

CO₂ 吸附强化模拟生物油重整制氢的实验研究

于庆波 姚 鑫 吴天威 谢华清

(东北大学 冶金学院 辽宁 沈阳 110819)

摘 要 : 选用 Ce - Ni / Co 作催化剂、由醋酸钙煅烧制得的 CaO 作重整催化剂、CO₂ 吸附剂 , 进行模拟生物油吸附强化蒸汽重整制氢的研究。实验结果表明 : 在相同温度、 $M(S)/M(C)$ 加入水蒸气的摩尔质量与生物油模化物中碳的摩尔质量之比) 条件下 , 吸附剂的加入有利于提高氢气摩尔分数和氢气产率 ; 添加吸附剂后 , 随着温度的升高 , 氢气摩尔分数、氢气产率均呈现先增大后减小的趋势 , 在 700 ℃ 时达到最大 ; 随着 $M(S)/M(C)$ 的增加 , 氢气摩尔分数先增大后减小 , 在 $M(S)/M(C) = 9$ 时氢气摩尔分数达到最大 , 而氢气产率则在 $M(S)/M(C)$ 超过 9 后变化不大 ; 随着 $M(CaO)/M(C)$ 加入的氧化钙的摩尔质量与生物油模化物中碳的摩尔质量之比) 的增加 , 氢气摩尔分数逐渐增大 , 达到 $M(CaO)/M(C) = 3$ 后几乎不变 , 氢气产率则先增大后减小 , 在 $M(CaO)/M(C) = 3$ 时达到最大。温度 = 700 ℃ , $M(S)/M(C) = 9$, $M(CaO)/M(C) = 3$ 为模拟生物油重整制氢的最佳条件。在此条件下氢气摩尔分数、氢气产率分别达到 92.2% , 84.1% 。

关 键 词 : 生物油 ; 模型化合物 ; 蒸汽重整 ; 制氢 ; CO₂ 吸附

中图分类号 : TK 6

文献标志码 : A

文章编号 : 1005 - 3026(2016) 07 - 0956 - 04

Study on CO₂ Sorption-Enhanced Steam Reforming of Bio-oil Model for Hydrogen Production

YU Qing-bo , YAO Xin , WU Tian-wei , XIE Hua-qing

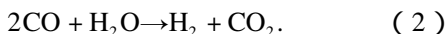
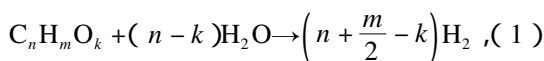
(School of Metallurgy , Northeastern University , Shenyang 110819 , China. Corresponding author : YU Qing-bo , E-mail : yuqb@smm.neu.edu.cn)

Abstract : With Ce-Ni/Co as reforming catalyst and CaO from calcination of calcium acetate as CO₂ adsorbent , the sorption-enhanced steam reforming of bio-oil for hydrogen production was studied. The results show that the addition of CO₂ sorbent can effectively promote the hydrogen molar fraction and hydrogen yield compared with the case without CO₂ sorbent under the same temperature and $M(S)/M(C)$ ratio (the molar mass of steam to carbon in the model compounds of bio-oil). When the CO₂ sorbent existed , the hydrogen molar fraction and yield increased first , then decreased with the increase of the reforming temperature , and reached the maximum at 700 ℃. With the increase of $M(S)/M(C)$ ratio , the hydrogen molar fraction increased first , then decreased , and was the largest at the $M(S)/M(C)$ ratio of 9 , while the hydrogen yield increased till the $M(S)/M(C)$ ratio reached 9 , then changed slightly. With the increase of $M(CaO)/M(C)$ ratio (the molar mass of calcium oxide to carbon in the model compounds of bio-oil) , the hydrogen molar fraction increased gradually , but changed slightly after the $M(CaO)/M(C)$ ratio reached 3 , while the hydrogen yield increased first and then decreased , reached the maximum at the $M(CaO)/M(C)$ ratio of 3. The optimum conditions for steam reforming of bio-oil with CO₂ sorption are 700 ℃ , $M(S)/M(C) = 9$ and $M(CaO)/M(C) = 3$, where the hydrogen molar fraction and the hydrogen yield are 92.2% and 84.1% respectively.

Key words : bio-oil ; model compounds ; steam reforming ; hydrogen production ; CO₂ sorption

氢气有热值高、来源广、品质纯洁、能量形式多等优点^[1-2],被认为是 21 世纪最具发展潜力的清洁能源。但电解水制氢、矿物燃料制氢等传统制氢方法存在能耗大、污染环境等缺点,而作为可再生能源,生物质储量丰富,具有含氢量高、氮、硫含量低、灰分低等优点,同时其利用过程是植物光合作用和热化学反应的可逆循环,理论上可使得整个能源利用系统实现 CO₂ 零排放,因此,生物质被认为是理想的制氢来源^[3]。20 世纪 90 年代,美国国家可再生能源实验室的 Wang 等^[4]首先提出了“生物质快速裂解制生物油—生物油蒸汽重整制氢”的两步制氢概念,解决了生物质原料大规模收集、储存和运输的难题^[5-6],其中生物质快速裂解技术发展已经趋于成熟,产油率能达到 70%~80%,而生物油蒸汽重整技术近年来才引起人们的关注,仍处于实验室研究阶段。

生物油蒸汽重整的反应方程式如下:



从反应(1)(2)中可以看出,生物油蒸汽重整的主要产物为 CO₂ 和 H₂。根据勒夏特列原理可知,若除去产气中的 CO₂,将有利于上述反应向正向移动,在提高 H₂ 摩尔分数的同时,也将有利于 H₂ 产率的提高,因此研究者们提出了原地 CO₂ 吸附强化生物油重整制氢的工艺,但均未实现连续运行^[7-9]。在此基础上,连续吸附强化生物油重整制氢工艺被提出,其工艺原理是吸附剂被连续加入到催化重整制氢反应器中以吸收生物油重整过程产生的二氧化碳,吸附饱和的吸附剂被送入再生器中进行再生,它解决了原地吸附时吸附剂的失效问题。本文主要针对催化重整制氢反应器,考察并对比分析了有无加入吸附剂的条件下重整温度、 $M(S)/M(C)$ 和 $M(CaO)/M(C)$ 对模拟生物油重整过程氢气摩尔分数、氢气产率等的影响规律,并探寻最佳操作参数。

1 实验部分

1.1 实验准备

实验选用 Al₂O₃ 负载的 Ce-Ni/Co 为催化剂^[10],由醋酸钙在 950℃ 煅烧 3 h 制得的 CaO 为 CO₂ 吸附剂。生物油组成极为复杂,但主要成分为酸类、醇类、酮类、酚类,本实验选用乙酸、乙醇、丙酮、苯酚为生物油模拟物,将它们按等质量混合制得模拟生物油,作为本文的重整原料。实验进行

前,将蒸馏水和模拟生物油按一定的 $M(S)/M(C)$ 比配制成生物油水溶液。

1.2 实验装置

实验装置如图 1 所示。首先将制备好的 Ce-Ni/Co 催化剂放入管式炉中,填充高度为 15 cm。生物油水溶液、CaO 分别通过蠕动泵、微粉给料机送入重整反应器,在重整反应器中发生原地 CO₂ 吸附重整反应后,CaO 在收集器中被收集过滤,产气经冷凝、干燥后经煤气表进入煤气分析仪。

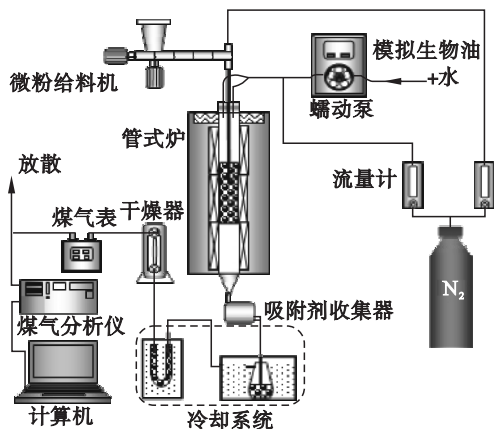


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

1.3 考察指标

由于生物油重整过程主要产物为 H₂,CO₂,CO,CH₄,为此本文将这四种气体成分做归一化处理,故产气摩尔分数被定义为

$$x_{H_2}(CO,CO_2,CH_4) = \frac{n_{H_2}(n_{CO},n_{CO_2},n_{CH_4})}{n_{H_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4}} \times 100\% . (3)$$

其中 n_{H_2} , n_{CO} , n_{CO_2} , n_{CH_4} 分别为产气中氢气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷的物质的量。

氢气产率被定义为实际氢气产量与理论氢气产量(即模拟生物油完全发生重整反应所产生的氢气量)的比值:

$$Y_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{H_2}^0} \times 100\% . (4)$$

其中 n_{H_2} 是实际氢产量, $n_{H_2}^0$ 是理论氢产量。

2 结果与讨论

2.1 温度对催化重整制氢影响

图 2 为有无添加吸附剂时温度对模拟生物油催化重整反应产气摩尔分数的影响,其中实心、空心分别代表添加吸附剂、未添加吸附剂(下同)的产气摩尔分数,反应条件为 $M(S)/M(C) = 9:1$,

$M(\text{CaO})/M(\text{C})=0:1$ 和 $3:1$. 从图中可以看出 : 在相同温度下 , 吸附剂的加入明显降低了 CO_2 摩尔分数和提升了氢气摩尔分数 , 说明吸附剂的加入利于水气转换反应(式 (2)) 的进行 , 进而促进了生物油蒸汽重整反应(式 (1)). 在添加吸附剂的情况下 , 随着温度的升高 , 氢气摩尔分数呈现出先增大后减小的趋势 , $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大 , 为 92.3% , 而 CO_2 的摩尔分数则呈现相反的趋势 , 这主要是因为 , 高温不利于放热反应 CaO 碳酸化反应(式 (5)) 的进行 , 使得 CaO 在高温 ($>700\text{ }^\circ\text{C}$) 时对 CO_2 的吸附效果变差 , 进而使得对生物油重整反应的强化程度变弱. 对于 CO , 无论是否加入吸附剂 , 其摩尔分数均随温度的增加而增大 , CH_4 摩尔分数均随温度的增加而降低. 这主要是因为 CO 的水气转化反应是放热反应 , 高温不利于该反应的进行 ; 而 CH_4 重整反应(式 (6)) 则是吸热反应 , 高温有利于该反应的进行.

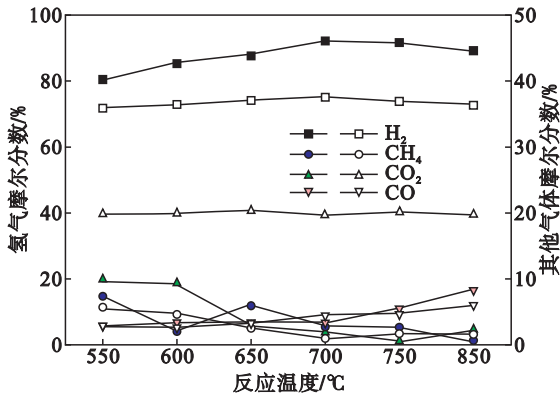
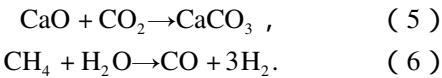


图 2 不同温度时产气摩尔分数曲线
Fig. 2 Gas molar fraction curves at different temperatures

图 3 为有无添加吸附剂时温度对模拟生物油催化重整反应氢气产率的影响. 受水气转换反应

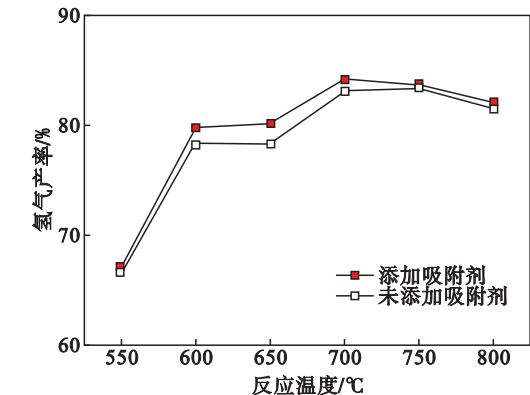


图 3 不同温度时氢气产率曲线
Fig. 3 Hydrogen yield curves at different temperatures

的限制 , 随着温度的增加 , 加入吸附剂和未加入吸附剂时模拟生物油重整的氢气产率均出现先增加后降低的趋势 , 且均在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 达到最大 , 其中加入吸附剂时的最大氢气产率为 84.1% . 从图中还可以看出 , 加入吸附剂后 , 氢气产率得到了提升 , 但是提升幅度较小.

2.2 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 对催化重整制氢影响

图 4 , 图 5 分别为有无添加吸附剂时水碳摩尔质量比对模拟生物油催化重整反应生成的产气摩尔分数和氢气产率的影响 , 反应条件 : 温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, $M(\text{CaO})/M(\text{C})=0:1$ 和 $3:1$. 从图 4 和图 5 中可以看出 : 在相同 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 条件下 , 吸附剂的加入有利于降低 CO_2 摩尔分数 , 说明吸附剂在吸附 CO_2 的同时 , 促进水气转换反应向正向进行 , 氢气摩尔分数、氢气产率均得到提高 ; 当加入吸附剂时 , 氢气的摩尔分数随着 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 的增加呈现出先增大后减小的趋势 , 在 $M(\text{S})/M(\text{C})=9$ 时达到最大 ; 氢气产率则随 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 的增加逐渐增加 , 但 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 超过 9 后趋于平缓 , 均在 84% 以上. 这主要是由于随着 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 的增加 , 反应器中的水蒸气含量增

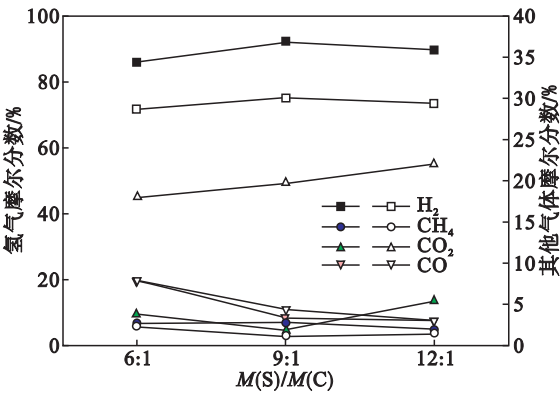


图 4 不同 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 时产气摩尔分数曲线
Fig. 4 Gas molar fraction curves at different $M(\text{S})/M(\text{C})$ ratios

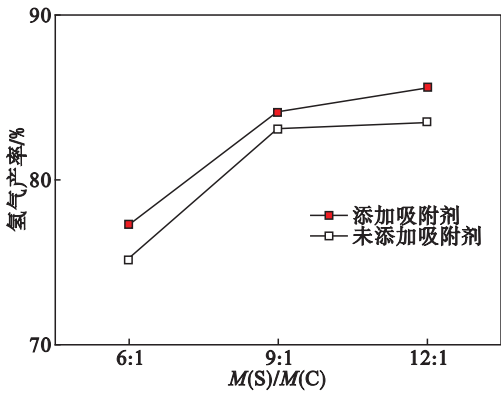


图 5 不同 $M(\text{S})/M(\text{C})$ 时氢气产率曲线
Fig. 5 Hydrogen yield curves at different $M(\text{S})/M(\text{C})$ ratios

加,有利于生物油重整反应向正向进行;但是 $M(S)/M(C)$ 过大,水蒸气分压过高,导致 CO₂ 分压降低,使得 CaO 对 CO₂ 的吸附效果变差,进而影响生物油重整效果.水蒸气含量的增加能够促使 CO 水气转换反应和 CH₄ 重整反应的进行,从而导致产物中 CO 和 CH₄ 摩尔分数随着 $M(S)/M(C)$ 的增加逐渐降低.

2.3 $M(CaO)/M(C)$ 对催化重整制氢影响

图 6 为在温度为 700 ℃, $M(S)/M(C) = 9:1$ 条件下, $M(CaO)/M(C)$ 对模拟生物油催化重整反应生成的产气摩尔分数、氢气产率的影响.从图中可以看出,氢气摩尔分数随 $M(CaO)/M(C)$ 的增大,呈现先增大后趋于平缓的趋势,而氢气产率则随 $M(CaO)/M(C)$ 的增大,呈现出先增大后减小的趋势,当 $M(CaO)/M(C) = 3$ 时,氢气产率达到最大.这主要因为反应器中的 CaO 越多,对 CO₂ 的吸附也就越充分,进而促使水气转换反应和生物油重整反应向正方向移动;当 $M(CaO)/M(C)$ 达到 3 之后,继续增加 CaO 将导致部分吸附剂覆盖在催化剂表面,使得生物油不能与催化剂充分接触,进而影响催化重整效果.但是 CaO 添加量越大,越利于 CO₂ 吸附反应(式(5))的进行,从而导致 CO₂ 摩尔分数随 $M(CaO)/M(C)$ 的增加逐渐降低,在 $M(CaO)/M(C) = 4$ 时产气中几乎没有 CO₂ 的存在.

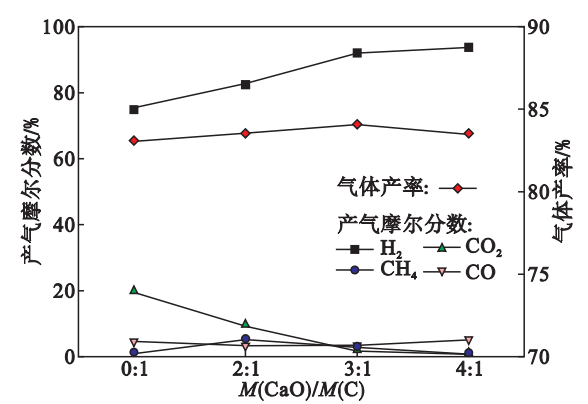


图 6 产气摩尔分数、氢气产率随 $M(CaO)/M(C)$ 的变化
Fig. 6 Variations of gas molar fractions and hydrogen yield with $M(CaO)/M(C)$

3 结 论

1) 在相同温度、 $M(S)/M(C)$ 条件下,吸附剂的加入有利于提高生物油重整反应的氢气摩尔分数和氢气产率.

2) CO₂ 吸附剂存在时,随温度的升高,氢气摩尔分数、氢气产率呈现出先增大后减小的趋势,

温度为 700 ℃ 时,氢气摩尔分数和氢气产率均达到最大.随 $M(S)/M(C)$ 的增加,氢气摩尔分数先增大后减小, $M(S)/M(C) = 9$ 时,氢气摩尔分数最大.随 $M(S)/M(C)$ 的增加,氢气产率逐渐增加, $M(S)/M(C) = 9$ 后变化趋于平缓.随 $M(CaO)/M(C)$ 的增加,氢气摩尔分数一直增大, $M(CaO)/M(C) = 3$ 后变化趋于平缓,氢气产率则先增大后减小, $M(CaO)/M(C) = 3$ 时达到最大.

3) 吸附强化模拟生物油催化重整制氢的最佳操作条件为 700 ℃, $M(S)/M(C) = 9$, $M(CaO)/M(C) = 3$,此时氢气摩尔分数、氢气产率分别达到 92.2%、84.1%.

参考文献:

[1] Markevich 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] 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.

[3] Gong F Y , Ye T Q , Yuan L X , et al. Direct reduction of iron oxides based on steam reforming of bio-oil : a highly efficient approach for production of DRI from bio-oil and iron ores [J]. *Green Chemistry* 2009 ,11(12) :2001 - 2012.

[4] Wang D N , Czernik S , Chornet E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels* ,1998 ,12(1) :19 - 24.

[5] Vasudeva K , Mitra N , Umasankar P , et al. Steam reforming of ethanol for hydrogen production : thermodynamic analysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* ,1996 ,21(1) :13 - 18.

[6] Garcia L , French R , Czernik S , et al. Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen : effects of catalyst composition[J]. *Applied Catalysis A : General* , 2000 ,201(2) :225 - 239.

[7] Comas J , Laborde M , Amadeo N. Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent[J]. *Journal of Power Sources* ,2004 ,138(1/2) :61 - 67.

[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] Yan C F , Hu E Y , Cai C L. Hydrogen production from bio-oil aqueous fraction with in situ carbon dioxide capture[J]. *International Journal of Hydrogen Energy* ,2010 ,35(7) :2612 - 2616.

[10] 于庆波,李鑫慧,谢华清,等.生物油模化物蒸汽重整制氢中催化剂的研究[J]. 东北大学学报(自然科学版) 2015 ,36(1) :68 - 72.
(Yu Qing-bo , Li Xin-hui , Xie Hua-qing , et al. Study on catalyst of bio-oil model steam reforming for hydrogen production[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)* 2015 ,36(1) :68 - 72.)