

钙基催化吸收剂对玉米秸秆热解气化制氢特性的影响

李 斌^{1,2} 韩 旭¹ 陈义龙¹ 魏良元² 杨海平² 陈汉平²

(1. 阳光凯迪新能源集团有限公司生物质热化学技术国家重点实验室, 武汉 430074;
2. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要: 在一个2段式生物质热解气化装置上考察了钙基催化吸收剂对玉米秸秆制氢特性的影响,结果表明:CaO添加可原位吸收气化过程中生成的CO₂,强化制氢过程向生成更多H₂的方向移动。当热解气化温度为650℃、S/B为2、CaO/C摩尔比为1时,产气中H₂体积分数从28.7%上升至56.2%,H₂产率则从64.3 mL/g上升至195.8 mL/g,而CO₂体积分数由21.5%下降至1.1%。而且,CaO的CO₂吸收强化性能与气化温度密切相关,在600~700℃范围内,玉米秸秆热解气化可获得很高的H₂体积分数和较高的H₂产率。以CaO吸收剂为载体进一步引入NiO活性组分,可降低产气中小分子碳氢气体,提高产气中的H₂体积分数和产率。在NiO负载量为10%时,产气中H₂体积分数可达63.7%,而H₂产率对比添加CaO时则接近翻倍,达到了341.3 mL/g。

关键词: 玉米秸秆; 热解气化; 制氢; 钙基催化吸收剂; 催化作用; CO₂吸收
中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2016)08-0216-05

Effects of Calcium-based Catalyst/Absorbent on Hydrogen Production of Corn Stalk Pyrolysis-gasification

Li Bin^{1,2} Han Xu¹ Chen Yilong¹ Wei Liangyuan² Yang Haiping² Chen Hanping²

(1. State Key Laboratory of Biomass Thermal Chemistry and Technology, Sunshine Kaidi New Energy Group Co., Ltd., Wuhan 430074, China
2. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: The influence of calcium-based catalyst/absorbent on hydrogen production of corn stalk pyrolysis-gasification was investigated in a two-stage fixed-bed biomass pyrolysis-gasification system. the results showed that addition of CaO could in-situ absorb CO₂ generated from the gasification process, thus enhanced the gasification process to form more H₂. As the pyrolysis/gasification temperature was 650℃, mass ratio of steam to biomass (S/B) was 2, and molar ratio of CaO to C was 1, compared with the trail without CaO addition, H₂ concentration in the product gas was increased greatly from 28.7% to 56.2%, H₂ yield was increased from 64.3 mL/g to 195.8 mL/g, while CO₂ concentration was decreased sharply from 21.5% to 1.1%. CaCO₃ could be found in the used absorbent after gasification, which further proved the enhancing effect of CaO addition. Moreover, the enhancing effect of CO₂ absorption of CaO was closely related to the gasification temperature. High H₂ concentration and yield could be obtained with gasification temperature in the range of 600℃ to 700℃ from the pyrolysis-gasification of corn stalk. As gasification temperature higher than 700℃, the CO₂ absorption capability of CaO was weakened, CaO mainly acted as a catalyst during the gasification process. The introduction of active NiO to CaO absorbent could decrease the content of small molecular hydrocarbon gases in the product gas, and increase the H₂ concentration and yield. With NiO loading of 10% on CaO, H₂ concentration in product gas could achieve 63.7%, while H₂ yield was close to double of that with CaO addition, which reached 341.3 mL/g.

Key words: corn stalk; pyrolysis-gasification; hydrogen production; calcium-based catalyst/absorbent; catalytic effect; CO₂ absorption

引言

生物质热解气化制氢是生物质高效转化与高值化利用的一种重要方式^[1-4]。产气中 H₂ 的体积分数与产率是衡量制氢过程的一个重要评价指标。然而,常规的生物质水蒸气气化由于产气中仍含有大量 CO、CO₂ 和 CH₄ 等含碳气体,产气中 H₂ 的体积分数相对较低(一般低于 40% ~ 50%),还需进一步处理以提升 H₂ 的体积分数与产率^[5-8]。已有研究表明,在生物质气化过程中通过添加 CO₂ 吸收剂,如 CaO,可吸收气化过程中产生的 CO₂,促进水汽变换反应的平衡移动,从而生成更多 H₂^[9-15]。目前,有关 CaO 原位吸收 CO₂ 强化生物质气化制氢过程的研究仍然不多,针对 CaO 进行改性引入新的活性组分的研究则更为少见。因此,本文以玉米秸秆为原料,探讨 CaO 添加对玉米秸秆热解气化制氢特性的影响,并引入活性组分 NiO^[16] 制备复合催化吸收剂 NiO/CaO,研究 NiO/CaO 添加对制氢过程的强化作用。

1 实验样品与方法

1.1 实验样品

实验用玉米秸秆原料均破碎筛分至 124 ~ 250 μm 粒径,实验前于 105℃ 干燥箱中干燥 4 h 后使用。干燥基玉米秸秆的元素分析和工业分析结果为: C 43.8%、H 5.6%、N 1.5%、S 0.1%、O 40.0% (差减法得到),以及挥发分 77.9%、灰分 9.0% 和固定碳 13.1%。

实验用 CaO 采用国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯 CaO 粉末。而复合催化吸收剂 NiO/CaO 则通过浸渍法制备,具体方法为:取一定量的分析纯硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O, AR, 国药集团)溶于适量的去离子水中,根据 NiO 负载量称取适量 CaO 粉末缓慢加入硝酸镍溶液中,搅拌、静置 12 h 后,于干燥箱中以 105℃ 干燥至恒质量,取出破碎,于马弗炉中 850℃ 煅烧 2 h 即可。

1.2 实验装置与方法

实验在一个 2 段式固定床热解气化装置上进行,如图 1 所示。第 1 段为生物质热解段,玉米秸秆颗粒被置于一不锈钢金属吊篮内在设定温度下热解。第 2 段则为催化气化段,CaO 等催化吸收剂被置于一多孔板上,热解挥发分与水蒸气在催化吸收剂作用下发生反应。实验过程中,热解段的温度设

置为 650℃,而气化段温度则为 450 ~ 900℃。精确称量的 CaO(CaO/C 摩尔比为 1)被预先置于气化段多孔板上,取 4 g 左右干燥玉米秸秆置于吊篮内,并远离热阶段加热区(顶部)。在 200 mL/min 的 N₂ 气氛下将 2 个电炉加热至实验设定温度,待反应管内两段反应区温度稳定后,开启注射泵(0.2 g/min),产生水蒸气通入气化段。10 min 后,待水蒸气充满气化段,将装有玉米秸秆的吊篮迅速从顶部放入热解区,热解气化反应开始。

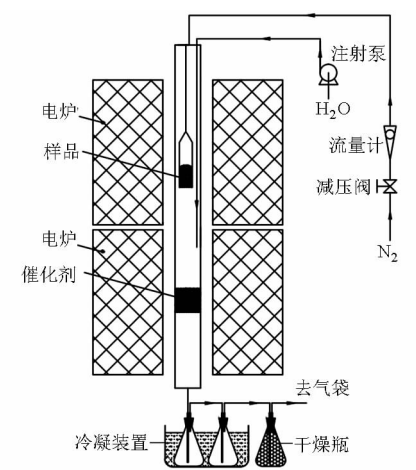


图 1 2 段式生物质热解气化制氢装置
Fig. 1 Two-stage biomass pyrolysis-gasification system for H₂ production

玉米秸秆颗粒被迅速加热升温并持续释放出挥发分。挥发分通过催化剂床层与水蒸气发生反应产生富氢气体。产气被进一步冷凝、干燥和过滤后用气袋收集起来,并利用 Micro-GC (Agilent 3000A) 来分析其组成。每次实验持续 40 min 以确保反应的完成。实验结束后,关闭电炉降温,并持续通入 N₂ 以确保反应管内的惰性氛围。待反应管温度降至室温后,取出热解焦和反应后的催化吸收剂进行分析。热解焦产率可通过称量来确定。反应前后的催化吸收剂通过 X 射线衍射仪(XRD)来表征其物相结构的变化,以确认实验过程中可能发生的反应。

2 结果与讨论

2.1 CaO 添加对制氢特性的影响

表 1 所示为 CaO 添加前后玉米秸秆热解水蒸气气化制氢的实验结果,其中热解与气化温度均为 650℃。由表可知,未添加 CaO 前,玉米秸秆热解气化产气中 H₂ 体积分数仅为 28.7%,而 CO 和 CO₂ 体积分数超过 53%,CH₄ 和 C₂₊ 的体积分数约为 18%。而且 H₂ 的产率也仅为 64.3 mL/g。这可能

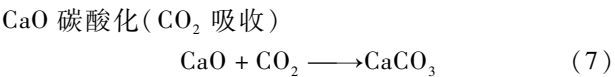
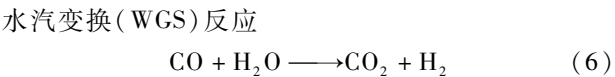
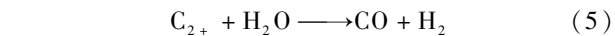
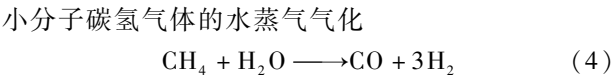
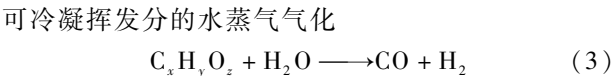
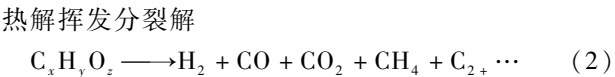
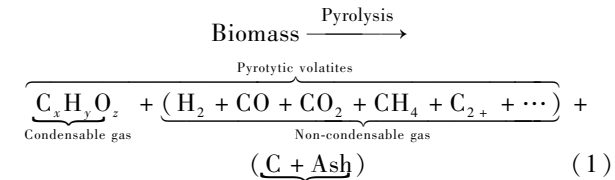
是由于气化温度相对较低,挥发分的水蒸气气化转化率不高^[17]。

表 1 CaO 添加前后玉米秸秆热解气化制氢实验结果
Tab.1 Experimental results of corn stalk pyrolysis-gasification for H₂ production with and without CaO addition

参数	数值	
	添加前	添加后
CaO/C 摩尔比	0	1
热解焦产率/%	31.0	30.5
H ₂ 产率/(mL·g ⁻¹)	64.3	195.8
H ₂ 体积分数/%	28.7	56.2
CO 体积分数/%	32.0	23.9
CO ₂ 体积分数/%	21.5	1.1
CH ₄ 体积分数/%	15.1	14.8
C ₂₊ 体积分数/%	2.7	4.0

添加 CaO 后,H₂ 体积分数和产率均大幅提高,而 CO 和 CO₂ 的浓度则显著下降。当 CaO/C 摩尔比为 1 时,产气中 H₂ 体积分数和产率可分别达 56.2% 和 195.8 mL/g,而 CO₂ 体积分数则仅为 1.1%。CaO 添加下玉米秸秆热解水蒸气气化制氢过程可能发生的化学反应如下:

生物质热解



由此可看出,产气中 H₂ 体积分数增加而 CO 和 CO₂ 体积分数降低主要是由于 CaO 添加原位吸收气化过程中产生的 CO₂ (反应(7)),从而使得 WGS 反应(6)的平衡移动产生更多 H₂^[18]。CaO 添加对小分子碳氢气体(CH₄和 C₂₊等)的体积分数影响则不大(反应(4)和(5))。因此,如果可能进一步添加其他催化剂以促进碳氢气体的水蒸气气化,将有望获得更高的 H₂ 体积分数。

对反应前后的 CaO 样品进行了 XRD 分析,结果如图 2 所示。由图可知,在反应后的 CaO 样品中可发现 CaCO₃ 晶相的存在,这进一步证明了 CaO 碳酸化反应(CO₂ 吸收,反应(7))在气化过程中确实发生了,从而影响 WGS 的化学平衡强化制氢过程。另外,在反应前 CaO 样品中发现的 Ca(OH)₂ 则可能是由于样品吸湿所致。

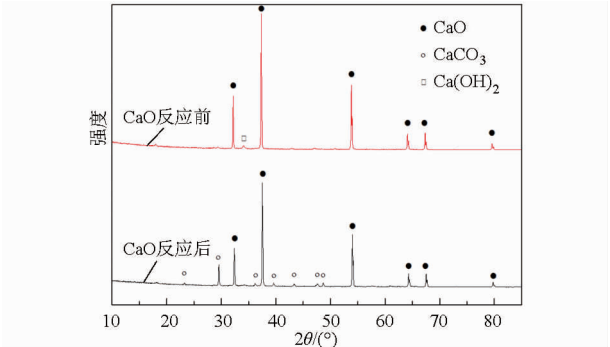


图 2 反应前后 CaO 的 XRD 图谱
Fig.2 XRD patterns of fresh and used CaO during pyrolysis-gasification of corn stalk

2.2 不同温度下 CaO 添加对制氢特性的影响

图 3 所示为不同气化温度下 CaO 添加对玉米秸秆热解气化产气组成与 H₂ 产率的影响,其中热解温度为 650℃,CaO/C 摩尔比为 1。由图可知,气化温度对 CaO 的强化作用有重要影响,当气化温度变化时,产气组成和 H₂ 产率均发生显著变化。在较低温度(450 ~ 600℃)下,升温使得产气中的 H₂ 体积分数和产率均明显增加,而 CO₂ 体积分数则急剧下降,在 550 和 600℃ 时降至 0,这与 ACHARYA 等^[19]的结果类似。从化学热力学的角度来看,升温对 CaO 碳酸化反应(7)是不利的^[9]。这可能说明较低温度(450 ~ 600℃)下 CaO 碳酸化反应主要受化学动力学控制。升温引起的碳酸化反应速率的增加是导致产气中 CO₂ 体积分数急剧下降的主要原因。

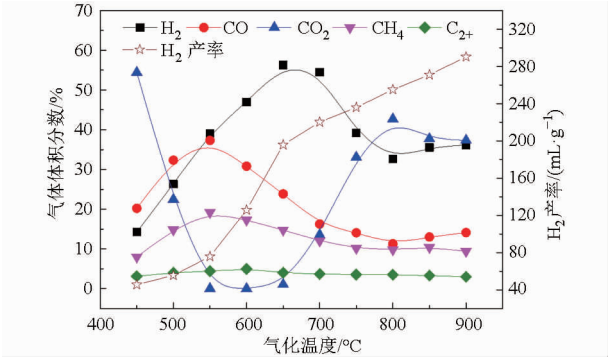


图 3 不同气化温度下 CaO 添加对玉米秸秆热解气化产气组成与 H₂ 产率的影响
Fig.3 Effect of gasification temperature on product gas composition and H₂ yield from corn stalk pyrolysis-gasification with CaO addition

而 CO_2 体积分数的降低则进一步强化 WGS 反应生成更多 H_2 [9,20]。另外,升温强化了热解挥发分的裂解和水蒸气气化反应(式(2)和(3)) [21],这也是 H_2 、 CO 和其他小分子碳氢气体含量变化的一个原因。

当气化温度进一步增加至 700°C , H_2 体积分数先增加而后在 700°C 轻微降低,在 650°C 时 H_2 体积分数有极大值 56.2% ,而 H_2 产率则进一步增加。而且, CO_2 的含量也开始显著增加。这主要是由于升温引起的 CO_2 平衡分压力的增加 [10, 13] 对 CaO 碳酸化反应的影响开始显著。当气化温度进一步增加至 900°C 时, H_2 体积分数先快速下降而后轻微增加,而 H_2 产率则仍然逐渐增加。而 CO_2 的体积分数则显示相反的规律。这主要是由于升温引起的 CaCO_3 煅烧分解的强化要高于 CaO 碳酸化反应速率的增加 [10]。另外,高温还会强化挥发分的热裂解(反应(2))和水蒸气气化反应(3),从而使得 H_2 产率增加。

从图 3 还可得知,在整个气化温度范围内 ($450\sim900^\circ\text{C}$), CH_4 和 C_{2+} 始终保持在较高体积分数,这进一步说明引入其他高效催化剂来催化气化小分子碳氢气体以获得更高 H_2 体积分数是有必要的。

2.3 NiO/CaO 催化吸收剂对制氢特性的影响

在前述实验的基础上,进一步研究了添加 NiO 催化剂对玉米秸秆热解气化制氢特性的影响。采用浸渍法在 CaO 表面引入活性的 NiO ,制备了 NiO/CaO 复合催化吸收剂,其中 NiO 的负载量(质量分数)分别为 2.5% 、 5% 和 10% 。图 4 所示为不同 NiO 负载量下 NiO/CaO 催化吸收剂对玉米秸秆热解气化产气组成与 H_2 产率的影响,其中 NiO/CaO 的添加量与前述实验相同,热解和气化温度均为 650°C 。

由图可知, NiO 的添加对制氢过程存在促进作用,且随着其负载量的增加,产气中的 H_2 体积分数逐渐增加, H_2 产率大幅增加。在 NiO 负载量为 10% 时,产气中 H_2 体积分数达到 63.7% ,而 H_2 产率相比未添加 NiO 前接近翻倍,达到了 341.3 mL/g 。

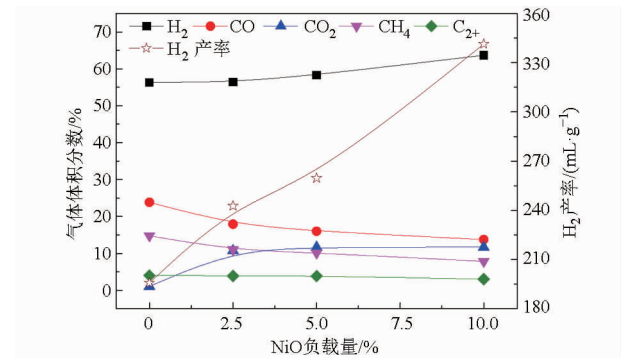


图 4 不同 NiO 负载量下 NiO/CaO 催化吸收剂对玉米秸秆热解气化产气组成与 H_2 产率的影响

Fig.4 Effect of NiO/CaO on product gas composition and H_2 yield from corn stalk pyrolysis-gasification under different NiO loadings

产气中的 CH_4 和 C_{2+} 等小分子碳氢气体的体积分数降低, CO 的体积分数也逐渐降低,而 CO_2 的体积分数则逐渐增加。这说明 NiO 的添加不仅可以促进小分子碳氢气体的气化反应(4)和(5),还可强化挥发分的水蒸气气化反应(3)。

3 结束语

在一个 2 段式生物质热解气化装置上研究了钙基催化吸收剂对玉米秸秆制氢特性的影响。研究结果表明:在玉米秸秆热解气化过程中添加 CaO 可原位吸收气化过程中生成的 CO_2 ,促进平衡朝着生成更多 H_2 的方向移动。当热解气化温度为 650°C 、 S/B 为 2、 CaO/C 摩尔比为 1 时,产气中 H_2 体积分数从 28.7% 上升至 56.2% , H_2 产率则从 64.3 上升至 195.8 mL/g ,而 CO_2 体积分数则从 21.5% 下降至 1.1% 。在气化过程中, CaO 的 CO_2 吸收性能与温度密切相关,在 $600\sim700^\circ\text{C}$ 范围内,玉米秸秆热解气化可获得很高的 H_2 体积分数和较高的 H_2 产率。而在 CaO 吸收剂基础上引入 NiO 活性组分,可有效催化气化过程,进一步提高产气中的 H_2 体积分数和产率。在 NiO 负载量为 10% 时,产气中 H_2 体积分数可达 63.7% ,而 H_2 产率对比添加 CaO 时则接近翻倍,达到了 341.3 mL/g 。

参 考 文 献

- 1 CHANG A C C, CHANG H F, LIN F J, et al. Biomass gasification for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(21): 14252–14260.
- 2 NIM M, LEUNG D Y C, LEUNG M K H, et al. An overview of hydrogen production from biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(5): 461–472.
- 3 吉恒松,王谦,成珊,等. 基于感应加热的生物质气化制氢试验 [J]. 农业机械学报, 2013, 44(10): 183–187.
- 4 JI H S, WANG Q, CHENG S, et al. Experiment of biomass gasification for hydrogen production based on induction heating [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(10): 183–187. (in Chinese)
- 4 王立群,陈兆生. 生物质气化制备燃气过程的 分析[J]. 农业机械学报, 2013, 44(增刊 1): 143–148.

- WANG L Q, CHEN Z S. Exergy analysis on gas production from biomass gasification [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(Supp. 1): 143–148. (in Chinese)
- 5 潘贤齐, 苏德仁, 周肇秋, 等. 生物质流化床气化中试实验研究 [J]. 农业机械学报, 2014, 45(10): 175–179.
PAN X Q, SU D R, ZHOU Z Q, et al. Experimental investigation of biomass gasification in a pilot-scale fluidized bed gasifier [J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(10): 175–179. (in Chinese)
- 6 FLORIN N H, HARRIS A T. Enhanced hydrogen production from biomass with in situ carbon dioxide capture using calcium oxide sorbents [J]. Chemical Engineering Science, 2008, 63(2): 287–316.
- 7 FRANCO C, PINTO F, GULYURTLU I, et al. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process [J]. Fuel, 2003, 82(7): 835–842.
- 8 李斌, 陈汉平, 杨海平, 等. 生物质水蒸气气化制氢模拟研究 [J]. 可再生能源, 2012, 30(2): 58–61.
LI B, CHEN H P, YANG H P, et al. Simulation study of biomass steam gasification for hydrogen production [J]. Renewable Energy Resources, 2012, 30(2): 58–61. (in Chinese)
- 9 LI B, WEI L, YANG H, et al. The enhancing mechanism of calcium oxide on water gas shift reaction for hydrogen production [J]. Energy, 2014, 68: 248–254.
- 10 LI B, CHEN H, YANG H, et al. Modeling and simulation of calcium oxide enhanced H_2 production from steam gasification of biomass [J]. Journal of Biobased Materials and Bioenergy, 2011, 5(3): 378–384.
- 11 PRÖLL T, HOFBAUER H. H_2 rich syngas by selective CO_2 removal from biomass gasification in a dual fluidized bed system-process modelling approach [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1207–1217.
- 12 HEJAZI B, GRACE J R, BI X, et al. Steam gasification of biomass coupled with lime-based CO_2 capture in a dual fluidized bed reactor: a modeling study [J]. Fuel, 2014, 117, Part B: 1256–1266.
- 13 HAN L, WANG Q, YANG Y, et al. Hydrogen production via CaO sorption enhanced anaerobic gasification of sawdust in a bubbling fluidized bed [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(8): 4820–4829.
- 14 乔春珍. 含碳能源直接制氢中 CO_2 吸收剂的研究 [D]. 北京: 中国科学院工程热物理研究所, 2006.
QIAO C Z. Study on the CO_2 sorbents in the single-step hydrogen production from carbonaceous energy [D]. Beijing: Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, 2006. (in Chinese)
- 15 SOLIEMAN A A A, DIJKSTRA J W, HAIJE W G, et al. Calcium oxide for CO_2 capture: operational window and efficiency penalty in sorption-enhanced steam methane reforming [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3(4): 393–400.
- 16 COURSON C, UDRON L, ŚWIERCZYŃSKI D, et al. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: tests for dry reforming of methane [J]. Catal Today, 2002, 76(1): 75–86.
- 17 MIN Z H, ASADULLAH M, YIMSIRI P, et al. Catalytic reforming of tar during gasification. Part I. Steam reforming of biomass tar using ilmenite as a catalyst [J]. Fuel, 2011, 90(5): 1847–1854.
- 18 BRETADO M A E, VIGIL M D D, GUTIÉRREZ J S, et al. Hydrogen production by absorption enhanced water gas shift (AEWGS) [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 35(21): 12083–12090.
- 19 ACHARYA B, DUTTA A, BASU P. Chemical-looping gasification of biomass for hydrogen-enriched gas production with in-process carbon dioxide capture [J]. Energy & Fuels, 2009, 23(10): 5077–5083.
- 20 HAN C, HARRISON D P. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen [J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24): 5875–5883.
- 21 WU C F, WILLIAMS P T. Effects of gasification temperature and catalyst ratio on hydrogen production from catalytic steam pyrolysis-gasification of polypropylene [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(6): 4125–4132.

(上接第 226 页)

- 18 KA Leung Lam, ADETOYESE Olajire Oyedun, CHI Wai Hui. Experimental and modelling studies of biomass pyrolysis [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2012, 20(3): 543–550.
- 19 BRUUN E W, HAUGGAARD-NIELSEN Henrik, IBRAHIM Norazana. Influence of fast pyrolysis temperature on biochar labile fraction and short-term carbon loss in a loamy soil [J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(3): 1182–1189.
- 20 王明峰, 蒋恩臣, 李柏松, 等. 稻壳连续热解特性研究 [J]. 太阳能学报, 2012, 33(1): 168–172.
WANG Mingfeng, JIANG Enchen, LI Bosong, et al. Study on continuous pyrolysis of rich husk [J]. ACTA Energetica Sinica, 2012, 33(1): 168–172. (in Chinese)
- 21 李波. 生物质焦油催化裂解的实验研究 [D]. 郑州: 河南工业大学, 2013.
LI Bo. Experimental of the catalytic cracking of biomass tar [D]. Zhengzhou: Henan University of Technology, 2013. (in Chinese)
- 22 JB/T 7679—1995 螺旋输送机的基本参数与技术要求 [S]. 1995.
- 23 PARK Jinje, LEE Yongwoon, RYU Changkook. Slow pyrolysis of rice straw: analysis of products properties, carbon and energy yields [J]. Bioresource Technology, 2014, 155: 63–70.