

# Biomass Single Fluidized Bed to Produce Synthesis Gas by Two-Step Gasification Principle

### Liqun Wang<sup>1</sup>, Tuanqing Zhang<sup>2</sup>

 School of energy and power engineering Jiangsu University, Zhenjiang, China
 School of energy and power engineering Jiangsu University, Zhenjiang, China thwlq2000@163.com, tuanqing008@163.com

**Abstract:** Biomass with the thermal-chemical method can be used to substitute fossil fuels to produce synthesis gas which can be further synthesized into liquid fuels. Used a single fluidized bed by the two-step gasification of the working method, process and biomass and coal co-gasification by a certain proportion of the results of a typical run. The results show that the biomass gasification technology for raw materials has a wide adaptability, the tar content in the gas is less than  $10 \text{mg/m}^3$ , component in it, the  $H_2+CO>70\%$ ,  $H_2/C \approx 1\sim 2$ , especially suitable for biomass from hydrogen, synthetic alcohol fuel, is a promising approach.

**Keywords:** fluidized bed; biomass; synthesis gas; co-gasification; steam gasification; synthetic alcohol fuel

# 生物质单一流化床二步气化法制取合成气的研究

#### 王立群、张团庆

1. 江苏大学能源与动力工程学院,镇江,中国,212013 2. 江苏大学能源与动力工程学院,镇江,中国,212013 .thwlq2000@163.com, tuanqing008@163.com

**摘 要:** 生物质通过热化学的方法,可以用来替代化石燃料制备合成气,并进而合成为液体燃料。采用单一流化床二步气化法的工作原理及工艺流程,生物质与煤按一定比例共气化来制取合成气,典型运行结果表明该工艺用于生物质气化具有原料适应性广、燃气中焦油含量小于  $10 \text{mg/m}^3$ ,组分中  $H_2$ +CO > 70,  $H_2$ /C≈1~2,特别适宜于制取氢气、合成醇醚燃料,是一种很有发展前景的方法。

关键词: 流化床; 生物质; 合成气; 共气化; 水蒸气气化; 醇醚燃料

## 1 引言

在传统化石能源日益枯竭,人类面临环境污染日益加重的情况下,世界各国都在积极开发可再生能源。而生物质能源有着其他类型能源无可比拟的优势,它是唯一一种能被储存可再生的低碳能源,与环境也十分友好,含有较低硫和氮,而且温室气体零排放,是目前技术成熟且可制成交通液体燃料的优良替代能源,因而引起汽车消费大国以及农业大国的广泛重视,巴西、美国、欧洲、中国等在发展生物质能源领域走在了世界前列。

采用两种方法可以将生物质转化为液体燃料。一 是生物技术法,二是生物质热化学转化法。采用生物

基金项目:科技部农业成果转化资金项目(2008GB2C100099), 江苏省科技支撑项目(BE2008051),江苏省动力机械清洁能源与应用重点实验室项目(QK09005),苏州市科技攻关项目(ZG0804) 技术法制备液体燃料现在主要以粮食为主要原料。随着生物燃料的发展和扩张,以及国际粮食价格的上涨,国际社会对石油替代新能源—生物燃料乙醇质疑声越来越大,从长远来看具有规模限制和不可持续性。以木质纤维素为原料的第二代生物燃料乙醇是未来大规模替代石油的关键。但从目前的技术发展来看,纤维素燃料乙醇在原料预处理技术和降低酶成本方面重大突破尚需时日。而生物质热化学转化法由于和传统化石类制备方法较接近,有利于大规模工业化生产,有利于成本的降低,是目前重点发展的技术,被IEA认为在近中期内最具有经济与技术上的生命力,因此通过生物质热化学转化制取合成气并进而合成液体燃料是一种非常有前景的再生能源利用方式,已引起了世界各国研究者的普遍关注。目前生物质气化制取合成



气的具体方法主要有氧气气化, 水蒸气气化和双流化 床气化方法。氧气气化燃气热值较高,其 CO、H。含 量较高,气体产量较高,气化效率相应较高,其技术 成熟,适于大规模化生产,由于需要制氧设备,投资 和运行成本都较高,难以适应生物质资源分散储运成 本高,不易大规模生产的特点。而水蒸气气化是强吸 热反应,生物质热解气化需要 800℃以上高温才能有 较高的反应速率,但一般水蒸气难以达到此温度要求, 所以气化效率低,目前世界上使用水蒸气气化的主要 用于实验室研究。上世纪80年代 J. L. Kuester 教授首 先提出双流化床气化工艺的方法[1,2]。整套装置有流化 床气化炉和燃烧炉组成。这种方法既不需要外热源, 又不需要制氧设备故运行成本低。但由于热载体数量 和温度的限制,一般气化炉的温度不易超过 800℃, 致使气化效率较低,另一方面由于运行时焦炭和热载 体都在高温下循环,难以定量控制,炉温易变化,难 以稳定运行, 限制了其实用化和工业化。江苏大学王 同章教授等研究团队在总结前人经验的基础上,提出 了生物质单一流化床二步气化法。用纯水蒸气作气化 剂制取合成气。并获得了中国专利[3]。本文就该气化 工艺的流程,运行结果及应用进行了研究。

## 2 单一流化床二步气化法工艺流程及其装置

水蒸气为气化剂与碳原料反应生成 H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>, 基本上是吸热反应, 为使该反应能连续进行, 必须向反应提供所需热量。为此在同一流化床中将生 物质的气化过程分为二个过程:一是燃烧过程(即供 热过程); 一是热解气化过程。燃烧过程向气化炉供入 空气和原料, 使原料在流化状态下燃烧放出热量, 使 气化炉的料层快速升高, 当料层温度升至预定温度时 (预定 1000℃), 停止供入空气, 燃烧过程结束; 气 化炉转向热解气化过程,向气化炉供入水蒸气和生物 质, 使生物质和原有的高温料层在水蒸气的作用下, 在流化状态下发生热解气化反应,产生富 H。的合成 气,由于该过程是吸热反应,床层温度迅速下降,当 床层温度下降到预定温度(预定为 900℃)时,气化 过程结束, 气化炉又转入燃烧过程。这样两个过程反 复转换达到生产合成气的目的。两个过程通过在流化 床气化炉的进口和出口设置两对控制阀: 空气控制阀 1-1, 水蒸气控制阀 2-1 和烟气控制阀 1-2, 燃气控制 阀 2-2 来实现(见图 1)。烟气和燃气分别进入烟气处理系统和燃气处理系统,阀门的启闭由炉温控制,由 DCS 系统自动控制进行。

# 3 生物质流化床水煤气炉运行结果分析

生物质原料粉碎至 0~10mm 入炉,由于生物质粉粒形状的多样性,使纯生物质流化比较困难,通常在生物质粉料中加入一定量的惰性粒子如沙粒,以改善生物质的流化性能。由于中国能源结构以煤

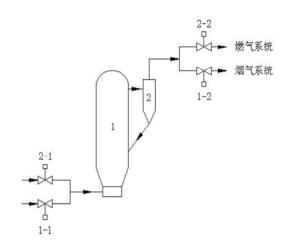


Figure 1. Fluidized bed gasification single two-step principle of law

#### 图 1. 单一流化床二步气化法工作原理

为主,作者选用煤(0~6mm)代替惰性粒子,这样煤不仅起到改善流化性能的作用,由于煤是一个发热体,与生物质一起共气化,煤与生物质在理化性能方面有许多互补性,如煤的密度大,固定碳含量高,灰熔点高,化学活性差;而生物质密度小,固定碳含量低,灰熔点低,挥发分高,化学活性较高,易于气化,在二者共气化中这种互补性将会收到很好的效果<sup>[4]</sup>。

#### 3.1 生物质为原料的运行结果

生物质流化床水煤气炉设置二个加料装置:生物质螺旋加料装置和煤螺旋加料装置。一般在气化过程加入生物质粉料(0~10mm),燃烧过程加入煤(0~6mm),本试验用玉米芯、稻壳、木屑为原料,在Φ300流化床水煤气炉中进行运行试验的结果。

Table 1. The industrial materials analysis and elemental analysis of the materials 表 1. 原料的工业分析和元素分析



原料种类	工业分析/%				元素分析/%				热值
	$M_{t}$	$A_{ar}$	$V_{\text{ar}}$	$FC_{ar}$	$C_{ar}$	$H_{ar}$	$N_{ar}$	$\mathrm{O}_{\mathrm{ar}}$	Q KJ/Kg
玉米芯	5.6	6.24	76.92	11.24	47.63	4.91	0.85	46.6	17245
木屑	13.4	1.42	75.91	9.23	46.18	6.28	0.14	47.4	15672
稻壳	7.4	11	73.78	7.81	45.13	5.04	0.76	49.1	14557
试验煤	4.7	26.5	7.94	60.86	62.31	2.86	1.02	1.9	23120

Table 2. Moving results of biomass

#### 表 2. 生物质为原料运行结果

项目		玉米芯	木屑	稻壳
生物质加入	量 Kg/h	140	140	140
煤加入量	Kg/h	35	35	35
生物质/煤	某比例	4/1	4/1	4/1
空气供入量	武 m <sup>3</sup> /h	270	270	270
水蒸气供入	量 Kg/h	110	110	110
蒸气量/生物质比	北例 (S/B)	0.79	0.79	0.79
工作温度区	区间 ℃	900~950	900~950	900~950
	$H_2$	38.87	37.78	38.6
	CO	32.29	30.23	32.7
Hit Control	$\mathrm{CH_4}$	11.62	9.43	7.73
燃气组分 %	$CO_2$	13.7	14.88	13.41
	$O_2$	0.2	0.8	0.4
	$N_2$	7.32	6.88	7.7
燃气热值	$KJ/m^3$	12579	11766.3	11496.24
焦油含量	$mg/m^3$	<10mg	<10mg	<10mg
气体产率 m	n³/Kg daf	1.15	1.17	1.1
气化效	文率	84%	88%	86.80%
气化炉的	热效率	85%	85%	85%
气化强度 K	Kg/(m <sup>2</sup> h)		3000	

Table 3. Corncob as raw test results 表 3. 玉米芯为原料的试验结果

项	П	温度区间(℃)							
坝	Ħ				900~950				
生物质加入量 Kg/h		0	20	40	60	80	100		
煤加入	煤加入量 Kg/h		80	60	40	20	0		
生物质	生物质/煤比例		20/80	40/60	60/40	80/20	100/0		
空气供入	空气供入量 m³/h		300	300	300	300	300		
水蒸气供	水蒸气供入量 Kg/h		90	90	90	90	90		
蒸气量/生物质	蒸气量/生物质比例(S/B)		4.5	2.25	1.5	1.25	0.9		
燃气组分 %	$H_2$	54.7	54	55.5	56	54.5	48.2		
	CO	28.5	28	28.1	26.8	27.5	30.6		
	CH <sub>4</sub>	2.1	4.7	4.6	4.7	6.3	7.1		
	$C_nH_m$	0.8	1.2	1.4	1.7	2	2.2		
	$CO_2$	13.4	11.8	10.5	10.5	9.3	11.5		



	$O_2$	0.3	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4
焦油含量	mg/m <sup>3</sup>	0.3	0.3	0.4	0.7	0.9	1.2
气体产率	m³/Kg daf	1	1.1	1.2	1.23	1.2	1.4

注: 焦油是经过一级洗涤塔后的焦油含量

Table 4. The current production methods of medium-heating value compared with the technique 表 4. 现有生产中热值燃气气化方法与本技术比较

项	[目 方法	蒸气气化	氧气气化	双流化床气化	二步气化法
气化条件	气化介质 气化温度/℃ 主要辅助设备 气化炉型式 气化效率/% 气化产率/m³/kg 气化热值/MJ/m³ 气化强度/kg/(m³•h)	水蒸气 550~750 蒸气发生器 流化床 ~55 ~0.46 20 100	O <sub>2</sub> 850-950 制氧机 循环床 80 1.0 13.0 3000	水蒸气 600~800 余热回收装置 循环床 65 ~0.55 16 1500	水蒸气 900~1000 余热回收装置 流化床 85 ~1.1 14 3000
燃气组分	$CO_2$ $CO$ $CH_4$ $C_nH_m$ $H_2$ $N_2$ $O_2$	24.0 27.0 20.0 8.0 20.0 1.0 0.3	28.0 30.0 13.0 4.0 25.0 2.0 0.5	15.0 44.0 16.0 5.5 18.0 1.0 0.5	15.0 30.0 10.0 40 5.0 0.4
技术经济评价	技术难度 稳定性 一次投资 运行成本 焦油含量 应用状况	一般 一般 一般 一般 较多 很少	一般 较好 较高 较较 较 较 较 <b>较</b>	较高 较差 较高 较低 较多 少	一般 较好 一般 低 微量 开始应用

#### 3.2 结果讨论与分析

生物质流化床水煤气炉经过长期的运行试验,表明该炉运行稳定,操作方便,性能稳定。生物质与煤按不同比例的试验运行结果显示出该气化工艺技术的可行性和经济上的优越性。在生物质制取合成气的方法中,本技术具有下列特点。

- 1、原料适用范围广泛:农林废弃物和有机生活垃圾均可有效利用。由于农林生物质原料供应受季节性影响,可以用煤来调节以确保能源供应安全。
- 2、本技术特别适用于煤和生物质共气化。因煤在燃烧过程加入可以快速获得气化过程所需的高温 条件和热量。使气化过程中生物质能获高效的转化。 由于高温、水蒸气的作用下使燃气中焦油的含量极低, 使燃气净化易处理,解决了生物质气化燃气焦油含量

高的难题。

- 3、试验表明: 气化温度是影响气体产率和气化效率的关键参数,随着转换温度的提高,气体产率和气化效率均相应提高,而气体热值随着转换温度提高而有所下降。主要表现为  $H_2$  随着温度提高而增加,而  $CH_4$  则有所下降所致。S/B 也是影响气体组分、气体产率和气体热值的重要参数,图 2 表示气体温度在900—950°C,玉米芯/煤的比值为 4/1 时,燃气中  $H_2$  、 $CH_4$ 、CO 的含量与 S/B 的关系。以及气体产率与 S/B 的关系(图 3),气体热值与 S/B 关系(图 4)。从图中可以看出,在实验条件下,燃气中  $H_2$  含量随着 S/B 增加而增加,而  $CH_4$ ,CO 含量随着 S/B 的增加均有所降低。
- 4、燃气中  $H_2$ 含量高, $H_2$ +CO > 70%,H/CO=1~2, 是合成醇醚燃料适宜的组分,为合成醇醚燃料,制取  $H_2$ 提供一可行的技术路线。



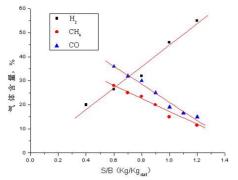


Figure 2. The influence to the  $H_2 \times CH_4$  and CO percents of the product gas by the value of S/B

图 2. 燃气中  $H_2$ 、 $CH_4$ 和 CO 的含量与 S/B 的关系

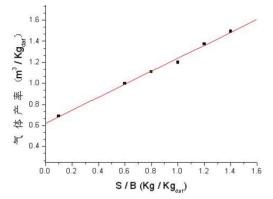


Figure 3. The influence to the yield of the product gas by the value of  $\ensuremath{\mathrm{S/B}}$ 

图 3. 气体产率与 S/B 的关系

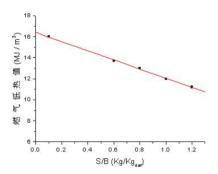


Figure 4. The influence to the heat value of the product gas by the value of S/B

#### 图 4. 燃气低热值与 S/B 的关系

## 4 展望

开发利用石油替代能源和可再生能源是当今世界 能源发展的大趋势和热点,生物资源转化成液体燃料

替代石油有着其他类型能源无可比拟的优势。目前许 多国家都以甘蔗、玉米为原料,通过生物法转化成燃 料乙醇替代汽油已初见成效,但有与人争粮的疑虑。 目前已开发以木质纤维素为原料的第二代生物质燃 料,由于技术和经济的原因,第二代燃料乙醇产业化 尚需时日,即使将来可以达到产业化水平。由于秸秆 纤维素的多样性, 在生产过程中的残渣也需处理。本 文提出的气化技术可比较好地处理这类原料。生物法 和气化法综合发展,才能使生物质能源开发利用取得 更好的结果。根据本技术现在的运行指标,每生产 1 吨二甲醚 (DME),需要4吨秸秆和1吨煤。按现行 中国市场价,每吨秸秆 200 元,每吨粉煤 400 元,由 此可以估算出本技术万吨级二甲醚生产厂的经济指 标。考虑到基本建设各项费用,总投资约3000万元, 按目前二甲醚市场价每吨 5000 元, 投产 1~2 年即可 回收投资。

对于用本技术制氢,因净化、分离技术都是成熟技术<sup>[5,6]</sup>,1公斤氢气需消耗12kg 秸秆加3kg 煤。由此可推算每吨氢的成本价约4000~5000元。与目前汽油成本价相当,而氢的单位发热量是汽油的3倍。由于生物质分布广、集运困难,并不适宜大规模生产。这种中小规模生产厂,建在高速公路附近,以高速公路为主干,形成供应网络,这样可以将原料的广泛性和产品的流动性结合起来,做到当地生产当地销售。

## References (参考文献)

- [1] José corella, Jose M ,Toledo ,and Gregorio Molina ,A Review on Dual Fluidized-Bed Biomass Gasifiers [J] Ind .Eng . Chem .Res .2007.46,6831-6839
- [2] José corella, Jose-Manuel Toledo and Gregorio Molina, Biomass gasification with pure steam in fluidized bed [J] Int ,J Oil .Gas and coal Technology .Vol .I ,Nos 1/2,2008
- [3] Wang Tongzhang ,Wang Liqun ,Zhou Haosheng .A King Of Biomass and Coal Co-gasification method and derice of the fluidized bed [P].CN200410013943.4
- [4] Wang Liqun, Song Xu, Zhou Haosheng, et al. Development Study on Co-gasification of Biomass and Coal in fluidized Bed gasifier(II)[J] Acta Energiae Solaris Sinica Vol29, No3 2008.354-359
- [5] Xie Donglai,Yi Genyin,Li Ziwei,Qiao Weiyan.Selection of fluidzed Bed Technology for Hydrogen Production from Biomass Gasification[J] Sino-global Energy 2007.Vol12 20-24
- [6] Su Xueyang, Wang Zhiwei, Cheng Congming, et al. Study on biomass pyrolysis and gasification in a fluidized bed[J] Jounal of Fuel Chemistry and Technology ,2000, 28(4) 298-305