



Effects of modified bauxite on the pyrolysis and gasification of rice straw

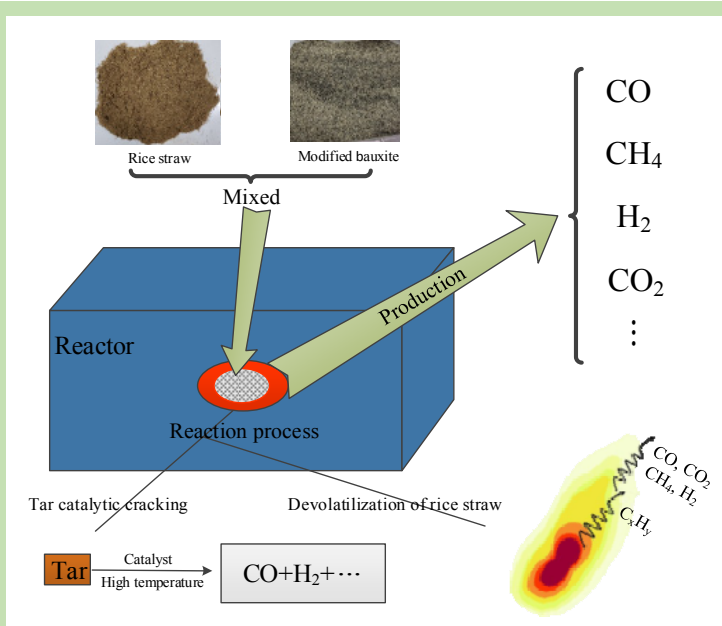
Jinde WANG, Haipeng PEI, Baosheng JIN*, Xin DAI, Yiqing SUN

Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China

Abstract: The effects of modifiers of bauxite and its concentration and reaction temperature on the pyrolysis of rice straw were investigated in the fixed bed reactor. According to the results, the optimum modifiers and concentration and reaction temperature were selected for the rice straw gasification experiment, which was conducted in the bubbling fluidized bed reactor. The influences of modified bauxite on the gasification characteristics and the tar yield of rice straw were studied in a bubbling fluidized bed reactor. The results showed that the effects of bauxite modified by different modifiers on the gasification characteristics of rice straw were different, and the four kinds of modifiers catalytic ability were $\text{CaCl}_2 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{CuCl}_2 \approx \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. The effective coating of bauxite multiplied with the concentration increasing of CuCl_2 modifier, and the amount of pyrolysis gas rose correspondingly. The low heat value of rice straw pyrolysis gas increased from 2.93 MJ/Nm^3 to 3.89 MJ/Nm^3 . Furthermore, the increase of reaction temperature improved the components of pyrolysis gas. Compared with 650°C , the gas production of CO , H_2 and CH_4 increased by 40.6%, 110.8% and 70.0% at 800°C , and the low heat value of rice straw pyrolysis gas increased from 1.74 MJ/Nm^3 to 4.09 MJ/Nm^3 . The modified bauxite improved the gas components of rice straw and reduced tar component and tar production rate. The content of tar decreased from 27.01 g/m^3 to 20.09 g/m^3 and tar production rate decreased from 29.06 g/kg to 23.10 g/kg . Meanwhile, the low calorific value of rice straw gasification gas increased from 3.74 MJ/Nm^3 to 4.28 MJ/Nm^3 , and the gasification efficiency increased by 22.3%.

The effective coating of bauxite multiplied with the concentration increasing of CuCl_2 modifier, and the amount of pyrolysis gas rose correspondingly. The low heat value of rice straw pyrolysis gas increased from 2.93 MJ/Nm^3 to 3.89 MJ/Nm^3 . Furthermore, the increase of reaction temperature improved the components of pyrolysis gas. Compared with 650°C , the gas production of CO , H_2 and CH_4 increased by 40.6%, 110.8% and 70.0% at 800°C , and the low heat value of rice straw pyrolysis gas increased from 1.74 MJ/Nm^3 to 4.09 MJ/Nm^3 . The modified bauxite improved the gas components of rice straw and reduced tar component and tar production rate. The content of tar decreased from 27.01 g/m^3 to 20.09 g/m^3 and tar production rate decreased from 29.06 g/kg to 23.10 g/kg . Meanwhile, the low calorific value of rice straw gasification gas increased from 3.74 MJ/Nm^3 to 4.28 MJ/Nm^3 , and the gasification efficiency increased by 22.3%.

Key words: biomass; catalysis; bauxite; rice straw; pyrolysis gas; tar



收稿: 2018-11-15, 修回: 2019-01-02, 网络发表: 2019-03-08, Received: 2018-11-15, Revised: 2019-01-02, Published online: 2019-03-08

基金项目: 国际科技合作项目(编号: 2014DFE70150)

作者简介: 王金德(1994-), 男, 江苏省淮安市人, 硕士研究生, 研究方向: 生物质气化, E-mail: 220160552@seu.edu.cn; 金保昇, 通讯联系人, E-mail: bsjin@seu.edu.cn.

引用格式: 王金德, 裴海鹏, 金保昇, 等. 高铝矾土改性对稻草热解与气化特性的影响. 过程工程学报, 2019, 19(4): 783-791.

Wang J D, Pei H P, Jin B S, et al. Effects of modified bauxite on the pyrolysis and gasification of rice straw (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2019, 19(4): 783-791, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.218317.

高铝矾土改性对稻草热解与气化特性的影响

王金德, 裴海鹏, 金保昇*, 戴昕, 孙漪清

东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室, 江苏 南京 210096

摘 要: 在固定床中研究了高铝矾土改性剂及其浓度和反应温度对稻草热解产气特性的影响, 选取固定床中最佳实验条件, 在流化床中研究了改性高铝矾土床料对稻草气化特性及焦油产率的影响。结果表明, 不同物质改性的高铝矾土对稻草热解产气特性的影响不同, 4 种物质提高稻草热解产气能力的顺序为 $\text{CaCl}_2 < \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 < \text{CuCl}_2 \approx \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 。增加 CuCl_2 改性剂浓度, 其在高铝矾土上的有效负载量成倍增加, 稻草热解产气量也增加, 热解气低位热值由 2.93 MJ/Nm^3 提高至 3.89 MJ/Nm^3 ; 反应温度提高对改善稻草热解产气组分有促进作用, 800°C 下 CO , H_2 和 CH_4 产量分别比 650°C 下增加 40.6%, 110.8% 和 70.0%, 热解气低位热值从 1.74 MJ/Nm^3 升至 4.09 MJ/Nm^3 。改性高铝矾土提高了稻草气化产气量, 减少了焦油含量, 焦油含量从 27.01 g/m^3 降至 20.09 g/m^3 , 气化产气低位热值由 3.74 MJ/Nm^3 升至 4.28 MJ/Nm^3 , 气化率由 28.25% 提升至 34.51%。

关键词: 生物质; 催化; 高铝矾土; 稻草; 热解气; 焦油

中图分类号: TK61

文献标识码: A

文章编号: 1009606X(2019)04-0783-09

1 前言

全球经济快速发展, 对化石能源的需求急速增长, 使化石燃料的价格不断攀升, 能源危机已引起各国越来越多的关注^[1]。可再生能源的开发与利用为解决能源危机提供了新思路。可再生能源中, 生物质是储量最丰富及最好利用的能源之一, 是唯一一种可再生碳源, 被认为是最有可能持续替代化石燃料的能源^[2-4]。目前, 较高效率利用生物质的方式是热化学转换法, 主要包括生物质热解与气化^[5]。

生物质热解与气化过程中不可避免地产生大分子焦油, 不仅严重影响燃气品质, 也对下游燃气贮存、输送和燃烧设备带来腐蚀问题。研究^[6]表明通过添加催化剂可有效降低焦油产率, 提高气化产率, 改善产气品质。Zhao 等^[7]在流化床中进行松木屑自热重整实验, 发现使用铁基($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$)床料的焦油含量从空白组的 22.15 g/Nm^3 降至 10.03 g/Nm^3 , 用铜基($\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$)床料比空白组对提高气化率与降低焦油含量效果较好。Ozbay 等^[8]采用共沉淀法制备 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 在固定床上研究了 $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂对番茄废弃物的热解特性, 发现随 Cu 负载量上升, 焦油产量降低, 气体产量上升。Yang 等^[9]研究发现 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 改性的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 对气态焦油和大分子碳氢化合物裂解具有明显促进作用, 同时可提升燃气产率和低位热值。王冰^[10]在焦油模型化合物(甲苯)催化裂解实验中发现, $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 800°C 下对甲苯的催化裂解效率可达 76.32%。

但由于生物质灰中碱金属氧化物含量较高, 灰熔点较低, 在流化床气化中极易发生结渣死床现象, 床料的性能直接影响生物质的利用。刘仁平^[11]研究发现高

铝矾土作为流化床床料时具有抗结渣能力强、能适应低熔点生物质气化利用等优点。孙宇等^[12]用生物质灰的典型组分对高铝矾土与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 进行改性, 发现改性后的高铝矾土对污泥热解催化裂解有较好效果。但目前生物质热解与气化中对改性高铝矾土研究报道不多。

本工作在固定床中筛选催化效果较好的金属离子, 取催化效果最佳的金属离子及其负载量对改性高铝矾土, 在鼓泡流化床上开展稻草气化实验, 研究改性高铝矾土对稻草秸秆气化特性及焦油产率的影响。

2 实验

2.1 实验材料的选取与制备

取浙江省长兴县提供的高铝矾土, 破碎筛分至粒径 $0.187\sim 0.214 \text{ mm}$ 。 Fe , Cu , Ni 和 Ca 等金属元素在生物质热解气化中对焦油裂解与产气组分均有不同程度的改善效果^[7-9], 因此选取含这 4 种元素的物质 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, CaCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 采用等体积浸渍法对高铝矾土进行改性。配制不同离子及浓度的溶液, 将高铝矾土倒入溶液中搅拌均匀, 在 DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器中 50°C 油浴恒温加热浸渍 3 h。完成后将烧杯置于 105°C 的烘箱中烘干, 置于马弗炉中, 900°C 空气氛围下煅烧 3 h, 取出备用。

稻草秸秆由江苏省盐城市某地提供, 用粉碎机粉碎。为避免固定床实验中稻草细粉被载气带走, 同时为与添加物均匀混合, 取粒径 $0.15\sim 1 \text{ mm}$ 的细粉置于 105°C 烘箱中烘干备用。鼓泡流化床实验中用稻草秸秆颗粒为原料, 为避免加料不连续, 取稻草长度 $\leq 2 \text{ cm}$, 直径约 $2\sim 10 \text{ mm}$ 。稻草秸秆的工业分析和元素分析结果见表 1。

表 1 稻草秸秆的物性
Table 1 Physical property of rice straw

Proximate analysis/%				Ultimate analysis/%					Low heat value, $Q/(MJ/kg)$
Volatile	Fixed carbon	Ash	Moisture	C	H	O	N	S	
62.63	19.46	14.30	3.61	42.45	5.2	33.13	1.18	0.19	14.27

Note: Air dry.

2.2 实验装置

固定床实验装置如图 1 所示, 主要由供气、加热、净化和检测四部分组成。99.999% 的氮气作载气, 用质量流量计控制流量, 程序控温加热, 加热段长 200 mm, 温度精度控制在 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 炉管材质为石英玻璃, 二氧化硅含量 $\geq 99.99\%$ 。用陶瓷方舟装实验材料。检测部分由 MRU VARIO PLUS 型煤气分析仪(德国 MRU 公司)和 NHR-8700 型无纸记录仪(福建顺昌虹润精密仪器有限公司)组成。

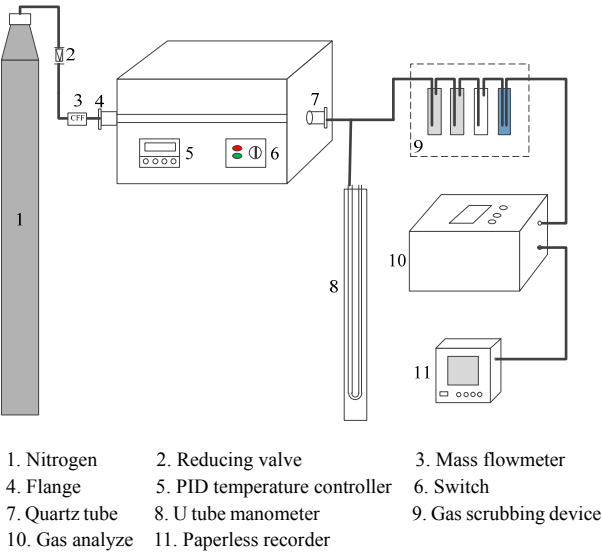


图 1 固定床实验装置
Fig.1 Fixed bed equipment

流化床实验装置如图 2 所示, 主要由供气、加料、气化炉本体、加热装置和气体采集五部分构成。空气流量由转子流量计控制, 通过调整电机运行频率改变加料速率, 水冷夹套可为蛟龙前端有效降温。气化炉本体由一根带法兰的 2520 不锈钢管组成, 内径 100 mm, 长约 1100 mm; 加热装置采用程序控温系统, 分为上下两部分; 用旋风分离器分离飞灰与气体, 用过滤器将粉状飞灰过滤, 用洗气装置吸收产气中的焦油, 用燃气表计量抽气的体积, 用气袋收集产气; 气化炉出口至洗气装置间的管路均有加热带加热, 防止焦油凝结堵塞管路。

2.3 实验流程

固定床实验开始前, 取催化剂和稻草秸秆各 3 g, 均匀混合后置于陶瓷方舟中并称重, 将陶瓷方舟置于石

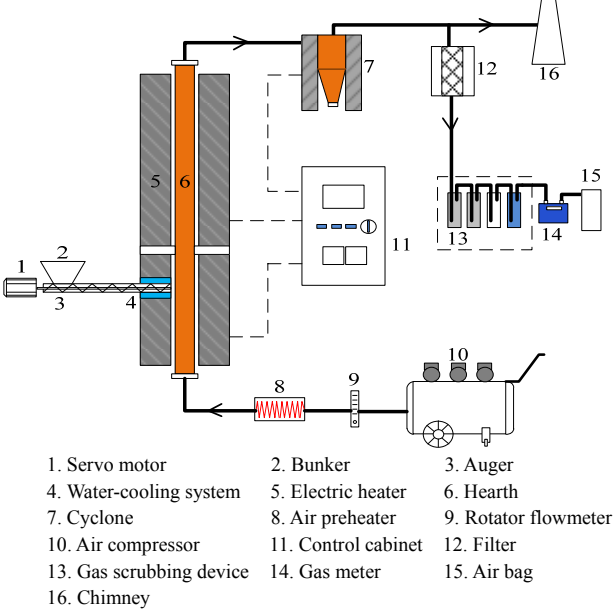


图 2 流化床实验装置
Fig.2 Fluidized bed equipment

英管尾部, 开启煤气分析仪和无纸记录仪, 管式炉程序升温, 达到目标温度后开始实验。用氮气吹扫整个管路, 当煤气分析仪上的氧气示数小于 0.5% 时, 用推杆将陶瓷方舟推入反应区, 迅速抽回推杆, 无纸记录仪开始记录数据。待反应结束, 迅速将方舟推至低温区, 管式炉开始降温, 保持炉内氮气氛围。温度降至 200 $^{\circ}\text{C}$ 时, 取出陶瓷方舟称重, 收集反应后残渣进行分析。

鼓泡流化床实验开始前检查各管路与装置。将粒径 0.18~0.3 mm 的床料加入流化床, 稻草颗粒加入料仓。打开空压机与空气预热器, 达到设置温度后将流量计示数调为 0.7 m^3/h , 此时流化数约为 5, 床料充分流化。打开外部加温程序升温, 达到设定值后开始给料, 待反应趋于稳定时开始采样。采样时间间隔为 10 min, 每组实验采集 3 袋气体, 结果取平均值。记录煤气表开始与结束读数并收集焦油, 焦油分析根据欧州标准 CEN/TS 15439 进行。

2.4 数据处理

根据固定床实验中由无纸记录仪导出的实时数据, 通过氮气平衡法计算产生的燃气体积, 氮气浓度通过减法获得。各组分产气体积、产气总体积、产气低位热值和气化效率分别按下式计算:

$$V_j = \sum_{i=1}^n \frac{X_{ji}}{X_{N_2}} q_{N_2}$$

$$V = \sum_j V_j$$

$$Q = (126.36X_{CO} + 107.98X_{H_2} + 358.18X_{CH_4}) / 1000$$

$$\eta = QY_g / Q_R$$

式中 V_j 为各组分产气体积(L), j 代表 CO , CH_4 , H_2 和 CO_2 , n 为总时间(s), X_i 为摩尔体积(%), X_{N_2} 为氮气体积(vol%), q_{N_2} 为氮气体积流量(L/s), V 为各产气总体积(L), X_{CO} , X_{H_2} 和 X_{CH_4} 分别为产气中 CO , H_2 和 CH_4 所占体积(vol%), Y_g 为气化产气率(m^3/kg), Q_R 为原料的低位

热值(MJ/kg), Q 为气化气的低位热值(MJ/m^3), η 为气化效率(%). 流化床实验中燃气产率通过氮平衡计算, 焦油浓度及产率计算参照肖刚^[13]给出的计算公式。

3 结果与讨论

3.1 改性剂对稻草热解产气的影响

研究了4种物质改性后的高铝矾土对稻草热解产气特性的影响, 改性剂浓度均为 10wt%, 浸渍温度 50℃, 时间约为 3 h, 热解温度为 750℃, 实验采集数据时间约为 7 min。

图3为不同物质改性后高铝矾土对稻草热解产气的影响。由图可见, CO 浓度最先达到峰值, 随后 CH_4 和

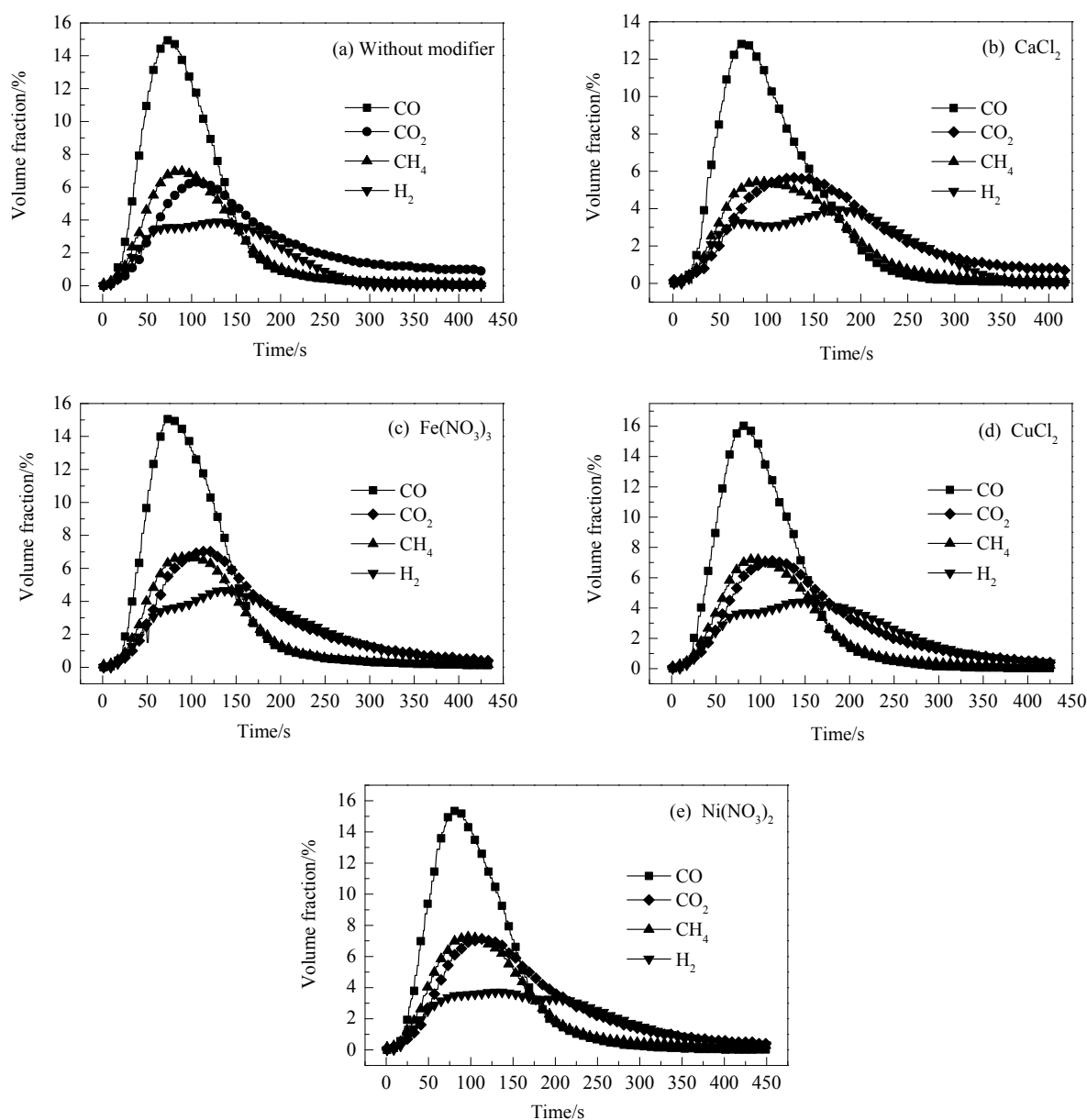


图3 不同物质改性后高铝矾土对稻草热解产气的影响

Fig.3 Effect of bauxite modified by different modifiers on production of rice straw pyrolysis

CO₂ 浓度依次达到峰值, 而 H₂ 浓度增长明显减缓, 最后达到峰值。原因可能是反应初始稻草中的挥发分快速析出, 同时伴随部分大分子物质发生裂解, 使小分子气体物质含量迅速上升。过程中大量 C=O 和 C-O-C 键断裂^[14]使 CO 浓度迅速上升, 最先达到峰值。实验的高铝矾土中均含 Fe, 活性组分 Fe 和 Ni 的存在是甲烷化反应发生的前提条件^[14,15]。随 CO 和 H₂ 浓度上升, 催化剂上的活性位点发生甲烷化反应的机率增大, 当 CO 浓度达到峰值附近时甲烷化反应速率最大, 甲烷化反应限制了 H₂ 浓度的增长, 使其增加相对平缓, 此时 CH₄ 浓度达到峰值。当 CO 浓度下降后, H₂ 浓度上升, 此时由于 CO₂ 浓度较高, 甲烷化反应仍有一定发生几率。对比图 3 可发现, Ni(NO₃)₂ 为改性剂时 H₂ 浓度增长最平缓, 这是因为用 Ni(NO₃)₂ 改性高铝矾土, 增加了活性组分 Ni, 强化了甲烷化反应^[16]。但由于反应条件的限制, 甲烷化反应并未达到最佳效果。

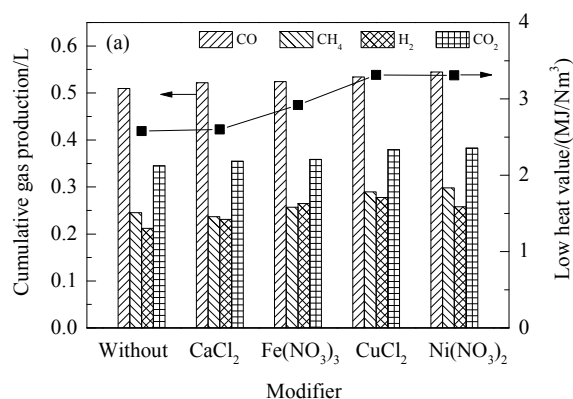


图 4(a)为 3 g 稻草在不同改性高铝矾土作用下的产气量, 图 4(b)为反应后稻草的失重。由图 4(a)可以看出, 不同改性高铝矾土作用下 CO, CH₄, H₂ 和 CO₂ 的产量存在差异。相较于空白组, CaCl₂ 改性的高铝矾土作用下各组分的产量无明显变化, 与张波^[17]的研究存在差异, 原因在于选择 CaCl₂ 改性高铝矾土, 煅烧后颗粒明显团聚, 使反应中生成的焦油与活性物接触的机率下降, 因此各组分无显著变化。而用 Fe(NO₃)₃, CuCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 改性的高铝矾土作用下各组分产量均不同程度上升, CO 和 H₂ 提升最明显的是用 CuCl₂ 改性, CO₂ 和 CH₄ 提升最明显的是用 Ni(NO₃)₂ 改性, 这二者改性的燃气低位热值分别从 2.578 MJ/kg 升至 3.313 MJ/kg 和 3.308 MJ/kg, 通过计算, Fe(NO₃)₃, CuCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 改性的总产气量分别比不改性时提升了 7.0%, 11.3%和 13.1%, CuCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 对稻草热解产气具有更好的效果。

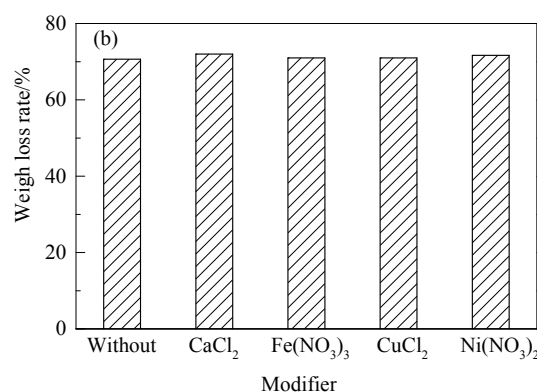


图 4 不同改性剂下 3 g 稻草热解的实验数据

Fig.4 Experimental results of 3 g rice straw pyrolysis with different modifiers

由图 4(b)可以看出五组工况反应后失重无明显区别, 失重率约为 70%, 与姚锡文等^[18]用 TGA 研究稻草失重的结果基本一致。但各工况产气量存在明显差异, 主要原因是不同催化剂催化焦油裂解的活性存在差异。采用 CuCl₂ 改性的高铝矾土对稻草热解产气的催化效果较好。图 5 为用 CuCl₂ 和 Ni(NO₃)₂ 改性的高铝矾土的 XRD 谱, 有铜铝共晶相存在, 在 $2\theta=36.342^\circ$, 50.007° 和 56.781° 处为 CuAlO₂ 的特征峰。这是因为煅烧过程中 Cu 与 Al₂O₃ 之间形成了更强的金属支撑, 利于提高催化剂活性^[7], 提升稻草热解产气量。用 Ni(NO₃)₂ 改性的高铝矾土同样表现较好, 原因可能是活性组分镍与高铝矾土中的 Al₂O₃ 作用生成镍铝晶尖石^[19], 促进大分子物质裂解为小分子, 从而提高燃气产量, 提升产气的低位热值。

综上, 用 CuCl₂ 与 Ni(NO₃)₂ 改性高铝矾土对稻草热解产气量提升效果明显优于其它改性剂, 对燃气低位

热值提升 CuCl₂ 效果最佳。因此, 后续实验用 CuCl₂ 改性高铝矾土。

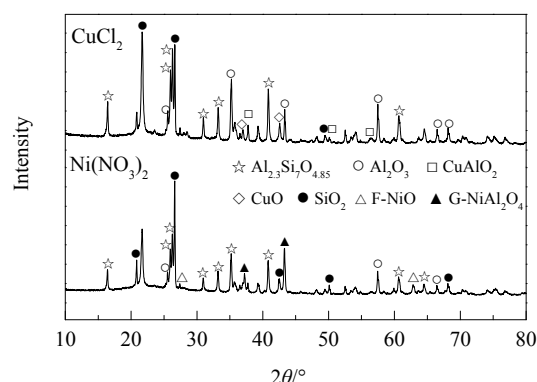


图 5 用CuCl₂和Ni(NO₃)₂改性的高铝矾土的XRD谱
Fig.5 XRD patterns of bauxite modified by CuCl₂ and Ni(NO₃)₂

3.2 CuCl₂负载量对稻草热解产气的影响

实验反应温度为750℃, CuCl₂负载量分别为5wt%, 10wt%, 15wt%和20wt%。

高铝矾土的 X 射线荧光光谱分析(XRF)结果如表 2 所示。由表可见, 改性高铝矾土中 Cu 和 Cl 含量较空白组明显增加, 随负载浓度增加, Cu 和 Cl 含量呈递增趋势。CuCl₂浓度为 15wt%和 20wt%时, 有效负载量成倍增加, 这可能是因为 CuCl₂浓度提高, 与载体的接触机会成倍增加, 同时也与高铝矾土颗粒的表面结构相关。

从图 6(a)可以看出, 随 CuCl₂浓度增加, CO 和 H₂的产量均呈递增趋势, CO₂产量变化不大, CH₄产量小

幅增长, 热解气低位热值由 2.93 MJ/Nm³ 升至 3.89 MJ/Nm³。由图 6(b)可见 CuCl₂浓度变化未影响失重, 这是因为失重主要由稻草中挥发分析出引起, 而挥发分析出通常与温度相关^[18]。Kaewpanha 等^[20]和 Guo 等^[21]研究发现 Cu 在焦油催化重整过程中具有较好的活性, 各组分产量变化主要由活性物质促进焦油裂解引起。CO 和 H₂的产气量在 CuCl₂浓度为 15wt%与 20wt%时出现了较明显增长, 与表 2 中 Cu 含量增长规律吻合, 表明增加催化剂上的活性物可有效提升焦油的裂解率, 提高可燃气产量, 产气低位热值的增长规律也可证明。对于高铝矾土的改性, 提升改性剂浓度是一种可行的方法。

表 2 不同 CuCl₂ 负载量的高铝矾土负载催化剂的成分
Table 2 Compositions of bauxite modified with different CuCl₂ loading

CuCl ₂ loading/wt%	Content/wt%							
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CuO	MgO	K ₂ O	CaO
0	61.830	31.204	3.020	1.239	0	0.834	0.538	0.552
5	53.784	38.381	2.471	0.737	0.580	0.784	1.053	0.450
10	52.829	39.061	2.432	0.730	0.696	0.819	1.089	0.445
15	50.777	39.434	2.441	0.655	1.672	0.746	1.155	0.447
20	48.684	38.406	2.326	0.715	3.718	0.748	1.193	0.468

CuCl ₂ loading/wt%	Content/wt%							
	P ₂ O ₅	SO ₃	Na ₂ O	Cl	Cr ₂ O ₃	CeO ₂	ZrO ₂	Others
0	0.153	0.131	0.129	0.019	0.112	0.138	0.044	0.057
5	0.139	0.052	1.097	0.174	0.089	0.111	0.048	0.050
10	0.137	0.031	1.256	0.224	0.032	0.117	0.047	0.055
15	0.138	0.022	1.310	1.017	0.039	0.097	0.029	0.021
20	0.123	0.033	1.234	2.095	0.055	0.127	0.044	0.031

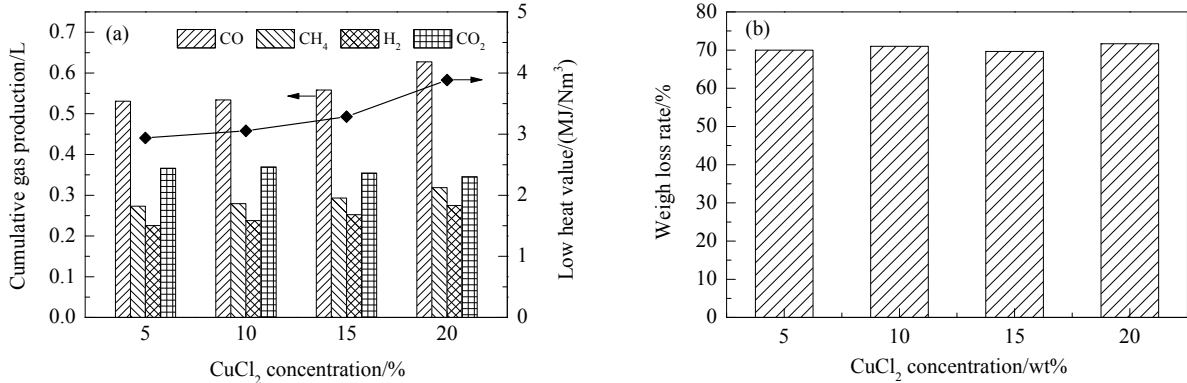


图 6 不同 CuCl₂ 浓度下的实验结果
Fig.6 Experimental results with different CuCl₂ concentrations

3.3 反应温度对稻草热解产气的影响

CuCl₂浓度为 20wt%下, 研究反应温度对稻草热解产气特性的影响。从图 7(a)可看出, 随反应温度升高, 各组分产量均发生变化, CO 和 H₂的增长趋势基本相同, 随温度上升逐渐增加, 但增量呈减少趋势, 温度对焦油催化裂解具有促进作用。温度由 650℃升至 800℃时, 热解气低位热值从 1.74 MJ/Nm³ 升至 4.09 MJ/Nm³。从图 7(b)可以看出, 650, 700 和 750℃下失重变化不大,

这是由于稻草的热解失重主要集中在 200~400℃区间。600~800℃失重约占全部失重约 5%^[22], 表明温度提高对挥发分析出的影响并不是产气量改变的主要原因; 800℃时有明显失重, 可能是发生了较剧烈的 Boudouard 反应(C+CO₂→2CO)^[23]。Josuinkas 等^[24]研究发现焦油高温裂解时气体产物以 H₂ 和 CO 为主, 所以认为反应温度提高促进焦油裂解是 CO 和 H₂ 产量变化的主要原因。CO 和 H₂ 增量也可间接反映焦油的裂解情况, 随温度升

高焦油的裂解程度越高,可燃气产量增加,产气的低位热值也相应提升。

图 7(a)中 CH_4 产量随温度上升而增加,反应温度为 700~750℃ 时增量最大,原因可能是温度提高促进有机蒸气发生去碳酸基、脱羰和脱氢等次级反应,生成 CH_4 和 CO ^[25],同时焦油裂解会增加 CH_4 的产量。通过计算

可知,800℃ 下 CO 、 H_2 和 CH_4 产量分别比 650℃ 下增加 40.6%、110.8% 和 70.0%。 CO_2 产量随反应温度提升不大,这是因为 CO_2 来自稻草和有机蒸气中的羧基团在较低温度下分解,同时温度提高可促进气化反应中的 Boudouard 反应,也是 CO_2 产量在 800℃ 时减少的原因之一。

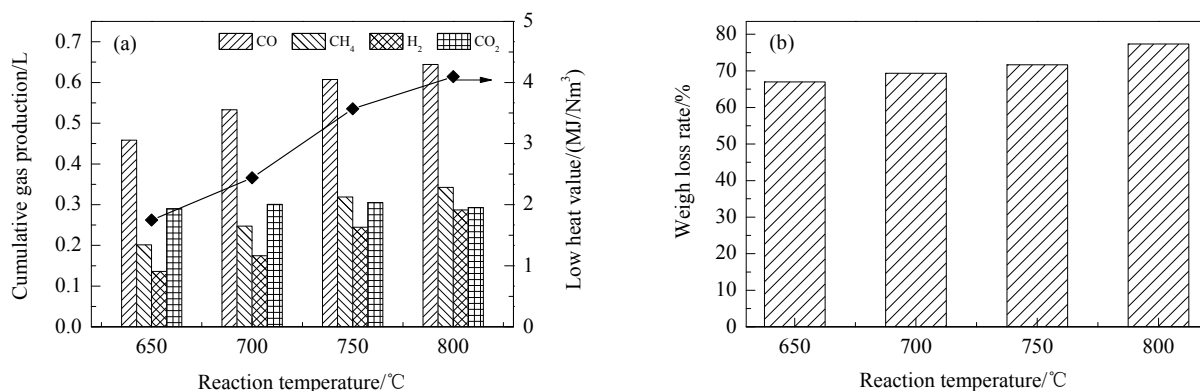


图 7 不同反应温度下的实验数据图

Fig.7 Experimental data diagram under different reaction temperatures

3.4 高铝矾土改性对稻草热解产气的影响

在鼓泡流化床中研究 CuCl_2 改性高铝矾土对稻草气化特性及焦油产量的影响, CuCl_2 浓度为 20wt%。稻草的灰熔点较低,800℃ 下极易烧结,因此实验中鼓泡流化床密相区与稀相区温度均为 750℃,密相区温度波动在 $\pm 10^\circ\text{C}$,气化当量比为 0.2^[26]。

如图 8,9 所示,用改性高铝矾土床料较用未改性高铝矾土时稻草热解产气各组分含量发生明显变化,低位热值、产气率和气化率均不同程度提升,低位热值由 3.74 MJ/Nm³ 升至 4.28 MJ/Nm³,气化率由 28.25% 提升至 34.51%。由图 10 可见,用改性高铝矾土为床料,稻草热解产气中焦油含量由 27.01 g/m³ 降至 20.09 g/m³,焦油产率由 29.06 g/kg 减至 23.10 g/kg。原因是负载 CuCl_2 的高铝矾土在高温下煅烧, Cu 与 Al_2O_3 发生强相互作用而形成铜铝共晶相(图 5),为焦油裂解提供新的活性位点^[27],活性位点的增加促进了产气中大分子焦油裂解为小分子气体物质,提升产气中各组分浓度,低位热值、产气率及气化率均有不同程度提高。但鼓泡流化床中可燃气产量的提升较固定床低,可能是鼓泡流化床实验中以空气为气化剂,其中的氧气消耗了产气中的部分可燃气体。本实验证明改性高铝矾土作为床料可降低产气中焦油含量,改善产气组分,提高产气低位热值。但鼓泡流化床实验结果并未达到预期最佳效果,原因是改性床料与产气接触时间较短,焦油裂解不充分。若改用循环流化床实验,提高产气与改性床料的接触时间,

焦油裂解率会大大提高,产气组分也会得到较大改善。

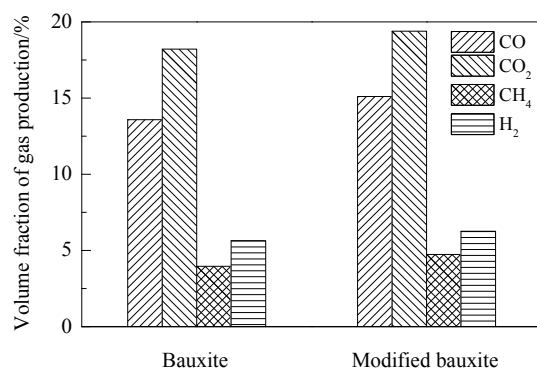


图 8 改性高铝矾土对产气组分的影响

Fig.8 Effect of modified bauxite on gas production components

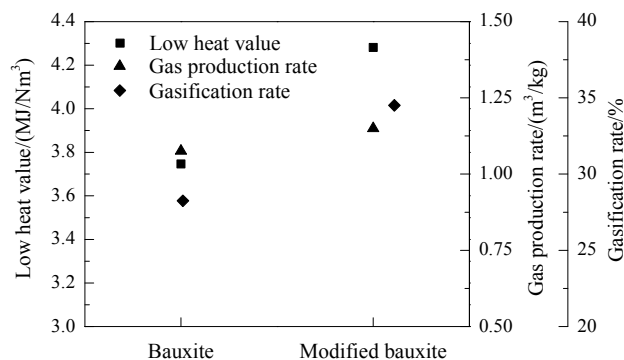


图 9 改性高铝矾土对气化特性的影响

Fig.9 Effect of modified bauxite on gasification characteristics

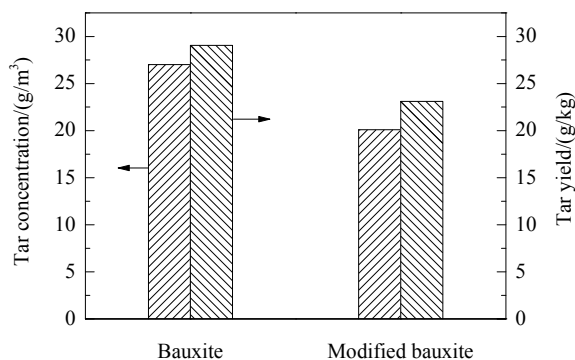


图10 改性高铝矾土对焦油的影响

Fig.10 Effect of modified bauxite on tar

4 结论

利用固定床研究了4种物质改性高铝矾土对稻草热解产气的影响,对比了其催化性能。在流化床中考察了 CuCl_2 改性高铝矾土对产气率、燃气低位热值及焦油产率等的影响,得到如下结论:

(1) 不同物质改性的高铝矾土对稻草热解催化裂解的影响存在差异。与负载 CaCl_2 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 相比,负载 CuCl_2 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 的高铝矾土催化效果更好,对产气量提升也更明显。

(2) 提高 CuCl_2 浓度能有效增加高铝矾土上的活性组分,增加稻草热解的可燃气产量。

(3) 提高反应温度可提高负载 CuCl_2 的高铝矾土的催化活性,促进焦油裂解成小分子气体物质。

(4) 在鼓泡流化床中,用 CuCl_2 改性的高铝矾土为床料,能有效改善稻草气化的产气组分,提高产气率,同时减少产气中的焦油含量,降低焦油产率。

参考文献

- [1] Aysu T, Küçük M M. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products [J]. *Energy*, 2014, 64: 1002–1025.
- [2] Saidur R, Abdelaziz E A, Demirbas A, et al. A review on biomass as a fuel for boilers [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(5): 2262–2289.
- [3] Lee H W, Choi S J, Park S H, et al. Catalytic conversion of *Laminaria japonica* over microporous zeolites [J]. *Energy*, 2014, 66: 2–6.
- [4] Dickerson T, Soria J. Catalytic fast pyrolysis: a review [J]. *Energies*, 2013, 6(1): 514–538.
- [5] 邓文义, 于伟超, 苏亚欣, 等. 生物质热解和气化制取富氢气体的研究现状 [J]. *化工进展*, 2013, 32(7): 1534–1541.
- [6] Deng W Y, Yu W C, Su Y X, et al. A review of pyrolysis and gasification of biomass for production of hydrogen-rich gas [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2013, 32(7): 1534–1541.
- [7] Rios M L V, González A M, Lora E E S, et al. Reduction of tar generated during biomass gasification: a review [J]. *Biomass & Bioenergy*, 2018, 108: 345–370.
- [8] Zhao H B, Guo L, Zou X X. Chemical-looping auto-thermal reforming of biomass using Cu-based oxygen carrier [J]. *Applied Energy*, 2015, 157: 408–415.
- [9] Ozbay N, Yargic A S, Sahin R Z Y. Tailoring Cu/ Al_2O_3 catalysts for the catalytic pyrolysis of tomato waste [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 91(3): 424–433.
- [10] Yang Y, Li T, Jin S P, et al. Catalytic pyrolysis of tobacco rob: kinetic study and fuel gas produced [J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(23): 11027–11033.
- [11] 王冰. 铁镍铝尖晶石型催化剂对焦油模型化合物的催化裂解实验研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2016, 41–42.
- [12] Wang B. Study on catalytic reforming of model tar using spinel type catalyst based on Fe–Ni–Al [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2016: 41–42.
- [13] 刘仁平. 秸秆燃烧结渣特性及碱金属迁移规律研究 [D]. 南京: 东南大学, 2008: 29–30.
- [14] Liu R P. Study on characteristics of straw burning and slagging and migration of alkali metals [D]. Nanjing: Southeast University, 2008: 29–30.
- [15] 孙宇, 董新新, 张亚, 等. 高铝矾土及负载生物质灰典型组分对城市污泥催化热解制油的影响 [J]. *东南大学学报(自然科学版)*, 2015, 45(2): 336–342.
- [16] Sun Y, Dong X X, Zhang Y, et al. Effects of bauxite coating with model compounds of biomass ash on pyrolysis of sewage sludge [J]. *Journal of Southeast University (Natural Science Edition)*, 2015, 45(2): 336–342.
- [17] 肖刚. 城市垃圾流化床气化与旋风燃烧熔融特性研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2006: 32–33.
- [18] Xiao G. Study on MSW fluidized-bed gasification and melting technology [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2016: 32–33.
- [19] Yang H P, Yan R, Chen H P, et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis [J]. *Fuel*, 2007, 86(12/13): 1781–1788.
- [20] Lecker B, Illi L, Lemmer A, et al. Biological hydrogen methanation—a review [J]. *Bioresource Technology*, 2017, 245: 1220–1228.
- [21] Al-fatesh A S, Naeem M A, Fakeeha A H, et al. CO_2 reforming of methane to produce syngas over $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Ni–Sr catalysts [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2013, 86(6): 742–748.
- [22] 张波. 钙基添加剂强化生物质热解气化产氢特性及作用机制研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2016: 51–52.
- [23] Zhang B. Characteristic and mechanism study of enhanced hydrogen production by Ca-based additive from biomass pyrolysis and gasification [D]. Chongqing: Chongqing University, 2016: 51–52.
- [24] 姚锡文, 许开立, 贾彦强, 等. 稻壳和稻草的热重-质谱分析及其反应动力学 [J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(3): 426–430.
- [25] Yao X W, Xu K L, Jia Y Q, et al. Thermogravimetric-mass spectrometry analysis and pyrolysis kinetic of rice husk and rice straw [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(3): 426–430.
- [26] 史训旺, 李建芬, 辛馨, 等. $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{PG-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备及其在秸秆热解中的应用 [J]. *燃料化学学报*, 2017, (12): 1–7.
- [27] Shi X W, Li J F, Xin X, et al. Preparation of $\text{NiO-Fe}_2\text{O}_3/\text{PG-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts and its application in pyrolysis of biomass straw [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, (12): 1–7.
- [28] Kaewpanha M, Karnjanakom S, Guan G Q, et al. Removal of biomass tar by steam reforming over calcined scallop shell supported

- Cu catalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4): 660–666.
- [21] 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: 81–90.
- [22] 付鹏, 胡松, 孙路石, 等. 稻草和玉米秆热解气体产物的释放特性及形成机理 [J]. *中国电机工程学报*, 2009, 29(2): 113–118.
Fu P, Hu S, Sun L S, et al. Release characteristics and formation mechanism of gas products during rice straw and maize stalk pyrolysis [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2009, 29(2): 113–118.
- [23] Lahijani P, Zainal Z A, Mohammadi M, et al. Conversion of the greenhouse gas CO₂ to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: a review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 41: 615–632.
- [24] Josuinkas F M, Quitete C P B, Ribeiro N F P, et al. Steam reforming of model gasification tar compounds over nickel catalysts prepared from hydrotalcite precursors [J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 121: 76–82.
- [25] 齐国利. 生物质热解及焦油热裂解的实验研究和数值模拟 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010: 66–68.
Qi G L. Experimental research and numerical simulation of biomass pyrolysis and tar thermal cracking [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2010: 66–68.
- [26] 钟振宇, 金保昇, 裴海鹏, 等. 鼓泡流化床稻草与污泥共气化实验 [J]. *化工进展*, 2018, (7): 2613–2619.
Zhong Z Y, Jin B S, Pei H P, et al. Experiment of co-gasification of rice straw and sludge in bubbling fluidized-bed [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2018, (7): 2613–2619.
- [27] Kaewpanha M, Karnjanakom S, Guan G Q, et al. Removal of biomass tar by steam reforming over calcined scallop shell supported Cu catalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(4): 660–666.