

生物质/煤超临界水气化制氢的主要影响因素

闫秋会^{1,2}, 郭烈锦², 吕友军²

(1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 710055, 西安; 2. 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: 以羧甲基纤维素钠(CMC)/华亭烟煤的超临界水共气化制氢为例, 考察了温度(350~700 °C)、压力(20~35 MPa)和物料(CMC+煤)的质量分数 w (1.1%~2.0%)等对生物质/煤共气化气体产物的影响。模拟和实验结果表明:得到的主要气体产物是 H_2 、 CO_2 和 CH_4 , 产气中 H_2 的摩尔分数随温度的升高而升高, 但温度升高到一定值后, H_2 的摩尔分数($x(H_2)=67\%$)保持不变;随物料质量分数的增加, H_2 的摩尔分数减小, 物料的温度和质量分数的变化对产气的作用远大于压力;制氢的适宜温度为450~550 °C、压力为25 MPa左右、 $w \geq 15\%$ 。提出后续实验应着重提高物料在反应器内的加热速率, 筛选研究在较低温度下能有效催化产氢的Ni催化剂。

关键词: 生物质; 煤; 制氢; 超临界水; 共气化

中图分类号: TK16 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)03-0368-04

Influence of Main Parameters on Hydrogen Production During Biomass /Coal Gasification in Supercritical Water

YAN Qiuhui^{1,2}, GUO Liejin², LÜ Youjun²

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

Abstract: Carboxymethylcellulose (CMC)/Huating bituminous coal was considered to be an example of biomass/coal, and the effects of the reaction temperature (350-700 °C), pressure (20-35 MPa) and concentration of solution (1.1%-2.0%) on gaseous products during CMC/coal co-gasification in supercritical water were investigated. The simulation results and experimental data show that the main gaseous products are H_2 , CO_2 and CH_4 . Moreover, hydrogen mole fraction increases with the reaction temperature but it is constant (67%) at a high temperature. Hydrogen mole fraction decreases with the concentration, and temperature and concentration have larger effects on gaseous products than pressure. In addition the reasonable parameters for hydrogen production during CMC/coal co-gasification in supercritical water are 450-550 °C, 25 MPa, and the solution concentration $\geq 15\%$. It is suggested that heating rate of feedstock in the reactor should be increased and Ni catalyst with good effects at low temperature should be studied in the future experiment.

Keywords: biomass; coal; hydrogen production; supercritical water; co-gasification

生物质与煤在许多方面有互补性^[1], 将生物质与煤的混合物共同利用, 有望取得比单独利用更好的效果^[2]。生物质与煤共同利用的研究很多, 其中将

生物质/煤在超临界水中共气化, 不仅可省去干燥生物质的高能耗过程, 而且借助超临界水良好的溶解和传质性能, 有望获得高的产氢率和气化率。但

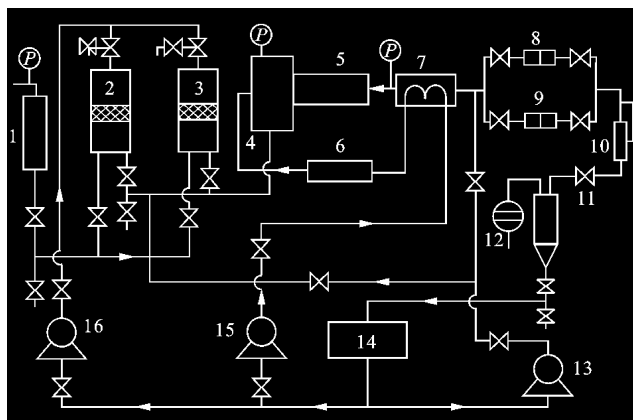
是,由于超临界水的奇异性^[3]、生物质及煤的高聚性和非均相性,导致气化反应非常复杂,目前仅有少量的实验研究^[4],理论方面的研究报道还很少.热力学方法的优势在于不追求反应过程的细节,对于本文涉及到的多元多相化学平衡与相平衡共存、相间还可能发生化学反应的这样一种复杂的制氢体系而言,从平衡产物的分析入手,揭示其中所含物质的释放、迁徙行为,有望获得控制这一转化过程的主要因素等很多有价值的反应过程信息,从而为反应机理的认识和实验研究提供启迪和指导.因此,在前期模型化合物研究的基础上,本文进一步将该研究拓展到模型化合物与煤,分析了温度、压力、质量分数等因素对气体产物的作用.

1 实验部分

图1为本文的实验装置^[5].该装置主要由进料系统、预热回热系统、反应系统和背压阀等组成.系统的设计温度、压力和流量分别为650℃、25 MPa、16 kg/h.实验时,首先用泵对系统进行逐步升压,等压力达到设定值并稳定后,启动加热装置对水加热,直至达到设定温度.然后,用料泵将物料送入反应器入口前的混合器,物料与预热水在混合器内混合后进入反应器,从反应器流出的流体经过冷却、降压、分离后,进行气体和液体产物的收集和分析.表1为所用煤的工业分析和元素分析.

表1 煤的工业分析和元素分析

w/%										发热量/
挥发分	水分	固定碳	灰分	C	H	O	N	S		KJ·g ⁻¹
29.38	10.47	47.7	12.45	61.02	3.48	11.45	0.61	0.52		23.5



1:加料槽;2,3:加料器;4:混合器;5:反应器;6:预热器;7:冷却器;8,9:过滤器;10:背压阀;11:气液分离器;12:气体流量计;13:冲洗泵;14:水箱;15:水泵;16:料泵

图1 生物质/煤共超临界水气化制氢的实验装置

2 模型及方法

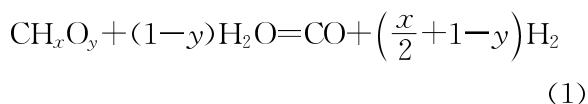
目前,解决化学平衡状态问题主要有2种方法:平衡常数法和吉布斯自由能最小化方法.平衡常数法虽然比较直观,但它需要知道反应物的化学成分、反应体系的温度和压力、反应体系内所进行的化学反应及其平衡常数等信息.吉布斯自由能最小化方法是目前国际上应用最广泛的热力学平衡方法,该方法计算简单,不需要反应的计量方程,只需输入反应体系的温度、压力和反应物的元素组成(很容易从元素分析得到),可直接进行最优化计算,所以本文选用吉布斯自由能最小化方法.

化学平衡模型建立过程中涉及的问题很多,其中2个关键问题为:反应体系中各组分逸度的计算和平衡组分的确定.求取体系中各组分的逸度遇到的主要困难是:①本文研究的是超临界流体,超临界流体与常规流体的性质有多处不同,一般的热力学状态方程在超临界条件下不能应用;②水是一种强极性物质,即使在超临界条件下,其氢键仍然存在,如何筛选适应于超临界条件下的极性物质的热力学方程难度很大.经过大量的分析比较,选用文献^[6]提出的状态方程来计算本文反应体系中所含物质的物性.

平衡组分的确定比较困难:一般来说,计算精度越高,要求计算的痕量组分则越多;一个化合物的标准生成自由能越低,则这个化合物越稳定,并且它存在的可能性也愈大;另外,平衡组分还取决于初始成分的元素丰度,例如初始成分中含S量很少,则不稳定的含S化合物存在的可能性也就小.常用以下几种方法确定平衡组分:

- (1)根据预先的初步计算得到;
- (2)通过含主要元素的物质在体系中发生化学反应的产物来决定;
- (3)采用体系中存在的元素可组合而成的所有已知化学组分;
- (4)比较现实地把组分范围缩小一点,即把所给温度压力范围内有热力学数据的有关化学组分作为可能的组分,然后根据指定条件下的标准化学位的数据,剔除在所述条件下平衡含量肯定低于所需计算精度的那些组分.

本文采用方法(1)和(2)来确定体系中的平衡组分.由于生物质和煤中所含的S、N非常少,所以选取C、H、O为主量元素.生物质与煤在超临界水中的气化主要经历以下3种反应



由式(1)~式(3)可以看出,主要平衡产气(干气)为 H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 CO ,所以选取这4种气体为干气的气体成分.有关模型的详细描述和验证见文献[7].

3 结果与讨论

原生生物质种类繁多,组成复杂,为了简化问题,本文用生物质模型化合物取代原生生物质,从生物质模型化合物与煤的共气化入手开展这一研究.由于羧甲基纤维素钠(CMC)有很好的乳化和稳定作用,煤中添加它后,有利于煤的高压连续稳定输送,所以本文选取 CMC 作为生物质模型化合物的代表.

3.1 温度对气体产物摩尔分数的影响

图2是在25 MPa压力下、 $w(\text{CMC})=1\%$ 、 $w(\text{煤})=1\%$ 时混合物溶液在超临界水中共气化制氢的气体成分随温度的变化.由图2可见,温度升高,气体混合物中 H_2 摩尔分数增加, CH_4 和 CO_2 的摩尔分数减少, CO 的摩尔分数先增加后减少,但产量明显比 H_2 、 CO_2 和 CH_4 少.当温度较低时,气体产物的摩尔分数排序为 $x(\text{CO}_2) > x(\text{H}_2) > x(\text{CH}_4) > x(\text{CO})$.随着温度的升高, H_2 的摩尔分数增加,当温度升高到一定程度(图2中大约为水的临界点)时, H_2 的摩尔分数跃居第一, CO_2 次之,其次为 CH_4 以及 CO .随着温度继续升高, H_2 的摩尔分数随温度升高而缓慢升高,温度超过 550°C 以上时, CO 和 CH_4 的摩尔分数基本为0,产物中只有 H_2 和 CO_2 .若以制氢为目的,则图2中比较适宜的温度范围为 $450\sim 550^\circ\text{C}$,在这一温度范围内, H_2 的量明显比其他组分高.

目前,有关 CMC/煤共超临界水气化的实验研究还比较少,所以图2中仅有少量的实验点[4].从图中有限的实验数据可以看出,实验获得的气化产物中, H_2 的摩尔分数远低于平衡值, CO_2 的摩尔分数与平衡值基本接近, CH_4 和 CO 的摩尔分数远高于平衡值.其原因如下:一是实验给出的温度为反应器的外壁面温度,反应器内流体的实际温度要低于 650°C ;二是物料在反应器内的停留时间(30 s)不够长或反应速率太慢以致物料离开反应器时仍未达到

化学平衡.因此,我们认为后续实验应进行以下改进:一方面改善加热方式,提高物料的升温速率和反应速率,避免物料因缓慢加热而影响气化效果以及降低 H_2 含量;另一方面,目前超临界水中催化气化制氢所使用的催化剂主要包括4类(金属催化剂、碱性化合物催化剂、活性炭催化剂和金属氧化物催化剂),不同种类的催化剂的催化效果及其催化路径和机理有很大的不同,其中金属催化剂中的 Ni 金属催化剂在较低的温度就能表现出催化能力,在超临界水制氢的反应中,它对反应物分子有较好的选择性吸附, 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[8],所以应加强这类催化剂的筛选研究,以促使反应向平衡靠近.

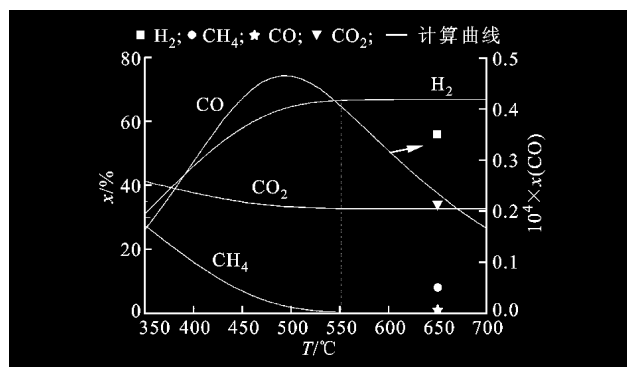


图2 CMC/煤超临界水制氢的气体产物摩尔分数随温度的变化

3.2 压力对气体产物摩尔含量的影响

图3为 650°C 、 $w_1(\text{CMC})=1\%$ 和 $w_2(\text{煤})=1\%$ 时的混合物水溶液在不同压力的超临界水中气化制氢的气体成分随压力的变化.由图3可看出,在 $20\sim 35\text{ MPa}$ 的压力范围内, 650°C 时 $w_1(\text{CMC})=1\%$ 和 $w_2(\text{煤})=1\%$ 的混合物水溶液气化制氢的主要气体产物的摩尔分数排序为 $x(\text{H}_2) > x(\text{CO}_2) > x(\text{CH}_4) > x(\text{CO})$,随着压力的升高,气体产物中 H_2 的摩尔分数减少, CO_2 的摩尔分数略有增加, CH_4 和 CO 的摩尔分数基本没有太大变化,且 CH_4 和 CO 的摩尔分数明显比 H_2 和 CO_2 的摩尔分数低.纵观压力对平衡产气的影响,发现在本文的研究范围内,压力对平衡产气的影响不大.用文献[4]的实验数据和本文的平衡计算值相比,发现文献[4]的数据与图2的基本相似.

3.3 物料含量对气体产物摩尔分数的影响

由于生物质与煤的超临界水气化制氢这方面的研究报道很少,仅有少量的低物料含量实验数据,所以本文也针对低物料含量进行模拟计算,以便与实

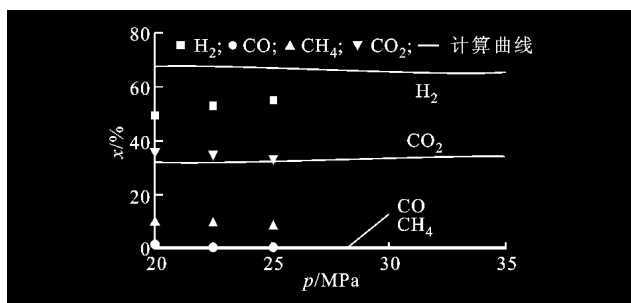


图3 CMC/煤超临界水制氢的气体产物摩尔分数随压力的变化

验数据^[4]比较.图4为650℃、25 MPa的条件下,物料含量对CMC与煤混合物超临界水制氢气体产物的影响.由图4可见:CMC与煤混合物超临界水制氢的主要气体产物是H₂和CO₂,平衡产物中CH₄和CO的量很少;随着物料含量的增加,CO₂的摩尔分数逐渐增加,H₂的摩尔分数逐渐减少.工业制氢为了降低成本,必须气化高含量的物料,这样可以减少加热和冷却大量水所消耗的能量,因此在用高含量物料气化时,为了获得好的制氢效果,必须升高温度或添加合适的催化剂.研究表明,当有机物含量达到或超过15%时,其气化具有明显的市场竞争力^[9].

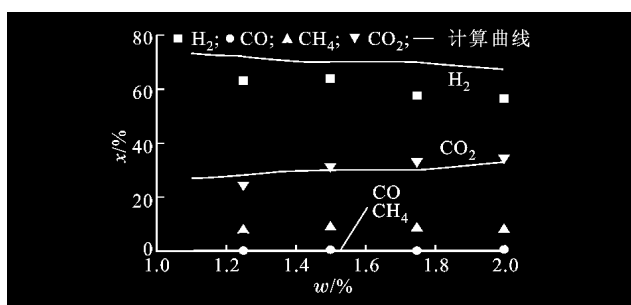


图4 CMC/煤超临界水制氢的气体产物摩尔分数随物料质量分数的变化

4 结 论

利用化学平衡理论和实验结果,分析了控制CMC与煤超临界水气化制氢的主要因素,获得的主要气化规律如下:在350~700℃、20~35 MPa以及 $w=1.1\%\sim 2.0\%$ 的范围内,主要气体产物是H₂、CO₂和CH₄;升高温度有利于提高H₂的摩尔分数,但温度升高到一定值后,H₂的摩尔分数将保持不变;在水的超临界压力以上,压力对气体产物的影响较小;随着物料含量升高,H₂的摩尔分数下降.比较模拟结果和实验结果,得到CMC与煤共气化制氢的适宜参数为温度450~550℃、压力25 MPa左右、 $w\geq 15\%$.后续实验应着重提高物料在反应器内的加热速率,筛选研究在较低温度能有效催化产氢的Ni催化剂,促使这一高效洁净的能源转化新技术

尽快发展.

参考文献:

- [1] 肖军,段菁华,王华,等.低温热解生物质与煤共燃的污染性能和经济性能评价[J].再生资源研究,2003,2(1):28-33.
XIAO Jun, DUAN Jinghua, WANG Hua, et al. Pollution and economy evaluation of co-firing low-temperature pyrolyzed biomass with coal [J]. Regenerative Resource Research, 2003,2(1):28-33.
- [2] MATSUMURA Y, NONAKA H, YOKURA H, et al. Co-liquefaction of coal and cellulose in supercritical water [J]. Fuel, 1999, 78(9): 1049-1056.
- [3] PHILLIP E S, SUDHAMA G, TAHMID I, et al. Reactions at supercritical water conditions: applications and fundamentals [J]. AIChE J, 1995, 41(7): 1723-1778.
- [4] 闫秋会,郭烈锦,梁兴,等.煤与生物质共超临界水催化气化制氢的实验研究[J].西安交通大学学报,2005,39(5):454-457.
YAN Qiuhui, GUO Liejin, LIANG Xing, et al. Hydrogen production from co-gasification of coal and biomass in supercritical water by continuous flow thermal-catalytic reaction system [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005,39(5):454-457.
- [5] 郭烈锦,闫秋会,张西民.煤与生物质共超临界水催化气化制氢装置及方法:中国,10041633.8[P].2007-01-03.
- [6] DUAN Z H, NANCY M, JONH H W. A general equation of state for supercritical fluid mixture and molecular dynamics simulation of mixture PVTX properties [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(7): 1209-1216.
- [7] 闫秋会,郭烈锦,张西民,等.超临界水中葡萄糖气化制氢的热力学分析[J].化工学报,2004,55(11):1916-1920.
YAN Qiuhui, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Thermodynamics analysis of hydrogen production by glucose gasification in supercritical water [J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 2004,55(11):1916-1920.
- [8] 裴爱霞.超/亚临界水中生物质气化制氢催化剂的实验研究及催化机理分析[D].西安:西安交通大学能源与动力工程学院,2007.
- [9] ANTAL M J, ALLEN S, LICHWA J, et al. Hydrogen production from high-moisture content biomass in supercritical water [C]// Proceedings of the 1999 US DOE Hydrogen Program Review. Berkeley, USA: Department of Energy, 1999.

(编辑 王焕雪)