

褐藻与石油焦共气化特性及贝壳催化效果

王永川, 李建新, 余维高, 徐美娟, 高夫燕

(浙江大学宁波理工学院, 宁波 315100)

摘 要: 以褐藻和石油焦为研究对象,利用小型管式炉气化实验台,研究褐藻和石油焦共气化特性,并以贝壳为催化剂,进一步考察贝壳对褐藻与石油焦共气化催化效果,利用上吸式固定床气化试验台,分析贝壳加入前后气化产生的焦油成分变化情况。结果显示,褐藻与石油焦共气化时碳转化率较石油焦单独气化提高近15%,且当褐藻与石油焦混合比例为1:1,气化温度在1223 K时,碳转化率接近最高值;贝壳加入对混合物气化转化有一定促进作用,且对焦油中大分子物质裂解有一定催化作用。

关键词: 共气化; 催化气化; 褐藻; 石油焦; 贝壳

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

石油焦气化活性低,在高温下仍难以气化^[1-4]。海藻与陆生物质相比,具有生长周期短、不占用农业用地、碳含量低、挥发份和氢含量高、能在较低温度下气化的特点^[5-7]。研究指出海藻类较陆地生物质灰含量高,灰中碱金属/碱土金属浓度高。碱金属、碱土金属(如K、Ca等)的存在对生物质气化过程中焦油裂解有催化作用^[8,9]。Rioux等^[10-12]认为碱金属元素如K、Ca对生物质热解和气化有明显催化作用,能促进羰基化合物、CO₂和H₂O的生成,不影响CO和CH₄的逸出。武宏香^[13]认为K、Ca、Na、Mg这4种碱金属元素均对生物质的气化产生一定的催化作用,催化能力随碱金属含量的增加而增加。孙云娟等^[14,15]对生物质和煤共气化的研究也表明K、Na等能促进气化反应的进行,显著提高煤气化反应速率。Femoso等^[16]研究煤、生物质、石油焦三者在高压下的共气化反应,发现三者共气化具有协同作用。贝壳的主要成分是碳酸钙,且含有大量的碱金属成分,尤其是K、Ca、Na、Mg、Fe等对气化反应有催化作用的碱金属族群,有研究将其作为烟气脱硫剂^[21]。

国内外对陆生生物质气化和海藻^[6,17-20]热解极其动力学分析的研究较多,但有关海藻尤其海藻和

石油焦共气化的研究较少。

本文在上述研究基础上,开展海洋生物质与石油焦共气化研究,克服生物质能量密度低、石油焦气化转化率低等问题,并考察贝壳在与含碳物质共气化时的催化效果,有良好的实际意义。

1 试验样品与装置

1.1 试验样品

实验选用宁波象山海域的褐藻、贝壳和镇海炼化石油焦为原料,将原料进行烘干、破碎处理后,筛选粒径为80~100目的样品备用。

1.2 试验装置

采用一套小型管式实验装置进行热解产气特性分析,由于管式炉装载样品量少,所产焦油质量少,不满足分析测试要求,本实验利用一台5 kg/h上吸式固定床气化实验装置对产气冷凝后收集的焦油进行焦油特性分析。

图1为小型管式炉实验装置,主要由管式气化反应炉、蒸汽发生器、产气净化和采样等部分组成。反应炉加热段为长800 mm的石英玻璃管,管内径32 mm,实验气氛为氮气和水蒸气,实验用蒸汽由蒸汽发生器供给,实验时氮气流量为300 mL/min。实验开始前,用氮气将反应器内空气吹扫干净,并

收稿日期: 2016-12-12

基金项目: 浙江省自然科学基金(LY16E060003; LY17E060003); 宁波市自然科学基金(2017A610137)

通信作者: 李建新(1967—), 女, 博士、教授, 主要从事生物质气化与节能技术方面的研究。li-jx@nit.zju.edu.cn

检查系统气密性。实验炉的产气经过洗气瓶净化并收集至采样袋内,利用气相色谱仪(Agilent 6890N)进行气体成分测试,分析实验样品热解产气特性。

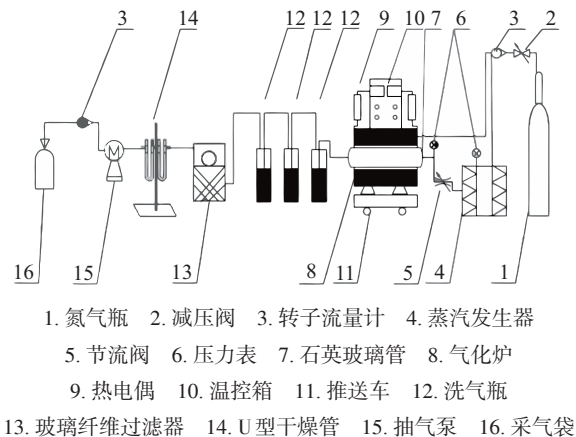


图1 小型管式实验装置示意图
Fig. 1 Schematic diagram of the small tube furnace

图2为一台5 kg/h固定床气化实验台,主要由送料部分、气化部分、输灰部分、气化介质输送、采样部分组成。混合好的物料由气化炉上部送入炉内,气化介质由布置在灰盘底部的风管送入,实验时送风量根据样品配比控制过量空气系数小于1

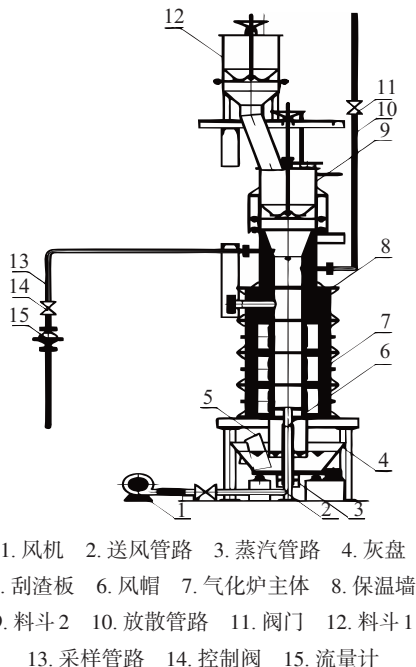


图2 固定床气化实验装置
Fig. 2 Schematic diagram of feeding fixed bed gasification furnace

情况下进行,产气经炉体上部空层排出。产气经后续冷凝装置冷却后不凝结性气体与焦油成分分开,取焦油样品采用 HP5973GC-MS 气质联用仪进行焦油成分分析。

2 试验样品与分析方法

2.1 样品成分分析

表1、表2分别表示褐藻与石油焦工业分析与元素分析的结果,表3为贝壳的主要成分构成。

表1 褐藻和石油焦的工业分析
Table 1 Proximate analyses of samples

样品	工业分析/%, wt, ad			
	水分	挥发分	固定碳	灰分
褐藻	13.44	38.53	14.99	33.04
石油焦	0.99	10.31	88.43	0.27

表2 褐藻和石油焦的元素分析
Table 2 Ultimate analyses of samples

样品	元素分析/%, wt, ad				
	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]
褐藻	20.47	4.64	25.40	2.49	0.52
石油焦	84.62	3.40	5.77	1.71	3.24

表3 贝壳的主要成分
Table 3 Main components of shells

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaCO ₃
质量分数/%	0.66	0.14	0.09	97.33
成分	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O
质量分数/%	0.06	0.21	0.09	0.88

2.2 气化碳转化率分析方法

以物料气化碳转化率作为衡量气化转化主要指标,其中碳转化率 X_c 计算方法按下式(1)、式(2)进行:

$$X_c = \frac{12Y(V_{CO} + V_{CO_2} + V_{CH_4} + nV_{C_nH_n})}{22.4 \times M_c} \times 100\% \quad (1)$$

$$Y = \frac{V_g}{M} \quad (2)$$

式中, Y ——产气率, m^3/kg ; V_{CO} 、 V_{CO_2} 、 V_{CH_4} 、 $V_{C_nH_n}$ ——产气中各气体成分的含量,%; M_c ——实验样品质量,kg; V_g ——产气体积; m^3 ; M ——实验样品质量,kg。

3 气化实验与结果分析

采用小型气化实验台,分别考察温度、海藻与石油焦添加比例及贝壳加入对气化过程碳转化率的影响。同一条件下实验重复3次,并对实验样品与反应产气和残渣进行碳平衡分析,确保实验结果的准确性。

3.1 不同温度下气化反应碳转化率

图3示意出褐藻和石油焦不同温度下(923~1323 K)气化过程中碳转化率。由图3可知,温度对碳转化率有明显影响,随温度的升高碳转化率呈上升趋势。对于褐藻,在1123~1223 K时,碳转化率基本达到最大值,在70%~75%,随后有下降趋势,分析原因应是因为褐藻挥发份含量高,在较低温度下就能气化,当温度继续升高,随着褐藻残留样品中碳含量降低及灰分在高温状态下易出现熔融,富含的碱金属盐也容易在高温下融化成流化状态,灰分将残余碳包裹其中,阻止了气化介质与碳的接触,碳转化率随之降低。而石油焦含碳量高,挥发份含量低,即使在高温下气化活性也仍然较低,在实验温度范围内,石油焦气化碳转化率随温度升高一直呈上升势,当温度超过1273 K后,上升趋势平缓,本实验中石油焦单独气化时碳转化率最高约45%。

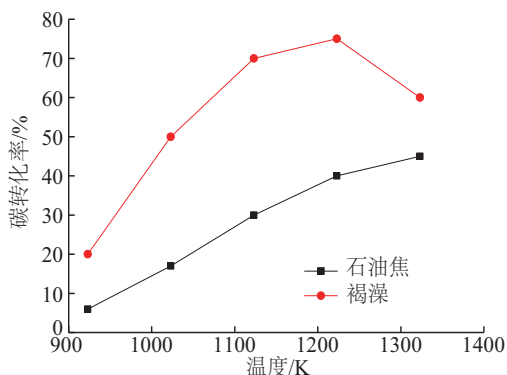


图3 气化温度对碳转化率影响

Fig. 3 Influence of temperature on carbon conversion

3.2 褐藻与石油焦共气化特性

将石油焦与褐藻以不同的比例混合,考察2种物料共气化时碳转化情况。

图4给出褐藻与石油焦比例分别为1:2、1:1、2:1时随气化温度变化碳转化率情况。随温度不断升高3种混合比例下碳转化率均上升,且随褐藻加入比例增加,碳转化率随之提高,当褐藻与石油焦混合比例为2:1、气化温度1223 K,以及混合比例为1:1,气化温度1323 K时,碳转化率最高,达到60%以上。混合物气化虽较褐藻单独气化时最大碳转化率有所下降,但较单纯石油焦气化碳转化率提升近15%,说明褐藻与石油焦共气化有一定的协同作用。主要是因为褐藻中较陆地生物质的K、Na、Ca、Fe等碱性金属元素含量高,碱金属的存在明显催化了石油焦中的碳化反应,增强石油焦中的含碳和水蒸气的反应活性。同时,由于褐藻反应活化能较低,当褐藻比例较低时,在反应初期褐藻很快能反应完全,后期整个反应主要以石油焦与水蒸气的气化反应为主,且少量褐藻中的碱金属对石油焦气化的催化作用有限,气化碳转化率低;随褐藻比例的增加,藻类样品中所含碱类物质对石油焦气化催化作用加强,混合物气化时碳转化率上升,且反应后期褐藻中过高的灰熔渣和流态化的碱金属盐(尤其是混合比例2:1时)覆盖在碳颗粒表面,阻碍了碳和气化介质进一步接触,影响碳进一步气化转化。

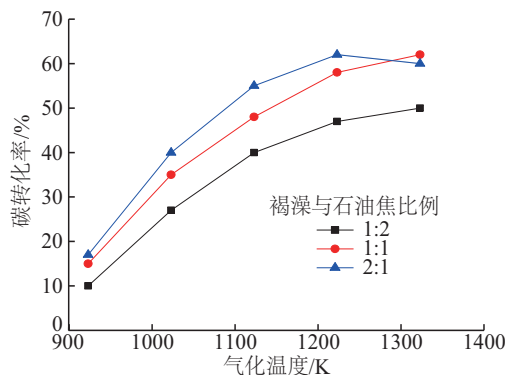


图4 褐藻与石油焦混合比例对碳转化率的影响

Fig. 4 Influence of mixture proportion on carbon conversion

图5示意出褐藻与石油焦比例为1:1时,在不同温度下的气化反应随时间变化情况。可看出随着温度升高,碳转化率曲线斜率变大,即温度越高气化反应越剧烈,但温度超过1223 K后,随温度继续升高对碳转化率升高影响变小。

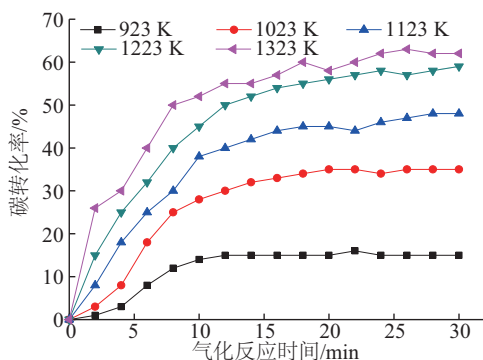
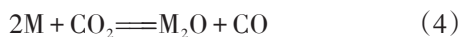
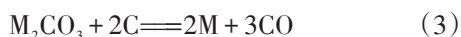


图5 褐藻与石油焦比例为1:1时,不同温度下气化碳转化率随时间变化

Fig. 5 Influence of temperature on conversion when
bs:pc=1:1

3.3 贝壳对混合物气化碳转化率的影响

图6为褐藻与石油焦比例1:1,气化温度为1223 K,贝壳加入比例从5%~15%时碳转化率及产气构成情况。从实验结果看出,当贝壳添加比例为10%时,混合物碳转化率由58%提高至约70%。当贝壳进一步增加,碳转化率增加幅度较小。就产气构成情况而言,贝壳的加入使产气中CO、CH₄与H₂比例有所上升,说明贝壳的加入对反应物气化转化有一定的促进作用。根据含碳生物质催化机理的氧传递理论,认为金属活化剂形成金属氧化物的中间体,该中间体作为氧传递的载体使氧气从气相转移到固相,再转移到气相。主要过程如下:



总反应式:



式中,M——代表碱金属。

因贝壳主要成分为CaCO₃,气化过程中的催化作用机理可得到较好的解释。CaCO₃受热后高温下分解为CaO和CO₂,CaO对气化的催化作用已有研究证实^[22],而分解产生的CO₂在气化过程中也存在参与反应的可能,有促进碳气化转化的作用。因此,贝壳在生物质气化转化过程中有较好的催化作用,可促进气化反应的进行。

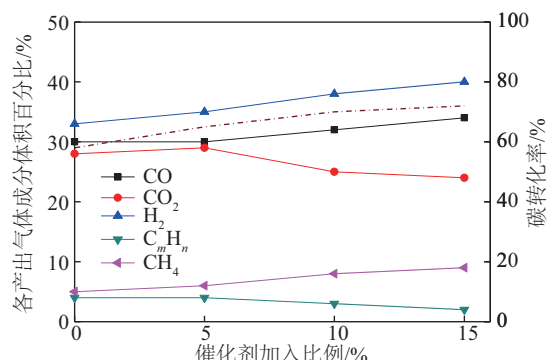


图6 贝壳加入对产气成分及碳转化率的影响

Fig. 6 Influence of shells on carbon conversion and gasification

3.4 贝壳加入前后气化焦油特性

为进一步考察贝壳的催化作用,利用5 kg/h连续送料固定床气化实验台,研究贝壳加入前后气化转化产生的焦油主要成分构成情况。实验中褐藻与石油焦混合比例为1:1、贝壳加入比例为10%,将气化产气经冷凝后获得的焦油样品采用气质联用仪进行焦油成分分析,并与无贝壳加入时焦油主要成分进行对比分析。

从表4和表5可看出加入贝壳后化合物种类增加,其中烷、酮类含量明显增加,约10%,而烃类、酚类含量下降。说明贝壳添加后促进焦油中大分子裂解为更多小分子产物,表明贝壳对混合物气化有较好的催化效果。因CaO是去除焦油的一种有效催化剂,具有较强的脱氧能力,在生物质气化反应中能促进烷类成分生成,使酚类物质产量减少。而且碱金属在生物质焦油的裂解时对碳氢化合物起到重整作用,促进焦油的二次裂解和气化,调整气体产物的成分。

表4 生物质气化焦油馏分质谱分析条件

Table 4 Analysis condition of GC-MS

馏分/℃	停留时间/ min	升温速率/ ℃·min ⁻¹	分流比
<80	3	5	25:1
80~180	2	5	25:1
180~280	15	5	25:1

4 结 论

1)温度对褐藻与石油焦共气化的影响较大,褐藻与石油焦共气化时碳转化率高于石油焦单独气

表5 焦油组分分析

Table 5 Component analysis of tar

化合物名称	质量分数/%	
	加贝壳后	加贝壳前
1-羟基-2-丁酮	14.724	10.163
3-甲基-2-甲酸-反氧乙烷	4.247	0.432
3-环戊酮	4.520	0.392
正己酮	2.673	1.597
5-酰乙基-2-环戊烯酮	1.033	—
1,2丙二醇	2.792	—
6-甲基庚烯基-2-醇	3.672	—
环丙苯	7.213	13.439
苯酚	6.984	8.694
3-甲基-环戊二酮	5.075	6.581
邻甲基苯酚	1.730	3.454
对甲基苯酚	5.039	4.415
邻甲醚苯酚	1.972	6.060
对甲醚苯酚	1.276	0.341
环丙烷甲醇	7.722	10.942
3-羟基-2-甲基-4吡喃酮	1.784	—
2-甲氧乙基-1-甲基-3-苯酚	0.996	1.439
4-羟甲基环丁内酯	1.525	0.394
邻苯二酚	5.683	5.925
3-甲氧基-1,2-苯二酚	0.622	3.452
4-甲氧基-1,2-苯二酚	0.38	0.177
4-乙基-2-甲氧基苯酚	0.406	0.434
2,6-二甲氧基苯酚	5.894	7.072
1,2,4-三甲氧基苯	1.265	1.673
4-羟丁基-1,2,6-苯三酚	1.813	1.413
4-烯丙基-2,6-二甲氧乙基苯酚	0.405	0.227
4-羟基-3,5-二甲氧基苯用醛	0.578	0.670
4-羟基-3,5-二甲氧基苯乙酮	0.616	0.766
2,6-二羟基-4-甲氧基苯基醛酮	1.046	1.423

化时碳转化率,在 1223 K 时最大碳转化率 60%,说明二者之间有协同作用,促进石油焦气化反应的进行。

2)当褐藻和石油焦混合比例为 1:1,气化温度 1223 K 时,协同作用效果优于低温情况,当温度高于 1323 K 后,温度对协作用的影响不大。

3)贝壳对气化转化有促进作用,当贝壳添加比为 10%时,混合物碳转化率提高到约 70%,贝壳的加入进一步促进褐藻与石油焦混合物气化转化。且贝壳加入对产出焦油中的高分子焦油裂解有催化作用。实验表明,以贝壳作为气化天然催化剂,有良好的应用前景。

[参考文献]

- [1] 赵冰,周志杰,丁路,等.快速热处理石油焦与煤的微观结构变化及气化活性分析[J].燃料化学学报,2013,41(1):40—45.
- [1] Zhao Bing, Zhou Zhijie, Ding Lu, et al. Changes in the microstructure and gasification reactivity of petroleum coke and coal samples after rapid pyrolysis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(1): 40—45.
- [2] 刘鑫,张保申,陈雪莉,等.石油焦与稻草焦共气化研究[J].燃料化学学报,2012,40(2):164—169.
- [2] Liu Xin, Zhang Baoshen, Chen Xueli, et al. Co-gasification of petroleum coke and straw char[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, 40(2): 164—169.
- [3] 唐黎华,陈冬霞,朱学栋,等.石油焦高温气化反应性[J].燃料化学学报,2005,33(6):687—691.
- [3] Tang Lihua, Chen Dongxia, Zhu Xuedong, et al. Gasification reactivity of petroleum coke at high temperature[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(6): 687—691.
- [4] 刘鑫,张保申,周志杰,等.高温热处理对石油焦结构及气化活性的影响[J].石油学报,2011,27(1):138—143.
- [4] Liu Xin, Zhang Baoshen, Zhou Zhijie, et al. Structure changes and gasification on activity of petroleum coke after heat treatment[J]. Acta Petrolei Sinica, 2011, 27(1): 138—143.
- [5] Duman G, Uddin Md. A, Yanik J. Hydrogen production from algal biomass via steam gasification[J]. Bioresource Technology, 2014, 166: 24—30.
- [6] 孔晓英,李连华,阴秀丽,等.高含灰量海藻热解产物及热解特性研究[J].太阳能学报,2010,31(5):536—539.
- [6] Kong Xiaoying, Li Lianhua, Yin Xiuli, et al. Experiment on pyrolysis product and pyrolysis characteristics of marine alga with high ash content[J]. Acta Energaie Solaris Sinica, 2010, 31(5): 536—539.

- [7] 任小波, 吴园涛, 向文洲, 等. 海洋生物质能研究进展及其发展战略思考[J]. 地球科学进展, 2009, 24(4): 403—410.
- [7] Ren Xiaobo, Wu Yuantao, Xiang Wenzhou, et al. Research progress and strategy of marine biomass energy[J]. *Advances in Earth Science*, 2009, 24(4): 403—410.
- [8] 姚 勇, 孟庆勇, 揭新明, 等. 中国南海 22 种海藻微量元素分析[J]. 微量元素与健康研究, 2009, (03): 47—49.
- [8] Yao Yong, Meng Qingyong, Jie Xinming, et al. Studies on trace elements of twenty-two seaweeds from the south sea of China[J]. *Studies of Trace Elements and Health*, 2009, (03): 47—49.
- [9] 王 爽, 姜秀民, 王 宁, 等. 海藻生物质灰熔融特性分析[J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(5): 96—101.
- [9] Wang Shuang, Jiang Xiumin, Wang Ning, et al. Fusing characteristic analysis on seaweed biomass ash[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(5): 96—101.
- [10] Rioux L E, Turgeon S L, Beaulieu M. Effect of season on the composition of bioactive polysaccharides from the brown seaweed *Saccharina longicruris*[J]. *Photochemistry*, 2009, 70: 1069—1075.
- [11] Zhang L X, Kudo S, Tsubouchi N, et al. Catalytic effects of Na and Ca from inexpensive on in-situ steam gasification of char from rapid pyrolysis of low rank coal in a drop-tube reactor[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 113: 1—7.
- [12] Mitsuoka K, Kudo S, Amano H, et al. Gasification of woody biomass char with CO₂: The catalytic effects of K and Ca species on char gasification reactivity[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92: 26—31.
- [13] 武宏香, 赵增立, 张 伟, 等. 碱/碱土金属对纤维素热解特性的影响[J]. 农业工程学报, 2012, 28(4): 215—220.
- [13] Wu Hongxiang, Zhao Zengli, Zhang Wei, et al. Effects of alkali/alkaline earth metals on pyrolysis characteristics of cellulose[J]. *Transactions of the CSAE*, 2012, 28(4): 215—220.
- [14] Wang Liqun, Dun Yuhuan, Xiang Xianan. Thermodynamics research on hydrogen production from biomass and coal co-gasification with catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 11676—11683.
- [15] 孙云娟, 蒋剑春, 徐俊明, 等. 生物质与烟煤共热解特性研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(9): 1339—1343.
- [15] Sun Yunjuan, Jiang Jianchun, Xu Junming, et al. Study on co-pyrolysis characteristics[J]. *Acta Energeticae Solaris Sinica*, 2011, 32(9): 1339—1343.
- [16] Feroso J, Arias B, Gil M V, et al. Co-gasification of different rank coals with biomass and petroleum coke in a high-pressure reactor for H₂-rich gas production[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101: 3230—3235.
- [17] 赵 辉, 闫华晓, 张萌萌, 等. 海洋生物质的热解特性与动力学研究[J]. 生物技术通报, 2010, (4): 135—140.
- [17] Zhao Hui, Yan Huaxiao, Zhang Mengmeng, et al. Pyrolysis characteristics and kinetics of marine biomass[J]. *Biotechnology Bulletin*, 2010, (4): 135—140.
- [18] 江 龙, 胡 松, 宋 尧, 等. 生物质快速热解特性研究[J]. 太阳能学报, 2011, 32(12): 1735—1739.
- [18] Jiang Long, Hu Song, Song Rao, et al. Study on characteristics of biomass rapid pyrolysis[J]. *Acta Energeticae Solaris Sinica*, 2011, 32(12): 1735—1739.
- [19] Kaewpanha M, Guan Guoqing, Hao Xiaogang. Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 120: 106—112.
- [20] Anis A A, Norfadhila A Z, HafizKasim F, et al. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 53: 1333—1347.
- [21] 程世庆, 施正伦, 骆仲泱, 等. 贝壳与石灰石脱硫特性的试验研究[J]. 浙江大学学报, 2003, 37(2): 95—98.
- [21] Cheng Shiqing, Shi Zhenglun, Luo Zhongyang, et al. Experimental study on the desulphurization of shell and limestone[J]. *Journal of Zhejiang University Engineering Science*, 2003, 37(2): 95—98.
- [22] 江俊飞, 应 浩, 蒋剑春, 等. 松木屑 CaO 催化加压气化研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(3): 652—657.
- [22] Jiang Junfei, Ying Hao, Jiang Jianchun, et al. Study on pressurized gasification of pine saw dust with CaO as a absorption and catalyst[J]. *Acta Energeticae Solaris Sinica*, 2015, 36(3): 652—657.

STUDY ON CO-GASIFICATION CHARACTERISTICS OF BROWN SEAWEED AND PETROLEUM COKE AND SHELL'S CATALYTIC EFFECT

Wang Yongchuan, Li Jianxin, Yu Weigao, Xu Meijuan, Gao Fuyan

(Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100, China)

Abstract: The co-gasification characteristics of brown seaweed and petroleum coke are studied by using a small tube furnace, and then the shells' catalytic effect is researched. The tar component analysis are carried out using a feeding fixed bed gasification furnace. The results showed that the carbon's conversion rate in co-gasification of brown algae with petroleum coke is 15% higher than that in gasification of petroleum coke, which means brown seaweed and petroleum coke have synergy each other. It is also found that when mixture proportion of brown seaweed and petroleum coke is 1:1, and the temperature is about 1223 K, the carbon conversion rate is near the highest value. The shells play a role in promoting the mixture co-gasification. And the shells promote the macromolecular substances in the tar cracking further.

Keywords: co-gasification; catalytic gasification; brown seaweed; petroleum coke; shell