

基于载 La 半焦基催化的松木热解试验

牛永红^{1,2} 张 骏¹ 蔡尧尧¹ 王文才² 李义科¹ 杨占峰³

(1. 内蒙古科技大学能源与环境学院, 包头 014010; 2. 内蒙古科技大学矿业研究院, 包头 014010;
3. 白云鄂博稀土资源研究与综合利用国家重点实验室, 包头 014030)

摘要: 采用浸渍法,以松木热解半焦为载体,制备了载 La 半焦基催化剂,利用自行设计的两段式生物质催化热解固定床反应系统进行松木燃料棒催化热解试验,研究不同重整温度下载 La 半焦基催化剂对生物质热解气、焦油、焦炭三相产物的影响规律。通过气体组分的变化、焦油 FTIR 谱图的变化以及催化剂 SEM、XRD 表征特性测试,探讨载 La 半焦基催化剂对生物质热解催化重整效果随温度的变化规律,并与无催化剂和以半焦为催化剂的催化性能进行对比。试验表明:催化重整温度为 800℃、La 负载量为 6% 时,半焦基催化剂性能较好,经载 La 半焦基催化剂催化重整后,松木热解气最高产率达到 531 g/kg,焦油生成量最少,为 90 g/kg,H₂ 体积分数由 650℃ 时的 20.42% 升高至 850℃ 时的 32.66%,相较于无催化剂和半焦催化剂条件,载 La 半焦基催化剂在 800℃ 时 H₂ 体积分数明显高于无催化剂时的 16.77% 和以半焦为催化剂时的 20.06%;焦油生成量降低趋势明显;经催化重整后,催化剂存在金属元素的团聚现象,活性组分 La₂O₂CO₃ 和 La 转化为 La₂O₃,伴随着积碳、积灰堵塞催化剂表面部分孔道,催化活性有所减弱。研究表明,载 La 半焦基催化剂表现出较好的松木催化热解性能。

关键词: 松木; 半焦基催化剂; 热解气化; 催化重整

中图分类号: TK6; TQ351 文献标识码: A 文章编号: 1000-1298(2021)01-0286-08

OSID:



Experiment on Pine Pyrolysis Based on Semi-coke Catalyzed by La

NIU Yonghong^{1,2} ZHANG Jun¹ CAI Yaoyao¹ WANG Wencai² LI Yike¹ YANG Zhanfeng³

(1. School of Energy and Environment, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

2. Mining Research Institute, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, China

3. State Key Laboratory of Baiyunobo Rare Earth Resource Researches and Comprehensive Utilization, Baotou 014030, China)

Abstract: The pine pyrolysis semi-coke was used as the carrier, and the La-loaded semi-coke based catalyst was prepared by the impregnation method. The self-constructed two-stage pyrolysis furnace was used as the test platform to conduct the pine fuel rod catalytic pyrolysis test. The changes of three-phase products of biomass pyrolysis gas, tar, and coke with La-loaded semi-coke based catalysts at different reforming temperatures were studied. Through the change of gas composition, the change of FTIR spectrum of tar, and the characterization of SEM and XRD of the catalyst, the variation of temperature of La-loaded semi-coke based catalyst on the pyrolysis and reforming effect of biomass with temperature was discussed, and compared with the catalytic performance of catalyst-free and semi-coke as catalyst. The results showed that semi-coke based catalysts with a supported La content of 6% had better performance. When the catalytic reforming temperature was 800℃, the maximum yield of pine pyrolysis gas was 531 g/kg, and the lowest tar production was 90 g/kg after catalytic reforming with La-loaded semi-coke based catalyst. The H₂ volume fraction was increased from 20.42% at 650℃ to 32.66% at 850℃. Compared with the conditions without catalyst and semi-coke catalyst, its H₂ volume fraction at 800℃ was significantly higher than 16.77% without catalyst and 20.06% with semi-coke as catalyst. The amount of tar production was significantly reduced. After catalytic reforming, agglomeration of metal elements existed in the catalyst, and the active components La₂O₂CO₃ and La were converted to La₂O₃. With the

收稿日期: 2020-02-22 修回日期: 2020-06-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(51768054、51764044)、内蒙古自治区科技创新引导项目(KCJB2018077)、内蒙古自然科学基金项目(2017MS(LH)0524)和内蒙古应用技术研究与开发计划项目(20180823)

作者简介: 牛永红(1977—),男,教授,主要从事可再生能源资源高效清洁利用研究,E-mail: niuyonghong@imust.cn

通信作者: 王文才(1964—),男,教授,博士生导师,主要从事安全工程及矿业技术经济研究,E-mail: wencai99999@163.com

carbon and ash deposits blocking some pores on the catalyst surface, the catalytic activity was weakened. The results showed that La-loaded semi-coke based catalyst had good catalytic performance for pine pyrolysis.

Key words: pine; semi-coke based catalyst; pyrolysis gasification; catalytic reforming

0 引言

生物质热解技术采用热化学方式将生物质转化成燃气、生物炭(又名半焦或残炭)和焦油等产品^[1]。焦油不利于试验系统的正常运行^[2-3],不仅污染环境,还会影响试验人员的健康^[4]。减少热解过程中生物炭、焦油等副产品的产生,有利于提高能源利用效率^[5]。半焦是一种良好的碳基催化剂和催化剂载体,具有孔隙结构发达、比表面积大和储量丰富等特性^[6-8],能够有效去除焦油并提高产气量。文献[9]对生物质炭催化裂解焦油的性能进行了研究,证明生物质炭是一种良好的焦油裂解催化剂,其催化效果优于白云石催化剂。文献[10]分别将 K、Fe、Cu 负载于稻壳半焦上制成催化剂,对稻壳进行催化重整试验,结果表明:负载了金属基的半焦催化剂能提高焦油的转化率以及燃气的产率。文献[11]将稀土 La 负载在 HZSM-5 沸石上作催化剂,对油菜秸秆催化制取生物质油进行了研究,结果表明:La/HZSM-5 沸石具有较高的催化活性和良好的催化潜力。文献[12]以 ZSM-5 为载体,研究了不同载 La 量对焦油的催化效果,得出负载 La 可增强焦油裂解的结论。

La 元素对生物质催化热解具有促进作用,但关于载 La 半焦催化热解的相关研究未见报道。鉴于此,本文结合内蒙古自治区富产稀土的实际情况,以稀土 La 元素作为催化剂助剂、以半焦作为催化剂载体,制备新型的载 La 半焦基催化剂,通过对生物质热解气、焦油、残炭及半焦基催化剂的分析,研究新型半焦催化剂对热解产物的影响规律。

1 试验

1.1 试验原料

试验采用松木屑为原料(产自于内蒙古自治区包头市某木材加工厂),松木屑在试验时不能直接利用,因为松木屑质量较轻,易被气流带走使热解重整反应不充分,被带走的松木屑容易堵塞后部管道,需要将其加工成为松木燃料棒进行热解。经造粒成型后筛选粒径约 4 mm、长度约 20 mm、密度 1 200 kg/m³ 的松木燃料棒为热解原料,其元素分析为: C 质量分数 50.54%、H 质量分数 7.08%、O 质量分数 41.11%、N 质量分数 0.15%、S 质量分数 0.57%;工

业分析为:固定碳质量分数 17.10%、挥发分质量分数 82.3%、灰分质量分数 0.62%。松木半焦载 La 制备生物热解催化剂。

在热解试验中,当热解温度大于 800℃ 时所得热解气的产量增长明显缓慢,一味地提高热解温度会增大能耗,在试验中 800℃ 所产生的残炭量较其他温度多(基于本实验室实际情况,热解温度为 800℃ 时的试验较多,固态产物相对较多),结合废弃物可以尽可能多地被利用,故而采用 800℃ 所产生的残炭作为半焦载体进行试验。

半焦制备过程:将所选用的松木屑放入坩埚并置于立式加热炉中,在氮气氛围下,以 20℃/min 的升温速率加热至 800℃,恒温保持 10 min,待冷却至室温(20℃)后取出,筛选出 45 目以下的半焦并用蒸馏水冲洗 3~5 遍,去掉灰尘等杂质,然后放入恒温干燥箱,在 105℃ 下干燥 12 h,得到试验用半焦。

生物半焦载 La 催化剂制备流程如图 1(图中 La/char 表示负载 La 生物质半焦)所示。称取 2.88 g 的硝酸镧(La(NO₃)₃·6H₂O)加入到 100 mL 去离子水中,搅拌至溶解,再加入 10 g 的半焦载体在电磁搅拌机作用下搅拌 12 h。接着将样品放入温度为 105℃ 的干燥箱内干燥 24 h 后取出,在 800℃、空气流速为 10 L/min 条件下的立式加热炉中煅烧 12 h,然后冷却至室温得到载 La 半焦基催化剂样品。

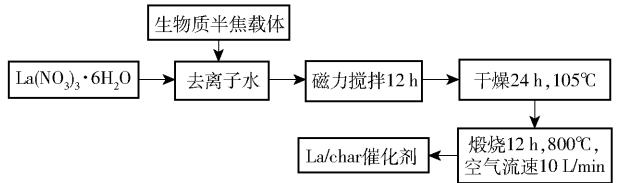


图 1 载 La 半焦基催化剂制备流程图

Fig. 1 Flow chart of preparation of La-loaded semi-coke based catalyst

负载量计算公式为

$$Y = \frac{M_3 m_1}{M_2 m_2 + M_1 m_1} \times 100\%$$

- 式中 M_1 ——La(NO₃)₃ 的相对分子质量
 M_2 ——La(NO₃)₃·6H₂O 的相对分子质量
 M_3 ——La 的相对原子质量
 m_1 ——满足负载百分比的 La(NO₃)₃·6H₂O 的质量, g
 m_2 ——所添加的半焦质量, g

制作负载量为 2%、4%、6%、8% 时的半焦催化

剂需要加入 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的质量为 0.8、1.86、2.66、3.75 g。

1.2 试验装置及试验方案

试验采用自行设计的两段式生物质催化热解固定床反应系统,如图 2 所示,系统主要由热解反应炉、重整炉、温控系统、焦油吸收装置、热解气收集装置及热解气净化系统等组成。试验准备工作:设定热解炉和重整炉反应温度;通入氮气,恒定其流量 500 mL/min,排除系统中的空气,并做气密性检查,保证反应条件为氮气氛围。待热解炉与重整炉的温度达到预定温度时,称取 5 g 松木燃料棒和等质量催化剂分别加入热解炉与重整炉中,热解炉产生的热解气进入重整炉后进行重整反应,之后进入焦油吸收装置,吸收热解气中的焦油,经干燥后进行热解气收集,多余的热解气燃烧排放。试验设定热解炉温度始终为 800℃,先将重整温度设定为 800℃,以不同负载量的催化剂(2-La/char、4-La/char、6-La/char 和 8-La/char,分别表示负载量 2%、4%、6% 和 8% 的载 La 生物质半焦)作为变量进行试验,通过对气体组分及焦油产量综合考虑得出最优负载量;再改变重整温度,分别设定为 650、700、750、800、850℃,以最优负载量为试验用催化剂,待试验装置冷却至室温后,对焦油采样。焦油采样时吸收瓶内装入定量的丙酮,管内壁所吸附的焦油用丙酮清洗,将吸收焦油后的丙酮收集,去除水分和丙酮后,即为试验的焦油样品。

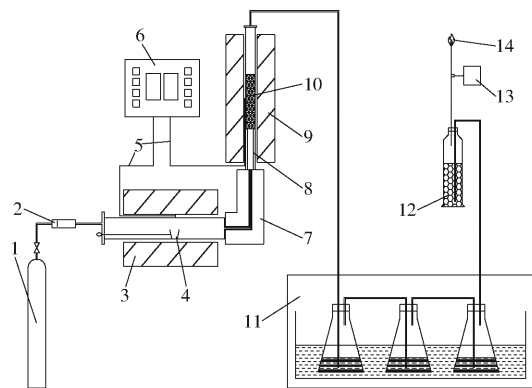


图 2 试验系统示意图

Fig.2 Schematic of test system

1. 氮气瓶 2. 转子流量计 3. 热解炉 4. 坩埚 5. 热电偶 6. 温控控制柜 7. 保温棉 8. 支架 9. 重整炉 10. 催化剂 11. 焦油吸收装置 12. 干燥装置 13. 集气袋 14. 火焰

1.3 热解试验产物与催化剂测试

热解气样品组分通过美国安捷伦公司生产的 Agilent 7890B 型气相色谱仪进行图谱分析,以氩气作载气,利用氢火焰离子化检测器(FID)分析 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_3H_8 、 C_3H_6 等有机气体,利用热导检测器(TCD)分析 H_2 、 CO 、 CO_2 等无机气体。

试验收集的液相产物焦油由德国 Bruker TENSOR II 型傅里叶变换红外光谱仪进行测试分析,其分辨率为 0.5 cm^{-1} 。

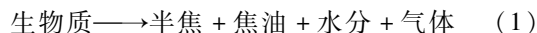
试验后收集的半焦基催化剂样品由德国 Bruker D8 Advance 型 X 射线衍射分析仪(XRD)以及由北京中科科仪股份有限公司生产的 KYKY-EM6200 钨灯丝扫描电子显微镜(SEM)进行测试分析。主要分析催化重整前后半焦催化剂形貌特征的变化。

试验所用半焦载体采用贝士德仪器科技(北京)有限公司生产的 3H-200PSI 型全自动比表面积及孔径分析仪进行测试,比表面积测定由 BET 多点法测试得到,平均孔直径由 BJH 测试法测得。最终得到半焦载体比表面积为 $315.2348\text{ m}^2/\text{g}$,平均孔直径为 3.65 nm 。

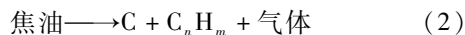
1.4 热解反应过程

生物质热解重整过程中的主要化学反应过程如下:

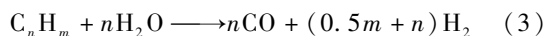
松木燃料棒热解



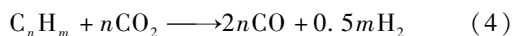
焦油热裂解



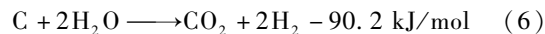
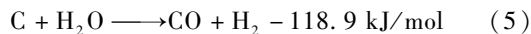
焦油水蒸气重整反应



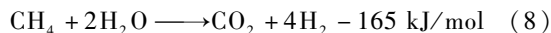
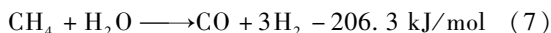
干气重整反应



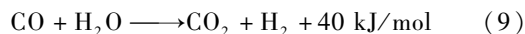
水煤气变换反应



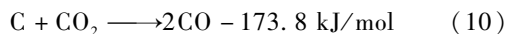
甲烷水蒸气重整反应



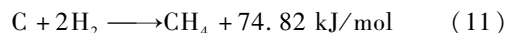
水汽置换反应



Boudouard 反应



甲烷化反应



2 结果与分析

2.1 不同重整温度对生物质热解三相产物的影响

表 1 反映了半焦催化剂有无负载稀土元素条件下重整温度对生物质催化热解重整各产物的影响情况。结果表明,半焦催化剂负载稀土元素 La 条件下,燃气产率出现明显的增长,同时也能看出焦油生成量明显下降,焦油生成量明显低于未负载条件下的最低值,说明半焦催化剂负载稀土元素 La 后对焦

油的裂解有明显的促进作用,同时提高了燃气产率。随着重整温度的升高,燃气产率也逐步升高,主要原因在于重整温度的升高使得生物质挥发分挥发分解得更加完全,气态焦油中大分子物质裂解成小分子气体,提高了燃气产量^[13],而在 850℃ 时基本没有发生变化,说明负载后的催化剂在温度达到 850℃ 时与重整温度为 800℃ 时基本无差别;焦油生成量随着重整温度升高逐渐减少,其主要原因是催化重整温度的升高,有利于焦油的二次裂解,使得焦油内的大分子化合物催化裂解成小分子化合物,并与其它小分子化合物之间产生了重整反应,从而出现了焦油生成量减少、燃气产率提高的现象^[14]。负载稀土元素 La 的半焦催化剂经催化重整后损耗量相较于未负载的损耗量有所减少,主要是因为负载后金属与半焦一起发挥催化作用,减少了仅半焦发挥作用时的损耗量,增强了半焦基催化剂的稳定性^[15],从而产生损耗量下降的现象。

表 1 重整温度对热解产物的影响

Tab. 1 Effect of reforming temperature on pyrolysis products							g/kg
类别	参数	重整温度/℃					
		650	700	750	800	850	
半焦	燃气产率	367	387	413	468	506	
	焦油生成量	229	216	214	209	174	
	残炭量	154	154	154	154	154	
	催化剂损耗量	36	43	67	117	120	
6 - La/char	燃气产率	419	438	457	531	541	
	焦油生成量	157	146	136	90	92	
	残炭量	154	154	154	154	154	
	催化剂损耗量	16	24	33	61	73	

2.2 不同负载量对生物质热解三相产物的影响

文献[16]进行了稻壳半焦分别负载 K、Cu、Fe 在不同温度下对生物质催化热解的试验研究,研究表明:半焦有利于焦油裂解从而提高合成气,负载金属能够提高半焦的催化活性。文献[17]采用半焦负载 Ni 来对二级合成气进行净化处理研究时发现,虽然 Ni 的负载有助于气体产量的增加,但是当 Ni 的负载量超过 15% 时,气体产量会发生下降现象,负载 La 也将有利于焦油裂解并提高合成气产量,与此同时其负载也应有最优负载量。

表 2 反映了不同稀土元素 La 负载量在重整温度为 800℃ 条件下对热解三相产物的影响情况。由表 2 可以看出,半焦催化剂负载稀土元素 La 条件下,随着负载量的增加,燃气产率出现先增大后减小的趋势,在负载量为 6% 时燃气产率达到最大值,为 531 g/kg,焦油生成量出现先减小后增大的趋势,同样在负载量为 6% 时达到最低值,为 90 g/kg,说明负

载量的增大有利于燃气产率的增大,有利于焦油的催化重整,但是过大的负载量将不利于燃气产率的增大。在高温条件下,半焦、焦油和半焦基催化剂之间会发生一系列的化学反应。一方面是半焦可以与 CO₂、H₂O 等反应产生 CO 和 H₂,另一方面是焦油在半焦和半焦基催化剂的催化作用下,会发生干气重整反应生成 CO 和 H₂。当负载量从 0 增加到 6% 时,燃气产率从 468 g/kg 增大到 531 g/kg,并达到了最大值。当从 6% 增大到 8% 时,燃气产率出现下降的趋势,其原因是随着稀土元素 La 负载量的增加,导致金属发生了团聚现象(图 3),使得半焦表面的金属分布不均,从而影响了半焦的活性。当金属负载量少时,半焦起主要的催化作用,随着负载量的增加,元素 La 的催化效果开始出现,当 La 负载量达到 6% 时,两者之间会发挥出最好的协同作用,当超过 6% 时,元素 La 将会覆盖部分半焦的活性位点而减弱了半焦的碳催化性能。

表 2 不同稀土元素 La 负载量对热解产物的影响

Tab. 2 Effects of different metal loads on					
pyrolysis products					g/kg
参数	催化剂负载量/%				
	0	2	4	6	8
燃气产率	468	467	505	531	474
焦油生成量	209	147	111	90	136
残炭量	216	216	216	216	154
催化剂损耗量	117	50	56	61	50

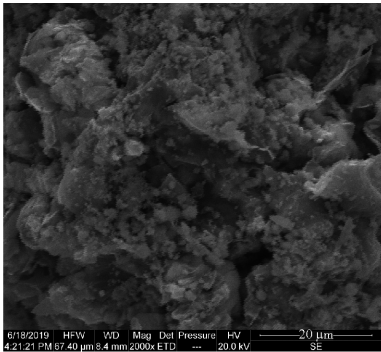


图 3 8 - La/char 催化剂的 SEM 图
Fig. 3 SEM image of 8 - La/char catalyst

从表 2 催化剂损耗量可以看出,不负载时损耗量最大,但负载后损耗量明显减少。随着负载量的不断增加,出现先增大后减小的趋势,在负载量为 6% 时损耗量达到最大,8% 时有所减小,其原因主要在于负载量为 8% 金属团聚现象的发生,导致了半焦表面部分活性位点被覆盖,降低了半焦的催化活性,减少了碳的热反应,最终才出现损耗量下降的现象。

图 4 反映了 800℃ 重整温度下,不同稀土元素

La 负载量对热解气组分的影响曲线。可以看出随着 La 负载量的增加, H₂ 体积分数产生明显的上升趋势, 负载量在 6% 时 H₂ 产率为 29.34%, 变化最为明显, 说明负载的稀土元素 La 对 H₂ 的产生有明显的促进作用。CO₂ 的体积分数随着负载量的增加产生了下降的趋势, 负载量为 6% 时下降最为明显, 说明负载的金属元素与半焦对碳氢化合物的催化热解有一定的竞争关系, 当负载量增加且均匀分布在半焦表面时, 会增大 H₂ 的产率, 减小 CO₂ 的产率, 但当负载量过大, 使得半焦表面发生了团聚现象时, H₂ 产率的增加会变得比较缓慢, 从而使得 CO₂ 的体积分数相对提高。

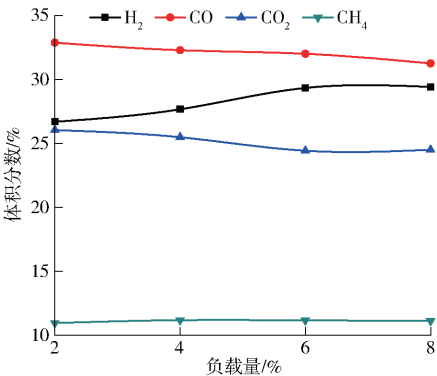


图 4 热解气组分随负载量的变化曲线
Fig.4 Variation curves of pyrolysis gas components with different loads

2.3 载 La 半焦基催化剂对生物质热解气相产物的影响

通过表 1 可以发现, 当在重整炉中加入载 La 半焦基催化剂进行催化重整时, 随着重整温度的升高, 燃气产率出现不断增多的现象, 说明随着重整温度的升高, 载 La 半焦基催化剂对燃气的产生有明显的促进效果; 焦油生成量出现不断减少的现象, 说明金属 La 负载于半焦催化剂上会产生很好的催化重整效果, 能促进焦油的二次裂解和重整反应, 同时又因为半焦催化剂为孔隙结构, 比表面积大, 当焦油穿过生物炭时, 生物炭表面的活化位使 π 形电子云失去稳定, 使 C—C 键、C—H 键发生断裂, 生成自由基、小分子热解气物质、轻质焦油和积碳^[18], 从而实现了焦油消减转化, 增加了热解气的产率; 增加温度有利于提高焦油裂解的效率^[19], 并能提高半焦基催化剂的催化重整效果, 但是温度过高将使得半焦基催化剂发生中毒现象, 造成催化效果下降。加入载 La 半焦及催化剂后, 残炭量未发生变化, 是因为残炭主要与热解温度、热解升温速率等条件有关, 此次试验, 探究的变量是重整温度, 故残炭量固定不变。

图 5 为重整炉中加入载 La 半焦基催化剂后热

解气体积分数随重整温度的变化曲线。由图 5 可以看出, 随着重整温度的升高, H₂ 体积分数随之增大^[20], 由 650℃ 时的 20.42% 升高到 850℃ 时的 32.66%, 增大了 12.24 个百分点, 相比于未负载 La 金属的半焦催化剂, 增长速度比较明显; CO、CO₂ 和 CH₄ 的体积分数均有明显下降的趋势。一是由于 La 的添加促进了焦油的二次裂解, 减少了焦油中的 O—H 官能团, 生成了部分水分, 从而促进了焦油水蒸气重整反应(反应式(3)); 二是因为促进了热解挥发分的二次裂解和交互作用, 使得挥发分二次裂解脱氢及缩合反应均得到了加强, 从而得到更多的 H₂^[21]; 相对较高的 CO₂ 含量也促进了干气重整反应(反应式(4))的进行, 产生了更多的 H₂, 由于 H₂ 的产量远大于 CO 的产量, 从而产生 H₂ 体积分数上升、CO 体积分数下降的现象。载 La 半焦基催化剂的加入, 有利于甲烷水蒸气重整反应(反应式(7)、(8))的进行, 促进了 H₂ 的产生, 而 Boudouard 反应(反应式(10))的发生消耗了 CO₂ 的产量, 提高了 CO 的产量, 特别是在 750℃ 以上时, CO 的体积分数变化微弱, 主要是因为 CO 产量的提高使其在不断增大的燃气总量中占比趋于稳定^[22]。

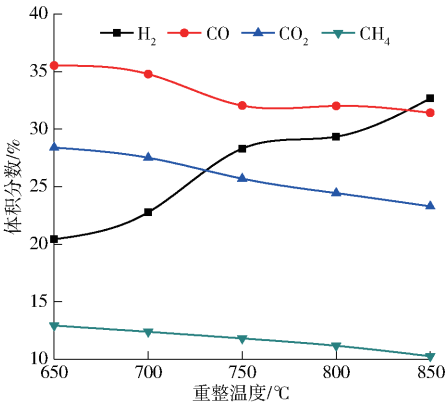


图 5 热解气组分随温度的变化曲线
Fig.5 Variation curves of pyrolysis gas composition with temperature

图 6 是无催化剂、半焦催化剂及载 La 半焦基催化剂 3 种不同条件下热解气相产物各组分的变化关系(800℃ 为例)。由图 6 可以看出, 半焦催化剂的加入对 H₂、CO 的影响较大, 对 H₂ 的产生有促进效果, 特别是载 La 半焦基催化剂的加入, 使得 H₂ 的体积分数明显增大, 明显高于无催化剂时的 16.77% 和以半焦为催化剂时的 20.06%, 说明稀土元素 La 的加入可以促使焦油更加充分的裂解与重整, 生成更多的 H₂; CO 的体积分数在加入半焦催化剂后出现减少的现象, 载 La 半焦基催化剂的加入使得 CO 的体积分数再次降低, 说明半焦催化剂催化重整产生的 CO 量远少于 H₂, 金属 La 的添加能够更好地促

进这种反应的进行,从而出现 H₂ 体积分数升高、CO 体积分数下降的现象。由此可以推测,载 La 半焦基催化剂有利于 H₂ 的产生。

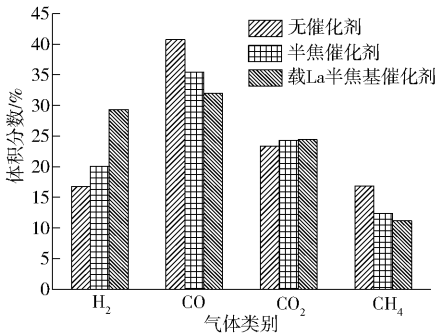


图 6 各气体组分在不同催化条件下的体积分数
Fig. 6 Variation relationship of each gas component under different catalytic conditions

2.4 载 La 半焦基催化剂对生物质热解液相产物的影响

图 7 是无催化剂、半焦催化剂和载 La 半焦基催化剂 3 种条件下热解产物焦油的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试图谱,图 8 是载 La 半焦基催化剂后热解产物焦油在不同重整温度下的傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测试图谱。表 3 为红外光谱主要特征峰对应的化合物。

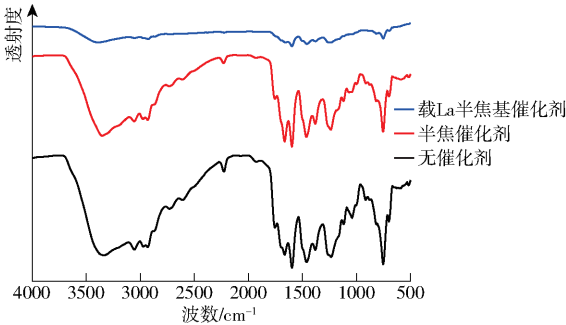


图 7 热解产物焦油的 FTIR 图谱
Fig. 7 FTIR spectrum of pyrolysis product tar

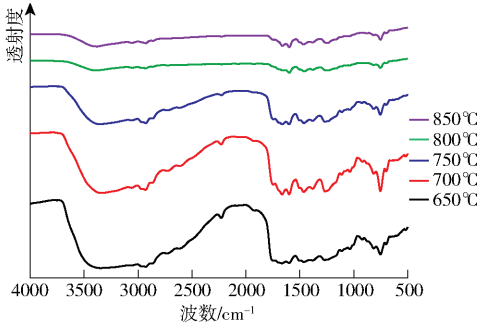


图 8 载 La 半焦基催化剂热解产物焦油的 FTIR 图谱
Fig. 8 FTIR spectra of tar from pyrolysis of La-loaded semi-coke based catalyst

通过图 7 可看出,当焦油通过无催化剂、半焦催化剂和载 La 半焦基催化剂 3 种不同条件进行催化

重整后,官能团发生了明显的变化,区域在 3 200 ~ 3 700 cm⁻¹之间的 O—H 伸缩振动吸收峰有明显的减弱趋势,这说明带有 O—H 官能团的化合物明显减少;经过载 La 半焦基催化剂进行催化重整后的焦油与另两种条件下的焦油相比,差距比较明显,官能团的数目明显减少,C=C、C=O、C—O、O—H 等伸缩振动峰均出现减弱的现象^[23],说明稀土元素 La 可以促进焦油的二次裂解和重整反应,使得焦油中部分难以分解的物质得以分解^[24],产生更多的气体,氧元素由稀土元素 La 吸收形成不易分解的化合物;含氧化合物的减少,会使得生物原油更加稳定,有利于提质生物油^[25]。

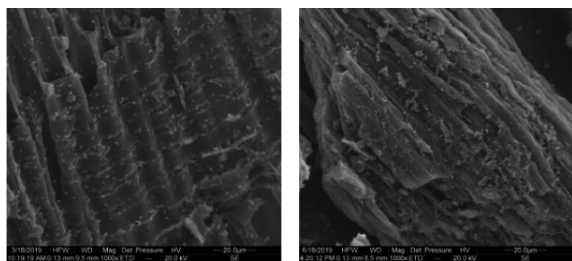
表 3 红外光谱主要特征峰所对应的化合物
Tab.3 Compounds corresponding to main characteristic peaks of infrared spectrum

波数范围/cm ⁻¹	对应的振动模式	对应的化合物
2 775 ~ 3 100	C—H 伸缩	脂肪烃和芳香烃
2 195 ~ 2 270	— C≡C — 伸缩	炔烃
1 630 ~ 1 695	C=O 伸缩	酮类、醛类和羧酸类
1 460 ~ 1 500	芳环 C=C 和 芳香族 C=N 伸缩	芳香烃
1 090 ~ 1 315	C—O 和 O—H 伸缩	酚类和醇类
1 015 ~ 1 270	C—O—C 对称伸缩	芳香醚

通过图 8 可以看出,利用载 La 半焦基催化剂进行催化重整时,焦油的官能团发生了明显的变化,在重整温度升高至 800℃ 以上后,焦油出现了较大的变化,O—H 伸缩振动峰明显下降,基本处于消失的状态,C=C、C=O、C—O、O—H 等伸缩振动峰也出现明显下降的现象,是因为半焦催化剂本身具有较大的比表面积和孔径,能够有效热解大分子物质,促进热解气发生脱水反应,促进 H₂ 的产生;稀土元素 La 的添加,增加了催化剂的活性位点,促进了焦油的二次裂解和重整反应及酚类、醇类、烃类、酮类等化合物的减少,同时促进了焦油脱水脱氧反应,产生更多的气体。

2.5 载 La 半焦基催化剂催化重整前后的变化

图 9 是半焦基催化剂在重整温度为 800℃ 时反应前、后的 SEM 图,由图 9 可以看出,经过负载后的半焦催化剂表面及孔道内金属 La 分布比较均匀,有部分细小孔道被堵塞,表面结构紧密排列,互为层状,形成这样的现象主要是因为木质素之间的融化交联作用而形成了紧密结构层^[26];反应后的半焦催化剂表面发生了一定的不规则颗粒间的团聚现象,团聚所形成的团簇大小不同^[27],造成了孔结构明显减少,比表面积相较于未反应之前有所减小,再者因为催化重整反应过程中有积碳和积灰产生,堵塞孔道造成比表面积减小。



(a) 反应前 (b) 反应后

图 9 半焦催化剂反应前、后 SEM 图

Fig.9 SEM of before and after semi-coke catalyst reaction

图 10 是载 La 半焦基催化剂(6-La/char)反应前、后的 XRD 射线衍射图(800℃ 为例),相比于反应前,反应后的半焦基催化剂强度发生了一定的减弱,且半焦基催化剂表面元素发生了明显的变化,由图 10 可以看出载 La 半焦基催化剂反应前活性组

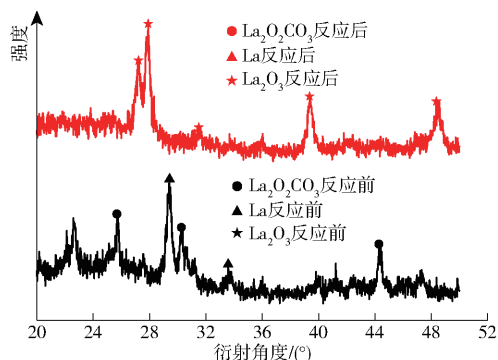


图 10 载 La 半焦基催化剂催化重整前、后 XRD 图谱

Fig.10 XRD pattern of La-loaded semi-coke based catalyst before and after catalytic reforming

分为 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 La,而经过催化重整后的载 La 半焦基催化剂主要活性成分为 La_2O_3 。

3 结论

(1)采用浸渍法制备了载 La 半焦生物质热解催化剂,经过负载后 La 半焦催化剂表面及孔道内均匀分布,La 负载量为 6% 时的半焦基催化剂性能较好。

(2)载 La 半焦基催化剂可以有效地促进生物质焦油的裂解、提高燃气产率。随着重整温度的升高,焦油的傅里叶变换红外光谱发生了吸收峰明显减少的现象。重整温度为 800℃ 时,加入 La 负载量为 6% 的半焦基催化剂后,焦油生成量明显减少,燃气产率最高,为 531 g/kg,焦油生成量最少,为 90 g/kg。

(3)在加入 La 负载量为 6% 的半焦基催化剂条件下,随着温度的升高, H_2 体积分数由 650℃ 时的 20.42% 升高至 850℃ 时的 32.66%,升高明显;当重整温度在 800℃ 时,载 La 半焦基催化剂使生物质热解 H_2 的产率为 29.34%,明显高于无催化剂时的 16.77% 和以半焦为催化剂时的 20.06%。

(4)经催化重整后,载 La 半焦基催化剂存在金属元素的团聚,且活性组分发生了变化, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 和 La 转化为 La_2O_3 ,积碳积灰现象发生,堵塞了催化剂表面部分孔道,使催化活性有所减弱。

参 考 文 献

- [1] 余永,韦林,王德成,等. 秸秆生物质旋转床反应器热解载气试验[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(增刊):305-310. YU Yong, WEI Lin, WANG Decheng, et al. Straw biomass pyrolysis experiment in rotating bed reactor with different carrier gas [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(Supp.):305-310. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=2016s047&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.S0.047. (in Chinese)
- [2] 牛永红,韩枫涛,张雪峰,等. 白云石催化松木燃料棒水蒸气气化试验[J/OL]. 农业机械学报, 2016, 47(12):246-252. NIU Yonghong, HAN Fengtao, ZHANG Xuefeng, et al. Experiment on steam gasification of pine fuel rods with dolomite catalyst [J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2016, 47(12):246-252. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20161230&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2016.12.030. (in Chinese)
- [3] 吴创之,刘华财,阴秀丽. 生物质气化技术发展分析[J]. 燃料化学学报,2013,41(7):798-804. WU Chuangzhi, LIU Huacai, YIN Xiuli. Status and prospects for biomass gasification[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013,41(7):798-804. (in Chinese)
- [4] 边轶,刘石彩,简相坤. 生物质热解焦油的性质与化学利用研究现状[J]. 生物质化学工程, 2011, 45(2):51-55. BIAN Yi, LIU Shicai, JIAN Xiangkun. The state art of view of research progress on characteristics and chemical utilization of tar from biomass pyrolysis[J]. Biomass Chemical Engineering, 2011, 45(2):51-55. (in Chinese)
- [5] 胡沔. 半焦载 Fe-Ni 催化剂的制备及其对生物质催化热解的机理研究[D]. 武汉:华中科技大学, 2015. HU Mian. Preparation and mechanism for char supported Fe-Ni catalysts on biomass catalytic pyrolysis[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2015. (in Chinese)
- [6] 秦丽元,张世慧,高忠志,等. 生物炭与木质素混合成型及其燃烧特性研究[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(4):276-283. QIN Liyuan, ZHANG Shihui, GAO Zhongzhi, et al. Molding fuel and combustion characteristics of biochar and lignin[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(4):276-283. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170436&journal_id=jcsam. DOI:10.6041/j.issn.1000-1298.2017.04.036. (in Chinese)
- [7] 牛永红,王倩倩,蔡尧尧,等. 生物质半焦气化及应用研究现状[J]. 应用化工, 2019,48(7):1696-1699.

- NIU Yonghong, WANG Qianqian, CAI Yaoyao, et al. Research status of biomass char gasification and application[J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(7): 1696 – 1699. (in Chinese)
- [8] 周卫红, 白斌, 李兰兰, 等. 生物质活性半焦制备及应用研究现状[J]. 广州化工, 2015, 43(22): 23 – 26.
ZHOU Weihong, BAI Bin, LI Lanlan, et al. The research status on preparation and application of biomass activated char[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(22): 23 – 26. (in Chinese)
- [9] 尤占平, 由世俊, 李宪莉, 等. 生物质炭催化裂解焦油的性能研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(3): 39 – 42.
YOU Zhanping, YOU Shijun, LI Xianli, et al. Study on biomass char on catalytic pyrolysis performance of tar[J]. Renewable Energy Resources, 2011, 29(3): 39 – 42. (in Chinese)
- [10] GUO F Q, LI X L, LIU Y, et al. Catalytic cracking of biomass pyrolysis tar over char-supported catalysts[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 167(7): 81 – 90.
- [11] LI X, ZHANG X, SHAO S, et al. Catalytic upgrading of pyrolysis vapor from rape straw in a vacuum pyrolysis system over La/HZSM – 5 with hierarchical structure[J]. Bioresource Technology, 2018, 259(4): 191 – 197.
- [12] NGUYEN L, VAN TRAN T, NGO P T, et al. Modification of a ZSM – 5 catalyst by La for use in fluid catalytic cracking[J]. Petroleum Science and Technology, 2019, 37(14): 1713 – 1721.
- [13] 贾吉秀, 赵立欣, 孟海波, 等. 生物质热解焦油燃烧试验系统设计与试验[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(12): 334 – 339.
JIA Jixiu, ZHAO Lixin, MENG Haibo, et al. Design and experiment on biomass pyrolysis tar combustion system[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(12): 334 – 339. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20181239&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.12.039. (in Chinese)
- [14] 孟光范, 赵保峰, 张晓东, 等. 生物质二次裂解制取氢气的研究[J]. 太阳能学报, 2009, 30(6): 837 – 841.
MENG Guangfan, ZHAO Baofeng, ZHANG Xiaodong, et al. Study on hydrogen production from biomass by twice decomposmon[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica, 2009, 30(6): 837 – 841. (in Chinese)
- [15] 张络明, 许春芳, 马通, 等. La 改性 ZSM – 5 分子筛及其在催化裂解反应中的应用[J]. 化工学报, 2016, 67(8): 3408 – 3414.
ZHANG Luoming, XU Chunfang, MA Tong, et al. Synthesis of La-modified ZSM – 5 zeolite and performance for catalytic cracking reaction[J]. CIESC Journal, 2016, 67(8): 3408 – 3414. (in Chinese)
- [16] AVI U, YE S, SIBUDJING K, et al. Permittivity and chemical characterization of woody biomass during pyrolysis and gasification[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 355: 255 – 268.
- [17] WANG D, YUAN W, JI W. Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning[J]. Applied Energy, 2011, 88(5): 1656 – 1663.
- [18] GILBERT P, RYU C, SHARIFI V, et al. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23): 6045 – 6051.
- [19] SESHADRI K S, SHAMSI A. Effects of temperature, pressure, and carrier gas on the cracking of coal tar over a char-dolomite mixture and calcined dolomite in a fixed-bed reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1998, 37(10): 3830 – 3837.
- [20] 张范. 落下床中煤与生物质的共热解研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
ZHANG Fan. Research on co-pyrolysis of biomass and coal in a free fall reactor[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012. (in Chinese)
- [21] 刘慧慧, 邹俊, 邓勇, 等. 改性生物质炭对棉秆热解挥发分析出特性的影响[J]. 农业工程学报, 2016, 32(22): 239 – 243.
LIU Huihui, ZOU Jun, DENG Yong, et al. Influence of modified biomass char on releases characteristics of volatiles during pyrolysis of cotton stalk[J]. Transactions of the CSAE, 2016, 32(22): 239 – 243. (in Chinese)
- [22] ZHANG S, SONG Y, SONG Y C, et al. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part III: effects of inorganic species in char on the reforming of tars from wood and agricultural wastes[J]. Fuel, 2016, 183: 177 – 184.
- [23] 荣令坤, 印万忠, 初莱, 等. La₂O₃ 对热解半焦脂肪性和芳香性的影响[J]. 稀土, 2015, 36(2): 29 – 35.
RONG Lingkun, YIN Wanzhong, CHU Mo, et al. Effect of La₂O₃ on aliphaticity and aromaticity of semicoke in coal pyrolysis process[J]. Chinese Rare Earths, 2015, 36(2): 29 – 35. (in Chinese)
- [24] 张玉黎, 肖睿, 何光莹. Fe/La/SBA – 15 对生物质气化影响研究[J]. 工程热物理学报, 2013, 34(1): 173 – 176.
ZHANG Yuli, XIAO Rui, HE Guangying. Catalytic steam gasification of biomass with Fe/La/SBA – 15 catalyst[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2013, 34(1): 173 – 176. (in Chinese)
- [25] 李小华, 王嘉骏, 樊永胜, 等. Fe、Co、Cu 改性 HZSM – 5 催化热解制备生物油试验[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(2): 305 – 313.
LI Xiaohua, WANG Jiajun, FAN Yongsheng, et al. Fe, Co and Cu modified HZSM – 5 catalysts for online upgrading of pyrolysis vapors from rape straw[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(2): 305 – 313. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20170241&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2017.02.041. (in Chinese)
- [26] 范方宇, 李晗, 邢献军. 温度对玉米秸秆成型颗粒烘焙制备生物炭及其特性的影响[J]. 农业工程学报, 2019, 35(1): 220 – 226.
FAN Fangyu, LI Han, XING Xianjun. Effect of temperature on preparation and characteristics of corn straw pellets torrefaction biochar[J]. Transactions of the CSAE, 2019, 35(1): 220 – 226. (in Chinese)
- [27] 李小华, 胡超, 张小雷, 等. La 改性 MCM – 41 在线催化提质生物油研究[J/OL]. 农业机械学报, 2018, 49(7): 296 – 302.
LI Xiaohua, HU Chao, ZHANG Xiaolei, et al. In-suit catalytic online upgrading of bio-oil over La/MCM – 41[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2018, 49(7): 296 – 302. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?flag=1&file_no=20180735&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2018.07.035. (in Chinese)