

# 微型流化床中焦油裂解动力学研究

岳君容<sup>1</sup>, 豆晓阳<sup>1</sup>

(1.中国科学院过程工程研究所, 北京 100190)

**摘要:** 煤、生物质及固废等含碳燃料的清洁利用成为解决现如今能源短缺与环境污染问题的关键。基于已有的微型流化床系统, 建立了一套双流化床系统, 通过将热化学反应解耦在不同反应器进行清洁高效利用。装置由快速反应的微型下行床区域及慢速反应的微型流化床区域组成, 以生物质为例, 采用下行床模拟生物质气化的快速热解阶段, 流化床区域进行焦油的二次裂解提质得到高品质的燃气。用四级杆过程质谱在线连续测量主要裂解气体 ( $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4$ ) 的释放特性, 结合色谱测量的气体浓度分析焦油的裂解行为, 进而进行动力学求解。利用双流化床装置能够研究固体燃料的原位转化行为, 同时利用不同分区的解耦特性来减少污染物提高目标产物品质。

**关键词:** 解耦转化; 微型流化床; 清洁利用; 焦油裂解

**中图分类号:** (请在 <http://www.ztflh.com> 查询) **文献标识码:**

## Kinetics of tar cracking in micro fluidized bed

Yue Junrong<sup>1</sup>, Dou Xiaoyang<sup>1</sup>

(1. Institute of process engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

**Abstract:** The clean utilization of carbonaceous fuels such as coal, biomass and solid waste has become the key to solve the problems of energy shortage and environmental pollution nowadays. Based on the existing micro fluidized bed system, a dual fluidized bed system was established for clean and efficient utilization by decoupling thermochemical reactions in different reactors. The device consists of a fast-reacting micro downward bed region and a slow-reacting micro fluidized bed region. Taking biomass as an example, the downward bed is used to simulate the fast pyrolysis stage of biomass gasification, and the fluidized bed region carries out the secondary cracking and refining of tar to obtain high-quality gas. The release characteristics of the main cracking gases ( $\text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4$ ) were continuously measured online by four-stage rod process mass spectrometry, and the cracking behavior of the tar was analyzed in combination with the gas concentrations measured by chromatography, which was then used for kinetic solving. The

use of a dual fluidized bed device enables the study of the in-situ conversion behavior of solid fuels, while the decoupling characteristics of the different zones are utilized to reduce pollutants and improve the quality of the target products.

**Keywords:** Decoupled conversion; Micro fluidized bed; Clean utilization; Tar cracking

实现碳中和或碳净零排放是将全球气温恢复到工业化前水平的一个重要目标<sup>[1]</sup>。生物质被认为是二氧化碳中性能源<sup>[2]</sup>，消耗生物质释放 CO<sub>2</sub> 可以通过生物质或生物燃料生长期间所吸收的 CO<sub>2</sub> 来平衡。在世界能源结构急需调整的今天，充分发挥生物质能的优势，可以有效缓解化石燃料短缺，全球气候变暖以及大气污染等亟待解决的问题。目前，气化技术被广泛认为是生物质利用的一种有竞争力的选择，它可以有效地将低质量的生物质废物转化为有价值的合成气和燃料气。然而，对于中低温气化过程，焦油是不可避免的液体副产物<sup>[3]</sup>，在露点温度以下，焦油会迅速冷凝，带来许多操作和环境问题，如堵塞和堵塞下游设备和管道，中毒催化剂，产生含酚废水和刺激性气体因此，研究生物质气化过程中焦油的脱除和清洁转化技术是生物质气化的关键。

Bridgewater<sup>[4]</sup>研究发现可以通过流化床气化炉中的热裂解来减少焦油。热裂解法是通过将热解或气化生成的产品气体进行高温加热，使焦油分子裂解成轻质气体<sup>[5]</sup>。基于已有的微型流化床系统，建立了双流化床系统，进行原位焦油热裂解的动力学分析，对新的气化工艺及焦油脱除器的设计开发提供帮助。

## 1 试验部分

### 1.1 仪器

本研究基于已有的微型流化床系统，建立了双流化床系统，在等温条件下进行原位生物质焦油的催化裂解实验。如图 1 所示，反应装置主要由供气单元、石英管反应器、加热炉、进料单元、净化单元、气体分析系统以及控制和数据记录系统。石英反应器由两个部分组成，第一部分为沉降床反应区用于生物质快速热解生成原位热态焦油，经过预实验调整中间段倾斜角度，使得生物质半焦停留在中间区域以消除自身焦炭对焦油裂解的影响，挥发分整体经过中间保温层流入二级流化床反应区。对于供气单元，通过一系列气体质量流量计调控所有气体流量，选择高纯氩气（high-purity Ar）作为生物质在沉降床初次热解的惰性气氛，同时用于流化床中的颗粒流化，使用压缩空气燃烧附着在反应器壁的残留物。加热控制部分由两根位于炉外的热电偶和一根插入流化床区域的热电偶组成，用于控制两个反应区的温度并检

测反应器内外温差。在反应器末端连接冷阱装置以净化进入后续仪器的气体。采用微型气象色谱仪（MICROGC，Agilent3000）对组分及其平均浓度进行定量分析，采用快速过程质谱仪（MS，Dycorsystem2000）在线监测每种气体组分的释放特性。

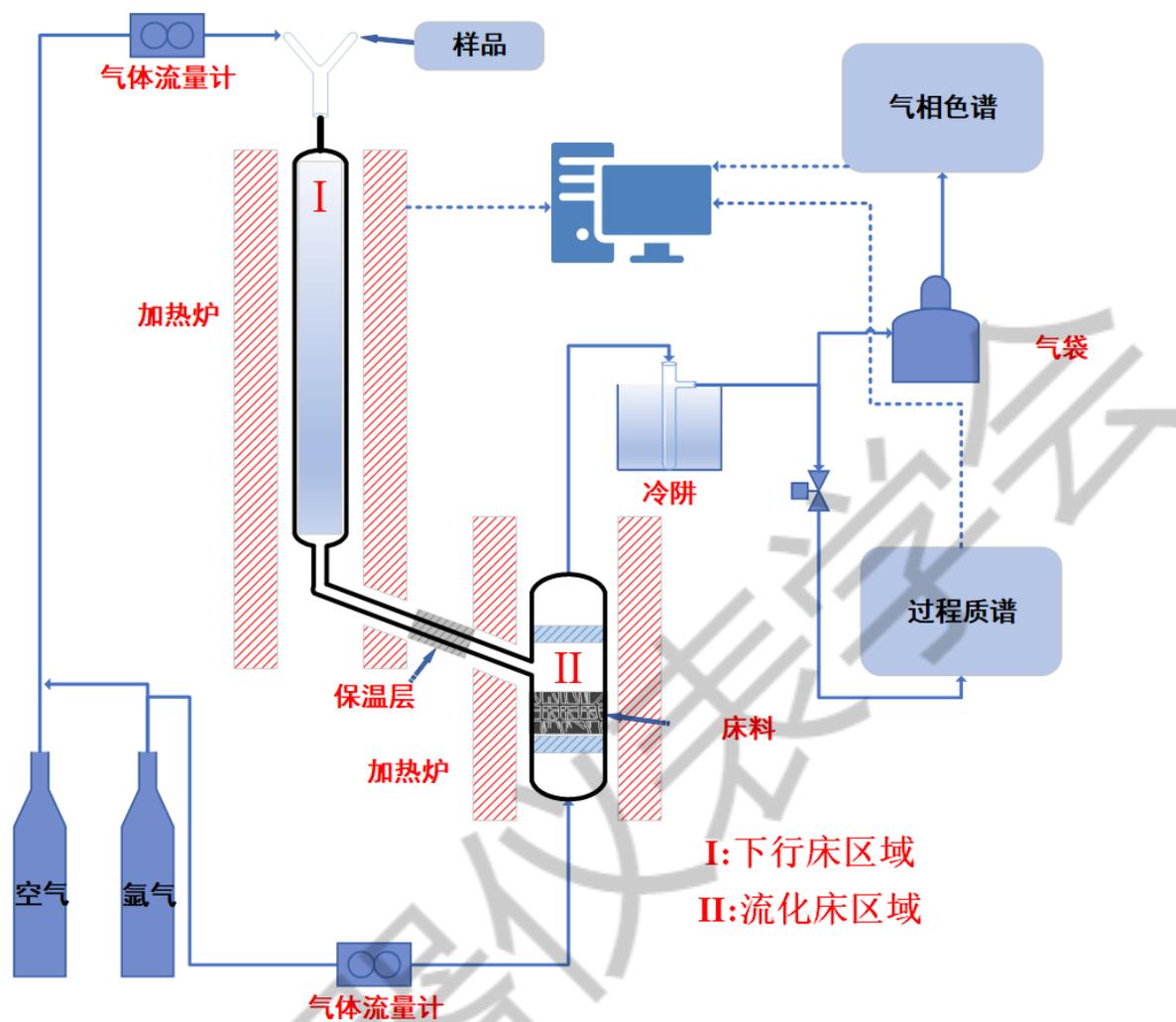


图 1 微型流化床装置示意图

## 1.2 样品

本研究利用来自北京某地区的玉米秸秆作为原位热态焦油的原料，研磨过筛至粒度范围为 100-150 目，表 1 列出了原料的工业分析及元素分析实验前将样品在 105℃干燥 24 小时以去除水分。对于焦油热裂解，采用 70-100 目的石英砂作为流化介质，使用前经过酸洗及煅烧消除杂质影响。

表 1 原料的工业分析及元素分析

Proximate analysis (wt%,ad)				Ultimate analysis (wt%,daf)				
Ash	V	FC	M	C	H	S	N	O*

8.97      63.28      21.29      6.46      42.83      5.21      0.14      1.10      50.72

---

注：ad-空干基；daf-干燥无灰基；\*差减法

### 1.3 试验

称取一定量的床料放入流化床反应区底部至固定床高 15mm，称取 45mg 原料放置在进样器，连接所有气体管线，吹扫系统并检查气密性。分别设置两个反应区的温度及气体流速，在到达设置温度后，将原料投放至沉降床上端，生物质经过沉降床的初次热解，挥发分经过 10cm 的保温区流入流化床反应区进行裂解实验，产生的半焦停留在保温区不会对二次反应产生影响。用 MS 在线连续测量主要裂解气体（CO,CO<sub>2</sub>,H<sub>2</sub>,CH<sub>4</sub>,C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>）的释放特性。用气袋收集所有生成的气体并注射至 GC 分析。根据 MS 和 GC 的测量数据，对产物组成、气体浓度和气体反应特性进行分析，并计算动力学参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试验条件优化选择

#### 2.1.1 生物质下行床一次热解温度选择

热解温度直接影响焦油的产量及组成，试验分别对 400、500、600℃ 三个不同热解温度进行了考查，结果如图 2 所示，焦油产率在 500℃ 时达到高峰，便于后续焦油提质气化故选此温度为生物质一次热解温度。

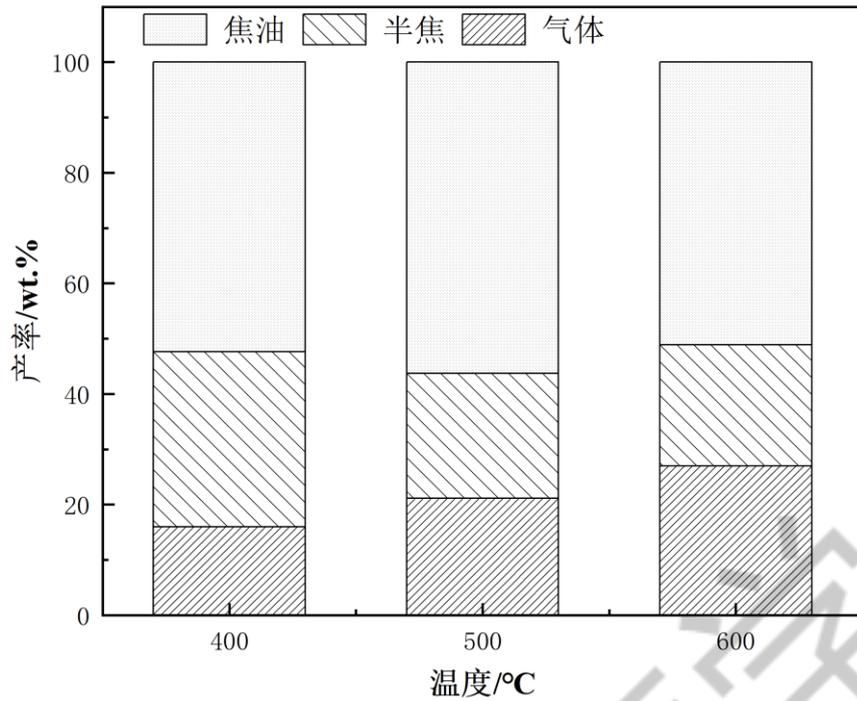


图2 生物质一次热解三相产率

### 2.1.2 生物质下行床一次停留时间选择

生物质一次热解停留时间由载气流速确定，图3表示了载气流量为50/100ml/min时的气体逸出规律。根据试验热解工艺选择热解速率更大的停留时间，因此选择100ml/min作为生物质下行床一次热解载气流量。

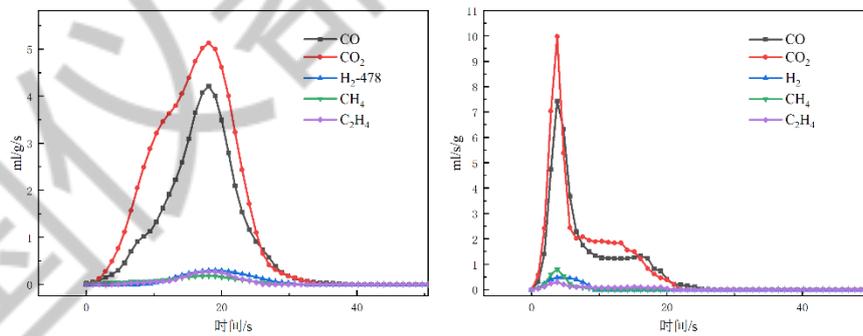


图3 生物质热解气体逸出规律 (左: 50ml/min 右: 100ml/min)

## 2.2 流化床对焦油裂解影响

不同温度下流化床对焦油裂解的影响如图4所示，裂解生成气的产率变化如图5所示，

随温度的升高焦油受热效应的冲击分解，长链焦油及环状分子被破坏成小分子气体，因此气体产量也随温度升高。

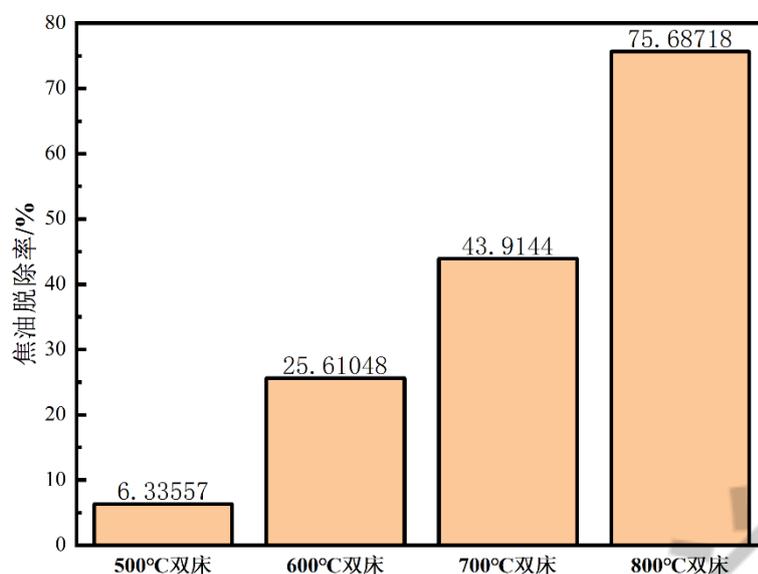


图4 流化床温度对焦油脱除的影响

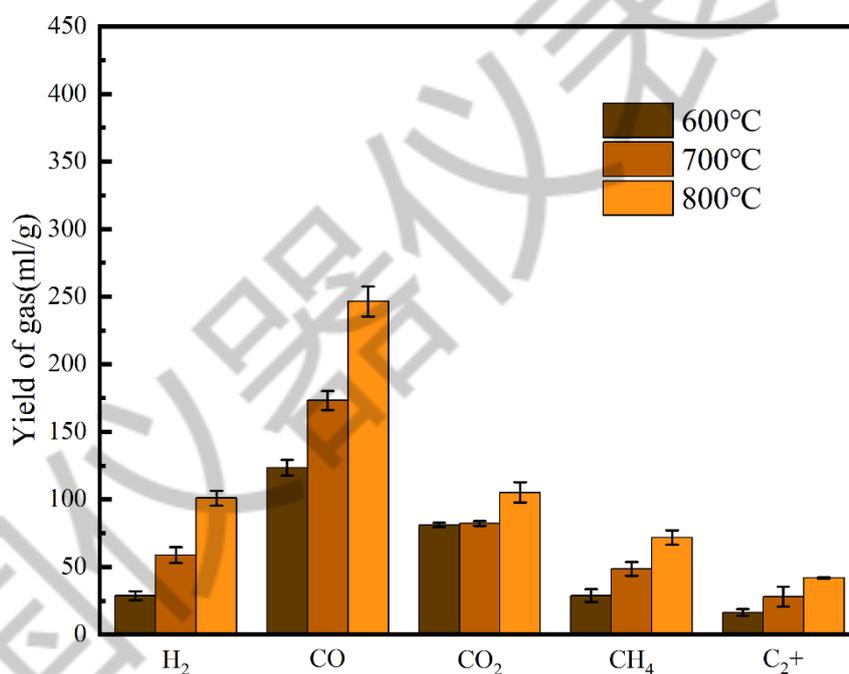


图5 流化床温度对裂解气产率的影响

### 2.3 气体逸出曲线及焦油裂解动力学

结合质谱与色谱的数据，可以得到原位生物质焦油裂解气的实时生成曲线，如图6所示。通过积分法可以求出原位生物焦油裂解动力学，如图7所示。不同气固反应动力学模型列于

表 2<sup>[6]</sup>。

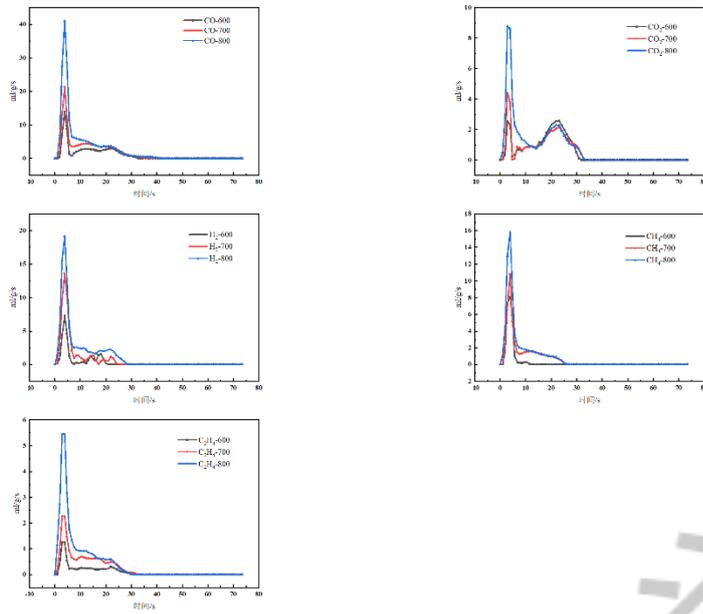


图 6 原位生物质焦油裂解气的实时生成曲线

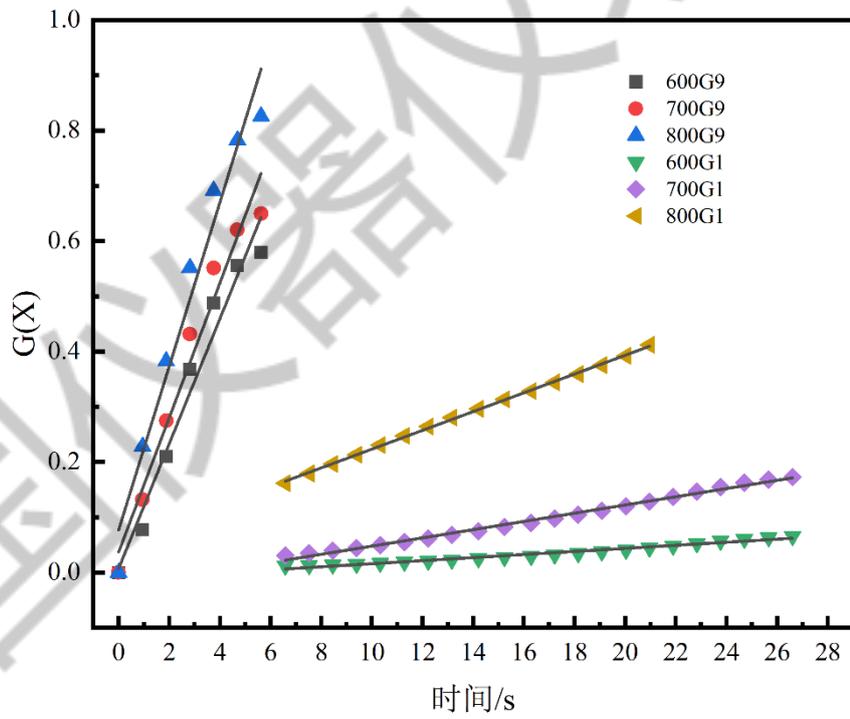


图 7 动力学求解

表 2 不同气固反应模型

Model	Mechanism	G(x)
G1	1-dimensional diffusion	$x^2$
G2	2-dimensional diffusion	$x+(1-x)\ln(1-x)$
G3	3-dimensional diffusion (Jander)	$[1-(1-x)^{1/3}]^2$
G4	3-dimensional diffusion (G-B)	$1-2x/3-(1-x)^{2/3}$
G5	3-dimensional diffusion (A-J)	$[(1+x)^{1/3}-1]^2$
G6	nucleation and growth $n=2/3$	$[-\ln(1-x)]^{2/3}$
G7	nucleation and growth $n=1/2$	$[-\ln(1-x)]^{1/2}$
G8	nucleation and growth $n=1/3$	$[-\ln(1-x)]^{1/3}$
G9	nucleation and growth $n=1/4$	$[-\ln(1-x)]^{1/4}$
G10	autocatalytic reaction	$\ln[x(1-x)]$
G11	Mampel power law $n=1/2$	$x^{1/2}$
G12	Mampel power law $n=1/3$	$x^{1/3}$
G13	Mampel power law $n=1/4$	$x^{1/4}$
G14	Reaction-order model, 3-order	$[(1-x)^{-2}-1]/2$
G15	Reaction-order model, 2-order	$(1-x)^{-1}-1$
G16	Reaction-order model, 1-order	$-\ln(1-x)$
G17	Reaction-order model, 0-order	$x$
G18	phase interfacial reaction contraction sphere	$1-(1-x)^{1/3}$
G19	phase interfacial reaction contraction cylinder	$1-(1-x)^{1/2}$

### 3 结论

本研究基于已有的微型流化床系统，建立了双流化床系统并结合过程质谱及色谱，根据裂解气体变化趋势在线监测原位焦油的裂解行为，同时对热解、气化或者燃烧过程进行反应解耦，实现复杂反应可控解耦，实现对目标产物的定向转化。

#### 参考文献:

- [1]Chang J-S, Loke Show P, Varjani S, et al. Advances in bioresource technology towards carbon neutrality[J]. Bioresource Technology, 2023, 377: 128925.

- [2]Newalkar G. High-pressure pyrolysis and gasification of biomass[J]. Georgia Institute of Technology, 2015.
- [3]Tezer Ö, Karabağ N, Öngen A, et al. Biomass gasification for sustainable energy production: A review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(34): 15419–15433.
- [4]Bridgwater AV. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation[J]. Fuel, Elsevier, 1995, 74(5): 631–653.
- [5]Di Blasi C. Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis[J]. AIChE Journal, 2002, 48(10): 2386–2397.
- [6]Ren J, Cao J-P, Zhao X-Y, et al. Fundamentals and applications of char in biomass tar reforming[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 216: 106782.