

文章编号:0254-0096(2018)03-0850-07

基于正交法的生物质焦油中苯酚气化制氢研究

唐志国, 张丹阳, 刘轻轻, 闵小滕

(合肥工业大学机械工程学院, 合肥 230009)

摘 要: 采用正交实验法和极差分析法,以苯酚作为生物质焦油模化物, SiC 多孔泡沫陶瓷作为催化剂负载体, 实验研究不同气化反应条件和不同催化剂制备条件对苯酚气化制氢的 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度的影响。结果表明: 气化反应温度和催化剂煅烧时间是影响气化指标的关键因素。 H_2 产率最优时对应的反应条件为气化反应温度 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 水碳比(S/C)为 6, 催化剂负载量为 6%; H_2 产率最优时对应的催化剂制备条件为煅烧时间 1 h, 煅烧温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 孔隙率为 20 ppi。

关键词: 焦油; 制氢; 苯酚; 多孔泡沫陶瓷; Ni 基催化剂; 正交实验

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引 言

焦油是生物质气化过程中不可避免的副产物^[1], 它的产生会导致能量浪费, 降低生物质气化效率, 因此焦油的转化与利用日益受到人们的关注和重视^[2]。由于生物质焦油成分比较复杂, 当前研究多趋向于选择单一焦油模拟化合物作为生物质气化特性的研究对象^[3]。

苯酚作为一种有代表性的焦油模化物, 目前国内外一些学者对其催化裂解进行了一些研究。米 铁等^[4]研究焦炭对焦油模化物甲苯、萘和苯酚催化裂解的影响, 比较了 3 种模化物的催化裂解率、热裂解率和析碳率, 发现焦炭对焦油中的组分有选择催化裂解作用。彭军霞等^[5]研究反应温度和制焦条件等对生物质焦油模化物萘和苯酚催化裂解转化率的影响, 研究表明反应温度越高, 萘和苯酚的在线催化裂解转化率越高, 同等反应温度下, 苯酚比萘的转化率高。Polychronopoulou 等^[6]用载铁催化剂催化裂解苯酚蒸气, 探究了铁对增强苯酚气化效率的影响, 实验表明当催化剂含铁量为 5% 时 H_2 浓度最大, 此时积碳最少。

本文在上述研究的基础上, 将 SiC 多孔泡沫陶瓷作为催化剂负载体, 采用正交实验法和极差分析法综合考察不同反应条件以及催化剂不同制备条

件对苯酚气化制氢的影响, 得到 H_2 产率最大的反应条件组合, 为提高生物质焦油催化裂解效率提供理论支持。

1 实 验

1.1 催化剂负载体及催化剂制备

SiC 多孔泡沫陶瓷具有较高的机械强度, 能提高催化剂的机械稳定性, 还具有较大的比表面积, 能提高催化剂的涂覆率^[7]; 其耐高温和高压, 耐腐蚀^[8], 具有良好的导热性和相互贯通的三维网络结构, 能增加反应物的停留时间, 因此本实验选用 SiC 多孔泡沫陶瓷作为催化剂负载体, 而且将其作为催化剂负载体, 还能提高催化剂分布的均匀度^[9]。

Ni 基催化剂因制备成本低, 选择性好, 催化活性高^[10], 对生物质焦油裂解和转化的效果较好, 而且还能够调整和增加可燃气体的含量^[11, 12], 故本实验选择 Ni 基催化剂。为增加催化剂的负载量以及增大催化剂与反应物的接触面积, 提高催化剂的催化能力, 实验前先将 SiC 多孔泡沫陶瓷进行预处理^[13], 用草酸溶液对其扩容, 然后干燥并高温煅烧。经预处理后的 SiC 多孔泡沫陶瓷分别浸渍于不同浓度的 $NiNO_3$ 溶液中, 使其分别负载不同质量的 Ni, 浸渍一段时间后达到浸渍平衡, 将其干燥并

收稿日期: 2016-01-27

基金项目: 国家自然科学基金项目(51006031)

通信作者: 唐志国(1978—), 男, 博士、副教授, 主要从事先进燃烧与气化技术方面的研究。tzhiguo@hfut.edu.cn

高温煅烧。

1.2 实验装置与方法

实验装置如图 1 所示,液态的苯酚和水经蠕动泵进入蒸发器经加热后成为气态,苯酚蒸气和水蒸气在 N₂的带动下进入石英管中发生反应。反应后产生的气体经石英管依次通过安全瓶、乙醇液体、水洗瓶和干燥剂,最后用排水法收集。

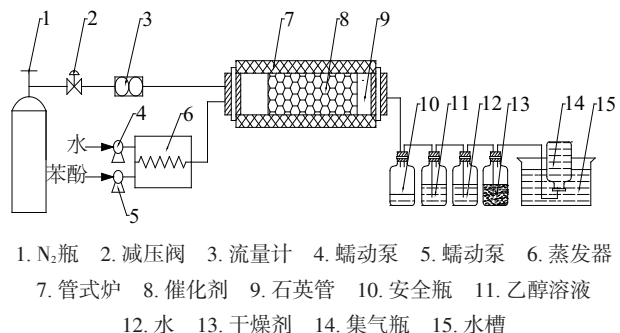


图 1 反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of reaction apparatus

本实验中管式炉的温度用联通热电偶的温控器控制,可调节升温速率和反应温度。为防止气化后的苯酚和水蒸气在管道中冷凝,从蒸发器到管式炉之间的管道采用外部加热的方式保温。将实验装置按图 1 连接好并检查装置气密性。实验前先通入 N₂将装置中原有空气排净,待管式炉温度升高到反应所需温度,将流量计和蠕动泵的流量分别调节到满足实验要求,实验开始稳定进行。

1.3 正交实验设计

本实验分别考察了不同反应条件(反应温度、水碳比(S/C)、负载量)和不同催化剂制备条件(煅烧时间、煅烧温度、孔隙率)对苯酚气化制氢的 H₂产率、气化效率和 H₂浓度的影响,因此设计 2 组三因素三水平正交实验,因素水平表如表 1 和表 2 所示。选用的正交表为 L₉(3⁴)正交表,正交实验表见表 3。

表 1 不同反应条件正交实验因素水平表			
Table 1 The factors and levels of the orthogonal experiments of different reaction conditions			
水平	A(反应温度/℃)	B(S/C)	C(负载量/%)
1	600	5	4
2	700	6	6
3	800	7	8

表 2 不同催化剂制备条件正交实验因素水平表

Table 2 Factors and levels of orthogonal experiments of different catalyst preparation conditions

水平	X (煅烧时间/h)	Y (煅烧温度/℃)	Z (孔隙率/ppi)
1	1	600	10
2	2	700	20
3	3	800	40

表 3 正交实验安排表 L₉(3⁴)

Table 3 The orthogonal experiment schedule L₉(3⁴)

实验号	因素			
	A/X	B/Y	C/Z	/
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	2	1	2	3
5	2	2	3	1
6	2	3	1	2
7	3	1	3	2
8	3	2	1	3
9	3	3	2	1

2 实验结果与讨论

苯酚在气化制氢过程中主要发生的反应有^[14]:

$C_6H_5OH + 5H_2O \longrightarrow 8H_2 + 6CO + 642.8 \text{ kJ/mol}$ (1)

$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2 - 41.2 \text{ kJ/mol}$ (2)

$CO + 3H_2 \longrightarrow CH_4 + H_2O - 206.3 \text{ kJ/mol}$ (3)

$CH_4 + H_2O \longrightarrow CO + 3H_2 + 206.2 \text{ kJ/mol}$ (4)

$CH_4 + 2H_2O \longrightarrow CO_2 + 4H_2 + 165 \text{ kJ/mol}$ (5)

2.1 不同反应条件对实验结果的影响

根据表 3 的实验安排,在实验平台上进行苯酚与水蒸气气化制氢的实验,考察不同反应条件对苯酚气化制氢的影响。实验考察的指标有 H₂产率、气化效率和 H₂浓度,结果如表 4 所示。从表 4 中的正交实验结果可知, H₂产率为 0.101~0.158 L/g, 气化效率为 43.74%~69.15%, H₂浓度为 39.10%~51.27%。

根据表 4 中不同反应条件正交实验的结果,采用极差分析法对其进行分析,结果如表 5 所示。由表 5 可知,影响 H₂产率的因素主次顺序为 A > B > C,即

反应温度对 H_2 产率的影响程度最大,其次为 S/C,负载量的影响最小,在所考察的三因素三水平中最优组合为 A3B2C2;影响气化效率的因素主次顺序为 $A > C > B$,即反应温度对气化效率的影响程度最大,其次为负载量,S/C 的影响较小,在所考察的三因素三水平中最优组合为 A3B1C2;影响 H_2 浓度的因素主次顺序为 $A > B > C$,即反应温度对 H_2 浓度的影响程度最大,其次为 S/C,负载量的影响最小,在所考察的三因素三水平中最优组合为 A2B2C2。

表 4 不同反应条件正交实验结果

Table 4 The orthogonal experimental results of different reaction conditions

实验号	H_2 产率/ $L \cdot g^{-1}$	气化效率/%	H_2 浓度/%
1	0.101	45.93	39.10
2	0.121	47.02	45.83
3	0.109	43.74	43.35
4	0.134	62.61	48.94
5	0.145	58.55	51.27
6	0.137	55.73	47.21
7	0.141	66.47	45.78
8	0.158	62.02	48.24
9	0.150	69.15	47.87

2.1.1 反应温度对实验结果的影响

图 2 显示了反应温度对 H_2 产率的影响,反应温度升高可导致 H_2 产率增加, H_2 产率从 0.121 L/g 增

至 0.161 L/g。通过对实验结果的分析可知,反应温度是影响实验结果的一个关键因素。反应温度的升高导致苯酚气化制氢过程中各反应的反应速率增加且气化反应大部分为吸热反应,随着反应温度的升高,苯酚气化过程进行得越充分,故升高温度有利于气化的进行,气化效率增大。反应(1)是苯酚气化制氢过程中的主要反应且该反应为吸热反应,故提高反应温度有利于 H_2 生成。反应(4)和反应(5)这 2 个反应均为吸热反应,升高温度有利于反应正向进行,促进了 H_2 的产生,增大了 H_2 产率。反应(3)为放热反应,升高温度促使反应逆向进行,有利于提高 H_2 产率。当反应温度从 600 $^{\circ}C$ 升至 800 $^{\circ}C$ 时, H_2 浓度先升高后降低,并在 700 $^{\circ}C$ 达到最大值。这主要是因为反应(2)为放热反应,升高温度促进反应逆向进行,当反应温度为 800 $^{\circ}C$ 时 CO 浓度增加, H_2 浓度相对下降。

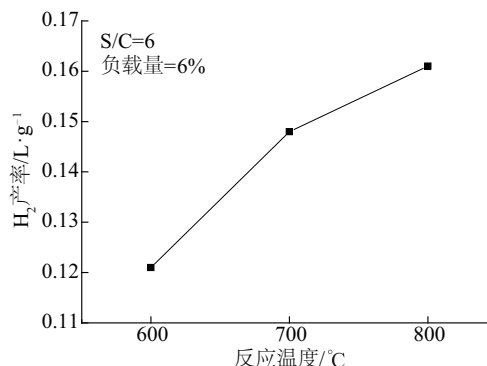


图 2 反应温度对 H_2 产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the yield of H_2

表 5 不同反应条件正交实验分析结果

Table 5 The orthogonal experimental analysis of different reaction conditions

分析对象	分析参数	A(反应温度/ $^{\circ}C$)	B(S/C)	C(负载量/%)	最优组合	主次顺序
H_2 产率	R	0.118	0.048	0.01	A3B2C2	$A > B > C$
气化效率	R	60.95	7.42	15.1	A3B1C2	$A > C > B$
H_2 浓度	R	19.14	11.52	8.09	A2B2C2	$A > B > C$

注: R 表示正交实验结果的极差。

2.1.2 水碳比(S/C)对实验结果的影响

图 3 给出了不同 S/C 对应的 H_2 产率,随着 S/C 的增大, H_2 产率从 0.144 L/g 增至 0.161 L/g,再减少至 0.150 L/g。这主要是因为苯酚气化制氢过程中,反应(1)、反应(2)、反应(4)和反应(5)的反应物中均有水蒸气,因此在一定范围内增大 S/C,相当于增加了反应物,有利于反应正向进行,提高了 H_2

产率。当 S/C 从 6 增至 8 时, H_2 产率有所降低,主要原因一方面是因为水蒸气温度远低于反应温度,过多的水蒸气通入管式炉中会降低反应温度,影响苯酚气化制氢效果;另一方面由于过量的水蒸气会加速管式炉内气体的流速,从而减小了反应物之间以及反应物与催化剂的接触时间,减弱了反应程度,最终导致 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度

都有所降低。

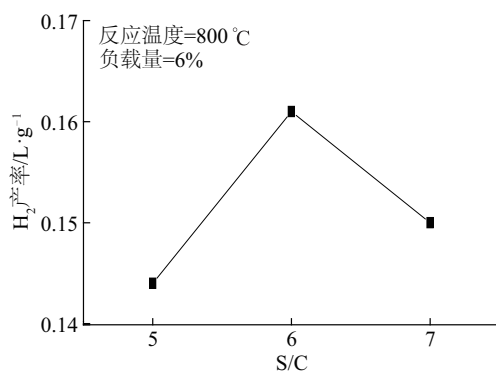


图3 S/C对H₂产率的影响

Fig. 3 Effect of S/C on the yield of H₂

2.1.3 催化剂负载量对实验结果的影响

图4的实验结果表明,随着催化剂负载量的增大,H₂产率从0.157 L/g增至0.161 L/g,再减少至0.155 L/g。这主要是因为,在实验过程中,催化剂起降低反应活化能和加快反应速率的作用,因此在一定范围内增加催化剂的负载量,可加深反应程度,促进反应进行,增大H₂产率和H₂浓度。当催化剂负载量从6%增至8%时,H₂产率下降,这是因为当催化剂负载量为6%时已达到饱和状态,继续增加到8%时催化剂已过量,此时Ni晶粒发生团聚现象,减弱了催化效果,而且过多的催化剂经煅烧后更易发生烧结,降低了催化剂的活性。

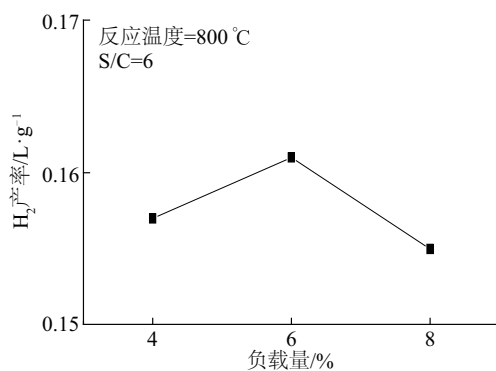


图4 负载量对H₂产率的影响

Fig. 4 Effect of loading on the yield of H₂

为了更深入的探究SiC多孔泡沫陶瓷的结构特点,在反应温度为800℃,S/C为6的反应条件下,观察了不同催化剂负载量的SiC多孔泡沫陶瓷在反应后的表面形貌照片,如图5所示。由图5可看出,SiC多孔泡沫陶瓷表面凹凸不平,具有较明显的孔隙结构和三维网格结构,且催化剂均能较均匀地

分布在负载体上。不同催化剂负载量的SiC多孔泡沫陶瓷在反应后形貌有一定差别。反应结束后负载体表面都有一些附着物,主要原因是催化剂表面积碳和催化剂烧结。

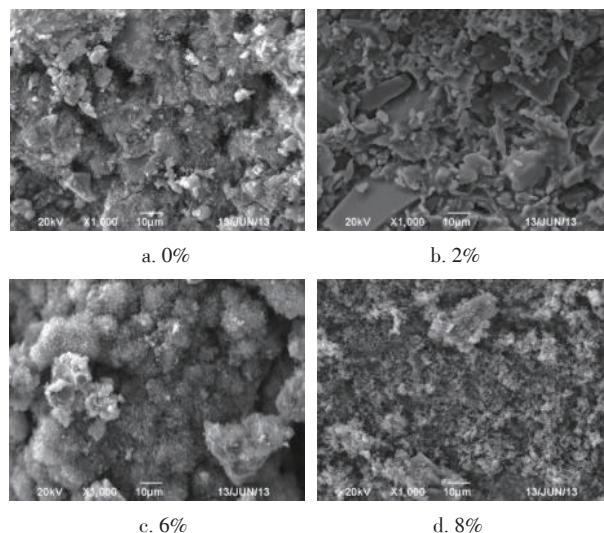


图5 不同负载量的负载体反应后的SEM照片

Fig. 5 SEM images of load with different loading after reaction

2.2 不同催化剂制备条件对实验结果的影响

根据表3的实验安排,在实验平台上进行苯酚与水蒸气气化制氢的实验,考察不同催化剂制备条件对苯酚气化制氢的影响。实验考察的指标有H₂产率、气化效率和H₂浓度,结果如表6所示。从表6中的正交实验结果可知,H₂产率为0.139~0.167 L/g,气化效率为60.88%~72.47%,H₂浓度为47.78%~52.46%。

表6 不同催化剂制备条件正交实验结果

Table 6 The orthogonal experimental results of different catalyst preparation conditions

实验号	H ₂ 产率/L·g ⁻¹	气化效率/%	H ₂ 浓度/%
1	0.156	68.31	50.87
2	0.167	72.47	52.46
3	0.159	69.56	51.09
4	0.148	67.10	48.41
5	0.151	66.38	49.27
6	0.144	64.94	48.03
7	0.142	60.88	47.82
8	0.148	61.62	48.58
9	0.139	62.75	47.78

根据表 6 中不同催化剂制备条件正交实验的结果,采用极差分析法对实验结果进行分析,结果如表 7 所示。由表 7 可知,影响 H_2 产率的因素主次顺序为 $X > Y > Z$,即煅烧时间对 H_2 产率的影响程度最大,其次为煅烧温度,孔隙率的影响最小,在所考察的三因素三水平中最优组合为 X1Y2Z2;影响气化效率的因素主次顺序为 $X > Z > Y$,即煅

烧时间对气化效率的影响程度最大,其次为孔隙率,煅烧温度的影响较小,在所考察的三因素三水平中最优组合为 X1Y2Z2;影响 H_2 浓度的因素主次顺序为 $X > Y > Z$,即煅烧时间对 H_2 浓度的影响程度最大,其次为煅烧温度,孔隙率的影响最小,在所考察的三因素三水平中最优组合为 X1Y2Z2。

表 7 不同催化剂制备条件正交实验分析结果

Table 7 The orthogonal experimental analysis of different catalyst preparation conditions

分析对象	分析参数	X(煅烧时间/h)	Y(煅烧温度/°C)	Z(孔隙率/ppi)	最优组合	主次顺序
H_2 产率	<i>R</i>	0.053	0.024	0.006	X1Y2Z2	$X > Y > Z$
气化效率	<i>R</i>	25.09	4.18	7.45	X1Y2Z2	$X > Z > Y$
H_2 浓度	<i>R</i>	10.24	3.41	1.17	X1Y2Z2	$X > Y > Z$

注:*R* 表示正交实验结果的极差。

2.2.1 催化剂煅烧时间对实验结果的影响

煅烧可以使钝态的催化剂转变为活泼态的催化剂,催化剂通过热分解去除掉易挥发组分而保留一定的化学组分,使其具有更稳定的催化性能,所以煅烧直接影响催化剂的反应活性。通过煅烧还能使催化剂得到一定的晶型、晶粒大小、孔隙结构和比表面积以及提高催化剂的机械强度。

通过对表 7 的分析可知,催化剂的煅烧时间是影响实验结果的一个关键因素,而且随着催化剂煅烧时间的增加 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度均下降。这主要是因为随着煅烧时间的增加,催化剂活性组分的晶粒不断长大,最终发生团聚现象,使催化剂的比表面积减小,降低了催化剂的活性,影响催化效果。一般来说,催化剂比表面积越小,活性越低。煅烧时间过长还会引起催化剂的热失活,使催化剂的相组成和化学组成发生变化,活性组分被载体包埋或生成挥发性物质而损失,同样降低了催化剂的活性。

2.2.2 催化剂煅烧温度对实验结果的影响

由表 7 可知, H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度最优时所对应的催化剂煅烧温度均为 700 °C,因此,在气化过程中应控制好催化剂的煅烧温度,使其在一个合适的范围内,不宜过低也不宜过高。这主要是因为,在催化剂煅烧过程中,合适的煅烧温度更有利于获得晶相、晶粒度、孔结构和比表面积等性能都较为良好的催化剂,使催化剂活性保持在较高水平。若催化剂煅烧温度过低,则形成不了活性相;若煅

烧温度过高,则催化剂会发生烧结,甚至会破坏活性相,造成比表面积减小,催化剂活性降低。

2.2.3 孔隙率对实验结果的影响

通过对实验结果的分析可知, H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度最优时所对应的催化剂负载体的孔隙率均为 20 ppi,孔隙率过小或过大都会使 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度降低。若负载体的孔隙率过小,则催化剂的比表面积较小。催化剂活性与其比表面积有很大关系,比表面积减小使催化剂与反应物的接触面积和接触时间减小,抑制反应速率增大,反应无法充分进行。随着孔隙率的增大,可以保证多孔泡沫陶瓷在浸渍后负载催化剂的量增加,同时减小催化剂的内扩散阻力,促进催化剂均匀分布,而且其比表面积增大,活性中心增多,内表面利用率提高,有效表面的面积增大,从而提高了催化剂的催化活性。若孔隙率过大,虽然增大了表面积,但是阻碍了反应物分子向孔内扩散,催化剂有效表面的面积并未增大,制约了催化剂与反应物的充分接触,而且孔隙率过大还会导致反应物的停留时间减小,苯酚蒸气和水蒸气不能充分反应。所以 SiC 多孔泡沫陶瓷的孔隙率应在一个合理的范围内,本实验最优的孔隙率为 20 ppi。

2.3 不同催化剂负载体对 H_2 产率的影响

在 S/C 为 6,催化剂负载量为 6%的实验条件下,分别采用 SO_2 和 SiC 多孔泡沫陶瓷作为催化剂负载体,进行多组实验,探究不同催化剂负载体对 H_2 产率的影响,实验结果如图 6 所示。从图 6 可看

出, H_2 产率随温度的升高而增加。当 SiO_2 为催化剂负载体时, 在 600 °C 时 H_2 产率的平均值为 0.116 L/g, 当反应温度升高到 800 °C 时 H_2 产率的平均值为 0.151 L/g, 增长率为 30.17%。将 SiC 多孔泡沫陶瓷作为催化剂负载体时, H_2 产率的平均值由 600 °C 的 0.121 L/g 增加到 800 °C 的 0.158 L/g, 增长率为 30.58%。通过比较可知将 SiC 多孔泡沫陶瓷作为催化剂负载体可提高 H_2 产率。这主要是因为 SiC 多孔泡沫陶瓷的孔隙结构增大了反应物和催化剂的接触面积, 加快了反应速率, 促进 H_2 生成, 而且 SiC 多孔泡沫陶瓷中含有的一些金属氧化物(Al_2O_3 、CaO 等)对苯酚的分解起到了促进作用, 提高了 H_2 产率。

从图 6 中还可看出, H_2 产率的增幅随温度的升高而降低, 原因是水汽变换反应(反应(2))为放热反应, 反应温度越高, 越有利于反应逆向进行, 不利于 H_2 产生, 因此随着温度的升高, H_2 产率的增幅逐渐降低。

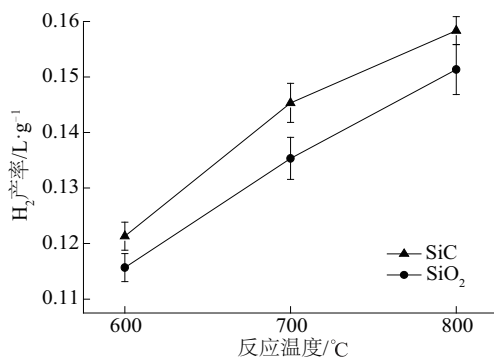


图 6 不同负载体对 H_2 产率的影响

Fig. 6 Effect of different load on the yield of H_2

3 结 论

1) 本文采用正交实验法来探究不同条件对苯酚气化制氢的影响, 并采用极差分析法对实验结果进行分析, 得到 H_2 产率最优的组合参数, 为提高生物质焦油催化裂解的效率提供了一定的参考。

2) SiC 多孔泡沫陶瓷因其具有相互贯通的三维网络结构和较大的比表面积, 能增加反应物的停留时间以及增大催化剂分布的均匀度, 而且其成分中含有一些金属氧化物(Al_2O_3 、CaO 等), 对提高 H_2 产率有一定促进作用。

3) 通过对正交实验结果分析可知, 反应温度、

S/C 和催化剂负载量对 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度三者均有影响。采用极差分析法对实验数据进行处理后可得反应温度是影响气化指标的关键因素, 较高的反应温度更有利于提高 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度。从 H_2 产率最大的角度出发, 最优组合参数为 A3B2C2, 即反应温度 800 °C, S/C 为 6, 催化剂负载量为 6%。

4) 由正交实验的结果可知, 催化剂的不同制备条件对 H_2 产率、气化效率和 H_2 浓度均会产生影响。通过采用极差分析法对实验结果分析可知, 催化剂煅烧时间是影响气化指标的关键因素, 本实验最合适的煅烧时间为 1 h。从 H_2 产率最大的角度出发, 最优组合参数为 X1Y2Z2, 即催化剂煅烧时间 1 h, 煅烧温度 700 °C, 负载体孔隙率为 20 ppi。

[参考文献]

- [1] 李海滨, 袁振红, 马晓茜, 等. 现代生物质能利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2012.
- [1] Li Haibin, Yuan Zhenhong, Ma Xiaolian, et al. Modern biomass energy utilization technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2012.
- [2] Shen Yafei, Yoshikawa Kunio. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis—A review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013, 21: 371—392.
- [3] 王素兰, 张全国, 李继红. 生物质焦油及其馏分的成分分析[J]. 太阳能学报, 2006, 27(7): 647—651.
- [3] Wang Sulan, Zhang Quanguo, Li Jihong. Chemical composition of biomass tar and its distillations [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2006, 27(7): 647—651.
- [4] 米 铁, 唐宁路, 吴正舜, 等. 焦炭对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.
- [4] Mi Tie, Tang Ninglu, Wu Zhengshun, et al. Experimental studies on coke catalyst for cracking of biomass tar model compound [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2013, 34(1): 82—85.
- [5] 彭军霞, 赵增立, 潘守聚, 等. 生物质焦油催化裂解苯和苯酚的实验[J]. 农业机械学报, 2010, 41(5): 76—81.
- [5] 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.
- [6] Polychronopoulou K, Bakandritsos A, Tzitzios V, et al.

- Absorption-enhanced reforming of phenol by steam over supported iron catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1): 132—148.
- [7] Xu Changming, Wang Shiwei, Katarina, et al. Cellular silica-based ceramics prepared by direct foaming at high temperature[J]. *Ceramics International*, 2010, 36(3): 923—927.
- [8] 陈 璐, 黎 阳, 刘 卫. 碳化硅泡沫陶瓷的制备工艺研究进展[J]. *陶瓷学报*, 2011, 32(4): 610—614.
- [8] Chen Lu, Li Yang, Liu Wei. Research status and developing trend of silicon carbide foam ceramic [J]. *Journal of Ceramics*, 2011, 32(4): 610—614.
- [9] 王桂茹. 催化剂与催化作用[M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2015.
- [9] Wang Guiru. *Catalyst and Catalysis*[M]. Dalian: Dalian University of Technology Press, 2015.
- [10] 王铁军, 常 杰, 吴创之, 等. 生物质气化焦油催化裂解特性[J]. *太阳能学报*, 2003, 24(3): 376—379.
- [10] Wang Tiejun, Chang Jie, Wu Chuangzhi, et al. Performance of catalytic cracking of biomass tar [J]. *Acta Energaie Solaris Sinica*, 2003, 24(3): 376—379.
- [11] Li Jianfen, Yan Rong, Xiao Bo, et al. Development of Nano- NiO/AlO Catalyst to be Used for Tar Removal in Biomass Gasification[J]. *Science & Technology*, 2008, 42(16): 6224—6229.
- [12] 李 霞, 杨霞珍, 唐浩东, 等. 载体对合成气制甲烷镍基催化剂性能的影响[J]. *催化学报*, 2011, 32(8): 1400—1404.
- [12] Li Xia, Yang Xiazhen, Tang Haodong, et al. Effect of supports on catalytic performance of Nickel-Based catalyst for methanation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2011, 32(8): 1400—1404.
- [13] 赵金双, 娄晓荣, 王 婧, 等. 堇青石载体预处理对蜂窝状催化剂的影响[J]. *煤炭转化*, 2014, 37(1): 92—96.
- [13] Zhao Jinshuang, Lou Xiaorong, Wang Jing, et al. Effect of cordierite carrier pretreatment on honeycomb catalyst [J]. *Coal Conversion*, 2014, 37(1): 92—96.
- [14] 项益智, 孔令鸟, 卢春山, 等. 苯酚低温催化水蒸气重整制氢[J]. *化工学报*, 2009, 60(7): 1661—1667.
- [14] Xiang Yizhi, Kong Lingniao, Lu Chunshan, et al. Low-temperature catalytic steam reforming of phenol for hydrogen production [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*, 2009, 60(7): 1661—1667.

STUDY ON HYDROGEN PRODUCTION FROM PHENOL IN BIOMASS TAR BASED ON ORTHOGONAL METHOD

Tang Zhiguo, Zhang Danyang, Liu Qingqing, Min Xiaoteng

(School of Mechanical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: The influences of different reaction conditions and preparation conditions of catalyst on H₂ yield, gasification efficiency and H₂ concentration are investigated with orthogonal experiment method and range analysis method in which phenol as a biomass tar model, and SiC porous foam ceramic as catalyst carrier. The results show that the gasification reaction temperature and the catalyst calcination time are the key elements to affect the gasification indexes. The optimal reaction conditions for the H₂ yield are as follows, reaction temperature is 800 ℃, steam-carbon ratio (S/C) is 6, and catalyst loading is 6%. The optimal catalyst preparation conditions for the H₂ yield are that the calcination time is 1h, calcination temperature is 700 ℃, and porosity is 20 ppi.

Keywords: tar; hydrogen production; phenol; porous foam ceramics; nickel-based catalyst; orthogonal experiment