

分类号\_\_\_\_\_

密级\_\_\_\_\_

UDC \_\_\_\_\_

编号\_\_\_\_\_

# 中国科学院研究生院

## 硕士学位论文

多孔白云石颗粒催化剂的研制和评价

巩 伟

指导教师 阴秀丽 博士 研究员 中国科学院广州能源研究所

申请学位级别 硕士 学科专业名称 热能工程

论文提交日期 2009/06/05 论文答辩日期 2009/05/31

培养单位 中国科学院广州能源研究所

学位授予单位 中国科学院研究生院

答辩委员会主席 马晓茜教授

# **Preparation and Experimental Study of the Porous Granular Dolomite**

A Dissertation for the Master Degree of Thermal Engineering  
in the Graduate School of Chinese Academy of Sciences

**By**

**GONG Wei**

**Directed By**

**Prof. YIN Xiuli**

**Chinese Academy of Sciences**

**2009/05**



---

## 关于学位论文使用权声明

任何收存和保管本论文各种版本的单位和个人，未经著作权人授权，不得将本论文转借他人并复印、抄录、拍照、或以任何方式传播。否则，引起有碍著作权人著作权权益之问题，将可能承担法律责任。

.....

## 关于学位论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院广州能源研究所有关保存、使用学位论文的规定，即：中国科学院广州能源研究所有权保留学位论文的副本，允许该论文被查阅；中国科学院广州能源研究所可以公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存该论文。

（涉密的学位论文在解密后应遵守此规定）

签 名：

导师签名：

日 期：

.....

## 关于学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本学位论文的研究成果不包含任何他人享有著作权的内容。对本论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明。

签 名：

导师签名：

日 期：



## 摘 要

由于传统能源的日趋枯竭和严重的环境问题, 生物质作为绿色可再生资源得到了越来越广泛的关注和研究。生物质众多利用技术中, 气化是生物质利用的关键技术之一。生物质气化能将各种废弃的固体生物质通过气化装置转化成为可燃气体, 这些可燃气体可以通过不同的工艺得到液体燃料、化学品或者通过内燃机、燃气轮机发电。但是气化过程中产生的焦油会降低气化效率、污染设备和管道、影响发电设备正常运行, 严重限制气化技术的推广使用。开发高效低成本的生物质焦油脱除工艺是生物质气化研究的热点问题。催化裂解作为一种效果显著的气体除焦净化技术, 得到越来越广泛的关注。白云石是一种能有效催化裂解焦油的矿物质, 来源广泛, 价格低廉, 然而白云石作为焦油催化裂解催化剂存在共性问题。即随着白云石的使用, 它的机械强度逐步下降, 尤其在流化床反应器中更为明显。

针对煅烧白云石用于催化裂解焦油时存在的强度低损耗严重等问题, 本文利用白云石粉末和其他辅助材料为原材料, 经过混合、造粒、干燥、煅烧等步骤, 研制成功一种多孔白云石颗粒(porous granular dolomite)。其强度为 13.3N, 比表面积为  $17.8\text{m}^2/\text{g}$ , 比孔容为  $0.78\text{cm}^3/\text{g}$ 。

针对多孔白云石颗粒以及选为对比的 Ni 基催化剂和生物质半焦进行评价实验。考查了反应温度( $600^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$ )、接触时间( $0.3\text{s}\sim 2.0\text{s}$ )等反应条件对乙酸、苯转化率和选择性的影响, 同时考查了多孔白云石颗粒催化剂、Ni 基催化剂的失活和再生性能。实验结果表明乙酸、苯转化率和选择性均随反应温度与接触时间的增加而上升: 采用多孔白云石颗粒催化剂, 在  $850^\circ\text{C}$ 、接触时间 2.0s 时乙酸和苯转化率分别达最大值 99.8%和 18.7%; 采用 Ni 基、半焦催化剂, 在  $850^\circ\text{C}$ 、1.1s 时苯的转化率分别达最大值 90.2%和 48.3%。

多孔白云石颗粒催化剂在  $600^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  的温度范围, 苯裂解生成的积碳量很少, 而  $850^\circ\text{C}$  时苯裂解生成的积碳占已裂解苯的一半。Ni 基催化剂在  $700^\circ\text{C}$ , 接触时间大于 0.9s 时, 生成的积碳占已裂解苯的 10%以下; 而接触时间 0.5s, 反应温度大于  $800^\circ\text{C}$  时, 积碳占已裂解苯的 20%左右。半焦催化裂解苯选择性远小于转化率, 苯裂解得到的主要产物是积碳。

对多孔白云石颗粒、Ni基催化剂和生物质半焦进行动力学实验, 选取一级反应速率方程结合活塞流模型和阿累尼乌斯方程对焦油催化裂解反应宏观动力学进行数学分析。多孔

白云石颗粒催化剂催化裂解乙酸、苯的指前因子(A)分别为  $6680\text{s}^{-1}$ 和  $2930\text{s}^{-1}$ , 活化能分别为  $71.4\text{kJmol}^{-1}$ 和  $94.5\text{kJmol}^{-1}$ 。Ni基催化剂和半焦催化裂解苯的指前因子(A)分别为:  $1268.77\text{s}^{-1}$ 和  $283.7\text{s}^{-1}$ , 活化能分别为  $50.69\text{kJmol}^{-1}$ 和  $57.27\text{kJmol}^{-1}$ 。经检验, 模型计算与实验结果能较好吻合。

**关键词:** 生物质, 焦油, 白云石, 催化裂解, 动力学模型, Ni 基催化剂, 半焦

## Abstract

A great deal of concern and research have been dedicated to biomass which is thought of as a kind of green and renewable resource owing to the drain of traditional fossil energy and drastic environment problems. Among various biomass utilization technologies, gasification process is the key one. Through biomass gasification, various solid biomass could be gasified into combustible gas, which will be transformed into liquid fuel, chemicals or generates electricity using internal combustion engine or gas turbine. However, tar forms during the gasification process that eliminates the gasification efficiency, fouls downstream pipelines and equipments, influences the functions of power generating facilities, and undermines the promotion of biomass gasification technology. So, developing a high-efficiency low-cost process applied to reducing tar is more meaningful than before. As an effective way purifying the product gas, increasing attention has been paid to catalytic decomposition of biomass tar. Dolomite, as a kind of effective catalyst used to catalytic cracking biomass tar, notwithstanding the widely distribution and low cost, a common disadvantage is inevitable that under the working condition, dolomite's mechanical intensity decreases, especially in the fluidized bed.

In order to handle the disadvantages of low intensity, easy wore-out, etc. This dissertation developed the porous granular dolomite (PGD), utilizing dolomite powder and other materials, following the procedures of mix, granulation, desiccation and calcinations. The porous granular dolomite's intensity was 13.3N, specific surface area was 17.8m<sup>2</sup>/g, and specific pore volume was 0.78cm<sup>3</sup>/g.

A set of experiments were performance to inspect the catalytic properties of porous granular dolomite, Ni catalyst and biomass tar. These experiments inspected the affects of temperature (600°C~900°C) and contact time (0.3s~2.0s) on the conversion and selectivity rates of acetic acid and benzene as feedstock (tar model compound) using PGD, Ni-based catalyst and char as catalysts; The deactivation and regeneration attributes of Ni-based catalyst and PGD were also tested. Results indicated that the conversion and selectivity rates of acetic acid and benzene increased with increasing temperature and contact time: the acetic acid and benzene conversion rates using PGD as catalyst reached their maximum 99.8% and 18.7% at 850°C, 0.5s, respectively. When using Ni-based catalyst and char, the benzene conversion reached their maximum 90.2% and 48.3% at 850°C, 1.1s, respectively.



There generated little carbon deposition when PGD was select as catalyst at  $600^{\circ}\text{C} \sim 700^{\circ}\text{C}$ , while the temperature increased to  $850^{\circ}\text{C}$ , the carbon deposition accounted for almost a half of the total converted benzene. When Ni-based catalyst was selected, the carbon deposition accounted for less than 10% of the converted benzene at  $700^{\circ}\text{C}$  where contact time was larger than 0.9s, while the carbon deposition accounted for less than 20% at 0.5s where temperature was larger than  $800^{\circ}\text{C}$ . When char was selected as catalyst, values of selectivity rates were quite small, so almost all of the benzene cracked was converted to the form of carbon deposition.

A mathematical analyst of the dynamic experiment data was performed; as a result, a macroscopic reaction dynamic model was established, based on the hypothesis that a one-order reaction, plug flow model and Arrhenius equation were acceptable. Results were the active energy of cracking acetic acid and benzene using PGD as catalyst were  $71.4\text{kJmol}^{-1}$  and  $94.5\text{kJmol}^{-1}$ , A's were  $6680\text{s}^{-1}$  and  $2930\text{s}^{-1}$ , respectively. The active energy of cracking benzene using Ni-based catalyst and char were  $50.69\text{kJmol}^{-1}$  and  $57.27\text{kJmol}^{-1}$ , A's were  $1268.77\text{s}^{-1}$  and  $283.7\text{s}^{-1}$ , respectively. At last, by comparison, the calculated values agreed well with the experimental data.

**KEY WORDS:** Biomass, tar, porous granular dolomite, catalytic cracking, kinetic model, Ni based catalyst, char

## 目 录

摘 要.....	I
第一章 绪论.....	1
1.1 研究背景及选题依据.....	1
1.1.1 研究背景.....	1
1.1.2 选题依据及意义.....	3
1.2 研究进展.....	6
1.2.1 国内外生物质利用现状.....	6
1.2.2 焦油脱除方式.....	9
1.2.4.1 炉内脱除.....	9
1.2.4.1 炉外脱除.....	9
1.2.3 焦油催化裂解催化剂的研究进展.....	10
1.2.3.1 白云石.....	11
1.2.3.2 碱金属.....	12
1.2.3.3 Ni基催化剂.....	13
1.2.3.4 半焦.....	14
1.2.3.5 小结.....	14
1.3 主要研究内容及全文结构.....	15
1.3.1 主要研究内容.....	15
1.3.2 各章内容介绍.....	15
第二章 实验材料、设备和方法.....	17
2.1 引言.....	17
2.2 多孔白云石颗粒催化剂制备工艺和基本性质表征及其他催化剂选取.....	17
2.2.1 多孔白云石颗粒催化剂制备工艺.....	17
2.2.2 多孔白云石颗粒催化剂的性质.....	18
2.2.3 其他催化剂选取.....	19
2.3 实验装置.....	22
2.3.1 催化剂评价装置的要求.....	22
2.3.2 实验装置 1.....	22
2.3.3 实验装置 2.....	25
2.3.3.1 反应管及其附属设备的设计.....	25
2.3.3.2 反应器温度分布.....	30
2.4 实验理论和方法.....	31
2.4.1 概述.....	31
2.4.2 实验方法.....	32
2.4.3 分析测试.....	34
2.4.3.1 气体样品采样.....	34
2.4.3.2 苯和裂解气中永久气体成分分析.....	35
2.4.3.3 催化剂积碳分析.....	36

2.5 小结 .....	36
<b>第三章 催化剂对焦油催化裂解性能的评价实验.....</b>	<b>37</b>
3.1 引言 .....	37
3.2 热裂解 .....	38
3.3 多孔白云石颗粒 .....	39
3.3.1 多孔白云石颗粒催化裂解焦油模型化合物的活性（转化率） .....	39
3.3.2 多孔白云石颗粒催化裂解焦油模型化合物的选择性 .....	44
3.3.3 多孔白云石颗粒催化裂解焦油模型化合物失活情况和再生性能 .....	48
3.4 Ni基催化剂 .....	51
3.4.1 Ni基催化剂催化裂解焦油模型化合物的活性（转化率） .....	51
3.4.2 Ni基催化剂催化裂解焦油模型化合物的选择性 .....	54
3.4.3 Ni基催化剂催化裂解焦油模型化合物失活情况 .....	56
3.5 半焦 .....	57
3.5.1 半焦催化裂解焦油模型化合物的活性（转化率） .....	58
3.5.2 半焦催化裂解焦油模型化合物的选择性 .....	60
3.6 小结 .....	62
<b>第四章 宏观反应动力学.....</b>	<b>65</b>
4.1 引言 .....	65
4.2 动力学模型的建立 .....	66
4.3 动力学模型参数解析 .....	67
4.3.1 多孔白云石颗粒 .....	67
4.3.2 Ni基催化剂 .....	68
4.3.3 半焦 .....	69
4.4 动力学模型的检验 .....	71
4.5 小结 .....	73
<b>第五章 结论和展望.....</b>	<b>75</b>
5.1 全文工作总结 .....	75
5.2 下一步工作展望 .....	77
<b>参考文献.....</b>	<b>79</b>
<b>附录1 个人简历和在学期间发表论文.....</b>	<b>83</b>
个人简历 .....	83
在学期间发表论文 .....	83
<b>附录2 符号表.....</b>	<b>84</b>
<b>致 谢.....</b>	<b>85</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 研究背景及选题依据

#### 1.1.1 研究背景

经历过二次大战的洗礼，当前的人类社会已全面进入追求和平和发展的阶段，世界各国都在谋求自己的发展以在世界舞台扮演一定的角色。特别是进入新世纪以来，世界的飞速发展速度已经远远超过人类先前的想象，对能源的庞大需求给能源出口国带来巨大利润的同时，却给中国这样的发展中国家带来了沉重的压力。另一方面，现代文明的发展对人类赖以生存的环境造成的压力已经大大超过了其本身的承载能力。一面是高速运转的社会机器，一面是岌岌可危的地球环境，人类已经来到了权衡的十字路口。

在本文完成的当天，国际原油价格已达到 60 美元。面对如此高昂的油价，作为发展中国家的中国，到底为了石油资源需要支付多少的国家成本？而为了保证能源系统的安全和稳定，该采取怎么样的行动？更为严峻的是，由于石油、天然气、煤炭等传统化石资源的过度开发滥用，其产生的CO<sub>2</sub>等温室气体已经造成了较为严重的大气温室效应，而后者则直接导致了一系列更为严重的全球环境和生态问题。如果用“生态灾难”来描述温室效应的危害或许不甚恰当，但是这并非危言耸听。据报道称，从 2007 年的 9 月 3 日至 9 日，仅仅六天的时间，北极冰层已经有六万九千平方英里融化消失，消失的冰块约为美国佛罗里达州的面积那么大；过去的 135 年中，海平面的高度上升了 19.5 厘米，其中，在最近 50 年中上升速度尤为迅速；一般每隔 2~7 年出现一次“厄尔尼诺现象”在 20 世纪 90 年代后，这种现象却出现得越来越频繁。人们显然意识到温室气体尤其是CO<sub>2</sub>的排放带来的危险，节能减排也成了热门研究。在西方如美国和西欧甚至东方的中国，已经出现了C交易市场来强制企业降低温室气体的排放。但是，归根结底这不是在解决办法，把CO<sub>2</sub>打包卖给别的国家或地区并不能实实在在的使排放进入大气的CO<sub>2</sub>的量减少，只是把烟囱立在另一个地方而已。

另一方面，人类社会发展的基础是能源，人类活动的历史即一部利用能源，开发能源的历史。如果仅仅为了保护环境而放弃发展，这显然是不合理也是行不通的，因噎废食显然不是良方。从另一个角度来看，传统的石油、煤炭、天然气资源也已经由于过度的开发而濒临枯竭，据报告，如果按照现在的开发速度，已经探明储量的石油仅可开采 50~80 年，煤炭 150~200 年。如果传统能源耗尽，用什么来维持人类社会的运转？有人预言，

未来战争极有可能爆发于争夺能源。由此看来，已经是找出人类社会借以维持发展的新的能源途径的时候了。

在当前世界的能源格局中，传统化石能源如煤炭、石油、天然气在总能源供给中仍占有相当大的比重，占能源总量的 80%，核能占 6%，14%由可再生能源提供，其中生物质能为 9.5%（图 1-1）。核能虽然能够提供能源，但是其不可再生性也不可避免的面临枯竭的结局。从这个角度来看，以生物质能、太阳能、风能、潮汐能为代表的可再生能源，由于其不可多得的优势，已经得到了世界各国的广泛关注的研究。

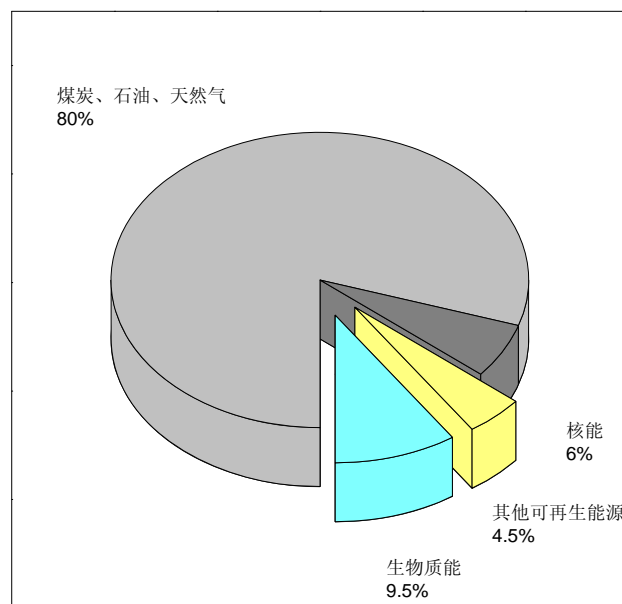


图 1-1 世界能源格局

Fig. 1-1 World energy consumption structure

其中，生物质能是众多可再生能源中唯一具有可储藏性、可运输性的可再生能源，这一点和传统化石能源较类似，使得生物质可以通过运输、搜集而进行大规模，工业化利用。

生物质包括植物类和动物类。其中植物类生物质包括木质、非木质、废弃物和经过一定处理的燃料(表 1-1<sup>[1]</sup>)。

表 1-1 植物生物质及其代表物质

Table 1-1 Types and examples of plant biomass

木质	非木质	废弃物	经过处理的燃料
•乔木	•甘蔗	•稻壳、玉米芯	•焦炭
•灌木	•秸秆	•坚果壳	•成型生物质

•竹子	•植物根茎（如棉	•木料加工厂废弃	•甲烷、乙醇
•棕榈	杆、烟草杆等）	物	•生物燃气
	•水生植物	•造纸黑液	
		•城市废弃物	

表 1-1 表明生物质资源分布广泛，它涉及地球上一切植物及其加工处理产品，无论是来自陆地或者海洋，各种各样的绿色植物将太阳能通过其特有的光合作用捕捉到体内。所以生物质能同样来源于太阳。另外，生物质中含硫量比较低，其燃烧后产生极低的 $\text{SO}_x$ ，相比传统的化石能源，其排量已经相当小。而且生物质本身就是绿色植物通过光合作用把大气中的 $\text{CO}_2$ 固定的过程，燃烧后释放出其固定的那些 $\text{CO}_2$ ，可见生物质在燃烧和利用过程中可以达到 $\text{CO}_2$ 气体的零排放。这是生物质相比传统能源在保护环境方面最大的优势。基于此，世界各国对生物质都给予了高度的重视，将其列为重点开发的可再生能源。

我国地域辽阔，从东北平原到南海之滨，遍布生物质资源。据文献报道，我国生物质资源年产量为 7 亿吨（折合标准煤 3.5 亿吨）。但是实际利用率仅为 63%，然而我国农村对玉米秸秆，稻壳，木屑等生物质资源的处理方法还主要是废弃、田间堆燃或者用来烧火炊事，这样做不仅热效率低，而且不完全燃烧会产生有害气体损害身体健康、污染环境。而如果将这些生物质收集起来经过科学的热化学或生物化学的方法进行处理，则会得到高品质的能源，不仅环境友好，而且提供能源保障。

### 1.1.2 选题依据及意义

目前生物质高效利用途径包括生物质热化学转化技术、生物质生物转化技术、液化技术和有机垃圾处理技术。其中生物质热化学转化技术之一的生物质气化技术，由于其能量转化率高，设备和投资相对简单容易，气化产生的燃气可以用于生产生活或通过汽轮机、燃气轮机产生电力和动力等高品质能源，也可以通过一定的化学手段合成液体燃料供汽车等动力设备运行。所以生物质气化技术越来越受到世界各国的重视，并投入了大量的人力、物力和财力对其进行研究。

从目前研究成果来看，无论采用何种的气化工艺，存在共性的问题就是气化过程中不可避免要产生焦油，同时还会生成灰分和水分。尤其是焦油，其成分非常复杂（已经发现的有上百种，占主要部分的也有几十种，图 1-2<sup>[2]</sup>）。

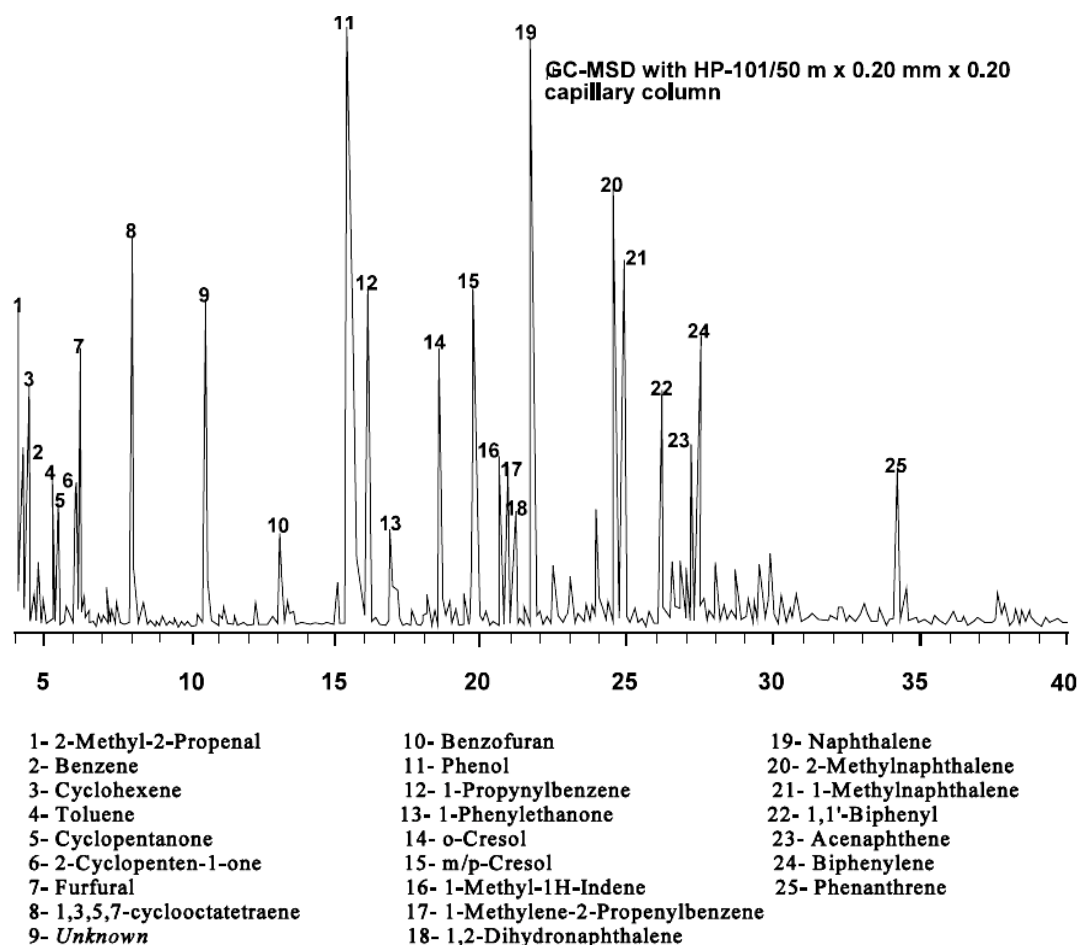


图 1-2 生物质气化焦油的成分分析

Fig. 1-2 Composition analysis of biomass gasification tar

## 1. 生物质焦油的定义

焦油目前还没有明确的定义，普遍被接受的是在生物质气化产气中含有的在低温状态可以冷凝的成分。这种定义有它的不足之处，如在生物质气化过程中，不同的气化设备，不同的流动特性以及气化温度的不同，气化介质的不同，产生的可冷凝组分也不同，比如在低温时，产生的焦油含有酸性成分；而在较高温度的气化过程，焦油的主要成分是稠环芳香烃，如萘。所以针对不同的气化方式，温度，气化介质而产生的焦油应给予区别对待。

焦油是复杂的有机物质的混合体，包含百种以上的有机物质，其中大多以 5 环以上的稠环芳烃为主。Evans and Milne<sup>[3]</sup>使用分子束质谱仪分析生物质在各种不同热解条件下生成的产物，将焦油分为三大类，分别称为一次焦油、二次焦油和三次焦油。其中：

- 一次焦油的代表产物包括纤维素和半纤维素热解生成的左旋葡聚糖、羟基乙酸、糠醛以及木质素裂解生成的甲氧基苯酚。
- 二次焦油的代表产物包括酚类和烯烃类物质。
- 三次焦油包括甲基萘、甲苯、甲基茚、茚烯，以及分子结构稳定的芳香族化合物，包

括苯、蒽、茈、菲。

一次焦油和二次焦油不能同时存在于同一个气化工艺中，这是因为二次焦油是一次焦油裂解后生成的，而三次焦油则来自于木质素的热解过程，往往是分子量大且性质稳定的稠环芳烃类物质。

成分复杂的焦油直接导致了气化效率降低，焦油包含的能量一般占总能量的 5%~15%<sup>[4]</sup>，这一部分能量如果不加利用将造成显著的浪费，降低气化工艺的热效率。另一方面，由于焦油是复杂的大分子有机物质的集合，其沸点较高。虽然从气化装置流出的气化气中含有的焦油全部以气态形式存在，但是这时的气化气的温度普遍较高，当气化气在管道中逐渐降温后，原本气态的焦油就会从气态冷凝下来，同气化气体中的灰分、焦炭以及水分混合在一起附着在下游低温管道和装置内表面。这些冷凝的焦油会严重污染下游的管道和装置，而这些被污染后的管道和装置清洗困难，即使清洗，其产生的废液处理回收也比较费时费事，如果直接排放更会造成环境二次污染，影响恶劣。此外，如果气化气不加处理，将其直接通入内燃机、燃气轮机或锅炉直接燃烧，气化气中的焦油比可燃气体要更加难于燃烧彻底，不完全燃烧的焦油油滴生成微小的碳颗粒，这些碳颗粒对高速运转的内燃机的活塞内壁或燃气轮机的出口的那几片叶片造成冲击，显著降低这类装置的使用寿命和稳定性，增加维护成本。

## 2. 焦油的危害和焦油含量容许上限

由于焦油的可冷凝性质，在整个气化过程中的后半部分，下游管道，燃气轮机等设备中，由于温度降低后焦油凝结成粘稠物质，造成管道的污染，气化效率降低，严重的甚至堵塞管道使气化过程无法在设备中继续进行下去。

生物质气化气可以用于不同的工艺，如直接燃烧发电，用于合成液体燃料，或者供燃料电池使用。最终用途的不同，对焦油含量高低的要求也不同<sup>[5]</sup>：如直接用于炉内燃烧，对焦油含量基本没有要求；用于城市燃气，则要求焦油含量不超过 50~500ppmw；对于内燃机，普遍认为的焦油含量应不超过 100mg/m<sup>3</sup>，最好不超过 50mg/m<sup>3</sup>；而对于工业燃气轮机，能接受的焦油含量应不超过 0.5ppm；对于燃料电池，对焦油含量的要求更低，仅 0.2~0.5%（体积分数）<sup>[6]</sup>。

但是目前的各种生物质气化工艺，如流化床气化、固定床气化以及移动床气化等，都存在气化气体中焦油含量过高的问题。对于上吸式固定床气化，其气化气焦油含量同其他各种气化装置产气中的焦油含量相比是最高的，达 50g/Nm<sup>3</sup>，其次是流化床气化（包括循环流化床），其气化气中的焦油含量为 10g/Nm<sup>3</sup>左右，即使是焦油产量最少的下吸式固定床



气化工艺，其产气中的焦油含量也在  $1\text{g}/\text{Nm}^3$  左右<sup>[5]</sup>。如此高的焦油含量，除了用于炉内燃烧外，其余全都不满足上面讲到的各种燃气使用工艺的要求。

通过以上分析可见，生物质气化过程由于焦油的产生，严重阻碍了生物质气化的应用普及，限制了生物质气化的应用领域和范围。如果采取一定的措施能将气化气中的焦油除去，那么不仅可以将这一部分焦油转换成可燃气体，从而提高能量利用率；同时，除去了焦油的可燃气更纯净，可以降低管路，汽轮机等设备的维护费用，降低成本，提高生物质气化利用的市场竞争力。所以焦油的高效去处工艺现在已经成为生物质气化利用过程中重要的研究热点之一，开发行之有效且相对廉价的焦油脱除工艺对于普及生物质气化技术，提高气化效率和能源利用率，意义重大。本文即在此背景下开展工作。

## 1.2 研究进展

### 1.2.1 国内外生物质利用现状

从全世界范围来看，生物质能源是重要的能源来源。生物质能占全世界总能源消耗的 11%<sup>[7]</sup>，在发展中国家，这个比例达 35%<sup>[8]</sup>，其中最大的发展中国家，中国的生物质能源占一次能源的 19%，印度占 42%。对于非洲等世界上异常贫穷的国家或地区，生物质则是占统治地位的能源来源，达 91%。从另一个角度可以发现生物质是人类最初接触并使用的能源来源。生物质广泛存在于世界各地，如果大范围推广经济而且高效的利用技术，则可以把数量巨大但利用方式粗放低效的生物质资源转换为高品质的能源。虽然从目前来看，生物质的利用方式还比较落后且没有达到经济的大规模工业化应用，但是从全世界范围内来看，针对生物质的利用技术已经开始出现并高速发展。

同时，如果培育优良的能源作物并全面推广其转化技术并实现工业化，到 2010 年，生物质作为可再生能源可望成为全世界范围内的主要能源替代方式。

世界上目前生物质主要利用技术包括：

- 直燃
- 气化发电
- 气化合成液体燃料
- 水解
- 热解制取液体或固体燃料
- 发酵

以上应用技术可以归为 2 类：热化学转化技术和生化转化技术。生物质气化范畴上属于热化学转化技术的一种，是在气化介质（通常为空气、氧气或者水蒸气）存在的情况下，通过加热生物质使其大分子有机化合物碳链断裂生成较小分子的气体物质，如 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等可燃气体成分。目前生物质利用众多技术中，生物质气化得到了广泛的应用，是生物质利用的关键技术。

生物质气化能将各种废弃的固体生物质通过气化装置转化成为品质更优的可燃性气体。可以利用生物质气化产生的可燃气体通过化学方法合成为液体燃料，或者得到需要的化学品；还可以直接将可燃气体通过燃气轮机、内燃机或锅炉燃烧发电，提供电能。此外，生物质气化气还可以通过优化的反应条件和设备得到氢含量很高的重整气体。

针对生物质气化，国内外提出了众多的气化过程和设备。主要气化设备有移动床（moving-bed）、流化床（Fluid-bed）和固定床。其中固定床又包括上吸式、下吸式、横流式以及开心式等形式<sup>[9]</sup>。山东能源所在固定床气化方面有一定的研究。

流化床气化效率高，可以实现连续操作，所以得到了广泛的应用。具有代表性的有分别运行于德国和荷兰的鲁奇循环流化床（Lurgi CFB）气化炉，其处理能力分别为 500 吨/天和 400 吨/天。中国科学院广州能源研究所研究运行的循环流化床气化发电技术在国内处于较为领先的地位，在国内建成首个 MW 级生物质气化发电示范电厂。

由于化石能源的大量使用，使得在一段时间内生物质能渐渐被人们忽略。随着化石能源的日渐枯竭以及越来越严重的环境问题，生物质能作为清洁的可再生能源又再次得到世界各国的重视，许多国家和组织都投入了大量的人力和物力来开发清洁高效的生物质能利用途径。许多国家制定了自己的开发研究计划，如阳光计划（日本）、绿色能源计划（印度）等<sup>[9]</sup>，以及巴西的PRO-alcohol计划等。

生物质能占巴西全国能源消耗的 1/3。在巴西，国家支持的 PRO-alcohol 计划是世界上最大规模的生物质能商业利用计划。如果暂不考虑运行该计划带来的经济效益，那么该计划得到了广泛的环境和社会效益，如减少温室气体排放，同时提供较多就业机会，缓解就业压力。巴西的甘蔗一直维持较高的产量（1998 年为 3 亿吨），年酒精产量约为 130~140 亿升，该国酒精消费也保持较为稳定的水平。巴西政府鼓励使用酒精，对于采用以酒精和汽油/柴油为混合燃料的汽车或其他应用，国家给予一定的补偿。同时，国家通过市场运行来降低酒精成本价格并且下调相应的税率也极大的促进了酒精在该国的广泛应用。

巴西的PRO-alcohol计划还带来明显的环境和经济效益。在该计划执行的近 25 年内，巴西共减少 $\text{CO}_2$ 排放 1300 万吨，节省 400 亿美元的外汇储备。

瑞典是世界上生物质利用技术领先的国家之一，目前在瑞典利用先进技术将生物质转变成的高品位能源占瑞典国家能源总需求的 17%。瑞典通过利用生物质为家庭用户供热，热电多联产提供清洁电能。在过去的 10 年中，瑞典的生物质利用总量翻了 5 翻。瑞典国内拥有大量的林业资源（瑞典国内大约有 1.4 万公顷的能源植物种植园），同时国内也有先进的生物质收集体制，这都保证了该国对生物质的供需平衡。由于技术先进，生物质来源充足，该国的生物质成本价格已经逐步降低，具有较强的竞争力。在此基础上，瑞典表示到 2020 年将其国内生物质在一次能源消耗中占不到 20%的比例增加至 40%左右。

截止 1998 年，美国以生物质为燃料的发电项目工程已达到的装机容量超过 10000 兆瓦，年生产 40 亿升酒精燃料。

目前芬兰国内生物质占其一次能源消耗的 20%左右，其中造纸工业产生的黑液利用是其中的重要组成部分。按照目前芬兰的技术水平，其生物质占一次能源的比例有望达到 40%。

丹麦的生物质利用也非常广泛。国家计划每年将 120 万吨的生物质（主要是稻草和农林废弃物）用于发电或热电联产，为地区和国家供热和提供清洁的电力资源。目前丹麦已有大型的生物质电厂正在运行当中，取得了良好的社会和经济效益。奥地利也在生物质利用方面进行自己的探索，目前奥地利国内 11%的一次能源消耗来自于生物质，并且以中小规模的应用为主。

生物质资源在我国的一直都处于重要的地位，这是因为我国是一个农业国家，而生物质是农业能源的主要来源。所以国家政府高度重视生物质资源的开发利用，连续 5 个国家五年规划中将生物质资源列为重点攻关项目。上个世纪 70 年代主要是在全国农村大力推广沼气技术和节柴炕灶，全国共建成 525 万个沼气池和近 2 亿个节柴炕灶。截止本世纪初，我国年产沼气 22 亿立方米，成为世界上年产沼气最多的国家。进入“八五”以来，国家重点将生物质热解气化及相关技术作为攻关重点项目，建成了国内 1MW 级生物质气化发电示范工程，并推广几十套，这期间，中科院广州能源研究所在生物质能热解气化等利用中发挥技术优势，取得骄人硕果，如圆满完成了 863 项目“5MW 生物质气化联合循环气化发电示范电站”等一系列国家重点攻关项目并投入运营，取得了良好的经济环境效益和社会反响。

虽然我国生物质资源利用取得了一定的成绩，但是目前我国的生物质开发从世界范围内看还处于较落后的水平。我国的生物质开发新技术涌现少，往往是低端的对国外的技术进行复制和改造，开发技术单一，急功近利的研究心态较为明显，这往往是由于国家对生

物质资源开发的投入力度还远远不够，政策的制定也比较落后，对于生物质利用给与的研究经费还不高，这使得我国的生物质资源开发很难得到经济的保障。而且目前生物质利用技术需要大量的生物质资源的收集工作，我国的生物质资源散布于全国各地，而目前国家对于生物质的收集利用还没有一套完整的法律法规，因此我国生物质很难将规模做大做强。另一方面，生物质能源目前的价格还缺乏市场竞争力，吸引投资的能力不强，这就需要国家对生物质能源进行补贴和扶持，让消费者逐渐接受其价格。

### 1.2.2 焦油脱除方式

目前，生物质气化气中焦油的脱除工艺主要有两种，区别的关键是在炉内脱除还是炉外脱除。

#### 1.2.4.1 炉内脱除

炉内脱除指在生物质气化炉内，通过改造气化装置，添加炉内催化剂（如白云石）或者调节操作条件使得生物质气化过程不产生或者较少产生焦油并且产生的焦油可以在气化装置内部得到转化，使得自气化装置出来的气化气中的焦油含量达到后续工艺所要求的焦油限额。提出炉内脱除焦油工艺的思想是先进的，它使得气化装置从宏观上得以简化，气化和焦油脱除在一套装置中全部完成，摆脱了炉外脱除繁杂的设备和装置，可望降低装置运行和操作的成本，对于焦油处理和产气热值都有正面的影响，但该工艺总体来说还处于研究改进的阶段，商业化应用还没有出现，目前这种炉内除焦油的研究渐渐成为热点。

其中针对气化器的改进和操作条件的优化，国内外提出多种气化工艺，如T.BUI等学者<sup>[10]</sup>提出的反应器改进：在原有固定床反应器的基础上加入二次风，在气化器中产生局部高温，从而使焦油裂解；丹麦技术大学的P. Brandt、Henriksen等学者<sup>[11]</sup>开发了一套新的气化设备，其生物质热解产气在第二级气化器中部分氧化获得高温区，同时第一级热解后的焦炭作为催化床层，对第一级热解后的产气进行催化裂解，印尼学者Susanto和荷兰Groningen大学的Beenackers<sup>[12]</sup>设计了带有内部循环的移动床。这些改进都使得生物质气化焦油的数量减少。

#### 1.2.4.1 炉外脱除

炉外脱除指气化气从气化装置流出后，在管道下游加装燃气净化装置达到脱除焦油的目的。目前使用较多的有旋风分离器、布袋除尘、静电除焦、水洗、过滤、以及安装焦油催化裂解装置达到除焦的目的。焦油催化裂解装置的效率较高且能将焦油转变为可燃气体成分，现在已经成为生物质利用中的研究热点之一。针对焦油催化裂解，已经证实了一些物质作为催化剂，在一定的温度和空速条件下对焦油有良好的催化性能，如白云石，半焦，

和 Ni 基催化剂，尤其是 Ni 基催化剂，其催化效果优异。但是从目前世界范围内的研究来看，用于催化裂解焦油的催化剂普遍存在的问题是积碳严重并由此导致的失活迅速，而且对于矿物类催化剂还存在机械强度太差，对于 Ni 基催化剂还存在价格过于昂贵的缺点。这些都限制了焦油催化裂解的推广利用。

工业运行的生物质气化装置，对于焦油的处理往往采用的是常温湿法和高温干法这两种方法。

常温湿法是在常温下使用旋风分离器或布袋等除尘装置清除气化气中的固体颗粒和灰分，之后气化气在水洗装置中充分水洗从而得到纯净的燃气。但是这样的除焦方法效率低，洗气后的废水处理回收困难，容易造成二次污染。高温干法是保持气化气体的高温状态，通过除尘装置除尘后再用过滤的方法除去焦油，这种方法操作复杂，成本较高。中国科学院广州能源研究所承担的 863 项目“5MW 生物质气化联合循环气化发电示范电站”项目，采用水洗、过滤和静电除焦的方法处理气化气以达到较好的除焦效果，得到清洁的可燃气体。

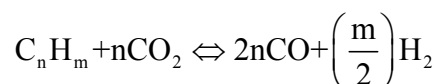
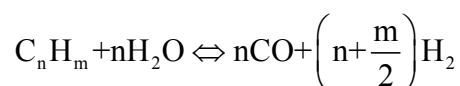
对上述两种方法的比较发现，无论是炉内除焦还是炉外除焦，焦油数量减少的重要方法之一是焦油的催化裂解。

### 1.2.3 焦油催化裂解催化剂的研究进展

用于生物质焦油裂解的催化剂，在不同的反应器和不同的操作条件下催化效果优劣是不同的。但是作为焦油裂解的催化剂，其基本的选择标准是一定的：

1. 催化剂对焦油裂解反应有良好的催化效果；
2. 如果目的产物是合成气，则催化剂须能够重整甲烷；
3. 针对后续工艺要求，催化剂应能够协助调节合成气的组分组成；
4. 催化剂应有较强的抗失活能力，便于再生；
5. 催化剂应该具有足够的机械强度；
6. 廉价易获得。

焦油中的碳氢化合物在催化剂表面进行的反应主要包括以下 2 个：



可见在焦油裂解反应中，水蒸气和二氧化碳参与了反应。Lindman 通过实验得出结论，

在有催化剂加入的实验中，焦油裂解有更高的热效率和转化效率。

现有的文献中报道的焦油催化裂解催化剂主要分为如下 3 类：

### 1.2.3.1 白云石

白云石 ( $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ ) 的价格低廉且拥有显著的焦油催化效果，因而得到了广泛的关注和研究。白云石可以与生物质混合后一同进料，从而起到催化裂解焦油的作用。同时，白云石也可以单独存在于独立的设备中对产气中的焦油催化裂解。不同产地的白云石组成不尽相同，一般来说白云石的组成包括 30% 的  $\text{CaO}$ 、21% 的  $\text{MgO}$  和 45% 的  $\text{CO}_2$ ，以及少量的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

Or'io<sup>[13]</sup>等人采用四种来自不同地区的白云石作催化剂，四种催化剂的主要区别在于  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量不同，该学者在下吸式固定床反应器中对木屑气化产生的焦油进行了催化裂解实验，实验温度  $805 \sim 875^\circ\text{C}$ ，结果表明焦油的转化效率为  $77 \sim 95\%$ ，白云石中的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的含量影响了焦油裂解的转化率，含较多的  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的白云石对焦油的催化效率更好：实验数据还表明气体产率增加了  $10 \sim 20\%$ ，低位热值增加 15%，氢气含量增加 4%，同时  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  的含量相对不变。

Aznar<sup>[14]</sup>等以水蒸气和氧气为气化介质，研究了白云石的催化作用。实验表明，由于温度的提高和水蒸气含量的增加，水气转换反应使得产气中的  $\text{H}_2$  增加的 7%， $\text{CO}$  减少了 7%。在随后的实验中，由于水气转换反应，甲烷和水蒸气的含量分别减少了  $0.8 \sim 2.0\%$ ， $3 \sim 8\%$ 。产气的低位热值增加了  $10 \sim 21\%$ ，产气量增加了  $0.15 \text{ m}^3 \sim 0.4 \text{ m}^3$ 。在  $840^\circ\text{C}$  时，焦油的转化率为 96%。Ekstrom 等发现在较低的反应温度下  $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{CH}_4$  含量显著增加，从而证实了煅烧后的白云石是未煅烧的白云石催化活性的 10 倍。

Delgado<sup>[15]</sup>也对白云石的催化作用进行了研究，同时与  $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  的催化作用进行了比较。该学者针对温度、接触时间、催化剂颗粒直径的影响进行了实验，实验表明提高催化剂床层温度，增加接触时间和颗粒直径将对焦油裂解起到积极作用，同时得到三种催化剂的催化活性从高到低依次为：白云石  $> \text{MgO} > \text{CaO}$ 。

Vassilatos 等人在对白云石的催化效果的研究中发现经过白云石催化裂解后的焦油中含有萘，其含量与水蒸气量以及温度有关。许多学者也发现，焦油在  $800 \sim 900^\circ\text{C}$  经过催化剂催化裂解后，主要的残留物是萘。由此可以看出白云石在催化裂解焦油中存在的不足。

Aldén<sup>[16]</sup>和 Lammers<sup>[17]</sup>针对白云石对萘的催化作用进行了实验研究，在  $800^\circ\text{C}$ ，载气中含有 15% 的  $\text{CO}_2$  时，萘的转化率为 96%；而载气中含有 18% 的水蒸气时，萘的转化率为 79%。

Lammers 和 Beenackers<sup>[17]</sup>针对空气在白云石催化中所产生的影响进行了研究，在  $850$

℃时，纯水蒸气存在的情况下，焦油的转化率为 72%，通入适量的空气后，焦油的转化率为 96%。这是由于空气存在促进了萘分解反应。Aldén 等人研究了白云石催化下焦油的干重整。研究发现，800℃下，焦油减少 70%，将温度从 800℃升高到 900℃，焦油含量又减少了 10~15%。同时增加压力也使焦油的含量减少，但是带来的问题是同时增加了 CO<sub>2</sub> 的分压，导致白云石积碳失活。

Simell<sup>[18]</sup>等人研究了高铁含量的白云石，煅烧后其比表面积为 8.1m<sup>2</sup>/g。气体氛围为氮气为载气的混合气体，其中包括甲苯、H<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CO、CO<sub>2</sub>。实验结果表明，甲苯在 900℃与 CO<sub>2</sub> 的反应比其与水蒸气的反应要快，同时由于水蒸气的存在抑制了 CO<sub>2</sub> 的干重整，CO 的存在强烈抑制了焦油的裂解。

作为焦油催化裂解催化剂的白云石无论产地，都存在一个共性问题：白云石的机械强度随着使用成下降趋势，尤其在流化床中则更为明显。由于天然白云石的这个缺点，如何提高白云石催化剂的强度成为一个研究热点。南京工业大学的缪冶炼等人研制一种多孔白云石颗粒催化剂，据报道该催化剂颗粒比孔容达 1.02 cm<sup>3</sup>/g，而且因为加入粘结剂，其强度也有很明显的提高<sup>[19]</sup>。

积碳对白云石失活的影响也多有报道，通入相对多的水蒸气将减少积碳产生的失活作用。

### 1.2.3.2 碱金属

碱金属催化剂常常与生物质混合后一同加入反应器，采用这种方法增加了催化剂的回收难度，提高了成本，同时焦炭气化后将产生大量的灰分。

Mudge<sup>[20]</sup>等研究天然碱金属矿物质在木屑蒸汽气化中的催化作用，结果表明 4 中矿物质的催化活性依次是 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > 天然碱 > 硼砂。浸湿后的催化剂没有观察到积碳现象，并且湿浸后结块现象也减少，这是因为当以 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为 K 源，K 原子在液态时候均匀的分布在碳表面<sup>[21]</sup>。没有浸湿的催化剂积碳失活严重。

碱金属催化剂在高温固定床反应器中失活严重，因为高温下碱金属催化剂发生融化和结渣。

碱金属催化剂来源于生物质热解后的灰分，解决了灰分带来的问题的同时，还促进了生物质的热解以及焦油的催化裂解。其缺点即如上述，容易失活。

矾土搭载 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 作为催化剂，实验发现该催化剂很快达到了催化稳定状态且在之后的 30 小时的使用当中未发生失活，在催化剂表面只发现少许的积碳，但是使用该催化剂的气体产率比直接浸湿后使用的催化剂气体产率要低<sup>[22]</sup>。

Hauserman<sup>[23]</sup>用木屑热解后的飞灰作为碱金属催化剂,考查了碱金属催化剂在蒸汽气化的条件下对氢气产率的影响。催化剂的加入方式为干混加入。对飞灰的分析得到其组成如下: 15%MgO、44.3%CaO、14.5%K<sub>2</sub>O。该作者报道,在添加 20%飞灰的实验条件下,碳的反应活性提高了 9 倍,木屑的反应活性提高了 32 倍。但该作者对气体产率和焦油裂解的数据未报道。

Hallen<sup>[24]</sup>采用模型化合物用碱金属碳酸盐对焦油的催化效果进行了研究,结果表明:碱金属碳酸盐促进了乙醇和羧酸类化合物的裂解,但对乙醛和酮类化合物则几乎没有裂解作用,其裂解乙醇的活性顺序为: CaCO<sub>3</sub>>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。

Gebhard 等为裂解焦油特别开发了一种催化剂,命名为 DN-34,它是一种非 Ni 基催化剂。结果表明,该催化剂在微型反应器中对芳烃和多环芳烃的蒸汽重整有较好的催化活性,但是对苯和甲苯的催化活性较低。

该催化剂在床层中表现出了比微型反应器更高的催化活性,原因可能是增加了接触时间。在该条件下,该催化剂也表现出了一定的促进液气转换反应的能力,但是不能促进甲烷的蒸汽重整反应。

### 1.2.3.3 Ni 基催化剂

镍是 VIII 族元素, Ni 基催化剂常划分为 3 部分:

1. 镍元素; 2. 载体; 3. 助剂。Ni 是催化剂的活性位。载体常常选择矾土, 它的作用是给催化剂提供一定的机械强度, 使其能抵抗磨损和高温; 助剂往往是碱土金属, 例如 K、Mg, 它的作用是使催化剂具有更好的经济性。Mg 用来增加 Ni 晶粒尺寸的稳定性, K 的作用是中和催化剂表面的酸, 从而抑制积碳对催化剂的影响同时提高催化剂的活性<sup>[25]</sup>。

Ni 基催化剂的催化活性高, 可以提高 H<sub>2</sub> 和 CO 产率。Ni 基催化剂在相同的催化条件下, 催化活性是白云石的 8~10 倍。但是在催化裂解焦油的过程中容易发生失活。此外, Ni 基催化剂的价格昂贵, 这些都限制了它的大规模应用。

使 Ni 基催化剂活性降低的主要因素有:

- (1) 机械磨损。由于催化剂在反应器中的摩擦使得催化剂的比表面积下降, 从而降低了催化活性, 所以该催化剂不适合流化床, 需要重新设计反应器来减少催化剂的机械损耗。
- (2) 过高的温度会使催化剂烧结, 从而降低活性。
- (3) 积碳使催化剂比表面积减少, 阻止了活性位和反应物的接触, 降低了催化效果。
- (4) 有些气体会使 Ni 基催化剂中毒<sup>[26]</sup>。如 H<sub>2</sub>S 会占据活性位使催化剂中毒。此时当温



度高于 900℃ 时，可以恢复 Ni 基催化剂的活性。

#### 1.2.3.4 半焦

生物质半焦是生物质热解脱挥发份后的产物之一，由于是整个生物质气化工工艺的直接产物，在整个气化过程中来源稳定。许多文献报道，半焦对生物质气化焦油有较好的催化裂解作用。下吸式固定床气化工工艺之所以能产生相对其他气化工工艺焦油含量低的气化气，正是由于生物质热解产气向下流动通过灼热的半焦床层，半焦的催化作用以及高温使焦油裂解，出口的气化气因而含有较少的焦油。丹麦技术大学 (Technical University of Denmark) 提出的多级气化工工艺<sup>[11]</sup>，将第一级生物质热解产气在第二级部分氧化燃烧提高温度后通过生物质半焦床层，从而得到含有焦油量较少的气体 ( $<15\text{mg/Nm}^3$ )。El-Rub Z. A. 等<sup>[27]</sup> 选用酚和萘作为焦油模型化合物，在实验室常压固定床反应器内对生物质半焦、煅烧白云石、橄榄石、流动催化裂解催化剂、生物质热解灰和 Ni 基催化剂催化裂解焦油的活性进行了实验比较，实验温度范围 700℃~900℃，空床接触时间 0.3s，整个实验在 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 气氛下进行，实验结果指出半焦具有焦油的催化活性。

#### 1.2.3.5 小结

白云石是一种高效的焦油裂解催化剂，在合适的操作条件下，白云石对焦油的催化效果可达到 100%。白云石由于积碳和磨损会降低活性，不过由于其廉价的价格，所以成本相对不高。煅烧后的白云石在 800℃ 以上的温度下催化能力最高，其对 CO<sub>2</sub> 重整反应的催化能力比水蒸气重整反应的催化能力高。研究表明，白云石中铁的含量高低和催化剂的活性有直接关系，铁含量高则催化活性高，反之则催化活性低。白云石对甲烷重整反应没有催化作用，故对于产气为合成气，则不能以白云石为催化剂。

碱金属催化剂以湿浸或干混合的方式与生物质一同进料，它显著的降低焦油含量并且降低产气中甲烷的含量。但是，碱金属催化剂回收比较困难，成本较高。生物质热解灰分当中含有大量的碱金属碳酸盐，所以灰分可以作为有效的碱金属催化剂来使用。但是在流化床反应器中容易发生飞灰结渣。碱金属催化剂还可以以矾土为载体，从而提高了其机械强度，而且有效的抑制积碳给催化剂带来的不利影响。

Ni 基催化剂可以高效的减少焦油的含量并且可以调节产气的质量，在 780℃ 的流化床反应器中，Ni 基催化剂活性最高。当操作温度在 600℃ 时，Ni 基催化剂可催化生成富甲烷气体。该催化剂失活的主要原因是积碳和镍晶体烧结长大。

生物质半焦最大的优势在于其本身来自于生物质热解过程，所以来源稳定并且成本低，不需要装填和回收。在较高的温度下，半焦对生物质焦油有不错的催化活性。但是根

据本文后续章节的实验研究表明，半焦催化裂解焦油生成大量的积碳，失活较为迅速。

### 1.3 主要研究内容及全文结构

#### 1.3.1 主要研究内容

本论文对国内外生物质利用的现状以及生物质气化过程中产生的焦油脱除方法的研究进展进行了详尽的文献调研，在此基础上，研制出廉价且强度性能优良的多孔白云石颗粒催化剂，能抵抗较高强度的机械磨损，同时对该催化剂的各项宏观物理性质进行表征。为了对该催化剂进行评价，设计并制造了 2 套固定床催化剂评价装置。采用生物质气化气中的代表成分乙酸和苯作为模型化合物，通过配置一定比例的含有模型化合物的混合气体代替实际的生物质气化气。考查多孔白云石颗粒对焦油的裂解效果及其对焦油催化裂解反应的选择性，探讨了催化裂解过程中的积碳行为以及该催化剂的失活行为。此外还对该多孔白云石颗粒催化剂的再生性能进行了实验研究，结果表明该催化剂有优良的再生能力且可以实现反应器内的原位再生。

在以上实验的基础上对多孔白云石颗粒催化裂解焦油的反应动力学进行了数学表征，提出一级反应动力学方程，并验证了模型的正确性。

为了能对该多孔白云石颗粒催化剂的性能有较直观的比较。本论文还对目前研究较充分的商用 Ni 基催化剂和自制半焦从活性和选择性以及动力学参数等方面进行综合比较。着重对 Ni 基催化剂和半焦催化裂解焦油的活性、对平行反应的选择性、以及抗积碳抗失活能力和再生能力进行了横向比较。结果表明，Ni 基催化剂性能较好，但是考虑到其高昂的成本，所以其性价比并不理想。而成本的控制正是本文开发多孔白云石颗粒催化剂的初衷，这更凸显了本文多孔白云石颗粒催化剂的优势。

由于时间有限，整个论文没有考虑加入 $H_2O$ 和 $CO_2$ 后对催化裂解的影响，即没有考虑重整反应的影响，而仅考查了在 $N_2$ 气氛下多孔白云石颗粒的催化裂解行为，因此会导致催化裂解转化率的下降以及较为严重的积碳失活问题。鉴于此，本文下一步工作需要在通入 $H_2O$ 和 $CO_2$ 的气氛下考查多孔白云石颗粒催化剂的性能，提出多孔白云石颗粒的改性方法，进行实验验证。开始采用真实焦油来代替模型化合物作为考查的重点。以期得到活性和经济性能均较为优异的用于生物质气化焦油催化裂解的多孔白云石颗粒催化剂。

#### 1.3.2 各章内容介绍

本文各章内容如下：

第一章对目前国内外生物质利用的现状和焦油去除的主要技术进行了总结和评述，提

出本文的研究技术路线。

第二章制备了一种多孔白云石颗粒催化剂，并对该催化剂的宏观物理性质进行了表征；同时对实验装置的设计以及实验理论与分析方法进行了介绍。

第三章选取乙酸、苯作为焦油模型化合物，进行了多孔白云石颗粒、商业 Ni 基催化剂和自制半焦的焦油催化裂解实验研究，考查了反应温度、接触时间对乙酸、苯转化率的影响；并以活性、选择性、抗积碳失活能力以及再生性能为评价指标对三种催化剂进行了比较。

第四章建立了多孔白云石颗粒、Ni 基催化剂和半焦催化裂解焦油的宏观反应动力学模型，经检验，模型与实验结果吻合较好。

第五章是结论与展望。

## 第二章 实验材料、设备和方法

### 2.1 引言

焦油催化裂解指采用催化剂将成分复杂分子较大的有机化合物（如苯、萘、酚等）在常压，750℃~900℃高温和O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等气体存在的条件下，通过化学反应（如干重整反应、水气转换反应）使得焦油中的大分子有机物裂解成为小分子物质，这些裂解后的物质在常温下不冷凝，往往以永久性气体形态存在（如CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>）。因此催化裂解将气体中含有的焦油脱除的同时，还使焦油裂解成为小分子可燃物质，提高了生物质气化系统总体的能量利用率。

目前催化裂解焦油的方法，无论是采用炉内脱除或炉外脱除，都需要添加催化剂，区别在于添加催化剂的位置不同，前者直接将催化剂和待气化生物质一同进料，这一般用于流化床以及循环流化床气化过程；而后者主要是在气化装置之后单独设置焦油催化裂解装置（一般为固定床），在该装置中添加催化剂对通入其中的含焦油气体进行催化裂解达到除焦目的。两种添加催化剂的方法各有利弊：对于炉内添加催化剂的气化工艺，其整体装置紧凑、维护简单、处理量大，但是对于循环流化床，其中进行强烈的传热传质及燃烧过程，对于催化剂的磨损非常严重；而对于炉外单独设置裂解装置的工艺，焦油裂解较彻底，同时可以单独控制裂解条件和气化条件，但是由于增设了裂解装置，所以总体成本提高，操作较复杂，同时积碳问题比较突出。

目前针对生物质气化产生的焦油的研究还主要是以模型化合物替代的方式进行的。采用模型化合物作为真实焦油的代替，不仅可以在误差范围内反应真实焦油的裂解性质，还使问题简化。通过模型化合物得到的研究结果可以较为顺利的应用到真实焦油的情况。这符合科学研究的一般思路，也是本文开展工作的前提。

本文为了解决由于流化床中强烈的流体扰动导致的白云石磨损流失严重的问题，同时考虑到控制成本的需要，制备出以白云石为主要活性成分的多孔白云颗粒作为焦油催化裂解的催化剂用于炉内除焦，该催化剂具有强度高、比孔容大、廉价等优势。

### 2.2 多孔白云石颗粒催化剂制备工艺和基本性质表征及其他催化剂选取

#### 2.2.1 多孔白云石颗粒催化剂制备工艺

##### 1. 材料准备

制备多孔白云石颗粒催化剂使用的原材料有白云石粉末和其他辅助材料。

## 2. 制作工艺

将原材料称重后用温水混合（注意水分用量尽量要少，以刚好将粉末混合成块为宜）；之后通过催化剂成型装置挤压成型；成型的催化剂柔软含有水分，初步干燥后将其剪切为 4mm 颗粒，随后放入烘箱烘干 12 小时（120℃）；烘干后的催化剂颗粒在 900℃ 的马弗炉中煅烧 4 小时；煅烧后常温冷却 20 分钟，放入干燥器备用。

### 2.2.2 多孔白云石颗粒催化剂的性质

#### 1. 强度

用硬度计测定多孔白云石颗粒强度。按照本文所选用的比例制备的多孔白云石颗粒的强度等于 13.3N，而天然白云石颗粒的强度较低，不足 1N<sup>[28]</sup>，图 2-1。

#### 2. 比表面积和孔结构测定

固体催化剂在催化反应过程中反应进行的地点是催化剂的孔和表面，所以比表面积和孔结构是其最重要的两个宏观物理性质。催化反应的关键步骤往往受到扩散效应的影响，这就取决于催化剂的上述两个宏观物理性质。所以针对固体催化剂比表面积和孔结构的测定是表征催化剂最基本的工作。

目前针对催化剂比表面积和孔结构的测定方法，主要有蒸汽的物理吸附以及压汞法两个主要方法。本论文使用压汞法测定比表面积和比孔容。

##### ■ 比表面积

催化剂比表面积是指单位质量的多孔物质内外表面积的总和，单位为  $\text{m}^2/\text{g}$ ，简称比表面。天然白云石颗粒由于产地的不同，其比表面积不尽相同，但文献报道最大值小于  $12\text{m}^2/\text{g}$ <sup>[29]</sup>。按照本论文中描述的原料配比制备的多孔白云石颗粒，其比表面积为  $17.8\text{m}^2/\text{g}$ ，图 2-1。

##### ■ 孔结构——比孔容

1g 催化剂颗粒内所有的孔的容积总和成为比孔容积。当粒径在  $5\text{mm} < D < 40\text{mm}$  时，天然白云石的比孔容小于  $0.41\text{cm}^3/\text{g}$ <sup>[25, 26]</sup>，按照本论文中描述的原料配比制备的多孔白云石颗粒，其比孔容为  $0.78\text{cm}^3/\text{g}$ ，图 2-1。

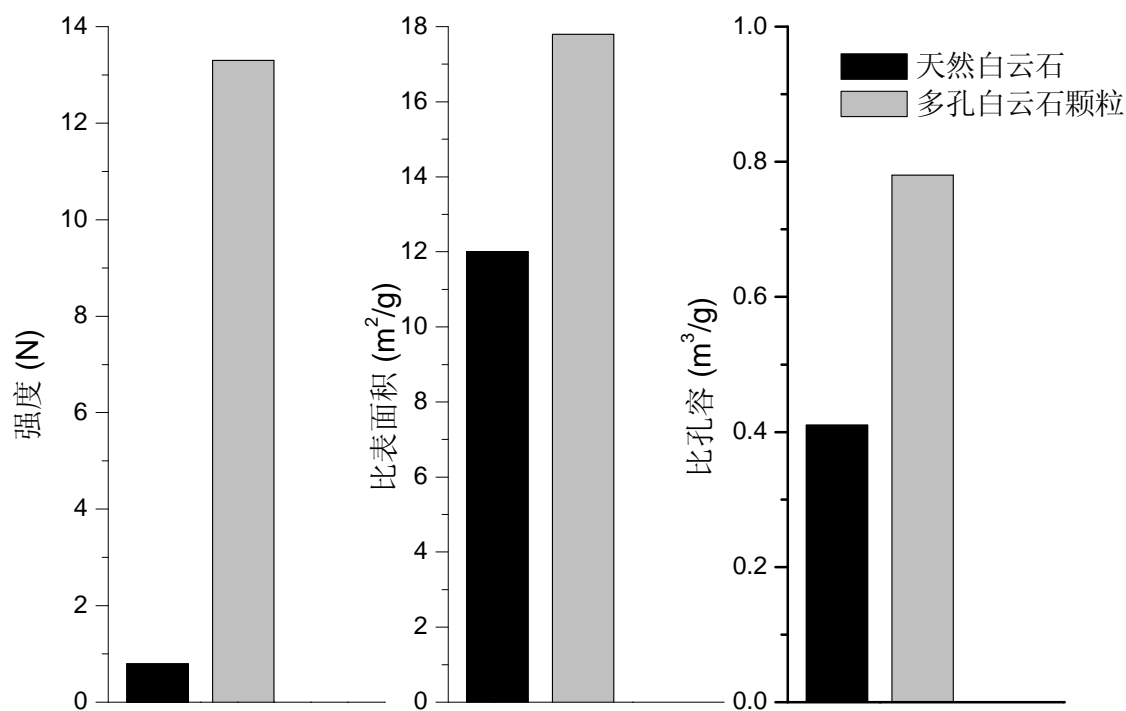


图 2-1 多孔白云石颗粒与天然白云石强度、比表面积、比孔容的比较

Fig.2-1 Comparison of the Strength, specific area and pore volume of the porous granular dolomite and nature dolomite

添加辅助材料显著增加了多孔白云石颗粒的比表面积和比孔容，但是它的添加量并不是越多越好，在实验的范围内，添加量如果超过 0.6（辅助材料：白云石）时，制造的多孔白云石颗粒强度很差，基本上经不起碰撞。所以针对不同的应用场合，应综合权衡来确定辅助材料的添加量。

### 2.2.3 其他催化剂选取

本文选取研究比较广泛的 Ni 基催化剂和生物质半焦作为对比。

#### 1. Ni 基催化剂

选用的 Ni 基催化剂由中国石化齐鲁分公司研究院生产（型号 Z501，镍为活性组分，多孔复合物为载体）。该催化剂用于以轻油、液化气、含烃干气等烃类的水蒸气转化制取富甲烷气体过程。在该催化剂作用下，烃类与水蒸气转化过程首先进行的是烃类裂解反应、水蒸气转化反应，而后裂解产物加氢、碳氧化物甲烷化反应，最终生成富甲烷气体。反应如下：

- (1)  $C_nH_m \rightarrow C_{n-1}H_{m-x} + CH_x$   
 $\rightarrow C_{n-2}H_{m-2x} + CH_x$   
 $\rightarrow C_{n-3}H_{m-3x} + CH_x$   
 $\rightarrow \dots\dots\dots CH_x + CH_x$
- (2)  $CH_x + H_2O \rightarrow CO + (1+2X)H_2$
- (3)  $CH_x + (4-X)H \rightarrow CO + (1+2X)H_2$
- (4)  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$
- (5)  $CO + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- (6)  $CO_2 + 4 H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$

Z501 型 Ni 基催化剂的物理性质见表 2-1，其形态见图 2-2：

表 2-1 Ni 基催化剂基本物理性质

Table 2-1 Basic physical properties of Ni-catalyst

性质	数值
形状	圆柱颗粒状
规格	$\Phi 5 \times 5\text{mm}$
颜色	黑色
堆积密度	$0.95 \sim 1.15\text{kg/L}$
侧向抗压强度	$\geq 120\text{N/cm}$
Ni 负载量（氧化态 Ni）	$\geq 50\%$



图 2-2 Z501 型 Ni 基催化剂

Fig. 2-2 Ni based catalyst (model: Z501)

## 2. 生物质半焦

文献[27]的作者将生物质半焦与煅烧后的白云石、橄榄石、生物质灰分和Ni基催化剂进行综合比较,在温度范围 700~900℃,添加CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O进行重整反应的条件下,考查上述催化剂对生物质焦油催化裂解的效果,结果表明在众多催化剂中,生物质半焦不仅廉价而且具有较高的催化活性。基于此,本文选取半焦作为本文的研究对象之一。

本文选用的半焦为实验室自制,生物质材料选用过 80 目木粉。制取方法参考国家标准中关于煤焦制备的方法。具体制备方法如下:

- (1) 马弗炉升温至 900℃。
- (2) 取 300mL 带盖坩埚 3 个,内装填坩埚总容积 90%左右的木粉,铺平加盖,置于坩埚架上,送入 900℃的马弗炉中开始制焦。此步骤要求实验开始时的 3min 内恢复至 900±1℃。
- (3) 在 900℃马弗炉中保留至坩埚内木粉不再有挥发份析出。
- (4) 取出坩埚,在空气中冷却 5~6min,随后放入干燥器内,冷却至室温(约 20min)。

需要注意的是,判断坩埚内的木粉不再有挥发份析出的标准是坩埚盖和坩埚边缘接触的缝隙不再有可燃烧气体析出,即不再观察到此处有燃烧现象。制得的半焦如图 2-3 所示,其密度为 0.14g/cm<sup>3</sup>。



图 2-3 生物质半焦

Fig. 2-3 Biomass char produced from wood flour



## 2.3 实验装置

### 2.3.1 催化剂评价装置的要求

本文的主要工作是对生物质焦油催化裂解催化剂进行开发研究，着重需要对其性能做出客观的评价，从而为工业化应用提供支持。催化反应的进行离不开一定的反应器，大型工业化生产的装置在大规模使用某种催化剂前总需要进行实验室小规模催化反应实验，可见实验室规模的反应器的目的仅仅是为了进行相关的研究而不像工业化大型反应器那样是为了生产的目的，一般的工业化反应器在催化反应进行的同时往往还伴随有强烈的传热传质，基于如此复杂的状况，想深入探求某种催化剂的优劣就显得比较困难。因而实验室规模的反应器就必须将传热传质等其他影响因素控制在可以忽略的范围内，从而对催化剂的性能做出真实的判断。所以实验室规模的反应器的参数设计、条件控制比工业化反应器的要求更高。

总体来说，对于实验室规模的反应器设计，需要兼顾如下三方面<sup>[30]</sup>：

- (1) 由于温度对于反应的影响很大，所以反应器需保持恒温；
- (2) 保持稳定的空速（或停留时间）；
- (3) 分析取样的便捷性。

基于以上考虑，本文选用目前比较常用的小型固定床反应器作为催化裂解催化剂评价装置。

### 2.3.2 实验装置 1

实验室常用的微型固定床反应器当在反应管内添加足量的催化剂时就是积分反应器。这类反应器内部由于添加了足量的催化剂，所以反应器进出口的反应物浓度有较大的变化，而且由于催化剂添加量较大，所以在截面方向和沿床层方向有较大的浓度和温度梯度，故进出口的反应速率差异较大，其得到的结果反应的是整个催化剂床层的积分效果。从这个角度看来，积分反应器得到的反应速率等数据存在一定误差。之所以在此处使用，是为了更加贴近工业化的反应器。

裂解装置 1 主要包括电炉、固定床反应器、进样单元、温控单元及气体净化单元等部分，如图 2-4 所示：

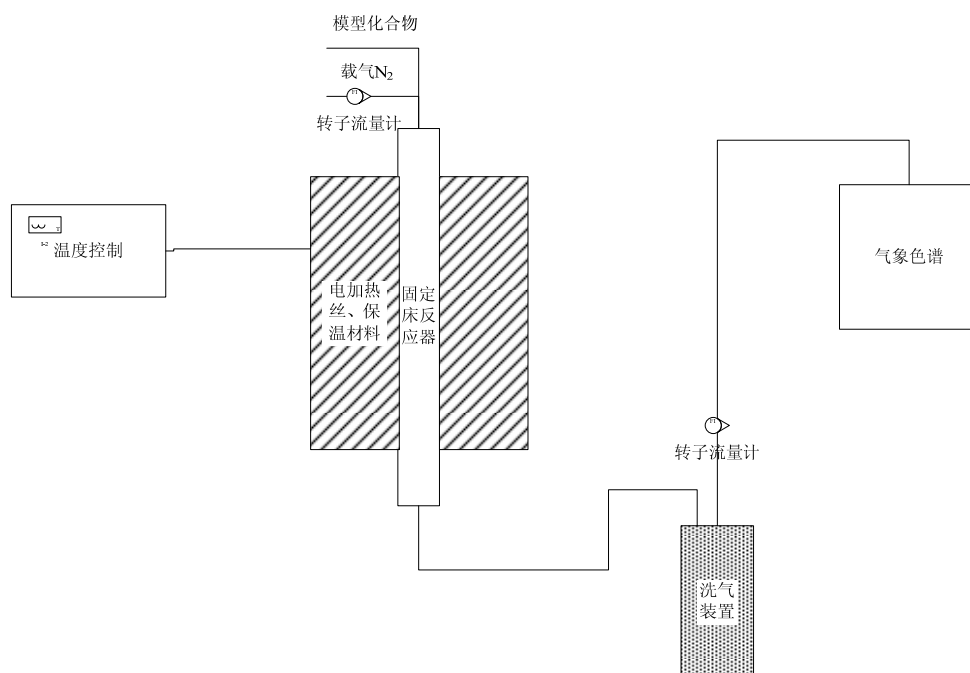


图 2-4 焦油固定床催化裂解实验装置示意图

Fig.2-4 Schematic diagram of a fixed-bed reactor for biomass gasification tar catalytic cracking

其中：温控装置和电炉对反应管加热并保持需要的温度；出口和入口各安装一个转子流量计用于记录进口气体的流量；洗气装置内添加一定的溶剂与气体过滤装置一起对反应器出口的气体净化。

焦油催化裂解反应器由不锈钢钢管制成，内径  $\Phi 45\text{mm}$ ×长 300mm。通过外部电加热丝加热，温控装置使温度维持设定的温度值，加热丝外部包裹外径 460mm 的隔热材料对反应管保温，减少散热对温度的不良影响。反应管和外部管道使用法兰连接，其上通过 6 颗螺栓固定，安装法兰时需均匀用力以防止连接处气体泄漏。反应管出口和入口各加装一个小型套管式换热器用来冷却气体，套管的外径  $\Phi=39\text{mm}$ 。在反应管出口设置取气装置，对反应后的气体采集、分析（图 2-5）。具体实验装置见图 2-6：

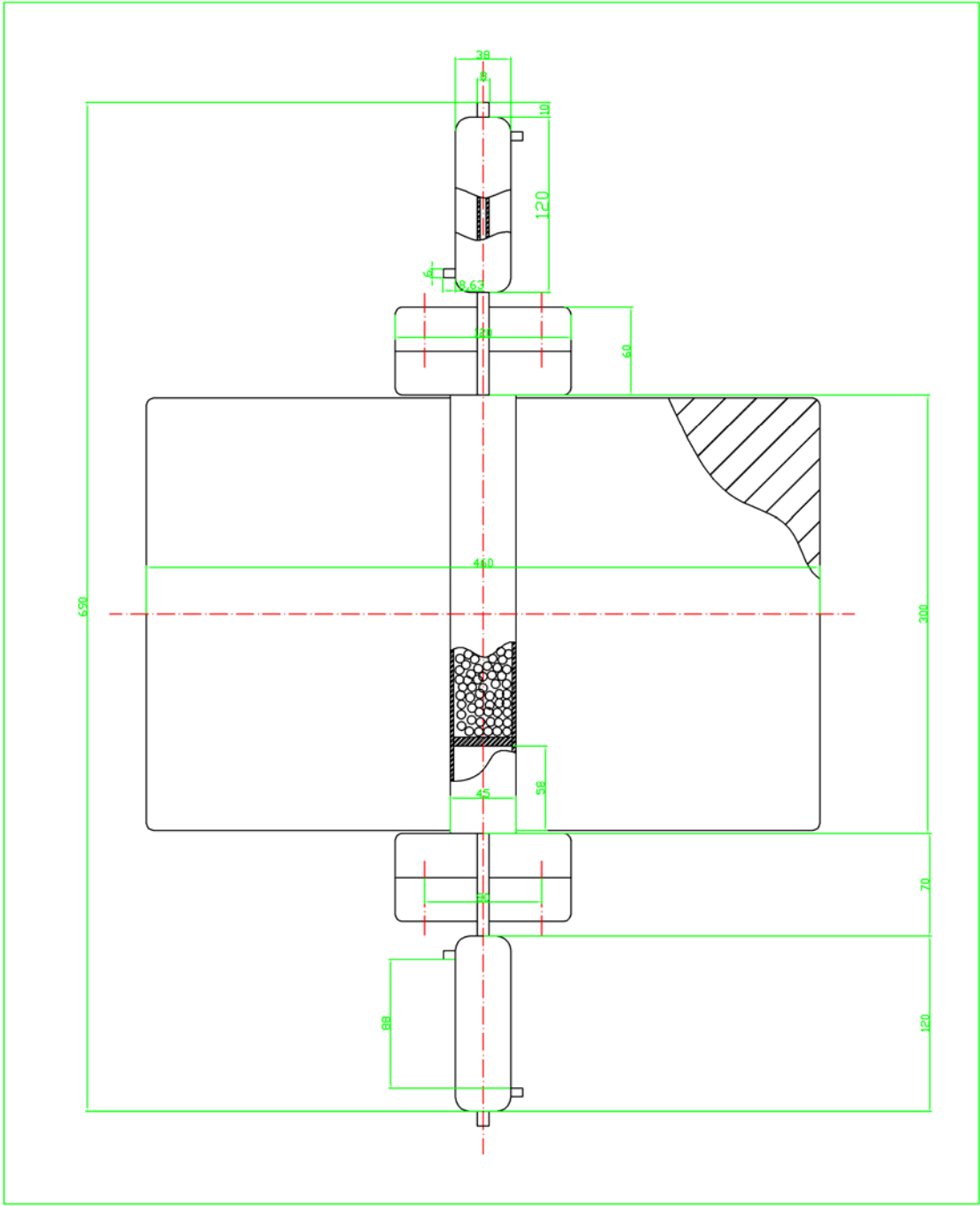


图 2-5 反应器 1 正视图

Fig. 2-5 Front view of reactor-1



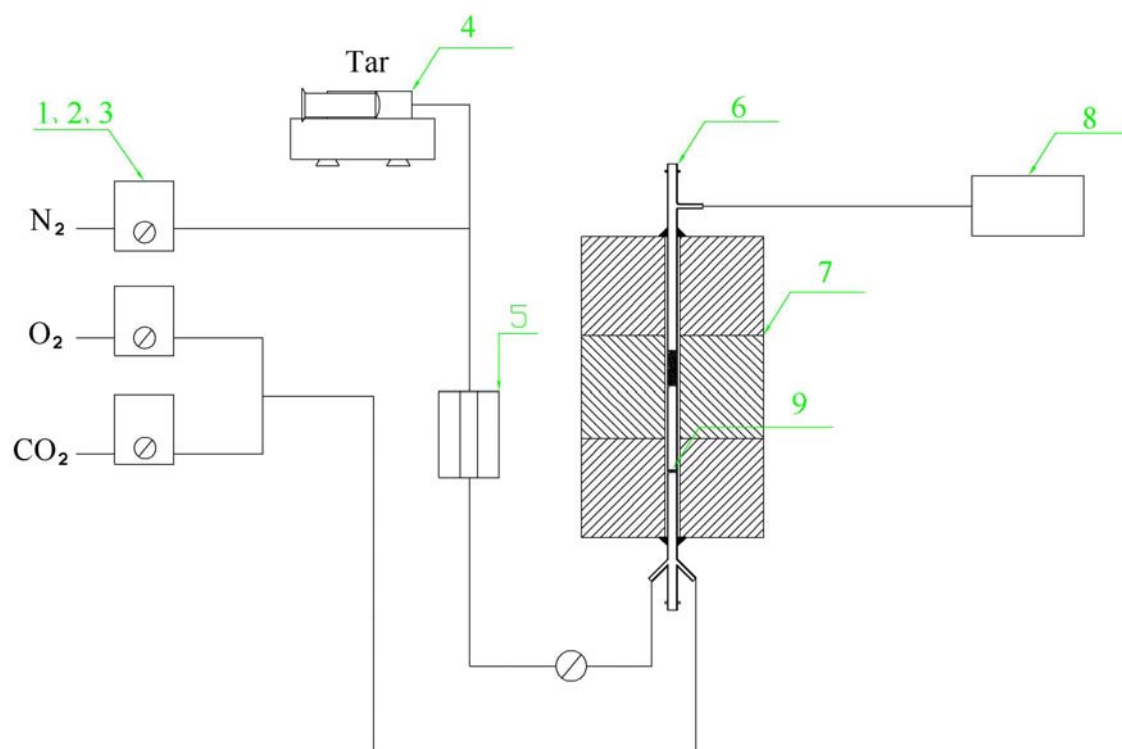
图 2-6 实验装置 1 实物图

Fig. 2-6 Photo of experimental equipment-1

### 2.3.3 实验装置 2

#### 2.3.3.1 反应管及其附属设备的设计

实验装置 2 是在装置 1 的基础上修改得到的，装置 1 中存在的问题在装置 2 中得到了改进，同时添加了一些新的设备。图 2-9 所示为装置 2 的示意图，实物图见图 2-8。



1、2、3- 气体质量流量计 4- 注射泵和注射器 5- 气化器 6- 石英反应管 7- 加热套和保温材料 8- 气相色谱 9- 筛板

图 2-7 实验装置 2 流程图

Fig. 2-7 Schematic diagram of experimental equipment-2



图 2-8 实验装置 2 实物图

Fig.2-8 Photo of experimental equipment-2

针对实验装置 1 的不足，在设计装置 2 时进行了大量改进：

1. 由于反应管较长，所以出口的气体温度已经较低，完全可以通过气袋采集，所以去掉装置 1 中的套管换热器。
2. 去掉出口气体洗气装置和过滤装置，因为其会吸收或吸附裂解气中的焦油成分而造成误差。
3. 考虑到手动进料存在较大的误差，所以添加注射泵，这样就使得进料趋于稳定。
4. 在进入气化器的进样管出口处安装注射针，将焦油模型化合物在气化器中蒸发成气态，通过载气 $N_2$ 将其送入反应管内进行裂解反应，这样就避免了焦油以液态方式直接滴入反应管的情况下导致的脉冲，使裂解反应能尽快的趋于稳定。
5. 将装置 1 中使用的不锈钢反应管改为石英管，这不仅能观察到反应管内部的情况，更重要的是可以避免金属材质的反应管对催化裂解反应的不良影响。
6. 在石英管内添加两块筛板，上部筛板添加催化剂，下部筛板添加石英砂，作用有两个，一是为了稳定气流；二是使得气体能在石英砂床层内预热到一定温度，避免进入催化

剂床层的气体温度离设定值偏差较大而导致催化剂床层温度波动。

7. 为了排除反应器的管壁效应和床层过热，反应管直径 $d_r$ 和催化剂颗粒直径 $d_g$ 比应  $6 < d_r/d_g < 12$ <sup>[30]</sup>，由于本文中自制的多孔白云石颗粒规格为 $\Phi 3 \times 4\text{mm}$ ，所以反应管的内径 $d_r$ 应  $18 < d_r < 36\text{mm}$ 。所以装置 2 适当减小反应管的内径。同时为了使反应管内的恒温段更长，反应管和加热段长度都相应增加。

气化器的设计参数如图 2-9 所示，工作时气化器设定温度为  $300^\circ\text{C}$ ，内部填充一定量的瓷珠以增加传热效果。气化器由石英管制成，上部开口用胶塞封口，焦油模型化合物通过管路输送进入气化器内升温气化后用 $\text{N}_2$ 作为载气通入反应管。

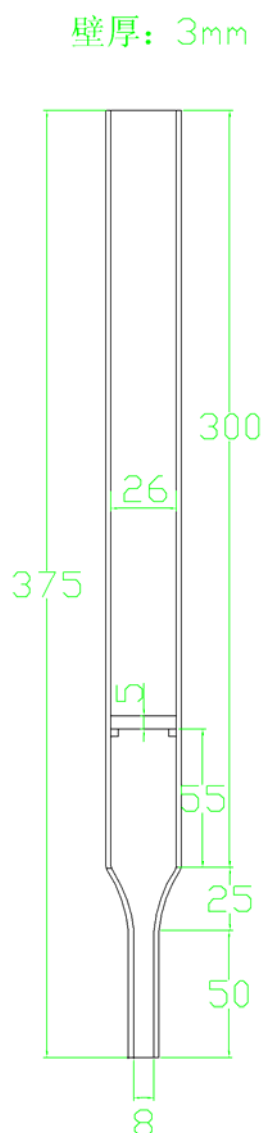


图 2-9 气化器设计图

Fig. 2-9 Front view of the gasifier

反应器的设计参数如图 2-10 所示。

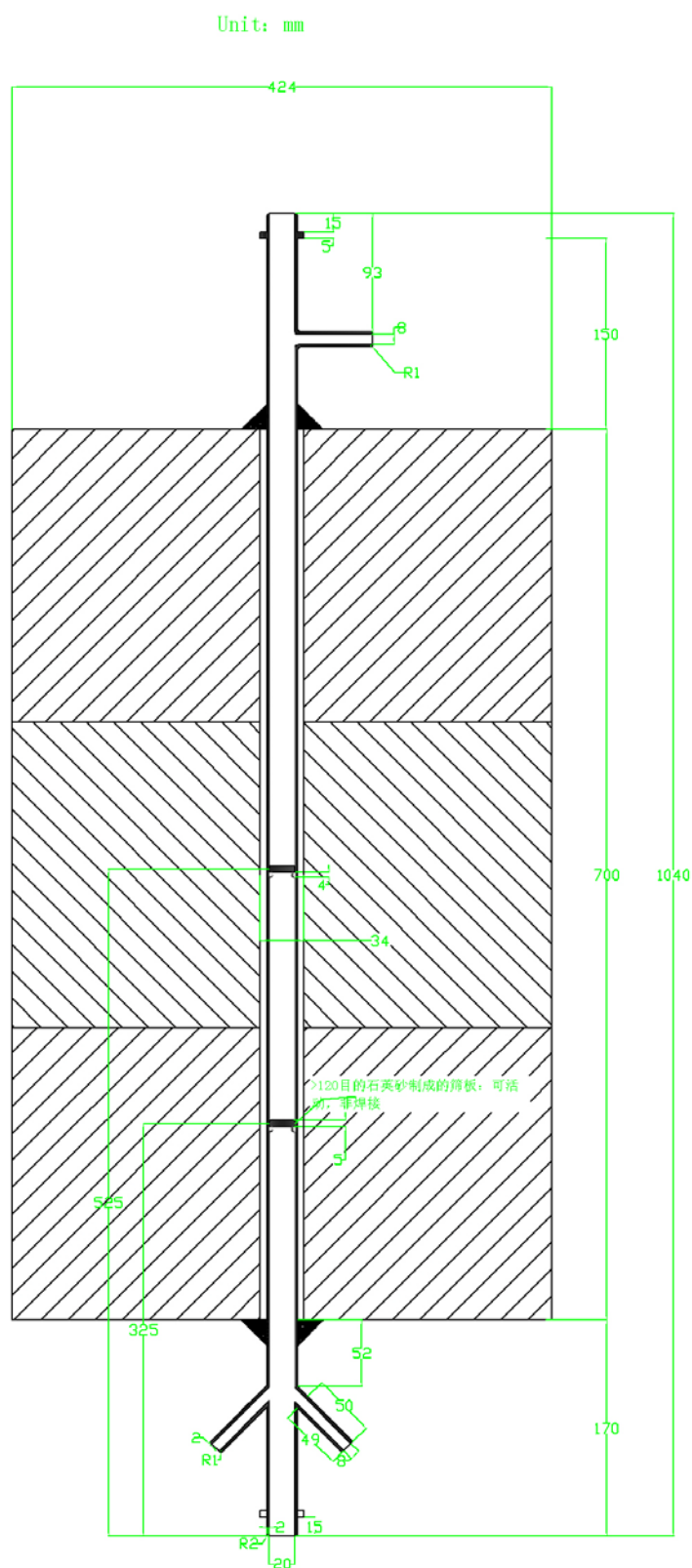


图 2-10 反应器设计图

Fig. 2-10 Installation diagram of the reactor

石英反应管入口处管路分两路，一路用于进来自气化器的载气 $N_2$ 和焦油模型化合物的混合气体，另一路用于进 $CO_2$ 和 $O_2$ 等其他气体。具体构造和规格如图 2-11。



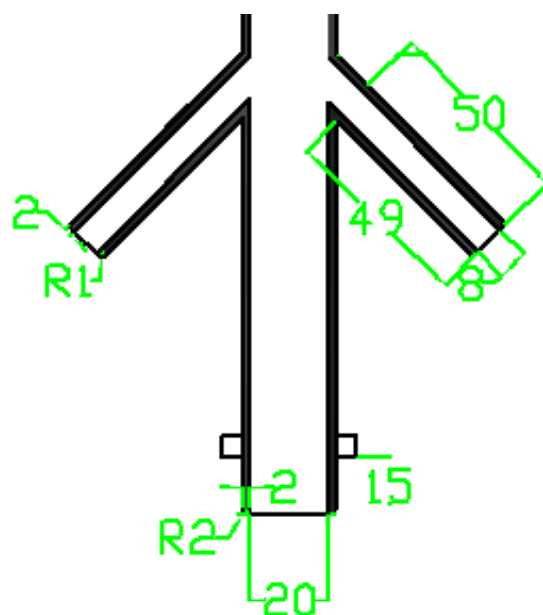


图 2-11 反应管入口管路设计

Fig. 2-11 Inlet structure of the reactor

反应管内筛板由大于 120 目的石英砂烧结而成，固定在管内用于搭载催化剂和石英砂，如图 2-12 所示。

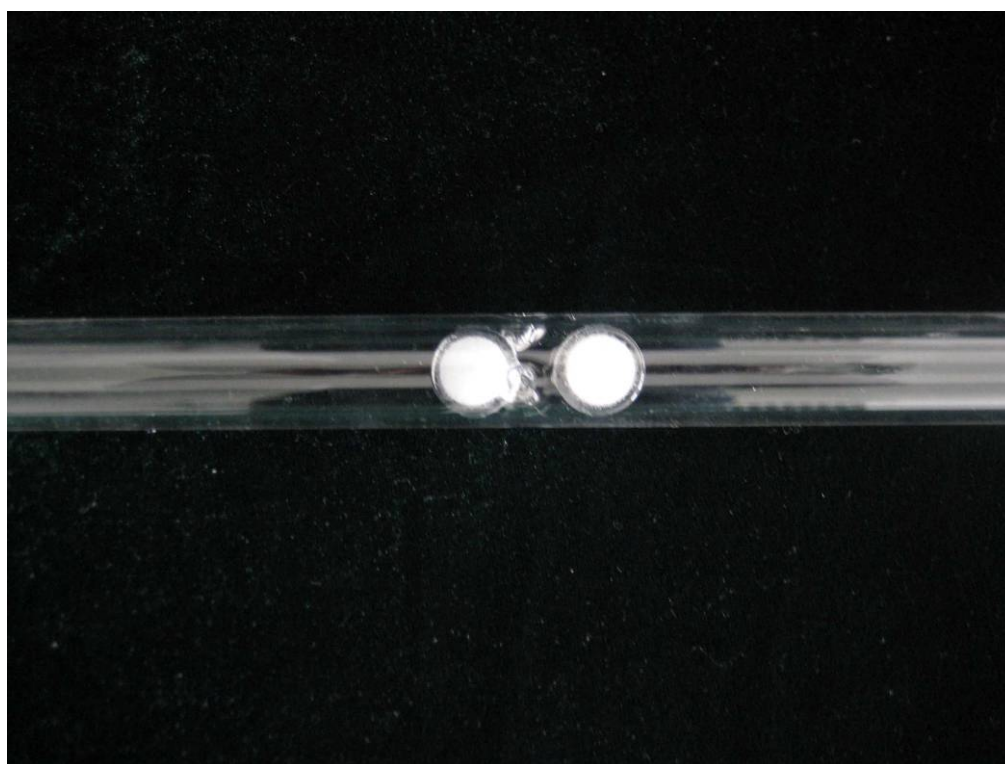


图 2-12 筛板

Fig.2-12 Sieve plate in reactor

在石英管的出口和入口处各设计一对固定栓，用于使胶塞固定。如图 2-13 所示。





图 2-13 用于固定胶塞的栓

Fig2-13 Pins used for stabilizing the plug

选用北京圣业公司生产的气体质量流量计控制气体流量，规格如表 2-2 所示：

表 2-2 质量流量计参数

Table 2-2 Parameters of the mass flow controllers (MFC)

型号	适用气体	最大量程 mL/min	适用压力 MPa
SY-9302B	N <sub>2</sub>	1500	0.3
SY-9302B	O <sub>2</sub>	600	0.3
SY-9302B	CO <sub>2</sub>	600	0.3

注射泵为保定兰格恒流泵有限公司生产，型号为 LSP01-1A。最小进样量 0.01 $\mu$ L/min。

### 2.3.3.2 反应器温度分布

考虑到开展催化剂评价和动力学实验需要保证催化反应所处的温度恒定，所以反应器恒温段的位置和长短就成为该反应器设计优劣的重要指标之一。为了得到所设计的反应器恒温段情况，需要测定该反应器的温度分布。

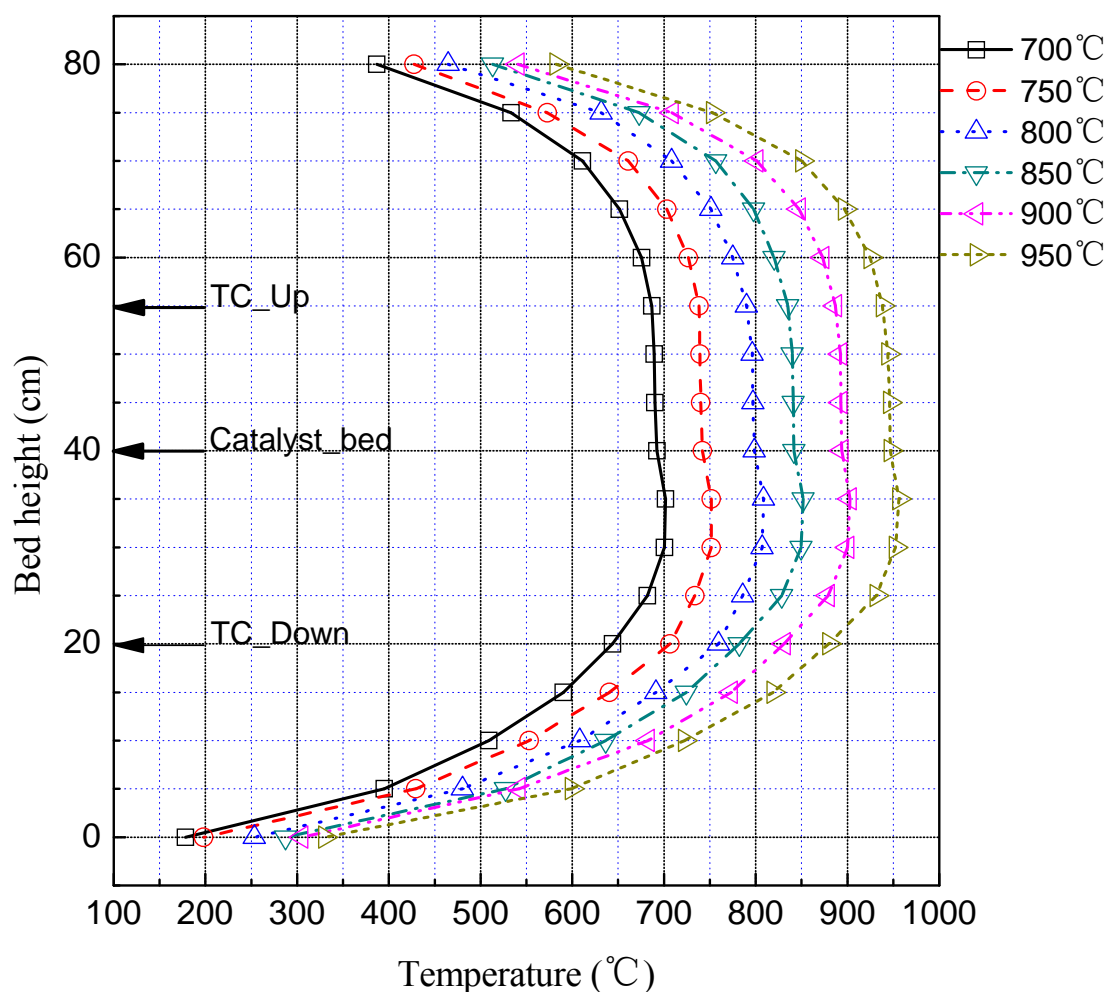


图 2-14 反应管温度分布图

Fig 2-14 Temperature profile along the reactor height

图 2-14 是该反应器沿管程方向的温度分布情况，横坐标为温度，纵坐标是反应器的管程高度，6 条曲线分别代表了开展实验需要的温度范围。图中标出了筛板的位置即催化剂床层所处的位置以及热电偶的位置，从图中可以看出，反应管的温度分布成带有平底的拱形分布，而催化剂床层恰好处于拱形的平底部位，恒温段约 40cm，可以满足实验的要求。

## 2.4 实验理论和方法

### 2.4.1 概述

针对催化剂实验主要包括两类：一类是催化剂评价实验；一类是动力学实验。二者所使用的设备没有过多的差别，区别仅在于对于催化剂评价实验，考查的是选用不同的催化剂在相同的实验条件（温度、空速、压力和原料配比）下对特定反应催化性能的高低。而对于动力学实验则是针对某一种固定的催化剂，通过改变不同的实验条件从而得到该催化剂催化性能的实验数据。

无论是催化剂评价实验还是动力学实验都需要用于催化反应的反应器，目前广泛采用的是管式反应器，而实验室常用的管式反应器已在 2.3.1 节叙述。这类反应器共同的特点是在其内部装填一定量的催化剂，通过外部方法来维持恒定的温度（如电炉丝加热、水浴加热等）和压力，催化反应在反应器内进行。

除了管式反应器作为整个系统的核心外，在反应器的入口处需设置分析装置，进样装置，一般对于液体物料需要用泵或蒸发的方法将其送入；在反应器的出口处需设置采样装置对来自反应器的产物进行分析，从而得到该催化剂活性和选择性等数据。

## 2.4.2 实验方法

本实验需配置含有一定量焦油模型化合物苯或乙酸的气体，本文采用体积分数 5% 的苯或乙酸和 95% 的  $N_2$  组成的混合气体作为进料。温度范围  $600^{\circ}\text{C} \sim 900^{\circ}\text{C}$ ，接触时间范围  $0.3\text{s} \sim 2.0\text{s}$ 。催化剂的填充体积：装置 1 中为 250mL；装置 2 中为 18.9mL。整个实验分为两个阶段，第一阶段在装置 1 上进行多孔白云石颗粒的活性实验和动力学实验；第二阶段在装置 2 上进行多孔白云石颗粒的失活和再生实验以及 Ni 基催化剂和半焦的评价实验和动力学实验。

### 一、 多孔白云石颗粒活性和动力学实验

实验所用装置为装置 1，参数见 2.3.2 节。将 250mL (117.1g) 多孔白云石颗粒填入反应器。使用注射器注入模型化合物乙酸、苯，持续进料 25min，载气为氮气。在预定的温度和接触时间下进行实验。在进料开始后的 18min、20min、25min 用气袋采样。样品气体通过气相色谱仪（岛津 GC2010-A）分析其主要成分： $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $O_2$ 、 $C_2H_4$ 、CO 和  $CO_2$ ，求得产气质量。催化裂解结束以后，回收反应后的多孔白云石颗粒以及反应器内壁上的积碳，并用电子天平称重，得到积碳量。

### 二、 多孔白云石颗粒失活和再生性能实验以及 Ni 基催化剂和半焦的评价实验和动力学实验

实验所用装置为装置 2，参数见 2.3.3 节。

实验方法如下：

1. 在反应管内填 18.9mL 的催化剂（8.83g 多孔白云石颗粒、14.9g Ni 基催化剂、2.69g 半焦）。
2. 加热炉体达到需求温度。
3. 通入按比例配制的混合气体，包括  $N_2$ 、 $CO_2$ 、 $O_2$ ，本实验暂时仅考虑以  $N_2$  为载气的情况。具体的实验参数见表 2-3。

4. 通过注射泵将焦油模型化合物苯注入气化器，在载气 $N_2$ 的携带下进入反应管，不同条件下所需流量见表 2-4。进料开始前 10min排空，之后通入反应器内，进料 6 分钟。

注：由于在多孔白云石颗粒催化剂和 Ni 基催化剂的失活实验中发现苯在进料开始的前 7 分钟内维持较稳定的催化活性，同时由于在接触时间等于 0.9s 和 1.1s 时反应气的流量较小，此时为了取得足够分析的气样需要接近 1 分钟的时间，所以总体进料的时间定为 6 分钟。而在使用装置 1 实验时初始进样不稳定，经过预实验发现 18min 后即稳定，所以 18min 后开始取样，进样 25min。

5. 自通入反应器开始分别在第 1 分钟、第 3 分钟和第 5 分钟用气袋连续取气三次。

表 2-3 实验参数

Table 2-3 Experimental parameters

温度 $^{\circ}C$	接触时间 s	$N_2$ 流量mL/min	苯流量 $\mu L/min$
700	0.3	1097.39	209.50
	0.5	658.43	125.70
	0.7	470.31	89.79
	0.9	365.80	69.83
	1.1	299.29	57.14
750	0.3	1043.76	199.26
	0.5	626.26	119.56
	0.7	447.33	85.40
	0.9	347.92	66.42
	1.1	284.66	54.34
800	0.3	995.13	189.98
	0.5	597.08	113.99
	0.7	426.49	81.42
	0.9	331.71	63.33
	1.1	271.40	51.81
850	0.3	950.84	181.52
	0.5	570.50	108.91
	0.7	407.50	77.80
	0.9	316.95	60.51
	1.1	259.32	49.51
900	0.3	910.31	173.79
	0.5	546.19	104.27
	0.7	390.13	74.48
	0.9	303.44	57.93
	1.1	248.27	47.40

购买的Ni基催化剂是氧化态供货，即Ni以NiO的形态附着在载体上。使用前需对NiO进行预还原才能投入使用。还原催化剂可以在氮氢混合气或者氢在水蒸气气氛下进行还

原。本实验采用氮氢混合气来还原催化剂。还原时，在反应管内装填需要的Ni基催化剂用量，通入氮气升温至  $120^{\circ}\text{C}$ ，恒温 2 小时，这一步是为了使Ni基催化剂的水分蒸发；之后升温至  $250^{\circ}\text{C}$  开始通入氢气还原，然后逐步增加温度和氢气配给量，直至温度达到  $500^{\circ}\text{C}$ 。维持此时的温度和氢气流量 2 小时。整个还原过程中，氢气空速需大于  $500\text{h}^{-1}$ ，压力为  $0.1\text{MPa}$ 。

### 2.4.3 分析测试

#### 2.4.3.1 气体样品采样

整个反应器在出口和入口分别设置 1 个取样点。由于在实验开始时需待反应气体稳定后再通入反应器，前 10min 的进样需排空，所以在入口处取样点采用旋转三通，这样便于控制气流流向，如图 2-15 所示。在出口处最初也采用和入口同样的旋转三通，但是在  $850^{\circ}\text{C}$  以上时使用多孔白云石颗粒，出口气体中含有少量粘稠物质而旋转三通的气流通道非常细小，实验一段时间会被堵塞，因此在出口处使用普通的三通玻璃管，由于其流通横截面大而不会堵塞，如图 2-16 所示。

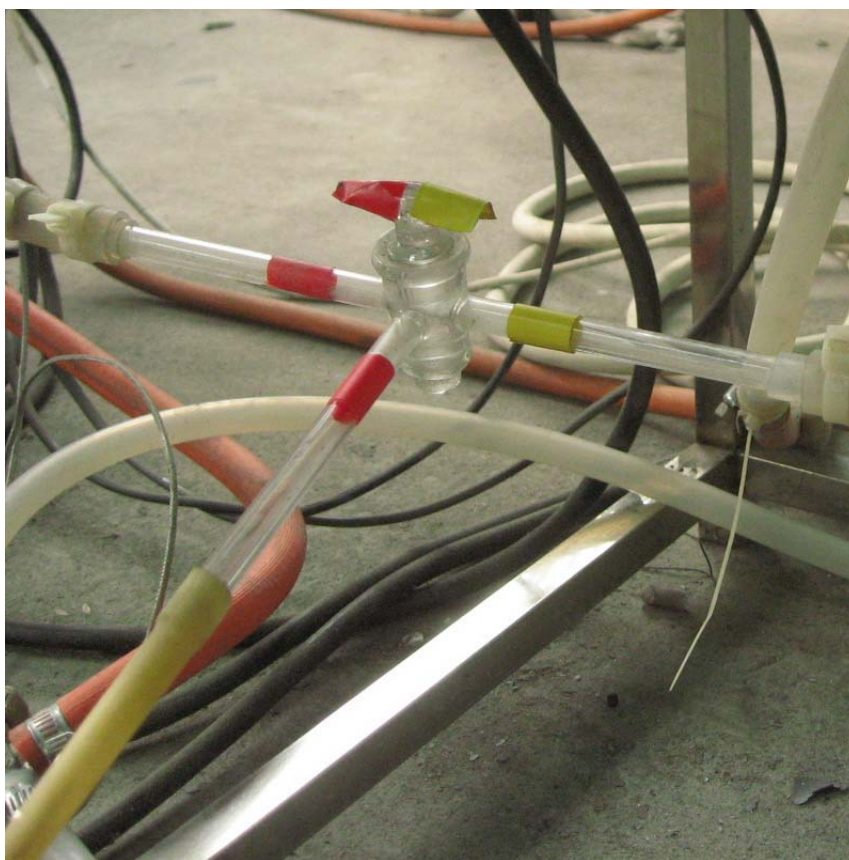


图 2-15 入口取样旋转三通实物图

Fig. 2-15 Photo of 3-way valve for inlet gas sampling



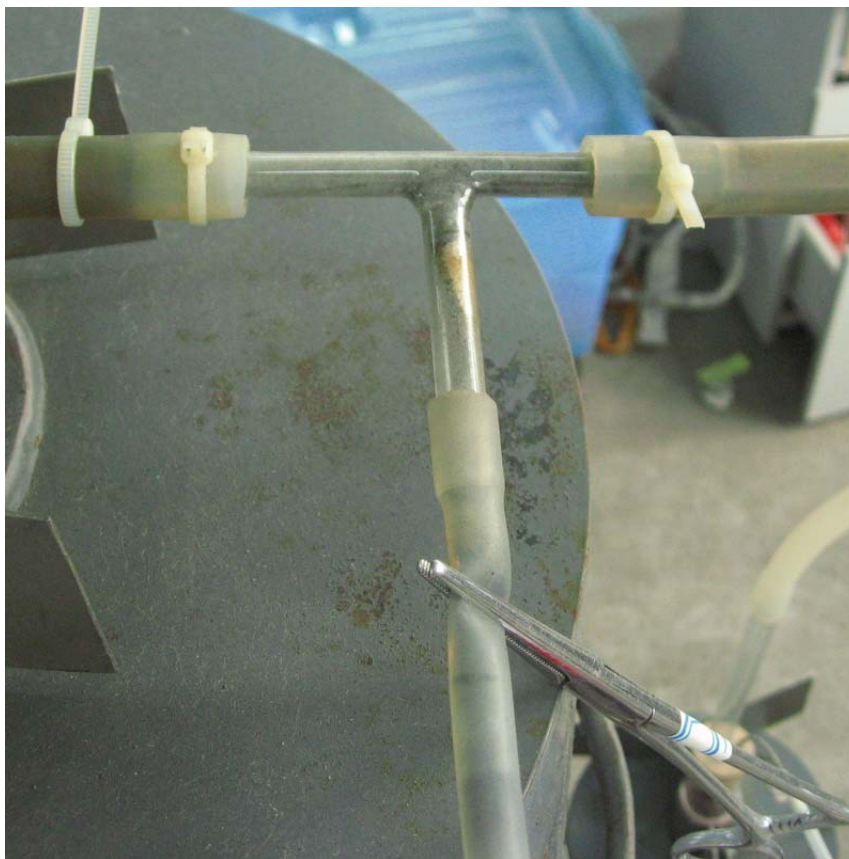


图 2-16 出口取样使用的三通管实物图

Fig.2-16 Photo of 3-way pipe for outlet gas sampling

通过气体采样袋采集气体,采样袋规格为0.5L,最大承压3kPa,最大使用温度为-30℃~+60℃。由于苯在铝箔复合膜气体采样袋内表面吸附严重,所以需选用Tedlar采样袋,经实际使用,苯、N<sub>2</sub>混合气体在该气袋中长时间放置(2~3天),没有发生苯吸附现象。采样前需使用入口和出口气体置换采样袋2次。

#### 2.4.3.2 苯和裂解气中永久气体成分分析

实验结束后,使用气相色谱分析采样气体,主要分析的项目有两组:一组是苯含量的测定;另一组是裂解气中永久气体的测定。由于气相色谱测试不同的物质所使用的检测器和色谱柱以及方法都不同,所以测样使用两台用途不同气相色谱仪。

测定苯浓度使用的色谱仪为岛津公司生产,型号为GC-2010(使用氢火焰检测器,色谱柱规格为0.25mm×30m),使用内标法建立方法文件,该色谱能用于苯、甲苯、邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯、苯乙烯、十一烷、乙酸乙酯和乙苯的定量测定。使用该色谱可以直接测定入口处和出口处气体的苯含量,方便的计算出苯转化率。

测定裂解气中永久气体的含量使用的色谱仪为岛津公司生产,型号为GC-20B-1气相色谱仪,该色谱可以对永久性气体H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>定量

测量。

### 2.4.3.3 催化剂积碳分析

分析积碳主要有两个方法：方法 1 是将实验结束后反应器内冷却的催化剂取出后测量其质量，减去实验前添加的催化剂质量得到积碳质量；方法 2 是通过物料横算得到积碳质量。根据质量守恒：

$$\text{进料苯的质量} = \text{未裂解苯的质量} + \text{生成气体的质量} + \text{积碳质量}$$

其中进料苯的质量、未裂解的苯的质量、生成气体的质量均可以精确测定，那么积碳的质量可以通过上述质量平衡式计算得到。

方法 1 简单实用，但是存在问题，对于 Ni 基催化剂预还原会使其中 NiO 的 O 原子还原为 H<sub>2</sub>O，所以 Ni 基催化剂的质量会减少，如果仍用初始时的质量数值则会带来较大误差，所以优先使用方法 2 确定积碳的质量。

## 2.5 小结

本章介绍整个实验过程所使用的装置、实验材料和实验方法，重点讲解了本文自制的多孔白云石颗粒催化剂的制备工艺。通过实验的论证对初期使用的实验装置进行了大幅度的改进，提高了对温度和气体流量的控制精度，从而提高了实验数据的可靠性和再现性。后续两章将介绍使用本章设备和方法所取得的实验数据。

## 第三章 催化剂对焦油催化裂解性能的评价实验

### 3.1 引言

对于那些已在工业领域广泛采用的催化剂，其全部都需要经过实验室阶段的开发和研究，取得良好的性能后方可投入使用。本文制备的多孔白云石颗粒催化剂最终的目的也是希望其能克服天然白云石在流化床等气化设备中使用强度过低磨损严重的问题，使该多孔白云石颗粒催化剂用于工业焦油脱除过程。

催化剂的整个生命周期，制备属第一阶段，通过一定的方法制得后，针对该催化剂的评价是第二阶段，也是更为复杂和重要的阶段，这一阶段需要采用更多的技术手段和设备，如果选取不当，往往会埋没实际上非常优秀的催化剂，所以合理的选择催化剂评价方法和标准对于催化剂的整个生命周期有至关重要的影响。但是目前对于催化剂评价的方法、所选的参数等尚没有可以遵循的标准，往往考查的方面不同，催化剂评价的方法和所选的参数也不同。但总体来说需包括以下三个方面：

#### 1. 活性

活性反映的是该催化剂改变反应速率能力的高低，是催化剂最为基本和重要的参数。但是根据目的的不同，活性可以采取不同的测定方法。如质量比速率、体积比速率等。在本文的研究中，选用更为直观的活性表达方法，即转化率  $X$ 。用转化率  $X$  表示活性的时候，需要指出是在什么样的空速（或接触时间即空时）下测定的。本文将焦油催化裂解转化率  $X$  定义为：

$$X = \frac{Tar_{in} - Tar_{out}}{Tar_{in}}$$

其中：

$Tar_{in}$ - 入口气体焦油含量

$Tar_{out}$ - 出口气体焦油含量

#### 2. 选择性

选择性（ $S$ ）指的是催化剂对一系列复杂反应中的某些反应的选择能力。依据目的产物的不同，选择性也有不同的结果。本文考查的是多孔白云石颗粒催化剂、Ni 基催化剂和半焦催化裂解焦油成为气态物质的能力，所以选择性定义为：



$$S = \frac{\text{焦油催化裂解生成的气态物质的质量}}{\text{反应初始状态下焦油的质量}} \times 100\%$$

### 3. 使用寿命（失活和再生性能）

使用寿命反映的是催化剂持续工作的能力。催化剂在使用过程中，随着时间的推移，不可避免的会受到毒性物质或者诸如积碳等各种不良因素的影响，出现催化能力降低甚至丧失的现象。此时需要更换催化剂或者对催化剂进行还原操作使其恢复催化能力。本文中对多孔白云石颗粒、Ni 基催化剂进行失活和再生行为的实验研究。

催化剂经过制备和评价这两个阶段后，还需要进行催化动力学研究。动力学研究目的是通过选取一定的模型，结合有限的动力学实验数据对模型参数解析，从而得到数学模型。一个合理的数学模型能在更为广大的条件范围内反映催化反应的特征，计算得更多的可靠数据，从而能够指导催化剂的改性，反应条件的优化以及反应器的设计。

本论文第三章为多孔白云石颗粒、Ni 基催化剂和半焦的评价实验及其结果，随后（第四章）为上述 3 种催化剂的动力学实验结果。

### 3.2 热裂解

文献[31]对不同生物质原料（桦树、稻草等）热解气中含有的焦油热裂解进行实验研究，反应温度选择700℃、850℃和900℃。结果表明，即使在900℃热裂解后，各种生物质热解气中仍然有焦油残留，主要成分为苯、甲苯和萘。Bridgwater AV<sup>[32]</sup>也提出对于生物质气化气中的焦油，单纯提高温度热裂解效果增加不明显，只有在温度高于1250℃，接触时间大于0.5s以上时，才会有明显的热裂解效果<sup>[33]</sup>。但是如果添加氧气（空气）等气体后，在900℃以上时，热裂解的效果就比较明显<sup>[34]</sup>。本文对3种催化剂的评价和动力学实验仅使用N<sub>2</sub>作为载气，并没有添加其他气体，所以对于焦油模型化合物热裂解效果的实验也仅使用N<sub>2</sub>作为载气。

图3-1是没有添加催化剂，空速为7200h<sup>-1</sup>，反应温度为700℃、750℃、800℃、850℃和900℃时热裂解苯的转化率变化。苯的热稳定性较高，在温度小于850℃时，苯热裂解转化率不到8%。即使在900℃，苯的裂解转化率也仅有17.3%。而且此时温度较高，在实际的生物质气化应用中，过高的温度不仅提高了设备对材料的耐热要求和制造成本，增加设备的维护难度，同时也使整个气化过程效率降低，总体来说不经济。热裂解的实验结果对于下一步考查催化裂解的转化率提供参照。

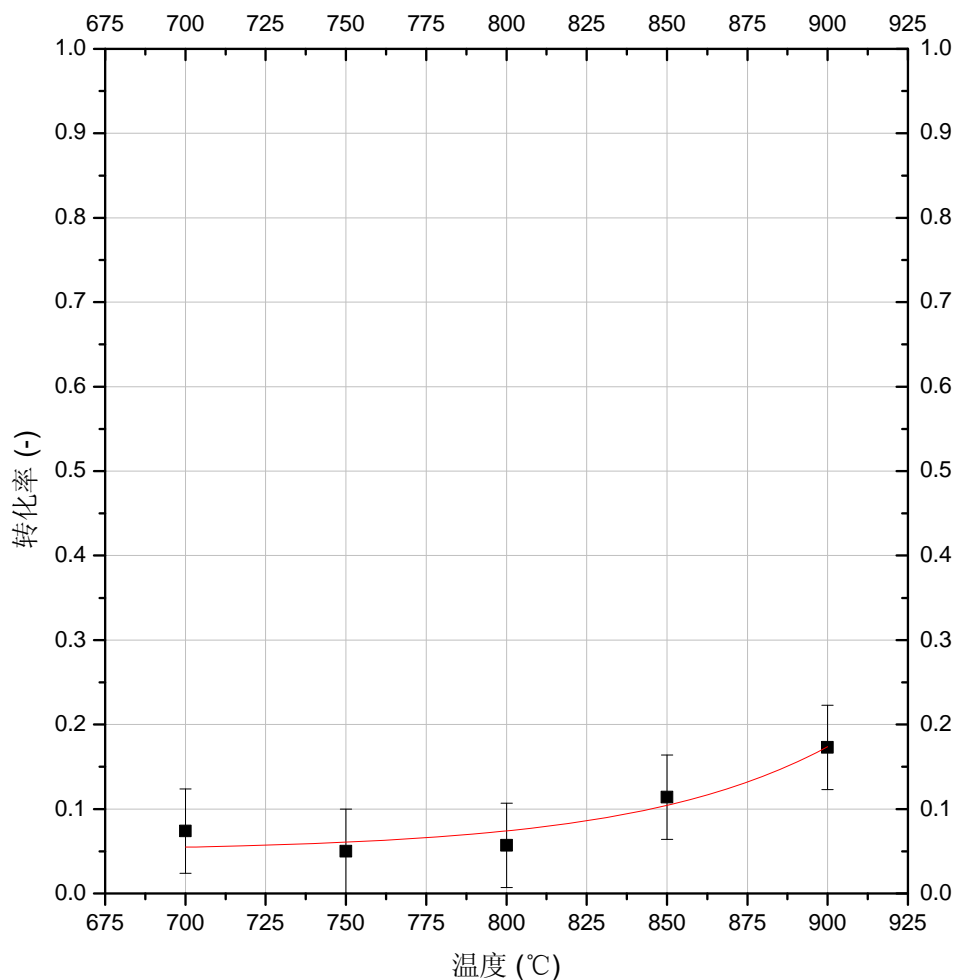


图3-1 焦油模型化合物苯的热裂解效果

Fig. 3-1 Effect of temperature on thermal cracking of benzene

### 3.3 多孔白云石颗粒

本节考查多孔白云石颗粒催化裂解焦油的活性（转化率）。除了选用苯作为焦油模型化合物外，还选取乙酸（ $\text{CH}_3\text{COOH}$ ）作为对比。

#### 3.3.1 多孔白云石颗粒催化裂解焦油模型化合物的活性（转化率）

##### 1. 反应温度对转化率的影响

白云石对焦油的催化裂解作用在 $800^\circ\text{C}$ 以上时将较显著<sup>[9]</sup>，本实验最高温度取 $850^\circ\text{C}$ 。图3-2为乙酸转化率随温度的变化。反应温度由 $600^\circ\text{C}$ 增加至 $850^\circ\text{C}$ 。对于图示的5个接触时间，乙酸转化率均随着温度的增加而显著增加。例如，接触时间为 $2.0\text{s}$ ，乙酸在 $850^\circ\text{C}$ 时的

转化率为600℃时的1.7倍；而接触时间为0.3s时，乙酸在850℃时的转化率为600℃时的4.3倍。

图3-3表示苯转化率随温度的变化。如图可见苯转化率同样随着温度的增加而增加，这和乙酸的催化裂解规律相同。因为乙酸、苯的催化裂解反应为吸热反应，提高温度可增加乙酸、苯裂解的反应速率常数，从而加快反应的进行。此外，从图3-3还可发现，温度增加至一定程度后，苯转化率随反应温度增加的趋势放缓。在本实验使用多孔白云石颗粒的条件下苯裂解已进行到最大程度，继续裂解需要的能量已超出该温度所能提供的能量。

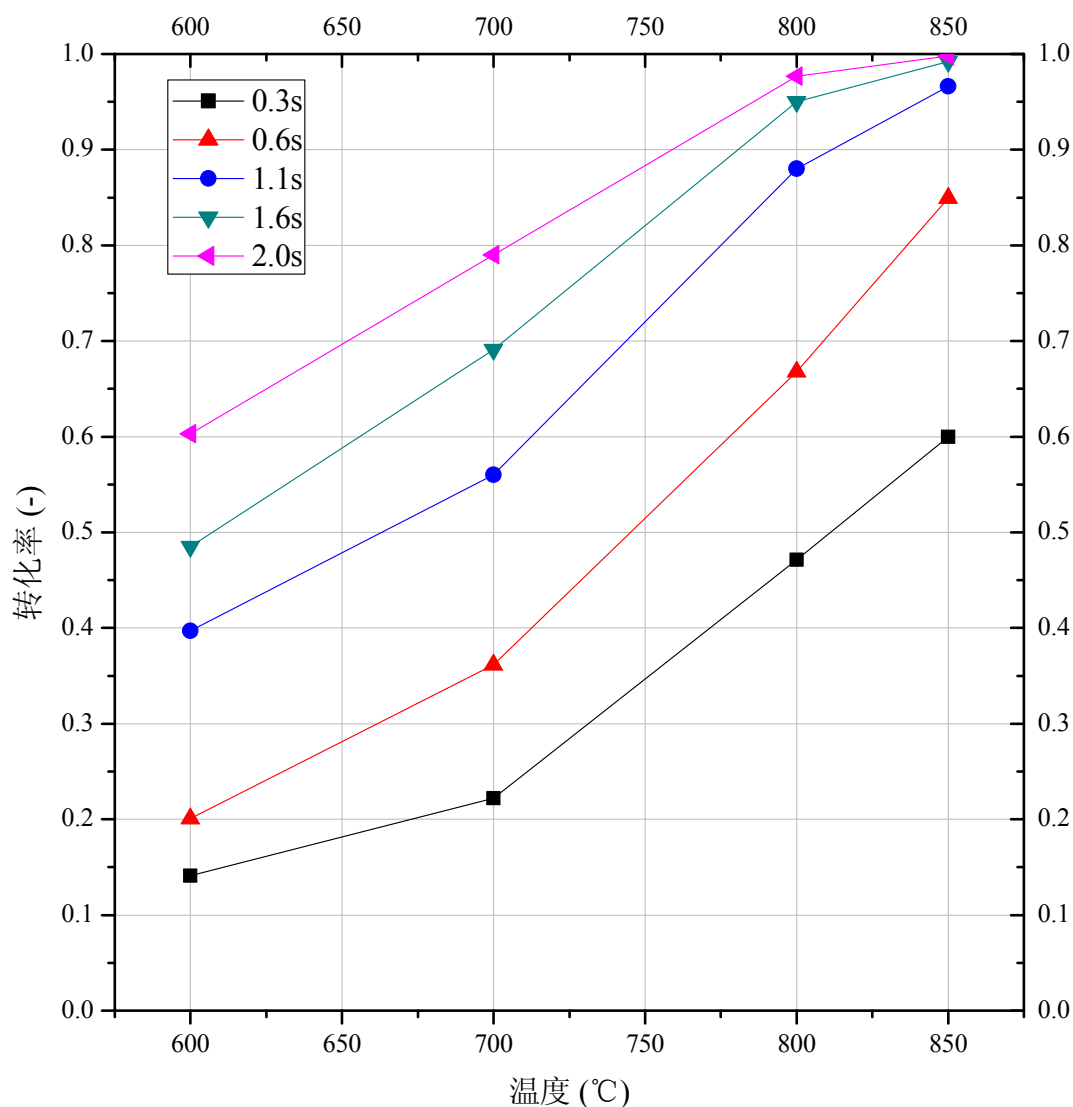


图 3-2 温度对乙酸转化率的影响

Fig.3-2 Effect of temperature on acetic acid conversion during catalytic cracking over porous

granular dolomite

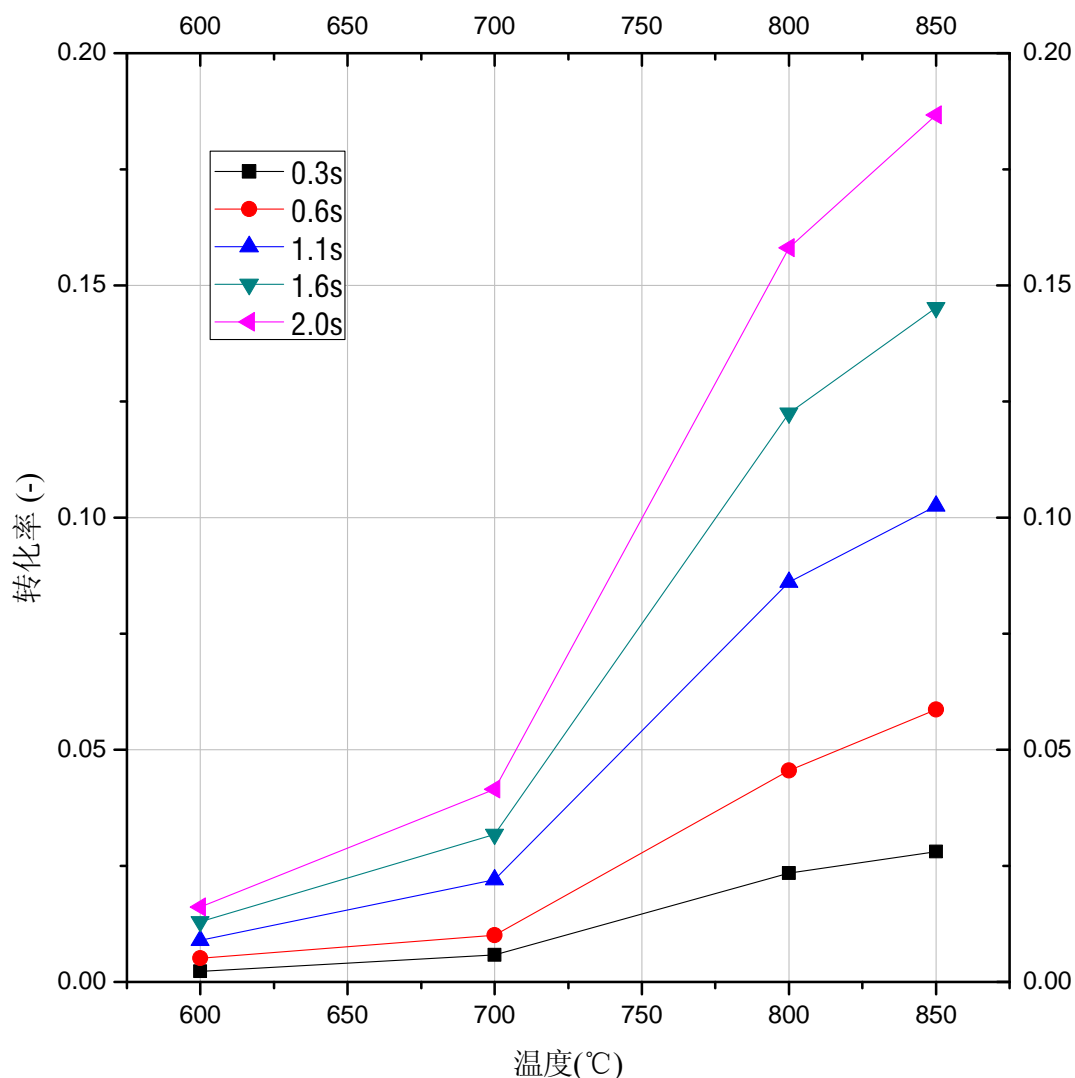


图 3-3 温度对苯转化率的影响

Fig.3-3 Effect of temperature on benzene conversion during catalytic cracking over porous granular dolomite

在本实验的温度范围内，乙酸的转化率最大为 99.8%，乙酸基本全部裂解。而苯的最大转化率为 18.7%。分析原因，一方面是由于苯环的特殊结构具有很强的化学稳定性；另一方面，根据本实验的数据和前期工作<sup>[35]</sup>可知，在多孔白云石颗粒的催化作用下，已裂解的苯更多的转化为积碳。如在反应温度 800℃时，苯催化裂解的积碳率与产气率之比为：

$$\text{积碳率} : \text{产气率} = 0.76 : 1;$$

而同样温度下，乙酸催化裂解的积碳率与产气率之比为：

$$\text{积碳率} : \text{产气率} = 0.06 : 1$$

苯裂解产生的大量积碳附着在催化剂颗粒表面，使催化剂很快失活。

## 2. 接触时间对转化率的影响

图3-4为乙酸转化率随接触时间的变化。从图中可知，随着接触时间的增加，乙酸转化率增加。反应温度800℃时，接触时间由0.3s增加至1.1s，乙酸转化率由47.1%增加至88.0%，增加了87%；温度为850℃时，接触时间同样由0.3s增加至1.1s，乙酸转化率增加了61%。而当接触时间大于1.1s后乙酸转化率随接触时间增加的趋势变缓。可见，在一定范围内增加接触时间有利于增加乙酸转化率，但超过一定范围后，继续增加接触时间对于提高乙酸转化率的作用将不明显。

图3-5为苯转化率随接触时间的变化。同图3-4比较可见，在本实验的接触时间范围内，苯转化率随接触时间的增加呈现接近线性的增长趋势，并未观察到类似于图3-4中上部两条曲线的上升速度放缓的阶段。

比较图3-2～图3-5，无论乙酸还是苯，在同样的接触时间下，提高反应温度可以提高转化率；在相同的温度下，转化率随接触时间的增加而增加。对于乙酸，在本实验条件下，无蒸汽重整，其转化率达到文献[36]使用Pt/ZrO<sub>2</sub>催化剂条件下的转化率。但是相比后者使用的催化剂价格，本实验采用的多孔白云石颗粒更具经济性。对于苯，该多孔白云石颗粒催化剂的催化能力有待提高。一方面，苯环的环状结构具有很强的化学稳定性且苯在实验过程中更多的转化为积碳，使催化剂很快失活。另一方面，本实验未通入水蒸气进行重整反应。通过文献[35]可知，采用同样的多孔白云石颗粒为催化剂，通入水蒸气后苯的转化率明显提高，高于天然白云石的催化效果。

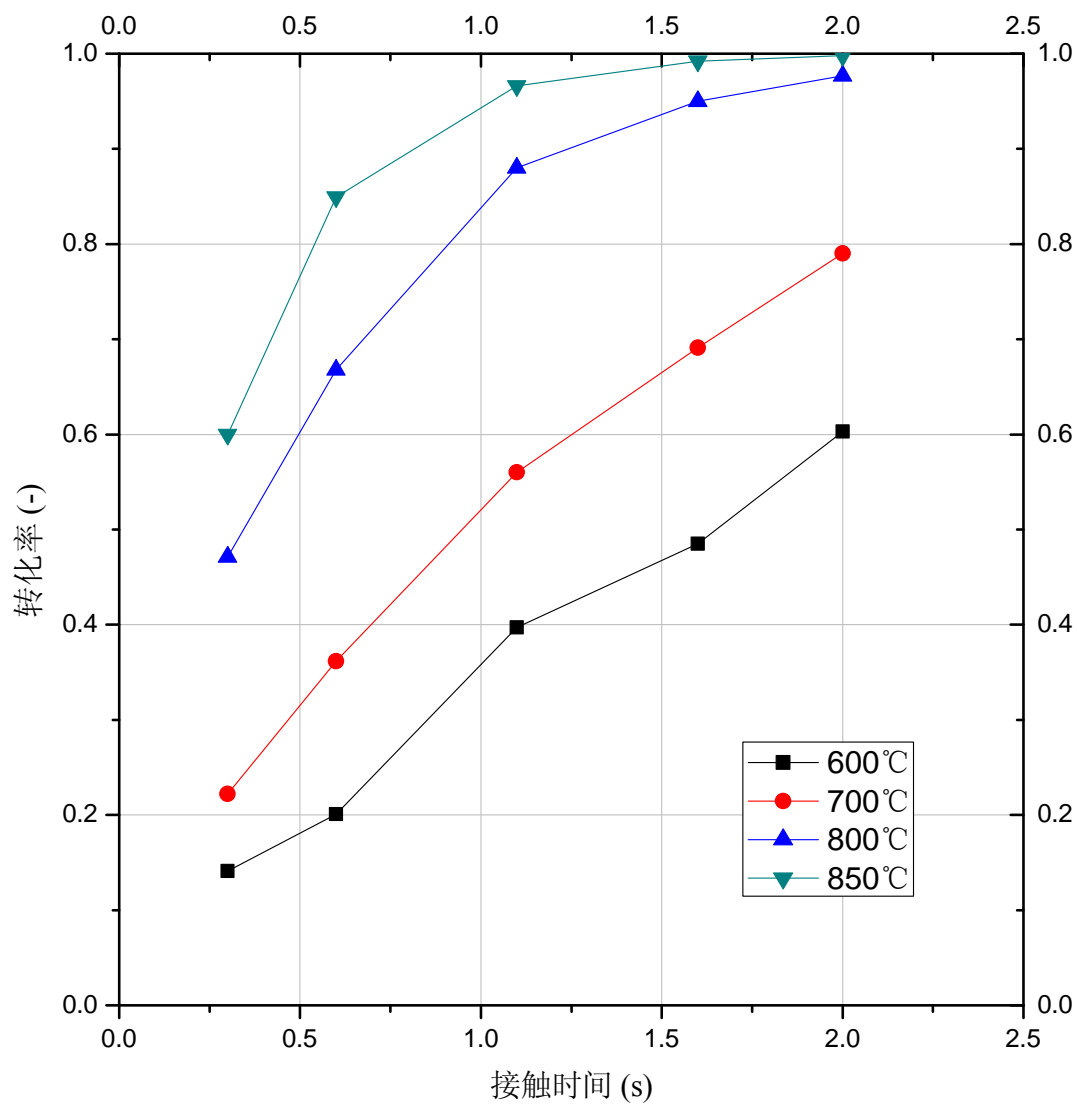


图3-4 接触时间对乙酸转化率的影响

Fig.5 Effect of contact-time on acetic acid conversion during catalytic cracking over porous granular dolomite

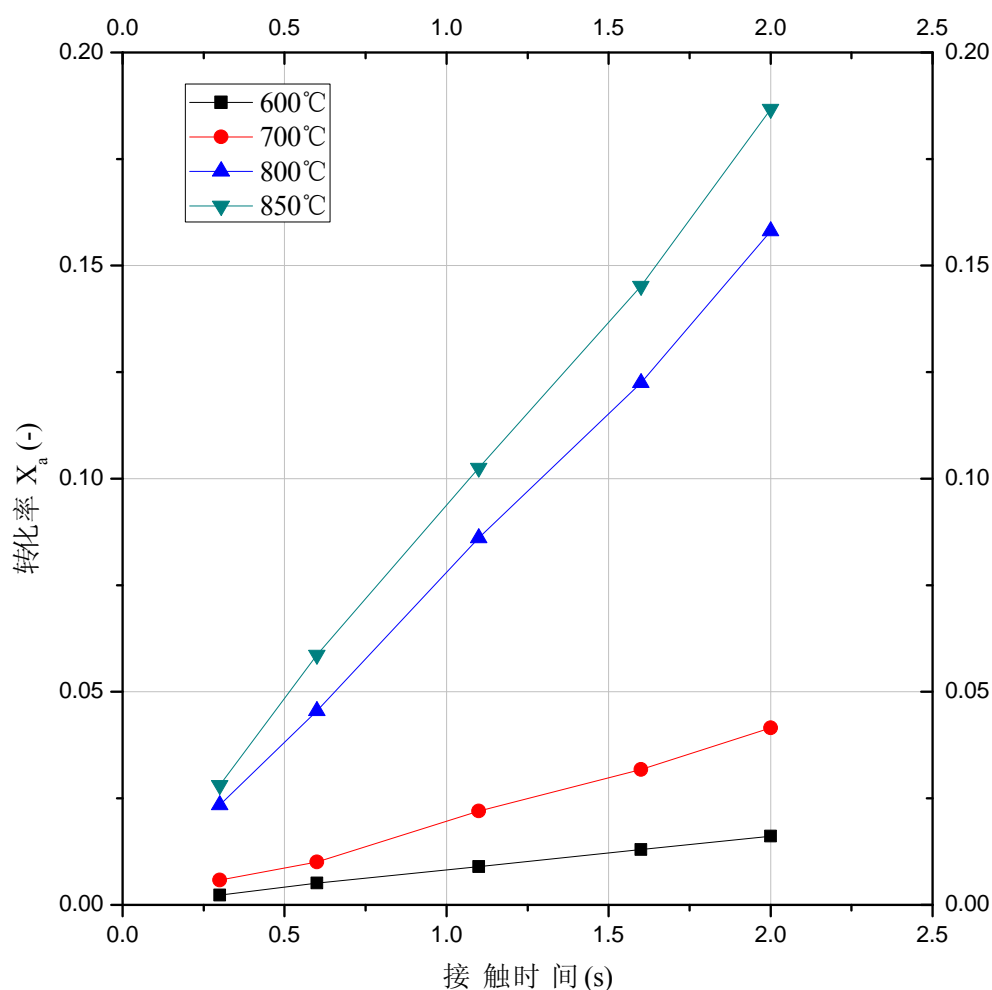


图3-5 接触时间对苯转化率的影响

Fig.6 Effect of contact-time on benzene conversion during catalytic cracking over porous granular dolomite

### 3.3.2 多孔白云石颗粒催化裂解焦油模型化合物的选择性

本章引言中已经提到，催化裂解焦油的目的是将焦油含有的大分子有机物裂解为小分子气态物质，所以此处对于裂解反应生成目的产物的选择性的公式计算为：

$$S = \frac{\text{焦油催化裂解生成的气态物质的质量}}{\text{反应初始状态下焦油的质量}} \times 100\%$$

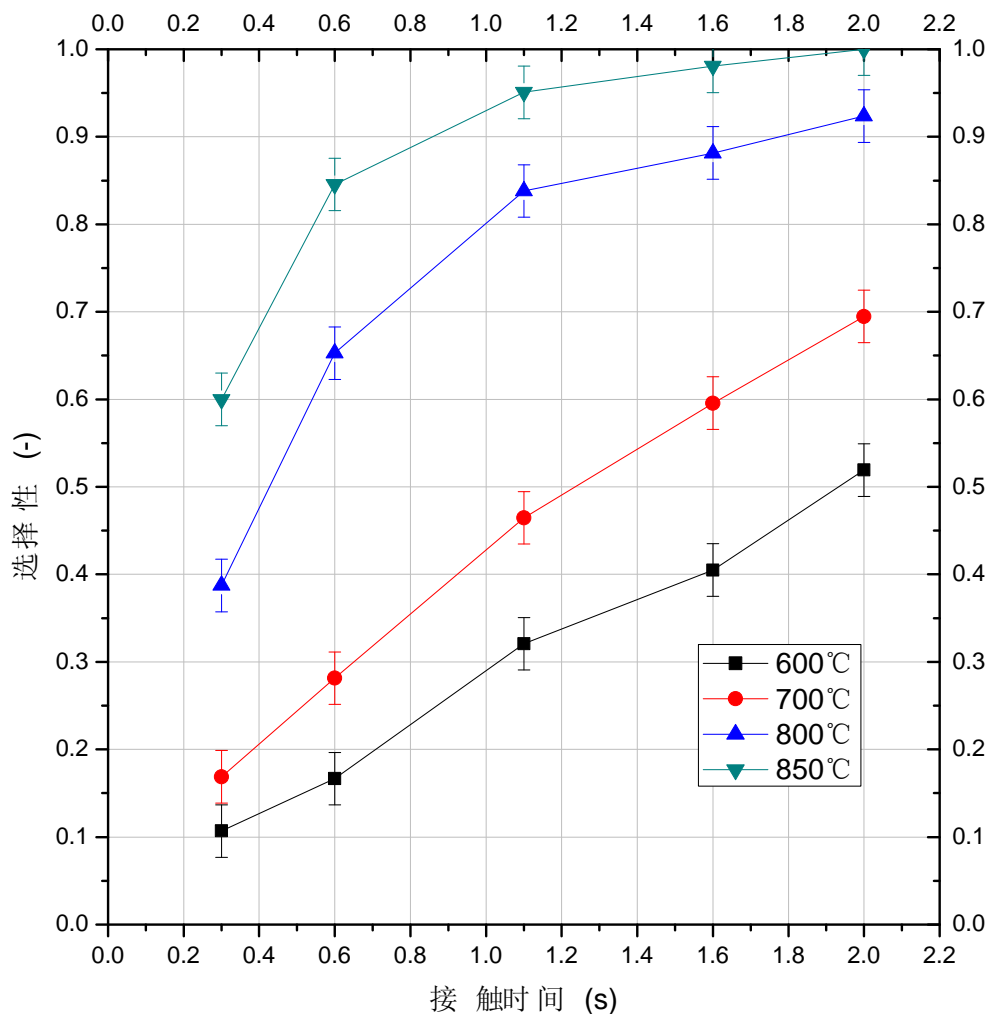


图 3-6 多孔白云石颗粒催化裂解乙酸的选择性

Fig.3-6 Selectivity of catalytic cracking acetic acid reaction over porous granular dolomite

焦油催化裂解成为小分子气体，主要是： $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 。图 3-6 是多孔白云石颗粒催化裂解乙酸生成上述气体的选择性数据。从图中可见，随着温度和接触时间的升高，单位质量乙酸裂解生成的气体增多，在  $850^\circ\text{C}$ 、接触时间 2.s 时，单位质量乙酸裂解的气体生成率在误差范围内已达到 100%，乙酸此时完全裂解为气体。在实验选取的最低温度  $600^\circ\text{C}$ ，接触时间为 0.3s 时，有 10.7% 的乙酸裂解为气体。乙酸裂解不仅生成气体，还生成积碳沉积在催化剂的表面。图 3-7 是乙酸裂解选择性和转化率的比较，图中绘出了四个温度点（ $600\sim 850^\circ\text{C}$ ）时的实验数据，图中落在对角线的实验点表示乙酸完全裂解生成气体，而偏移对角线的点表示乙酸裂解后不仅生成气体还生产积碳，偏移对角线的长度表示生成积碳的相对数量大小。从图上可见，在  $850^\circ\text{C}$  时，实验点落在对角线附近，这同样



说明乙酸裂解后产物全部为气体，催化剂表面基本没有积碳。事实上，多孔白云石颗粒催化裂解乙酸的抗积碳效果较好，即使在温度较低（600℃、700℃）时，乙酸裂解生成的积碳也比较少，反映在图 3-7 上即是各个实验点都分布在对角线下方附近。

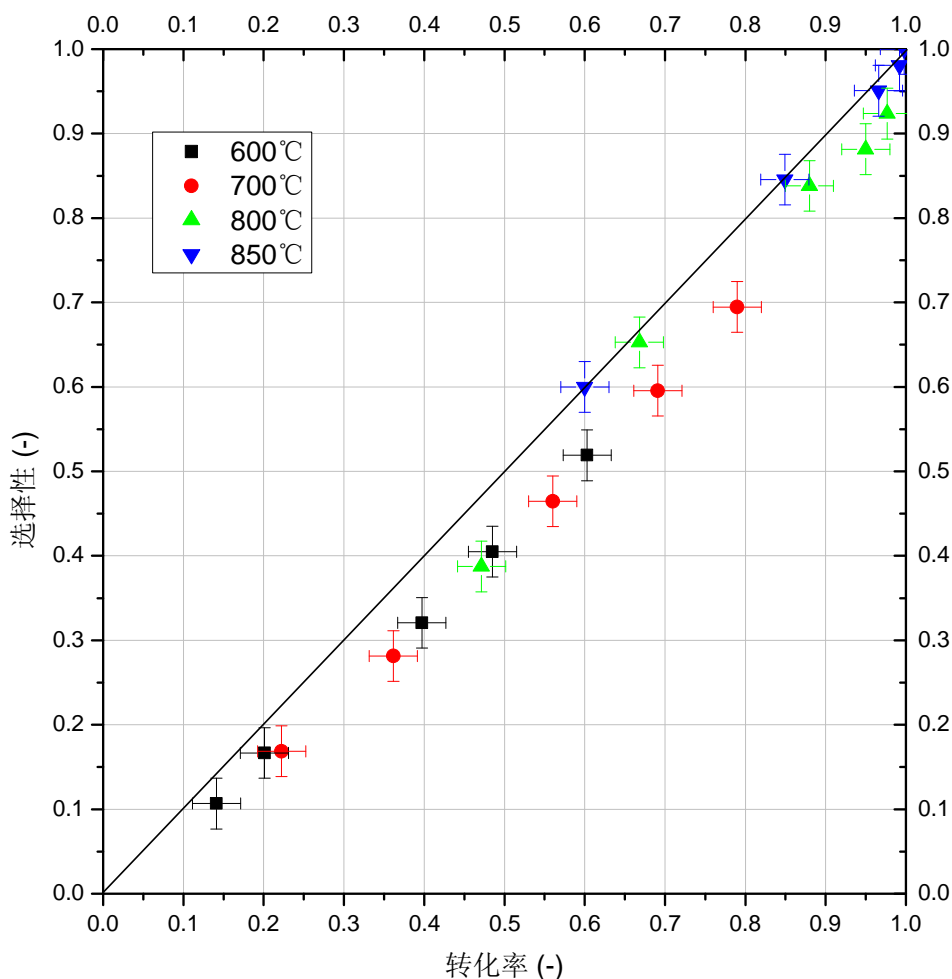


图 3-7 多孔白云石颗粒催化裂解乙酸转化率和选择性的数量比较

Fig. 3-7 Comparison of conversion and selectivity of acetic acid catalytic cracking reaction using PGD as catalyst

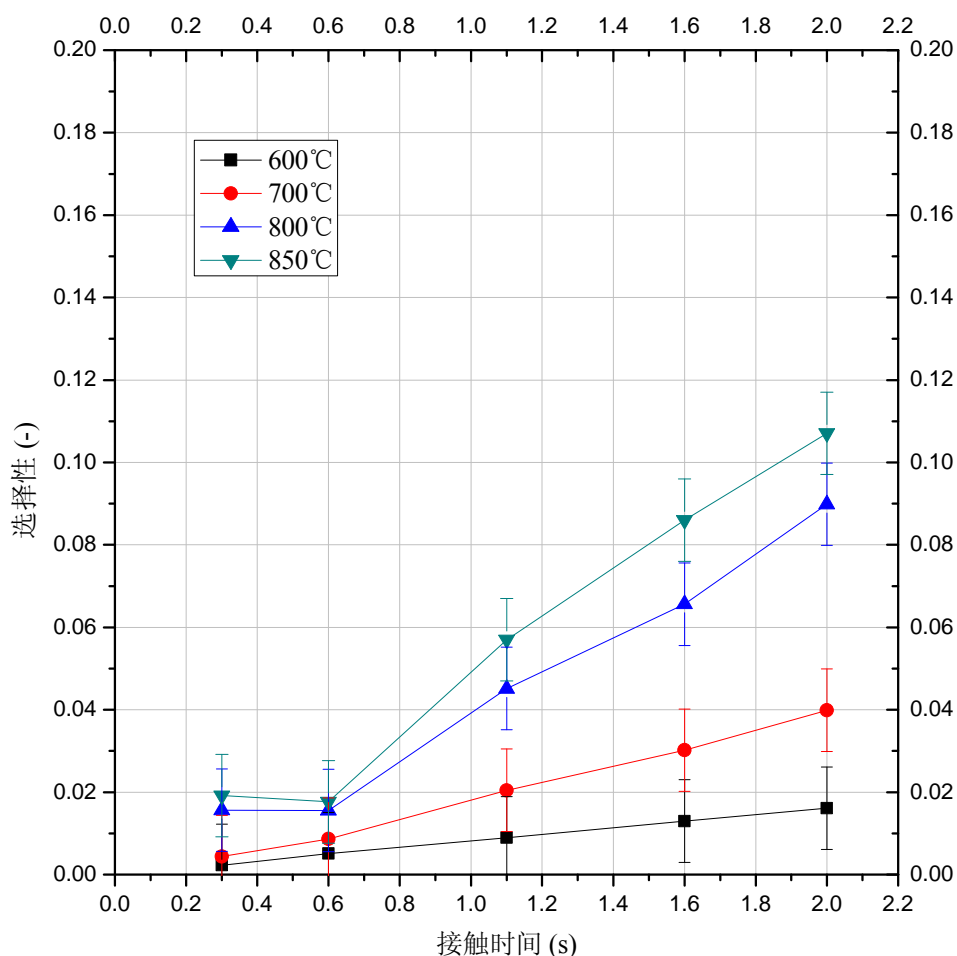


图 3-8 多孔白云石颗粒催化裂解苯的选择性

Fig.3-8 Selectivity of catalytic cracking benzene reaction using PGD as catalyst

图 3-8 和 3-9 是催化裂解苯的选择性数据以及与转化率的比较。图 3-8 的选择性数据证明了同裂解乙酸一样的规律即随着温度和接触时间的增加，裂解相同质量的苯生成的气体量增加。和图 3-6 裂解乙酸不同的是，在裂解温度为 800℃ 和 850℃，接触时间 < 0.6s 时，苯裂解生成气体的量增加较缓慢，而当接触时间 > 0.6s 后，生成气体的量成线性迅速增加，原因可能是：在多相催化理论中，催化反应存在控制步骤，而控制步骤决定着催化反应总速率的大小。在接触时间较小时，传质边界层较小，多孔白云石颗粒催化裂解苯的控制步骤为内扩散，接触时间的变化不足以影响内扩散的程度，而当接触时间大于 0.6s 且继续增加时，催化反应的控制步骤为外扩散，增加接触时间能使苯和多孔白云石颗粒催化剂更充分的接触，提高外扩散的效果，从而有机会反应的更为彻底。

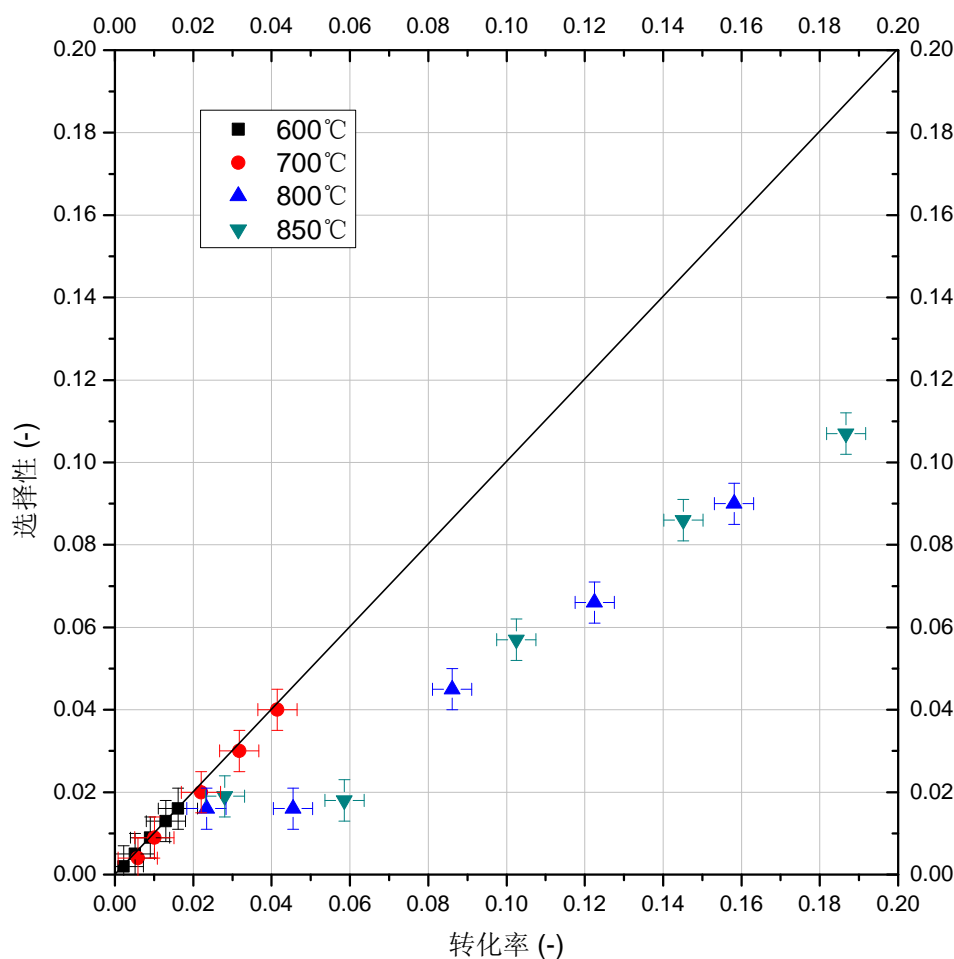


图 3-9 多孔白云石颗粒催化裂解苯转化率和选择性的比较

Fig. 3-9 Comparison of conversion and selectivity of benzene catalytic cracking reaction using PGD as catalyst

通过图 3-9 的苯催化裂解转化率和选择性数据的比较, 600°C 和 700°C, 接触时间 0.3~2s 时, 几乎所有的实验点都落在对角线附近, 这表明对于苯的催化裂解, 选择较低的温度 (600°C~700°C 附近) 苯催化裂解生成的积碳量很少, 这有利于防止多孔白云石颗粒催化剂的积碳失活。温度 800°C 和 850°C 的实验点偏离对角线较远, 尤其是温度 850°C 时, 裂解的苯接近一半转化为了积碳。在实际实验中观察到当温度为 800°C 和 850°C 时, 苯裂解后在反应管出口收集的气体透光性较差, 一段时间静置后发现集气容器内表面有少量粘稠物质附着, 这些物质并非积碳, 温度较高时成气态。

### 3.3.3 多孔白云石颗粒催化裂解焦油模型化合物失活情况和再生性能

为了考查多孔白云石颗粒催化剂催化裂解苯的失活情况, 实验选取反应温度 850°C,

接触时间 0.5s，含苯体积分数 5%（其余用 $N_2$ 平衡）的混合气体通过催化剂床层，从通气开始，第 1 分钟取第 1 个样，之后每隔 5 分钟取样 1 次，实验分别取 8 个气样，最后分析 8 个气样的苯含量。但是由于其中第 3 个和第 5 个两个实验点的结果严重偏离，依据误差知识，须加以剔除。

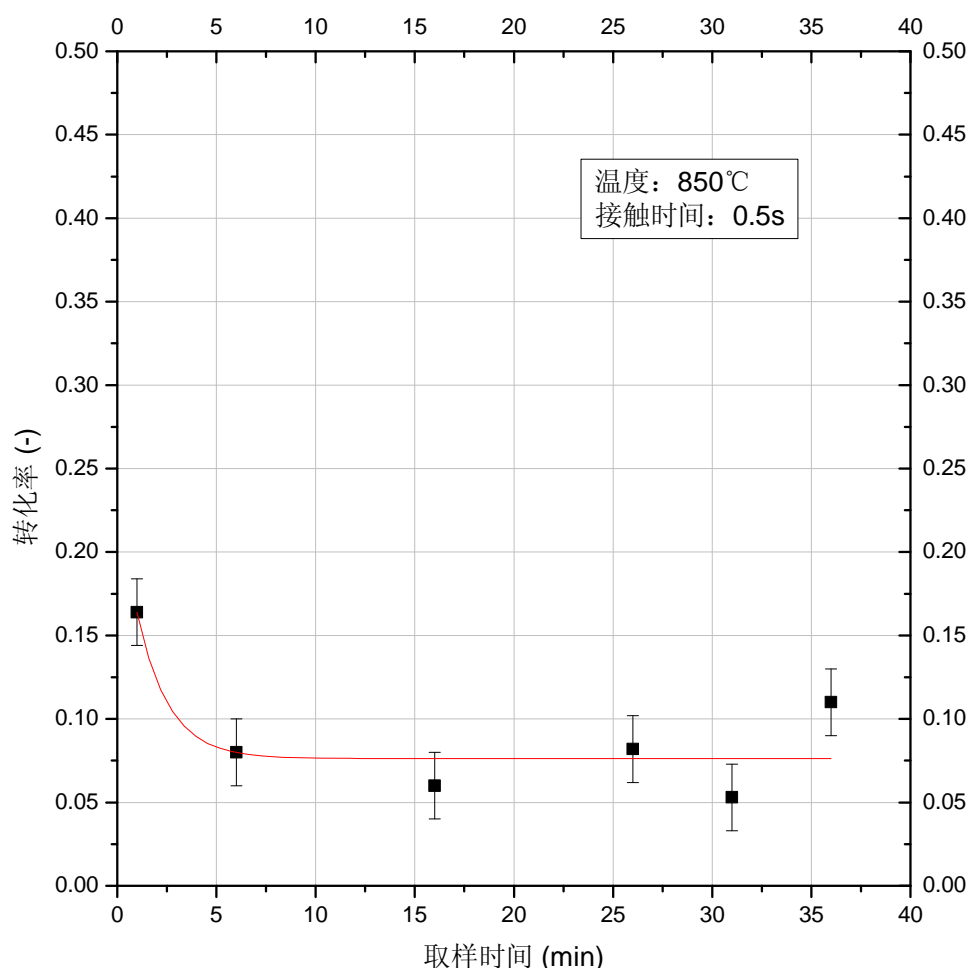


图 3-10 多孔白云石颗粒催化剂催化裂解苯的失活曲线（850℃，0.5s）

Fig. 3-10 Degeneration curve of PGD during catalytic cracking benzene (850℃, 0.5s)

图 3-10 所示的是多孔白云石颗粒催化剂催化裂解苯的失活情况。多孔白云石颗粒催化剂在反应开始后的前 7 分钟内对苯的裂解效果下降较迅速，7 分钟后裂解效果趋于稳定，等于 7.6%。

既然失活后的多孔白云石颗粒催化剂是由于积碳附着其表面而阻隔了苯和其活性位的接触而失活，同时又考虑到该多孔白云石颗粒催化剂制备时能承受 900℃ 的高温，所以使用在高温下通入氧气的方式将该催化剂再生。

停止向上述反应失活后的多孔白云石颗粒通入苯蒸汽，仅通入 $N_2$  20min，之后关闭 $N_2$ ，通入 $O_2$ ，维持 30min，全部过程维持  $850^{\circ}C$ 。其中持续通入 $N_2$  20min的目的是为了将反应管内的残余裂解气排空，防止之后通入 $O_2$ 时发生危险。完全有理由认为经过上述通 $O_2$ 过程的多孔白云石颗粒已彻底还原。

继续采用本节初所使用的反应条件，对该还原后的催化剂进行同样的失活实验，实验结果见图 3-11。反应开始后的第 1 分钟，还原后的多孔白云石颗粒催化裂解苯的转化率达 22.8%，甚至超过了新鲜的催化剂催化裂解苯的效果。可见本文采用的还原催化剂的方法是成功的，同时说明多孔白云石颗粒在催化过程中结构没有发生变化，维持了化学性质的稳定性。比较新鲜的多孔白云石颗粒和经过再生后的多孔白云石颗粒的反应曲线（图 3-10 和 3-11）可以发现，图中两条曲线变化趋势较相似，同时也可以发现在反应开始后的 7 分钟内，催化剂的催化裂解能力同样下降迅速，之后趋于稳定，这进一步证实了得到的结论：多孔白云石颗粒在没有 $H_2O$ 和 $CO_2$ 添加的情况下，进料 7 分钟后就因积碳其催化能力下降。同时观察到再生后的多孔白云石颗粒催化剂在 1 分钟时的催化能力高于新鲜的多孔白云石颗粒，但是在 7 分钟后其活性的稳定值为 1.3%，这比新鲜的多孔白云石颗粒同样时刻的活性低，排除实验各个环节误差，二者的数值实际应该相差不多。

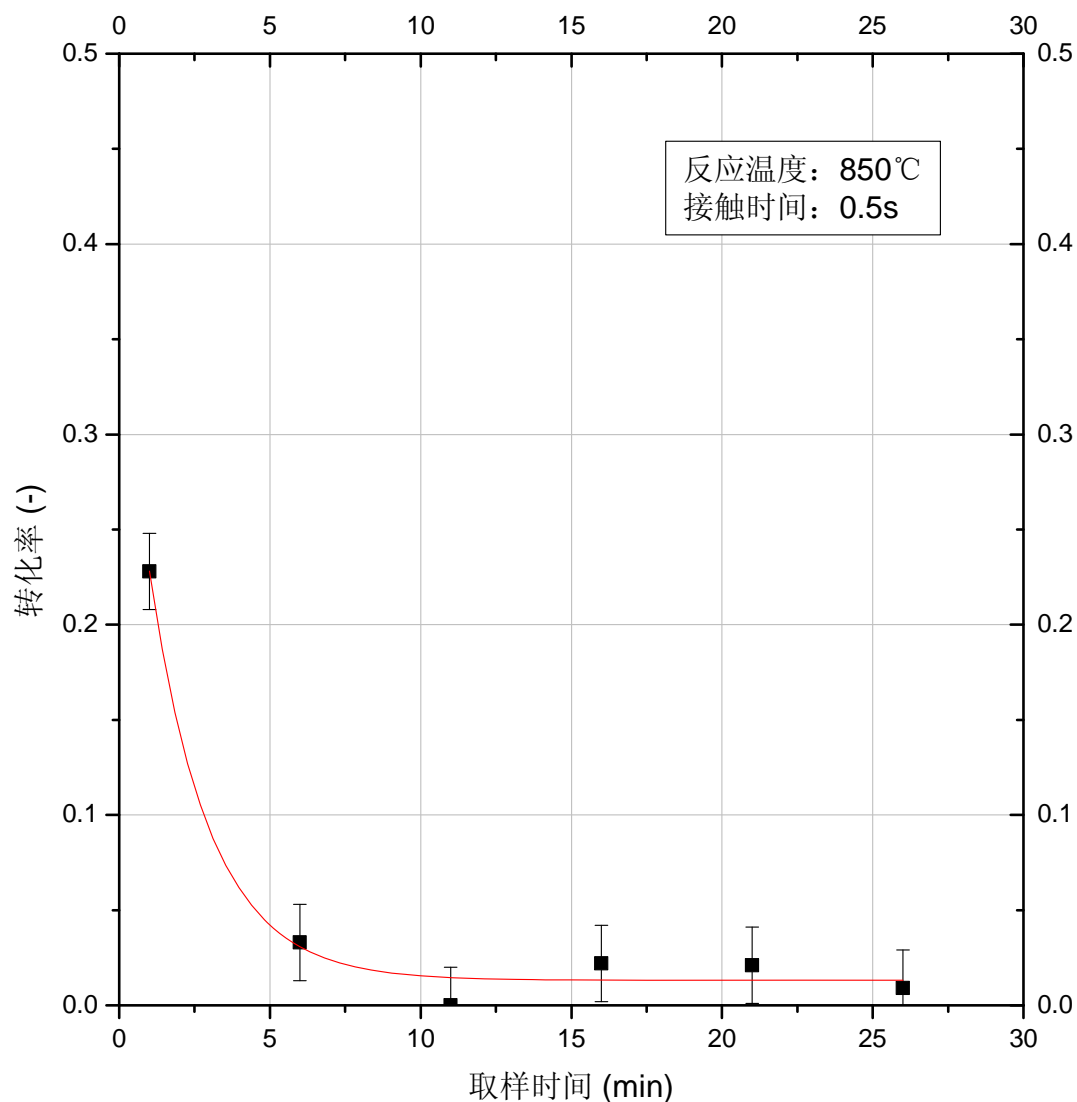


图 3-11 再生后的多孔白云石颗粒催化裂解苯 (850°C, 0.5s)

Fig. 3-11 Performance of regenerated PGD for benzene catalytic cracking at 850°C and residence time as 0.5s

### 3.4 Ni基催化剂

本节和下一节选用 Ni 基催化剂和生物质半焦作为对比, 焦油模型化合物为苯。Ni 基催化剂需要预还原方可投入使用, 具体还原方法见 2.4.2 节。

#### 3.4.1 Ni 基催化剂催化裂解焦油模型化合物的活性 (转化率)

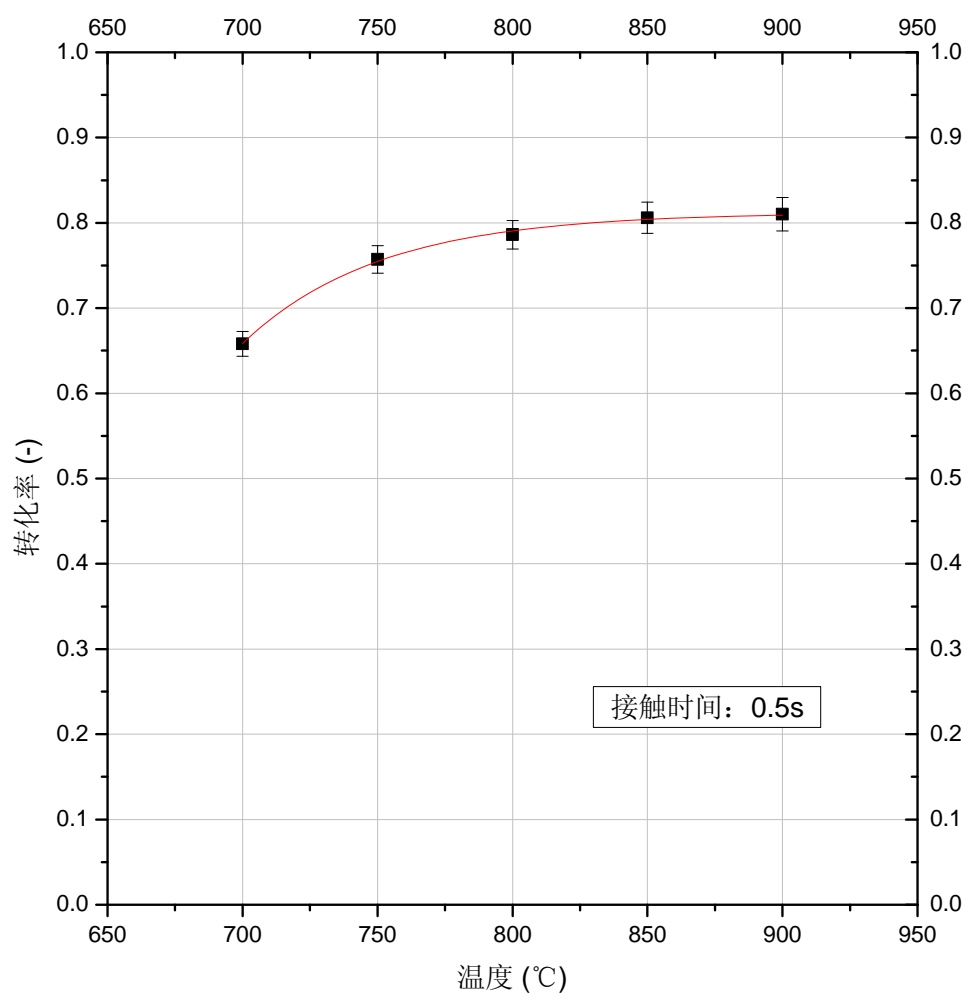


图 3-12 温度对苯转化率的影响 (Ni 基催化剂; 接触时间: 0.5s)

Fig. 3-12 Effect of temperature on benzene conversion during catalytic cracking over Ni based catalyst (contact time: 0.5s)

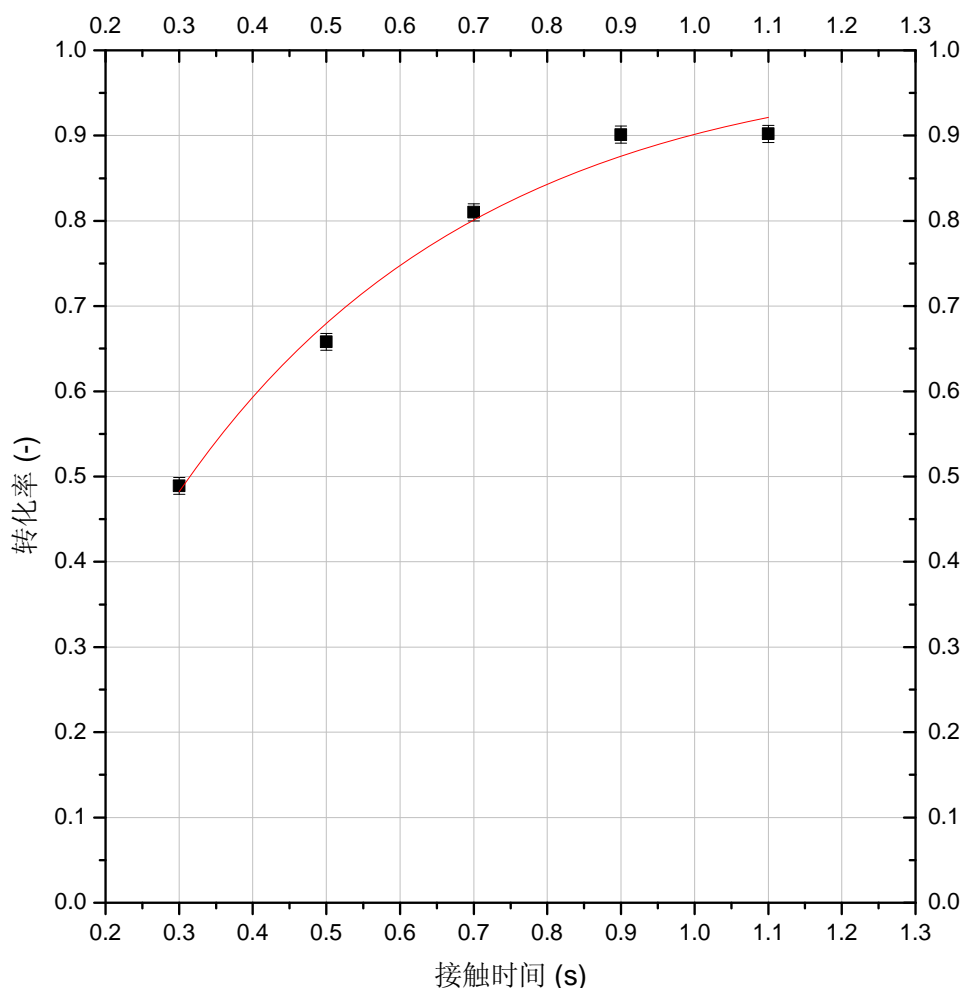


图 3-13 接触时间对苯转化率的影响 (Ni 基催化剂; 温度: 700℃)

Fig. 3-13 Effect of contact time on benzene conversion during catalytic cracking over Ni based catalyst (temperature: 700℃)

图 3-12 和图 3-13 是 Ni 基催化剂催化裂解苯转化率的变化曲线, 分别表示了温度和接触时间对苯催化裂解转化率的影响。随着接触时间和温度的增加, 苯的转化率都不同程度的增加: 接触时间为 0.5s 时, 当温度由 700℃ 增加至 900℃, 苯转化率由 65.8% 增加到 81.0%, 增幅 23.1%; 温度 700℃ 时, 接触时间由 0.3s 提高 1.1s 时, 苯转化率由 48.9% 增加至 90.2%。

比较图 3-12 和图 3-13 可知, Ni 基催化剂对苯的催化裂解效果比较好: 在接触时间为 0.5s, 温度为 700℃~900℃ 时, Ni 基催化剂对苯的裂解效果均超过了 60%, 在 900℃ 时达 81.0%, 同时发现在温度大于 775℃ 继续增加时, Ni 基催化剂的催化活性基本不再增加, 稳定在 80% 左右; 在 700℃, 接触时间 0.3s~1.1s 时 Ni 对苯的裂解也观察到同样的变化规律, 在接触时间大于 0.85s 后, 继续增加接触时间对 Ni 基催化剂的催化活性影响不大, 稳



定在 90%左右,说明 Ni 基催化剂催化裂解苯,反应温度和接触时间分别不宜超过 775℃和 0.85s。但是考虑到目前限制生物质气化得到广泛利用的障碍依然是成本过高,而 Ni 较高的价格又使得成本进一步提高。

### 3.4.2 Ni 基催化剂催化裂解焦油模型化合物的选择性

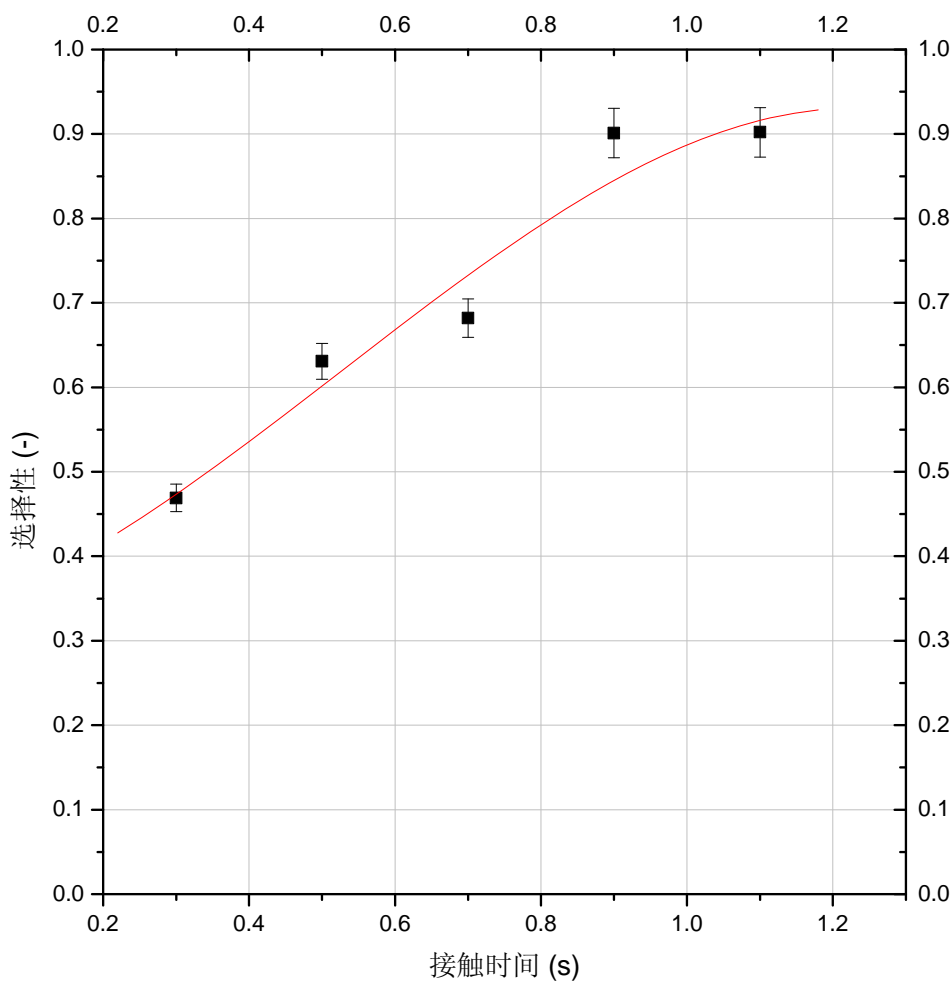


图 3-14 接触时间对 Ni 基催化剂催化裂解苯选择性的影响 (700℃)

Fig.3-14 Effect of contact time on selectivity of benzene during catalytic cracking over Ni based catalyst (temperature: 700℃)

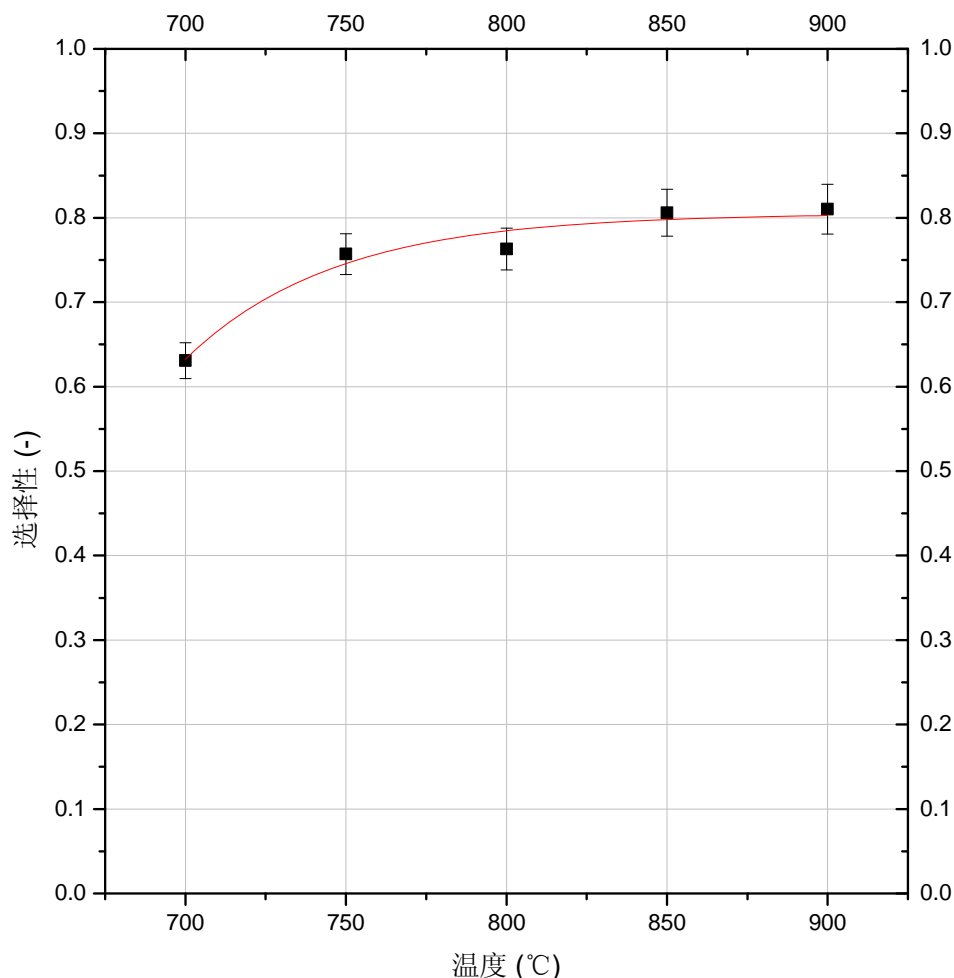


图 3-15 温度对 Ni 基催化剂催化裂解苯选择性的影响（接触时间：0.5s）

Fig. 3-15 Effect of temperature on selectivity of benzene during catalytic cracking over Ni based catalyst (contact time: 0.5s)

同样采用 3.3.2 节使用的公式计算 Ni 基催化剂催化裂解苯的选择性，

$$S = \frac{\text{焦油催化裂解生成的气态物质的质量}}{\text{反应初始状态下焦油的质量}} \times 100\%$$

图 3-14 和图 3-15 是温度和接触时间对 Ni 基催化剂催化裂解苯选择性的影响。观察到同图 3-12 和图 3-13 相同的变化规律和基本接近的数值。在 700℃，接触时间大于 0.9s 时，Ni 基催化剂催化裂解苯生成的气体占已裂解苯的 90%以上；接触时间 0.5s，反应温度大于 800℃时，生成气体的选择性稳定在 80%左右，因此在以上反应条件下生成的积碳较少。图 3-16 说明了这个问题，图 3-16 是 Ni 基催化剂选择性和转化率的比较数据，本实验所得到了 9

个实验点除个别数据点外几乎都落在的对角线上，这说明 Ni 基催化剂抗积碳能力比较好。

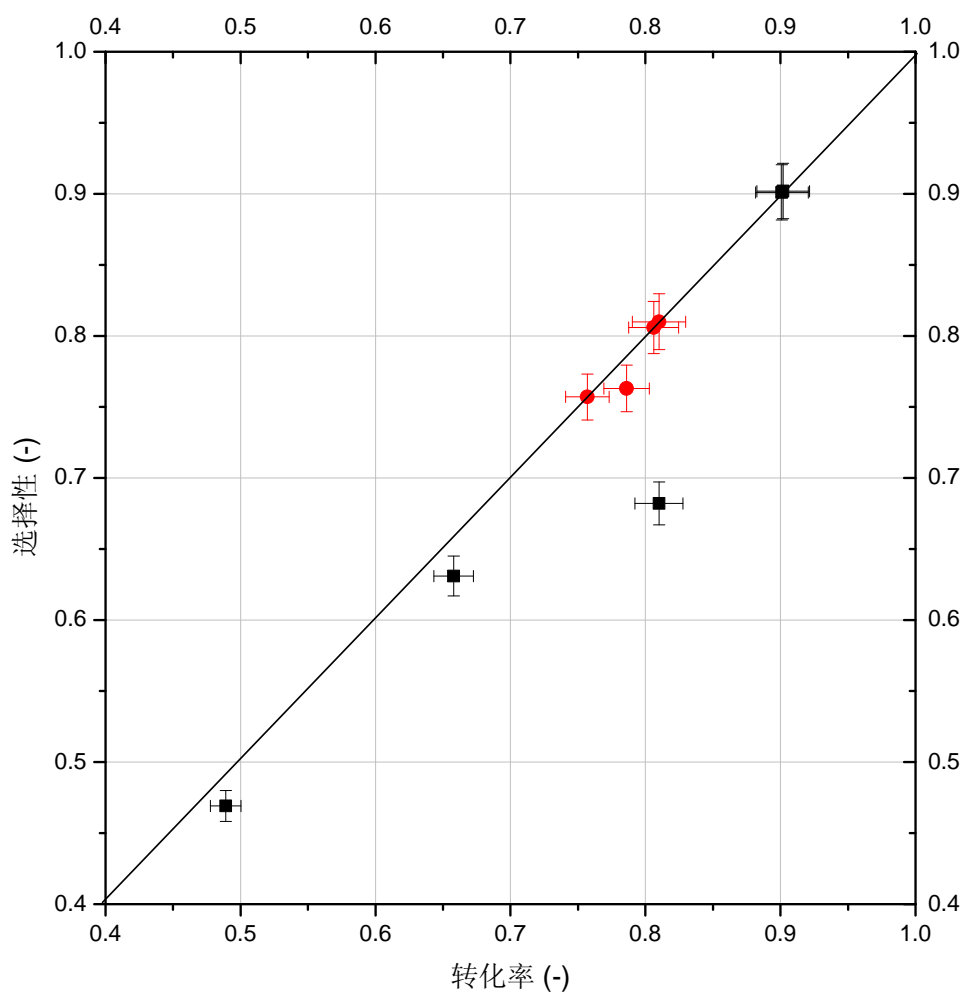


图 3-16 Ni 基催化剂催化裂解苯转化率和选择性的数量比较

Fig.3-16 Comparison of conversion and selectivity of benzene catalytic cracking reaction using Ni based catalyst

### 3.4.3 Ni 基催化剂催化裂解焦油模型化合物失活情况

通过对图 3-10 和 3-11 的分析发现多孔白云石颗粒在进料开始 7 分钟后催化活性下降比较明显，所以针对 Ni 基催化剂的失活实验，本文适当改变了取样的时间间隔：进样开始后的前 5 分钟内每 1 分钟取样一次，进样 5 分钟之后每隔 5 分钟取样一次。

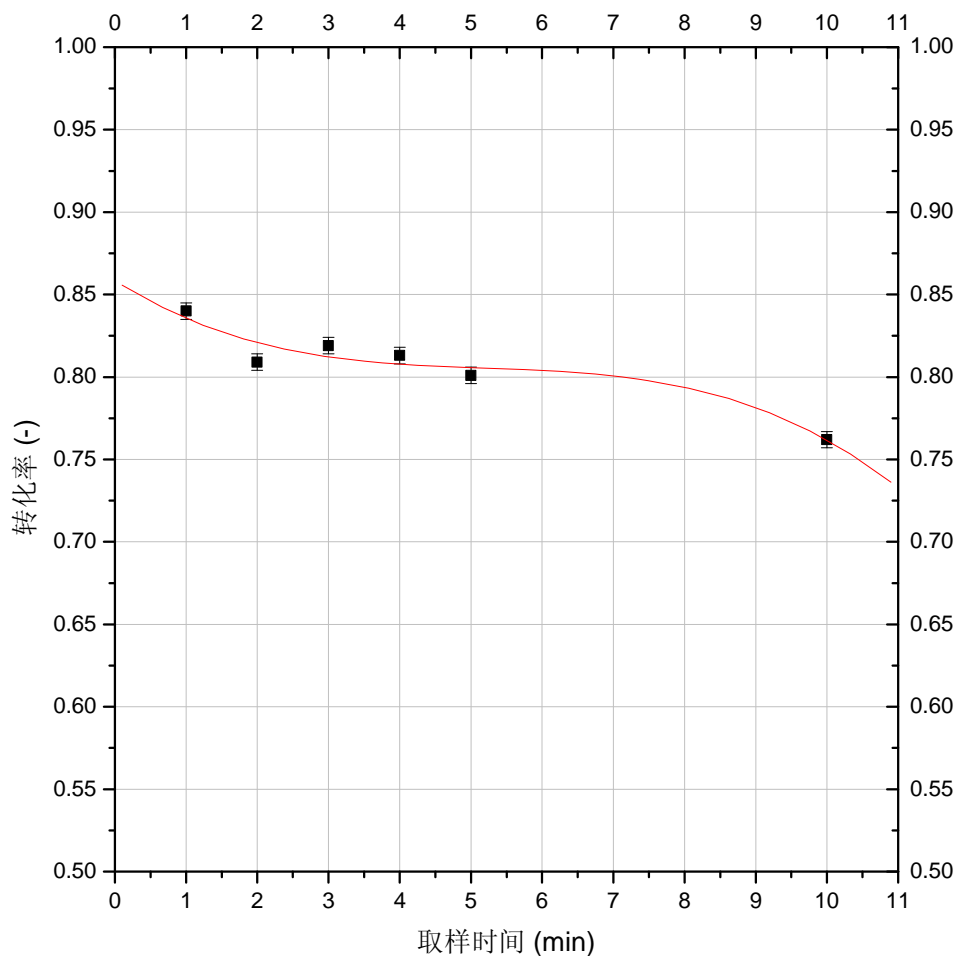


图 3-17 Ni 基催化剂催化裂解苯失活曲线 (850°C, 0.5s)

Fig.3-17 Degeneration curve of Ni based catalyst during catalytic cracking benzene (850°C, 0.5s)

图 3-17 表示的是 Ni 基催化剂在温度 850°C, 0.5s 时催化裂解苯的失活曲线。将图 3-17 与图 3-10 和 3-11 比较可以发现, 图 3-17 的曲线在取样的前 7 分钟内下降的梯度比图 3-10 和 3-11 的曲线梯度小, 这表明 Ni 基催化剂催化裂解苯的失活速度较慢, 这也可以用图 3-16 来解释, 因为 Ni 基催化裂解苯生成气体较多积碳较少, 所以它有较好的抗失活能力。

总的来看, 在裂解反应开始 7 分钟后, 无论是多孔白云石颗粒还是 Ni 基催化剂, 二者都有较明显的活性下降, 这无疑是不利于实际应用的。根据以往的经验, 适当的通入  $H_2O$  和  $CO_2$  可以减少积碳的产生, 所以下一步工作可以在这一方面进行实验研究。

### 3.5 半焦

文献报道半焦有良好的催化裂解效果<sup>[27]</sup>, 本节讨论半焦催化裂解苯的活性和选择性。

### 3.5.1 半焦催化裂解焦油模型化合物的活性（转化率）

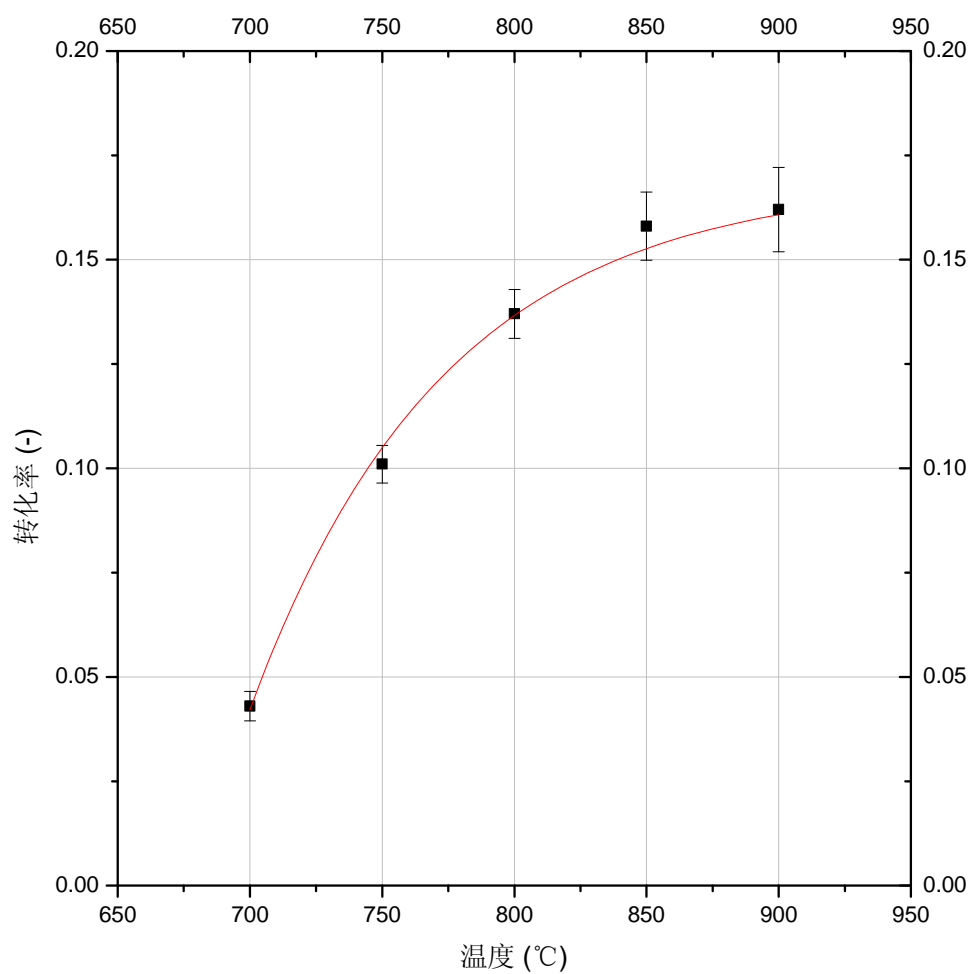


图 3-18 温度对苯转化率的影响（半焦；接触时间：0.5s）

Fig. 3-18 Effect of temperature on benzene conversion during catalytic cracking over biomass char (contact time: 0.5s)

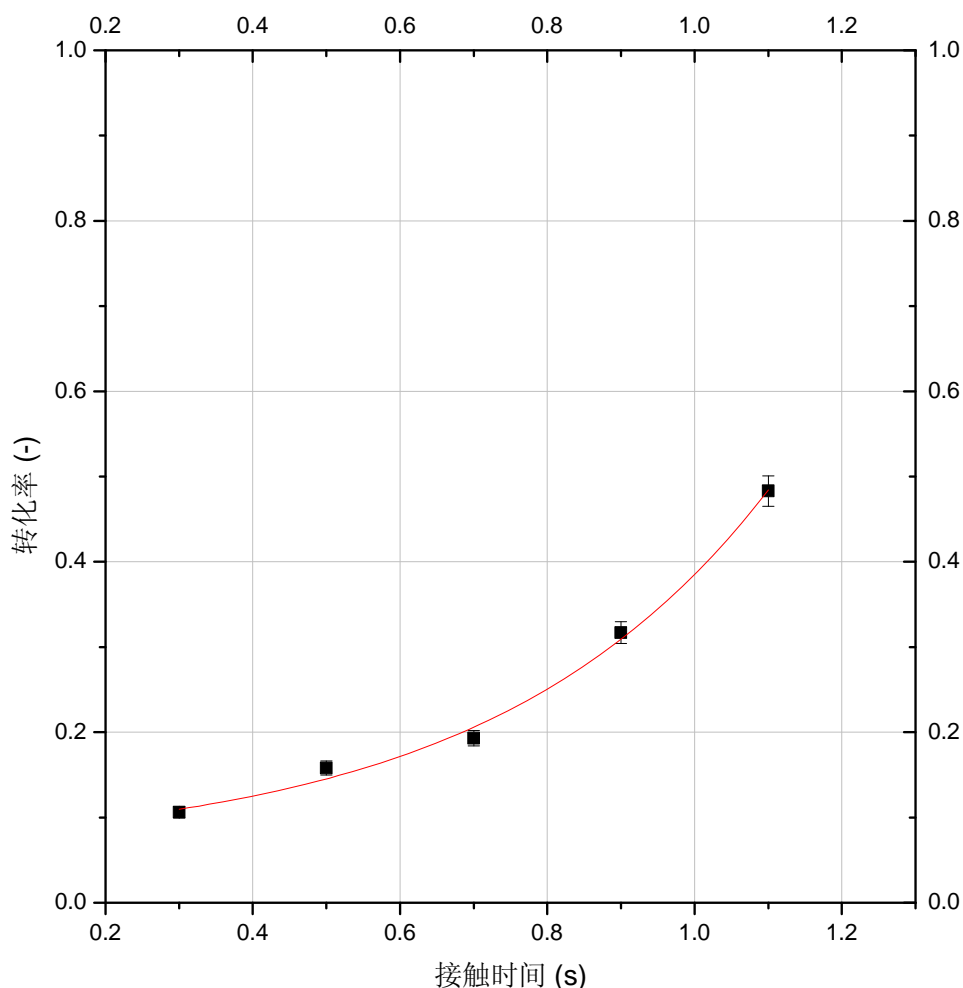


图 3-19 接触时间对苯转化率的影响（半焦；温度：850℃）

Fig. 3-19 Effect of contact time on benzene conversion during catalytic cracking over biomass char (contact time: 0.5s)

图 3-18 表示的是半焦催化裂解苯的转化率随温度变化的曲线，可以观察到同样的规律：温度提升增加了苯裂解的水平，由 700℃的 4.3%增加到 900℃时的 16.2%。在温度低于 700℃时，半焦催化效果并不理想，转化率小于 10%，而在较高温度时，转化率也提高有限。图 3-19 所示的是 850℃时苯转化率随接触时间的变化，在接触时间为 1.1s 时，苯的转化率达 48.3%。从图 3-18 和图 3-19 的曲线形态可以发现，图 3-18 中曲线的二阶导数小于 0，图 3-19 中曲线的二阶导数大于 0，这说明半焦催化裂解焦油，不改变接触时间而仅提高温度，当超过 850℃以后，温度的提升对于转化率的提高作用越来越小，从 600℃增加到 900℃，苯转化率增加了 2.8 倍；而提高接触时间对于提高转化率会产生很大的影响，

接触时间从 0.3s 提高至 1.1s，苯的转化率增加了 3.5 倍。那么如果以半焦作为催化剂，为了达到较好的催化裂解效果，至少需要温度 850℃ 以上，接触时间 1.1s 以上。

### 3.5.2 半焦催化裂解焦油模型化合物的选择性

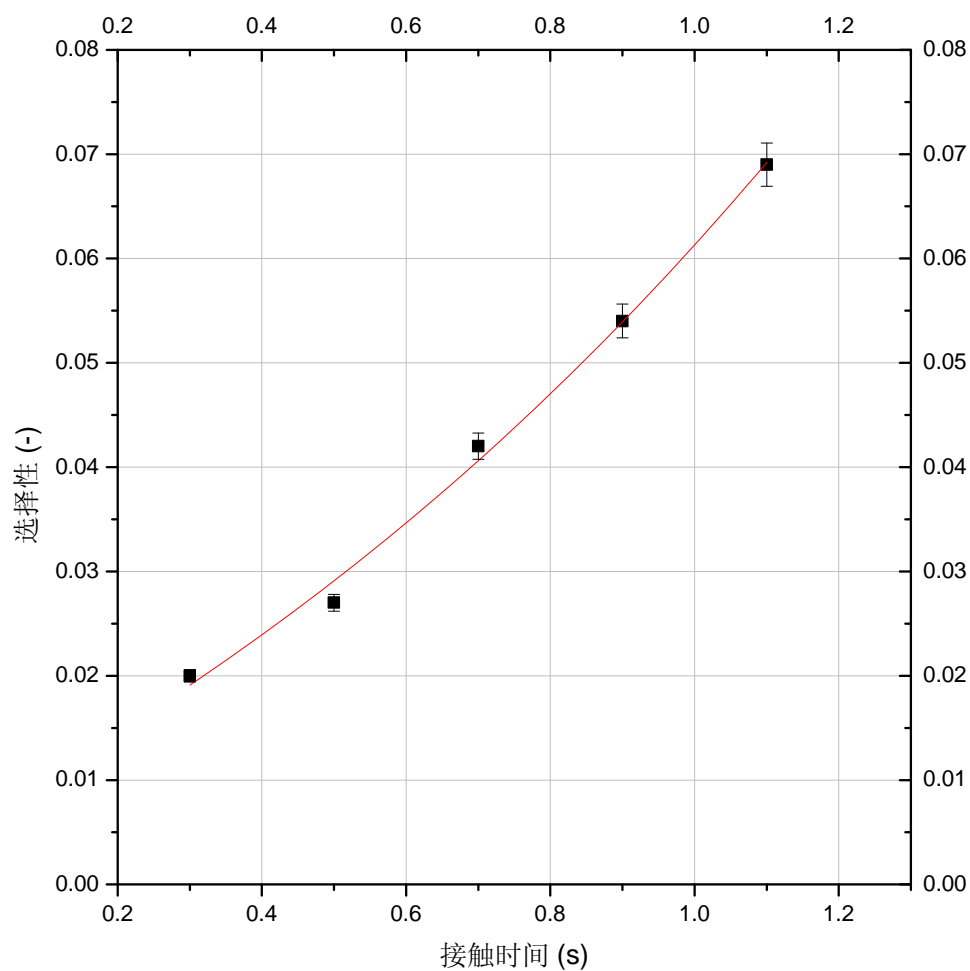


图 3-20 接触时间对苯选择性的影响（半焦；温度：850℃）

Fig. 3-20 Effect of contact time on selectivity of benzene during catalytic cracking over biomass char (temperature: 850℃)

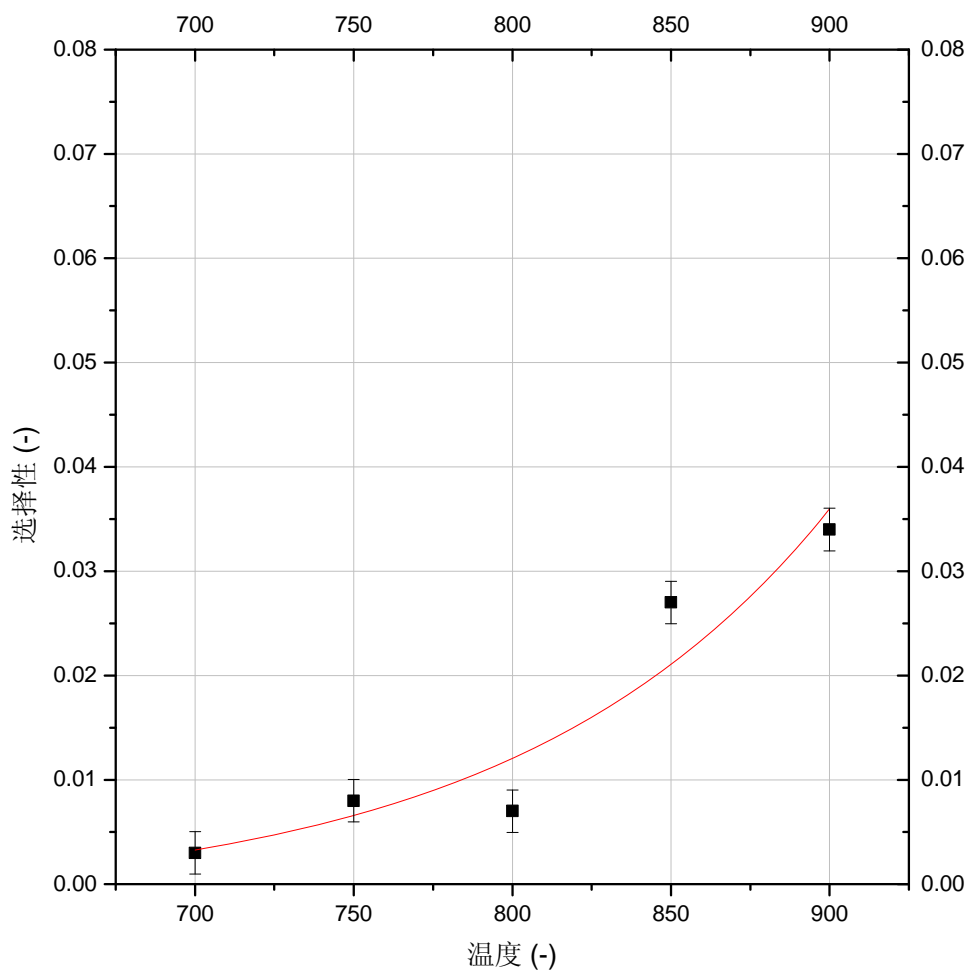


图 3-21 温度对苯选择性的影响（半焦；接触时间：0.5s）

Fig. 3-21 Effect of temperature on selectivity of benzene during catalytic cracking over biomass char (contact time : 0.5s)

图 3-20 和图 3-21 是温度和接触时间对选择性的影响。可以发现同图 3-18 和 3-19 同样的规律。在实验温度和接触时间范围内（700℃~900℃，0.3s~1.1s），苯裂解后生成气体的选择性最大为 6.9%，而此时苯的转化率为 48.3%（850℃，1.1s），所以裂解苯生成的气体所占的比例较低。



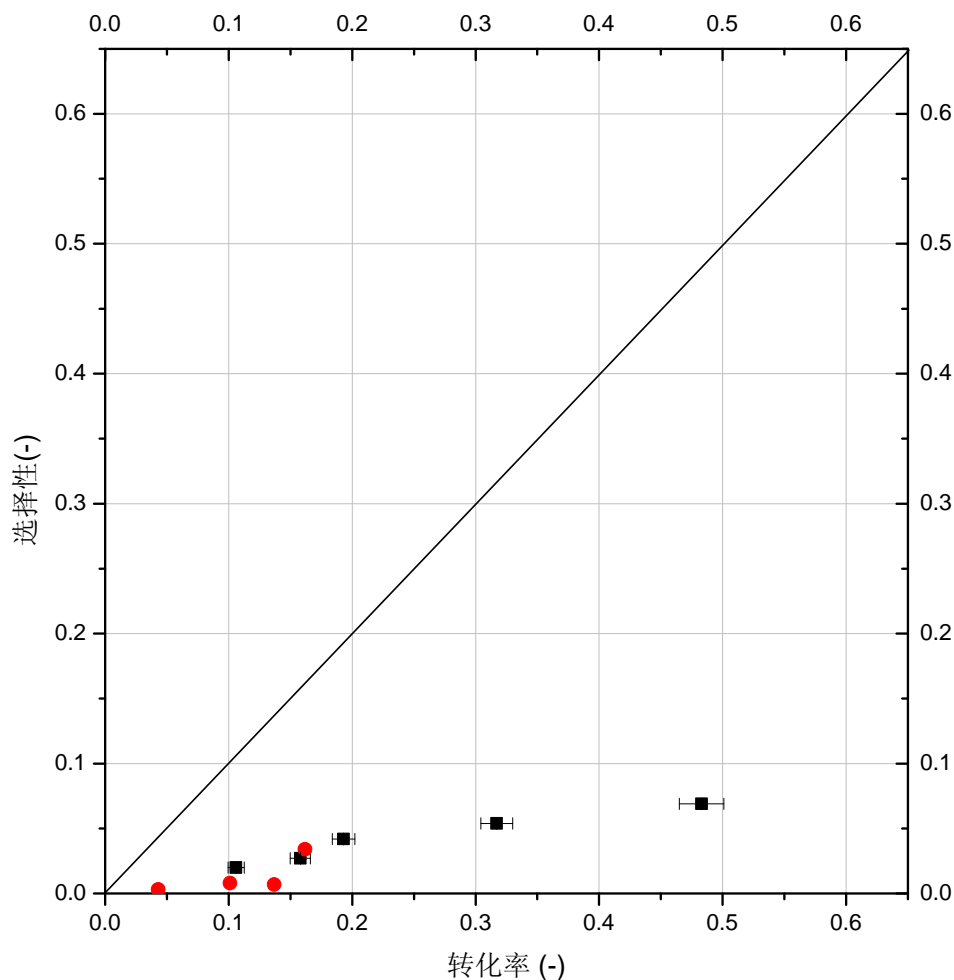


图 3-22 半焦催化裂解苯转化率和选择性的数量比较

Fig. 3-22 Comparison of conversion and selectivity of benzene catalytic cracking over biomass char

图 3-22 是半焦催化裂解苯选择性和转化率数据的比较。所有的实验点都偏离对角线较远，这充分说明了半焦催化裂解苯，大部分被裂解的苯都转化成了积碳并非气体，所以对于半焦的实验，看似转化率颇高，但却生成了不希望得到的积碳，这些积碳会附着在半焦表面使半焦的催化活性很快降低直至失活。

### 3.6 小结

本章实验研究自制多孔白云石颗粒作为焦油裂解催化剂的活性、选择性和失活再生性能，并选用商用 Ni 基催化剂和半焦作进行对比实验。首先考查了单纯热裂解对苯转化率

的影响,之后讨论了接触时间和温度对整个催化裂解反应的影响,得到了各个不同的温度和接触时间下的实验数据。通过对实验数据的分析,可以得到如下结论:

- (1) 考查苯的热裂解是为了将其和催化裂解比较从而得到催化裂解的真实情况。在没有添加催化剂,选定空速  $7200\text{h}^{-1}$ , 温度  $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ , 苯的热裂解转化率很小, 在  $700^{\circ}\text{C}$  时为  $7.4\%$ ; 在  $900^{\circ}\text{C}$  达到最大值  $17.3\%$ , 说明苯的热稳定性较强。焦油催化裂解选择的温度一般在  $750^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$  范围内, 过高的温度增加设备的制造和维护成本, 降低整个工艺的热效率。
- (2) 无论对于多孔白云石颗粒催化剂、Ni 基催化剂还是半焦, 提高接触时间和温度均会提高苯裂解的转化率。
- (3) 使用多孔白云石颗粒催化剂, 乙酸和苯在  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $2.0\text{s}$  时催化裂解的转化率最大为  $99.8\%$  和  $18.7\%$ , 此时在误差范围内可以认为乙酸已完全裂解。而对于苯, 由于苯的环状结构具有很强的化学稳定性且苯在实验过程中更多的转化为积碳, 使催化剂较快失活, 同时实验过程未通入水蒸气进行重整反应, 所以多孔白云石颗粒催化剂对苯的催化活性有待提高。
- (4) 使用多孔白云石颗粒催化剂裂解乙酸在温度  $850^{\circ}\text{C}$ , 接触时间  $2.0\text{s}$  时, 乙酸裂解生成气体的选择性在误差范围内达  $100\%$ , 说明乙酸全部裂解为气体。实验数据表明, 在  $850^{\circ}\text{C}$  进行的所有接触时间下的实验, 乙酸裂解的产物几乎全部是气体而较少生成积碳, 即使在温度较低的  $600^{\circ}\text{C}$  和  $700^{\circ}\text{C}$  时, 乙酸裂解生成的积碳也较少。对于苯的催化裂解反应, 在  $600^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ , 接触时间  $0.3\sim 2\text{s}$  时, 裂解的苯生成积碳的量较少, 选择较低的温度 ( $600^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ ) 有利于防止多孔白云石颗粒催化剂的积碳失活。温度  $800^{\circ}\text{C}$  和  $850^{\circ}\text{C}$  时, 苯裂解生成积碳的比例较大, 温度  $850^{\circ}\text{C}$  时, 裂解的苯接近一半转化为了积碳。
- (5) 考查多孔白云石颗粒的失活情况和再生性能, 在  $850^{\circ}\text{C}$ , 接触时间  $0.5\text{s}$  时, 多孔白云石颗粒催化裂解苯反应开始 7 分钟后转化率趋于稳定, 等于  $7.6\%$ 。失活后通过反应器内原位再生的多孔白云石颗粒催化剂在反应开始后的 1 分钟时裂解苯的转化率为  $22.8\%$ 。
- (6) Ni 基催化剂催化裂解苯在接触时间  $0.5\text{s}$ , 温度  $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$  时, 苯的裂解转化率超过  $60\%$ , 在  $900^{\circ}\text{C}$  时达  $81.0\%$ 。观察 Ni 基催化剂催化裂解苯的转化率随接触时间和温度的变化规律可以发现, 在接触时间  $0.5\text{s}$ , 温度大于  $775^{\circ}\text{C}$  继续增加时, Ni 基催化剂的催化活性基本不再增加, 稳定在  $80\%$  左右; 在温度  $700^{\circ}\text{C}$ , 接触时间大于  $0.85\text{s}$

后, 继续增加接触时间对 Ni 基催化剂的催化活性影响不大, 稳定在 90%左右, 所以使用 Ni 基催化剂催化裂解苯, 反应温度和接触时间分别不宜超过 775℃和 0.85s。

- (7) Ni 基催化剂催化裂解苯, 在 700℃, 接触时间大于 0.9s 时, Ni 催化裂解苯生成的气体占已裂解苯的 90%以上; 接触时间 0.5s, 反应温度大于 800℃时, 生成气体的选择性稳定在 80%左右, 因此在以上反应条件下生成的积碳较少。
- (8) 在接触时间 0.5s, 温度低于 700℃时, 半焦催化裂解苯的效果并不理想, 转化率小于 10%, 而在较高温度时, 转化率也提高有限。但是增加接触时间至 1.1s, 反应温度提高至 850℃时, 苯的转化率达 48.3%。
- (9) 半焦催化裂解苯, 较多被裂解的苯转化成积碳并非气体, 如在 850℃, 1.1s 时, 苯裂解后生成气体的选择性为 6.9%, 此时苯的转化率为 48.3%。可见半焦催化裂解苯大部分生成积碳, 这些积碳会附着在半焦表面使半焦的催化活性很快降低直至失活。
- (10) 比较文献[37]中关于天然白云石的研究, 多孔白云石颗粒催化剂对苯的催化裂解能力高于天然白云石, 但是由于苯的化学稳定性且在实验过程中更多的转化为积碳, 使催化剂很快失活。所以其催化能力仍有待提高。多孔白云石颗粒催化剂同 Ni 基催化剂比较, 其催化能力离预想的还有一定差距; 如果仅从转化率大小的角度来分析, 半焦的催化裂解效果优于多孔白云石颗粒催化剂, 但是如果从生成气体的选择性考虑, 很明显半焦不能令人满意, 其较高的积碳生成水平将导致其迅速失活。

多孔白云石颗粒最大的优势是在显著提高了天然白云石强度的同时达到甚至超过了天然白云石的催化活性, 正如前面提到的, 在下一步工作中将考查通入 $H_2O$ 和 $CO_2$ 的条件下多孔白云石颗粒的催化活性, 同时通过改性等方法来提高其对苯的裂解效果。下一章将从宏观反应动力学的角度对上述 3 种催化剂展开比较。

## 第四章 宏观反应动力学

### 4.1 引言

生物质焦油是一种十分复杂的有机物混合物，它包含有成千上万不同结构、不同性质的有机物。在催化裂解中，各种不同的有机物参与的反应错综复杂，可见生物质焦油的催化裂解反应是一个复杂反应体系，不能用通常动力学研究方法来建立动力学方程，生物质焦油催化裂解动力学的研究一直是各国学者研究的重要内容之一。

建立焦油催化裂解这种复杂反应体系的动力学模型，从当前的研究进展来看，主要分为如下两类：一类是将焦油中含量较高的组分作为特征组分来研究其催化裂解动力学特性；第二类是通过选定不同的标准将焦油划分为不同集总来研究其动力学特性。

Corella<sup>[38]</sup>依据焦油组分的裂解难易程度将焦油划分为 6 集总，提出 6 集总焦油催化裂解反应网络并对该反应网络建立动力学方程，该模型含有 11 个反应速率常数，解析过程需要较大的计算量，需要借助MATHEMATICA和MATLAB等数学软件；在Corella<sup>[39]</sup>的另一项研究中，同样将焦油依据裂解难易程度分为 2 集总，同其提出的 6 集总模型不同的是，该作者对 2 集总模型的每一个集总同时考虑了热裂解和催化裂解的影响，这样建立的动力学方程含有 4 个反应速率常数。

同集总研究方法不同的是采用模型化合物来研究焦油催化裂解，Dou<sup>[40]</sup>针对 5 种催化剂：沸石、镍锰催化剂、硅石、氧化铝、石灰石，采用 1-甲基萘为焦油模型化合物建立动力学模型，通过比较解析结果，得到该 5 种催化剂的催化活性大小，实验证明沸石、镍锰催化剂有较好的催化活性。Taralas<sup>[41]</sup>以甲苯为模型化合物，建立其催化裂解的动力学方程，得到催化裂解甲苯的活化能，反应速率常数。从现有的研究成果来看，无论是采用集总方法还是模型化合物方法，均采用一级反应模型来考查催化剂对焦油的催化裂解反应。选用模型化合物替代真实焦油并采用一级反应模型来描述焦油催化裂解反应，不仅计算量相对较小，而且能较好的反应催化裂解的本质，同时相关的文献也具有可比性。

## 4.2 动力学模型的建立

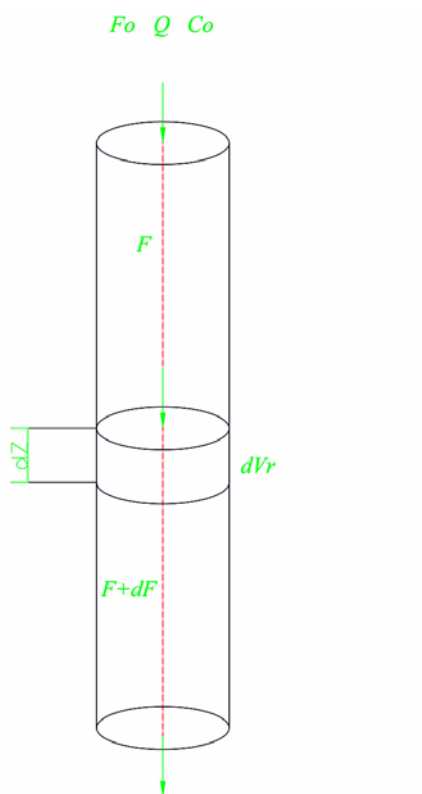


图 4-1 焦油催化裂解模型

Fig.4-1 Tar-cracking model in the catalyst bed

选取催化剂床层体积微元 $dV_r$ ，物料衡算：

$$F + dF - F = -rdF \quad (1)$$

将 $F=F_o(1-X)$ ， $F_o=C_o \cdot Q$ 带入式(1)整理得：

$$C_o Q \frac{dX}{r} = dV_r \quad (2)$$

对式(2)积分，并两边除以 $Q$ 得：

$$\tau = V_r / Q = C_o \int_0^X \frac{dX}{r} \quad (3)$$

另一方面，催化裂解动力学方程为：

$$r = k \cdot C^n \quad (4)$$

假设乙酸、苯的催化裂解为一级反应，即 $n=1$ <sup>[40, 42]</sup>，则式(4)成为：

$$r = k \cdot C \quad (5)$$

本文将转化率 $X$ 定义为：

$$X = \frac{Tar_{in} - Tar_{out}}{Tar_{in}} \quad (6)$$

由于  $C=C_o(1-X)$ ，所以：

$$r = k \cdot C_o(1-X) \quad (7)$$

将上式带入式(3)并整理得反应速率常数  $k$  表达式：

$$k = \frac{-\ln(1-X)}{\tau} \quad (8)$$

反应速率常数  $k$  和反应活化能  $E$  同时符合 Arrhenius 方程：

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (9)$$

整理上式得：

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

即

$$\ln k = -\frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln A \quad (11)$$

由上式可知， $\ln k$  与  $1/T$  符合线性关系，其在直角坐标系中为一条直线，在  $y$  轴的截距为  $\ln A$ ，斜率为  $-\frac{E}{R}$ 。从而求得指前因子  $A$  (1/s) 和活化能  $E$  (kJ/mol)。

### 4.3 动力学模型参数解析

#### 4.3.1 多孔白云石颗粒

图 4-2 为乙酸、苯裂解反应  $\ln k$  对  $1/T$  所绘直线。通过直线的斜率求得乙酸、苯裂解的活化能；通过直线在纵轴的截距求得乙酸、苯裂解的指前因子，乙酸、苯催化裂解反应的活化能分别为 71.4kJ/mol、94.5kJ/mol。

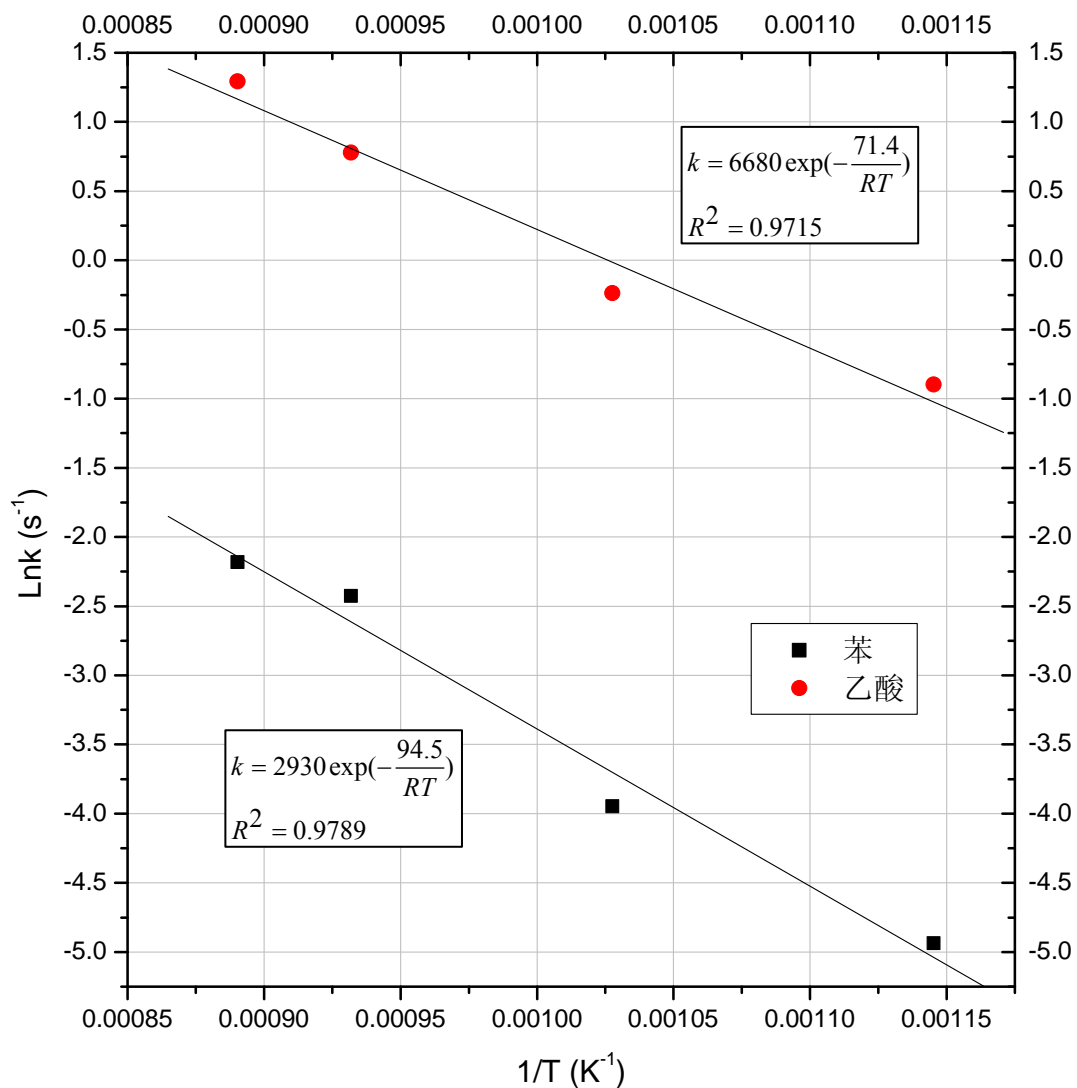


图 4-2 乙酸、苯催化裂解反应  $\ln k$  与  $1/T$  关系（多孔白云石颗粒催化剂）

Fig. 4-2 Linear relationship of  $\ln k$  vs.  $1/T$  of the acetic acid and benzene catalytic cracking reaction (porous granular dolomite catalyst)

#### 4.3.2 Ni 基催化剂

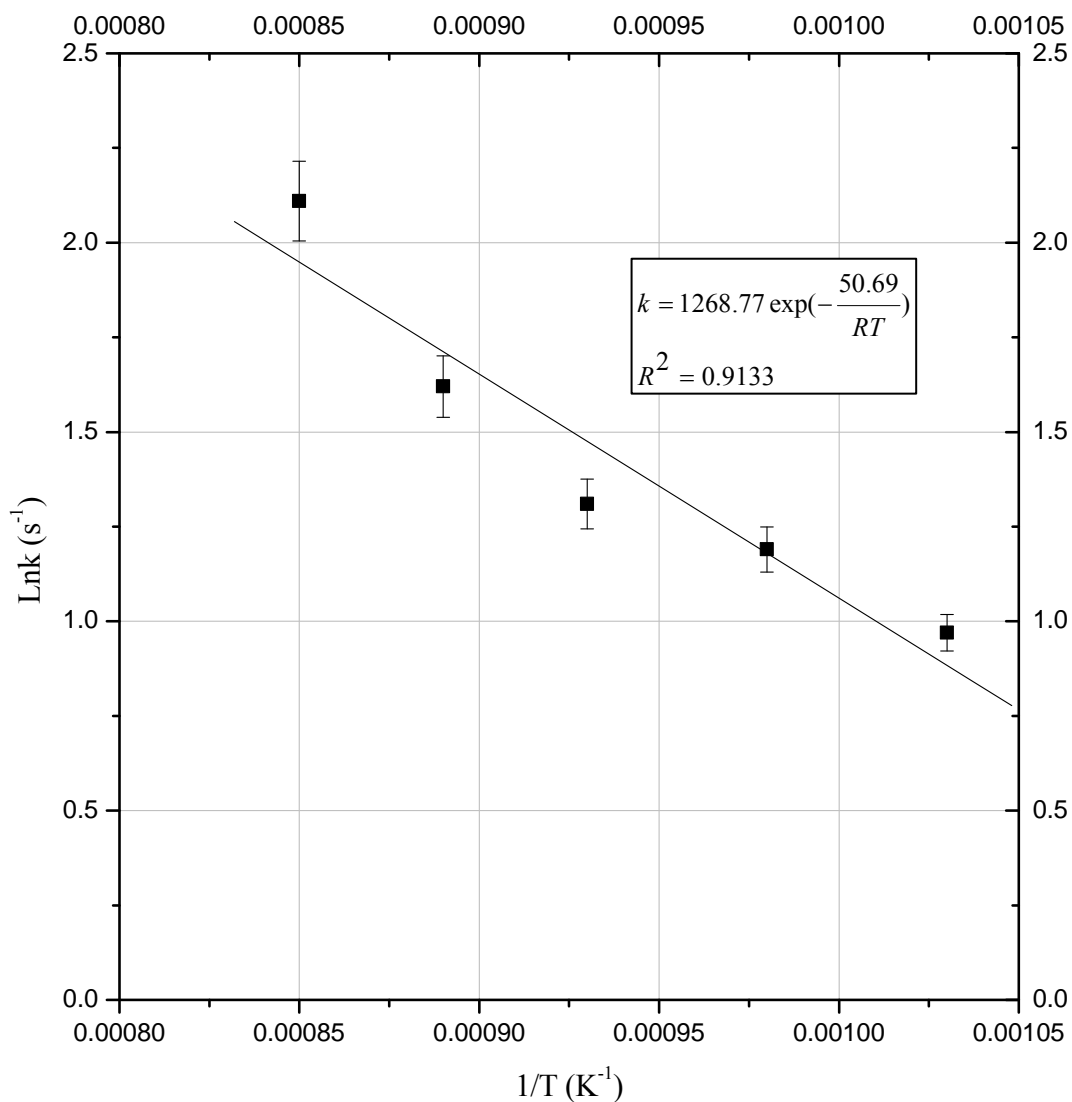


图 4-5 苯催化裂解反应  $\ln k$  与  $1/T$  关系 (Ni 基催化剂)

Fig. 4-5 Linear relationship of  $\ln k$  vs.  $1/T$  of the benzene catalytic cracking reaction (Ni based catalyst)

图 4-5 是 Ni 基催化剂催化裂解苯  $\ln k$  对  $1/T$  所绘直线。实验点线性拟合效果良好, 得到 Ni 基催化剂催化裂解苯的反应活化能为 50.69 kJ/mol, 指前因子等于  $1268.77 \text{ s}^{-1}$ 。

#### 4.3.3 半焦



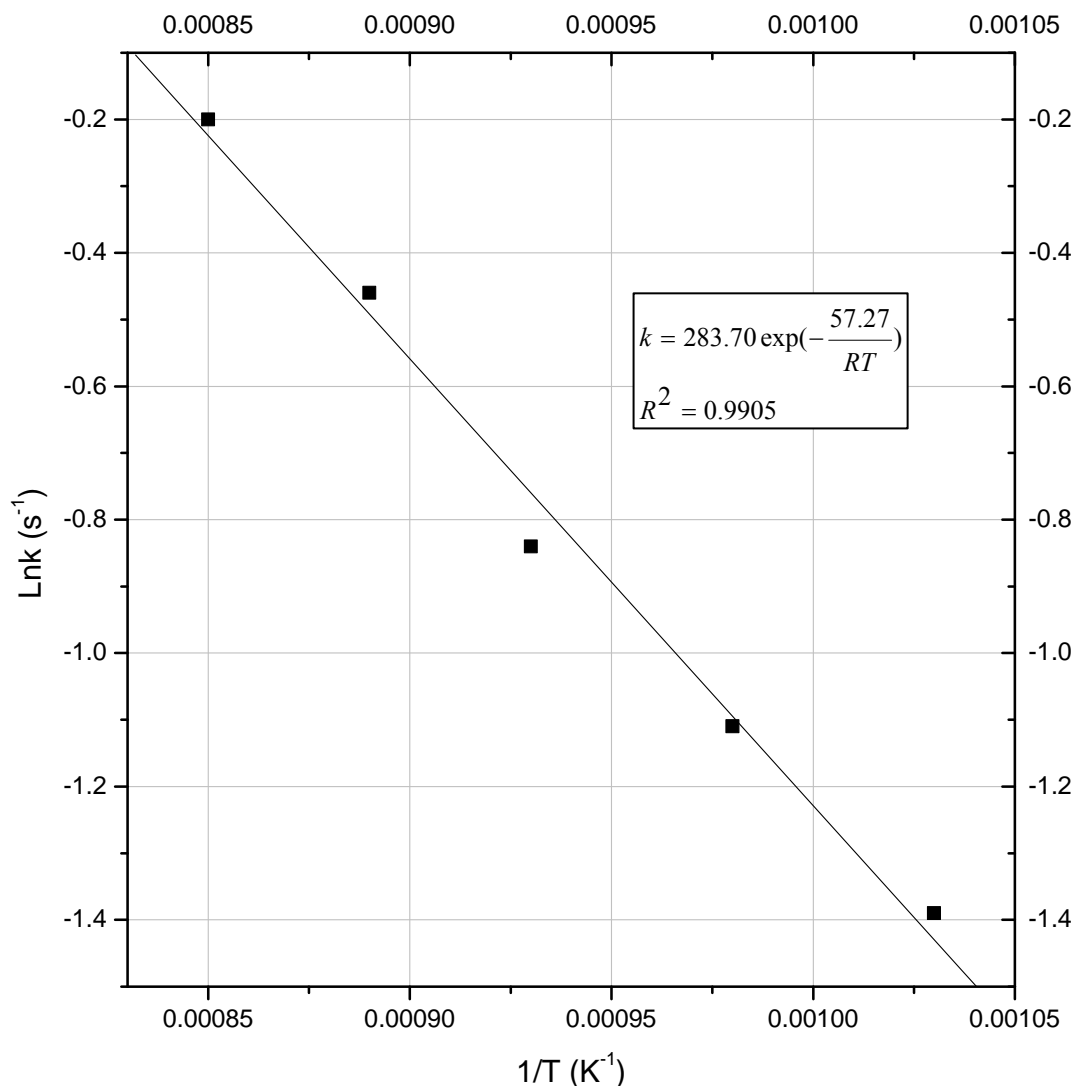


图 4-6 苯催化裂解反应  $\ln k$  与  $1/T$  关系（半焦）

Fig. 4-6 Linear relationship of  $\ln k$  vs.  $1/T$  of the benzene catalytic cracking reaction (biomass char)

图 4-6 所示的是半焦作为催化剂催化裂解苯的实验数据拟合，线性相关性良好，由此得到活化能等于 57.27 kJ/mol，指前因子等于 283.7 s<sup>-1</sup>。

多孔白云石颗粒、Ni 基催化剂和半焦催化裂解焦油模型化合物苯的动力学参数详见表 4-1。文献报道的生物质焦油裂解的活化能大小波动范围很大，Azner 等<sup>[14]</sup>采用一级反应模型使用不同催化剂裂解焦油组分，实验得活化能范围为 30~97 kJ/mol<sup>-1</sup>，Narvaez 等<sup>[43]</sup>实验得到活化能值范围为 72~97 kJ/mol<sup>-1</sup>，其同样采用一级反应模型。

表 4-1 催化裂解焦油的活化能和指前因子

Table 4-1 Value of E and A of tar-cracking reaction

催化剂	模型化合物	活化能 E/kJmol <sup>-1</sup>	指前因子 A/s <sup>-1</sup>
多孔白云石颗粒	乙酸	71.4	6680
	苯	94.5	2930
Ni 基催化剂	苯	50.69	1268.77
半焦	苯	57.27	283.7

本文选用的 3 种催化剂在仅使用 N<sub>2</sub> 作为载气的条件下进行实验并得到催化裂解反应的动力学参数：活化能和指前因子。活化能反映的是一个反应开始进行的难以程度。通过比较 3 种催化剂的活化能，其中 Ni 基催化剂和半焦分别为 50.69 kJ/mol 和 57.27 kJ/mol，二者均低于多孔白云石颗粒，这说明 Ni 基催化剂和半焦比多孔白云石颗粒在实验所选的条件下能更好的降低焦油催化裂解反应进行的难易程度，但是 Ni 基催化剂的成本问题以及半焦催化裂解苯时较高的积碳产率问题都限制了二者的推广使用。文献[37]报道，在反应温度为 780~920℃、空速为 0.03~0.10 kg·h/m<sup>3</sup> 的条件下，使用天然白云石催化裂解焦油，反应的活化能为 100~120 kJ/mol。可见多孔白云石颗粒的催化性能已高于天然白云石，并且克服了天然白云石在实际中随着煅烧和使用强度下降严重的问题。

此外，通过比较发现多孔白云石催化裂解乙酸的活化能小于苯裂解的活化能。这说明在本实验条件下，苯较乙酸难于裂解。这是由于苯具有的特殊环状结构使其具有稳定的化学性质。

#### 4.4 动力学模型的检验

通过 4.3 节中对活化能和指前因子的求取过程可以看出，无论是对于多孔白云石颗粒还是 Ni 基催化剂或者半焦，其实验点线性拟合程度都较好，这预示着所选用的一级动力学模型能较好的反应苯催化裂解的情况。为了再次证明所选模型的合理性以及求解的可信度，本节将多孔白云石颗粒在其他接触时间下的实验结果和通过模型计算得到的数值进行比较。

图 4-7、图 4-8 为乙酸、苯转化率的计算值和实验结果的比较。所有的点都均匀地分布在对角线附近，说明本文选用的动力学方程能够较好地拟合多孔白云石颗粒催化裂解乙酸和苯的实验数据。

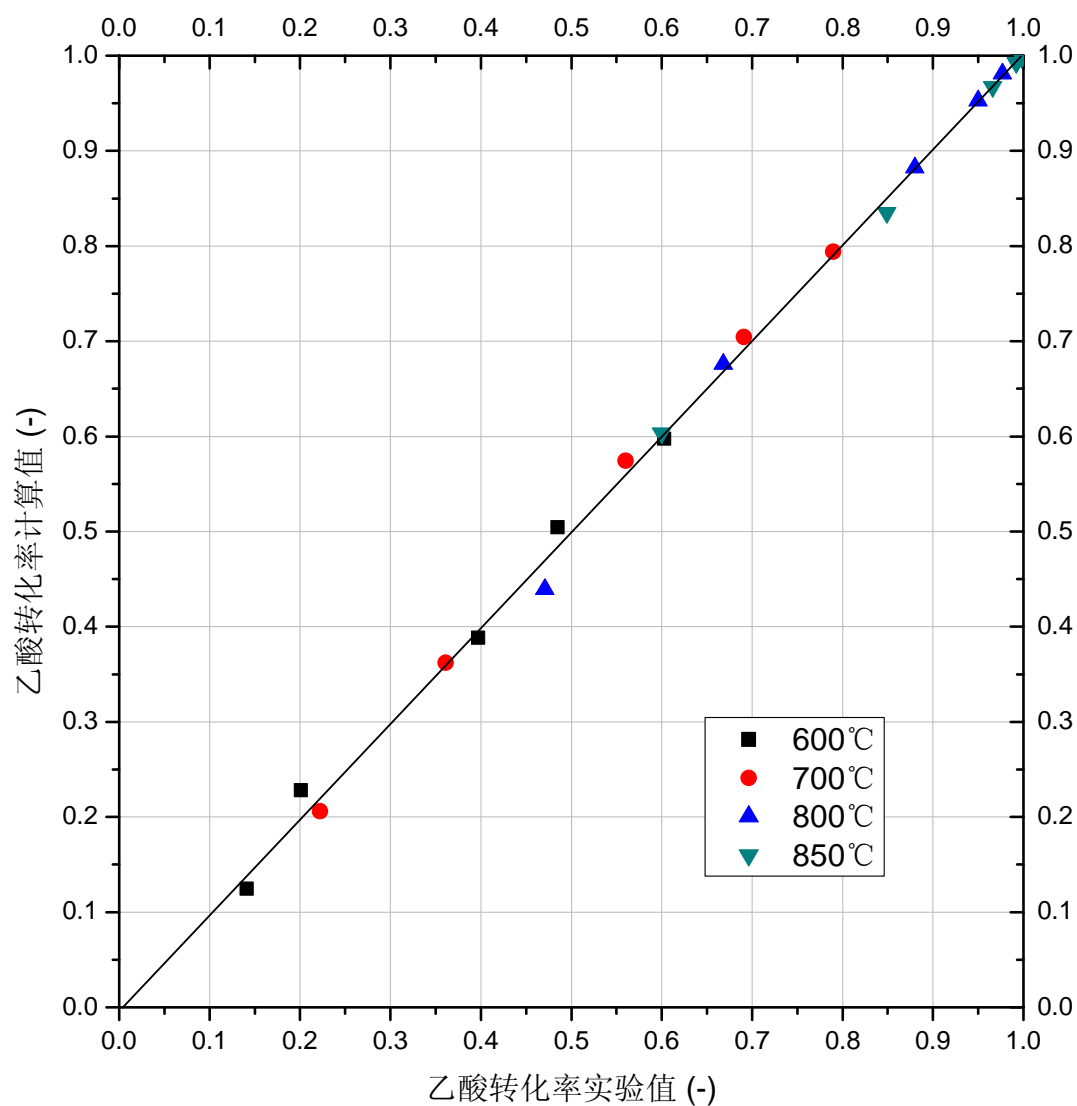


图 4-7 乙酸转化率的实验值和计算值的比较

Fig.4-7 Comparison of experimental and calculated values of acetic acid conversion over porous granular dolomite

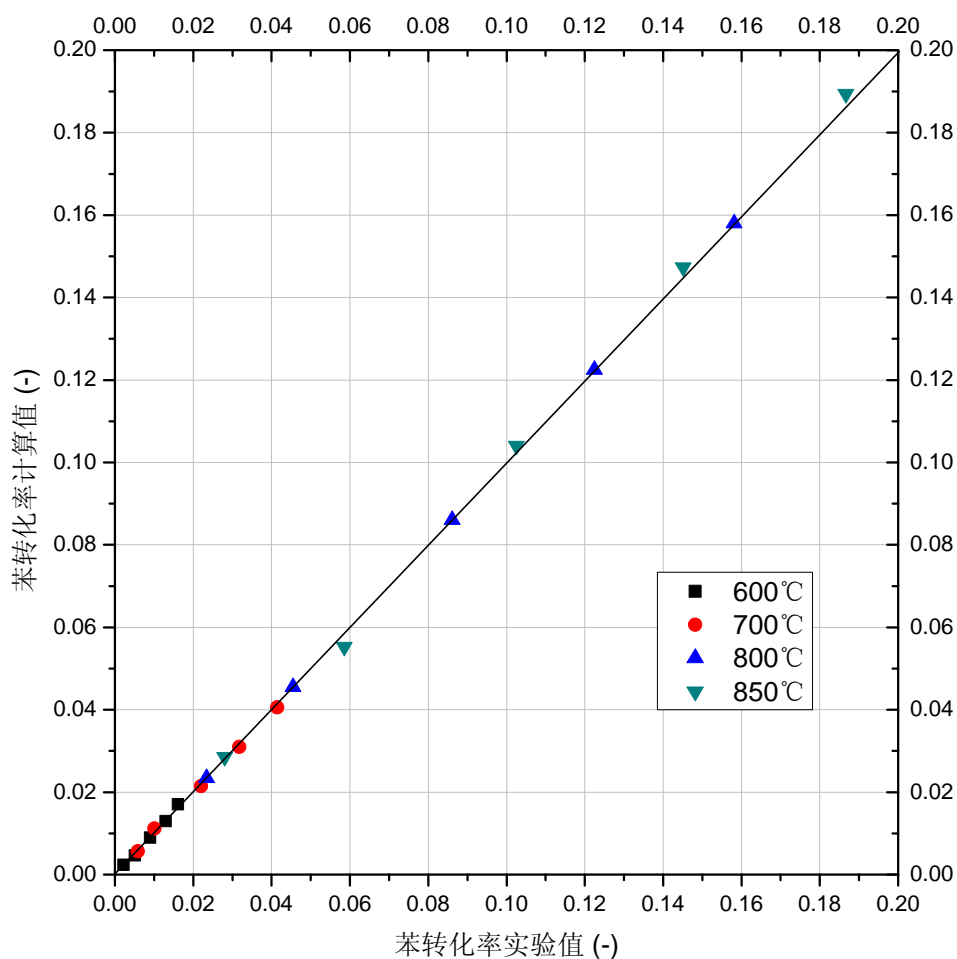


图 4-8 苯转化率的实验值和计算值的比较

Fig.4-8 Comparison of experimental and calculated values of benzene conversion over porous granular dolomite

#### 4.5 小结

本章使用多孔白云石颗粒催化剂、Ni 基催化剂和半焦的实验数据进行催化裂解焦油组分动力学研究。建立了催化裂解焦油组分（苯、乙酸）的动力学模型并对模型参数进行求解，得到了一级反应模型，通过对实验数据和模型计算结果的比较发现该模型能较好的反映催化裂解焦油模型化合物反应的情况。

通过多孔白云石颗粒、Ni 基催化剂和半焦催化裂解焦油模型化合物乙酸、苯的宏观反应动力学研究，可得出如下结论：

- 1) Ni 基催化剂和半焦催化裂解苯的反应活化能分别为 50.69kJ/mol 和 57.27kJ/mol，从促

进催化裂解反应进行的角度看，Ni 基催化剂和半焦有不错的效果，但是一种催化剂的推广应用，需要权衡活性、成本、再生性、目标产物的产率等方面。Ni 基催化剂的推广存在最大的问题就是其成本问题和失活问题；而半焦则由于其裂解苯生成的主要产物是积碳而不是气体，所以也是不可取的。

- 2) 对于多孔白云石颗粒，催化裂解乙酸、苯的反应活化能分别为 71.4kJ/mol、94.5kJ/mol，多孔白云石颗粒的催化性能高于天然白云石颗粒，同时多孔白云石颗粒的强度要比天然白云石大幅提高，考虑到白云石本身比较廉价，所以本文制备的多孔白云石颗粒会有不错的应用前景。
- 3) 通过比较乙酸、苯催化裂解转化率计算值和实验值，发现可以采用一级动力学模型来描述焦油组分的催化裂解反应。

## 第五章 结论和展望

### 5.1 全文工作总结

世界性的能源危机和由于传统化石资源的滥用而导致的环境问题已经给人类社会造成了极大的冲击，合理的利用已有能源并开发新的清洁能源已经成了维持社会发展的关键。生物质以其卓越的环境友好特性和可再生能力成为清洁能源开发的重要内容之一，围绕生物质的各种利用技术，气化技术由于其明显的优势而得到了广泛的研究，但是目前存在最大的问题是生物质气化后会产生焦油，焦油的存在有诸多不良影响。中国科学院广州能源研究所是国内开展生物质研究较早的研究机构，具有一流的生物质研究开发团队，本文依托广州能源研究所的技术优势，制备高效低成本的生物质焦油催化裂解催化剂：多孔白云石颗粒。

本文从总结国内外研究现状入手，分别介绍多孔白云石颗粒的制备工艺及其评价设备，对其主要技术指标：活性、选择性及失活和再生性能进行了实验研究，对将来实际应用该多孔白云石颗粒提供了支持。本文还选用了目前研究较多的 Ni 基催化剂和生物质半焦作为对比，在同样的实验装置上进行评价实验，得到了 Ni 基催化剂和半焦的各项性能指标。

结论如下：

- (1) 考查苯的热裂解。选定空速  $7200\text{h}^{-1}$ ，温度  $700^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$ ，苯的热裂解转化率很小， $700^{\circ}\text{C}$  时为 7.4%； $900^{\circ}\text{C}$  达最大值 17.3%。焦油催化裂解选择的温度一般在  $750^{\circ}\text{C}\sim 900^{\circ}\text{C}$  范围内，而在此温度范围内，苯热裂解转化率较低，苯的热稳定性较强。
- (2) 考查上述 3 种催化剂催化裂解焦油模型化合物的转化率可以发现：
  - (i) 提高接触时间和温度均会提高苯裂解的转化率，但不是以相同的速率增长，不同的催化剂当温度和接触时间提高至一定数值时，苯转化率的增长速度会逐步放缓。如多孔白云石颗粒和 Ni 基催化剂在温度大于  $800^{\circ}\text{C}$ ，半焦在温度大于  $850^{\circ}\text{C}$  时，增加温度，转化率的增加会放缓。所以合理的选择反应温度和接触时间的上限值将优化催化裂解的过程。
  - (ii) 多孔白云石颗粒催化裂解乙酸和苯， $850^{\circ}\text{C}$ 、2.0s 时在误差范围内乙酸已完全裂解，而由于苯的环状结构具有很强的化学稳定性且在实验过程中更易转化为积碳，使催化剂较快失活，同时实验过程未通入  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  进行重整反应，所以苯

的转化率为 18.7%。

- (iii) Ni 基催化剂催化裂解苯，在接触时间 0.5s，温度 700℃~900℃时，苯的裂解转化率超过 60%，在 900℃时达 81.0%。使用 Ni 基催化剂催化裂解苯，反应温度和接触时间分别不宜超过 775℃和 0.85s，这是由于在接触时间 0.5s，温度大于 775℃继续增加时，Ni 基催化剂的催化活性基本不再增加，稳定在 80%左右；在温度 700℃，接触时间大于 0.85s 后，继续增加接触时间对 Ni 基催化剂的催化活性影响不大，稳定在 90%左右。
  - (iv) 半焦催化裂解苯，在接触时间 0.5s，温度低于 700℃时转化率小于 10%，而增加接触时间至 1.1s，反应温度提高至 850℃时，苯的转化率达 48.3%。
- (3) 考查上述 3 种催化剂催化裂解焦油模型化合物的选择性和积碳行为可以发现：
- (i) 多孔白云石颗粒催化剂催化裂解乙酸，在温度 850℃时，乙酸裂解的产物几乎全部是气体而很少生成积碳，在接触时间 2.0s 时，乙酸全部裂解成气体。当温度为 600℃和 700℃时，乙酸裂解生成的积碳也比较少。催化裂解苯，选择较低的温度（600℃~700℃）有利于防止多孔白云石颗粒催化剂的积碳失活，但是此时裂解的苯较少。温度 800℃和 850℃时，苯裂解生成积碳的比例较大，温度 850℃时，裂解的苯近于一半转化为积碳。
  - (ii) Ni 基催化剂催化裂解苯，在 700℃，接触时间大于 0.9s 时，生成的气体占已裂解苯的 90%以上；接触时间 0.5s，反应温度大于 800℃时，生成气体的选择性稳定在 80%左右，因此在以上反应条件下生成的积碳较少。
  - (iii) 半焦催化裂解苯，大部分被裂解的苯转化成积碳并非气体，如在 850℃，1.1s 时，苯的转化率为 48.3%而其裂解后生成气体的选择性为 6.9%，可见半焦催化裂解苯大部分生成积碳。
- (4) 考查多孔白云石颗粒和 Ni 基催化剂的失活和再生性能可以发现：
- (i) 850℃，接触时间 0.5s 时，新鲜的多孔白云石颗粒和反应器内原位再生后的多孔白云石颗粒在催化裂解苯反应开始 1 分钟时转化率分别等于 16.4%和 22.8%，反应进行 7 分钟后二者转化率趋于稳定，分别等于 7.6%和 1.3%。多孔白云石颗粒在没有 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 添加的情况下，反应开始 7 分钟后多孔白云石颗粒催化剂表面就附着大量的积碳导致其催化能力下降。
  - (ii) Ni 基催化剂的失活曲线较为平缓，说明其抗失活能力较好，这是因为 Ni 基催化剂催化裂解苯生成的积碳较少。与多孔白云石颗粒相同的是，裂解反应开始 7

分钟后其活性显著下降。

- (5) 多孔白云石颗粒催化剂对苯的催化裂解能力高于天然白云石，但是其催化能力仍有待提高。同Ni基催化剂和半焦比较，多孔白云石颗粒催化性能还不高。考虑到Ni基催化剂较高的成本以及半焦催化裂解苯生成大量的积碳以及整个实验过程未考虑 $H_2O$ 和 $CO_2$ 的影响，因而多孔白云石颗粒的催化能力仍具有较大的提升空间。

对上述3种选用的催化剂的各项指标做出实验研究之后，本文继续对多孔白云石颗粒、Ni基催化剂和半焦催化裂解焦油模型化合物苯和乙酸的裂解动力学进行研究，提出了焦油催化裂解的动力学模型，并对该模型进行解析，得到动力学参数，结论如下：

- (1) 多孔白云石颗粒催化剂、Ni基催化剂和半焦催化裂解苯的反应活化能分别为94.5kJ/mol、50.69kJ/mol和57.27kJ/mol，而对于多孔白云石颗粒催化剂裂解乙酸的活化能为71.4kJ/mol，证实了上述3种催化剂转化率和选择性实验结果的正确性。
- (2) 多孔白云石颗粒的催化性能高于天然白云石颗粒，同时其强度要比天然白云石大幅提高，再考虑到白云石本身比较廉价，所以本文制备的多孔白云石颗粒会有不错的应用前景。
- (3) 通过比较实验数据和模型计算结果，实验点和计算点差别甚微，说明选用的动力学模型能较好的表达催化裂解反应的本质。

## 5.2 下一步工作展望

本文制备多孔白云石颗粒的初衷是在达到天然白云石颗粒的催化裂解效果的基础上克服天然白云石强度低不耐磨损的缺点。实验数据表明，多孔白云石颗粒无论是从催化裂解的效果还是提高强度角度来看，都已超过了天然白云石。另一方面该多孔白云石颗粒催化剂的开发还处于初级阶段，通过对比发现该多孔白云石颗粒催化剂催化裂解反应的活化能较Ni基催化剂和半焦高，部分原因是由于本文没有考查通入 $H_2O$ 和 $CO_2$ 促进重整反应的情况，这样得到裂解效果会偏低。根据文献[44]报到，通过对催化剂的改性能大幅度提高催化剂的催化裂解焦油的活性。综上所述，下一步的工作的重点应包括：

- (1) 为了能更好的反应生物质气化产气的真实情况，应在更广大的范围内选取焦油模型化合物，根据第一章中关于焦油分类的介绍，生物质气化产生的焦油包括一次焦油、二次焦油和三次焦油。所以可以在每一类中选一种或几种物质作为该类焦油的代表。
- (2)  $CO_2$ 和 $H_2O(gas)$ 对生物质气化焦油的裂解有很大的促进作用，同时 $H_2O$ 对减少积碳有重要的作用。由于时间有限，本文仅考虑 $N_2$ 存在时多孔白云石颗粒催化剂、Ni基催化



剂和半焦对苯的催化裂解能力。但是，生物质气化后生成的气体不只是焦油和 $N_2$ ，还有 $CO_2$ 、 $H_2O(gas)$ 等其他气体成分；所以除了选取更多物质作为焦油模型化合物外，还要对原料气进行合理的配比，以期得到更符合真实生物质气化产气的实验气体。

- (3) 采用浸渍或预混的方法对多孔白云石颗粒进行改性处理，或者从催化剂原料组成配比方面寻找突破口。

## 参考文献

- [1] COUNCIL W E. Energy and the challenge of sustainability [M]. New York, 2000.
- [2] BANGALA, 1997.
- [3] EVANS R J, MILNE T A. “Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1. Fundamentals [J]. *Energy & Fuels*, 1987, 1(4): 8.
- [4] 吴创之, 阴秀丽. 生物质焦油裂解的技术关键 [J]. 新能源 1998, 20(7)-1-5, 9, 1998,
- [5] MILNE T A, EVANS R J, ABATZAGLOU N. United States: National Renewable Energy Laboratory, 1998.
- [6] BOSSART S J, CICERO D C, ZEH C M, et al.: Morgantown Energy Technology Center, 1990.
- [7] Paris: International Energy Agency, 1998.
- [8] COUNCIL W E. New Renewable Energy Resources: A Guide to the Future [M]. London: Kogan Page Limited, 1994.
- [9] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术 [M]. 2005 ed. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [10] 许先焜, 翁惠新. 渣油加氢—催化裂化组合工艺反应动力学模型研究 [J]. 2006,
- [11] BRANDT P. High tar reduction in a two-stage gasifier [J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(4): 816-9.
- [12] SUSANTO H, BEENACKERS A A C M. A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas [J]. *Fuel*, 1996, 75(11): 1339-47.
- [13] ORTIO A, CORELLA J, NARVAEZ I. Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion, F].
- [14] AZNAR M P, CABALLERO M A, GIL J, et al. Commercial Steam Reforming Catalysts To Improve Biomass Gasification with Steam-Oxygen Mixtures. 2. Catalytic Tar Removal [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1998, 37(7): 2668-80.
- [15] DELGADO J, AZNAR M P, CORELLA J. Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36(5): 1535-43.

- [16]ALDEN H, BJORKMAN E, CARLSSON M, et al. Proceedings of Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion [J].
- [17]LAMMERS G, A.A.C.M, BEENACKERS. Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion [M].
- [18]SIMELL P A, HEPOLA J O, KRAUSE A O I. Effects of gasification gas components on tar and ammonia decomposition over hot gas cleanup catalysts [J]. Fuel, 1997, 76(12): 1117-27.
- [19]夏发俊, 缪冶炼. 多孔白云石颗粒催化剂的性能研究 [M]. 生物质能科学技术论坛. 沈阳; 中国生物质能技术开发中心. 2007: 299-303.
- [20]ROBERTUS R J, MITCHELL D H, MUDGE L K, et al. Use of catalysts in biomass gasification, United States, F, 1980 [C].
- [21]LIZZIO A A, RADOVIC L R. Transient kinetics study of catalytic char gasification in carbon dioxide [J]. Ind Eng Chem Res, 1991, 30(8): 1735-44.
- [22]MUDGE L K, BAKER E G, MITCHELL D H, et al. J Solar Energy Eng, 107(1985): 89.
- [23]HAUSERMAN W B. High-yield hydrogen production by catalytic gasification of coal or biomass [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19(5): 413-9.
- [24]HALLEN R T, SEALOCK L T, CUELLO R, et al. Research in Thermochemical Biomass Conversion [J]. Elsevier Applied Science,
- [25]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): 2419-26.
- [26]ENGELN K, ZHANG Y, DRAELANTS D J, et al. A novel catalytic filter for tar removal from biomass gasification gas: Improvement of the catalytic activity in presence of H<sub>2</sub>S [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(3-6): 665-70.
- [27]EL-RUB Z A, BRAMER E A, BREM G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction [J]. Fuel, 2008, 87(10-11): 2243-52.
- [28]W L, Y Y, T L. Preparation of Hydrogen via Catalytic Gasification of Residues from Biomass Hydrolysis with a Novel High Strength Catalyst [J]. Energy & Fuels, 2008,
- [29]ORIO A, CORELLA J, NARVAEZ I. Performance of Different Dolomites on Hot Raw Gas Cleaning from Biomass Gasification with Air [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(9): 3800-8.
- [30]王尚弟, 孙俊全. 催化剂工程导论 [M]. 第二版 ed. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [31]MYREN C, HORNEILL C, BJORNBOE E, et al. Catalytic tar decomposition of biomass

pyrolysis gas with a combination of dolomite and silica [J]. Biomass Bioenerg, 2002, 23(3): 217-27.

[32]BRIDGWATER A V. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation [J]. Fuel, 1995, 74(5): 631-53.

[33]BRANDT P, HENRIKSEN U B. Decomposition of tar in gas from updraft gasifier by thermal cracking

Proceedings of 1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry, F, 2000 [C].

[34]HOUBEN M P. Analysis of tar removal in a partial oxidation burner [D], 2004.

[35]夏发俊. 生物质气化焦油裂解颗粒催化剂的基础研究 [D]. 南京; 南京工业大学, 2008.

[36]TAKANABE K, AIKA K-I, SESHAN K, et al. Catalyst deactivation during steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO<sub>2</sub> [J]. Chemical Engineering Journal, 2006, 120(1-2): 133-7.

[37]ORIO A, CORELLA J, NARVAEZ I. Performance of different dolomites on hot raw gas cleaning from biomass gasification with air [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(9): 3800-8.

[38]CORELLA J, CABALLERO M A, AZNAR M P, et al. Two Advanced Models for the Kinetics of the Variation of the Tar Composition in Its Catalytic Elimination in Biomass Gasification [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(13): 3001-11.

[39]CORELLA J, TOLEDO J M, AZNAR M P. Improving the Modeling of the Kinetics of the Catalytic Tar Elimination in Biomass Gasification [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(14): 3351-6.

[40]DOU B, GAO J, SHA X, et al. Catalytic cracking of tar component from high-temperature fuel gas [J]. Applied Thermal Engineering, 2003, 23(17): 2229-39.

[41]TARALAS G, KONTOMINAS M G, KAKATSIOS X. Modeling the Thermal Destruction of Toluene (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) as Tar-Related Species for Fuel Gas Cleanup [J]. Energy Fuels, 2003, 17(2): 329-37.

[42]SWIERCZYNSKI D, COURSON C, KIENNEMANN A. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification [J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008, 47(3): 508-13.

[43]NARVAEZ I, CORELLA J, ORIO A. Fresh Tar (from a Biomass Gasifier) Elimination over a Commercial Steam-Reforming Catalyst. Kinetics and Effect of Different Variables of Operation [J]. Ind Eng Chem Res, 1997, 36(2): 317-27.

[44]WANG T, CHANG J, LV P, et al. Novel Catalyst for Cracking of Biomass Tar [J]. Energy Fuels, 2005, 19(1): 22-7.

## 附录 1 个人简历和在学期间发表论文

### 个人简历

巩伟，男，1983 年 1 月出生于山西省太原市。2001 年～2005 年就读郑州大学化工学院过程装备与控制工程专业，获工学学士学位；2006 年至今，就读中国科学院广州能源研究所，热能工程专业。主要研究方向为生物质热化学转化。

### 在学期间发表论文

- (1) 巩伟，阴秀丽，谢建军，吴创之，缪冶炼。多孔白云石颗粒催化裂解生物质焦油的动力学研究。太阳能学报。已接收。

## 附录 2 符号表

$F$  催化剂床层体积微元入口处乙酸、苯流量,  $\text{molmin}^{-1}$

$F_o$  催化剂床层入口处乙酸、苯初始流量,  $\text{molmin}^{-1}$

$Q$  气体入口流量,  $\text{Lmin}^{-1}$

$V_r$  催化剂床层体积, L

$r$  反应速率,  $\text{molL}^{-1} \text{s}^{-1}$

$C$  催化剂床层出口处乙酸、苯浓度,  $\text{molL}^{-1}$

$C_o$  乙酸、苯初始浓度,  $\text{molL}^{-1}$

$\tau$  接触时间, s

$X$  乙酸、苯转化率, (-)

$S$  裂解反应生成气体产物的选择性, (-)

$k$  反应速率常数,  $\text{s}^{-1}$

$A$  指前因子,  $\text{s}^{-1}$

$E$  活化能,  $\text{kJmol}^{-1}$

$R$  气体常数,  $8.314\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$

$T$  热力学温度, K

## 致 谢

我的论文是在阴秀丽研究员的悉心指导下完成的。阴老师对我的硕士选题，实验方案的确定，实验开展和进行以及论文的撰写与修改等各个方面给予了我大量细致的指导和帮助。阴老师深厚的理论修养，严谨的治学态度，科学的工作方法以及平易近人的人格魅力给予我深刻的熏陶和启发，才使得我能顺利完成硕士阶段的学习，才能有这篇论文的诞生。同时阴老师在生活上给予我无微不至的关怀，使异乡求学的我倍感温暖。在此向阴老师表达我深深的感激和敬意！谢建军博士在实验方案的修改，实验设备的设计、搭建以及调试到后期的实验过程都给予了大量的帮助和指导，在此向他表示诚挚的感谢！

在攻读硕士的三年中，中国科学院广州能源研究所生物质中心的吴创之研究员、马隆龙研究员、袁振宏研究员、李海滨研究员、赵增立研究员、周舟宇研究员、以及汪丛伟、谭中欣、吕鹏梅、周肇秋等老师给予了我许多的帮助和关心；黄艳琴、王小波、李东、罗文、李常河、徐莹、张斌、苏德仁、彭军霞、蔡炽柳、袁洪友、吴逸民、鲁敏、王储、王杰、武宏香、刘华财、刘畅、王琼、邱泽晶、李志文、覃欣欣、梁伟、许洁、王凤昂等在实验和生活上给予了许多帮助，在此向你们表示衷心的感谢！

我在南京期间南京工业大学国家生化中心的缪冶炼教授在实验和生活上提供了许多帮助和指导，薛俊同学对我开展实验提供了许多帮助，在此向你们表示感谢！

感谢中科院广州能源研究所检测中心的文春燕、付娟、张少鸿以及实验室的罗向荣、陈则安师傅在我实验过程中给予的无私帮助！

感谢国家 863 计划项目（2007AA05Z410），国家科技支撑项目（2006BAD07A0301）和中国科学院知识创新工程重要方向项目（KGCX2-YW-329）对于本课题研究的资助！

感谢我的父母一直以来对我的理解和默默支持，感谢我的未婚妻刘梦琼对我的体贴和支持，我爱你们！

巩 伟

2009 年 5 月 25 日