

超临界水中甲醛气化的实验研究

张国妮^{1,2}, 张军¹, 徐益谦¹

(1. 东南大学热能工程研究所, 210096, 南京; 2. 中石化集团南京设计院, 210048, 南京)

摘要: 以葡萄糖在超临界水气化制氢中的中间产物甲醛为对象, 研究了其在超临界水中的气化过程. 结果表明: 甲醛气化生成的气体产物主要成分是 H_2 、 CO_2 和 CO , 液体产物主要成分是 CH_3OH 、 $CH_3OCH_2OCH_3$ 和 CH_3OOCH ; 反应温度、压力、时间以及物料含量对反应产物存在影响, 其中压力和物料含量对气化过程影响较大; 低压下低温有利于 H_2 生成, 高压下高温更有利于 H_2 生成; 反应时间长、甲醛初始含量低亦有利于 H_2 的生成. 根据气化后的气、液态产物及其含量, 确定了甲醛在超临界水中气化转换的路径.

关键词: 超临界水; 甲醛; 气化

中图分类号: TK91 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0372-05

Experimental Research on Formaldehyde Gasification in Supercritical Water

ZHANG Guoni^{1,2}, ZHANG Jun¹, XU Yiqian¹

(1. Institute of Thermal Energy Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. Sinopec Nanjing Design Institute, Nanjing 210048, China)

Abstract: The gasification of formaldehyde, one of main intermediate products in supercritical water gasification of glucose, was investigated under the condition of supercritical water. The results show that during the gasification of formaldehyde the primary components include H_2 , CO and CO_2 in the gaseous products, and CH_3OH , $CH_3OCH_2OCH_3$ and CH_3OOCH in the liquor products. The products mainly depend on the temperature, pressure, resident time in the reactor, and the solution concentration, especially on the pressure and the solution concentration in the gasification process. According to the products and their contents in gas and liquor, the transferring pathway of formaldehyde in supercritical water can be identified.

Keywords: supercritical water; formaldehyde; gasification

利用生物质制氢是当前生物质能利用研究的主要方向之一. 生物质制氢技术可以分为两类, 一类是利用热物理化学原理和技术制取氢气, 另一类是利用生物途径转换来制取氢气. 生物质在超临界水条件下气化制氢, 其气化率可达到 100%, 气体产物中 H_2 的体积分数甚至可超过 50%, 反应不生成焦油等副产品, 不会产生二次污染, 对高含水量的湿生物质可以直接气化, 不需要高能耗的干燥过程^[1], 由此引起了国内外学者的广泛关注. 目前对生物质超临界水气化制氢的研究, 主要集中在确定影响气化过

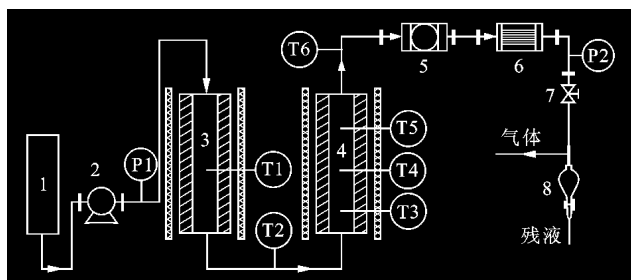
程的主要条件以及如何提高气化产率上^[2-6], 而对气化反应机理的研究很少^[7-9]. 从已有的采用模型化合物葡萄糖的研究结果^[7]来看, 其在超临界水中的气化分解过程主要分为 3 步, 首先是分解成分子较大的成分, 如 5-HMF 和甘油醛, 这些中间产物再进一步分解成分子较小的成分, 如甲醛、甲醇、蚁酸等, 随后这些小分子成分再通过直接分解或与水反应最终生成气体, 但对各步的具体反应过程及其影响因素还缺少基本了解. 甲醛是生物质超临界水气化过程的主要中间产物之一, 其分子较小, 转换过程相对简

单,为此本文以甲醛为对象,研究其在超临界水中的反应过程。

1 实验

实验系统如图1所示.将一定含量的甲醛溶液加入加料罐,反应后的产物通过气液分离器分离,气相产物由分离器的上方排出,经由湿式气体流量计来计量并收集,反应残液由分离器的下方排出并收集.反应器由长300 mm、内径25 mm的不锈钢(316L)制成,使用电加热方式保证反应器的高温.反应器的温度用与反应管外壁接触的热电偶测量,压力由压力传感器测量。

实验用甲醛为分析纯,将其直接与蒸馏水混合配制成不同含量的溶液作为反应物料.对气样和液样先采用气相色谱与红外结合的方法确定其组分,然后对气体产物使用国产GC9890A气相色谱仪进行气体组分定量分析,采用TCD热导检测器,高纯氩气作载气,使用填充柱,TCD检测温度设定为60℃,载气流速为46 mL/min,十通阀进样,进样量为2 mL,柱箱温度为50℃.对液体样也用国产GC9890A气相色谱仪进行组分定量分析,采用FID检测器量程3,高纯氮气作载气,载气流速为40 mL/min,氢燃气流速为38 mL/min,助燃空气流速为380 mL/min,检测器温度为200℃,柱箱温度为135℃,用微量注射器进样,进样量为1 μ L。



1:溶液储罐;2:高压计量泵;3:预热器;4:反应器;5:过滤器;
6:冷凝器;7:背压阀;8:气液分离器;T:热电偶;P:压力表

图1 连续式超临界水气化制氢实验装置

2 结果与讨论

2.1 气体组分及含量的变化

甲醛在超临界水中气化得到的气体产物中,主要成分为 H_2 、CO和 CO_2 ,在产气中没有检测到甲烷.各组分的含量随反应温度而变化:随着温度的升高, H_2 含量先有小幅上涨,之后又随温度升高而下降,因此过高的温度对 H_2 的生成并无益处;CO含量随着温度的升高先有略微的升高,而后又小幅下

降; CO_2 的含量随温度的变化略有起伏,但含量始终很高,其体积分数基本保持在70%以上(如图2所示)。

反应时间对气体组分的组成没有影响,但影响各组分的含量(见图3): H_2 含量随反应停留时间的延长而增加;CO的含量随反应停留时间的变化时减时增,在停留25 s时体积分数达到最大值4.87%,最小含量出现在16 s时,但总体来看变化不大; CO_2 含量随反应停留时间的延长而减少,在停留14 s时含量最高,体积分数为84.7%,之后随着停留时间的延长含量一直减少,在停留时间为34 s时体积分数达到最小值75.1%。

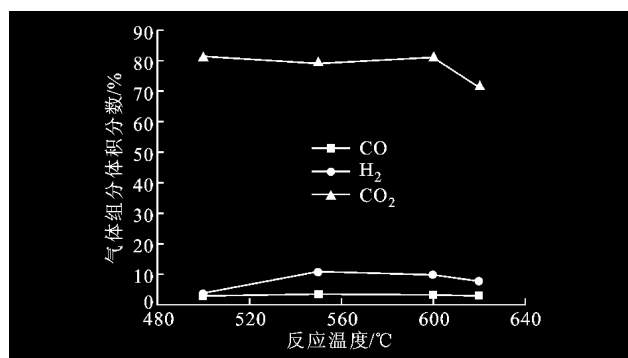


图2 反应温度对气体组分的影响

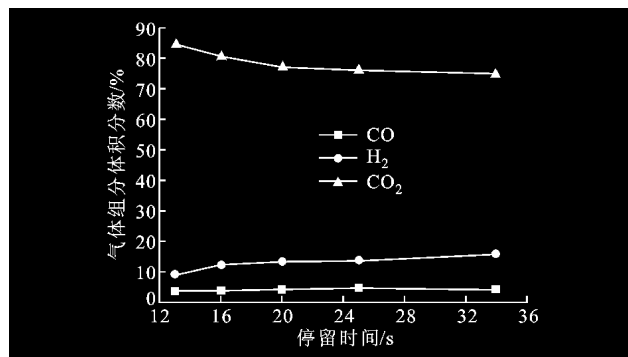


图3 反应停留时间对气体组分的影响

图4给出了不同压力水平下的实验结果.随着反应压力从25 MPa提高到30 MPa, H_2 含量呈下降趋势,且下降幅度较大(见图4a).压力的影响与温度有关,高温下压力对 H_2 生成的影响小于低温下的影响,且压力的影响要大于温度的影响.在低压时,低温有利于 H_2 产生,而在高压下,高温更有利于 H_2 生成。

由图4b可见,在550℃和600℃温度水平下,随着反应压力从25 MPa提高到30 MPa,CO含量呈明显的上升趋势,且高温下压力的影响更显著一些.不同温度下CO含量随压力的不同尽管有所变化,但变化幅度很小,表明CO的产生主要受压力影

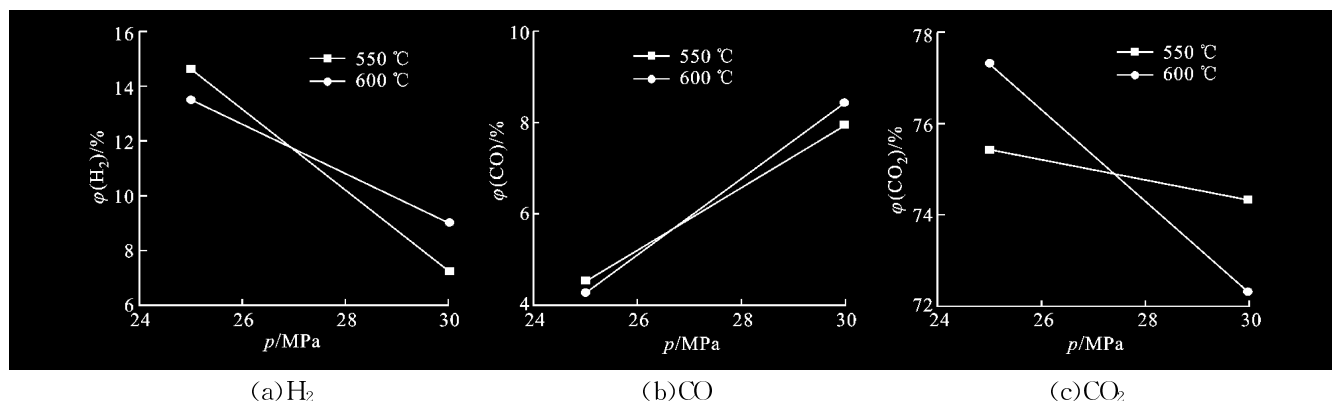
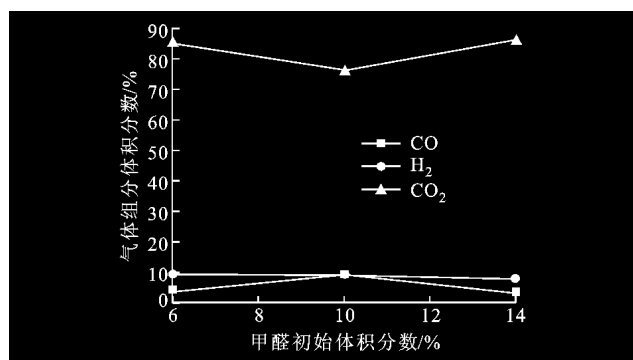


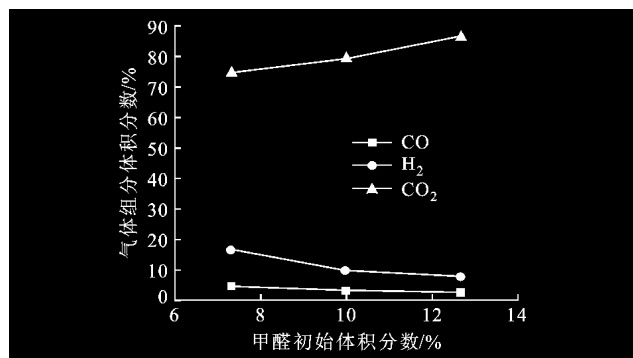
图4 反应压力对气体组分的影响

响.由图 4c 可以看到,随着反应压力从 25 MPa 提高到 30 MPa, CO_2 的含量呈下降趋势,但下降幅度相对较小,特别是在低温下.从图 4c 还可看到,低压、高温更有利于 CO_2 生成.

图 5 为不同物料含量的实验结果.从图中可看出,在较短的停留时间(14 s)下,物料含量对 H_2 生成的影响极小,在停留时间较长时产气率随着物料含量的增大变化较明显, H_2 含量随着物料初始含量的增大而减小, CO 含量随着物料初始含量的提高也是逐渐减小的,但变化不明显,而 CO_2 的含量则随物料初始含量的增大而有明显的提高.通过比较同一物料含量在不同停留时间下的气化结果发现:



(a)停留时间 14 s



(b)停留时间 34 s

图5 甲醛初始体积分数对气体组分的影响 (25 MPa, 600 °C)

在停留时间长、初始含量低的情况下有利于 H_2 的生成.

KOH 、无水 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 是常用的提高生物质超临界水气化产率的催化剂,为了解其对中间产物甲醛进一步反应的影响,本文进行了相关实验,实验结果示于图 6.从图中可以看出,当甲醛溶液中加入各种添加剂后,气体中 H_2 的含量明显减少,表明这些添加剂对甲醛在超临界水条件下转变为 H_2 的过程是不利的.加入 KOH 时气体产物中 CO 含量明显降低, CO_2 含量明显增多,而加入 K_2CO_3 和 Na_2CO_3 后气体产物中 CO 没有了, CO_2 含量则增加明显,说明这些碱性物质有效地促进了 CO 的转化反应.

2.2 液体组分及含量的变化

甲醛在超临界水中气化制氢的液态产物主要是甲醇(CH_3OH)、甲酸甲酯($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)和甲缩醛($(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$).在甲醛初始体积分数为 6%、压力为 25 MPa、温度为 600 °C 的条件下,液体产物的质量浓度随停留时间的变化如图 7 所示.从图中可知,液相产物中主要为甲醇,随着停留时间的增加,甲醇含量有明显的增加.甲酸甲酯和甲缩醛的含量很低,且二者含量相近,随着停留时间的增加二者的含量变化不明显.

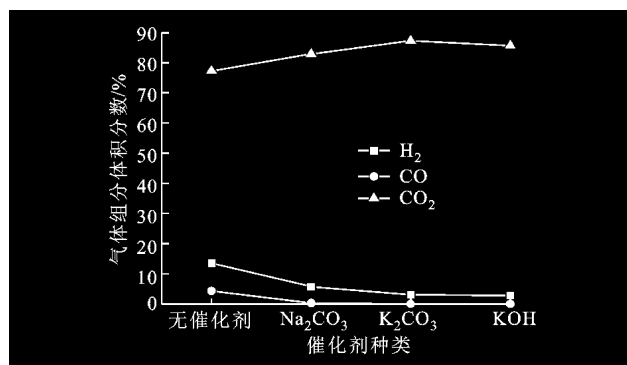


图6 6%甲醛溶液在添加不同催化剂时的实验结果

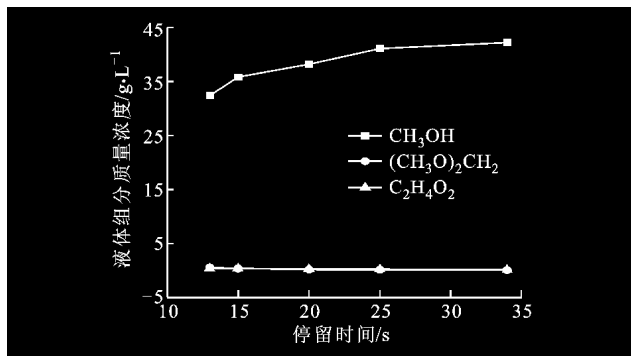
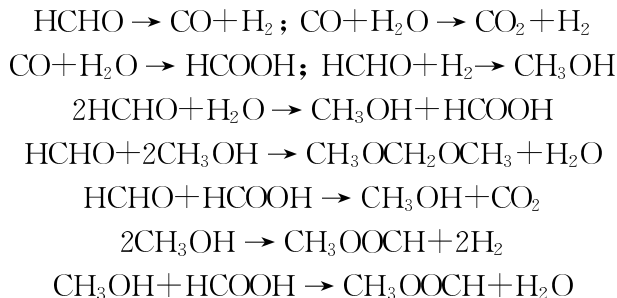


图7 反应停留时间对液态产物质量浓度的影响

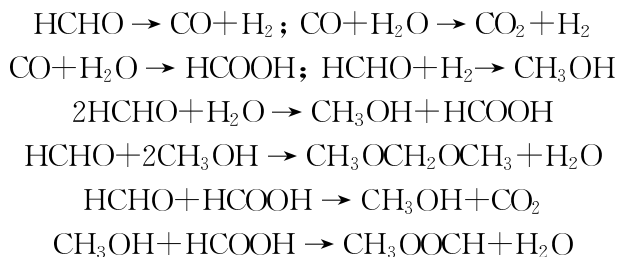
2.3 甲醛气化反应机理

根据本文实验中获得的甲醛在超临界水气化中的气态和液态产物以及文献[10]对甲醛在超临界水中气化反应机理的推断,可推测出甲醛在超临界水中气化制氢过程中可能发生的化学反应如下

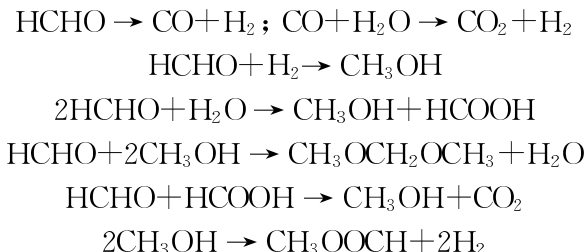


根据反应产物的种类,可能发生的几组反应为:

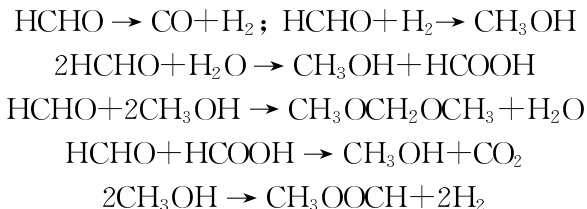
第1组



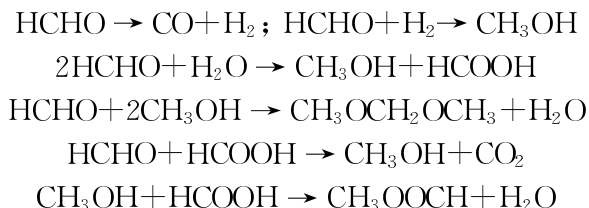
第2组



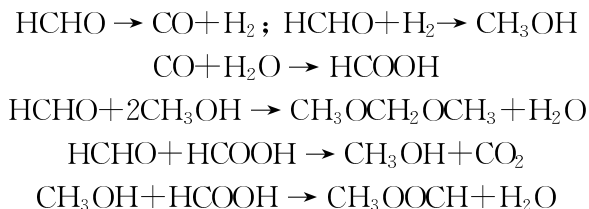
第3组



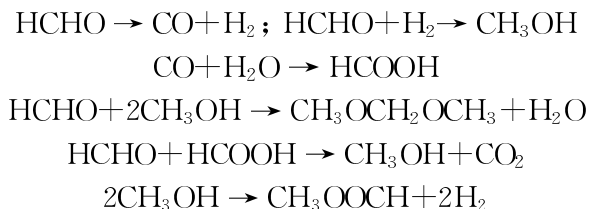
第4组



第5组



第6组



依据不同工况下的实验初始数据和实验测量数据,取用多个工况下的数据经过多次计算,根据相对误差最小的原则,最后推测出最有可能发生的反应是第6组。

3 结 论

甲醛在超临界水中气化生成的气相组分主要为 H_2 、 CO 和 CO_2 ,其中 CO_2 的体积分数在 70% 以上。温度对气体组成存在影响, H_2 的产生存在合适的温度区间,延长反应时间亦可增加气体产物中 H_2 的含量。压力和物料含量对气体产物的含量影响较大。反应压力对气体组成有明显影响,且影响程度与反应温度有关,低温(550 °C)、低压(25 MPa)更有利于 H_2 的生成。物料含量的影响与反应时间有关,在一定的温度、压力下,反应时间长(34 s)则产氢率随甲醛初始含量减少而提高。

KOH 、 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 等对甲醛在超临界水中的气化存在影响,它们均使 H_2 产率降低,因此对甲醛向 H_2 的转换过程不利。

甲醛在超临界水中气化的过程中,液态产物主要是 CH_3OH 、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 和 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}_2$,其中绝大部分为 CH_3OH ,其余两者含量很少且含量相近。延长反应时间有利于 CH_3OH 的生成。

参考文献:

[1] 郝小红,郭烈锦. 超临界水中湿生物质催化气化制氢研

- 究评述[J]. 化工学报, 2002, 53(3): 221-228.
- HAO Xiaohong, GUO Liejin. A review on investigation of hydrogen production by biomass catalytic gasification in supercritical water [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2002, 53(3): 221-228.
- [2] 毛肖岸, 郝小红, 郭烈锦, 等. 超临界水中纤维素气化制氢的实验研究[J]. 工程热物理学报, 2003, 24(3): 388-390.
- MAO Xiaohan, HAO Xiaohong, GUO Liejin, et al. Experimental study of hydrogen production by cellulose gasification in supercritical water [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(3): 388-390.
- [3] 毛肖岸, 郝小红, 张西民, 等. 超临界水中葡萄糖气化制氢实验研究[J]. 化学工程, 2004, 32(5): 25-28.
- MAO Xiaohan, HAO Xiaohong, ZHANG Ximin, et al. Experimental study of hydrogen production from glucose gasification in supercritical water [J]. Chemical Engineering, 2004, 32(5): 25-28.
- [4] 吕友军, 郭烈锦, 郝小红, 等. 锯木屑在超临界水中气化制氢过程的主要影响因素[J]. 化工学报, 2004, 55(12): 2060-2066.
- LÜ Youjun, GUO Liejin, HAO Xiaohong, et al. Influence of main parameters on wood sawdust gasification in supercritical water [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004, 55(12): 2060-2066.
- [5] LEE I G, KIM M S, IHM S K. Gasification of glucose in supercritical water [J]. Ind Eng Chem Res, 2002, 41(5): 1182-1188.
- [6] GADHE J B, GUPTA R B. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water: suppression of methane formation [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(13): 4577-4585.
- [7] KABYEMELA B M, ADSCHIRI T, MALALUAN R M, et al. Glucose and fructose decomposition in subcritical and supercritical water: detailed reaction pathway, mechanisms and kinetics [J]. Ind Eng Chem Res, 1999, 38(8): 2888-2895.
- [8] ASGHARI F S, YOSHIDA H. Acid-catalyzed production of 5-hydroxymethyl furfural from D-fructose in subcritical water [J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(7): 2163-2165.
- [9] WALDNER M H, VOGEL F. Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification [J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 44(13): 4543-4551.
- [10] OSADA M, WATANABE M, SUE K, et al. Water density dependence of formaldehyde reaction in supercritical water [J]. Journal of Supercritical Fluids, 2004, 28(2): 219-224.

(编辑 葛赵青 赵大良)

[文摘预登]

电动车用无刷直流电机无位置传感器控制系统

曹建波, 曹秉刚, 王斌, 许鹏

(西安交通大学电动车研发中心, 710049, 西安)

通过分析电动车用无刷直流电机换相原理及间接位置检测原理,设计了一种基于反电动势法的无位置传感器电动车控制系统.为消除电机中性点电压和阻容滤波对反电动势检测电路的影响,该系统对传统反电动势法进行了改进,将采样电路的参考点与电池负极断开,并通过软件设计进行了反电动势相移补偿.实验结果表明,改进后的无位置传感器控制系统消除了电机中性点电压对反电动势检测电路的影响,不论电机运行在低速还是高速状态,都可准确地检测反电动势过零点,在进行相移补偿之后,可成功实现无位置换相控制,提高了电动车控制系统的可靠性和稳定性.