

超临界水中花生壳气化制氢催化剂的筛选与研究

裴爱霞, 张锐, 金辉, 郭烈锦

(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: 在釜式反应装置上,以原生生物质花生壳为原料、CMC为添加剂,对不同种类的催化剂在超临界水中生物质催化气化制氢的影响进行了实验研究. 温度水平选择为 400 °C,压力控制在 22~24 MPa 范围内,物料的质量分数为 10%,催化剂包括 ZnCl_2 、 K_2CO_3 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 LiOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、Raney-Ni、橄榄石和白云石. 实验结果表明:各种催化剂的催化效果有很大的区别,骨架催化剂 Raney-Ni 的大比表面积和特殊的电子层结构,使得生物质在超临界水中较低温度条件下可以达到良好的气化效果,在所考察的几种类型催化剂中,Raney-Ni 的产氢效率最高,达到 28.03 g/kg,是一种极具潜力的超临界水生物质制氢催化剂.

关键词: 生物质;超临界水;气化;制氢

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)07-0913-06

Research on Catalysts and Their Catalytic Characteristics for Hydrogen Production by Gasification of Peanut Shell in Supercritical Water

PEI Aixia, ZHANG Rui, JIN Hui, GUO Liejin

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

Abstract: Experiments were conducted with an autoclave reactor to investigate the effects of catalysts on the reaction. Peanut shell, mixed with sodium carboxymethylcellulose, was gasified at 400 °C and in the range from 22 to 24 MPa with different catalysts, including Raney-Ni, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NaOH , KOH , LiOH , ZnCl_2 , dolomite and olivine. The results show that the biomass was gasified almost completely in the presence of Raney-Ni and the hydrogen production reached up to 28.03 g/kg. The highest activity can be attributed to the skeleton frame of Raney-Ni and the electronic shell of Ni. In addition, the related catalytic mechanism and kinetics were discussed based on the experiment results.

Keywords: biomass; supercritical water; gasification; hydrogen production

能源危机和环境污染是当今世界两大主要问题. 大力开发利用可再生能源已引起世界各国的关注. 利用生物质超临界水气化制氢,可将大量低品质的生物质能转化为清洁、可储存、可运输的高品质氢能,气化过程也比较清洁,基本不产生氮氧化物和焦油,不产生二次污染,使人类有希望摆脱化石燃料枯竭及其大规模使用带来的威胁和环境污染问题,具有很好的发展前景和经济优势.

催化剂是生物质气化反应中的主要影响因素,

适当地加入催化剂,可以增加化学反应率,改变反应历程,为反应提供一条能垒较低的反应途径. 加入不同的催化剂可以产生不同的气化效果和产氢率. 文献[1-3]的研究表明, KOH 和 K_2CO_3 等碱金属催化剂的加入可提高气体中 H_2 和 CO_2 的含量,大大降低 CO 含量,同时提高反应速率、抑制灰分和焦油生成. 文献[4]以 NaOH 为催化剂,以纤维素和木质素为原料进行实验,结果表明: NaOH 的加入可以提高气体、水溶物以及固体产物的产量,提高气体中氢

气的含量.文献[5]对 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的催化作用进行了研究,总结出 HyPr-RING 方法.1998 年,文献[6]报道了氯化物在甘蔗渣气化过程中的催化效果,发现 ZnCl_2 对氢气的生成有明显促进作用,产氢量是其他氯化物(如 LiCl 、 NaCl 、 KCl 等)的 5~8 倍.文献[7-8]分别对 Ni 、 Raney-Ni 进行了报道,表明 Raney-Ni 催化剂在较低温度下就能促进生物质气化.生物质在超临界水中气化反应催化剂的种类繁多,有些催化剂只有在较高的温度下才有催化性能,不利于节约能源,因此对不同种类催化剂在低温条件下进行研究、比较和筛选具有重要的意义.

本文选取 ZnCl_2 、 K_2CO_3 、 KOH 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 LiOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 Raney-Ni 、橄榄石和白云石做催化剂,对 400 °C 时超临界水中花生壳气化制氢反应进行了实验研究,以花生壳的气化程度和产氢效率为评价标准,比较了不同种类催化剂的催化效果,对不同催化剂的催化反应机理进行了分析,初步探索了催化剂作用下生物质制氢的反应途径.

1 实验装置与方法

实验在西安交通大学多相流国家重点实验室的釜式反应装置^[9]上完成.反应釜材料为 316L 不锈钢,容积为 140 mL,设计温度和压力为 650 °C、35 MPa,采用电炉辐射加热,功率为 1.2 kW.反应釜密封后用氮气清空,充入氮气,压力达到 4 MPa 时开始升温,平均升温速率为 18 °C · min⁻¹.加初压是为避免水在加热过程中汽化为水蒸气而使加热效果变差.温度达到 400 °C 时,保温 20 min,以使反应充分进行,产物组分达到稳定.反应完成后,采用空冷方式冷却.气体产物由反应器上部的小孔导出,经湿式流量计计量后,用气袋收集.液体产物经过滤后收集、称量.过滤后剩余的固体用丙酮洗涤、干燥、收集,部分用于高倍电镜扫描(SEM)测试.

实验使用湖北黄冈产的花生壳为原料,用植物粉碎机加工成颗粒,然后用 80 目标准筛过筛.花生壳样品的元素分析和工业分析如表 1^[10]所示.添加剂 CMC 为微黄色粉末,由上海三浦化工有限公司

生产,用于充分混合生物质与催化剂^[11]. Raney-Ni ($w(\text{Ni}) \geq 90\%$, $w(\text{Al}) \leq 7\%$,含微量 Fe 元素)由大连通用化工有限公司生产,其余催化剂均为分析纯.

花生壳在 70 °C 下干燥至质量恒定,取 1 g,CMC 取 0.3 g, Raney-Ni 保存在水中,称取时在其呈水浆态进行,取 1.089 g,含 Raney-Ni 约 0.5 g,其他催化剂各取 1 g,去离子水经超纯水器过滤,取 10 g,用玻璃棒搅拌物料使其混合均匀,静止至不分层时开始实验.气体产物由 HP6890 气相色谱进行定性和定量分析.采用 TCD 热导检测器,色谱柱选用兰州化学物理所研制的 PLOT C-2000 毛细柱,载气为 N_2 .检测器温度为 230 °C,压力为 55.12 kPa,载气流速为 10 mL/min.升温程序为:60 °C 保持 2 min,以 30 °C/min 升至 150 °C,保持 2.5 min.所用标准混合气体由北京氦普北分气体工业有限公司提供.

2 实验结果

2.1 不同催化剂对气化效果的影响

图 1 所示为在相同实验条件下,不添加催化剂与分别添加 LiOH 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 K_2CO_3 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 ZnCl_2 、 Raney-Ni 、橄榄石和白云石作催化剂时,花生壳在超临界水中的气化结果,实验中使用的水、CMC、生物质、 LiOH 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 K_2CO_3 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 ZnCl_2 、雷尼镍、橄榄石、白云石的质量分别为 10、0.3、1、1、1、1、1、1、1、1、1 g,温度为 400 °C,反应时间为 20 min.

反应前后物质质量的平衡系数介于 91%~98% 之间.本文中用气化率 G_{E} 、氢气化率 G_{H_2} 、碳气化率 G_{CE} 表示催化剂作用下生物质气化的程度,用气体产物中不同气体的体积分数 φ_{r} 表示催化剂对气体的选择性,用氢气产气率 Y_{H_2} 和潜在氢气产气率 Y_{PH_2} 表示催化剂作用下生物质制取氢气的能力.由图 1 可以看出,在低温条件下,碱金属化合物对气化率和碳气化率的影响不大. Na_2CO_3 、 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作催化剂时,氢气化率均有所提高,但幅度不大,而在 K_2CO_3 和 KOH 的作用下,氢气化率有很大提高.就氢气化率而言,碱金属阳离子

表 1 花生壳的工业分析和元素分析

$w/\%$									热值/ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
C	H	N	O	S	水分	灰分	挥发分	固定碳	
43.80	4.92	1.52	34.10	0.17	7.99	7.50	65.85	18.66	16 425.30

(Na^+ , K^+)的影响远远大于阴离子(CO_3^{2-} , OH^-)的影响。当用 ZnCl_2 作催化剂时,气体生成量较少,但相对于不加催化剂的情况,气化率、碳气化率和氢气化率均有所提高。当用白云石作催化剂时,氢气化率略有提高,橄榄石比白云石气化效果要好。Raney-Ni 催化剂对气化率、碳气化率和氢气化率的影响均最突出,与不加催化剂相比,分别提高了 53.90%、34.25%和 86.51%。

2.2 不同催化剂对制氢能力的影响

图 2 所示为在与图 1 同样的实验条件下加入不同种类催化剂时,所得气体产物 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 的体积分数,实验中使用的水、CMC、生物质、 LiOH 、 Na_2CO_3 、 NaOH 、 K_2CO_3 、 KOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 ZnCl_2 、Raney-Ni、橄榄石、白云石的质量分别为 10、0.3、1、1、1、1、1、1、1、1、1 g,温度为 400 °C,反应时间为 20 min。

由图 2 可以看出:不加催化剂时,气体产物中氢气的含量很低, CO 和 CO_2 含量较高,加入碱性化合物催化剂后,氢气的含量提高, CO 和 CO_2 的含量大幅度降低;碱金属的氢氧化物和碳酸盐比较起来,采用碳酸盐作催化剂时气体产物中 CO_2 的含量要高,这可能是由于碱金属的氢氧化物溶液吸收了 CO_2 ;当用 ZnCl_2 作催化剂时,氢气的体积分数提高到 32.79%, CO 的体积分数降低到 6.82%,但 CO_2 体积分数较高,为 47.35%;在橄榄石和白云石的作用下,氢气含量有所提高, CO 含量降低,但用橄榄石作催化剂时, CO_2 的体积分数达到了 51.99%;当用 Raney-Ni 作催化剂时,氢气的体积分数为 30.88%,而 CO 的体积分数仅为 3.97%,与不加催化剂相比

降低了 12.58%,也比采用其他催化剂时有很大幅度的减少,与其他催化剂的不同之处还在于 Raney-Ni 促进了 CH_4 的生成,当添加了 Raney-Ni 后,气体产物中 CH_4 的体积分数为 27.93%,比不加催化剂增加了 14.92%,比添加 LiOH 时增加了 15.26%。

由图 3 可以看出(实验条件不变):在不加催化剂时,氢气产率仅仅为 7.44 g/kg;加入 Na_2CO_3 和 NaOH 时,氢气产率只有 8.17 和 9.13 g/kg,而在 K_2CO_3 和 KOH 的作用下,氢气产率分别为 14.65 和 18.20 g/kg,由此可见碱金属阳离子对生物质气化制氢有很好的催化作用, K^+ 比 Na^+ 更有利于氢气的生成;当加入 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 作催化剂时,氢气产率比不加催化剂时增加了 9.89 g/kg;加入 ZnCl_2 作催化剂时,氢气产率比不加催化剂时提高了 6.13 g/kg;当用橄榄石和白云石作催化剂时,产氢效果不如其他催化剂;当用 Raney-Ni 作催化剂时,对氢气的选择性不是最高,但由于它的气化率、碳气化率和氢气化率最高,所得的产氢效率和潜在产氢效率也最高,比不加催化剂时分别提高了 20.59 和 28.75 g/kg,也远远高于碱性化合物和其他催化剂。

3 不同催化剂催化机理的探讨

3.1 Raney-Ni 的催化机理

Raney-Ni 催化剂是一种多孔、大比表面积的骨架催化剂^[12],颗粒呈海绵状,由直径为 3~15 nm 的镍晶粒聚集而成。这些晶体的表面缺陷为吸附、活化反应物分子提供了良好的环境,可能就是 Raney-Ni 催化剂具有高活性的原因^[13]。

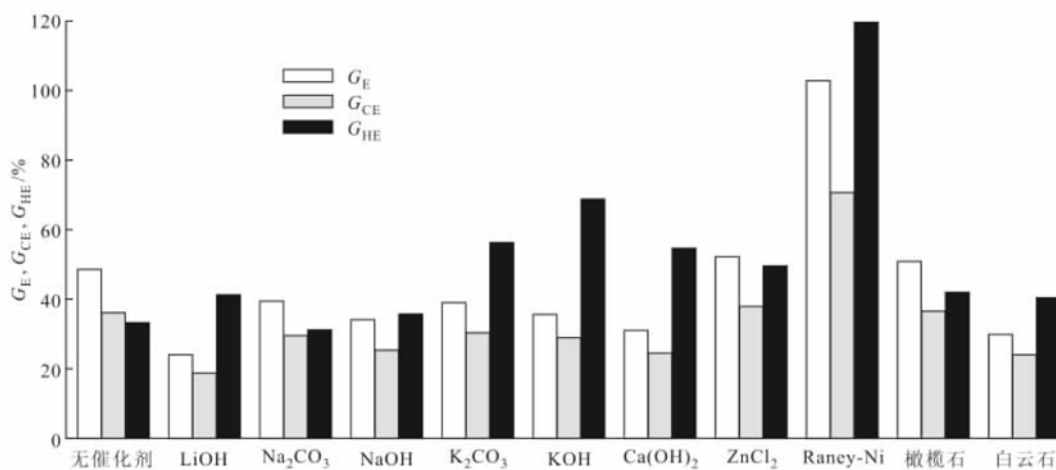


图 1 不同种类催化剂作用下生物质气化效果的比较

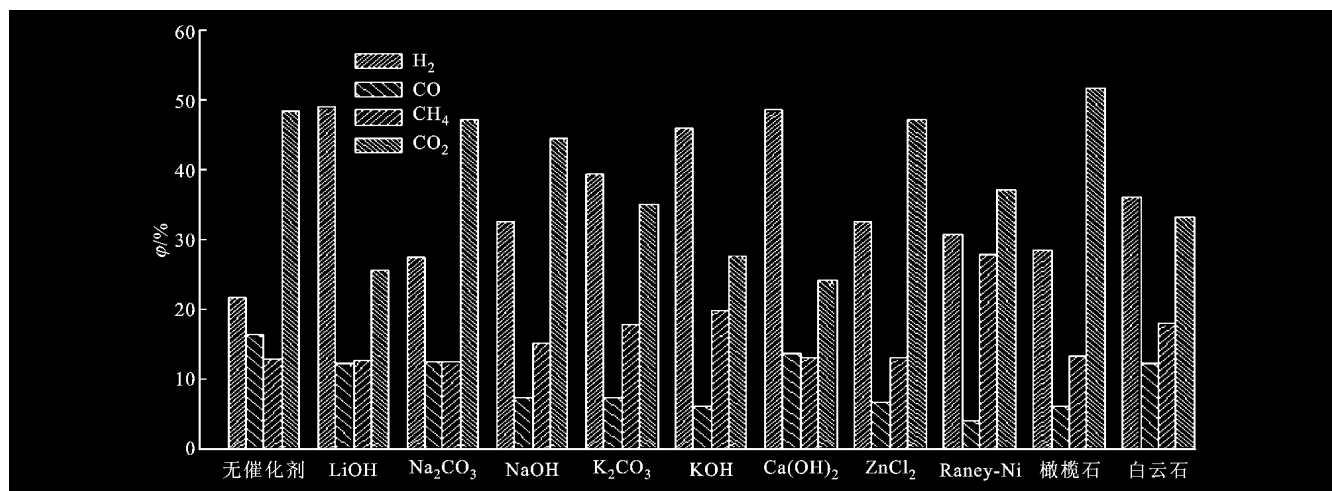


图2 不同种类催化剂对气体选择性的影响

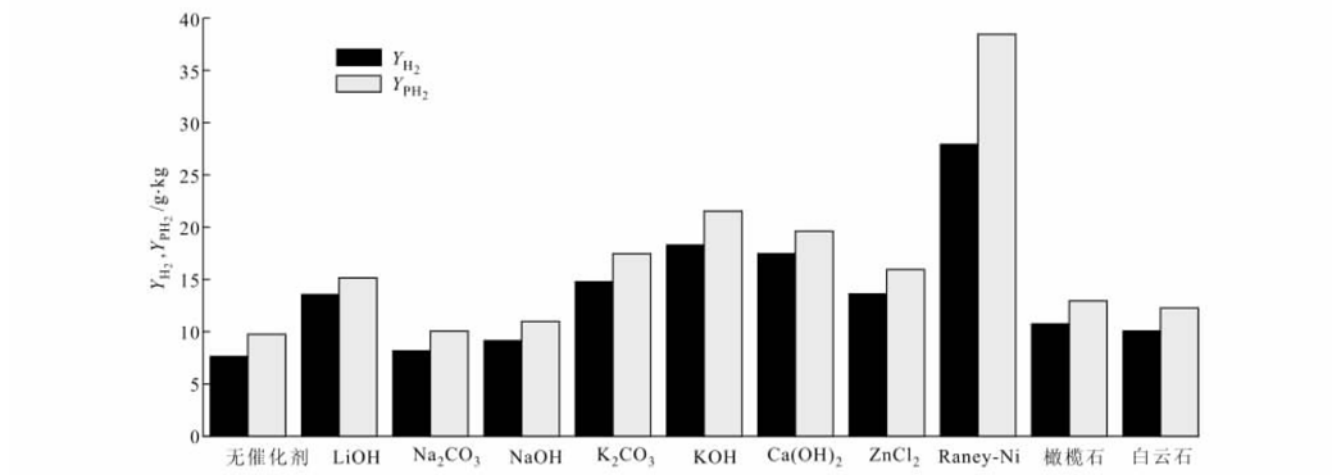


图3 不同种类催化剂对产氢能力的影响

图4所示为新鲜 Raney-Ni 催化剂的高倍电镜扫描图,可以看出 Raney-Ni 表面主要分为金属 Ni 晶粒和散状金属 Al 两大分布区域,两者均匀交叉分布.图5所示为反应后 Raney-Ni 的 SEM 图.反应后合金中 Ni 和 Al 的颗粒表面均呈疏松多孔状,放大后继续观察可以发现 Ni 颗粒表面小孔密布,呈现蜂窝状.由此推测,生物质颗粒以镍晶格缺陷为载体,在超临界水中迅速热解、气化,生成的 CO、CO₂、H₂ 以及 H₂O 分子,又被吸附在 Raney-Ni 活性中心周围发生水-气转化、甲烷化等反应.

就微观理论而言, Ni 的外层电子结构为 3d⁸4s²,在金属能带中 4s 能带较宽,3d 能带较窄,s 带和 d 带有部分是重叠的,这样原来 10 个价电子并不是按 2 个在 s 能带、8 个在 d 能带,而是留下 2 个 d 带空穴的方式分配.所谓 d 空穴就是 d 能带上有能级而无电子,它具有获得电子的能力. d 带空穴越多,则说明未配对的 d 电子越多(磁化率越大),对反

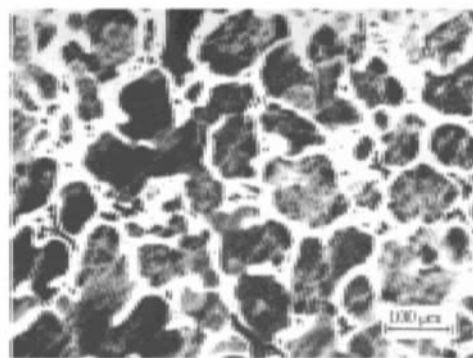


图4 新鲜 Raney-Ni 的 SEM 图

应分子的化学吸附也越强.金属 Ni 原子表面所暴露的空配位,代表了金属原子没有得到满足的化学作用力,其数量级与使金属原子聚集在一起的化学作用力相当.因此, Ni 金属催化剂在较低的温度就能表现出催化能力,这种能力表现在催化剂对反应物分子的选择性化学吸附及吸附作用的强弱上.在超

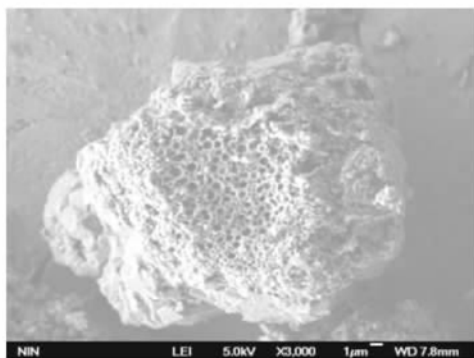


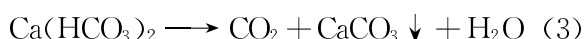
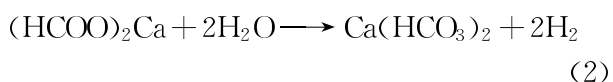
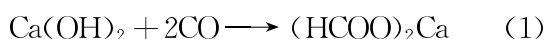
图5 反应后 Raney-Ni 的 SEM 图

临界水中生物质制氢的反应中, Ni 原子吸附碳氢化合物, 与表面的碳氢化合物中的氢结合, 形成金属氢化物, 这种氢化物具有可变组成, 在加热时可重新放出氢气. Ni 催化剂对于甲烷生成的影响可由氢与镍之间的反应解释, 氢在镍表面被吸附和解吸, 提供原子氢可与葡萄糖提供的碳结合而生成甲烷.

3.2 碱金属化合物的催化机理

Sinag 等人^[14] 在温度为 400~500 °C、压力为 30~50 MPa 时, 研究了 K_2CO_3 催化剂的加入对葡萄糖在超临界水中气化制氢的影响, 提出 K_2CO_3 的加入使反应速率提高, 这是由于水在超临界状态下自身的物理性质, 如介电常数、密度等的变化所引起的. 不利的反应是 K_2CO_3 的加入增加了酚的生成. 当升高压力或者降低温度时, 酚类的含量减少, 部分分解为酸和乙醛. 随着反应时间的增加, 酚的含量逐渐减小. 乙酸是葡萄糖在超临界水中气化制氢过程中相当稳定的中间产物, 在 K_2CO_3 存在的情况下, 乙酸的产量减少.

$Ca(OH)_2$ 与其他碱性化合物的不同之处在于, $Ca(OH)_2$ 可以吸收气体产物中的 CO_2 生成 $CaCO_3$ 固体, 由此从反应系统中退出, 从而促进了反应向生成氢气的方向进行, 化学反应式如下



3.3 $ZnCl_2$ 的催化机理

使用 $ZnCl_2$ 作催化剂有利于氢气的生成, 并能抑制 CO 的产生. 氢气化率、氢气产率和潜在氢气产率高的原因可能是: 在超临界水中, $ZnCl_2$ 对花生壳中的纤维素起润胀、胶溶以至溶解作用, 渗透到原料内部, 溶解纤维素而形成孔隙, 增加了催化剂和生物

质分子的接触面积, 同时高温下 $ZnCl_2$ 具有催化脱水作用, 使花生壳中的氢、氧原子以水的形式分离出来, 也促进了水-气变换反应向正方向进行.

3.4 橄榄石和白云石的催化机理

橄榄石对生物质气化产氢有催化作用, 在超临界水中, 能够和水反应得到氢气和甲烷. 煅烧后的白云石催化剂形成 $CaO-MgO$ 的络合物, 颗粒的表面具有极性活化位, 可以吸附碳氢化合物, 使 C—C 键、C—H 键断裂, 促进水-气变换反应和重整反应, 得到小分子的气体产物和液体产物. 白云石对焦油和焦炭中的大分子碳氢化合物的分解有催化作用.

4 结 论

在相同的实验条件下, 利用不同种类的催化剂进行了花生壳在超临界水中气化制氢的实验研究. 对采用不同催化剂时生物质的气化效果和产氢能力进行了比较, 并对不同催化剂的催化反应机理进行了分析, 初步探索了不同催化剂作用下生物质制氢的反应途径. 根据以上实验和分析结果, 得出以下结论.

(1) 碱性化合物催化剂可以提高反应速率、抑制灰分和焦油的生成, 在反应过程中形成甲酸盐, 强化水-气转换反应, 可以促进氢气的生成.

(2) $ZnCl_2$ 可以溶解花生壳中的纤维素, 增加催化剂和生物质分子的接触面积, 同时可促进水-气变换反应向正方向进行. 在用 $ZnCl_2$ 作催化剂时, 氢气的质量分数高达 32.79%, 氢气化率比不加催化剂时提高了 6.13 g/kg.

(3) 在超临界水中, 橄榄石对生物质气化产氢有催化作用, 能够和水反应得到氢气和甲烷. 煅烧后的白云石催化剂可形成 $CaO-MgO$ 的络合物, 颗粒表面具有极性活化位, 可促进水-气变换反应和重整反应.

(4) Raney-Ni 是大比表面积的骨架金属催化剂, 有很高的活性. Raney-Ni 催化剂对气化率、碳气化率和氢气化率的影响均最突出. 在本文选择的几种类型催化剂中, Raney-Ni 的产氢效率和潜在产氢效率也最高. 此外, Raney-Ni 催化剂价格低廉, 来源广泛, 催化性能可改进的领域宽广, 因此 Raney-Ni 催化剂是一种极具潜力的生物质制氢催化剂.

参考文献:

- [1] ELLIOTT D C, NEUENSCHWANDER G G, HART T R, et al. Chemical processing in high-pressure aque-

- ous environments: process development for catalytic gasification of wet biomass feedstocks[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43(9): 1999-2004.
- [2] ELLIOTT D C, SEALOCK L J. Chemical processing in high-pressure aqueous environments: Low-temperature catalytic gasification[J]. *Trans IchemE: Part A*, 1996, 74: 563-566.
- [3] SCHMIEDER H, ABELN J, BOUKIS N, et al. Hydrothermal gasification of biomass and organic wastes[J]. *J Supercritical Fluids*, 2000, 17(2): 145-153.
- [4] OSADA M, SATO T, WATANABE M, et al. Low-temperature catalytic gasification of lignin and cellulose with a ruthenium catalyst in supercritical water[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(2): 327-333.
- [5] LIN S Y, HARADA M, SUZUKI Y, et al. Continuous experiment regarding hydrogen production by coal/CaO reaction with steam: gas products[J]. *Fuel*, 2004, 83: 869-874.
- [6] ENCINAR J M, BELTRAN F J, RAMIRO A, et al. Pyrolysis-gasification of agricultural residues by carbon dioxide in the presence of different additives: influence of variables[J]. *Fuel Processing Technology*, 1998, 55: 219-233.
- [7] FANG Z, MINOWA T, SMITH R L, et al. Liquefaction and gasification of cellulose with Na_2CO_3 and Ni in subcritical water at 350 °C[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43 (10): 2454-2463.
- [8] SINAG A, KRUSE A, RATHERT J. Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydropyrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43 (2): 502-508.
- [9] 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.
- [10] 吕友军, 冀承猛, 郭烈锦. 农业生物质在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39 (3): 238-242.
- LU Youjun, JI Chengmeng, GUO Liejin. Experimental investigation hydrogen production by agricultural biomass gasification in supercritical water[J]. *Journal Xi'an Jiaotong University*, 2005, 39(3): 238-242.
- [11] HAO Xiaohong, GUO Liejin, MAO Xiaolan, et al. Hydrogen production from glucose used as a model compound of biomass gasified in supercritical water[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2003, 28(1): 55-64.
- [12] 黄仲涛, 林维明. 工业催化剂设计与开发[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1991.
- [13] 孙祥云, 魏海荣, 郭东章, 等. 镍铝合金组织与其催化性能的关系[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 1998, 19 (3): 230-232.
- SUN Xiangyun, WEI Hairong, GUO Dongzhang. Relationship between nickel aluminum alloy organization and catalyst performance[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 1998, 19(3): 230-232.
- [14] SINAG A, KRUSE A, SCHWARZKOPF V. Key compounds of the hydropyrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42(15): 3516-3521.

(编辑 王焕雪 赵大良)