

甘油水蒸气重整制氢热力学分析

汪丛伟, 谢建军, 阴秀丽, 吴创之

(中国科学院广州能源研究所; 中国科学院可再生能源重点实验室; 广东省新能源和可再生能源研究开发与应用重点实验室, 广东 510640)

摘 要: 采用吉布斯自由能最小化原理计算甘油水蒸气重整制氢过程的平衡组成, 该模型经实验结果验证, 吻合良好。考察温度、压力、水/甘油物质的量之比对 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 组成及选择性, 积碳, 原料平衡转化率及系统耗能的影响。计算结果表明: 在高温低压及高水/甘油物质的量之比条件下有利于提高 H_2 产率, 水/甘油物质的量之比大于 4 时可有效避免积碳, 在 873 K 下, 水/甘油物质的量之比大于 20 时即可完全消除 CH_4 ; 结合各反应条件对上述关键反应过程参数的影响, 推荐反应温度为 823~1023 K, 反应压力为常压, 水/甘油物质的量之比 6:1~46:1。甘油水蒸气重整反应过程在反应温度 1023 K 及水/甘油物质的量之比为 9 的典型工况下系统耗能占系统产生总能量的 30% 以上。

关键词: 甘油; 水蒸气重整; 制氢; 热力学

中图分类号: TK6; TM611 **文献标识码:** A

0 引 言

生物柴油作为具有前景的环境友好型绿色燃料, 需求量和生产量迅猛增长, 导致其主要副产品粗甘油(约占生物柴油产量的 10%)急剧增加, 造成了供过于求的态势; 而通过生物柴油副产物甘油制取 H_2 正成为将其高值化利用的一个重要研究方向。生物甘油作为氢的初始燃料, 具有可再生、封闭碳循环的特点, 因此近年来国内外针对该工艺的研究有迅速增加的趋势^[1]。生物柴油副产物甘油的组成因生物柴油制备工艺、原料的不同而存在较大差异, 通常认为^[2], 甘油占 70%~90%, 甲醇和水小于 20%, 脂肪酸及其酯和盐小于 5%。由于生物甘油的组成标准不一, 目前在理论计算和实验研究中通常把甘油作为其代表物进行相关研究, 其中甘油水蒸气重整由于具有重整效率高、产物气氢含量高、副产物少的优势, 而备受关注; 但其弊端在于反应为强吸热, 因此需要外供热。

为探明甘油重整的反应限度, 文献[3~6]探讨了甘油水蒸气重整制氢、自热重整制氢反应的热力学平衡, 研究结果表明: 高温、低压及较高的 H_2O/C 有利于产氢, 同时可抑制积碳的形成。其中在常压

下, 温度为 925 K, 水/甘油物质的量之比 12:1 时可实现热力学平衡最高的氢选择性(88.6%); 同时, 当温度高于 800 K, 水/甘油物质的量之比大于 3:1 时, 可消除积碳。以往研究主要集中在考察温度、压力、水/甘油物质的量之比对转化率、氢产率以及抑制积碳的影响, 均未考虑水蒸气重整反应这一强吸热反应在反应条件变化过程中所需能耗的变化, 而这在实际应用中具有非常重要的意义。因此有必要对此进行深入研究。针对复杂反应体系的热力学平衡计算主要有: 平衡常数法、松弛法、吉布斯自由能最小化方法^[7]。本研究采用吉布斯自由能最小化原理计算甘油水蒸气重整制氢过程的平衡组成, 考察温度、压力、水/甘油物质的量之比对 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 组成及选择性, 积碳, 原料平衡转化率以及系统耗能的影响。

1 计算原理及方法

1.1 研究对象与计算条件

水蒸气重整制氢过程中 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 的平衡组成是热力学计算的重要考察指标。另有研究发现甘油水蒸气重整制氢过程积碳严重, 可导致催

化剂迅速失活, 尽管控制积碳问题往往采用动力学手段, 但探讨热力学平衡条件下的固态碳生成规律很有必要, 因此固态碳的消除是热力学计算的另一重要考察因素^[8,9]。除上述产物外, 研究者在实验结果中还发现有 C_2H_4 、 C_2H_6 、 CH_3CHO 、 $C_3H_4O_2$ 、 C_3H_4O 、 $C_3H_6O_2$ 、 $C_3H_6O_3$ 等^[10-12], 但热力学计算的研究表明^[13,14], 这些副产物量很小, 趋近于零, 可忽略不计。基于上述分析, 本研究进行热力学平衡计算时, 反应物料选取生物甘油与 H_2O 的混合溶液; 产物为 $C_3H_8O_3$ 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 $C(\text{graphite})$ 、 CH_4 。

1.2 吉布斯自由能最小方法

对于涉及较多化学反应的复杂相平衡和化学平衡问题, 吉布斯自由能最小化方法是一种有效的方法^[7], 在一定温度 T 和压力 p 下体系达到平衡时, 其吉布斯自由能最小值的条件可直接应用于确定反应混合物的平衡组成, 其最大优点在于无需体系反应网络的详细信息。本文采用 Aspen plus, Aspen Tech™ 中的 RGibbs 模块进行体系的热力学平衡计算, 该模块认为固相物种只参与化学反应而不参与相平衡的计算。

1.3 转化率与选择性定义

甘油(丙三醇)水蒸气重整制氢的反应方程式如式(1)所示:



本节将甘油转化率 C 定义为:

$$C = \frac{M_{in} - M_{out}}{M_{in}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, M_{in} ——入口甘油摩尔流量, mol/s; M_{out} ——出口甘油摩尔流量, mol/s。

反应产物选择性 S_i 定义如下:

$$S_i = \frac{n_i}{n_{H_2} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + n_C} \times 100\% \quad (3)$$

式中, n_i ——反应产物中 i 物质的摩尔流量, mol/s, i 代表 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C 中的一种。

积碳率 C_s 定义为:

$$C_s = \frac{C_{out}}{M_{in}} \quad (4)$$

式中, C_{out} ——生成固态碳摩尔量, mol/s。

反应系统耗能定义为:

$$\Delta H_R = \Delta H_R^0 + \int_{T_0}^T (c_{products} - c_{reactants}) dT \quad (5)$$

式中, ΔH_R ——反应系统耗能, kJ/mol; ΔH_R^0 ——标

准态下的反应焓变, kJ/mol; $c_{products}$ ——产物的比热容, J/(kg·K); $c_{reactants}$ ——反应物的比热容, J/(kg·K)。

2 计算结果与讨论

2.1 模型假设与验证

本文利用 Aspen plus 软件 RGibbs 模块分别进行水(或水气)介质中甘油重整制氢反应热力学平衡计算, 模拟制氢过程物流主要入口参数及运行条件如表 1 所示。

表 1 生物甘油重整制氢模拟计算参数

Table 1 Design condition for simulation of bio-glycerol reforming

项目	计算参数
入口	$T_{(\text{glycerol}+\text{water})}=298 \text{ K}$; $H_2O/C_3H_8O_3$ 物质的量之比 0~60
重整反应器	$T=673\sim1273 \text{ K}$; $p=0.1\sim20.0 \text{ MPa}$

重整反应器运用最小吉布斯自由能的方法获得设定反应条件下重整反应产物的平衡组分和温度。建模假设条件为:

- 1) 重整反应器处于稳定运行状态, 所有化学反应达到平衡, 所有参数不随时间发生变化;
- 2) 反应原料在反应器内瞬间完全混合;
- 3) 重整反应器内的压力相同, 无压力降; 温度均匀, 无浓度梯度;
- 4) 所有气相反应速度均较快, 且达到平衡。

本节将文献[15~19]的甘油重整实验结果进行总结, 并与表 1 计算范围内的模拟计算结果进行比较(图 1)。由图 1 可见, 采用本文模型计算得到的甘油重整产物 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 的选择性与上述实验

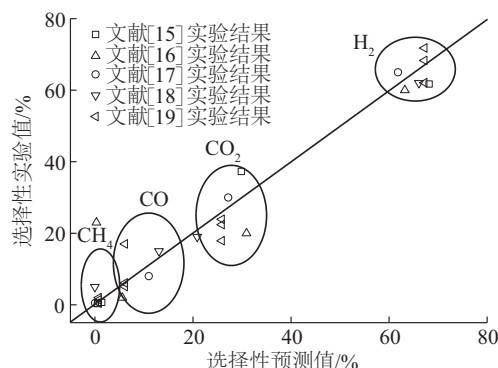


图 1 产物选择性模拟计算值与实验值对比

Fig. 1 Comparison of composition of products between calculated results and experimental results

结果基本吻合,这说明本研究所述的重整制氢模型能较好地模拟甘油水蒸气重整制氢反应的运行。

2.2 反应条件对制氢过程的影响

反应温度是影响反应原料平衡转化率、产物组成及选择性的关键因素。由图 2 可知,在 H_2O 与 $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 物质的量之比为 9 时,随着温度的升高,甘油和 C 的摩尔分率一直为零,即在此温度区间内,甘油的转化率为 100%,同时无积碳生成。此外, H_2 的摩尔分率随温度的升高先增加,在 923 K 达到 66.6% 的峰值后开始缓慢下降; CO 的摩尔分率随温度的升高而增加; CO_2 和 CH_4 的摩尔分率则随温度的升高而降低。这主要是由于甘油水蒸气重整反应是一个复杂的复合反应,其中主要包括甘油分解反应(吸热)(式(6)),水气变换反应(放热)(式(7)),逆水气变换反应(吸热),及甲烷水蒸气重整反应(吸热)(式(8))等。温度的升高促进了甘油分解、逆水气变换及甲烷水蒸气重整等吸热反应的进行,因此 CO 增加, CO_2 和 CH_4 减少;同时,各吸热反应之间也存在竞争,当温度较低时优先发生甘油分解反应(产氢),而温度升高时逆水气变换反应(耗氢)逐渐增强,因此 H_2 存在最大值。

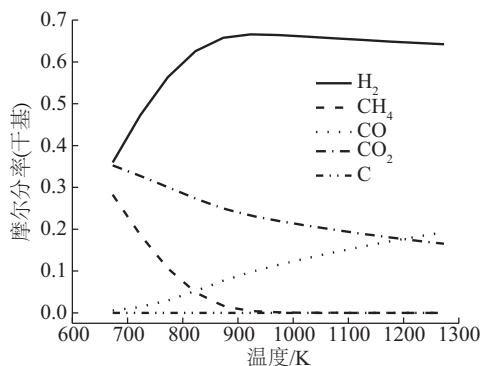
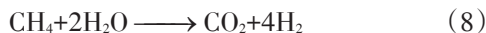
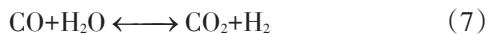
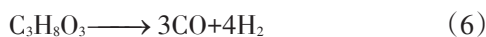


图2 温度对重整反应产物的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on composition of products

图 3 进一步考察了温度对 CO 、 CO_2 和 CH_4 选择性的影响。结果表明,当温度较低时,强放热的甲烷化反应(式(9)、式(10))占主导地位,因此 CH_4 的选择性较高,然而反应温度的升高不利于生成 CH_4 , 因此其选择性很快降低,到温度约为 973 K 时已基

本无 CH_4 ; CO 则由于甘油分解反应和逆水气变换双重吸热反应的影响,选择性一直升高;由于 CO_2 选择性受水蒸气重整反应(吸热,产生 CO_2)和逆水气变换反应(吸热,消耗 CO_2)的综合影响,其选择性随着温度的升高逐渐下降。Go 等^[15]实验发现将反应温度从 723 K 提高到 823 K, H_2 产率从 75.76% 增加到 91.52%, CO 选择性也从 0.33% 上升到 0.62%; CO_2 与 CH_4 选择性的变化趋势则正好相反,分别从 38.6%、0.79% 下降到 35.76%、0.26%。Bobadilla 等^[18]在 873~1023 K 的温度变化范围内也得到类似的实验结果。

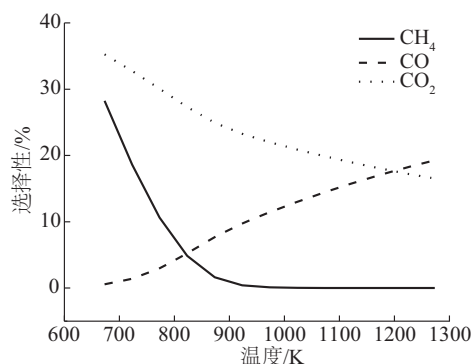
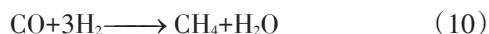


图3 温度对 CO 、 CO_2 和 CH_4 选择性的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on selectivity of CO , CO_2 , CH_4



水/甘油($\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$)物质的量之比也是影响产物组成及选择性的一个重要因素。图 4 描述了不同水/甘油物质的量之比下 H_2 选择性随温度变化的趋势。结果表明,除水/甘油物质的量之比为零(即甘油分解反应中) H_2 选择性随温度的升高呈单调增加外,水/甘油物质的量之比为 1~12 的条件下, H_2 选择性都存在一个最大值,且随水/甘油物质的量之比的增大,该值对应的温度值呈减小的趋势。Cui 等^[12]通过计算发现在 S/C 物质的量之比(即 3 倍于本文的水/甘油物质的量之比)1~5 范围内, H_2 选择性在约 873 K 达到最大值 63.3%,本文计算结果与此正好吻合。此外,随着水/甘油物质的量之比的增加, H_2 选择性逐渐增加,这主要是由于水/甘油物质的量之比的增加促进了水蒸气重整反应(式(1))向产氢方向移动。在 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 物质的量之比为 12 时,可得到最大的 H_2 选择性 67.46%,该

系列模拟值为评估催化剂的反应效果提供了理论依据。

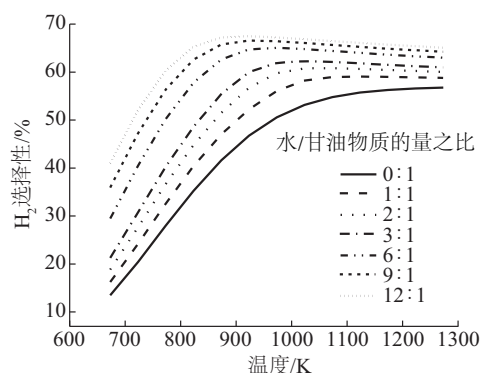


图4 水/甘油物质的量之比对H₂选择性的影响

Fig. 4 Effect of the mole ratio of H₂O/C₃H₈O₃ on selectivity of H₂

积碳的生成是几乎所有水蒸气重整反应的弊端,因此本文考察如何通过调整反应条件消除积碳。图5所示为增加水/甘油物质的量之比对积碳的影响。结果表明在水/甘油物质的量之比为零时(即甘油分解反应),在673~1273 K区间内存在不同程度的积碳,尤其是小于1000 K时,积碳尤为严重。当增加水/甘油物质的量之比后积碳得到明显改善,当水/甘油物质的量之比大于等于4时,已能完全消除积碳。

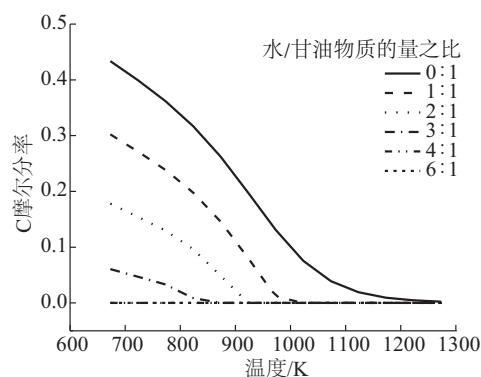
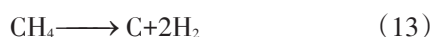
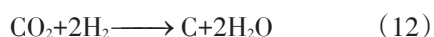


图5 水/甘油物质的量之比对积碳的影响

Fig. 5 Effect of mole ratio of H₂O/C₃H₈O₃ on carbon formation

固态碳生成可能源自气相产物之间的反应:



式(11)、式(12)是放热反应,低温下热力学有利,式(13)在低温下热力学不利,它在低温下贡献

较小。气相产物之间的反应在生成固态碳的同时会消耗H₂而减少H₂产率,更为重要的是积碳会使催化剂失活,因此动力学试验研究时应最大程度地避免积碳副反应的发生。

水/甘油物质的量之比对C、CO、CO₂和CH₄选择性的影响如图6所示。水/甘油物质的量之比的增大促进了甘油水蒸气重整反应(式(1))和水煤气反应(式(14))的进行,因此CO₂选择性增加,C选择性则逐渐减少。此外,由于水/甘油物质的量之比的增加促进了水气变换和重整反应的进行,因此在水/甘油物质的量之比比较大时,其增加促进了CO和CH₄的消耗,两者选择性下降,在873 K下水/甘油物质的量之比大于20时即可完全消除CH₄;但在水/甘油物质的量之比比较小时,碳的水煤气反应占主导地位,因此CO增加,进而发生甲烷化反应(式(10))促使CH₄的选择性在此期间有所增加。Bobadilla等^[17]对积碳催化剂进行1023 K条件下水蒸气活化4、24 h的实验结果也证实上述观点。

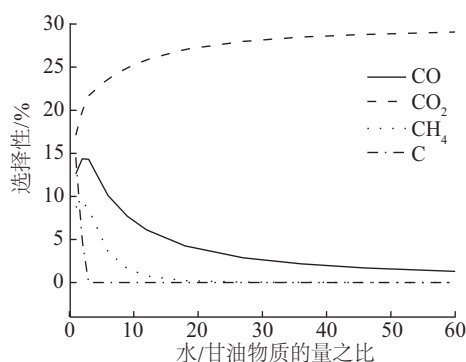
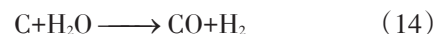


图6 水/甘油物质的量之比对CO、CO₂和CH₄选择性的影响

Fig. 6 Effect of mole ratio of H₂O/C₃H₈O₃ on selectivity of C, CO, CO₂, CH₄

从理论上讲,水/甘油物质的量之比的增加不断促进H₂的生成,并减少CO和CH₄,然而水蒸气的制备需要耗能,水蒸气重整也是一个吸热过程,因此在实际应用中,考虑到成本问题,水/甘油物质的量之比不能无限增加,而应以反应原料的实际配比为主,且水/甘油物质的量之比不宜过大,在目前研究者的实验研究中,通常采用的最小甘油溶液质量分数为10%,即实际应用中溶液可选用的最大水/甘油物质的量之比约为46:1,前人进行实验研究时^[15, 16, 19]水/甘油物质的量之比也均小于上述比值。

在分析反应压力对过程的影响时,考虑到水的临界压力为 22.1 MPa^[5]时状态即发生改变,因此这里仅考虑常态,压力选取 0.1~20.0 MPa。由图 7 可看到,随着反应压力的增大,气体产物 H₂、CO 含量逐渐减小,CO₂、CH₄含量逐渐增大,CH₄含量逐渐增大,显然这不是制氢反应所希望的反应条件。产物组成的这种变化趋势主要是由于产物中的 H₂、CO 和 CO₂主要来自甘油分解反应、水蒸气重整反应和水气变换反应,而前 2 个反应都是物质的量增大的反应,所以提高压力总是抑制其进行,从而使产量减小。此外,由于甲烷化反应是物质的量减小的反应,增大压力会促进其进行,所以气体产物中一部分 CO 和 CO₂将转化为 CH₄,从而使 CO 和 CO₂含量与 CH₄含量随压力升高出现此消彼长的情况。对于实际生产过程,反应压力提高也意味着成本的增加,因此通常情况下水蒸气重整反应器以常压操作为主。

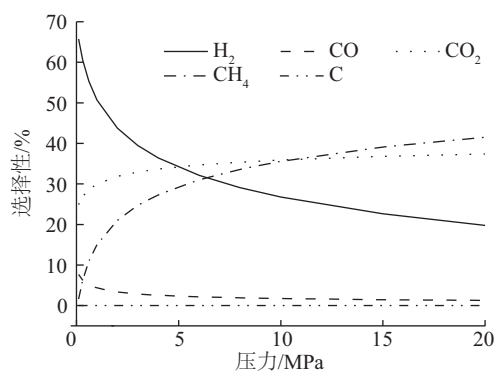


图7 压力对H₂、C、CO、CO₂和CH₄选择性的影响

Fig. 7 Effect of reaction pressure on selectivity of H₂, C, CO, CO₂, CH₄

由于甘油水蒸气重整反应为强吸热反应,同时水的气化潜热较大,而甘油的沸点较高,因此将两者预热气化的过程也消耗大量能量。在实际应用中如果能通过外部的可再生能源(如太阳能等)为这两部分系统耗能提供能量供给,实现自热运行,将减少为系统供热的反应原料的大量消耗,从而提升单位原料的热量输出,进而提高反应效率,因此非常有必要考察不同操作条件下的系统能耗。如图 8 所示,随着反应温度和水/甘油物质的量之比的增大,系统耗能增大,尤其是温度低于 1023 K 时,通过前文分析可知,提高反应温度和水/甘油物质的量之比恰恰是提高氢产率的必需条件。具体就一个

典型的操作条件而言,对于 $T=1023\text{ K}$, H₂O/C₃H₈O₃ 物质的量之比为 9,系统耗能为 1050 kJ/mol,即对于 1 kmol/h 甘油(92 kg/h)和 9 kmol/h 水(162 kg/h)的示范规模系统而言,其耗能达到 291.7 kW,如果再考虑到系统运行中存在能量损失,这个能耗将更大。

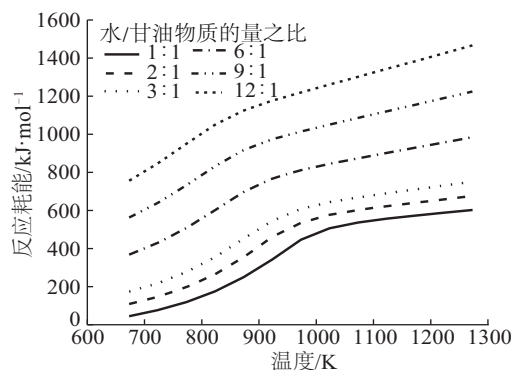


图8 温度和水/甘油物质的量之比对反应系统耗能的影响

Fig. 8 Effect of reaction temperature and mole ratio of H₂O/C₃H₈O₃ on energy consumption of reaction system

如果进一步考察系统耗能占系统产生总能量的比例,以 H₂O/C₃H₈O₃ 物质的量之比为 9 为例可得图 9。可见,随着温度的升高,该部分的比例越来越大,1023 K 时已达到 32.5%,因此如果利用外部的可再生能源(如太阳能等)解决这部分能耗将非常有意义。

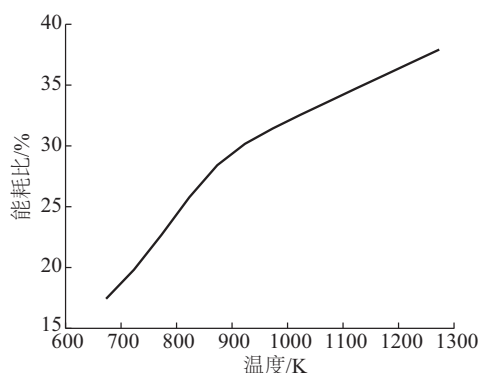


图9 反应系统耗能占系统产生总能量比例随温度的变化

Fig. 9 Ratio of energy consumption of reaction system to overall energy produced

3 结 论

本文构建的甘油水蒸气重整制氢热力学模型经实验结果验证,吻合良好。通过热力学分析并结合实际的反应过程得出如下主要结论:

1) H_2 选择性随反应温度的升高而增加, 随体系压力的增大而降低; 水/甘油物质的量之比的增大会促进氢的生成, 而不同的水/甘油物质的量之比下 H_2 选择性存在最优值, 在水/甘油物质的量之比为 12 的反应条件下, 可得到最大的 H_2 选择性 88.9%; 因此高温低压, 以反应原料的实际水/甘油配比为优选选取相对高的水/甘油比, 有利于制氢。

2) CH_4 选择性随反应温度和水/甘油物质的量之比的增大而降低, 理论上讲在 873 K 下水/甘油物质的量之比大于 20 时即可完全消除 CH_4 ; 此外由于 CH_4 生成反应需消耗 H_2 , 这对制氢极为不利, 因此必须挑选 H_2 选择性高的催化剂以抑制甲烷化反应。

3) 为避免积碳, 水/甘油物质的量之比至少应大于 4, 此外结合催化剂组成、结构、反应器结构等动力学手段方可有效降低积碳。

4) 结合各反应条件对上述关键反应过程参数的影响, 推荐反应温度为 823~1023 K, 反应压力为常压, 水/甘油物质的量之比 6:1~46:1。

5) 作为强吸热反应, 甘油水蒸气重整反应过程的系统耗能很大, 在 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 物质的量之比为 9, 1023 K 的典型工况下甚至占系统产生总能量的 30% 以上。

[参考文献]

- [1] Authayanun S, Arpornwichanop A, Patcharavorachot Y, et al. Hydrogen production from glycerol steam reforming for low-and high-temperature PEMFCs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(1): 267—275.
- [2] Dou B, Rickett G L, Dupont V, et al. Steam reforming of crude glycerol with in situ CO_2 sorption[J]. Bioresource Technology, 2010, 101: 2436—2442.
- [3] Gutiérrez Ortiz F J, Ollero P, Serrera A, et al. An energy and exergy analysis of the supercritical water reforming of glycerol for power production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 209—226.
- [4] Wang Xiaodong, Li Shuirong, Wang Hao, et al. Thermodynamic analysis of glycerin steam reforming[J]. Energy Fuels, 2008, 22(6): 4285—4291.
- [5] Gutiérrez Ortiz F J, Ollero P, Serrera A. Thermodynamic analysis of the autothermal reforming of glycerol using supercritical water[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(19): 12186—12199.
- [6] Authayanun S, Arpornwichanop A, Paengjuntuek W, et al. Thermodynamic study of hydrogen production from crude glycerol autothermal reforming for fuel cell applications[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 6617—6623.
- [7] Green D W, Perry R H. Perry's chemical engineers' handbook (8th edition)[M]. Mc Graw-Hill, 2008.
- [8] 陈玉民, 赵永椿, 张军营, 等. 甲烷自热重整制氢的热力学和动力学分析[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(8): 366—640.
- [8] Chen Yumin, Zhao Yongchun, Zhang Junying, et al. Thermodynamic and kinetic analyses for hydrogen production via methane autothermal reforming[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, 39(8): 366—640.
- [9] 王 胜, 王树东, 袁中山, 等. 甲烷自热重整制氢热力学分析[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(2): 222—225.
- [9] Wang Sheng, Wang Shudong, Yuan Zhongshan, et al. Thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen by methane autothermal reforming[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2006, 34(2): 222—225.
- [10] 谢建军, 阴秀丽, 苏德仁, 等. 生物油模型化合物水相重整制氢热力学分析[J]. 农业机械学报, 2011, 42(8): 104—110.
- [10] Xie Jianjun, Yin Xiuli, Su Deren, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production by aqueous phase reforming of three model compounds in bio-oils [J]. Transactions of the Chinese Society for Agriculture Machinery, 2011, 42(8): 104—110.
- [11] Soares R R, Simonetti D A, Dumesic J A. Glycerol as a source for fuels and chemicals by low-temperature catalytic processing [J]. Angew Chem Int Ed, 2006, 45: 3982—3985.
- [12] Cui Y, Galvita V, Rihko-Struckmann L, et al. Steam reforming of glycerol: The experimental activity of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{NiO}_3$ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2009, 90: 29—37.
- [13] Li Yunhua, Wang Wenju, Chen Binghui, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production via glycerol steam reforming with CO_2 adsorption[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7768—7777.

- [14] Lima da Silva A, Müller I L. Thermodynamic study on glycerol- fuelled intermediate- temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) with different electrolytes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35 (11): 5580—5593.
- [15] Go G S, Lee H J, Moon D J, et al. Glycerol steam reforming over Ni-Fe-Ce/Al₂O₃ catalyst for hydrogen production[J]. Research on Chemical Intermediates, 2016, 42(1): 289—304.
- [16] Sad M E, Duarte H A, Vignatti C, et al. Steam reforming of glycerol: Hydrogen production optimization [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40 (18): 6097—6106.
- [17] Bobadilla L F, Romero-Sarria F, Centeno M A, et al. Promoting effect of Sn on supported Ni catalyst during steam reforming of glycerol [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(22): 9234—9244.
- [18] Bobadilla L P, Penkova A, Alvarez A, et al. Glycerol steam reforming on bimetallic NiSn/CeO₂- MgO- Al₂O₃ catalysts: Influence of the support, reaction parameters and deactivation/regeneration processes [J]. Applied Catalysis A-General, 2015, 492: 38—47.
- [19] Kim J, Lee D. Glycerol steam reforming on supported Ru-based catalysts for hydrogen production for fuel cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38 (27): 11853—11862.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF HYDROGEN GENERATION VIA STEAM REFORMING OF GLYCEROL

Wang Congwei, Xie Jianjun, Yin Xiuli, Wu Chuangzhi

(Key Laboratory of Renewable Energy, Chinese Academy of Sciences, Guangdong Key Laboratory of New and Renewable Energy Research and Development, Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Thermodynamic equilibrium for glycerol steam reforming to hydrogen was investigated using Gibbs free energy minimization method. The model matches the experimental results very well. The effects of the temperature, pressure and the ratio of steam-to-glycerol(S/G) on the reaction were investigated, such as compositions and selectivities of the products, the equilibrium yield, as well as system energy consumption. It is shown that higher temperature and lower pressure favor the production of hydrogen from glycerol; besides, to avoid carbon formation, S/G should be higher than 4; CH₄ can be eliminate completely under the condition of 873 K and S/G of higher than 20. So the optimal conditions are reaction temperature of 823-1023 K, ambient pressure, S/G of 6: 1-46: 1. As a highly endothermic reaction, the system energy consumption of glycerol steam reforming occupied more than 30% of the total energy generated from the system in the typical condition of H₂O/C₃H₈O₃(mole/mole)=9, T=1023 K.

Keywords: glycerol; steam reforming; hydrogen production; thermodynamics