

Studies on Characteristics of Mixed Catalyst Used for Biomass catalytic cracking

Yong Luo, Xiaoting Zhang, Zhimin Wu, Bianfang Zhang, Changsheng Hao, Changjie Ma

Shijiazhuang Tiedao University mechanical engineering school, Shijiazhuang, China

luoyong@sjzri.edu.cn

Abstract: This paper has studied characteristics of mixed Catalyst Used for Biomass catalytic cracking. The experiments was taken on the home-made two-stage fixed bed pyrolysis reactor, with the pyrolysis temperature at 700°C, and the cracking temperature from 700 to 950°C. Sawdust was used as biomass raw material. N₂ and steam were used as carrier gas respectively. The obtained results showed that the catalyst had excellent low temperature catalytic properties. When the cracking temperature was 750°C, the tar conversion rate of the biomass gas reached more than 95%, and the gas yield rate increased by 65% compared with non-catalytic situation. When the cracking temperature was held at 950°C, the tar conversion rate reached 99.5%, gas production rate increased 1.3 times. The concentration of H₂ reached 59.5%, increasing 1.82 times than before; concentration of CH₄ was reduced to 3.8%, dropping 60%. The catalyst also has strong anti-aging properties and good reproducibility.

Keywords: biomass; catalyst; two-stage fixed bed reactor; catalytic cracking; tar

混合型生物质裂解催化剂的特性研究

罗勇, 张晓婷, 王志敏, 张变芳, 郝长生, 马长捷

石家庄铁道大学机械工程学院, 石家庄市, 中国, 050043

luoyong@sjzri.edu.cn

摘要: 借助自制的两级固定床热解装置, 在热解温度为 700°C、催化裂解温度在 700~900°C 的条件下, 研究了混合型催化剂 (高铝质耐火多孔熟料+铁粉) 的催化特性。研究工作以锯末为生物质原料, 催化裂解气氛分别为 N₂ 和水蒸气。研究表明: 该催化剂在 750°C 时, 生物质气中焦油的转化率达 95% 以上, 产气率较重整前增加 65%, 具有良好的低温催化特性。在裂解温度为 950°C 时焦油的转化率达 99.5%, 产气率增加 1.3 倍, 产气中 H₂ 浓度达 59.5%, 较重整前提高 1.82 倍, CH₄ 浓度降至 3.8%, 较重整前下降 60%。催化剂还具有较强的抗老化性和良好的再生性。

关键词: 生物质; 催化剂; 二级固定床; 催化裂解; 焦油

1 引言

在生物质制气工程中, 生物质焦油的催化裂解是该领域的一个重要的研究方向。其中, 寻找价格低廉、效果显著的催化剂已引起国内外学者的普遍关注。迄今为止, 以生物质焦油的催化裂解为目的催化剂有碳酸盐体系 (如煅烧白云石、石灰石、方解石), 镍基体系和混合基体系^[1, 2, 3, 4]。陈冠益等^[5]在两级固定床热解装置上研究了煅烧白云石和镍基化合物的催化效

果, 得到了采用煅烧白云石和镍基催化剂时稻秆的产气率分别提高 22.0% 和 36.6% 的结论。杨天华等^[6]借助小型流化床研究了多孔床料对生物质产气特性的影响, 认为多孔床料较普通床料 (工业用砂) 更有利于生物质产气率的提高。谢玉荣等^[7]研究了 Fe 粉、NiO 和橄榄石作催化剂制取付清气体的效果, 认为 Fe 粉的效果最为显著。从催化剂的角度看, 比表面积越大对焦油的裂解效果就越明显。对生物质产气率的提高越有帮助。出于上述分析, 本文以锯末为生物质原料, 以价格较为低廉的高铝质耐火多孔熟料与少量铁粉组成的混合物为催化剂, 在二级热解装置中进行了生物

基金项目: 河北省自然科学基金资助项目 (E2009000913)

石家庄市科技支持项目 (09108661A)

质热解以及催化裂解的试验研究，旨在分析该混合型催化剂对生物质的催化裂解特性。

2 试验

2.1 催化剂及生物质原料

本文所述混合型催化剂由高铝质耐火多孔熟料和工业铁粉按 9:1 的比例组成。铁粉为工业催化剂纯铁粉，高铝质耐火多孔熟料为山东淄博某耐火材料厂产品，其理化指标见表 1。生物质原料为锯末，试验前将其置于烘箱在 105℃ 下烘干 10h 后放于干燥器中待

用。

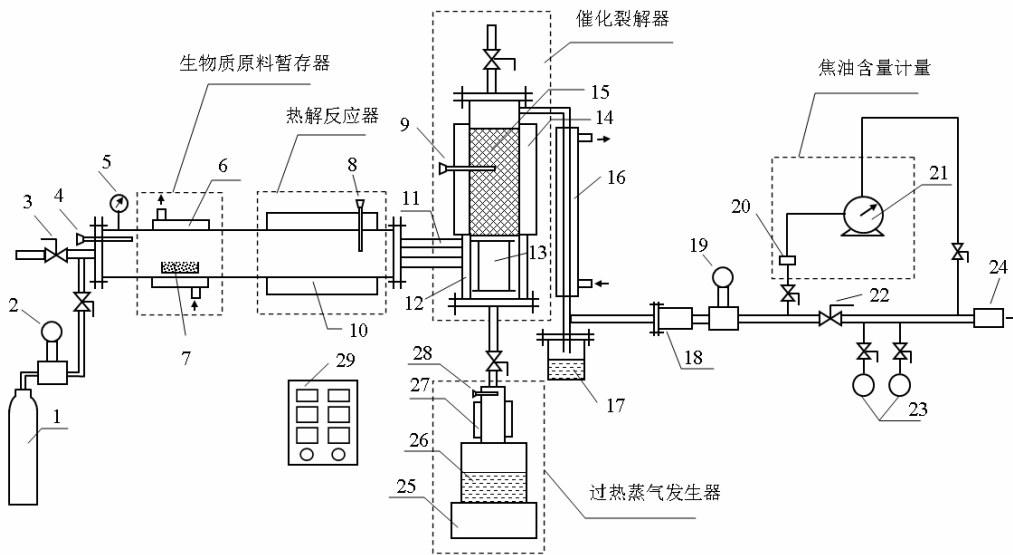
Table1. Physical and chemical properties of high alumina refractory porous clinker

表 1. 高铝质耐火多孔熟料的理化特性

堆积密度/ kg.m ⁻³	耐压强度/ MPa	耐火度/ ℃	主要成分	
			Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%
830	9	1750	65	33

2.2 试验装置及方法

实验装置如图 1 所示。



1.高纯氮气；2、19.靶式流量计；3.热解料盒操作阀门；4、8、9、28.热电偶；5.压力表；6.冷却水套；7.生物质料盒；10、14、27.远红外电加热圈；11、12.保温管；13.催化剂支架；15.混合型催化剂；16.生物质气冷却器；17.焦油搜集器；18.干燥过滤器；20.焦油捕捉器；21.湿式气体流量计；22.流量分配阀；23.气体采样袋；24.生物质气燃烧器；25.电加热器；26.饱和蒸汽发生器；29.电控柜

Figure 1. The scheme of two stage fixed bed biomass pyrolysis reactor system

图 1 二级固定床生物质热解系统

主要部件有：生物质料暂存器、催化裂解器、冷却系统、干燥器、焦油捕捉计量系统、生物质气采集、气体流量计、温控器以及过热蒸汽发生器等。

热解反应器及催化裂解器均由 D89×2 的耐热钢管 (0Cr25Ni20) 制作，外加装远红外电加热圈，功率均为 4kW，长度均为 300mm。编号 3 为 DN20 的球阀，其作用是当此阀门打开时可以通过带钩的金属杆方便地移动生物质料盒 7 的位置。实验开始前打开前端的法兰将装有 50g 生物质的料盒 7 置于图中原料暂存器位置，这样在热解器升温过程中由于冷却水套的作用，即可保证生物质不会发生预热解，同时每次热解过程

结束时，可通过带钩的金属杆将料盒自热解反应器拉回到原料暂存器以便尽快降温，缩短了试验时间。热解开始前物料盒置于暂存器，在热解反应器、催化裂解器按设定温度升温的同时，打开氮气阀（流量约 5L/min）以置换整个系统内的空气，保证热解和裂解过程均在无氧的条件下进行。热电偶（8、9）均可在密封的条件下前后拉动。催化剂支架 13 顶部由 Φ1 的孔板制作，其作用有两个：一是支撑催化剂颗粒，二是保证气化气均匀通过催化剂。过热蒸汽发生器可提供 400℃ 的过热水蒸气，其蒸汽量与电加热器（25）功率的对应关系在试验前均已标定。催化剂更换时只

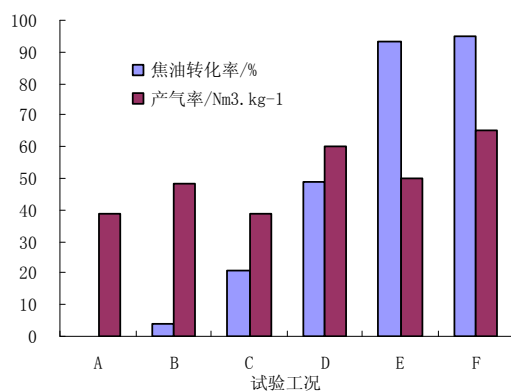
须打开催化裂解气的上下法兰即可方便操作。

2.3 测试仪表

生物质气的流量计量选用 TGF0010DABPME 型靶式流量计, 量程 0~50L/min, 精确度 $\pm 0.2\%$ 。生物质气的焦油含量测定执行国标 GBT-12208-1990。生物质气的成分分析采用岛津 GC22010 气相色谱仪, 并以氦气作载体气, 可测出气体中的 H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 。通过靶式流量计 2 和 19 即可获得生物质气的瞬时产气量和累积产气量。

3 实验结果及分析

为了分析本文所述催化剂的催化效果, 首先针对催化重整以及不同催化重整气氛等情况进行了试验。试验过程中, 生物质气中焦油含量的测定严格按照国标 GBT-12208-1990 执行。不同试验工况下、生物质气中焦油转化率和生物质产气率如图 2 所示。



- A— 热解室 700℃、裂解室常温、无催化剂、 N_2 气氛
 B— 热解室 700℃、裂解室 750℃、无催化剂、 N_2 气氛
 C— 热解室 700℃、裂解室常温、有催化剂、 N_2 气氛
 D— 热解室 700℃、裂解室无催化剂、 H_2O 气氛
 E— 热解室 700℃、裂解室 750℃、有催化剂、 N_2 气氛
 F— 热解室 700℃、裂解室 750℃、有催化剂、 H_2O 气氛

Figure 2. Tar conversion of biomass gas and gas production rate on different experimental conditions

图 2 不同试验工况下生物质气焦油转化率和生物质产气率

工况 A 是热解反应器出口状态, 此工况下生物质的产气率为 $39Nm^3/kg$, 生物质中焦油含量绝对值为 $337.85g/Nm^3$ 。其它工况下焦油的转化率数值则是以工况 A 为基数计算得到的。从图中可以看出: 单纯的热裂解 (工况 B) 由于裂解室温度不够高, 因此焦油转化率仅有 4%, 生物质产气率为 $48Nm^3/kg$; 工况 C 实

际上是为考察催化剂作为一种填料对生物质气中焦油的过滤效果。结果表明, 由于机械过滤作用, 焦油含量略有减少, 而对产气率几乎没有影响; 工况 D 是裂解室无催化剂, 使用水蒸汽重整的情况, 此时生物质气中焦油转化率为 49%, 产气率增加到 $60Nm^3/kg$; 工况 E 是在催化裂解、氮气气氛下的情况, 此工况下催化剂已表现出显著的作用, 焦油转化率达 93.2%, 产气率达到 $50Nm^3/kg$ 。相对非催化裂解前的工况 A 而言, 提高了 28%, 其性能明显优于煅烧白云石^[5]。工况 F 是在催化裂解、过热水蒸气气氛下的情况, 此工况下, 不仅焦油的转化率达 95%, 而且产气率也增加到 $65Nm^3/kg$ 。上述结果表明本文所述混合型催化剂在催化裂解温度为 750℃ 时, 对生物质气焦油的转化率以及产气率已有非常明显的作用。

为了进一步研究混合型催化剂在不同裂解温度下的特性, 本文在热解室温度 700℃、水蒸气气氛、不同催化裂解温度条件下, 测量了生物质气中焦油转化率以及生物质的产气率, 试验结果见图 3。

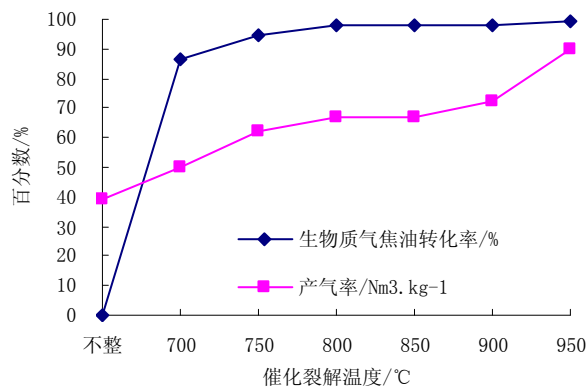


Figure 3. Tar conversion and gas production rate at different catalytic cracking temperature

图 3 不同催化裂解温度下焦油转化率和产气率

图中同时给出了催化裂解前 (不重整) 生物质气的产气率。从图中可以看出: 由于催化重整的作用, 裂解室度在 750℃ 时, 产气率已由催化裂解前的 $39Nm^3/kg$ 增加到 $62Nm^3/kg$, 增幅达 59%。同时, 生物质气中焦油转化率达到 87%, 这充分表明混合型催化剂具有很好的低温催化作用。催化裂解温度在 750℃ 到 950℃ 的范围内, 焦油转化率缓慢提高, 在 950℃ 时达到 99.5%; 而产气率在 750℃ 到 850℃ 的温

度范围内表现较平缓,在 850℃到 950℃的过程中产气量迅速增加,裂解温度在 950℃时产气率达到 90Nm³/kg。相对于重整前增加了 1.3 倍。此部分研究内容表明:混合型催化剂在 750℃的裂解温度下已具有很好的催化效果,并且随着裂解温度的提高效果更加明显。

图 4 给出了水蒸气气氛下不同催化裂解温度时,裂解室出口生物质气的成分变化。

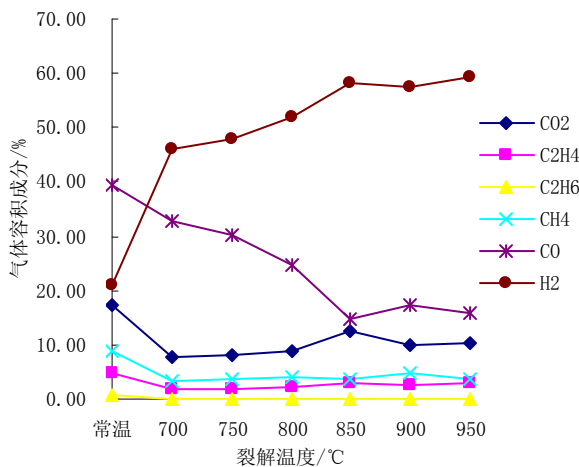


Figure 4. Gas composition (Superheated steam) at different catalytic cracking temperature

图 4 不同裂解温度下气体成分(过热水蒸气)

从图中可以看出:在 700℃裂解温度下 H₂ 浓度已从热解室出口(裂解室常温)的 21% 猛增至 46%,之后随温度的升高而缓慢提高,当裂解室温度为 950℃时 H₂ 浓度达到 59.5%。从获得富氢气体的角度看,其性能已可与多孔陶瓷材料媲美^[5]。CO 的浓度随裂解室温度的增加呈下降的趋势,自热解室出口的 39.47% 降至裂解室出口的 15.89%,在 850℃ 时下降 63%,850℃ 以上基本不变。CO₂ 的浓度在裂解温度 700~950℃ 的范围内变化较为平缓,略有增加,700℃ 时较重整前下降 54%。CH₄ 浓度在裂解温度自 700~950℃ 的范围内变化不大,但相对重整前下降 60%。可见此催化剂对 CH₄ 的重整效果非常明显,这也是作为催化裂解的催化剂所应具备的重要特性。另外,热解气中 C₂H₄ 的浓度减少了 49%,C₂H₆ 浓度减少了 92%,重整后生物质气中 C₂H₆ 浓度仅为 0.05%,可见,混合型催化剂在生物质气重整方面非常令人满意。

研究工作也对混合型催化剂的抗老化以及再生特性进行了初步的探讨。试验过程发现催化剂在累计工作 5 小时以后,外观颜色由原来的淡黄色变为深褐色,说明表面有部分积碳,但试验过程未发现其性能有明显下降。将其置于火焰下烧烤 30 分钟后,其颜色基本恢复本色。有关更长时间的抗老化试验有待进一步的研究。

4 结论

1) 本文所述的混合型催化剂在水蒸气气氛、裂解温度为 750℃ 时,焦油的转化率达 95%,催化重整后,生物质产气率较重整前增加 65%,具有良好的低温催化性能。在裂解温度为 950℃ 的焦油的转化率达 99.5%,产气率较重整前增加 1.3 倍。

2) 在水蒸气气氛、催化裂解温度为 950℃ 时,可使生物质气中 H₂ 的浓度达 59.5%,相对重整前提高 1.82 倍,在制取富氢气体技术中有突出的优势。在催化裂解温度为 850℃ 时可使生物质气中 CH₄ 的浓度下降至 3.8%,较裂解前下降 60%,CO 浓度下降至 14.6%,较裂解前下降 63.1%。

3) 催化剂具备价格低廉、以及较强的抗老化性和良好的再生性。

References (参考文献)

- [1] Chen G, Spliethoff H, Andries J. Catalytic pyrolysis of biomass for hydrogen-rich fuel gas production[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44:2289-2296.
- [2] Meng Ni, Leung Dennis Y C, Leung Michael K H, et al. An overview of hydrogen production from biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87:461-472.
- [3] Chen G, Andries J, Luo Z, et al. Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects[J]. *Energy Convers Mgmt*, 2003, 44:1875-1884.
- [4] Chen Guanyi, Gao Wenxue, Ma Wenchao. Review on Hydrogen-Rich-Gas Production on From Biomass[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2006, 27(12), P1276-1284(Ch).
陈冠益, 高文学, 马文超. 生物质制氢技术的研究现状与展望[J], 太阳能学报, 2006, 27(12), P1276-1284.
- [5] Chen Guanyi, Yan Beibei, Jia Jiani, et al. Production of Hydrogen-rich Gas through Pyrolysis of Biomass in a Two-stage reactor[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29(3), P360-364(Ch).
陈冠益, 颜蓓蓓, 贾佳妮, 等. 生物质二级固定床催化热解制取富氢燃气[J], 太阳能学报, 2008, 29(3), P360-364.
- [6] Yang Tianhua, Sun Yang, Liu Yaoxin, et al. Experimental Study on the Characteristic Effect of Porous Media on Biomass Gasification in Fluidized Bed[J]. *Acta Energetica Solaris Sinica*, 2008, 29(4), P482-486 (Ch).
杨天华, 孙洋, 刘耀鑫, 等. 多孔床料对生物质产气特性影响实验研究[J], 太阳能学报, 2008, 29(4), P482-486.
- [7] Xie Yurong, Xiao Jun, Shen Liahong, et al. Research on Biomass Catalytic Gasification to Produce Hydrogen-rich Gas[J]. *Acta*

Energiae Solaris Sinica, 2008, 29(7), P888-893 (Ch).

谢玉荣, 肖军, 沈来宏, 等. 生物质催化气化制取富氢气体实验研究[J], 太阳能学报, 2008, 29(7), P888-893.

- [8] Gao Ningbo. High Temperature Steam Production and Studies of Hydrogen-rich Gas from High Temperature Steam Gasification

and Reforming of Biomass[D]. Dalian: *Dalian University of Technology*. 2009, 2, P116-117 (Ch).

高宁博, 高温过热水蒸气的制备及生物质高温气化重整制氢特性研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2009, 2, P116-117.