

文章编号: 1000-5862(2017)03-0229-05

# 膜反应器中生物质甘油制氢反应的热力学研究

文久利<sup>1</sup>, 刘显亮<sup>2</sup>, 王宇慧<sup>1</sup>, 郭红梅<sup>1</sup>, 张小亮<sup>1\*</sup>

(1. 江西师范大学化学化工学院, 江西 南昌 330022; 2. 江西师范大学学报杂志社, 江西 南昌 330022)

**摘要:** 采用吉布斯自由能最小化方法对膜反应器中生物质甘油水汽重整制氢反应进行热力学研究, 考察了温度、压力、水与甘油进料比(S/G)等条件对反应性能的影响, 并分析副产物CO和CH<sub>4</sub>的生成、积炭的生成、移去CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>的添加等对氢气产量和反应体系平衡组成的影响. 结果表明:  $T=900\text{ K}$ ,  $p=100\text{ kPa}$ ,  $S/G=12$ 时, 在膜反应器中及时移除CO<sub>2</sub>可提高氢气产量和选择性, 氢气产量高达6.86 mol H<sub>2</sub>/摩尔甘油, 选择性98.00%; 在反应体系中添加少量的O<sub>2</sub>(摩尔分数<1%)有利于抑制CO和CH<sub>4</sub>的生成, 而氢气产量几乎不受影响.

**关键词:** 生物质甘油; 氢气; 热力学; 反应平衡

**中图分类号:** O 642 **文献标志码:** A **DOI:** 10.16357/j.cnki.issn1000-5862.2017.03.03

## 0 引言

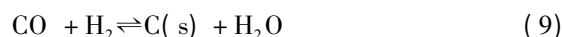
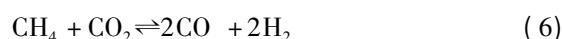
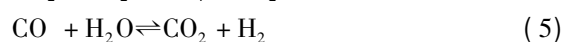
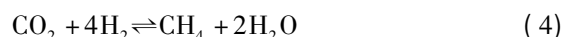
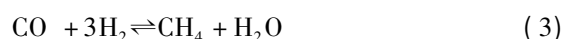
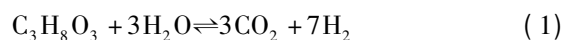
氢是最清洁能源之一, 目前大规模的氢气制备主要来源于化石燃料(天然气等)的重整反应. 但近年来随着世界能源短缺问题日趋严峻, 以可代替石油的可再生能源(如生物质等)制氢成为长远的战略性需求. 其中, 生物柴油是一种新型可再生的生物质能源, 其生产过程中会产生大量副产物甘油, 每生产1 kg生物柴油约生成0.1 kg甘油. 高纯度的精甘油是一种非常重要的化工原料, 但生物柴油副产物粗甘油却因含有较多Na<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>等杂质而利用价值较低, 若将其提纯精炼则需较大投资, 且随着生物柴油的规模化开发, 粗甘油的供过于求从而导致市场上甘油过剩<sup>[1-3]</sup>. 因此, 研发新工艺有效地利用粗甘油成为生物质能源产业可持续发展的关键问题之一.

生物质甘油催化制氢新技术的研究, 不仅可解决生物质粗甘油优化利用的问题, 也可为氢能源的开发寻求一条稳定的生物质催化制氢的可持续发展的绿色路线. 生物质甘油催化制氢工艺路线主要有: 水相重整制氢、水汽重整制氢、自热重整制氢和超临界水气化制氢. 目前研究较多的是水汽重整技术, 一般使用Pt、Ru、Pd等贵金属或Ni基催化剂, 在常压及800~1100 K温度条件下于固定床反应器中进行反应, 可获得100%的甘油转化率, H<sub>2</sub>为主要产物, 基本上没

有液相副产物<sup>[1-10]</sup>; 但现有的催化剂易积炭失活、寿命短, 氢选择性和收率仍需提高<sup>[9-12]</sup>. 针对生物质甘油水汽重整制氢反应过程, 本文采用吉布斯自由能最小化方法, 运用HSC热力学软件计算, 系统考察了膜反应器中催化反应规律, 以期后续实验设计与工程化利用提供热力学理论依据.

## 1 计算方法与原理

采用吉布斯自由能最小化方法, 结合热力学软件HSC CHEMISRTY 6.0来计算反应体系化学平衡的热力学数据. 生物质甘油水汽重整催化制氢反应体系涉及到的化学物种有: C(s), H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O(g), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O<sub>3</sub>(g)等7种物质, 本文选取以下10个主要可能的反应进行计算:



收稿日期: 2017-03-01

基金项目: 国家自然科学基金(21566012)和江西省科技厅(20151BAB203025, 2015BDH80012)资助项目.

通信作者: 张小亮(1980-), 男, 江西峡江人, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事膜分离材料研究. E-mail: xlzhang@jxnu.edu.cn

本文假定原料甘油进料为 1 mol, 系统在膜反应器中 ( $\text{CO}_2$  优先吸附分离选择性大于 50 以上) 考察温度、压力、进料比等反应条件, 副产物  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$ 、积炭、移去  $\text{CO}_2$ 、少量添加  $\text{O}_2$  等对制氢反应中氢气产量 ( $N_{\text{H}_2}$ ) 和氢选择性 ( $S_{\text{H}_2}$ ) 的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 水/甘油比的影响

图 1 为  $p = 100 \text{ kPa}$  时不同温度下水/甘油比 ( $S/G$ ) 对氢气产量和氢选择性的影响。从图 1 可以看出: 氢气产量和选择性随着  $S/G$  的增加而增加, 并随着温度的升高而趋于增加。当  $S/G$  大于 12 时,  $S/G$  对氢气产量和氢选择性的影响不大。从图 2 可以看出  $p = 100 \text{ kPa}$  时反应体系中加入水蒸气的量超过化学计量比 (3 mol) 时, 使得在低温时水蒸气的转化率较低, 只有温度大于  $800 \text{ K}$  时, 水蒸气的有效利用量才大于 2 mol, 远远小于反应式 (1) 中的化学当量 3 mol, 与文献实验结果相一致<sup>[9]</sup>。因此, 综合考虑温度、水蒸气的转化率、积炭以及生产成本等的影响因素, 可以认为在  $p = 100 \text{ kPa}$ ,  $T = 900 \text{ K}$ ,  $S/G = 12$  条件下反应可获得较高的氢气产量  $6.20 \text{ mol H}_2/\text{摩尔甘油}$  和氢选择性  $88.60\%$ 。

### 2.2 反应体系压力的影响

从图 3 可以看出, 在  $p = 0 \text{ kPa}$  下反应, 氢气产量和选择性 (选择性图趋势类似, 略) 均随着温度的增加而降低。除此之外, 氢气产量和选择性基本上随着温度的升高而增加, 而随着反应体系压力的增加而降低。这与反应 (1) 性质有关, 增大体系压力, 不利于制氢反应朝正方向进行。因此, 综合考虑化工生产实际, 反应体系压力  $p = 100 \text{ kPa}$  为合适。

### 2.3 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}$ 的生成

由图 4 可看出, 随着温度的增加  $\text{CH}_4$  的生成量降低而  $\text{CO}$  的生成量增加; 不同  $S/G$  比对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  的生成影响程度不同, 在较高  $S/G$  比 (大于 12) 温度大于  $900 \text{ K}$  时, 几乎没有  $\text{CH}_4$  的生成, 而此时  $\text{CO}$  的生成量大于  $0.65 \text{ mol}$ , 这可能此时容易发生反应 (2) 和反应 (6) 等副反应。图 5 中反应体系压力的影响也和图 4 相似, 可以看出高压不利于制氢反应的发生。综合考虑副产物  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的生成, 在高于  $900 \text{ K}$  时  $p = 100 \text{ kPa}$  有利于制氢反应, 从而获得较高的氢气产量和选择性。

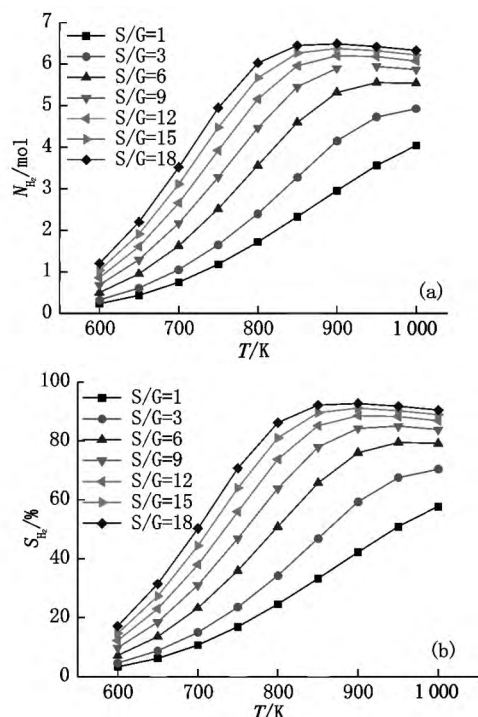


图 1  $S/G$  比对氢气产量和氢选择性的影响

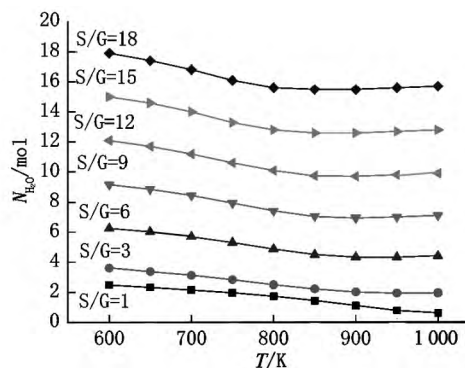


图 2  $S/G$  比对体系中水的影响

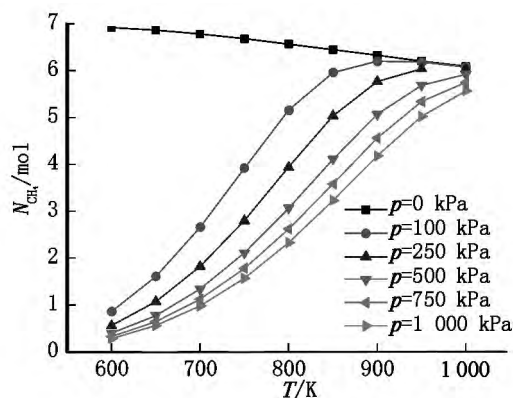
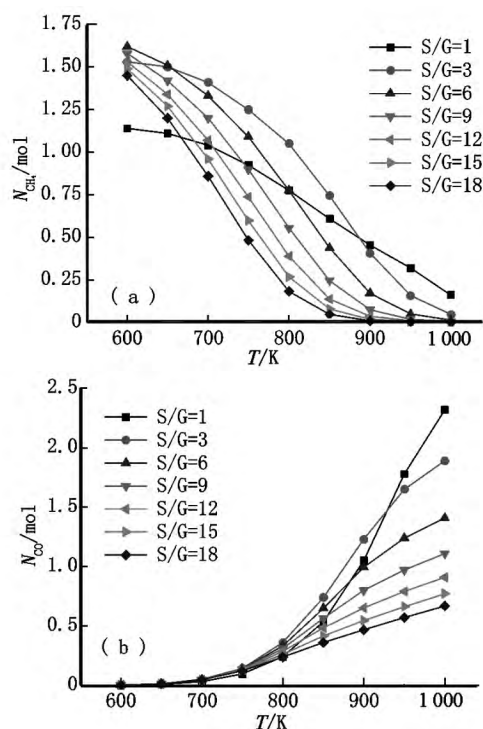
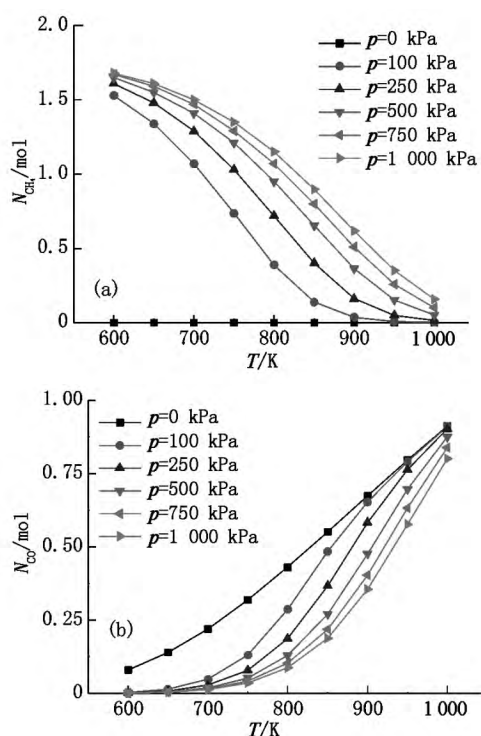
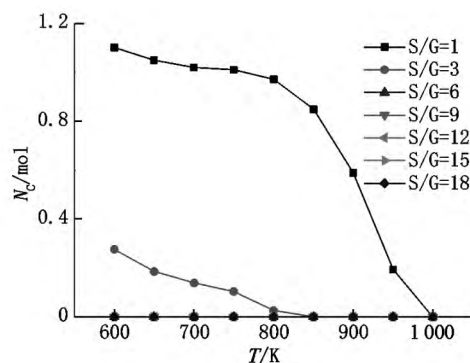


图 3 反应体系压力对氢气产量和氢选择性的影响 ( $S/G = 12$ )

图4 S/G 比对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  生成的影响 ( $p = 100 \text{ kPa}$ )

## 2.4 积炭的生成

由图6可以看出,在S/G比大于6时,反应体系在600~1000 K之间几乎没有积炭的产生,而在S/G比小于6时,积炭量会随着温度的增加而降低,反应(7)~(10)多为放热反应,高温不利于产生积炭.为了避免积炭产生,S/G比必须大于6或温度高于1000 K,这与文献报道基本相一致<sup>[12]</sup>.

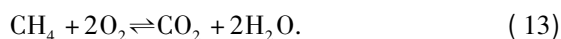
图5 反应体系压力对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  生成的影响 ( $\text{S/G} = 12$ )图6 S/G 比对积炭生成的影响 ( $p = 100 \text{ kPa}$ )

## 2.5 $\text{CO}_2$ 的移除

由图7(a)可以看出,反应体系中  $\text{CO}_2$  的生成会随着S/G比的增加而不断增加,但是随着温度的增加而先是增加而后减小,在800~900 K之间出现最大值.图7(b)则表明压力增大不利于  $\text{CO}_2$  的生成,较低压力是有利于  $\text{CO}_2$  的生成的.若通过膜反应器(如  $\text{CO}_2$  吸附选择性大于50以上的微孔膜)及时移去反应产物  $\text{CO}_2$ ,则可能促进反应朝着正方向进行从而可提高反应转化率和产率<sup>[13-15]</sup>.图8为各温度下  $\text{CO}_2$  移除对反应体系平衡组成的影响.与图1中的数据相比,从图8可看出在600~1000 K范围内移走  $\text{CO}_2$  后,  $\text{H}_2$  的产量有所增加,并随着温度的升高而不断增加直到900 K左右趋于一定值,900 K时氢气产量为6.86 mol  $\text{H}_2$ /摩尔甘油,比图1中最大值(6.20 mol  $\text{H}_2$ /摩尔甘油)增加10.6%,氢气选择性高达98%.此外,从图8还可看出,温度在800 K以下时,  $\text{CO}_2$  完全移除有利于  $\text{CO}$  的生成而抑制  $\text{CH}_4$  的生成;而在800 K以上时,  $\text{CO}_2$  完全移除前后  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  几乎未受影响.图9显示了900 K时  $\text{CO}_2$  移除量对体系平衡组成的影响,发现有利于反应朝着正方向进行,  $\text{H}_2$  产量随着  $\text{CO}_2$  的移除量的增加而不断增加,而  $\text{CO}_2$  的移除对  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的生成影响基本不大.上述结果与文献报道的通过  $\text{CO}_2$  吸收提高转化率的结果相吻合<sup>[13-15]</sup>.

## 2.6 $\text{O}_2$ 的添加

由图10可以看出,少量的  $\text{O}_2$  的添加(添加的摩尔百分比含量<1%)是有利于制氢反应的,氢气产量只有略微减少,而可抑制  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的生成,  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的生成量随着  $\text{O}_2$  的量增加而增加,这可能发生了如下反应



若反应体系中原料中不用水而是用  $\text{O}_2$  作为氧化剂,

则可能发生部分氧化反应:

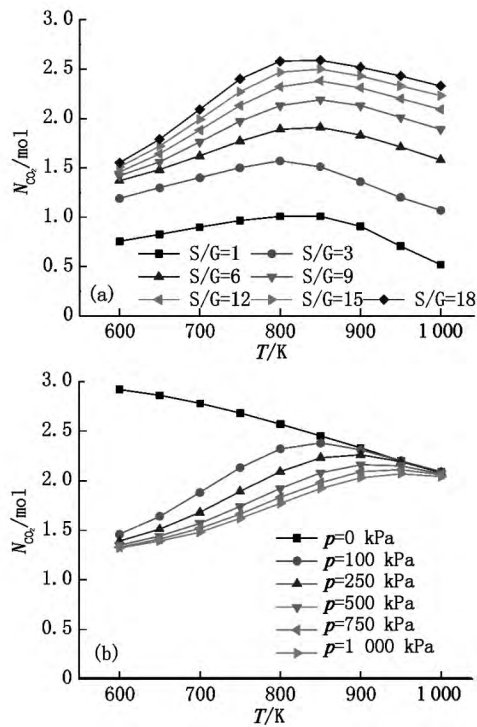
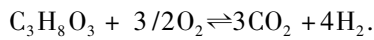


图7 S/G 比和反应体系压力对  $\text{CO}_2$  生成的影响

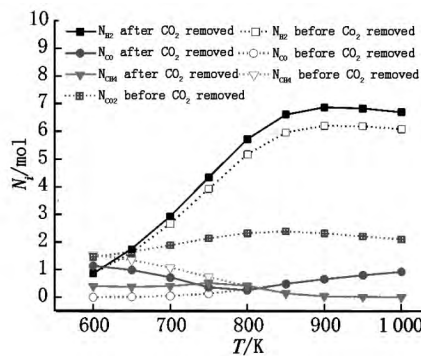
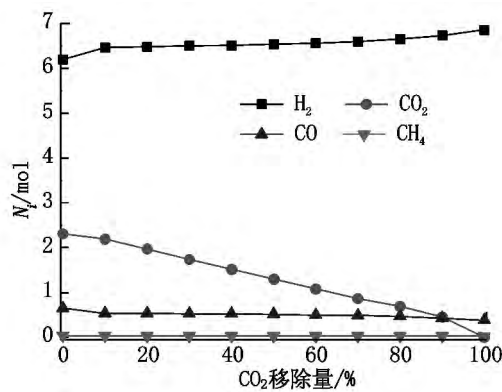
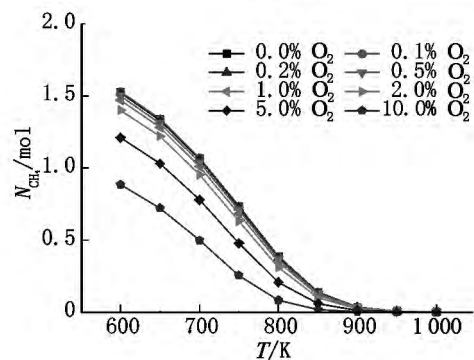
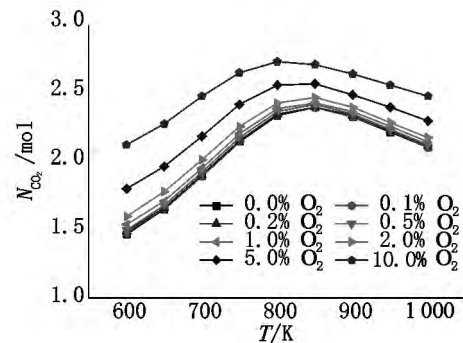
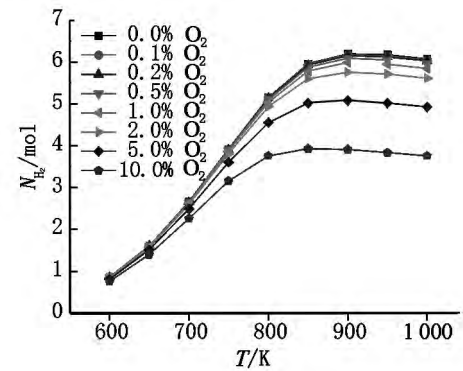


图8  $\text{CO}_2$  移除对反应体系平衡组成的影响



$T = 900 \text{ K}$   $p = 100 \text{ kPa}$   $S/G = 12$ .

图9  $\text{CO}_2$  移除量对反应体系平衡组成的影响



$p = 100 \text{ kPa}$   $S/G = 12$ .

图10  $\text{O}_2$  的添加对反应体系平衡组成的影响

通过模拟计算可知:  $\text{O}_2$  完全参与部分氧化反应, 则可获得 100% 的甘油转化和 100% 氢气选择性, 几乎没有  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的生成. 但与反应(1)相比, 有约为 3 mol  $\text{H}_2$  是发生了反应(11)生成  $\text{H}_2\text{O}$  来提供反应热量的, 氢气产量降低. 因此, 在甘油水汽重整反应中,  $\text{O}_2$  的添加量控制在 1% 范围内为宜.

### 3 结论

1) 生物质甘油水汽重整制氢反应的最佳反应条件为:  $T \geq 900 \text{ K}$   $p = 100 \text{ kPa}$   $S/G = 12$  此时可获得较高氢气产量  $6.20 \text{ mol H}_2/\text{摩尔甘油}$ , 氢气选择性  $88.6\%$ 。

2) 在膜催化反应器中及时移除  $\text{CO}_2$  有利于提高氢气产量和选择性, 而对  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的生成基本无影响。当  $T = 900 \text{ K}$   $p = 100 \text{ kPa}$   $S/G = 12$  时, 完全移除  $\text{CO}_2$  后氢气产量可达  $6.86 \text{ mol H}_2/\text{摩尔甘油}$  和氢气选择性高达  $98\%$ 。

3) 在反应体系中添加少量的  $\text{O}_2$  (摩尔分数  $< 1\%$ ) 有利于抑制  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  的生成而氢气产量几乎不受影响。

### 4 参考文献

- [1] Hirai T, Ikenaga N, Miyake T, et al. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin on ruthenium catalyst [J]. Energy & Fuels 2005, 19(4): 1761-1762.
- [2] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. Production of hydrogen by steam reforming of glycerin over alumina-supported metal catalysts [J]. Catalysis Today 2007, 129(3): 355-364.
- [3] Valliyappan T, Ferdous D, Bakhshi N N, et al. Production of hydrogen and syngas via steam gasification of glycerol in a fixed-bed reactor [J]. Topics in Catalysis, 2008, 49(1): 59-67.
- [4] Adhikari S, Fernando S D, Haryanto A. Kinetics and reactor modeling of hydrogen production from glycerol via steam reforming process over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts [J]. Chemical Engineering Technology 2010, 32(4): 541-547.
- [5] 豆斌林, 陈海生. 水蒸气重整生物甘油制氢的研究进展 [J]. 化工进展 2011, 30(5): 967-972.
- [6] 刘琦, 张鹏博, 王星会, 等. 甘油水蒸气重整制氢催化剂研究进展 [J]. 分子催化 2012, 26(1): 89-97.
- [7] 刘少敏, 储磊, 陈明强, 等. 固定床中甘油催化重整制氢 [J]. 石油化工 2013, 42(11): 1197-1201.
- [8] 郭勇, 张永光, 蔺建民, 等. 甘油水相重整制氢研究进展 [J]. 化工进展 2014, 33(1): 50-55.
- [9] 张川, 豆斌林, 蒋博, 等. 蒙脱土负载纳米镍甘油水蒸气重整制氢 [J]. 大连理工大学学报 2016, 56(5): 454-456.
- [10] 吴昊, 杨利, 刘细本, 等. 改性 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂抑制甘油蒸汽重整制氢中的甲烷化反应 [J]. 化工生产与技术, 2016, 23(1): 28-30.
- [11] Dieuzeide M L, Amadeo N. Thermodynamic analysis of glycerol steam reforming [J]. Chemical Engineering Technology 2010, 33(1): 89-96.
- [12] Adhikari S, Fernando S, Haryanto A. A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin [J]. Energy & Fuels, 2007, 21(4): 2306-2310.
- [13] Chen Haisheng, Zhang Tianfu, Dou Bilin, et al. Thermodynamic analyses of adsorption-enhanced steam reforming of glycerol for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy 2009, 34(17): 7208-7222.
- [14] Dou Bilin, Dupont V, Rickett G, et al. Hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming of glycerol [J]. Bioresource Technology 2009, 100(14): 3540-3547.
- [15] Dou Bilin, Rickett G L, Dupont V, et al. Steam reforming of crude glycerol with in situ CO<sub>2</sub> sorption [J]. Biore-source Technology 2010, 101(7): 2436-2442.

## The Thermodynamic Study on the Steam Reforming of Bio-Glycerol for Hydrogen Production with Membrane Reactor

WEN Jiuli<sup>1</sup>, LIU Xianliang<sup>2</sup>, WANG Yuhui<sup>1</sup>, GUO Hongmei<sup>1</sup>, ZHANG Xiaoliang<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China;

2. Periodical Office of Journal, Jiangxi Normal University, Nanchang Jiangxi 330022, China)

**Abstract:** A thermodynamic analysis on hydrogen production by steam reforming of bio-glycerol in membrane reactor was carried out by employing the Gibbs free energy minimization principle. The influence of operating conditions such as temperature, pressure, ratio of steam and glycerol ( $S/G$ ), the production of  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  and coke, the removal of  $\text{CO}_2$  and the addition of  $\text{O}_2$  on the reaction performance, hydrogen production and selectivity were investigated in details. When  $T = 900 \text{ K}$   $p = 100 \text{ kPa}$   $S/G = 12$ , hydrogen production of  $6.86 \text{ mol H}_2/\text{mol glycerol}$  and hydrogen selectivity of  $98.00\%$  were achieved in a membrane reactor via  $\text{CO}_2$  removal, which could improve the hydrogen production and selectivity. Meanwhile, the addition of little amount of  $\text{O}_2$  ( $< 1\%$ ) was favorable for this catalysis process, showing no effects on hydrogen production but was inhibitive of the reformation of  $\text{CO}$  and  $\text{CH}_4$ .

**Key words:** bio-glycerol; hydrogen; thermodynamics; reaction equilibrium

(责任编辑: 冉小晓)