

基于 Aspen Plus 的玉米芯气化制合成气系统设计及优化

李景煜¹, 孟晓晓¹, 刘梁颖¹, 司徒卉隽¹, 谢华清², 孙锐¹

(1. 哈尔滨工业大学能源与科学工程学院, 哈尔滨 150001; 2. 东北大学冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: 本研究以玉米芯为原料, 基于 Aspen Plus 提出了一种二段式气化重整反应系统, 通过合理调整热解气化和 CO₂/H₂O 混合重整段的反应条件, 不仅能降低焦油的生成, 协同消耗 CO₂ 实现“碳负排放”, 而且能将生物质定向转化为用于甲醇、甲烷合成的目标合成气。通过能量分析, 在保证外界供能最小的条件下, 研究发现, 500 °C 热解, 制取甲醇原料合成气 ($V_{H_2}/V_{CO} = 2$) 的最佳重整条件为 $N_{CO_2}/N_C = 0.5$ 、 $N_{H_2O}/N_C = 2$ 、温度为 770 °C; 制取甲烷原料合成气 ($V_{H_2}/V_{CO} = 3$) 的最佳重整反应条件为 $N_{CO_2}/N_C = 0$ 、 $N_{H_2O}/N_C = 2$ 、温度为 770 °C。

关键词: 生物质气化重整; Aspen Plus; 热解气脱焦; 热力学分析; 能量分析

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 1006-8740(2024)05-0437-10

Design and Optimization of a Corn Cob Gasification to Syngas System Based on Aspen Plus

Li Jingyu¹, Meng Xiaoxiao¹, Liu Liangying¹, Situ Huijuan¹, Xie Huaqing², Sun Rui¹

(1. School of Energy and Science Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China;

2. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: This study proposed a two-stage gasification and reforming reaction system based on Aspen Plus, utilizing corn cobs as the feedstock. By appropriately adjusting the reaction conditions of the pyrolysis stage and the CO₂/H₂O mixed reforming stage, the generation of tar can be reduced, and CO₂ can be co-consumed to achieve "carbon-negative emissions". Moreover, the biomass could be selectively converted into target synthesis gas for methanol and methane synthesis. The energy analysis shows that, under the minimum external energy input, the optimal reforming condition for generating methanol synthesis gas ($V_{H_2}/V_{CO} = 2$) is $N_{CO_2}/N_C = 0.5$, $N_{H_2O}/N_C = 2$, and 770 °C, and that for generating methane synthesis gas ($V_{H_2}/V_{CO} = 3$) is $N_{CO_2}/N_C = 0$, $N_{H_2O}/N_C = 2$, and 770 °C.

Keywords: biomass gasification and reforming; Aspen Plus; pyrolysis gas tar removal; thermodynamic analysis; energy analysis

随着人口数量的不断增长以及全球经济的高速发展, 世界能源的需求量以及消耗量正在与日俱增。以煤、石油、天然气等为代表的传统化石能源经

过长期使用排放了大量温室气体^[1]。全世界每年化石燃料燃烧导致 80% ~ 90% 的碳排放^[2], 而中国作为能源使用大国, 早在 2017 年全国能源消费所产生的

收稿日期: 2024-03-19.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金联合引导项目(LH2023E045).

作者简介: 李景煜(1999—), 男, 博士研究生, 202327064@qq.com.

通信作者: 孟晓晓, 女, 博士, 副教授, mengxiaoxiao@hit.edu.cn.

CO₂ 排放量就超过 90 多亿吨, 占全球总排放量的 27%, 成为世界碳排放第一大国^[3]. 此外, 随着“碳达峰”和“碳中和”目标的提出, 中国在未来一段时间会加快清洁可再生能源技术的研究, 提升其在能源消费结构中的占比.

生物质作为公认的后化石时代唯一的碳源, 其能源储量在世界能源总量中的占比达 10% ~ 14%^[4], 在一些发展中国家可占到全国能源总消耗的 30%^[5]. 我国每年的生物质生产总量就相当于 $8 \times 10^8 \sim 10 \times 10^8$ 吨标准煤^[6], 为生物质大规模使用提供了基础条件. 生物质不仅在发电行业装机容量连年提升^[7], 而且在化工领域同样也受到广泛关注, 研究表明: 理论上分析采用生物质为原料制取甲醇碳排放基本为零^[8], 利用生物质代替煤进行气化制取 V_{H_2}/V_{CO} 为 3 的合成气是很好的甲烷化反应原料^[9].

目前生物质主要利用方法有: 生物化学法^[10]、热化学方法^[11]、电化学法等^[12]. 其中热化学法作为主流利用技术^[13], 技术较为成熟、生产周期短、适合工业大规模生产. 而热化学法中的热解、气化、重整技术, 能在高温条件下利用气化剂将生物质转变为甲烷、CO、氢气等小分子物质, 不仅能用于发电、供热和燃料电池等, 通过调整反应条件还可以控制产气成分生产高品质化工产品, 但同时需要降低副产物焦油的生成, 以防止堵塞管道和生物质能量利用率低的问题.

按照气化剂种类的不同, 生物质气化技术包括了水蒸气气化、空气/氧气气化、CO₂ 气化在内的等多种气化方式, 国内外学者也进行了广泛研究. 水蒸气气化反面, Yang 等^[14]利用流化床气化系统, 探究了温度、水碳比、流化数等因素对合成气品质的影响, 发现水蒸气/碳比为 0.9 ~ 1.0, 温度为 800 °C, 流化数为 1.4 时产气品质较好. Hu 等^[15]通过研究多种生物质超临界水气化过程的化学和动力学, 阐明了生物质超临界水气化的作用机理, 认为该技术用于含水量较高生物质的气化生产可燃气体方面具有优势. 空气气化生物质方面, 车得勇等^[16]利用 Aspen Plus 软件研究了稻壳在固定床上的气化反应特性, 发现随着空气当量比的增加, 反应所需温度、H₂ 和 CO 含量增加, 而 CH₄ 和 CO₂ 含量及气化效率会降低. CO₂ 气化方面, Lee 等^[17]对比了红辣椒秸秆在 N₂ 和 CO₂ 气氛下的热解反应, 发现 CO₂ 的加入加快了秸秆中有机物的热裂解反应, 明显降低了焦油的产生. 在温度为 600 °C 条件下, CO₂ 气氛下热解产物中的焦油含量减少了 33.8%, CO 生成量增加 300%. Guizani 等^[18]研究了 850 °C 下生物质在 CO₂ 气氛下的热解, 发现产物中 CO 含量增加明显, 气化产生的焦炭面积相比

N₂ 气氛下增加了 6 倍, 实验结果表明 CO₂ 对生物质热解有着明显的促进作用. 将 CO₂ 作为气化剂用于生物质气化重整, 不仅可以消耗掉大量的 CO₂, 实现“碳负增长”; 还能通过合理控制反应条件, 降低焦油的产生, 制取用于甲醇、甲烷生产的高价值合成气^[19], 实现变“废”玉米芯、CO₂ 为“宝”, 制备出高品质目标合成气.

本研究借助 Aspen Plus 软件搭建了二段式热解气化-重整反应模型, 通过热解气化段采取实验及模拟相结合的方法, 探究了温度对玉米芯热解产物(焦油、产气、焦炭)的影响. 进一步利用二段式模型对重整反应进行热力学分析, 探究温度、水碳比、碳碳比等因素对重整反应产气的影响, 并筛选出产气符合预设值 V_{H_2}/V_{CO} 为 2 和 3 的组别进行能量分析, 最终对比找出利用玉米芯制取甲醇原料合成气 ($V_{H_2}/V_{CO} = 2$) 和甲烷原料合成气 ($V_{H_2}/V_{CO} = 3$) 的最佳重整条件.

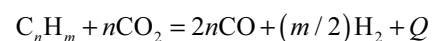
1 实验材料和方法

1.1 CO₂ 气化重整制合成气流程的搭建

1.1.1 模型的提出及研究内容

生物质在气化过程难以避免地会有焦油的产生, 其存在会对后续产气利用及设备造成极大危害, 降低和去除产气中的焦油对生产安全及制取高品质清洁气化气, 有着十分重要的意义. 自从 20 世纪 90 年代美国提出二段法制取氢气^[20], 即“先将生物质热解制备出生物油, 再以水蒸气为介质对生物油催化重整制取氢气”以来, 学者便围绕生物质的气化重整技术进行了很多相关研究. Valle 等^[21]以 Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ 为催化剂, 在 550 ~ 700 °C 重整温度范围内, 探究了重整温度、水碳比对所选生物质松木屑反应产物中产品产率、催化剂性能、焦油转化率等指标的影响发现: 温度对氢气产率影响很大, 当温度为 650 °C、水碳比为 6、催化剂生物质质量比为 0.1 时, 氢气的产率较高.

李荣泉等^[22]以水蒸气为气化剂, 探究了催化重整热解油过程中影响碳和氢气产生的主要因素, 提出了连续式重整吸附制氢工艺, 对应工艺的最佳反应温度为 750 ~ 800 °C. 二段式热解气化-重整反应不仅可以有效解决传统热解气化产气中焦油含量较多的问题, 而且可以充分利用热解气化段热量及产物焦炭的化学能. 生物质气化重整反应中焦油能与 CO₂ 反应生成 H₂ 和 CO, 反应方程为



式中: Q 为反应热, kJ/mol. 以 CO₂ 为重整介质, 既可以消耗利用 CO₂, 又可以对焦油进行去除. 与湿法相

气、焦炭和焦油,而后利用气化介质对含焦油的热解气进行重整提质,获得目标产物.通过探究温度对热解反应段产物的影响,可为后续流程模拟提供数据支撑.实验选取了中国东北地区常见的农作物玉米芯,其工业分析和元素分析结果见表1.

表1 玉米芯工业分析和元素分析结果

Tab.1 Proximate analysis and ultimate analysis of corn cob

工业分析/%				
M_{ad}	V_{ad}	$F_{C, ad}$	A_{ad}	
1.39	79.00	15.85	3.76	
元素分析/%				
w_C	w_H	w_O	w_N	w_S
44.63	5.92	48.86	0.45	0.15

实验装置如图3所示,包括质量流量控制系统、温度控制装置、固定式反应器、水冷系统和气体分析装置等5部分.

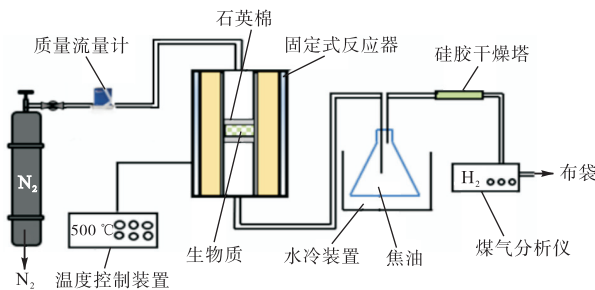


图3 热解实验装置示意

Fig.3 Pyrolysis experimental setup

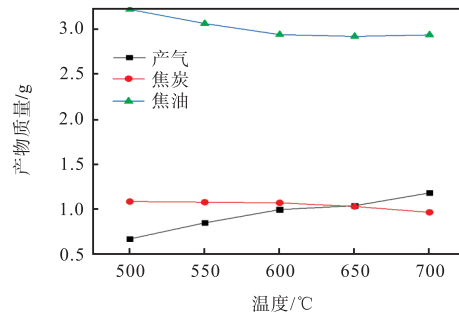
具体实验步骤如下:称取5g生物质和适量石英棉,将生物质均匀包裹在石英棉中放入反应器.将脱脂棉放入反应器底部,用于过滤焦油.将反应器与通气管道连接好,检查装置的气密性.将加热炉按一定速度升温至热解温度并保持不变,玉米芯放入反应器加热40min.利用烟气分析仪测定热解产气中 H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 、 N_2 的成分,应注意烟气分析仪的启动应该与反应器放入加热炉同时进行.待实验结束冷却至室温,停止通气并取出石英棉,称量石英棉中焦炭质量.改变热解温度共5组(分别为 $500^\circ C$ 、 $550^\circ C$ 、 $600^\circ C$ 、 $650^\circ C$ 、 $700^\circ C$),每组实验做3次取平均值.

2 结果与讨论

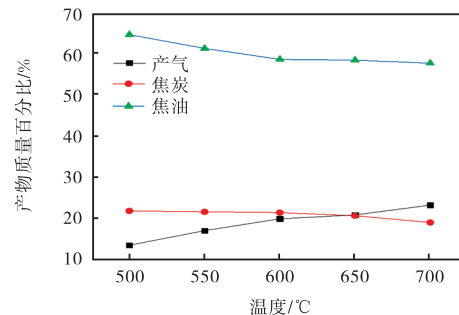
2.1 热解实验结果

热解实验结果如图4所示.随着温度的升高,焦炭、焦油质量减少,产气质量增加.气体产物中 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2 体积明显增加, C_nH_m 体积增加较为缓

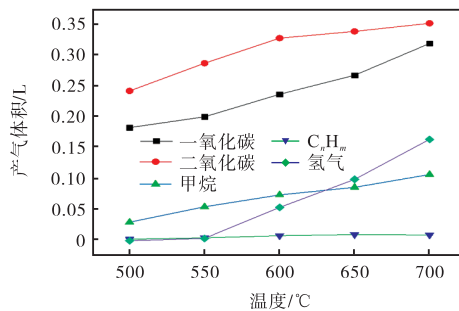
慢,说明升温有助于焦油、焦炭转化为小分子气体,但 CO 、 CO_2 体积分数却呈明显的下降趋势, H_2 体积分数上升,表明热解段升温对 H_2 产生的促进作用高于对 CO 的促进作用.仅依靠热解反应,生物质得不到充分的利用并且主要存在于热解产物焦油中,只有少部分生物质能转化为小分子气体的化学能.



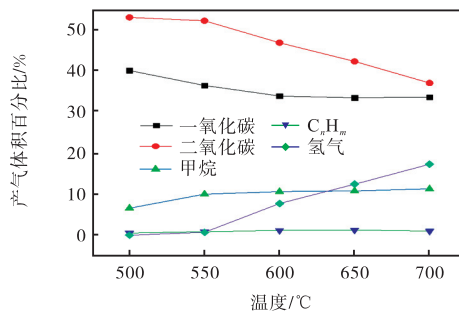
(a) 热解产物质量



(b) 产物质量百分数



(c) 产气体积



(d) 产气中各种气体体积百分数

图4 热解实验参数随温度变化曲线

Fig.4 Temperature variation curves of pyrolysis experiment result

提升热解温度虽然能够使 H_2 、 CO 等小分子产气的体积得到一定程度提升,但由于产气质量在热解产物质量中的占比一直保持在 25% 以下的较低水平,使得能量投入和所得不呈正比.因此需要对含焦油的热解气进行重整,在较低能耗前提下提升产气体积和产气品质.

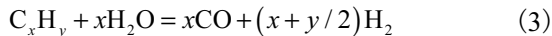
2.2 重整反应热力学分析

2.2.1 影响因素及考察指标

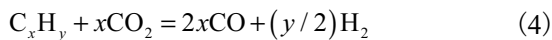
气化重整温度^[23]、 CO_2 含量^[24]、水蒸气含量^[25]已被证实是影响生物质气化重整的关键参数,主要通过影响水煤气反应(1)、水煤气变换反应(2)、烃重整反应(3)和(4)、甲烷重整反应(5)和(6)影响气化重整反应结果.



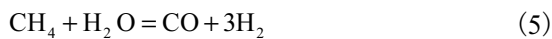
烃类 H_2O 重整:



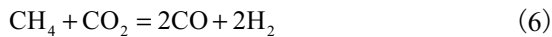
烃类 CO_2 重整:



甲烷 H_2O 重整:



甲烷 CO_2 重整:



本研究以重整反应器 B3 的反应温度、水碳比(7)、碳碳比(8)为变量,探究 3 个参数对重整反应 H_2 体积、 CO 体积、 H_2 与 CO 的总体积、 H_2 与 CO 体积比(9)的影响,相关定义式如下:

水碳比:

$$N_{H_2O}/N_C = \frac{\text{进入B3中的H}_2\text{O摩尔流量}(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})}{\text{热解气中C元素摩尔流量}(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})} \quad (7)$$

碳碳比:

$$N_{CO_2}/N_C = \frac{\text{进入B3中的CO}_2\text{摩尔流量}(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})}{\text{热解气中C元素摩尔流量}(\text{kmol} \cdot \text{h}^{-1})} \quad (8)$$

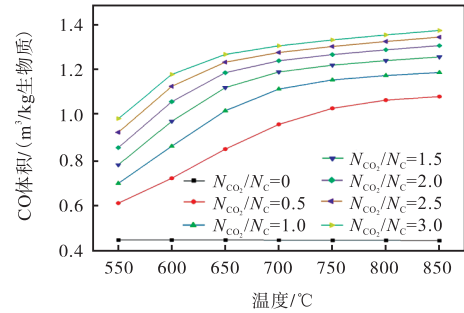
H_2 体积、 CO 体积、 H_2 与 CO 的总体积:

$$\text{体积} = [\text{进入B3中的H}_2、\text{CO、H}_2 + \text{CO体积流量}(\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})] / [\text{生物质质量流量}(\text{kg} \cdot \text{h}^{-1})] \quad (9)$$

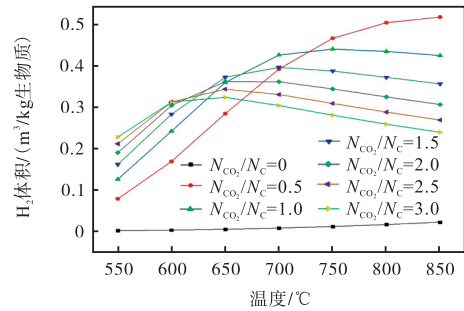
2.2.2 温度、水碳比、碳碳比对重整反应的影响

如图 5 所示,当水蒸气不参与重整反应,仅有 CO_2 作为气化剂参与重整反应时,随着碳碳比增加,

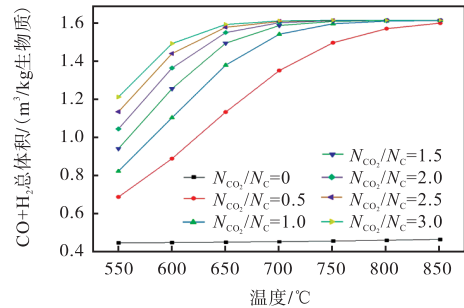
CO 体积增加, H_2 体积减少, CO_2 的加入促进了反应(2)逆向移动.



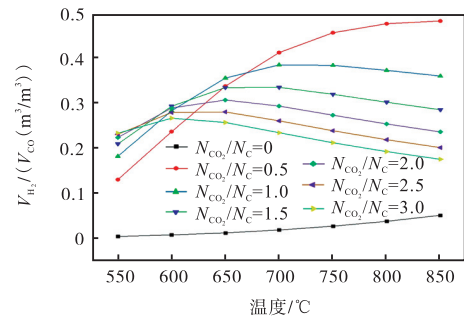
(a) CO 体积



(b) H_2 体积



(c) $CO+H_2$ 总体积



(d) V_{H_2}/V_{CO}

图 5 无水蒸气协同,不同碳碳比下 CO 体积 H_2 体积 $CO + H_2$ 总体积 H_2/CO 随温度变化曲线

Fig.5 No water vapor synergism, different CO_2/C conditions CO volume H_2 volume total $CO + H_2$ volume H_2/CO versus temperature curve

Salaudeen 等^[26]研究结果同样表明: CO_2 作为共气化剂影响 Boudouard 反应,促进 CO 生成的同时降

低了 H₂ 浓度使 V_{H₂}/V_{CO} 比例降低相吻合. 此外, 合成气总体积也随碳碳比增加而提升, 增加气化剂含量有助于整体气化过程. 随着温度的升高, H₂ 体积先升高再下降, 并在 650 ~ 750 °C 温度区间内达到最大, CO 体积、H₂ + CO 总体积都是先升高再趋于平缓, 焦油将含量降低. 说明升温能够促进重整反应进行, 产生更多的小分子气体. 在一定范围内升温, 有助于促进 CO₂ 气化焦油生成 CO 和 H₂ 两者体积都会增加, 但较高的温度会抑制水煤气变换向 H₂ 产生方向进行, 使得 H₂ 达到峰值后降低.

虽然 H₂ 与 CO 体积比会随着温度升高呈现先增加后减小的趋势, 但两者最大比值达不到预期值 2 和 3, 仅依靠 CO₂ 重整不能实现预期目标. 因此研究模拟了水蒸气(不同水碳比)参与重整反应条件下, CO₂/H₂O 混合重整反应对产气的影响, 操作参数如表 2 所示.

表 2 重整反应水碳比、碳碳比和温度取值

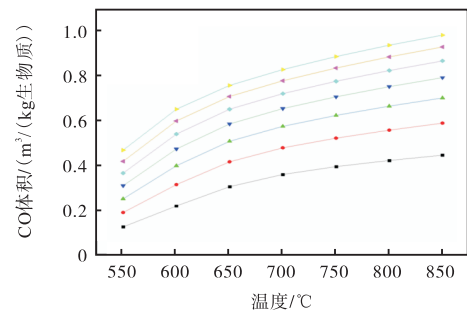
Tab.2 H₂O/C, CO₂/C and temperature of reforming reaction

影响因素	取值
H ₂ O/C	0, 1, 2, 3, 4, 5, 6
CO ₂ /C	0, 0.5, 1, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0
温度/°C	550, 600, 650, 700, 750, 800, 850

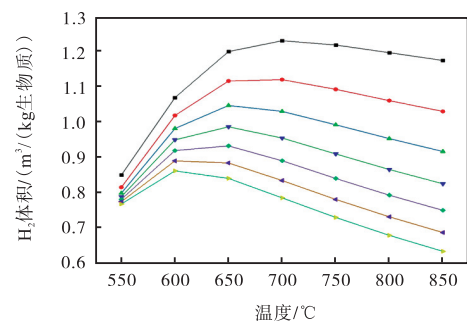
由于在水碳比为固定值条件下, 计算发现 4 个考察指标随温度和碳碳比变化趋势大致相同, 并且水蒸气的加入对氢气体积提升作用明显, 因此选择水碳比为 2 的模拟结果为例, 分析水蒸气的加入对指标的影响, 结果如图 6 所示.

研究认为氢气体积增加是因为水蒸气促进了反应(1)、(2)、(3)、(5)的正向进行, 同时有水蒸气协同重整产气中 CO 体积相比无水时明显降低, 侧面证明水煤气变换是影响重整过程的主要反应, 这与 Hu 等^[27]的研究类似. H₂ + CO 总体积相比于无水情况下得到了明显提升, 水蒸气的加入在提升产氢量的同时, 使得产气总体积升高. 在有水参与并且水碳比保持不变时, H₂ + CO 总体积随温度变化与无水趋势相同, 说明温度对反应的影响类似. 受水蒸气加入影响最大的是 H₂ 与 CO 体积比, 相比无水情况, 水蒸气的存在导致 H₂ 与 CO 体积比达到并超过 2 和 3, 并且随着温度升高二者比值不断降低, 与无水时先增加再减少的趋势不同, 通过选择合适的重整温度有助于实现目标合成气的制备. 因此通过增大模拟温度取值范围, 选取出 H₂ 与 CO 体积比达到预设值, 并且产气量较大的组别对应的重整反应条件, 并对温度进行了拟合, 相应结果见图 7 所示.

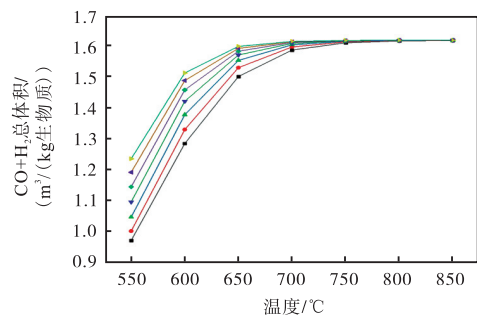
当合成气满足制取甲醇要求时, 即保证 H₂ 与 CO 体积比为 2, 研究发现: 在 H₂ + CO 总体积为 1.61 m³/kg 生物质附近处, 条件① N_{CO₂}/N_C = 0.5,



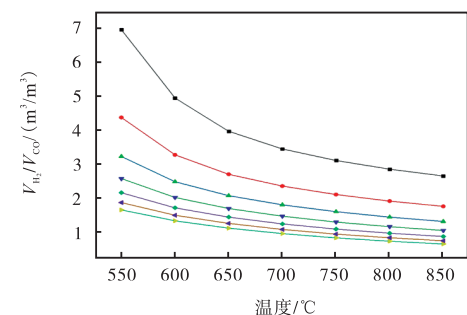
(a) CO 体积



(b) H₂ 体积



(c) CO+H₂ 体积



(d) V_{H₂}/V_{CO}

— N_{CO₂}/N_C=0; — N_{CO₂}/N_C=1.0; — N_{CO₂}/N_C=2.0; — N_{CO₂}/N_C=3.0
 — N_{CO₂}/N_C=0.5; — N_{CO₂}/N_C=1.5; — N_{CO₂}/N_C=2.5;

图 6 水蒸气协同, 不同碳碳比下 CO 体积 H₂ 体积 CO + H₂ 总体积 H₂/CO 随温度变化曲线

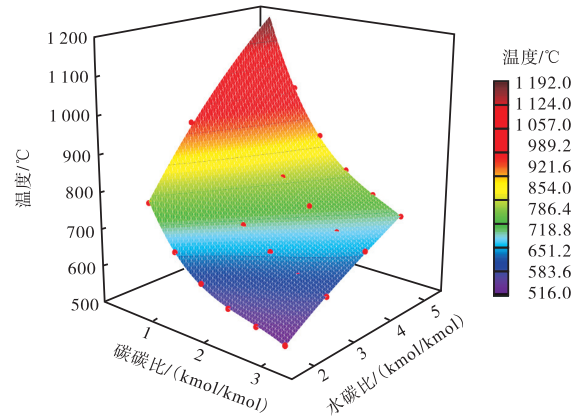
Fig.6 Water vapor synergism, different CO₂/C conditions CO volume H₂ volume total CO + H₂ volume H₂/CO versus temperature curve

$N_{H_2O}/N_C = 2$, 770 °C 重整; 条件② $N_{CO_2}/N_C = 1$, $N_{H_2O}/N_C = 2$, 660 °C 重整; 条件③ $N_{CO_2}/N_C = 0.5$, $N_{H_2O}/N_C = 3$, 950 °C 重整, 相比于高水碳比情况, 能有效避免重整温度较高、水汽化吸热引起的能量消耗过

大的问题, 适合进行后续能量分析, 如图 7(a) 所示. 同理筛选制取合成气满足制取甲烷的 5 组重整反应条件, 见图 7(b). 结合后续系统能量分析, 可以找出二段式热解-重整制取目标合成气的最优反应条件.

$V_{H_2}/V_{CO} = 2$ 筛选出的对应反应条件				
重整温度/°C	$N_{H_2O}/N_C = 2$	$N_{H_2O}/N_C = 3$	$N_{H_2O}/N_C = 4$	$N_{H_2O}/N_C = 5$
$N_{CO_2}/N_C = 0.5$	① 770	② 950		
$N_{CO_2}/N_C = 1.0$	660	③ 790	900	1 000
$N_{CO_2}/N_C = 1.5$	600	710	800	880
$N_{CO_2}/N_C = 2.0$	560	660	740	800
$N_{CO_2}/N_C = 2.5$	540	620	690	750
$N_{CO_2}/N_C = 3.0$	520	590	660	710

$V_{H_2}/V_{CO} = 3$, 各温度对应的 H_2+CO 总体积				
H_2+CO 总体积/(m^3/kg 生物质)	$N_{H_2O}/N_C = 2$	$N_{H_2O}/N_C = 3$	$N_{H_2O}/N_C = 4$	$N_{H_2O}/N_C = 5$
$N_{CO_2}/N_C = 0.5$	① 1.611 6	② 1.614 8		
$N_{CO_2}/N_C = 1.0$	1.566 4	③ 1.614 2	1.614 8	1.614 8
$N_{CO_2}/N_C = 1.5$	1.418 6	1.610 8	1.614 6	1.614 8
$N_{CO_2}/N_C = 2.0$	1.218 2	1.600 2	1.614 0	1.614 7
$N_{CO_2}/N_C = 2.5$	1.112 2	1.571 5	1.611 9	1.614 5
$N_{CO_2}/N_C = 3.0$	0.992 6	1.519 9	1.608 6	1.613 9

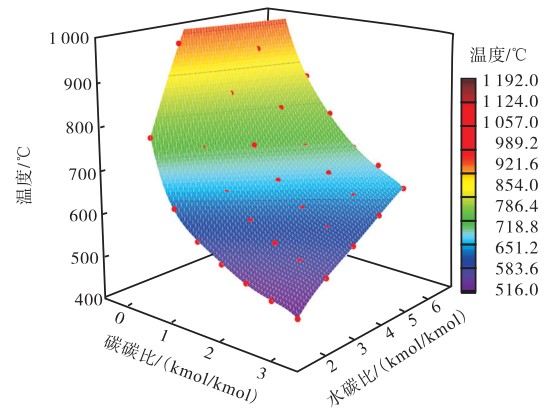


温度拟合结果: $T = -290.68x + 310.40y - 89.57xy + 158.58x^2 - 26.40y^2 + 9.92x^2y + 3.62xy^2 - 25.30x^3 + 1.09y^3 + 437$

(a) 甲醇

$V_{H_2}/V_{CO} = 3$, 各温度对应的 H_2+CO 总体积					
H_2+CO 总体积/(m^3/kg 生物质)	$N_{H_2O}/N_C = 2$	$N_{H_2O}/N_C = 3$	$N_{H_2O}/N_C = 4$	$N_{H_2O}/N_C = 5$	$N_{H_2O}/N_C = 6$
$N_{CO_2}/N_C = 0$	① 1.609 8	② 1.614 8			
$N_{CO_2}/N_C = 0.5$	1.427 3	③ 1.611 9	④ 1.614 7	1.614 8	
$N_{CO_2}/N_C = 1.0$	1.118 7	1.584 0	⑤ 1.613 6	1.614 7	1.614 8
$N_{CO_2}/N_C = 1.5$	0.906 6	1.502 4	1.607 3	1.614 0	1.614 7
$N_{CO_2}/N_C = 2.0$	0.761 5	1.370 9	1.584 1	1.611 9	1.614 2
$N_{CO_2}/N_C = 2.5$	0.633 5	1.239 4	1.544 8	1.605 9	1.613 5
$N_{CO_2}/N_C = 3.0$	0.549 7	1.117 6	1.480 5	1.593 7	1.610 9

$V_{H_2}/V_{CO} = 3$ 筛选出的对应反应条件					
重整温度/°C	$N_{H_2O}/N_C = 2$	$N_{H_2O}/N_C = 3$	$N_{H_2O}/N_C = 4$	$N_{H_2O}/N_C = 5$	$N_{H_2O}/N_C = 6$
$N_{CO_2}/N_C = 0$	① 770	② 970			
$N_{CO_2}/N_C = 0.5$	620	③ 740	④ 850	940	
$N_{CO_2}/N_C = 1.0$	560	650	⑤ 740	810	870
$N_{CO_2}/N_C = 1.5$	525	660	670	730	790
$N_{CO_2}/N_C = 2.0$	500	565	620	680	720
$N_{CO_2}/N_C = 2.5$	480	540	590	640	690
$N_{CO_2}/N_C = 3.0$	460	520	565	610	650



温度拟合结果: $T = -72.48x + 208.67y + 232.80xy + 311.70x^2 + 7.92y^2 + 170.07x^2y - 10.84xy^2 - 309.98x^3 - 1.02y^3 + 105.96x^4 - 0.74y^4 - 30.53x^3y - 17.92x^2y^2 + 7.88xy^3 - 12.78x^4 + 2.51x^3y + 1.21x^2y^2 + 0.79x^2y^3 - 0.64xy^4 + 0.08y^5 + 342.84$

(b) 甲烷

图 7 合成气达到制取甲醇和甲烷要求的重整反应条件及温度拟合图

Fig.7 Reforming reaction conditions and temperature fits for syngas to meet the requirements for the production of methanol and methane

2.3 能量分析

2.3.1 $V_{H_2}/V_{CO} = 2$ 筛选结果对应的系统能量分析

结合热力学分析筛选出的结果,对3种工况:工况1: N_{CO_2}/N_C 为 0.5, N_{H_2O}/N_C 为 2, 770 °C 重整; 工况2: N_{CO_2}/N_C 为 0.5, N_{H_2O}/N_C 为 3, 950 °C 重整; 工况3: N_{CO_2}/N_C 为 1, N_{H_2O}/N_C 为 3, 790 °C 重整的热解气化-重整反应流程进行能量分析, 预热温度设置为 200 °C, 各换热器温度如表 3 所示。

表 3 二段式气化重整流程中 $V_{H_2}/V_{CO} = 2$ 的各换热器温度

Tab.3 Temperature for each heat exchanger in a two-stage gasification reforming process with $V_{H_2}/V_{CO} = 2$

换热器	温度/°C		
	工况 1	工况 2	工况 3
HE1	407	410	300
HE2	200	200	200
HE3	407	410	300
HE4	407	410	300
HE5	200	200	200

生物质流量为 1 000 kg/h, 高温合成气和高温燃烧产物经过换热器 HE5 和 HE2 余热回收后温度统一降为 200 °C, 回收的热量全部用于 H_2O 、 CO_2 和空气的预热, 保证三者预热温度相同。通调整 3 种工况下, HE1 ~ HE5 换热器能量代数分别为 38 J/s、1 807 J/s、5 347 J/s。由于生物质流量较大, 系统额外需能量经计算发现级别在 448 J/s, 所以近似认为换热器组达到能量平衡, 无需额外供能。图 8 为合成气 $V_{H_2}/V_{CO} = 2$ 时各工况下系统额外需能量对比图。

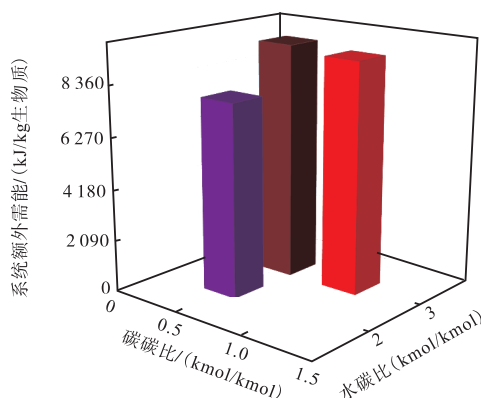


图 8 合成气 $V_{H_2}/V_{CO} = 2$ 时, 系统额外需要能量情况图

Fig.8 Additional energy requirements of the system for syngas when $V_{H_2}/V_{CO} = 2$

对于本研究所采用的玉米芯气化重整生产 V_{H_2}/V_{CO} 为 2 的合成气的最佳重整反应条件是: 碳碳比为 0.5, 水碳比为 2, 重整温度 770 °C。每千克玉米芯气化重整制合成气需要外界提供给系统 7 858 kJ

的能量, $H_2 + CO$ 总体积为 1.611 6 m³, 系统满足高产、低耗的要求。

2.3.2 $V_{H_2}/V_{CO} = 3$ 筛选结果对应的系统能量分析

热力学分析筛选出的五种工况对应的换热器温度如表 4 所示。

表 4 二段式气化重整流程中 $V_{H_2}/V_{CO} = 3$ 的各换热器温度

Tab.3 Temperature for each heat exchanger in a two-stage gasification reforming process with $V_{H_2}/V_{CO} = 3$

换热器	温度/°C				
	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5
HE1	378	382	216	200	134
HE2	200	200	200	200	200
HE3	378	382	216	200	134
HE4	378	382	216	200	134
HE5	200	200	200	200	200

预热温度越高 HE1、HE3、HE4 换热器需要的热量越多, 但将空气、 H_2O 、 CO_2 预热到较高温度再进入重整反应器, 可以减少重整反应器需要的能量, 因此要将高温介质的热量全部进行余热回收用于预热。经调整, 换热器 HE1 ~ HE5 能量代数和接近零。在 $H_2 + CO$ 总体积相差不大的情况下, 较高的重整温度和水碳比会导致大量水气化吸热, 造成热量的浪费。

图 9 为 5 种重整反应条件下系统额外需要能量情况图, 当碳碳比为 0, 水碳比为 2, 770 °C 重整时, 每千克生物质玉米芯气化重整制合成气, 需要外界提供给系统 7 410 kJ 的能量, 并能够制取 $H_2 + CO$ 的总体积为 1.609 8 m³, 系统同时满足高产、低耗的要求, 达到制取 $V_{H_2}/V_{CO} = 3$ 合成气的最佳重整反应条件。

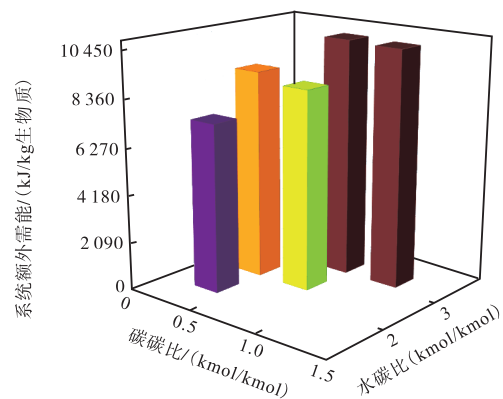


图 9 合成气 $V_{H_2}/V_{CO} = 3$ 时, 系统额外需要的能量

Fig.9 Additional energy requirements of the system for syngas when $V_{H_2}/V_{CO} = 3$

3 结论

基于生物质二段式气化重整制合成气方法, 利用

Aspen Plus 软件搭建生物质气化重整反应流程模型: 生物质先在热解反应器中分解产生焦油、焦炭和各种小分子气体, 随后含焦油的热解气在重整反应器中与 CO_2 和 H_2O 混合重整以降低焦油含量, 通过改变水碳比、碳碳比、温度等参数完成生物质合成气的定向调控, $V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}}$ 能达到 2 和 3 用于后续合成甲醇和甲烷. 该模型将热解产生的焦炭作为燃料燃烧为系统供热, 并用高温合成气和烟气的显热预热 $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 、空气和 N_{CO_2} , 降低了系统额外需能量.

(1) 通过热解实验发现, 升高温度虽然会提升产气质量, 降低焦炭和焦油的质量, 但是产物中气体质量占比一直较低, 侧面证明模型的正确性以及热解气重整提质的必要性.

(2) 通过重整反应热力学分析发现, 升温有助于 CO 的生成, H_2 体积存在峰值, 过高的温度不仅使耗能量增加, 还会水煤气变换反应(主要影响)抑制气化反应的进行. 增加碳碳比, 有助于 CO 的合成, 但不利于 H_2 产生, 而增加水碳比则与之相反. 产气中 $\text{CO} + \text{H}_2$ 会随着气化剂(CO_2 或 H_2O)含量的增加而提升, 并于某个温度达到稳定值, H_2O 和 CO_2 的相对比例存在中间值, 使得 H_2 、 CO 达到预期设定值.

(3) 结合能量分析, 本研究找出所用生物质玉米芯二段式制取目标合成气的最佳重整反应条件. 在产气 $V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}} = 2$ 时(可用于生产甲醇), 最佳重整反应条件为 $N_{\text{CO}_2}/N_{\text{C}} = 0.5$ 、 $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{C}} = 2$ 、温度为 $770\text{ }^\circ\text{C}$, 系统额外需能 7858 kJ/kg 生物质, 产生 $N_{\text{H}_2}/N_{\text{CO}}$ 总体积为 1.6116 m^3 . $V_{\text{H}_2}/V_{\text{CO}} = 3$ 时(可用于生产甲烷), 最佳重整反应条件为 $N_{\text{CO}_2}/N_{\text{C}} = 0$ 、 $N_{\text{H}_2\text{O}}/N_{\text{C}} = 2$ 、温度为 $770\text{ }^\circ\text{C}$, 系统额外需能 7410 kJ/kg 生物质, 产生 H_2/CO 的总体积为 1.6098 m^3 .

参考文献:

- [1] Yu B, Wei Y M, Gomi K, et al. Future scenarios for energy consumption and carbon emissions due to demographic transitions in Chinese households[J]. *Nature Energy*, 2018, 3(2): 109-118.
- [2] 苏王新, 孙然好. 中国典型城市群城镇化碳排放驱动因子[J]. *生态学报*, 2018, 38(6): 1975-1983.
Su Wangxin, Sun Ranhao. Driving factors of urbanization carbon emissions in typical urban agglomerations in China[J]. *Journal of Ecology*, 2018, 38(6): 1975-1983 (in Chinese).
- [3] 蒋含颖, 段祎然, 张 哲, 等. 基于统计学的中国典型大城市 CO_2 排放达峰研究[J]. *气候变化研究进展*, 2021, 17(2): 131-139.
- [4] Jiang Hanying, Duan Yiran, Zhang Zhe, et al. Research on CO_2 emission peak of typical cities in China based on statistics[J]. *Progress in Climate Change Research*, 2021, 17(2): 131-139 (in Chinese).
- [5] 王燕杰, 应 浩, 江俊飞. 生物质二氧化碳气化综述[J]. *林产化学与工业*, 2013, 33(6): 121-127.
Wang Yanjie, Ying Hao, Jiang Junfei. Summary of biomass carbon dioxide gasification[J]. *Forestry Chemistry and Industry*, 2013, 33(6): 121-127 (in Chinese).
- [6] 查湘义. 生物质能源化利用技术综述[J]. *甘肃农业*, 2014(1): 30-31.
Zha Xiangyi. Summary of biomass energy utilization technology[J]. *Agriculture of Gansu*, 2014(1): 30-31 (in Chinese).
- [7] Destek M A, Sarkodie S A, Asamoah E F. Does biomass energy drive environmental sustainability? An SDG perspective for top five biomass consuming countries [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2021, 149: 106076.
- [8] 焦耀华. 我国生物质能源产业的发展前景探究[J]. *经济研究导刊*, 2020(25): 44-45.
Jiao Yaohua. Exploration on the development prospect of biomass energy industry in China[J]. *Economic Research Guide*, 2020(25): 44-45 (in Chinese).
- [9] 杨时颖, 郑经纬, 李宝霞. 生物质制甲醇系统 CO_2 捕集过程的设计模拟及技术经济性分析[J]. *过程工程学报*, 2019, 19(6): 1250-1256.
Yang Shiyang, Zheng Jingwei, Li Baoxia. Design simulation and technical and economic analysis of CO_2 capture process in biomass methanol production system [J]. *Journal of Process Engineering*, 2019, 19(6): 1250-1256 (in Chinese).
- [10] Koupaie E H, Dahadha S, Lakeh A A B, et al. Enzymatic pretreatment of lignocellulosic biomass for enhanced biomethane production-A review[J]. *Journal of Environmental Management*, 2019, 233: 774-784.
- [11] Zhu J, Luo X, Zhang P, et al. On the understanding of various factors on enzymatic saccharification for biomass bioconversion[J]. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*, 2011, 241: 11-13.
- [12] Jeremiáš M, Pohořelý M, Svoboda K, et al. Gasification of biomass with CO_2 and H_2O mixtures in a catalytic fluidised bed[J]. *Fuel*, 2017, 210: 605-610.
- [13] Liu Wei, Liu Congmin, Parikshit Gogoi, et al. Overview of biomass conversion to electricity and hydrogen and recent developments in low-temperature electro-

- chemical approaches[J]. *Engineering*, 2020, 6: 1351-1363.
- [13] 关海滨, 张卫杰, 范晓旭, 等. 生物质气化技术研究进展[J]. *山东科学*, 2017, 30(4): 58-66.
Guan Haibin, Zhang Weijie, Fan Xiaoxu, et al. Research progress of biomass gasification technology[J]. *Science of Shandong*, 2017, 30(4): 58-66(in Chinese).
- [14] Yang H M, Liu J G, Zhang H, et al. Experimental research for biomass steam gasification in a fluidized bed[J]. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2019, 41 (16): 1993-2006.
- [15] Hu Y, Gong M, Xing X, et al. Supercritical water gasification of biomass model compounds: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 118: 109529.
- [16] 车德勇, 李少华, 杨文广, 等. 稻壳在固定床中空气气化的数值模拟[J]. *太阳能学报*, 2013, 34(1): 100-104.
Che Deyong, Li Shaohua, Yang Wenguang, et al. Numerical simulation of air gasification of rice husk in fixed bed[J]. *Journal of Solar Energy*, 2013, 34(1): 100-104(in Chinese).
- [17] Lee J, Yang X, Cho S, et al. Pyrolysis process of agricultural waste using CO₂ for waste management, energy recovery, and biochar fabrication[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 214-222.
- [18] Guizani C, Escudero S F J, Salvador S. Effects of CO₂ on biomass fast pyrolysis: Reaction rate, gas yields and char reactive properties[J]. *Fuel*, 2014, 116: 310-320.
- [19] 袁文华, 张俊霞, 杨彦林, 等. CO₂ 气氛下生物质气化制氢的数值分析[J]. *热科学与技术*, 2020, 19(5): 472-478.
Yuan Wenhua, Zhang Junxia, Yang Yanlin, et al. Numerical analysis of hydrogen production from biomass gasification in CO₂ atmosphere[J]. *Science and Technology of Heat*, 2020, 19(5): 472-478(in Chinese).
- [20] Wei R, Ayub B, Dagar V. Environmental benefits from carbon tax in the Chinese carbon market: A roadmap to energy efficiency in the post-COVID-19 era[J]. *Frontiers in Energy Research*, 2022: 10.3389/fenrg.2022.832578.
- [21] Valle B, Aramburu B, Olazar M, et al. Steam reforming of raw bio-oil over Ni/La₂O₃- α Al₂O₃: Influence of temperature on product yields and catalyst deactivation[J]. *Fuel*, 2018, 216: 463-474.
- [22] 李荣泉, 张卫东, 于震宇, 等. 生物质裂解油蒸汽重整制氢研究进展[C]// 第十届全国能源与热工学术年会. 沈阳, 2019: 1-5.
Li Rongquan, Zhang Weidong, Yu Zhenyu, et al. Research progress of hydrogen production by steam reforming of biomass oil[C]// *Proceedings of the 10th National Annual Conference on Energy and Thermal Engineering of China*. Shenyang, 2019: 1-5(in Chinese).
- [23] Prasertcharoensuk P, Bull S J, Phan A N. Gasification of waste biomass for hydrogen production: Effects of pyrolysis parameters[J]. *Renewable Energy*, 2019, 143: 112-120.
- [24] Wei G, Deng L, Yuan H, et al. Enhanced chemical looping gasification of biomass coupled with CO₂ splitting based on carbon negative emission[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 260: 115597.
- [25] Zhang S, He S, Gao N, et al. Effect of steam addition for energy saving during CaCO₃ calcination of auto thermal biomass gasification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2022, 161: 106416.
- [26] Salaudeen S A, Acharya B, Heidari M, et al. Numerical investigation of CO₂ valorization via the steam gasification of biomass for producing syngas with flexible H₂ to CO ratio[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 27: 32-41.
- [27] Hu M, Guo D, Ma C, et al. Hydrogen-rich gas production by the gasification of wet MSW(municipal solid waste) coupled with carbon dioxide capture[J]. *Energy*, 2015, 90: 857-863.