

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60045-2

等离子体耦合催化焦油脱除同时生物质燃气甲烷化性能研究

徐 彬¹, 李嘉卿^{1,2}, 谢建军^{1,*}, 黄艳琴^{1,3}, 阴秀丽¹, 吴创之^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所中国科学院可再生能源重点实验室, 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 中国科学院洁净能源创新研究院, 辽宁 大连 116023)

摘 要: 以含甲苯的模拟气化燃气 (SGG) 为对象, 在介质阻挡放电耦合 Ni/ γ -Al₂O₃ 反应器上开展同时甲苯脱除及 SGG 甲烷化实验研究。考察了反应温度、H₂/CO 比、H₂O 添加的影响。结果表明, 等离子体耦合催化可在 400 °C 实现高效的甲苯脱除与 SGG 甲烷化。H₂/CO 比为 3.2 时, 甲苯脱除率与焦油脱除率可达 100% 和 97%, CO 转化率与 CH₄ 选择性可达 88% 和 97%, 甲苯脱除与 SGG 甲烷化过程能量效率可达 9.7 g/(kW·h) 和 17.3 mol/(kW·h)。高 H₂/CO 比与 H₂O 添加可促进甲苯脱除和 SGG 甲烷化, 降低催化剂积炭量并提升积炭石墨化程度, 其中, 高 H₂/CO 比还可提升 SGG 热值, 获得高甲苯脱除及 SGG 甲烷化过程能量效率; 而 H₂O 添加会降低热值且难获得高 CH₄ 选择性, 同时不利于 SGG 甲烷化过程能量效率的提升。此外, SGG 甲烷化会抑制甲苯的脱除, 而甲苯因浓度较低对甲烷化过程的影响较小。

关键词: 生物质气化; 焦油脱除; 甲烷化; 低温等离子体; 催化

中图分类号: TK6

文献标识码: A

Performance study on simultaneous tar removal and bio-syngas methanation by combining catalysis with nonthermal plasma

XU Bin¹, LI Jia-qing^{1,2}, XIE Jian-jun^{1,*}, HUANG Yan-qin^{1,3}, YIN Xiu-li¹, WU Chuang-zhi^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangdong Provincial Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian 116023, China)

Abstract: In this work, simultaneous toluene removal and syngas methanation using the combination of packed-bed dielectric barrier discharge and Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst were conducted with the research object of simulated gasification gas (SGG) containing toluene. The effects of reaction temperature, H₂/CO ratio and H₂O addition on the reaction performances of both toluene removal and SGG methanation were investigated. The results show that high-efficiency simultaneous toluene removal and SGG methanation can be achieved at 400°C under plasma catalysis treatment. When the H₂/CO ratio is 3.2, the toluene removal rate and the tar removal rate are close to 100% and 97%, the CO conversion rate and CH₄ selectivity approach about 88% and 97%, and the energy efficiencies in toluene removal and SGG methanation processes can reach 9.7 g/(kW·h) and 17.3 mol/(kW·h). Both the high H₂/CO ratio and the H₂O addition can promote toluene removal and SGG methanation, and reduce the amount of carbon deposition but increase its graphitized degree. Moreover, high H₂/CO ratio can rise the heating value of SGG and achieve higher energy efficiencies in both toluene removal and SGG methanation processes, while the H₂O addition is difficult to obtain high CH₄ selectivity to increase the heating value and is not conducive to the promotion of energy efficiency in SGG methanation process. In addition, for these two simultaneous processes, the SGG methanation process exerts a significant inhibiting effect on toluene removal, but process of toluene removal has less influence on the other process due to the lower concentration of toluene.

Key words: biomass gasification; tar removal; methanation; nonthermal plasma; catalysis

Received: 2020-12-10; Revised: 2021-01-25

* Corresponding author. E-mail: xiejj@ms.giec.ac.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51576200), the Natural Science Foundation of Guangdong Province of China (2017B030308002), the DNL Cooperation Fund, CAS (DNL180306) and CAS Key Laboratory of Renewable Energy, Guangzhou Institute of Energy Conversion (E0290109).

国家自然科学基金 (51576200), 广东省自然科学基金重大培育项目 (2017B030308002), 中国科学院洁净能源创新研究院合作基金 (DNL180306) 和中国科学院可再生能源重点实验室 (中国科学院广州能源研究所) (E0290109) 资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

气化技术是一种高效的生物质能利用技术,可将生物质转化为含 CO 、 H_2 等组分的可燃气体,生物质燃气可用于直接燃烧供热或发电,也可用于合成各类化学产品^[1,2]。近年来,随着经济的快速发展及生活水平的不断提高,天然气的需求量越来越大,价格不断攀升,采用生物质燃气制备合成天然气引起了广泛的关注^[3-5]。该技术对生物质原料适用范围较大,气化过程中碳转化率高、产气较快,适合进行大规模利用,同时可利用现有天然气管道及相关技术,减少维护成本。然而,气化过程中会不可避免的生成多种有害副产物,如焦油、飞灰等。其中,焦油是多种可冷凝烃类物质组成的复杂混合物,包括单环到五环的芳香族化合物、含氧烃类物质和复杂的多环芳烃。焦油在高温下呈气态,但燃气温度低于其露点即冷凝为黏稠液体,堵塞腐蚀管路、阀门等下游设备,影响系统稳定运行;而且燃气中较高浓度的焦油易引起甲烷化催化剂的失活^[6]。因此,生物质燃气甲烷化前脱除其中的焦油是必不可少的工序。

常见焦油脱除方法包括物理脱除法、热裂解法和催化裂解法。物理脱除法常用于冷却后燃气的净化,技术成熟、操作方便,在实际生产中应用广,但脱除效果较差,易导致二次污染^[7]。热裂解法需要很高的温度($> 1000\text{ }^\circ\text{C}$)以获得较好的脱除效果,能耗高^[8]。催化裂解法可在较低的温度下将焦油转化为气体产物,同时还能调节燃气组成,是较为理想的焦油脱除方法,但该方法所需温度依旧较高($> 700\text{ }^\circ\text{C}$),且催化剂易积炭失活^[9]。生物质燃气的甲烷化主要包括 CO 及 CO_2 甲烷化反应,两者均为强放热反应,高温不利于反应进行,一般反应温度低于 $600\text{ }^\circ\text{C}$ ^[3]。若采用上述三类焦油脱除方法,因其操作温度与甲烷化反应所需温度不在同一范围内,燃气的冷却及再热不可避免,这将造成能量浪费,降低系统效率^[10,11]。

近年来,低温等离子体因其能在低温下活化并转化反应分子而备受关注,在气态污染物治理(VOCs 、 NO_x)^[12,13]、 CH_4 干重整^[14,15]等领域被广泛研究。作为一种极具前景的气体污染治理手段,低温等离子体技术也被用于生物质气化焦油的脱除。该方法在气化焦油净化方面具有高效、反应条件温和、易于操作的特点,且可灵活地与催化剂结合组成等离子体耦合催化反应体系,进一步提高脱除效率、降低反应能耗,同时提高对目标产物的选择性^[16-18]。与常见的焦油脱除方法相比,等

离子体耦合催化法最显著的优势是能在室温或较低温度范围内($< 400\text{ }^\circ\text{C}$)裂解焦油并取得较高的转化效率。同时,该温度区间同样适宜于甲烷化反应的发生。若采用等离子体耦合催化技术,有望在低温反应区间同时实现焦油脱除及燃气甲烷化,避免对燃气的冷却及再热,提高系统能量效率及系统整合度。

基于上,本文以甲苯为焦油模型化合物,以模拟气化燃气(Simulated gasification gas, SGG)为背景气体,选取同时具有较高焦油裂解及甲烷化反应催化活性的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂^[3,4],耦合介质阻挡放电构建等离子体耦合催化反应器,进行同时焦油脱除及 SGG 甲烷化实验研究。考察反应温度、燃气 H_2/CO 比、 H_2O 添加对甲苯脱除同时 SGG 甲烷化性能的影响,并表征催化剂积炭及 SGG 热值的变化,研究结果可为生物质燃气的净化及高效利用提供新思路。

1 实验部分

1.1 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,一路 N_2 进入浸没于恒温水浴中盛有甲苯的鼓泡瓶,以携带一定浓度气态甲苯。未额外添加 H_2 或 H_2O 前,SGG 的组成为:15% H_2 (体积分数,下同)、18% CO 、12% CO_2 、1.5% CH_4 及 53.5% N_2 ,其 H_2/CO 比为 0.8。实验中通过向 SGG 中添加一定比例的 H_2 以调整 H_2/CO 比。 N_2 、SGG 和 H_2 通过质量流量计(七星, D07)控制流量并进入混合器完全混合, H_2O 通过微量注射泵(保定兰格, LSP01-1A)打入混合器。混合器置于小型电加热炉内保持温度为 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 以汽化 H_2O 。上述三路气体在混合器内充分混合后进入介质阻挡放电反应器,实验中保持反应器入口处气体总流量和甲苯浓度分别为 1 L/min 和 2.2 g/m^3 (室温常压下)。为防止水蒸气及甲苯的冷凝,混合器出口至反应器入口处的管路缠绕加热带并保持温度为 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 。

介质阻挡放电反应器包含一根内径 20 mm ,外径 25 mm 的刚玉管,其轴心放置直径 5 mm 的不锈钢棒作为高压电极,管外壁包裹长 200 mm 的不锈钢丝网作为接地电极,相应的放电间隙为 7.5 mm ,放电容积为 58.9 mL 。实验中 60 mL 催化剂直接置于放电区域, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的制备方法见文献[19]。为了支撑催化剂,一片不锈钢筛板被固定在高压电极上,并置于放电区域下边缘下部 30 mm 处。筛板到放电区域的空间用粒径为 $1\text{--}2\text{ mm}$ 的

石英砂填充。反应器置于管式电加热炉中, 温度从室温至 600 ℃ 可调。反应温度由紧贴反应器放电区域外壁中点的 K 型热电偶测量。高压电极与等离子体发生器(南京苏曼, CTP-2000K)相连, 接地电极通过一个 0.1 μF 的电容器与大地相连。放

电电压由高压探头(泰克, P6015A)测量, 放电中的传输电荷通过测量电容上的电压来获得。电压信号与电荷信号由数字示波器(泰克, DPO2024B)记录, 放电频率固定为 9 kHz, 放电功率通过利萨如图形法计算获得, 实验中固定为 6 W。

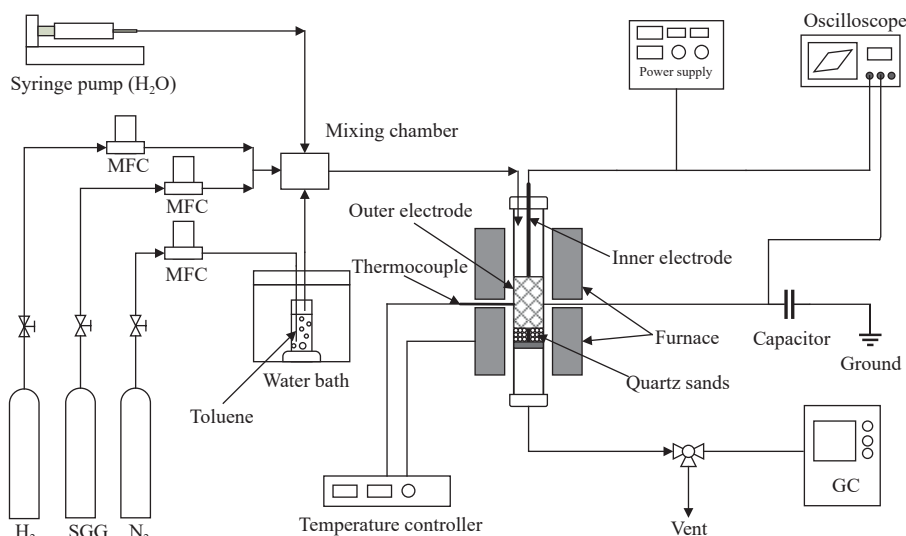


图 1 实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the experimental setup

实验开始前, 催化剂于 H₂ 气流中在 400 ℃ 原位还原 2 h, 后于 N₂ 气流中降至所需温度。放电开始后, 介质阻挡放电的热效应会导致温度升高, 放电 30 min 后, 反应温度趋于稳定, 开始进行采样分析。甲苯与苯的浓度由在线气相色谱(福立, 9790)检测。尾气经气袋收集后由另一台气相色谱(安捷伦, Micro GC490)检测 N₂、H₂、CO、CO₂、CH₄ 的浓度。

以甲苯为焦油模型化合物进行实验时, 在尾气中检测到较高浓度的苯。苯作为一种典型气化焦油组分, 不是焦油裂解的理想产物。因此, 本文引入了焦油脱除率参数, 用于描述等离子体耦合催化过程中甲苯转化为小分子量产物而不是其他焦油组分的能力。甲苯脱除率及焦油脱除率由下式计算:

$$X_{\text{toluene}} = (M_{\text{toluene, in}} - M_{\text{toluene, out}}) / M_{\text{toluene, in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_{\text{tar}} = [M_{\text{toluene, in}} - (M_{\text{toluene, out}} + M_{\text{benzene, out}})] / M_{\text{toluene, in}} \times 100\% \quad (2)$$

CO 转化率及 CH₄ 选择性通过下式计算:

$$x_{\text{CO}} = (M_{\text{CO, in}} - M_{\text{CO, out}}) / M_{\text{CO, in}} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{\text{CH}_4} = (M_{\text{CH}_4, \text{out}} - M_{\text{CH}_4, \text{in}}) / (M_{\text{CO} + \text{CO}_2, \text{in}} - M_{\text{CO} + \text{CO}_2, \text{out}}) \times 100\% \quad (4)$$

式中, M 为反应器入口及出口处不同物质的摩尔流量, mol/min。

燃气的低位热值(LHV)由下式计算^[20]:

$$Q_{\text{LHV}} (\text{MJ/m}^3) = 10.785V_{\text{H}_2} + 12.636V_{\text{CO}} + 35.914V_{\text{CH}_4} \quad (5)$$

式中, V_{H_2} 、 V_{CO} 与 V_{CH_4} 分别为 H₂、CO、CH₄ 的体积分数, %。

甲苯脱除过程能量效率(E_{toluene})及 SGG 甲烷化过程能量效率(E_{CH_4})由下式计算:

$$E_{\text{toluene}} (\text{g}/(\text{kW} \cdot \text{h})) = [m_{\text{toluene}}]_{\text{removal}} / [(P + P_T) \times 60 / 3600000] \quad (6)$$

$$E_{\text{CH}_4} (\text{mol}/(\text{kW} \cdot \text{h})) = [M_{\text{CH}_4}]_{\text{growth}} / [(P + P_T) \times 60 / 3600000] \quad (7)$$

式中, $[m_{\text{toluene}}]_{\text{removal}}$ 为每分钟脱除的甲苯质量, g/min; $[M_{\text{CH}_4}]_{\text{growth}}$ 为每分钟出口 CH₄ 增加的物质的量, mol/min; P 为等离子体放电功率, W; P_T 为将入口气体加热至目标温度所需的加热功率, W。

1.2 催化剂的表征

热重分析在 STA409PC 型热重分析仪(NETZSCH)上进行, 催化剂样品在空气气氛内由 40 ℃ 加热至 900 ℃, 加热速率为 10 ℃/min, 空气流量为 30 mL/min; 催化剂积炭量由 350–800 ℃ 的失重计算。

拉曼光谱由 LabRAM HR800 型拉曼光谱仪 (HORIBA Jobin Yvon) 进行测量, 采用 532 nm Nd-YAG 光源, 扫描波段为 $1000\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 。

X 射线光电子能谱在 ESCALAB 250Xi 型电子能谱仪 (Thermo Fisher) 上完成, 测试采用 Al ($K\alpha$) ($h\nu = 1486.6\text{ eV}$) 作为辐射源, 测量数据采用 284.6 eV

的 C 1s 峰对全谱进行校正。

2 结果与讨论

2.1 等离子体的作用

首先于单催化下开展同时甲苯脱除与 SGG 甲烷化实验, 结果如图 2 所示。

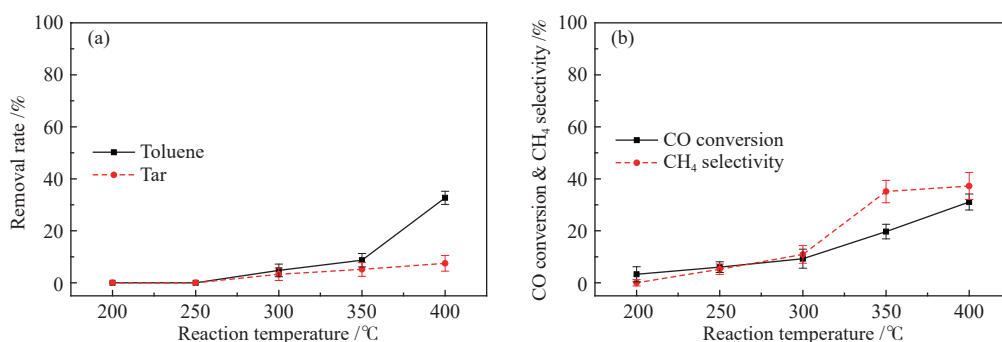


图 2 单催化下甲苯脱除(a)与 SGG 甲烷化(b)

Figure 2 Toluene removal (a) and SGG methanation (b) under plasma alone treatment

在 $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 随着反应温度的提升, 甲苯脱除性能及 SGG 甲烷化反应均得以增强, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 取得最高值。但两个过程中的最佳值均不理想, 甲苯脱除率最高值不足 35%, 焦油脱除率不足 10% (图 2(a)); CO 转化率及 CH_4 选择性均未超过 40% (图 2(b))。由此可见, 单催化下可实现同时甲苯脱除与 SGG 甲烷化, 但两者的反应性能均较差。

有研究表明, 催化体系中引入等离子体可借助两者间复杂的相互作用, 耦合等离子体低温活性高和催化剂可降低活化能及调整产物选择性的特性, 优化化学反应过程, 提升反应性能并降低反应能耗^[21]。图 3 为等离子体耦合催化下焦油脱除同时 SGG 甲烷化实验结果。图 3(a) 为甲苯/焦油

脱除率随温度的变化趋势, 可见等离子体的引入大幅改变了甲苯脱除行为: 甲苯脱除率与焦油脱除率均随反应温度的增加先下降, 分别在 300 及 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 取得最低值, 后剧烈升高, 在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 取得最高值约 92% 和 61%。低温段甲苯的脱除主要依靠等离子体激发气相反应, 脱除率的下降是由于等离子体强度随反应温度上升而降低所致^[22]。在高温段, 催化剂活性提升, 与等离子体相互作用产生协同效应, 可大幅提高脱除率^[19, 23]。对比单催化下的情形 (图 2(a)), 等离子体耦合催化可大幅促进甲苯脱除, 脱除率最大提升幅度可达约 50%, 实现较低温度下对甲苯的有效脱除。

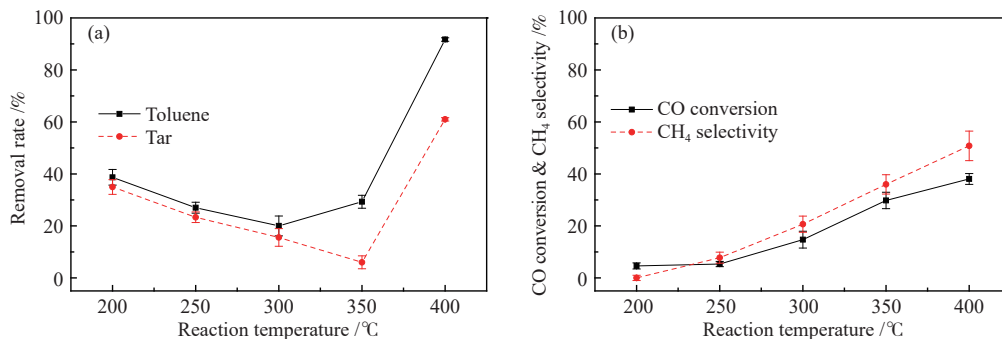


图 3 等离子体耦合催化下甲苯脱除(a)与 SGG 甲烷化(b)

Figure 3 Toluene removal (a) and SGG methanation (b) under plasma catalysis treatment

催化剂表面氧化物是影响甲苯裂解脱除的重要因素^[24]。图 4 给出了不同工况反应后催化剂的

O 1s 谱图。O 1s 能谱曲线可进一步解迭为三个峰^[25], 其中, 位于 $530.1(\text{O}_\beta)$ 、 $531.0(\text{O}_\alpha)$ 及 $532\text{ eV}(\text{O}'_\alpha)$ 的

峰分别对应晶格氧、表面吸附氧和表面吸附水,不同峰的峰强度经归一化后总结于表 1。如表所示,单催化反应后,催化剂的 O'_a/O_β 比由 1.03 下降为 0.86,而等离子体耦合催化反应后,催化剂仍保持较高的 O'_a/O_β 比 1.02。这可能是因为等离子体耦合催化过程中,吸附于催化剂表面的 H_2O 及 CO_2 等组分在等离子体作用下解离或被激发生成额外活性氧物种,提升了催化剂表面吸附氧浓度^[21]。相比于晶格氧,表面吸附氧因其较高的活动性而具有更强的催化活性^[26]。因此,催化过程中等离子体的引入,可提高催化剂的表面吸附氧浓度,有利于获得高甲苯脱除性能。

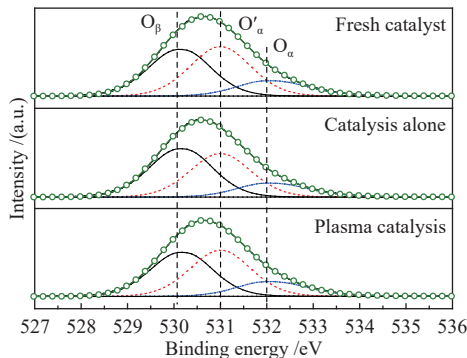


图 4 新鲜催化剂、单催化反应后及等离子体耦合催化反应后催化剂的 O 1s 谱图

Figure 4 O 1s spectra over fresh catalyst and catalysts reacted under the catalysis alone and plasma catalysis treatments

表 1 不同工况反应后催化剂的表面氧物种

Proces	Oxygen concentration/%			O'_a/O_β ratio
	O_β	O'_a	O_α	
Fresh catalyst	41.45	42.72	15.83	1.03
Catalyst alone	45.49	39.39	15.13	0.86
Plasma catalysis	41.53	42.40	16.07	1.02

对于等离子体耦合催化下的 SGG 甲烷化,如图 3(b) 所示,CO 转化率与 CH_4 选择性随反应温度升高而提高,均高于单催化下的情形,表明等离子体的引入可提升催化剂的甲烷化反应活性。然而,尽管 SGG 甲烷化被增强,但整体反应性能依旧较低,CO 转化率与 CH_4 选择性低于 50%,这可能是因为 SGG 中较低的 H_2/CO 比。生物质燃气甲烷化过程主要包括以下两个强烈的放热反应: $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O, \Delta H_{298K} = -206 \text{ kJ/mol}$; $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O, \Delta H_{298K} = -165 \text{ kJ/mol}$ 。考虑到高含量 CO 对 CO_2 甲烷化的强烈阻碍作用,在 CO 未被完全转化前 CO 甲烷化反应被认为燃气

甲烷化中的主要反应。CO 甲烷化反应中 H_2 与 CO 的化学计量数之比为 3,明显高于 SGG 中的 H_2/CO 比 0.8。甲烷化过程中,低 H_2/CO 比将不利于 CO 转化及获得高 CH_4 选择性^[3]。因此,可考虑通过提升 SGG 中 H_2/CO 比来提升等离子体耦合催化下的甲烷化反应性能。

2.2 H_2/CO 比的影响

等离子体耦合催化下, H_2/CO 比对同时焦油脱除与 SGG 甲烷化反应性能的影响如图 5 所示。由图 5(a) 及 5(b) 可知, H_2/CO 比对 200–400 °C 甲苯脱除特性影响不大,甲苯/焦油脱除率随反应温度的变化趋势与上节相似。当 H_2/CO 比由 0.8 增大至 3.2 时,甲苯最高脱除率由 92% 升高为接近 100%。对于焦油脱除率,400 °C 下 H_2/CO 比为 0.8、1.5、2.2 和 3.2 的工况分别取得了 61%、78%、93% 和 97% 的最高值。结合图 5(a) 及 5(b) 可知,在低温段 (< 350 °C) 不同 H_2/CO 比工况下的甲苯/焦油脱除率比较接近,最大差值小于 10%, H_2/CO 比对甲苯脱除的影响不大;而在高温段,高 H_2/CO 比则有利于获得更高的脱除率,该趋势在 400 °C 时焦油脱除率的比较上更加显著。

由上可知,低温段甲苯的脱除主要依靠等离子体激发气相化学反应,激发态 $N_2(N_2^*)$ 是对甲苯脱除最有效的活性物质^[27], H_2/CO 比的增加虽然导致背景气体中 N_2 含量的下降,但同时降低了 CO 的含量。CO 被认为是 N_2^* 主要的湮灭物质之一,可通过三体碰撞反应消耗 N_2^* ^[27]。此外,因 H_2 含量增加而引入的 H 自由基可弥补部分 N_2^* 含量的减少,因此,不同 H_2/CO 比下的甲苯/焦油脱除率比较接近。高温段时,甲苯脱除过程中催化剂的催化活性开始变得重要,此时催化剂表面 CO 与甲苯及苯分子的竞争吸附将严重抑制甲苯与苯脱除^[28]。图 5(c) 给出了不同 H_2/CO 比下 SGG 甲烷化反应中 CO 转化率随反应温度的变化。由图可知,随着 H_2/CO 比的增大,CO 转化率逐渐升高,背景气体中残留的 CO 含量相应降低。400 °C 下,随着 H_2/CO 比由 0.8 增加至 3.2,反应器出口处的 CO 含量由 12.4% 下降至 2.1%。因此,高 H_2/CO 比工况下,大量 CO 被消耗,对甲苯与苯在催化剂表面吸附的阻碍作用下降,甲苯脱除率及焦油脱除率则随之升高。

H_2/CO 比对 SGG 甲烷化的影响如图 5(c) 与 5(d) 所示。随着 H_2/CO 比的增加,CO 转化率及 CH_4 选择性逐渐升高。400 °C 下, H_2/CO 比为 3.2

时, CO 转化率及 CH₄ 选择性均取得各自的最高值, 分别为 88% 与 97%。CO 甲烷化反应中, 高的 H₂/CO 比可促进 CO 向 CH₄ 的转化^[29]。因此, 提升 H₂/CO 比不仅有利于等离子体耦合催化下甲苯的

脱除, 同时还可显著提升 SGG 甲烷化反应性能。综上所述, 在高 H₂/CO 比下, 等离子体耦合催化可实现较低温度下高效的同时甲苯脱除与 SGG 甲烷化。

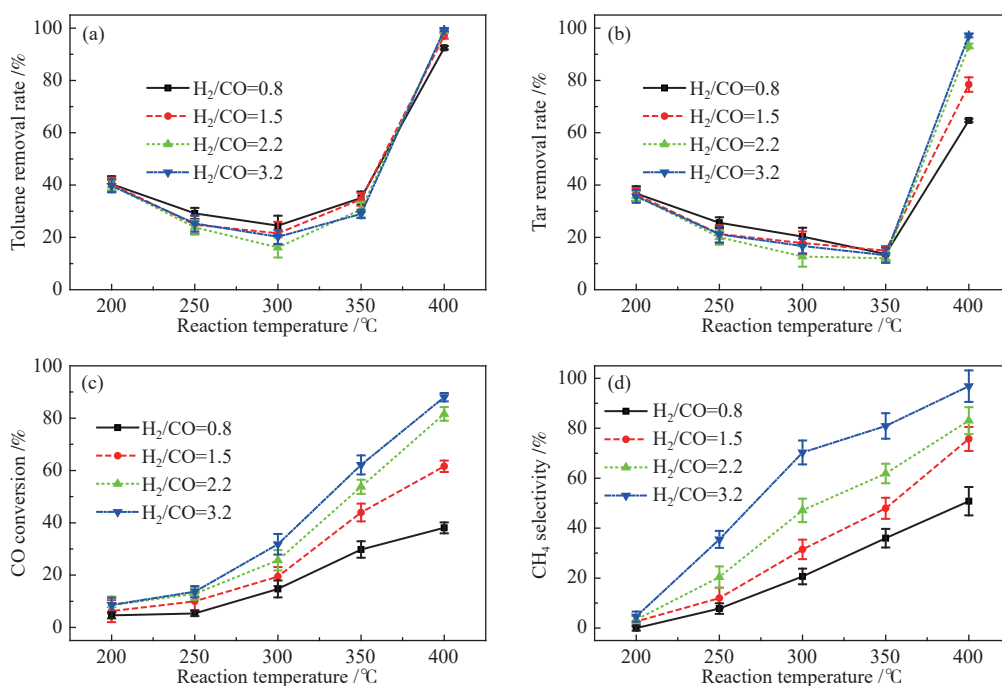
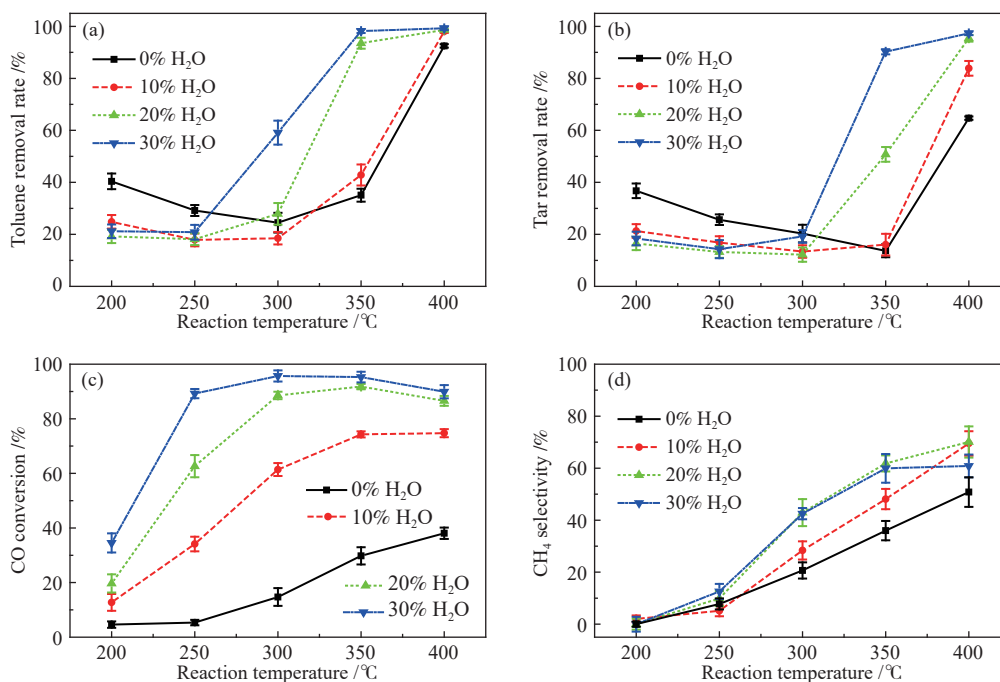


图 5 H₂/CO 比对甲苯脱除((a)、(b))与 SGG 甲烷化((c)、(d))的影响
Figure 5 Effect of H₂/CO ratio on toluene removal ((a), (b)) and SGG methanation ((c), (d))

2.3 H₂O 添加的影响

如前所述, 等离子体耦合催化下高 H₂/CO 比有利于获得理想的 SGG 甲烷化反应性能, 同时还可促进甲苯的脱除。然而, 通过气化技术得到的生物质燃气的 H₂/CO 比通常为 0.3–2^[3], 不利于甲烷化反应发生, 但可考虑通过 H₂O 的添加经水煤气变换反应调节燃气中的 H₂/CO 比, 以促进 CO 向 CH₄ 的转化。因此, 本小节将考察 H₂O 添加对同时焦油脱除与 SGG 甲烷化的影响。不同 H₂O 添加量对甲苯/焦油脱除的影响如图 6(a) 及 6(b) 所示。由图可知, H₂O 的加入对甲苯脱除率及焦油脱除率都有较大的影响。低温段时 (< 300 °C), H₂O 添加工况下的甲苯脱除率及焦油脱除率均低于无 H₂O 添加情形。这是因为低温下甲苯与苯主要通过等离子体激发产生的活性物质反应而被脱除, 而 H₂O 是一种电负性物质, 存在于背景气体中会限制放电过程的电子密度^[30], 引起等离子体过程中活性物质生成量降低, 最终导致该温度范围内甲苯脱除率及焦油脱除率的下降。

在高温段, H₂O 添加可提高甲苯脱除率及焦油脱除率, 且添加量越高, 对甲苯及苯脱除的促进作用越强, 相应的脱除率提升幅度越高。例如, 350 °C 下, 30% H₂O 添加工况下的甲苯脱除率及焦油脱除率分别可达 98% 和 90%, 明显高于无 H₂O 添加下的 29% 及 6%。高温段 H₂O 添加可促进甲苯脱除的原因包括两方面。一方面, H₂O 添加可降低 CO 对甲苯脱除的阻碍作用。H₂O 添加降低了入口处的 CO 浓度, 还可通过水煤气变换反应消耗 CO, 进一步降低背景气体中的 CO 浓度, 进而降低对甲苯及苯吸附的阻碍作用。图 6(c) 给出了不同 H₂O 添加量下的 CO 转化率。由图可知, 20% 及 30% H₂O 添加工况下, CO 含量分别在高于 250 和 300 °C 进入较低含量范围。同时, 相应工况下甲苯脱除率剧烈升高的起始点温度为 250 和 300 °C。可见, 甲苯脱除率剧烈上升的起始温度与 CO 含量达到较低含量范围时的温度一致。因此, 背景气体中 CO 含量的降低对甲苯脱除具有重要促进作用, 同时体现了 CO 对甲苯脱除的强烈阻碍作用。

图 6 H₂O 添加量对甲苯脱除((a)、(b))与 SGG 甲烷化((c)、(d))的影响Figure 6 Effect of H₂O addition on toluene removal ((a), (b)) and SGG methanation ((c), (d))

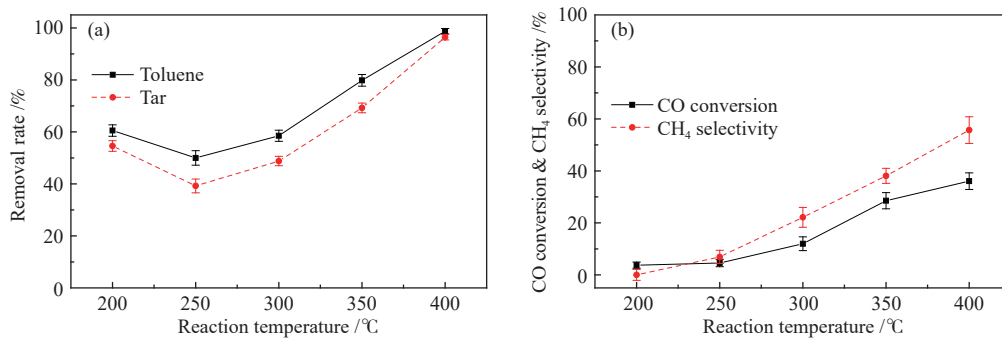
另一方面, 高温段 H₂O 的存在可促进甲苯及苯的脱除反应。在高温段, 催化剂活性提高, 此时由于 H₂O 的存在, 甲苯可通过与 H₂O 发生水蒸气重整反应而被脱除^[31], 苯也存在此类反应。同时, 等离子体的存在还可增强水蒸气重整反应, 提高甲苯及苯的转化。对于 30% H₂O 添加工况, 在反应温度高于 300 °C 时, 背景气体中的 CO 含量不到 2.0%。将该温度范围内的甲苯/焦油脱除率与下节中纯 N₂ 气氛下的甲苯/焦油脱除率对比, 可知在存在 CO 阻碍作用时, H₂O 添加工况下的甲苯/焦油脱除率仍然高于纯 N₂ 气氛下的甲苯/焦油脱除率(图 7(a)), 证实了高温段 H₂O 的存在对甲苯及苯脱除反应的促进作用。

H₂O 添加对 SGG 甲烷化的影响如图 6(c) 及 6(d) 所示。H₂O 添加可明显提升 CO 转化率, 在 20% 及 30% H₂O 添加量下, 300 °C 时就可取得接近或高于 90% 的转化率。但在高 H₂O 添加量工况下, 随着反应温度的进一步升高, CO 转化率出现轻微的降低。在 H₂O 添加工况下, CO 主要发生甲烷化反应和水煤气变换反应, 这两类反应均为放热反应, 高温不利于反应的进行, 这可能是造成高温下 CO 转化率下降的原因。对于 CH₄ 选择性, 如图 6(d) 所示, H₂O 添加可提升 CH₄ 选择性, 但提升幅度有限, 最高值未超过 70%。这是因为 H₂O 的加入, 增强了副反应——水煤气变换反应, 消耗 CO 生成 H₂ 及 CO₂, 降低了 CH₄ 选择性。

综上所述, 对于等离子体耦合催化下的同时甲苯脱除与 SGG 甲烷化反应过程, H₂O 添加可提升高温段的甲苯脱除性能, 并明显提高 CO 转化率, 但同时会增强水煤气变换反应, 不利于获得高 CH₄ 产率。

2.4 甲苯脱除与 SGG 甲烷化的相互作用

等离子体耦合催化下, 甲苯脱除与 SGG 甲烷化同时进行, 必然存在两者间的相互影响。首先, 为了了解 SGG 甲烷化对甲苯脱除率的影响, 将背景气体由 SGG 换为纯 N₂ 开展甲苯脱除实验, 结果如图 7(a) 所示。由图可知, 纯 N₂ 气氛下甲苯脱除特性与 SGG 气氛下的类似, 甲苯/焦油脱除率随反应温度的升高先下降后上升, 在 250 °C 取得最低值, 在 400 °C 获得最高值。此外, 在考察温度范围内, N₂ 气氛下的甲苯/焦油脱除率均显著高于 SGG 气氛(图 3(a)), 表明 SGG 的存在对甲苯的脱除产生显著的抑制作用。在低温段, 甲苯与 N₂* 的反应是其脱除的主要路径, 其他气体组分的加入将导致 N₂ 含量的降低, 进而降低 N₂* 生成量。此外, 如前所述, 作为 N₂* 的主要湮灭物质之一, SGG 中高含量的 CO 会加剧 N₂* 含量的降低。因此, 低温段内 SGG 的存在会导致甲苯脱除性能的降低。在高温段, 如前所述, SGG 中的 CO 会阻碍甲苯及苯的吸附, 妨害其脱除。综上所述, 等离子体耦合催化下, 甲苯脱除的同时进行 SGG 甲烷化, SGG 中的某些组分会导致活性物质的湮灭, 并与甲苯及苯产生竞争吸附, 妨害甲苯的脱除。

图 7 纯 N_2 气氛内的甲苯脱除(a)和无甲苯添加下的 SGG 甲烷化(b)Figure 7 Toluene removal under pure N_2 atmosphere (a) and methanation of SGG without toluene contained (b)

其次,为了了解甲苯脱除过程对 SGG 甲烷化的影响,在未添加甲苯工况下进行了等离子体耦合催化 SGG 甲烷化实验,结果如图 7(b)所示。对比于图 3(b)中添加甲苯工况下的情形,可知在 200–400 $^{\circ}C$,添加与未添加甲苯工况下的 CO 转化率、 CH_4 选择性接近,表明甲苯脱除过程未对 SGG 甲烷化造成显著影响。这可能是因为实验所用甲苯含量较低,背景气体中甲苯的含量明显低于 SGG 组分的含量,对 SGG 甲烷化过程的影响较小。

2.5 积炭的表征

表 2 给出了不同工况下反应 60 min 后的催化剂积炭量。由表 2 可知, H_2/CO 比的提升与 H_2O 的添加都可明显降低催化剂积炭量。在甲苯脱除同时燃气甲烷化过程中,积炭来源包括两部分:甲苯脱除过程,如甲苯及苯的裂解反应;SGG 甲烷化过程,如 CO 歧化反应及 CH_4 裂解反应。 H_2/CO 比提升,促进 CO 甲烷化反应, CH_4 选择性提高(图 5(d)), CO 歧化反应被抑制,降低催化剂积炭量。添加 H_2O ,一方面可通过水煤气变换反应消耗 CO,抑制 CO 歧化反应;另一方面通过积炭与 H_2O 的反应消除积炭,最终降低积炭量。

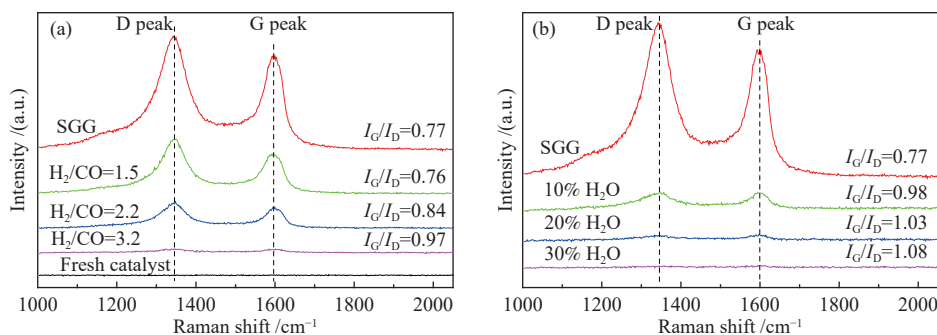
为进一步了解不同工况下的催化剂积炭,对反应 60 min 后的催化剂进行了拉曼表征,结果

见图 8。催化剂上的积炭存在两个明显的峰,在 1340 cm^{-1} 附近的峰(D 峰)属于无定型炭的峰,而在 1590 cm^{-1} 附近的峰(G 峰)可归属于石墨炭的振动峰^[32,33]。由图 8 可知,随着 H_2/CO 比及 H_2O 添加量的增加,积炭峰强度逐渐降低,表明催化剂积炭量逐渐下降,这与表 2 的结论一致。此外,两个峰的峰强比值(I_G/I_D 值)可用于表征积炭的石墨化程度, I_G/I_D 值越高,说明积炭的形态越接近石墨炭的结构^[34]。如图所示,随着 H_2/CO 比及 H_2O 添加量的增大,积炭的 I_G/I_D 值逐渐降低,积炭形态更加接近石墨炭结构。

表 2 不同工况下反应 60 min 后的催化剂积炭量

Table 2 Amount of carbon deposition on the catalysts reacted under different conditions for 60 min

Process	Carbon deposition w/%
SGG	1.38
$H_2/CO = 1.5$	0.57
$H_2/CO = 2.2$	0.16
$H_2/CO = 3.2$	0.10
10 % H_2O addition	0.17
20 % H_2O addition	0.12
30 % H_2O addition	0.03

图 8 不同 H_2/CO 比(a)及 H_2O 添加量(b)工况下催化剂的拉曼光谱谱图Figure 8 Raman spectra of the catalysts reacted under different H_2/CO ratio (a) and H_2O addition (b) conditions

2.6 SGG 热值的变化

热值是衡量生物质燃气品质的重要指标,某些情况下甲烷化工艺亦被用作提升燃气热值。等离子体耦合催化同时甲苯脱除与 SGG 甲烷化过程中,甲苯裂解生成的可燃组分以及 SGG 组分间发生的一系列反应,将引起 SGG 组分的较大变化,进而导致热值的改变。考虑到实验选用的甲苯含量低,生成裂解产物量少,对总热值的影响小,SGG 热值的计算仅根据 H₂、CO 及 CH₄ 的含量进行计算。表 3 给出了 400 ℃ 不同工况下反应器

进出口处的低位热值。由表 3 可知, H₂/CO 比对气体热值影响较大,热值减少的现象主要发生在低 H₂/CO 比工况中,此时因为 SGG 的 H₂/CO 比过低,不利于甲烷化反应的进行,生成的少量 CH₄ 对提升热值作用不大;同时其他副反应的发生将导致燃气热值的下降,如 CO 歧化反应。随着 H₂/CO 比的增加,高含量 H₂ 的添加促进了甲烷化反应,大量 CH₄ 的生成提高了气体热值,当 H₂/CO 比为 3.2 时,反应器出口处热值增长率达 18.1%。

表 3 400 ℃ 不同工况下的 SGG 热值及能量效率
Table 3 LHV of SGG and energy efficiencies under different conditions operated at 400 ℃

		H ₂ /CO ratio				H ₂ O addition/%		
		0.8	1.5	2.2	3.2	10	20	30
<i>Q_{LHV}</i>	Inlet/(MJ·m ⁻³)	4.43	5.01	5.70	6.34	4.43	4.43	4.43
	Outlet/(MJ·m ⁻³)	4.06	5.06	6.01	7.49	3.97	3.83	3.72
	Growth rate/%	-8.4	0.1	5.4	18.1	-0.2	-13.5	-16.0
Energy efficiency	<i>E_{toluene}</i> /(g·(kW·h) ⁻¹)	8.8	9.4	9.6	9.7	9.4	9.4	9.3
	<i>E_{CH₄}</i> /(mol·(kW·h) ⁻¹)	4.3	9.6	13.7	17.3	6.1	5.0	3.1

同时,表 3 还给出了 H₂O 添加对出口处气体热值的影响。由表 3 可知, H₂O 的添加不能提高出口处的气体热值,相反随着 H₂O 添加量的增大,气体热值下降幅度相应增大。H₂O 添加量为 30% 时,出口处气体热值较入口下降 16%。由图 6(c) 及 6(d) 可知,尽管 H₂O 的添加提升了 CO 转化率,但 CH₄ 选择性较低,表明 CH₄ 生成量少,对热值提升作用有限;同时部分 CO 参与其他副反应,该工况下主要为水煤气变换反应,该反应为热值降低反应。因此, H₂O 添加工况下出现了气体热值下降现象。此外,随着 H₂O 添加量的增大,水煤气变换反应增强,将加剧气体热值的降低。

此外,400 ℃ 不同工况下甲苯脱除及 SGG 甲烷化的能量效率也在表 3 中列出。可见, H₂/CO 比增大可小幅度提升甲苯脱除过程能量效率,而不同 H₂O 添加量下的能量效率变化不大,稳定在约 9.4 g/(kW·h)。对于 SGG 甲烷化过程能量效率, H₂/CO 比增加可大幅提升该过程能量效率,但高 H₂O 添加量却不利于获得高能量效率。 H₂/CO 比为 3.2 时,甲苯脱除与 SGG 甲烷化过程能量效率均取得各自最高值,分别为 9.7 g/(kW·h) 和 17.3 mol/(kW·h)。

综上所述,等离子体耦合催化 SGG 甲烷化过程中,高 H₂/CO 比有助于提升气体热值,同时可获

得高的甲苯脱除过程及 SGG 甲烷化过程能量效率;而高含量 H₂O 的添加则会导致热值的大幅下降,并导致低的 SGG 甲烷化过程能量效率。

3 结 论

催化过程中等离子体的加入可明显提升甲苯脱除效果,并增强 SGG 甲烷化反应性能。介质阻挡放电与 Ni/γ-Al₂O₃ 的耦合,可在 400 ℃ 实现高效的同时甲苯脱除与 SGG 甲烷化, H₂/CO 比为 3.2 时,甲苯脱除率与焦油脱除率分别约为 100% 和 97%, CO 转化率与 CH₄ 选择性分别为 88% 和 97%,甲苯脱除与 SGG 甲烷化过程能量效率分别为 9.7 g/(kW·h) 和 17.3 mol/(kW·h)。

高 H₂/CO 比与 H₂O 添加可促进甲苯脱除和 SGG 甲烷化反应,并降低催化剂积炭量,但会提升积炭石墨化程度;此外,高 H₂/CO 比还可提升 SGG 热值,获得高甲苯脱除及 SGG 甲烷化过程能量效率;而 H₂O 添加会增强某些副反应,导致热值的降低并难以获得高 CH₄ 选择性,同时不利于 SGG 甲烷化过程能量效率的提升。

等离子体耦合催化下,SGG 甲烷化过程通过湮灭活性物质并争夺催化活性位点抑制甲苯的脱除,而甲苯较低的含量致使其脱除过程未能对 SGG 甲烷化造成显著影响。

参考文献

- [1] KUMAR A, DEMIREL Y, JONES D D, HANNA M A. Optimization and economic evaluation of industrial gas production and combined heat and power generation from gasification of corn stover and distillers grains[J]. *Bioresour Technol*, 2010, **101**(10): 3696–3701.
- [2] LEIBBRANDT N H, ABOYADE A O, KNOETZE J H, GÖRGENS J F. Process efficiency of biofuel production via gasification and Fischer-Tropsch synthesis[J]. *Fuel*, 2013, **109**(7): 484–492.
- [3] KOPYSCINSKI J, SCHILDHAUER T J, BIOLLAZ S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009[J]. *Fuel*, 2010, **89**(8): 1763–1783.
- [4] LIU Y, ZHU L, WANG X, YIN S, LENG F, ZHANG F, LIN H, WANG S. Catalytic methanation of syngas over Ni-based catalysts with different supports[J]. *Chin J Chem Eng*, 2017, **25**(5): 602–608.
- [5] 武宏香, 赵增立, 王小波, 郑安庆, 李海滨, 何方. 生物质气化制备合成天然气技术的研究进展[J]. *化工进展*, 2013, **32**(01): 83–90, 113. (WU Hong-xiang, ZHAO Zeng-li, WANG Xiao-bo, ZHENG An-qing, LI Hai-bin, HE Fang. Technical development on synthetic natural gas production from biomass[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2013, **32**(01): 83–90, 113.)
- [6] LI C S, SUZUKI K. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2009, **13**(3): 594–604.
- [7] ANIS S, ZAINAL Z A. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2011, **15**(5): 2355–2377.
- [8] CHEN Y, LUO Y H, WU W G, SU Y. Experimental investigation on tar formation and destruction in a lab-scale two-stage reactor[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**(9): 4659–4667.
- [9] SHEN Y, YOSHIKAWA K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis-A review[J]. *Renewable Sustainable Energy Rev*, 2013, **21**: 371–392.
- [10] KIENBERGER T, ZUBER C, NOVOSEL K, BAUMHAKL C, KARL J. Desulfurization and in situ tar reduction within catalytic methanation of biogenous synthesis gas[J]. *Fuel*, 2013, **107**: 102–112.
- [11] ZHANG J, WANG G, XU S. Simultaneous tar reforming and syngas methanation for bio-substitute natural gas[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2018, **57**(32): 10905–10914.
- [12] TATAROVA E, BUNDALESKA N, SARRETTE J P, FERREIRA C M. Plasmas for environmental issues: from hydrogen production to 2D materials assembly[J]. *Plasma Sources Sci Technol*, 2014, **23**(6): 063002.
- [13] OBRADOVIĆ B M, SRETENOVIĆ G B, KURAICA M M. A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas[J]. *J Hazard Mater*, 2011, **185**(2/3): 1280–1286.
- [14] CHUNG W C, PAN K L, LEE H M, CHANG M B. Dry reforming of methane with dielectric barrier discharge and ferroelectric packed-bed reactors[J]. *Energy Fuels*, 2016, **28**(12): 7621–7631.
- [15] TU X, WHITEHEAD J C. Plasma-catalytic dry reforming of methane in an atmospheric dielectric barrier discharge: Understanding the synergistic effect at low temperature[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2012, **125**(Supplement C): 439–448.
- [16] XU B, XIE J, ZHAN H, YIN X, WU C, LIU H. Removal of toluene as a biomass tar surrogate in a catalytic nonthermal plasma process[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**(10): 10709–10719.
- [17] LIU S Y, MEI D H, NAHIL M A, GADKARI S, GU S, WILLIAMS P T, TU X. Hybrid plasma-catalytic steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. *Fuel Process Technol*, 2017, **166**: 269–275.
- [18] LIU L, WANG Q, AHMAD S, YANG X, JI M, SUN Y. Steam reforming of toluene as model biomass tar to H₂-rich syngas in a DBD plasma-catalytic system[J]. *J Energy Inst*, 2018, **91**(6): 927–939.
- [19] 徐彬, 谢建军, 袁洪友, 阴秀丽, 吴创之. 填充床介质阻挡放电脱除气化燃气中苯的研究[J]. *燃料化学学报*, 2019, **47**(4): 493–503. (XU Bin, XIE Jian-jun, YUAN Hong-you, YIN Xiu-li, WU Chuang-zhi. Experimental study of benzene removal in fuel gas in a packed-bed dielectric barrier discharge reactor[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, **47**(4): 493–503.)
- [20] 董新新, 金保昇, 王妍艳, 牛淼淼. Ni/γ-Al₂O₃甲烷化催化剂提高生物质气化燃气低位热值的实验[J]. *东南大学学报(英文版)*, 2017, **33**(4): 448–456. (DONG Xin-xin, JIN Bao-sheng, WANG Yan-yan, NIU Miao-miao. Experiments on Ni/γ-Al₂O₃ catalyst for improving lower heating value of biomass gasification fuel gas via methanation[J]. *J Southeast Univ*, 2017, **33**(4): 448–456.)
- [21] NEYTS E C, BOGAERTS A. Understanding plasma catalysis through modelling and simulation-a review[J]. *J Phys D Appl Phys*, 2014, **47**(22): 224010.
- [22] WANG Q, YAN B H, JIN Y, CHENG Y. Dry reforming of methane in a dielectric barrier discharge reactor with Ni/Al₂O₃ catalyst: interaction of catalyst and plasma[J]. *Energy Fuels*, 2009, **23**(8): 4196–4201.
- [23] BLACKBEARD T, DEMIDYUK V, HILL S L, WHITEHEAD J C. The effect of temperature on the plasma-catalytic destruction of propane and propene: A comparison with thermal catalysis[J]. *Plasma Chem Plasma P*, 2009, **29**(6): 411–419.
- [24] LIU L N, WANG Q, SONG J W, AHMAD S, YANG X Y, SUN Y F. Plasma-assisted catalytic reforming of toluene to hydrogen rich syngas[J]. *Catal Sci Technol*, 2017, **7**(18): 4216–4231.
- [25] ANG M L, OEMAR U, KATHIRASER Y, SAW E T, LEW C H K, DU Y, BORGNA A, KAWI S. High-temperature water-gas shift reaction over Ni/xK/CeO₂ catalysts: Suppression of methanation via formation of bridging carbonyls[J]. *J Catal*, 2015, **329**: 130–143.
- [26] LIU F D, HONG H, YUN D, ZHANG C B. Effect of manganese substitution on the structure and activity of iron titanate catalyst for the selective catalytic reduction of NO with NH₃[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2009, **93**(1): 3760–3769.
- [27] BITYURIN V A, FILIMONOVA E A, NAIDIS G V. Simulation of naphthalene conversion in biogas initiated by pulsed corona discharges[J].

- IEEE Trans Plasma Sci, 2009, **37**(6): 911–919.
- [28] XU B, XIE J, YIN X, LIU H, SUN C G, WU C. Mechanisms of toluene removal in relation to the main components of biosyngas in a catalytic nonthermal plasma process[J]. Energy Fuels, 2019, **33**(5): 4287–4301.
- [29] HUSSAIN I, JALIL A A, MAMAT C R, SIANG T J, RAHMAN A F A, AZAMI M S, ADNAN R H. New insights on the effect of the H₂/CO ratio for enhancement of CO methanation over metal-free fibrous silica ZSM-5: Thermodynamic and mechanistic studies[J]. Energy Convers Manag, 2019, **199**: 112056.
- [30] ABDELAZIZ A A, SETO T, ABDEL-SALAM M, OTANI Y. Influence of nitrogen excited species on the destruction of naphthalene in nitrogen and air using surface dielectric barrier discharge[J]. J Hazard Mater, 2013, **246–247**: 26–33.
- [31] 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): 1117–1127.
- [32] TAN P H, ZHANG S L, YUE K T, HUANG F M, SHI Z J, ZHOU X H, GU Z N. Comparative Raman study of carbon nanotubes prepared by D. C. arc discharge and catalytic methods[J]. J Raman Spectrosc, 1997, **28**(5): 369–372.
- [33] QIAN W Z, LIU T, WEI F, YUAN H Y. Quantitative Raman characterization of the mixed samples of the single and multi-wall carbon nanotubes[J]. Carbon, 2003, **41**(9): 1851–1854.
- [34] ZHU F S, LI X D, ZHANG H, WU A J, YAN J H, NI M J, ZHANG H W, BUEKENS A. Destruction of toluene by rotating gliding arc discharge[J]. Fuel, 2016, **176**: 78–85.