

文章编号:1671-6833(2022)04-0041-06

基于热力学的生物油重整制氢低 CO 工艺优化

刘利平, 韩顺创, 陈 硕, 方书起

(郑州大学 机械与动力工程学院, 河南 郑州 450001)

摘 要: 针对燃料电池氢源低 CO 含量的应用需求,对生物油水蒸气重整制氢工艺进行了热力学分析,并利用响应面法优化得到了高氢低 CO 工艺条件。在温度 300~1 500 K、压力 0.1~0.7 MPa 和水碳比 1.0~7.0 条件下,对生物油水蒸气重整制氢进行了热力学分析,发现高温、低压、高水碳比有利于产氢,低温、较高压力和高水碳比会抑制 CO 生成;确定反应温度、压力和水碳比为分析变量,以高氢产率和低 CO 干基摩尔浓度为优化目标,利用响应面法进行预测分析,得到了适合燃料电池应用的生物油水蒸气重整制氢低 CO 工艺条件。结果表明,预测的优化结果与相近反应条件下的实验对比结果接近;比较响应面预测优化结果的氢产率和 CO 干基摩尔浓度与 Aspen Plus 热力学模拟结果的相应值,参数误差均小于 5%。生物油水蒸气重整制氢具有高氢低 CO 效果的热力学最优条件:温度为 814.98 K,压力为 0.10 MPa,水碳比为 6.00,在此条件下,氢产率为 88.74%,CO 干基摩尔浓度为 3.07%。

关键词: 生物油;重整制氢;Aspen Plus;响应面法;燃料电池

中图分类号: TK91;TQ116.2 **文献标志码:** A **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2022.04.013

0 引言

高温聚合物电解质膜燃料电池(HT-PEMFC)是一种在 120~200 °C 运行的燃料电池,对氢源中一氧化碳(CO)的耐受度可达 3%~5%^[1-2]。目前,制氢主要原料是天然气和石油,利用生物质制氢可减少碳排放。然而生物质收集困难、运输成本较高,且热值较低。将生物质制备为生物油,储存和运输更加方便。生物油黏稠、成分复杂,生物油水相中含有乙酸、丙酮、乙二醇等轻组分,适合重整制氢^[3]。关于生物油水蒸气重整制氢,有对生物油单一模型化合物进行制氢的模拟研究^[4-6]、催化实验研究^[7-9]以及 Nabgan 等^[10]对生物油混合物的实验研究。生物油制氢得到适合燃料电池应用的低 CO 优化工艺研究还有待开展。

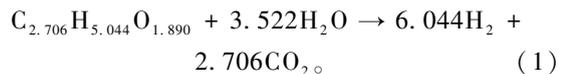
生物油制氢可为燃料电池提供氢源,分析适合燃料电池用氢需要的高氢低 CO 生物油制氢优化工艺有重要意义。本文以一定比例混合物模拟生物油轻组分,对其进行水蒸气重整制氢高氢低 CO 工艺研究。首先对生物油水蒸气重整制氢反应进行热力学计算,然后利用 Design-Expert 软件

的响应面分析法^[11],以最大 H₂ 产率和 CO 干基摩尔浓度在 3% 以下为优化条件,确定适合燃料电池应用的低 CO 生物油水蒸气重整制氢最优条件。

1 生物油重整制氢反应及分析方法

1.1 模拟生物油水蒸气重整制氢反应

生物油组分复杂,含有醇、酯、酮、酸、醛及酚类物质。参考文献[12]取定模拟生物油(主要为轻组分)的组成:每 1 mol 模拟生物油中含有乙醇 0.110 mol、乙酸甲酯 0.021 mol、羟基丙酮 0.321 mol、乙酸 0.450 mol、糠醛 0.063 mol、邻甲氧基苯酚 0.035 mol,模拟生物油分子式为 C_{2.706}H_{5.044}O_{1.890}。生物油重整制氢的总反应为



在反应体系中除有制氢反应外,还有水汽变换反应、甲烷化反应及积炭生成反应等。

1.2 分析方法

(1)吉布斯自由能最小化法。应用 Aspen Plus 分析软件中 RGibbs 反应器,选择 PR-BM 物性方法,并进行以下假设:①假设反应器处于恒温

收稿日期:2021-10-22;修订日期:2022-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52006200,22178328);河南省高等学校重点科研项目(20B480006)

作者简介:刘利平(1965—),女,河南巩义人,郑州大学副教授,博士,主要从事可再生能源转化利用的研究,E-mail:

liulp@zzu.edu.cn。

恒压状态;②假设反应达到相平衡和化学反应平衡;③反应只考虑主要产物 CH_4 、 H_2 、 CO 、 CO_2 、 $\text{C}(\text{s})$ 等。

(2) 响应面分析法 (RSM)。应用 Design-Expert 软件分析两级自变量(温度 T 、压力 p 、水碳比 S/C (水与生物油中碳的摩尔数之比))对生物油水蒸气重整产物组成的影响,对数据进行统计计算,拟合自变量与因变量之间的关系式,并分析统计结果。

1.3 分析参数定义

生物油平衡转化率:

$$X = \frac{\text{反应生物油的量}}{\text{原料中生物油的量}} \times 100\%; \quad (2)$$

H_2 产率:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{\text{气体产物中 H}_2 \text{ 的量}}{\text{理论 H}_2 \text{ 产量}} \times 100\%; \quad (3)$$

CO 干基摩尔浓度:

$$F_{\text{CO}} = \frac{\text{气体产物中 CO 的量}}{\text{气体产物除水蒸气外总物质的量}} \times 100\%。 \quad (4)$$

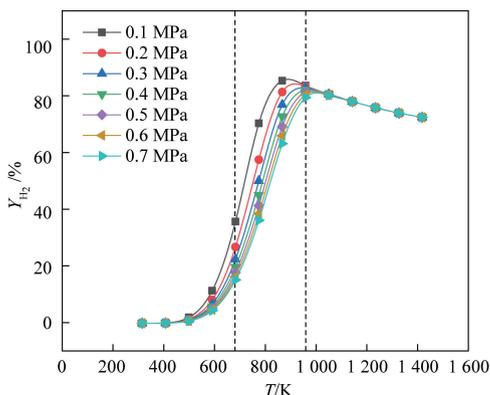
此外, CO_2 、 CH_4 干基摩尔浓度 F_{CO_2} 、 F_{CH_4} 定义与式(4)类似。

2 结果与讨论

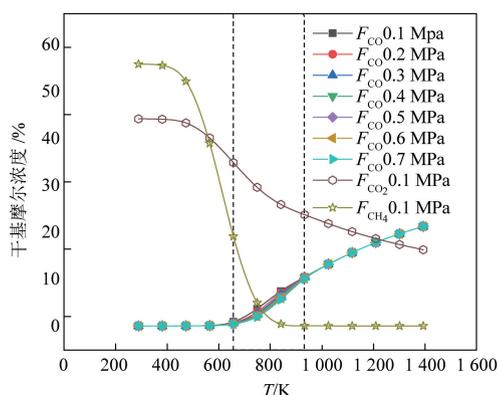
2.1 反应条件对生物油重整制氢的影响

在反应温度 300~1 500 K、压力 0.1~0.7 MPa 和水碳比 1.0~7.0 条件下,计算了生物油水蒸气重整反应,得到的生物油平衡转化率接近 100%。图 1 为反应条件对生物油重整制氢反应的影响。

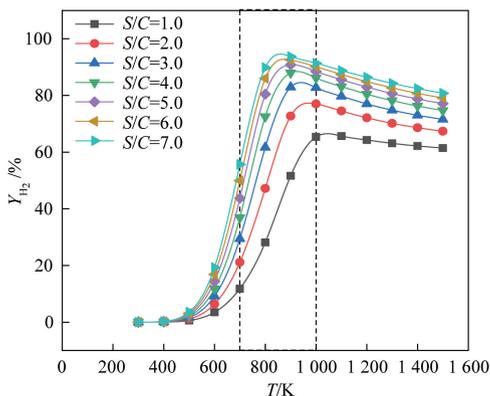
由图 1(a)可知, Y_{H_2} 随着温度的升高先增大后减小,在 800~1 200 K 时 Y_{H_2} 达到最大。由于生物油重整制氢是吸热反应,温度升高有利于反应进行;在 900 K 以后 Y_{H_2} 随温度升高又有所降低,主要是由于发生了逆水汽变换反应。压力对 Y_{H_2} 的影响主要体现在 600~1 000 K, 低压 0.1 MPa 下有最高的 Y_{H_2} , 主要是由于生物油制氢总反应是体积增大的反应。由图 1(b)可知,在 600~1 200 K 随着温度升高, F_{CO} 增加;压力对 F_{CO} 的影响主要体现在 700~1 000 K, 提高压力可稍降低 F_{CO} 的数值, 但不显著。 F_{CO_2} 在考察范围内随温度升高而逐渐降低; F_{CH_4} 在 400~900 K 随温度升高降至零,这是由于较高温下甲烷发生了水



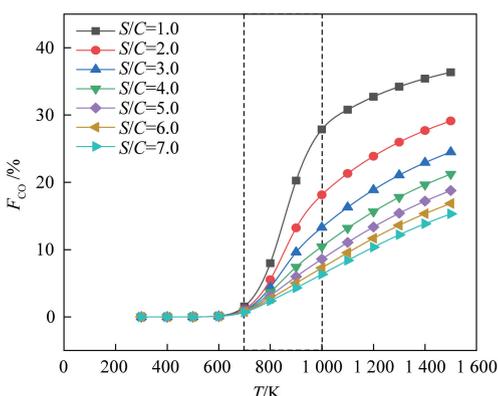
(a) 温度、压力对 Y_{H_2} 的影响 ($S/C=4.0$)



(b) 温度、压力对 F_{CO} 的影响 ($S/C=4.0$)



(c) 温度、水碳比对 Y_{H_2} 的影响 ($p=0.1 \text{ MPa}$)



(d) 温度、水碳比对 F_{CO} 的影响 ($p=0.1 \text{ MPa}$)

图 1 反应条件对生物油重整制氢反应的影响

Figure 1 Effect of reaction conditions on hydrogen production from bio-oil reforming

蒸气重整反应。由图1(c)可知, Y_{H_2} 随水碳比增大而增大,且随着水碳比的增大, Y_{H_2} 的峰值增大并向低温方向移动。由图1(d)可知, F_{CO} 随温度的升高和水碳比的降低而增加。由图1结果可知,要得到较大 Y_{H_2} 及较小 F_{CO} ,可取温度700~1000 K 和水碳比4.0~6.0及低压下进行响应面分析,在此范围内无积碳产生。过高水碳比会增加生产热负荷,因此将水碳比的上限设置为6.0。

2.2 响应面分析及结果优化

2.2.1 响应面实验方案与回归模型

根据上述结果,在较高 Y_{H_2} 范围内进行分析设计,响应面法实验变量编码及水平列于表1;将响应面分析需要的15组反应条件及吉布斯模型得到的相应条件热力学结果列于表2。

表1 响应面法实验变量编码及水平

Table 1 Codes and levels of experimental variables in response surface methodology

编码水平	X_1 温度/K	X_2 压力/MPa	X_3 水碳比
-1	700	0.1	4.0
0	850	0.2	5.0
1	1000	0.3	6.0

将参数 Y_{H_2} 、 F_{CO} 进行以温度、压力、水碳比为自变量的二次回归拟合,得到模型公式分别为式(5)、(6),其方差分析统计结果见表3。

$$Y_{H_2} = 81.30 + 26.44X_1 - 4.62X_2 + 4.30X_3 + 3.78X_1X_2 - 1.71X_1X_3 - 0.41X_2X_3 - 20.44X_1^2 + 1.20X_2^2 - 0.37X_3^2; \quad (5)$$

表3 Y_{H_2} 和 F_{CO} 的方差分析统计结果

Table 3 Statistical results of variance analysis of Y_{H_2} and F_{CO}

来源	自由度	Y_{H_2} 统计结果				F_{CO} 统计结果			
		平方和	均方值	F 值	P 值	平方和	均方值	F 值	P 值
模型	9	8 877.59	986.4	178.95	< 0.000 1	176.83	19.65	643.84	< 0.000 1
X_1	1	6 988.76	6 988.76	1 267.86	< 0.000 1	165.35	165.35	5 418.45	< 0.000 1
X_2	1	213.36	213.36	38.71	0.001 6	0.18	0.18	5.74	0.06
X_3	1	184.99	184.99	33.56	0.002 2	6.08	6.08	199.30	< 0.000 1
X_1X_2	1	114.30	114.30	20.74	0.006 1	0.03	0.03	0.90	0.39
X_1X_3	1	23.51	23.51	4.27	0.093 8	4.56	4.56	149.55	< 0.000 1
X_2X_3	1	1.37	1.37	0.25	0.639 6	0.00	0.00	0.07	0.80
X_1^2	1	1 074.01	1 074.01	194.84	< 0.000 1	0.33	0.33	10.67	0.02
X_2^2	1	3.70	3.70	0.67	0.450 2	0.01	0.01	0.17	0.70
X_3^2	1	0.36	0.36	0.065	0.809 1	0.03	0.03	1.00	0.36
残差	5	27.56	5.51			0.15	0.03		
总误差	14	8 905.15				176.98			

表2 Design-Expert 统计计算数据

Table 2 Statistical calculation data of Design-Expert

运行顺序	温度/K	压力/MPa	水碳比	$Y_{H_2}/\%$	$F_{CO}/\%$
1	700	0.1	4.0	36.90	0.88
2	1000	0.1	4.0	86.18	10.45
3	850	0.2	4.0	74.60	5.02
4	700	0.3	4.0	23.16	0.57
5	1000	0.3	4.0	85.32	10.37
6	850	0.1	5.0	89.18	4.63
7	700	0.2	5.0	33.09	0.62
8	850	0.2	5.0	81.94	4.27
9	1000	0.2	5.0	88.30	8.58
10	850	0.3	5.0	75.49	3.95
11	700	0.1	6.0	49.95	0.74
12	1000	0.1	6.0	90.12	7.29
13	850	0.2	6.0	86.92	3.69
14	700	0.3	6.0	32.31	0.50
15	1000	0.3	6.0	89.86	7.28

$$F_{CO} = 4.25 + 4.07X_1 - 0.13X_2 - 0.78X_3 + 0.06X_1X_2 - 0.76X_1X_3 + 0.02X_2X_3 - 0.36X_1^2 - 0.04X_2^2 + 0.11X_3^2. \quad (6)$$

式中: X_1 、 X_2 、 X_3 均为各项“归一值”。式(5)、(6)的回归拟合系数 R_1^2 、 R_2^2 均为0.99。在 Y_{H_2} 、 F_{CO} 残差正态分布图上,散点分布基本趋于一条直线,表明回归模型拟合效果较好。

表3中 Y_{H_2} 、 F_{CO} 回归模型的F值分别为178.95、643.84,P值均<0.000 1,说明模型(5)、(6)极显著。对于 Y_{H_2} ,参数 X_1 及二次项 X_1^2 的影响极显著($P<0.000 1$);3个自变量中, X_1 对 Y_{H_2}

的影响最大,其次是 X_2 和 X_3 ,因此应主要合理控制温度范围以获得高 Y_{H_2} 。对于 F_{CO} ,参数 X_1 、 X_3 及二次项 X_1X_3 的影响极显著($P < 0.0001$);3个自变量中, X_1 和 X_3 对 F_{CO} 的影响大,因此应主要控制温度和水碳比的范围以获得低 F_{CO} 。

2.2.2 变量的交互作用

根据图1结果,取温度700~1000 K和压力0.1~0.3 MPa进行分析,得到水碳比为4.0时压力和温度对 Y_{H_2} 和 F_{CO} 的交互影响如图2所示。由图2可知,在700~1000 K时,随温度升高, Y_{H_2} 先增加后稍降低, F_{CO} 持续增加;低压下 Y_{H_2} 数值较高,降低压力可稍降低 F_{CO} 的数值,但不显著。由此可知,温度是影响 F_{CO} 的主要因素,而压力影响较小。水碳比为4.0时,要得到较低的 F_{CO} ,至少将温度控制在880 K以下。

根据图1结果,取温度700~1000 K和水碳比4.0~6.0进行分析,得到0.1 MPa时温度和水碳比对 Y_{H_2} 和 F_{CO} 的交互影响如图3所示。由图3可知, Y_{H_2} 随温度升高先增大后减小, Y_{H_2} 随水碳比增加而增大; F_{CO} 随温度的升高和水碳比的降

低而增大。得到较高 Y_{H_2} 和较低 F_{CO} 的温度在820 K附近。

2.2.3 工艺数值优化与检验

应用RSM方法确定生物油水蒸气重整制氢高氢低CO的最佳工艺条件。优化约束条件:① Y_{H_2} 最大;② F_{CO} 达到3%及以下。得到较优及典型的3个响应面优化结果列于表4,可信度均在0.92以上。表4还列出了优化工艺数据与生物油水蒸气重整制氢实验结果^[13-14]对比,其中文献[14]的对比数据是反应中不添加氧的情况,对比结果接近,证明此优化结果可信任。运用吉布斯反应器模型,对响应面优化条件进行生物油水蒸气重整模拟检验,得到反应平衡产物,并将其与统计拟合的 Y_{H_2} 和 F_{CO} 进行对比,得到表5优化数据验证结果。经过检验,响应面预测结果 Y_{H_2} 、 F_{CO} 与Aspen Plus模拟数据的相对误差均在5%以内。在温度为814.98 K、压力为0.10 MPa、水碳比为6.00时,有最高的 H_2 产率(Y_{H_2})88.74%和较低的CO干基摩尔浓度(F_{CO})3.07%。

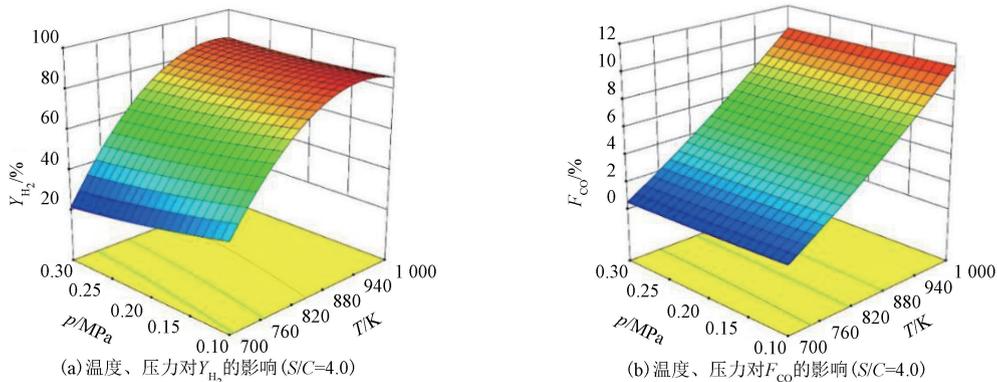


图2 温度和压力对 Y_{H_2} 和 F_{CO} 的交互影响

Figure 2 Interaction effects of temperature and pressure on Y_{H_2} and F_{CO}

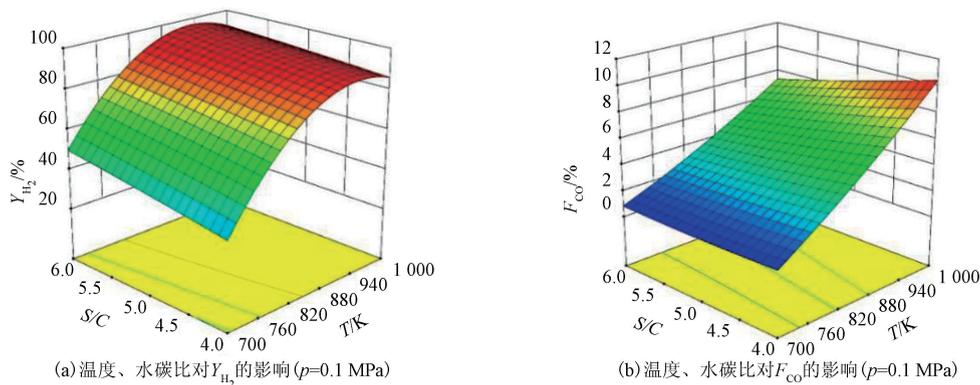


图3 温度和水碳比对 Y_{H_2} 和 F_{CO} 的交互影响

Figure 3 Interaction effects of temperature and water-carbon ratio on Y_{H_2} and F_{CO}

表4 响应面优化结果及对比

Table 4 Response surface optimization results and comparison

类别	温度/K	压力/MPa	水碳比	$Y_{H_2}/\%$	$F_{CO}/\%$	可信度
响应面优化	814.98	0.10	6.00	85.45	3.00	0.93
	814.58	0.10	5.98	85.28	3.00	0.93
	812.62	0.10	6.00	84.97	2.95	0.92
实验催化剂 15% Ni-CNTs ^[13]	773.15	0.10	6.10	78.40	1.5	
	823.15	0.10	3.80	89.80	3.0	
	823.15	0.10	6.10	92.50	1.6	
Rh/CeO ₂ -ZrO ₂ ^[14]	873.15	0.10	6.00	92.00	3.50	

表5 优化数据验证结果

Table 5 Optimized data validation results

优化反应条件			响应面预测数据		Aspen Plus 模拟数据		相对误差	
温度/K	压力/MPa	水碳比	$Y_{H_2}/\%$	$F_{CO}/\%$	$Y_{H_2}/\%$	$F_{CO}/\%$	$Y_{H_2}/\%$	$F_{CO}/\%$
814.98	0.10	6.00	85.45	3.00	88.74	3.07	3.71	2.28
814.58	0.10	5.98	85.28	3.00	88.60	3.07	3.75	2.28
812.62	0.10	6.00	84.97	2.95	88.37	3.01	3.85	1.99

3 结论

采用 Aspen Plus 分析软件并结合响应面法,对基于燃料电池应用需求的生物油水蒸气重整过程进行了热力学分析。以 H_2 产率和 CO 干基摩尔浓度为优化指标,得到了适用于高温聚合物电解质膜燃料电池的生物油水蒸气重整制氢优化工艺条件,并与相关实验结果进行了对比。

(1) 较高温度、低压及高水碳比有利于提高 H_2 产率。 H_2 产率的峰值出现在 800~1 200 K 之间;压力的增大会抑制 H_2 产生,0.1 MPa 下有最高的 H_2 产率;水碳比的增大会提高 H_2 产率,且水碳比增大会使 H_2 产率峰值向低温方向移动。

(2) 低温、较高压力和高水碳比有利于降低 CO 干基摩尔浓度。CO 干基摩尔浓度随着温度的升高而增加,提高压力和水碳比会抑制 CO 产生;压力对 CO 干基摩尔浓度影响较小,压力对 CO 干基摩尔浓度影响较大的温度在 700~1 000 K 之间。

(3) 适合燃料电池应用的生物油水蒸气重整制氢低 CO 最佳反应条件为温度 814.98 K、压力 0.10 MPa、水碳比 6.00,此时热力学上有最高 H_2 产率 88.74% 和较低 CO 干基摩尔浓度 3.07%。将统计优化数据与热力学计算及文献实验结果进行了对比,优化结果得到了验证。

参考文献:

[1] ELLAMLA H R, BUJLO P, SITA C, et al. Comparative analysis on various reformers supplied with

different fuels and integrated with high temperature PEM fuel cells [J]. Chemical engineering science, 2016, 154: 90-99.

[2] VÁZQUEZ F V, SIMELL P, PENNANEN J, et al. Reactor design and catalysts testing for hydrogen production by methanol steam reforming for fuel cells applications [J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(2): 924-935.

[3] 张方柏. 生物质油催化重整制氢用镍基催化剂研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
ZHANG F B. Catalytic reforming of bio-oil for hydrogen production over Ni-based catalysts [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.

[4] 包秀秀. 生物油轻质组分模型化合物重整制氢研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2015.
BAO X X. Research about the steam reforming of model compound of bio-oil light component for hydrogen production [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2015.

[5] 安森萌, 付鹏, 易维明. 乙酸水蒸气重整制氢反应的热力学分析 [J]. 太阳能学报, 2013, 34(9): 1526-1530.
AN S M, FU P, YI W M. Thermodynamic analysis of hydrogen production via steam reforming of acetic acid [J]. Acta energiae solaris sinica, 2013, 34(9): 1526-1530.

[6] 王东旭, 肖显斌, 李文艳. 乙酸水蒸气重整制氢过程的热力学分析 [J]. 新能源进展, 2017, 5(5): 346-351.

WANG D X, XIAO X B, LI W Y. Thermodynamic analysis on steam reforming of acetic acid for hydrogen

- production[J]. *Advances in new and renewable energy*, 2017, 5(5): 346-351.
- [7] HU X, LU G X. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid[J]. *Applied catalysis B: environmental*, 2010, 99(1/2): 289-297.
- [8] WANG S R, CAI Q J, ZHANG F, et al. Hydrogen production via catalytic reforming of the bio-oil model compounds: acetic acid, phenol and hydroxyacetone [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2014, 39(32): 18675-18687.
- [9] 赵星岭. 乙二醇低温蒸汽重整制氢的研究[D]. 烟台: 烟台大学, 2016.
ZHAO X L. Research on hydrogen production from steam reforming of ethylene glycol at low temperature [D]. Yantai: Yantai University, 2016.
- [10] NABGAN W, TUAN ABDULLAH T A, MAT R, et al. Acetic acid-phenol steam reforming for hydrogen production: effect of different composition of La_2O_3 - Al_2O_3 support for bimetallic Ni-Co catalyst[J]. *Journal of environmental chemical engineering*, 2016, 4(3): 2765-2773.
- [11] 陈俊英, 周航宇, 唐焕妍, 等. 响应面法优化纤维素基载体固定糖化酶的研究[J]. *郑州大学学报(工学版)*, 2019, 40(2): 66-71.
CHEN J Y, ZHOU H Y, TANG H Y, et al. Optimization for cellulose carrier immobilized glucoamylase by response surface methodology [J]. *Journal of Zhengzhou university (engineering science)*, 2019, 40(2): 66-71.
- [12] LI W, PAN C Y, ZHANG Q J, et al. Upgrading of low-boiling fraction of bio-oil in supercritical methanol and reaction network [J]. *Bioresource technology*, 2011, 102(7): 4884-4889.
- [13] HOU T, YUAN L X, YE T Q, et al. Hydrogen production by low-temperature reforming of organic compounds in bio-oil over a CNT-promoting Ni catalyst [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2009, 34(22): 9095-9107.
- [14] ARANDIA A, REMIRO A, OAR-ARTETA L, et al. Reaction conditions effect and pathways in the oxidative steam reforming of raw bio-oil on a Rh/CeO₂-ZrO₂ catalyst in a fluidized bed reactor [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2017, 42(49): 29175-29185.

Process Optimization of Bio-oil Reforming for Hydrogen Production with Low CO Based on Thermodynamics

LIU Liping, HAN Shunchuang, CHEN Shuo, FANG Shuqi

(School of Mechanical and Power Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: According to the application demand of low CO content in fuel cell hydrogen source, the thermodynamic analysis of bio-oil steam reforming process for hydrogen production was carried out, and the process conditions of high hydrogen and low CO were optimized and obtained by response surface method. Firstly, the thermodynamic analysis of hydrogen production by bio-oil steam reforming was carried out in the range of temperature 300-1 500 K, pressure 0.1-0.7 MPa and water to carbon ratio 1.0-7.0. The results showed that high temperature, low pressure and high water to carbon ratio were favorable for hydrogen production, while low temperature, higher pressure and high water to carbon ratio could inhibit the formation of CO. Then, reaction temperature, pressure and water to carbon ratio were determined as the analysis variables, and the high hydrogen yield and low CO dry basis molar concentration were taken as the optimization objectives. The response surface method was used for prediction and analysis, and the low CO process conditions of hydrogen production by bio-oil steam reforming suitable for fuel cell application were obtained. The optimized results were compared with the experimental results under similar reaction conditions, and the values were close. Comparing the hydrogen yield and CO dry basis molar concentration of response surface prediction optimization results with those of Aspen Plus thermodynamic simulation results, the parameter error was less than 5%. The thermodynamic optimal conditions for hydrogen production by bio-oil steam reforming with the effect of high hydrogen and low CO were obtained as follows: temperature 814.98 K, pressure 0.10 MPa and water carbon ratio 6.00. In these conditions, the yield of hydrogen was 88.74% and the dry basis molar concentration of CO was 3.07%.

Keywords: bio-oil; reforming for hydrogen production; Aspen Plus; response surface method; fuel cell