

熔融盐-镍协同催化生物质热解制取富氢气体

刘 明^{1,2,3}, 王小波^{1,3*}, 赵增立^{1,3}, 李海滨^{1,3}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 苏州 215123; 3. 中国科学院可再生能源重点实验室, 广州 510640)

摘 要: 在固定床反应器中研究了($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$)熔融盐和镍对生物质三组分纤维素、半纤维素和木质素热解制氢的影响。结果表明, 熔融盐中的氢氧化钠能吸收三组分热解产气中 CO_2 , 从而有利于合成气中的 CO 转化成 H_2 。熔融盐含有的碱金属 Na^+ 和 OH^- 分别能促进半纤维素与纤维素、木质素的热解, 木质素热解产氢量最高可达到 $1\,148\text{ mL/g}$, H_2 体积分数达到 90.7% 。熔融盐-镍协同作用时可以降低三组分产气中 CH_4 含量, 与单独添加熔融盐相比, 纤维素、半纤维素和木质素的 CH_4 产量分别下降 35.0% 、 24.5% 和 12.0% 。在熔融盐-镍的存在下, 纤维素、半纤维素和木质素的最高产氢量分别达到 910 、 714 和 $1\,106\text{ mL/g}$, H_2 体积分数分别为 77.6% , 77.8% 和 91.6% 。

关键词: 生物质; 热解; 氢气; 熔融盐; 镍

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.19.030

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2018)-19-0232-07

刘 明, 王小波, 赵增立, 李海滨. 熔融盐-镍协同催化生物质热解制取富氢气体[J]. 农业工程学报, 2018, 34(19): 232—238. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.19.030 http://www.tcsae.org

Liu Ming, Wang Xiaobo, Zhao Zengli, Li Haibin. Synergistic catalytic pyrolysis of biomass using molten salts and nickel for hydrogen-rich syngas[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(19): 232—238. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2018.19.030 http://www.tcsae.org

0 引 言

在能源与环境冲突日益严重的今天, 氢能由于其能量密度高、清洁环保等优点被视为未来化石能源的理想替代品^[1-2]。在众多的制氢技术中, 生物质制氢技术因具有节能、清洁和不消耗能源等优点成为可再生能源领域的研究热点。生物质制氢一般通过热化学转化法和生物法实现^[3-4]。

生物质热解制氢是指是在无氧或缺氧的条件下, 通过加热使生物质原料转化为富氢气体的热化学转化技术^[5-7]。在获得 H_2 同时, 热解过程也会产生 CO 、 CO_2 、 CH_4 等气体, 这些副产物的产生和存在不仅会降低生物质的转化效率, 同时也为后期的气体分离带来难度。一般是通过添加催化剂的方法来提升生物质热解产气中的 H_2 含量, 同时除去产气组分中的副产物气体。

熔融盐是指碱金属、碱土金属的盐或碱的混合物, 在高温下为熔融的离子液体^[8-9]。这种由阴阳离子组成的离子液体具有良好的导热性、热稳定性和大的热容量以及低蒸气压等优点^[10]。熔融盐因为能有效提升粗燃气(主要组分为 H_2 和 CO) 中的 H_2 含量, 是理想的生物质热解制氢催化剂^[11]。李飞等^[12]采用碳酸钠和碳酸钾($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-}$

K_2CO_3) 混合熔融盐热解电子废物原料, 结果表明熔融盐的存在使得产气中主要存在 CO 和 H_2 , 并且在空气量为 40% 时可以实现 96% 以上的废弃物塑料转化。Rizkiana 等^[13]使用碳酸锂、碳酸钠和碳酸钾($\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$) 混合熔融盐热解煤, 试验结果表明在 600°C 时, 熔融盐使煤的热解转化率提高 16.5% 。在可用于催化含碳燃料热解制氢的熔融盐中, 有一类强碱性熔融盐因为能有效催化含碳燃料热解产生 H_2 , 从而被广泛研究。王小波等^[11]利用混合熔融盐碳酸钠和氢氧化钠($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$) 进行粗燃气调质试验时, 发现该熔融盐能有效提升粗燃气中 H_2 含量, 降低 CO 含量。沈琦等^[2,14]使用熔融的 NaOH 和混合熔融的 NaOH-KOH 热裂解水稻秸秆时, 发现熔融盐的存在能催化水稻秸秆热解, 在 350°C 条件下气体产物中 H_2 体积分数能达到 86.0% 。但是, 产气中仍然存在 14.0% 的 CH_4 无法裂解。

镍基催化剂是一种被深入研究且广泛使用的甲烷重整催化剂^[15-17]。有研究表明, 一定浓度的碱金属能增强镍基催化剂的抗积碳性能, 提升镍基催化剂的催化性能^[18]。熔融盐中富含碱金属, 其与镍基催化剂的协同催化效果的研究报道较少。目前仅 Ratchahat^[19]研究了微晶纤维素在 Na_2CO_3 和 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 的协同作用下的热解特性, 但是其使用的熔融碳酸盐不能有效地吸收产气中的 CO_2 。本文在 Ratchahat 的研究基础上提出使用 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaOH}$ 作为熔融盐, 该熔融盐能有效吸收 CO_2 并将 CO 转化为 H_2 , 在镍的协同作用下, 一步实现生物质到富氢气体的热化学转化。

收稿日期: 2018-04-05 修订日期: 2018-08-22

基金项目: 国家自然科学基金(51506208)

作者简介: 刘 明, 主要从事废弃物气化及合成气净化调质相关研究。

Email: lm058@mail.ustc.edu.cn.

*通信作者: 王小波, 博士, 副研究员, 主要从事废弃物气化及合成气净化调质相关研究。Email: wangxb@ms.giec.ac.cn.

1 试验材料及方法

1.1 原料与试剂

试验所需生物质三组分原料纤维素、半纤维素和木质素均购自于 Sigma-Aldrich 公司, 由于半纤维素成分复杂, 无法直接购买, 所以采用半纤维素的单体木聚糖作为半纤维素的模型化合物 (后文中仍称为半纤维素)。表 1 是生物质三组分原料的元素分析结果, 可以看出生物质三组分元素组成和含量基本相同, 可用 $C_1H_xO_yN_z$ 作为三组分的分子通式。

表 1 生物质三组分样品元素分析 (干燥无灰基)

Table 1 Ultimate analysis of three components of biomass (dry ash-free basis)

样品 Sample	元素种类 Element types/%			
	C	H	N	O
纤维素 Cellulose	41.89	6.30	0.02	51.79
半纤维素 Hemicellulose	42.12	6.37	0.01	51.50
木质素 Lignin	50.00	6.58	0.07	43.35

试验所用的熔融盐为优级纯的氢氧化钠和碳酸钠, 质量分数分别为 98.0% 和 99.8%。试验所用的镍催化剂为镍粉, 粒径为 200 目。氢氧化钠、碳酸钠和镍粉均购自于天津科密欧化学试剂有限公司。在试验之前, 原料和催化剂均在 105 °C 的干燥箱内干燥 24 h 以除去水分。烘干后的生物质样品和催化剂按照试验设计的比例均匀混合。

1.2 试验方法和装置

生物质三组分结构在傅里叶变换红外光谱仪 (TENSOR27) 中采用压片法进行测量, 样品与 KBr 质量比为 1:150。生物质三组分样品的热重试验在型号为 STA449 F3 的同步热分析仪上进行, 每次使用的试样质量为 (20±0.5) mg, 以 30 °C/min 的恒定速率将样品从 35 °C 升温至 800 °C, 载气为氩气 (Ar), 载气流量为 40 mL/min。

生物质三组分样品的热解试验在固定床反应装置中进行, 图 1 是固定床反应装置的示意图。添加了催化剂的生物质三组分样品分别在 700、750、800、850 和 900 °C 的温度下高温热解。添加的熔融盐为 NaOH 和 Na_2CO_3 混合物, 质量比为 91.7:8.3, 摩尔比为 29.2。与生物质三组分样品等摩尔比混合, 熔融盐和生物质的质量比为 4.5。添加的镍催化剂为镍粉, 与生物质原料的质量比为 1:10 摩尔比为 1:5。在加热炉升至指定温度之前, 先向密封的装置内通入 10 倍石英管体积的 N_2 来排出装置内的空气。待温度稳定后, 将装有反应物料的不锈钢反应管从常温区下降到高温区。在反应完成之后, 再向装置内通入 10 倍石英管体积的 N_2 来充分排出热解产生的气体。试验收集到的气体用 Agilent 7890A 气相色谱 (GS-GASPRO 型柱 (FID) 与 6ft Q+8ft 5A 及 6ft 5A (TCD) 色谱柱) 分析。

1.3 数据分析

在添加了催化剂的热重试验中, 因为催化剂在试验的温度范围内不发生失质量, 使得热重测得的生物质失质量百分比比实际失质量百分比要小, 因此需要扣除熔

融盐和镍的含量影响。生物质组分实际的质量百分比计算公式如下:

$$\text{生物质组分实际质量百分比 } W_T = \frac{W_M - W_C}{100\% - W_C} \quad (1)$$

式中 W_M 为热重测得的生物质组分质量百分比, %; W_C 为添加的催化剂质量占总物料质量的百分比, %。

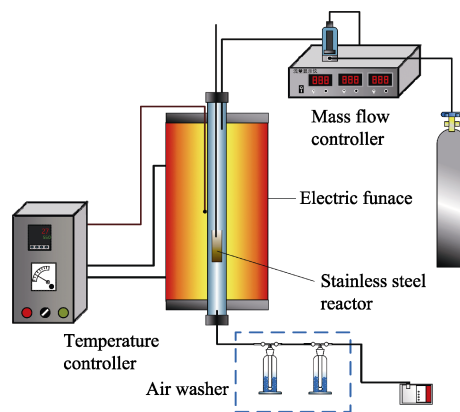


图 1 固定床试验装置示意图

Fig.1 Schematic of fixed-bed reactor system

生物质三组分热解产气总体积与各组分体积根据热解前后的 N_2 平衡来计算。气体产物中各组分的体积和各组分单位质量生物质产气量计算公式如下所示:

$$\text{组分 } i \text{ 的体积 } V_i = \frac{V_{N_2}}{\varphi_{N_2}} \times \frac{\varphi_{i\text{测}}}{1 - \varphi_{N_2}} \quad (2)$$

$$\text{组分 } i \text{ 的单位质量生物质产气量 } V_{\text{per}} = \frac{V_i}{m} \quad (3)$$

式中 V_{N_2} 为热解过程中通入的 N_2 总体积, mL; φ_{N_2} 是测得的 N_2 体积分数, %; $\varphi_{i\text{测}}$ 是测得的组分体积分数, %; m 是反应过程中添加的生物质原料质量, g。

生物质三组分的理论 H_2 产量 V_{H_2} (mL/g) 计算公式如下:

$$V_{H_2} = W_{H_2} \times 11\,200 \quad (4)$$

式中 W_{H_2} 是生物质三组分中 H 元素的含量百分比, %。

2 结果与讨论

2.1 生物质三组分的结构分析

图 2 是生物质三组分的化学结构红外光谱图, 结合表 2 不同波数对应的特征官能团和化合物, 可知生物质三组分纤维素、半纤维素和木质素中都含有丰富的含氧官能团, 如 OH ($3\,600 \sim 3\,000\text{ cm}^{-1}$)、C=O ($1\,750 \sim 1\,700\text{ cm}^{-1}$)、C-O-C ($1\,266\text{ cm}^{-1}$) 等。纤维素、半纤维素和木质素在 $3\,500$ 和 $1\,160\text{ cm}^{-1}$ 附近出现较强吸收峰, 表明三组分结构中都含有大量的羟基官能团。木质素在 $1\,750\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰归属于芳香族中醛、酮、酸、酯的 C=O 伸缩振动。另外, 在 $700 \sim 1\,000\text{ cm}^{-1}$ 范围内出现芳香烃的 C-H 面内弯曲振动吸收峰, 表明木质素中含有芳香烃结构。虽然纤维素、半纤维素和木质素在元素组成

和含量上差别不大,但其官能团和结构却有较大不同。

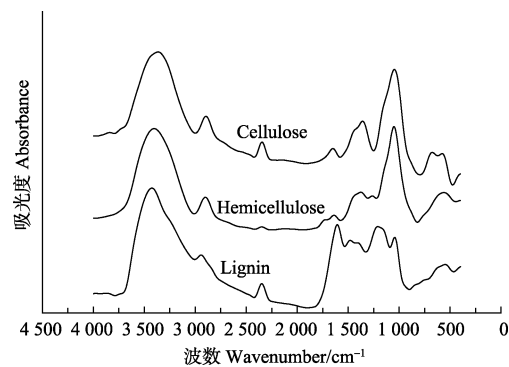


图 2 三组分红外光谱
Fig.2 FTIR spectroscopy of three components

2.2 熔融盐和镍对生物质三组分热解特性的影响

热重试验中使用的熔融盐的组成为 NaOH-Na₂CO₃, 质量比为 91.7:8.3,其分子式可以表示为 Na_{4.16}(CO₃)_{0.17}OH, 熔融盐和镍催化剂的添加质量均为三组分质量的 1% (分别相当于摩尔比为 0.4%和 0.2%)。图 3 是添加了不同催化剂的生物质三组分热重 (TG) 曲线和微分热重 (DTG) 曲线。由图 3a、3b 可以看出,熔融盐的添加使得纤维素 TG 曲线“肩峰”提前出现,与之对应的 DTG 曲线出现独立的 2 个析出峰,最大析出速率对应的温度分别是 155 和 342 ℃。纤维素单独热解时,DTG 曲线只出现了一个析出峰,最大析出速率对应的温度为 338 ℃。一般来说,纤维素单独热解会如图 4 反应路径①所示,葡萄糖单体开环形成多元醇,在高温作用下多元醇热裂解产生醛、

酮和醇类小分子并释放出 CO、CO₂ 和 H₂ 等气体^[21],因此在 DTG 曲线表现为一个独立的析出峰。当纤维素与熔融盐共同热解时,如图 4 反应路径②所示,NaOH-Na₂CO₃ 熔融盐中含有的 OH⁻¹会催化多元醇在较低温度下重排生成呋喃类分子并释放出 H₂O 和 CH₃OH^[22],对应 DTG 曲线 155 ℃处较小的析出峰。呋喃类物质随着温度升高热裂解析出 CO、CO₂ 和 H₂ 等气体,对应 DTG 曲线 342 ℃处较大的析出峰。

表 2 三组分的主要官能团分布^[20]

Table 2 Main functional groups and compounds of three components

波数 Wavenumber /cm ⁻¹	官能团 Functional groups	化合物或结构 Compounds
3 600~3 000	羟基伸缩 OH stretching	酸 Acid, 甲醇 methanol
2 860~2 970	碳氢键伸缩 C-H _n stretching	烃基 Alkyl, 脂肪烃 Aliphatic
1 750~1 700	羰基伸缩 C=O stretching	酮类 Ketone and carbonyl
1 470~1 430	甲氧基 O-CH ₃	甲氧基结构 Methoxyl-O-CH ₃
1 266	碳氧键伸缩振动 C-O stretching vibration	甲氧基结构 Methoxyl-O-CH ₃
1 215	碳氧键伸缩 C-O stretching	苯酚 Phenol
1 135	碳氢键弯曲 C-H bending	甲氧基结构 Methoxyl-O-CH ₃
1 060	碳氧键伸缩和形变 C-O stretching and C-O deformation	乙醇 C-OH (ethanol)
700~900	碳氢键 C-H	芳香族 Aromatic hydrogen

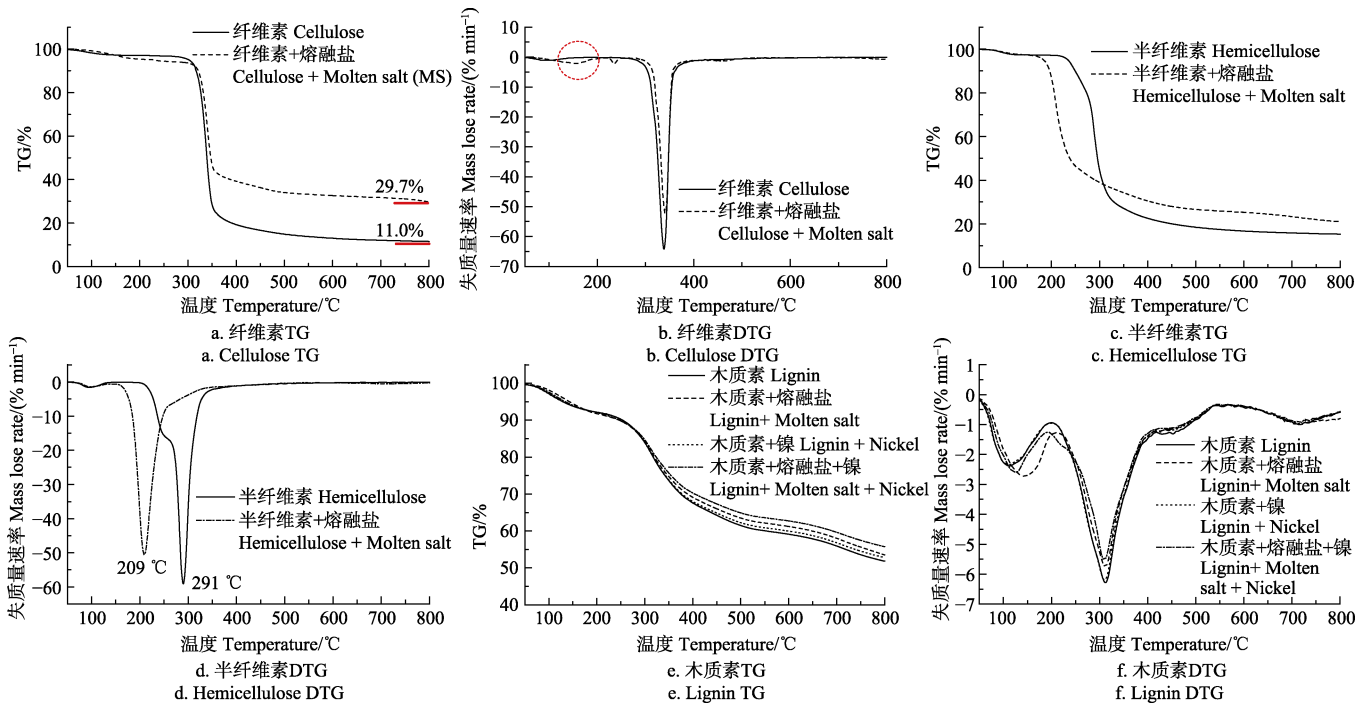


图 3 添加不同催化剂的生物质三组分热重 (TG) 和微分热重 (DTG) 曲线
Fig.3 TG and DTG curves of three components of biomass with different catalysts

纤维素单独热解时,在 800 ℃的焦炭产量为 11.0%,添加熔融盐之后在 800 ℃的焦炭产量为 29.7%,这是因为碱金属催化纤维素热解时能提高焦炭产量^[23]。

由图 3c、3d 可以看出,半纤维素单独热解时,DTG 曲线在 200~400 ℃范围内呈现一个独立的析出峰,最大热解速率对应的温度为 291 ℃。该析出峰对应的是半纤维

素的结构单元(见图 5), 1,4-脱水-D-吡喃木糖的开环裂解释放出 CO 、 CO_2 和 H_2 等气体的过程^[21]。添加了熔融盐之后, 与半纤维素单独热解相比, 析出峰最大热解速率对应的温度降低了 $82\text{ }^\circ\text{C}$, 这是因为熔融盐中的碱金属

离子能够与 1,4-脱水-D-吡喃木糖结构中的 C-O 和 C-C 键相互作用(图 5 为反应机理), 使 C-O 键和 C-C 键键长变长, 键能降低, 热稳定性下降^[24-25], 因此 1,4-脱水-D-吡喃木糖开环裂解的反应活化能降低, 表现为热解提前发生。

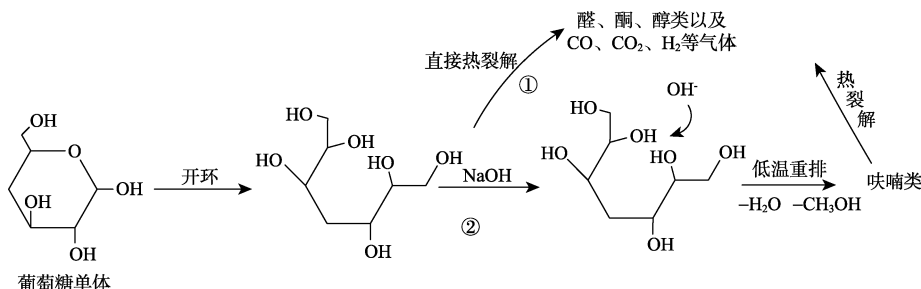
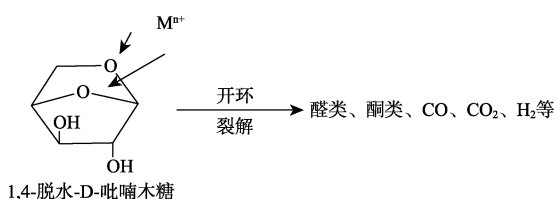
图 4 纤维素热解机理^[21]

Fig.4 Mechanism of reaction of cellulose pyrolysis

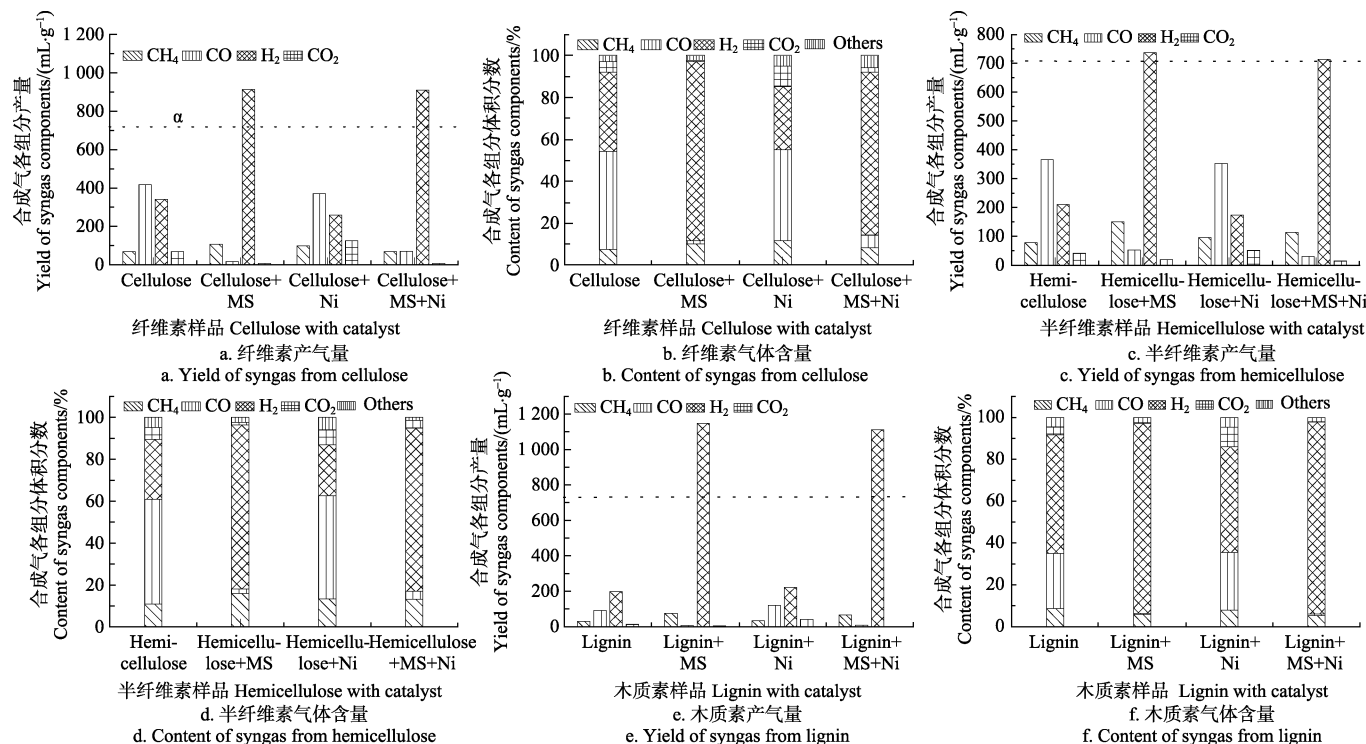
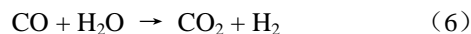
图 5 半纤维素结构开环机理 (M^{n+} 代表碱金属离子)^[21]Fig.5 Mechanism of open loop reaction of hemicellulose (M^{n+} refers to alkali metal ion)

从图 3e 和图 3f 可以看到木质素单独热解和添加催化剂热解的 DTG 曲线均在 $40\sim 200$ 、 $250\sim 400$ 和 $620\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 3 个温度范围内出现析出峰。可以发现, 添加了催化剂的热重曲线与单独热解时的曲线基本重合, 说明该剂量下的熔融盐、镍的添加对木质素热解过程几乎没

有催化作用。

2.3 熔融盐和镍对生物质三组分热解产气的影响

由图 6b、6d 和 6f 可知, 与三组分单独热解相比, 熔融盐的加入使纤维素、半纤维素和木质素热解产气中的 CO_2 体积分数分别由 5.1%、5.7% 和 3.9% 下降到 0.5%、1.4% 和 0.4%。同时, 纤维素、半纤维素和木质素的 CO 产量分别从 417、367 和 92 mL/g 下降到 18、53 和 6 mL/g , CO 和 CO_2 产量急剧下降的原因是熔融盐中的 NaOH 吸收了热解产生的 CO_2 并固定在 Na_2CO_3 中, 从而促进了水气平衡反应即 CO 向 H_2 的转化反应向右进行, 具体反应如方程 (5)、(6) 所示, 方程 (7) 为总反应方程式。



注: 图 6a、6c、6e 中虚线对应的均是理论产氢量。

Note: Dotted lines in Fig.6a, 6c, 6e were theory hydrogen yield.

图 6 不同催化剂催化的纤维素、半纤维素和木质素样品的热解产气各组分产量和含量 ($900\text{ }^\circ\text{C}$)Fig.6 Yield and content of syngas components from pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin with different compositions ($900\text{ }^\circ\text{C}$)

由图 6a、6c 和 6e 可以看出,三组分单独热解时,氢气产量均低于理论产气量(纤维素、半纤维素和木质素的理论产氢量分别为 706、713 和 737 mL/g)。添加了熔融盐之后,纤维素、半纤维素和木质素的 H_2 产量由 341、211 和 198 mL/g 分别提高到 913、738 和 1 148 mL/g,木质素的 H_2 产量增幅达到 479.8%。木质素产氢量出现较大增幅是因为 $NaOH-Na_2CO_3$ 熔融盐中的 OH^- 促进了木质素特有的结构单元(见图 7)的高温裂解。 OH^- 与木质素结构单元上的酚羟基发生反应,使得酚羟基附近苯环上的电子云密度发生改变,由于相邻位置上烷基芳基醚结构的吸电子效应,酚羟基与烷基芳基醚结构相邻的碳链变得不稳定^[22],在高温的作用下更容易发生断裂生成小分子结构和 CO 、 H_2 等气体从而有利于 H_2 的产生。上文中的木质素热重试验中,1%质量分数的熔融盐添加量对木质素热解影响较小,这是因为 OH^- 是作为反应物参与木质素热解,热重试验中 1%的 OH^- 会很快被产生的 CO_2 吸收,因此不能有效影响木质素的热解过程。

由图 6a、6c 和 6e 可以看到,当三组分在熔融盐和镍同时存在的条件下热解时,与只添加了熔融盐的三组分热解产气相比,热解气中的 H_2 产量基本保持不变。添加熔融盐之后,纤维素、半纤维素和木质素的 H_2 体积分数为 85.6%、78.2%、90.7%。而纤维素、半纤维素和木质素的 CH_4 产量分别下降 35.0%、24.5%和 12.0%,即因为镍的加入使 CH_4 含量出现较大幅度的减少。该结果与 Ratchahat 等^[19]在利用 Ni/Al_2O_3 催化热解纤维素制富氢气体试验中获得的结果相近。对比三组分单独热解和单独

加镍热解过程,可以发现加镍之后纤维素和半纤维素的 CH_4 体积分数分别上升了 50.6%和 24.1%,这是因为镍作为单独催化剂在高温下容易失活,使得催化性能下降。结合熔融盐-镍协同催化的 CH_4 含量变化,可以看出熔融盐-镍的协同作用有利于提高镍对 CH_4 的催化裂解性能。熔融盐-镍协同催化能有效降低 CO 、 CO_2 、 CH_4 体积分数,最优条件下,其分别为 0.5%、0.4%、5.9%。有研究表明,碱金属^[27]有助于增强镍基催化剂的抗积碳性能。因此,与单独的熔融盐催化相比,熔融盐-镍是更理想的生物质三组分热解制取富氢气体的催化剂。

2.4 温度对生物质三组分热解产气的影响

除催化剂之外,温度也会对生物质热解产生影响。温度对添加了熔融盐-镍的生物质三组分热解气产量的影响如图 8 所示。在 700~900 °C 范围内,生物质三组分热解产气的各气体组分产量随温度的升高呈现不同的变化趋势。在该温度范围内,纤维素、半纤维素和木质素的 H_2 和 CO 产量的变化趋势基本相同。当热解温度由 700 °C 升高到 900 °C 时,纤维素、半纤维素和木质素的 H_2 产量分别从 870、659 和 955 mL/g 增加到 910、714 和 1 106 mL/g。 CO 产量分别从 11、10 和 2 mL/g 上升到 70、31 和 8 mL/g。在生物质三组分热解过程中高温有利于可燃气体的产生。结合图 3a、3c 和 3e 可以看到,当温度从 700 °C 上升到 800 °C 时,纤维素、半纤维素和木质素的固体残留量分别下降了 1.76%、6.70%和 3.82%。900 °C 时,纤维素、半纤维素和木质素的 H_2 体积分数分别为 77.6%、77.8%和 91.6%。

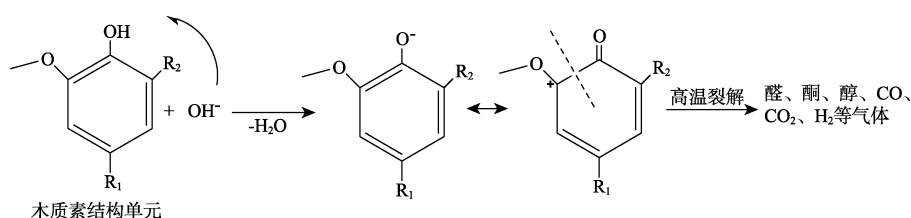


图 7 木质素结构单元热解机理^[26]

Fig.7 Mechanism of reaction of lignin pyrolysis

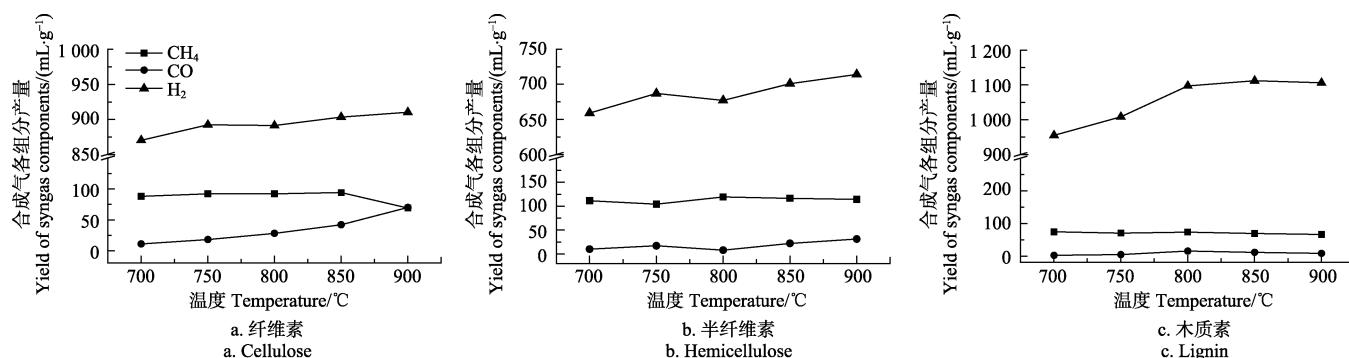
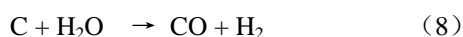


图 8 温度对添加熔融盐和镍的生物质三组分热解产气量的影响

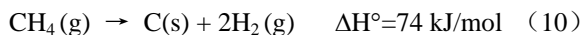
Fig.8 Influence of temperature on yield of syngas components from pyrolysis of three components of biomass

这是因为在较高的温度下,残炭能与气体组分中的 H_2O 和 CO_2 发生反应(具体反应方程式见式(8)和(9)),生成 CO 和 H_2 。因此较高的温度有利于促进残炭的转化^[28]。



由图 8 可见,在 700~900 °C 范围内,生物质三组分的 CH_4 产量变化不大,并随着温度的上升有降低的趋势,这是因为 CH_4 在较高温度下会发生裂解(方程式(10))。 CH_4

的裂解反应是一个吸热反应, 温度的升高会促使吸热反应向 CH_4 裂解的方向进行从而使得 CH_4 的产量在较高温时减少。



生物质热解获取富氢气体的技术关键是高效地去除 CH_4 并产生大量 H_2 。结合生物质三组分热解产气各组分随温度的变化关系, 不难发现高温有利于可燃气体 CO 和 H_2 的产生, 同时能促进 CH_4 的裂解。因此, 在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 范围内, 温度越高越有利于生物质热解获取富氢气体。

3 结 论

1) 熔融盐含有的碱金属 Na^+ 和 OH^- 分别能促进半纤维素与纤维素、木质素的热解, 木质素热解产氢量最高可达到 $1\,148 \text{ mL/g}$, H_2 体积分数达到 90.7% 。熔融盐-镍的协同作用能有效降低合成气中 CO 、 CO_2 和 CH_4 的含量, 有利于生物质三组分热解制取富氢气体。熔融盐-镍协同作用时可以降低三组分产气中 CH_4 含量, 与单独添加熔融盐相比, 纤维素、半纤维素和木质素的 CH_4 产量分别下降 35.0% 、 24.5% 和 12.0% 。在熔融盐-镍的存在下, 纤维素、半纤维素和木质素的最高产氢量分别达到 910 、 714 和 $1\,106 \text{ mL/g}$, H_2 体积分数分别为 77.6% 、 77.8% 和 91.6% 。

2) 熔融盐在催化纤维素热解过程中, 其含有的 OH^- 能在低温阶段催化葡萄糖单体开环产物发生重排并析出少量 H_2O 和 CH_3OH 等小分子, 重排产物在高温区域发生裂解释放出大量气体, DTG 曲线上出现一大一小 2 个析出峰。熔融盐中的碱金属离子能降低半纤维素单元结构开环反应的活化能, 使半纤维素最大析出峰对应的温度提前 82°C 。

3) 过量熔融盐中含有的 OH^- 能与木质素特有结构单元上的酚羟基发生反应并促使反应产物开环生成 CO 、 H_2 等气体, 有利于富氢气体的产生。

[参 考 文 献]

- [1] 汪大千, 姚丁丁, 杨海平, 等. Ni/C 催化剂对生物质气化制氢的影响[J]. 中国电机工程学报, 2017, 37(19): 5682—5687.
Wang Daqian, Yao Dingding. Influence of Ni/C catalysts in hydrogen production from biomass gasification[J]. Proceedings of the CSEE, 2017, 37(19): 5682—5687. (in Chinese with English abstract)
- [2] 沈琦. 熔融碱热解生物质制氢[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2011.
Shen Qi. Hydrogen Production by Pyrolysis of Biomass in Molten Alkali[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [3] 周明, 许庆利, 蓝平, 等. 生物质制氢研究进展[J]. 吉林化工学院学报, 2009, 26(4): 35—39.
Zhou Ming, Xu Qingli, Lan Ping, et al. Research progress in hydrogen production from biomass[J]. Journal of Jilin Institute of Chemical Technology, 2009, 26(4): 35—39. (in Chinese with English abstract)
- [4] Jiang H, Wu Y, Fan H, et al. Hydrogen production from biomass pyrolysis in Molten Alkali[J]. AASRI Procedia, 2012, 3: 217—223.
- [5] 应浩, 余维金, 许玉, 等. 生物质热解与气化制氢研究进展[J]. 现代化工, 2015, 35(1): 53—57.
- [6] Ying Hao, Yu Weijin, Xu Yu, et al. Research progress on hydrogen-rich gas production via pyrolysis and gasification of biomass[J]. Modern Chemical Industry, 2015, 35(1): 53—57. (in Chinese with English abstract)
- [7] 于洁, 肖宏. 生物质制氢技术研究进展[J]. 中国生物工程杂志, 2006, 26(5): 107—112.
Yu Jie, Xiao Hong. Advance in technologies of hydrogen production from biomass[J]. China Biotechnology, 2006, 26(5): 107—112. (in Chinese with English abstract)
- [8] Bridgwater A, Bridge S. A Review of Biomass Pyrolysis and Pyrolysis Technologies[M]. Springer: Biomass Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilization, 1991: 11—92.
- [9] 李小明, 王小波, 常胜, 等. 熔融盐对生物质粗燃气的组分调整实验研究[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(6): 671—676.
Li Xiaoming, Wang Xiaobo, Chang Sheng, et al. Modification of biomass fuel gas in molten salts[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2014, 42(6): 671—676. (in Chinese with English abstract)
- [10] 李飞, 吴逸民, 赵增立, 等. 熔融盐对印刷线路板热解影响实验研究[J]. 燃料化学学报, 2007, 35(5): 548—552.
Li Fei, Wu Yimin, Zhao Zengli, et al. Experimental study on the effect of eutectic salts on pyrolysis of waste printed circuit boards (PCB)[J]. Journal of Fuel Chemistry & Technology, 2007, 35(5): 548—552. (in Chinese with English abstract)
- [11] Gao M, Ji D, Yu F, et al. Influence of molten salts on pyrolysis characteristics of rice straw[C]// Proceedings of the Biobase Material Science and Engineering (BMSE), 2012 International Conference on, 2012, IEEE.
- [12] 王小波, 刘安琪, 赵增立, 等. 熔融盐粗燃气调质实验研究[J]. 现代化工, 2012, 32(4): 43—46.
Wang Xiaobo, Liu Anqi, Zhao Zengli, et al. Modification of raw fuel gas of molten salts[J]. Modern Chemical Industry, 2012, 32(4): 43—46. (in Chinese with English abstract)
- [13] 李飞, 赵增立, 李海滨, 等. 电子废物塑料熔融盐气化特性研究[J]. 燃烧科学与技术, 2005, 11(5): 470—474.
Li Fei, Zhao Zengli, Li Haibin, et al. Study on gasification characteristics of electronic waste plastic in molten salts[J]. Journal of Combustion Science & Technology, 2005, 11(5): 470—474. (in Chinese with English abstract)
- [14] Rizkiana J, Guan G, Widayatno W B, et al. Oil production from mild pyrolysis of low-rank coal in molten salts media[J]. Applied Energy, 2015, 154: 944—950.
- [15] 吴腐汝, 姜洪涛, 沈琦, 等. KOH-NaOH 复合熔融碱热裂解水稻秸秆制取富氢气体[J]. 化学工业与工程, 2013, 30(4): 1—5.
Wu Yanru, Jiang Hongtao, Shen Qi, et al. Pyrolysis of biomass in molten KOH-NaOH to hydrogen rich gas[J]. Chemical Industry & Engineering, 2013, 30(4): 1—5. (in Chinese with English abstract)
- [16] Rostrup-Nielsen J. Sulfur-passivated nickel catalysts for carbon-free steam reforming of methane[J]. Journal of Catalysis, 1984, 85(1): 31—43.
- [17] Gadalla A M, Bower B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO_2 [J]. Chemical Engineering Science, 1988, 43(11): 3049—3062.
- [18] Rostrupnielsen J, Hansen J B. CO_2 -reforming of methane over transition metals[J]. Journal of Catalysis, 1993, 144(1): 38—49.
- [19] 曾志伟, 邹俊, 杨海平, 等. 碱金属钾对 Ni 基催化剂纤维素水蒸气气化活性的影响[J]. 燃料化学学报, 2015, 43(12): 1433—1438.
Zeng Zhiwei, Zou Jun, Yang Haiping, et al. Influence of potassium on the performance of nickel-based catalyst in the steam gasification of cellulose[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2015, 43(12): 1433—1438. (in Chinese with English abstract)

- [19] Ratchahat S, Kodama S, Tanthapanichakoon W, et al. Combined molten Salt-Ni/Al₂O₃ as synergistic medium for high-quality syngas production[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 278: 224–233.
- [20] Yang H, Yan R, Chen H, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis[J]. *Fuel*, 2007, 86(12): 1781–1788.
- [21] 江龙. 生物质热解气化过程中内在碱金属、碱土金属的迁移及催化特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2013.
Jiang Long. Migration and Catalytic Characteristic of Intrinsic AAEMs during Pyrolysis and Gasification Process of Biomass[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2013. (in Chinese with English abstract)
- [22] 邢其毅. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [23] 杨海平, 陈汉平, 杜胜磊, 等. 碱金属盐对生物质三组分热解的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(17): 70–75.
Yang Haiping, Chen Hanping, Du Shenglei, et al. Influence of alkali salts on the pyrolysis of biomass three components [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(17): 70–75. (in Chinese with English abstract)
- [24] 鲁长波, 杨昌炎, 姚建中, 等. 纤维素快速热解产物催化转化反应机理[C]. 2007 中国生物质能科学技术论坛, 2007.
- [25] Sar P, Kazy S, Asthana R, et al. Metal adsorption and desorption by lyophilized *Pseudomonas Aeruginosa*[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 1999, 44(2/3): 101–110.
- [26] Shen D, Gu S, Luo K, et al. The pyrolytic degradation of wood-derived lignin from pulping process[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(15): 6136–6146.
- [27] Horiguchi J, Kobayashi S, Yamazaki Y, et al. Optimization of K-Ni/-Al₂O₃ catalyst for high-pressure oxidative reforming of methane by radial basis function network and multivariate analysis[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 377(1): 9–15.
- [28] Xianwen D, Chuangzhi W, Haibin L, et al. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor[J]. *Energy & fuels*, 2000, 14(3): 552–557.

Synergistic catalytic pyrolysis of biomass using molten salts and nickel for hydrogen-rich syngas

Liu Ming^{1,2,3}, Wang Xiaobo^{1,3*}, Zhao Zengli^{1,3}, Li Haibin^{1,3}

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, CAS, Guangzhou 510640, China*; 2. *Nano Science and Technology Institute, University of Science and Technology of China, Suzhou 215123, China*; 3. *Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: The effects of Na₂CO₃-NaOH molten salts and nickel on the pyrolysis of 3 components of biomass, i.e. cellulose, hemicellulose and lignin, were studied in the thermogravimetric (TG) analyzer and fixed bed reactor. In the TG experiment, the addition of molten salt makes the peak of cellulose TG curve appear ahead of the TG curve of cellulose without catalyst. The corresponding differential thermogravimetric (DTG) curve has 2 separation peaks, while there is only one peak appearing in the DTG curve of cellulose without catalyst. In DTG curve of hemicellulose, compared with the hemicellulose pyrolysis alone, the temperature corresponding to the maximum pyrolysis rate of the peak is decreased by 82 °C after adding molten salt. As for lignin, the DTG and TG curve with catalyst basically coincide with that without catalyst, indicating that the low dose addition of molten salt and nickel had little effect on the pyrolysis of lignin. The results of fixed-bed experiment show that the molten salt can effectively absorb CO₂, which promote the increase of H₂ and the reduction of CO simultaneously in water-gas shift reaction. In the process of catalytic cellulose pyrolysis, the OH⁻ contained in molten salt motivates the rearrangement of the ring-opening products of cellulose monomer at relatively low temperature, and the rearrangement products are easily decomposed, thus leading to an acceleration of cellulose decomposition. The Na⁺ contained in molten salt can react with phenolic hydroxyl groups in lignin structural units and decrease activation energy of ring-opening reaction of hemicellulose monomer, resulting in an easy decomposition of both lignin and hemicellulose. Under the optimum conditions, the amount of hydrogen produced by cellulose, hemicellulose and lignin can reach 913, 738 and 1 148 mL/g, respectively, and the content of H₂ can reach 85.6%, 78.2% and 90.7%, respectively. The CH₄ content can be reduced by the synergistic effect of molten salt and nickel, under which the CH₄ yields of cellulose, hemicellulose and lignin are decreased by 35.0%, 24.5% and 12.0%, respectively compared with the single addition of molten salt. The synergistic effect of molten salt and nickel can effectively reduce the content of CO, CO₂ and CH₄ in syngas, which is beneficial to the pyrolysis of biomass to produce hydrogen-rich gas. Under the optimum conditions, the contents of CO, CO₂ and CH₄ in the lignin are only 0.5%, 0.4% and 5.9%, respectively. Meanwhile, in the presence of molten salt and nickel, the maximum hydrogen yields of cellulose, hemicellulose and lignin reach 910, 714 and 1 106 mL/g, respectively, and the contents of H₂ are 77.6%, 77.8% and 91.6%, respectively. From 700 to 900 °C, with the increase of temperature, the reaction of residual carbon and H₂O, CO is promoted, so high temperature is conducive to the conversion of residual carbon. At the same time, CH₄ production tends to decrease with the increase of temperature, because CH₄ is easily decomposed at high temperatures. It can be seen that high temperature is conducive to the production of H₂ and CO, and promotes the cracking of CH₄, which is in favor of biomass pyrolysis to produce hydrogen-rich gases.

Keywords: biomass; pyrolysis; hydrogen; molten salt; nickel