

文章编号:1671-6833(2011)03-0001-05

## 生物质裂解气制燃料醇的过程概念设计与研究

孙培勤, 王世磊, 孙绍晖, 陈俊武

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

**摘要:**运用过程概念设计的方法,使用流程模拟软件 Aspen Plus 建立了生物质裂解气制燃料醇的过程模拟与分析模型,燃料醇的构成为含乙醇为主的低碳醇。在给定工艺条件下,通过对模型的灵敏度分析发现:合成气的循环重整分率(0.0~0.9)对工艺过程的氢碳比的影响显著;合成气的循环重整分率提高后,在醇合成反应器中,CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S 等酸性气体含量能保持较低水平,但惰性气体 N<sub>2</sub> 存在累积现象且 CH<sub>4</sub> 含量(9%~13%)偏高;焦油重整器中甲烷转化率有必要提高。另外,通过对过程的含水量分析发现:水的去除以及醇-烃-合成气复杂体系的分离是该工艺需进一步研究的问题。

**关键词:**生物质;合成气;燃料醇;概念设计;过程模拟

**中图分类号:** TK6

**文献标志码:** A

### 0 引言

通过热化学法将生物质转化为醇类加以利用,是将生物质变为液态燃料的一种有效方法,该方法与发酵法制醇相比,提高了生物质中纤维素与木质素的利用率。生物质经过一定的气化方式制成合成气,然后选择合适的催化剂以及工艺<sup>[1-4]</sup>,生物质合成气最终转化成醇类,其工艺流程见图1。

目前,国内已有生物质制低碳醇的专利报道<sup>[5]</sup>;国外也有合作开发生物质合成气制醇的实例<sup>[6]</sup>。

由于生物质燃料投资的不确定性,以及制低碳醇的中试装置并不多见,因而,通常运用概念工艺过程设计(过程概念设计, Conceptual Process Design)的方法,将新方案或预期结果化成模型参数进行工艺分析与经济评价<sup>[7]</sup>。美国国家可再生能源实验室(NREL)对生物质热化学法制低碳醇的两种工艺进行了过程经济性评价<sup>[8-9]</sup>。其结论对未来的技术开发与燃料醇的成本估算有一定的指导意义,但其进行过程概念设计时采用的是未来技术进步后的预期目标参数,并未对工艺参数变化对过程的影响做详细的研究。

在研究阶段,流程模拟软件 Aspen 可用来进行概念设计,论证研究项目的可行性;在放大设计阶段,可以用来进行基础设计,为筛选多种方案提供依据<sup>[10]</sup>。笔者在美国国家可再生能源实验室提出的生物质制燃料醇工艺的基础上,运用过程概念设计的方法,使用 Aspen Plus 软件建立了模拟计算模型,讨论了工艺参数变化对过程的影响,指出了工艺过程开发中应当注意的问题。

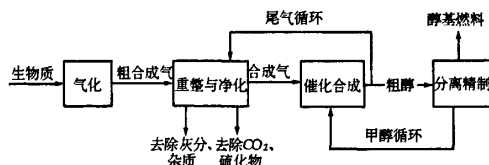


图1 生物质经热化学气化的合成气制燃料醇流程图  
Fig.1 The process producing fuel alcohols form synthesis gas through thermo-chemical gasification

### 1 模型简述与参数选定

采用水蒸气或氧气为气化剂的气化炉,其气化产物的组成能很好地满足合成燃料或氨的要求<sup>[11]</sup>。

美国国家可再生能源实验室(NREL)提出生

收稿日期:2011-01-14;修订日期:2011-02-25

基金项目:河南省教育厅自然科学基金资助项目(2011A480005);郑州市科技局项目(10PTGC380-6)。

作者简介:孙培勤(1963-),女,河南舞阳人,郑州大学教授,博士生导师,主要研究领域为石油补充替代能源及生物质能的开发,E-mail: psun@zzu.edu.cn.

物质热化学法制低碳醇的两种工艺,一种是采用水蒸气为气化剂载热体循环供热的 BCL(Battelle Columbus Laboratory)炉<sup>[8]</sup>,另一种是采用水蒸气与氧气共气化生物质直燃供热的 GTI(Gas Technology Institute)炉<sup>[9]</sup>。一般认为,低碳醇合成反应器进口最佳的  $H_2$  与  $CO$  摩尔比为 1.0~1.2。GTI 炉,其出口气  $H_2$  与  $CO$  摩尔比过高,且需要增加额外的空分设备,适宜用于合成甲醇、甲醇制汽油等对  $H_2$  与  $CO$  摩尔比要求高的燃料<sup>[9]</sup>。

笔者建立模型时,选取美国国家可再生能源实验室提出的 BCL 气化炉,相应制醇流程见图 2,产品构成为含乙醇为主的低碳醇。

### 1.1 模型流程简述

BCL 气化炉为循环流化床,有两个炉体,第一个炉体为生物质裂解气化炉,注入高温水蒸气与预干燥处理后的生物质原料;第二个炉体为燃烧炉,生物质裂解产生的生物质焦,加上下游分离精制工段产生的弛放气,与注入燃烧炉的空气发生燃烧反应。橄榄石或石砂为载热体在两炉体间循环,将燃烧炉的热量传给裂解气化炉。

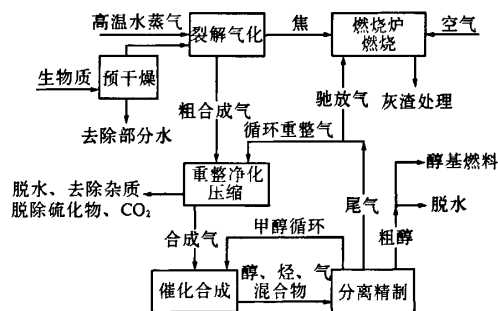


图 2 BCL 气化炉制燃料醇流程

Fig. 2 The process that produce fuel alcohols using Battelle Columbus Laboratory gasifier

BCL 气化炉制取的生物质裂解气与下游循环重整气汇合后进入焦油重整器。合成气中的焦油以及甲烷等烃类在重整催化剂作用下,发生重整反应。经焦油重整器后,大部分焦油被除去,合成气的  $H_2$  与  $CO$  摩尔比增加。随后,合成气经冷却除水后进入多段压缩工段。第一次多段压缩之后的合成气,经过脱酸工序,合成气中的大部分  $H_2S$  与  $CO_2$  被除去。净化之后的合成气经再次多段压缩后进入醇的合成与分离工段。

合成气经两段反应器反应后,进入分离精制工段。

反应器出口的气相混合物,先经过预分离装

置分离出未转化的合成气,然后进入粗醇精馏塔将含乙醇为主的低碳醇与甲醇分离出来。未转化的合成气作为尾气,一部分作为弛放气用做燃烧炉的燃料,另一部分作为循环重整气经重整净化压缩后再次进入低碳醇反应器。分离出的甲醇循环到低碳醇反应器中,用于生产更高碳数的醇。分离出的含乙醇为主的低碳醇,含有水及少量的甲醇,仍需脱水精制,以满足燃料标准。

### 1.2 流程参数选定

模拟 BCL 炉水蒸气裂解气化生物质生产低碳醇的工艺过程所使用的参数,主要依据的是美国国家可再生能源实验室<sup>[8]</sup>以及美国西北太平洋国家实验室<sup>[12-13]</sup>的技术报告文献中的数据。综合比较之后,选用目前技术水平达到工艺参数,比如焦油重整气中甲烷转化率选 20%。运用 Aspen Plus 所建立的全流程模型见图 3。

图 3 中主要装置与产品构成说明如下:

DRY-REAC 为生物质预干燥器,用于生物质预干燥处理;DECOMP 与 GASIFIER 为生物质热解炉,GASSEF 为热解炉气固分离装置,COMBU 为燃烧炉,ASH-REMO 为燃烧炉除灰装置,这几个装置构成 BCL 炉的主体;REFORMER 为焦油重整器,H2OSEP2 为分子筛脱水装置,ACIDREMO 为酸气脱除装置,MULTICOMP1 与 MULTICOMP2 均为多段压缩机,这几个装置完成裂解气的重整、净化与压缩。HAS-1 与 HAS-2 分别为第一段与第二段醇类合成反应器;PRESEP 为预分离装置,MAS 为甲醇分离塔,这几个装置完成反应产物的分离;MAS 为低碳混合醇的简称,HAS 为含乙醇为主的低碳醇产品的简称。

模拟选用的参数如下:

(1) 生物质参数<sup>[8]</sup>:含水质量百分数为 50% 的杨木,其元素分析组成为:灰分 0.92%、碳 50.88%、氢 6.04%、氮 0.17%、硫 0.09%、氧 41.90%,生物质预干燥后含水质量百分数为 5%。

(2) 气化炉参数<sup>[8]</sup>:裂解气化炉的日处理量为 4 000 t/d(干基为 2 000 t/d);气化剂水蒸气与生物质的质量比为 0.398;气化炉出口气  $H_2$  与  $CO$  摩尔比为 0.6,其组分为  $H_2O$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_{10}H_8$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$ 。

(3) 焦油重整器中各种烃类的转化率<sup>[12-13]</sup>:  $CH_4$  为 20%,  $C_2H_2$  为 50%,  $C_2H_4$  为 50%,  $C_2H_6$  为 90%,  $C_6H_6$  为 70%,  $C_{10}H_8$  为 70%,另  $NH_3$  分解转化率为 70%。

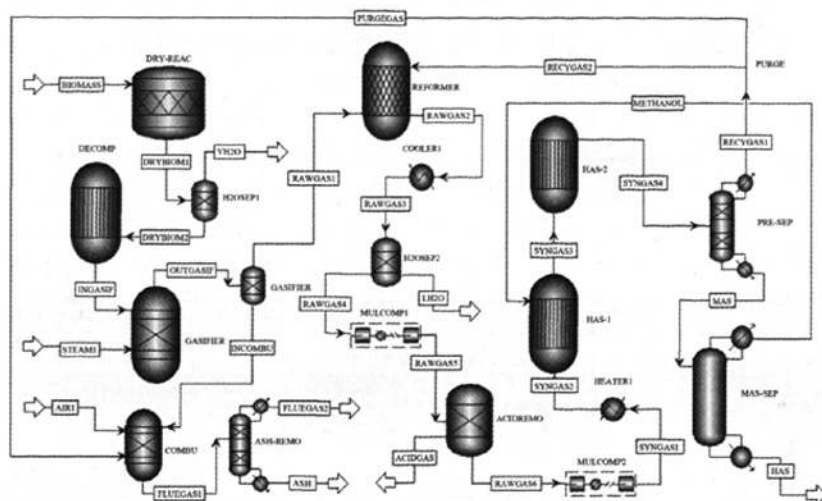


图3 BCL 气化炉制燃料醇的过程概念设计模拟图

Fig. 3 The simulation of conceptual process design model that produce fuel alcohols using Battelle Columbus Laboratory gasifier

(4) 合成气净化时酸气的移除率<sup>[8]</sup>:  $H_2S$  移除率为 99.6%,  $CO_2$  移除率为 58.6%。

(5) 第一段反应器合成产物为  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ ; 第二段反应器的合成产物为  $C_2H_5OH$ ,  $C_3H_7OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ ; 第一段反应器中部分  $CO$  会发生水煤气变换作用, 生成  $H_2$ ,  $CO_2$ 。

(6) 醇、烃、未转化的合成气的气相混合物在预分离装置分离过程中, 醇类的损失率<sup>[8]</sup>: 甲醇 3.5%、乙醇 1.8%、丙醇 0.8%、丁醇 0.3%、其他醇类 0.1%。

另外, 由于生物质裂解气中使用的水蒸气随合成气一起进入后续的工段中, 在裂解气经焦油重整气并冷却降温之后, 增加了一个分子筛脱水装置, 其对水的移除率为 0.98。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成气循环重整分率对工艺的影响

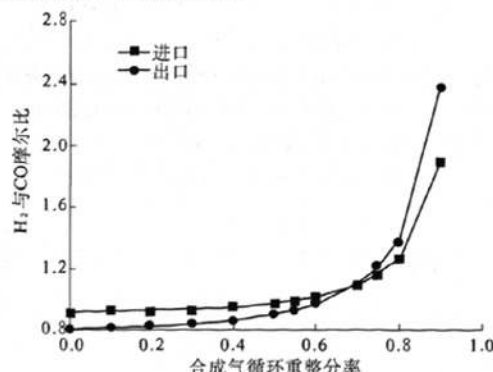
未转化的合成气一部分经循环重整之后再次用于醇的合成反应, 这一部分气体与未转化的合成气的比率为合成气循环重整分率。其对工艺的影响见图 4 和 5。

从图 4 可以看出, 总体而言, 在其他工况不变的情况下, 当合成气循环重整分率较低时,  $H_2$  与  $CO$  摩尔比经醇合成反应后有所降低, 需重整调变后才能再次反应。当循环重整分率高于 0.7 之后, 经循环重整之后的合成气中氢气增加量比醇合成反应器中消耗的氢气量多, 致使  $H_2$  与  $CO$  摩尔比

经醇合成反应后有所增加。

当循环重整分率提高到 0.55 ~ 0.75 左右时, 能满足反应器进口  $H_2$  与  $CO$  摩尔比为 1.0 ~ 1.2 的设计要求。

从图 5 中可以看出, 当合成气循环重整分率增加时, 醇合成反应器入口惰性气体变化情况:  $N_2$  含量增加;  $H_2S$  含量降低;  $CO_2$ ,  $CH_4$  含量先增加后减少。在变化范围内,  $N_2$  存在累积现象, 因对未转化的合成气进行驰放气操作是有必要的;  $CO_2$  含量在 5% 以内,  $H_2S$  含量低于  $2.5 \times 10^{-6}$ , 若所用催化剂对酸气的耐受性差, 仍需提高前段酸气脱除工序中  $CO_2$  脱除率;  $CH_4$  含量在 9% ~ 13%, 有必要提高甲烷的重整转化率, 以降低反应器中甲烷的含量。

图4 合成气循环重整分率与醇合成反应器进出口  $H_2$  与  $CO$  摩尔比关系Fig. 4 The relation between reform fractions of recycles synthesis gas and the  $H_2$  and  $CO$  molar ratio in import and export of alcohol synthesis reactor

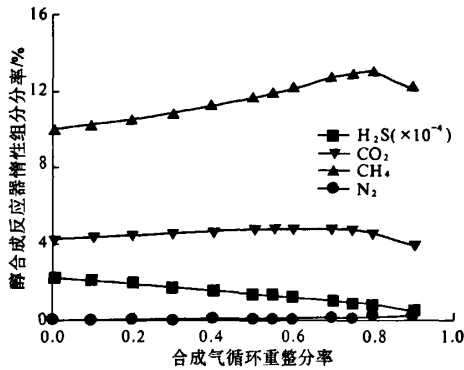


图5 合成气循环重整分率与醇合成反应器进口惰性组分关系

Fig.5 The relation between reform fractions of recycles synthesis gas and the inert components in import and export of alcohol synthesis reactor

2.2 焦油重整器中甲烷转化率对工艺的影响

在联联合成气循环重整分率(0.0~0.7)条件下,分析了甲烷转化率(20%~70%)与醇合成反应器进口H<sub>2</sub>与CO摩尔比的关系,见图6。

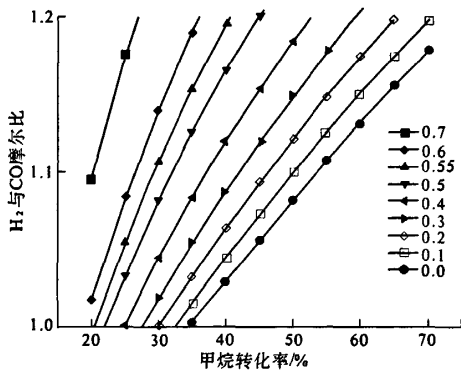


图6 不同合成气循环重整分率下,甲烷转化率与醇反应器进口H<sub>2</sub>与CO摩尔比关系

Fig.6 The relation between the methane conversion ratio and the H<sub>2</sub> and CO molar ratio in import and export of alcohol synthesis reactor, at different reform fractions of recycles synthesis gas

当合成气循环重整分率在0.55或是更小时,提高甲烷转化率是很有必要的;当合成气循环重整分率降到0.2时,甲烷转化率要达到30%以上,才能满足醇类合成反应器对进口气H<sub>2</sub>与CO摩尔比的要求。

2.3 过程含水量分析

使用已建立的模型,在现有的甲烷转化率20%不变情况下,选定合成气循环重整分率为0.55,对含水量为50%(含水量均为质量分数),

预干燥程度为5%的杨木裂解气化制醇燃料的过程进行了进一步的模拟计算,其含水量变化计算结果见表1。

计算后发现,气化炉出口气与循环重整合成气混合并经过焦油重整反应后,其含水量有所降低,但是19.56%的含水量仍然不利于进行压缩与净化处理操作。

过程设计时采用分子筛脱水的方法,焦油重整器出口气经脱水后,含水量降为0.48%,此时仍为醇-水-烃类-合成气的复杂气相混合物。后续的净化、压缩、反应过程,该气相混合物含水量变化不大。

表1 合成气途经不同塔器的含水量变化

Tab.1 The water content of synthesis gas

via different tower		%
塔器	进口含水量	出口含水量
气化炉	—	35.56
焦油重整器	25.16	19.56
分子筛	19.56	0.48
两段低碳醇反应器	0.56	3.20

3 结论

(1)不同的气化炉所需的循环比不同,若气化炉出口气的H<sub>2</sub>与CO摩尔比过高,应降低过程的合成气循环重整分率。水蒸气裂解气化间接供热的气化炉,其优点是出口气调变后能够满足低碳醇合成反应器的低H<sub>2</sub>与CO摩尔比要求,缺点是裂解气的甲烷和水蒸气含量过高。

(2)为满足低碳醇合成反应器H<sub>2</sub>与CO摩尔比的要求,所需合成气的循环重整分率较高,为减少工艺运行负荷,有必要提高焦油重整反应器中各种烃类,尤其是甲烷的转化率。

(3)实际的工艺中,经过焦油重整的气相混合物,为醇-水-烃类-合成气的复杂体系且含水量高,如何有效地对其进行水的移除与复杂产物后续分离,是该工艺放大研究或技术开发值得重视的问题。

参考文献:

- [1] 徐杰,王文祥. CO/H<sub>2</sub>合成低碳混合醇催化剂研究的进展[J]. 郑州大学学报:自然科学版,1992,24(1):72-77.
- [2] 张建国,宋昭峰,史德文,等. 合成气合成低碳混合醇技术的研究[J]. 现代化工,2007,27(增刊(2)):494-496.
- [3] 范济民,杨怀旺,申峻,等. 合成气的工业应用与催

- 剂研究进展[J]. 煤化工,2006,34(4):14-18.
- [4] 王鹏,王宪贵,郭战英,等. 合成气合成乙醇的研究进展[J]. 煤化工,2010,16(1):55-58,62.
- [5] 青岛生物能源与过程研究所. 一种生物质制低碳醇的工艺及其方法: 中国,200810118733. X[P]. 2010.
- [6] GERLAD O. DOW and NREL join forces in a biomass gasification project [J]. Chemical Engineering,2008, 115(8):13.
- [7] 美国国家可再生能源实验室. 现代生物能源技术—美国国家可再生能源实验室生物能源技术报告[M]. 鲍杰,译. 北京:科学出版社,2009:5-8.
- [8] PHILLIPS S, ADEN A, JECHURA J, et al. Thermochemical Ethanol via Indirect Gasification and Mixed Alcohol Synthesis of Lignocellulosic Biomass[R/OL]. 2007-4[2009-09-10]. <http://www.nrel.gov/docs/fy07osti/41168.pdf>,2007-4/2009-9-10.
- [9] DUTTA A, PHILLIPS S. Thermochemical ethanol via direct gasification and mixed alcohol synthesis of lignocellulosic biomass [R/OL]. 2009-7[2009-11-10]. <http://www.nrel.gov/biomass/pdfs/45913.pdf>.
- [10] 杨友麒. 第三代通用化工模拟系统-ASPEN. 化工进展[J]. 1982(3):35-40.
- [11] 肖波,周英彪,李建芬. 生物质能循环经济技术[M]. 北京:化学工业出版社,2006:138-139.
- [12] JONES S B, ZHU Y, VALKENBURG C. Municipal Solid Waste (MSW) to liquid fuels synthesis, Volume 2: A Techno-economic Evaluation of the Production of Mixed Alcohols[R/OL]. 2009-4[2009-12-23]. [http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-18482.pdf](http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-18482.pdf).
- [13] ZHU Y, GERBER M A, JONES S B, et al. Analysis of the effects of compositional and configurational assumptions on product costs for the thermochemical conversion of lignocellulosic biomass to mixed alcohols-TY 2007 progress report[R/OL]. 2009-2[2009-12-23]. [http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical\\_reports/PNNL-17949rev1.pdf](http://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-17949rev1.pdf).

## Conceptual Process Design and Study of Producing Fuel Alcohols from Biomass Cracking Synthesis Gas

SUN Pei-qin, WANG Shi-lei, SUN Shao-hui, CHEN Jun-wu

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** Using the process simulation software Aspen Plus, with the method of conceptual process design, the process simulation and analysis model of producing fuel alcohols from biomass cracking synthesis gas was established. The fuel alcohols are higher alcohols and mainly content of ethanol. Through sensitivity analysis of the process that under given conditions, it is found that: the influence of reform fraction of recycle synthesis gas (0.0~0.9) on the  $H_2/CO$  molar ratio is significantly; in the alcohol synthesis reactor, when the reform fraction of recycle synthesis gas is raised, the content of acid gases,  $CO_2$  and  $H_2S$ , are maintain at a low level, but the inert gas  $N_2$  is accumulated and the content of  $CH_4$  (9%~13%) is higher; the conversion rate of methane in tar reforming reactor is necessary to be improved. In addition, through the analysis of moisture content of the process, it is found that: the water removes and separate other components form alcohols-hydrocarbons-synthesis gas complex system during the process are needed to be further studied.

**Key words:** biomass; synthesis gas; fuel alcohols; conceptual design; process simulation