

生物质焦油模型化合物的催化转化

孙海权^{1,2}, 张晓东^{1*}, 陈雷¹, 赵保峰¹, 易维明²

(1. 山东省科学院能源研究所, 济南 250014; 2. 山东理工大学轻工与农业工程学院, 淄博 255049)

摘要: 生物质热解焦油对气化装置及气体运输装置都有极大危害, 该文以脂肪烃类化合物正庚烷与环己烷作为焦油的模型化合物, 在微型固定床反应器上采用商用 Z417 镍基催化剂研究了温度、S/C (水蒸气与焦油模型化合物中碳的摩尔比) 和试验停留时间对正庚烷与环己烷催化转化率的影响。结果表明, 在 600~800℃ 范围内正庚烷与环己烷的转化率随温度的升高而提高, 750℃ 时正庚烷转化率可达到 95%, 环己烷转化率达到 88.7% 左右。水蒸气量对于正庚烷和环己烷的转化率有一定的影响, 并且可以促进气体产物成分调整与缓解催化剂表面积碳; 延长停留时间增加了反应物与催化剂的接触时间, 因此正庚烷和环己烷的转化率随停留时间增加而升高。试验结果表明, 在水蒸气参与反应条件下, Z417 镍基催化剂对生物质焦油模型化合物正庚烷与环己烷的催化效果良好。

关键词: 生物质, 镍基催化剂, 热裂解, 焦油

doi: 10.3969/j.issn.1002-6819.2009.07.037

中图分类号: TQ351.2

文献标识码: B

文章编号: 1002-6819(2009)-7-0201-03

孙海权, 张晓东, 陈雷, 等. 生物质焦油模型化合物的催化转化[J]. 农业工程学报, 2009, 25(7): 201—203.

Sun Haiquan, Zhang Xiaodong, Chen Lei, et al. Catalytic conversion of biomass pyrolysis tar model compound[J]. Transactions of the CSAE, 2009, 25(7): 201—203. (in Chinese with English abstract)

0 引言

生物质焦油是生物质热解气化过程中不可避免的副产物, 常温下呈黏稠液态不易被利用, 且容易引起设备管道堵塞和自身能量的浪费^[1-3]。目前催化转化是解决生物质焦油问题的主要方式之一^[4-5]。催化转化中最常用的是以白云石和镍基催化剂为代表的非金属和金属催化剂^[6-7], 但白云石经锻烧过后强度下降, 易粉化且对焦油的转化效果有限, 而镍基催化剂因具有较高的转化活性而受到广泛的关注和研究^[8]。

焦油成分十分复杂, 仅目前分析得到化合物就有 200 多种^[9], 张晓东等^[10]采用层析方法按照极性不同对生物质焦油进行了分类。目前国内外对于以苯和萘为代表的芳香烃化合物的研究较多^[11-12], 但对于焦油中其他族类化合物的转化行为的研究较少, 脂肪烃类化合物是生物质焦油中不可忽视的一个组分^[13], 正庚烷与环己烷在脂肪烃族类中含量相对较高, 且又分属于直链烷烃与环烷烃, 因此本文以正庚烷和环己烷作为焦油模型化合物, 采用商用镍基催化剂对其转化行为进行试验研究。

1 材料与方法

1.1 催化剂材料及反应流程

试验选取齐鲁石化公司研究院开发的镍基蒸汽转化催化剂 Z417 进行试验, 将催化剂粉碎至 20~30 目装入微型反应管内, 催化剂装填量为 2 mL, 并在 650℃ 下采用氢气和氮气 (体积比例 1:9) 恒温还原 1 h。

试验装置为 MRT-2005 型微型反应装置, 装置流程如图 1 所示, 正庚烷或环己烷在蒸发器 4 内恒温蒸发, 由载气 N₂ 携带通过反应器 6 内进行催化转化, 水由微量注射泵 10 定量注入, 经气化室 5 预热蒸发后由氮气携带与模型化合物共同进入反应

器 6, 产物经过过滤装置 8 进入红外气体分析仪 9 在线检测。

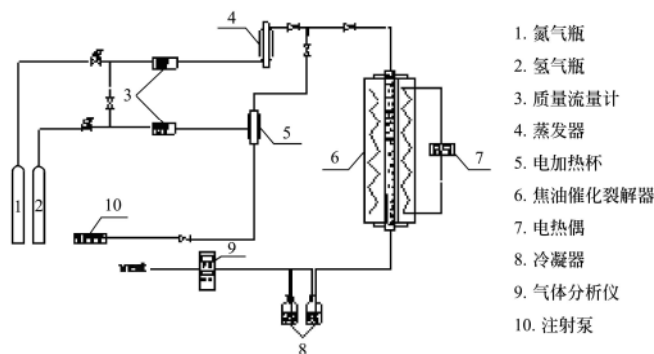


图 1 试验台结构图

Fig.1 Schematic layout of the test facility

1.2 评价指标

定义焦油模型化合物转化率 μ_{tar} , 是基于模型化合物催化转化后气体产物 (CO、CO₂ 和 CH₄) 中 C 摩尔含量与进料物中 C 摩尔含量的比值。

$$\mu_{tar} = \frac{\sum Y_{\text{反应后气体}} (\text{mol/h})}{Y_{\text{模型化合物}} (\text{mol/h})} \times 100\%$$

式中: μ_{tar} ——模型化合物转化率; Y ——相关成分中的 C 摩尔含量。

2 结果与分析

2.1 反应温度对转化率的影响

反应温度对正庚烷与环己烷的转化率影响显著, 在 600~800℃ 范围内, 研究了正庚烷与环己烷在 S/C=4 (水蒸气与焦油模型化合物中碳的摩尔比) 停留时间为 0.8 s 时的转化率与温度之间的关系, 结果如图 2 所示。

在有水蒸气参与反应的情况下, 正庚烷和环己烷的转化过程比较复杂, 断链脱氢反应见反应式 (1)、(2) 和蒸汽重整反应 (见反应式 (3)) 同时发生, 从图 2 可以看出, 正庚烷和环己烷的转化率都随反应温度的升高而提高。在 600℃ 时正庚烷和环己烷转化率分别为 84.4% 和 63.6%, 750℃ 时正庚烷和环己烷的

收稿日期: 2008-11-17 修订日期: 2009-03-31

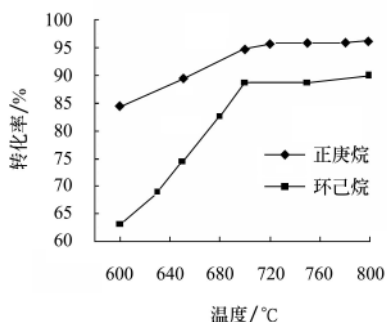
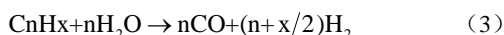
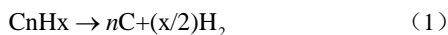
基金项目: 国家自然科学基金 (50676052); 山东省自然科学基金 (Y2007F56)

作者简介: 孙海权 (1981—), 男, 吉林省松原市人, 从事生物质焦油催化重整, 农业生物环境与能源工程研究。济南 山东省科学院能源研究所, 250014。Email: sunhaiquateiya@sohu.com

*通信作者: 张晓东 (1977—), 男, 研究员, 主要从事农业生物能源环境方面研究。济南 山东省科学院能源研究所, 250014。

Email: xd_zhang77@yahoo.com.cn

转化率分别达到95%和88.7%，再提高温度焦油模型化合物随温度升高转化率趋势放缓^[14]，同样的反应条件正庚烷转化率高于环己烷。从分子结构角度分析，环己烷绝大多数以椅型结构存在，扭转张力相对较小，分子能量相应降低，因此发生反应时所需的能量相对直链结构的正庚烷要高，所以环己烷的热稳定性高于正庚烷。



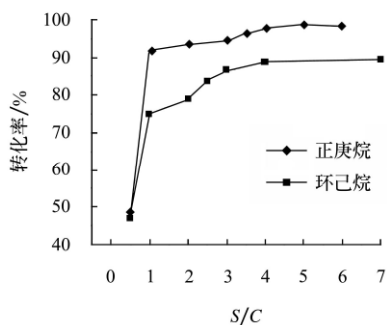
注: $S/C=4$, 停留时间 0.8 s

图2 镍基催化剂作用下温度对正庚烷与环己烷转化率的影响

Fig.2 Effect of temperature on conversion rates for n-heptane and cyclohexane with Ni catalyst

2.2 S/C 对模型化合物转化率及气体产物组分的影响

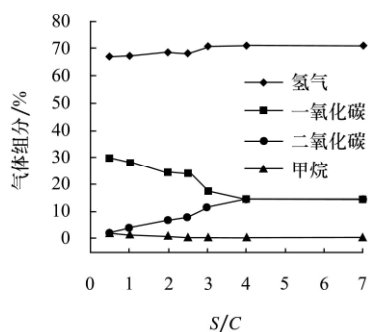
试验使用 S/C (水蒸气与焦油模型化合物中碳的摩尔比) 表示注入的水蒸气量。在 750°C 反应温度下, 停留时间为 0.8 s 时, 研究了不同 S/C 对正庚烷和环己烷转化率影响以及对环己烷转化气体产物成分的影响, 结果如图 3 和 4 所示。



注: 反应温度 750°C, 停留时间 0.8 s

图3 S/C 对正庚烷与环己烷转化率的影响

Fig.3 Effect of S/C on conversion rates for n-heptane and cyclohexane



注: 反应温度 750°C, 停留时间 0.8 s

图4 S/C 对环己烷转化后气体产物组分影响

Fig.4 Effect of S/C on gaseous products for cyclohexane conversion

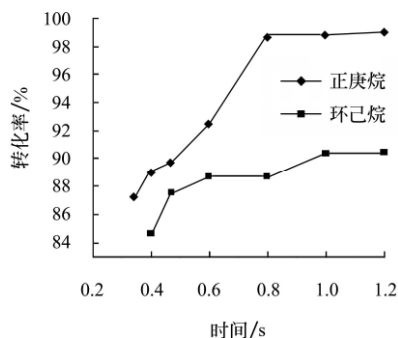
从图 3 可以看出, 水蒸气对正庚烷与环己烷的转化率有一定影响, $S/C=0.5$ 时正庚烷与环己烷转化率均低于 50%, 注入的水蒸气量不足导致湿式重整反应减弱, 断链脱氢反应增强, 导致转化率偏低, 催化剂表面有明显的积碳产生, 增加注入的水蒸气量可使湿式重整反应增强, 转化率明显增加, 正庚烷与环己烷在 $S/C=0.5$ 到 $S/C=1$ 之间转化率变化显著, 继续增大 S/C , 转化率有所增大, 但增幅不大, 当 $S/C=4$ 时正庚烷转化率可以达到 95%, 环己烷转化率在 88.7%。



从图 4 可以看出, 随 S/C 的增加环己烷转化产物气体成分发生了变化, CO 体积分数下降, CO_2 体积分数上升, H_2 体积分数趋势变化相对平缓, CH_4 体积分数较少并呈现降低的趋势, 在镍基催化剂作用下甲烷与水蒸气发生了明显的重整反应 (见反应式 (6)), 同时伴随着发生消碳反应 (见反应式 (4))、水汽变换反应 (见反应式 (5))。 S/C 的增加, 不但明显减轻了催化剂表面的积碳问题而且促进了产物气体的组分调整^[15]。

2.3 停留时间对正庚烷与环己烷转化率的影响

在 $S/C=4$ 时反应温度为 750°C 情况下, 研究了正庚烷与环己烷随停留时间变化关系, 结果如图 5 所示。



注: $S/C=4$, 反应温度 750°C

图5 停留时间对模型化合物转化率的影响

Fig.5 Effect of residence time on conversion rate for n-heptane and cyclohexane

从图 5 可以看出, 焦油模型化合物的转化率与催化剂接触时间有关^[16], 随着停留时间的增加, 正庚烷和环己烷的转化率都有所增加。正庚烷在 0.34~0.8 s, 环己烷在 0.34~1.0 s 停留时间范围内转化率有明显的提高, 继续增大停留时间对于转化率的影响较小, 当停留时间达到 0.8 s 时正庚烷的转化率可以达到 95% 左右, 环己烷转化率在 88.7% 左右, 延长停留时间增大了模型化合物与催化剂接触时间, 同时促进模型化合物与水蒸气发生蒸汽重整反应, 提高了模型化合物的转化率。

3 结论

通过镍基催化剂对焦油模型化合物正庚烷与环己烷的催化转化试验得到以下结论:

1) 在镍基催化剂催化作用下, 正庚烷和环己烷的转化率都随着温度的升高而提高, 且相同工况下正庚烷转化率高于环己烷。

2) 水蒸气在调整气体产物成分方面作用明显, 适当量的水蒸气可以有效调节气体产物中 CO 与 CO_2 比例, 水蒸气的增加同时可以缓解催化剂表面的积碳。

3) 延长停留时间有助于提高正庚烷与环己烷转化率, 但在

停留时间大于0.8 s后模型化合物的转化率随停留时间变化相对较小。

[参 考 文 献]

- [1] 张晓东, 周劲松, 骆仲决, 等. 催化裂化生物质焦油构成变化[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(5): 582—585.
- Zhang Xiaodong, Zhou Jinsong, Luo Zhong-yang, et al. Constitution variation of tar from catalytic cracking of biomass[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology(Chinese), 2005, 33(5): 582—585. (in Chinese with English abstract)
- [2] Philipp M, Philipp H, Thomas N. Mechanism and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips[J]. Fuel, 2002, 81: 843—853.
- [3] Corella J, Orio A, Aznar P. Biomass gasification with air in fluidized bed: reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(12): 46172—46241.
- [4] Nader P, Wuyin W, Zhicheng Y, et al. Tar formation in pressurized fluidized bed air gasification of woody biomass[J]. Energy & Fuels, 2000, 14(3): 603—611.
- [5] Miguel A C, Corella J, Aznar M P, et al. Biomass gasification with air in fluidized bed. Hot gas cleanup with selected commercial and full-size nickel-based catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39: 1143—1154.
- [6] Zhang Ruiqin, Wang Yanchang, Robert C. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48: 68—77.
- [7] Azner M P, Caballero MA, Gil J, et al. Commercial steam reforming catalysts to improve biomass gasification with steam-oxygen mixtures. Catalytic tar removal[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(7): 2668—2680.
- [8] Milne T A, Abatzoglou N, Evans R J. Biomass gasifier “tars”: their nature, formation and conversion[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [9] Corella J, Orio A, Aznar P. Biomass gasification with air in fluidized bed: reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts[J]. Ind Eng Chem Res, 1998, 37(12): 46172—46241.
- [10] 张晓东. 生物质气化与焦油的催化裂解动力学试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003.
- [11] 侯斌, 吕子安, 李晓辉, 等. 生物质热解产物中焦油的催化裂解[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 70—75.
- Hou Bin, Lü Zian, Li Xiaohui, et al. Catalytic cracking of tar derived from biomass pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2001, 29(1): 70—75. (in Chinese with English abstract)
- [12] Dayton D. A review of the literature on catalytic biomass tar destruction [R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 2002. NREL/TP-51-32815.
- [13] Sutton D, Kelleher B, Ross J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2001, 73: 155—173.
- [14] 骆仲决, 张晓东, 周劲松, 等. 生物质热解焦油的热裂解与催化裂解[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 162—167.
- Luo Zhongyang, Zhang Xiaodong, Zhou Jinsong, et al. Experimental study on catalytic and thermal cracking of tar from biomass pyrolysis[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2004, 18(2): 162—167. (in Chinese with English abstract)
- [15] Voorhies A Jr. Carbon formation in catalytic cracking[J]. Ind Eng Chem, 1945, 37(2): 318—322.
- [16] 郭新生. 生物质热解制气的试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 1999.

Catalytic conversion of biomass pyrolysis tar model compound

Sun Haiquan^{1,2}, Zhang Xiaodong^{1*}, Chen Lei¹, Zhao Baofeng¹, Yi Weiming²

(1. Energy Research Institute of Shandong Academy of Sciences, Jinan 250014, China;

2. School of Light Industry and Agriculture Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China)

Abstract: Tar from biomass pyrolysis is harmful to the gasification system and gas consuming equipment. For the tar conversion, with n-heptane and cyclohexane as model compounds on a fixed-bed reactor, effects of cracking temperature, S/C and residence time on the tar conversion rate were investigated using nickel-based catalyst. The results showed that the conversion rate of n-heptane and cyclohexane increased with temperature increasing between 600–800°C. The conversion rate of n-heptane reached 95% at 750°C, while the conversion rate of cyclohexane reached 88.7%. Vapor amount had some effects on conversion rate, but it could affect the gaseous composition and alleviate the carbon deposition on the catalyst surface. Contact time between model compound and catalyst was extended with residence time increasing. The conversion rate of n-heptane and cyclohexane increased when the residence time increased. The results show nickel-based catalyst(Z417) has better catalytic effects on model compounds of biomass tar such as n-heptane and cyclohexane.

Key words: biomass, nickel-based catalysts, pyrolysis, tar