

多级结构 Ni-Zn 纳米棒催化稻壳热解制备 高品质合成气

周于翔^{1,2}, 杨飞霞³, 杨双霞^{2*}, 冯洪庆¹, 陈雷², 张晓东²

(1. 中国石油大学(华东), 山东 青岛 266580; 2. 齐鲁工业大学(山东省科学院能源研究所),
山东省生物质气化技术重点实验室, 山东 济南 250014;
3. 济南市市政工程设计研究院(集团)有限责任公司, 山东 济南 250101)

摘要:以多级结构一维 Ni-Zn 纳米棒为催化剂,在固定床装置上对生物质稻壳进行催化热解实验,并对裂解产物及其成分进行分析。重点考察了催化反应温度对热解气体产物及液相产物的影响。研究表明,一维 Ni-Zn 纳米棒显著提高了催化活性中心 Ni 的分散度和稳定性,其中 Ni 纳米粒子尺寸约为 11 nm。随着催化温度的升高,焦油产率减少,产气量明显升高,而气体中 H₂/CO 摩尔比则在催化温度为 600℃ 时达最大值。在优化实验条件下, Ni-Zn 催化剂能够显著促进焦油的深度裂解和气体组分调整,有效提高了合成气品质。

关键词:催化热解;合成气;多级结构;Ni 基催化剂;生物质

中图分类号:TK6

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)08-0157-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.08.033

High quality syngas production from pyrolysis of rice husk over hierarchically structured Ni-Zn catalyst

ZHOU Yu-xiang^{1,2}, YANG Fei-xia³, YANG Shuang-xia^{2*}, FENG Hong-qing¹,
CHEN Lei², ZHANG Xiao-dong²

(1. China University of Petroleum, Qingdao 266580, China; 2. Shandong Provincial Key Laboratory of Biomass Gasification Technology, Qilu University of Technology (Energy Research Institute of Shandong Academy of Sciences), Jinan 250014, China; 3. Jinan Municipal Engineering Design & Research Institute (Group) Co., Ltd., Jinan 250101, China)

Abstract: One dimensional hierarchically structured Ni-Zn catalyst is synthesized for syngas production from pyrolysis of rice husk in a fixed bed reactor. The resulting gas and liquid products are analyzed by GC and GC/MS. Effect of catalytic reaction temperature on the distribution and yield of products is studied in detail. Study results indicate that the catalyst with higher dispersion and stability is obtained by forming one dimensional nanorod with an average particle size of 11 nm. With the increasing catalytic temperature, tar yield decreases and gas yield enhances while the maximum ratio of H₂/CO in gases realizes at 600℃. Under the optimized experimental conditions, the synthesized Ni-Zn catalyst can significantly enhance the deep cracking of tar and the adjustment of gas components, and improve effectively the quality of syngas.

Key words: catalytic pyrolysis; syngas; hierarchically structured; Ni-based catalyst; biomass

生物质能源凭借其可再生性、分布广泛、储量巨大、CO₂ 零排放、低硫、低氮等特点,成为一种可代替化石能源的最具有竞争力的可再生能源^[1-2]。热化学高效、定向转化利用技术的研究是生物质能源开发利用的最主要途径,而富氢燃气为生物质热化学转化定向制备燃气的主要方向^[3-4]。然而在生物质热解过程中不可避免地形成焦油类化合物,其产量及成分严重影响气体产物的质量及相关的设备的稳

定运行。为减少热解气中焦油含量,提高合成气品质,通常在热解阶段加入适宜催化剂,将焦油类大分子通过二次裂解转化为小分子气体产物的同时,还可通过催化重整反应实现气体组分的调整,显著提高了合成气品质^[5]。

金属镍能够促进碳氧化合物中碳碳键断裂,有利于提高气态产物含量和催化剂表面原料的分解,增强对氢气的选择性。此外,其对甲烷重整也具有

收稿日期:2018-11-13;修回日期:2019-06-14

基金项目:山东省自然科学基金(ZR2016YL012, ZR2018MEE029);山东省重点研发计划(2018GGX104028)

作者简介:周于翔(1993-),男,硕士研究生,研究方向为生物质催化热解,540632262@qq.com;杨双霞(1987-),女,博士,助理研究员,研究方向为生物质催化转化,通讯联系人,yangshx@sderi.cn。

较高的活性。因此,镍基催化剂是目前工业中应用最广泛的一种催化材料^[6]。杜丽娟等^[7]制备的负载型纳米催化剂 NiO/ γ -Al₂O₃,在 900℃ 时催化热解锯木屑,产生的气体中 H₂ 的体积分数高达 49.2%;但在相对较低的 600℃ 催化热解时,产生的气体中 H₂ 的体积分数为 33.1%。王强胜^[8]以陶粒为载体制备负载型镍基催化剂,并对棉秆进行催化热解,当催化热解温度为 600℃ 时,产生的气体中 H₂ 的体积分数只有 25%。目前镍基催化剂虽然在 900℃ 时能产生高体积分数的 H₂,但在相对较低温度如 600℃ 时,产生的 H₂ 的体积分数并不理想。且当产生的气体中焦油含量过高时,负载型镍基催化剂表面的积碳会很严重;另外反复的高温过程也会导致镍基催化剂的烧结、相变及镍的挥发。

多级结构材料是指在包括宏观、介观以及微观的连续尺度范围内具有复杂有序的结构特征且呈现出多层次分级特点的一类材料^[9]。其独特的结构特点能有效避免传统负载型催化剂因无序堆积、聚集导致的活性中心覆盖或团聚问题,同时其富孔结构还有利于反应的传热传质过程^[10],从而能在较低温度下进行有效的催化反应。目前该类材料在催化、化学储能、气体传感等领域中展示出了优异的性能^[11],然而在生物质催化转化领域研究较少。

基于此,笔者利用简单的一步沉淀法制备一维纳米棒状 Ni-Zn 催化剂,并通过两段式固定床反应装置结合催化剂表征方法系统地考察了催化温度对基于 Ni-Zn 催化剂稻壳催化裂解产物的影响,重点分析了气体产物各组分产率。

1 实验部分

1.1 催化剂制备与表征

主要试剂:硝酸镍 Ni(NO₃)₂·6H₂O、硝酸锌 Zn(NO₃)₂·6H₂O、苯甲酸钠(BA)C₇H₅NaO₂、氢氧化钠 NaOH,均为分析纯;实验用水为去离子水。

1.1.1 NiZn-BA 前体的制备

采用简单的一步沉淀法制备一维棒状 NiZn-BA 纳米纤维前驱体。其制备过程如下:分别称取一定量 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 Zn(NO₃)₂·6H₂O 于烧杯中,加入 150 mL 去离子水超声溶解得到混合盐溶液。另外称取一定量 C₆H₅COONa 于烧杯中,加入 150 mL 水超声溶解。将上述 2 种溶液同时缓慢倒入四口烧瓶中,在持续搅拌的条件下,将 0.5 mol/L NaOH 溶液缓慢滴加到上述混合液中直至溶液的

pH=6,将所得浆液在 90℃ 条件下晶化 24 h,降温至室温,离心、干燥得 NiZn-BA 前体。

1.1.2 Ni-Zn 纳米复合材料的制备

称取一定质量上述合成的 NiZn-BA 前体,并使其在瓷舟中均匀平铺,置于管式气氛炉的保温区。先将管式炉内的空气用 N₂ 排出,保持持续通入 N₂ 气氛使气流截面流量为 100 mL/cm²·min,然后以 5℃/min 的速率升温到 600℃,恒温 2 h,最后得到 Ni-Zn 纳米棒粉体。

1.1.3 催化剂的表征

利用德国卡尔蔡司公司生产的 SUPRA55 扫描电子显微镜(SEM)表征催化剂表面形貌。将实验样品磨成粉末状放在样品架上,然后涂上 3~5 nm 的铂层后待测试。

利用美国 Rigaku Raman 公司生产的 D/max-Rb 型 X-射线衍射仪(XRD)测定 NiZn-BA 前体及 Ni-Zn 催化剂的组成及其晶体结构,其中 Cu K α 为射线源(波长为 0.154 2 nm),扫描范围 2 θ 为 3~90°。

利用北京精微高博的 JW-BK132F 氮气吸附脱附分析仪(BET)测定催化剂比表面积及孔径分布。测试过程中样品质量为 50 mg。

1.2 生物质原料及热解实验装置

生物质原料:稻壳(产自江苏连云港),经加工粉碎筛分至粒径<150 μ m(100 目)的粉末,密封保存,待用。稻壳的工业分析与元素分析(vario MACRO cube 元素分析仪,德国 Elementar 公司生产)结果如表 1 所示。

表 1 稻壳的工业分析和元素分析

组成分析	质量分数/%	组成分析	质量分数/%
元素分析		工业分析	
C	44.68	水分	10.10
H	7.03	挥发分	74.81
N	1.30	固定碳	3.77
O	45.51	灰分	11.32
S	0.14		

采用两段式固定床反应器作为热解装置,包括热解系统、催化裂解系统和气体冷凝收集系统,如图 1 所示。

在两段式固定床热裂解反应器中,上段反应炉用于稻壳的热解,其中稻壳的添加质量为 4 g;下段反应炉用于热解挥发分的催化裂解及重整,其中催化剂添加质量为 2 g。实验时,首先将生物质物料置

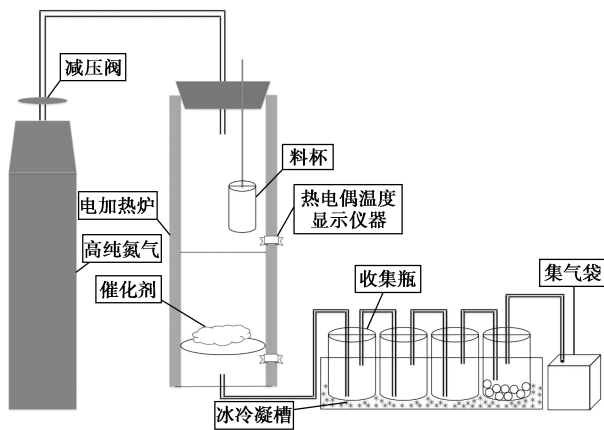


图1 生物质热裂解装置

于热解炉顶部非加热区,通入 N_2 (50 mL/min) 进行吹扫,排出炉内空气。设定热解温度及催化反应温度,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 速度开始加热,直至达到设定温度。而后将生物质物料送入反应区进行热解,同时打开集气袋开始收集气体产物。热解挥发分由 N_2 携带进入催化床层进行裂解重整,所得非凝气通过冷凝系统进行冷却分离,最后经硅胶干燥进入集气袋,密封,待进行组分分析。气体产率及产气量采用 N_2 内标法进行计算。残炭及液体焦油产率通过直接称量反应前后收集系统质量并差减得到。实验过程中稻壳热解温度恒定为 600°C ,催化反应温度调变范围为 $500\sim 800^\circ\text{C}$ 。

1.3 热解产物分析

气体分析采用 6890N 型安捷伦气相色谱仪, TCD 和 FID 检测器。前检测器柱温为 155°C ,载气为 N_2 ,流量为 $45\text{ mL}/\text{min}$;后检测器柱温为 155°C ,载气为 H_2 ,流量为 $45\text{ mL}/\text{min}$ 。

液体产物采用 7890A/5975C 型安捷伦气相色谱-质谱联用仪 (GC/MS) 进行分析检测。GC 分析条件:色谱柱选用 Agilent HP-5 型毛细管柱,规格 $30\text{ m}\times 0.25\text{ mm}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$;高纯氦气 (99.999%) 为载气;气化器温度为 280°C ,柱温初温为 50°C ,以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率程序升温至 180°C ,再以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300°C ;进样口温度 280°C ;分流比为 $75:1$;进样量为 $1\text{ }\mu\text{L}$ 。MS 分析条件:电子轰击离子源 (EI),温度为 230°C ;电离轰击能为 70 eV ;四级杆温度为 150°C ;质量扫描范围 (m/z) $50\sim 400\text{ amu}$;接口温度为 280°C 。样品测试前用二氯甲烷以一定的比例稀释,然后送入 GC-MS 进行分析。

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

Ni-Zn 催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。

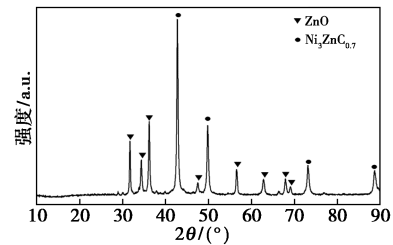
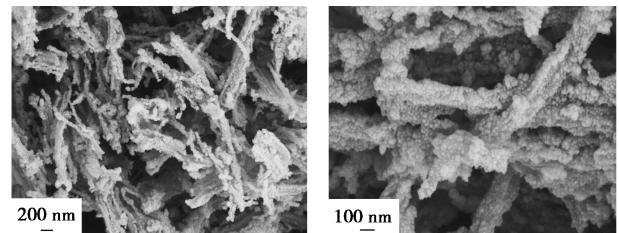


图2 Ni-Zn 催化剂 XRD 衍射图

由图 2 可以看出,产物中出现了 ZnO 和 $Ni_3ZnC_{0.7}$ 2 种物相的衍射峰。根据前期研究结果可知, Ni-Zn-BA 前体中苯甲酸根离子在焙烧过程中发生分解形成碳中间体 C_n ,而 $Ni_3ZnC_{0.7}$ 则是由 ZnO、NiO 及 C_n 反应形成的固溶体^[12]。各物相衍射峰峰型尖锐、强度较强,说明该产物拥有良好的结晶度。

Ni-Zn 催化剂的 SEM 图如图 3 所示。



(a) 低倍率放大电镜图

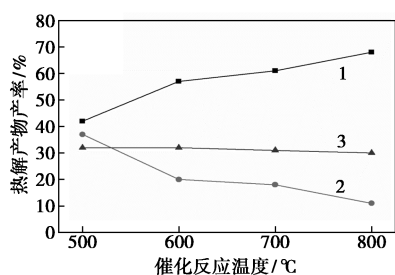
(b) 高倍率放大电镜图

图3 Ni-Zn 催化剂的 SEM 图

由图 3 可以看出,该 Ni-Zn 催化剂呈一维纳米棒状形貌,结构均匀,平均尺寸长度约为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$,直径约为 130 nm 。从图 3(b) 中可以看出,该纳米棒表面均匀分布有超细的纳米粒子,平均尺寸约为 11 nm ,没有出现团聚现象,说明独特的一维棒状结构显著提高了催化活性中心的分散度和稳定性。利用 N_2 吸附-脱附手段对所得 Ni-Zn 催化剂的孔结构及比表面进行表征发现,其比表面积为 $25.75\text{ m}^2/\text{g}$,孔体积为 $0.034\text{ cm}^3/\text{g}$,平均孔径为 5.21 nm ,属于介孔材料。

2.2 催化温度对催化活性的影响

温度是影响稻壳催化热解产物的最主要因素之一,其对热解气体的产量和气体组分分布等都有很大的影响^[13]。保持稻壳热解温度 600°C 不变,考察 Ni-Zn 催化剂作用下催化反应温度对产物分布的影响,结果如图 4 所示。

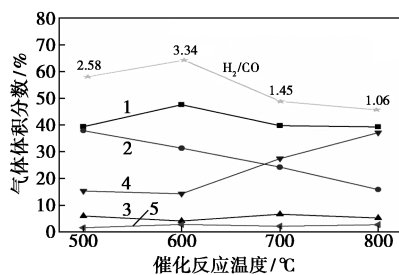


1—气体产率;2—焦油产率;3—残炭率

图 4 Ni-Zn 催化剂作用下不同催化温度对稻壳热解产物的影响

由图 4 可以看出,随着催化温度的升高(500~800°C),产物中气体产率从 42% 逐渐增大至 68%,焦油的产率则从 37% 逐渐降低至 11%。说明所得 Ni-Zn 催化剂能够显著促进稻壳热解挥发分的二次裂解、重整反应,生成小分子有机化合物和更多气体产物,进而降低产物中焦油等有害物质的产率。此外,残炭产率随着催化温度的升高基本保持恒定,为 30%~32%,其原因主要是由于上段热解反应过程不受下段催化过程的影响,该结果也说明本实验的重复性较好。

通过色谱分析发现,热解气体中含有 H₂、CO、CO₂、CH₄ 以及少量的 C₂~C₃(C₂H₄、C₂H₆、C₃H₈)。Ni-Zn 催化剂作用下催化温度对气体体积分数的影响如图 5 所示。



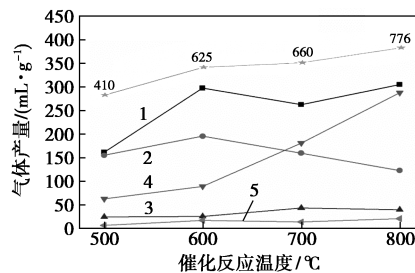
1—H₂;2—CO₂;3—CH₄;4—CO;5—C₂~C₃

图 5 Ni-Zn 催化剂作用下催化温度对气体体积分数的影响

由图 5 可以看出,随着催化温度的升高,H₂ 体积分数呈现先升高后降低并保持平稳(39.3%)的趋势,在 600°C 时达到最大 47.6%;CO 的体积分数则从 500°C 时的 15.3% 略降至 600°C 时的 14.2%,而后随着温度的上升显著增大,当催化温度为 800°C 时达最大值 37.1%。基于此,气体产物中 H₂/CO 比值则随着温度升高先由 500°C 时的 2.58 增大至 600°C 时的 3.34,而后在催化温度为 800°C 时降低至 1.06。结果说明,温度过高或过低均不利于 H₂ 的

形成,当催化温度为 600°C 时,Ni-Zn 催化剂能够显著促进挥发分裂解脱氢反应以及主要产氢反应(水煤气反应、水气变换反应及碳氢重整反应),从而导致 H₂ 体积分数的增加^[14-15]。CO₂ 的体积分数则随着温度的升高而逐渐下降,这主要是由于高温有利于 CO₂ 重整反应^[16-17]。作为体积分数较小的组分,随着催化温度的升高 CH₄ 及 C₂~C₃ 的体积分数未发生明显变化。

气体产物中各组分产量随催化温度的变化曲线如图 6 所示。



1—H₂;2—CO₂;3—CH₄;4—CO;5—C₂~C₃

图 6 Ni-Zn 催化剂作用下催化温度对气体产量的影响

由图 6 可以看出,随着催化温度的升高,产气总量由 500°C 时的 410 mL/(g 生物质) 迅速增加至 800°C 时的 776 mL/(g 生物质),该值明显高于稻壳纯热解条件下产气总量,说明在 Ni-Zn 催化剂作用下,挥发分在较高催化温度下发生了明显的二次裂解反应,产生了更多的小分子气体。其中 H₂ 产量在 800°C 时达到最高,为 305 mL/(g 生物质)。CO 产量则由 62 mL/(g 生物质) 迅速增加至 288 mL/(g 生物质)。而 CO₂ 产量随温度的增加则先增加后逐渐减少,在 600°C 时达最高,为 195 mL/(g 生物质)。CH₄ 以及 C₂~C₃ 产量随着催化温度的升高基本呈上升趋势。

生物质裂解所得液体产物组分非常复杂,通过对稻壳的裂解液体产物进行 GC/MS 分析和 NIST 谱库比对,确定出 23 种主要化合物,这些化合物可分为苯酚类、芳香烃、脂肪烃、呋喃、醛酮和酸类 6 大类物质,各组分质量分数分布如表 2 所示。

从表 2 中可以看出,液相产物主要由芳香烃和酚类组成,两者质量分数总和超过液体产物的 90%,而其他化合物(直链烃、呋喃、醛酮和酸类)仅占总液体产物的 10%,说明催化剂能够显著促进稻壳热解挥发分中大分子有机化合物的脱氧及裂解反应。随着催化温度的升高,苯酚的质量分数逐渐降

表 2 Ni-Zn 催化剂作用下催化温度
对液态组分质量分数的影响 wt%

催化温度/°C	苯酚类	芳香烃	脂肪烃	呋喃	醛酮类	酸类
500	72.6	21.3	—	1.9	1.5	2.7
600	71.1	22.1	5.6	1.2	—	—
700	61.9	35.3	—	—	—	2.8
800	26.6	70.1	0.9	—	—	2.4

低,而芳香烃质量分数也逐渐升高,主要是因为重质焦油在高温和催化剂的共同作用下发生了脱氧反应和环化反应,这与 Narvaez 等^[18]的焦油裂解动力学常数与温度变化关系的研究结果一致。

3 结论

(1)通过催化剂结构表征发现,Ni-Zn 催化剂一维纳米棒结构的构筑能够显著提高催化活性中心的分散度和稳定性,实现超细催化剂粒子(平均尺寸约为 11 nm)的制备。

(2)通过考察催化温度对气体产物的体积分数的影响发现,提高催化温度能够显著提高气体产率,在 800°C 时达最大值 68%,产气量为 776 mL/(g 生物质)。此外,气体中各组分产气量也随着催化温度的变化而发生显著变化,在催化温度为 600°C 时,气体中 H₂/CO 比值达到实验工况下最大值 3.34,此高品质合成气在液体燃料合成领域拥有广阔的应用前景。

(3)通过分析催化温度对液体产物分布的影响发现,该 Ni-Zn 催化剂能有效促进热解挥发分中大分子有机化合物的脱氧及裂解反应,生成以芳香烃和酚类等高附加值化合物为主的液相产物,两者质量分数总和超过液体产物的 90%,且高温有利于芳香烃类化合物的形成。

参考文献

- [1] 郝亚茹.生物质残渣热解动力学研究[D].南京:南京理工大学,2012.
[2] 梁韬.基于 Py-GC/MS 的半纤维素热解机理研究[D].杭州:

浙江大学,2013.

- [3] 李凯,郑燕,龙潭,等.利用 Py-GC/MS 研究温度和时间对生物质热解的影响[J].燃料化学学报,2013,7(41):845-849.
[4] 李建芬.生物质催化热解和气化的应用基础研究[D].武汉:华中科技大学,2007.
[5] 孙亭亭.催化剂对生物质分级气化过程的热解影响研究[D].南京:东南大学,2017.
[6] 刘爽.生物质焦油催化重整制氢研究[D].大连:大连理工大学,2015.
[7] 杜丽娟.生物质催化裂解制可燃气体的研究[D].武汉:武汉工业学院,2008.
[8] 王强胜.秸秆热解能源化利用技术研究[D].武汉:武汉轻工大学,2016.
[9] Zhu J, Yin Z, Yang D. Hierarchical hollow spheres composed of ultrathin Fe₂O₃ nanosheets for lithium storage and photocatalytic water oxidation [J]. Energy and Environmental Science, 2013, 6(3):987-993.
[10] Wang Y, Jiang Y, Huang J, et al. Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [J]. Fuel, 2016, 174:17-24.
[11] Blakemore J D, Gray H B, Winkler J R. Co₃O₄ nanoparticle water-oxidation catalysts made by pulsed-laser ablation in liquids [J]. ACS Catalysis, 2013, 3(11):2497-2500.
[12] 杨双霞.基于层状双金属氢氧化物构筑碳纳米复合功能材料及其在水处理中的应用研究[D].北京:北京化工大学,2014.
[13] Yang S, Zhang X, Chen L, et al. Production of syngas from pyrolysis of biomass using Fe/CaO catalysts: Effect of operating conditions on the process [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2017, 125:1-8.
[14] Liu S, Zhu J, Chen M, et al. Hydrogen production via catalytic pyrolysis of biomass in a two-stage fixed bed reactor system [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39:13128-13135.
[15] Wu C, Wang Z, Dupont V, et al. Nickel-catalysed pyrolysis/gasification of biomass components [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2013, 99:143-148.
[16] Jin L, Yang L, Ping L, et al. CO₂ reforming of methane on Ni/γ-Al₂O₃ catalyst prepared by dielectric barrier discharge hydrogen plasma [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(11):5756-5763.
[17] Naeem M A, Al-Fatesh A S, Abasaed A E, et al. Activities of Ni-based nano catalysts for CO₂-CH₄ reforming prepared by polyol process [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 122(6):141-152.
[18] Narvaez I, Corella J, Orio A. Fresh tar elimination over a commercial steam-reform catalyst: Kinetics and effect of different variable of operation [J]. Industrial and Engineering Chemistry Research, 1997, 36(2):317-327. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。