

生物质裂解气的催化重整调变特性研究

杨延涛¹、雷廷宙²、徐海燕³、陈高峰³、李自杰³

(1.河南农业大学机电工程学院, 郑州450002; 2.河南省科学院, 郑州450008; 3.河南省科学院能源研究所有限公司, 郑州450008)

摘要: 采用真空浸渍法制备了双金属氧化物的复合型整体催化剂, 考察了不同工况条件对生物质裂解气的催化重整调变反应性能的影响, 结果表明, 负载NiO-Co₃O₄双氧化物的复合型催化剂, 在850 °C, CH₄的转化率达到94%, C₂H₄的转化率达到98%。

随着石油资源的日益枯竭, 以及雾霾天气带来的恶劣影响, 发展替代能源的重要性日益紧迫, 我国拥有丰富的生物质资源, 但是简单粗放的利用方式造成这些含碳资源极大的浪费和环境污染, 将生物质资源热解气化, 再经催化剂转化为高品质的洁净燃料, 其利用技术与化石燃料利用方式具有很大的兼容性, 可以弥补石油资源的短缺, 是近期化石能源替代较为现实可行的途径, 生物质重整调变技术是生物质液体燃料合成的关键, 但粗生物质燃气中的组分复杂, 多焦油和CO₂、CH₄等成分则制约了生物质气化合成技术的发展^[1-3], 因此需要对粗生物质燃气进一步的焦油裂解和重整调变, 以达到合适的H₂/CO比例, 从而满足燃料合成系统对气体品质的要求^[4-10]。

目前, 生物质裂解气的深度净化, 重整成为气化技术在合成工业应用中的瓶颈, 利用生物质裂解气作为原料合成制备醇基液体燃料逐渐受到重视, 但是生物质裂解气中存在高温积炭, 低温歧化反应积炭等问题, 对生物质裂解气净化重整过程的认识^[11-16]、催化剂的筛选成为研究的热点^[17-20], 作者采用真空浸渍法制备了一系列双金属复合催化剂, 并考察了其催化性能, 以200目的堇青石颗粒作为载体, 表面浸渍复合的双金属氧化物, 制备出整体式催化剂, 对生物质裂解气重整进行了研究。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

选用市售的200目的堇青石颗粒作为催化剂载体, 扩容后浸渍活性组分。扩容: 先用30%草酸溶液煮沸30min, 然后用蒸馏水冲洗, 干燥研磨后备用。

浸渍金属盐: 称取一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O、Zr(NO₃)₄·5H₂O, 用100mL的蒸馏水将三种硝酸盐, 两两组合配置成混合溶液, 将处理后的堇青石载体浸渍在上述混合溶液中, 真空浸渍24h, 经过陈化后在烘箱中于120 °C干燥5h, 然后在马弗炉中以650 °C的温度煅烧6h, 将煅烧后的负载有金属氧化物的堇青石载体在研钵中研磨成粉末, 再将这些粉末在压片机上压制切碎成200目的颗粒, 即可得所需的双金属复合型催化剂MO-Co₃O₄、NiO-ZrO₂、Co₃O₄-ZrO₂。

1.2 生物质裂解气组分重整实验

实验采用生物质裂解模拟气, 气体组分为: H₂: 15.88%、CO: 11.92%、C₂H₄: 2.49%、CO₂: 21.72%、CH₄: 14.97%、N₂: 33.02%。催化剂用H₂/N₂=5/95的还原气进行还原, 还原温度为750 °C, 还原时间为3h。还原结束后直接切换生物质裂解模拟气, 气体流速为10 mL/min, 考察了反应时间、反应温度及不同的复合催化剂等反应条件对反应性能的影响。

1.3 产物分析

反应产物生物质合成气中H₂、N₂、CO、CH₄、CO₂等气体通过岛津GC-2014型气相色谱TCD检测器检测, CH₄、C₂H₄、C₂H₆等有机组分气体通过岛津GC-2014型气相色谱FID检测器检测, 两个色谱之间通过CH₄进行关联。采用外标法确定各组分的浓度, 两个检测器之间通过CH₄进行关联。TCD分离柱选用TDX-(3m × 3mm)色谱柱, 载气米用高纯He; FID分离柱选用Porapak-Q(3m × 3mm)色谱柱, 载气米用高纯N₂。

2结果与讨论

2.1催化剂对催化重整性能的影响

在反应温度为850℃，生物质裂解气流速为100mL/min的工况下，分别考察1：NiO-Co₃O₄、2：NiO-ZrO₂、3：Co₃O₄-ZrO₂三种不同的复合型催化剂对生物质裂解气重整性能的影响，催化剂上各种金属氧化物的负载量都为3%。结果见图1。

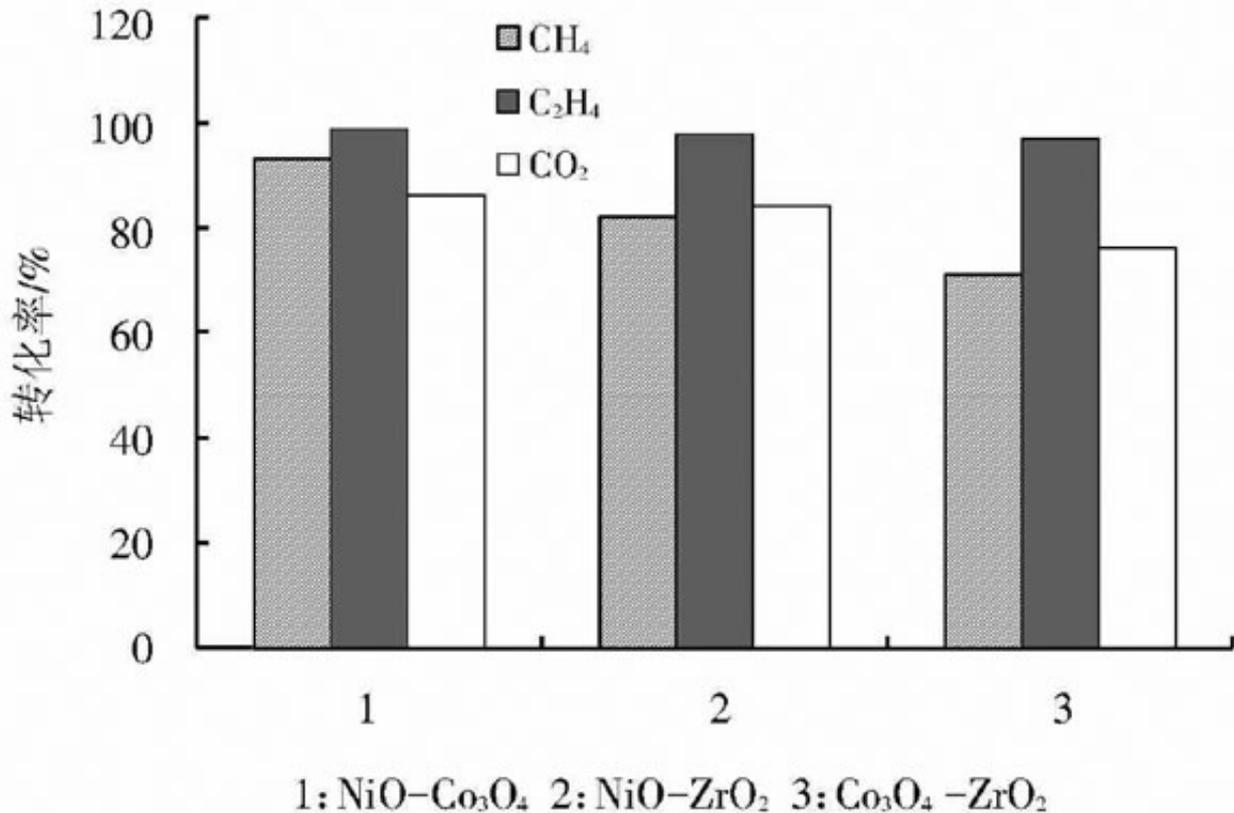


图1 生物质裂解气转化率随催化剂的变化

Fig.1 Conversion of biomass fuel gas with catalyst

由图1可知，不同的双金属复合型催化剂对生物质裂解气重整反应性能有明显的影响，从图上三个催化剂1、2、3的顺序来看，1的效果明显好于2和3中含有ZrO₂的复合型催化剂的催化重整效果。从图1来看，三种不同的复合型催化剂对C₂H₄的转化率影响都不大，三种不同类型的催化剂都能够很好地将C₂H₄进行转化，转化效果差异较大的是CH₄和CO₂，由图1可以看出含有NiO的复合型催化剂能够明显提升CH₄和CO₂的转化率。

2.2反应温度对催化重整性能的影响

在生物质裂解气流速为100mL/min的工况下，采用堇青石负载3%NiO-Co₃O₄的复合型催化剂考察不同反应温度对生物质裂解气重整性能的影响，催化剂上各种金属氧化物的负载量都为3%。由图2可知

，生物质裂解气

中各组分的浓度随反应温度的增加有明显的变化。随着反应温度的升高，目标组分H₂和CO的组分含量在不断地升高，在850℃时候，H₂体积分数达到33.52%，是生物质裂解气H₂原始组分15.8

8%的2倍，CO含量达到32.

3%，是生物质裂解气中CO原始组分11.92%的2.7倍

。其他组分CH₄和CO₂的减少，说明在较高温度下，CH₄+CO₂=2CO+2H₂，该温度下CH₄和CO₂

的重整反应比较完全，进一步说明了所选用的NiO-Co₃O₄的复合型催化剂对生物质裂解气具有较好的重整调变性能。

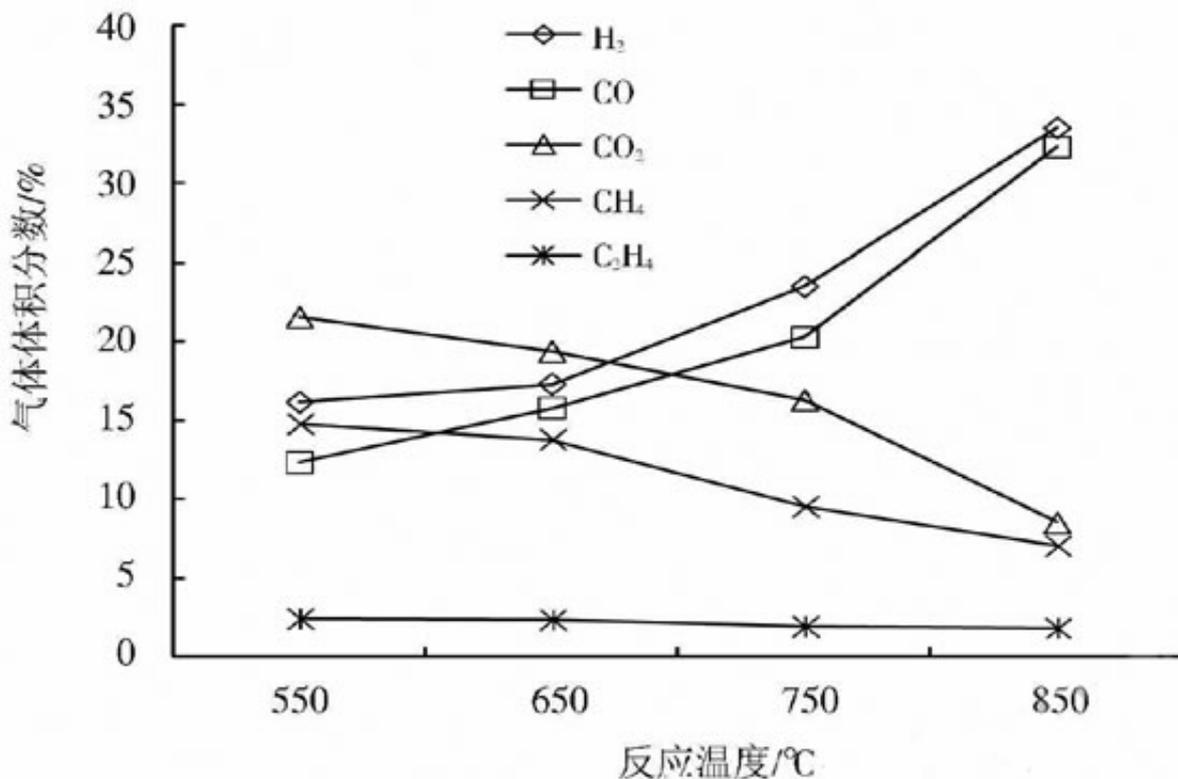


图2 生物质裂解气各组分含量随反应温度的变化

Fig.2 Composition of biomass fuel gas with reaction temperature

2.3 催化剂重整反应稳定性的考察

在生物质裂解气流速为100 mL/min反应温度为850℃的工况下采用堇青石负载3%NiO-Co₃O₄

的复合型催化剂考察催化剂重整反应的稳定性。随着反应的持续进行，各气体组分的转化率并没有发生明显的变化，并且在考察的200h反应时间内，没有明显的失活现象。在整个考察时间内，CH₄的转化率稳定在94%左右，C₂H₄的转化率稳定在98%左右，说明

采用的堇青石载体结构稳定，负载在其表面的NiO-Co₃O₄

金属氧化物的固溶体结构相对稳定，能够保持催化剂在整个反应考察时间段内的活性位处于稳定有效的状态（图3）。

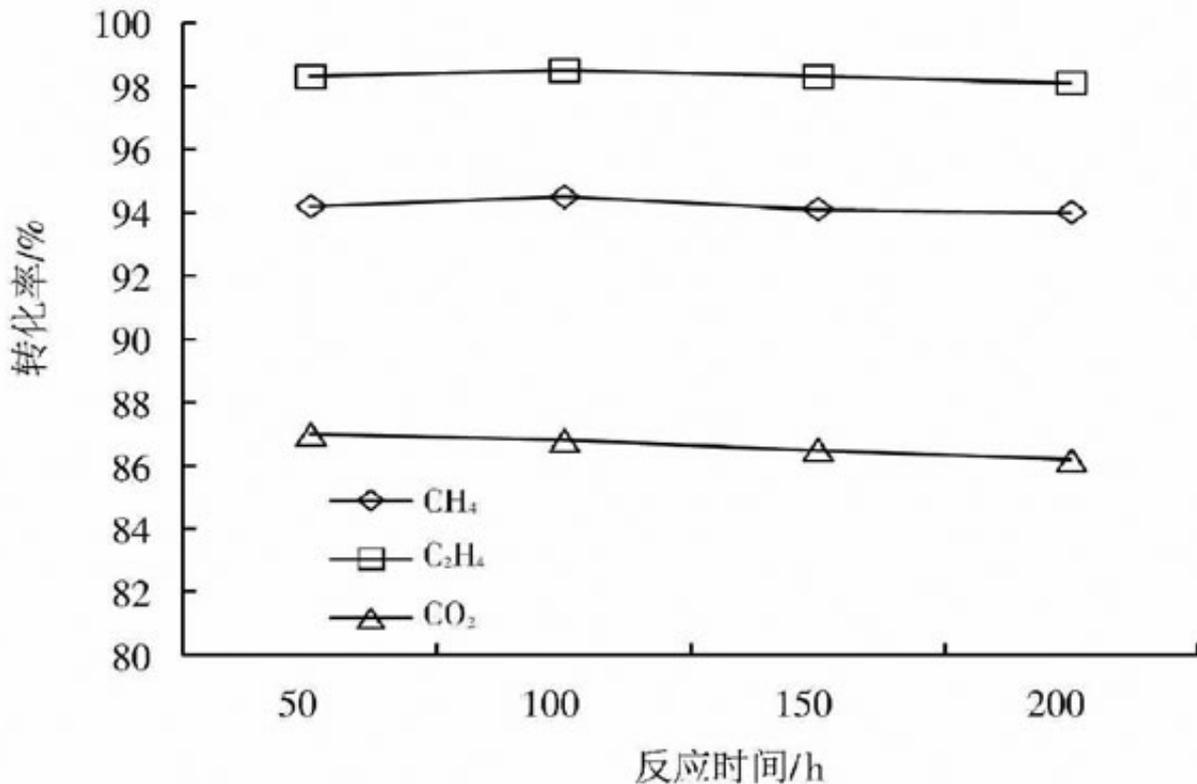


图3 生物质裂解气中各组分转化率随反应时间的变化

Fig.3 Conversions of biomass fuel gas with time

3结论

以堇青石为载体制备的NiO-Co₃O₄

双金属氧化物催化剂对生

物质裂解气具有较好的重整性能；较高的反应温度

更加有利于CH₄和C₂H₄烷烃的转化，在850℃，CH₄的转化率达到94%，C₂H₄

的转化率达到98%；以堇青石为载体制备的NiO-Co₃O₄

双金属氧化物催化剂在200h的反应时间内，保持了稳定的催化活性和反应稳定性。

参考文献：

[1]林伟钢，宋文立.丹麦生物质发电的现状和研究发展趋势[J].燃料化学学报，2001，29(6)：650-655.

[2]汪俊峰，常杰，阴秀丽，等.生物质催化合成甲醇的研究[J].燃料化学学报，2005，3(1)：58-61.

[3]赵先国，常杰，吕鹏梅，等.生物质流化床富氧气化的实验研究[J].燃料化学学报，2005，3(2)：199-204.

[4]Corella J, Sanz A. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers: a pseudo-rigorous model for stationary state[J].Fuel Processing Technology, 2005, 86(9)：1021-1053.

[5]Yan Z, Bukur D B, Goodman D W. Silica-supported rhodium-cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis[J].Catalysis Today, 2011, 160(1-2)39-43.

[6]Den breenen J P, Sietsma J R A, Friedrich H, et al. Design of supported cobalt catalysts with maximum activity for the Fischer-Tropsch synthesis[J].Journal of Catalysis, 2010, 276(1)：146-152.

- [7]Guczi L , Boskovic G , Kiss E. Bimetallic cobalt based catalysts[J].Catalysis Review , s : Science and Engineering , 2010 , 52 (2) : 133-203.
- [8]Ali S , Mohd Zabidi N A , Subbarao D. Correlation between Fischer-Tropsch catalytic activity and composition of catalysts[J].Chemistry Central Journal , 2010 , 5(1) : 68.
- [9]Wei C , Chernavskii P A , Gengembre L , et al. Cobalt species in promoted cobalt alumina-supported Fischer-Tropsch catalysts[J].Journal of Catalysis , 2007 , 252(2) : 215-230.
- [10]王晨光 , 王铁军 , 马隆龙 , 等.NiO-MgO固溶体蜂窝催化剂部分氧化重整净化生物质气特性[J].化工学报 , 2009 , 60(4) : 898-904.
- [11]李顺清 , 雷廷宙 , 朱金陵 , 等.Cu-Ru-Co/7-Al₂O₃催化剂费托合成生物质合成气性能研究[J].太阳能学报 , 2016 , 37(8) : 2129-2133.
- [12]王大文.甲烷水蒸气重整的Ni基整体式催化剂的制备和表征[J].天然气化工 , 2009 , 4(6)27-30.
- [13]李龙之 , 宋占龙 , 马春元 , 等.生物质气化尾气CO₂联合微波重整甲苯制备合成气[J].农业工程学报 , 2014 , 20(23) : 268274.
- [14]吕永兴 , 吴创之 , 潘贤齐 , 等.生物质气化重整催化合成液化石油气[J].太阳能学报 , 2013 , 3(12) : 2016-2020.
- [15]吕永兴 , 王铁军 , 李宇萍 , 等.生物质合成气一步法合成LPG的实验研究[J].燃料化学学报 , 2008 , 36(2) : 246-249.
- [16]王刚 , 李文 , 衣悦涛 , 等.氢气和合成气下生物质高压液化过程的实验研究[J].燃料化学学报 , 2008 , 3(5) : 563-569.
- [17]李凯 , 定明月 , 李宇萍 , 等.镍基整体式催化剂上生物质粗燃气重整调变的特性研究[J].燃料化学学报 , 2012 , 40(6) : 692-697.
- [18]李龙之 , 宋占龙 , 王孚懋 , 等.微波辐照生物质焦强化CO₂重整CH₄制备合成气[J].煤炭学报 , 2013 , 3(9) : 1662-1667.
- [19]Liu Shaomin , Chen Mingqiang , Chu Lei , et al. Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni-Mo supported on modified sepiolite catalysts[J].International Journal of Hydrogen Energy , 2013 , 3(10) : 3948-3955.
- [20]定明月 , 熊伟 , 涂军令 , 等.生物质粗燃气重整净化技术研究及其研究进展[J].林产化学与工业 , 2015 , 35(1) : 145-150.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/125491.html>