

生物质催化气化实验研究

许庆利, 张素平, 王复, 李洪宇, 亓伟, 蓝平, 颜涌捷

(华东理工大学生物质能研究中心, 上海 200237)

摘要: 在常压流化床上进行了生物质在水蒸气条件下的实验研究。实验装置主体由常压流化床反应器和固定床催化裂解反应器组合而成。生物质原料为木屑, 焦油裂解催化剂分别选用煅烧白云石和镍基重整催化剂。实验结果表明, H_2

$/CO(H/C)$ 的摩尔比随着气化温度、水蒸气质量/生物质质量(S/B)的升高迅速增加, 但催化裂解温度变化对H/C的影响较小。另外, 在催化裂解反应器中使用催化剂种类不同, H/C也不同。本文采用两段催化裂解, 一段催化剂采用煅烧白云石, 二段采用镍基催化剂, 焦油裂解率达到96.70%。采用两段催化裂解, 不但可以提高焦油的裂解率, 增加了 H_2 和CO收率, 净化生物质裂解气, 而且可以防止镍基重整催化剂失活, 延长其使用寿命。

生物质是可再生能源的重要组成部分, 生物质资源开发利用已引起世界各国政府的关注^[1-5]。

生物质能源是可再生能源中唯一可被用来生产液体燃料和化学品的碳资源, 通过生物质的气化过程制备合成气, 进而通过费-托合成工艺将这种合成气合成为甲醇、二甲醚等液体燃料的研究日益受到重视^[6-10]。

目前生物质气化在国内外得到了广泛的研究。美国环保署(EPA)和加州大学合作进行了Hynol Process的研究, 将生物质和氢气转化为合成气, 从而合成醇醚燃料, 在实验室规模中生物质碳转化率达到75%, 并建立了中试规模的示范工厂^[11-12]。

德国太阳能和氢能研究中心与意大利环境研究所合作, 对不同的生物质合成工艺进行了研究, 并进行了技术经济评价, 目的是探索最优化的生物质合成醇醚燃料的技术路线^[13]。

国内在生物质气化技术上已经积累了较为丰富的经验, 并逐步扩大了商业化运作的规模, 但生物质能利用形式多集中在农村生物质管道煤气、生物质气化发电等技术上。中国科学院广州能源研究所采用空气-水蒸气做气化介质制备合成气用来合成液体燃料, 开发出一条制取液体燃料的绿色工艺^[7, 9-10]。

但是制备的合成气中氮气作为惰性气体, 降低了CO、 H_2 的分压, 降低了转化率, 增加了成本。

生物质气化制备的合成气中 H_2/CO 低、 CO_2 含量高, 含有较多的焦油, 不利于醇醚燃料和费-托合成, 需进行净化和调变化学当量比, 提高生物质的转化率, 降低液体燃料的生产成本。国内外对催化裂解研究较多, 国外主要的研究机构有瑞典的TPS AB和KTH、芬兰的VTT、新西兰的BTG

BV, 还有西班牙的马德里和萨拉格萨大学^[14]。

国内主要有清华大学开展了用苯和甲

苯模拟焦油在煤灰, 氧化钙下催化试验^[15-16]。广东工业大学郭建维等^[17]

和广州能源研究所王铁军等^[18]

也开展了生物质催化裂解气化研究。这些研究者一致认为镍基催化剂具有很高的焦油裂解率, 且对生物质合成气的组成具有一定的调变作用^[19-20]。

。本文主要从水蒸气气化的角度对生物质的催化气化制备合成气进行了研究, 生物质的催化气化是以生产合成气为最终目的, 要尽可能提高裂解气中 $H_2/CO(H/C)$ 、 H_2

和CO的体积分数, 降低裂解气中焦油的含量, 以减轻后续工段的难度。

1 实验部分

1.1 实验原料

为了提高流化床内的传热和流化质量, 床内加入了40g的工业用沙, 粒度为0.246~0.198mm。实验原料为上海某锯木厂的松木锯末, 粒度为0.350~0.246mm, 其工业分析和元素分析结果如表1所示。

表 1 松木锯末的工业分析和元素分析（干燥基）

工业分析/%				元素分析/%		
挥发分	固定碳	灰分	水分	碳	氢	氧
68.75	18.08	1.42	11.75	43.17	6.27	48.89

1.2实验装置

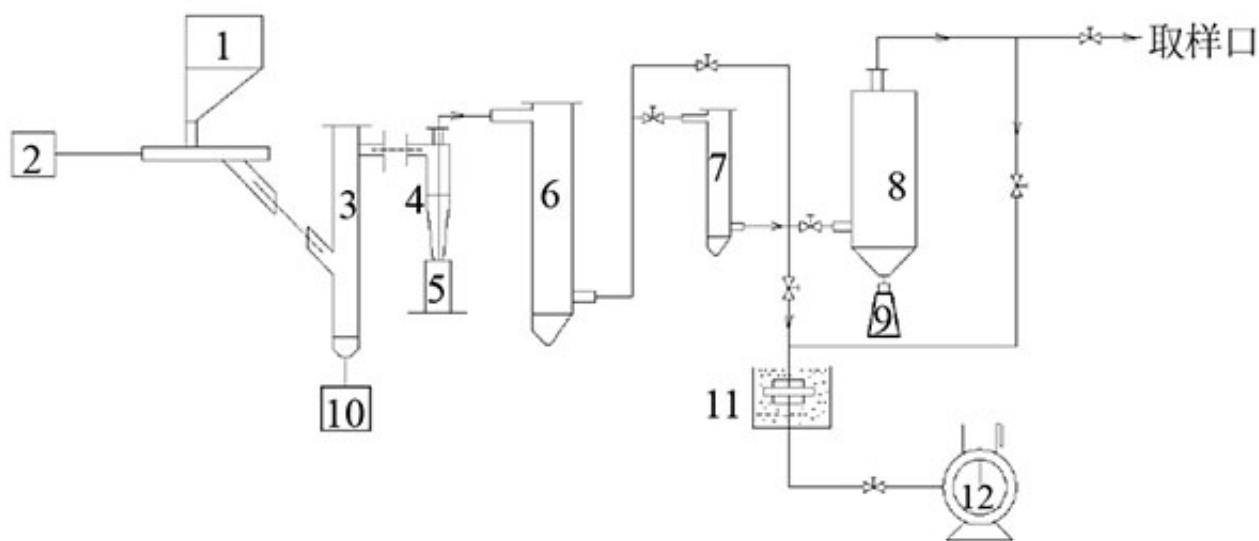


图 1 流化床生物质气化流程图

1—料斗；2—螺杆进料器；3—流化床反应器；4—旋风分离器；5—灰斗；6—催化裂解反应器 I；7—催化裂解反应器 II；8—冷凝器；9—液体产物收集器；10—水蒸气发生器；11—焦油取样器；12—湿式流量计

实验装置如图1所示。实验装置主要包括2部分：流化床气化炉和固定床催化裂解反应器。常压流化床气化炉总高为1500mm，内径为100mm。气化炉材质普通不锈钢，可以耐1000 高温。上、下部外侧各有一个3000W电炉。在流化床气化炉上部和下部设有2个测温点。在流化床气化炉顶部中心设有测压点。过热水蒸气作为气化剂从气化炉底部进入。

固定床催化反应器总高为1105mm，内径为150mm。催化反应器材质也为普通不锈钢，可以耐1000 高温。上、下部外侧各有一个3000W电炉。在催化反应器进口和催化床层上设有2个测温点。

1.3实验方法

为了每次实验有可比性，实验前先将木粉放在105 的烘箱里烘3~4h。向料斗加入已烘干木屑（0.350~0.246mm）。在料斗顶部通入一定量的氮气，用来平衡料斗压力与反应器压力，防止流化床内的气体反窜，使物料能顺利进入流化床反应器。

打开木屑进口处的冷凝水，防止木屑在此处受热焦化堵塞。预热流化床反应器、旋风分离器、催化床反应器和水蒸

气发生器温度到设定温度。当反应器中的温度稳定后,通过螺杆进料机向流化床进料,进料机的进料速度由调速器控制。当反应达到稳定状态后(约20min),每隔10min取一次样,共取5次,实验结果取5次平均值。

1.4产物分析

在实验中焦油的取样分析以GB 12208—90《城市燃气中焦油含量的测定方法》标准,以玻璃纤维滤膜为吸收剂,采用重量法测定生物质裂解气中焦油的含量。

采用Agilent 6820气相色谱仪及其自带色谱数据工作站。色谱操作条件为:TCD检测为250℃,3m填充柱,载气Ar,程序升温,初始温度50℃,升温速度60℃/min,升到230℃后恒温5min,柱前压力为0.28MPa,进样量为1000μL,载气流速40mL/min。采用校正面积归一化法计算气化气中各个组成的组成。

2结果与讨论

流化床生物质气化过程主要经历物料的干燥、裂解、氧化反应和还原反应,由于气化过程比较复杂,影响因素也比较多,本文重点考察气化温度、水蒸气量/木屑量(S/B)、裂解温度以及不同种类的催化剂等工艺条件对气化过程的影响。其中,WHSV(催化剂质量空速)定义为生物质进料速率与固定床反应器内所用催化剂质量之比。

2.1气化温度对气化结果的影响

实验过程中固定S/B(4.0)、Steam(1600mL/h)、Biomass(0.4kg/h)、裂解温度(800℃)、催化剂(白云石,在空气中煅烧900℃,5h,催化剂直径2~4mm,200g),木屑(0.35~0.246mm),WHSV(2.0h⁻¹)

,考察气化温度对H/C、碳转化率、气体组成的影响。气化过程中焦油的生成取决于焦油生成的一次反应和焦油的二次裂解的竞争反应^[21]。气化温度对裂解气中焦油的含量有很大的影响,其变化趋势如图2所示。

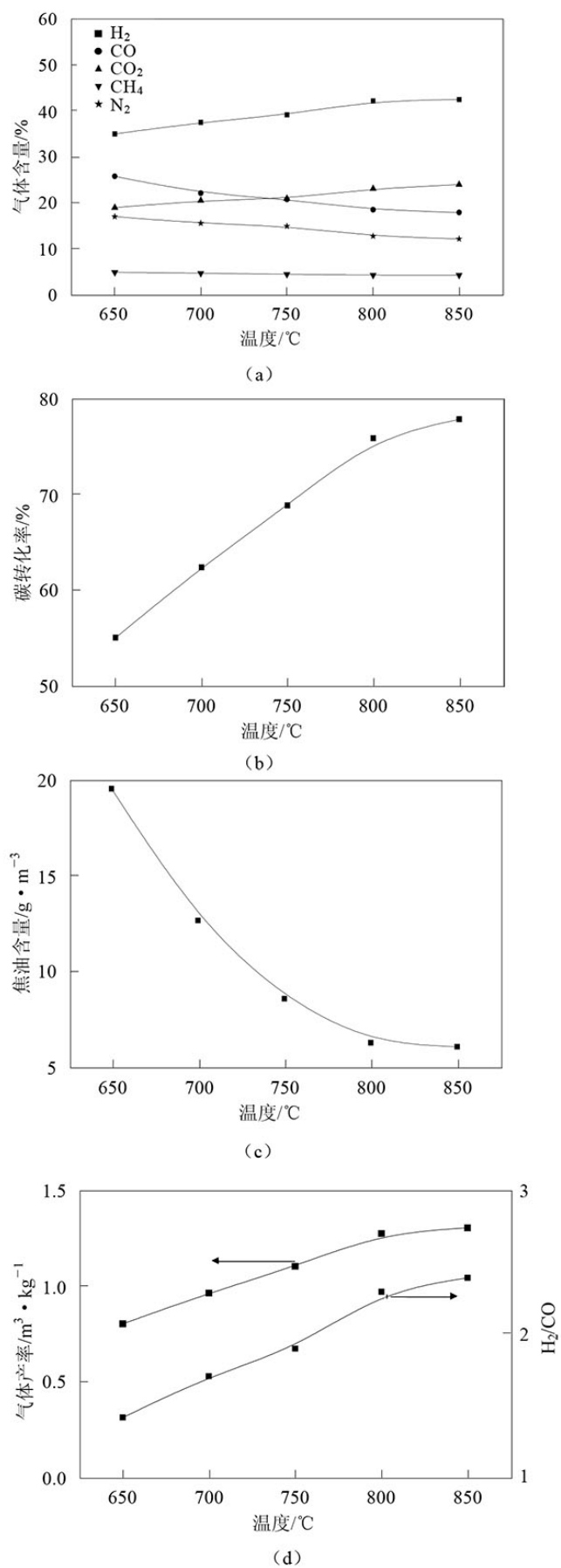


图2 气化温度对气化结果的影响

从图2可以看出,碳转化率、H/C都随着温度的升高而上升,焦油生成量随温度升高而下降。当温度高于800℃时,碳转化率升高速率变缓,焦油含量下降速率也变缓。这主要是由于木屑水蒸气气化反应是吸热反应,温度升高有利于反应的进行,所以

以气体产率和碳转化率都随着温

度的升高而上升。另外,从气体组成上可以看出, H_2 、 CO_2

的含量随着温度的升高而上升, CO 的含量随

着温度的升高而降低。 CH_4

的含量随温度变化不大。这是由于温度升高,焦油二次裂解增强的程度超过了一次反应而导致焦油裂解为小分子化合物和气体,这些气体主要为烯烃等碳氢化合物^[22]

,这些烯烃等碳氢化合物与水蒸气反应 $[2C_nH_m + 4nH_2O \rightarrow 2nCO_2 + (4n+m)H_2]$

为吸热反应,温度的升高有利于反应向右进行造成的。同时也是造成H/C增加的主要原因。通过以上分析可以看出气化温度在800℃时,气化效果较好。

2.2不同S/B下的气化结果

实验过程中气化温度(800℃)、裂解温度(800℃)、Biomass(0.4kg/h)、催化剂(白云石,在空气中煅烧900℃,5h,催化剂直径2~4mm,200g),木屑(0.35~0.246mm),WHSV($2.0h^{-1}$),考察S/B对H/C、碳转化率、气体组成的影响,实验结果见图3。

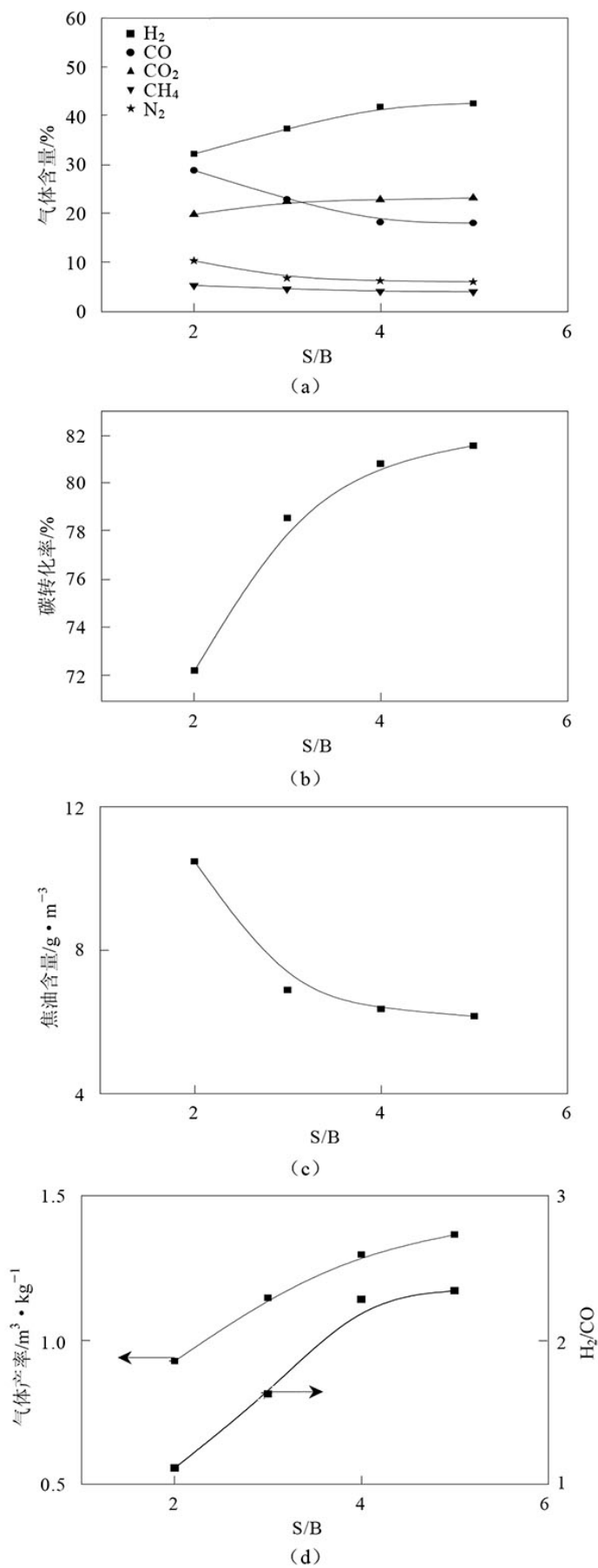


图3 S/B对气化结果的影响

从图3可以看出,碳转化率随着S/B的增加而增加。当S/B较小时,碳转化率较小。这是因为一方面增加S/B进一步促进气化反应进行,所以碳转化率的增加。另一方面由于较小的S/B,流化床内流化程度降低,不利用流化床内传热、传质,所以碳转化率较小。相反,当S/B增加,流化床内流化程度增加,传热、传质都增加,所以碳转化率也增加。

另外, H_2 、 CO_2

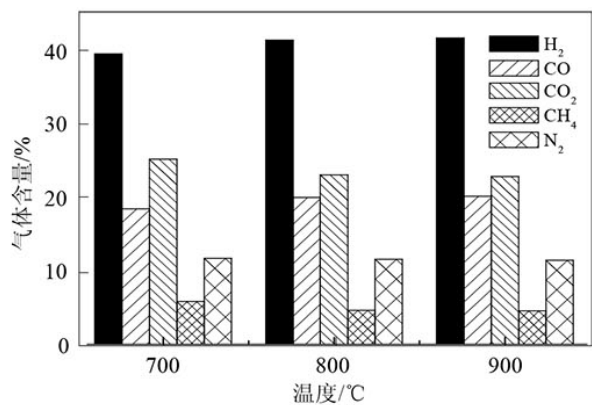
的含量随着S/B的增加而增加, CO 的含量随着S/B的增加而降低。这是由于S/B的增加,过量的水与 CO 进行水煤气变换反应生成 H_2 、 CO_2

造成的。同时也是造成H/C增加的主要原因。焦油含量随S/B的增大而降低。这是由于S/B增加,水蒸气与焦油反应生成 H_2 ,所以随着S/B的增大裂解气中焦油含量降低。从H/C、碳转化率、气体组成综合考虑, S/B在3~4时,气化效果较好。

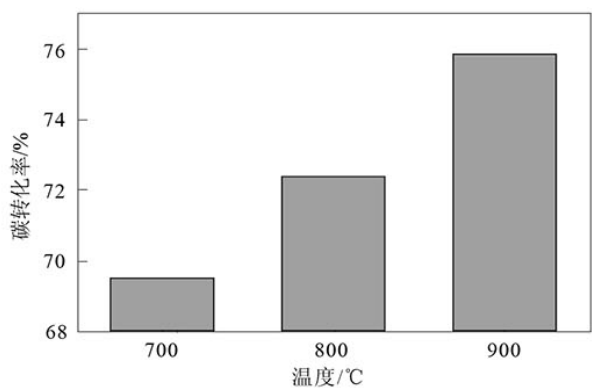
2.3不同催化温度下的气化结果

实验过程中气化温度(800)、S/B(3.5)、Steam(1400mL/h)、Biomass(0.4kg/h),催化剂(白云石,在空气

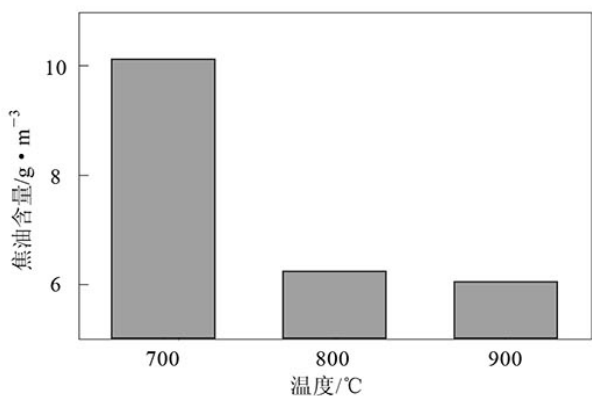
⁻¹),考察催化裂解温度对H/C、碳转化率、气体组成的影响,实验结果见图4、图5。



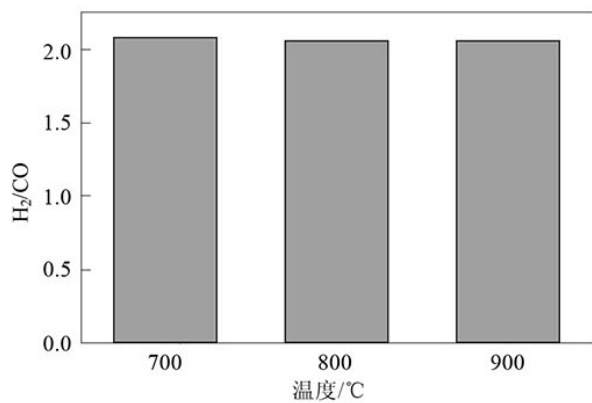
(a)



(b)



(c)



(d)

图4 催化温度(煅烧白云石催化剂)对气化结果的影响

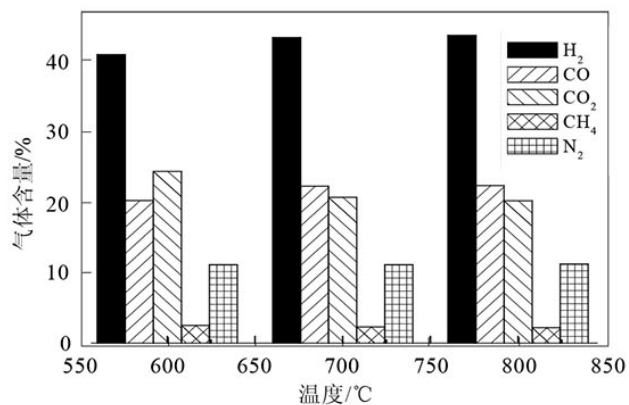
从图4、图5可以看出，H/C随催化裂解温度的升高变化较小，碳转化率随着催化裂解温度的升高而增加，焦油含量随着裂解温度的升高而降低。当裂解温度较低时，碳转化率较低。这可能是由于在较低的温度下，催化剂裂解气体中焦油的能力较差，所以碳转化率较低。随着裂解温度增加，催化剂裂解气体中焦油的能力提高，大部分焦油在催化剂上被裂解掉，所以碳转化率也增加。另外，从

气体组成上可以看出， H_2

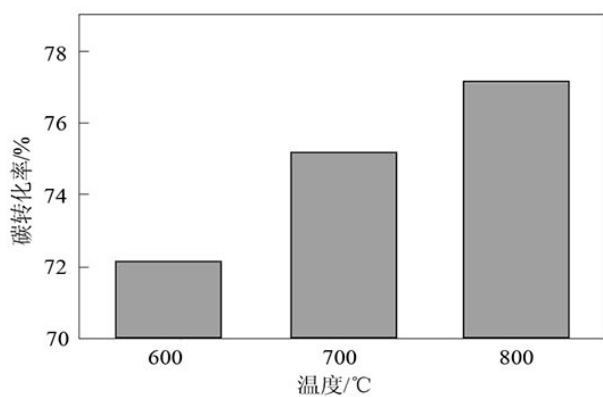
、CO的含量随着裂解温度的增加

而增加。这是由于焦油在裂解催化剂上裂解生成 H_2

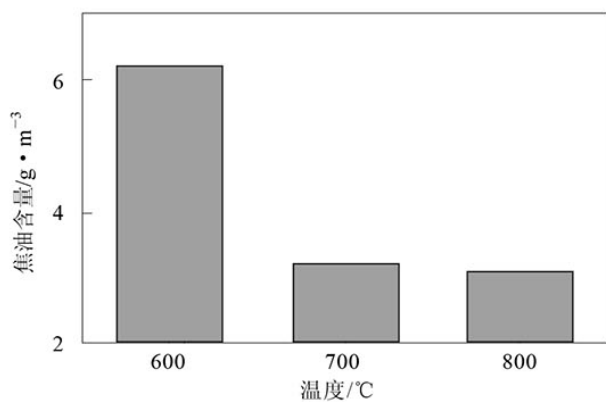
、CO引起的。从碳转化率、气体组成上考虑，白云石催化剂裂解温度在800℃，镍基重整催化剂裂解温度在700℃时，气化效果较好。



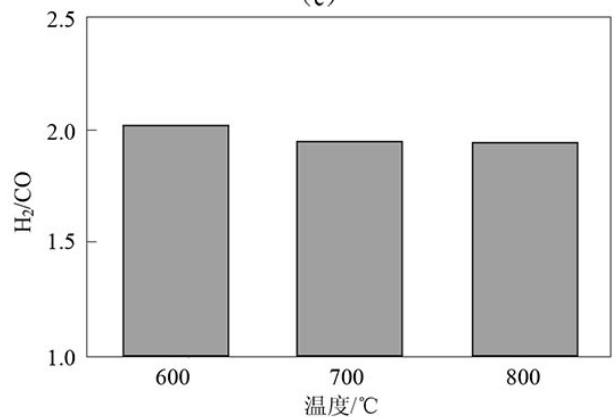
(a)



(b)



(c)



(d)

图5 催化温度(镍基重整催化剂)对气化结果的影响

2.4不同种类催化剂对气化结果的影响

在合成液体燃料时，合成气中焦油含量太高，容易造成合成催化剂失活。所以必须尽量除去生物质裂解气中焦油。本文采用催化裂解法裂解气体中焦油。

实验过程中气化温度（800℃），S/B（3.5）、水蒸气（1400mL/h）、木屑（0.4kg/h），催化剂（白云石，在空气中煅烧900℃，5h，催化剂直径2~4mm，200g；或镍基重整催化剂，200g），木屑（0.35~0.246mm），WHSV（ 2.0h^{-1} ），考察不同种类催化剂[白云石（800℃）、镍基重整催化剂（700℃）]在最佳裂解温度下对H/C、碳转化率、气体组成以及焦油裂解率的影响，实验结果见图6。

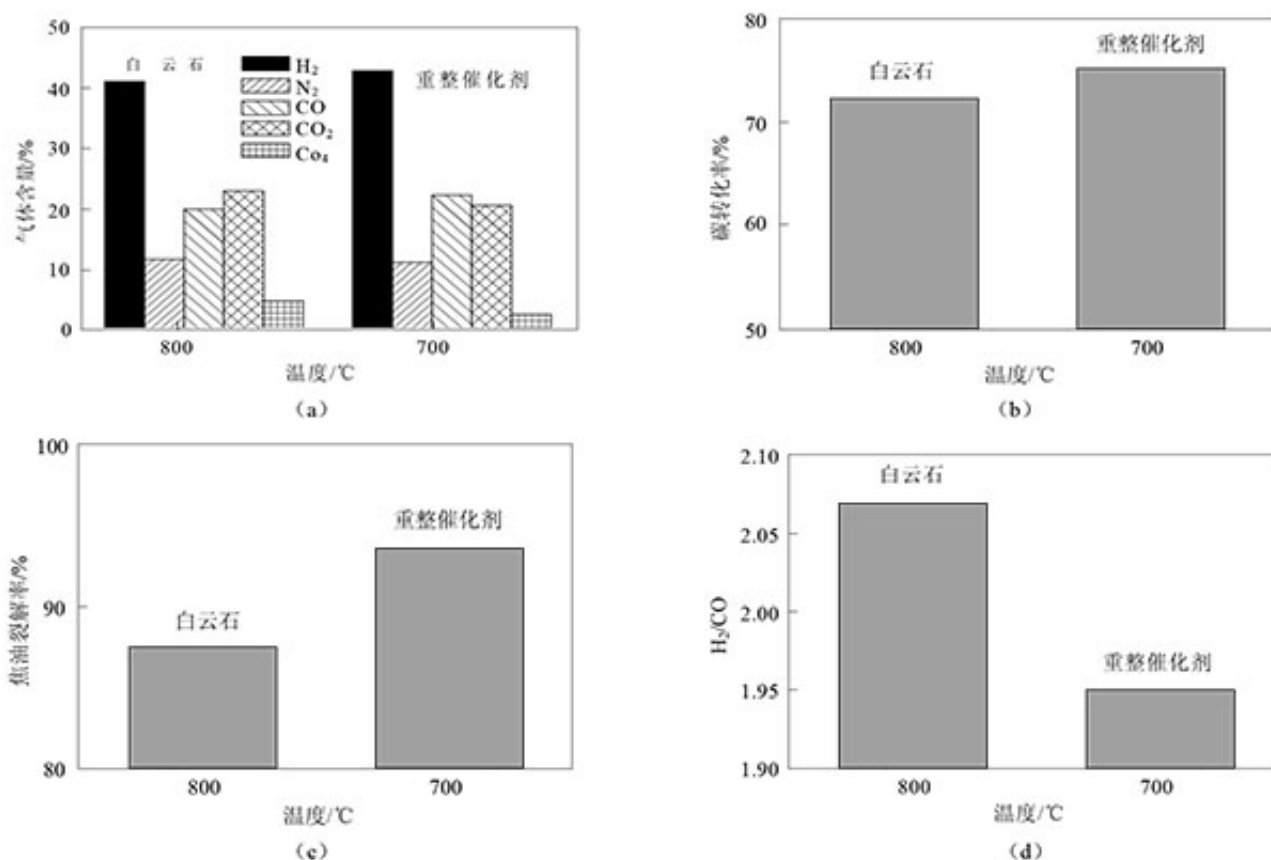


图6 不同种类催化剂对气化结果的影响

从图6可以看出，采用不同种类的催化剂气化，气化结果不同。这主要是由于不同种类的催化剂对裂解气中焦油催化性能不同。采用镍基

重整催化剂催化裂解焦油，焦油裂解率高达93

.50%，所以碳转化率和H₂

、CO的收率都相应提高。但是经过镍基重整催化剂催化裂解后，H/C略微下降。虽然镍基重整催化剂催化活性比煅烧白云石高，但是其价格昂贵，裂解气中的焦油容易造成镍基重整催化剂失活。

因此本文采用两段催化裂解，一段催化剂采用煅烧白云石，二段采用镍基重整催化剂，实验结果如表2。

表 2 两段催化裂解对气化结果的影响

催化剂	催化温度/℃	气体组成/%					H ₂ /CO	碳转化率/%	焦油裂解率/%
		H ₂	N ₂	CO	CO ₂	CH ₄			
一段：煅烧白云石	一段（800）	43.98	10.85	24.59	19.04	1.44	1.79	80.26	96.70
二段：镍基重整催化剂	二段（700）								

从表2可以看出，采用两段催化裂解，裂解气中的焦油裂解率可以得到96.70%。采用两段催化裂解不但可以提高焦油裂解率，增加H₂和CO收率，净化生物质裂解气，而且还可以防止镍基重整催化剂失活，延长其使用寿命。

3结论

通过生物质在水蒸气条件下的催化、气化实验，得到如下结论。

（1）碳转化率、H/C、H₂、CO₂的含量都随着气化温度的升高而

上升，焦油、CO的含量随气化温度升高而下降，CH₄

基本上不随温度变化而变化，从H/C、碳转化率、气体组成综合考虑，气化温度在800 气化效果较好。

（2）碳转化率、H/C、H₂和CO₂

的含量随着S/B的增加而增加，焦油、CO的含量随着S/B的增加而降低，从H/C、碳转化率、气体组成综合考虑，S/B在3~4时，气化效果较好。

（3）H/C随催化裂解温度的升高变化较小，碳转化率

、H₂

、CO的含量随着催化裂解温度的升高而增加，焦油含量随着裂解温度的升高而降低。从碳转化率、H/C、气体组成上综合考虑，白云石催化剂裂解温度在800，镍基重整催化剂裂解温度在700 时，气化效果较好。

（4）为了降低裂解气中焦油的含量，本文采用两段催化裂解，一段催化剂采用煅烧白云石，二段采用镍基重整催化剂，裂解气

中的焦油裂解率得到96.70%

。采用两段催化裂解，不但可以提高焦油的裂解率，增

加了H₂

和CO收率，净化生物质裂解气，而且可以防止镍基重整催化剂失活，延长其使用寿命。另外，经过两段催化裂解后，如果在后续工艺加适当工艺，产生的气体可以满足合成液体燃料（甲醇、二甲醚）的需求。

参考文献

[1]蒋剑春. 生物质能源应用研究现状与发展前景[J]. 林产化学与工业，2002，22(2)：76-80.

[2]朱清时. 生物质洁净能源[M]. 北京：化学工业出版社，2001.

[3]Gross R，Leach M，Bauen A. Progress in renewable energy[J].Environment International，2003，29(1)：105-122.

[4]Yokoyama S Y，Ogi T，Nalampoon A，et al. Biomass energy potential in Thailand[J]. Biomass and Bioenergy，2000，18(5)：405-410.

[5]Bertil Wahlund，Jinyue，Mats Westermarck. Increasing biomass Utilisation in energy systems：A comparative study of CO₂ reduction and cost for different bioenergy processing options[J]. Biomass and Bioenergy，2004，531-544.

[6]Cook J，Beyea J. Bioenergy in the United States：progress and possibilities[J]. Biomass and Bioenergy，2000，18(6)：441-455.

[7]阴秀丽，常杰，汪俊锋，等. 由生物质气化方法制取甲醇燃料[J]. 煤碳转化，2003，26(4)：26-30.

[8]Tijmensen M J A，Faaij A P C，Hamelinck C N，et al. Exploration of the possibilities for production of fischer-tropsch

liquids and power via biomass gasification[J]. Biomass Bioenergy, 2002, 23(1) : 129-152.

[9]汪俊锋, 常杰, 阴秀丽, 等. 生物质间接液化制洁净燃料二甲醚[J]. 太阳能学报, 2005, 26(3) : 412-418.

[10]王铁军, 常杰, 吕鹏梅, 等. 生物质热化学转化合成二甲醚[J]. 过程工程学报, 2005, 5(3) : 277-280.

[11]Joseph M Norberk. Report of U.S. Environmental Protection Agency[M]. Washington D C : J G Press, 2001.

[12]Joseph M Norberk. Report of University of California[M]. San Diego, California : University of California Press, 2001.

[13]Eliasson B. Greenhouse gas control technologies[C]//Pergamon, Amsterdam, 1999 : 723.

[14]Delgado J, Azner M P, Corella J. Biomass gasification with steam in fluidized bed : Effectiveness of CaO, MgO and CaO-MgO for hot raw gas cleaning[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1997, 36(5) : 1535-1543.

[15]吕俊复, 岳光溪. 氧化钙条件下焦油主要组分的催化裂解[J]. 清华大学学报：自然科学版, 1997, 27(2) : 6-10.

[16]吕俊复, 岳光溪. 一种循环床循环灰条件下焦油组分的催化裂解[J]. 清华大学学报：自然科学版, 1998, 38(7) : 66-69.

[17]郭建维, 宋晓瑞, 崔英德. 流化床反应器中生物质的催化裂解气化研究[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(4) : 319-322.

[18]王铁军, 常杰, 吴创之, 等. 生物质气化焦油催化裂解特性[J]. 太阳能学报, 2003, 24(3) : 376-379.

[19]Sutton D, Kelleher B, Ross J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification[J]. Fuel Process Technol., 2002, 73(2) : 155-173.

[20]Aznar M P, Caballero M A, Gil J, et al. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures : 2. catalytic tar removal[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 1998, 37(7) : 2668-2680.

[21]李爱民, 严建华, 李水清, 等. 城市垃圾在回转窑中热解：热解焦油特性研究[J]. 燃烧科学与技术, 2000, 6(3) : 195-200.

[22]周劲松, 王铁柱, 骆仲决, 等. 生物质焦油的催化裂解研究[J]. 燃料化学学报, 2003, 31(2) : 144-148.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/89564.html>