油之重組，提升產氣量及產能效率，然而，在合成氣應用過程中，氣體品質對於氣體應用之廣泛度及效益，均有較大之影響，因此，本節彙整與說明利用鐵/鎳基催化劑提升生質物於氣化過程之產氣品質及其可能之影響。表3為彙整相關文獻研究針對鐵/鎳基催化劑，對生質物氣化產能效率之比較，結果顯示添加催化劑對提升生質物氣化產能確有其正面之助益。

表3 金屬催化劑之焦油減量及產氣變化彙整

Catalyst(a-bc)	Feedstock	Temp. (°C)	Tar reduction	Syngas improvement
--Fe	Swedish birch	800	89%	NA.
Olivine ^{Fe}	Toluene	825	91%	H ₂ 35% to 49%
Olivine ^{Fe}	Toluene	825	95%	H ₂ 30 to 60%
Olivine ^{Fe}	Almond shell	~820	3.67%	H ₂ 39 to 53 vol. %
Dolomite ^{Ni}	Eucalyptus saligna	900	NA.	H ₂ 46 to 55 mol. %
γ -Alumina ^{Ni-Rh} _{Ce}	JP-8	~500	~100%	75 mol. % H ₂
DolomiteNi	Toluene	850	~100%	65~70 mol. % H ₂
CaO ^{Ni}	Toluene	850	~100%	65~70 mol. % H ₂
Dolomite ^{Fe}	Toluene	850	40~55%	NA.
CaO ^{Fe}	Toluene	850	25~50%	NA.
MgO ^{Fe}	Toluene	850	15~60%	NA.
Olivine ^{Ni}	Toluene	850	99%	78 % H ₂
ZrO ₂ ^{Ni}	Toluene & Naphthalene	900	~100%	H _{2,out} /H _{2,in} >1.1
--Fe	pine sawdust	700	46%	Y _{Gas} 15 to 25 wt% (CO ₂ free)
--Ni	pine sawdust	700	33%	Y _{Gas} 14. to 65 wt% (CO ₂ free)
CaO-MgO ^{Ni}	Toluene	800	100%	80%H ₂ , H ₂ /CO~ 3.5
ZrO ₂ ^{Ni} Ce	Toluene	800	100%	80%H ₂ , H ₂ /CO~ 2.5
ZrO ₂ ^{Ni} Ce	1-methylnaphthalene	900	80%	80%H ₂ , H ₂ /CO~ 4.6
LiFePO ₄	Glycerol	800	88%	85%Y _{Gas} , H ₂ /CO~1.4
LiFePO ₄ ^{Ni}	Glycerol	800	73%	77%Y _{Gas} , H ₂ /CO~1.4
--NiCaO	Woody biomass	750	NA.	45 vol. % H ₂
--NiCaO	RDF	750	NA.	40 vol. % H ₂
γ -Alumina ^{Ni}	benzene	700	83%	70 mol. % H ₂
ZrO ₂ ^{Ni}	benzene	700	39%	64 mol. % H ₂
CeO ₂ ^{Ni}	benzene	700	58%	71 mol. % H ₂
ZrO ₂ ^{Ni} _{CeO₂}	benzene	700	87%	69 mol. % H ₂
γ -Alumina ^{Fe}	Rice husk	700	~100%	31 vol. % H ₂

Remark; a: supporter; b: catalytic component; c: promoter; reference: Nordgreen et al., 2006; Virginie et al., 2010a; Virginie et al., 2010b; Rapagnà et al., 2011; Corujo et al., 2010; Strohm et al., 2006; Di Felice et al., 2011; Świerczyński et al., 2007; Rönkkönen et al., 2010; Hurley et al., 2010; Li et al., 2010; Lamacz et al., 2011; Atong et al., 2011; Kobayashi et al., 2011; Xu et al., 2012.

文獻研究將活性金屬直接浸漬於生質物，結果發現對於氣化反應過程之焦油減量及氣體產量提升(尤其是 H₂)，皆有顯著的影響(Bru et al., 2007)。Hurley et al.(2010)研究利用 CO₂ 為氣化反應之載氣，結果顯示生質物上浸漬不同之活性金屬，對於產氣效率均有顯著之提升。Atong et al.(2011)研究利用合成橄欖石(LiFePO₄)、鎳披覆合成橄欖石(Ni-LiFePO₄)及無催化劑之試驗條件，探討甘油重組之成效比較，結果顯示使用 LiFePO₄ 或 Ni-LiFePO₄ 對於氣化過程不同溫度條件下，氣體產量均可達到 75~85% 的比例，此係催化劑中之鐵基及鎳基活性金屬提供足夠之活性位置，而增加氣化反應產生 H₂、CO 及 CH₄ 含量。

礦物型催化劑中之 CaO，具有吸收氣化反應過程形成之 CO₂，達到 CO₂ 減量及增加 H₂ 產量之重要功效，然 Wu and Williams (2010)研究利用合成 Ni-Mg-Al-CaO 之催化劑，進行塑膠(PP)之熱分解反應，探討 CO₂ 減量及產氣變化，結果顯示催化劑並無顯著達到增加 H₂ 產量及 CO₂ 減量之效果，研究推論高溫氣化反應過程，CaO 雖可與 CO₂ 反應生成 CaCO₃，然在高溫反應過程中，亦同時進行 CaCO₃ 之逆反應，亦即氣化反應過程亦將還原成 CaO，因此，氣化反應之 H₂ 產量增加及 CO₂ 減量之效果不如預期。催化劑之含鈣物種選擇及其表面積，均是影響 CO₂ 吸附能力之重要影響因素(Zamboni et al., 2011)。

文獻研究利用氧化鈣及市售鎳基催化劑作為二階段之催化爐床，探討木材生質物及垃圾衍生燃料(RDF)之氣化反應，結果顯示在 750°C 之流體化床氣化後之產氣重組結果顯示，焦油濃度及產氣中 CO₂ 含量，隨著氧化鈣/鎳基催化劑之添加比增加而降低，而產氣組成中之 H₂ 含量則隨催化劑比例之增加而增加，此係催化劑中之 CaO 能夠吸收反應系統之 CO₂，並促進 H₂ 生成之故(Kobayashi et al., 2011)。此外，研究結果亦顯示木材生質物之氣化成效較垃圾衍生燃料為佳，此係木材生質物在相對低溫時，會產生酸性木醋液，易被強鹼性之 CaO 吸收，因此，氣化反應過程有較佳之轉化效果(Mansur et al., 2011; Kobayashi et al., 2011)。

三、合成氣之後端應用

生質物氣化過程中會產生大量的氣體產物，根據其氣體組成不同，後端應用之範圍也不同。有學者根據不同氣化溫度，將產生之氣體產物分成兩大部分，如圖3所示(Boerrigter and Rauch, 2005)。其中主要以生質氣及生質合成氣2種，其中生質氣係指生質物經過氣化溫度($<1,000^{\circ}\text{C}$)所產生之氣體。其氣體組成大約50%為 H_2 和 CO ，而其他部分則是為 CH_4 及其他芳香族碳氫化合物，因此，其應用之範圍傾向於低應用限制之技術，例如燃燒產生電力及合成天然氣(synthetic natural gas, SNG)等。至於生質合成氣則是指生質物經過較高之氣化溫度($>1,200^{\circ}\text{C}$)，或使用催化劑反應條件下所產生之氣體。此時，生質物幾乎轉化成 CO 和 H_2 ，因此，其氣體性質與化石燃料轉化之氣體組成較為相似，故可作為取代化石燃料之用。由於在較高品質之合成氣情況下，後端之應用範圍也較廣泛，例如F-T合成、 H_2 應用及化學品工業等。

從圖3可看出，將生質物氣化之產氣作為直接進行燃燒產生熱、動力及電力之用途時，生質氣會是較佳之選擇，而非生質合成氣，因為將生質物轉化成生質氣之能源效益會較轉換成生質合成氣高；相對的，對於應用在化學品、燃料等合成用途時，則需要較高品質之生質合成氣(Boerrigter and Rauch, 2005)。由於未來生質物氣化發展過程中，通常會應用催化劑使合成氣達到較高之品質，也就是生質合成氣。因此，主要以 H_2+CO 為主，圖4為商業可行之 H_2+CO 各種應用用途(Milne et al., 1998; Thomas, 2009; Zhang, 2010)。

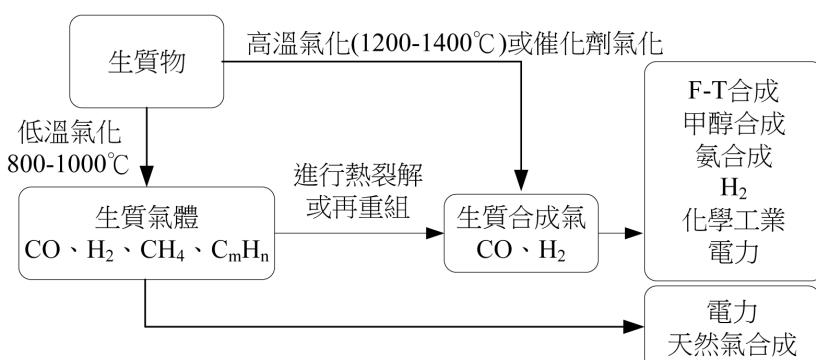


圖3 不同合成氣種類之應用(Boerrigter and Rauch, 2005)

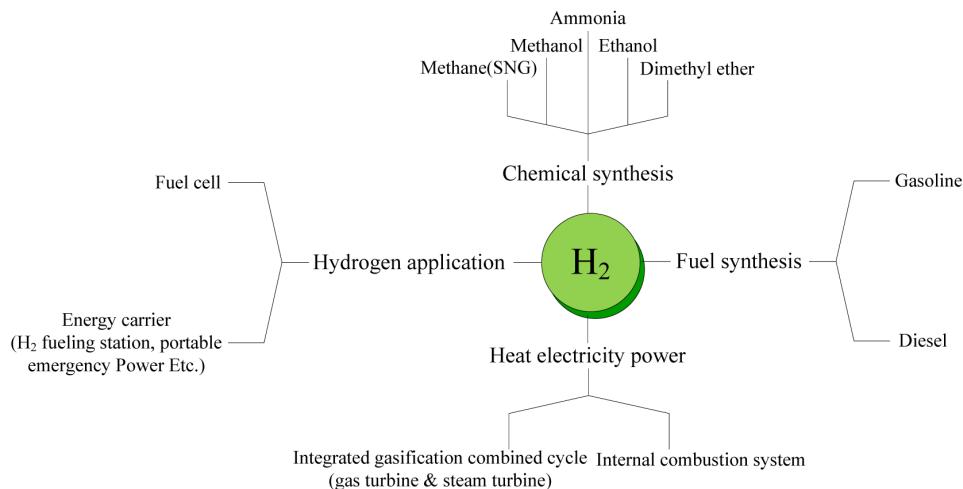


圖 4 生質物氣化合成氣之應用範圍

對於各種生質物氣化之後端應用來說，基本上皆須經過各種方式之淨化技術來達到符合應用之限制。有學者指出，合成氣中主要之污染物為鹼金屬、與燃料鍵結之氮、粒狀污染物、硫、氯及焦油，這些污染物之特性如表4。氣化過程中所衍生之焦油會對於後端應用造成腐蝕及阻塞之問題，且欲將合成氣進行壓縮或管線運輸時，其焦油含量並須予以規範。此外，生質物中所含之微量鹼金屬、硫、氯及氮在經過氣化過程後，亦會存在於合成氣中，並導致後端應用上之問題及環境污染，甚至會使得化學品合成所使用之催化劑失去活性。當合成氣中含細小之焦炭、灰等粒狀污染物時，對於後端應用亦會造成毀損之問題(Abu El-Rub, 2004; Xu et al., 2010; Zhang, 2010; Göransson et al., 2011)。

有鑑於此，許多學者也針對各種應用方式對於生質物氣化產生合成氣中所含之污染物限制進行定量之研究(如表5)，根據不同文獻中，相同應用方式隨著不同種類之設備對於污染物之容忍度亦會不同，而表中所列之數據為引用文獻中之最低限度數值。其中，以直接進行燃燒產熱之應用型態，所規範之限值較為寬鬆，對於各種污染物之容忍程度亦較大；相對的，對於應用在化學品合成或是氣體渦輪方面，限制之規範則較為嚴苛，所要求之合成氣品質也較高。

表 4 合成氣中污染物對於後端應用之影響

污染物	特性	解決方式
焦油	阻塞後端之設備及管線 造成金屬之腐蝕	催化重組、裂解、冷凝、機械分離、去除等
鹼金屬	高溫之金屬腐蝕現象 造成反應器產生結焦(agglomeration)現象	冷凝、過濾、吸收
與燃料鍵結之氮	燃燒後容易產生 NOx 造成潛在之逸散問題 催化劑易受含氮化合物之影響	使用純氧作為載氣
硫與氯	造成嚴重之空氣污染 酸性腐蝕現象 嚴重之催化劑失活	碳酸鈣和碳酸鎂捕捉、 洗滌塔
粒狀污染物	造成金屬物質之沖蝕現象 造成反應器內部污損 環境污染	過濾、洗滌塔

參考文獻：Zhang, 2010, Göransson et al., 2011, Martínez et al., 2012

表 5 各種後端應用對於生質物氣化衍生污染物之容忍度

	焦油 (mg/Nm ₃)	粒狀污染物 (mg/Nm ₃)	鹼金屬 (mg/Nm ₃)	含氮 化合物	S	Cl	H ₂ /CO
內燃機	10-500	<50	-	-	-	-	-
氣體渦輪	<30	0.1-120	<0.1		<1ppmV	-	-
壓縮機	50-500	-	-	-	-	-	-
化學品合成	<0.1	<0.02	-	-	<0.1 mg/ Nm ³	<0.1 mg/ Nm ³	>1
F-T合成	低於露點	完全去除	<10ppbv	<1ppm	<1ppm	<10ppbv	>0.6
燃料電池							
質子交換膜	-	-	-	-	-	-	CO <10 ppmv
磷酸	烯烴<0.5%	-	-	< 0.2 mol%	<20ppm	4ppm	CO <10 ppmv
熔融碳酸鹽	-	10 ppmv	-	< 1 vol%	0.1 ppm	<0.1 ppm	-
固態氧化物	-	-	-	< 5,000 ppm	<1 ppm	<1 ppm	-

-: 無數據；參考文獻: Hasler, 1999, Göransson et al., 2011, Milne et al., 1998, Spath and Dayton, 2003, Dayton et al., 2001.

四、結論與建議

1. 為提升生質物氣化產能效率，必須解決衍生焦油之問題，其中，利用催化劑能夠有效增進焦油重組，進一步提升整體氣化產能成效。
2. 各種催化劑皆有其優劣，其中，鎳基催化劑則因其具有高水氣轉化活性，為目前已廣泛應用於蒸氣重組及焦油重組之催化劑種類；鐵基催化劑則具有價格低廉、無害及高焦油轉化活性之特性，是目前具發展潛力之催化劑種類。
3. 催化劑毒化是目前催化劑應用上限制，然而，就常見之硫毒化而言，其毒化現象為可逆性之反應，故可藉由活化程序而恢復其催化活性。
4. 就後端合成氣應用角度而言，鐵基催化劑對於合成氣品質提升之成效仍有改善之空間，因此，未來可藉由了解具活性之鐵物種及其形成條件，提供進一步提升鐵基催化劑成效之參考。

參考文獻

- Abu El-Rub, Z., Bramer, E. A., & Brem, G. (2004), Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. Industrial & Engineering Chemistry Research, 43: p6911-6919.
- Adamska, A., Malaika, A., & Kozlowski, M. (2010), Carbon-Catalyzed Decomposition of Methane in the Presence of Carbon Dioxide. Energy & Fuels, 24: p3307-3312.
- Anis, S., & Zainal, Z. A. (2011), Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15: p2355-2377.
- Atong, D., Pechyen, C., Aht-Ong, D., & Sricharoenchaikul, V. (2011), Synthetic olivine supported nickel catalysts for gasification of glycerol. Applied Clay Science, 53: p244-253.
- Azadi, P., Otomo, J., Hatano, H., Oshima, Y., & Farnood, R. (2011), Interactions of supported nickel and nickel oxide catalysts with methane and steam at high

- temperatures. *Chemical Engineering Science*, 66: p4196-4202.
- Azharuddin, M., Tsuda, H., Wu, S., & Sasaoka, E. (2008), Catalytic decomposition of biomass tars with iron oxide catalysts. *Fuel*, 87: p451-459.
- Balat, M., Balat, M., Kirtay, E., & Balat, H. (2009), Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 2: Gasification systems. *Energy Conversion and Management*, 50: p3158-3168.
- Boerrigter, H., & Rauch, R. (2005), Review of applications of gases from biomass gasification. ECN, ECN-RX-06-066, p211-230.
- Bru, K., Blin, J., Julbe, A., & Volle, G. (2007), Pyrolysis of metal impregnated biomass: An innovative catalytic way to produce gas fuel. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78: p291-300.
- Corujo, A., Yermán, L., Arizaga, B., Brusoni, M., & Castiglioni, J. (2010), Improved yield parameters in catalytic steam gasification of forestry residue; optimizing biomass feed rate and catalyst type. *Biomass and Bioenergy*, 34: p1695-1702.
- Dayton, D. C., Ratcliff, M., & Bain, R. (2001), Fuel Cell Integration- A Study of the Impacts of Gas Quality and Impurities. NREL, US DOE Contract No. DE-AC36-99-GO10337, NREL/MP-510-30298.
- Devi, L., Ptasiński, K. J., & Janssen, F. J. J. (2005), Decomposition of naphthalene as a biomass tar over pretreated olivine, effect of gas composition, kinetic approach, and reaction scheme. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44: p9096-9104.
- Di Felice, L., Courson, C., Foscolo, P. U., & Kiennemann, A. (2011), Iron and nickel doped alkaline-earth catalysts for biomass gasification with simultaneous tar reformation and CO₂ capture. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36: p5296-5310.
- Di Felice, L., Courson, C., Jand, N., Gallucci, K., Foscolo, P. U., & Kiennemann, A.

- (2009), Catalytic biomass gasification: Simultaneous hydrocarbons steam reforming and CO₂ capture in a fluidised bed reactor. *Chemical Engineering Journal*, 154: p375-383.
- Di Felice, L., Courson, C., Niznansky, D., Foscolo, P. U., & Kiennemann, A. (2010), Biomass Gasification with Catalytic Tar Reforming: A Model Study into Activity Enhancement of Calcium- and Magnesium-Oxide-Based Catalytic Materials by Incorporation of Iron. *Energy & Fuels*, 24: p4034-4045.
- Guo, J., Hou, Z., Gao, J., & Zheng, X. (2008), Production of syngas via partial oxidation and CO₂ reforming of coke oven gas over a Ni catalyst. *Energy & Fuels*, 22: p1444-1448.
- Gusta, E., Dalai, A. K., Uddin, M. A., & Sasaoka, E. (2009), Catalytic decomposition of biomass tars with dolomites. *Energy & Fuels*, 23: p2264-2272.
- Göransson, K., Söderlind, U., He, J., & Zhang, W. (2011), Review of syngas production via biomass DFBGs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: p482-492.
- Haber, J. (1991), Manual on Catalyst Characterization Pure and Applied Chemistry, 63: p1227-1246.
- Hasler, P., & Nussbaumer, T. (1999), Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, 16: p385-395.
- Hurley, S., Li, H., & Xu, C.C. (2010), Effects of impregnated metal ions on air/CO₂-gasification of woody biomass. *Bioresource Technology*, 101: p9301-9307.
- Hurley, S., Xu, C., Preto, F., Shao, Y., Li, H., Wang, J., & Tourigny, G. (2012), Catalytic gasification of woody biomass in an air-blown fluidized-bed reactor using Canadian limonite iron ore as the bed material. *Fuel*, 91: p170-176.
- Kang, K. M., Kim, H. W., Shim, I. W., & Kwak, H. Y. (2011), Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. *Fuel Processing*

- Technology, 92: p1236-1243.
- Kirkels, A. F., & Verbong, G. P. J. (2011), Biomass gasification, Still promising? A 30-year global overview. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 15: p471-481.
- Kobayashi, J., Kawamoto, K., Fukushima, R., & Tanaka, S. (2011), Woody biomass and RPF gasification using reforming catalyst and calcium oxide. *Chemosphere*, 83: p1273-1278.
- Kong, M., Fei, J., Wang, S., Lu, W., & Zheng, X. (2011), Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification. *Bioresource Technology*, 102: p2004-2008.
- Łamacz, A., Krztoń, A., & Djéga-Mariadassou, G. (2011), Steam reforming of model gasification tars compounds on nickel based ceria-zirconia catalysts. *Catalysis Today*, 176: p347-351.
- Li, C., Hirabayashi, D., & Suzuki, K. (2010), Steam reforming of biomass tar producing H₂-rich gases over Ni/MgO_x/CaO_{1-x} catalyst. *Bioresource Technology*, 101: pS97-S100.
- Liu, H., Chen, T., Zhang, X., Li, J., Chang, D., & Song, L. (2010), Effect of additives on vatalytic Cracking of biomass gasification tar over a nickel-based catalyst. *Chinese Journal of Catalysis*, 31: p409-414.
- Mansur, D., Yoshikawa, T., Norinaga, K., Hayashi, J., Tago, T., & Masuda, T. (2011), Production of ketones from pyroligneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. *Fuel*, 103: p130-134.
- Martínez, J. D., Mahkamov, K., Andrade, R. V., & Silva Lora, E. E. (2012), Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. *Renewable Energy*, 38: p1-9.

Melo, F., & Morlanés, N. (2005), Naphtha steam reforming for hydrogen production.

Catalysis Today, p107-108, p458-466.

Milne, T. A., Evans, R. J., & Abatzoglou, N. (1998), Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. NREL, US DOE Contract No. DE-AC36-83CH10093, NREL/TP-570-25357.

Nordgreen, T., Liliedahl, T., & Sjostrom, K. (2006), Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass. Fuel, 85: p689-694.

Nordgreen, T., Nemanova, V., Engvall, K., & Sjöström, K. (2011), Iron-based materials as tar depletion catalysts in biomass gasification: Dependency on oxygen potential. Fuel, 95: p71-78.

Petrov, L. (2002), Problems and challenges about accelerated testing of the catalytic activity of catalysts. Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing, 69: p13-69.

Ruckenstein, E., & Hu, Y. H. (1995), Carbon dioxide reforming of methane over nickel/alkaline earth metal oxide catalysts. Applied Catalysis A: General, 133: p149-161.

Rönkkönen, H., Simell, P., Reinikainen, M., Krause, O., & Niemelä, M.V. (2010), Catalytic clean-up of gasification gas with precious metal catalysts – A novel catalytic reformer development. Fuel, 89: p3272-3277.

Rapagnà, S., Virginie, M., Gallucci, K., Courson, C., Di Marcello, M., Kiennemann, A., & Foscolo, P. U. (2011), Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions. Catalysis Today, 176: p163-168.

Rapagná, S., Jand, N., Kiennemann, A., & Foscolo, P. U. (2000), Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. Biomass and Bioenergy, 19: p187-197.

- Richardson, J. (2003), X-ray diffraction study of nickel oxide reduction by hydrogen. Applied Catalysis A: General, 246: p137-150.
- Richardson, Y., Blin, J., Volle, G., Motuzas, J., & Julbe, A. (2010), In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for H₂-rich syngas production from biomass gasification. Applied Catalysis A: General, 382: p220-230.
- Rhodes, C., Hutchings, G. J., & Ward, A. M. (1995), Water-gas shift reaction: finding the mechanistic boundary. Catalysis Today, 23: p43-58.
- Rostrup-Nielsen, J. R., Sehested, J., & Nørskov, J. K. (2002), Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO₂ reforming. Advances in Catalysis, 47: p65-139.
- Sato, K., & Fujimoto, K. (2007), Development of new nickel based catalyst for tar reforming with superior resistance to sulfur poisoning and coking in biomass gasification. Catalysis Communications, 8: p1697-1701.
- Spath, P. L., & Dayton, D. C. (2003), Preliminary screening- Technical and economic assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. NREL, US DOE Contract No. DE-AC36-99-GO10337, NREL/TP-510-34929.
- Spencer, M. S., & Twigg, M. V. (2005), Metal catalyst design and preparation in control of deactivation. In Annual Review of Materials Research, p427-464.
- Strohm, J., Zheng, J., & Song, C. (2006), Low-temperature steam reforming of jet fuel in the absence and presence of sulfur over Rh and Rh–Ni catalysts for fuel cells. Journal of Catalysis, 238: p309-320.
- Świerczyński, D., Libs, S., Courson, C., & Kiennemann, A. (2007), Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound. Applied Catalysis B: Environmental, 74: p211-222.
- Świerczynski, D., Courson, C., & Kiennemann, A. (2008), Study of steam reforming of

- toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47: p508-513.
- Thomas, M. (2009), Hydrogen applications for Lambert- ST.Louis International Airport. Master Thesis of Missouri University of Science and Technology, USA.
- Virginie, M., Courson, C., & Kienemann, A. (2010a), Toluene steam reforming as tar model molecule produced during biomass gasification with an iron/olivine catalyst. Comptes Rendus Chimie, 13: p1319-1325.
- Virginie, M., Courson, C., Niznansky, D., Chaoui, N., & Kienemann, A. (2010b), Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification. Applied Catalysis B: Environmental, 101: p90-100.
- Wang, D., Yuan, W., & Ji, W. (2011), Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning. Applied Energy, 88: p1656-1663.
- Wu, C., & Williams, P. T. (2010), A novel Ni–Mg–Al–CaO catalyst with the dual functions of catalysis and CO₂ sorption for H₂ production from the pyrolysis–gasification of polypropylene. Fuel, 89: p1435-1441.
- Xie, C., Chen, Y., Li, Y., Wang, X., & Song, C. (2010), Sulfur poisoning of CeO₂–Al₂O₃-supported mono- and bi-metallic Ni and Rh catalysts in steam reforming of liquid hydrocarbons at low and high temperatures. Applied Catalysis A: General, 390: p210-218.
- Xu, C., Donald, J., Byambajav, E., & Ohtsuka, Y. (2010), Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH₃ from biomass gasification. Fuel, 89: p1784-1795.
- Xu, X., Jiang, E., Wang, M., Li, B., & Zhou, L. (2012), Hydrogen production by catalytic cracking of rice husk over Fe₂O₃/ γ-Al₂O₃ catalyst. Renewable Energy, 41: p23-28.

- Yung, M. W., Jablonski, W. S., & Magrini-Bair, K.A. (2009), Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas. *Energy & Fuels*, 23: p1874–1887.
- Zamboni, I., Courson, C., & Kiennemann, A. (2011), Synthesis of Fe/CaO active sorbent for CO₂ absorption and tars removal in biomass gasification. *Catalysis Today*, 176: p197-201.
- Zhang, B., Tang, X., Li, Y., Cai, W., Xu, Y., & Shen, W. (2006), Steam reforming of bio-ethanol for the production of hydrogen over ceria-supported Co, Ir and Ni catalysts. *Catalysis Communications*, 7: p367-372.
- Zhang, W. (2010), Automotive fuels from biomass via gasification. *Fuel Processing Technology*, 91: p866-876.

