

微波辅助生物质焦炭诱导甲苯裂解和重整试验*

李龙之¹ 宋占龙² 马春元² 赵希强² 王孚懋¹ 孔祥强¹

(1. 山东科技大学机械电子工程学院, 青岛 266590; 2. 山东大学燃煤污染物减排国家工程实验室, 济南 250061)

摘要: 选用甲苯模拟焦油芳香环物质,研究微波辅助生物质焦炭诱导甲苯裂解和重整反应规律、产物特性和焦炭变化。试验结果表明,焦炭对甲苯裂解有催化作用,微波环境易于甲苯裂解。甲苯裂解率和氢气选择性与温度正相关,750℃是适宜的温度选项,此温度下裂解率与氢气选择性分别为 92.77% 和 91.94%,此后无明显变化。通入 CO₂ 促使甲苯重整制备合成气,700℃ 最高转化率 92.03% 和最大合成气收率 91.30% 均在 CO₂ 流量为 80 mL/min 时实现,H₂/CO 值随 CO₂ 流量的加大而降低直至 0.22。通入 CO₂ 导致焦炭碳质量变化率增加,700℃ 最高达 5.42%,此部分碳转化合成气,对合成气产率的贡献率最高可达 15.40%。通入 CO₂ 可减缓积碳对甲苯转化的不利影响。

关键词: 焦油 生物质焦炭 微波 重整 合成气

中图分类号: TK91 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2015)10-0229-06

Toluene Cracking and Reforming over Biomass-derived Char under Microwave Heating

Li Longzhi¹ Song Zhanlong² Ma Chunyuan² Zhao Xiqiang² Wang Fumao¹ Kong Xiangqiang¹

(1. College of Mechanical and Electronic Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China

2. National Engineering Laboratory for Coal Combustion Pollutants Reduction, Shandong University, Ji'nan 250061, China)

Abstract: From the point of developing a new approach for the disposal of tar derived from biomass gasification, microwave-assisted tar cracking and reforming were performed over a biomass-derived char, with toluene as a model compound of tar aromatic substances. And the reaction rules, production distribution and changes of biomass char in process of toluene cracking and reforming were studied. The results indicated that biomass char had a catalytic effect on toluene cracking, and it was approved that microwave heating could favor toluene cracking. By analyzing the results, it was observed that toluene conversion and hydrogen selectivity were directly correlated to bed temperature in cracking reaction. Toluene cracking was optimized at 750℃, and the greatest toluene conversion and hydrogen selectivity were obtained, which were 92.77% and 91.94%, respectively. Afterwards, changes in toluene conversion and hydrogen selectivity were insignificant. It was further revealed that the introduction of CO₂ could reform toluene into syngas production. At 700℃, the highest conversion rate of 92.03% was reached at CO₂ flow rate of 80 mL/min, accompanied by a maximal syngas yiled rate of 91.30%. And increasing CO₂ flow rate decreased the ratio of H₂ to CO dramatically. The lowest ratio of 0.22 was obtained at CO₂ flow rate of 120 mL/mm. The introduction of CO₂ also brought about a loss of carbon in biomass char. And carbon loss was maximized to 5.42% at 700℃. At the same time, the depleted carbon was further converted into additional syngas production, which provided the highest contribution of 15.40% for total syngas production. Finally, it was demonstrated that an excess of CO₂ could slow down

收稿日期: 2015-01-12 修回日期: 2015-04-11

* “十二五”国家科技支撑计划资助项目(2014BAC26B03-02)、山东省优秀中青年科学家科研奖励基金资助项目(BS2014NJ014)和山东科技大学人才引进科研启动基金资助项目(2013RCRCJJ018)

作者简介: 李龙之,讲师,博士,主要从事生物质资源化利用研究,E-mail: lilongzhi630@163.com

通讯作者: 宋占龙,副教授,博士,主要从事燃煤污染物减排和固废综合利用研究,E-mail: zlsong@sdu.edu.cn

the negative effect of carbon deposition on toluene conversion.

Key words: Tar Biomass char Microwave Reforming Syngas

引言

生物质气化过程生成的焦油会降低产气品质,并且影响气化系统的稳定运行^[1-2]。因此,焦油的综合处置是生物质气化领域的研究重点^[3-5]。热裂解和催化重整是高效转化焦油的主要技术,通过裂解和重整能够获得较高的焦油转化率并制得富氢燃气。为强化焦油转化程度,裂解和重整过程通常需要添加催化剂。常见催化剂有天然矿物、碱金属、过渡金属和金属负载催化剂,但上述催化剂均存在不同程度的缺陷。与此同时,部分研究人员尝试探索炭材料催化焦油转化的可行性^[6-13]。研究表明,炭材料如活性炭、煤半焦、石油焦和生物质半焦等具备催化焦油转化的条件且再生性能好。基于炭材料是良好的微波吸收介质,研究人员在微波加热环境下开展了炭材料催化焦油转化的试验研究^[6-7]。结果表明,微波辐射可促进焦油转化,并对改善产物选择性和脱除积碳有一定效果。

目前,焦油裂解和蒸汽重整主要用于制氢,产物利用有限。同时基于生物质气化产气中一般含有体积分数为10%~30%的CO₂,会加大产气后续的脱碳成本。所以,有研究者利用生物质气化尾气富含的CO₂重整焦油模型化合物制备生物质基合成气(H₂+CO)。合成气可作为化工行业的基础原料,用于制氨及费托合成羰基衍生物等,也可作为氢源使用。其中,彭军霞等^[6]通过生物质焦炭催化甲苯转化,发现CO₂气氛下甲苯转化率比N₂气氛下提高了1.2%,但其研究未对CO₂气氛下甲苯的产气特性及焦炭损耗规律进行深入分析。孔猛等^[14-15]利用Ni/MnO-MgO催化CO₂重整甲苯,570℃下甲

苯转化率为90%,其使用的金属催化剂成本较高,且未涉及微波辐射下CO₂重整甲苯反应的相关研究。

本文选择代表焦油中芳香环结构物质且含量较高的甲苯作为焦油模化物,系统考察微波辅助生物质焦炭诱导其裂解和重整的反应特性,研究生物质焦炭和微波加热对甲苯转化的作用机制,分析甲苯裂解和CO₂重整甲苯的气固产物特性,探究重整过程焦炭损耗规律。以期为探索微波条件下焦油的高效处理技术提供借鉴。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料和系统

以预处理的玉米秆为原料,在微波加热综合试验系统上热解制焦,该系统使用南京三乐微波技术有限公司生产的WL-3S型微波源,微波功率在0~3 kW间连续可调。控制系统可对输出功率、升温速率、加热终温及加热时间进行精确设定,且具备温控功能。制焦参数设定如下:物料质量30 g、热解终温800℃、加热时间30 min。对焦炭进行洗涤、干燥和破碎等后期处理,筛选粒度为0.35~0.53 mm的焦炭作为添加剂对甲苯催化裂解,焦炭主要特性列于表1。

通过微型注射泵将质量浓度为99.5%的甲苯定量注入蒸发器,在设定温度下甲苯气化产生蒸汽,由载气携入反应器。常压下经多次蒸发测试,最终选取甲苯蒸发量10.6 mL/min,对应蒸发温度60℃和载气流量200 mL/min。甲苯裂解试验载气为N₂,重整试验则以N₂和CO₂为联合载气。甲苯蒸汽在床层的停留时间控制在1.5 s。

表 1 生物质焦炭特性
Tab. 1 Characteristic of biomass char

参数	BET 比表面积/(m ² ·g ⁻¹)		微孔比表面积/(m ² ·g ⁻¹)		总孔隙/(cm ³ ·g ⁻¹)		微孔孔隙/(cm ³ ·g ⁻¹)		平均孔径/nm
数值	39.00		26.10		0.129		0.121		1.322
元素	Si	K	Fe	Ca	Mg	Al	Na	P	
质量分数/%	0.008	1.351	0.234	1.237	3.107	0.244	0.431	0.016	

甲苯转化分别在微波加热(Microwave heating, MH)和常规加热(Electrical heating, EH)系统上进行。MH系统(图1)同样使用WL-3S型微波源,使用热电偶标定的远红外仪监测床层温度。EH系统的加热装置为天津中环电炉公司制造的SK-G06143型管式电炉,分别使用2支热电偶测试电炉

加热温度和床层中心温度,控温仪根据设定温度自动调节加热装置,温度上限为1 400℃。2套加热系统均使用几何尺寸为Φ40 mm×200 mm的立式石英管状容器作为固定床反应器,取质量为6 g的焦炭均匀平铺在反应器内部的布风板上,距离反应器底部的高度为40 mm。待床层温度达到设定值并稳定

后,接入各路气体开始试验。使用集气袋收集冷凝和干燥后的气体产物,采样时间为 20 min,气体分析在 Clarus 500GC 型炼厂气分析仪上进行,色谱工作条件:载气为 N₂ 和 He,热导检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID)分别设定温度为 200℃ 和 250℃。通过岛津 GC-2010 型色谱仪检测未反应的甲苯,检测柱为 Rtx-wax 毛细柱,柱长为 30.0 m,内径为 0.25 mm,固定液厚度为 0.25 μm。试验过程采取多次取样的方法,并且取标准偏差在 ±0.5% 以内的 3 次结果求其均值作为最终结果。

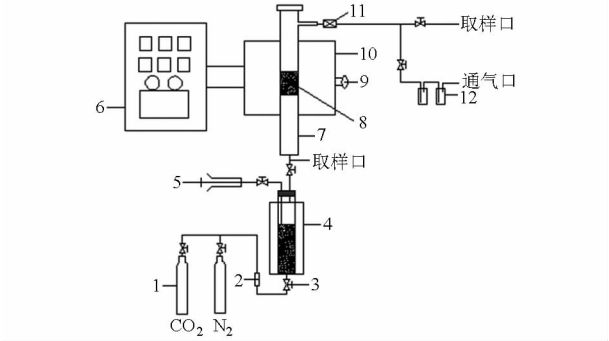


图 1 微波重整实验系统示意图

Fig.1 Schematic diagram of microwave-assisted reforming system

1. 气瓶 2. 流量控制器 3. 阀门 4. 蒸发器 5. 注射泵 6. 微波发生器 7. 反应器 8. 焦炭床层 9. 远红外仪 10. 微波炉腔体 11. 除尘装置 12. 干燥装置

1.2 评价指标

利用甲苯转化率($X_{C_7H_8}$,%)、H₂ 选择性(S_{H_2} ,%)和合成气收率(Y_s ,%)评价甲苯裂解和重整反应程度。

转化率: 取样时间内的平均转化率,计算式为

$$X_{C_7H_8} = \frac{m_{in} - m_{out}}{m_{in}} \times 100\%$$

式中 m_{in} ——甲苯初始质量,mg

m_{out} ——未反应的甲苯质量,mg

H₂ 选择性:分析甲苯裂解制氢特性,计算式为

$$S_{H_2} = \frac{2N_{H_2}}{\sum N_H} \times 100\%$$

式中 N_{H_2} ——甲苯裂解的 H₂ 生成量,mol

$\sum N_H$ ——裂解气态产物中氢元素总量,mol

合成气收率:主要考查 CO₂ 重整甲苯转化合成气的反应特性,计算式为

$$Y_s = \frac{F_{produced}(\varphi_{H_2} + \varphi_{CO})}{F_{S,potential}} \times 100\%$$

式中 $F_{produced}$ ——气态产物生成量,mL/min

φ_{H_2} 、 φ_{CO} ——产物中 H₂、CO 的体积分数,%

$F_{S,potential}$ ——合成气的理想产量,mL/min

$F_{S,potential}$ 根据甲苯通入量结合反应化学计量比求得。700℃时,裂解和重整反应的 $F_{S,potential}$ 分别为 42.4、190.2 mL/min。

碳质量变化量的计算式为

$$\Delta m_C = 1\,000 |m_{Cin} C_{in} - m_{Cout} C_{out}|$$

式中 m_{Cin} 、 m_{Cout} ——反应前、后焦炭质量,g

C_{in} 、 C_{out} ——反应前、后焦炭中碳的质量比例(通过元素分析获得),%

碳质量变化率的计算式为

$$d_C = \Delta m_C / (m_{Cin} C_{in}) \times 100\%$$

消碳产气量的计算式为

$$F_{CO} = \frac{2\,000 V_m \Delta m_C}{t M_C}$$

式中 M_C ——碳的摩尔质量,为 12 g/mol

V_m ——标准状态下气体摩尔体积,取值为 22.4 L/mol

t ——取样时间,取值 20 min

消碳产气贡献率为

$$\phi = F_{CO} / F_{S,produced} \times 100\%$$

式中 $F_{S,produced}$ ——合成气实际产率,mL/min

2 结果与讨论

2.1 甲苯裂解特性

2.1.1 微波加热和生物质焦炭的作用特性

常规加热(EH)下,分别使用焦炭和碳化硅对甲苯进行 20 min 裂解,试验结果列于表 2。对比表 2 可知,碳化硅作床料甲苯主要进行热裂解,其裂解率低于同温度下焦炭催化裂解甲苯的转化率,说明生物质焦炭对甲苯裂解有强化效果。其原因有两方面:一是生物质焦炭孔隙结构以微孔为主(表 1),有利于甲苯蒸汽与床层的有效接触;二是焦炭灰分中含有一定数量的 Na、K 和 Fe 等金属物质,对甲苯转化有一定催化作用。此外,对比 2 种床料下碳质量变化率(d_C)可发现,生物质焦炭作用下碳质量变化率更低,表明焦炭对甲苯裂解生成的积碳有一定阻止作用,这可能是由于积碳与焦炭为同一类型的碳,产生的积碳提高了积碳反应产物中碳浓度,从而抑

表 2 常规加热下焦炭和碳化硅对甲苯裂解的影响
Tab.2 Effect of char and SiC on toluene cracking under electrical heating %

温度 T/ ℃	焦炭		碳化硅	
	转化率	碳质量变	转化率	碳质量变
	X	化率 d_C	X	化率 d_C
650	45.98	5.72	40.42	7.31
750	76.74	7.46	68.91	8.92
850	84.32	9.25	80.52	10.54

制了积碳反应的进行^[13]。

基于上述分析,在微波加热(MH)和常规加热(EH)装置上开展焦炭诱导甲苯裂解试验,结果如图2所示。2种加热方式下升温均可促进 $X_{C_7H_8}$ 升高。其中,床温从600℃升至850℃,MH和EH方式下 $X_{C_7H_8}$ 分别有41.93%和43.14%的增量。其原因为甲苯裂解为强吸热过程,提高床温可加速侧链断裂,增强甲苯裂解深度。此外,MH方式下,750℃之后继续升温对 $X_{C_7H_8}$ 的影响已不明显。对此推测认为,750℃时焦炭对甲苯的催化裂解性能趋于饱和,提高温度已不能有效改善甲苯裂解程度;另外,随着温度的升高,甲苯通过聚合反应生成稳定性很高的多环芳烃^[16]。

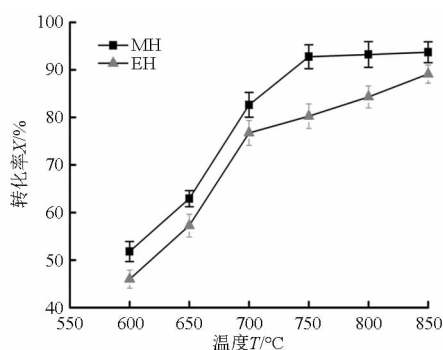


图2 温度对甲苯裂解的影响

Fig.2 Effect of temperature on toluene cracking

对比2种加热方式下的转化率可发现,在同一温度,MH方式下 $X_{C_7H_8}$ 高于EH方式,最大差值为15.58% ($P < 0.001$),说明微波加热可显著强化甲苯裂解。对此从3方面分析:①微波辐射下,焦炭表面弱键及缺陷位与微波发生区域共振耦合传能,导致焦炭床层能量分布不均,局部为超热区(即热点效应),热点效应也是微波选择性加热的结果。测温发现床层某些测点的温度明显高于平均床层温度,直接证实了热点效应的存在。②微波环境下,可能存在与温度无关的非热效应,减弱反应气体化学键,进而降低反应活化能。③微波加热和焦炭催化可能存在协同效应,利于甲苯裂解。初步分析认为,热点效应是MH方式下能够有效深化甲苯裂解的主要原因,需今后设计试验对热点效应的作用机制进行量化研究。彭军霞等^[6]和冯晓宁^[7]也认为微波加热下热点效应促进了甲苯转化。

2.1.2 甲苯裂解气体产物分析

甲苯裂解得到的气体产物主要有 H_2 、 CO 、 C_6H_6 和一些低碳烃,固体产物主要是积碳。图3反映了生物质焦炭作用下甲苯裂解反应的 S_{H_2} 随温度的变化趋势。如图3所示,床温达到750℃之前,MH方式下裂解反应的 S_{H_2} 随床温升高而提高,其数值从

75.18%增至91.93%,表明此阶段升温利于甲苯裂解制氢。床温超过750℃,MH方式下 S_{H_2} 维持在92.0%左右,这与该温度范围内甲苯转化率较稳定有关。出于甲苯制氢角度考虑,750℃是较合理的温度选项。相比于MH方式,EH体系下升温对 S_{H_2} 有更明显的影响,即 S_{H_2} 增幅更大。600~850℃间 S_{H_2} 增加量为33.74%。由此说明提高反应温度是增强甲苯裂解制氢的有效措施。对比发现,同一温度MH方式下 S_{H_2} 显著高于EH方式,对此从两方面解释:一是微波加热加深了甲苯裂解程度;二是微波辐射利于 CH_4 等产物进一步裂解制氢,此结论已被Domínguez等^[17]试验证实。MH方式下700℃的 S_{H_2} 已高于EH方式下850℃的 S_{H_2} ,表明微波加热可降低裂解制氢的能耗,有利于甲苯裂解定向制氢。

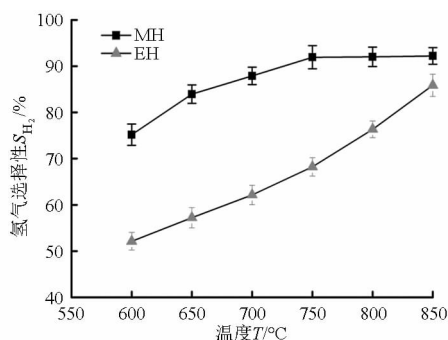


图3 H_2 选择性随温度的变化曲线

Fig.3 Effect of temperature on hydrogen selectivity

2.2 甲苯重整特性

2.2.1 CO_2 引入对甲苯转化的影响规律

甲苯裂解以制氢为主,且产生的积碳会抑制裂解反应的进行。因此,利用生物质气化尾气中的 CO_2 开展甲苯重整试验,考查引入 CO_2 对甲苯转化程度、产物分布和焦炭特性的影响规律。

2种加热方式下甲苯转化率随 CO_2 通入量的变化如图4所示。由图4可知,MH和EH方式下均存在一个最佳 CO_2 通入流量,分别为80、40 mL/min,使得 $X_{C_7H_8}$ 在此临界点达到对应极大值92.03%和82.30%。临界流量之前,增加 CO_2 通入量可提高 $X_{C_7H_8}$,这是甲苯同时进行裂解和重整反应的综合效果。另一方面,规定取样时间内,引入 CO_2 对焦炭孔隙结构的活化效果^[18]强于积碳对其的恶化效果,从而促进了甲苯转化。超出临界值, CO_2 通入量的加大反而抑制 $X_{C_7H_8}$ 升高,其原因为 CO_2 的通入能够提高焦炭气化反应强度,导致焦炭碳质量变化率增加,降低了焦炭对甲苯转化的作用活性。进一步发现,甲苯在MH方式下实现最高转化所需的 CO_2 通入量高于EH方式,表明微波环境中更多 CO_2 会参与甲苯重整反应,使得气化反应程度降低,从而减小碳质量变化率。

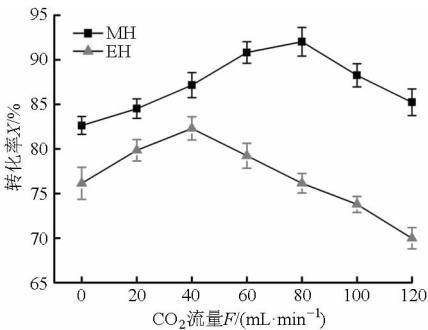


图 4 700℃ 时 CO₂ 通入量对甲苯转化的影响

Fig.4 Effect of CO₂ flow rate on toluene conversion at 700℃

2.2.2 甲苯重整气体产物分析

MH 下不同 CO₂ 通入量对应的重整反应合成气收率(Y_s)和 H₂ 与 CO 比值(R)列于表 3。由表 3 可知,通入 CO₂ 能够促使 Y_s 增长。CO₂ 通入量为 20 mL/min, Y_s 比裂解反应高出 10.33%,说明 CO₂ 重整甲苯是定向制备合成气的可行路线。而且,加大 CO₂ 通入量, Y_s 随之升高且在 CO₂ 通入量为 80 mL/min 时达到最大值 91.30%,表明此工况在很大程度上可以实现甲苯重整定向制备合成气的目标。上述结论归为 3 方面:① 提高 CO₂ 通入量深化了甲苯重整程度。② CO₂ 与中间产物二次反应生成合成气。③ CO₂ 通入量的加大更有利于缓解积碳对焦炭的负面影响。同时,加大 CO₂ 通入量可强化焦炭气化反应的进行,此反应生成 CO 对 Y_s 有贡献,但贡献值难抵等量 CO₂ 参与重整反应。此外,气化反应的加剧致使焦炭损耗加重,不利于甲苯重整转化。所以,CO₂ 通入量高于 80 mL/min 后,继续提高会导致 Y_s 略有回落。从表 3 还发现,提高 CO₂ 通入量可显著降低重整制得合成气的 R ,理由有:① CO₂ 重整甲苯产物中 CO 产量远高于 H₂, H₂ 与 CO 化学计量比接近 0.29。② 气化反应程度加强,会加大 CO 产量。③ 逆水汽变化反应增强,部分 H₂ 消耗生成等量 CO。CO₂ 流量为 120 mL/min 时,甲苯重整产物的 R 为 0.22,此值低于 CO₂ 气氛下甲苯转化的理论最小值 0.29,间接证实合成气中部分 CO 为气化反应或逆水汽变化反应所为。

表 3 700℃ 时 CO₂ 流量对合成气的影响

Tab.3 Effect of CO₂ flow rate on syngas production at 700℃

CO ₂ 流量 F/(mL·min ⁻¹)	合成气收率 Y _s /%	合成气比值 R
0	72.17	
20	82.50	1.56
40	86.40	0.94
60	89.71	0.66
80	91.30	0.48
100	91.00	0.28
120	90.21	0.22

2.2.3 生物质焦炭特性分析

(1)碳质量变化

甲苯裂解积碳直接导致焦炭碳质量增加,CO₂ 重整甲苯过程可消除的积碳(活性积碳)未引起焦炭碳质量的变化,而难消除的积碳(惰性积碳)和气化反应消碳则导致碳质量的变化。裂解和重整反应(时间为 20 min)后焦炭碳质量的变化量 Δm_c 及其变化率 d_c 见表 4。如表 4 所示,裂解反应后碳质量增加, d_c 为 7.25%。通入 CO₂ 总体上使碳质量减少,并且变化量随着 CO₂ 通入量的增加而提高,主要是气化消碳反应加强所致。CO₂ 通入量从 20 mL/min 增加至 120 mL/min, d_c 由 1.49% 升至 5.42%。重整过程中损耗的碳通过气化反应生成 CO,对合成气产量有直接贡献。表 4 结果表明,气化反应的 CO 产量及其占合成气产率的比值与 CO₂ 通入量正相关。CO₂ 通入量为 120 mL/min, 气化消碳的 CO 产量对合成气产率的贡献率达到 15.40%。综上分析,脱除积碳是解决甲苯裂解程度受限的重要途径,而及时补充碳汇则是保证甲苯高效稳定重整的重要手段。

表 4 700℃ 时微波加热下碳质量变化量和消碳产气量

Tab.4 Change of carbon weight and syngas production from carbon consumption at 700℃ under microwave heating

CO ₂ 流量 F/(mL·min ⁻¹)	碳质量变化量 Δm_c /mg	碳质量变化率 d_c /%	消碳产气量 F_{CO} /(mL·min ⁻¹)	消碳产气贡献率 ϕ /%
0	189.23	7.25	0	0
20	38.79	1.49	7.24	4.61
40	49.02	1.88	9.15	5.57
60	67.93	2.60	12.68	7.43
80	87.96	3.37	16.42	9.46
100	114.38	4.38	21.35	12.33
120	141.54	5.42	26.42	15.40

(2)焦炭比表面积

为放大反应前后焦炭孔隙特性的变化,文中分别开展 90 min 的甲苯裂解和重整试验,并对反应后的焦炭进行比表面积测试,结果列于表 5。裂解反应后, S_{micro} 和 S_{meso} 均急剧降低,显然是积碳堵塞孔道的结果。重整反应后, S_{micro} 明显降低,而 S_{meso} 无显著变化,表明重整反应中 S_{BET} 的降低主要是 S_{micro} 减少所致,原因为:① CO₂ 难消除沉积于微孔的积碳。② 气化反应对焦炭骨架有侵蚀作用,可能导致部分微孔塌陷。对比发现,重整反应后 S_{BET} 的降幅明显小于裂解反应,说明通入 CO₂ 可消除部分积碳,一定程度上可减缓积碳对孔结构的恶化。

表 5 700℃时焦炭比表面积测试结果
Tab.5 Measuring results of specific surface
area for biomass char at 700℃ m²/g

样品	BET 比表 面积 S_{BET}	微孔比表面积 S_{micro}	介孔比表面积 S_{meso}
原始焦炭	39.00	26.18	12.82
裂解所用焦炭	5.18	1.98	3.20
重整所用焦炭	16.70	4.36	12.34

(3) 焦炭微观形貌

对经过 90 min 的裂解和重整反应后的焦炭利用扫描电子显微镜 (Scanning electron microscope, SEM) 进行形貌表征。如图 5 所示,两反应结束后焦炭表面均有沉积物出现,证实了积碳的存在。比较发现,裂解反应后焦炭表面沉积物的堆积密度更致密,与裂解反应中积碳无法消除直接相关,同时反映了 CO₂ 的脱碳效果。

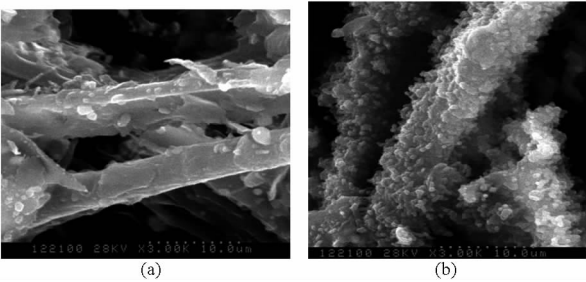


图 5 700℃时生物质焦炭 SEM 图
Fig.5 SEM images of biomass-derived char at 700℃
(a) 重整反应 (b) 裂解反应

2.3 技术前景分析

由于微波转化过程中能量损耗及微波泄漏等,可能会使本技术在经济性上缺乏竞争力。但是,随着微波技术研发力量的加强,微波能利用效率已显

著提高,而且微波已具备在工业领域大规模应用的基础条件。本文的研究目的主要是解决生物质气化焦油的利用问题,为了降低运行成本,今后工业设计中将焦油微波重整与生物质气化集成优化,充分利用生物质气化焦油的显热,降低转化能耗,而且实验室现阶段正在开展半焦改性和 CO₂/水蒸汽联合重整焦油的探索研究,初步结果表明上述措施可进一步提高半焦诱导焦油微波重整的经济性。此外,本文以生物质半焦催化焦油转化,大大降低了催化剂的使用成本。同时,直接利用生物质气化气中的 CO₂ 为重整介质,可以省略焦油蒸汽重整技术中水蒸汽的制备费用,并在 CO₂ 减排方面具有一定效益。

3 结论

- (1) 生物质焦炭可促进甲苯裂解,且微波加热下裂解程度更深。升温可提高甲苯裂解率和氢气选择性,微波加热下两者在 750℃ 分别达到 92.77% 和 91.94%,此后变化不大,表明 750℃ 是甲苯裂解制氢合适的温度。
- (2) 引入 CO₂ 使得甲苯重整转化合成气。微波加热下在 CO₂ 流量为 80 mL/min 时达到最高转化率 92.03% 和最大合成气收率 91.30%,此后加大 CO₂ 的通入会减弱甲苯重整反应。合成气中 H₂/CO 值与 CO₂ 通入量呈负相关,最小值为 0.22。
- (3) 700℃ 时 20 min 裂解反应后碳质量增加,其变化率增幅为 7.25%,重整反应碳质量变化率最高可达 5.42%,此损耗对合成气产率的最高贡献率为 15.40%。CO₂ 的存在可弱化积碳对焦炭孔结构的负面作用。

参 考 文 献

1 Liu Shaomin, Chen Mingqiang, Chu Lei, et al. Catalytic steam reforming of bio-oil aqueous fraction for hydrogen production over Ni – Mo supported on modified sepiolite catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(10):3948 – 3955.
2 郭飞强,董玉平,董磊,等. 主动配气下生物质气化焦油热裂解特性试验[J]. 农业机械学报,2011, 42(7):135 – 138.
Guo Feiqiang, Dong Yuping, Dong Lei, et al. Tar thermal cracking in biomass gasifier under active air distribution[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(7):135 – 138. (in Chinese)
3 Wu Ceng, Liu Ronghou. Carbon deposition behavior in steam reforming of bio-oil model compound for hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(14):7386 – 7398.
4 Paulo G M A, Francisco G E N, Elisabete M A. Ni and Co catalysts supported on alumina applied to steam reforming of acetic acid: representative compound for the aqueous phase of bio-oil derived from biomass[J]. Catalysis Today, 2013, 213:2 – 8.
5 Nikhil P, Rohit G. Hydrogen production by steam reforming of model bio-oil using structured Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(2):921 – 933.
6 彭军霞,赵增立,王小玲,等. 微波加热和常规加热方式下甲苯的裂解实验研究[J]. 燃料化学学报,2010, 38(4): 409 – 414.
Peng Junxia, Zhao Zengli, Wang Xiaoling, et al. Decomposition of toluene with microwave heating and electrical heating[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, 38(4): 409 – 414. (in Chinese)
7 冯晓宁. 微波辅助木炭催化裂解甲苯的研究[D]. 大连:大连理工大学,2012.
Feng Xiaoning. Decomposition of toluene with charcoal as catalyst under microwave irradiation[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012. (in Chinese)

8 Lee Myongsuk, Lee Sehee, Ma Yuhyun, et al. Effect of plasticizer and cross-linking agent on the physical properties of protein films[J]. Journal of Food Science and Nutrition,2005,10(1): 88 – 91.

9 Yamada K, Noguchi A, Takahashi H, et al. Effects of the solvents on properties of zein[J]. Nippon Shokuhin Kagaku Kaishi, 1996,43(3): 306 – 312.

10 刘君, 陈野,周淑红,等. 异丙醇浓度对流延法成型玉米醇溶蛋白膜性质的影响[J]. 现代食品科技, 2013, 29(5): 961 – 964.
Liu Jun, Chen Ye, Zhou Shuhong, et al. Effects of isopropanol concentrations on properties of zein film produced by casting[J]. Modern Food Science and Technology, 2013, 29(5): 961 – 964. (in Chinese)

11 Atanu Biswasa, Gordon W Selling, Kristen Kruger Woods, et al. Surface modification of zein films[J]. Industrial Crops and Products, 2009, 30: 168 – 171.

12 Li Yingqiu. Structure changes of soybean protein isolates by pulsed electric fields[J]. Physics Procedia, 2012,33:132 – 137.

13 吴新. 脉冲电场对牛乳蛋白功能性质和结构的影响[D]. 无锡:江南大学, 2009.
Wu Xin. Effect of pulsed electric fields on the functional properties and structure of milk proteins [D]. Wuxi: Jiangnan University, 2009. (in Chinese)

14 Beatrice Sjoberg, Saral Foley, Bruno Cardey, et al. An experimental and theoretical study of the amino acid side chain Raman bands in proteins[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2014,128: 300 – 311.

15 黄群,金永国,马美湖,等. 超高压处理对 S-卵蛋白构象与功能特性的影响[J]. 农业机械学报,2013,44(3): 161 – 166.
Huang Qun, Jin Yongguo, Ma Meihu, et al. Effect of ultra high prossure on conformation and functional properties of S-ovalbumin [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(3): 161 – 166. (in Chinese)

16 Julien Huen, Christian Weikusat, Maddalena Bayer-Giraldi, et al. Confocal Raman microscopy of frozen bread dough [J]. Journal of Cereal Science, 2014,60: 555 – 560.

17 Kris E Spence, Jaylin Jane, Anthony L Pometto Jr. Dialdehyde starch and zein plastic: mechanical properties and biodegradability[J]. Environmental Polymer Degradation, 1995, 3(2): 69 – 74.

18 Chen Ye, Zhang Z Y, Ishikawa Y, et al. Mechanical properties and water resistance of an acetylated starch-based plastic[J]. Transactions of the ASAE,2002,45(4): 1051 – 1056.

19 邵磊磊. 聚乳酸涂布-热压复合纸的制备及其水蒸汽渗透行为的研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2014.
Tai Jinglei. The preparation of polylactic acid coating-hot pressing composite paper and its water vapor permeability behavior research [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014. (in Chinese)

(上接第 234 页)

8 彭军霞,赵增立,潘守聚,等. 生物质焦催化裂解萘和苯酚的实验[J]. 农业机械学报,2010,41(5):76 – 81.
Peng Junxia, Zhao Zengli, Pan Shouju, et al. Catalytic decomposition of naphthalene and phenol over biomass char [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2010, 41(5):76 – 81. (in Chinese)

9 Wang Yi, Hu Xun, Song Yao, et al. Catalytic steam reforming of cellulose-derived compounds using a char-supported iron catalyst [J]. Fuel Processing Technology, 2013, 116:234 – 240.

10 Abu R Z, Bramer E A, Brem G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction[J]. Fuel, 2008, 87(10): 2243 – 2252.

11 Min Zhenhua, Zhang Shu, Yimsiri P, et al. Catalytic reforming of tar during gasification. Part IV. Changes in the structure of char in the char-supported iron catalyst during reforming[J]. Fuel, 2013, 106:858 – 863.

12 柳宇,许桂英,宋健斐,等. 石油焦对生物质气化中焦油裂解的影响[J]. 化工学报,2010, 61(9): 2494 – 2498.
Liu Yu, Xu Guiying, Song Jianfei, et al. Effect of petroleum coke on tar cracking in biomass gasification process[J]. CIESC Journal, 2010, 61(9): 2494 – 2498. (in Chinese)

13 米铁,唐宁路,吴正舜,等. 焦炭灰焦油模型化合物的催化裂解实验研究[J]. 太阳能学报,2013,34(1):82 – 85.
Mi Tie, Tang Ninglu, Wu Zhengshun, et al. Experimental studies on coke catalyst for cracking of biomass char model compound [J]. Acta Energiae Solaris Sinica, 2013, 34(1):82 – 85. (in Chinese)

14 Kong Meng, Yang Qi, Fei Jinhua, et al. Experimental study of Ni/MgO catalyst in carbon dioxide reforming of toluene, a model compound of tar from biomass gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(18):13355 – 13364.

15 孔猛. 基于生物质合成气的焦油模型组分甲苯二氧化碳催化重整转化研究[D]. 杭州:浙江大学,2012.
Kong Meng. Carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass-derived syngas over Ni catalyst[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2012. (in Chinese)

16 孙海权. 生物质焦油催化转化实验研究[D]. 淄博:山东理工大学,2009.
Sun Haiquan. Catalytic conversion of biomass pyrolysis tar[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2009. (in Chinese)

17 Domínguez A, Fidalgo B, Fernández Y, et al. Microwave-assisted catalytic decomposition of methane over activated carbon for CO₂-free hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007, 32(18):4792 – 4799.

18 Fagbemi L, Khezami L, Capart R. Pyrolysis products from different biomasses[J]. Applied Energy, 2001, 69(4):293 – 306.