

· 综述评论——生物质能源 ·

## 生物质气化技术及焦油裂解催化剂的研究进展

王 夺, 刘运权\*

(厦门大学 能源研究院, 福建 厦门 361005)

**摘 要:** 本文综述了国内外研究机构在生物质气化技术方面的研究进展, 主要是对不同于传统气化炉结构的优化设计和对焦油催化裂解所用的催化剂的研究进行了评述, 最后指出了进一步的研究与发展方向: 如生物质气化反应器的模拟; 焦油催化裂解反应机理的研究和动力学模型的建立。

**关键词:** 生物质; 气化; 气化炉; 焦油; 生物质燃气

中图分类号: TQ35; TK6

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2012)02-0039-09

### Research Progress on Biomass Gasification and Catalytic Reforming of Biomass Tar

WANG Duo, LIU Yun-quan

(School of Energy Research, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** In this paper, biomass gasification technologies and related subjects are reviewed. The optimization design of the gasifier which is different from the traditional gasifier structure and the effect of catalysts on tar reforming and syngas quality are discussed. Finally, the direction for further research and development is pointed out, such as the simulation of biomass gasification reactors, the mechanism of catalytic reaction and its dynamics model establishment.

**Key words:** biomass; gasification; gasifier; tar; biomass syngas

在生物质气化技术发展过程中, 产物中焦油的存在是制约其广泛应用的主要因素之一。焦油能够在气化炉的下游设备中冷凝, 导致机械系统出现故障, 也会导致下游催化剂失去活性, 焦油还带走了能量, 降低了燃气热值, 因此需要采用必要的手段脱除焦油。焦油中包含上千种物质, 根据 1998 年在 Brussels 会议上的草案<sup>[1]</sup>, 焦油是存在于生物质燃气中的除  $C_1 \sim C_6$  碳氢化合物以外的所有有机物总和。Hasler 等<sup>[2]</sup>报道说生物质燃气中焦油含量低于  $10 \text{ mg/m}^3$  才能在发动机中使用。

为了降低燃气中的焦油含量, 至今已经发展了多种技术, 主要包括: 生物质的前处理、气化炉的优化设计和生物质燃气的净化后处理。其中, 生物质的前处理是对物料进行干燥和挤压成型等, 不过由于生物质的低能量密度特征, 投资过高的前处理技术不具有经济性。气化炉的优化设计是指通过合理的炉膛结构改进、工艺设备选取和气化条件优化, 从根本上达到降低焦油含量的目的。燃气净化技术包括水洗法、过滤法、电捕法等物理方法, 也包括热裂解、催化裂解等化学方法。焦油中的能量一般占生物质燃气总能量的 5% ~ 15%, 物理方法脱除焦油不仅浪费了这部分能量, 降低了气化效率, 而且还会产生二次污染, 对环境造成危害; 热裂解法需要  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  以上的高温条件, 耗能显著增加, 因此, 也不值得推崇。

综上所述, 作者认为通过对气化炉的结构进行改进以获得尽可能低焦油含量的燃气、以及采用催化剂对焦油进行催化裂解更有发展前景。优良的气化炉结构或设计, 可以将大部分焦油在气化炉内除掉, 提高气化效率, 还可以降低对生物质物料的要求(品种、颗粒尺寸、含水量等)。近些年来, 一些有别于传统气化炉形式的设计已经进入工业化, 如德国的 Carbo-V。另外, 催化剂的使用, 不仅可以脱除焦油,

收稿日期: 2011-12-02

作者简介: 王 夺(1983-) 男, 吉林松原人, 助理教授, 博士, 主要从事生物质热转化技术研究; E-mail: duowang@xmu.edu.cn

\* 通讯作者: 刘运权(1963-) 男, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质热转化技术研究; E-mail: yq\_liu@xmu.edu.cn

提升产气质量,而且还能够定向调节燃气成分,为合成气的进一步利用,比如化学品的合成提供了保障。随着对生物质合成气应用方面要求的不断提高,气化炉结构优化设计和生物质催化气化必将成为世界各国关注的研究课题。下面对这两方面的研究进展进行综述。

## 1 气化炉结构优化设计的研究进展

在生物质气化过程中,影响焦油多少的因素包括生物质原料的属性、气化温度和气相停留时间。当反应温度为 500 °C 左右时焦油产物最多,高于或低于该温度焦油都相应减少;而在同一反应温度下,气相停留时间越长,焦油分解越充分,焦油含量则越少。因此,气化炉的优化设计思想就是通过合理的结构改进和操作条件优化,使整个气化过程向着有利于降低焦油含量的方向进行。

### 1.1 多级进气式设计

气化炉多级进气的设计,是为了精确控制气化剂在炉内分布,使热裂解区内温度偏离 500 °C,并提高还原区内温度。Bui 等<sup>[3]</sup>研究了二级进气下吸式气化炉,如图 1 所示,在气化炉体中部增加一个空气入口。由于通入次级空气,该区域内温度显著提高,焦油得到充分热解。在相同的反应条件下,与不带有次级空气的气化炉对比,产气中焦油含量降低至原来的 1/40。此外,可以将空气入口分成多个,对称布置在气化炉体上,进一步提高炉内温度的均一性和产气的稳定性,赖艳华等<sup>[4]</sup>对两级、八个空气入口的气化炉进行了研究。该设计思路目前也已经被一些气化炉生产企业采纳,如美国的 GEK 公司等。

### 1.2 两级分段式设计

两级分段式设计是将气化过程分为两步:1) 生物质首先在热裂解器中热裂解成为炭、热裂解气和挥发分,并共同进入到下游的气化炉;2) 炭作为气化物,热裂解气与空气混合作为气化介质进行气化。与常规气化炉相比,气化物质由低热值的生物质变成了高热值的生物炭,气化温度显著提高,此外,炭还对焦油裂解起到催化作用<sup>[5]</sup>,因此焦油含量明显下降。Henriksen 等<sup>[6]</sup>和 Brandt 等<sup>[7]</sup>对如图 2 所示的两级分段下吸式气化炉进行了研究,以松木木屑为气化物,燃气低热值为 6 MJ/m<sup>3</sup>,焦油含量为 15 mg/m<sup>3</sup>。由于该气化炉能将大部分焦油在反应器内除掉,因此得到广泛研究。此外,Filippis 等<sup>[8]</sup>和 Van 等<sup>[9]</sup>也对两级分段式气化炉进行了研究;一些企业比如德国的 Choren、丹麦的 Dall Energy 公司也采用了该设计思想。

### 1.3 燃气部分燃烧式气化设计

所谓燃气部分燃烧式气化设计,是将生成的生物质燃气在特定装置中与少量空气混合燃烧,以达到降低焦油含量的目的,其实质是延长了焦油在高温区域的停留时间。但是,该方法也会导致燃气热值下降、气化效率下降和炭含量增加的问题,因此,应酌情采用。Wang 等<sup>[10]</sup>对图 3 所示的气化炉进行了研究。该气化炉的特点是在上吸式气化炉的燃气出口处增加一个重整炉,让燃气进入并与少量的空气进行混合燃烧。假若燃气完全燃烧所需的空气量定义为 1,则重整炉中通入的空气量一般小于 0.25。研究发现:当空气量从 0.15 增加至 0.21 时,重整炉的温度从 800 °C 增加至 850 °C,焦油含量从 5.79 g/m<sup>3</sup> 降低至 1 g/m<sup>3</sup>。借用该设计思路,Cao 等<sup>[11]</sup>将流化床气化炉生成的部分生物质燃气重新引回到气化炉内,同时通入一定量的空气,使气化炉上部保持较高温度达到脱除焦油目的。

### 1.4 锥形流化床气化炉设计

所谓锥形流化床气化炉,是将流化床炉体设计成锥形结构,使物料具有更好的流态化,达到提高气化效率的目的。蒋剑春等<sup>[12-14]</sup>开发了锥形流化床气化炉,如图 4 所示,他们认为,圆筒形流化床使用的物料的粒度分布要求严格,如果颗粒度分布太广,则小颗粒容易被流体带出,而大颗粒没有达到流化速度,停留在分布器口。锥形流化床的截面随高度变化,表观流速在轴向上存在速度梯度,在底部截面积较小,流速较高,可以保证大颗粒的流化;在顶部截面积较大,所以流速低,可防止颗粒的带出。因此,锥形流化床能够适应更宽的生物质颗粒范围分布。应用此技术,许玉等<sup>[15]</sup>在安徽望江建立了 400 kW 稻壳气化发电机组,在江苏省太仓市建立了能够供 200 户居民生活用气的秸秆流化床气化集中供气机组。

## 2 生物质催化气化(或催化脱焦)的研究进展

生物质催化气化是指通过催化剂的使用实现焦油裂解,达到脱除或降低合成气中焦油含量的目的。催化剂既可以置于气化炉中,也可以放在气化炉下游的反应器中,以后者较普遍。根据催化剂的来源及制作工艺的差别,可归纳为 3 大类(如图 5 所示)。第 1 类是矿石类催化剂,包括白云石、橄榄石和铁矿石等,具有催化效率较高、成本低等优点。既可以独自作为催化剂、也可以作为载体使用;第 2 类是合成类催化剂,包括氧化铝、二氧化锆、炭等。这类催化剂本身具有一定的催化效果,但一般常作为催化剂载体使用;第 3 类是过渡金属类催化剂,主要包括镍基、贵金属基等催化剂,具有催化活性高、可提高可燃气体比例等优点。下面对这些催化剂的效果分别做一评述。

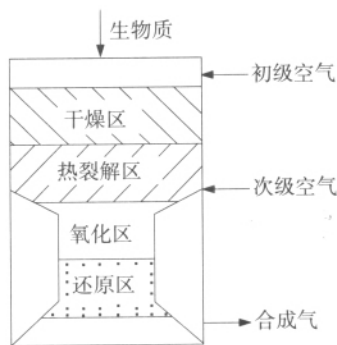


图 1 两级进气下吸式气化炉

Fig. 1 A downdraft gasifier with two air inlets

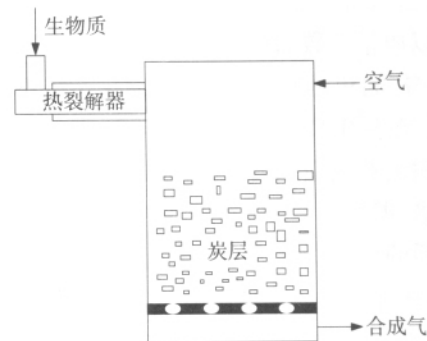


图 2 两级分段下吸式气化炉

Fig. 2 Two-stage downdraft gasifier

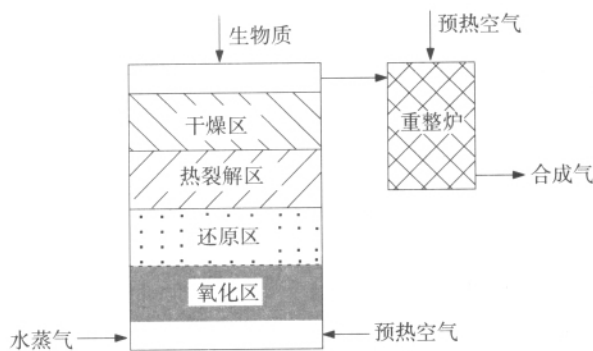


图 3 带有重整炉的上吸式气化炉

Fig. 3 An updraft gasifier with a reforming furnace

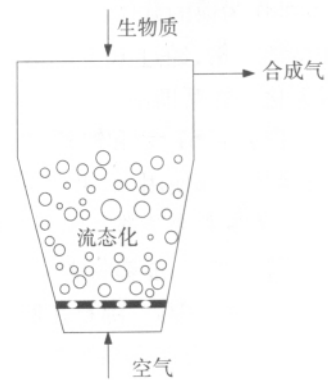


图 4 锥形流化床气化炉

Fig. 4 A conical fluidized bed gasifier

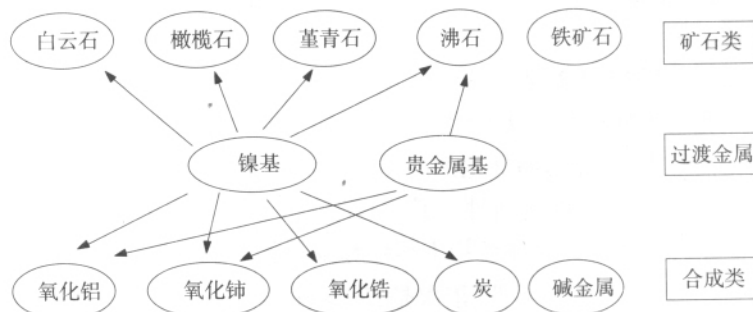


图 5 焦油催化裂解所用的催化剂分类(箭头指向催化剂的载体)

Fig. 5 Classification and types of catalysts used for tar removal(arrowheads point at the support of catalysts)

## 2.1 矿石类催化剂

**2.1.1 白云石** 白云石是一种钙镁矿石,化学分子式是  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ,其化学成分随产地不同而有所差异,其中  $\text{MgO}$  约为 20%, $\text{CaO}$  约为 30%, $\text{CO}_2$  约为 45%,还有一些微量的不纯净矿物质<sup>[16]</sup>。白云石对焦油的催化裂解有较高活性,且价格低廉,因此被广泛研究和应用。白云石可以直接与生物质掺混气化,也可以在下游设备中作为固定床催化剂。至于白云石到底布置在哪儿其催化脱焦效果更好,Corella 等<sup>[17]</sup>认为两者没甚大差别。白云石在自然属性下,只有较弱的催化活性,但在 800~900 °C 高温下煅烧脱除  $\text{CO}_2$ ,形成活性催化相  $\text{MgO-CaO}$ ,表现出较高的催化活性<sup>[18]</sup>。煅烧过程是可逆的,当煅烧过程中  $\text{CO}_2$  的分压大于白云石分解平衡状态时的分压,化学反应将逆向进行,形成非活性的白云石,失去催化能力<sup>[19]</sup>。

不过,白云石对焦油中的稳定化合物裂解的催化活性较低。Olivares 等<sup>[20]</sup>和 Gil 等<sup>[21]</sup>对白云石与松木锯末以质量分数为 0%~20% 的比例进行掺混,在流化床内进行气化,质量分数为 10% 的白云石实现了 75% 的焦油转化率,随着催化剂的继续增加,焦油转化率的提高并不明显。Yu 等<sup>[22]</sup>和 Gusta 等<sup>[23]</sup>发现,在 900 °C 反应温度下,白云石催化的焦油产物中只有萘。

煅烧白云石的强度较差,容易造成燃气中粉尘过多。Corella 等<sup>[24]</sup>报道,白云石比橄榄石的催化活性高 1.4 倍,但产生了多 5 倍的粉尘。为了提高煅烧白云石的强度,Li 等<sup>[25]</sup>将硝酸镁浸渍到白云石中,添加助剂后的煅烧白云石的强度提高 250 倍,但活性有所下降。因此,若要采用白云石作为脱焦催化剂,如何兼顾强度与活性是需要解决的一个关键问题。

**2.1.2 橄榄石** 橄榄石也是一种天然矿物质,其化学分子式是  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ ,其中  $\text{MgO}$  约为 50.0%, $\text{SiO}_2$  约为 42.5%, $\text{Fe}_2\text{O}_3$  约为 7.0%,此外,还含有微量的活性金属氧化物  $\text{NiO}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等。与白云石相比,橄榄石的活性表面面积和孔隙度较小,因此催化活性更低,但耐磨性更好<sup>[26]</sup>,常与生物质掺混使用,也可作为镍的载体。Devi 等<sup>[27-28]</sup>发现与未经处理的橄榄石相比,经 900 °C 煅烧后的橄榄石的催化活性增加一倍,经过 10 h 的煅烧以后,橄榄石的催化活性显著提高,几乎达到最大值,继续延长煅烧时间对催化活性帮助不大。Abu 等<sup>[29]</sup>使用萘作为焦油模型化合物,得到了 55% 的转化率,低于相同催化条件下白云石 61% 和镍基催化剂 99% 以上的焦油转化率。因此,建议橄榄石最好作为镍催化剂的载体,与镍基一起使用,效果会更好。

**2.1.3 沸石或分子筛** 沸石是由  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  和  $[\text{AlO}_4]^{5-}$  组成的天然硅铝酸盐矿石。沸石是生物质催化热解的研究热点,能够将碳氢化合物中的重组分分解,但其表面容易积炭,堵塞分子孔道和覆盖活性中心,造成失活。因此,沸石在使用过程中需要不断再生。使沸石的酸性中心,特别是 Brønsted 酸性中心避免积炭是该类催化剂能否广泛应用的关键。Herguido 等<sup>[30]</sup>在循环流化床气化炉中,使用沸石作为再生催化剂(FCC),燃气中焦油含量从 78  $\text{g}/\text{m}^3$  降至 9  $\text{g}/\text{m}^3$ 。Corella 等<sup>[31]</sup>将沸石作为床内添加物使用,沸石表面积炭严重,迅速失去催化活性。Radwan 等<sup>[32]</sup>研究沸石对苯的催化裂解,发现沸石表面积炭随反应温度和 C/H 比率的增加而增加。由于积炭是不可避免的,因此,使用沸石作为催化剂时,如何少积炭和有效地再生是关键。

**2.1.4 铁矿石** 铁矿石也可作为生物质气化的催化剂。铁矿石中包括铁的氧化物、硫化物、碳酸盐等,但还原态的铁比铁的氧化物活性更高。铁的化合物直接作为除焦油催化剂的活性较低,作为助剂,铁与其它金属形成络合催化活性中心,能提高催化剂的耐久性和抗积炭能力。Simell 等<sup>[33]</sup>研究了一些含铁化合物(球铁、烧结铁、铁白云石)的催化活性。其中,铁白云石作为白云石的一种,含有 Ca、Fe、Mg 和 Mn 等,其催化活性较高。球铁和烧结铁主要由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  和少量的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成,活性较低。Nordgreen 等<sup>[34]</sup>研究了 Fe、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$  的催化活性,依次是:  $\text{Fe} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Fe}_3\text{O}_4\text{-FeO}$ 。Tamhankar 等<sup>[35]</sup>发现氧化铁负载在二氧化硅上制备的催化剂对苯的裂解有较强的催化作用,能提高甲烷气体的选择性。Wang 等<sup>[36]</sup>通过浸渍法制备了  $\text{Ni-Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂,与  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  相比,可以降低催化剂的表面积炭。因此,铁与镍负载在氧化铝上组成的双金属催化剂似乎是一种较好的选择,建议开发这类双金属催化剂。

## 2.2 合成类催化剂

**2.2.1 炭** 炭也可以作为生物质气化或脱焦用催化剂,一般从生物质或者煤的热裂解中制得。生物质的化学成分不固定,随生物质品种和加工条件不同而有所差异。炭的活性与其活性表面积、孔径大小、灰分和矿物质成分密切相关,前两个因素主要随炭的加工方法不同而不同,例如加热速率和热裂解温度;后两个因素取决于生物质的化学成分。Abu 等<sup>[37]</sup>使用苯酚作为模型化合物测试了炭的催化活性,发现反应温度为 700 °C 时,转化率达到 81%,表明炭具有较高的催化活性。但是 Gilbert 等<sup>[38]</sup>认为炭对模型化合物的催化裂解效果较好,而对实际焦油的裂解活性较低,Wang 等<sup>[5]</sup>也同意这一观点,并测试木炭、煤炭,以及镍负载在木炭和煤炭上制得的镍/炭催化剂的活性,使用松木锯末作为气化物,800 °C 反应温度,发现在木炭和煤炭作用下的焦油转化率达到 60%;而在镍/木炭和镍/煤炭作用下,焦油转化率达到 97%。4 种催化剂活性顺序为:镍/煤炭 > 镍/木炭 > 煤炭 > 木炭。炭是一种廉价的物质,除了自身具有较好的催化活性,还能够作为催化剂的载体使用。尽管合成催化剂的活性明显提高,但其耐久性和工业放大后可能会遇到的问题还需要进一步研究。

**2.2.2 碱金属** 碱金属催化剂主要来源于生物质气化后的灰分,对焦油催化裂解也有较好的效果。这是由于碱金属能够促进生物质纤维素链的热解<sup>[39]</sup>。据 Lee 等<sup>[40]</sup>研究,稻秆经  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  浸渍处理后,能明显增加燃气产率;并报道碱金属类催化剂的活性顺序为  $\text{Na} \geq \text{K} > \text{Cs} > \text{Li}$ 。但是碱金属催化剂也存在着多种问题,比如催化剂难以回收,增加了生物质气化后的灰分和炭产量,导致气化效率下降,也增加了燃气除灰的难度<sup>[41]</sup>等。因此,碱金属作为催化剂应视具体情况决定是否使用。

## 2.3 过渡金属类催化剂

**2.3.1 镍基催化剂** 镍基催化剂在焦油催化裂解中应用非常广泛,它不仅能够有效地脱除焦油,还能够增加和调整可燃气。但镍基催化剂在脏的环境中容易迅速失活,因此主要应用在次级床中,并在前面布置其它廉价催化剂(一般为白云石)作为保护床,不适合在气化炉内与生物质掺混使用。Corella 等<sup>[42-43]</sup>对镍基催化剂做了深入研究,结果发现,当燃气中焦油含量低于  $2 \text{ g/m}^3$  时,镍基催化剂能够实现 99% 以上的转化率;如果焦油含量过高,镍基催化剂会迅速失去活性。

近些年来,关于镍负载在白云石、橄榄石等矿物质上的报道逐渐增多,这些新型催化剂同时具备较好的催化活性、耐久性和抗积炭能力,因此值得关注。

**2.3.1.1 白云石作为镍催化剂载体** 一些研究者使用  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  作为镍前驱物负载在白云石上,发现这种镍/白云石催化剂除具备较好的活性和耐久性外,还具有较好的抗酸性和抗积炭能力,此外,使用合适助剂能够提高催化剂活性和抗酸性能力。Srinakruang 等<sup>[44]</sup>研究了镍/白云石对甲苯的催化转化,发现它的催化活性和耐久性均高于  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,在使用过的镍/白云石上只发现极少量积炭,而在  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  上发现了大量积炭;Srinakruang 等<sup>[45]</sup>进一步检测了催化剂的抗酸性能力,在 800 °C 反应温度 0.02% 的  $\text{H}_2\text{S}$  酸性气体中,镍/白云石达到了 65% 的焦油转化率,而  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  仅有 38% 的转化率。Sato 等<sup>[46]</sup>为了提高镍/白云石的抗酸性能力,使用  $\text{WO}_3$ (三氧化钨)作为助剂浸渍在白云石上,在 800 °C 反应温度 0.02% 的  $\text{H}_2\text{S}$  酸性气体中,浸渍有质量分数为 12% 的  $\text{WO}_3$  的镍/白云石达到 82% 的焦油转化率,优于相同反应条件下 Srinakruang 等<sup>[44]</sup>报道的镍/白云石作为催化剂的 65% 的焦油转化率。

**2.3.1.2 橄榄石作为镍催化剂载体** Courson 等<sup>[47]</sup>制备并研究了镍/橄榄石在焦油催化裂解反应中的催化活性,以及氧化镍和橄榄石之间的相互作用机理。他们发现,一步浸渍煅烧法制备的镍/橄榄石,比两步浸渍煅烧法制备的催化剂有更高的催化活性和稳定性,这是由于两次煅烧会导致橄榄石内部的氧化铁转移到催化剂表面,降低了催化剂活性。此外,过高的煅烧温度( $>1400 \text{ °C}$ )会导致橄榄石中的部分镍金属烧结,催化剂永久性失去活性。

一些研究者认为氧化铯作为助剂能够避免镍/橄榄石表面积炭。Zhang 等<sup>[48]</sup>测试了使用  $\text{CeO}_2$  作为助剂的镍/橄榄石催化活性,在 700 °C 反应温度,含有质量分数为 3% 镍和 1%  $\text{CeO}_2$  的镍/橄榄石能

达到43%的甲苯转化率,而质量分数为6%镍负载量的镍/橄榄石仅有29%的甲苯转化率。使用10h以后,改性镍/橄榄石表面上发现了质量分数为12%的积炭,优于镍/橄榄石的15%。这说明 $\text{CeO}_2$ 作为助剂能够改善镍/橄榄石催化剂的活性。

**2.3.1.3 堇青石作为镍催化剂载体** 堇青石也是一种矿石,由大约50%的 $\text{SiO}_2$ 、32%的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、15%的 $\text{MgO}$ 和少量的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_2\text{O}$ 组成,具备较高的机械强度,并具有一定的孔隙度。一些研究者使用它作为镍催化剂的载体。由于该催化剂的内部能形成了Ni-Mg活性中心,使其对焦油催化裂解有较高活性,同时还能够提高 $\text{H}_2/\text{CO}$ 比率。Wang等<sup>[49-50]</sup>和Li等<sup>[51]</sup>使用萘作为模型化合物,研究了镍/堇青石的催化活性。使用浸渍有质量分数为8.7%氧化镍的镍/堇青石作为催化剂,750℃的反应温度下,萘转化率超过99%。他们也报道了该催化剂能够通过水煤气变换反应调整 $\text{H}_2/\text{CO}$ 的比率,在每升合成气中加入5.2g水蒸气后,750℃的反应温度, $\text{H}_2$ 含量从体积分数为16.04%增加到42.2%, $\text{H}_2/\text{CO}$ 的比率从1.33增加到8.37。Zhao等<sup>[52]</sup>也发现了镍/堇青石对水煤气变换反应的促进能力,在900℃反应温度,甲苯转化率达到94.1%,同时 $\text{H}_2$ 含量显著增加。因此,堇青石作为载体的镍基催化剂不仅能够脱焦,而且能够促进水煤气变换反应,调整 $\text{H}_2/\text{CO}$ 之比,值得重视。

**2.3.1.4  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 作为镍催化剂载体** Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在焦油催化裂解反应中应用最为广泛,该催化剂活性较强,价格适中,且能够促进水煤气变换反应提高合成气中的 $\text{H}_2$ 含量。Wang等<sup>[53]</sup>在上吸式及下吸式气化炉中,针对松木锯末进行气化,在800℃反应温度,得到了98%以上的焦油转化率,同时合成气中的 $\text{H}_2$ 含量显著提高。然而,未经处理的Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 容易形成积炭,失去活性。许多研究者试着使用 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、Fe和 $\text{MnO}_x$ 作为助剂,对Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行改性,提高其活性和稳定性。比如,Wang等<sup>[54]</sup>通过浸渍法制备了Ni-Fe/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,能够降低积炭;Li等<sup>[55]</sup>也测试了Ni/MgO/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的催化活性,当Ni:Mg:Al的比例为9:66:25时,催化剂表现出最高的活性和稳定性;此外,Mitsuru等<sup>[56]</sup>还制备了Ni/ $\text{MnO}_x$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,结果发现 $\text{MnO}_x$ 的添加也能够提高催化剂的抗积炭能力。Park等<sup>[57]</sup>使用苯作为焦油的模型化合物,研究了镍负载在 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的催化剂活性,发现其催化活性顺序是: Ni/ $\text{CeO}_2$ (75%) -  $\text{ZrO}_2$ (25%) > Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  > Ni/ $\text{CeO}_2$  > Ni/ $\text{ZrO}_2$ 。总之,除了天然矿石外, $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2$ 等都是镍催化剂的良好载体,并且采用 $\text{MgO}$ 、Fe和 $\text{MnO}_x$ 作为助剂,可以改善这些催化剂的活性和稳定性。

**2.3.2 贵金属基催化剂** 近些年,贵金属基催化剂在焦油催化裂解方面的研究逐渐增多,这类催化剂活性高,稳定性好,且能够定向调整燃气成分。尽管贵金属价格昂贵,但考虑到其较长的使用寿命,故具有较高的研究价值。Asadullah等<sup>[58-59]</sup>在流化床反应器中,研究了Rh(铑)、Ru(钌)、Pd(钯)、Pt(铂)和Ni(镍)负载在 $\text{CeO}_2$ 上的催化活性。使用白杨木作为气化物,根据炭的转化率,燃气中 $\text{CO}/\text{H}_2$ 之比率进行对比,发现催化活性依次是: Rh  $\gg$  Ru > Pt  $\approx$  Pd > Ni。Rh/ $\text{CeO}_2$ 催化剂在较低反应温度下(550~650℃)达到了100%的焦油转化率,使用20次后,仍未发现失活现象。基于此,Asadullah等<sup>[60]</sup>进一步研究 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 和 $\text{SiO}_2$ 这些载体对Rh催化活性的影响,Rh/ $\text{CeO}_2$ 的催化活性最高,且在用过的催化剂表面未发现积炭。基于贵金属在抗积炭方面的独特性能,加之贵金属催化剂可以在较高的空速下操作,相信它们今后在焦油裂解或重整方面的应用将获得越来越多的重视。

### 3 进一步的研究与发展方向

由上可见,为了降低生物质合成中的焦油含量,使生物质气化技术获得更加广泛的应用,目前已经发展了多种技术。其中,通过对气化炉结构进行优化设计或改进,以及采用催化剂对生物质合成气进行重整(或裂解)脱焦,已成为生物质气化技术研究与发展的两个主要方向。由于改进气化炉结构可以从根本上降低燃气中焦油的含量,从而提高气化效率,减少下游脱焦所需的设备投资,降低成本;而使用催化剂,不仅可以脱除焦油,而且还能定向地调节燃气成分,推动合成气制备化学品技术的发展;因此,作者认为今后生物质气化的研究应集中在以下几个方面:1)生物质气化反应器的流体动力学分析(CFD)

模拟: 通过模拟不同结构气化反应器中的流体力学和温度分布, 以更精确地控制气化介质和反应温度在反应器内的分布, 从而对反应器的结构和气化工艺参数进行调整, 达到提高气化炉对不同气化物(如木屑、秸秆和垃圾等)的适应性。2) 焦油催化裂解反应机理的研究: 通过对焦油催化裂解机理的研究, 掌握每种催化剂的性能。通过将各种催化剂搭配使用, 定向控制燃气成分。3) 动力学模型的建立: 根据裂解反应机理的研究, 建立更完善的气化反应动力学模型, 指导反应器的设计。

## 4 结 语

随着化石能源的不断枯竭, 生物质气化技术的应用将越来越受到重视。然而, 生物质气化产物中的焦油问题一直是制约生物质气化技术广泛应用的主要因素之一, 因此, 开发有效的气化技术来抑制生物质气化过程中焦油的生成, 对于促进生物质气化技术的推广应用意义重大。目前, 在众多的焦油脱除方法中, 通过对气化炉的结构进行优化设计以获得尽可能低焦油含量的燃气, 以及通过催化剂的使用对焦油进行催化裂解似乎更有发展前景, 值得进一步深入研究。

### 参考文献:

- [1] ALBRECHT J. The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic impurities in the gas from large-scale biomass gasifiers [C]. Version 2 for discussion and comment, prepared by a working group of the biomass gasification task of the IEA bioenergy agreement. Version 1998.
- [2] HASLER P, NUSSBAUMER T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification [J]. Biomass Bioenerg, 1999, 16(6): 385-395.
- [3] BUI T, LOOF R, BHATTACHARYA S C. Multi-stage reactor for heat gasification of wood [J]. Energy Journal, 1994, 19(4): 397-404.
- [4] 赖艳华, 吕明新, 马春元 等. 两段气化对降低生物质气化过程焦油生成量的影响 [J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8(5): 478-481.
- [5] WANG D, YUAN W, JI W. Char and char-supported nickel catalysts for secondary syngas cleanup and conditioning [J]. Applied Energy, 2011, 88(5): 1656-1663.
- [6] HENRIKSEN U, CHRISTENSEN O. Gasification of straw in two-stage 50 kW gasifier [C]. In Proceedings of the 8th European Conference on Biomass for Energy, Environment, Agriculture and Industry; Vienna, Austria, October 1994, 2: 1568-1578.
- [7] BRANDT P, LARSEN E, HENRIKSEN U. High tar reduction in a two-stage gasifier [J]. Energy and Fuels, 2000, 14: 816-819.
- [8] FILIPPIS P D, BORGIANNI C, PAOLUCCI M, et al. Gasification process of Cuban bagasse in a two-stage reactor [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 27: 247-252.
- [9] VAN DE STEENE L, TAGUTCHOU J P, MERMOUD F, et al. A new experimental continuous fixed bed reactor to characterize wood char gasification [J]. Fuel, 2010, 89(11): 3320-3329.
- [10] WANG Y, YOSHIKAWA K, TOMOAKI N, et al. Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2007, 88: 243-250.
- [11] CAO Y, WANG Y, RILEY J T. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87: 343-353.
- [12] 蒋剑春, 应浩, 戴伟娣 等. 锥形流化床生物质气化技术与工程 [J]. 农业工程学报, 2006, 22(1): 211-216.
- [13] 应浩, 蒋剑春, 戴伟娣 等. 生物质流态化气化技术研究 [J]. 林产化学与工业, 2004, 24(2): 1-5.
- [14] 蒋剑春, 张进平, 金淳 等. 内循环锥形流化床秸秆富氧气化技术研究 [J]. 林产化学与工业, 2002, 22(1): 25-29.
- [15] 许玉, 蒋剑春, 应浩 等. 3 000 kW 生物质锥形流化床气化发电系统工程设计与应用 [J]. 生物质化学工程, 2009, 43(6): 1-6.
- [16] DEVI L, PTASINSKI K J, JANSSEN F J J G. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24: 125-140.
- [17] CORELLA J, AZNAR M P, GIL J, et al. Biomass gasification in fluidized bed: Where to locate the dolomite to improve gasification [J]. Energy and Fuel, 1999, 13: 1122-1127.
- [18] HEHL M, HELMRICH H, SCHUGERL K. Dolomite decomposition in a high temperature fluidised bed reactor [J]. Journal Chem Technol Biotechnol, 1983, 33: 12-24.
- [19] SIMELL P A, LEPPALAHTI J K, KURKELA E A. Tar-decomposing activity of carbonate rocks under high CO<sub>2</sub> partial pressure [J]. Fuel, 1995, 74(6): 938-945.
- [20] OLIVARES A, AZNAR M P, CABALLERO M A, et al. Biomass gasification: Produced gas upgrading by in-bed use of dolomite [J]. Ind Eng

- Chem Res ,1997 ,36: 5220–5226.
- [21] GIL J ,CABALLERO M A ,MARTIN J A ,et al. Biomass gasification with air in a fluidized bed: Effect of in-bed used of dolomite under different operation conditions [J]. Ind Eng Chem Res ,1999 ,33: 4226–4235.
- [22] YU Q Z ,BRAGE C ,NORDGREEN T ,et al. Effects of Chinese dolomites on tar cracking in gasification of birch [J]. Fuel ,2009 ,88: 1922–1926.
- [23] GUSTA E ,DALAI A K ,UDDIN M A ,et al. Catalytic decomposition of biomass tars with dolomites [J]. Energy and Fuels ,2009 ,23: 2264–2272.
- [24] CORELLA J ,TOLEDO T ,PADILLA R. Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better [J]. Energy Fuels ,2004 ,18: 713–720.
- [25] LI W ,YAN Y ,HUANG M. Modification of dolomite for hydrogen production via catalytic gasification of residue derived from biomass hydrolysis [J]. Int Journal Global Energy Issues ,2007 ,28: 419–429.
- [26] DEVI L ,JANSSEN P ,VAN PAASEN S V B ,et al. Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine [J]. Renewable Energy ,2005 ,30(4) : 565–587.
- [27] DEVI L. Catalytic removal of biomass tars; Olivine as prospective in-bed catalyst for fluidized-bed biomass gasifiers [C]. Technical University of Eindhoven: Eindhoven ,Netherlands. 2005.
- [28] DEVI L ,CRAJE M ,THUNE P ,et al. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization [J]. Applied Catalysis( A ) : General ,2005 ,294: 68–79.
- [29] ABU EL-RUB Z ,BRAMER E A ,BREM G. Tar removal in an entrained flow cracker ( EFC ) with application to biomass gasification [C]. Proceedings of Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste ,Strasbourg ,France. 2002: 337–346.
- [30] HERGUIDO J. Results with a multisolid circulating fluid bed pilot plant for the improved steam gasification of biomass [C]. Biomass for Energy ,Industry and Environment 6th E. C. Conference London and New York. 1992.
- [31] CORELLA J ,HERGUIDO J ,GONZALEZ-SAIZ J ,et al. Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst [C]. In: Bridgwater ,A. V. ,Kuester ,J. L. ,( Eds ). Research in thermochemical biomass conversion. London: Elsevier Applied Science ,1988: 754–765.
- [32] RADWAN A M ,KYOTANI T ,TOMITA A. Characterization of coke deposited from cracking of benzene over USY zeolite catalyst [J]. Applied Catalysis( A ) : General ,2000 ,192: 43–50.
- [33] SIMELL P A ,LEPPA J K ,LAHTI J K. et al. Catalytic purification of tarry fuel gas with carbonate rocks and ferrous materials [J]. Fuel ,1992 ,71: 211–218.
- [34] NORDGREEN T ,LILIEDAHL T ,SJOSTROM K. Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric fluidized bed gasification of biomass [J]. Fuel ,2006 ,85( 5/6 ) : 689–694.
- [35] TAMHANKAR S S ,TSUCHIYA K ,RIGGS J B. Catalytic cracking of benzene on iron oxide-silica: Activity and reaction mechanism [J]. Applied Catalysis ,1985 ,16: 103–121.
- [36] WANG L ,LI D ,KOIKE M ,et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas [J]. Applied Catalysis( A ) : General ,2010 ,392( 1/2 ) : 248–255.
- [37] ABU EL-RUB Z ,BRAMER E A ,BREM G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction [J]. Fuel ,2008 ,87: 2243–2252.
- [38] GILBERT P ,RYU C ,SHARIFIC V ,et al. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed [J]. Bioresource Technology ,2009 ,100( 23 ) : 6045–6051.
- [39] PADBAN N. PFB Air gasification of biomass: Investigation of product formation and problematic issues related to ammonia ,tar and alkali [D]. Ph. D. Thesis ,Department of Chemical Engineering( II ) ,Lund University ,Lund ,Sweden 2000.
- [40] LEE W ,NAM S S ,KIM S B ,et al. The effect of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> on the catalytic gasification of rice straw over nickel catalysts supported on Kieselguhr Seung [J]. Korean Journal Chem Eng ,2000 ,17 ( 2 ) : 174–178.
- [41] SUTTON D ,KELLEHER B. ROSS J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification [J]. Fuel Process Technol ,2001 ,73: 155–173.
- [42] CORELLA J ,ORIO A ,AZNAR P. Biomass gasification with air in fluidized bed: Reforming of the gas composition with commercial steam reforming catalysts [J]. Ind Eng Chem Res ,1998 ,37( 12 ) : 4617–4624.
- [43] CABALLERO M A ,CORELLA J ,AZNAR M ,et al. Biomass gasification with air in fluidized bed. Hot gas cleanup with selected commercial and full-size nickel-based catalysts [J]. Ind Eng Chem Res ,2000 ,39( 5 ) : 1143–1154.
- [44] SRINAKRUANG J ,SATO K ,VITIDSANT T ,et al. A highly efficient catalyst for tar gasification with steam [J]. Catalysis Communications ,2005 ,6: 437–440.



- [45] SRINAKRUANG J ,SATO K ,VITIDSANT T ,et al. Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam[J]. *Fuel* 2006 85( 17/18) : 2419–1426.
- [46] SATO K ,FUJIMOTO K. Development of new nickel based catalyst for tar reforming with superior resistance to sulfur poisoning and coking in biomass gasification[J]. *Catalysis Communications* 2007 8: 1697–1701.
- [47] COURSON C ,UDRON L ,SWIERCZYNSKI D ,et al. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts. Tests for dry reforming of methane[J]. *Catalysis Today* 2002 76: 75–86.
- [48] ZHANG R ,WANG Y ,BROWN R C. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO<sub>2</sub> [J]. *Energy Conversion and Management* 2007 48: 68–77.
- [49] WANG C G ,WANG T J ,MA L L ,et al. Steam reforming of biomass raw fuel gas over NiO–MgO solid solution cordierite monolith catalyst[J]. *Energy Conversion and Management* 2010 51 446–451.
- [50] 王晨光 ,王铁军 ,吕鹏梅 等. 整体式催化剂催化重整精华生物质粗燃气性能研究[J]. *燃料化学学报* 2007 35( 3) : 285–288.
- [51] LI Y P ,WANG T J ,WU C Z ,et al. Effect of alkali vapor exposure on Ni–MgO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cordierite monolithic catalyst for biomass fuel gas reforming[J]. *Ind Eng Chem Res* 2010 49( 7) : 3176–3183.
- [52] ZHAO B ,ZHANG X ,CHEN L ,et al. Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen[J]. *Biomass and Bioenergy* 2010 34: 140–144.
- [53] WANG D ,YUAN W ,JI W. Effective syngas cleanup and reforming using Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. *International Journal of Agricultural and Biological Engineering* 2010 3( 2) : 39–45.
- [54] WANG L ,LI D ,KOIKE M ,et al. Catalytic performance and characterization of Ni–Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas[J]. *Applied Catalysis( A) : General* 2010 392( 1/2) : 248–255.
- [55] LI D ,WANG L ,KOIKE M ,et al. Steam reforming of tar from pyrolysis of biomass over Ni/Mg/Al catalysts prepared from hydrotalcite-like precursors[J]. *Applied Catalysis( B) : Environmental* 2011 102( 3/4) : 528–538.
- [56] MITSURU K ,SHIKAWA C ,LI D ,et al. Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas[J/OL]. [www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111002018](http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236111002018). 2011–09–08.
- [57] PARK H J ,PARK S H ,SOHN J M ,et al. Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts[J]. *Bioresource Technology* 2009 101( 1) : 101–103.
- [58] ASADULLAH M ,MIYAZAWA T ,ITO S ,et al. A comparison of Rh/CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts with steam reforming catalysts ,dolomite and inert materials as bed materials in low throughput fluidized bed gasification systems[J]. *Biomass and Bioenergy* 2004 26: 269–279.
- [59] ASADULLAH M ,MIYAZAWA T ,ITO S ,et al. Gasification of different biomasses in a dual-bed gasifier system combined with novel catalysts with high energy efficiency[J]. *Applied Catalysis( A) : General* 2004 267: 95–102.
- [60] ASADULLAH M ,TOMISHIGE K ,FUJIMOTO K. A novel catalytic process for cellulose gasification to synthesis gas[J]. *Catalysis Communications* 2001 2: 63–68.