



引用格式:洪至康,廖传华,朱跃钊. 褐煤超临界水气化制 H_2 的实验研究[J]. 轻工学报, 2019, 34(5):61-67.

中图分类号:TK91 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.05.009

文章编号:2096-1553(2019)05-0061-07

褐煤超临界水气化制 H_2 的实验研究

Experimental study on the hydrogen production by gasification of lignite in supercritical water

洪至康,廖传华,朱跃钊

HONG Zhikang, LIAO Chuanhua, ZHU Yuezhao

南京工业大学 机械与动力工程学院,江苏 南京 211816

College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China

关键词:

褐煤;超临界水;气化; H_2 产率;催化效果

Key words:

lignite; supercritical water; gasification; hydrogen yield; catalytic effect

摘要:以褐煤为原料,采用间歇式高温高压反应釜,考察不同反应温度、反应压力和水煤质量比对褐煤超临界水气化制 H_2 产率的影响,再对加入不同质量分数的 Fe 粉、Ni 粉对制 H_2 的催化效果进行研究。结果表明,反应温度的提高可以在很大程度上提高 H_2 的产率,适宜的反应温度为 $405\text{ }^\circ\text{C}$;反应压力对制 H_2 的影响效果不明显,但较高的反应压力会略提高 CH_4 的产率,适宜的反应压力为 23 MPa ;较高的水煤质量比有利于产生 H_2 ,但成本也会随之提高,适宜的水煤质量比为 $10:1$;金属催化剂 Fe 粉和 Ni 粉的加入可明显提高 H_2 的产率,当质量分数较低时, Ni 粉的催化效果优于 Fe 粉,当质量分数较高时, Fe 粉的催化效果更好。

收稿日期:2018-12-03

作者简介:洪至康(1994—),男,安徽省芜湖市人,南京工业大学硕士研究生,主要研究方向为新能源技术。

通信作者:廖传华(1972—),男,湖北省洪湖市人,南京工业大学教授,博士,主要研究方向为可再生能源与低碳技术和工业减排技术。

Abstract: The effect of different reaction temperature, reaction pressure and the ratio of water to lignite on the H_2 production by gasification of lignite in supercritical water was investigated by using lignite as raw material and intermittent high temperature and high pressure reactor. Then, the catalytic effect of Fe powder and Ni powder with different mass fractions on the production of H_2 was studied separately. The experimental results showed that the increase of reaction temperature could greatly improve the yield of H_2 . The suitable reaction temperature was 405 °C. The effect of reaction pressure on H_2 production was not obvious, but the higher reaction pressure would slightly increase the yield of CH_4 , the appropriate reaction pressure was chosen as 23 MPa; higher ratio of water to lignite was conducive to the production of H_2 , but the cost would also increase, the appropriate ratio of water to lignite was selected as 10 : 1; the addition of metal catalyst Fe powder and Ni powder could significantly improve the yield of H_2 . When the mass fraction was low, the catalytic effect of Ni powder was better than that of Fe powder. When the mass fraction was higher, the catalytic effect of Fe powder was better.

0 引言

在全球经济快速发展的过程中,化石能源起着非常重要的作用,但化石能源的快速消耗和日益短缺,以及大量使用造成的环境问题,给人类带来的压力也越来越大,各国政府都投入了大量的人力开发新能源.氢能因具有清洁、高效、无污染等特点,被视为本世纪最具发展潜力的新型能源之一.近年来,采用褐煤超临界水气化SCWG (supercritical water gasification) 技术制 H_2 以其节能、环保、高效等优点得到快速发展^[1-2].

水在超临界条件 ($T_c = 374.15\text{ °C}$, $P_c = 22.05\text{ MPa}$) 下的理化性质介于气态与液态之间,既有气体的渗透能力又有液体的溶解能力.在超临界水环境中,有机物和气体分子可以以任意比溶解,形成均相或拟均相的反应环境,集热解和萃取为一体,有利于提高转化率,反应体系中过量水的存在有利于水煤气反应向生成 H_2 的方向进行.改变反应条件很容易改变超临界水 SWG (supercritical water) 的性质,在不同的条件下煤气化的反应会有所不同.目前,研究人员主要集中在对超临界水的影响因素进行相关研究^[3-9].闫秋会等^[5]利用连续式系统装置将质量分数为 1% 的煤在超临界水中气化制

H_2 ,发现 H_2 的产量明显比常规气化高.李永亮等^[6]利用连续管流式超临界气化装置进行了高含量煤超临界水中气化制 H_2 实验,成功地将质量分数为 16% 的煤输送至反应器并稳定高效产气.曹亚琴等^[7]研究了 K_2CO_3 的添加量对烟煤超临界水催化气化的影响,发现, K_2CO_3 的添加量对煤的转化率和气相收率均有很大影响. J. Wang 等^[8]于高压釜中将煤在超临界水中气化,并研究了 $Ca(OH)_2$ 对劣质煤的催化影响,发现, $Ca(OH)_2$ 不仅促进了煤的气化,而且可以吸收 CO_2 ,降低焦炭和 CO_2 产量. S. Y. Lin 等^[9]进行了煤/CaO 混合物和高压水蒸气 (0.1 ~ 6 MPa) 反应制取 H_2 的实验,发现,通过高压 N_2 将煤粉/CaO 混合物吹入反应器的方法在工艺上很难将物料送入超临界反应系统中,高湿含量的物料还需要经过高能耗的干燥过程.

褐煤在超临界水中气化时主要发生蒸汽重整、水汽转化、CO 的甲烷化反应和 CO_2 的甲烷化反应 4 个反应^[10].褐煤由于其煤化程度低,煤的组成成分复杂,目前采用褐煤在超临界水中气化制 H_2 的实验研究较少,在较低温度下的制 H_2 效果也不够理想.因此,本文拟通过考察不同反应温度、反应压力和水煤质量比等外界条件对褐煤 SCWG 制 H_2 的影响,以 Fe 粉和 Ni

粉作为催化剂来提高褐煤 SCWG 制 H₂ 的效率,比较两种催化剂的催化效果,初步讨论反应的催化机理,以期为寻找高效廉价的催化剂进而促进褐煤 SCWG 的工业化发展提供参考。

1 材料与方 法

1.1 主要原料、试剂和仪器

主要原料、试剂:采用大同褐煤为原料,褐煤中的各元素占比分别为 C 52.31%, H 5.79%, O 38.79%, N 0.20%, S 0.01%;各工业成分占比分别为水分 6.54%,挥发分 78.68%,灰分 0.75%,固定碳 14.05%。将褐煤经粉碎机粉碎,过筛(0.3~0.5 mm)后与一定量的蒸馏水均匀混合,备用;还原 Fe 粉(粒径约 5 μm)、还原 Ni 粉(粒径约 5 μm),分析纯,均由清河县汇广金属材料有限公司产。

主要仪器:SP6890 气相色谱仪,山东鲁南瑞虹化工仪器有限公司产;wnk-10 湿式流量计,日本品川产。

1.2 实验参数的测定和计算方法

反应产生的主要气体成分有 H₂, CH₄, CO, CO₂ 和少量的烃类及其衍生物,通过研究实验产生的气体中 H₂, CH₄, CO, CO₂ 的气化产率及其变化,即计算各气体的气体产量与煤质量的比值,可以衡量实验在不同外界条件下的制 H₂ 效果。采用气相色谱仪检测气体成分和各组分比例,检测条件为:检测器为 TCD,载气为氩气;用湿式流量计测定实验气体的体积。

1.3 3 种外界条件对褐煤 SCWG 反应的影响考察方法

在反应压力为 23 MPa,水煤质量比为 10:1,停留时间为 20 min 的条件下,考察反应温度对褐煤 SCWG 反应的影响。在反应温度为 405 °C,水煤质量比为 10:1,停留时间为 20 min 的条件下,考察反应压力对褐煤 SCWG 反应的影响。在反应温度为 405 °C,反应压力为

23 MPa,停留时间为 20 min 的条件下,考察水煤质量比对褐煤 SCWG 反应的影响。

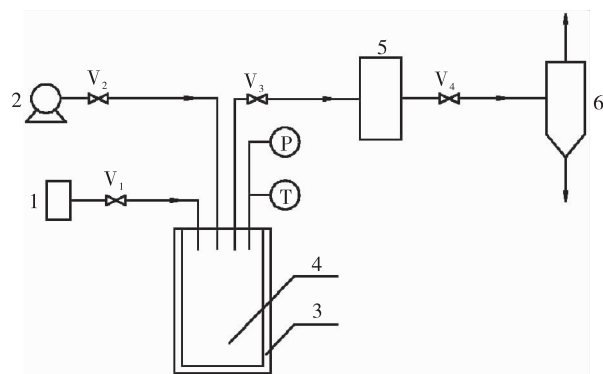
在上述实验的基础上,分别考察不同质量分数的 Fe 粉和 Ni 粉对褐煤超临界水气化制 H₂ 的催化效果。

1.4 数据处理方法

采用 Excel 2013 进行实验数据的整理,再利用 Origin 8.0 得出数据的曲线图,从而更直观地观察各因素对反应的影响。

1.5 实验装置和操作方法

反应装置是自行设计的间歇式高温高压反应釜,实验装置工艺流程见图 1。本装置材料为 316 L 不锈钢,设计压力和温度分别为 50 MPa 和 600 °C,反应釜容积为 1 L,加热方式为电炉辐射加热,加热速率为 5 °C/min。将均匀混合后的水煤浆置于该装置后密封,通入氩气对装置进行检漏,并置换出其中的空气。开启加热炉对反应釜进行加热,采用恒流泵进行加压,使反应釜达到所需的反应压力。待反应结束后,将冷却水通入反应釜内的冷却盘管,以实现快速冷却。在反应完成后采用水冷的方式对反应釜进行冷却,待釜内温度降至室温后,通过排气阀收集气相产物,经湿式流量计计量后,用密封气袋收集,



1.氩气瓶; 2.恒流泵; 3.加热器; 4.反应釜; 5.冷却器; 6.气液分离器; V₁—V₄为减压阀

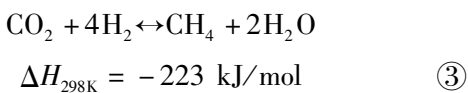
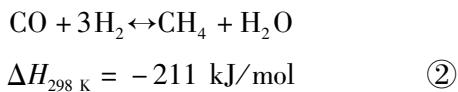
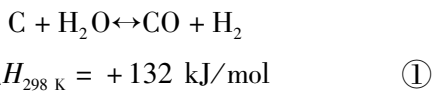
图 1 间歇式超临界水气化反应装置工艺流程图
Fig. 1 The process flow chart of batch intermittent supercritical water gasification reactor

便于实验结果的测定。

2 结果与分析

2.1 反应温度对褐煤气化所得气体产率的影响

反应温度对褐煤气化所得气体产率的影响见图2。由图2可以看出,随着反应温度的提高,气化效率明显提高,各组分气体产率均有所提高。 H_2 产率由380℃的5.1 mL/g提高到480℃的15.78 mL/g。但由于未加催化剂, H_2 产率仍很低。在380℃时, CH_4 产率为23.25 mL/g, CO 为3.63 mL/g, CO_2 为108.22 mL/g;当温度达到480℃时, CH_4 产率提高到44.07 mL/g, CO 提高到3.96 mL/g, CO_2 提高到171.25 mL/g。这是由于随着反应温度的持续提高,首先有利于煤中的大分子分解(如热解和水解反应)产生 H_2 , CH_4 等主要气体^[11];在高温下,煤中的C会与水蒸汽发生如下反应



其中,反应①正方向是吸热反应,更高的反应温度有利于反应的进行;反应②和③正方向是放热反应^[12],更高的反应温度有利于 H_2 的

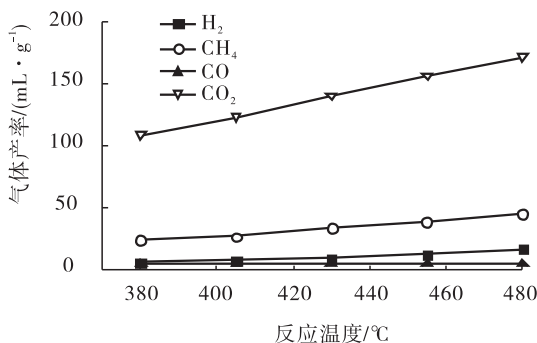


图2 反应温度对褐煤气化所得气体产率的影响
Fig. 2 Effect of reaction temperature on gas yield from lignite gasification

产生。由此可见,反应温度对 H_2 的产生有重要影响,高温对 H_2 产率的提高十分有利。但反应温度受设备等方面因素的制约,不可能无限升高,综合考虑选择适宜的反应温度为405℃。

2.2 反应压力对褐煤气化所得气体产率的影响

反应压力对褐煤气化所得气体产率的影响见图3。由图3可以看出,反应压力的提高,对各气体组分产率的影响不大, H_2 产率增加不明显。 CH_4 的产率略有提高,从23 MPa的26.18 mL/g提高到29.66 mL/g。这是因为高压有利于甲烷化反应,从而产生更多 CH_4 。因此,反应压力的提高对气化效率的提高有一定的促进作用,但影响不大,综合考虑选择适宜的反应压力为23 MPa。

2.3 水煤质量比对褐煤气化所得气体产率的影响

水煤质量比对褐煤气化所得气体产率的影响见图4。由图4可以看出,随着水煤质量比的增大, H_2 的产率有增加趋势,由5:1时的5.06 mL/g提高到30:1的8.63 mL/g; CH_4 的产率有所降低,由29.67 mL/g降低到23.12 mL/g。因此提高水煤质量比有利于 H_2 的产生,但不利于 CH_4 的产生。这是因为,水煤质量比越大,水含量越大,水蒸汽重整和水汽转

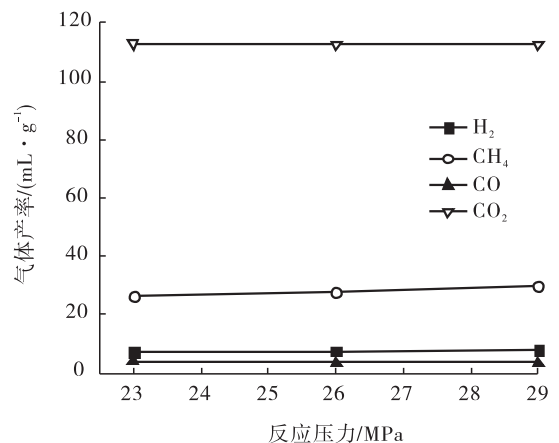


图3 反应压力对褐煤气化所得气体产率的影响
Fig. 3 Effect of reaction pressure on gas yield from lignite gasification

化反应增强,同时抑制了甲烷化反应.然而,随着水煤质量比的继续提高,由于煤量降低,反应的产气量会快速降低.综合考虑可选取 10 : 1 为适宜的水煤质量比.

2.4 不同质量分数催化剂对褐煤气化所得气体产率的影响

从以上实验数据可知,在未加入催化剂时,各气体产率都很低,尤其是目标气体 H₂. 因此考虑加入催化剂来提高 H₂ 的产率.

2.4.1 不同质量分数的 Fe 粉 (Fe 粉与煤不同的质量比) 对褐煤气化所得气体产率的影响

在反应温度为 405 °C, 反应压力为 23 MPa, 水煤质量比为 10 : 1, 停留时间为 20 min 的条件下,加入不同质量分数的 Fe 粉作为催化剂,考察 Fe 粉对褐煤 SCWG 反应的影响. 不同质量分数 Fe 粉对褐煤气化所得气体产率的影响见图 5. 由图 5 可以看出,Fe 粉对煤气化效率的催化作用很明显,各组分气体产率都得到提高. 当 Fe 粉质量分数为 15% 时, H₂ 产率达到了 102.6 mL/g, 与未添加催化剂相比提高了十几倍, CH₄ 亦达到了 89 mL/g, 但 CO 气体产率仍不高. 当 Fe 粉质量分数为 30% 时, H₂ 产率提高到 254.8 mL/g, CH₄ 产率提高到 126.79 mL/g, 但 CO 产率随 Fe 粉质量分数的提高有降低的

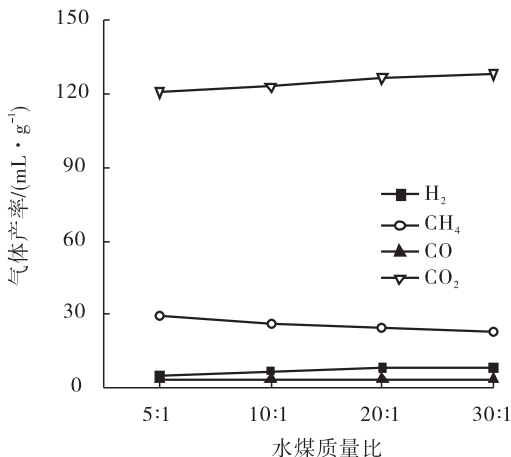


图 4 水煤质量比对褐煤气化所得气体产率的影响

Fig. 4 Effect of ratio of water to lignite on gas yield from lignite gasification

趋势. 继续提高 Fe 粉质量分数, H₂ 产率增长逐渐缓慢, 当 Fe 粉质量分数为 35% 时, 催化效果较好. 这是由于 Fe 在反应过程中呈碱性, 会形成中间产物甲酸盐, 它能促进水汽转化, 提高反应速率, 抑制焦油、焦炭生成; 甲酸盐会与水反应, 得到 H₂ [13]. 反应机理见图 6.

总反应方程式可以表示为



此外, 碱性化合物中的 OH⁻, CO₃²⁻, HCO₃⁻ 等都有催化作用, 会促进水汽转化, 提高 H₂ 产率.

2.4.2 不同质量分数的 Ni 粉 (Ni 粉与煤不同的质量比) 对褐煤气化所得气体产率的影响

在反应温度为 405 °C, 反应压力为 23 MPa, 水煤质量比为 10 : 1, 停留时间为 20 min 的条件下, 考察了不同质量分数的 Ni 粉对褐煤 SCWG

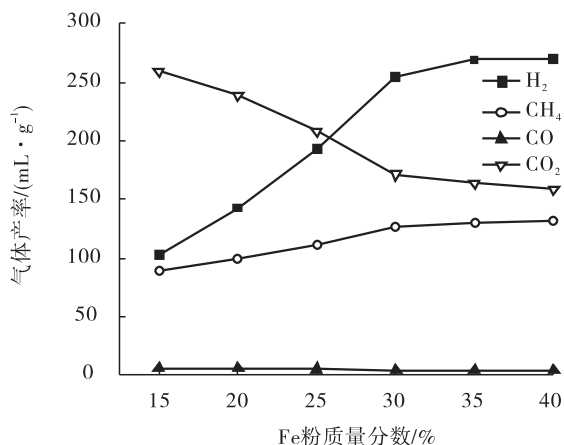


图 5 不同质量分数 Fe 粉对褐煤气化所得气体产率的影响

Fig. 5 Effect of Fe powder with different mass fractions on gas yield from lignite gasification

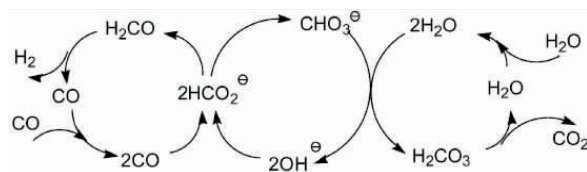


图 6 催化水汽转换反应机理

Fig. 6 The mechanism of catalytic water vapor shift reaction

反应的影响. 不同质量分数的 Ni 粉对褐煤气化所得气体产率的影响见图 7. 由图 7 可以看出, Ni 粉同样对煤气化效率有很大的催化作用. 随着 Ni 粉质量分数的不断提高, 催化效果增长缓慢, 当 Ni 粉质量分数为 15% 时, H_2 产率为 121.01 mL/g, CH_4 产率为 92.67 mL/g, 催化效果优于 Fe 粉; 然而, 当质量分数超过 30% 后, 各气体产率基本不变. 这是由于 Ni 能促进蒸汽重整反应和甲烷化反应, 在反应过程中, Ni 原子能吸附碳氢化合物, 会与其中的氢键结合形成金属氢化物. 而这种氢化物又具有可变性, 在加热时可释放出 H_2 , 从而提高 H_2 的产率^[14]. 同时也有研究表明, Ni 催化剂在蒸汽重整苯酚反应中, 有以下两种开环机理^[15]:

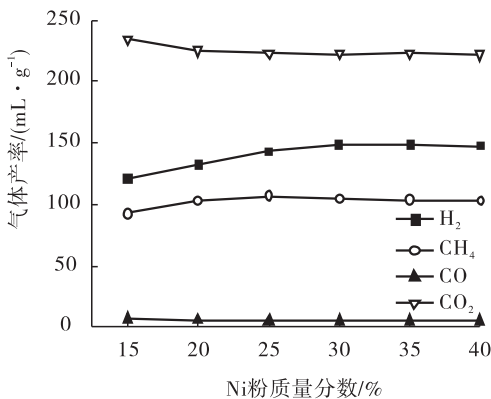
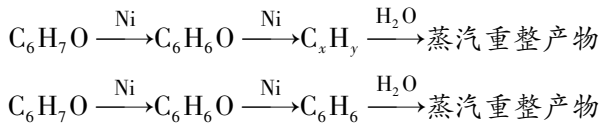


图 7 不同质量分数 Ni 粉对褐煤气化所得气体产率的影响

Fig. 7 Effect of Ni powder with different mass fractions on gas yield from lignite gasification

在上述反应中, 在 Ni 的催化作用下, 苯酚的 H—O 键先断裂, 然后 C—H 键断裂引起 C—C 键的断裂, 使苯酚发生开环反应形成 C_xH_y 或 C_6H_6 , 从而进一步发生蒸汽重整反应得到重整产物.

由以上可知, 在较低质量分数时, Ni 粉对提高 H_2 产率具有更好的促进作用; 在较高质量

分数时, Fe 粉的催化效果更好. 出现这种催化效果差异可能是因为较低质量分数时 Ni 的催化效果已达到饱和.

3 结论

本文以褐煤为原料, 采用间歇式高温高压反应釜, 考察了不同反应温度、反应压力和水煤质量比等外界条件对褐煤 SCWG 制 H_2 的影响, 并研究了分别添加不同质量分数的 Fe 粉和 Ni 粉作为催化剂来提高褐煤 SCWG 制 H_2 效率的催化效果, 同时初步对反应的催化机理进行讨论, 得到如下结论:

1) 在设备允许范围内, 反应温度的提高可以在很大程度上提高 H_2 的产率, 选取适宜的反应温度为 405 °C;

2) 反应压力对制 H_2 效果影响不明显, 较高的反应压力会略提高 CH_4 的产率, 选取适宜的反应压力为 23 MPa;

3) 提高水煤质量比在一定程度上有利于 H_2 的产生, 但制 H_2 成本也会随之提高, 综合考虑选取适宜的水煤质量比为 10 : 1;

4) 金属催化剂 Fe 粉和 Ni 粉的加入可明显提高 H_2 的产率, 在质量分数较低时, Ni 粉的催化效果优于 Fe 粉; 在质量分数较高时, Fe 粉的催化效果更好.

Ni 粉和 Fe 粉作催化剂的催化机理是: 通过促进反应的蒸汽重组和水汽转化来提高气体的产率, 但要深入地认识其作用机理仍需进一步的实验研究. 对不同催化剂的研究和应用是提高褐煤 SCWG 制 H_2 效率的重要研究方向, 明确催化机理并高效利用, 是未来仍需继续攻关的难题.

参考文献:

- [1] 郑少华, 李明通, 冉孟胶, 等. 超临界水对褐煤、长焰煤气化的实验研究[J]. 华北科技学

- 院学报,2013,10(3):20.
- [2] 王奕雪,陈秋玲,谷俊杰,等. 生物质超临界水气化制氢催化剂研究进展[J]. 化学研究与应用,2013,25(1):7.
- [3] 姜炜,程乐明,张荣,等. 连续式超临界水反应器中褐煤制氢过程影响因素的研究[J]. 燃料化学学报,2008,36(6):660.
- [4] 孙冰洁,杜新,张荣,等. KOH 对超临界水中褐煤连续制氢的影响[J]. 燃料化学学报,2010,38(5):518.
- [5] 闫秋会,郭烈锦,梁兴,等. 连续式超临界水中煤/CMC 催化气化制氢实验研究[J]. 太阳能学报,2005,26(6):874.
- [6] 李永亮,郭烈锦,张明颢,等. 高含量煤在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. 西安交通大学学报,2008,42(7):919.
- [7] 曹雅琴,李金来,谷俊杰,等. 烟煤在超临界水中催化气化的研究[J]. 煤炭转化,2011,34(2):17.
- [8] WANG J, TAKARADA T. Role of calcium hydroxide in supercritical water gasification of low-rank coal [J]. Energy & Fuel, 2001, 15(2):356.
- [9] LIN S Y, HARADAA M, SUZUKIBY, et al. Hydrogen production from coal by separating carbon dioxide during gasification [J]. Fuel, 2002,81(16):2079.
- [10] 夏凤高. 褐煤超临界水催化气化制甲烷[D]. 昆明:昆明理工大学,2013.
- [11] 刘颀. 超临界水中生物质和煤气化制氢性能的研究[D]. 西安:西安建筑科技大学,2013.
- [12] 翁晓霞. 超临界水中煤热解及催化气化机理研究[D]. 天津:天津大学,2013.
- [13] 罗威,廖传华,陈海军,等. 适宜操作条件提高松木屑超临界水气化制氢效果[J]. 农业工程学报,2015,31(24):256.
- [14] 刘理力,廖传华,陈海军,等. 松木屑超临界水气化制甲烷产气性能试验[J]. 林业工程学报,2016,1(4):96.
- [15] 罗威. 松木屑超临界水气化制氢实验研究[D]. 南京:南京工业大学,2016.