

# 金属盐催化棉秆热解及热解炭气化特性研究

卢旺<sup>1</sup> 闫舒航<sup>1</sup> 夏孙文<sup>1</sup> 杨海平<sup>1</sup> 胡俊豪<sup>1,2</sup> 黎雨晨<sup>1</sup> 陈汉平<sup>1</sup>

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074;

2. 郑州大学机械与动力工程学院, 郑州 450001)

**摘要** 为了研究金属盐催化剂对棉秆催化热解特性及热解炭气化特性的影响, 在固定床上进行了浸渍金属盐的棉秆热解及其热解炭气化实验。结果表明, Ni 盐显著提高气体产物产率和液体产物中羧酸、醇和呋喃的含量, 但芳香烃、酯和酚类物质含量明显降低; Ca 盐或 Fe 盐降低了液体产物中芳香烃、羧酸和酚的含量, 但提高酮的含量。催化剂的存在会显著提升热解过程中的  $H_2$  产率, 其中 Ni 盐催化效果最好, Fe 盐次之, Ca 盐最差。金属的引入提高了热解炭气化反应性, 但随反应时间增加催化活性下降。

**关键词** 棉秆; 金属盐; 热解; 热解炭; 气化

中图分类号: TK123

文献标识码: A

文章编号: 0253-231X(2023)09-2593-07

## Characteristics of Cotton Stalk Pyrolysis and Pyrolytic Char Gasification Catalyzed by Metal Salt

LU Wang<sup>1</sup> YAN Shuhang<sup>1</sup> XIA Sunwen<sup>1</sup> YANG Haiping<sup>1</sup> HU Junhao<sup>1,2</sup>  
LI Yuchen<sup>1</sup> CHEN Hanping<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract** To study the effect of metal salt catalyst on the catalytic pyrolysis and pyrolytic char gasification of cotton stalk, the pyrolysis experiments and pyrolytic char gasification experiments of cotton stalk impregnated with metal salt were carried out in a fixed bed. The results show that Ni salt can significantly increase the yield of gas product and the content of carboxylic acids, alcohols and furans in liquid product, but the content of aromatic hydrocarbons, esters and phenols significantly decrease. Ca salt or Fe salt can reduce the content of aromatic hydrocarbons, carboxylic acids and phenols in liquid product, but increase the content of ketones. The presence of catalysts can significantly improve  $H_2$  yield during pyrolysis, and Ni salt has the best catalytic effect, followed by Fe salt and Ca salt. The introduction of metal salt improves the gasification reactivity of pyrolytic char, but the catalytic activity decreases with the increase of reaction time.

**Key words** cotton stalk; metal salt; pyrolysis; pyrolytic char; gasification

## 0 引言

生物质能是唯一含碳的可再生能源, 而且具有“储量丰富”、“分布广泛”、“碳中性”和“环境友好”等优势, 生物质利用近年来受到人们的广泛关注<sup>[1-3]</sup>。热解是一种重要的热转化处理途径, 可以将生物质转化为高附加值的可燃气体<sup>[4]</sup>。然而常规热解所得的可燃气体热值低、品质差<sup>[5]</sup>, 且伴有热解炭与生物油两种副产物, 尤其是生物油酸性强、组分复杂, 严重威胁下游设备<sup>[6-8]</sup>。催化热解由于可以定向调控生物质热解产物以达到提高其品质而得到

了快速发展<sup>[9]</sup>。

众多催化剂中, Ni、Fe、Ca 基催化剂由于相对便宜的价格, 优异的催化焦油裂解活性受到了广泛研究<sup>[10,11]</sup>。Shang 等<sup>[12]</sup>发现 Ni 盐和 Fe 盐能够降低热解液体产物产率, 提高气体产物产率。Chen 等<sup>[13]</sup>引入 Ca 基催化剂催化竹子热解, 大大促进了液体油中含氧物质的分解, 提高了  $H_2$  产率。Stan-tamaria 等<sup>[14]</sup>发现生物质上浸渍 Ni 盐可以催化脱水与脱羧基反应, 促进芳香环的重排。由上可知,

收稿日期: 2022-07-23; 修订日期: 2023-08-22

基金项目: 国家重点研发计划项目 (No.2019YFB1503901); 国家自然科学基金项目 (No.51906082)

作者简介: 卢旺 (1998-), 男, 博士研究生, 主要从事生物质热转化高值利用研究。通信作者: 胡俊豪 (1989-), 男, 博士, 讲师, jun-haohu\_hust@163.com。

虽然学者们已经在生物质催化热解领域开展了广泛研究,但现有研究大多集中在对单一的油或气产物进行定向调控,对催化热解过程中不同催化剂差异性及其解决催化热解副产物热解炭的研究较少。热解炭气化制备合成气是副产物利用的重要途径,同时可以提高整体产气效率,然而热解炭的气化特性鲜有提及。

因此,本文探究了硝酸镍、硝酸钙、硝酸铁三种金属盐对棉秆催化热解产物特性及其热解炭气化特性的影响<sup>[15,16]</sup>。本研究将为生物质催化热解全组分产物高值化利用提供一定指导。

## 1 实验样品及方法

### 1.1 实验样品

选用棉秆 (CS) 作为实验原料。棉秆的工业分析采用 GBT 28731-2012 标准进行测量,样品中 C、H、N、S 的含量由元素分析仪 (Flash EA1112, Italy) 测定, O 含量通过差减法获得, 所得结果如表 1 所示。可见棉秆的挥发分含量很高, 而灰分含量较低。实验所用生物质原料经粉碎后, 筛分出粒径范围在 150~250  $\mu\text{m}$  之间的样品, 在 105 $^{\circ}\text{C}$  烘箱中干燥 24 h 后置于干燥皿中备用。

表 1 棉秆的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate and ultimate analysis of cotton stalk

工业分析/% ( $\omega$ , d)				元素分析/% ( $\omega$ , d)				
V	A	FC	C	H	N	S	O*	
76.06	3.09	20.85	46.08	5.98	0.63	0.10	44.12	

d: 干燥基; V: 挥发分; A: 灰分; FC: 固定碳; O\*: 通过差减法获得

实验选用的催化剂试剂  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  均购买于国药化学试剂有限公司, 纯度为分析纯。催化剂添加方式为浸渍法, 具体操作步骤如下: 分别称取 18 g 棉秆样品和一定质量的水合硝酸盐置于烧杯中, 加入 200 mL 去离子水后利用磁力搅拌器搅拌 12 h, 然后在 105 $^{\circ}$  烘箱中干燥 48 h, 后置于干燥皿中备用。称取水合硝酸盐的质量按照金属元素与生物质质量比例为 3.9% 计算得到, 金属盐质量计算方法如式 (1) 所示:

$$m_{\text{salt}} = \frac{m_{\text{biomass}} \cdot 3.9\% \cdot M_{\text{salt}}}{M_{\text{metal}}} \quad (1)$$

其中,  $m_{\text{salt}}$  和  $m_{\text{biomass}}$  分别是所需金属盐和棉秆样品的质量,  $M_{\text{salt}}$  和  $M_{\text{metal}}$  分别是金属盐和金属盐中相对应金属的相对分子质量。根据式 (1) 算得, 所需金属盐的质量分别为  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 3.41 g,

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ : 4.98 g,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ : 4.07 g。

### 1.2 催化热解及热解炭气化实验

生物质催化热解实验在图 1 所示的固定床反应系统中进行。石英反应器内径 40 mm, 是生物质热解制炭反应发生的主要场所。热解温度 600 $^{\circ}\text{C}$ , 载气为  $\text{N}_2$ , 流量 300 mL/min, 热解时间为 30 min, 热解方法为预先升温到设定温度后将 2 g 样品快速放入反应区。气体在反应期间使用气袋收集, 热解炭和油待反应器冷却后得到。本文中将单纯棉秆热解得到的热解炭, 记为 CS char; 将棉秆添加不同金属盐在 600 $^{\circ}\text{C}$  热解得到热解炭记为 M-CS char, M 代表添加的金属元素种类。

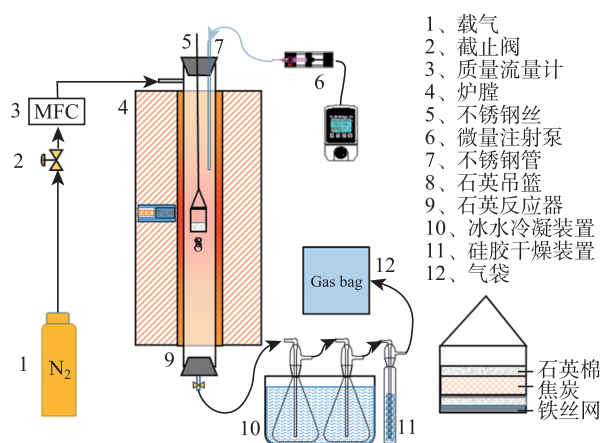


图 1 生物质催化热解固定床反应系统

Fig. 1 Biomass catalytic pyrolysis fixed bed reaction system

催化热解得到的热解炭气化也在固定床上进行, 操作步骤与热解过程相似。因较低温度下热解炭气化速率缓慢、转化率低, 为促进热解炭转化, 气化温度选为 800 $^{\circ}\text{C}$ , 载气为 100 mL/min 的  $\text{N}_2$ 。在反应器温度升至 800 $^{\circ}\text{C}$  前 1 min 开始持续通入 0.05 g/min 的去离子水, 到设定温度后将 2 g 热解炭快速放入反应区, 反应时间为 40 min。为了保证实验结果的准确性, 每组实验均进行三次重复试验, 实验结果取三次的均值。

### 1.3 产物分析方法

热解及气化气体产物采用气相色谱仪 (Panna A91 GC, 中国) 进行分析, 该仪器配备了热导检测器 (TCD) 和氢火焰离子化检测器 (FID), 一次进样能完成对  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  以及低碳烷烃和烯烃 ( $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$ ) 等多组分的检测分析。气体组分含量由 GC 测得的有效气体含量扣除  $\text{N}_2$  后归一化得到, 气体产率根据  $\text{N}_2$  平衡计算得到。液体产物经二氯甲烷溶解稀释后采用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, 7890A/5975C, Agilent, 美国)

分析其主要有机成分。色谱柱的载气 (He) 流速为 1.0 mL/min, 分流比为 20:1。使用的样品进样量为 1  $\mu$ L。将 GC 柱箱温度在 40°C 下保温 2 min, 以 5 °C/min 加热到 100°C 并保温 3 min, 以 10 °C/min 加热到 200°C 保持 5 min, 以 15 °C/min 加热到 300°C 保持 5 min。为进一步了解添加不同金属盐后热解炭催化气化气体产物的析出特性, 每 5 min 收集一次气体进行检测, 气化反应持续 40 min, 共检测 8 次。使用元素分析仪 (Flash EA1112, Italy) 测定热解炭的元素组成, 其中 C、H、N、S

的含量直接测定, O 含量通过差减法获得。

热解实验气体产物产率和热解炭产率的计算方法分别如式 (2) 和式 (3) 所示。由于可能存在液体产物收集不完全的情况, 液体产率通过差减法计算得到<sup>[17]</sup>。气化实验热解炭转化率<sup>[17]</sup>的计算方法如式 (4) 所示。

$$Y_{\text{gas}} = \frac{m_{\text{gas}}}{m_{\text{sample}} - m_{\text{salt}} - m_{\text{ash}}} \quad (2)$$

$$Y_{\text{char}} = \frac{m_{\text{char}} - m_{\text{metal-oxide}} - m_{\text{ash}}}{m_{\text{sample}} - m_{\text{salt}} - m_{\text{ash}}} \quad (3)$$

$$X = \frac{(m_{\text{char}} - m_{\text{metal-oxide}} - m_{\text{ash}}) - (m_{\text{residue}} - m_{\text{metal}} - m_{\text{ash}})}{m_{\text{char}} - m_{\text{metal-oxide}} - m_{\text{ash}}} \quad (4)$$

其中,  $Y_{\text{gas}}$  和  $Y_{\text{solid}}$  分别是热解气体产物产率和热解炭产率;  $m_{\text{gas}}$ ,  $m_{\text{solid}}$  和  $m_{\text{sample}}$  分别是热解气体产物, 热解炭和样品的质量;  $m_{\text{ash}}$ ,  $m_{\text{salt}}$  和  $m_{\text{metal-oxide}}$  分别是样品含有的灰分, 添加的金属盐及金属盐转化后的金属氧化物的质量;  $X$  是热解炭转化率,  $m_{\text{char}}$ ,  $m_{\text{residue}}$  和  $m_{\text{metal}}$  分别为初始热解炭, 未转化热解炭和金属盐转化后的金属单质的质量 (Ca 盐为 CaO 的质量)。

## 2 实验结果与分析

### 2.1 催化剂种类对棉秆催化热解特性的影响

棉秆添加金属盐后催化热解的三态产物产率结果如图 3 所示。可以看出, 棉秆原样热解产物主要是液体油 (>50%), 并有一定的气体产物 (20%) 和热解炭 (20%)。添加 Ni 盐后, 棉秆热解的气体产物增加, 液体产物和热解炭均有一定减少。主要因为 Ni 基催化剂具有较强的断裂 C-C 键的能力, 进而促进了二次裂解过程中大分子芳烃向小分子物质的转化<sup>[18]</sup>。添加 Ca 盐后, 棉秆热解的液体产物减少, 气体产物和热解炭增加。归因于 Ca 的化合物促进了芳香烃的脱羧反应和环化脱氢反应<sup>[19]</sup>。添加 Fe 盐后, 棉秆热解的气体产物和液体产物减少, 热解炭增加且高于其他样品, 可能因为  $\text{Fe}^{3+}$  与生物质中一系列含氧配体 (包括  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  等) 发生配位。Fe 盐通过配位点使生物质结构更紧密进而改变生物质的分子结构。一方面, Fe 盐稳定了与配体相关的官能团 (例如羧基), 从而导致热解炭收率的提高。另一方面, Fe 盐极大地促进了焦油前体的热裂解和聚合, 这将在热解炭上产生固体碳沉积物, 从而提高了热解炭收率<sup>[20,21]</sup>。

图 3 为添加不同种类金属盐后棉秆热解的气体产物组成和产率。纯棉秆热解气体产物以 CO 为主

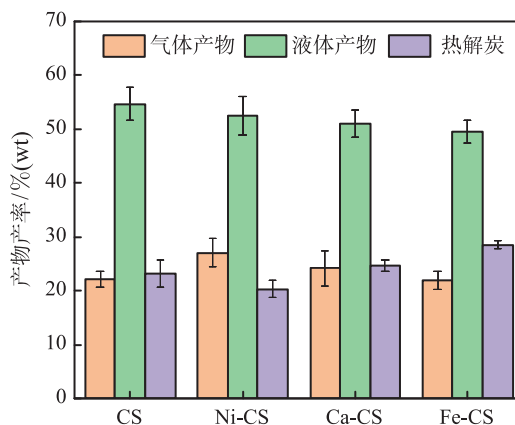


图 2 金属盐添加对棉秆催化热解产物特性影响 (600°C)

Fig. 2 The products distribution of cotton stalk catalytic pyrolysis with different metal salts (600°C)

( $\varphi > 50\%$ )。引入 Ni 盐催化剂后  $\text{H}_2$  和 CO 的产率均有明显提升, 这主要因为催化剂的加入, 促进了相邻分子之间的交联或芳构化反应增强, 通过脱氢反应和脱氧反应形成  $\text{H}_2$  和 CO<sup>[22]</sup>; 而另一方面也可能是催化剂促进了焦油裂解反应与水汽变换反应而形成更多的  $\text{H}_2$ , 与  $\text{CO}_2$  产率提高相对应<sup>[23]</sup>。添加 Ca 盐或 Fe 盐均减少了热解产物中 CO 的产率并提高了  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  的产率, 特别是添加 Ca 盐后气体产物中  $\text{CO}_2$  含量达到 30% 左右。这主要因为 Ca 盐的添加会抑制酮等的脱羰基以及醚等物质的脱醚键, 进而降低 CO 的产率。同时 Ca 盐的添加也会促进脱氢和稠环化反应以及羧酸的脱羧反应进而产生更多的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ <sup>[22]</sup>。Franklin 等<sup>[24]</sup> 的研究认为, Ca 离子会与除羧基之外的含氧官能团反应生成碳酸盐并在高温下煅烧, 从而显提高了  $\text{CO}_2$  的产率。而 Fe 基催化剂会促进 Boudourd 反应的逆反应和水汽变换反应的进行, 从而造成 CO 的减少, 而形成更多的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$ <sup>[20]</sup>。此外, Fe 基催化剂

对有机化合物释放  $\text{CO}_2$  和其他小分子的促进作用也会造成  $\text{CO}_2$  产率的提高 [25]。而对于  $\text{CH}_4$ ，催化剂添加后产率均减少，这可能由于 Fe 盐和 Ni 盐的添加有利于甲烷的蒸汽重整反应 [26]。相比 Fe 盐和 Ca 盐，Ni 盐对  $\text{H}_2$  释放有更好的催化作用，这是因为 Ni 盐对于生物质基质中芳环的重组更有效 [7]，这也使得添加 Ni 盐后氢气产量的大幅增加。

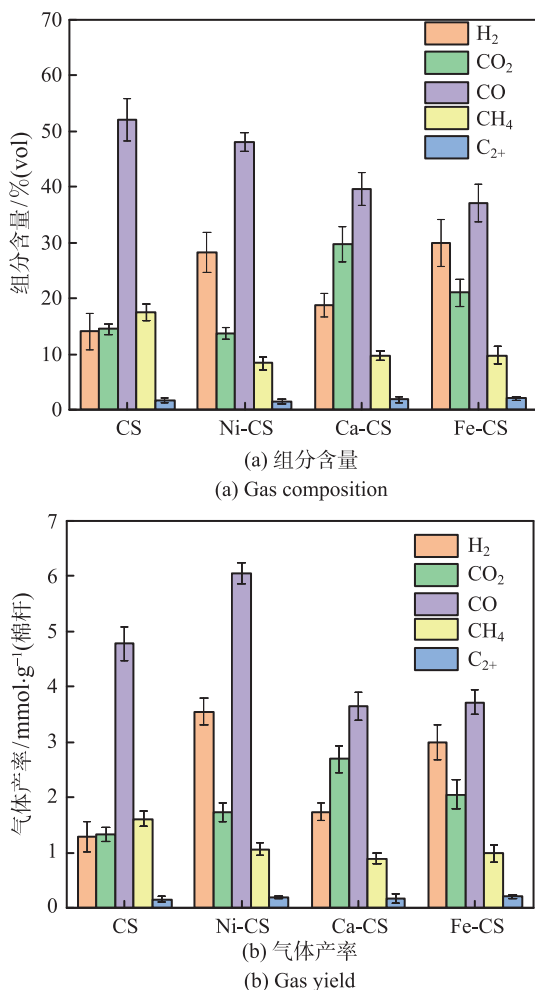


图 3 棉秆添加不同种类金属催化热解气体产物

Fig. 3 Gas composition (a) and gas yield (b) of cotton stalk catalytic pyrolysis with different kinds of metals

## 2.2 热解液体产物特性

图 4 为添加不同种类金属棉秆液体产物组分分布结果。没有添加催化剂热解液体的主要产物是含氧物质，且以羧酸为主 (47%)，同时含有一定的酚类 (20%) 和酮类 (10%)。而添加 Ni 盐后显著降低了液体产物中芳香烃、酯和酚的含量，促进了羧酸、醇以及呋喃类物质的形成。这可能是由于 Ni 基催化剂具有较强的断裂 C-C 键以及促进脱氢反应的能力，进而促进了大分子芳烃向小分子物质的转化 [27]。添加 Ca 盐后，液体产物中芳香烃、羧酸和酚的含量

明显降低，酮和醛的含量升高，归因于 Ca 盐的添加促进了挥发分的酮基化反应。对于半纤维素在低温下 ( $400\sim 600^\circ\text{C}$ ) 热解，Ca 盐的添加可以促进羧酸向酮转化；对于低温下木质素热解，Ca 盐的添加能够减少酚的产生 [28]。而添加 Fe 盐后，液体产物中芳香烃、羧酸、酯和酚的含量降低，酮的含量明显升高。这可以归因于 Fe 盐催化糖的开环，促进脱羧、脱羟基和脱氢反应，从而导致羧酸和酚含量的降低而热解炭和小分子量气体产率 (例如  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ ) 的增加 [25]。

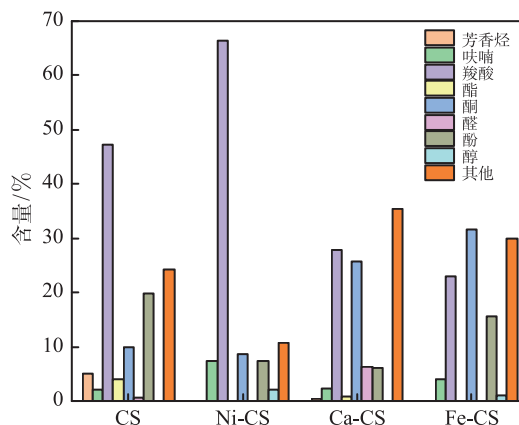


图 4 棉秆添加不同种类金属催化热解液体组分分布

Fig. 4 Distribution of liquid components of cotton stalk catalytic pyrolysis with different kinds of metals

## 2.3 催化热解炭特性

表 2 为棉秆催化热解炭的元素分析结果，由于 S 元素的含量较低，未能测出。相比于棉秆原样，热解炭中 C 含量显著提高，而 H 含量和 O 含量明显降低，这说明在棉秆热解过程中发生了剧烈的脱氧和脱氢反应。此外，热解炭的 H/C 为  $0.47\sim 0.49$ ，说明热解炭以高度缩合的芳环结构为主 [29]。通过比较不同热解炭间的差异可知，通过金属催化后的热解炭的氧含量以及 O/C 显著高于棉秆热解焦。这一方面可能因为 C 的热化学还原性使其在催化过程中被金属氧化，另一方面催化剂以硝酸盐的形式引入，高温硝酸根的强氧化性，使得热解炭骨架结构氧化而形成更多的 C-O 基团。含氧官能团尤其是羰基一方面可以降低碳骨架的有序度，降低气化反应的活化能；另一方面羰基可以与金属结合形成 C-O-M 催化活性中心，增强催化剂催化活性 [25,30]。此外，而对比三种催化剂，Ca char 的 H/C 和 O/C 值最高，说明其含活性成分较高，而芳香化程度较低。

## 2.4 热解炭气化特性

图 5(a)、(b) 分别为热解炭气化气体产物组分含量和产率析出特性曲线。在气化反应前 15 min，热解炭气化气体产物中的  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  的含量均不断提高，



而  $\text{CO}_2$  含量不断减少。然而三种气体组分的产率却随反应的进行不断增大。这主要是由于在气化反应早期水煤气反应速率显著提高使  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  产率提高较快。而  $\text{CO}_2$  的产率主要与水汽变换反应的进行有关, 相比于水煤气反应, 水汽变换反应随气化反应的进行反应速率提高较慢导致气体组分中  $\text{CO}_2$  含量降低<sup>[31]</sup>。在气化反应进行 15 min 后, 气化产物中  $\text{H}_2$  含量几乎趋于稳定, 约为 70%,  $\text{CO}_2$  产率和含量缓慢提高,  $\text{CO}$  则呈现出与  $\text{CO}_2$  相反的趋势。这主要是由于随着气化反应的进行, 热解炭不断消耗, 其表面负载的金属或灰分逐渐发生了团聚并堵塞了热解炭表面的部分孔隙结构, 使热解炭与周围气氛中含氧物质的接触变难, 抑制气化反应的进行。 $\text{CO}_2$  的产率和含量的不断增大则是由于随着水煤气反应的不进行,  $\text{CO}$  的浓度不断升高, 促进水汽变换反应。

表 2 棉秆催化热解炭的元素组成

Table 2 Ultimate analysis of pyrolytic char from cotton stalk catalytic pyrolysis with different kinds of metals

热解炭种类	C/% ( $\omega$ , d)	H/% ( $\omega$ , d)	N/% ( $\omega$ , d)	O* /% ( $\omega$ , d)	H/C	O/C
CS char	75.48	2.95	1.20	9.63	0.47	0.13
Ni-CS char	64.69	2.56	2.00	8.89	0.47	0.14
Ca-CS char	56.65	2.34	2.41	11.17	0.49	0.20
Fe-CS char	61.79	2.40	1.69	14.36	0.47	0.23

注: d 为干燥基; O\* 由差减法计算得到。

分析图 5(b) 可知, 在气化反应的前 15 min, 不同金属改性热解炭气化在任意时刻的  $\text{H}_2$  产率大小关系为: Ni-CS char > Fe-CS char > Ca-CS char;  $\text{CO}$  产率大小关系为: Ni-CS char > Ca-CS char > Fe-CS char;  $\text{CO}_2$  产率大小关系为: Fe-CS char > Ni-CS char > Ca-CS char。这表明 Ni 盐的加入对于催化热解炭气化反应具有最为显著的促进作用, 而 Fe 盐的加入主要表现出对于水汽变换反应的促进作用, 因而其  $\text{CO}_2$  产率最高而  $\text{CO}$  产率最低。在气化反应 15 min 后, Fe-CS char 气化的  $\text{H}_2$  产率逐渐高于 Ni-CS char, Ca-CS char 气化的  $\text{CO}$  产率逐渐高于 Ni-CS char。说明 Ni 盐对于热解炭气化反应的催化作用逐渐减弱, 这主要是由于 Ni 单质颗粒在热解炭表面发生团聚分散性降低甚至堵塞了热解炭表面的部分孔隙, 导致 Ni 盐的催化作用减弱甚至热解炭气化反应受阻<sup>[32]</sup>。而 Ca-CS char 获得所有金属改性热解炭气化产物中最高的  $\text{CO}$  产率, 这主要是由于 Ca 的化合物对于水煤气反应的进行有显著的催化作用。随着气化反应的继续进行, 当反应时间超过 35 min 后, Ni-CS char 气化的  $\text{CO}$  产率进一步减少至低于 Fe-CS char。说明 Ni-CS char

的理化结构进一步被破坏并且 Ni 单质颗粒进一步团聚长大, 使得水煤气反应的进行受阻<sup>[12]</sup>。而其  $\text{CO}_2$  产率和  $\text{H}_2$  产率依然较高, 说明其对于水汽变化反应依然保持了较强的催化作用。Ca-CS char 气化的  $\text{H}_2$  产率和  $\text{CO}$  产率随着气化反应的进行显著减少, 这个现象说明 Ca 的化合物随着热解炭的不断消耗在热解炭表面发生了严重的团聚, 进而几乎丧失了向热解炭表面传递 O 促进热解炭气化反应的催化功能<sup>[33]</sup>。

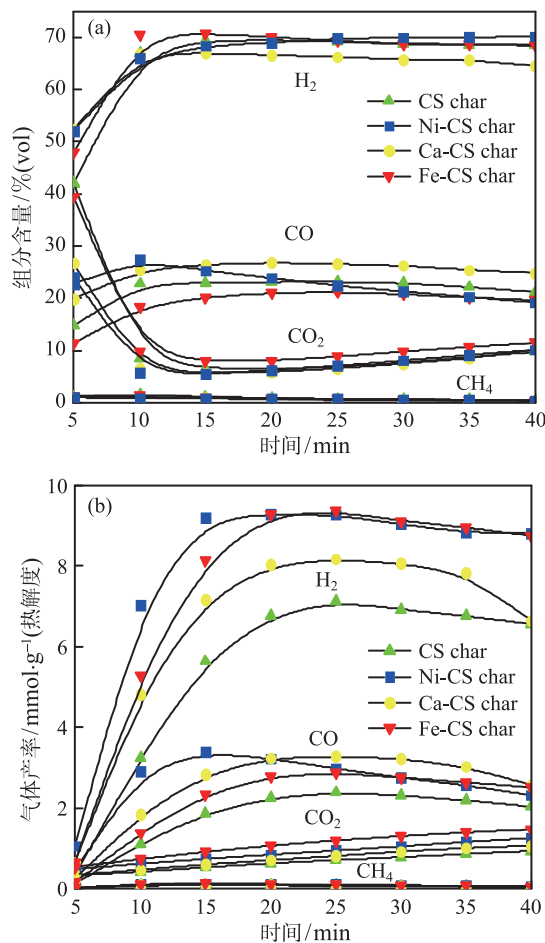


图 5 热解炭负载不同金属催化气化气体产物的析出特性  
(a) 组分含量; (b) 气体产率

Fig. 5 Precipitation characteristics of pyrolytic char catalytic gasification gas products loading different metals  
(a) gas composition; (b) gas yield

热解炭催化气化的转化率如图 6 所示, 未添加催化剂时热解炭气化较困难, 热解炭转化率只有约 60%。添加金属后, 热解炭的转化率明显提高, 特别是添加 Ca 盐后, 热解炭转化率达到 80.62%, 归因于 Ca 的化合物可以催化热解炭形成大量中孔结构, 促进热解炭的气化反应性<sup>[34,35]</sup>。

热解炭催化气化的气体产物结果如图 7 所示, 未添加催化剂时热解炭气化气体产物中  $\text{H}_2$  产率最高

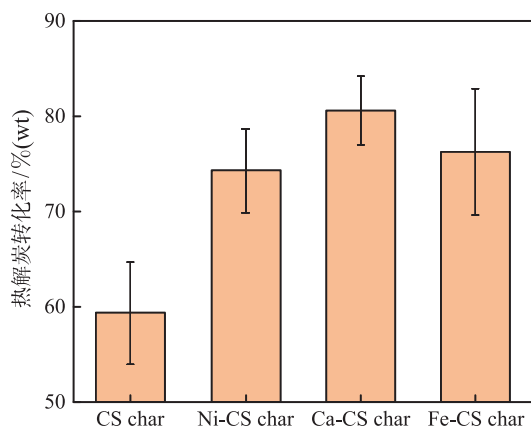


图6 催化剂种类对热解炭催化气化过程中热解炭转化率的影响  
Fig. 6 Effect of catalyst type on pyrolytic char conversion during catalytic gasification

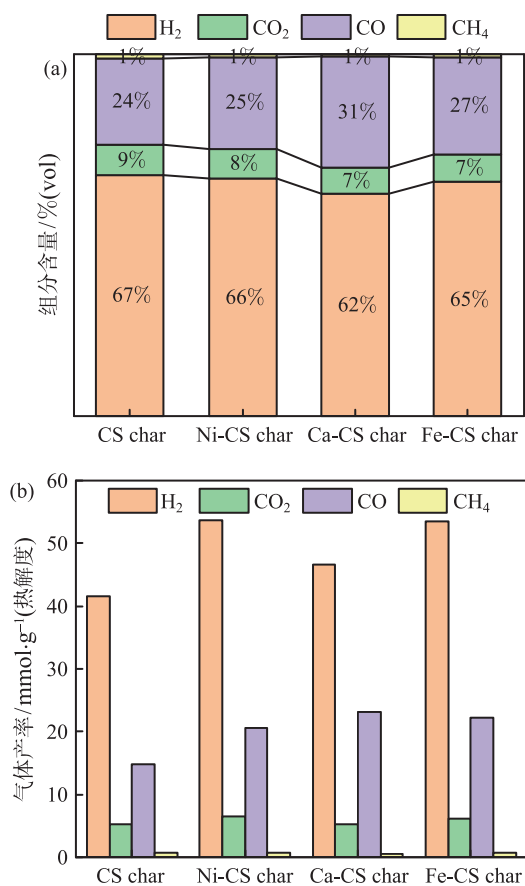


图7 热解炭负载不同金属催化气化气体产物  
(a) 组分含量; (b) 气体产率

Fig. 7 Gas composition (a) and gas yield (b) of pyrolytic char catalytic gasification loading different metals

(约 42 mmol/g(热解炭)), 其次是 CO(约 15 mmol/g(热解炭))。添加金属改性对于热解炭气化过程中热解炭转化率及气体产物中 H<sub>2</sub> 和 CO 产率的提升都有明显的催化效果。其中, Ca-CS char 气化的气体

产物中 CO 的产率和含量相对其他金属改性热解炭更高, 这也可能是由于添加 Ca 盐对于水煤气反应的促进作用更为显著 [36]。Ni-CS char 和 Fe-CS char 的气化获得了更高的 H<sub>2</sub> 产率, 这是由于 Ni 盐和 Fe 盐对于水汽变换反应的催化作用较 Ca 盐更强, 导致 Ni-CS char 和 Fe-CS char 气化产物中 H<sub>2</sub> 的产率更高而 CO 产率相对较少。

### 3 结 论

Ni 盐、Fe 盐、Ca 盐的添加对生物质的热解有明显的催化作用, 三种金属盐都会降低棉杆热解的液体产物产率。此外, Ni 盐会降低热解炭产率提高气体产物产率, 归因于其断裂 C-C 键和 C-H 键的能力; Ca 盐提高气体产物和热解炭的产率, 归因于其脱羧作用和环化脱氢能力; 而 Fe 盐会促进烃类缩聚环化, 降低气体产物产率提高热解炭产率。相对应的, 添加 Ni 盐后, 液体产物中芳香烃、酯和酚的含量降低, 羧酸、醇以及呋喃类物质的含量升高; Ca 盐降低了液体产物中芳香烃、羧酸和酚的含量, 促进了酮和醛的生成; Fe 盐降低了液体产物中芳香烃、羧酸、酯和酚的含量, 提高了酮的含量。对于气体, 添加 Ni 盐后 H<sub>2</sub> 及 CO 产率显著提升; 添加 Fe 盐和 Ca 盐后 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 产率都有提升, CO 产率降低。三种催化剂中, Ni 盐的催化产氢效果最好, 添加 Ni 盐后 H<sub>2</sub> 产率提升了 136.5%。金属盐的引入提高了热解炭的气化反应性, 气化产物中 H<sub>2</sub> 和 CO 的产率有明显提升, 其中 Ni 盐的催化效果最好, 但是 Ni 盐的稳定性差于 Fe 盐。气化反应超过 15 min 后, Fe 盐的催化活性优于 Ni 盐。综合考虑三种催化剂的催化棉杆热解活性、热解炭气化活性及稳定性, Fe 盐由于相对较高的产气能力及良好的稳定性优于 Ni 盐和 Ca 盐, 有望在工业领域应用。

### 参 考 文 献

- [1] ISLAM M W. A Review of Dolomite Catalyst for Biomass Gasification Tar Removal [J]. Fuel, 2020, 267: 117095
- [2] LIU W J, JIANG H, YU H Q. Development of Biochar-Based Functional Materials: Toward a Sustainable Platform Carbon Material [J]. Chem Rev, 2015, 115(22): 12251-12285
- [3] ZHANG Y, LIU S, ZHENG X, et al. Biomass Organs Control the Porosity of Their Pyrolyzed Carbon [J]. Advanced Functional Materials, 2017, 27(3): 1604687
- [4] CAO L, YU I K M, XIONG X, et al. Biorenewable Hydrogen Production Through Biomass Gasification: A Review and Future Prospects [J]. Environmental Research, 2020, 186: 109547
- [5] ZHAO Z, SITUMORANG Y A, AN P, et al. Hydrogen Production from Catalytic Steam Reforming of Bio-Oils: A Critical Review [J]. Chemical Engineering & Technol-

- ogy, 2020, 43(4): 625–640
- [6] LIU C, WANG H, KARIM A M, et al. Catalytic Fast Pyrolysis of Lignocellulosic Biomass [J]. Chemical Society Reviews, 2014, 43(22): 7594–7623
- [7] CHEN X, CHEN Y, YANG H, et al. Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass: Selective Deoxygenation to Balance the Quality and Yield of Bio-Oil [J]. Bioresour Technol, 2019, 273: 153–158
- [8] WANG K G, BROWN R C. Catalytic Pyrolysis of Microalgae for Production of Aromatics and Ammonia (Vol 15, Pg 675, 2013) [J]. Green Chemistry, 2013, 15(12): 3486–3486
- [9] LI F, SWEENEY D J, DAI Y, et al. Effect of Novel Ni<sub>2</sub>P-Loaded Catalysts on Algal Pyrolysis Bio-Oil [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 151: 111575
- [10] ŚPIEWAK K, CZERSKI G, PORADA S. Effect of K, Na and Ca-Based Catalysts on the Steam Gasification Reactions of Coal. Part II: Composition and Amount of Multi-Component Catalysts [J]. Chemical Engineering Science, 2021, 229: 116023
- [11] GAO N, SALISU J, QUAN C, et al. Modified Nickel-Based Catalysts for Improved Steam Reforming of Biomass Tar: A Critical Review [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 145: 111023
- [12] SHANG S, GUO C, LAN K, et al. Hydrogen-Rich Syngas Production via Catalytic Gasification of Sewage Sludge and Wheat Straw Using Corn Stalk Char-Supported Catalysts [J]. Bioresources, 2020, 15(2): 4294–4313
- [13] CHEN W, LI K, CHEN Z, et al. A New Insight into Chemical Reactions Between Biomass and Alkaline Additives During Pyrolysis Process [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(3): 3881–3890
- [14] SANTAMARIA L, LOPEZ G, FERNANDEZ E, et al. Progress on Catalyst Development for the Steam Reforming of Biomass and Waste Plastics Pyrolysis Volatiles: A Review [J]. Energy Fuels, 2021, 35(21): 17051–17084
- [15] XIA M, CHEN W, WU J, et al. The Critical Role of Anions in the Porous Biochar Structure and Potassium Release During the Potassium-Assisted Pyrolysis Process [J]. 2021, 23(23): 9589–9599
- [16] EIBNER S, BROUST F, BLIN J, et al. Catalytic Effect of Metal Nitrate Salts During Pyrolysis of Impregnated Biomass [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2015, 113: 143–152
- [17] CHEN Y, YANG H, WANG X, et al. Biomass-Based Pyrolytic Polygeneration System on Cotton Stalk Pyrolysis: Influence of Temperature [J]. Bioresource Technology, 2012, 107: 411–418
- [18] COLLARD F-X, BLIN J, BENSACKHRIA A, et al. Influence of Impregnated Metal on the Pyrolysis Conversion of Biomass Constituents [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2012, 95: 213–226
- [19] XIONG Z, GUO J, HAN H, et al. Effects of Aaems on Formation of Heavy Components in Bio-Oil During Pyrolysis at Various Temperatures and Heating Rates [J]. Fuel Processing Technology, 2021, 213: 106690
- [20] BRU K, BLIN J, JULBE A, et al. Pyrolysis of Metal Impregnated Biomass: An Innovative Catalytic Way to Produce Gas Fuel [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 78(2): 291–300
- [21] YU J, TIAN F, CHOW M, et al. Effect of Iron on the Gasification of Victorian Brown Coal with Steam: Enhancement of Hydrogen Production [J]. Fuel, 2006, 85(2): 127–133
- [22] ZHAO M, FLORIN N H, HARRIS A T J A C B E. The Influence of Supported Ni Catalysts on the Product Gas Distribution and H<sub>2</sub> Yield During Cellulose Pyrolysis [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 92(1/2): 185–193
- [23] COLLARD F-X, BENSACKHRIA A, DROBEK M, et al. Influence of Impregnated Iron and Nickel on the Pyrolysis of Cellulose [J]. Biomass and Bioenergy, 2015, 80: 52–62
- [24] FRANKLIN H D, COSWAY R G, PETERS W A, et al. Effects of Cations on the Rapid Pyrolysis of a Wyodak Subbituminous Coal [J]. Ind Eng Chem Process Des Dev, 1983, 22: 39–42
- [25] XIA S, CAI N, WU J, et al. Synthesis and Formation Mechanism of Biomass-Based Mesoporous Graphitic Carbon [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 209
- [26] LIU Y, GUO F, LI X, et al. Catalytic Effect of Iron and Nickel on Gas Formation from Fast Biomass Pyrolysis in a Microfluidized Bed Reactor: A Kinetic Study [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(11): 12278–12287
- [27] SHEN Y, FU Y. Advances in in Situ and Ex Situ Tar Reforming with Biochar Catalysts for Clean Energy Production [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2018, 2(2): 326–344
- [28] CHEN X, LI S, LIU Z, et al. Pyrolysis Characteristics of Lignocellulosic Biomass Components in the Presence of Cao [J]. Bioresour Technol, 2019, 287: 121493
- [29] CHANG B, YIN H, ZHANG X, et al. Chemical Blowing Strategy Synthesis of Nitrogen-Rich Porous Graphitized Carbon Nanosheets: Morphology, Pore Structure and Supercapacitor Application [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 312: 191–203
- [30] ZHAO D, LIU H, ZHU D, et al. Effect of O-Containing Functional Groups Produced by Preoxidation on Zhundong Coal Gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2020, 206: 106480
- [31] LIU Y, GUO F, LI X, et al. Catalytic Effect of Iron and Nickel on Gas Formation from Fast Biomass Pyrolysis in a Microfluidized Bed Reactor: A Kinetic Study [J]. Energy Fuels, 2017, 31(11): 12278–12287
- [32] HE L, HU S, YIN X, et al. Promoting Effects of Fe-Ni Alloy on Co-Production of H<sub>2</sub> and Carbon Nanotubes During Steam Reforming of Biomass Tar over Ni-Fe/A-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Fuel, 2020, 276: 118116
- [33] CAZORLA-AMOROS D, LINARES-SOLANO A, SALINAS-MARTINEZ DE LECEA C, et al. Xafs and Thermogravimetry Study of the Sintering of Calcium Supported on Carbon [J]. Energy & Fuels, 2002, 7: 139–145
- [34] PERANDER M, DEMARTINI N, BRINK A, et al. Catalytic Effect of Ca and K on CO<sub>2</sub> Gasification of Spruce Wood Char [J]. Fuel, 2015, 150: 464–472
- [35] FENG Y, LUO Y, HE Q, et al. Performance and Mechanism of a Biochar-Based Ca-La Composite for the Adsorption of Phosphate from Water [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(3): 105267
- [36] NZIHOA A, STANMORE B, SHARROCK P. A Review of Catalysts for the Gasification of Biomass Char, with Some Reference to Coal [J]. Energy, 2013, 58: 305–317