

生物质催化气化重整制取富氢气体的实验研究

谢玉荣, 沈来宏, 肖军, 谢大幸

(东南大学热能工程研究所, 210096, 南京)

摘要: 以流化床为气化反应器, 以固定床为重整反应器, 进行了生物质气化与重整制取富氢气体的实验研究. 在不同的气化温度条件下, 探讨 Ni 基催化剂、Ca 基催化剂和两者的机械混合型催化剂对制取富氢气体的影响. 实验结果表明: 随着气化反应器温度的提高, 3 种催化剂均促进了重质烃类的分解转化, 而 Ni 基和混合型催化剂使轻质烃的催化转化能力得到提升; 在 750~950 °C 范围内, 混合型催化剂具有最佳的催化效果, H_2 产率达到 79.4 g/kg, 产物气中的 H_2 体积分数为 53.6%~59.7%; 分别添加 Ni 基和 Ca 基催化剂时, H_2 产率分别达到 64.0 g/kg 和 57.9 g/kg, 产物气中的 H_2 体积分数均达到 40.3% 以上.

关键词: 生物质; 气化; 重整; 氢; 催化剂

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)05-0634-05

Experimental Research on Biomass Gasification and Reforming to Produce Hydrogen-Rich Gas

XIE Yurong, SHEN Laihong, XIAO Jun, XIE Daxing

(Thermal Energy Engineering Research Institute, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Experiments of biomass conversion to produce hydrogen-rich gas are carried out in gasification and reforming reactors. Three types of catalysts, i. e. nickel-based catalyst, calcium-based catalyst and mechanical mixture of the two catalysts, are adopted to catalyze gasification and reforming for hydrogen-rich gas. With temperature increasing, three types of catalysts show the enhanced catalytic conversion capabilities of heavy hydrocarbon, while Ni-based catalyst and mechanical mixture of the two catalysts demonstrate the upgraded catalytic reforming capacities of light hydrocarbon. In the range of 750 to 950 °C, the mechanical mixture exerts the optimum catalytic effect. The hydrogen concentration gets 40.3% - 49.3%, 47.9% - 54.1% and 53.6% - 59.7%, respectively; and the H_2 yield reaches 64.0, 57.9, and 79.4 g/kg, respectively, corresponding to these catalysts.

Keywords: biomass; gasification; reforming; hydrogen; catalyst

目前, 由于化石燃料的匮乏以及环境污染问题日益突出, 因此研究、开发和利用清洁的可再生能源成为能源工作者研究的重点. 生物质能由于储存量大、可再生、对环境污染小等优点成为目前能源领域研究的热点之一, 但生物质能在利用过程中存在诸多问题, 如焦油对应用系统的堵塞和腐蚀, 催化剂表

面积炭等, 这些问题严重制约生物质能产品的大规模生产和应用. 目前, 国内外的学者围绕这些问题做了大量的研究工作, 例如: 以焦油中典型的比较难分解的物质萘作为反应物, 通过改变 Co/MgO 和 Ni/MgO 两种催化剂的预处理条件和反应工况, 发现 Co/MgO 对焦油的分解具有更高的活性和稳定性^[1];

利用 Aspen Plus 软件,建立串行流化床气化反应器模型,模拟方解石、菱镁矿和白云石等催化剂对生物质气化过程的影响^[2]。

本文以 Ni 基催化剂、Ca 基催化剂和两者的机械混合型催化剂作为反应过程的添加剂,在重整反应器温度一定的条件下,通过改变气化反应器的温度,重点分析这 3 种催化剂对重质烃分解转化、H₂ 产率和 H₂ 含量的影响。

1 实验

1.1 实验装置和实验方法

整个反应过程在流化床气化反应器和固定床重整反应器中进行,系统简图见图 1,整个系统由水蒸气发生器、加料装置、气化反应器、重整反应器、电加热器、冷却和净化装置、气体收集装置组成。气化反应器和重整反应器均由不锈钢管制成,高为 580 mm,内径为 31 mm。在温控仪控制下,2 个反应器的温度可以稳定在设定值,其中重整反应器温度恒定在 550 °C,而气化反应器温度在 750~950 °C 范围内均匀地选择 5 个恒温实验点。在实验过程中,使用 TBP-50A 型恒压恒流泵把水注入蒸汽发生器,流量设定在 0.75 mL/min。

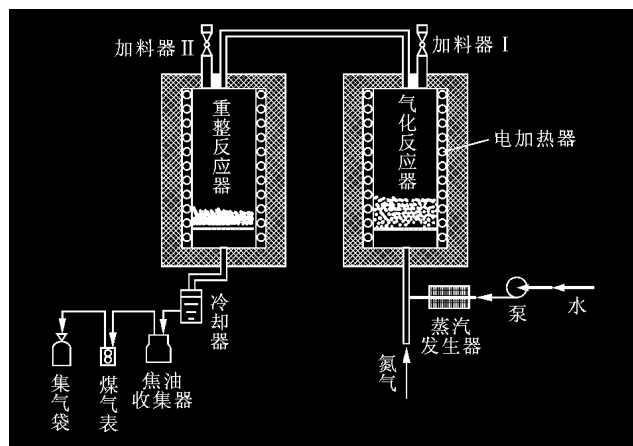


图1 生物质气化与重整实验系统示意图

当反应器温度达到设定值并稳定后,用高纯度 N₂ 吹扫反应器,将空气排出系统,确保生物质在无氧氛围中进行相关转化。实验以水蒸气作为气化介质,流量 100 mL/min 的 N₂ 作为载气,8 mL 粒径为 25~50 目的石英砂作为反应器的床料。实验过程中,生物质在气化反应器中发生快速热解、气化等反

应,产物气由上方的管路进入重整反应器,在此经催化剂作用后进入冷却器,此时产物气中的水蒸气和焦油被凝结并在焦油收集器中滤去。洁净的产物气通过煤气表计量后,用集气袋收集。通过美国 EMERSON 公司的 NGA2000 型多种气体分析仪,对收集的气体进行 H₂、CO、CO₂、CH₄、O₂ 等定量分析。

1.2 实验材料

实验使用稻壳作为反应原料,其工业分析和元素分析结果见表 1。实验使用的 Ni 基催化剂(以 Al₂O₃ 为载体,NiO 质量分数为 23%)在 950 °C 条件下,在 N₂ 气氛中煅烧 3 h,然后在煅烧炉内自然冷却到室温。Ca 基催化剂是在与 Ni 基催化剂相同的预处理条件下,通过煅烧天然石灰石(CaO 质量分数为 49.85%,烧失量为 40.34%)而制得。实验过程中使用的 Ni 基和 Ca 基催化剂粒径范围为 0.30~0.56 mm,在气化反应器和重整反应器中的使用量各为 2 g。机械混合型催化剂由预处理后的 Ca 基催化剂和 Ni 基催化剂以质量比 2:1 均匀混合,在气化反应器和重整反应器中的使用量各为 3 g。

2 结果分析

2.1 生物质气化过程的特征

生物质进入气化反应器后,经高温加热,生物质与催化剂迅速升温,首先发生一次热裂解反应,挥发分析出,主要生成一些大分子的碳氢化合物,这些大分子快速地发生二次热解反应,生成 H₂、CO、CO₂、CH₄ 和其他气态小分子 C_nH_m 烃类物质,同时还生成少量的焦油类重质烃和焦炭。在水蒸气氛围中,这些热解产物进一步发生水煤气反应、水汽变换反应以及烃类重整等相关反应,其中发生的主要反应如下^[3-7](反应热是在 0.1 MPa、25 °C 条件下的值)

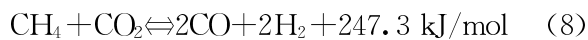
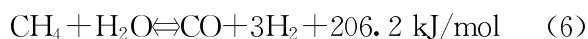
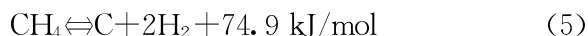
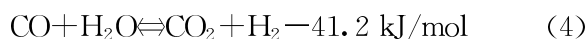
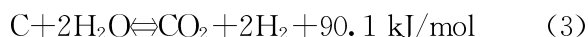
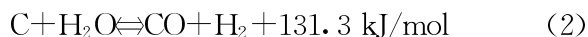
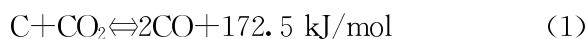
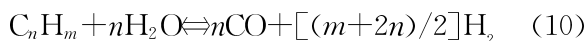
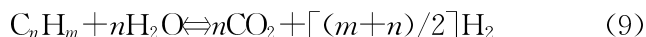


表 1 稻壳的成分分析结果

生物质	$w_{ad}/\%$								低位热值/MJ·kg ⁻¹
	V _{ad}	C _{ad}	W _{ad}	A _{ad}	C	H	N	O	
稻壳	58.33	13.46	9.74	18.47	34.21	4.55	0.91	41.86	13.024

注:V_{ad}为挥发分;C_{ad}为固定碳;W_{ad}为水分;A_{ad}为灰分;下标 ad 表示空气干燥基。



结合图2,依据各个温度点上的标准吉布斯自由能^[7],可从热力学角度分析相关因素对上述反应过程的影响.式(4)反应的正方向可以提高产物中的H₂产率和H₂含量,但随着温度的升高,因式(4)反应的吉布斯自由能逐渐变为正值,因此正向过程变得难以发生,故提高温度对式(4)反应是不利的,但对于其他反应过程而言,尤其是对烃类物质与水蒸气的反应,提高温度可以提高H₂产率.除提高温度外,依据吉布斯自由能原理,适当增加水蒸气的分压,或者降低反应过程中CO₂的分压,均可以使整个反应系统的吉布斯自由能变小,从而有利于系统向提高H₂产率方向变化.

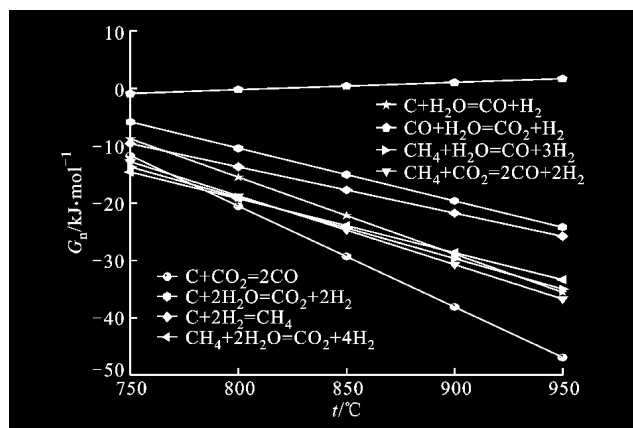
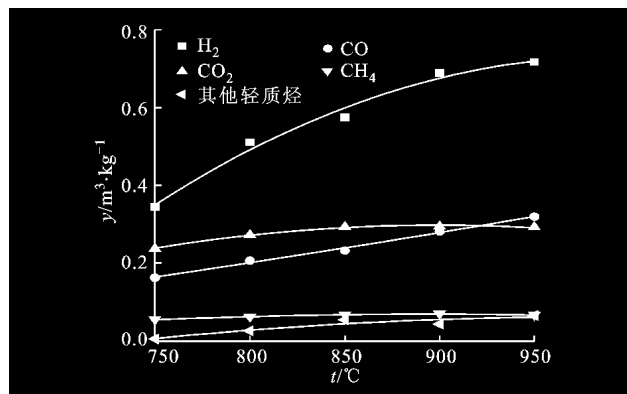


图2 相关反应的标准吉布斯自由能变化

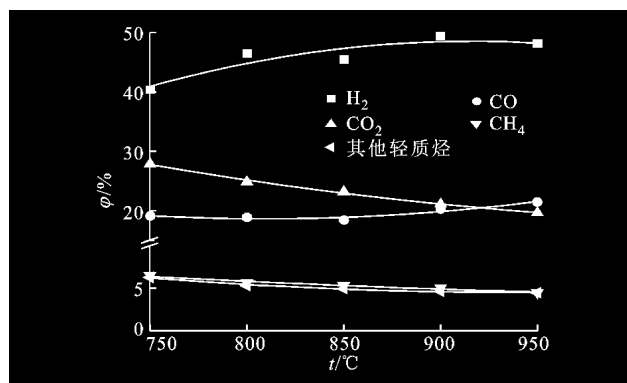
2.2 Ni基催化剂对气化和重整过程的影响

图3显示了在Ni基催化剂作用条件下,稻壳气化与重整终产物随温度升高的变化规律.由图3a可见,H₂产率在整体趋势上逐渐增加,变化范围为0.344~0.717 m³/kg,即30.7~64.0 g/kg,CO产率在整个温度范围内保持较大的增幅,CO₂、CH₄和其他轻质烃的产率增长幅度较小.出现这种情况的主要原因在于:①由于温度的提高以及Ni基催化剂的催化作用,使重质烃的二次热解活化分子数增多,加快了焦油类重质烃物质的转化反应速率,导致重质烃的分解量增加,进而促进了轻质烃产率的提高,而在Ni基催化剂的选择性作用下,轻质烃进一步发生水气重整反应(如式(6)~式(10)等),生成大量的CO、H₂和CO₂;②随温度提高,式(1)~式(3)反应的可能性变大^[8],此时系统中的活化分子数相对增加,反应速率加快,导致反应体系中CO、CO₂和H₂的净生成量变大,当进一步提高温度时,式(1)、(6)和(8)等反应的CO生成过程加剧,但式(4)反应受到抑制,使CO₂转化量降低,因此导致CO产率增

幅较大,而CO₂产率增幅变小;③依据吉布斯自由能原理,由于转化反应受到平衡条件制约,导致一部分轻质烃无法完全发生转化反应,因而生成气中存在一定量的CH₄和其他轻质烃,且在产率上均呈现轻微的增加趋势.



(a)气体产率



(b)气体体积分数

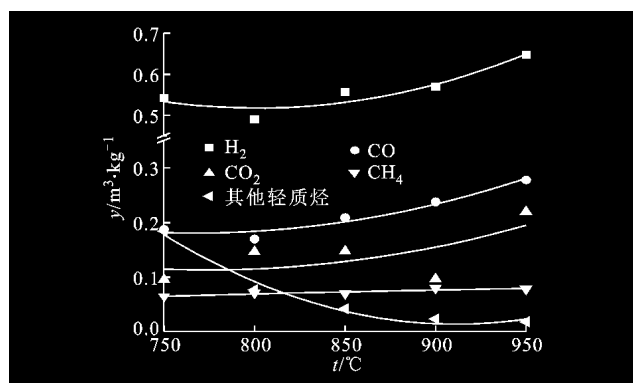
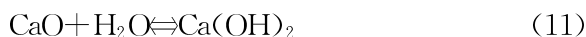
图3 Ni基催化剂作用下终产物随温度的变化

终产物气体的含量变化如图3b所示,H₂体积分数为40.3%~49.3%,在中低温段(750~850 °C)增加幅度较大,而在高温段(850~950 °C)变化较小,CO₂、CH₄和其他轻质烃的含量呈现降低趋势,但CO的含量随温度升高逐渐增多.出现这种情况的主要原因是:在低温段时,H₂具有最大的产率增幅,其次是CO,因此导致H₂和CO在产物气中所占的体积份额较大;在高温段时,H₂产率的增幅变小,而式(4)反应受到抑制,导致CO的产率变大,因而CO含量逐渐增加,而H₂含量变化较小;在整个温度段,其他产物的增幅均较小,故其含量呈现逐渐降低趋势.

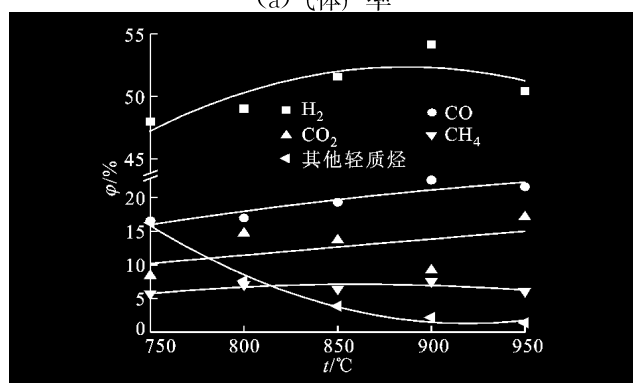
2.3 Ca基催化剂对气化和重整过程的影响

图4显示了在Ca基催化剂作用下,稻壳气化与重整终产物随温度升高的变化规律.在整个温度变化范围内,H₂产率逐渐增加,变化范围为0.49~0.648 m³/kg,即43.8~57.9 g/kg,CO和CO₂的产

率也不断增加,CH₄ 产率变化不明显,其他产物的产率随温度上升而急剧下降,如图 4a 所示. 出现这种情况的主要原因是:①在气化反应器中,Ca 基催化剂促进了焦油类重质烃的分解,产生大量其他类轻质烃,但 Ca 基催化剂对轻质烃的催化重整性能差,使其在低温时的净产率偏大,随着温度上升,活化的轻质烃数量增多且转化量增加,发生式(9)和(10)等反应,因此导致轻质烃产率随温度上升而急剧下降,而 CO、CO₂ 和 H₂ 的产率却逐渐增加;②在气化反应器中,Ca 基催化剂对 CO₂ 的作用过程受 CO₂ 含量的影响,在中低温反应条件下,生物质气化初始阶段会产生含量较高的 CO₂,即 CO₂ 的分压较大,导致 CO₂ 在水蒸气的作用下可以快速与 CaO 作用生成 CaCO₃,进而可以降低反应器中 CO₂ 的含量,使式(3)、(4)、(7)和(8)等反应的吉布斯自由能降低,促进相关反应的发生,因此引起 H₂ 产率的提高,而在反应后期,由于 CO₂ 的分压降低,CaCO₃ 又发生缓慢分解,生成 CO₂,因此 CO₂ 的产率可以保持随温度上升而增加;③在重整反应器中,Ca 基催化剂通过下列式(11)~(13)反应,改变产物中 CO₂ 的含量,从而降低系统的吉布斯自由能,减小化学平衡对式(4)、(7)和(9)反应的抑制作用,进而提高系统的 H₂ 产率^[9].



(a) 气体产率



(b) 气体体积分数

图4 Ca 基催化剂作用下终产物随温度的变化



终产物气体含量的变化如图 4b 所示, H₂ 体积分数先增加后降低, 其值在 47.9%~54.1% 之间, CO 和 CO₂ 的含量不断上升, CH₄ 和其他轻质烃的含量随温度上升逐渐下降. 结合图 4a, 在高温段时尽管 H₂ 产率的增加幅度较大, 但同时 CO 和 CO₂ 产率的增长幅度也较大, 因此导致 H₂ 在总产物气中的含量降低. 由于 CH₄ 的产率增长量小, 其他轻质烃的产率也不断减小, 因此在产物气总产率增加的情况下, 它们的含量随温度上升而逐渐降低.

2.4 混合型催化剂对气化和重整过程的影响

图 5 显示在混合型催化剂作用下, 稻壳气化与重整终产物随气化温度上升的变化规律. 产物气中 H₂ 产率为 0.558~0.889 m³/kg, 即 49.9~79.4 g/kg, 高于催化剂单独作用下相应的 H₂ 产率. H₂ 和 CO 的产率均随温度升高而增加, 但 CO₂ 的产率却先增加后降低, CH₄ 的产率有少许增加, 其他轻质烃随温度升高逐渐降低, 如图 5a 所示. 出现这种变化的原因可能是:①在气化反应器中, 混合型催化剂中的 Ca 基和 Ni 基成分共同加强了大分子重质烃的分解, 生成大量的轻质烃, 在 Ni 基成分作用下, 这些轻质烃重整反应的活化能降低, 活化分子数增多, 导致式(6)~(8)和式(9)、式(10)反应加剧, 从而引起 H₂、CO 和 CO₂ 含量的增加, 而 Ca 基物质在中低温条件下可以提高 CO₂ 的含量, 减小化学平衡对上述反应的约束, 且在高温条件下可以使重质烃的催化转化能力得到进一步提升, 可见混合型催化剂更多地提高了 H₂ 产率和含量;②在气化反应器中, 温度的上升可以加剧式(1)~(3)反应, 引起 H₂、CO、CO₂ 产率的提高;③在 550 °C 重整反应器中, 式(4)反应得到加强, 一方面低温有利于反应进行, 另一方面 Ni 基成分降低了反应的活化能, 加快了反应的速率, 而 Ca 基成分吸收 CO₂, 降低 CO₂ 含量, 从而降低反应的吉布斯自由能, 减小化学平衡对式(4)反应的抑制, 共同促进 CO 最大程度的转化. 引起 CO₂ 产率变化的可能原因是:随着温度提高, 在混合型催化剂作用下, 式(1)反应得到加强, 而式(3)、式(9)反应在竞争反应中的发生概率相对较小, 且高温不利于式(4)反应进行, 最终导致 CO₂ 产率随着温度的上升而降低.

各产物气含量随温度升高的变化规律类似于其产率的变化规律, 如图 5b 所示. H₂ 和 CO 含量的增加与各自的产率增幅有关, H₂ 的体积分数为

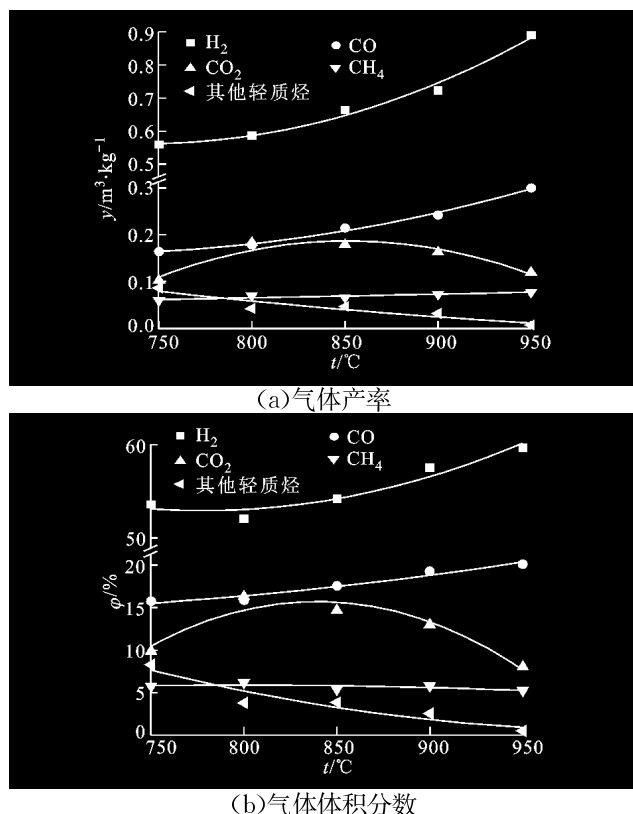


图5 混合型催化剂作用下终产物随温度的变化

52.1%~59.7%。CO₂ 的含量先增加后降低,受其产率影响,CH₄ 产率的变化较小,而其他轻质烃的产率不断降低,直接导致其含量不断降低。

3 结 论

(1)Ni 基催化剂具有较强的活性,对焦油具有较强的催化转化功能,对不饱和和轻质烃具有较高的催化重整性能。相对于 Ca 基催化剂而言,Ni 基催化剂在整个温度段对 H₂ 生成都具有更强的促进作用,从而促进了 H₂ 产率的提高。

(2)Ca 基催化剂在中低温条件下可以改变气化反应过程中的 CO₂ 含量,降低系统的吉布斯自由能,减小化学平衡作用对反应过程的抑制,从而使反应向有利于提高 H₂ 产率的方向进行,进而提高 H₂ 产率;在整个温度范围内对焦油类重质烃具有较强的催化转化能力,且随着温度的上升,其催化性能得到进一步加强;在重整反应中可以吸收 CO₂,提高产物气中 H₂ 的含量和产率。

(3)混合型催化剂具有最佳的催化性能,可从热力学和化学动力学两个方面同时改善反应过程,其中的 Ca 基和 Ni 基成分充分体现了各自的催化优势,提高了 H₂ 产率(49.9~79.4 g/kg)和 H₂ 体积分数(52.1%~59.7%)。由于 Ca 基和 Ni 基成分的

协同效应,在减少 Ni 基催化剂使用量的条件下,仍可以得到最佳的催化效果。Ca 基成分可以吸收 CO₂,使制取的生物质气体具有较高的 H₂ 含量。相比 Ca 基催化剂,在多添加 1 g Ni 基催化剂后,最大 H₂ 产率提高了 37.1%;相比 Ni 基催化剂,在减少 1 g Ni 基催化剂而增加 2 g Ca 基催化剂后,最大 H₂ 产率提高了 24.1%。可见,合适的 Ca 基和 Ni 基催化剂混合比以及生物质和催化剂质量比可以较好地提高 H₂ 产率。

参考文献:

- [1] TAKESHI F, ATSUSHI T. Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar [J]. *Applied Catalysis*, 2005, 278(2): 207-212.
- [2] 沈来宏,肖军,高杨. 串行流化床生物质催化制取氢模拟研究[J]. *中国电机工程学报*, 2006, 26(11): 7-11. SHEN Laihong, XIAO Jun, GAO Yang. Simulation of hydrogen production from biomass catalytic gasification in interconnected fluidized beds [J]. *Proceedings of the Chinese Society of Electrical Engineering*, 2006, 26(11): 7-11.
- [3] MENG Ni, LEUNG D Y C, LEUNG M K H, et al. An overview of hydrogen production from biomass [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(5): 461-472.
- [4] CHAUDHARI S T, DALAI A K, BAKHSHI N N. Production of hydrogen and/or syngas (H₂ + CO) via steam gasification of biomass-derived chars [J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(4): 1062-1067.
- [5] KOICHI M, TAKAAKI S, KOJI K, et al. Mechanism of woody biomass pyrolysis and gasification in a fluidized bed of porous alumina particles [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(3): 1315-1320.
- [6] DEVI L, CRAJE M, THUNE P, et al. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasification: catalyst characterization [J]. *Applied Catalysis*, 2005, 294(1): 68-79.
- [7] 浙江大学普通化学教研组. 普通化学[M]. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 1995: 462-465.
- [8] 马隆龙, 吴创之, 孙立. 生物质气化技术及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 52-53.
- [9] XU Guangwen, TAKAHIRO M, TOSHIYUKI S, et al. Distinctive effects of CaO additive on atmospheric gasification of biomass at different temperatures [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(15): 5864-5868.

(编辑 葛赵青 赵大良)