

生物质在超临界水流化床系统中部分氧化气化制氢

吕友军, 金辉, 郭烈锦, 张西民, 曹长青, 郭鑫

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 从理论的角度对超临界水部分氧化过程进行分析, 利用已建立的热力学模型计算了反应过程的化学平衡. 热力学研究表明: 随着氧化剂当量的增加, H_2 、 CH_4 、 CO 的平衡产量减少, CO_2 的平衡产量增加, 而且 H_2 的体积分数也随之减少. 在实验室新研制的超临界水流化床系统中, 研究了生物质模型化合物(葡萄糖)以及原生生物质(玉米芯)的部分氧化气化制氢. 实验结果表明: 氧化剂的加入大大提高了生物质的气化率, 但降低了气体产物中 H_2 的体积分数; 在质量分数为 10% 的葡萄糖部分氧化气化过程中, 当氧化剂(H_2O_2)当量为 0.2 (质量分数为 4.53%) 时, H_2 的绝对产量达到了最大值.

关键词: 超临界水; 部分氧化; 制氢; 热力学; 流化床

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)01-0005-05

Hydrogen Production by Partial Oxidation Gasification of Biomass in Supercritical Water with Fluidization Bed Reactor

LÜ Youjun, JIN Hui, GUO Liejin, ZHANG Ximin, CAO Changqing, GUO Xin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Supercritical partial oxidation is a new technology which combines supercritical water gasification with supercritical water oxidation for high efficient hydrogen production from biomass. Supercritical partial oxidation process was analyzed theoretically, and chemical equilibrium was calculated using the thermodynamic model. It is found that the equilibrium yield of hydrogen, methane, carbon monoxide, and the molar fraction of hydrogen decrease, while the equilibrium yield of carbon dioxide increases with the increase of the oxidant equivalence ratio. Experiments on hydrogen production by partial oxidation of model compound (glucose) and real biomass (corn cob) with SCW fluidization bed were also conducted. The results show that the gasification efficiency increases sharply with the addition of oxidant which reduces the molar fraction of hydrogen. During partial oxidation gasification process of 10% glucose, the hydrogen yield reaches maximum when the oxidant (H_2O_2) equivalence ratio is 0.2 (i. e., mass fraction of 4.53%).

Keywords: supercritical water; partial oxidation; hydrogen production; thermodynamics; fluidization bed

生物质是一种可再生的资源, 在其利用的过程中对大气环境的 CO_2 净排放量为 0. 在我国, 每年大约产生 6 亿吨的农业废弃物(如秸秆、稻壳等)及大量的林业废弃物(木屑等), 这些废弃物除部分被作

为燃料、饲料、肥料以及工业原材料利用外, 还有相当一部分没有得到有效利用. 由于化石能源逐步枯竭及其使用过程中的环境问题, 生物质的合理利用引起了人们的广泛关注^[1]. 同时, 生物质资源比较分

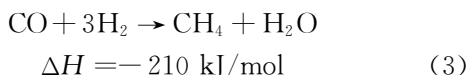
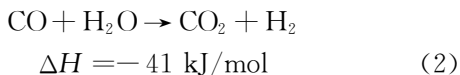
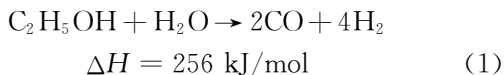
散、能量密度低,因此需要通过化学、生物等方法转化为高能量密度、可运输的能源产品。

热化学气化过程被认为是生物质利用的一种非常有效的途径。但是,大部分生物质的含湿量很大,有时甚至超过 95%,由于在使用前需要进行干燥处理,生物质在常规气化和热解过程中表现出很低的热利用效率^[2]。超临界水气化技术可以直接处理高含湿量的生物质,无需高能耗的干燥过程,而且具有气化率高、气体产物中氢气含量高等特点,是最具潜力的生物质制氢技术之一^[3]。

生物质在超临界水中气化是一个吸热反应,因此需要通过加热来维持反应。生物质达到完全气化需要高的升温速率^[4],由于外部加热方式不可避免地存在传热热阻,因此高的升温速率通常很难实现^[5]。20 世纪 80 年代发展起来的超临界水氧化(SCWO)技术已经广泛用于有机废弃物的处理,它具有反应速度快、对反应原料适应性强等特点^[5],而且超临界水氧化是一个典型的放热过程。超临界水部分氧化技术有机地将吸热的气化反应和放热的氧化反应放在一个反应器中完成,实现传热以及反应过程的内部耦合,提高了系统的传热和气化效率。Watanabe^[6]报道了通过超临界水部分氧化可以提高生物质中最难反应的木质素的气化产氢量,另有一些学者还对碳氢化合物在超临界水中部分氧化进行了研究^[7-9]。美国 GA 公司已经建立了超临界水部分氧化气化制氢的示范装置,并计划建立一个工业规模的处理工厂^[5,10]。本文首先从热力学的角度对超临界水部分氧化过程进行分析,然后在超临界水流化床系统中对葡萄糖以及玉米芯的超临界水部分氧化特性进行实验研究。本文的研究工作为超临界水部分氧化技术的发展提供了理论依据以及基本实验数据。

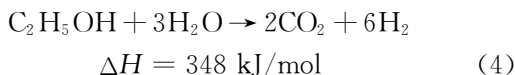
1 热力学分析

生物质在超临界水中气化是一个复杂的过程,Antal^[11]认为反应过程主要包括蒸汽重整、水气变换以及甲烷化 3 个平行反应,以模型化合物乙醇为例

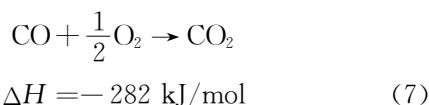
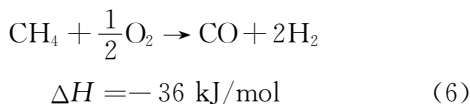
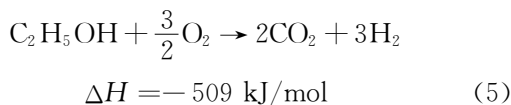


生物质若完全气化转化为 H_2 和 CO_2 ,那么反

应方程为



如果加入氧化剂,过程中还发生的反应有



完全气化反应(4)是吸热反应,而反应(5)~(7)为放热反应,因此部分氧化气化有可能在同一反应器中实现放热与吸热反应的耦合。这种内部加热方式消除了间接外部加热过程中存在的热阻,提高了系统的传热效率。同时,加入氧化剂也加快了反应速率,提高了生物质的气化率。

在前面的研究工作中,本课题组建立了葡萄糖以及原生生物质在超临界水中气化制氢的化学平衡模型,并利用该模型对超临界水气化制氢过程进行分析,获得了其热力学规律^[12]。本文以生物质模型化合物葡萄糖为例,利用该模型对超临界水部分氧化气化过程进行化学平衡分析,氧化剂为氧气。图 1 是温度为 500 °C、压力为 25 MPa、物料质量分数为 10% 时,氧化剂当量(E_R ,氧化剂加入量与物料完全氧化所需氧化剂的比值)对平衡气体产量(Y ,单位生物质干质气化后生成气体的量)的影响。从图中可以看出,化学反应达到平衡时,生物质完全气化,气体产物主要由 H_2 、 CO_2 、 CO 和 CH_4 组成。当氧化剂当量很小时,平衡气体产量 $Y_{\text{H}_2} > Y_{\text{CO}_2} > Y_{\text{CH}_4} > Y_{\text{CO}}$,其中 CO 产量很小,相对于其他气体可以忽略不计。随着氧化剂当量增加, H_2 、 CH_4 、 CO 的平衡产量逐渐减少,而 CO_2 的平衡产量逐渐增加。当氧化

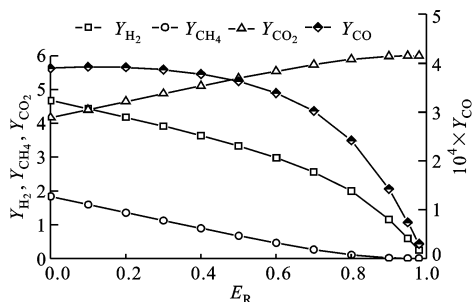


图 1 氧化剂当量对平衡气体产量的影响

剂当量较大时,平衡气体产量 $Y_{CO_2} > Y_{H_2} > Y_{CH_4} > Y_{CO}$. 由此可见,从热力学的角度上看加入氧化剂不利于产氢. 图 2 是气体体积分数随氧化剂当量变化的曲线. 从图中可以看出,平衡时气体产物组成随氧化剂当量变化的趋势与气体产量随氧化剂当量变化的趋势基本一致,随着氧化剂当量增加,气体产物中 H_2 、 CH_4 以及 CO 的体积分数减少,而 CO_2 的体积分数增加.

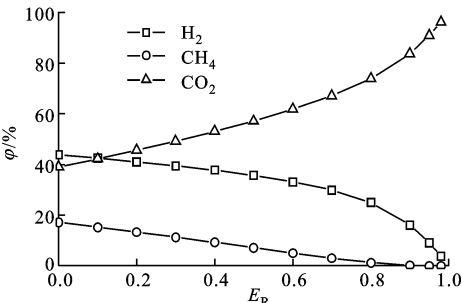


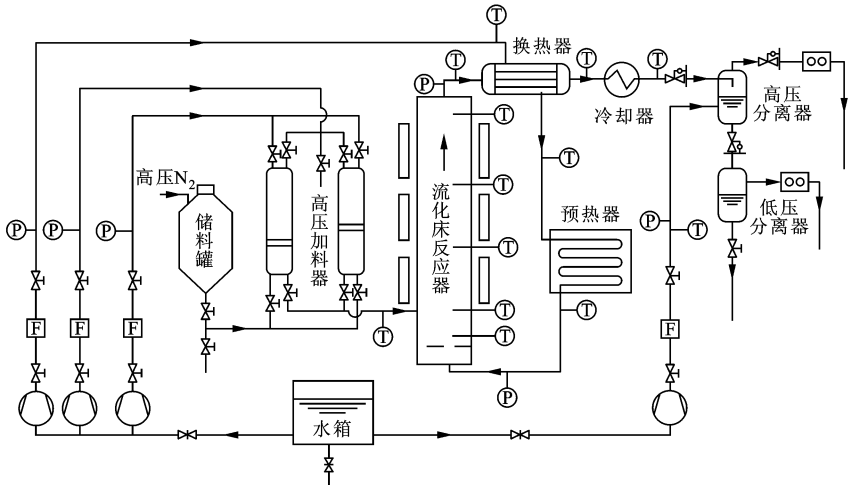
图 2 氧化剂当量对平衡气体组成的影响

2 实验装置与方法

本文的实验系统如图 3 所示. 实验装置采用流化床反应器,其材料为 316 不锈钢,流化段直径为 30 mm,悬浮段直径为 40 mm,反应器总长 915 mm,

设计温度为 650 ℃,压力为 30 MPa. 反应器中加入颗粒直径约为 0.1~0.15 mm 的石英砂作为床料,反应器沿轴向分布 5 个直径为 2 mm 的 K 型铠装热电偶,可测量反应器内不同测点的温度. 反应器外壁面布置多个直径为 0.5 mm 的壁面热电偶来测量温度. 具体实验装置和实验方法与文献[13]所述相同.

实验中使用的玉米芯来自陕西省西安市,其元素组成与工业分析结果如表 1 所示. 用植物粉碎机将玉米芯粉碎,使其颗粒小于 60 目. 玉米芯通过与羧甲基纤维素钠(CMC)混合的方法^[10]实现在高压条件下的连续输送. 进料前,将氧化剂直接与生物质快速混合,配置为相应质量分数的浆料. CMC 由上海山浦化工有限公司生产,物料中 CMC 合适的质量分数为 2%~3%. 葡萄糖由天津市津北精细化工有限公司生产. 实验中使用的氧化剂是质量分数为 30%的分析纯 H_2O_2 ,由天津市津北精细化工有限公司生产. 气体产物采用 HP6890 气相色谱仪分析: TCD 检测器,高纯氦气为载气,色谱柱为兰州化学物理所研制的 PLOT C-2000 毛细柱,六通阀进样,检测器温度为 230 ℃,载气流速为 10 mL/min,程序升温至 60 ℃保持 2 min,再以 30 ℃/min 的速率升至 150 ℃,保持 5 min.



Ⓟ: 压力表; ①: 温度传感器; F: 质量流量计; ○: 高压柱塞泵; □: 湿式气体流量计; ▽: 背压阀; X: 截止阀

图 3 超临界水流化床气化制氢实验系统

表 1 玉米芯元素组成与工业分析

w/%									热值/kJ·kg ⁻¹
C	H	N	S	O	水分	灰分	挥发分	固定碳	
40.22	4.11	0.39	0.04	42.56	9.71	2.97	71.21	16.11	16 650

注:表中数据为分析基结果,O 的质量分数值通过差减法确定.

3 实验结果与讨论

3.1 葡萄糖部分氧化气化制氢

图4是在温度为600℃、压力为25 MPa、物料流量为24.7 g/min、预热水流量为125.7 g/min的条件下,葡萄糖气化结果与氧化剂当量的关系,葡萄糖溶液的质量分数为10%。实验中用气化率(G_E)、碳气化率(C_E)、潜在产氢量(H_{YP})等参数对气化效果进行评价^[1]。从图中可以看出,随着氧化剂当量增加, G_E 、 C_E 升高,CO产量逐渐增加。气体产物中 H_2 的体积分数随着氧化剂当量的增加不断减少,而CO的体积分数逐渐增加, CH_4 的体积分数随着氧化剂当量增加不断减少。由于加入氧化剂使葡萄糖气化率增加得比较快,虽然气体产物中 H_2 的体积分数减少,但 H_2 产量先增加后减少。当氧化剂当量为0.2(质量分数为4.53%)时, H_2 产量达到了最大。 H_{YP} 随氧化剂当量的变化趋势与 H_2 产量随氧化剂当量的变化趋势一致。因此,加入合适计量的氧化剂可以增加 H_2 产量。气体产物中CO的体积分数比较高,与热力学计算结果并不一致,这主要是因为化学平衡表现的是反应过程的热力学极限,而实际气化反应主要受动力学的控制。

Sinag^[14]的研究表明,葡萄糖超临界水气化过程产生的主要中间产物包括酚类化合物、乙酸、甲酸、乙醛、甲醛等。甲醛与酚类化合物极易发生聚合反应生成酚醛树脂^[6]



而加入氧化剂 H_2O_2 后, H_2O_2 在超临界水中发生自由基反应^[15]



HCHO在OH的作用下发生分解生成 $CO^{[6]}$,HCHO被逐渐消耗,聚合反应(8)被抑制,因此加入氧化剂可以抑制焦油等高聚物的生成,这与实验观察到的结果一致。

3.2 玉米芯部分氧化气化制氢

图5是不同氧化剂当量对玉米芯气化的影响,反应条件如下:温度为650℃,压力为25 MPa,物料中玉米芯质量分数为5%,CMC的质量分数为2%,物料流量为25.1 g/min,预热水流量为125.9 g/min。从图中可以看出,随着氧化剂当量增加, G_E 、 C_E 快速增加,而 H_{YP} 逐渐减少, H_2 以及 CH_4 的产量也逐渐减少。在氧化剂当量较小时, H_2 产量变化比较小,而当氧化剂当量大于0.3(质量分数为4.37%)时, H_2 产量迅速减少。气体产物中 H_2 的体积分数随着氧化剂当量增加不断减少,当氧化剂当量为0.6时, H_2 的体积分数只有17.84%。 CO_2 的体积分数随氧化剂当量的增加而增加,CO的体积分数也有上升的趋势,但相对于葡萄糖部分氧化气化结果,CO的体积分数要低得多,这主要是因为原生生物质中存在少量的碱性化合物 K_2CO_3 ,它可以催化水气变换反应使CO转化为 $H_2^{[14]}$ 。从图中还

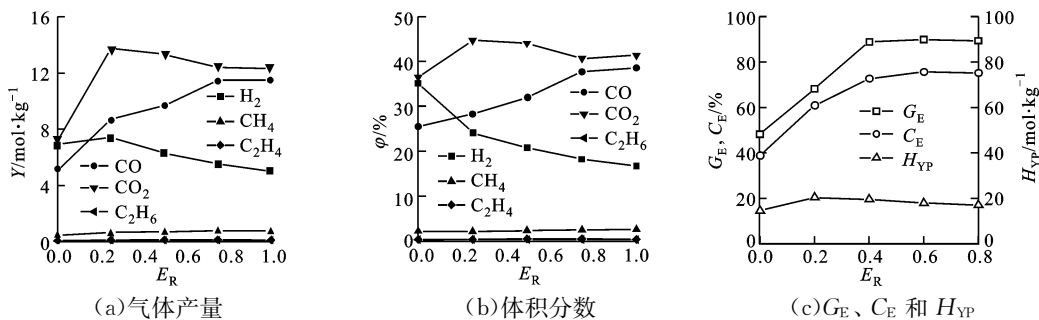


图4 氧化剂当量对葡萄糖气化结果的影响

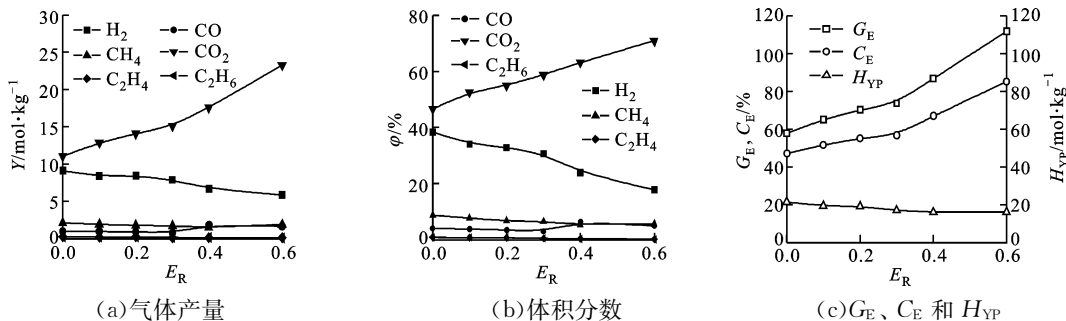


图5 氧化剂当量对玉米芯气化结果的影响

可以看出,CH₄ 的体积分数随氧化剂当量增加而减少.由此可见,少量氧化剂的加入可以抑制 CH₄ 的生成,提高生物质的气化率.

4 结 论

以葡萄糖为例对超临界水部分氧化气化反应进行化学平衡分析,计算结果表明随着氧化剂当量的增加,H₂、CO 以及 CH₄ 的产量减少,CO₂ 产量增加,气体产物中 H₂ 的体积分数减少,CO₂ 的体积分数增加.在超临界水流动化床中对葡萄糖以及玉米芯进行部分氧化气化制氢实验表明:加入氧化剂虽然降低了 H₂ 的体积分数,但大大提高了生物质的气化率,同时抑制了焦油的产生;在质量分数为 10% 的葡萄糖部分氧化气化过程中,当氧化剂当量为 0.2(质量分数为 4.53%)时,获得了最大的 H₂ 产量.

参考文献:

- [1] 吕友军,冀承猛,郭烈锦. 农业生物质超临界水气化制氢实验研究[J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(3): 238-242.
LÜ Youjun, JI Chengmeng, GUO Liejin. Experimental investigation on hydrogen production by agricultural biomass gasification in supercritical water [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(3): 238-242.
- [2] YOSHIDA Y, DOWAKI K, MATSUMURA Y, et al. Comprehensive comparison of efficiency and CO₂ emissions between biomass energy conversion technologies; position of supercritical water gasification in biomass technologies [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(3): 257-27.
- [3] 郝小红. 生物质超临界水气化制氢[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2004.
- [4] LÜ Y J, GUO L J, JI C M, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study [J]. Int J Hydrogen Energy, 2006, 31(7): 822-831.
- [5] HONG G T, SPRITZER M H. Supercritical water

- oxidation [EB/OL]. [2004-03-25]. <http://www.doe.gov/>.
- [6] WATANABE M, INOMATA H, OSADA M, et al. Catalytic effects of NaOH and ZrO₂ for partial oxidative gasification of n-hexadecane and lignin in supercritical water [J]. Fuel, 2003, 82(5): 545-552.
- [7] ARAI K, ADSCHIRI T, WATANABE M. Hydrogenation of hydrocarbons through partial oxidation in supercritical water [J]. Ind Eng Chem Res, 2000, 39(12): 4697-4701.
- [8] WATANABE M, MOCHIDUKI M, SAWAMOTO S, et al. Partial oxidation of n-hexadecane and polyethylene in supercritical water [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2001, 20(3): 257-266.
- [9] ARMBRUSTER U, MARTIN A, KREPEL A. Partial oxidation of propane in sub- and supercritical water [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2001, 21(3): 233-243.
- [10] JOHANSON N W, SPRITZER M H, HONG G T, et al. Supercritical water partial oxidation [EB/OL]. [2006-06-20]. <http://www.doe.gov/>.
- [11] ANTAL M J, MANARUNGSON S, MOK W S. Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water [J]. Adv Thermochem Biomass Convers, 1994, 3(2): 1367-1377.
- [12] YAN Q H, GUO L J, LÜ Y J. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification in supercritical water [J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(11): 1515-1528.
- [13] 吕友军. 生物质超临界水流动化床气化系统的研制与气化制氢特性研究[D]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 2007.
- [14] SINAG A, KRUSE A, SCHWARZKOPF V. Key compounds of the hydropyrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K₂CO₃ [J]. Ind Eng Chem Res, 2003, 42(15): 3516-3521.
- [15] SAVAGE P E. Organic chemical reactions in supercritical water [J]. Chem Rev, 1999, 99(2): 603-621.

(编辑 荆树蓉)