

松木屑 CO₂ 催化气化的实验研究

余维金, 应浩, 王燕杰, 孙宁

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所 生物质化学利用国家工程实验室, 江苏 南京 210042)

摘要: 采用固定床反应器进行气化反应的实验并结合热重分析仪对松木屑 CO₂ 催化气化进行了研究。结果表明: 升高温度和添加 CaCO₃、K₂CO₃ 催化剂有利于提高气体产量, 降低液体和固体产量, 但当温度达到 950 ℃ 以后, 气体产量增加的趋势减弱, 液体产量反而有少许增加, 固体产量缓慢减少; 燃气主要组分为 CO 和 CO₂, 其次为 H₂ 和 CH₄, 其它气体为 C₂H₆、C₂H₄ 和 C₂H₂, 含量较少; 升高温度和添加 CaCO₃ 催化剂有利于焦油的裂解, 减少焦油组分, 添加 K₂CO₃ 催化剂使焦油组分增多; 添加 CaCO₃ 催化剂后的固体产物没有被严重破坏, 但固体产物表面含有较多的 CaCO₃, 并形成活性中心促进松木屑与 CO₂ 的反应; 添加 K₂CO₃ 后的固体产物明显被破坏, K₂CO₃ 渗入到松木屑中进行催化, 与 C 形成 KCK 插层结构, 促进松木屑与 CO₂ 的反应。

关键词: 松木屑; 热重分析; CO₂; 催化剂; 气化

中图分类号: TK63 文献标识码: A

DOI: 10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.04.036

引言

生物质气化是一种有效的热化学转化途径, 具有能源利用效率高、环境友好、适用范围广等优点。根据气化介质的不同生物质气化细分为空气气化、水蒸气气化、氧气气化以及这些气体混合物的气化, 而以 CO₂ 作为气化介质进行气化实验鲜有报道。生物质 CO₂ 气化分为两步: 第一步, 快速热解过程, 形成焦炭和挥发分; 第二步, 在高温条件下, 焦炭与

CO₂ 反应生成 CO^[1]。

生物质 CO₂ 气化技术能够利用工业废气中的 CO₂, 可以有效地将 CO₂ 进行二次利用, 再次转化为 CO。文献 [2-6] 对煤和焦炭的 CO₂ 气化进行了研究, 发现生物质 CO₂ 气化仍存在问题, 如气化反应温度高、转化效率低、产生大量的焦油等。由于催化剂不仅能降低气化反应温度, 而且还能促进焦油的二次裂解, 因此本研究选取两种典型类别的催化剂, 在固定床反应器中进行松木屑 CO₂ 催化气化实验, 考察气化温度、催化剂类型对生物质 CO₂ 气化的影响, 为今后开展生物质 CO₂ 气化相关研究提供一定的理论依据。

1 实验材料和方法

1.1 实验原料

以林业剩余物松木屑为原料, 实验前用粉碎机将松木屑粉碎并过 40 目筛, 使粒径 ≤ 0.380 mm。原料元素分析和工业分析如表 1 所示。工业分析参考国家标准 GB/T 28731-2012《固体生物质燃料工业分析方法》, 元素分析和热值分析分别采用德国 Elemental Vario MICRO 及 IKA200 仪器进行分析。

表 1 松木屑的工业分析、元素分析和高位热值

Tab. 1 Proximate analysis, ultimate analysis, and higher heating value (HHV) of sawdust

工业分析/wt%				元素分析/%					高位热值/MJ·kg ⁻¹
M _{ad}	A _{ad}	V _{ad}	FC _{ad}	C	H	N	S	O	
8.929	0.386	76.616	14.069	47.041	6.230	0	0	42.739	18.807

1.2 实验方法

1.2.1 固定床 CO₂ 气化方法

松木屑 CO₂ 气化实验装置如图 1 所示。每次实验准确称取松木屑 5 g, 平铺于石英舟中, 当固定床

反应器的温度达到设定值后, 用高纯 CO₂ 气体吹扫反应系统, 将系统内的空气排出, 维持一段时间后, 将载有一定量松木屑的石英舟迅速推入固定床反应器的高温区, 整个过程在 CO₂ 气氛下进行, 气化反应

收稿日期: 2014-06-05; 修订日期: 2014-08-15

基金项目: “948”引进国际先进林业科学技术项目(2014-4-32)

作者简介: 余维金(1990-), 男, 湖北武汉人, 中国林业科学研究院硕士研究生。

产生的热气体进入到冷凝装置中,以小铁环冰水浴对其进行吸收,吸收热气体中的水蒸气和焦油,气体

通过气袋收集,然后利用岛津 GC-2014 气相色谱仪对收集的气体进行定量分析。

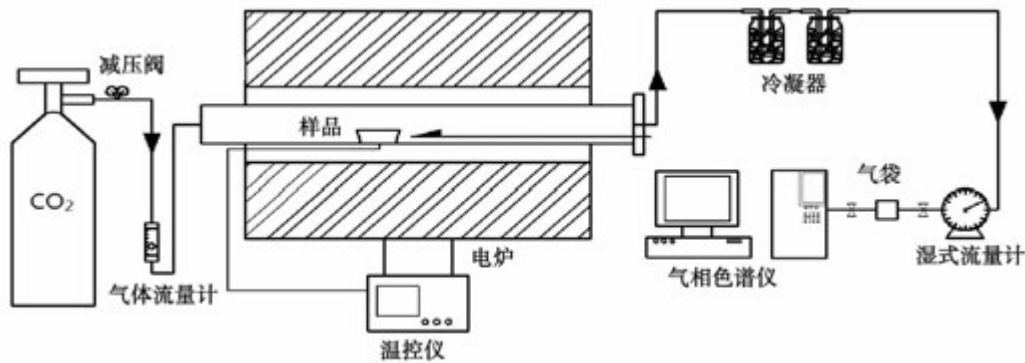


图 1 固定床 CO₂ 气化实验装置图

Fig. 1 Fixed bed CO₂ gasification experimental figure

实验中固定气化反应的时间为 30 min,实验温度分别为 850、900、950 和 1 000 °C,常压,整个实验过程中 CO₂ 气体流量稳定在 40 mL/min。

1.2.2 热重分析方法

采用德国耐驰公司生产的 NETZSCH STA 409 PC/PG 型热重分析仪,升温速率为 20°C/min,目标温度为 850、900、950 和 1 000 °C,达到目标温度前实验气氛为高纯 N₂,达到目标温度后将 N₂ 迅速变为 CO₂ 气氛,然后在目标温度下保持 30 min,CO₂ 流量控制为 40 mL/min。

2 实验结果与讨论

2.1 松木屑的热重分析

图 2 为松木屑在 850、900、950 和 1 000 °C 下的热重分析曲线,达到目标温度前实验气氛为高纯 N₂,说明达到目标温度前发生热解反应,达到目标温度后将 N₂ 迅速变为 CO₂,之后的过程为气化反应。从 DTG(微分热重分析)曲线可以明显看出有 4 个失重峰:第 1 个是失水峰;第 2 个峰最明显,裂解时间从 8-18 min,即裂解温度 200-400 °C 之间,代表半纤维素和纤维素的热解反应;第 3 个峰发生在 21 min,该拖尾峰代表木质素的热解反应^[7-9];第 4 个峰发生在将 N₂ 迅速变为 CO₂ 之后,该峰代表焦炭与 CO₂ 的反应,随着温度的升高,该峰变得更深更明显,这说明升高温度有利于加快焦炭与 CO₂ 的反应,而从 TG 曲线中也可以看出,随着温度的升高,该过程的 TG(热重分析)曲线变陡,反应时间变短。

2.2 温度对松木屑 CO₂ 气化产物的影响

2.2.1 产物分析

从图 3 中可以看出,随着温度的升高,气体产量逐渐增加,固体和液体产量逐渐减少,但温度从 950 升至 1 000 °C 时,液体产量略有增加,说明升高温度有利于提高转化率,温度在 850-950 °C 范围内,升高温度有利于气体产物的生成和液体产物的减少,是随着温度的升高,液体产物中低沸点的物质汽化成为气体产物的缘故。而在高温区 950-1 000 °C 之间,气体增加量减少,液体反而出现略有增加的趋势。该高温区内,固体减少的趋势变缓慢,这是因为高温可以将反应物转化近乎完全,再继续升高温度,反应物转化率不会提高太多。

2.2.2 气体组份分析

从图 4 中可以看出,气体产物中主要组分为 CO 和 CO₂,其次为 H₂ 和 CH₄,并含有少量的 C₂H₆、C₂H₄ 和 C₂H₂。随着温度升高,CO 含量增多,CO₂ 含量减少,H₂ 和 CH₄ 的含量也略有增加,其它气体由于组分较少,变化不明显。当温度从 950 °C 升高至 1 000 °C 时,气体变化趋势不明显。各温度下气体产物的低位热值如表 2 所示。

表 2 松木屑 CO₂ 气化产气在不同温度下的热值

Tab.2 The low heating value of syngas of sawdust CO₂ gasification

温度/°C	低位热值/MJ·m ⁻³
850	13.634
900	13.782
950	14.213
1000	14.979

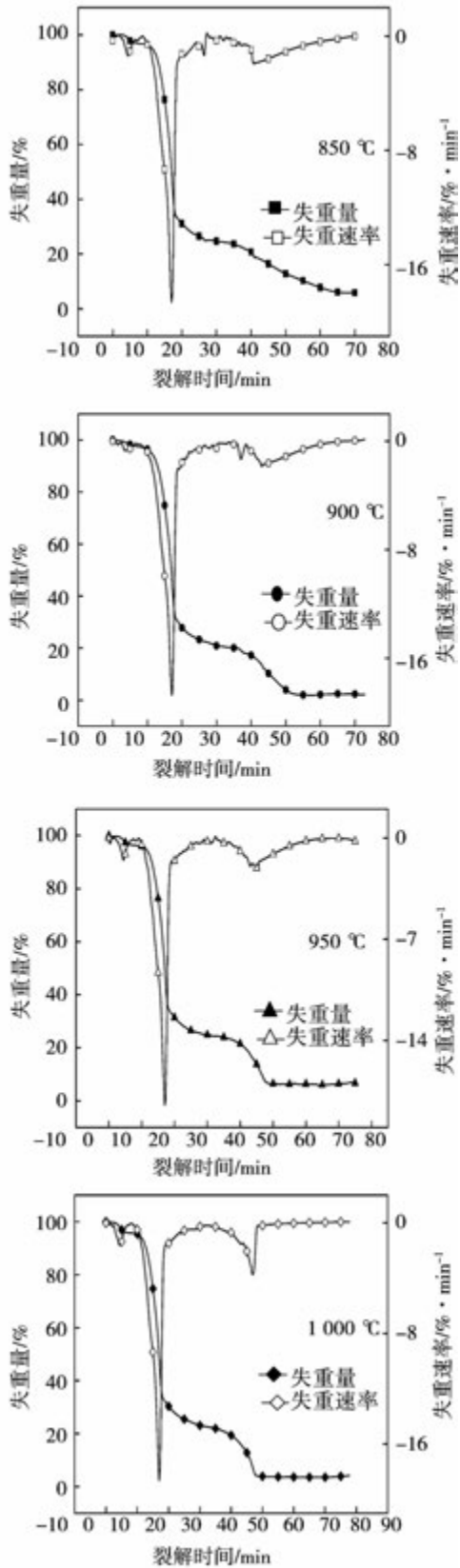


图 2 松木屑热重分析曲线
Fig. 2 The TG curves of sawdust

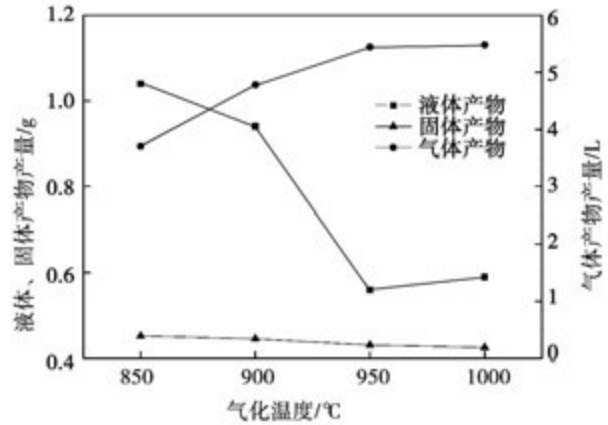


图 3 松木屑 CO₂气化气体、
液体和固体产物产量图
Fig. 3 The yield of gaseous, liquid and solid
product of sawdust CO₂ gasification

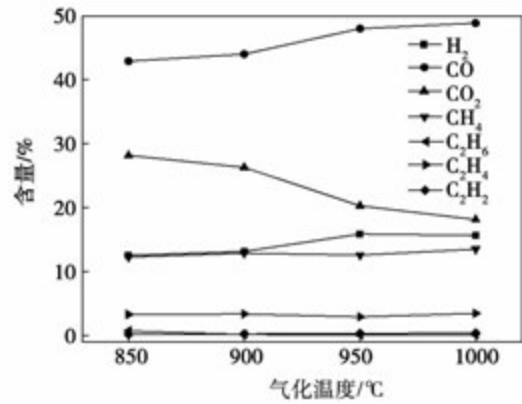


图 4 松木屑 CO₂气化气体产物含量
Fig. 4 The component of gaseous product
of sawdust CO₂ gasification

2.2.3 焦油组份分析

从图 5 和表 3 可以得出: 实验收集到的焦油多为沸点较高的成分, 主要是由于气化反应产生的气体流速过快, 在小铁环冰水浴中停留时间较短, 导致焦油中低沸点物质不能被迅速冷凝下来。由图 5 可以看出, 随着温度的升高, 焦油成分趋向于简单化, 相对含量降低, 因此升高温度有利于使焦油组份变简单。

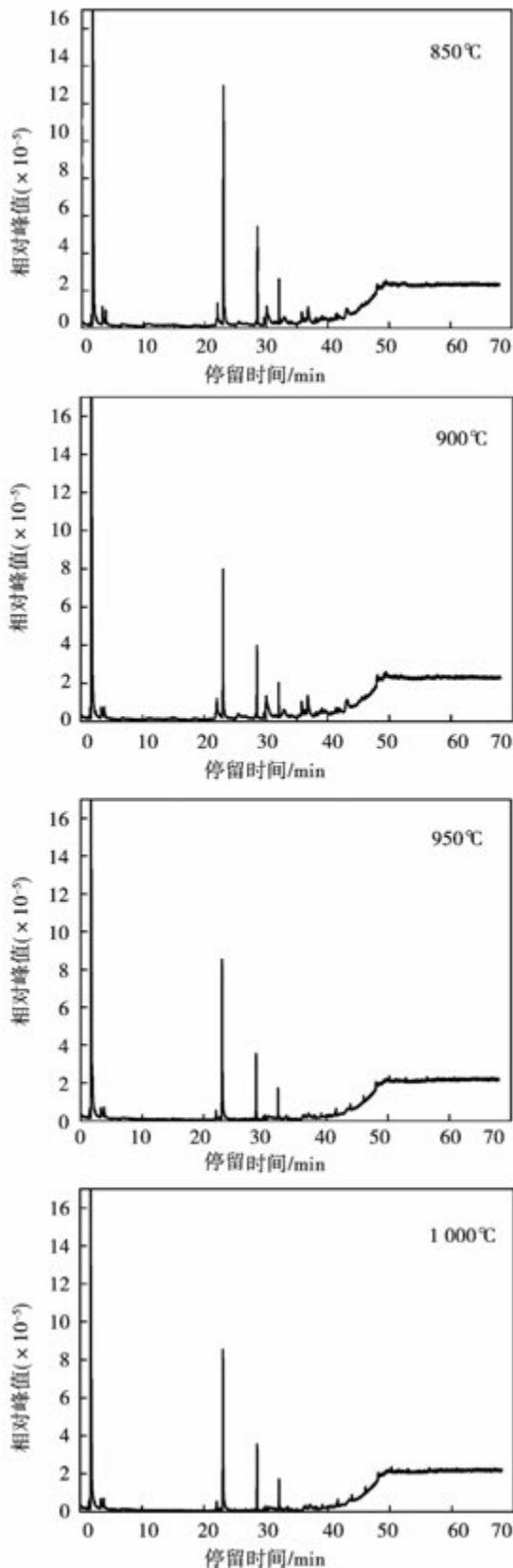


图5 在不同温度下松木屑 CO₂ 气化焦油成分
Fig. 5 The gasification tar component of sawdust CO₂ at different temperature

表3 在不同温度下松木屑 CO₂ 气化焦油成分表
Tab. 3 The component of tar of sawdust CO₂ gasification at different temperatures

停留时间/min	成份	焦油组份			
		850 °C	900 °C	950 °C	1 000 °C
1. 718	四氢呋喃	65.58	-	76.30	-
3. 314	季戊四醇	3.01	-	-	-
3. 852	2-乙氧基四氢呋喃	0.66	1.96	-	2.19
22. 048	苯并噻啉	1.41	3.85	-	5.28
22. 054	3,5-二甲氧基苯乙酮	-	-	0.77	-
28. 554	二环己基二硫化物	-	-	4.73	-
28. 560	二硫代戊酯	5.85	-	-	21.48
29. 653	葱烯	-	2.10	-	-
30. 053	葱	2.27	5.62	-	-
32. 102	3-溴代戊烷	2.99	16.69	2.21	11.07
35. 798	茈葱	-	8.36	-	-
36. 788	茈	0.85	12.13	-	-

2.3 催化剂对松木屑 CO₂ 气化产物的影响

2.3.1 产物分析

图6是松木屑分别在无催化剂(1号样),添加10% CaCO₃(2号样)和添加10% K₂CO₃(3号样)情况下 CO₂ 气化产生的气体产量和液体产量变化图(催化剂的添加量均为0.5 g,假定催化分解完全)。由于2号样固体产物中含有松木屑反应剩余物、CaCO₃和CaO,3号样固体产物中含有松木屑反应剩余物和熔融的钾化合物的混合物,因此固体的具体产量在该图中没有作出。但是根据气体产物、液体产物含量和物质守恒可知,3号样固体产物最少,1号样固体产物最多。催化剂的添加有利于提高松木屑的转化率,而碱金属化合物 K₂CO₃的催化性能要比碱土金属化合物 CaCO₃的催化性能好。液体产量随着催化剂的添加而增多,K₂CO₃较CaCO₃的催化作用更明显。

2.3.2 气体组份分析

从图7可以看出,产气中主要气体为CO、CO₂、H₂和CH₄,而其它碳氢化合物产量较少。添加催化剂CaCO₃和K₂CO₃后,CO含量增加,CO₂含量明显减少,H₂含量略有增加,其它气体变化不大。产气中除CO₂气体外,其它气体均是可燃气体,有利于提高产气的热值。添加不同催化剂时的产气低位热值如表4所示,催化剂的添加有利于提高产气的热值,而

K₂CO₃的促进作用优于 CaCO₃。

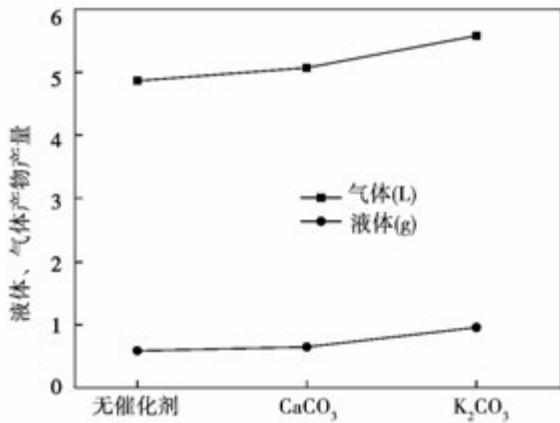


图 6 在不同催化剂下催化松木屑 CO₂ 气化气、液产物产量

Fig. 6 The yield of gaseous and liquid products of sawdust CO₂ gasification with different catalysts

表 4 催化剂对松木屑 CO₂ 气化产气低位热值的影响
Tab. 4 The low heating value of syngas of sawdust CO₂ gasification with different catalysts

催化剂	低位热值/MJ · m ⁻³
无催化剂	13. 782
CaCO ₃	13. 820
K ₂ CO ₃	14. 480

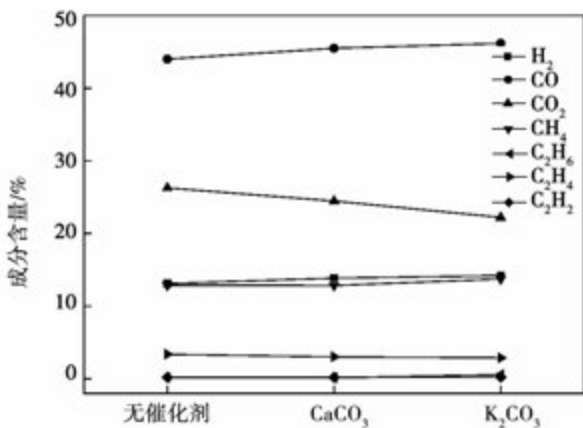


图 7 在不同催化剂下松木屑 CO₂ 气化产气组分含量

Fig. 7 The component of gaseous product of sawdust CO₂ gasification with different catalysts

2.3.3 焦油分析

从图 8 中可以看出,添加 CaCO₃后焦油组份图中峰变少并变低,说明 CaCO₃的添加有利于焦油的裂解。而添加 K₂CO₃后,焦油组份明显增多,焦油组份图中峰变多变高,说明 K₂CO₃不利于焦油的裂解,反而使焦油组份变得更加复杂。

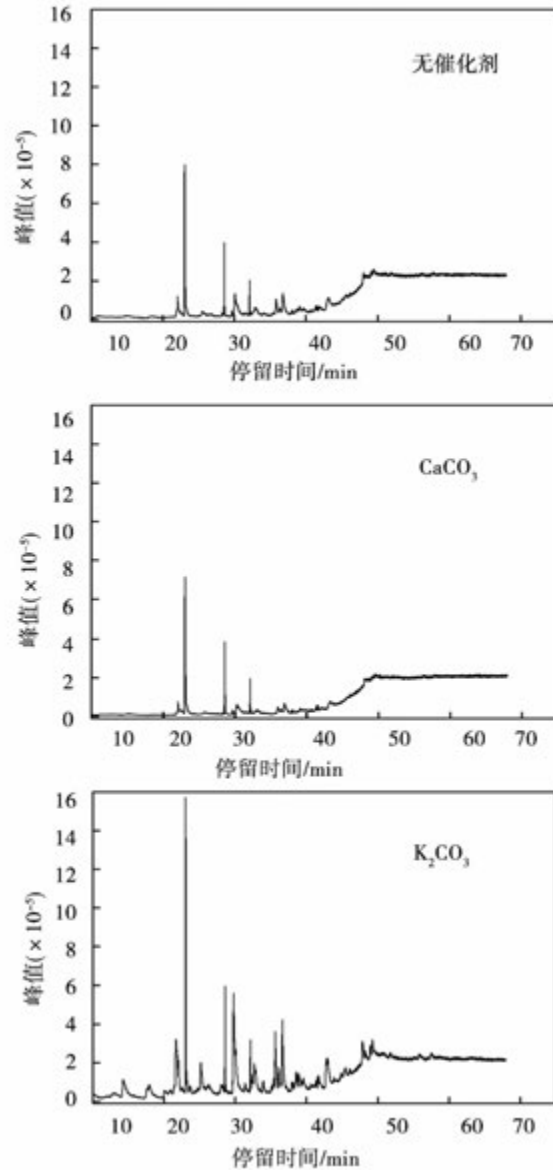


图 8 900 °C 时在不同催化剂催化作用下进行 CO₂ 气化的焦油组份图

Fig. 8 The component of tar of sawdust CO₂ gasification with different catalysts at 900°C

2.3.4 扫描电子显微镜(SEM) 分析

采用型号为 S-3400N 的日立扫描电子显微镜对松木屑 CO₂ 气化的固体产物进行了测试,如图 9

所示。图 9(a) 的固体产物是松木屑气化后的松木屑焦炭产物,松木屑中的挥发分和部分碳已经反应,剩下光滑、整齐、平板式结构的松木屑焦炭^[10],并有许多气孔结构,这是在反应过程中气体释放时产生的。从图 9(b) 图和图 9(c) 中可以看出,这种光滑的结构已经被破坏,并有许多的白色的催化剂,这些催化剂作为松木屑气化的活性中心来促进气化反应的进行,C-O 化合物就是通过氧交换反应在这些活性中心处得到的^[11-12]。从图 9(b) 可以看出,催化剂均匀的覆盖在松木屑焦炭上,松木屑焦炭的条形整齐结构没有受到太多的破坏,分布在松木屑焦

炭上的粉末物质是未反应的 CaCO₃,但是从图 9(c) 发现,松木屑焦炭的结构已经遭到严重的破坏,催化剂和松木屑焦炭已经融为一体,这是因为碱金属 K 与 C 元素产生插入式的结构,例如 -KCK,从而导致松木屑焦炭体积增大,C 与 C 之间的距离变大,C-C 键能减弱,从而促进了气化反应的进行^[13]。K₂CO₃ 催化剂可以在高温下将松木屑焦炭的结构破坏,渗入到松木屑焦炭内部进行催化,而 CaCO₃ 只是在松木屑焦炭表层形成活性中心进行催化气化,达不到 K₂CO₃ 的催化效果,未添加催化剂的气化反应只得到表层光滑,结构整齐的松木屑焦炭。

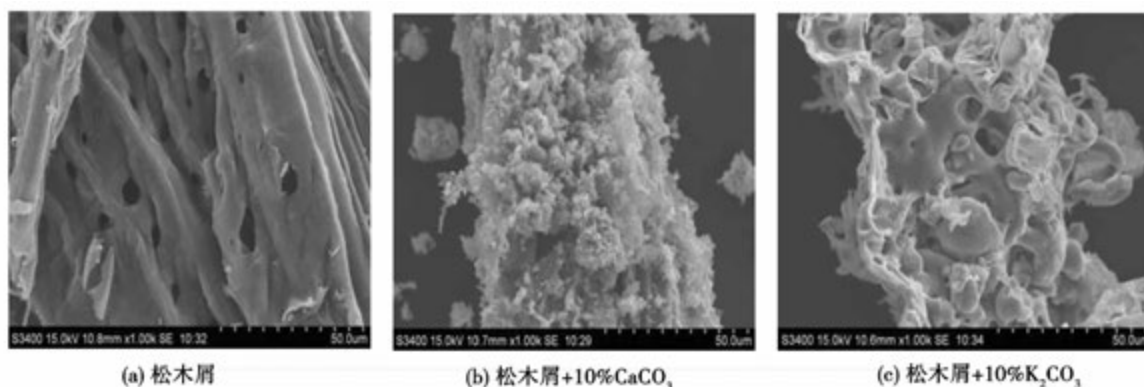


图 9 图 9 在不同催化剂下,松木屑 CO₂ 气化固体产物的 SEM 分析图

Fig. 9 The solid products' SEM of sawdust CO₂ gasification with different catalysts

3 结 论

(1) 松木屑热解主要有 3 个失重峰,分别为失水峰、半纤维素及纤维素的热解峰和木质素的拖尾峰。目标温度后,将 N₂ 气氛更换为 CO₂ 气氛,DTG 曲线出现松木屑焦炭与 CO₂ 的反应峰,随着温度的升高,该峰变深变明显,在 TG 曲线上表现为曲线变陡,反应时间变短,因此升高温度有利于提高松木屑焦炭与 CO₂ 的反应速率,缩短反应时间。

(2) 升高温度有利于提高气体产量,降低液体和固体产量,但当温度达到 950 °C 以后,气体产量增加的趋势减弱,液体产量反而有少许增加,固体产量减少趋势减弱。

(3) 松木屑 CO₂ 气化产气中主要组分为 CO 和 CO₂,其次为 H₂ 和 CH₄,其它气体为 C₂H₆、C₂H₄ 和 C₂H₂,但含量较少。升高温度有利于提高 CO 的含

量,减少 CO₂ 的含量,而 H₂ 和 CH₄ 组分随温度升高也略有增加,其它气体组分由于含量较少,变化不大。升高温度有利于提高燃气的低位热值。

(4) 升高温度有利于焦油的裂解,减少焦油中的组份,使焦油组份减少。

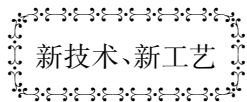
(5) 添加 CaCO₃ 和 K₂CO₃ 催化剂有利于提高松木屑 CO₂ 气化的产气量和液体产量,减少固体产量,K₂CO₃ 的催化效果比 CaCO₃ 要好。

参考文献:

[1] Roger K, Gábor V, Susanne J, et al. CO₂ gasification of biomass chars: a kinetic study [J]. Energy & Fuels, 2009, 23: 94 - 100.
 [2] Everson R C, Neomagus H W J P, Kaitano R, et al. Properties of high ash coal-char particles derived from inertinite-rich coal: II. gasification kinetics with carbon dioxide [J]. Fuel, 2008, 87 (15 - 16): 3403 - 3408.
 [3] Mani T, Mahinpey N, Murugan P. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with CO₂ [J]. Chemical Energy Science, 2011, 66 (1): 36 - 41.

- [4] 向军,陈伟,孙路石,等. 典型煤种的二氧化碳气化特性研究[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2007, 35(6): 89-91.
XIANG Jun, CHEN Wei, SUN Lu-shi, et al. Gasification characteristics of carbon dioxide from typical coals [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2007, 35(6): 89-91.
- [5] 邓剑,罗永浩,王清成. 无烟煤二氧化碳气化反应动力学研究[J]. 煤炭转化, 2007, 30(1): 10-13.
DENG Jian, LUO Yong-hao, WANG Qing-cheng. Study on gasification of anthracite with carbon dioxide by thermogravimetry [J]. Coal Conversion, 2007, 30(1): 10-13.
- [6] 张力,彭锦,杨仲卿. CO₂气氛下劣质煤气化及动力学特性实验研究[J]. 热能动力工程, 2012, 27(3): 336-341.
ZHANG Li, PENG Jin, YANG Zhong-qing. Study on gasification and kinetics characteristics of inferior coal in carbon dioxide atmosphere [J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power, 2012, 27(3): 336-341.
- [7] 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.
- [8] 姚燕,王树荣,郑赞,等. 基于热红联用分析的木质素热裂解动力学研究[J]. 燃烧科学与技术, 2007, 13(1): 50-54.
YAO Yan, WANG Shu-rong, ZHENG Zan, et al. Kinetic research of lignin pyrolysis by TGA-FTIR analysis [J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2007, 13(1): 50-54.
- [9] Antal M J J, Varhegyi G. Cellulose pyrolysis kinetics: the current states of knowledge [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34(3): 703-717.
- [10] Huang Y Q, Yin X L, Wu C Z, et al. Effects of metal catalysts on CO₂ gasification reactivity of biomass char [J]. Biotechnology Advances, 2009, 27(5): 568-572.
- [11] Zhang Z G, Kyotani T, Tomita A. TPD study on coal chars chemisorbed with oxygen-containing gases [J]. Energy & Fuels, 1988, 2(5): 679-684.
- [12] Zhuang Q, Kyotani T, Tomita A. Desorption behavior of surface oxygen complexes on carbon in an inert gas and in O₂-gasification atmosphere [J]. Energy & Fuels, 1996, 10(1): 169-172.
- [13] 周师庸. 高炉焦炭质量指标探析[J]. 炼铁, 2002, 21(6): 22-25.
ZHOU Shi-yong. Analysis of blast furnace coke quality indicators [J]. Ironmaking, 2002, 21(6): 22-25.

(丛敏 编辑)



三菱动力系统(美国)公司给格兰德里弗大坝电站提供发电设备

DOI:10.16146/j.cnki.rndlgc.2015.04.037

据《Diesel & Gas Turbine Worldwide》2014年3月刊报道,MP&S(三菱动力系统(美国)公司)将给位于美国俄克拉马州舒蒂奥市GRDA(格兰德里弗大坝管理局)现有电站3号机组提供用天然气作为燃料的1台M501J燃气轮机、1台SRT-50汽轮机和相关的发电机。

M501J是日本新研制的高效率、大功率燃气轮机。它采用了许多新技术,包括热燃气通路部件采用蒸汽冷却、更有效的热障涂层、优化的三维叶片设计等。M501J涡轮静叶进口燃气温度接近1600℃。

M501J简单循环技术规范和额定性能:

推出年份	ISO基本负荷 额定功率/kW	热耗率/ kJ·(kW·h) ⁻¹	效率/ %	压比	流量/ kg·s ⁻¹	涡轮转速/ r·min ⁻¹	排气温 度/℃	大约的重 量/kg	大约的尺寸 L×W×H/m
2011	327 000	8 783	41.0	23.0	599	3 600	636	317 007	15.2×5.5×5.5

基于M50J燃气轮机的1×1联合循环装置的功率为470 000 kW,效率为61.5%。

(吉桂明 摘译)

fluid mesh in arbitrary Lagrange-Euler method, structural alike equations are introduced to manage the continual deformation of the fluid domain. Mesh nodal displacement is obtained through solving the structure analogous equations linked with fluid nodes, and fluid mesh nodes are updated as a result. Strongly coupled method is employed to solve the fluid and solid equations. The method is applied to analyze fluid-structure interaction of a vertical-axis wind turbine blade to study the blade aerodynamic characteristics. Aerodynamic related parameters are computed and compared well with the existing results. The causes caused the aerodynamic characteristics are analyzed in detail. The study found that fluid-structure interaction between vortex and the blade imposed significant effects on the aerodynamic characteristics of the vertical-axis wind turbine blade. **Key words:** vertical-axis wind turbines, wind turbine blade, fluid-structure interaction, structure analogous equations, aerodynamic characteristics

松木屑 CO₂催化气化的实验研究 = **Experimental Study on CO₂ Catalytic Gasification of Pine Sawdust** [刊, 汉] YU Wei-jin, YING Hao, WANG Yan-jie, SUN Ning (Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab of Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing, China, Post Code: 210042) // Journal of Engineering for Thermal Energy & Power. -2015, 30(4). -639-645

The CO₂ catalytic gasification of pine sawdust was studied by fixed-bed reactors and thermal gravimetric analysis. The results showed that: (1) Increasing the temperature and adding CaCO₃ and K₂CO₃ catalyst helped increasing gas production, reducing the yield of liquid and solid production; but when the temperature reached 950 °C, the trend of gas production gradually weakened, instead, the liquid yield slightly increased and the production of solid slowly decreased. The gas was mainly composed of CO and CO₂, followed by H₂ and CH₄, and other gases such as C₂H₆, C₂H₄ and C₂H₂, but the content was low. (2) Increasing the temperature and adding CaCO₃ catalyst was benefit for tar cracking and reducing the component of tar, however, adding K₂CO₃ catalyst increased the component of tar. (3) Adding CaCO₃ catalyst, the solid product has not been seriously damaged, but the surface of the solid product containing more CaCO₃, formation of the active centers, promoting the reaction of CO₂ with pine sawdust. Adding K₂CO₃, the solid product was significantly damaged, K₂CO₃ infiltration to pine sawdust in catalytic, with C forming KCK intercalated structure, promoting pine sawdust and CO₂ response. **Key words:** Pine sawdust, TGA (Thermogravimetric Analysis), CO₂, catalyst, gasification