

文章编号: 0253-2409(2013)09-1041-09

热态半焦和冷态半焦催化裂解煤焦油研究

刘殊远^{1,2}, 汪印³, 武荣成¹, 曾奎¹, 许光文¹

(1. 中国科学院过程工程研究所 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190;

2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021)

摘要: 对比研究了热态半焦(原位热解半焦)和冷态半焦(热解后温度降至常温的半焦)对煤焦油的催化裂解特性。结果表明,相同条件下,热态半焦比冷态半焦具有更高的催化裂解焦油能力。当裂解温度为1 100 ℃,热解气体在热态半焦层中的停留时间为1.2 s时,催化裂解后燃气中焦油含量可降至100 mg/m³。BET分析结果表明,热态半焦比冷态半焦具有更大的比表面积和更发达的微孔结构。同时,在不可避免经历相对明显的高温过程中,冷态半焦的碳微晶结构有序度增加,进而导致其活性有所降低。随着气体停留时间的延长或催化裂解温度的提高,燃气中焦油含量迅速降低,但热态半焦与冷态半焦催化裂解焦油的活性差异也变小。半焦催化裂解焦油后,活性明显降低,但使这种半焦与水蒸气发生部分气化反应后,其活性基本得到恢复。

关键词: 热态半焦; 冷态半焦; 焦油; 催化裂解

中图分类号: TQ056.1 **文献标识码:** A

Research on coal tar catalytic cracking over hot in-situ chars

LIU Shu-yuan^{1,2}, WANG Yin³, WU Rong-cheng¹, ZENG Xi¹, XU Guang-wen¹

(1. State Key Laboratory of Multi-phase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China)

Abstract: A comparison of coal tar catalytic cracking over hot char from in-situ coal pyrolysis and cooling char was investigated. The results show that the in-situ char has a higher capability of removing tar than the cooling char under the same reaction conditions. The tar content in the product gas is reduced to as low as 100 mg/m³ when the temperature of the in-situ char bed and the gas residence time in the bed are 1 100 ℃ and 1.2 s, respectively. BET analysis shows that the in-situ char has larger specific surface area and more micro pores than the cooling char, while the uniformity of the carbon crystallite structure in the cooling char increases, causing the decrease of the char's catalytic activity for tar removal. With the increase of gas residence time in the char bed or of cracking temperature, the tar content in the product gas decreases greatly, while the difference of catalytic activity for tar cracking between in-situ char and cooling char also decreases. The activity of the spent char is decreased significantly. However, the activity of the spent char can be basically recovered when it is partially gasified with steam.

Key words: hot char; cold char; tar; catalytic cracking

常压、低温下以空气为气化剂的气化工艺是生产工业燃气的重要途径。中低温气化操作导致的燃气中焦油含量较高的问题一直是制约煤/生物质气化技术发展的重要因素^[1-3]。催化裂解技术因其条件相对温和及焦油转化率高而受到重视。镍基催化剂和天然钙基催化剂(白云石等)都表现出较高的活性^[4-9],但大多具有耐磨性差,容易积炭和中毒等缺点^[10],而且人工合成的催化剂,如镍基催化剂还有经济性的问题。

煤和生物质热解得到的半焦,可以为烃类裂解提供活性表面,而且半焦表面的碱金属和碱土金属

氧化物对焦油裂解过程具有催化作用^[11-16],因而可以作为焦油裂解的催化剂。热解半焦作为焦油裂解催化剂具有明显优势:半焦在气化过程中与焦油一起产生,经济性好;半焦炭或失活后可以直接气化或燃烧,从而提高了气化过程的能量利用效率。中国科学院过程工程研究所研发的热解气化(流化床热解耦合固定床半焦气化)工艺充分利用流化床热解半焦,使其在固定床中发挥催化裂解焦油作用,有效降低了燃气中焦油含量^[17,18]。但目前针对半焦的催化裂解作用及活性的研究,基本上都采用冷态半焦,以热态半焦为研究对象的报道非常少^[19,20],

收稿日期: 2012-12-24; 修回日期: 2013-02-28。

基金项目: 国家自然科学基金(51176197); 国家科技支撑项目(2012BAC03B05, 2010BAC66B01)。

联系作者: 汪印、许光文, Tel: 010-82544886, E-mail: yinwang@iue.ac.cn, gwxu@home.ipe.ac.cn。

特别是极少见有冷态半焦与热态半焦裂解焦油的对比研究报道。另外,冷态半焦从低温再次被加热到高温过程中,其孔结构特性及活性可能会发生改变^[21~23],不能完全反映出实际工艺过程行为。

本实验在实验室规模的热解气化装置上对比研究了热态半焦和冷态半焦对焦油的催化裂解特性,并对其差异原因进行了分析。同时,还考察了催化

裂解焦油后半焦的活性变化及再生。

1 实验部分

1.1 实验原料

实验所用为内蒙古锡林浩特褐煤,经粉碎、筛分后选取粒径为0.5~1.0 mm物料,在真空干燥箱中105℃条件下烘干4 h后密封备用。原料的工业分析及元素分析见表1。

表1 煤样的工业分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of the tested coal

Proximate analysis $w_{ad}/\%$				Ultimate analysis $w_{daf}/\%$				
<i>M</i>	<i>V</i>	FC	<i>A</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>O</i>	<i>N</i>	<i>S</i>
12.52	31.66	41.22	14.60	54.14	3.11	14.02	0.79	0.82
		CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃			
Ash <i>w</i> /%		24.16	19.22	17.19	15.91	14.16		
		Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	K ₂ O		
		2.51	2.18	1.97	1.43	0.41		

催化裂解焦油的实验中,所用半焦为表2中C1和C2两种具有代表性的条件下所制得的半焦。表2是C1和C2两种条件下的冷态半焦的比表面积和孔结构特征,热态半焦的数据将在后面分析热态半焦和冷态半焦差异时给出。由表2可知,这两种条

件下所得半焦结构差别较明显,C1半焦的比表面积更大,微孔结构也更发达。为了考察半焦结构特性对其催化活性的影响,后续实验中分别考察了C1和C2两种热解条件下所得到的热态半焦和冷态半焦对焦油的催化裂解特性。

表2 实验用冷态半焦的制备条件与表征

Table 2 Preparation conditions and characterization of the tested cold chars

Preparation conditions				A_{BET}	$A_{micro\ pore}$	$V_{total\ pore}$	Average
Chars	Temp. <i>t</i> /°C	<i>ER</i>	<i>U/U_{mf}</i>	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(m^2 \cdot g^{-1})$	$/(mL \cdot g^{-1})$	diameter <i>d</i> /nm
C1 cold char	850	0.15	2.35	280.45	170.07	0.077	9.69
C2 cold char	850	0.05	2.35	82.70	66.86	0.032	17.35

1.2 实验装置

实验装置示意图见图1。装置主要由带布风板的2520不锈钢材质的上下两段反应器及电炉加热系统、配气系统、水蒸气发生器系统、螺旋进料系统、气体净化分析系统组成。上段反应器为流化床,总高度640 mm,内径68 mm,布风板距反应器底端高度150 mm,螺旋加料口中心线距布风板高度为80 mm,侧壁溢流口中心线距布风板高度为270 mm。下段反应器为固定床,总高度740 mm,内径68 mm,布风板距反应器底端高度为250 mm。固定床上方设有冷态半焦加料口。连接冷态半焦加料口的是一段不锈钢波纹管,在保证气密性的前提下便于快速拆卸。两个反应器通过一根内径30 mm,由流化床溢流口伸出的倾角45°的溢流管连接。溢流管中部位置分别设有水平取气口和竖直溢流口。竖直溢流口下端连接半焦收集罐,以收集从流化床

溢流出的半焦。配气系统由高纯氮(99.999%)、高纯氧(99.999%)钢瓶组成,气体进入反应器之前,在不锈钢管路内由加热带预热,随后进入反应器。气体净化系统由冷凝器及焦油洗瓶两部分组成。冷凝器与低温冷却液循环泵相连,可保持-15℃左右的低温。焦油洗瓶内装有丙酮和少量拉西环,置于冰水浴水槽中。净化后的气体由气袋收集,再进入微型气相色谱进行气体组分分析。

1.3 实验方法

半焦催化裂解焦油实验中的热解气和焦油均来自图1流化床中煤的热解产物。实验前,打开阀1、阀2及阀3通入高纯氮20 min以排出反应器及管路内的空气,同时将两个反应器加热至指定温度。

利用第二段固定床进行热态半焦催化裂解焦油实验时,先打开阀2,关闭阀1和阀3。根据空白实验确定的一定热解条件下热态半焦流向固定床内的

溢流速率,可以确定一定时间内固定床内形成的半焦层的高度。当固定床中形成指定高度的半焦层后,关闭阀2,保持阀1和阀3开启,使热解气能继续进入固定床,而半焦只能进入半焦收集罐。

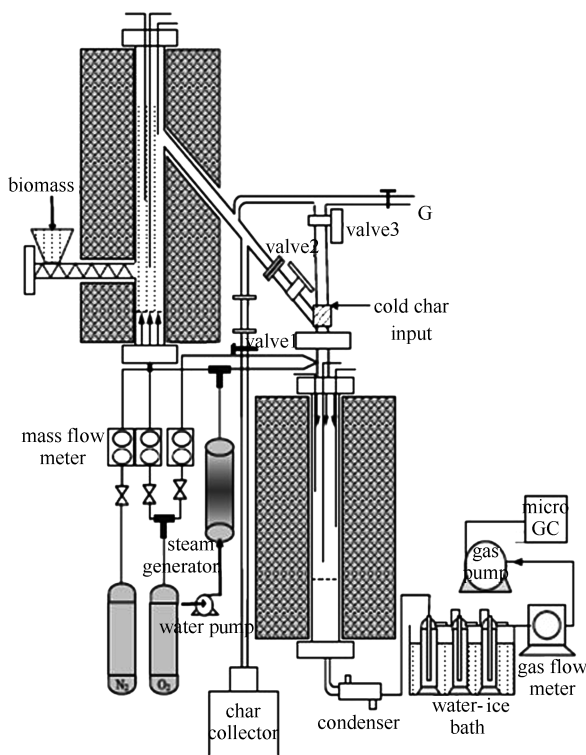


图1 热解气化实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the pyrolysis gasification setup

进行冷态半焦催化裂解焦油实验时,也是先将两个反应器加热至指定温度,通入高纯氮20 min以排出反应器及管路内的空气。待两段反应器的温度均达到设定值后,打开冷态半焦加料口,迅速加入一定量的冷态半焦,再迅速关闭加料口。然后打开阀1和阀3,以便热解气和焦油能连续进入固定床反应器与半焦接触,而热解产生的半焦则被收集到半焦溢流罐中。后续实验方法与前面相同。

1.4 产物收集与表征

实验达到稳定后,每隔5 min在下游取气,由Agilent Micro 3000微型气相色谱分析气体组成。实验结束后,将整个出气管路黏附的焦油用丙酮清洗,并全部收集到洗瓶当中。收集到的焦油、丙酮及少量水的溶液先用无水 $MgSO_4$ 除去水分和气体夹带的少量灰分,再通过旋转蒸发仪(真空度0.08 MPa,水浴温度20℃)将丙酮蒸出,以定量焦油的质量。进入到溢流罐中的半焦在氮气保护下冷却至室温,取出密闭保存待用。当取分析用的热态半焦时,将盛有液氮的容器接到溢流管下方,热态半

焦被激冷,然后取出保存。

半焦的气化反应活性采用S II 6300型热重分析仪进行评价。取粒径小于150 μm的半焦样品(6±0.5) mg装入 Al_2O_3 坩埚中,以高纯氮(体积分数,99.999%)为载气,气体流量250 mL/min,加热速率40℃/min升温至105℃并保持30 min,以10℃/min的加热速率继续升温至450℃,然后切换为体积分数5% O_2 气氛进行半焦的活性测试^[24], N_2 作为平衡气,气体流量200 mL/min。半焦的反应活性 R 由以下两式定义:

$$x = \frac{w_0 - w_i}{w_0 - w_f} \quad (1)$$

$$R = \frac{dx}{dt} \quad (2)$$

式中, x 为半焦气化转化率, w_0 、 w_i 及 w_f 分别为初始、反应时间 i 及结束时的样品质量(mg), R 为半焦的反应活性(min^{-1})。

半焦样品形貌采用SEM(JSM-6700,日本电子公司)进行表征,比表面积和孔径分布采用 N_2 吸附仪(ASAP2020M,美国麦克公司)进行测定,比表面积由BET方法得到,微孔面积和微孔体积采用 t -方法拟合,孔径分布采用BJH方法拟合。样品晶相结构由XRD(X'Pert PRO,荷兰帕纳科公司)分析。Cu靶辐射,管电压40 kV,管电流40 mA,10°~90°扫描,扫描步长为0.02°。

2 结果与讨论

2.1 气体停留时间的影响

图2为焦油催化裂解温度为1100℃时,气体停留时间对C1半焦催化裂解焦油效果的影响。气体停留时间定义为半焦层高度与通过半焦层的热解气体流量之比。一定热解条件下的热解气流量已由之前的热解实验确定。由图2可知,当气体停留时间在0.90 s以内时,无论是经过热态半焦床层还是冷态半焦床层,随着气体停留时间的延长,反应器出口气体中的焦油含量明显降低,燃气中的 H_2 和CO含量也明显增加。但同时也可看出,热态半焦对焦油的催化裂解效果明显高于冷态半焦。例如,在相同的停留时间0.9 s下,经热态半焦催化裂解得到的燃气中焦油含量仅为0.13 g/m³,而冷态半焦催化裂解得到的燃气中焦油含量却为0.30 g/m³。燃气中的 H_2 和CO含量都具有相同的差别趋势。

当气体停留时间继续延长,如从0.9 s增加至1.2 s时,经过热态半焦和冷态半焦催化裂解得到的燃气中的焦油含量分别为0.10和0.13 g/m³,两者

的差异有缩小的趋势。这可能是因为随着气体停留时间的延长,焦油在半焦上裂解程度加深,在半焦表面形成大量积炭,减少了焦油在半焦上裂解的活性位点,从而降低了半焦的催化活性。因此,热态半焦和冷态半焦的催化活性表现出接近的趋势。CO 和 H₂ 的变化也有类似趋势,即停留时间超过0.9 s时,热解气和焦油经过两种半焦催化裂解得到的 CO 和 H₂ 的含量也分别趋于接近。

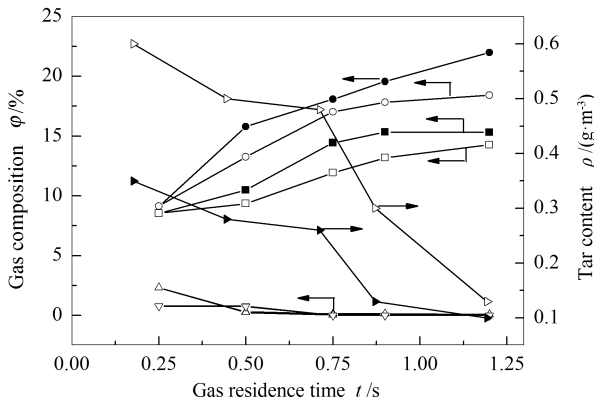


图2 气体停留时间对 C1 半焦催化裂解焦油效果的影响
Figure 2 Effect of gas residence time on tar catalytic cracking over C1 char

hot char: ■: H₂; ●: CO; ▲: CO₂; ▼: CH₄; ►: tar
cold char: □: H₂; ○: CO; △: CO₂; ▽: CH₄; ▷: tar

图3为裂解温度1100℃时气体停留时间对C2半焦催化裂解焦油效果的影响。由图3可知,随着气体停留时间的延长,燃气中的焦油含量和气体组成的变化趋势与图2结果基本相同。但比较而言,C2半焦催化裂解焦油的活性明显低于C1半焦。例如,当气体停留时间同为1.2s时,对于C2半焦,热态半焦和冷态半焦作用后对应的燃气中的焦油含量分别为0.69和1.06 g/m³;而对于C1半焦,热态半焦和冷态半焦作用后对应的燃气中的焦油含量则分别为0.10和0.13 g/m³。C1和C2半焦的催化裂解性能差异与其比表面积和微孔结构有关,比表面积越大,微孔结构越发达越有利于焦油的吸附与催化裂解。

2.2 裂解温度的影响

由于本实验是在热解气化的工艺中考察焦油的催化裂解,而煤半焦通常需要较高的温度,如900~1100℃才能达到较高的气化速率,所以本实验考察了在半焦气化温度范围内对焦油裂解的影响。图4为气体停留时间1.2s时,温度对C1半焦催化裂解焦油效果的影响。

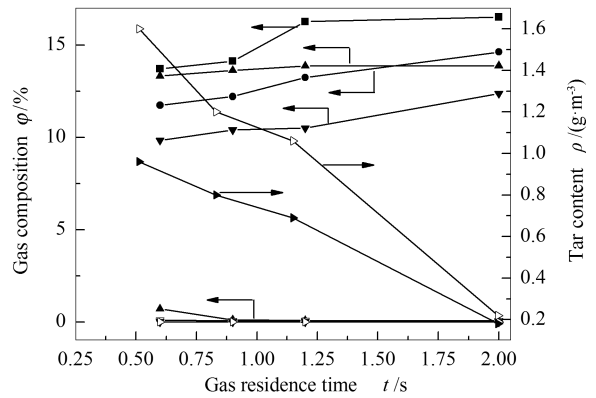


图3 气体停留时间对 C2 半焦催化裂解焦油效果的影响
Figure 3 Effect of gas residence time on tar catalytic cracking over C2 char

hot char: ■: H₂; ●: CO; ▲: CO₂; ▼: CH₄; ►: tar
cold char: □: H₂; ○: CO; △: CO₂; ▽: CH₄; ▷: tar

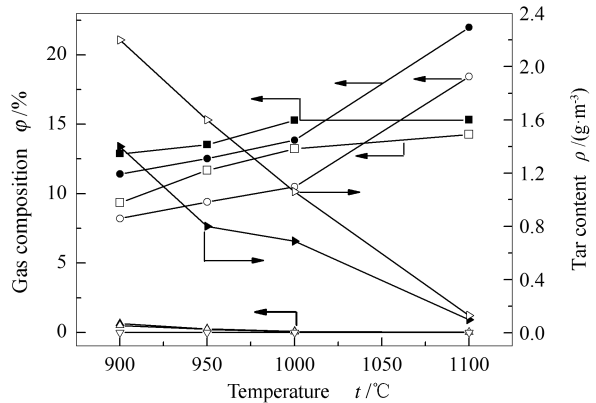


图4 温度对 C1 半焦催化裂解焦油效果的影响
Figure 4 Effect of reaction temperature on tar catalytic cracking over C1 char

hot char: ■: H₂; ●: CO; ▲: CO₂; ▼: CH₄; ►: tar
cold char: □: H₂; ○: CO; △: CO₂; ▽: CH₄; ▷: tar

由图4可知,温度对焦油脱除的影响十分明显。但随着温度升高,热态半焦和冷态半焦催化裂解焦油能力的差别有所减小。例如,当温度从900℃升高至1100℃时,冷态半焦作用后的气体中焦油含量从2.20 g/m³降至0.13 g/m³,而热态半焦作用后的燃气中焦油含量则从1.40 g/m³降至0.10 g/m³。由图4可知,无论对于热态半焦还是冷态半焦,燃气H₂和CO含量随温度升高而增加,说明提高裂解温度,焦油裂解程度加深,产生更多H₂和CO;另一方面,高温条件下,温度对焦油裂解影响显著,使得热态半焦与冷态半焦催化裂解焦油的活性差距缩小。

图5为气体停留时间2s时,温度对C2半焦催化裂解焦油效果的影响。对比图5与图4可知,温度对C2半焦催化裂解焦油的影响与对C1半焦的影响趋势基本相同。但对于C2半焦,当温度升高

到 1000 °C 时,热态半焦与冷态半焦催化裂解反应后燃气中的焦油含量已经基本相同,接近 0.2 g/m³。这可能是由于对于活性较低的半焦,温度对半焦催化裂解焦油性能的影响更明显。

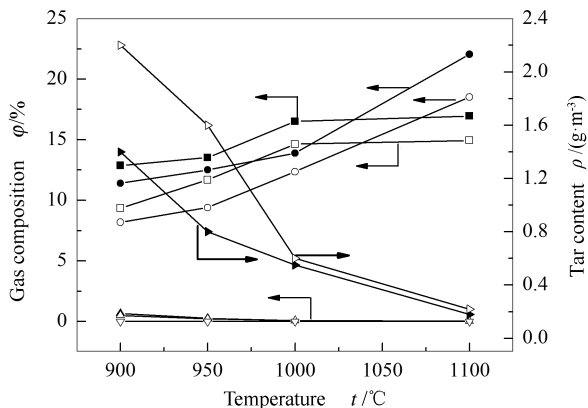


图 5 温度对 C2 半焦催化裂解焦油效果的影响

Figure 5 Effect of reaction temperature on tar catalytic cracking over C2 char

hot char: ■: H₂; ●: CO; ▲: CO₂; ▼: CH₄; ►: tar
cold char: □: H₂; ○: CO; △: CO₂; ▽: CH₄; ▷: tar

2.3 热态半焦与冷态半焦活性差异分析

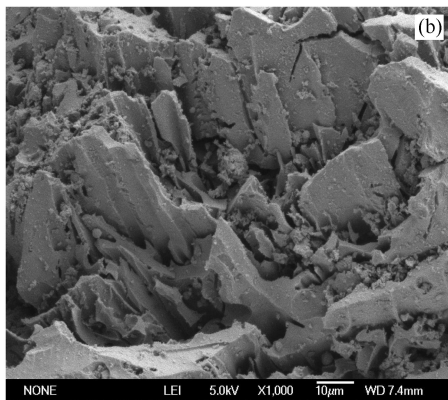
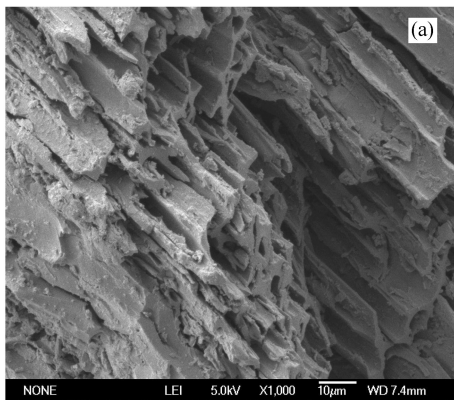


图 6 热态 C1 半焦(a)与冷态 C1 半焦(b)的 SEM 照片

Figure 6 SEM photograph of hot C1 char and cold C1 char (chars were prepared from the fluidized bed at 850 °C, ER=0.15)

表 3 C1 热态半焦和 C1 冷态半焦的结构特性

Table 3 Structure characteristics of hot C1 char and cold C1 char

	$A_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$A_{micro\ pore}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$v_{total\ pore}/(mL \cdot g^{-1})$	Average diameter d / nm
C1 hot char	444.96	218.58	0.090	2.10
C1 cold char	280.45	170.07	0.077	9.69

为此,图 7 给出了冷态 C1 半焦在纯 N₂ 气氛下的二次热解特性,反应时间为 30 min(这是本实验中常温冷态半焦加入固定床后,升到指定反应温度所需要的大致时间)。由图 7 可知,当温度从 750 °C 升至 900 °C 时,半焦二次热解转化率(图 7 中以 x 表

示)变化不大,即从 6.8% 增加到 7.1%,但继续升温到 1100 °C 时,半焦二次热解转化率从 7.1% 增加到 11.6%,增加幅度很大,相对应的二次热解气体含量有类似的变化趋势。本结果证明,冷态半焦随反应温度的升高确实存在二次热解现象,且热解程度随

为了分析热态半焦与冷态半焦的催化活性差异原因,对制取的 C1 热态半焦和冷态半焦进行了表面形貌和孔结构特性对比分析。图 6 为热态半焦和冷态半焦的表面形貌 SEM 照片。由图 6 可知,热态 C1 半焦表面的孔隙明显比冷态 C1 半焦表面的孔隙结构发达,有利于焦油的吸附和反应,这可能是两种半焦催化活性差异的原因之一。

表 3 为 C1 热态半焦和 C1 冷态半焦的结构特性。由表 3 可知,热态半焦的比表面积(A_{BET})、微孔的比表面积($A_{micro\ pore}$)及孔容($v_{total\ pore}$)都比冷态半焦的大,例如热态半焦的比表面积和孔容分别为 444.96 m²/g 和 0.090 mL/g,而冷态半焦的对应值分别为 280.45 m²/g 和 0.077 mL/g,说明热态半焦由于具有更大的比表面积和更发达的孔结构,更有利于催化焦油的裂解。

目前,半焦气化活性或气化动力学的研究文献中,都是将常温下的冷态半焦加入到温度较高的反应器中,因而冷态半焦都不可避免经历高温过程,发生一定程度的二次热解,半焦结构会发生一定变化^[25]。

示)变化不大,即从 6.8% 增加到 7.1%,但继续升温到 1100 °C 时,半焦二次热解转化率从 7.1% 增加到 11.6%,增加幅度很大,相对应的二次热解气体含量有类似的变化趋势。本结果证明,冷态半焦随反应温度的升高确实存在二次热解现象,且热解程度随

温度升高而逐渐增大。二次热解可能会导致半焦的孔结构特性和晶相结构的改变。

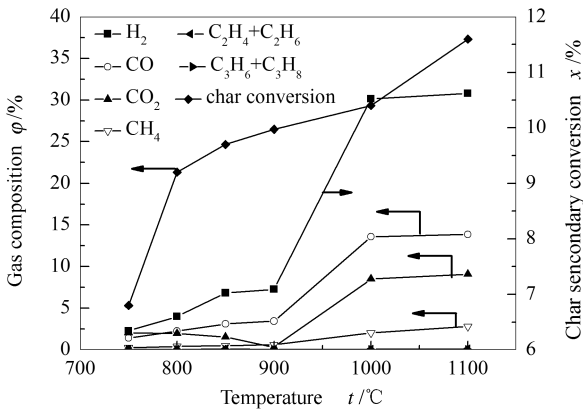


图7 温度对C1半焦二次热解的影响

Figure 7 Effect of temperature on secondary pyrolysis of C1 cold char

表4为新鲜半焦与不同温度下二次热解半焦的

表4 新鲜C1冷态半焦与经历二次热解的半焦结构特性

Table 4 Structure characteristics of cold C1 char and the secondarily pyrolyzed C1 char (SCC representing chars after secondary pyrolysis)

	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$A_{\text{micro pore}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$v_{\text{total pore}}/(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Average diameter d/nm
FC	280.45	170.07	0.077	9.69
900 °C SCC	240.25	138.12	0.056	10.12
950 °C SCC	150.21	80.07	0.045	15.62
1 000 °C SCC	55.10	42.03	0.022	22.17
1 100 °C SCC	50.05	30.24	0.012	25.55

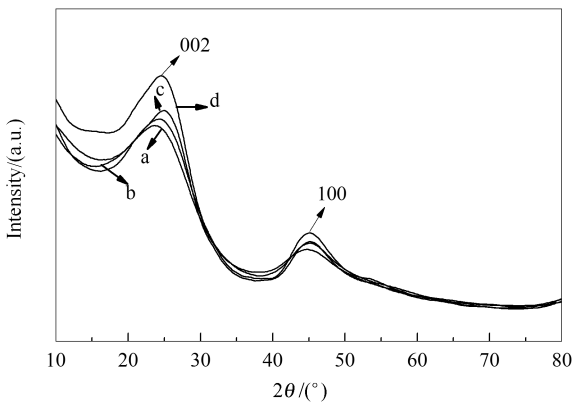


图8 温度对二次热解C1半焦晶相的影响 (SCC代表二次热解后的半焦)

Figure 8 Effect of temperature on crystalline phase of secondary pyrolysis C2 char

(SCC representing chars after secondary pyrolysis)

a: 850 °C fresh char; b: 900 °C SCC;
c: 1 000 °C SCC; d: 1 100 °C SCC

由图9可知,随着冷态半焦二次热解温度越高,其活性降低越明显,这可由表4所示孔结构数据变化来解释,也与文献^[26]中的报道相符合。冷态半焦

比表面积和孔结构。由表4可知,二次热解对半焦的比表面积和孔容有显著影响,即其随着二次热解温度的升高而迅速减少。例如,热解温度从900 °C升高到1 100 °C时,半焦的比表面积和孔容分别240.25 m²/g、0.056 mL/g降低至50.05 m²/g、0.012 mL/g。

图8为不同温度下二次热解后半焦的XRD谱图(所有半焦已经过脱灰处理)。(002)衍射峰代表微晶结构中芳香环碳网层片的定向程度,(100)峰代表芳香环的缩核程度。由图8可知,随着二次热解温度的升高,(002)峰和(100)峰的衍射强度随温度升高而有所增强,说明碳微晶结构向有序化方向发展,导致半焦活性降低^[26]。

图9为C1半焦在不同温度下二次热解后其气化活性的比较(气化活性表征方法见“1.4产物收集与表征”)。

相对于热态半焦经历明显的高温过程,导致其活性降低,这也是热态半焦催化裂解焦油活性高于冷态半焦的一个原因。

2.4 半焦催化活性变化与再生

为了考察半焦作为焦油裂解催化剂的稳定性,以C1半焦为例,分析了半焦催化裂解焦油前后活性的变化及其再生性能。图10为新鲜C1半焦和催化裂解焦油后的C1半焦气化活性比较(气化活性表征方法见“1.4产物收集与表征”)。由图10可知,新鲜半焦具有较高的活性,而用过的半焦活性明显下降,下降幅度达到50%以上。这种变化与半焦的孔结构变化有关。表5为新鲜C1冷态半焦(FC)、用过的C1半焦(SC)及再生的C1半焦(RC)孔结构。由表5可知,新鲜C1半焦的总比表面积和微孔比表面积分别为280.45和170.07 m²/g,而用过的C1半焦的总比表面积和微孔比表面积分别为139.45和111.17 m²/g,分别减少了50.3%和34.6%,所以用过半焦的活性明显下降。

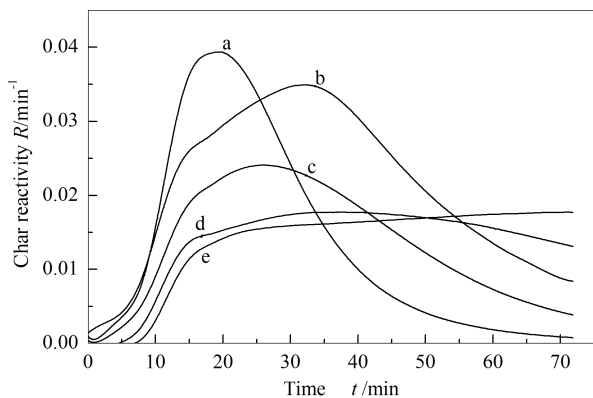


图9 二次热解对C1半焦气化活性的影响

Figure 9 Effect of secondary pyrolysis on gasification reactivity of C1 char

(FC representing the char directly from coal pyrolysis in fluidized bed, SCC representing the chars pyrolyzed again at higher temperatures)

a: 850 °C FC; b: 900 °C SCC;

c: 950 °C SCC; d: 1 000 °C SCC; e: 1 100 °C SCC

图11为新鲜C1半焦与用过的C1半焦的SEM

照片。由图 11 可以看出,新鲜 C1 半焦孔结构较多,且孔道表面上无积炭。而用过的 C1 半焦表面及孔结构内都出现了明显的积炭,导致了半焦比表面积和孔容出现了下降。这也是用过的 C1 半焦活性下降的原因。

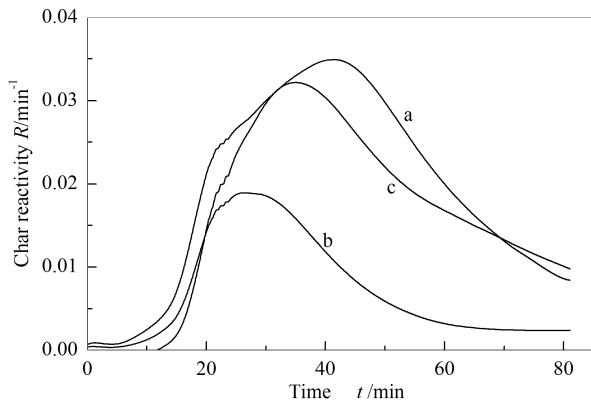


图 10 新鲜 C1 冷态半焦(FC)、用过的 C1 半焦(SC)及再生后的 C1 半焦(RC)活性比较

Figure 10 Comparison of the gasification reactivity of C1 char

a: FC; b: SC; c: RC

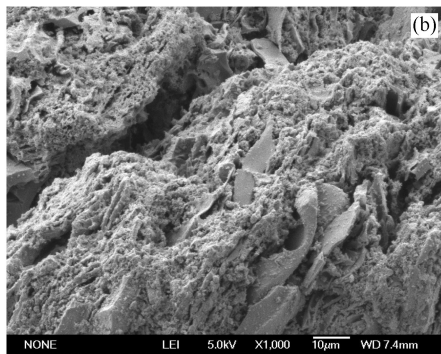
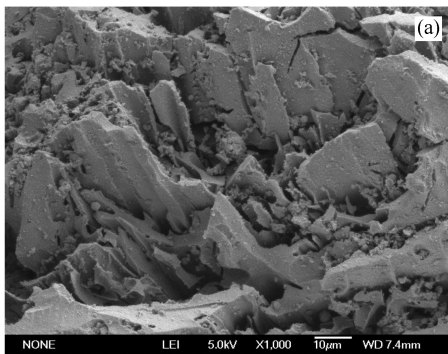


图 11 新鲜 C1 半焦(a)及用过的 C1 半焦(b)SEM 照片

Figure 11 SEM photograph of chars: (a) fresh; (b) spent

表 5 新鲜 C1 冷态半焦(FC)、用过的 C1 半焦(SC)及再生的 C1 半焦(RC)孔结构

Table 5 Structure characteristics of different cold chars: fresh, spent and regenerated

	$A_{BET}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$A_{micro}/$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)	$v_{total}/$ ($mL \cdot g^{-1}$)	Average diameter d/nm
FC	280.45	170.07	0.077	9.69
SC	139.45	111.17	0.02	5.81
RC	176.33	102.67	0.046	1.87

表 6 新鲜 C1 半焦、用过的 C1 半焦及水蒸气再生后的 C1 半焦表面元素分布

Table 6 Surface elements distribution of fresh C1 char, spent C1 char and regenerated C1 char

	Elements w/%		
	FC	SC	RC
C	95.98	98.36%	14.04
O	2.63	1.62	35.79
Na	-	-	1.36
Mg	-	-	0.90
Al	-	-	4.76
Si	0.24	0.12	21.42
P	-	-	1.40
S	0.74	-	0.37
K	-	-	4.43
Ca	0.22	-	13.03

同时,由图 10 还可知,经水蒸气部分气化再生后半焦的活性基本得到了恢复(半焦再生在图 1 中的固定床中进行,温度设定为 1 000 °C,水碳比 S/C 为 1.0,活化时间为 20 min,这是根据图 1 中热解气化装置连续操作的实际工况经优化后决定的)。

由表5还可知,经过水蒸气再生后,C1半焦的比表面积和微孔结构得到了很大程度的恢复。这说明图1的热解气化装置如果在连续操作条件下,半焦在对焦油进行催化裂解的同时,也与水蒸气进行连续气化反应,使其表面得到持续更新,热态半焦层可以对热解气中的焦油始终保持较高的催化活性。

表6为新鲜C1半焦和水蒸气再生后的C1半焦表面元素分布的EDS分析。由表6可知,经水蒸气再生后的C1半焦,其表面上出现了碱金属和碱土金属元素的富集。半焦中的碱金属和碱土金属元素对半焦的催化活性有重要贡献,因此,也有助于半焦催化活性的恢复。

3 结论

相同的裂解条件下,热态半焦比冷态半焦具有更强的催化裂解焦油的能力,即经过热态半焦催化裂解后,所得燃气中焦油含量更低,所得燃气中 H_2 和CO含量也相应更高。当裂解温度为 $1100\text{ }^\circ\text{C}$,气体停留时间为1.2 s时,经热态半焦催化裂解后所

得燃气中焦油含量最低达到 100 mg/m^3 。

延长气体停留时间或提高裂解温度,燃气中焦油含量都明显下降,但热态半焦和冷态半焦的催化活性差异也逐渐变小,说明焦油在半焦表面催化裂解会对半焦活性产生一定影响,从而缩小热态半焦和冷态半焦的活性差异。

热态半焦比冷态半焦有更大的比表面积和更多的微孔结构;随着反应温度升高,冷态半焦发生二次热解的程度加深,导致其比表面积和孔容都减少。XRD分析表明,二次热解后半焦的碳微晶结构有序度增加,半焦活性降低。以上是热态半焦比冷态半焦催化活性更高的原因。

半焦催化裂解焦油后活性明显下降,但这种用过的半焦在一定条件下与水蒸气发生部分气化反应后,其比表面积和孔容可以得到很大程度的恢复,从而其活性可以基本得到恢复。而且经过水蒸气再生后,半焦表面还出现了碱金属和碱土金属元素的富集,也有利于半焦的再生。

参考文献

- [1] BRAGE C, YU Q Z, CHEN G X, SJOSTROM K. Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal[J]. *Biomass Bioenergy*, 2000, **18**(1): 87-91.
- [2] MILNE T A, EVANS R J. Biomass gasifier "tars": Their nature, formation, and conversion[R]. Colorado: Nrel, 1998.
- [3] HAN J, KIM H. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview[J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2008, **12**(2): 397-416.
- [4] BAKER E G, MUDGE L K, BROWN M D. Steam gasification of biomass with nickel secondary catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1987, **26**(7): 1335-1339.
- [5] KINOSHITA C M, WANG Y, ZHOU J. Effect of reformer conditions on catalytic reforming of biomass-gasification tars[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, **34**(9): 2949-2954.
- [6] ARAUZO J, RADLEIN D, PISKORZ J, SCOTT D S. Catalytic pyrogasification of biomass. Evaluation of modified nickel catalysts[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, **36**(1): 67-75.
- [7] MIYAZAWA T, KIMURA T, NISHIKAWA J, KADO S, KUNIMORI K, TOMISHIGE K. Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass[J]. *Catal Today*, 2006, **115**(1-4): 254-262.
- [8] DELGADO J, AZNAR M P, CORELLA J. Calcined dolomite, magnesite, and calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasifier with steam: Life and usefulness[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1996, **35**(10): 3637-3643.
- [9] DELGADO J, AZNAR M P, CORELLA. 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): 1535-1543.
- [10] HOSOKAI S, NORINAGA K, KIMURA T, NAKANO M, LI C Z, HAYASHI J. Reforming of volatiles from the biomass pyrolysis over charcoal in a sequence of coke deposition and steam gasification of coke[J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(11): 5387-5393.
- [11] CHEMBUKULAM S K, DANDGE A S, KOVILLU RAO N L, SESHAGIRI K, VAIDYESWARAN R. Smokeless fuel from carbonized sawdust[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1981, **20**(4): 714-719.
- [12] HOSOKAI S, HAYASHI J, SHIAMADA T, KOBOYASHI Y, KURAMOTO K, LI C Z, CHIBA T. Spontaneous generation of tar decomposition promoter in a biomass steam reformer[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, **44**(9): 1093-1102.
- [13] BRANDT P, LARSEN E, HENRIKSEN U. High tar reduction in a two-stage gasifier[J]. *Energy Fuels*, 2000, **14**(4): 816-819.
- [14] HOSOKAI S, KISHIMOTO K, NORINAGA K, LI C Z, HAYASHI J. Characteristics of gas-phase partial oxidation of nascent tar from the rapid pyrolysis of cedar sawdust at $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Energy Fuels*, 2010, **24**(5): 2900-2909.
- [15] ABU E-R Z, BRAMER E A, BREM G. Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction[J]. *Fuel*, 2008, **87**(10-11): 2243-2252.
- [16] HAYASHI J I, IWATSUKI M, MORISHITA K, TSUTSUMI A, LI C Z, TADATOSHI C. Roles of inherent metallic species in secondary reactions of tar and char during rapid pyrolysis of brown coals in a drop-tube reactor[J]. *Fuel*, 2002, **81**(5): 1977-1987.
- [17] ZENG X, WANG Y, YU J, WU S S, ZHONG M, XU S P, XU G W. Coal pyrolysis in a fluidized bed for adapting to a two-stage gasification process[J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(3): 1092-1098.
- [18] ZENG X, WANG Y, YU J, WU S S, ZHONG M, XU S P, XU G W. Gas upgrading in a downdraft fixed-bed reactor downstream of a

- fluidized-bed coal pyrolyzer[J]. *Energy Fuels*, 2011, **25**(11): 5242-5249.
- [19] HENRIKSEN U, AHRENFELDT J, JESEN T K, GOBEL B, BENTZEN J D, HINDSGAUL C, SORENSEN L H. The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier[J]. *Energy*, 2006, **31**(10-11): 1542-1553.
- [20] GILBERT P, RYU C, SHARIFI V, SWITHEBANK J. Tar reduction in pyrolysis vapors from biomass over a hot char bed[J]. *Bioresource technology*, 2009, **100**(23): 6045-6051.
- [21] SENNECA O, SALATINO P, MASI S. Microstructure changes and loss of gasification reactivity of char upon heat treatment[J]. *Fuel*, 1998, **77**(13): 1483-1493.
- [22] FENG B, BHATIA S K, BARRY J C. Structural ordering of coal char during heat treatment and its impact on reactivity[J]. *Carbon*, 2002, **40**(4): 481-496.
- [23] SHARMA A, KADOOKA H, KYOTANI T, TOMITA A. Effect of micro structural changes on gasification reactivity of coal chars during low temperature gasification[J]. *Energy Fuels*, 2002, **16**(1): 54-61.
- [24] YIP K, WU H, ZHANG D. Effect of inherent moisture in collie coal during pyrolysis due to in-situ steam gasification[J]. *Energy Fuels*, 2007, **21**(5): 2883-2891.
- [25] SENNECA O, SALATINO P, MASI S. Heat treatment-induced loss of combustion reactivity of a coal char: The effect of exposure to oxygen[J]. *Exp Therm Fluid Sci*, 2004, **28**(7): 735-741.
- [26] SHENG C D. Char structure characterized by Raman spectroscopy and its correlations with combustion reactivity[J]. *Fuel*, 2007, **86**(15): 2316-2324.

欢迎订阅第42卷(2014年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物。创刊于1956年,公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,既传播知识,交流学术思想,又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统,国外如:“CA”“Ei”“AJ”“International Chemical Engineering”“Fuel and Energy Abstract”“Coal Abstracts”美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services”“美国剑桥科技文摘(CSA)”等。国内如:《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等;连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊,2001年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊,A4开本,128页,全部为铜版纸印刷,每册定价25元,全年300元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号:22—50)。若需过刊或漏订,可随时与编辑部联系。

联系地址:太原市桃园南路27号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码:030001

电话:0351-2025214 4066044

传真:0351-2025214

电子信箱:rlhx@sxicc.ac.cn