

碳酸盐作用下生物质热裂解制富氢气体

姬登祥, 黄加艳, 张 咪, 于凤文, 计建炳

(浙江工业大学化学工程学院, 浙江省生物燃料利用技术研究重点实验室, 杭州 310014)

摘 要:以杉木屑为原料, $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (LNK) 为热介质和催化剂进行生物质热裂解制富氢气体的研究, 考察金属氧化物、镍盐、载气流量和反应温度等参数对 H_2 产率及气体组成分布的影响。研究表明: 金属氧化物能促进氢气生成, Co_2O_3 作用下 H_2 产率和气体总产率最高, 为 285.0 和 644.0 mL/g; 镍盐中 Cl^- 对 H_2 生成的促进效果优于 SO_4^{2-} ; 载气流量为 43.6 L/h 时 H_2 产率和可燃气产率最高, 为 357.0 和 525.0 mL/g; 高温利于 H_2 生成, 反应温度为 565.0 $^\circ\text{C}$ 时 H_2 体积浓度达到 96.9%。本研究为生物质热裂解制富氢气体提供参考。

关键词: 生物质; 热裂解; 氢气; 碳酸盐; 金属氧化物;

中图分类号: TK513.5

文献标识码: A

0 引 言

氢能是一种清洁、高效和可再生的新能源, 可有效缓解能源短缺的形势、降低环境污染的程度。制氢主要有煤气化、水电解和生物质热裂解等方法, 其中生物质热裂解制氢的原料资源丰富且可实现 CO_2 的净零排放, 是能源领域研究的热点之一。生物质热裂解需要较高的升温速率和传质速率, 常选用贫氧混合气^[1]和石英砂为热介质。熔盐热容量大、传热和传质性能优良, 部分金属离子具有催化效应^[2], 已用于电路板回收及生物质热裂解的研究中。Shimada 等^[3]发现 NaCl 、 KCl 和 MgCl_2 能影响纤维素的热裂解过程。陈明强等^[4]利用 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_2SiO_3 等 8 种无机盐催化裂解松木锯屑, 发现裂解气体主要组成为 H_2 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 , 加入无机盐使热裂解加速, 且抑制 CH_4 和 CO_2 生成, NaOH 、 Na_2CO_3 和 Na_2SiO_3 显著促进 H_2 的生成。Hiroyuki 等^[5]发现 Li 、 Na 和 K 混合碳酸盐能促进废纸气化, 且催化效果优于单盐, H_2 产量较高。Hathaway 等^[6]发现混合碳酸盐作用下生物质气化的合成气(H_2 和 CO)含量增大。文献[7]发现混合碳酸盐比碳酸单盐有更好的催化效果, 且能催化布杜阿尔反应: $\text{C} + \text{CO}_2 \longrightarrow 2\text{CO}$ 。

本文以杉木屑为原料, 在 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (LNK) 中进行热裂解制富氢气体的研究, 考察金属氧化物、镍盐、载气流量和反应温度等参数对 H_2 产率及气体组成分布的影响, 研究为生物质热裂解制富氢气体提供参考。

1 实 验

1.1 实验原料与试剂

实验采用产自浙江省杭州市家具加工厂的杉木屑为原料, 经粉碎后用 80 目筛网过筛得到粒径小于 0.2 mm 木屑颗粒, 置于 95.0 $^\circ\text{C}$ 烘箱中 24 h 烘干备用。木屑样品的 C、H、O、N 和 S 等元素组成采用 Vario- EL- III 元素分析仪 (Elementar Analysen Systeme GmbH, 德国) 进行分析, 并测定木屑的工业组成 (水分、挥发分、灰分和固定碳) 及其生化组成 (纤维素、半纤维素和木质素)^[2]。试剂 Li_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 BaO 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 为工业级。每次实验杉木屑质量为 50.0 g, 配制总质量为 80.0 g 的 LNK 熔盐体系 (31.1% Li_2CO_3 、32.2% Na_2CO_3 、36.7% K_2CO_3 , 质量分数), 另称取 20.0 g 添加剂, 三者采取干混法混合均匀后加入反应器中。

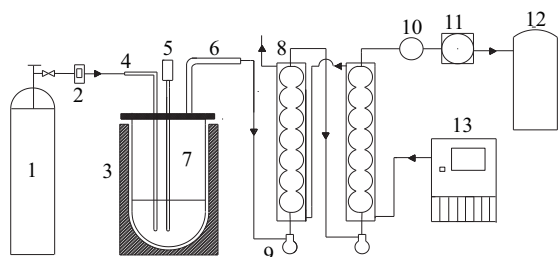
收稿日期: 2016-08-09

基金项目: 浙江省海洋经济创新发展区域示范成果转化及产业化项目 (2015-83)

通信作者: 计建炳 (1959—), 男, 博士、教授, 主要从事生物质能源化工和超重力场技术方面的研究。jjb@zjut.edu.cn

1.2 实验装置

实验装置由热裂解反应器、加热温控系统、冷凝系统、产物收集系统和湿式流量计组成,流程如图 1 所示。热裂解反应器选择耐高温的石英材质,其上端设置进气管、测温仪和裂解产物出口管;采用高纯 N_2 作为载气,加热系统为程序升温控制电加热炉,温度上限为 $1000.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,由杭州蓝天仪器有限公司制造;反应器内熔盐温度采用 K 型热电偶测定,测温精度为 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$;低温循环冷却泵的冷凝介质为 $-10.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的乙醇;从反应器内温度为 $100.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时开始用集气袋收集裂解气体,载气加裂解气经气体湿式流量计计量,取样后采用气相色谱仪进行分析。



1. N_2 钢瓶 2. 转子流量计 3. 电加热炉 4. N_2 进气管
5. 热电偶 6. 产物出气管 7. 热裂解反应器
8. 球形冷凝管 9. 液体产物收集瓶 10. 气体取样器
11. 气体湿式流量计 12. 集气袋 13. 低温冷却循环泵

图 1 碳酸盐中生物质热裂解制富氢气体实验流程图

Fig. 1 Experimental flow chart of rich-hydrogen gas production from biomass pyrolysis in carbonates

1.3 色谱选择和条件

气体产物采用气相色谱仪进行分析,气相色谱仪为浙江福立分析仪器有限公司生产的 9790 系列色谱仪,色谱柱为 TDX-01 不锈钢填充柱。分析条件为:进样器温度 $100.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,载气为 Ar,纯度为 99.999%,总压力 0.36 MPa ,柱温 $50.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,TCD 温度 $220.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,桥电流 70 mA 。裂解气组成采用外标法定量,标准气体摩尔组成为 H_2 、 N_2 、CO、 CH_4 和 CO_2 ,物质的量浓度分别为 25.0%、15.0%、15.0%、30.0% 和 15.0%,纯度均为 99.99%,购于杭州今工特种气体有限公司。

2 结果分析与讨论

2.1 金属氧化物的影响

金属氧化物是一种常用的催化剂,其催化效果

与其热力学性质、固体性质、晶体分子结构及表面结构等密切相关。为探究金属氧化物对杉木屑热裂解氢气产率和气体产物组成分布的影响,在 LNK 碳酸盐中分别添加 BaO、CaO、MgO、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 Co_2O_3 、 Ni_2O_3 组成复合体系,在载气流量为 37.6 L/h ,终温为 $600.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行热裂解,结果如图 2 所示。

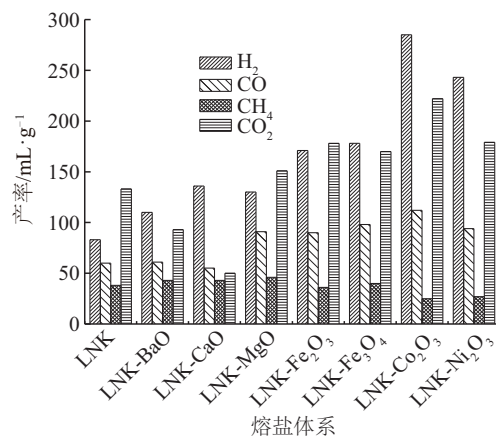


图 2 LNK 和金属氧化物复合体系中的热裂解气体产物产率

Fig. 2 Gas product yield of biomass pyrolysis in LNK and metal oxides mixtures

由图 2 可知,在 LNK、LNK-BaO、LNK-CaO、LNK-MgO、LNK- Fe_2O_3 、LNK- Fe_3O_4 、LNK- Co_2O_3 、LNK- Ni_2O_3 体系中所得 H_2 的产率分别为 83.0、110.0、136.0、130.0、171.0、178.0、285.0 和 243.0 mL/g。相对于 LNK 体系,添加金属氧化物后杉木屑热裂解的 H_2 产率有所增加,表明金属氧化物对杉木屑热裂解制氢起促进作用。其中,LNK- Co_2O_3 体系中 H_2 产率最高,为 285.0 mL/g,比 LNK 体系下所得 H_2 的产率增加了 202.0 mL/g。可能为金属氧化物的强碱点是表面上的 O^{2-} ,碱性活性位易和木屑结构中碳链上的 H^+ 结合,使 H 带负电,随之 H^+ 与相邻碳原子上的 H^+ 发生脱氢反应生成 H_2 [8]。分析可燃气产率(H_2 、CO 和 CH_4)和气体总产率发现,相对于 LNK 体系(可燃气产率和气体总产率分别为 181.0 和 314.0 mL/g),添加金属氧化物后杉木屑热裂解的可燃气产率和气体总产率均明显提高。其中,LNK- Co_2O_3 体系下可燃气产率和气体总产率最大,分别为 422.0 和 644.0 mL/g,比 LNK 体系下产率分别增加了 241.0 和 330.0 mL/g,表明在杉木屑热裂解过程中,在

LNK- Co_2O_3 体系的作用下更能促进气体产物的生成。原因可能是在 Co_2O_3 的作用下,残留的焦炭更易在高温下发生二次裂解,促进杉木屑颗粒内部挥发分的逸出,使得气体产率升高。这与Conesa等^[9]采用 CoCl_2 促进杏仁壳热裂解气体产物生成的结论类似。

从裂解气的组成分布分析,LNK- CaO 和LNK- Co_2O_3 体系下的 H_2 体积浓度分别为47.9%和44.3%;LNK- MgO 体系下的 CO 体积浓度最高,为21.8%;LNK- CaO 体系下的 CH_4 体积浓度最大,为15.1%;LNK体系下的 CO_2 体积浓度最高,为42.4%。LNK- CaO 体系下的 H_2 体积浓度比LNK- Co_2O_3 体系下的 H_2 体积浓度高3.6%。这可能为LNK- CaO 体系中的 CaO 和 CO_2 反应生成 CaCO_3 ,从而导致 H_2 相对体积浓度升高。

2.2 镍盐的影响

副族元素的一些盐类和卤化物可用作酸碱型催化剂,如 NiSO_4 、 ZnCl_2 和 FeCl_2 等^[10],在研究和生产过程中被广泛使用。为探究镍盐对杉木屑热裂解 H_2 产率和气体产物组成分布的影响,实验在LNK熔盐基础上分别添加 NiCl_2 和 NiSO_4 组成复合体系。在载气流量为37.6 L/h,终温为600℃下进行热裂解,结果如图3所示。

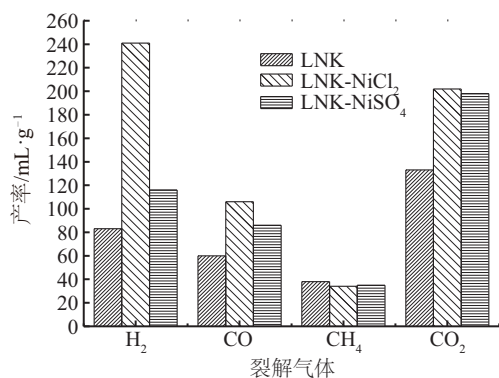


图3 LNK和镍盐复合体系中的热裂解气体产物产率

Fig. 3 Gas product yield of biomass pyrolysis in LNK and nickel salts mixtures

由图3分析可得,LNK、LNK- NiCl_2 和LNK- NiSO_4 体系下所得 H_2 的产率分别为83.0、241.0和116.0 mL/g。与LNK体系相比,杉木屑在LNK- NiCl_2 和LNK- NiSO_4 体系下热裂解所得 H_2 的产率分别增加了158.0和33.0 mL/g,表明2种镍盐对杉木屑热裂解过程具有催化作用,能促进 H_2 的生成,与

陈蕾^[11]用 Ni^{2+} 对光合生物产氢起促进作用的结果相类似。其中,LNK- NiCl_2 体系下所得 H_2 的产率最高,且体积浓度也达到最高,为41.3%。表明镍盐中 Cl^- 对 H_2 生成的促进效果优于 SO_4^{2-} 。

从可燃气体产率的角度分析,LNK、LNK- NiCl_2 和LNK- NiSO_4 体系下可燃气体产率分别为181.0、381.0和237.0 mL/g,LNK- NiCl_2 和LNK- NiSO_4 体系下杉木屑热裂解的可燃气体产率均高于纯LNK体系下的产率,表明镍盐有利于可燃气体组分的生成。原因可能是镍盐作用下可燃气体中 CO 产率有所增加,热裂解过程中部分 CO 是由醚键、酚类、羰基和焦油物系中的一些含氧杂环组分键的断裂生成的, Ni^{2+} 在裂解过程中,起到路易斯酸的作用,能攻击醚键的氧原子形成氧鎓盐,从而激活 $\text{C}-\text{O}$ 键,使得醚键更易断裂^[12]。LNK- NiSO_4 体系下 CO 和 CO_2 体积浓度最高,为19.8%和45.5%,而LNK体系下 CH_4 体积浓度最大,为12.1%。

2.3 载气流量的影响

载气流量是生物质热裂解过程中的重要运行参数之一。在LNK- Co_2O_3 体系、终温为600℃下,选择载气流量分别为22.1、30.8、37.6和43.6 L/h,考察载气流量对杉木屑热裂解 H_2 产率和气体产物组成分布的影响,结果如图4所示。

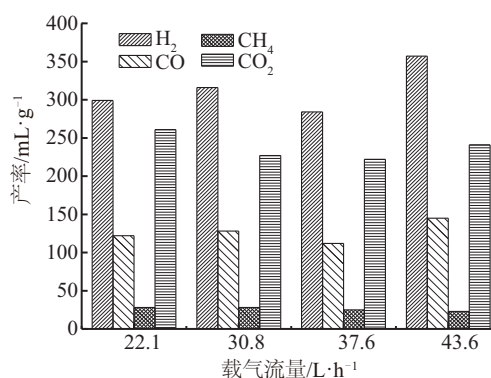


图4 LNK- Co_2O_3 体系下不同载气流量下热裂解气体产物产率

Fig. 4 Gas product yield of biomass pyrolysis at different carrier gas flow rates in LNK and Co_2O_3 mixtures

由图4得出,载气流量分别在22.1、30.8、37.6和43.6 L/h下 H_2 产率分别为299.0、316.0、284.0和357.0 mL/g,随着载气流量的增大, H_2 产率发生波动,整体呈现上升趋势。载气流量为43.6 L/h时 H_2 产率最高,为357.0 mL/g。从可燃气体产率和气体

总产率的角度分析,载气流量为 43.6 L/h 时,可燃气产率和气体总产率也达到最大值,为 525.0 和 766.0 mL/g。这可能是载气流量较低,由一次反应裂解生成的大分子产物的停留时间较长,发生二次裂解反应生成小分子挥发分的反应机率也就越大,气体产率增加;随着载气流量继续增大,气相停留时间变短,发生二次反应的机率降低,气体产率降低;当载气流量超过某个值后,气相停留时间过短,从而导致热裂解产物中的部分可冷凝挥发分不能及时在冷凝系统得到冷却,以气体的形态跟随不可冷凝挥发分一起进入气体收集袋,成为气体产物,使气体产率增加。在实验条件范围内,载气流量为 43.6 L/h 时获得的 H_2 和 CO 的体积浓度最高,分别为 46.6% 和 19.0%; 30.8 L/h 下 CH_4 的体积浓度最高,为 4.0%; 22.1 L/h 下 CO_2 的体积浓度最高,为 36.8%。

2.4 反应温度的影响

热裂解温度是影响热裂解效果的重要参数之一。在实验过程中,反应介质和生物质同时升温,温度随着裂解的进行升高,气体组成分布也随之变化。在 LNK- Co_2O_3 体系、载气流量为 37.6 L/h 下,分别测定 110.0、168.0、228.0、369.0、476.0、540.0 和 565.0 $^{\circ}C$ 时气体产物组成,考察了反应温度对杉木屑热裂解气体产物组成分布的影响,结果如图 5 所示。

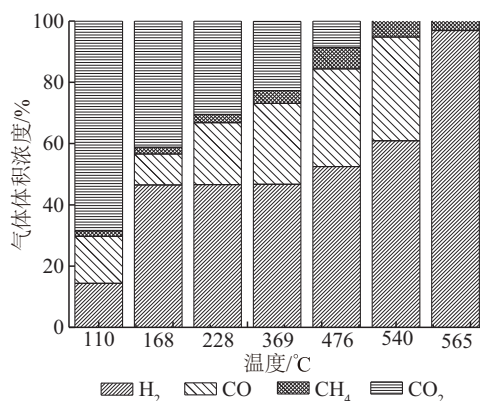


图5 不同反应温度时 LNK- Co_2O_3 体系下气体产物组成分布

Fig. 5 Distribution of gas compositions at different reaction temperatures in LNK and Co_2O_3 mixtures

由图 5 可知,在熔盐 LNK- Co_2O_3 体系下,随着温度逐渐升高, H_2 体积浓度明显提高。当反应温度到达 565.0 $^{\circ}C$ 时, H_2 的体积浓度达到 96.9%。这可能

是随反应温度升高,三元熔盐熔化后的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 金属离子渗透进入木屑所含的孔结构中,增加木屑与熔盐的接触机会而促进了热裂解反应的进行,高温时发生 CH_4 的重整反应($CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$),导致 H_2 的体积浓度升高, CO_2 的体积浓度降低,这与吕鹏梅等^[13]在木屑催化气化制取富氢气体的结果相似。王天岗等^[14]也发现生物质热解过程中 H_2 的体积分数随着热解温度的提高明显增加,热解反应在未完成之前,增加反应时间有利于提高氢的体积分数。 CO_2 的浓度变化则与 H_2 相反,随温度升高而不断降低,在 540.0 $^{\circ}C$ 时 CO_2 的体积浓度降为 0%。 CO 的体积浓度先减小后增大。可能是在反应刚开始时,产物在裂解温度较低的情况下一般为 H_2 、 CO_2 、焦炭等,此时 CO 的生成较少,随着温度逐渐升高,此时的焦炭更容易在高温下吸热与 CO_2 发生反应,从而促进反应向右进行生成 CO 。在反应温度为 540.0 $^{\circ}C$ 时, CO 的体积浓度达到最高,为 33.9%。 CH_4 的体积浓度随热裂解反应的进行先增后减,这可能是随着温度不断升高,木屑结构中 $-OCH_3$ 和 $-CH_2$ 的深度断裂形成 CH_4 ,导致 CH_4 的体积浓度增加。当反应时间进行至 476.0 $^{\circ}C$ 时, CH_4 的体积浓度最高,为 6.9%,此时温度的持续升高导致 CH_4 重整反应的进行,从而使 CH_4 的体积浓度降低。

3 结 论

1) 金属氧化物能促进杉木屑热裂解的进行和产物的生成, Co_2O_3 作用下 H_2 和气体总产率最高,分别为 285.0 和 644.0 mL/g, CaO 作用下 H_2 的体积浓度最高为 47.9%。

2) 镍盐的阴离子影响木屑热裂解的效果, Cl^- 对 H_2 和气体生成的促进效果优于 SO_4^{2-} , LNK- $NiCl_2$ 体系下 H_2 产率和 H_2 体积浓度分别为 241.0 mL/g 和 41.3%。

3) 载气流量增大导致 H_2 产率发生波动,整体呈上升趋势。载气流量为 43.6 L/h 时, H_2 产率、可燃气产率和气体总产率都达到最高,其值分别为 357.0、525.0 和 766.0 mL/g。

4) 随着反应体系温度上升, H_2 体积浓度明显提高,高温利于 H_2 生成,在 565.0 $^{\circ}C$ 时 H_2 体积浓度达到 96.9%。

[参考文献]

- [1] 李志合, 柏雪源, 李永军, 等. 下降管生物质热裂解液化反应器设计[J]. 农业机械学报, 2011, 42(9): 116—119.
- [1] Li Zhihe, Bai Xueyuan, Li Yongjun, et al. Development of down flow tube reactor for bio-oil production from biomass flash pyrolysis [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011, 42(9): 116—119.
- [2] 姬登祥, 高明辉, 于凤文, 等. 熔融 $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ 作用下生物质热裂解制生物燃料[J]. 太阳能学报, 2015, 36(3): 647—651.
- [2] Ji Dengxiang, Gao Minghui, Yu Fengwen, et al. Production of biofuel from biomass pyrolysis in molten $\text{ZnCl}_2\text{-KCl}$ [J]. Acta Energetica Solaris Sinica, 2015, 36(3): 647—651.
- [3] Shimada N, Kawamoto H, Saka S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 81(1): 80—87.
- [4] Chen Mingqiang, Wang Jun, Zhang Mingxu, et al. Catalytic effects of eight inorganic additives on pyrolysis of pine wood sawdust by microwave heating [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 82(1): 145—150.
- [5] Iwaki Hiroyuki, Ye Shufeng, Katagiri Haruo, et al. Wastepaper gasification with CO_2 or steam using catalysts of molten carbonates [J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 270(1): 237—243.
- [6] Hathaway B J, Honda M, Kittelson D B, et al. Steam gasification of plant biomass using molten carbonate salts [J]. Energy, 2013, 49(1): 211—217.
- [7] Jin Gong, Iwaki Hiroyuki, Arai Norio, et al. Study on the gasification of wastepaper/carbon dioxide catalyzed by molten carbonate salts [J]. Energy, 2005, 30(7): 1192—1203.
- [8] 舒新前, 张 蕾, 张 磊. 煤催化热解制氢技术 [M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- [8] Shu Xinqian, Zhang Lei, Zhang Lei. Hydrogen production technology from coal catalytic pyrolysis [M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [9] Conesa J A, Marcilla A, Caballero J A. Evolution of gases from the pyrolysis of modified almond shells: Effect of impregnation with CoCl_2 [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1997, 43(1): 59—69.
- [10] 储 伟. 催化剂工程 [M]. 成都: 四川大学出版社, 2006.
- [10] Chu Wei. Catalyst engineering [M]. Chengdu: Sichuan University Press, 2006.
- [11] 陈 蕾. 金属离子对光合生物制氢的影响研究 [D]. 郑州: 河南农业大学, 2012.
- [11] Chen Lei. Influence of three kinds of metal ions on photosynthetic bio-hydrogen [D]. Zhengzhou: Henan Agricultural University, 2012.
- [12] Lim Suk Hyun, Nahm Keehyung, Ra Choon Sup, et al. Effects of alkoxy groups on arene rings of lignin $\beta\text{-O-4}$ model compounds on the efficiencies of single electron transfer-promoted photochemical and enzymatic C-C bond cleavage reactions [J]. Journal of Organic Chemistry, 2013, 78(18): 9431—9443.
- [13] 吕鹏梅, 熊祖鸿, 常 杰, 等. 生物质催化气化制取富氢燃气的研究 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2003, 4(11): 31—34.
- [13] Lyu Pengmei, Xiong Zuhong, Chang Jie, et al. Potential of hydrogen production from biomass catalytic gasification [J]. Techniques and Equipment for Environmental Pollution Control, 2003, 4(11): 31—34.
- [14] 王天岗, 孙 立, 张晓东, 等. 生物质热解释氢的实验研究 [J]. 山东理工大学学报: 自然科学版, 2006, 20(5): 41—43.
- [14] Wang Tiangang, Sun Li, Zhang Xiaodong, et al. The study of the behavior of hydrogen released biomass pyrolysis [J]. Journal of Shandong University of Technology: Social Sciences Edition, 2006, 20(5): 41—43.

BIOMASS PYROLYSIS TO PRODUCE HYDROGEN-RICH GAS UNDER ACTION OF CARBONATES

Ji Dengxiang, Huang Jiayan, Zhang Mi, Yu Fengwen, Ji Jianbing

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Zhejiang Province Key Laboratory of Biofuel Utilization Technology, Hangzhou 310014, China)

Abstract: The fir sawdust pyrolysis is carried out to produce rich-hydrogen gas in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ (LNK) which is adopted as heat medium and catalyst, and the influence of metallic oxides, nickel salts, carrier gas flow rate and reaction temperature on the hydrogen yield and distributions of gas product composition are investigated. The results show that metal oxides can promote the formation of hydrogen, the H_2 yield and total gas yield are the highest under the action of Co_2O_3 , 285.0 and 644.0 mL/g, respectively. And the promotion effect of Cl^- in nickel salt on the H_2 formation is superior to that of SO_4^{2-} . When the carrier gas flow rate is 43.6 L/h, the H_2 yield and combustible gas yield reach the highest, 357.0 and 525.0 mL/g, respectively. High temperature favors the formation of H_2 , and H_2 volume concentration reaches up to 96.9% when the reaction temperature is 565.0 °C. The investigation can provide a reference for hydrogen-rich gas production from biomass pyrolysis.

Keywords: biomass; pyrolysis; hydrogen; carbonate; metallic oxide