

煤与 KOH 共热解制备富氢合成气的研究

张 兵,童仕唐,胡义方

(武汉科技大学 化学工程与技术学院,湖北 武汉 430081)

摘要:以制备富氢合成气为目的,进行了煤与 KOH 共热解试验。试验在升温速率 6 °C/min, 120 mL/min N₂ 气氛下进行,采用 GC-TCD 测定合成气的组成,考察了碱煤比对释氢特性、合成气组成与转化率的影响。结果表明,在不同的碱煤比下,合成气中 H₂ 始终占据优势,碱煤比为 2:1 时,氢气产量与转化效率达到最优。

关键词:煤;KOH;共热解;富氢合成气

中图分类号:TQ517.2;TD849

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2011)03-0064-03

煤热解产生的富氢合成气经过富集和纯化,可生产出低碳洁净的燃料,具有保护环境和煤炭能源高效利用的广泛意义^[1]。利用煤、生物质等含碳能源制氢技术路线主要有生物法和热化学法,其中生物法还停留在实验室阶段,热化学法更易于实现工业化生产因而被广泛研究。热化学法主要包括热裂解、气化,而热解过程是这些热化学转化工艺的基础过程和必经阶段^[2-3],热解的关键又在于提高富氢气体中 H₂ 的物质的量分数和产率^[4]。

煤与 KOH 共同热解可制备高比表面积、微孔分布均匀、吸附性能优异的活性炭^[5]。Lillo-Rodenas^[6] 等发现 KOH 作为活化剂制备活性炭过程中,在 500~700 K 区间化学反应气态产物以 H₂ 为主,亦有国内文献^[7-8] 报道碱金属钾、钠的氢氧化物与碳酸盐在生物质热解制氢过程中具有催化作用,并且含钾的效果优于含钠。

笔者基于以上两点,进行了煤与 KOH 共同热解制氢的试验研究,以期能为工业实践提供基础依据。

1 试 验

1.1 原 料

以湖北松滋煤矿的高硫低变质程度劣质烟煤作原料,经酸洗、部分脱灰精制后的煤质分析见表 1。工业分析按照 GB/T 212—2008《煤的工业分析

方法》测定,元素分析采用德国 Elementar 公司生产的 VARIO-EL-III 元素分析仪测定,其中 O 元素结果以差量形式给出。

KOH 为天津市永大化学试剂有限公司生产,分析纯。

表 1 煤质分析 %

| 工业分析 | | | | 元素分析 | | | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-------|------|------|------|------|
| M _{ad} | V _{ad} | A _{ad} | FC _{ad} | ω(C) | ω(H) | ω(N) | ω(S) | ω(O) |
| 1.81 | 8.55 | 1.38 | 88.26 | 85.22 | 3.32 | 0.72 | 5.66 | 5.08 |

1.2 试样制备及预处理

准备 5 组试样,每组试样同时取 2 g 预先干燥的煤样,KOH 的质量按照与煤质量比 0:1,1:1,2:1,3:1,4:1(后文简称碱煤比)分别加入,同时每组加入 KNO₃ 0.06 g,甲醇 3 mL,水 25 mL,在常温下浸渍 24 h,于 120 °C 下干燥 12 h,过 165 μm 筛后烘干备用。

1.3 试验装置

热解试验装置如图 1 所示。混有 KOH 的煤样放置在 1 个直径 50 mm,高度 350 mm 的不锈钢筒中,其作为固定床反应器固定在管式炉中部,使试样处于管式炉中部的恒温段。程序控温升温速率为 6 °C/min,从室温升至 1000 °C 进行热解反应。以 N₂ 为载气,质量流量计控制流率恒定为 120 mL/min。

收稿日期:2011-03-25

作者简介:张 兵(1984—),男,湖北应城人,硕士,主要研究方向为燃料化工。E-mail:zhangbing_0088@163.com

热解反应产生的合成气经过冰浴冷凝冷却分离焦油和水后,再通过无水硫酸镁去除水分,净化气体最后排入通风橱。在反应器入口和出口均安装有玻璃取样器,每5 min取一次样做色谱分析。

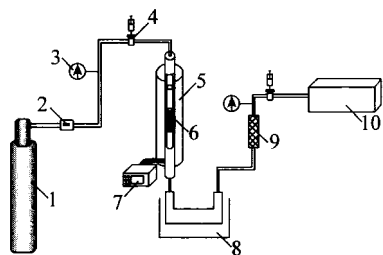


图1 试验装置示意

- 1—氮气钢瓶;2—质量流量计;3—压力表;4—玻璃取样瓶;
5—管式炉;6—不锈钢筒;7—程序控温仪;8—冰浴;
9—无水硫酸镁;10—通风橱

1.4 分析方法

采用美国 Varian 公司 CP3800 型气相色谱仪分析热解合成气,TCD 作热导检测器。每次热解试验开始前, N_2 吹扫 30 min 至稳定后对入口气流取样分析,确定载气的纯度,采用外标法对载气色谱峰面积进行标定,得到实际测试条件下 N_2 特征峰及校正因子,多次测定取平均值。

2 结果与讨论

2.1 释氢特性

不同碱煤比下 H_2 生成速率随温度变化曲线如图2所示。

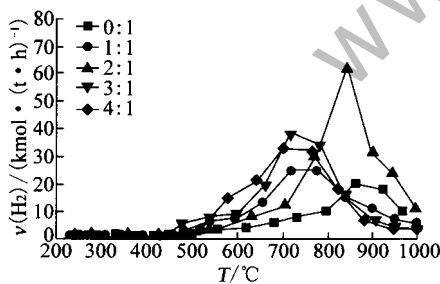
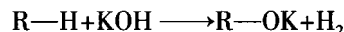


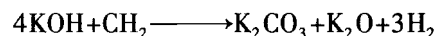
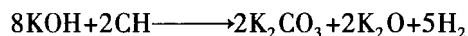
图2 H_2 生成速率随温度变化曲线

由图2可知, H_2 在 400~500 °C 附近被测出,在 700~860 °C 出现峰值,KOH 的加入使 H_2 的峰值温度 T_p 向低温区移动,并且 KOH 用量越多,峰值温度 T_p 越小,这表明 KOH 对热解反应具有催化作用,改变了煤热解的反应机理。同时 KOH 的加入也显著加快了 H_2 的生成速率,在碱煤比为 2:1 时, H_2 最大生成速率可达 61.52 $kmol/(t \cdot h)$,超过不添加 KOH 煤样的 3 倍。

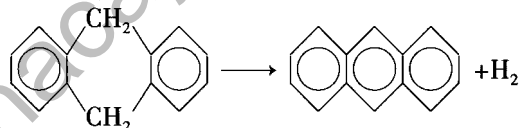
H_2 的来源有几个阶段,首先在 400~500 °C 低温阶段 KOH 是一种强亲核试剂,当温度超过 400 °C 时,KOH 熔融 KO 本身可取代煤分子中的活泼氢原子生成 H_2 :



另外,煤结构中的桥键受热很容易裂解成为活泼的自由基,Yasumasa Yamashita 等^[9] 通过实验认为碱与自由基作用基于以下反应:



随着温度升高到 600 °C 以上,由于原料煤的微晶结构并不完善,KOH 刻蚀作用加剧,同时 KOH 是一种强碱,本身可催化对碳的氧化反应。KOH 与碳层反应放出大量 H_2 。钾蒸汽具有极强的穿透和插层作用,进一步破坏煤分子的晶体结构,使反应进行程度更为完全。温度进一步升高越过峰值温度后,KOH 被大量消耗,煤本身可发生环烷烃的芳构化反应而进一步释放 H_2 :



2.2 合成气组成

色谱结果显示合成气中除 H_2 外主要还有 CH_4 , CO 和 CO_2 这 3 种气体,另还含有少量的 H_2S 和 COS 含硫气体,因含量较小,为方便比较,在分析中忽略后者。不同碱煤比下合成气中各组分的物质的量分数如图3所示。

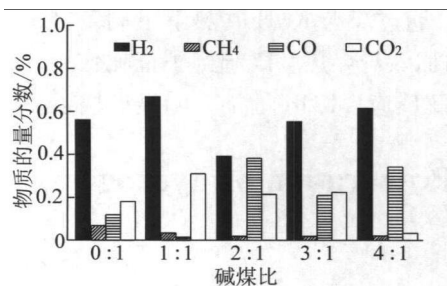


图3 碱煤比对合成气组成的影响

从图3可看出,不同碱煤比下 H_2 始终在合成气组成中占据优势,说明在试验条件下煤和 KOH 共热解可制备富氢合成气。煤的脂肪侧链受热易断裂生成少量 CH_4 ,在加入 KOH 后 CH_4 物质的量分数明显降低,这是由于 KOH 直接与脂肪侧链发生氧化反应抑制了 CH_4 的生成,这与 Jude A. Onwudili 等^[10] 的实验结果一致。CO, CO_2 的生成则呈现此

消彼长的趋势,CO,CO₂生成可能与一些含氧官能团如C—O键、酯基等断裂有关,另外,高温下K₂CO₃亦可与碳反应释放CO,而热分解产生CO₂。

2.3 碱煤比对H₂产量、转化效率的影响

采用转化效率 e_H (合成气中氢元素的质量与反应物料中氢元素的质量之比)来评价热解制氢的能力。则碱煤比对H₂产量 y_{H_2} 、制氢效率 e_H 的影响如图4所示。

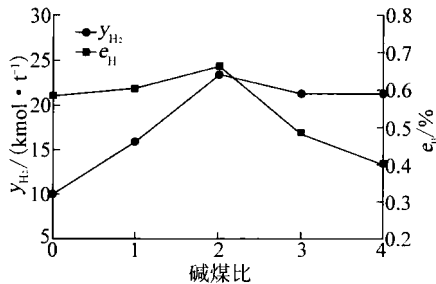


图4 碱煤比对H₂产量及转化效率 e_H 的影响

从图4可以看出,碱煤比对 y_{H_2} 、 e_H 影响趋势基本相同,先随着KOH的加入量增加, y_{H_2} 明显提高, e_H 亦有所提高,在碱煤比为2:1时达到最佳, y_{H_2} 达到23.23 kmol/t, e_H 则为0.66%。经物料衡算,煤和KOH均贡献了合成气中的H₂。当碱煤比超过2:1时, y_{H_2} 略有下降,这是由于煤在反应体系中被过量的KOH稀释而没有充分热解。而此时 e_H 急剧下降,是由于过量的KOH自身无法热解释放H₂而将含有的氢元素留在固相产物中。

3 结论

(1)通过煤与KOH共热解可制备富氢合成气。KOH的加入对煤热解既起到了催化作用,本身也参与了热解反应。KOH的加入明显加快了H₂的生成

速率,并显著提高了H₂产量;同时抑制了合成气中CH₄的生成,CO,CO₂呈现此消彼长趋势。

(2)碱煤比为2:1条件下,H₂最大生成速率、产量 y_{H_2} 和制氢效率 e_H 达到最优,分别达到61.52 kmol/(t·h),23.23 kmol/t,0.66%,反应进行充分完全。

参考文献:

- [1] 张蕾,张雷,舒新前,等.负载型金属氧化物在煤制备氢气中的应用[J].分析化学,2009,37(8):1251-1251.
- [2] 林鹏,虞亚辉,罗永浩,等.生物质热化学制氢的研究进展[J].化学反应工程与工艺,2007,23(3):2267-2268.
- [3] 王天岗,孙立,张晓东,等.生物质热解释氢的实验研究[J].山东理工大学学报(自然科学版),2006,20(5):41-42.
- [4] 张秀梅,陈冠益,孟祥梅,等.催化热解生物质制取富氢气体的研究[J].燃料化学学报,2004,32(4):446-448.
- [5] 赵丽媛,吕剑明,李庆利,等.活性炭制备及应用研究进展[J].科学技术与工程,2008,8(11):2914-2916.
- [6] Lillo-Rodenas M A, Cazorla-Amoros D, Linares-Solano A. Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH: an insight into the chemical activation mechanism[J]. Carbon, 2003, 41(2): 267-275.
- [7] 许博,王昶,郝庆兰,等.棉花秸秆催化热解特性及动力学研究[J].生物加工过程,2009,7(3):22-23.
- [8] Wang Jun, Zhang Mingxu. Catalytic effects of six inorganic compounds on pyrolysis of three kinds of biomass[J]. Thermochimica Acta, 2006, 444(1): 110-114.
- [9] Yasumasa Yamashita, Koji Ouchi. Carbonization of 3,5-Dimethylphenol-formaldehyde with NaOH[J]. Carbon, 1982, 20(1): 44-45.
- [10] Jude A. Onwudili, Paul T. Williams. Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass[J]. International Journal of Hydrogen Production, 2009, 34(14): 5455-5456.

Preparation of hydrogen-rich syngas by co-pyrolysis of coal and KOH

ZHANG Bing, TONG Shi-tang, HU Yi-fang

(College of Chemical Engineering and Technology, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

Abstract: In order to prepare hydrogen-rich syngas, do co-pyrolysis experiment of coal and KOH under the heating rate 6 °C/min, N₂ flow rate 120 mL/min. The component of syngas is analyzed using GC-TCD. The influence of Coal/KOH ratio on the characteristics of hydrogen production, syngas component and conversion efficiency is investigated. The results show that H₂ in the synas always plays dominant role no matter how coal/KOH ratio changes. Hydrogen production and conversion efficiency reach maximum when coal/KOH ratio is 2:1.

Key words: coal; KOH; co-pyrolysis; hydrogen-rich syngas