

doi: 10.12068/j.issn.1005-3026.2019.12.010

基于双效催化剂的生物油吸附强化重整实验

谢华清, 袁佳伟, 蓝碧兰, 李 蜜
(东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 制备了镍基双效催化剂,并将其应用在多组分生物油模化物吸附强化重整制氢的研究中,考察了重整温度、水碳比、液体质量空速对反应过程的影响.结果表明,在双效催化剂作用下,吸附强化重整阶段获得的氢气体积分数和氢气产率较普通重整阶段显著提升;且随着温度升高、S/C比(水蒸气与碳物质的量之比)增大,氢气产率与氢气体积分数呈现先增加后小幅减少的趋势;且相比于普通重整阶段,最高氢气产率所对应温度明显下降,在650℃,S/C比为4.5时氢气产率达到最大值87.60%,此时氢气体积分数为94.75%.

关键词: 生物油;制氢;吸附强化;双效催化剂;蒸汽重整

中图分类号: TK 6 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2019)12-1721-05

Experimental Study on Bio-oil Adsorption Enhanced Reforming by Using Double-effect Catalysts

XIE Hua-qing, YUAN Jia-wei, LAN Bi-lan, LI Mi

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: XIE Hua-qing, E-mail: xiehq@smm.neu.edu.cn)

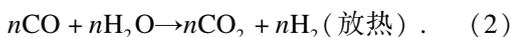
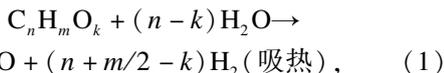
Abstract: Dual catalyst was prepared with the co-precipitation method and then applied to the research of hydrogen production from steam reforming process of bio-oil. The effects of temperature, S/C ratio (molar ratio of steam to carbon) and weight hourly space velocity on the reaction process were studied. Comparing with the common steam reforming process, the hydrogen yield and volume fraction of the sorption-enhanced steam reforming process of bio-oil for hydrogen production was significantly increased. As both temperature and S/C ratio increased, hydrogen yield and volume fraction of the sorption-enhanced steam reforming process were elevated first and then reduced slightly, and the temperature corresponding to the highest hydrogen yield decreased significantly compared with the common reforming. At 650℃, when the S/C ratio was 4.5, the hydrogen yield reached the peak value of 87.60%, with the hydrogen volume fraction of 94.75%.

Key words: bio-oil; hydrogen production; sorption-enhanced; dual catalyst; steam reforming

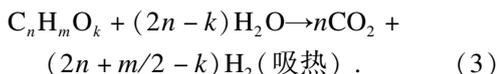
氢气被普遍认为是清洁的交通燃料、能量载体及重要的化工原材料^[1].目前制氢的主要方法有电解水制氢、化石燃料制氢和生物制氢等.然而随着能源消耗的急剧增长,能源储备总量的进一步下降,环境问题特别是全球变暖问题日益突出,传统的制氢工艺备受争议.而生物质因为其储量丰富、理论上制氢过程CO₂零排放,被认为是理想的制氢原材料^[2-3].生物质制取氢气又可分为生物质直接气化制氢(富氢合成气)、热裂解制油-蒸

汽重整制氢、高压超临界转化制氢、微生物制氢等^[1].而目前生物质热裂解液化技术已逐步成熟,产油量可达70%~80%,这为生物油蒸汽重整制氢提供了充足的原材料,且此方案进料方便、对设备要求较低、生产稳定,因此热裂解制油-蒸汽重整的两步制氢工艺被认为是最具可行性的方案^[4].

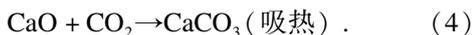
生物油(C_nH_mO_k)主要由酸类、醇类、醛类、酮类组成,其重整过程主要包括蒸汽重整反应式(1)和水气变换反应式(2):



总反应式则可表示为



在生物油重整反应过程中还将发生热裂解等副反应,生成 CH_4 、C 等物质. 研究发现,重整反应得的产气中含有大量的 CO_2 , 而氢气体积分数只有 60% ~ 70%, 并不符合工业对高纯氢气的需要^[5-7]. 为此,吸附强化生物油重整制氢工艺被提出,通过添加 CO_2 吸附剂(通常为 CaO 基的物质)原位吸附重整反应产生的 CO_2 式(4),强化蒸汽重整反应式(1)的进行,在提高氢气产率、提升产气品质的同时抑制副反应的发生^[8-12]. 研究表明,通过吸附强化重整反应,氢气体积分数可以提升至 90% 以上,氢气产率可提升至 80% 以上,且催化剂表面积碳现象得到明显抑制^[10-12]. 但现有研究中,大多数是将单独制备的吸附剂与催化剂混合后加入重整反应器中,造成制备过程繁琐、用时较长以及难以确保反应过程催化剂与吸附剂混合均匀等问题.



针对以上问题,本文拟将催化剂与吸附剂合二为一制备双效催化剂,并对其作用下的生物油吸附强化重整制氢反应特性进行研究,寻求最佳的吸附强化重整制氢反应工况,为双效催化剂的进一步研究提供可靠的实验依据.

1 实 验

1.1 实验准备

1.1.1 催化剂的制备

本实验采用共沉淀法制备双效催化剂. 以孔隙结构丰富、机械强度良好的七铝酸十二钙(C12A7)为载体, CaO: C12A7: NiO 质量比为 70:15:15, 在 1 000 °C 下煅烧 4 h 制成所需的镍基双效催化剂,其中 NiO 为活性成分, CaO 为吸附成分. 此后对所制得催化剂进行 X 射线衍射和扫描电镜表征特性测试,分析结果如图 1 所示. 从 XRD 图谱(图 1a)中可以看出,在 34.34°, 38.5°, 54.0°, 64.28° 和 72.56° 时, CaO 的峰强度较高;在 34.34°, 43.48° 和 63.02° 时 NiO 的峰强度较高. 从 SEM 图像(图 1b)中可以看出,催化剂为多沟壑多孔结构,比表面积较大,有利于反应的进行.

1.1.2 生物油模化物的配制

生物油组分极其复杂,主要由酸类、醇类、醛类、酮类组成,本文依据文献[13]配制生物油模化物(15% 乙酸、15% 丙酮、15% 乙醛、15% 乙二醇、15% 甲酸、10% 甲醇、10% 甲醛、5% 乙醇)并开展实验研究.

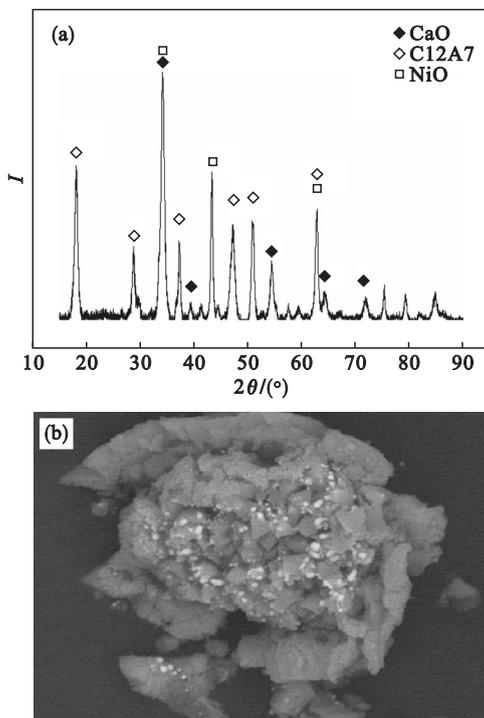


图 1 双效催化剂表征

Fig. 1 The characterization of the dual catalyst (a)—XRD; (b)—SEM.

1.2 实验装置

实验装置如图 2 所示. 生物油模化物水溶液经过蠕动泵送入重整反应器,在双效催化剂床层发生原位吸附强化蒸汽重整反应后,产气经冷凝、干燥后先后进入煤气表、煤气分析仪进行检测. 实验前,先对制备好的双效催化剂在 800 °C, 10% H_2 (体积分数,其余为 N_2) 的气氛下活化 3 h.

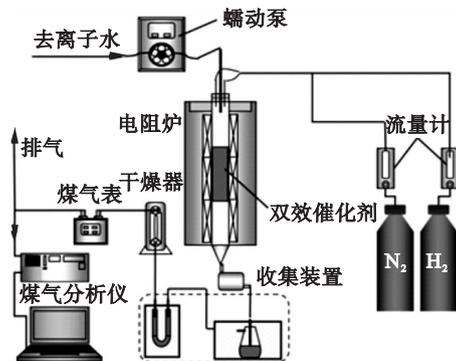


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

在重整反应刚开始时,由于吸附成分的存在,吸附重整反应所产生的 CO_2 强化重整反应的进行,此阶段即为吸附强化重整阶段;此后随着反应时间的推移,吸附反应趋于吸附饱和,吸附成分对重整反应促进作用逐渐降低并消失, H_2 瞬时体积分数显著下降, CO_2 瞬时体积分数升高,并趋于稳定,此时产气成分与普通蒸汽重整过程一致,为方便对比研究认为此时发生的是普通重整反应。

1.3 考察指标

1) 产气中 i 组分体积分数,定义为干产气中 i 组分的产量与干产气总量之比:

$$\varphi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \times 100\% \quad (5)$$

式中: φ_i 为干产气中 i 组分的体积分数,%; n_i 为干产气中组分 i 的产量, mol/mol; i 为干产气中的不同组分,包括 H_2 , CH_4 , CO , CO_2 。

2) 氢气产率,定义为实际氢气产量与理论氢气产量的比值:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_0} \times 100\% \quad (6)$$

式中: Y_{H_2} 为氢气产率; n_{H_2} 为实际氢气产量; n_0 为理论氢气产量, 4.25 mol/mol。

2 实验结果分析

2.1 反应温度的影响

图 3 为温度对双效催化剂作用下的生物油重整反应的影响(图中实心、空心分别代表吸附强化重整阶段、普通重整阶段,下同)。反应条件: S/C 比(即水碳比,反应体系中水蒸汽与碳元素物质的量之比)为 4.5, WHSV(即液体质量空速,单位时间内通过单位质量催化剂床层的生物油质量, h^{-1})为 0.18 h^{-1} 。

由图 3a 可知,相比于普通重整制氢反应,吸附强化重整制氢反应在同一温度下氢气产率及氢气体积分数均上升,且达到峰值的温度由 700°C 降低至 650°C 。此外,普通重整反应氢气产率随温度的升高呈现先增加后稳定的趋势,而吸附强化重整制氢反应氢气产率则呈现先增加后降低的趋势。这主要是因为生物油蒸汽重整制氢反应式(1)为吸热反应,温度的升高促进了该反应的进行,而随着温度的进一步增加,放热的水气变换反应式(2)受到抑制,导致普通重整制氢反应的氢气产率先增加后逐渐稳定在 75% 左右。而在吸附强化重整反应中,由于吸附剂的加入,促进了生物油蒸汽重整制氢反应式(1)的进行,导致同一温

度下氢气产率及氢气体积分数大幅提升,氢气产率最高可达 88% 左右;但是当温度过高时,吸附反应式(4)受到抑制,导致氢气产率逐渐降低,并趋近于普通蒸汽重整时的氢气产率。

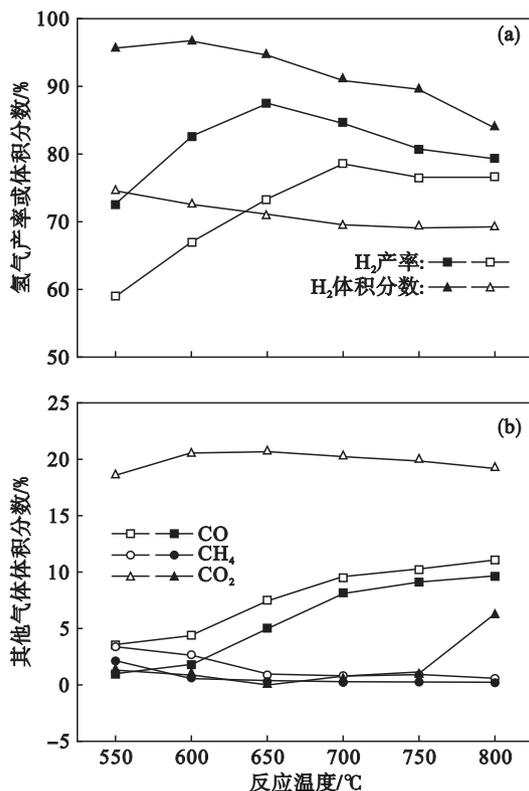
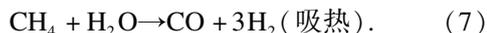


图 3 反应温度对蒸汽重整反应的影响
Fig. 3 Effects of temperature on the steam reforming process
(a) — 氢气; (b) — 其他气体。

吸附强化重整反应产气中的其他气体成分呈现与氢气产率相反的趋势,在 550°C 到 650°C 范围内, CO_2 体积分数不断下降, 650°C 时达到最小值,之后随着温度的上升受吸附反应式(4)被抑制的影响, CO_2 体积分数呈现增加趋势。而随着温度的增加,放热的水气变换反应式(2)被抑制、吸热的甲烷重整反应式(7)被促进,导致 CO 体积分数呈现上升趋势。



2.2 S/C 比的影响

图 4 为 S/C 比对双效催化剂作用下的生物油重整反应的影响,反应条件:温度为 650°C , WHSV 为 0.18 h^{-1} 。从图中可以看出相比于普通重整反应,在吸附强化重整制氢阶段中各个 S/C 比下氢气产率提升,且产生的杂质气体 (CO , CH_4 , CO_2) 体积分数显著下降。

在吸附强化重整制氢过程中,随着 S/C 比的增加水气变换反应被强化,在降低产气中 CO 和 CH_4 体积分数的同时使得 CO_2 体积分数升高。同

时随着 S/C 比的增加氢气产率及氢气体积分数均呈现先增加并在趋于平稳后小幅下降的趋势,在 S/C 比为 4.5 时达到最大值此时氢气产率为 87.60%,氢气体积分数为 94.75%。这主要是因为 S/C 比的增加促进了蒸汽重整反应式(4)的进行,但过高的 S/C 比会使体系中存在过量的水蒸气,影响了吸附成分对 CO_2 的吸附效果,导致对蒸汽重整反应的促进效果降低,使氢气产率小幅下降。

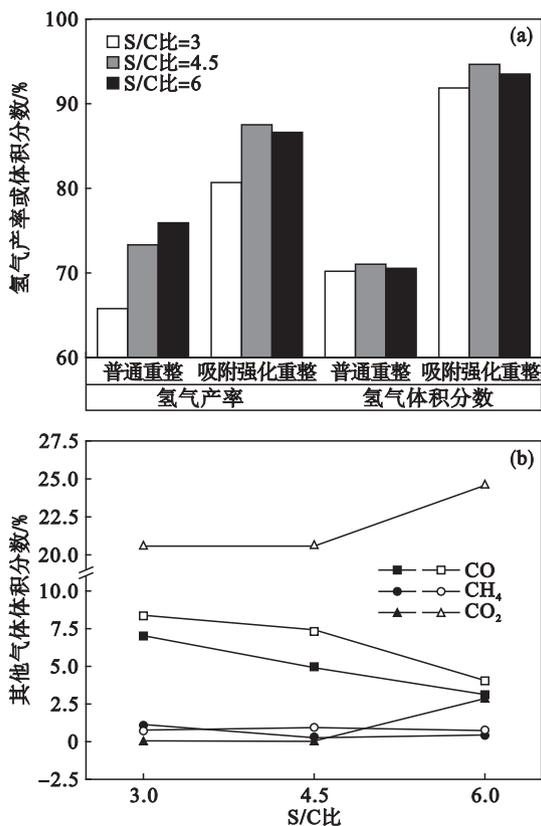


图 4 水碳比对蒸汽重整反应的影响

Fig. 4 Effects of S/C ratio on the steam reforming process

(a)—氢气; (b)—其他气体。

2.3 质量空速的影响

本文在保证其他条件不变的情况下通过改变催化剂填充量实现不同的质量空速变化。本文考察了三种填充质量(10, 15, 20 g), 对应的质量空速分别为 0.36, 0.24, 0.18 h^{-1} 。

图 5 为质量空速对双效催化剂作用下的生物油重整反应的影响, 反应条件: 温度为 650 $^{\circ}\text{C}$, S/C 比为 4.5。从图中可以发现两种催化重整反应条件下, 随着质量空速的降低, 氢气产率均增加, CH_4 体积分数均降低, 呈现一致的规律, 这主要是因为质量空速降低(催化剂填充量增加), 双效催化剂与反应物(包括生物油及 CH_4 等反应中间产物)的接触更加充分, 重整反应进行更为彻底。但

当 WHSV 降低至 0.24 h^{-1} 后, 变化不再明显。

然而, 随着质量空速的降低, 在普通重整制氢阶段中 CO , CO_2 体积分数增加, 氢气体积分数降低; 在吸附强化重整制氢阶段却呈现完全相反的规律。这主要是因为两种催化重整反应中, 随着质量空速的降低, 重整反应被促进, CO , CO_2 , H_2 的产量增加, 但是对吸附强化重整反应而言, 质量空速降低的同时使得吸附成分与二氧化碳接触更充分, 吸附作用更加明显, 导致反应产气组分中 CO , CO_2 体积分数降低, 氢气体积分数升高。

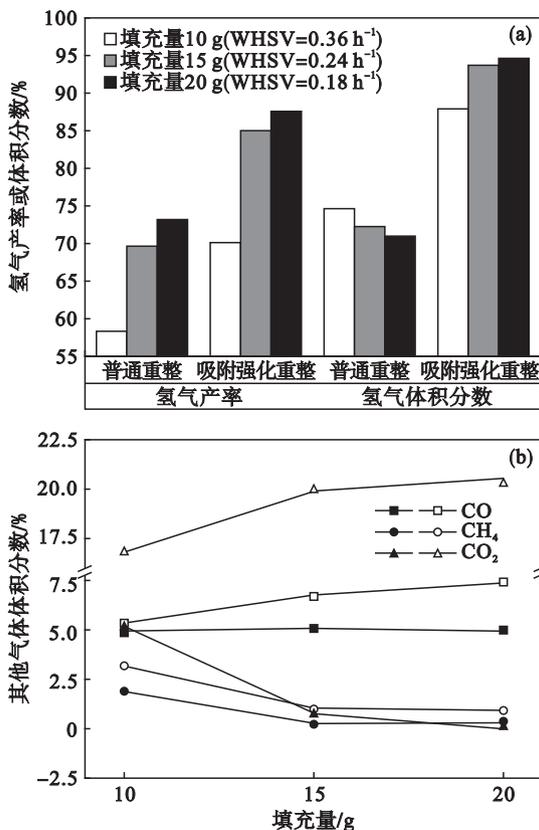


图 5 质量空速对蒸汽重整反应的影响

Fig. 5 Effects of WHSV on the steam reforming process

(a)—氢气; (b)—其他气体。

3 结 论

本文制备了镍基双效催化剂并将其用于生物油催化重整过程, 结果表明:

1) 双效催化剂的应用避免了催化剂与吸附剂各自单独制备后混合的繁琐工艺以及催化剂与吸附剂难以混合均匀的问题, 且实验结果很好地符合了预期的设想。

2) 相较于普通重整制氢过程, 吸附强化重整制氢过程 H_2 产率明显提升, 其他杂质气体体积分数明显下降, 且最高 H_2 产率对应的温度明显

下降。

3) 加入双效催化剂的吸附强化重整制氢反应最佳反应工况为 650 °C, S/C 比为 4.5, 质量空速为 0.24 h⁻¹, 此时氢气产率及体积分数分别为 87.60%, 94.75%。

参考文献：

- [1] Marquevich M, Czernik S, Chornet E, et al. Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fast pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13(6):1160-1166.
- [2] Esteban-Díez G, Gil M V, Pevida C, et al. Effect of operating conditions on the sorption enhanced steam reforming of blends of acetic acid and acetone as bio-oil model compounds [J]. *Applied Energy*, 2016, 177:579-590.
- [3] Xie H Q, Yu Q B, Lu H, et al. Thermodynamic study for hydrogen production from bio-oil via sorption-enhanced steam reforming: Comparison with conventional steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(48):28718-28731.
- [4] Chen Y Q, Yuan L X, Ye T Q, et al. Effects of current upon hydrogen production from electrochemical catalytic reforming of acetic acid[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(4):1760-1770.
- [5] Nabgan W, Tuan A T A, Mat R, et al. Renewable hydrogen production from bio-oil derivative via catalytic steam reforming: An overview [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 79(11):347-357.
- [6] Trane R, Dahl S, Skjøth-Rasmussen M S, et al. Catalytic steam reforming of bio-oil [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(8):6447-6472.
- [7] Xie H Q, Yu Q B, Yao X, et al. Hydrogen production via steam reforming of bio-oil model compounds over supported nickel catalysts [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2015, 24(3):299-308.
- [8] Kinoshita C M, Turn S Q. Production of hydrogen from bio-oil using CaO as a CO₂ sorbent[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, 28(10):1065-1071.
- [9] Wang X D, Li M S, Li S R, et al. Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: A comparative study of thermodynamic and experimental work [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(12):1812-1818.
- [10] Ortiz A L, Harrison D P. Hydrogen production using sorption-enhanced reaction [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2001, 40(23):5102-5109.
- [11] 于庆波, 姚鑫, 吴天威, 等. CO₂ 吸附强化模拟生物油重整制氢的实验研究[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(7):956-959.
(Yu Qing-bo, Yao Xin, Wu Tian-wei, et al. Study on CO₂ sorption-enhanced steam reforming of bio-oil model for hydrogen production[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2016, 37(7):956-959.)
- [12] 韩红睿, 张瑞芹, 徐兴敏, 等. 生物油-甲醇催化重整制氢的氢产率及碳转化率的研究[J]. *可再生能源*, 2012, 30(8):69-73.
(Han Hong-rui, Zhang Rui-qin, Xu Xing-min, et al. Study in the hydrogen yield and carbon conversion rate of bio-oil-methanol catalytic reforming [J]. *Renewable Energy Resources*, 2012, 30(8):69-73.)
- [13] Iordanidis A A, Kechagiopoulos P N, Voutetakis S S, et al. Autothermal sorption-enhanced steam reforming of bio-oil/biogas mixture and energy generation by fuel cells: Concept analysis and process simulation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(8):1058-1065.