

科研成果转化为化学反应工程实验项目的应用研究

李学慧, 田江, 陈梁, 易春雄, 伍强贤, 吴正舜*

华中师范大学国家级化学实验示范中心, 武汉 430079

摘要: 用生活废油催化裂解与变换重整制氢来替代现有的化学反应工程中一氧化碳变换重整制氢实验, 替换后的整个实验从原料到产品都是学生一手完成。该实验绿色环保, 且实验过程的完成可让学生了解从原料到产品的整个连续的化工生产过程, 激发了学生的学习兴趣, 在提高学生的动手能力以及从事科学研究的能力的同时, 降低了实验耗费成本, 提高了实验的安全性。

关键词: 生活废油; 催化裂解; 变换重整; 制氢

中图分类号: G64; O6

Study on the Transformation of Research Results to the Chemical Reaction Engineering Experiment

LI Xuehui, TIAN Jiang, CHEN Liang, YI Chunxiong, WU Qiangxian, WU Zhengshun*

National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education, Central China Normal University, Wuhan 430079, P. R. China.

Abstract: The hydrogen production from waste cooking oil by catalytic pyrolysis is transformed to the chemical reaction engineering experiment to replace the hydrogen production from carbon monoxide conversion in this study. The students start the experiment from raw materials to obtain the products by themselves. The experimental process can better help students understand the whole continuous chemical production process, stimulate students' interest in learning, improve the students' practical ability to engage in scientific research, reduce the experimental cost, and improve the safety of the experiment.

Key Words: Waste cooking oil; Catalytic cracking; Transformation reforming; Hydrogen production

流动化学是当前化学领域研究的热点, 它是利用连续流动工艺, 实现化工产品的连续生产, 这样更加安全、高效、低成本。然而, 目前大学生在实验室所进行的基础化学实验大多是间歇性的实验, 像化工生产过程中那样的连续稳态的实验不多, 加强这方面的培养对于提高学生动手实践能力很有必要。

在化工专业实验课中, 一氧化碳变换重整制氢实验是连续稳态运行实验中为数不多的一个专业实验^[1], 因该实验工艺设备投资较大以及实验过程中涉及到高压、易燃易爆的 CO 气体, 导致该实验过程中存在一定的安全隐患。我们经过多年的研究发现: 可以采用生物油催化裂解与变换重整制氢^[2-4]来替代该实验项目, 实验中无需储存高压、易燃易爆、有害的一氧化碳气体, 而是用回收的生活废油催化裂解制得。由于实验中使用的生活废油量, 产生的一氧化碳气体量也少, 加之实验

收稿: 2017-12-27; 录用: 2018-01-25; 网络发表: 2018-03-02

*通讯作者, Email: wuzs@mail.ccnu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(51676081); 学校自制实验仪器设备项目(CCNU17KYZHSY06)

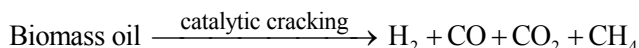
过程中采用常压操作, 因此, 实验过程中无安全隐患, 做到了随用随制, 而且实验投资少、实验设备简单、原料廉价易得。经替换后的整个实验从原料到产品都是学生一手完成, 通过整个实验过程使学生了解了从原料到产品的整个连续化的化工生产过程, 让学生有一种成就感, 在激发学生学习兴趣的同时, 也提高了学生的动手能力以及分析问题与解决问题的能力。

1 实验目的

- (1) 进一步理解多相催化反应有关知识, 初步接触工艺设计思想。
- (2) 掌握气固相催化反应动力学实验研究方法及催化剂活性的评比方法。

2 实验原理

该实验项目具体内容是将一定量的生活废油催化裂解产生 CO 、 H_2 、 CO_2 、 CH_4 , 即发生下列反应:

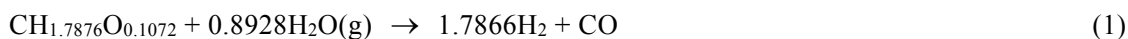


生活废油催化裂解产生的气体在变换重整催化剂的作用下, 将 CO 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生变换重整反应生成 CO_2 与 H_2 , 即发生如下反应: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$, 实验过程中, 通过检测气体组分在变换重整反应前、后的气体中的一氧化碳含量的变化, 即可求出一氧化碳的变换率, 由此可以了解其催化剂活性的好坏, 此即催化剂的评价方法。

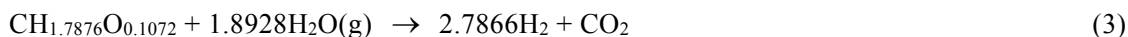
3 实验原料与实验装置

3.1 实验原料

实验过程中使用的油为回收的生活废油, 其元素分析结果为: C 77.41%, H 11.53%, O 11.06%。则其最简分子式为: $\text{CH}_{1.7876}\text{O}_{0.1072}$, 生物油的催化裂解与变换重整二步反应如下:



其总反应为:



从反应(3)可以看出: 当反应过程中水、碳的摩尔比按其反应的化学计量比控制为 1.8928 : 1 时, 二者刚好完全发生反应生成 H_2 与 CO_2 。

催化裂解与变换重整催化剂为外购的商用催化剂, 其型号分别为 SCST-201 裂解催化剂与 SCST-221 中温变换催化剂, 实验过程中其使用量分别为 90 g 与 180 g。实验前催化剂的还原由实验教师根据催化剂的使用要求将催化剂还原好后供学生使用。

3.2 实验装置图

实验过程中所用的实验装置如图 1 所示。

4 实验步骤及方法

4.1 开车步骤

- ① 检查系统连接是否处于正常状态;
- ② 开启氮气钢瓶, 置换系统约 5 min;
- ③ 接通电源, 生物油催化裂解反应器与变换重整反应器(需要进行变换重整时开启)缓慢升温至指定温度并恒定;
- ④ 待反应器达到设定温度后, 开启水、油计量泵开始向反应系统中进料, 其中, 水的进料速率实验前通过冷态实验进行了标定;

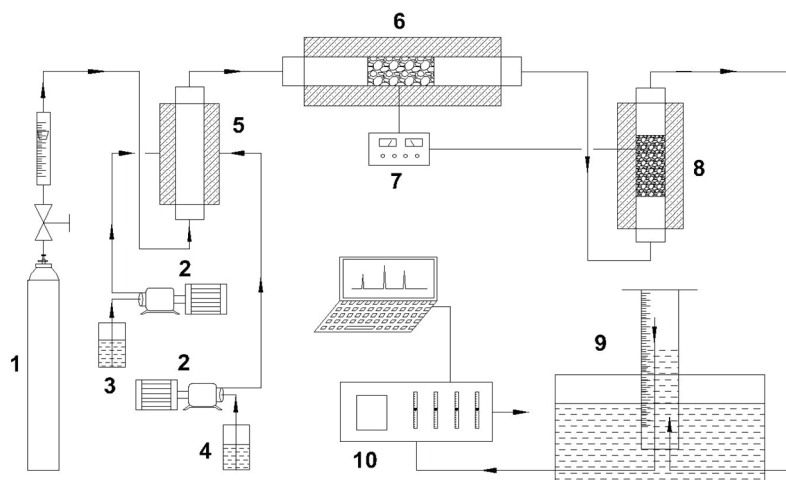


图1 一种生物油催化裂解与变换重整制氢工艺流程图

1—载气瓶及其流量控制系统；2—水、油计量泵；3—水储罐；4—废旧生活油储罐；5—油、水气化以及载气混合器；
6—生物油催化裂解反应器；7—温度控制系统；8—变换重整反应器；9—排水法收集的气体；10—GC 气体分析系统

⑤ 实验中可调节水计量泵的进料速率来改变不同的水、碳摩尔比实验条件下的产气量以及热解后的气体是、否经过变换重整反应器时气体组分中 CO 的变换情况；

⑥ 记录实验条件与分析数据。

4.2 色谱气体分析条件

气体分析采用 GC-3000 气相色谱分析，色谱柱为分子筛，检测器为 TCD；色谱分析条件为：样品进样口温度为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，进样器温度为 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，色谱柱温为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，采样时间为 80 s ；进样时间为 30 s ，载气为高纯氩；柱头压力为 $2 \times 10^5\text{ Pa}$ 。

气体的浓度采用外标归一法确定，即先用标气校准，在气体测量浓度范围内采用多点校准得到标准曲线；标准曲线是由实验教师事先按仪器的使用规定来确定，学生实验时按该标准曲线直接在线采样测定即可得气体的体积百分比浓度。

4.3 具体操作过程

实验开始时，将 N_2 载气(1)的流速控制为 $300\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，水(3)的质量流量通过计量泵(2)控制为 $1.132\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ，生活废油(4)的质量流量通过计量泵(2)控制为 $0.65\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ ，调节水的进料速率使反应过程中水、碳摩尔比维持在设定摩尔比下进行实验，上述载气、水、生活废油均加入到油、水气化以及载气混合器(5)中，均匀混合后以气体状态进入到催化裂解反应器(6)中发生生活废油催化裂解反应，催化裂解反应器(6)中装填有镍基催化剂，催化剂的装填量为 100 g ，催化裂解反应后产生的气体在催化裂解反应器中的标准空时为： 20 s ，裂解过程中产生的积碳与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 发生反应而部分或全部消除，从生物油催化裂解反应器(6)中出来的气体经气体分析仪分析其组成后，再进入变换重整反应器(8)，变换重整反应器(8)中装填有铁基重整催化剂，催化剂的装填量为 100 g ，其中，变换反应气体在变换重整反应器中的标准空时为： 25 s ，生物油催化裂解反应器(6)与变换重整反应器(8)通过温度控制系统(7)控制其反应温度，由变换重整反应器出来的气体通过排水法收集(9)，收集到的气体(9)再进入气体色谱分析其气体组分。

4.4 催化剂 XRD 表征分析条件

催化剂 XRD 分析采用德国布鲁克 D8-Advance X 射线粉末衍射仪，仪器操作条件为电流 40 mA ，电压 40 kV ，Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 射线扫描，扫描速率为 $1\text{ }(^{\circ})\cdot\text{min}^{-1}$ ，扫描范围为 $10^{\circ}\text{--}80^{\circ}$ 。

4.5 停车步骤

- ① 关闭进料系统以及加热电源;
- ② 氮气载气保持反应器中的催化剂冷却至室温后关闭;
- ③ 通过气体分析仪中的关机方法关闭气体测试分析仪;
- ④ 关闭各仪表电源及总电源;
- ⑤ 进行催化剂的取样分析表征。

5 结果与讨论

5.1 原料进料速率的确定

原料的进料速率通过冷态实验确定, 在室温与一定转速条件下, 称取规定时间内泵输出物料的质量得其进料速率($\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$), 实验中生活废油进料泵的转速控制在 $0.4 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 对应该转速下的进料速率为 $0.65 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, 水在不同转速下的进料速率如图 2 所示, 通过线性回归分析得到进料速率 $W(\text{g}\cdot\text{min}^{-1})$ 与转速 $n(\text{r}\cdot\text{min}^{-1})$ 之间的关系如下: $W = 1.938n - 0.0905$ 。

实验中保持油的进料速率不变, 通过改变水的进料速率来改变实验时的水、碳摩尔比。

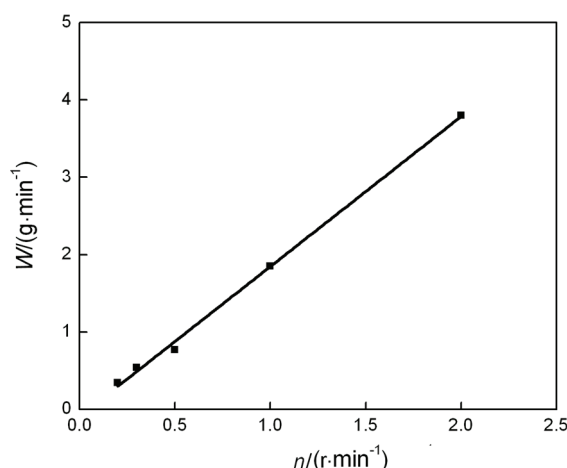


图 2 进料泵转速与水的进料速率之间的关系

5.2 催化剂的 X 射线粉末衍射(XRD)表征

实验过程中生活废油采用镍基催化剂进行催化裂解, 图 3 是实验所用的镍基催化剂的 XRD 图, 由图可知, 在衍射角为 37.21° 、 39.65° 的衍射峰与活性组分 NiO 的衍射峰相吻合, 在衍射角为 25.69° 、 35.38° 、 43.68° 、 57.66° 、 60.28° 处与载体 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相吻合。

变换重整反应器中采用的是铁基催化剂, 图 4 是实验所用催化剂的 XRD 图, 从图 4 中可以看出在衍射角为 24.13° 、 33.3° 、 35.7° 、 54.25° 出现活性组分 Fe_2O_3 的衍射峰, 并与标准卡片相吻合。

5.3 温度对生物油热解产生气体组分的影响

温度是生活油裂解重整的重要影响因素, 在 700 、 750 、 800 、 850°C 不同温度下, 催化裂解反应产生的气体在催化裂解反应器中的标准空时为 20 s , 保持反应的水、碳摩尔比(S/C)为 1.5 的条件下, 将生物油催化热裂解产生的气体不经过变换重整反应器时得到的组分浓度及产率如图 5 所示, 可以看出: H_2 的体积百分比浓度在 700°C 时出现最大值 66% , 750 – 800°C 过程中则保持在 62% 左右, CO 、 CO_2 的体积百分比浓度变化则呈现相反的升降规律, 分别在 800°C 有最大值 29% 、最小值 5% 。温度越高, CO 、 H_2 产率越高, 800°C 时分别达到 725 、 $1345 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 850°C 则分别达到 553 、 $1540 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

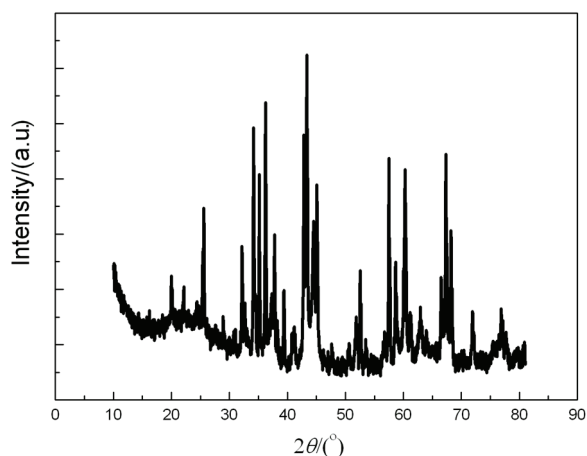


图3 催化裂解反应器中镍基催化剂的 XRD 谱

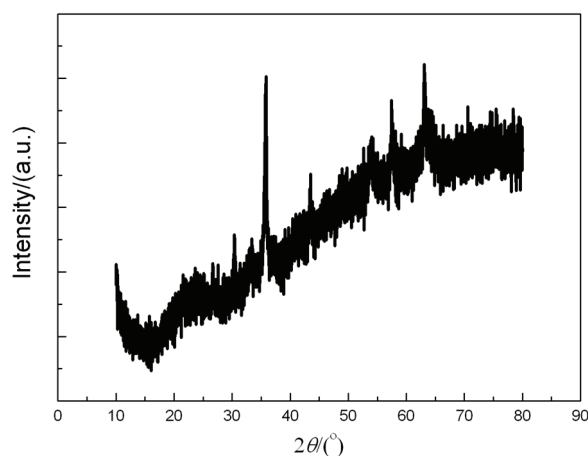


图4 中温变换铁基催化剂的 XRD 图

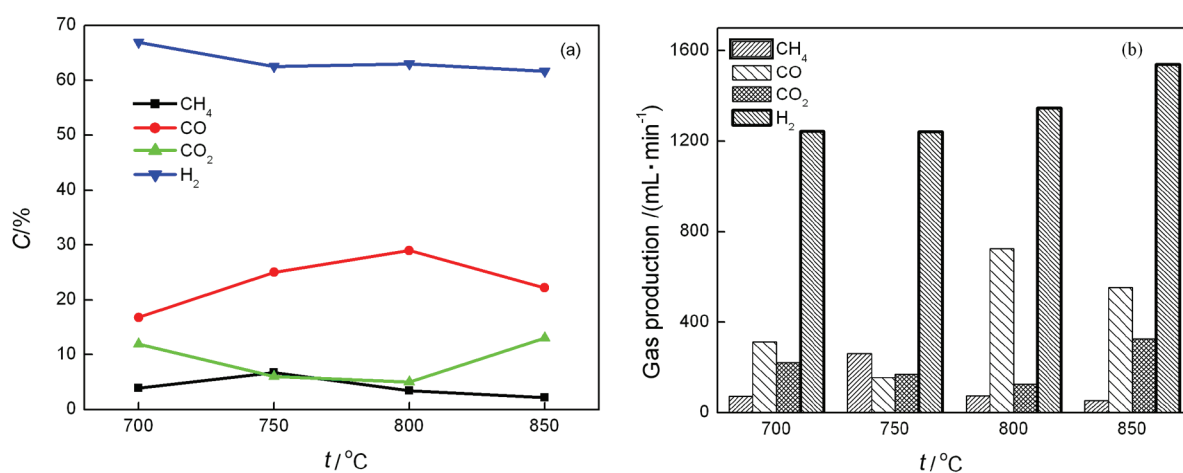


图5 不同温度下裂解气体组分浓度(a)和产率(b)变化

5.4 变换重整对热解后的气体中 CO 气体组分的影响

将生活废油催化裂解产生的气体经过变换重整反应器时,在裂解温度为 700 °C,变换重整反应器温度为 400 °C,变换反应气体在变换重整反应器中的标准空时为: 25 s,不同水碳比下($S/C=1.5$ 、2)得到的气体组分浓度如表 1 所示。由此可得在催化热裂解产生的气体经过变换重整反应器后不同水碳比($S/C=1.5$ 、2)下 CO 的转化率分别为 49.1%、74.25%。

表1 变换重整在不同水碳比下对气体组分的影响

气体组分	体积含量/%	
	$S/C=1.5$	$S/C=2$
H ₂	65.03	69.26
CO	8.56	4.33
CO ₂	15.31	19.53
CH ₄	2.53	2.54

5.5 水碳比对催化热裂解反应器中催化剂积碳的影响

实验中不同水碳比对催化热裂解反应器中催化剂积碳的影响如图 6 所示,可以看出当 $S/C = 1.5$ 时,由于低于化学计量所需的水、碳比,导致实验反应过程中催化剂上出现大量积碳,而当 $S/C = 2$ 时,催化剂表面形成的积碳量明显减少,但仍有少量出现,这可能是因为水蒸气气流不均匀或者是水蒸气停留反应时间不够引起。

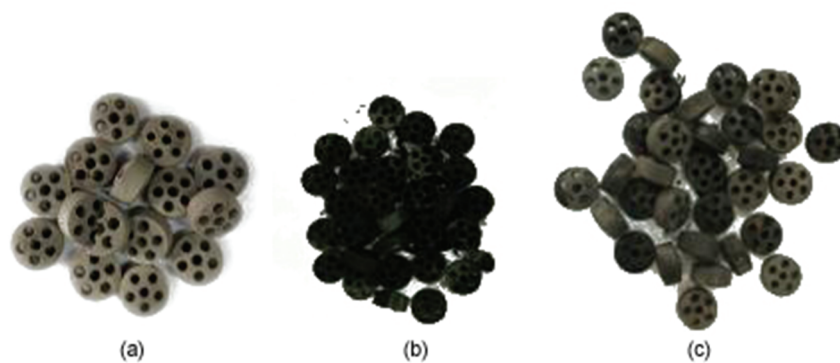


图 6 实验过程中使用的生活废油催化裂解催化剂

(a) 新鲜催化剂; (b) $S/C = 1.5$; (c) $S/C = 2$

6 实验注意事项

实验结束时,停止加热后通氮气保护其冷却至室温,防止催化剂被空气氧化,以保持其催化活性。此外,实验中测量产气量时要将量气筒内的水液面调整至与量气筒外水槽的液面一致,此时量气筒中的体积即为对应的生活废油热解产生的气体在指定热解温度下产生的室温、常压产气量。

7 思考题

- (1) 如何判断内、外扩散的消除?
- (2) 如何确证床层的等温条件?
- (3) 在进行实验测定时,应用哪些原则选择实验条件?
- (4) 试分析实验操作过程中应注意哪些事项?

8 结语

用生物油催化裂解与变换重整制氢来替代现有的化学反应工程中的变换重整制氢实验,已在实验室经过多次试验,证明效果良好,避免了储存高压、易燃易爆有害气体,在实验过程无安全隐患的同时,做到了随用随制、绿色环保、量小可控。另外,还避免了先前让学生照方抓药的现象,这是由于改进后的实验现象与结果不唯一,这与实验过程中催化剂使用的数量以及产气量的大小、温度等因素相关。通过该实验教学,使学生在巩固和加深对课堂教学知识的理解的同时,也让他们了解了一些大型分析表征仪器的用途与使用方法,培养了学生的创新意识和从事科学研究的热情。该实验适合面向已有一定化工基础知识的高年级学生开设。

参 考 文 献

- [1] 郑旭熙, 陈盛明. 化学工程与工艺专业实验. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2016.
- [2] Gao, N. B.; Han, Y.; Quan, C.; Wu, C. F. *Applied Thermal Engineering* **2017**, 125, 297.
- [3] Maximiliano, M.; Xavier, F.; Francisco, M.; Daniel, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, 40, 4757.
- [4] Maximiliano, M.; Xavier, F.; Francisco, M.; Daniel, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 2140.