

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2017.12.020

# 非热等离子体辅助催化裂解反应器设计与工作性能研究

赵卫东, 赖志豪, 蔡忆昔, 樊永胜, 黄健泉

(江苏大学汽车与交通工程学院, 江苏 镇江 212013)

**摘要:** 针对生物油催化裂解提质技术领域存在的催化剂易结焦失活、精制油收率低的技术问题,提出了低温等离子体协同分子筛催化剂在线催化裂解提质生物油的技术方案,设计了基于介质阻挡放电工作原理的低温等离子体辅助催化裂解反应器,通过实验研究了催化剂加载、催化剂硅铝比、体系压力、工作电压及频率等参数对反应器放电功率、催化剂温度等工作性能的影响规律。结果表明,加载催化剂后反应器起始放电电压显著降低;催化剂硅铝比对反应器放电功率影响较小,体系压力和工作电压是影响反应器放电功率的主要因素;体系压力的降低,以及催化剂硅铝比和工作电压的增加均有助于催化剂温度的提高。

**关键词:** 生物油; 催化裂解; 低温等离子体; 反应器; 性能

## Design and Performance Research of the NTP Assisted Catalytic Cracking Reactor

ZHAO Weidong, LAI Zhihao, CAI Yixi, FAN Yongsheng, HUANG Jianquan

(School of Automotive and Traffic Engineering, Jiangsu University, Jiangsu Zhenjiang 212013, China)

**Abstract:** With the aim to solve the problems of coking deactivation of catalyst and low yield of refined oil in catalytic cracking upgrading process of bio-oil, an on-line catalytic cracking upgrading scheme assisted by NTP combining with zeolite catalyst was proposed. An NTP assisted catalytic cracking reactor was designed according to the principle of dielectric barrier discharge, and the effects of catalyst loading, molar ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in catalyst, system pressure, operating voltage and frequency on the reactor's performance were studied experimentally. Results reveal that the incipient discharge voltage is significantly decreased after catalyst addition, the catalyst's molar ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$  has small impact on the discharge power, the system pressure and operating voltage are the main factors influencing the discharge power, and the temperature of catalyst is dramatically affected by the molar ratio of  $\text{SiO}_2$  to  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , system pressure and operating voltage.

**Key words:** bio-oil; catalytic cracking; NTP; reactor; performance

## 0 引言

生物质热解液化技术具有工艺简单、反应快、收率高、原料来源广泛等优点,被认为是最具发展潜力的生物质能利用技术之一<sup>[1-2]</sup>。生物质热解液化的产物生物油是一种含氧量高、热值低、腐蚀性强、成分复杂的有机混合物,难以直接应用,需要对其进行提质。相较于其它生物油提质方法,催化裂解的反应条件温和、设备和操作成本低,被研究者广泛采用<sup>[3-4]</sup>。但目前的催化裂解提质技术,催化剂活化温度一般

在 400 °C 以上,高温下易产生碳化结焦,难以再生,严重阻碍了这项技术的大规模推广应用,需要进一步深入研究<sup>[5-6]</sup>。

文[7-9]研究发现,低温等离子体(non-thermal plasma, NTP) 协同催化技术具有降低催化剂活化温度、避免催化剂中毒等优点,为生物油裂解提质提供了新的研究思路。文[7]在选择性催化还原  $\text{NO}_x$  的研究中发现,NTP 协同催化技术可以将催化剂的活化温度从 200 °C 降至 100 °C;文[8]在天然气偶联制  $\text{C}_2$  烃的研究中,利用 NTP 协同催化实现分子筛催化剂连续反应 100 h 无积碳,极大地延长了催化剂的使

收稿日期:2017-07-12; 修回日期:2017-09-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51276085)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China(51276085).

使用寿命。此外,文[9]的研究也表明,NTP 协同 NaX、NaY 等多种沸石催化剂时,可显著降低催化剂的活化温度,同时提高催化剂的转化效率。上述研究表明,NTP 协同催化技术具备解决目前生物油催化裂解提质中所存在问题的技术潜力。为实现 NTP 协同催化裂解提质生物油研究,文中设计了基于介质阻挡放电(dielectric barrier discharge,DBD)原理的 NTP 辅助催化裂解反应器。反应器放电产生的高能活性粒子对反应物的活化、催化剂活性的提升起主要作用<sup>[10]</sup>,而反应器的放电功率决定了反应器单位时间内产生活性物质的数量。文[11]在 HZSM-5 在线催化裂解提质生物油的研究中发现,催化剂温度是影响精制生物油产率和品质的重要因素。工作参数对反应器的性能具有直接影响,因此探究反应器放电功率和其加载催化剂的温度随工作参数的变化规律,对 NTP 协同 HZSM-5 分子筛在线催化裂解提质生物油研究中反应器的工作参数选择具有重要的指导意义。

## 1 NTP 辅助催化反应器设计

在等离子体化工处理技术领域,DBD 以工作稳定性强、功率密度大等优点被广泛应用<sup>[12]</sup>;而随放电空间气体压力的降低粒子碰撞的平均自由程和电子温度将升高<sup>[13]</sup>,有助于提高 NTP 与催化剂的协同效果。因此,文中基于 DBD 原理设计了在负压条件下工作的 NTP 辅助催化反应器,其结构和横截面示意图见图 1。

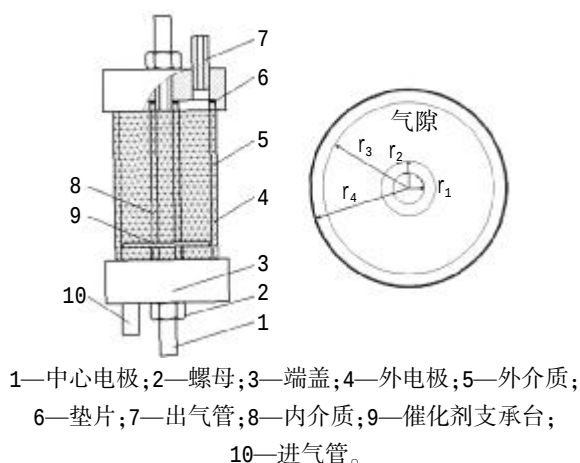


图 1 NTP 辅助催化反应器示意图

Fig. 1 Diagram of NTP assisted catalytic reactor

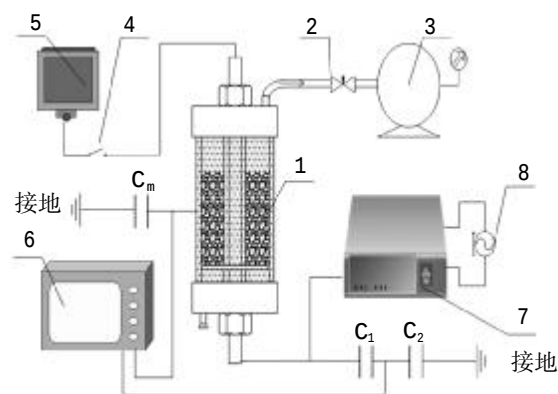
反应器采用同轴双介质结构,中心电极是不锈钢双头螺栓中空管,外径为 8 mm,内孔用于测量催化剂温度。外电极为 150 目的铜网,紧贴于外阻挡介质表面。反应器的放电间隙为 14.5 mm。阻挡介质采用厚度 3 mm,轴向长度 80 mm 的透明石英玻璃管。

阻挡介质两端与端盖相连,端盖采用聚四氟乙烯加工,密封处设有氟胶垫片,依靠中心电极两端的螺母预紧力实现密封。当催化剂置于放电区域内部(in-plasma catalysis,IPC)时,将受到 NTP 中活性物质的直接作用,有助于催化剂性能的提升和反应产物的解吸<sup>[14]</sup>,因此采用 IPC 方式耦合催化剂和 NTP。反应器工作时,通过管路与生物质热解装置直接相连,生物质热解装置产生的生物油蒸汽通过进气管进入反应器,在反应器内通过 NTP 与催化剂的协同催化裂解作用后成为精制生物油蒸汽,经出气管进入冷凝装置内进行收集。

## 2 实验系统及方案

### 2.1 实验系统

放电功率直接影响 NTP 辅助催化反应器单位时间内产生活性物质的数量,而催化剂温度则是影响生物油催化裂解提质的重要因素。因此,文中选取放电功率和催化剂温度作为反应器性能的主要评价指标,设计的实验系统见图 2,以探究催化剂、体系压力等因素对反应器工作性能的影响。通过真空调节阀 2 及 SHB-B88 真空泵 3 实现对体系压力的控制。装置的放电功率采用电压—电荷 Lissajous 图形法测量<sup>[15]</sup>,测量回路由  $C_1$ 、 $C_2$  组成的容性分压电路,取样电容  $C_m$  和 Tek3034C 数字示波器 6 构成。催化剂温度由置于中心电极内孔的热电偶及 TM902C 电子测温仪 5 测量。



1—反应器;2—控制阀;3—真空泵;4—开关;5—测温仪;  
6—示波器;7—NTP 电源;8—交流电源。

图 2 实验系统

Fig. 2 Sketch of experimental system

### 2.2 实验设计

实验选取催化剂的硅铝比(Si/Al)、体系压力、工作电压和频率作为影响反应器性能的实验因素,根据实验经验和条件,实验时,选取催化剂硅铝比为:25、50、75、100,体系压力为:10、20、30、40 kPa,放电电压为:12、13、14、15 kV,放电频率为 8.5、9.0、9.5、

10.0 kHz。

### 2.3 实验方法

实验用催化剂为圆柱颗粒状 HZSM-5, 直径为 2 mm, 长度为 3~3.5 mm, 使用前先将催化剂干燥, 装载量为 $(30 \pm 0.1)$ g, 装载后催化剂床层轴向高度约为 50 mm。实验时, 调节真空泵和控制阀, 使反应器内压力稳定在设定值。打开 NTP 电源, 调节输出电压和频率。记录下反应器在各工况下的起始放电电压。用 Tek3034C 示波器读取设定工况点放电的 Q-V Lissajous 图形, 并计算放电功率。反应器稳定放电工作 20 min, 当内外达到热平衡后, 记录下催化剂温度。为对比研究催化剂加载前后反应器的工作性能, 实验后进行同工况的空载实验。

## 3 实验结果与分析

### 3.1 催化剂加载对反应器性能的影响

催化剂硅铝比为 50, 放电频率为 9.0 kHz 时, 催化剂加载前后 NTP 辅助催化反应器的起始放电电压  $U_s$  随体系压力的变化规律见图 3。由图 3 可见, 在 10~40 kPa 范围内, 在加载催化剂前后,  $U_s$  均随体系压力的增大而不断升高。这是因为随着气隙压力的上升, 气体的密度不断增加, 导致气隙的临界击穿场强变大所致。而在相同体系压力下, 加载催化剂后, 反应器起始放电电压明显下降, 体系压力为 40 kPa 时,  $U_s$  的最高降幅为 40%。由于置于电场中的催化剂具有介电性质, 会出现表面局部场强增强的现象<sup>[16]</sup>, 在气隙压力不变的情况下气体的击穿场强不变, 所以加载催化剂后反应器的  $U_s$  降低。

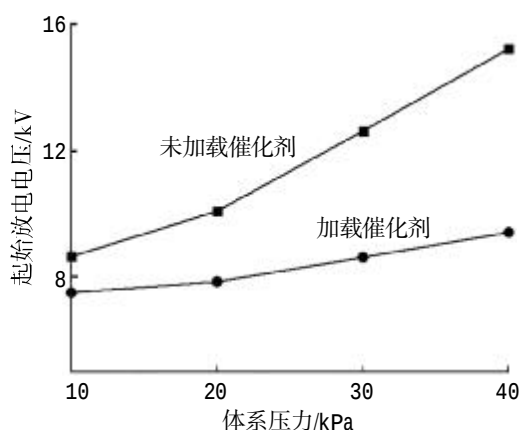


图 3 催化剂加载对起始放电电压的影响

Fig. 3 Effect of catalyst loading on incipient discharge voltage

### 3.2 催化剂 Si/Al 对反应器性能的影响

体系压力为 20 kPa, 放电电压为 13 kV, 放电频率为 9.0 kHz 时, 催化剂 Si/Al 对 NTP 辅助催化反应器放电功率与催化剂温度的影响规律见图 4。对于

实验中所采用 4 种 Si/Al 的催化剂, 反应器放电功率随 Si/Al 的增加变化并不显著。但催化剂温度则随 Si/Al 的增大而大幅上升, 从 175.6 °C 增加至 273.4 °C, 增幅达 55.6%。反应器内加载的催化剂相当于阻挡介质, 粒径大小是其影响反应放电功率的最主要因素, 而实验用催化剂采用同一规格, 因此放电功率随催化剂 Si/Al 变化较小。而随着 Si/Al 的增加, 催化剂的孔容和孔径增大<sup>[17]</sup>, 根据孔壁导热率的理论模型, 此时催化剂的导热率减小<sup>[18]</sup>, 从而导致催化剂温度提高。

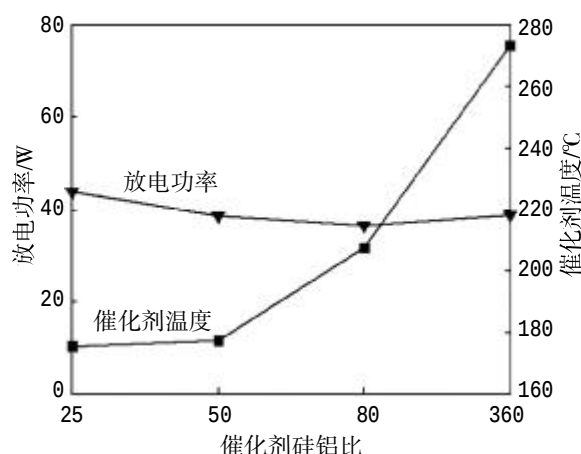


图 4 Si/Al 对放电功率和催化剂温度的影响

Fig. 4 Effect of  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio on discharge power and temperature of catalyst

### 3.3 体系压力对反应器性能的影响

催化剂 Si/Al 为 50, 放电电压为 13 kV, 放电频率为 9.0 kHz 时, 体系压力对 NTP 辅助催化反应器的放电功率和催化剂温度影响规律如图 5。由图 5 可见, 在 10~40 kPa 范围内, 放电功率和催化剂温度均随着体系压力的升高而不断降低。随着体系压力的不断增加, 空气的相对介电常数增大<sup>[19]</sup>, 由单位长度气隙等效电容  $C_g$  的计算式(1)可知,  $C_g$  增大, 在选定工况  $U_s(U-U_s)$  随  $U_s$  升高而减小的情况下, 由 DBD 装置放电功率的计算公式(2)可知, 放电功率将随体系压力增加而降低。根据 DBD 等离子体电热转化关系<sup>[16]</sup>, 随着放电功率的减小, 反应器所产生的热能也不断减少, 从而导致催化剂温度下降。

$$C_g = 2\pi\epsilon_0\epsilon_r/\ln(r_3/r_2) \quad (1)$$

式(1)中:  $\epsilon_0$  为真空介电常数;  $r_2$  为内阻挡介质的外表面半径;  $r_3$  为外阻挡介质的内表面半径。

$$P = 4/C_d U_s (U - U_s) / (1 + C_g/C_d) \quad (2)$$

式(2)中:  $f$  为工作频率;  $C_d$ 、 $C_g$  分别为介质和气隙等效电容;  $U$ 、 $U_s$  分别为工作电压和起始放电电压。

### 3.4 工作电压对反应器性能的影响

催化剂 Si/Al 为 50, 体系压力为 20 kPa, 放电频

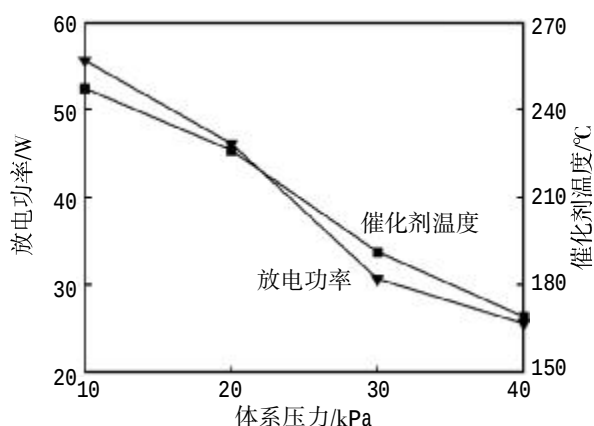


图5 体系压力对放电功率和催化剂温度的影响

Fig. 5 Effect of system pressure on discharge power and temperature of catalyst

率为 9.0 kHz 时, 工作电压对 NTP 辅助催化反应器放电功率和催化剂温度的影响规律如图 6。由图 6 可见, 在 12~15 kV 范围内, 放电功率和催化剂温度均随工作电压的提高而不断增加, 且放电功率的增速有逐渐加快的趋势, 而催化剂温度增速在后段放缓。这是由于反应器放电区域温度随放电功率的增加不断升高, 而温度的升高又促进了反应器放电功率的增加<sup>[20]</sup>。随着反应器功率的继续增加, 电能转化为热能的份额将会降低<sup>[16]</sup>, 造成催化剂温度的增速在后段较放电功率小。

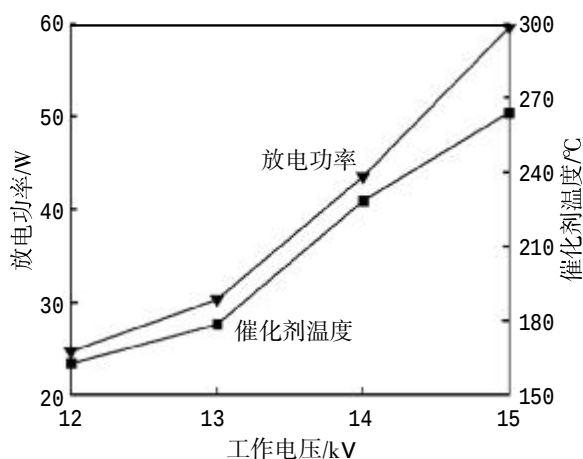


图6 工作电压对放电功率和催化剂温度的影响

Fig. 6 Effect of operating voltage on discharge power and temperature of catalyst

### 3.5 电源频率对反应器性能的影响

催化剂 Si/Al 为 50, 体系压力为 20 kPa, 放电电压为 13 kV 时, 电源频率对 NTP 辅助催化反应器放电功率和催化剂温度的影响规律见图 7。由图 7 可见, 在 8.5~10.0 kHz 范围内, 放电功率小幅上升, 从 38.7 W 增加至 40.9 W, 而催化剂温度随着电源频率的增加变化不明显。根据式(2)可知, 电源频率与放电功率呈正线性关系, 所以放电功率随电源频率增

加而增大, 但是由于受限于 IGBT 串联谐振逆变开关电源与反应器的匹配, 实验选取的频率区间较小, 所以放电功率增幅较小。而催化剂温度的测量, 受到环境温度变化、空气对流条件改变和测量精度等因素的影响较大, 在反应器功率变化不大的情况下, 其变化规律不明显。

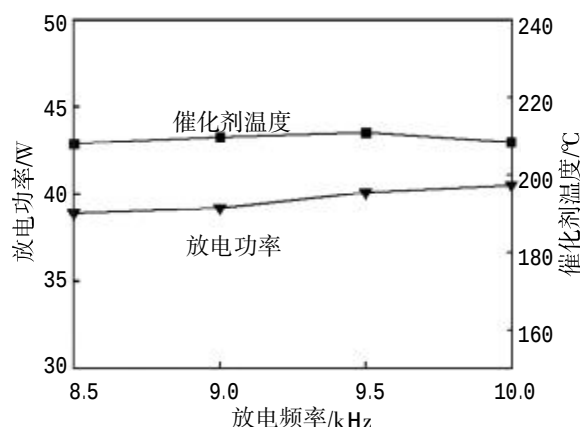


图7 电源频率对放电功率和催化剂温度的影响

Fig. 7 Effect of frequency on discharge power and temperature of catalyst

## 4 结论

该实验以自行设计的同轴双介质阻挡放电机型 NTP 辅助催化反应器为对象, 考察了催化剂加载、Si/Al、体系压力、工作电压和电源频率对反应器工作性能的影响, 得出如下结论:

- 1) 加载催化剂能显著降低反应器的起始放电电压, 同时随着体系压力的减小起始放电电压也不断减小。
- 2) 体系压力和工作电压是影响放电功率的主要因素, 而催化剂 Si/Al 对放电功率的影响较小。
- 3) 催化剂温度随体系压力的减小, 以及催化剂 Si/Al 和工作电压的增加而升高。

## 参考文献:

- [1] SAN MIGUEL G, MAKIBAR J, FERNANDEZ-AKARRE-GI A R. New advances in the fast pyrolysis of biomass[J]. Journal of Biobased Materials & Bioenergy, 2012, 6(2): 193-203.
- [2] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading[J]. Biomass & Bioenergy, 2012, 38(2): 68-94.
- [3] XIU S, SHAHBAZI A. Bio-oil production and upgrading research: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2012, 16(7): 4406-4414.
- [4] MORTENSEN P M, GRUNWALDT J D, JENSEN P A, et al. A review of catalytic upgrading of bio-oil to engine fuels[J]. Applied Catalysis A General, 2011, 407(1): 1-19.

- [5] VALLE B, CASTAÑO P, OLÁZAR M, et al. Deactivating species in the transformation of crude bio-oil with methanol into hydrocarbons on a HZSM-5 catalyst[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 285(1):304-314.
- [6] VALLE B, GAYUBO A G, ALONSO A, et al. Hydrothermally stable HZSM-5 zeolite catalysts for the transformation of crude bio-oil into hydrocarbons[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2010, 100(1):318-327.
- [7] BROER S, HAMMER T. Selective catalytic reduction of nitrogen oxides by combining a non-thermal plasma and a  $V_2O_5-WO_3/TiO_2$  catalyst[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2000, 28(2):101-111.
- [8] 王保伟, 许根慧. 介质阻挡放电等离子体催化天然气偶联制  $C_2$  烃[J]. *中国科学(化学)*, 2002, 32(2):140-147.  
WANG Baowei, XU Genhui. Dielectric barrier discharge plasma catalysis coupling natural gas make up  $C_2$  hydrocarbon[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2002, 32(2): 140-147.
- [9] WALLIS A E, WHITEHEAD J C, ZHANG K. The removal of dichloromethane from atmospheric pressure air streams using plasma-assisted catalysis[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2007, 72(3):282-288.
- [10] DURME J V, DEWULF J, LEYS C, et al. Combining non-thermal plasma with heterogeneous catalysis in waste gas treatment: A review[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2008, 78(s3-4):324-333.
- [11] 俞宁, 蔡忆昔, 李中华, 等. HZSM-5 分子筛催化热裂解油菜秸秆制取精制生物油[J]. *农业工程学报*, 2014, 30(15): 264-271.  
YU Ning, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Catalytic pyrolysis of rape straw for upgraded bio-oil production using HZSM-5 zeolite[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(15): 264-271.
- [12] WANG X X. Dielectric barrier discharge and its applications[J]. *High Voltage Engineering*, 2009, 35(1):1-11.
- [13] 董丽芳, 齐玉妍, 李立春, 等. 压强对空气/氩气介质阻挡放电中等离子体温度的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(1):21-23.  
DONG Lifang, QI Yuyan, LI Lichun, et al. Influence of pressure on plasma temperature in air/argon dielectric barrier discharge[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(1): 21-23.
- [14] JANG W L, LIU C J, ENDRES F, et al. Recent advances in plasma and catalysis(ISCCEM 2012)[J]. *Catalysis Today*, 2013(211):1.
- [15] 章程, 方志, 胡建杭, 等. 介质阻挡放电电气参数与反应器参数的测量[J]. *绝缘材料*, 2007, 40(4):53-59.  
ZHANG Cheng, FANG Zhi, HU Jianhang, et al. Measurement of electrical parameters and reactor parameters of dielectric barrier discharge[J]. *Insulating Materials*, 2007, 40(4): 53-59.
- [16] 唐祖臣. 介质阻挡放电等离子体电热转化特性研究[D]. 南京: 东南大学, 2006.  
TANG Zuchen. The research of characteristic of the transform between the electricity and heat in DBD[D]. Nanjing: Southeast University, 2006.
- [17] 樊永胜, 蔡忆昔, 李中华, 等. 油菜秸秆真空热解蒸气在线催化提质研究[J]. *农业机械学报*, 2014, 45(12): 234-240.  
FAN Yongsheng, CAI Yixi, LI Xiaohua, et al. Catalytic upgrading of pyrolytic vapors from rape straw vacuum pyrolysis [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2014, 45(12):234-240.
- [18] 张涛, 董雪, 张宗毅, 等. 孔道型微孔和介孔分子筛的改性及超级绝热性能[J]. *高等学校化学学报*, 2014, 35(4): 689-694.  
ZHANG Tao, DONG Xue, ZHANG Zongtao, et al. Surface modification of microporous and mesoporous molecular sieves and their super insulation properties[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2014, 35(4): 689-694.
- [19] 黄志洵. 关于空气的相对介电常数与折射率的理论[J]. *中国传媒大学学报*, 1996(3): 1-10.  
HUANG Zhixun. Theory of relative dielectric constant and the refractive index of air[J]. *Jouranal of Beijing broadcasting Institute*, 1996(3): 1-10.
- [20] 蔡忆昔, 赵卫东, 吴江霞, 等. 低温等离子发生器工作特性及实验研究[J]. *农业机械学报*, 2005, 36(10): 117-120.  
CAI Yixi, ZHAO Weidong, WU Jiangxia, et al. Working principle experimental research on non-thermal plasma reactor[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2005, 36(10): 117-120.

赵卫东(1975—), 男, 副教授, 主要从事生物质能转化利用、低温等离子体应用技术方面的研究工作。

## 版权声明:

本刊已许可中国学术期刊(光盘版)电子杂志社在中国知网及其系列数据库产品中以数字化方式复制、汇编、发行、信息网络传播本刊全文。该社著作权使用费与本刊稿酬一并支付。作者向本刊提交文章发表的行为即视为同意我编辑部上述声明。

《高压电器》编辑部