

基于Aspen Plus平台的生物质热解模型与应用研究综述

魏智宇^{1,2}, 杨晴^{1,2}, 周荷雯^{1,2}, 李佳硕^{1,2}, 陈汉平^{1,2}

(1华中科技大学煤燃烧国家重点实验室; 2华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院湖北武汉430074)

摘要: 介绍国内外Aspen Plus在生物质热解模型以及应用方面的研究情况, 将其分为模型构建研究和模型应用研究两部分。其中, 热解模型通过实验验证, 可以很好的预测热解三态产物产率; 模型应用多集中在工艺参数的影响研究, 以及系统经济性和环境效益评价; 最后总结Aspen Plus在生物质热解模型搭建的不足和可能的发展方向。

我国作为一个能源消耗大国, 其经济的快速发展要求持续且稳定的能源供给。在当前能源资源短缺、能源结构不合理以及环境保护问题日益严重的背景下, 开发和利用可再生清洁能源已成为我国能源利用新的方向。生物质作为目前唯一的具有含碳有机质的可再生资源, 可以直接燃烧或与煤混烧用于发电, 也可以通过热化学处理转化为生物焦炭、生物燃气以及生物油, 具有广泛的传统能源替代性。

目前, 生物质热解技术发展很快, 从实验理论研究到工艺中试都取得了不少进展, 而从工业化运行的系统角度的研究则相对较少。利用Aspen Plus可以完成对热解系统的全流程工艺模拟, 并可以对系统中间投入的物流、能流、功流以及关键运行参数进行设计和优化, 是系统推广到工业化应用的基础及关键所在。本文着重介绍Aspen Plus模拟软件在生物质热解领域的应用, 并对其进一步的研究发展及应用提出建议。

1 Aspen Plus中的生物质热解模型研究进展

Aspen Plus是大型化工流程模拟软件, 基于实际工艺的物理化学过程所搭建的过程模型, 可以很好的应用于流程计算。在生物质热解系统模型中, 热解反应模块的搭建是其中的关键问题。一般的, 该模块可以由RGibbs平衡反应器模块、RYield产率反应器模块以及RCSTR动力学反应器模块组合搭建完成。其中, RGibbs模块是基于吉布斯自由能最小原则来计算反应过程的。该模块不考虑停留时间的影响, 主要用于快速达到平衡态的反应过程; RYield模块则是基于反应产物分布等实验数据来计算反应过程的。该模块主要用于模拟化学计量系数和反应动力学未知的反应。而随着对生物质三组分热解机理及动力学研究的不断推进^[1], 逐渐有研究开始关注以RCSTR反应模块为主的生物质热解反应模拟, 并讨论了温度对热解产物分布的影响。

1.1 基于RGibbs平衡反应器模块的生物质气化模型

Aspen Plus应用于生物质气化的案例较多, 相关研究也开展较早。由于生物质气化反应温度通常较高, 相与相之间的反应可以在较短时间内达到平衡, 因而可以忽略停留时间对反应进程的影响。所以, 在生物质气化反应机理研究还不完善的情况下, 利用RGibbs反应器模块对气化过程进行模拟可以获得相对准确的结果。

李斌等^[2]

搭建了生物质气化过程模型, 并讨论了空气当量系数等系统运行参数对气化效果的影响。该模型的物料流程为: 将生物质按照元素分析分解为单元组分, 并将这些单元组分在分流器中分成挥发分和固定碳。其中, 固定碳与空气燃烧反应后进入气化反应器, 并与之前的挥发分进行平衡计算。整个系统的反应热量由燃烧反应器提供。由于实际的气化反应过程中, 气固相的扩散影响使得实际的反应达不到理想的化学平衡, 因此, 需要通过限制其中的部分反应的反应程度或反应平衡接近温度来进行修正。该模型模拟的产气分布与实验结果相差不大, 可以很好的模拟气化过程。

1.2 基于RYield产率反应器模块的生物质热解模型

生物质热解机理复杂, 且其产物更是多样, 很难用现有的化学反应方程式和动力学方程来进行描述。生物质热解制备生物油的过程受停留时间影响很大, 已不适合用RGibbs平衡反应器模块进行计算。因此, 基于热解实验的产物分布结果, 规定复杂产物的模型化合物, 并用RYield产率反应器模块可以更好的对生物质热解产物进行预测。

Xing等^[3]

基于生物质三组分热解原理, 通过实验数据拟合三态产物与生物质组分和温度之间的关系, 并以此构建生物质热解模型。该模型中涉及关联式可以表示为:

$$M=(a_1+a_2T+a_3T_2) \cdot m_C+(b_1+b_2T+b_3T_2) \cdot m_H+(c_1+c_2T+c_3T_2) \cdot m_O$$

其中, M 表示热解产物的质量; T 表示热解反应温度; m_C 、 m_H 以及 m_O 分别表示组分中的碳、氢、氧含量; a_1 、 a_2 、 a_3 、 b_1 、 b_2 、 b_3 、 c_1 、 c_2 、 c_3 表示反应系数, 该系数通过实验数据拟合求得。将所求的反应关联式通过 Fortran 语句写入, 并内嵌在 Aspen Plus 中, 以此可以根据生物质组分计算出热解产物分布。

赵坤等^[4]

基于多组分叠加的生物质热解原理, 构建了RYield收率反应器的生物质热解模型。在该模型的三态产物中, 焦炭被定义为混合物, 主要成分为半焦和灰分; 不凝气体成

分考虑 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8

; 而液相产物组分复杂, 很难选取其中的代表产物, 因此考虑利用差减法得到液相产物中的C、H、O元素含量比, 并将其定义为混合物 $C_xH_yO_z$

。其中, x 、 y 、 z 表示碳、氢、氧之间的成分比例。通过实验结果拟合出产物产率和温度的关系曲线, 用Fortran语句写出纤维素、半纤维素和木质素的产物产率与各自元素含量的关系式, 便可以模拟计算热解产物值。模拟值与实验对比相差不大, 模型得到验证。

1.3 基于RCSTR动力学反应器模块的生物质热解模型

生物质热解液相产物组成复杂, 需要后续的分离、提质、改性等工艺手段来提高其应用价值。该工艺流程的模拟计算需要热解液相产物的组成分布。而RYield收率反应器模块中的生物油被定义为模型化合物, 不能够准确的模拟出其热解液相产物组成。因此, 逐渐有学者关注以RCSTR反应器模块为基础的生物质动力学热解模型。

Peters等^[5, 6]

基于生物质组分热解动力学方程和化学反应方程, 构建了生物质动力学热解模型。该模型中的反应过程主要由3个模块构成, 其主要流程是: 生物质首先进入RYield分解反应器中, 并根据生物质组分组成分解为纤维素、半纤维素、木质素以及灰分。其中纤维素和半纤维素的模型化合物分别为类木糖纤维单体及木聚糖。而木质素模型化合物为6种具有不同O/C和H/C的单体构成。随后, 分解后的组分进入RCSTR反应模块中进行一次热解反应, 并根据实际反应条件来调节反应温度和反应停留时间。最后, 一次热裂解产物进入二次热解反应模块修正停留时间对一次产物的影响。该部分由于缺少相应的动力学方程描述, 因此需通过产物与反应物的拟合关系, 并考虑气相停留时间、反应温度以及焦炭碱金属含量等因素, 以此利用RYield反应器进行模拟计算。模拟通过与三态产物随温度分布及液相产物组成的对比得到了很好的验证。

2 Aspen Plus在生物质热解工艺中的应用进展

Aspen Plus作为大型化工流程模拟软件, 不仅可以计算流程中的物流、能流和功流, 其内置的计算模块还可以帮助分析优化流程。模拟的结果可以作为大型工厂设计的参考和依据, 也可以为工艺评价提供数据支持。

2.1 Aspen Plus应用于生物质热解工艺中的模拟研究

生活垃圾作为一种生物质废弃物资源

, 可以通过热解并加以利用。李延吉等^[7]

基于RGibbs平衡反应器构建了垃圾衍生燃料(RDF)的热解反应模型, 并通过实验和模拟的方法研究了RDF的热解特性。RDF热解模拟的基本流程同生物质气化模型类似, 原料先经过RYield分解为单元素组分和半焦, 而后进入RGibbs反应器中进行热解平衡计算, 并向反应器中导入 N_2

进行重整反应, 反应后的产物经分流器分离出。该研究利用搭建的模型考察了热解终温、不同物料配比、不同物料组

成以及添加物对RDF热解产物产率的影响,并着重讨论了热解终温对产气组成的影响。模拟结果中对热解产物产率的影响研究与实验结果相仿,而对产气组成影响的研究则与实验相差较大,主要是因为模拟中假设二次反应完全达到了化学平衡。因此,认为模型可以在一定程度上对不同RDF热解过程进行预测,并指导该工艺的工业化运用。

生物质作为一种固体燃料,将其压缩提高能量密度后可用于燃烧发电。此外,也可以通过先气化产生燃气后,用于燃气轮机发电。Fedyukhin等^[8]

基于RGibbs平衡反应器构建了生物质气化联合发电流程的模型,并讨论了燃气轮机的发电效率。整个流程主要由两个模块构成,即生物质气化和燃烧发电。生物质先经过第一个RGibbs平衡反应器计算得到热解燃气,而后与压缩的空气一起进入第二个RGibbs平衡反应器计算得到高温烟气,并在直接在第一个Turbine模拟计算燃气轮机发电过程,做功后的高温烟气与循环水换热后用于后续的蒸汽轮机发电。模拟计算结果显示,当发电装机容量为50MW时,该系统的电效率超过40%,而热解效率则在30~35%。合理地其他生物质废弃物发电项目上运用该模型进行模拟计算,可以对工程的设计提供有益的指导。

生物质热

解产生的生物油经加氢

提质后,可以生产出具有较高品质的液体燃料

。Catalán-Martínez等^[9]

基于RGibbs平衡反应器和RStoic化学计量反应器构建了生物质热解液体燃料生产流程模型,其工艺流程为:首先定义4种液相产物模型化合物,并在RStoic中根据化学计量数反应产生一次裂解物,其后分为2条工艺链。一次热解挥发分进入气液分离器将液相产物分离出来;一次热解焦炭则和产气在RGibbs中进行二次气化反应,并通过膜反应器分离出H₂

用于液相产物提质,剩下的燃气用于燃气轮机发电。模拟结果表明,当气化床中的氧气浓度在10~25%,水蒸气的浓度在15~45%,且生物质的C/O大于1时,该系统的液体燃料收率最大,在20~25%。通过模拟计算可以得到系统的运行参数,从而使得热力与电力生产达到稳定平衡点。

2.2 Aspen Plus应用于生物质热解工艺中的评价研究

结合利用Aspen Plus模拟出来的系统中间投入和产出的物流、能流及功流结果,系统的整体经济效益以及环境效益可以得到核算和评价。

Shemfe等^[10]

基于RCSTR动力学反应器模块构建了生物质热解液体燃料生产提质联合发电系统的流程模型,并考察了流程的整体经济效益。该生产过程可以分成两个阶段:生物质首先依次经过干燥模块、组分分解模块以及热解模块,转化为生物焦炭、生物燃气以及生物油;随后,分离的生物油进入加氢提质流程,以提高生物油品质,而焦炭和燃气燃烧后用于发电侧。该模型计算表明,1kg/s的松木片可以生产出0.24kg/s的汽油柴油类燃料,以及96W的电力。通过利用Aspen Plus中的经济分析模块,可以帮助核算出该系统

的初期投入为 1.66×10^7 英镑;而敏感性分析表明产品产率以及运营成本是影响产品价格最主要的两个因素。

Peters等^[11]

基于RCSTR动力学反应器模块构建了生物质快速热解制备液体燃料及加氢提质模型。在模型流程中,生物质先经过热解产生一次裂解油,随后依次通过加氢处理、加氢裂化、精馏以及蒸汽重整等提质过程,从而得到高品质的液体燃料。根据模拟结果,可以核算出该系统生命周期温室气体减排潜力。研究表明相比较传统液体燃料,利用生产的生物质液体燃料可以减少54.5%的温室气体排放。在生产系统当中,电力消耗是减少整个环境影响的关键因素之一,通过提高系统的燃烧效率,可以减少更多的温室气体排放。

3 Aspen Plus应用于生物质热解工艺模拟研究存在的问题

随着生物质热解机理和特性研究的不断深入,利用Aspen Plus软件对生物质热解工艺进行模拟研究取得了一定进展,但仍然存在不足之处。

(1) 目前生物质组分热解机理研究还不够完善,简化的生物质组分模型使得其应用受到了限制。在Aspen Plus模拟生物质热解过程中,可以预测的热解产物相对较少,特别是生物油组分的预测,大多数研究还是将其设置成模型化合物。

(2) 由于生物质热解过程中的二次反应相对复杂,目前还没有涉及到相对完善的动力学描述。因此,利用Aspen PI

us来模拟这一部分的流程还停留在RYield收率反应器上，进而影响了对热解产物预测的准确性，特别是对热解气体组分组成的预测。

（3）在系统经济性评价方面，大多数研究关注成本、产量等对于整体效益的影响，而对于系统运行参数对经济性的直接影响研究则相对较少。

4结论与展望

通过合理利用Aspen Plus软件中的反应器模块，许多研究者对生物质热解系统模型的搭建做了比较详细的研究，并通过实验结果验证了模型的准确性。基于模型计算的物流、能流和功流，可以对热解系统的经济性和环境效益等问题进行大尺度的研究，为工业化可行性提供依据。但目前对于复杂热解产物的组成预测的研究还不够完善，鉴于不断完善的热解技术工艺的发展，今后的模拟研究工作还需要从提高产物预测准确性角度来开展。

（1）细化生物质组成模型化合物，构建更为完善的生物质热解机理模型。

（2）研究热解挥发分二次反应机理，通过实验考察反应产物与反应条件的关系，并将其拟合关系运用在热解模型上。

参考文献

- 1 DEBIAGI P E A, PECCHI C, GENTILE G, et al. Extractives Extend the Applicability of Multistep Kinetic Scheme of Biomass Pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2015, In press.
- 2 陈汉平, 赵向富, 米铁, 等. 基于 ASPEN PLUS 平台的生物质气化模拟[J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(9): 49–52.
- 3 XING X, SUN Z, MA P, et al. Establishment of Three Components of Biomass Pyrolysis Yield Model ☆ [J]. *Energy Procedia*, 2015, 66 (293–6).
- 4 赵坤, 肖军, 沈来宏, 等. 生物质热解制油系统性能分析[J]. *太阳能学报*, 2012, 33(11): 1962–7.
- 5 PETERS J F, IRIBARREN D, DUFOUR J. Predictive pyrolysis process modelling In Aspen Plus; proceedings of the European Biomass Conference and Exhibition, F, 2014[C].
- 6 PETERS J F, BANKS S W, BRIDGWATER A V, et al. A kinetic reaction model for biomass pyrolysis processes in Aspen Plus [J]. *Applied Energy*, 2017, 188(595–603).
- 7 李延吉, 姜璐, 邹科威, 等. 基于 aspen plus 的垃圾衍生燃料热解模拟与实验[J]. *浙江大学学报(工学版)*, 2013, 47(9): 1637–43.
- 8 FEDYUKHIN A, SULTANGUZIN I, GYUL'MALIEV A, et al. Biomass Pyrolysis and Gasification Comprehensive Modeling for Effective Power Generation at Combined Cycle Power Plant [J]. *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 2017, 19(3): 245.
- 9 CATAL N-MART NEZ D, DOMINE M E, SERRA J M. Liquid fuels from biomass: An energy self-sustained process integrating H₂ recovery and liquid refining [J]. *Fuel*, 2018, 212(353–63).
- 10 SHEMFE M B, GU S, RANGANATHAN P. Techno-economic performance analysis of biofuel production and miniature electric power generation from biomass fast pyrolysis and bio-oil upgrading [J]. *Fuel*, 2015, 143(361–72).
- 11 PETERS J F, IRIBARREN D, DUFOUR J. Simulation and life cycle assessment of biofuel production via fast pyrolysis and hydrougrading [J]. *Fuel*, 2015, 139(139): 441–56.

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/155779.html>