

# Thermodynamics Research of Chemical Looping Gasification of Biomass Based on Mn-Based Oxygen Carrier

Hongjie Wang, Kun Wang\*, Jia Wei, Kemu Zhang, Yunhong Su

School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang Liaoning  
Email: \*wangkun@smm.neu.edu.cn

Received: Apr. 19<sup>th</sup>, 2018; accepted: May 1<sup>st</sup>, 2018; published: May 9<sup>th</sup>, 2018

## Abstract

Based on the principle, this paper adopts gasification and air reactors to produce the syngas with CO and H<sub>2</sub> as the main compositions. Using HSC simulation software, the effects of reaction temperature and pressure, ratio of H<sub>2</sub>O to oxygen carrier, ratio of oxygen carrier and biomass on the composition and concentration of the syngas were simulated. The results show that the volume fraction of CO and H<sub>2</sub> increases with the increasing of gasification reaction temperature. The CO and H<sub>2</sub> in the syngas decrease gradually with the increasing of gasification reaction pressure. As the molar ratio of H<sub>2</sub>O to oxygen carrier increases, the content of CO + H<sub>2</sub> decreases significantly. As the molar ratio of Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to biomass increases, the content of CO increases significantly, the content of H<sub>2</sub> decreases gradually, and the contents of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> increase slightly. The parameters are determined as follows: gasification temperature is 1000°C; gasification pressure is 1 atm; the molar ratio of H<sub>2</sub>O to oxygen carrier is 0.5; the molar ratio of oxygen carrier to biomass is 0.10.

## Keywords

Biomass, Chemical Looping Gasification, Thermodynamics, Reaction Conditions

# 锰基载氧体生物质化学链气化反应热力学研究

王鸿洁, 王 坤\*, 魏 佳, 张可牧, 苏允泓

东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳  
Email: \*wangkun@smm.neu.edu.cn

收稿日期: 2018年4月19日; 录用日期: 2018年5月1日; 发布日期: 2018年5月9日

\*通讯作者。

文章引用: 王鸿洁, 王坤, 魏佳, 张可牧, 苏允泓. 锰基载氧体生物质化学链气化反应热力学研究[J]. 化学工程与技术, 2018, 8(3): 151-157. DOI: 10.12677/hjct.2018.83018

## 摘要

本文基于化学链气化原理, 得到合成气的有效成分为一氧化碳和氢气。利用HSC模拟软件, 模拟气化温度、压力以及配比对产生合成气成分及浓度的影响。模拟结果表明, 随温度升高, CO和H<sub>2</sub>各占比不断增大; 合成气中CO和H<sub>2</sub>各占比随着压力增加而不断降低; CO + H<sub>2</sub>占比随着水蒸气/载氧体增大明显降低; 随着载氧体/生物质增大, H<sub>2</sub>比例逐渐下降, CO比例显著提高, CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>比例略有提高。则该气化最佳控制参数为: 温度1000℃, 压力1 atm, 水蒸气/载氧体为0.5, 载氧体/生物质为0.10。

## 关键词

生物质, 化学链气化, 热力学, 反应条件

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

能源是人类生存之根本。然而不可再生能源如煤炭等消耗巨大, 可再生能源应用受阻等缺陷, 产生一系列问题。因此, 寻找新的可代替清洁能源成为当下能源领域的热点。

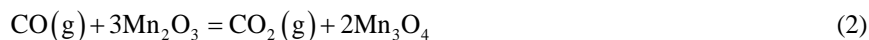
生物质能的提出为上述问题提供了一种有效的解决途径。我国生物质储藏丰富, 遍及全国, 具备大规模良好发展的劲头。其中每年具备转换能力的生物质相当于 10 亿吨标煤, 约占中国能源消耗的三分之一[1]。目前, 探索生物质高效气化技术符合当今发展和策略需求。

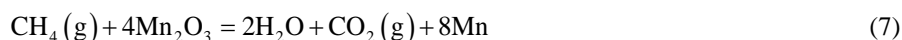
生物质气化是指在气化剂作用下, 生物质进行热解、燃烧及氧化等热化学反应, 转化为高效可燃合成气[2]。气化反应器中温度、压力、气化剂[3] [4]及比例控制对生物质气化起着至关重要的作用。多种气化技术中, 氧气气化产气热值高, 但高的氧气制备成本会大大增加氧气气化的成本[5] [6]。基于此, 德国科学家 Richter 等提出了一种基于晶格氧的化学链气化工艺(CLG) [7], 本文采用化学链气化原理进行生物质气化的研究, 利用 HSC 模拟软件, 模拟气化温度、压力、以及配比对产生合成气成分及浓度的影响, 得到其反应的最佳参数。

## 2. 生物质化学链气化原理

生物质化学链气化原理: 生物质发生热解反应后, 产生的生物质焦与载氧体中的晶格氧在水蒸气氛围下进行气化反应, 失氧后的载氧体颗粒与生物质进行热解反应, 同时起到热载体、催化气化和焦油裂解的多重作用[8]。其原理如图 1 所示。

考虑到 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有低温还原性, 即可在较低温度释放气化所需的氧气[9] [10]。因此, 我们采用 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为气化载氧体。可能发生的反应方程如下所示:





### 3. 模拟部分

本文采用我国北方地区常见的玉米芯生物质作为研究对象,表1所示为玉米芯的工业和元素分析。

其中,工业分析中W为水分指标,水分含量的多少对生物质气化带来很大影响,若含水量过高则会降低有效热值;工业分析中V为挥发分指标,其表示生物质在恒定较高温度下,隔绝空气受热分解的气态产物,较高的挥发分更有利于燃烧;工业分析中FC为固定碳指标,通俗的可以理解为生物质热分解的固体残留物,碳含量较高;工业分析中A为灰分指标,是指生物质完全燃烧后的残渣。由表1判断该玉米芯可以作为良好的生物质气化原材料。由表1可知,C、H、O三种元素占比总和约为1,而N、S含量可忽略不计,因此假设玉米芯生物质表示为: $\text{CH}_{0.85}\text{O}_{0.24}$ ,以Gibbs free energy最小化作为模拟气化过程原理,模拟过程中可能生成的主要固态和气态产物如表2所示。

### 4. 模拟结果分析

#### 4.1. 气化温度对合成气占比的影响

如图2所示,气化合成气主要为 $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 和 $\text{CO}_2$ 。合成气中 $\text{CH}_4$ 不断减少, $\text{CO}_2$ 随着温度升高先增后降, $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 则随着温度升高不断增加。分析如下:水煤气反应(13)是吸热反应,温度升高促进反

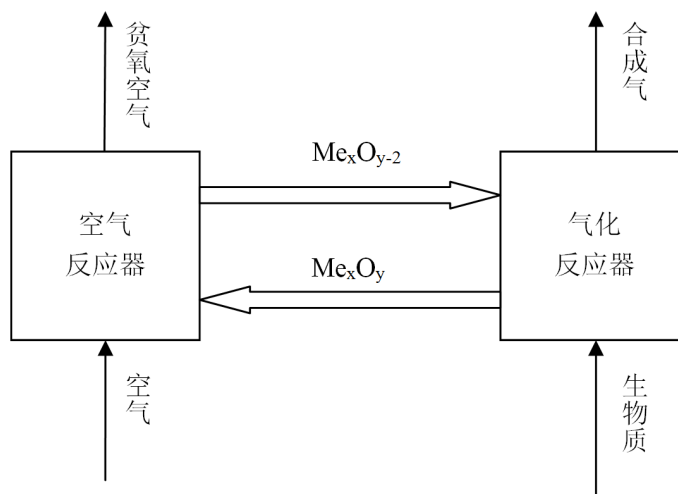


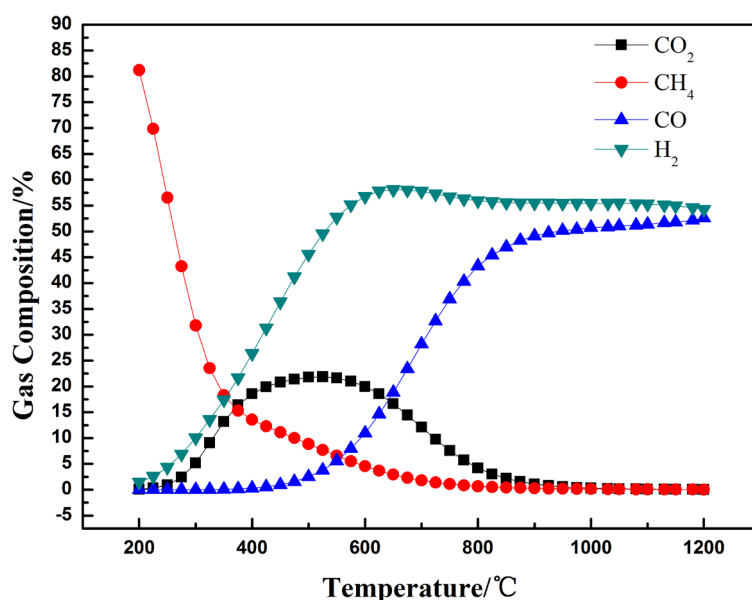
Figure 1. Principle of chemical looping gasification of biomass  
图1. 生物质化学链气化原理

**Table 1.** The industry and elemental analysis of biomass**表 1.** 生物质工业分析及化学元素分析

工业分析(%)					元素分析(%)					发热量 (MJ/Kg)
W	V	FC	A	[C]	[H]	[O]	[N]	[S]		
0	40	40.57	19.43	56.83	4.03	18.05	1.34	0.31	22.25	

**Table 2.** The composition of the products**表 2.** 生成物组成

固体	MnCO <sub>3</sub>	MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	C	Mn
气体	CH <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	O <sub>2</sub>

**Figure 2.** The yield of syngas varies with temperature**图 2.** 合成气产率随温度的变化

应向正方向进行, 导致出口气体中甲烷含量较低; 碳与三氧化二锰的还原反应是吸热反应, 在较低的温度下基本不反应, CO<sub>2</sub> 产量在开始阶段主要由其他气体氧化还原反应所得, 而随着温度升高, 促进反应向正方向进行, 同时, 其他气化气体与三氧化二锰的氧化还原是放热反应, 温度升高, 促进反应向逆方向进行, 消耗大量 CO<sub>2</sub>, 多重作用导致出口气体 CO<sub>2</sub> 占比降低; 对于 H<sub>2</sub> 和 CO, 一方面, 温度升高对焦油分解具有促进作用, 不断产生 H<sub>2</sub> 和 CO, 另一方面, H<sub>2</sub> 和 CO 与 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的氧化还原是放热过程, 温度升高有利于逆反应的进行, 从而使 CO、H<sub>2</sub> 占比增加, 但是当温度高过 1000°C 时, 各气体占比几乎稳定。因此确定 1000°C 为气化温度。

#### 4.2. 气化压强对合成气生产的影响

在温度为 1000°C 下, 最终合成气组分变化如图 3 所示。由图 3 可知, 合成气中 CO 和 H<sub>2</sub> 成分占比随压力增大而有所减少, 相反地, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 占比有所增大。分析如下: 压强增大有利于平衡向气体数减少的方向进行; 另外, 提高压强在一定程度上阻碍了气体的析出, 降低生物质气化效果。因此确定在常压下气化。

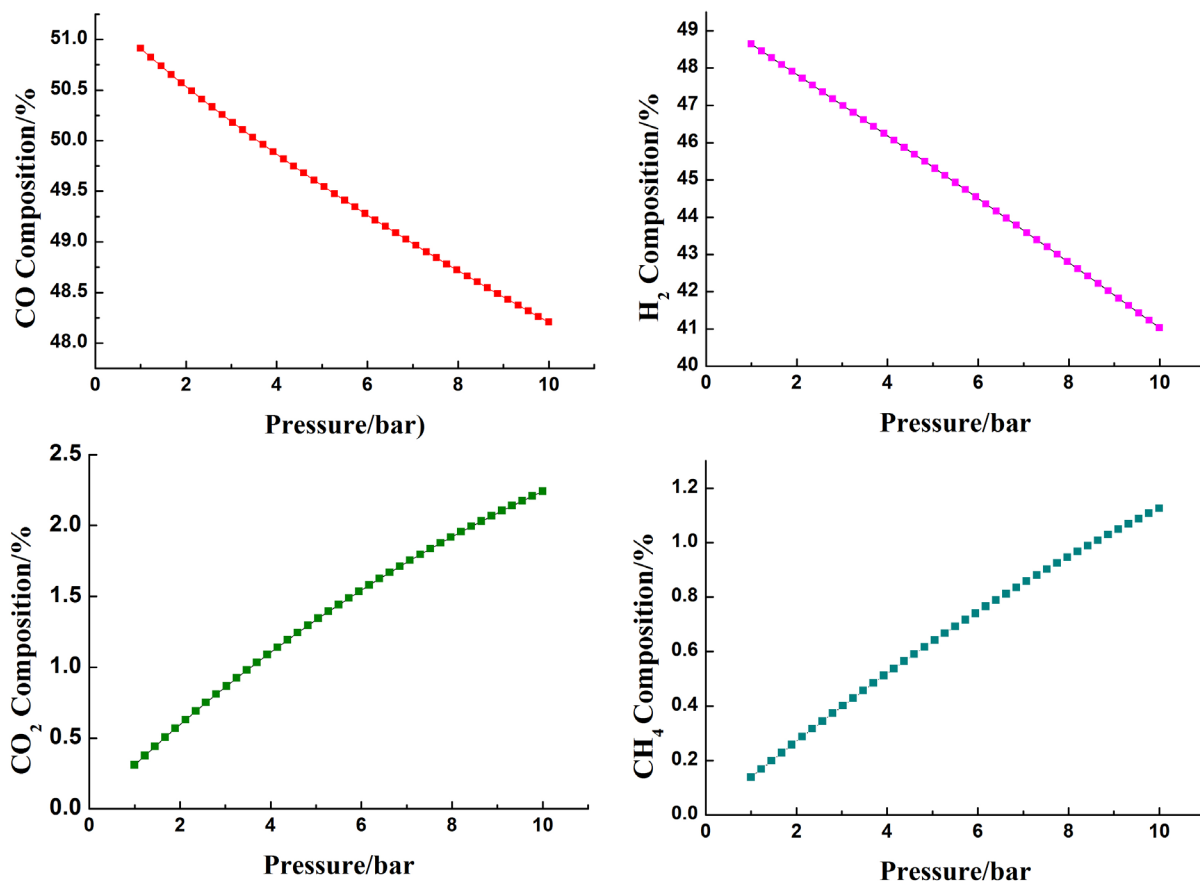


Figure 3. The yield of syngas varies with pressure  
图 3. 合成气产率随压强的变化

#### 4.3. 水蒸气/载氧体对合成气占比的影响

具有氧解耦载氧体的生物质化学链水蒸气气化技术中,水蒸气量的多少必然会对气化产物占比产生一定影响。气化温度设置为 1000℃,通过改变水蒸气的量来改变水蒸气/载氧体并考察其对气化产物 CO + H<sub>2</sub> 占比的影响,结果如图 4 所示。随着比例的增大,气化反应器出口处 CO + H<sub>2</sub> 连续下降,在比例为 3.0-6.0 有效产气(CO + H<sub>2</sub>)下降幅度较大。分析如下:在气化范围内,  $\Delta G > 0$ , 气化反应(11, 12, 13)及水汽变换反应均向反方向进行,使 CO + H<sub>2</sub> 含量减少,在 800℃ 几乎达到稳定。考虑到水蒸气同时会消耗大量有效能量,且有效产气含量随着水蒸气比例增加大幅度减少。因此,在实际过程中,水蒸气/载氧体不宜过高,本研究选择为 0.5。

#### 4.4. 载氧体/生物质对合成气占比的影响

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为必要的热和氧的载体,载氧体/生物质必然影响生物质气化合成气中各占比。图 5 给出了载氧体/生物质对合成气各占比的影响。由图分析表明, H<sub>2</sub> 随载氧体/生物质增加而逐渐下降,相反地, CO 占比不断升高, CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 占比稍有升高。这是由于较多的载氧体与合成气体发生氧化还原(2, 3, 4, 5, 6, 7),产生较多的 CO,并消耗大量的 CH<sub>4</sub>。考虑到 CO 的增加和吉布斯自由能最小化促进了生物质气化(11, 12, 13)向逆反应进行,促进水汽变换反应(10)向正反应进行,导致 CH<sub>4</sub> 占比略有增加。考虑到 H<sub>2</sub> 热值高并且无污染,在较低的载氧体添加比例下进行气化会生成更多 H<sub>2</sub>。载氧体/生物质选择为 0.10。

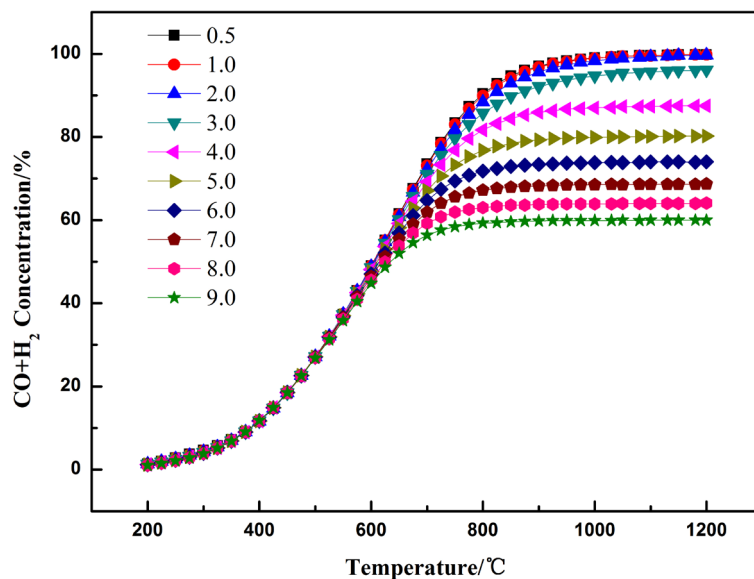


Figure 4. Influence of molar ratio of  $H_2O$  and oxygen carrier on concentration of  $CO + H_2$

图 4. 水蒸气与载氧体摩尔比对气体反应器出口气体  $CO + H_2$  的影响

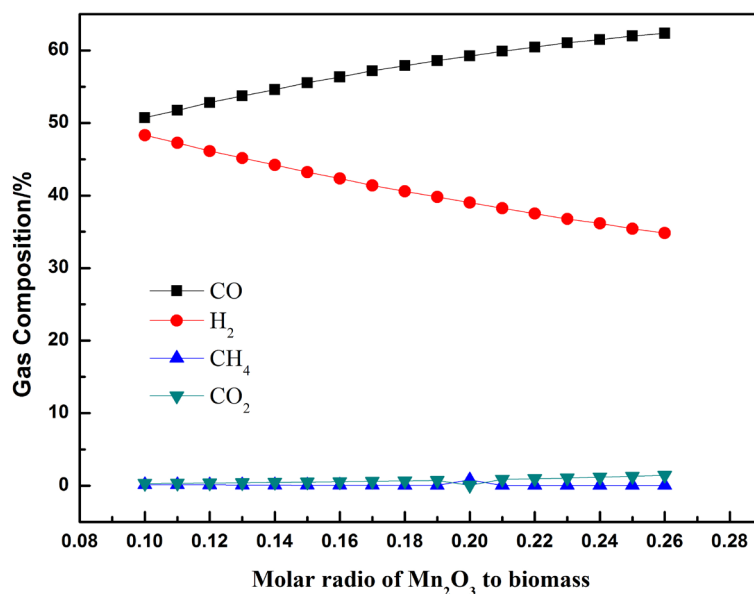


Figure 5. Influence of the molar ratio of  $Mn_2O_3$  to biomass on concentration of outlet gas

图 5. 载氧体与生物质摩尔比对气体反应器出口气体体积分数的影响

## 5. 结论

- 1) 随着温度升高, 合成气中  $CH_4$  不断减少,  $CO_2$  先增后降, 而  $CO$ 、 $H_2$  则不断增加, 故选择  $1000^\circ C$  为气化温度。
- 2) 随着压强增大, 合成气中  $CO$ 、 $H_2$  略有减少;  $CO_2$  和  $CH_4$  稍有增加, 故选择在常压下进行。
- 3) 随着水蒸气/载氧体比例增大, 气化反应器出口处  $CO + H_2$  连续下降。确定水蒸气/载氧体为 0.5。
- 4) 随着载氧体/生物质比例增大,  $H_2$  不断减少,  $CO$  不断增大,  $CO_2$  和  $CH_4$  则稍有升高。确定载氧体

/生物质为 0.10。

## 基金项目

国家自然科学基金资助项目(51604078); 中央高校基本科研业务专项资金资助(N162504012); 博士后基金(2017M610185, 20170101)。

## 参考文献

- [1] 董玉平, 景元琢, 郭飞强. 生物质热解气化技术[J]. 中国工程学报, 2011, 13(2): 44-49.
- [2] 李季, 孙佳伟, 郭利, 等. 生物质气化新技术研究进展[J]. 热力发电, 2016(45): 1-6.
- [3] 曹俊, 钟文琪, 金保昇, 等. 流化床生物质气化过程的三维数值模拟[J]. 工程热物理学报, 2014(6): 1114-1118.
- [4] 张瑞华. 我国农村推广秸秆类生物质气化集中供气技术探讨[J]. 环境保护科学, 2005(2): 67-69.
- [5] Ryden, M., Lyngfelt, A. and Mattisson, T. (2008) Chemical-Looping Combustion and Chemical-Looping Reforming in a Circulating Fluidized-Bed Reactor Using Ni-Based Oxygen Carriers. *Energy and Fuels*, **22**, 2585-2597.
- [6] Sheng, L.H., Gao, Y. and Xiao, J. (2007) Simulation of Hydrogen Production from Biomass Gasification in Interconnected Fluidized Beds. *Biomass and Bioenergy*, **32**, 120-127.
- [7] 秦晓楠. 铝基 Pd 与 Ni 催化剂生物质气催化燃烧的实验研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 华中科技大学, 2009.
- [8] 吴创之, 阴秀丽, 罗曾凡, 等. 生物质富氧化特性的研究[J]. 太阳能学报, 1997(3): 2-7.
- [9] 诸林, 邓亚欣, 陈虎, 等. 基于化学链制氧的生物质气化产氢工艺[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2): 306-312.
- [10] 黄振, 何方, 李海滨, 等. 天然铁矿石为氧载体的生物质化学链气化制合成气实验研究[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(3): 300-308.

### 知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>  
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2161-8844, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>  
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [hicet@hanspub.org](mailto:hicet@hanspub.org)