

焦油模型化合物降解耦合铁矿 直接还原炼铁

马 晨, 罗思义*, 卜庆洁, 孙鹏鹏

(青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东 青岛 266033)

摘要: 为了有效提高生物质焦油的降解率, 弥补传统催化剂的不足, 以铁矿粉作为焦油降解的催化剂, 将焦油降解与铁矿还原相耦合, 利用还原金属铁的催化作用, 促进焦油降解转化, 同时强化铁矿还原。以香草醛、萘和邻苯二酚为焦油模型化合物, 探讨热解温度对模型化合物转化率、热解气体产量以及铁矿粉还原度的影响。结果表明, 600~1 000℃范围内, 铁矿粉作用下, 香草醛、萘及邻苯二酚的转化率均随热解温度的升高而增加。相同实验条件下, 铁矿粉对3种焦油模型化合物的催化活性由高到低依次为萘>香草醛>邻苯二酚。生物质焦油中的萘组分对铁矿还原效果较好, 1 000℃铁矿还原度可达到78.5%。

关键词: 香草醛; 萘; 邻二甲苯; 铁矿粉; 耦合反应

中图分类号: TF55

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0084-04

Coupling degradation of tar model compound and iron ore for direct-reduction ironmaking

MA Chen, LUO Si-yi*, BU Qing-jie, SUN Peng-peng

(School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China)

Abstract: In order to effectively enhance the rate of degradation of biomass tar and compensate for the lack of traditional catalysts, coupling degradation of biomass tar model compound with iron ore is used for direct-reduction ironmaking. The effects of reduction temperature on the conversion of the model compound (vanillin, naphthalene and O-xylene), pyrolysis gas production and reduction of iron ore are performed. The results show that the conversion of vanillin, naphthalene and O-xylene increases by increasing the pyrolysis temperature, in the range of 600–1 000℃. Under the same experimental conditions, the catalytic activity of iron ore on the three tar model compounds in the descending order is naphthalene > vanillin > catechol. The naphthalene in the biomass tar has good reduction effect on the iron ore. The reduction rate can reach 78.5% at 1 000℃.

Key words: vanillin; naphthalene; catechol; iron ore; coupling reaction

焦油问题一直是制约生物质高值化利用的瓶颈问题。焦油的存在不仅会降低气化效率, 造成能量浪费, 其在输气管道中冷凝与不完全燃烧还会导致磨损与腐蚀, 影响气化系统的安全、稳定运行^[1]。

催化裂解法是用于焦油转化最为经济、有效的方法, 在大、中型气化炉中已被广泛采用。目前, 国内外用于焦油催化裂解的催化剂主要有白云石、碱金属类催化剂以及镍基催化剂等。白云石类催化剂由于其价廉易得且高温下焦油降解率高的优点, 在众多催化剂中应用最为广泛。Wang等^[2]用不同质地的白云石对生物质焦油降解进行了研究, 发现白云石中Fe₂O₃质量分数越高, 对焦油的裂解能力越强。在独立的焦油裂解炉中, 生物质燃气经富含Fe₂O₃的白云石净化后, 焦油裂解率可达到95%, 气体产物增加10%~20%, 低位热值增加15%, 但白云石作为催化剂也存在一定的局限性, 其对“软焦

油”组分催化效果较好, 而对“硬焦油”处理则较为困难, 且热稳定较差, 容易失去活性, 即白云石的活性会随反应的进行而不断降低^[3]。

铁矿石是钢铁生产的原材料, 其主要组成成分为铁的氧化物、硫化物、碳酸盐等^[4]。铁基氧化物由于具有过渡金属的特有属性, 因而具有一定的催化活性。笔者以铁矿粉作为焦油裂解的催化剂, 将焦油裂解与铁矿还原相耦合, 利用铁氧化物的氧化作用以及还原金属铁的催化作用促进焦油降解转化, 同时强化铁矿还原, 从而为生物质焦油高值化利用及钢铁行业“绿色炼铁”提供一条新的科学思路。

1 实验部分

1.1 实验原料

分别选取香草醛、萘、邻苯二酚为生物质焦油的模型化合物, 研究铁矿粉还原、还原铁产物催化协同

收稿日期: 2015-01-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21406127)

作者简介: 马晨(1990-), 女, 硕士, 研究方向为固体废物处理与处置, 1404535073@qq.com; 罗思义(1981-), 博士, 副教授, 研究方向为固体废物处理及资源化利用, 通讯联系人, luosiyi666@163.com。

作用下各模型化合物的催化转化规律。3种模型化合物的主要性质如表1所示。

表1 生物质焦油模型化合物的物性分析

样品	化学式	相对分子质量	密度/(g·cm ⁻³)	沸点/°C
香草醛	C ₈ H ₈ O ₃	166.18	1.15	281.0
萘	C ₁₀ H ₈	128.16	1.16	217.9
邻苯二酚	C ₆ H ₆ O ₂	110.11	1.34	245.0

采用振动筛分的方法选取粒径小于74 μm的铁精矿(铁精矿于350°C干燥24 h)作为实验材料,其元素分析如表2所示。

表2 铁矿粉的元素组成

组成	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Cu	CaO
质量分数/%	67.72	2.13	0.75	0.013	0.09
组成	MgO	P	S	LOI	
质量分数/%	0.03	0.291	0.27	—	

1.2 实验装置及流程

首先,将铁矿粉进行预热处理,铁矿粉中的结晶水受热析出,从而扩大了铁矿粉的比表面积,使其作为催化剂的活性提高,有利于焦油热解反应的进行。将孔隙结构发达的铁矿粉与生物质焦油模型化合物充分混合,在惰性气氛下发生耦合反应。技术路线如图1所示。焦油催化降解反应装置结构示意图如图2所示。

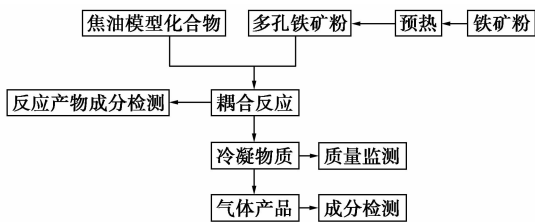
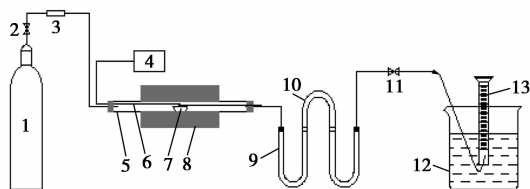


图1 焦油降解转化耦合铁矿粉直接还原炼铁技术路线



1—氮气瓶;2—阀门;3—流量计;4—温度计;5—刚玉管;
6—热电偶;7—瓷盅;8—电炉;9—U形管;10—U形弯管;
11—阀门;12—烧杯;13—量筒

图2 焦油催化裂解反应实验装置示意图

1.3 数据处理

为了评估焦油模型化合物的降解效果,计算其

转化率^[5]:

$$\eta_{\text{tar}} = [(m_{\text{former}} - m_{\text{later}}) / m_{\text{former}}] \times 100\%$$

式中: η_{tar} 为焦油模型化合物转化率,%; m_{former} 为进入反应器模型化合物的质量,g; m_{later} 为反应后收集的冷凝物质质量,g。

焦油模型化合物降解产生的热解气体产量的计算式为:

$$\omega = V_{\text{gas}} / m_{\text{tar}}$$

式中: ω 为模型化合物的热解气体产量,mL/g; V_{gas} 为排水法测得的热解气体体积,mL; m_{tar} 为进入反应器的模型化合物质量,g。

为了评估焦油热解产生的还原性气体对铁矿粉的还原效果,计算铁矿粉的还原度^[6-8]:

$$R = K \times [(\% \text{Fe}_T^r - \% \text{Fe}_T^i) / (\% \text{Fe}_T^r \cdot \% \text{Fe}_T^i)] \times 10^4,$$

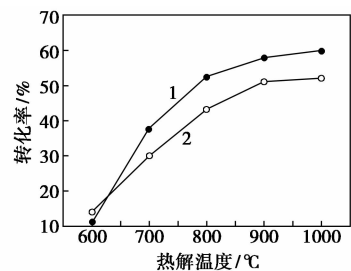
$$K = \% \text{Fe}_T^i / \% \text{O}_2^i$$

式中: R 为铁矿粉还原度,%; $\% \text{Fe}_T^i$ 为反应前铁矿粉全铁质量分数,%; $\% \text{Fe}_T^r$ 为反应后铁矿粉全铁质量分数,%; $\% \text{O}_2^i$ 为反应前铁矿粉全氧质量分数,%。

2 结果与讨论

2.1 温度对模型化合物转化率的影响

在反应时间为30 min,质量配比为1:1,铁矿粉粒径为74~98 μm的条件下,研究了温度在600~1 000°C范围内3种焦油模型化合物的转化率随温度的变化关系,分别如图3、图4和图5所示。

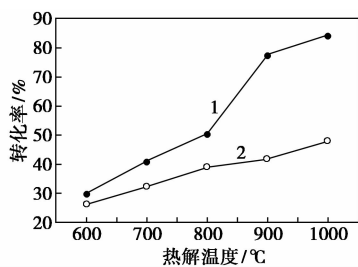


1—香草醛+铁矿粉;2—香草醛

图3 温度对香草醛转化率的影响

由图3可以看出,在600~1 000°C范围内,随热解温度的升高,2种条件下香草醛的转化率均随之逐渐增加。香草醛的热解反应为吸热反应,提高温度可为化学键断裂提供足够的能量,促进反应正向进行,从而使热解更为彻底^[9]。相同温度时,铁矿粉作用下香草醛的转化率略高于无催化剂条件下的转化率。1 000°C时,2种条件下的转化率分别达到60%和52%。说明铁矿粉对香草醛热解有一定的催化作用,但效果不显著。这是由于香草醛热解过

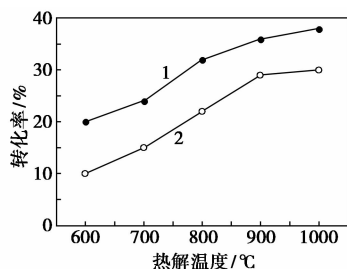
程会伴随少量的残炭生成,其附着在铁矿粉表面,阻碍了与香草醛的接触,从而影响铁矿粉的催化性能。



1—萘 + 铁矿粉;2—萘

图 4 温度对萘转化率的影响

由图 4 可以看出,在 600 ~ 1 000°C 范围内,2 种条件下萘的转化率均随热解温度的升高而迅速增加。萘的热解同为吸热过程,提高温度有利于其热解反应的进行。相同温度时,铁矿粉作用下萘的转化率始终高于无催化剂添加下的转化率。1 000°C 时 2 种条件下萘的转化率分别达到 84.5% 和 49.7%。说明铁矿粉对萘热解的催化作用十分显著。通过与图 3 的实验结果比较可知,相同条件下铁矿粉对萘的催化活性要远高于铁矿粉对香草醛的催化活性^[10-11]。



1—邻苯二酚 + 铁矿粉;2—邻苯二酚

图 5 温度对邻苯二酚转化率的影响

由图 5 可以看出,2 种条件下邻苯二酚的转化率均随热解温度升高逐渐增加。相同温度时,铁矿粉作用下邻苯二酚的转化率略高于无催化剂条件下的转化率。1 000°C 时,2 种条件下邻苯二酚的转化率分别为 38% 和 30%。说明铁矿粉对邻苯二酚的催化活性较弱,低于其对香草醛和萘的催化活性。邻苯二酚为含氧化合物,其带有的羟基容易与苯环上的 C 形成 π 电子云,使邻苯二酚更为稳定,因而即使在铁矿粉催化作用下,其转化率也较低^[12-13]。

2.2 温度对铁矿粉还原度的影响

在反应时间为 30 min,质量配比为 1:1,铁矿粉粒径为 74 ~ 98 μm 条件下,研究了温度为 600 ~ 1 000°C 范围内,3 种焦油模型化合物作用下铁矿粉

还原度随温度的变化关系,结果如图 6、图 7 和图 8 所示。

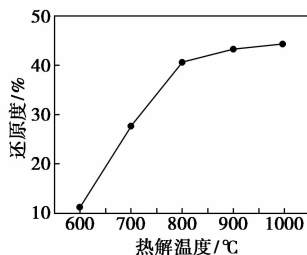


图 6 香草醛作用下温度对铁矿粉还原度的影响

由图 6 可以看出,在 600 ~ 800°C 范围内,随热解温度的升高,铁矿粉的还原度迅速增加。香草醛催化热解过程中产生的还原性气体 H_2 、 CO 参与铁矿的直接还原反应,此过程也为吸热反应,提高温度有利于反应进行。800°C 后,热解温度继续增加,铁矿粉的还原度基本保持不变。这是由于温度的升高导致铁矿粉相互粘结,使其直接还原动力学条件恶化,对铁矿粉还原过程造成影响。1 000°C 时,铁矿粉还原度达到 44.3%。说明生物质焦油中的香草醛组分对铁矿还原的效果不明显^[14]。

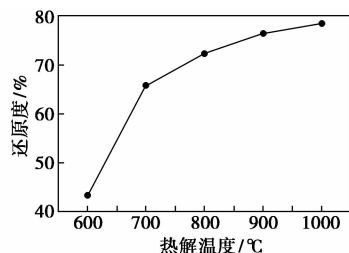


图 7 萘作用下温度对铁矿粉还原度的影响

由图 7 可以看出,在 600 ~ 1 000°C 范围内,随热解温度升高,铁矿粉还原度逐渐增加。1 000°C 时,铁矿粉还原度达到最大值 78.5%。说明生物质焦油中的萘组分对铁矿的还原效果明显。萘裂解后的苯环 C—H 键相对较弱,其断裂后产生的 H 与苯环反应生成 H_2 ,可作为铁矿直接还原的还原剂。同时,萘分子虽然比较活泼,但热解过程中极易产生惰性中间产物,其进一步脱氢缩合,并随反应时间的延长而不断积累,最终形成大量焦碳。焦碳可作为铁矿直接还原的还原剂,其与铁矿粉紧密接触,可在一定程度上促进铁矿的还原。

由图 8 可以看出,随热解温度升高,铁矿粉的还原度也随之缓慢增加。但总的来说,还原度相对较低,1 000°C 仅达到 19.5%。说明生物质焦油中的邻苯二酚组分对铁矿粉的还原效果较差。这与邻苯二酚高温下较为稳定,不易裂解有关。

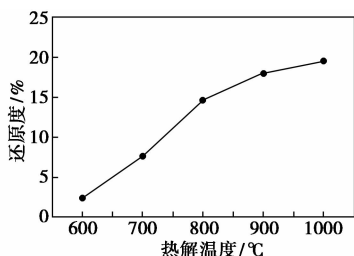
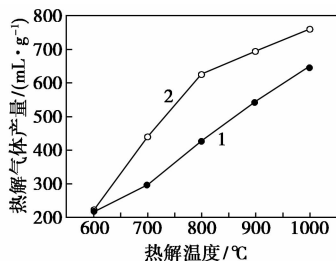


图8 邻苯二酚作用下温度对铁矿粉还原度的影响

2.3 温度对模型化合物热解气体产量的影响

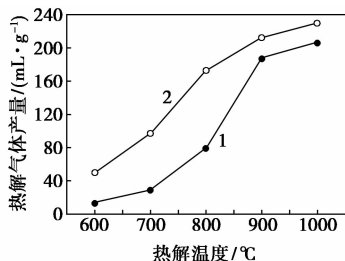
在反应时间为 30 min, 质量配比为 1:1, 铁矿粉粒径为 74~98 μm 的条件下, 研究了温度为 600~1 000°C 范围内, 3 种焦油模型化合物的热解气体产量随温度的变化关系分别如图 9~图 11 所示。



1—香草醛 + 铁矿粉; 2—香草醛

图9 温度对香草醛催化热解气体产量的影响

由图 9 可以看出, 在 600~1 000°C 范围内, 热解温度提高, 2 种条件下香草醛的热解气体产量均随之增加。相同温度, 无催化剂条件下香草醛的热解气体产量要高于铁矿粉作用下的热解气体产量。1 000°C 时, 2 种条件下分别达到 760 mL/g 和 650 mL/g。铁矿粉作用下香草醛的热解气体产量主要由两方面因素所决定: 一是铁矿粉催化作用下引起的热解气体产量增加; 二是香草醛热解产生的还原性气体 H_2 、 CO 参与铁矿还原引起的热解气体产量减少。实验结果表明, 后者作用要大于前者。同时, 图 3、图 6 的实验结果也验证了上述说法。

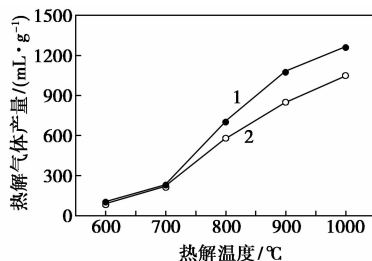


1—萘 + 铁矿粉; 2—萘

图10 温度对萘催化裂解气体产量的影响

由图 10 可以看出, 在 600~1 000°C 范围内, 2 种条件下萘的热解气体产量均随温度的升高而增

加。相同温度下, 无催化剂添加条件下萘的热解气体产量要高于铁矿粉作用下的热解气体产量。1 000°C 时, 2 种条件下热解气体产量分别达到 230 mL/g 和 207 mL/g。这与香草醛的催化裂解实验结果大不相同。这是由于萘裂解产生的还原性气体 H_2 充分参与铁矿直接还原反应, 引起热解气体产量大量减少。图 7 中的实验结果: 萘裂解耦合铁矿还原反应中可得到较高的铁矿还原度, 也验证了上述说法。



1—邻苯二酚 + 铁矿粉; 2—邻苯二酚

图11 温度对邻苯二酚催化热解气体产量的影响

由图 11 可以看出, 有无铁矿粉作用条件下, 邻苯二酚的热解气体产量均随热解温度升高而逐渐增加。1 000°C 时, 2 种条件下的热解气体产量分别为 1 267 mL/g 和 1 050 mL/g。与香草醛和萘热解的实验结果不同, 铁矿粉的加入使邻苯二酚的最终热解气体产量有小幅度的增加。这是由于铁矿还原消耗热解气体量较少的缘故。图 8 的实验结果也证明了上述说法。

3 结论

(1) 温度对焦油模型化合物的转化率影响很大。相同条件, 铁矿粉作用下香草醛、萘、邻苯二酚的转化率均随热解温度的升高而增加。

(2) 铁矿作为催化剂可以有效降低焦油模型化合物的活化能, 使裂解反应进行更为彻底。相同条件下铁矿粉对 3 种模型化合物的催化活性由大到小依次为萘 > 香草醛 > 邻苯二酚。1 000°C 时, 转化率均达到最大值, 分别为 84.5%、60%、38%。

(3) 提高热解温度有利于铁矿的高度还原。相同实验条件下, 生物质焦油模型化合物中萘组分对铁矿还原效果最优。1 000°C 时, 铁矿还原度可达 78.5%。

参考文献

- [1] 鲍振博, 靳登超, 刘玉乐, 等. 生物质气化中焦油的产生及危害性[J]. 安徽农业科学, 2011, 39(4): 2243-2244.

搅拌,升温至 120 ~ 130℃,保温反应 8 h 后取样,液相中检测双酚 A 质量分数小于 0.2%,停止反应,趁热过滤,滤液待下步催化加氢反应使用。

1.3.1 原料物质的量比对反应液中亲核取代反应的影响

原料物质的量比对反应液中亲核取代反应的影响如表 1 所示。

表 1 原料物质的量比对反应液中亲核取代反应的影响

序号	n(双酚 A): n(对氯硝基苯)	BNPP 质量 分数/%	双酚 A 质量 分数/%
1	1:1.95	96.3	0.50
2	1:2.00	97.5	0.10
3	1:2.05	97.4	0.08
4	1:2.10	97.6	0.11

由表 1 可知,双酚 A:对氯硝基苯投料物质的量比为 1:2.0、1:2.05、1:2.05 时所得 BNPP 的收率较好,且双酚 A 残留少,因这几个原料配比的亲核反应效果相差无几,从经济和环保角度考虑,选择双酚 A:对氯硝基苯最佳投料物质的量配比为 1:2.0。

1.3.2 四丁基溴化铵的加入量对反应的影响

四丁基溴化铵的加入量对反应的影响如表 2 所示。

表 2 四丁基溴化铵的加入量对反应的影响

序号	1	2	3	4	5
四丁基溴化铵的摩尔分数/%	0	5	10	15	20
BNPP 的质量分数/%	93.7	94.6	97.4	97.3	97.5

由表 2 可知,四丁基溴化铵的摩尔分数为 10% (与双酚 A) 时,所得的 BNPP 中质量分数最高,因此选择四丁基溴化铵的物质的量为双酚 A 物质的量的 10%。

1.3.3 反应温度对亲核取代反应的影响

反应温度对亲核取代反应的影响如表 3 所示。

表 3 反应温度对亲核取代反应的影响

序号	反应温度/℃	BNPP 的质量分数/%	反应液外观
1	80 ~ 90	86.1	棕红色
2	100 ~ 110	93.8	棕红色
3	120 ~ 130	97.5	棕红色
4	130 ~ 140	97.7	棕红色
5	150 以上	96.3	黑色

由表 3 可知,反应温度在 120 ~ 130℃ 时,所得的 BNPP 收率较好且反应液颜色较浅,原因是反应温度过低,原料反应不完全;反应温度高,副反应多,生成的杂质多,会影响下一步加氢产品的质量。选择亲核取代反应温度为 120 ~ 130℃ 为最佳。

1.4 2,2'-双[4-(4-氨基苯氧基)苯基]丙烷的合成

将上述滤液、5% Pd/C 0.8 g 投入高压釜,密闭,搅拌。氢气置换 3 次,保持氢气压力为 0.8 MPa,升温,70 ~ 80℃ 保温反应。氢气压力降至 0.4 MPa,再次充氢至 0.8 MPa,至压力不再变化,停止反应。氮气保护下,热滤回收 Pd/C,滤液滴加入事先准备好的冷甲醇中,保持 0 ~ 5℃ 结晶。过滤,滤饼真空

(上接第 87 页)

[2] Wang T J, Chang J, Lu P M. Novel catalyst for cracking of biomass tar[J]. Energy and Fuels, 2005, 19(1): 22 - 27.

[3] Thomas Nordgreen, Truls Liliedahl, Krister Sjoström. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidized bed gasification of biomass[J]. Energy and Fuels, 2006, (85): 689 - 694.

[4] Lee W, Nam S S, Kim S B, et al. The effect of Na₂O₃ on the catalyst gasification of biomass char with other catalyst for tar reduction[J]. Fuel, 2008, (87): 2243 - 2252.

[5] Elliott D C. Relation of reaction time and temperature to chemical composition of Pyrolysis 0115, ACS Symposium Series 376 from biomass[J]. Fuel, 1995, (74): 631 - 653.

[6] Zanzi R, Sjoström K, Bjombom E, et al. Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor[J]. Fuel, 1996, 75(5): 545 - 550.

[7] 米铁,唐宁路,吴正舜,等. 焦炭对焦油模型化合物的催化裂解实验研究[J]. 太阳能学报, 2013, 34(1) 82 - 85.

[8] 汪丛伟,阴秀丽,吴创之,等. 生物油及其重质组分的热解动力

学研究[J]. 工程热物理学报, 2009, 30(10): 1783 - 1788.

[9] 王铁军,常杰,吴创之,等. 生物质气化焦油催化裂解特性[J]. 太阳能学报, 2003, 24(3): 376 - 379.

[10] 王铁柱. 生物质焦油催化裂解实验研究[D]. 浙江: 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化[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 70 - 75.

[12] 王丽丽. 焦炉煤气直接还原铁矿石动力学研究[D]. 内蒙古: 内蒙古科技大学, 2011.

[13] 杨学民,郭占成,王大光,等. 含碳球团还原过程中反映分数、还原度和金属化率的关系[J]. 上海金属, 1995(9): 27 - 30.

[14] Bangala D N, Abatzoglou N, Chornet E. Catalytic gas conditioning: Application to biomass waste gasification[J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36: 4184 - 4192.

[15] Denis N Bangala, Nicolas Abatzoglou, Esteban Chornet. Steam reforming of naphthalene on Ni/Cr/Al₂O₃ catalysts doped with MgO, TiO₂, and La₂O₃[J]. AIChE Journal, 1998, 44(4): 927 - 936. ■