

生物油模型化合物水相重整制氢热力学分析^{*}

谢建军^{1,2} 阴秀丽^{1,2} 苏德仁^{1,2} 吴创之^{1,2} 祝京旭³

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; 2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640;
3. 加拿大西安大略大学化工系, 伦敦 N6A5B9, 加拿大)

【摘要】 利用 Gibbs 自由能最小化原理对生物油模型化合物水相重整制氢过程进行了热力学平衡计算, 考察了反应温度为 340 ~ 660 K、压力比 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 0.1 ~ 2.0 时两个变量对 H_2 选择性、 CH_4 选择性、积碳以及原料转化率的影响。计算结果表明, 当体系存在甲烷化与积碳反应时, 原料转化率大于 99.99% 且无固态碳生成, 但甲烷化较制氢反应热力学更有利。限制甲烷化反应后可提高 H_2 选择性, 其产氢机理主要为原料的直接裂解反应, 且 1 mol 甲醇、乙酸与乙二醇可分别生成约 0.999、1.940、1.999 mol 的固态碳。同时限制甲烷化反应和积碳反应, 在反应温度 500 K、压力比 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1.1 时, 水相重整甲醇、乙酸、乙二醇可得到 H_2 选择性为 74.98%、66.64%、71.38%, 且 3 种原料转化率均大于 99%。

关键词: 生物油 水相重整 制氢 热力学分析

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2011)08-0104-07

Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production by Aqueous Phase Reforming of Three Model Compounds in Bio-oils

Xie Jianjun^{1,2} Yin Xiuli^{1,2} Su Deren^{1,2} Wu Chuangzhi^{1,2} Zhu Jingxu³

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

3. Department of Chemical Engineering, University of Western Ontario, London N6A5B9, Canada)

Abstract

Thermodynamic analysis employing Gibbs free energy minimization for aqueous phase reforming of three model compounds in bio-oils for hydrogen production was presented. Effect of temperature (340 ~ 660 K) and pressure ratio $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ (0.1 ~ 2.0) on H_2 and CH_4 selectivity, carbon formation and conversion of model compounds were calculated. The results showed that when considering both methanation and carbon formation reactions, the conversion of the model compounds were over 99.99% and no carbon formation was found, but methanation was far more thermodynamically favorable than hydrogen production reaction. H_2 selectivity were greatly improved without methanation. Further analysis showed that the H_2 production mechanism was mainly related to directly cracking of model compounds other than to aqueous reforming reaction, however, it was found that about 0.999, 1.940, 1.999 mole solid carbon formed when feeding per mole of methanol, acetic acid and ethylene glycol in the inlet streams. After restricting both methanation and carbon formation reaction in the system, aqueous phase reforming of methanol, acetic acid and ethylene glycol at temperature of 500 K and $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ of 1.1 could achieve H_2 selectivity of 74.98%, 66.64%, 71.38%, and the conversion of the feedstocks were over 99%.

Key words Bio-oils, Aqueous phase reforming, Hydrogen production, Thermodynamic analysis

收稿日期: 2010-10-14 修回日期: 2010-12-10

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50906091)和广东省自然科学基金资助项目(9151007006000003、10251007006000000)

作者简介: 谢建军, 助理研究员, 主要从事生物质热化学利用研究, E-mail: xiejj@ms.giec.ac.cn

通讯作者: 阴秀丽, 研究员, 博士生导师, 主要从事生物质能源转化研究, E-mail: xlyin@ms.giec.ac.cn

引言

H_2 是优质、洁净的能源载体,以生物油为原料的重整制氢工艺及机理研究是当前制氢领域的热点。Chornet 等^[1]首先提出生物油水溶性组分水蒸气重整制氢概念,目前成为诸多学者研究内容,研究对象多以模型化合物如乙酸、丙酮、醇等为主,少数报道以生物油水溶性全组分为研究对象;但重整全组分生物油较模型化合物遇到了更严重的催化剂结焦失活以及 H_2 产率下降等问题。针对上述问题,有学者提出部分氧化重整或自热重整生物油技术^[2],从热力学计算及试验结果来看,该过程可有效避免催化剂积碳,但需要引入 O_2 并导致 H_2 产率下降。Dumesic 等^[3]提出在较低温度(500 ~ 550 K)、中等压力(略大于反应温度下的饱和水蒸气压力)下水相重整多元醇类(如山梨糖醇)原料制取 H_2 的思路。试验证实可得到体积分数为 50% 的 H_2 ,其余为 CO_2 以及少量的气体烷烃;当采用小分子如乙二醇、甲醇为原料,转化率可达 100% 且气相产物全部为 H_2 和 CO_2 。在上述 3 种制氢路线中,水相重整制氢因能够以较低的能量消耗得到高 H_2 产率而备受关注。

目前,水相催化重整制氢技术仅用于糖、多元醇制氢,采用上述工艺处理生物质热解油的研究结果并不成熟。Dumesic 等^[4]在文献中也提到,生物质快速热解油体系复杂,含有超过 300 种的含氧化合物和 50% 以上的水分,意味着研究工作更趋复杂。生物油的高含氧量、低热值缺点一直是生物质热解工艺工业应用的瓶颈,以它为原料进行水相重整制氢研究可望开辟新的利用途径,基于此本文以生物质热解油模型化合物为对象进行水相重整制取 H_2 的热力学平衡计算,以期为下一步试验研究提供基础数据。

1 计算原理及方法

1.1 研究对象与计算条件

水相重整制氢的几个竞争反应, H_2 、 CO 、 CH_4 平衡组成是热力学计算重要考察指标。甲烷化反应是重要的竞争反应之一,为此,计算了体系中甲烷化反应消除与否的影响^[3]。另有研究发现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^[5-6]。Cortright 等^[3]、Xie 等^[7]的水相催化重整多元醇试验结果表明,气相产物主要为 H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2 ,以及

总摩尔分数小于 2% 的 C_2H_6 、 C_3H_8 ;Luo 等^[8-9]进行热力学分析时也仅计算了 CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 的平衡浓度,这些事实表明,不考虑 C_2H_6 、 C_3H_8 等碳原子数大于 1 的烃类气态分子的生成情况并不影响计算结果的准确性。基于上述分析本文进行热力学平衡计算时,反应物料选取生物油模型化合物(以 M 表示)与 H_2O 的混合溶液;产物为 M 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C (graphite)、 CH_4 ,并分别考虑了如下 3 种情况:① M 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C (graphite)、 CH_4 。② M 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 C (graphite)。③ M 、 H_2O 、 H_2 、 CO 、 CO_2 。

情况 1 为同时考虑甲烷化反应与积碳反应的全产物组分分析;情况 2 代表了限制甲烷化反应时的情形;情况 3 代表了同时限制甲烷化和积碳反应的情形。

本文选用小分子酸、醇类作为制氢的氢源,以甲醇、乙酸、乙二醇作为生物油模型化合物。生物油预处理时需加一定比例的水,得到的生物油水溶性组分约含水 90% (质量分数);由于水相重整制氢过程的积碳行为在反应物料浓度较大时更明显,为便于分析体系的积碳现象,本文取模型化合物摩尔分数为 10%。

计算时取反应温度下限为 340 K、上限稍高于水的超临界温度,计算温度范围为 340 ~ 660 K。

水相重整制氢反应的基本特征为水的存在形态为液态,因此需使系统压力高于反应温度下的饱和水蒸气压力,本文参考文献[8]的处理方法,以压力比 p_{sys}/p_{H_2O} 代替反应压力,其中 p_{sys} 为体系压力, p_{H_2O} 为计算温度下的饱和水蒸气压力,当 $p_{sys}/p_{H_2O} > 1.0$ 时水为液态,其上限值取 2.0;当系统压力低于饱和水蒸气压力时水以气态形式存在,从动力学角度考虑,气-气、气-固反应速率应大于液-液、液-固反应速率,因此本文亦计算了系统压力稍低于饱和水蒸气压力的情形,即 p_{sys}/p_{H_2O} 的下限取 0.1。

1.2 Gibbs 自由能最小化方法

针对复杂反应体系的热力学平衡计算主要有平衡常数法、松弛法和 Gibbs 自由能最小化方法^[10]。对于涉及较多化学反应的复杂相平衡和化学平衡问题,Gibbs 自由能最小化方法是一种有效的方法^[11]。本文采用 Gibbs 自由能最小化原理计算了水相重整制氢过程的平衡组成,考察了温度、压力对 H_2 、 CH_4 组成、积碳以及原料平衡转化率的影响。在一定温度 T 和压力 p 下体系达到平衡时,它的 Gibbs 自由能最小值的条件可以直接用来确定反应混合物的平衡组成,其最大优点在于不需要体系反应网络的详细信息。体系的总 Gibbs 自由能可以表述为平衡时

所有纯组分 i 的标准生成 Gibbs 自由能与混合效应之和^[5-6, 12], 即

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^\ominus + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\ominus} \quad (1)$$

式中 G^t ——体系总 Gibbs 自由能, J/mol

n_i ——组分 i 摩尔数, mol

\bar{G}_i ——组分 i 的偏摩尔 Gibbs 自由能, J/mol

μ_i ——组分 i 的化学势, J/mol

G_i^\ominus ——组分 i 的标准 Gibbs 自由能, J/mol

R ——气体常数, J/(mol·K)

T ——温度, K

\hat{f}_i ——组分 i 的逸度, Pa

f_i^\ominus ——标准状态下组分 i 的逸度, Pa

对式(1)求极小值可理解为一定温度 T 与压力 p 下求解 N 个变量 n_i 使 G^t 达到最小值。平衡时反应混合物的总 Gibbs 自由能最小还受到构成所有化学物种的各个化学元素的总量应守恒这个条件的限制, 即

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, \dots, M) \quad (2)$$

式中 a_{ik} ——组分 i 的第 k 个元素的原子数

A_k ——体系中元素 k 的总摩尔数

这种带限制条件求极值的问题在数学上可以采用 Lagrange 乘因子方法实现, 体系达平衡时有

$$\begin{cases} \hat{f}_i = y_i \hat{\varphi}_i p \\ \mathcal{V}_i^\ominus = p^\ominus \end{cases}$$

式中 $\hat{\varphi}_i$ ——组分 i 的逸度系数

y_i ——气相中 i 组分的摩尔分数

p^\ominus ——标准压力, Pa

并假设

$$G_i^\ominus = \Delta G_{f_i}^\ominus$$

式中 $\Delta G_{f_i}^\ominus$ ——组分 i 的标准生成 Gibbs 自由能, J/mol

得求极值方程组

$$\sum_{i=1}^N n_i \left(\Delta G_{f_i}^\ominus + RT \ln \frac{y_i \hat{\varphi}_i p}{p^\ominus} + \sum_{k=1}^M \lambda_k a_{ik} \right) = 0 \quad (3)$$

式中 λ_k ——Lagrange 乘因子

连同式(2)所示的限制条件, 构成一含 $(N + M)$ 个方程的方程组, 由此可计算极值时的 n_i 和 λ_k 。

Peng - Ronbinson 方程具有简单的 $p - V - T$ 关系解析式, 且预测液相摩尔体积的准确度优于 RK 和 SRK 方程^[13], 因而在中、高压条件下的气-液平衡计算中广泛应用^[6, 8, 12]。本文用 Peng - Robinson 状态方程表述所有的流体相求取混合物中组分 i 的

逸度系数; 且当温度高于流体临界温度时, 为使 α 函数更接近实际值而采用 Boston - Mathias 外推式。

当体系中存在固态碳(石墨)组分时, 式(3)变为^[5-6]

$$\sum_{i=1}^{N-1} n_i \left(\Delta G_{f_i}^\ominus + RT \ln \frac{y_i \hat{\varphi}_i p}{p^\ominus} + \sum_k \lambda_k a_{ik} \right) + n_c \Delta G_{f_{C(s)}}^\ominus = 0 \quad (4)$$

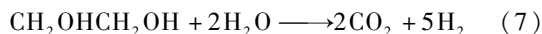
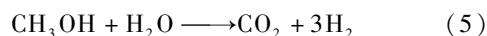
式中 n_c ——固态碳摩尔数, mol

$\Delta G_{f_{C(s)}}^\ominus$ ——固态碳的标准生成 Gibbs 自由能, J/mol

本文采用 Aspen plus 中的 RGibbs 模块进行体系的热力学平衡计算, 该模块在处理涉及固相的气-液平衡时, 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 选择性、转化率与积碳率定义

甲醇、乙酸、乙二醇水相重整制氢的反应方程式为



由式(5)~(7)可见, 甲醇、乙酸、乙二醇水相重整制氢的 H_2 热力学平衡产率分别为 75.00%、66.67%、71.43%。将反应产物选择性 Y_i 定义为

$$Y_i = \frac{M_i}{\sum_i M_i} \times 100\% \quad (8)$$

式中 M_i ——气相中 i 组份物质的量, mol, i 为 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 中一种, 水蒸气不计算在气相产物之内

原料转化率 C 定义为

$$C = \frac{M_{\text{in}} - M_{\text{out}}}{M_{\text{in}}} \times 100\% \quad (9)$$

式中 M_{in} ——入口原料摩尔流量, mol/s

M_{out} ——出口原料摩尔流量, mol/s

积碳率 C_s 定义为

$$C_s = \frac{C_{\text{out}}}{M_{\text{in}}} \quad (10)$$

式中 C_{out} ——生成固态碳摩尔流量, mol/s

2 计算结果与讨论

利用 Aspen plus 软件的 RGibbs 模块分别进行了水(或水蒸气)介质中甲醇、乙酸、乙二醇摩尔分数为 10% 的生物油模型化合物重整制氢反应热力学平衡计算, 考察了反应温度 340 ~ 660 K, 压力比 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 0.1 ~ 2.0 对 CH_4 选择性、积碳率、 H_2 选择性以及原料转化率的影响。

2.1 CH₄ 选择性

图 1 为情况 1 时气相产物中(不含水蒸气)甲烷选择性随反应温度、压力比变化的三维示意图。由图 1 可见,3 种模型化合物水介质重整反应的甲烷选择性均随反应温度升高而降低;且随体系压力升高而增加。在反应温度 340 K、体系压力 0.06 MPa 时,甲醇、乙酸与乙二醇重整的甲烷选择性达到最大值,分别为 74.85%、49.96% 与 62.44%。

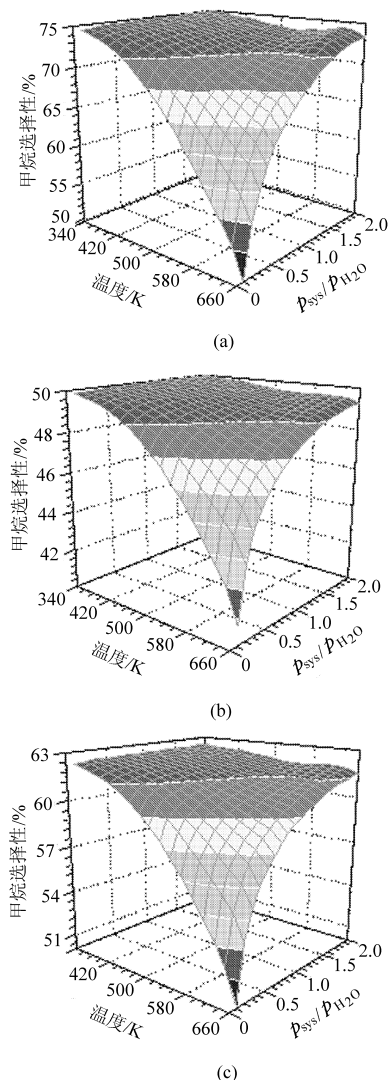
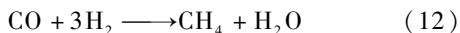
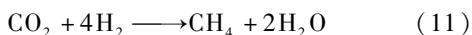


图 1 情况 1 时甲烷选择性随反应温度与 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化结果

Fig. 1 Plots of thermodynamically predicted selectivity of methane in gas phase vs temperature and $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ regarding methanation in aqueous phase reforming

(a) 甲醇 (b) 乙酸 (c) 乙二醇

CH₄ 生成反应^[3, 5]为



上述反应为强放热反应,因此增加反应温度不利于生成 CH₄;又由于甲烷化反应为体积减少反应,提高体系压力可使反应向右方移动,因此出现 CH₄ 选择性随体系压力升高而增加,随反应温度升高而

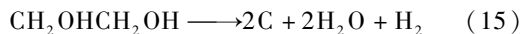
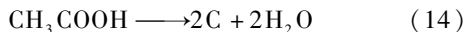
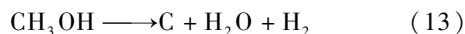
降低的现象。显然情况 1 下气相中 CH₄ 选择性较大,如在反应温度 500 K 且 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 等于 1.1 (体系压力为 2.90 MPa) 时,以甲醇、乙酸与乙二醇为原料甲烷的选择性分别为 72.83%、49.37% 与 61.62%,接近计算范围内的最大值。由于 CH₄ 生成反应需消耗 H₂,这对制氢是极为不利的,因此必须挑选 H₂ 选择性高的催化剂以抑制甲烷化反应。

2.2 积碳率

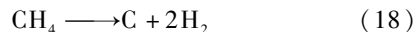
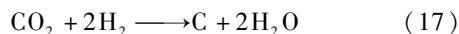
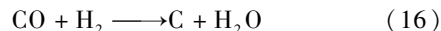
在情况 1 下,甲醇、乙酸、乙二醇 3 种模型化合物的水相重整过程均无固态碳生成。

当抑制甲烷化反应(即情况 2)后,固态碳生成比例随反应温度、压力比变化的三维趋势图如图 2 所示,由图 2 可见,积碳现象发生在较宽泛的区域内,如在 500 K、2.90 MPa 时,1 mol 甲醇、乙酸与乙二醇反应物可分别生成 0.999、1.940、1.999 mol 的固态碳。Cortright 等^[3]试验结果表明,甲醇、乙二醇的水相重整过程并未观察到积碳,热力学平衡计算与动力学试验结果不吻合的原因可解释为:积碳过程是速率控制反应而不是平衡控制反应,因此在动力学试验的操作条件范围内,反应还未达热力学平衡状态;积碳现象与催化剂结构、反应器结构等有关,也与反应物浓度、反应物物种有关,这些动力学手段可有效降低积碳。

可能与固态碳生成有关的反应为



式(13)~(15)分别是甲醇、乙酸、乙二醇的脱水反应,在反应过程中需要吸热,因此固态碳生成量随反应温度增加具有相同的下降趋势。另外,固态碳也可能源自气相产物之间的反应^[5]



式(16)、(17)所示反应也是放热反应,在低温下热力学反应是有利的,式(18)在低温下热力学反应是不利的,它在低温下贡献较小。

与甲烷化反应类似,气相产物之间的反应生成固态碳的同时会消耗 H₂ 而减少 H₂ 产率,因此动力学试验研究时应最大程度地避免甲烷化反应与积碳反应这两种副反应的发生。

2.3 H₂ 选择性

反应温度 340~660 K、 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 0.1~2.0 时,甲醇、乙酸、乙二醇重整制氢过程 H₂ 平衡选择性如图 3 所示。

情况 1 下 3 种原料的 H₂ 选择性随体系压力增

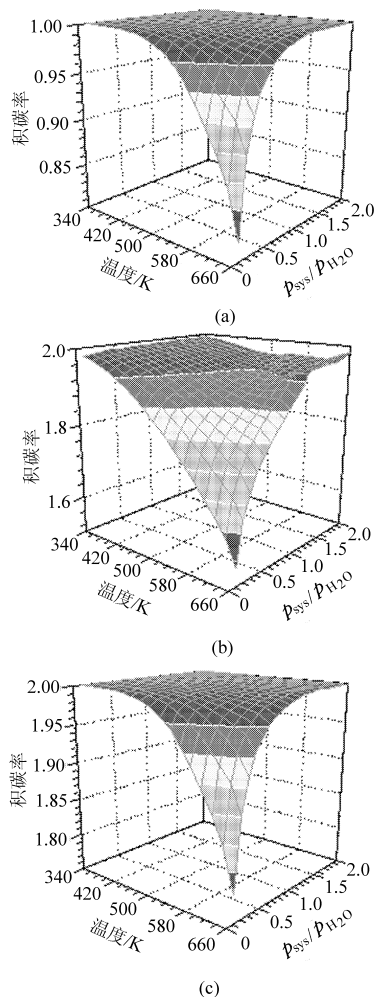


图2 消除甲烷化反应后3种模型化合物水相重整制氢过程固态碳生成量随反应温度及 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化结果

Fig. 2 Plots of thermodynamically predicted carbon formation vs temperature and $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ regardless of methanation in aqueous phase reforming

(a) 甲醇 (b) 乙酸 (c) 乙二醇

加而降低,随反应温度升高而增加。 H_2 选择性增加幅度较大的反应条件为高温低压区间,表明此情形下高温低压环境有利于增加 H_2 选择性。在反应温度660 K、体系压力2.21 MPa时,甲醇、乙酸与乙二醇重整反应的 H_2 选择性达计算范围内最大值,分别为25.33%、12.11%与14.03%,同样条件下 CH_4 选择性分别为49.65%、40.89%、50.20%,远大于 H_2 选择性,说明此条件下甲烷化较重整制氢是热力学更有利的反应。

情况2下 H_2 选择性随体系压力上升而增加,随反应温度升高而降低,表明不考虑甲烷化反应时反应体系的制氢机理与情况1相比发生了变化。以反应温度500 K、体系压力2.90 MPa为例进行分析说明。由2.2节分析可知,该条件下分别有99.9%的甲醇、97.0%的乙酸、99.9%的乙二醇各自按

式(13)~(15)所示反应生成固态碳,剩余的原料按式(5)~(7)所示反应进行水相重整制氢反应,即以乙酸为原料, H_2 仅来自水相重整反应,而以甲醇、乙二醇为原料,所得 H_2 几乎全部来自积碳反应,因此在反应温度500 K、体系压力2.90 MPa时,以甲醇、乙酸与乙二醇为原料, H_2 选择性分别为99.92%、66.67%、99.90%,十分接近各自的最大热力学平衡选择性100%、66.67%、100%。如式(13)~(15)所示,由于乙酸发生积碳反应时H原子全部生成了 H_2O ,而1 mol 甲醇、乙二醇生成固态碳的同时可生成1 mol 的 H_2 ,由于仅有约3.0%的乙酸参与水相重整反应,因此1 mol 乙酸原料仅能得到0.12 mol H_2 ,远小于甲醇及乙二醇的 H_2 选择性。

情况3下 H_2 选择性随反应温度增加而下降;当反应温度低于460 K时,改变体系压力对 H_2 选择性影响不大;当反应温度高于460 K时,乙酸的 H_2 选择性随体系压力增加而缓慢增加,甲醇、乙二醇的 H_2 选择性随体系压力增加而略有降低。在反应温度500 K、压力2.90 MPa时,水相重整甲醇、乙酸与乙二醇3种原料的 H_2 选择性分别为74.98%、66.64%、71.38%,非常接近水相重整制氢过程的热力学平衡选择性75.00%、66.67%、71.43%。计算结果还发现 H_2O 的出口摩尔流量按式(5)~(7)所示化学计量比比例降低,这也符合水相重整制氢的特征,即每反应掉1 mol 的甲醇、乙酸、乙二醇原料,须分别消耗1 mol、2 mol、2 mol 的 H_2O 。

2.4 原料转化率

在情况1和情况2下,计算范围内模型化合物的热力学平衡转化率均大于99.99%,由于转化率随反应温度、压力比变化幅度很小,故此未给出趋势图。这表明在动力学试验时可通过选择、设计合适的催化剂达到100%的原料转化率。但需要说明的是,在情况2时,尽管模型化合物转化率保持在100%,结合图2可发现大部分原料中的碳物种生成了积碳。

不考虑甲烷化与积碳两种副反应时,模型化合物的热力学平衡转化率如图4所示。由图4可见,甲醇、乙酸、乙二醇转化率随体系压力增加均有所下降;与甲醇、乙二醇转化率比较,乙酸转化率下降幅度较大,当反应温度500 K时,体系压力从0.26 MPa增加到5.28 MPa,乙酸的转化率从99.80%下降到43.72%,而此条件下甲醇、乙二醇的转化率均分别保持在99.43%、99.99%。

以上计算结果表明,当消除甲烷化反应后可导致反应物积碳反应,若在消除甲烷化反应的基础上控制积碳反应又可引起生物油原料(如乙酸)转化

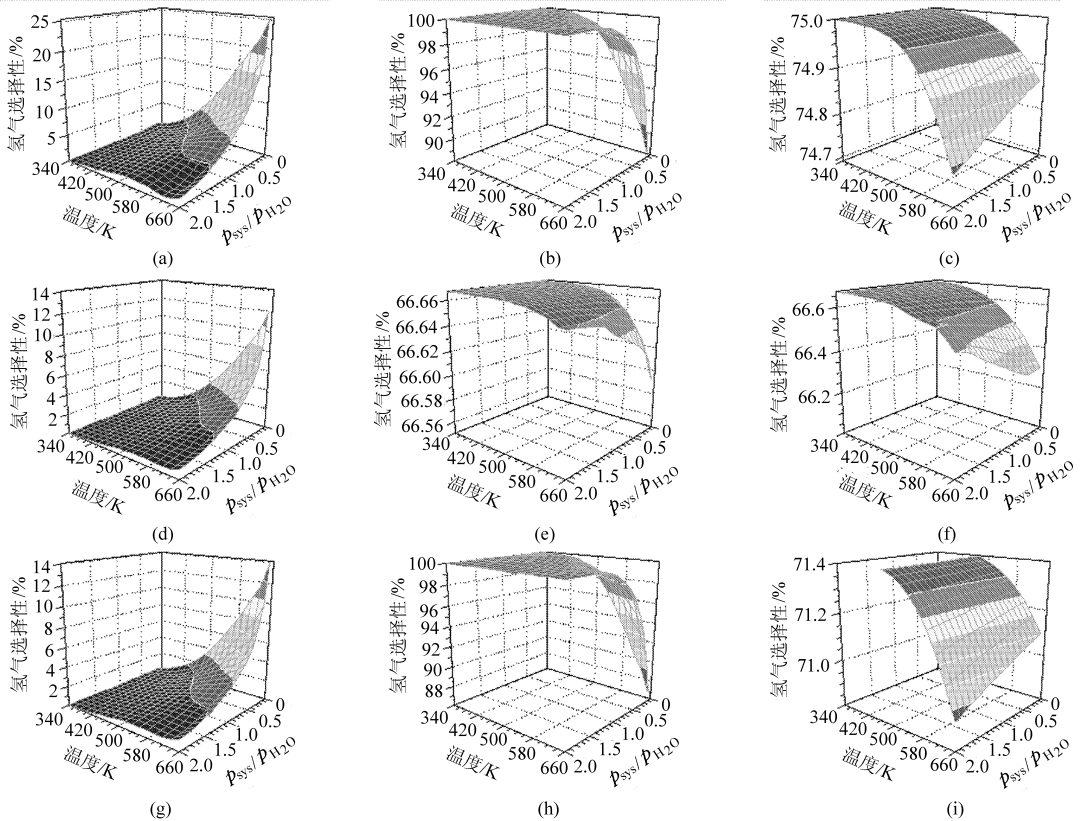


图 3 H₂ 选择性随反应温度与 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化结果

Fig. 3 Plots of equilibrium hydrogen selectivity in gas phase vs temperature and $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$

(a) 甲醇, 情况 1 (b) 甲醇, 情况 2 (c) 甲醇, 情况 3 (d) 乙酸, 情况 1 (e) 乙酸, 情况 2
(f) 乙酸, 情况 3 (g) 乙二醇, 情况 1 (h) 乙二醇, 情况 2 (i) 乙二醇, 情况 3

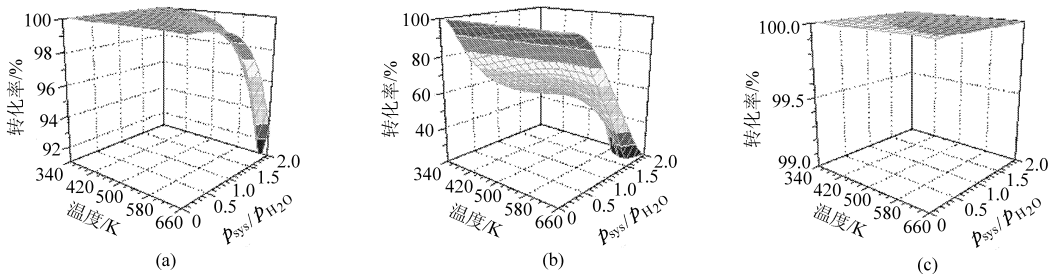


图 4 不考虑甲烷化与积碳两种副反应时模型化合物水相重整过程的热力学平衡转化率随反应温度、 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 变化结果

Fig. 4 Plots of thermodynamically equilibrium conversion vs temperature and $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ regardless of methanation and carbon formation

(a) 甲醇 (b) 乙酸 (c) 乙二醇

率下降, 因此需要在控制积碳率、消除甲烷化反应以及提高转化率之间寻找平衡。已有研究表明, 在乙醇水蒸气重整过程中选取铜基催化剂可减少积碳和甲烷化反应, 但水相重整反应条件下, 尤其是低温中压环境下 (如反应温度 500 K、体系压力 2.90 MPa) 生物油中小分子醇、酸类化合物的动力学行为, 还需进一步试验研究。

3 结论

(1) 当体系存在甲烷化与积碳反应时, 甲醇、乙

酸、乙二醇重整制氢过程 H₂ 选择性仅为 10% 左右, 在反应温度 500 K 且压力比 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1.1 (体系压力 2.90 MPa) 条件下, 以甲醇、乙酸与乙二醇为原料 CH₄ 选择性分别为 72.83%、49.37% 与 61.62%, 分别接近最大热力学平衡选择性 74.85%、49.96% 与 62.44%。

(2) 当限制甲烷化反应后可提高 H₂ 选择性, 其产氢机理区别于水相重整反应, 主要来自原料的直接裂解反应, 每 1 mol 甲醇、乙酸与乙二醇可分别生成约 0.999、1.940、1.999 mol 的固态碳, 体系积碳

现象显著。

(3) 同时限制甲烷化反应和积碳反应,在反应温度 500 K、压力比 $p_{\text{sys}}/p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 1.1 时,水相重整甲醇、乙酸、乙二醇可得到 H_2 选择性分别为 74.98%、66.64%、71.38%,接近热力学最大平衡选择性

75.00%、66.67%、71.43%,且 3 种原料转化率均大于 99%。

(4) 生物油水相重整制氢动力学研究时需在设计控制积碳率、消除甲烷化反应以及提高转化率之间寻找平衡。

参 考 文 献

- 1 Wang D, Montane D, Chornet E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 143(2): 245 ~ 270.
- 2 Chen Z, Elnashaie S S E H. Economics of the clean fuel hydrogen in a novel autothermal reforming process [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(13): 4 834 ~ 4 840.
- 3 Cortright R D, Davda R R, Dumesic J A. Hydrogen from catalytic reforming of biomass-derived hydrocarbons in liquid water [J]. *Nature*, 2002, 418(6901): 964 ~ 967.
- 4 Kunkes E L, Simonetti D A, West R M, et al. Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes [J]. *Science*, 2008, 322(5900): 417 ~ 421.
- 5 Lwin Y, Daud W R W, Mohamad A B, et al. Hydrogen production from steam-methanol reforming: thermodynamic analysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2000, 25(1): 47 ~ 53.
- 6 Faungnawakij K, Kikuchi R, Eguchi K. Thermodynamic analysis of carbon formation boundary and reforming performance for steam reforming of dimethyl ether [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 73 ~ 79.
- 7 Xie F Z, Chu X W, Hu H R, et al. Characterization and catalytic properties of Sn-modified rapidly quenched skeletal Ni catalysts in aqueous-phase reforming of ethylene glycol [J]. *Journal of Catalysis*, 2006, 241(1): 211 ~ 220.
- 8 Luo N, Cao F, Zhao X, et al. Thermodynamic analysis of aqueous-reforming of polyols for hydrogen generation [J]. *Fuel*, 2007, 86(12 ~ 13): 1 727 ~ 1 736.
- 9 Luo N, Zhao X, Cao F, et al. Thermodynamic study on hydrogen generation from different glycerol reforming processes [J]. *Energy Fuels*, 2007, 21(6): 3 505 ~ 3 512.
- 10 Walas S M. 化工相平衡 [M]. 韩世钧,等译. 北京:中国石化出版社,1985.
- 11 Green D W, Perry R H. Perry's chemical engineers' handbook [M]. 8th ed. Now York: McGraw-Hill, 2008.
- 12 Tang H Q, Kitagawa K. Supercritical water gasification of biomass: thermodynamic analysis with direct Gibbs free energy minimization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 106(3): 261 ~ 267.
- 13 Peng D Y, Robinson D B. A new two-constant equation of state [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 1976, 15(1): 59 ~ 64.

(上接第 148 页)

- 12 赵云云,田汝岭. 木质部管状分子的结构及发生[J]. *生物学通报*, 1997, 32(3): 8 ~ 10.
Zhao Yunyun, Tian Ruling. Structure of vessel element in plant xylem[J]. *Bulletin of Biology*, 1997, 32(3): 8 ~ 10. (in Chinese)
- 13 Gan Guohui, Riffat S B. Pressure loss characteristics of orifice and perforated plates[J]. *Experimental thermal and fluid science*, 1997, 14(2): 160 ~ 165.
- 14 赵天怡,张吉礼. 多孔孔板水节流特性试验及数学模型[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2007, 39(10): 1 606 ~ 1 609.
Zhao Tianyi, Zhang Jili. Experimental study on water throttling model of multi-hole orifice[J]. *Journal of Harbin Institute of Technology*, 2007, 39(10): 1 606 ~ 1 609. (in Chinese)
- 15 林建忠,阮晓东,陈邦国,等. 流体力学[M]. 北京:清华大学出版社,2005.
- 16 李靖. 水利空化多孔孔板流体力学特性研究[D]. 天津:天津科技大学,2009.
Li Jing. Research on fluid dynamical characteristics of multi-hole orifice plate in hydraulic cavitation[D]. Tianjin: Tianjin Science and Technology University, 2009. (in Chinese)