

模拟软件在生物质超临界水气化制氢中的应用

许伟¹, 金丽珠^{1,2}, 朱亚松^{1,2}, 葛小东¹, 朱跃钊², 廖传华², 邵荣^{1*}

(1. 盐城工学院化学与生物工程学院, 江苏盐城 224051;

2. 南京工业大学机械与动力工程学院, 江苏南京 211816)

摘要:综述了生物质超临界水气化制氢过程模拟方面的研究进展,从流体计算软件及化工流程模拟软件入手,对生物质气化过程、生物质超临界水气化过程的现有研究成果加以概述。提出采用化工流程模拟软件 ChemCAD 对生物质超临界水气化制氢过程进行模拟的思路,以达到工艺改进及设备放大化设计的目的。

关键词:生物质;超临界水;气化;制氢;模拟

中图分类号:TK91

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0166-04

Research progress of simulation software in hydrogen production with biomass gasification in supercritical water

XU Wei¹, JIN Li-zhu^{1,2}, ZHU Ya-song^{1,2}, GE Xiao-dong¹, ZHU Yue-zhao², LIAO Chuan-hua², SHAO Rong^{1*}

(1. College of Chemical and Biological Engineering, Yancheng Institute of Technology, Yancheng 224051, China;

2. College of Mechanical and Power Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: The research progress of simulation software in hydrogen production with biomass gasification in supercritical water are reviewed. The process of biomass gasification and biomass gasification in supercritical water are introduced using the fluid calculation software and chemical process simulation software. The chemical process simulation software of ChemCAD is proposed to have the simulation for hydrogen production with biomass gasification in supercritical water in order to achieve the purpose of process improvement and enlargement design of equipment.

Key words: biomass; supercritical water; gasification; hydrogen production; simulation

生物质气化制氢是一种有效的制氢方法,现有许多研究重点集中在增加氢气产量。生物质超临界水气化是一种可针对湿生物质的热化学转换过程,应用超临界水的特殊性质,反应产生大量的清洁能源——氢气或甲烷气体等。经过比较广泛的调查,一些数学方法和模拟计算方法也应用于这些研究中^[1]。对于生物质气化的模拟工作主要是针对反应器内气化过程及工艺流程的模拟,模拟主要分为3大类,宏观模拟、微观模拟及器内分布模拟。其中宏观模拟主要采用过程计算软件(Aspen Plus、HYSYS、ChemCAD、PRO/II等),依据物料衡算、能量衡算等对宏观过程进行模拟;微观模拟主要从分子角度进行模拟;器内分布的模拟主要采用流体计算软件(ANSYS Fluent、ANSYS CFX等)对反应器内温度场、速度场、浓度分布等进行研究。现有的采用流体计算软件对超临界水气化过程进行模拟的目的主要集中于对反应器内气化过程中温度场、速度场等进行研究,是针对特定反应器进行的模拟,其规律对不同的反应器不能通用。但宏观模拟可从过程角

度对反应器加以分析,宏观过程中的某些规律可进行通用性尝试,且针对不同反应器仅需修改设备相关参数,无需重新建模。对现有模拟研究成果加以概述,提出选择化工流程软件 ChemCAD 对生物质超临界水气化过程进行模拟,并对设备进行放大设计的思路,为实现工业化奠定基础。

1 生物质超临界水气化制氢研究进展

生物质气化制取氢气是一种经济有效的制氢技术^[2]。气化是一种高温部分氧化过程,可选择合适的气化剂将固体碳质原料如生物质转变成气态混合物(H₂、CO、CO₂、CH₄、轻质烃、焦油、炭、灰分和次要杂质)^[3-4]。生物质气化的重点是最大化提高气体产量从而确保高氢气产率。气化剂的类型是影响生物质气化过程的主要因素之一,采用蒸汽作为气化剂是相对经济的且具有较高的氢气产率,这主要是由于蒸汽中氢含量的重整和转移反应^[5]。对于水分质量分数高达90%~95%的生物质,超临界水气化制氢被认为是一种很有前途的技术^[6-8]。

收稿日期:2014-12-03;修回日期:2015-03-14

作者简介:许伟(1976-),女,博士,副教授,主要从事生物催化、生物资源开发与利用;邵荣(1973-),男,博士,教授,主要方向为化工分离、超临界流体应用,通讯联系人,0515-88298406,shaor1973@163.com。

超临界水气化制氢技术可有效处理有机废弃物,是一种全新的资源化利用技术,已成为当前国际上的研究热点之一^[9-10]。典型的生物质超临界水气化制氢流程图如图 1 所示^[11]。利用超临界水较强的溶解能力,使生物质中的各种有机物在超临界反应器中溶解,进而在均相反应条件下经过复杂的热解、氧化和还原等反应过程,将生物质裂解并产生大量氢气,并通过高、低压分离器将产物分离后加以应用。

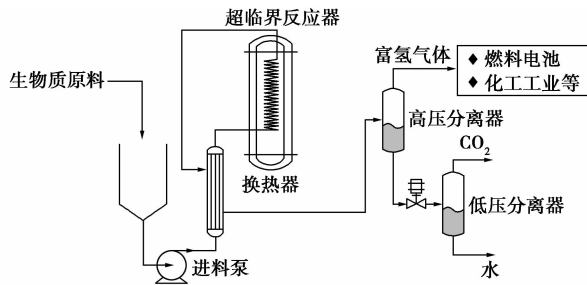


图 1 生物质超临界水气化制氢的工艺流程图

对于生物质超临界水气化制氢工艺,由于生物质的多样性及其成分的复杂性,目前国内外大多是以单一成分有机物(如葡萄糖等)、模型化合物(纤维素和木质素等)与真实生物质为原料,包括马铃薯淀粉凝胶、锯木屑、玉米淀粉凝胶、木薯废物和农业生物质(包括玉米秸秆、玉米芯、麦秸、稻草、稻壳、花生壳和高粱秆)等,进行工艺条件影响与反应动力学方面的研究^[12-17]。结果表明,反应温度、反应时间、生物质类型、颗粒大小、物料浓度和反应器壁面状况等因素对气化结果影响显著。

实验研究可对生物质超临界水气化制氢进行宏观把握,通过对气、液相产物进行分析,研究物料转化率、碳气化效率、产物组分含量等问题,但对于反应过程无法进行比较可靠的研究,采用软件加以模拟可帮助理解过程的进行,并与实验结果相结合彼此验证。

2 采用流体计算软件模拟生物质超临界水气化过程

现今,国内外在生物质超临界水气化研究领域的重点主要集中在不同操作参数对不同生物质气化的影响和宏观规律的掌握上,缺乏对反应器内气化过程中的温度场、流场及气化反应过程与流动传热过程耦合建模的相关研究。用于动态模拟生物质气化制氢气的软件主要包括 MATLAB、ANSYS Fluent、ANSYS CFX、CFD2000 等,其中 ANSYS Fluent 较为常用。

2.1 采用 Fluent 软件模拟生物质气化过程

由于气化过程的复杂性,涉及许多相并且考虑各相在化学和物理上的相互作用,采用有关的数学计算流体力学模型用于模拟的文献较少。在文献中报道的大多数 CFD 仿真模型都是煤的气化或生物质在气化炉中的燃烧和气化过程。图 2 所示为应用 CFD 仿真模拟软件对流化床中燃烧及气化过程进行模拟的框架图^[18],其中涉及化学反应、热量传递和质量传递等过程,该框架图的思路对不同种反应器的模拟同样适用,但关于不同设备的建模及模拟参数等的设置而言差别较大,需针对具体问题加以分析。

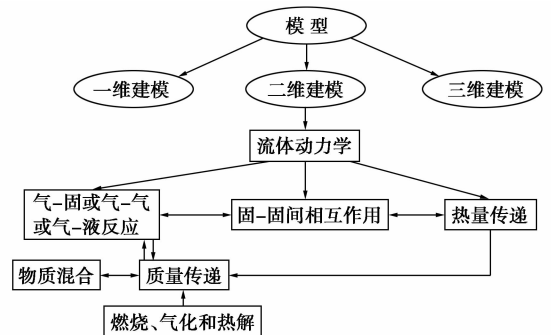


图 2 CFD 建模框架图

表 1 采用 Fluent 软件模拟不同反应设备中生物质的气化过程

反应设备	模拟软件	研究内容	研究结果
流化床 ^[18]	Ansys Fluent	燃料的燃烧 及气化过程	得到了产物、热量、流动、 温度、灰分、CO 等的分布图
两级热解/ 气化反 应器 ^[19]	Ansys Fluent 12.0	乙二醇的 气化过程	得到了气化过程的温度 场、速度场与气化产物的 摩尔分数
气流床 ^[20]	Ansys Fluent	煤的气化 过程	煤从中部进入反应器且 加入氧气参与反应可使煤 的气化效果最佳,碳转化率 为 89%,煤气化效率为 72%
十字形两级 气化炉 ^[21]	Ansys Fluent 12.0	煤的气化 过程	较低的煤浆浓度有利于 氢气的产生,较高的煤浆 浓度有利于 CO 的产生且 合成气温度较高

表 1 所示为采用 Fluent 软件模拟不同反应设备中生物质气化过程的汇总表,模拟均得到气化过程相关的温度场、速度场、产物含量及流动路径云图等信息,可与实验结果进行对比,验证模型的准确性,对气化过程的理解而言亦具有较好的指导意义。

2.2 生物质超临界水气化过程模拟现状

生物质超临界水气化制氢的过程主要包括蒸汽

重整、水气转换及甲烷化反应。表 2 所示为采用 Fluent 软件模拟生物质超临界水气化过程的汇总表,其中涉及不同反应设备与不同种生物质类型,模

拟与分析过程中所采用的相关模型及主要研究结果,可与实验结果加以对比,有利于对生物质超临界水气化过程有更深刻的认识和理解。

表 2 采用 Fluent 软件模拟生物质超临界水气化过程

反应设备	研究内容	相关模型	研究结果
管式反应器 ^[22]	葡萄糖的超临界水气化制氢	全局气化反应动力学模型	所建立的数值模拟模型可以较好地预测反应器的出口温度以及气体产物的各组分分布情况, H ₂ 和 CO 产量随壁温的升高而增加
超临界水流化床 ^[23]	加料方式对颗粒分布的影响	欧拉双流体模型	对称结构对颗粒分布不均匀度的影响小于非对称结构,且斜向下结构的加料方式具有较大的优势
柱形反应器 ^[24]	生物质在超临界水中气化制氢	两相流模型, 化学反应模型	颗粒半径主要影响生物质颗粒气化解的速率, 温度主要影响颗粒气化产生氢气的产量
微通道反应器 ^[25]	木糖的超临界水气化	动力学模型	平行通道哈氏合金微反应器的表面积/体积比率较高, 可提供高热速率, 且高浓度的镍可作为反应催化剂
热解、氧化及催化反应器 ^[26]	葡萄糖在反应器中气化	离散相模型, 颗粒动力学	质量分数为 4.9% 的葡萄糖在超临界水中完全气化的温度和压力条件分别为 673 K 和 25.4 MPa, 碳气化效率达 0.94

采用 Fluent 软件对生物质气化过程进行模拟是现今常采用的技术手段,该软件对模型的要求较高,且网格质量对计算结果的影响显著,必须保证网格单元尺寸失真等参数符合要求,从而使网格完整输出。计算模型及求解策略的设置亦至关重要,所得流场、温度场等信息是对反应器内部具体反应过程的分析。采用该类软件可对反应过程进行更全面深入的理解,但由于侧重点不同,此方法不能很好地从工艺改进及设备放大设计的角度对反应过程加以分析。因此,采用化工流程软件模拟生物质超临界水气化过程十分必要。

3 采用化工流程软件模拟生物质超临界水气化过程

Aspen Plus、HYSYS、PRO/II 及 ChemCAD 是常见的可用于静态模拟的软件。现今采用流体计算软件对超临界水气化过程进行模拟主要针对反应的流场加以分析,采用静态的化工流程软件模拟其气化过程的相对较少,现有研究大部分均采用 Aspen Plus 软件。

Marias 等^[27]针对酒糟的超临界水气化过程建立了基于热力学平衡的数学模型,采用 PR 状态方程,对气、液、固相产物均可进行分析,并研究了空气含量、有机物含量及空气等对反应过程的影响。

Langè 等^[28-29]采用化工流程软件 Aspen Plus V7.2 对马来西亚具有高湿含量的棕榈空果串的超临界水气化过程进行模拟,通过与实验结果的对比证明工艺流程的准确性,并从经济分析的角度对该工艺进行评价。对比分析了直接生成氢气及生成部

分氢气并产生 10 MWe 能量这 2 种工艺的可行性与便捷程度,结果表明,生成部分氢气并与电厂合作产生电能的方式在马来西亚更具优势。

Withag 等^[11]采用 Aspen 12.1 对高湿含量的生物质超临界水气化的热力学特性进行了分析,基于化学平衡及用模型化合物代表湿生物质的有机成分对模型及流程进行简化,预测了各参数(气体组成、温度、压力及热交换器效率)对传热效率的影响,结果表明,热交换器的效率是影响反应过程传热效率的主要因素。

ChemCAD 是一种化工过程模拟软件,可对连续操作单元进行物料平衡和能量平衡的核算,并通过与实验数据的对比对工艺过程进行验证,进而为工艺开发、工程设计及优化操作等提供理论指导,模拟反应过程是其中的一个重要模块。金建平等^[30-31]从 DNTF(3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑)合成氧化反应模拟及放大设计的角度出发,对该反应器的传热模型、动力学模型及传热面积等进行了计算,根据工艺流程采用 ChemCAD 进行模拟计算,并对反应器进行放大设计,进而加以核算,验证放大设计的可靠性。对 DNTF 合成氧化反应的紧急排放系统进行了模拟和设计,建立了紧急排放系统计算模型,对物料衡算、容器流量、放空流量模型进行了计算,模拟得到紧急排放系统的各参数,对紧急排放系统进行了设计,并对该系统进行核算。

ChemCAD 具有界面人性化、操作简单、能做先期的设备估算和经济评价等特点,在设备放大设计方面也具有较大优势,且从易收敛性上比较,ChemCAD 优于其他化工模拟软件。提出采用 ChemCAD

对生物质超临界水气化过程进行模拟,并对设备进行放大设计,为实现工业化提供基础。

4 结语

采用模拟软件对反应过程加以研究是现今辅助实验的一种重要研究手段,可通过实验结果的验证指导建模的准确性和模拟结果的可靠性。现有研究大多集中于对反应过程的模拟,得到反应的温度场、流场等信息,欠缺从工艺改进及设备放大化设计等方面着手的研究,采用化工流程软件对生物质超临界水气化过程加以模拟可弥补该方面的不足,尤其在设备放大化设计及应用方面具有重要意义。

参考文献

- [1] Ahmed T Y, Ahmad M M, Yusup S, *et al.* Mathematical and computational approaches for design of biomass gasification for hydrogen production; A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16(4): 2304 - 2315.
- [2] Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass-present scenario and future prospects [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(14): 7416 - 7426.
- [3] Kaushal P, Abedi J, Mahinpey N. A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor [J]. *Fuel*, 2010, 89(12): 3650 - 3661.
- [4] Kumar A, Jones D D, Hanna M A. Thermochemical biomass gasification; A review of the current status of the technology [J]. *Energies*, 2009, 2(3): 556 - 581.
- [5] Abuadala A, Dincer I. Investigation of a multi-generation system using a hybrid steam biomass gasification for hydrogen, power and heat [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(24): 13146 - 13157.
- [6] Yanik J, Ebale S, Kruse A, *et al.* Biomass gasification in supercritical water; Part 1. Effect of the nature of biomass [J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 2410 - 2415.
- [7] Lu Y J, Jin H, Guo L J, *et al.* Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(21): 6066 - 6075.
- [8] Guo L J, Lu Y J, Zhang X M, *et al.* Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: A systematic experimental and analytical study [J]. *Catalysis Today*, 2007, 129(3): 275 - 286.
- [9] Lu Youjun, Guo Liejin, Zhang Ximin, *et al.* Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass; Explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(4): 3177 - 3185.
- [10] Guo Y, Wang S Z, Xu D H, *et al.* Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 334 - 343.
- [11] Withag J A M, Smeets J R, Bramer E A, *et al.* System model for gasification of biomass model compounds in supercritical water - A thermodynamic analysis [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2012, 61: 157 - 166.
- [12] 陈桂芳, 马春元, 陈守燕, 等. 超临界水气化生物质技术研究进展 [J]. *化工进展*, 2010, 29(1): 45 - 50.
- [13] 吕友军, 郭烈锦, 张西民, 等. 生物质超临界水流化床气化制氢系统与方法研究 [J]. *工程热物理学报*, 2009, 30(9): 1521 - 1524.
- [14] 闫秋会, 赵亮, 吕友军. 操作参数对纤维素超临界水气化制氢产气性能的影响 [J]. *应用基础与工程科学学报*, 2009, 17(2): 257 - 264.
- [15] Guo Simao, Guo Liejin, Cao Changqing, *et al.* Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(7): 5559 - 5568.
- [16] Chen Yunan, Guo Liejin, Cao Wen, *et al.* Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(29): 12991 - 12999.
- [17] Liao Bo, Guo Liejin, Lu Youjun, *et al.* Solar receiver/reactor for hydrogen production with biomass gasification in supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(29): 13038 - 13044.
- [18] Ravi Inder Singh, Anders Brink, Mikko Hupa. CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 52(2): 585 - 614.
- [19] Rashidi A. CFD Simulation of biomass gasification using detailed chemistry [D]. Heidelberg: Ruprecht-Karls-Universit, 2011.
- [20] Chen C J, Hung C I, Chen W H. Numerical investigation on performance of coal gasification under various injection patterns in an entrained flow gasifier [J]. *Applied Energy*, 2012, 100: 218 - 228.
- [21] Chyou Y P, Huang C B, Luan Y T, *et al.* Numerical simulation of gasification process in a cross-type two-stage gasifier [C]. Istanbul: 27th International Pittsburgh Coal Conference, 2010.
- [22] 郭斯茂, 郭烈锦, 吕友军. 生物质超临界水气化制氢反应建模及数值模拟 [J]. *太阳能学报*, 2011, 32(6): 929 - 935.
- [23] 魏利平, 吕友军, 魏进家. 超临界水流化床反应器加料方式优化的数值模拟 [J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(7): 1173 - 1176.
- [24] 胥凯, 卢文强. 生物质超临界水制氢的数值模拟 [J]. *工程热物理学报*, 2008, 29(2): 267 - 270.
- [25] Goodwin A K, Rorrer G L. Modeling of supercritical water gasification of xylose to hydrogen-rich gas in a Hastelloy microchannel reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(12): 7172 - 7182.
- [26] Yoshida T, Matsumura Y. Reactor development for supercritical water gasification of 4.9 wt% glucose solution at 673 K by using computational fluid dynamics [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(18): 8381 - 8386.
- [27] Marias F, Letellier S, Cezac P, *et al.* Energetic analysis of gasification of aqueous biomass in supercritical water [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(1): 59 - 73.
- [28] Langè S, Pellegrini L A. Economic analysis of a combined production of hydrogen-energy from empty fruit bunches [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2013, 59: 520 - 531.
- [29] Langè S, Pellegrini L A. Sustainable combined production of hydrogen and energy from biomass in Malaysia [J]. *Chemical Engineering*, 2013, 32: 607 - 612.
- [30] 金建平, 周彦水, 张志忠, 等. DNTF 合成反应器的模拟与设计 [J]. *现代化工*, 2011, 31(1): 416 - 419.
- [31] 金建平, 陈松, 周彦水, 等. DNTF 氧化反应紧急排放系统模拟研究 [J]. *化学工程*, 2014, 42(1): 72 - 75. ■