

文章编号:0254-0096(2016)06-1504-05

木炭催化甘油重整制氢研究

元伟¹, 张志凯², 付明², 许庆利^{1,2}, 张素平², 颜涌捷²

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510650; 2. 华东理工大学煤气化及能源化工教育部重点实验室, 上海 200237)

摘要: 以木炭为催化剂,在固定床反应器中对甘油水蒸气重整制氢进行研究。结果表明:随着空速的增大,氢产率、潜在氢产率和碳转化率逐渐减小;随着温度的升高,氢产率、潜在氢产率和碳转化率增大;S/C的增大在一定程度上有助于促进氢产率、潜在氢产率和碳转化率的增大。在温度为800℃,S/C为4:1,空速为1.5 h⁻¹时,氢气产率、潜在氢产率分别为114.31 g/kg和128.30 g/kg,碳转化率为89.08%。

关键词: 木炭; 生物甘油; 制氢; 蒸汽重整

中图分类号: TK6

文献标识码: A

0 引言

随着生物柴油技术的发展^[1,2],其主要副产品粗甘油(约占生物柴油产量的10%)的产量逐渐增大^[3,4]。以生物柴油副产物甘油为原料,采用水蒸气重整技术制备氢气是一条开发利用粗甘油的有效途径。近几年该技术得到了较快发展^[5,6]。早期的甘油重整制氢技术采用金属催化剂^[7,8],制氢成本较高。木炭属于可再生资源,具有一定的催化活性,可单独做催化剂使用^[9]。为了降低甘油制氢成本,本文选用木炭作为催化剂,研究甘油在其作用下的重整制氢技术。

1 实验

1.1 催化剂

实验选用果木炭作为催化剂,研磨筛分为2~3 mm的颗粒备用,实验前将木炭在N₂氛围下从室温以30℃/min的升温速率升温到900℃,停留1 h以除去果木炭中残留的挥发分,处理后木炭的元素分析和灰分组成结果如表1所示。甘油选取精制甘油作为模拟物,与水配比后备用。

1.2 实验装置及流程

甘油水蒸气重整制氢流程如图1所示,采用

表1 果木炭的元素分析和灰分组成

Table 1 The ultimate analyses of the char samples as well as the ash compositions

元素分析/%,干基					
[C]	93.98	[H]	1.55	[O]*	3.76
[N]	0.68	[S]	0.03		
灰分组成/%					
[CaO]	57.3088	[MgO]	12.3426	[K ₂ O]	8.3240
[SiO ₂]	8.1264	[P ₂ O ₅]	4.6305	[Fe ₂ O ₃]	2.6929
[SO ₃]	2.0576	[Na ₂ O]	1.6748	[Al ₂ O ₃]	1.4948
[SrO]	0.5693	[TiO ₂]	0.1646	[CuO]	0.1634
[ZrO ₂]	0.1336	[ZnO]	0.0739	[MnO]	0.0736
[NiO]	0.0717	[BaO]	0.0475	[Cr ₂ O ₃]	0.0269
[Rb ₂ O]	0.0153	[Co ₂ O ₃]	0.0062	[Y ₂ O ₃]	0.0017

注:*差减法。

φ20 mm×400 mm的固定床管式反应器作为反应系统主体,催化剂床层高60 mm,两端由法兰连接。反应开始前,加入一定量的木炭催化剂,在反应升温阶段持续通入N₂,以除去反应器内空气,并使反应器内部均匀受热。加热采用紧贴反应器外壁的电加热器,热电偶通过套管置于反应器床层下端位置测温,并通过温控仪控制反应器内温度恒定在设定值±1℃。待温度达到设定值后,原料用计量泵输送开始重整反应。重整气经冷凝器冷凝后于气液分离器中分离,气相进入气相色谱中分析。

收稿日期:2014-05-21

基金项目:中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室开放基金(y207kb1001);国家自然科学基金(21376084)

通信作者:元伟(1983—),男,博士、副研究员,主要从事生物质能开发和利用方面的研究。qiwei@ms.giec.ac.cn

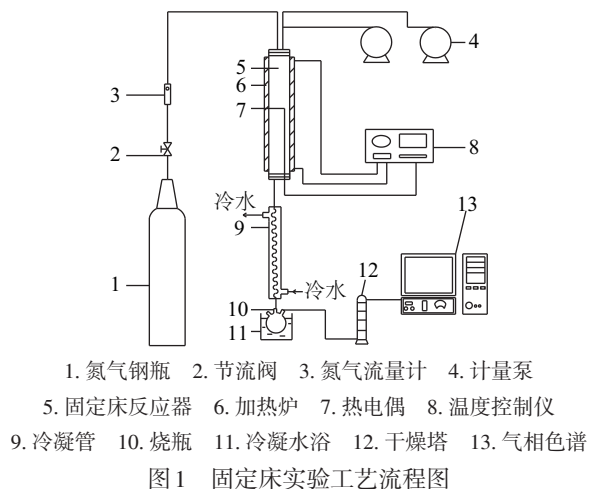
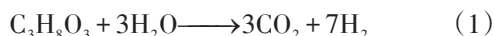


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus

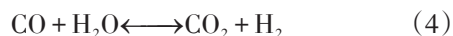
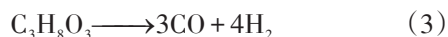
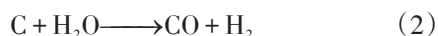
1.3 气体产品分析与数据处理

气体产品通过 Agilent-6820 气相色谱仪系统进行定量分析,检测方法为热导池(TCD),检测器温度 250 °C,柱温初温 50 °C,程序升温,升温速度 60 °C/min,终温 230 °C,保持 5 min。载气为高纯度氮气,柱前压力 0.28 MPa,进样量 1000 μL ,一次运行时间约为 10 min。

理论上,甘油水蒸气重整制氢的反应方程式为:



实际上,甘油重整制氢过程还存在反应(2)~反应(8)所示的副反应。



甘油水蒸气催化重整制氢的目的产物是 H_2 ,同时伴生 CO_2 、 CO 、 CH_4 等副产物,氢气产率(Y_{H_2})、潜在氢产率($Y_{(\text{H}_2+\text{CO})}$)和气相中含碳产品的产率(C_n),其中 n 代表 CO 、 CO_2 、 CH_4 定义公式如下:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{\text{所得氢气的质量}}{\text{进料量中甘油的质量}} \quad (7)$$

$$Y_{(\text{H}_2+\text{CO})} = \frac{\text{所得氢气质量} + \text{CO可转化为氢气的质量}}{\text{进料量中甘油的质量}} \quad (8)$$

$$C_n = \frac{\text{气相中含碳产品中碳的质量}}{\text{进料量中甘油的质量}} \quad (9)$$

气相碳转化率(X_c)定义为气相产物中碳元素(CO 、 CH_4 、 CO_2)物质的量与进料量中碳元素的物质的量之比;水/碳比(S/C)为进料中水蒸气摩尔流率与甘油进料中碳摩尔流率的比值;进料的液时空速($WHSV$)定义为液体进料流率与装填的催化剂质量的比值。

$$X_c = \frac{\text{气相中含碳产品物质的量}}{\text{进料量中碳的物质的量}} \times 100\% \quad (10)$$

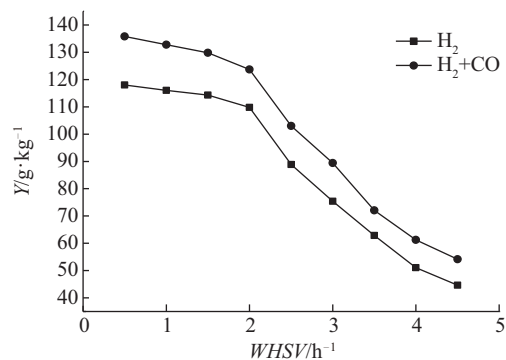
$$S/C = \frac{\text{进料中水的摩尔流率}}{\text{进料量中碳的摩尔流率}} \quad (11)$$

$$WHSV = \frac{\text{液体进料流率}}{\text{催化剂的质量}} \quad (12)$$

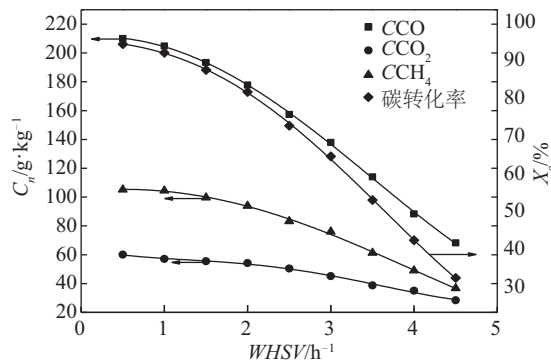
2 结果与讨论

2.1 质量空速的影响

质量空速对甘油重整制氢的影响如图 2 所示。从图 2a 可看出,随着质量空速的增大,氢产率和潜在氢产率减小。当空速超过 1.5 h^{-1} 后,氢产率和潜在氢产率迅速减小。从图 2b 可看出,碳转化率、含碳产品产率随质量空速的增大逐渐减小。随着空速的增大(假定催化剂量不变),甘油和水蒸气



a. 氢产率和潜在氢产率



b. 气相含碳产品产率及碳转化率

图2 空速对重整反应的影响

Fig. 2 Effect of WHSV on reforming reaction

进料量按照一定的比例增加,因此对反应(2)~反应(4)起到一定的促进作用。但随着质量空速的增大,反应物和中间产物的停留时间缩短,部分反应物来不及反应就离开反应器,所以 H_2 产率、潜在氢产率和碳转化率均减小。故取空速为 $1.5 h^{-1}$ 为宜。

2.2 水碳比的影响

水碳比对甘油重整制氢反应的影响如图 3 所示。由图 3a 可知,水碳比小于 4 时,氢产率与潜在氢产率均随水碳比的增大而增大,当水碳比超过 4 时,氢产率缓慢增大。这与金属催化剂在甘油水蒸气重整制氢的结果不同,在金属催化剂的作用下,水碳比为 3 时的氢产率最优。这是因为金属催化剂在催化重整过程中仅起催化作用,这符合式(1)的化学计量;而木炭作为催化剂时,木炭的活性低于金属催化剂,需过量的水来促进反应,此外在高温条件下,木炭本身会与水反应产生的 CO 等发生反应。从图 3b 可看出,水碳比的增大促进了甘油水蒸气重整反应(1)和水煤气变换反应(4)的进行,所以 CO_2 的产率逐渐增大,但较为缓慢,这主要是由于产生的 CO_2 与催化剂木炭发生了反应(6)生成 CO

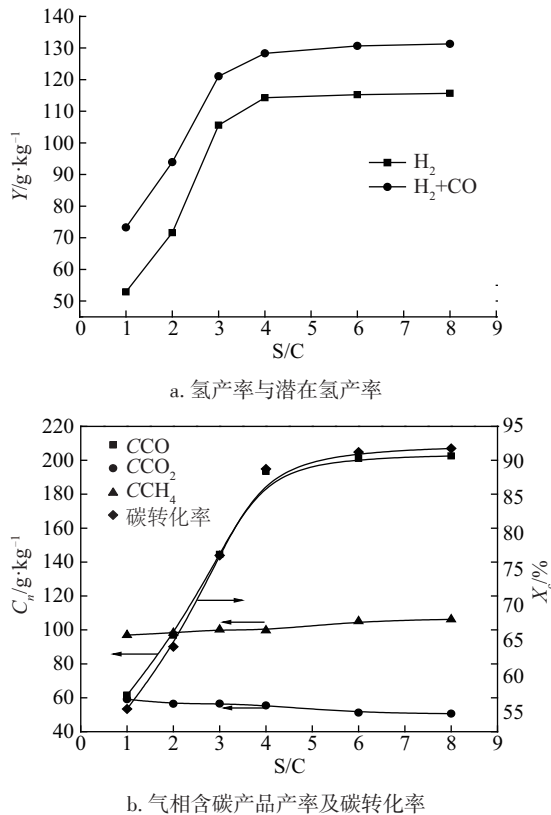


Fig. 3 Effect of S/C on reforming reaction

造成的。另外,木炭本身也与水蒸气发生反应(2),故 CO 产率逐渐增大。在水碳比超过 4 时,CO 产率缓慢增大。碳转化率随水碳比的增大而逐渐增大,在水碳比超过 4 时,碳转化率缓慢增大。从实验结果看,以木炭作为催化剂,适宜的水碳比为 4。

2.3 温度的影响

反应温度对氢产率与潜在氢产率的影响如图 4a 所示。氢产率与潜在氢产率均随温度的升高而增大,800 °C 以后增幅趋缓,800 °C 时氢产率与潜在氢产率分别达到 $114.31 g/kg$ 和 $128.30 g/kg$ 。这是因为甘油水蒸气重整反应是吸热反应^[10],并且高温能在一定程度上抑制 CH_4 的产生。反应温度对 CO 、 CO_2 与 CH_4 等气体产率及碳转化率的影响如图 4b 所示。 CO 、 CO_2 与 CH_4 等气体产率和碳转化率均随温度的升高而增大。这主要是由于甘油水蒸气重整反应是吸热反应,温度的升高有利于反应的进行,所以气体产率和碳转化率均随温度的升高而升高,碳转化率在 800 °C 后增幅减缓。800 °C 时,碳转化率可达 89.08%,所以以木炭作为催化剂时,适宜的反应温度为 800 °C。

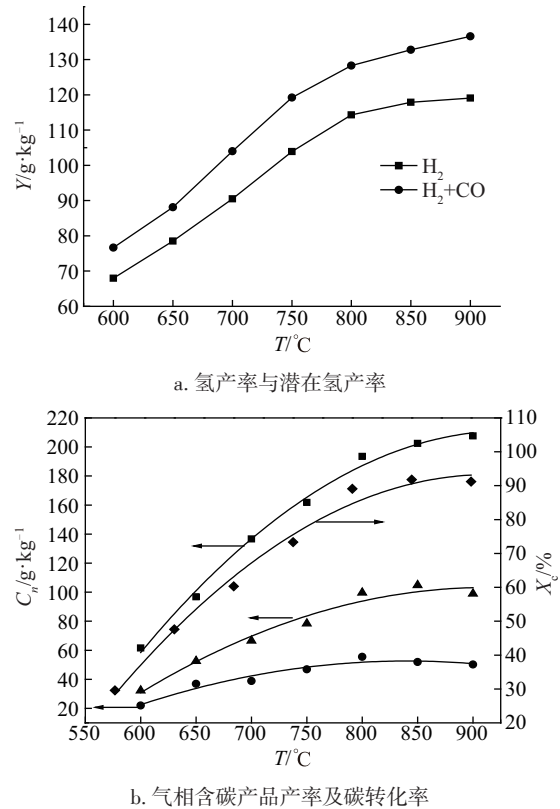


Fig. 4 Effect of temperature on reforming reaction

在进料液时空速为 1.5 h^{-1} , S/C 为 4:1 的条件下, 温度对气体产品的影响如表 2 所示。从表 2 可看出, 随着温度的升高, H_2 与 CO 的组分含量增大, 但趋势有所不同, H_2 的物质的量浓度在 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 达到 56.18%, 之后趋缓, 而 CO 物质的量浓度的增势变大; 其中 CO_2 与 CH_4 的物质的量浓度均随温度的增大而减小, CO_2 的下降趋势大于 CH_4 , 且 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 后趋缓, CO_2 与 CH_4 的减少有利于提高氢产率和产品纯度。

表 2 温度对气相产品物质的量浓度的影响

Table 2 Effect of temperature on mole fraction of gaseous products

温度/ $^\circ\text{C}$	$[\text{H}_2]$	$[\text{CO}]$	$[\text{CH}_4]$	$[\text{CO}_2]$
550	35.85	18.92	10.08	35.14
600	45.99	16.72	9.51	27.78
650	50.19	16.46	9.41	23.94
700	51.70	17.63	9.11	21.56
750	53.90	17.79	8.07	20.24
800	56.18	18.57	7.05	18.20
850	56.87	18.65	6.60	17.88
900	57.79	22.45	6.02	13.74

3 结 论

木炭对甘油水蒸气重整制氢有较好的催化作用。随着空速的增大, 氢产率、潜在氢产率和碳转化率逐渐减小; 随着温度的升高, 氢产率、潜在氢产率和碳转化率增大; S/C 的增大在一定程度上有助于促进氢产率、潜在氢产率和碳转化率的增大。在温度为 $800 \text{ }^\circ\text{C}$, 水碳比为 4:1, 空速为 1.5 h^{-1} 时, 氢气产率与潜在氢产率分别可达 114.31 g/kg 和 128.30 g/kg , 碳转化率可达 89.08%, CO_2 与 CH_4 的物质的量浓度维持在相当低的水平。

采用木炭作为催化时, 具有较高的甘油转化率和氢产率, 可避免使用贵金属, 解决生产成本等问题。但木炭为催化剂时, 木炭对甲烷化反应有明显的催化作用, 导致产物气体中一定含量的 CH_4 存在。

[参考文献]

[1] 缪晓玲, 吴庆余. 微藻油脂制备生物柴油的研究[J].

太阳能学报, 2007, 28(2): 219—222.

- [1] Miao Xiaoling, Wu Qingyu. Study on preparation of biodiesel from microalgal oil[J]. Acta Energetica Sinica, 2007, 28(2): 219—222.
- [2] 马敦超, 陈定江, 雪 晶, 等. 不确定性因素下的生物柴油项目决策分析[J]. 太阳能学报, 2013, 34(2): 324—330.
- [2] Ma Dunchao, Chen Dingjiang, Xue Jing, et al. Decision analysis of biodiesel project based on uncertain factors[J]. Acta Energetica Sinica, 2013, 34(2): 324—330.
- [3] özgür D Ö, Uysal B Z. Hydrogen production by aqueous phase catalytic reforming of glycerine[J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(2): 822—826.
- [4] Iulianelli A, Seelam P K, Liguori S, et al. Hydrogen production for PEM fuel cell by gas phase reforming of glycerol as byproduct of bio-diesel. The use of a Pd-Ag membrane reactor at middle reaction temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(6): 3827—3834.
- [5] Gutiérrez Ortiz F J, Ollero P, Serrera A, et al. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 209—226.
- [6] 唐 强, 于凤文, 吕红云, 等. 熔融碱裂解甘油制氢研究[J]. 太阳能学报, 2014, 35(4): 721—725.
- [6] Tang Qiang, Yu Fengwen, Lyu Hongyun, et al. Hydrogen production by pyrolysis of glycerol in molten alkali[J]. Acta Energetica Sinica, 2014, 35(4): 721—725.
- [7] Luo Nianjun, Fu Xianwen, Cao Fahai, et al. Glycerol aqueous phase reforming for hydrogen generation over Pt catalyst—Effect of catalyst composition and reaction conditions[J]. Fuel, 2008, 87(17-18): 3483—3489.
- [8] Buffoni I N, Pompico F, Santori G F, et al. Nickel catalysts applied in steam for reforming of glycerol for hydrogen production[J]. Catalysis Communications, 2009, 10(13): 1656—1660.
- [9] 黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京: 中国林业出版社, 1996.
- [9] Huang lüxian. Wood pyrolysis technology [M]. Beijing: China Forestry Publishing, 1996.

CHAR AS CATALYST FOR HYDROGEN PRODUCTION BY GLYCEROL REFORMING

Qi Wei¹, Zhang Zhikai², Fu Ming², Xu Qingli^{1,2}, Zhang Suping², Yan Yongjie²

(1. *Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Science, Guangzhou 510650, China;*

2. *Key Laboratory of Coal Gasification and Energy Chemical Engineering of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)*

Abstract: Using char as catalyst, hydrogen production from the steam reforming reaction of glycerol was studied in a fixed bed reactor. The results show that the hydrogen yield, the potential hydrogen yield and carbon conversion gradually decrease with increasing of *WHSV*, and the hydrogen yield, the potential hydrogen yield and carbon conversion gradually increase with rise of temperature. Increasing of *S/C* is favor to promote the glycerin reforming in a certain conditions. Ultimately, hydrogen yield and potential hydrogen yield are up to 114.31 g/kg and 128.30 g/kg, respectively, and the carbon conversion rate reaches 89.08% at 800°C, *S/C*=4:1 and *WHSV*=1.5 h⁻¹.

Keywords: char; glycerol; hydrogen production; steam reforming