

生物质与煤超临界水气化制氢的实验研究

闫秋会^{1,2}, 郭烈锦¹

(1. 西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安; 2. 西安建筑科技大学
环境与市政工程学院, 710055, 西安)

摘要: 利用间隙式釜式反应器, 在反应器内流体温度为 450 °C、初压为 4 MPa (终压为 22~27 MPa)、保温时间为 20 min、NaOH 作为催化剂的条件下, 分别对生物质模型化合物羧甲基纤维素钠(CMC)与煤以及原生生物质玉米芯与煤的超临界水气化制氢进行实验研究. 结果表明: CMC/煤共超临界水气化制氢过程中, 共气化的产氢率和气化率均高于同样情况下 CMC、煤单独气化的加权平均值, 玉米芯/煤共气化也出现类似结果, 这说明 CMC/煤、玉米芯/煤共超临界水气化制氢均存在协同效应. 初步分析了协同效应产生的机理.

关键词: 生物质; 煤; 超临界水; 制氢; 协同效应

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)06-0765-05

Experimental Research on Production from Biomass and Coal Gasified in Supercritical Water

YAN Qiuhui^{1,2}, GUO Liejin¹

(1. State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 2. School of Environmental and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

Abstract: Hydrogen production from carboxymethylcellulose (CMC)/coal and corncob/coal gasified in supercritical water (SCW) is investigated experimentally by batch reactor with fluid temperature of 450 °C, original pressure 4 MPa (final pressure 22-27 MPa), a residence time 20 min and NaOH as catalyst. The results show that hydrogen yield and gas efficiency for CMC/coal co-gasification are higher than the average value for CMC and coal gasification separately under the same conditions. The similar results are also found for corncob/coal, which indicates the synergistic effects for CMC/coal and corncob/coal co-gasification in SCW.

Keywords: biomass; coal; supercritical water; hydrogen production; synergistic effect

氢气具有的清洁和高热值特性, 以及氢燃料电池的开发, 促使氢能的研究成为当今能源领域研究的一大热点. 但是, 氢能不是一次能源, 需要通过其他化学物质的转化、分解或者分离得到. 用生物质与煤的混合物制氢, 不仅可以节省煤炭资源, 减少 SO₂、NO_x、CO₂ 等污染物的生成, 而且借助生物质与煤的互补性, 气化过程有望产生正效应. 在众多的生物质与煤共利用技术中, 超临界水制氢无需干燥

过程, 比较容易实现 CO₂ 的低成本分离, 能够获得高纯度的氢气. 因此, 本文在结构简单的间隙式釜式反应器上, 开展了生物质模型化合物 CMC 与煤及原生生物质玉米芯与煤超临界水气化制氢的实验研究, 探索了不同配比的生物质与煤的混合物超临界水制氢的产氢率和气化率, 并将混合物的气化结果与生物质、煤的单独气化结果进行了比较.

1 实验部分

1.1 实验装置和实验方法

本文所用实验装置见文献[1], 反应釜材料为 316L 不锈钢, 容积为 140 mL, 设计温度为 650 °C, 设计压力为 35 MPa. 加热方式为电炉辐射加热, 电炉功率为 1.2 kW. 本文选取反应器内的流体温度为 450 °C, 保温时间为 20 min, 加热时间约为 30 min, 实验过程中反应器内压力在 22~27 MPa 之间. 选取对水气转化反应有较好促进作用的 NaOH 作为催化剂^[2]. 每次实验时, 上述条件均不变, 仅改变生物质与煤的配比. 实验前, 将生物质、煤分别在 70 °C 下干燥至质量恒定, 用 Sartorius MC210S 型微克级的分析天平准确称量物料质量.

实验流程如图 1 所示. 反应釜密封后用氮气清空釜内空气并加初压至 4 MPa, 加初压的目的是避免水在加热的过程中汽化为水蒸气而使加热效果变差. 釜内压力随着温度的升高而升高, 平均升温速率为 14 °C · min⁻¹, 在温度保持稳定后, 压力也基本保持稳定. 加热过程中釜内升温升压曲线如图 2 所示. 在反应完成后, 用电风扇冷却反应釜, 终止釜内的反应.

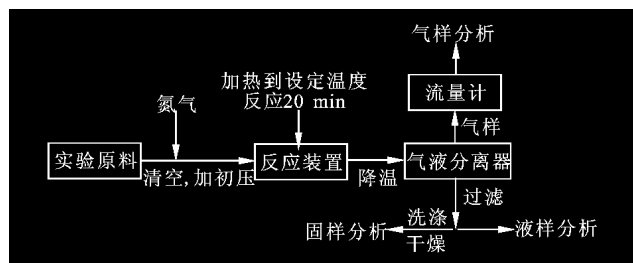


图1 实验流程简图

气体产物收集后通过 HP6890 气相色谱仪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 柱. 以高纯 He 为载气, 所用的标准混合气体由北京氮普北分气体工业有限公司提供.

1.2 实验原料

CMC: 纤维素改性衍生物, 为外观呈乳白色的自由流动粉末, 无味、无毒, 价格低廉, 可获得性好.

表1 玉米芯和煤的工业分析及元素分析

物料	$w/\%$								
	挥发分	水分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S
玉米芯	72.67	7.04	17.39	2.90	43.24	5.28	41.02	0.44	0.03
煤	29.38	10.47	47.70	12.45	61.02	3.48	11.45	0.61	0.52

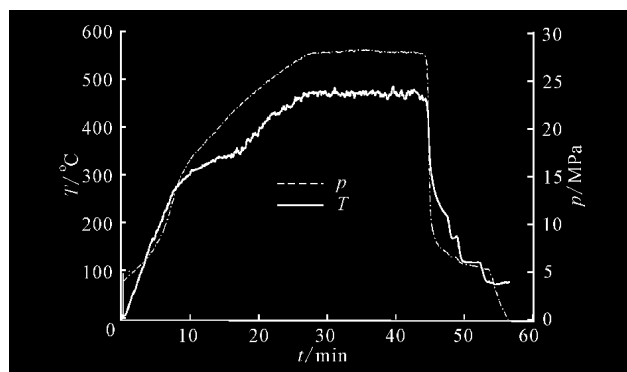


图2 间隙式釜式反应器中生物质/煤共气化的升温升压曲线

CMC 的重要特性是溶于水时呈中性或微碱性, 能显著增加溶液黏度, 具有增稠、分散、乳化、悬浮、保护胶体等作用, 有利于流体输送. 相对于其他的乳化剂而言, CMC 具有添加量少、保形力强等特点, 因此在食品、医药、日化、石油、造纸、纺织、建筑等领域得到了广泛应用. CMC 水溶液在超临界水中可以快速气化, 生成以氢气、二氧化碳、甲烷为主的产品气体, 在水中离解的 Na^+ 可促进水-气变换反应. 因此, CMC 可作为一种良好的添加剂与原生生物质或者煤混合形成胶状液体, 进行超临界水气化制氢反应. 本文采用上海三浦化工有限公司生产的 CMC, 分子式为 $(\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NaO}_7)_n$.

玉米芯: 原生生物质种类繁多, 为此对我国产量较丰富的麦秆、稻秆、稻壳、花生壳、高粱秆、玉米秸秆、玉米芯等进行了工业分析, 发现玉米芯的灰分含量最低. 另外, 在这几种生物质中, 玉米芯的气化率最高^[3], 所以选取玉米芯作为原生生物质的代表加以研究. 所用玉米芯来自陕西西安市西郊, 干燥后用植物粉碎机将其加工成颗粒, 然后用 200 目标准筛过筛待用, 其工业分析和元素分析如表 1 所示.

煤: 甘肃华亭烟煤, 其工业分析和元素分析如表 1 所示.

实验前用分析天平准确称量 10 g 水、0.3 g NaOH、1 g 生物质和煤, 实验过程中保持其他原料不变, 将 1 g 生物质和煤按照生物质的质量比(生物质的质量/生物质和煤的质量)分别为 0、0.4、0.6、0.8、1.0 进行配制.

2 结果与讨论

2.1 模型生物质 CMC 与煤共超临界水气化制氢

图3和图4分别表示了CMC/煤共气化时,产氢率和气化率随CMC质量比的变化.图中横坐标0和1对应的实验点分别代表纯煤和纯CMC的实验结果,这两点之间的连接虚线表示纯煤和纯CMC按照不同比例混合后,加权平均的计算结果(下同).可以看出,在相同的CMC质量比下,CMC与煤共气化的产氢率和气化率均高于CMC、煤单独气化的加权平均值.将此结果与连续式反应器的结果^[4]对比,可以看出在连续式反应器中,当CMC质量比大约为50%时产氢率出现了很明显的峰值,而间隙式釜式反应器中产氢率的峰值高度要低得多,这是由于在连续式反应器中,物料之间以及物料与超临界水之间的混合比较好,有利于分子间的相互渗透.此外还可看出,间隙式釜式反应器中煤制氢的产氢率和气化率均比连续式反应器中的高,可能是由于间隙式釜式反应器提供了比较长的反应时间,有利于更多的煤气化.

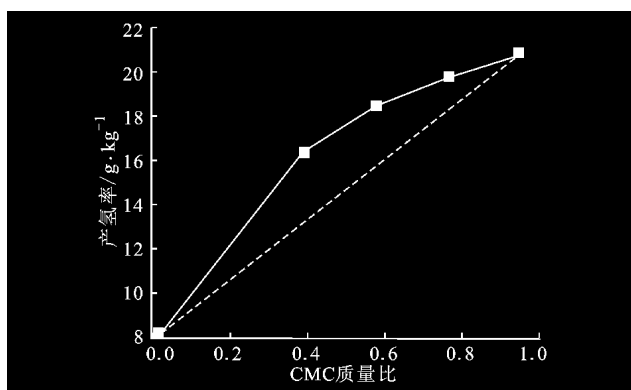


图3 间隙式釜式反应器中CMC/煤共气化的产氢率随CMC质量比的变化

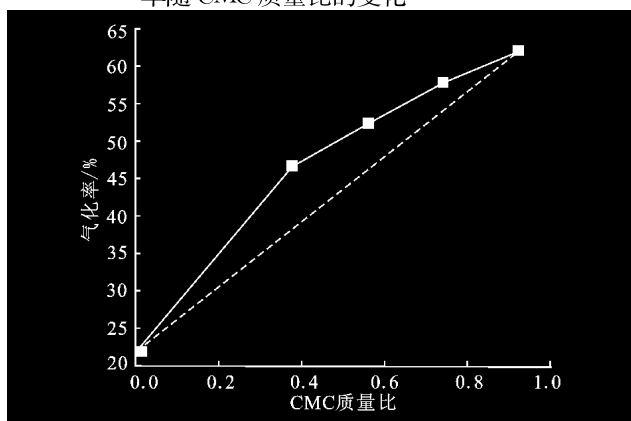


图4 间隙式釜式反应器中CMC/煤共气化的气化率随CMC质量比的变化

2.2 原生生物质玉米芯与煤共超临界水气化制氢

对于工业应用而言,原生生物质与煤共气化的研究更有价值.图5和图6表示了玉米芯与煤共气化时,产氢率和气化率随玉米芯质量比的变化.可以看出,在相同的质量比下,玉米芯/煤共气化的产氢率和气化率与CMC/煤共气化相当,并且共气化过程也出现了正效应.

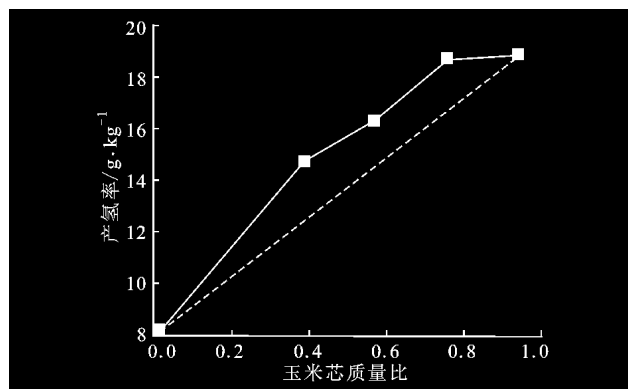


图5 间隙式釜式反应器中玉米芯/煤共气化的产氢率随玉米芯质量比的变化

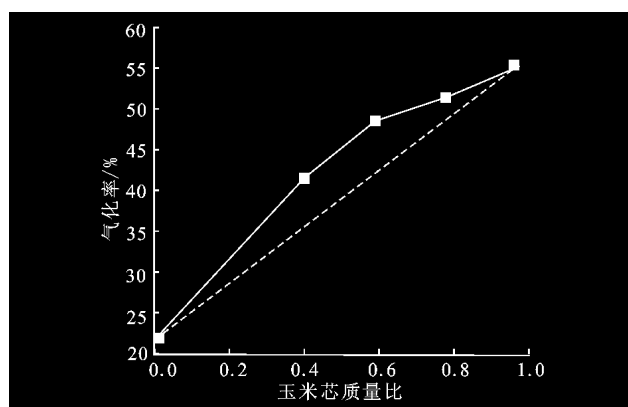


图6 间隙式釜式反应器中玉米芯/煤共气化的气化率随玉米芯质量比的变化

2.3 CMC/煤及玉米芯/煤共超临界水气化过程中协同效应的产生机理初探

许多有关能源替代的研究表明,共处理生物质/煤的混合物能产生协同效应,因此生物质日益被用作共利用过程中的气化剂和液化剂.虽然共利用的优势效果已经被认可,但是有关协同效应的研究目前仍处于初级阶段,对其机理研究还比较肤浅.本文分析反应体系中各组成的成分、结构和相互作用,提出气化机理如下.

2.3.1 CMC和玉米芯促进华亭烟煤气化的机理

首先,CMC和玉米芯的高活性对煤气化有促进作用.在CMC/煤以及玉米芯/煤共气化过程中,CMC、玉米芯以及煤3种物质的气化原理大体相

似,其气化过程可以分成两个主要的反应阶段:热解和焦炭气化。但是,由于 CMC、玉米芯、煤 3 者的结构是不同的,所以气化过程呈现出不同的特点。完整的华亭烟煤分子结构包括性能较稳定、结合牢固、不易发生化学反应的核心部分(即芳香环、烷烃环和杂环等)以及核周围的各种侧链、官能团,如羟基、羧基等,而 CMC 和玉米芯中则具有较少的缩合芳环、较多的脂肪烃以及更多数量和种类的含氧官能团,侧链比较长。所以,共气化时 CMC、玉米芯有机物质中最弱的共价键将首先发生热裂解^[5],产生的挥发分分解形成很多自由基,这些提前产生的自由基阻挡了煤气化碎片的聚合,促进了煤气化碎片进一步分解为具有更小相对分子质量的气体 and 液体产物。

其次,CMC 和玉米芯中的 H 对煤气化有促进作用。CMC 和玉米芯中的 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 分别为 1.375 和 1.465,华亭烟煤中 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 为 0.684,所以 CMC 和玉米芯是富氢物质,而煤是贫氢物质。在 CMC/煤以及玉米芯/煤共气化过程中,CMC 和玉米芯脱挥发分过程中产生的氢有可能转移到煤中,和煤气化产生的自由基反应,阻止了二次焦的形成,从而促进煤的气化。

最后,是 CMC 和玉米芯中的碱金属对煤气化的催化作用。CMC 和玉米芯的特点是碱金属含量高,CMC 中 Na 的质量分数为 9.5%,玉米芯中 K 的含量甚至可达全国煤炭中平均碱金属含量的 16 倍以上,而华亭烟煤灰分质量分数为 12.45%,其中碱金属含量远远低于 CMC 与玉米芯中的碱金属含

量。在 CMC/煤以及玉米芯/煤共气化过程中,CMC 和玉米芯的气化总是发生在煤之前。因此,烟煤中碱金属对 CMC 和玉米芯气化的促进作用远远不如 CMC 和玉米芯中碱金属对烟煤气化的促进作用^[5-6]。

2.3.2 华亭烟煤促进 CMC 和玉米芯气化的机理 CMC 和玉米芯的单独气化温度比煤要低,气化时会生成较多的焦油,不仅降低了 CMC 和玉米芯的利用效率,而且对气化过程的稳定运行造成不利影响。煤的存在除防止催化剂积炭外,还能提高气化温度,促进 CMC 和玉米芯焦油的进一步分解,进而提高 CMC 和玉米芯的气化效率^[7]。

2.3.3 超临界水促进 CMC、玉米芯以及煤气化的机理 典型条件下超临界水与高温水蒸气的性质比较见表 2^[8]。由表 2 可见,超临界水的介电常数比较高,使得其溶剂性质与低极性有机物近似,能够与有机物和气体完全互溶,使反应在均相体系进行,从而提高气化效果。实验获得高达 150% 的气化率足以说明这一点^[9]。超临界水密度比高温蒸汽高几个数量级,能有效提高物料的加热速率,从而减少焦炭生成,有利于提高氢气产量。超临界水中气液相界面消失,其传输性能改善,低的黏性和高的扩散性以及表面张力为 0,这些特性表明超临界水向固体物料颗粒内部细孔中的浸透能力增强。超临界流体优异的溶解能力,还可抽提出催化剂表面上的积炭、结焦和毒物,从而提高催化剂寿命。

表 2 超临界水与过热蒸汽的性质比较^[8]

流体	典型条件		参数			
	温度/℃	压力/MPa	介电常数	密度/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	黏度/ $\text{Pa} \cdot \text{s}$	扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
超临界水	450	27.00	1.8	0.128 00	2.98×10^{-2}	7.67×10^{-4}
过热蒸汽	450	1.35	1.0	0.004 19	2.65×10^{-5}	1.79×10^{-3}

3 结 论

利用间隙式釜式反应器对 CMC/煤及玉米芯/煤的超临界水气化制氢进行了实验研究,结果表明,将 CMC 与煤以及玉米芯与煤在超临界水中转化为富氢气体时,其产氢率 and 气化率均出现了正效应,其中 CMC、玉米芯的高活性,高的 $n(\text{H})/n(\text{C})$ 以及其中的碱金属促进了煤的气化,而煤的存在提高了 CMC 和玉米芯的气化温度,促进 CMC 和玉米芯焦油的进一步分解。超临界水强大的溶解能力、良好的

传输性能提供了均相低阻的反应环境,这些因素的共同作用使得 CMC/煤及玉米芯/煤之间呈现出增加气化率和产氢率的协同效应。

参考文献:

- [1] HAO Xiaohong, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water[J]. Chemical Engineering Journal, 2005, 110:57-65.
- [2] 廖洪强, 邓德敏, 李保庆, 等. 煤催化气化研究进展与煤

- 纸浆黑液共气化[J]. 煤炭转化, 2000, 23(3):1-5.
- LIAO Hongqiang, DENG Demin, LI Baoqing, et al. Review on catalytic-gasification of coal and a assume of co-gasification of coal and pulping spent liquor[J]. Coal Conversion, 2000, 23(3):1-5.
- [3] 吕友军,张西民,冀承猛,等. 玉米芯在超临界水中气化制氢实验研究[J]. 太阳能报, 2006, 27(4):335-339.
- LÜ Youjun, ZHANG Ximin, JI Chengmeng, et al. Experimental investigation on hydrogen production by corn cob gasification in supercritical water[J]. Acta Engineering Solaris Sinica, 2006, 27(4):335-339.
- [4] 闫秋会,郭烈锦,梁兴. 煤与生物质共超临界水气化过程中的协同效应[J]. 西安交通大学学报, 2006, 40(5):506-509.
- YAN Qiuhui, GUO Liejin, LIANG Xing. Synergistic effect in co-gasification of coal and biomass in supercritical water[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2006, 40(5):506-509.
- [5] SJÖSTRÖM K, CHEN G, YU Q, et al. Promoted reactivity of char in co-gasification of biomass and coal: synergies in the thermochemical process [J]. Fuel, 1999, 78(10): 1189-1194.
- [6] 阎维平,陈吟颖. 生物质混合物与煤共热解的协同特性[J]. 中国电机工程学报, 2007, 27(2):80-86.
- YAN Weiping, CHEN Yinying. Interaction performance of co-pyrolysis of biomass mixture and coal of different rank[J]. Proceedings of the CSEE, 2007, 27(2):80-86.
- [7] 王力,陈鹏,金嘉璐. 煤的温和液化及共处理技术的研究和开发[J]. 洁净煤技术, 1998, 4(3):38-41.
- WANG Li, CHEN Peng, JIN Jialu. Research and development of moderate coal liquefaction technology and co-processing of coal with other feedstocks[J]. Clean Coal Technology, 1998, 4(3):38-41.
- [8] SAVAGE P E, SUDHAMA G, TAHMID I, et al. Reactions at supercritical water conditions: applications and fundamentals [J]. AIChE J, 1995, 41(7): 1723-1778.
- [9] HAO Xiaohong, GUO Liejin, MAO Xiao'an, 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.

(编辑 荆树蓉 赵大良)

第一届国际核能发展论坛在西安交通大学召开

2008年3月16至20日,由西安交通大学主办的“第一届国际核能发展论坛”在科学馆举行。西安交通大学、东京大学、上海交通大学、中国核动力院、西北核技术研究所、Japan Atomic Energy Agency(JAEA)等单位100余人参加了论坛。

本次论坛的主题是“全球可持续性核能研究与教育”。西安交通大学能动学院院长、动力工程多相流国家重点实验室主任郭烈锦教授担任本次论坛名誉主席并致开幕词,校国际交流处处长丰镇平教授代表学校出席开幕式并讲话。西安交通大学苏光辉教授、东京大学 Oka 教授和上海交通大学杨燕华教授共同担任大会主席。

本次论坛共包括50余个学术报告,其中23个由来自西安交通大学、东京大学和上海交通大学3所大学的研究生完成,报告涵盖了核反应堆工程、核技术应用、核燃料循环以及辐射防护与测量等研究领域。

通过深入研讨与交流,中日3所大学的师生对彼此的研究有了非常清晰的认识。与此同时,论坛初步拟定了3校进一步开展深入合作的具体计划,包括下届论坛的有关事宜,双方研究人员及青年教师的交流和学生互换等。

(交大新闻网)