

反应解耦: 推动燃料热化学转化技术创新发展



2014年课题组全体成员合影。

“解耦(decoupling)”被广泛用于表述消除系统中各子过程与总目标、零部件与整体性能间的关联和协同变化及所采取的技术方法,如经济增长与资源消耗增加、环境污染加剧的解耦。煤炭、生物质等碳氢燃料热解、气化、燃烧等热化学转化(热转化)过程涉及复杂的化学反应体系,发生许多相互作用的化学反应,单个化学反应被称为“属性反应(Attribution reaction)”。燃料热转化领域的“解耦”指调控属性反应间相互作用、实现热转化过程优化的技术方法。相比于各属性反

发生于相同时空的完全耦合热转化,通过消除属性反应间的耦合作用、根据需要进行重组反应,可充分利用有利的相互作用、抑制不利的相互影响,实现转化过程的高效率、低污染,产品高品质及高价值化,增强对燃料的适应性等。这种基于调控属性反应间相互作用而创新的燃料热转化技术归纳为“解耦热转化技术”,其科学基础是属性反应间相互作用特性及其调控的技术方法。研究和调控属性反应间相互作用对热转化反应的测试也提出了新要求,推动了热转化反应分析手段和仪器的创新。

5 解耦热转化研究发展及展望



图6解耦热转化基础与技术研究成果及其对外形成的影响

除反应间相互作用,复杂化学反应体系中对反应的作用还发生于反应物及催化剂的微观界面、反应与环境间的宏观界面。反应调控因此还包括控制在微观和宏观界面上发生的各种相互作用,存在不同尺度的反应调控。反应系统与反应器间形成宏观作用界面,所有作用于反应器的宏观条件属于,如改变反应器类型、温度、压力、外场条件等属于宏观反应调控。另一方面,单个反应在反应物、催化剂和介质等提供的均相和非均相活性位发生分子间相互作用,代表宏观尺度界面上对反应的作用,对应微观反应调控。微观和宏观尺度间发生属性反应,通过解耦调控其相互作用代表介尺度反应调控。

燃料热转化领域的“解耦”及“解耦热转化”已获得广泛共识。中科院过程所研究人员于1997年创新解耦燃烧(Decoupling combustion)技术,首次提出了燃料热转化中的“解耦”思想。2005年,同所提出了“解耦气化”技术工艺,2010年在杂志Energy & Fuels发表“Decoupling gasification”综述,并开发微型流化床反应分析,研究热解与燃烧/气化的解耦。2013年该所许光文研究员与澳大利亚 Curtin 大学 Chun-zhu Li 教授合作编辑了杂志 Fuel 专辑“Decoupled thermochemical conversion”,同年于 Energy & Fuel 发表综述“Technical review on thermochemical conversion based on decoupling for solid carbonaceous fuels”。2016年在科学出版基金支持下出版了《解耦热化学转化基础与技术》专著。

有关解耦热转化基础与技术的研究,中科院过程所团队已发表200多篇SCI索引的学术论文,获得了30多项中国发明专利、多项国际专利授权。创新研发的微型流化床反应分析仪于2010年和2014年分别获得了中国分析测试协会科学技术奖一等奖和中国仪器仪表协会自主创新金奖。发起了 Int. Symposium on Gasification and Its Applications (ISGA),已先后在上海、福州、温哥华、维也纳、釜山成功举办五次。还在 World Congress of Chem. Eng., World Congress of Particle Technology 等国际会议上组织召开了 Dual Bed Conversion, Micro Fluidized Bed 等专题研讨会,并于相关的主要国内外学术会议作主题、大会报告及受邀访问报告40多次,包括 8th World Congress of Chem. Eng. (WCCE8), 11th Int. Conf. on Fluidized Bed Technology (CFB-11), Fluidization XV (图6下, Plenary)等。

解耦热转化研究热转化属性反应间相互作用,是化学工程领域的典型介尺度科学问题。反应解耦是创新燃料热转化技术的有效方法和手段,国内外报道的解耦热转化新技术,新工艺的应用证明了:通过创新反应解耦可实现高效率转化、高品质生产、高燃料适应性、低污染物排放及高价值联产(化学品/能源)等技术先进性。因此,解耦热转化将进一步持续创新和发展,推动煤炭、生物质等碳氢燃料利用技术的不断升级,并推进热反应分析、反应工程等学科的创新。

追记

解耦热转化是对中科院过程所的老一辈科学家在上世纪80年代初提出的“煤拔头”工艺、上世纪80年代末研究的秸秆双流化床气化制燃气工艺、上世纪90年代中提出的低NOx排放煤解耦燃烧技术所蕴含的科学方法的传承和拓展。感谢前辈们的卓越工作给我们带来的科学启示。

本文也是对中科院过程所在燃料热转化方面持续开展的创新工作的总结。感谢研究人员和研究生的不懈努力和团结合作,更真诚地感谢:各级领导和部门多年来的一直关心、支持和帮助;中国科学院、中国科学技术部、国家自然科学基金委的项目和经费支持,澳大利亚 Curtin 大学、哈尔滨工业大学、华中科技大学、山东大学在研究与学术方面的合作;泸州老窖股份有限公司、仲景宛西制药股份有限公司、山东步长制药有限公司、长春春药股份设计研究院、四川安装工程公司、山东百川同创能源技术有限公司、张家港市华电电力设备制造有限公司等在工程实施、工程开发、装备制造、系统控制、仪器研制等方面的大力协作和支持。

(本文由中国科学院过程工程研究所先进能源技术课题组供稿)

1 热转化反应解耦原理与方法

宏观上表现为热解/焦化、气化、燃烧等不同燃料热化学转化过程,在反应本质上都经历类似的物理变化和化学反应。在热的作用下依次发生燃料干燥、燃料大分子热解,热解产物二次反应及其与供入的反应剂相互作用发生系列反应,包括固体半焦气化,大分子气相产物热解/裂解、重整、加氢,热裂解产物聚合、气相产物水蒸气变换等。如果反应剂中含有氧气,所有可燃物质,包括半焦和可燃性气体将同时发生燃烧反应,为反应系统提供反应热。这些单个属性反应的发生程度

随宏观热转化过程,即热解/焦化、气化、燃烧而不同,部分甚至可以忽略,如燃烧过程可以忽略重整、加氢、聚合等化学反应,但化学本质上所有燃料热转化过程都对应类似的化学反应体系。

各种属性反应产生中间或最终产物,其同时对系统中很多其他属性反应产生影响和作用。有的通过催化、吸收和提供自由基等促进宏观转化进程、提高产率、增加转化效率和降低污染物排放,有的则通过改变反应气氛阻碍或抑制反应进程、降低目标产品产率、增

加污染物排放等。属性反应间相互作用是决定燃料热转化宏观过程的整体效率、产品价值及品质、污染排放、技术之燃料适应性等的关键。通过属性反应间相互作用,使燃料热转化过程发生的化学反应相互关联,构成复杂的反应体系及网络。认识和把握燃料热转化复杂反应体系中存在的中及最终产物对各种化学反应及物理变化的作用规律是调控燃料热转化反应行为、优化热转化宏观过程的关键课题。

如果各种属性反应在相同时空完全耦合,无法调控单一反应及其产物同其它反应间的相互作用,以最大化有益作用、最小化或消除不利影响。这种相互作用的定向调控

要求反应解耦(Reaction decoupling),即解除反应网络中有的产物及反应与其他反应间的耦合作用关系,使热转化反应体系被分解为两个反应簇,进而依据隔离(Isolating)和“分级(Staging)”两种方法重组,对应分别形成“双床转化(Dual bed conversion)”和“分级转化(Staging conversion)”两类解耦热转化技术。前者的两簇反应过程和产物相互隔离,形成至少两种产品;后者利用多个或多级反应器,使两簇化学反应发生于不同的空间或时间,强化利用或抑制某个或某类相互作用,但形成唯一目标产品。实际应用中,还可联合隔离和分级两种基本方法,创新复合解耦热转化技术。

2 解耦热转化基础研究与技术看新

属性反应中间及最终产物对其它反应的作用及影响规律是实施热转化反应解耦的基础。燃料热转化反应体系的主要中间及最终产物包括水蒸气、半焦、焦油、不可凝解气、灰渣、烟气(CO₂+H₂O+N₂)、气相产品气等。文献研究已针对热解气、半焦、灰渣、气相产品气等典型中间及最终产物对燃料热解产物分布与油气产品品质、半焦气化动力学、气化焦油生成、NO_x形成、SO_x吸收等开展了深入研究,发现:热解气及气相产品气中煤热解焦油收率显著提高,但抑制半焦气化反应;半焦催化焦油裂解及重整反应、并具有很好的NO_x还原活性;灰渣中金属氧化物促进焦油脱除和燃烧过程SO_x吸收,等等。

中国科学院过程工程研究所(简称“中科院过程所”)进一步发现:焦油比半焦、热解气具有更好的还原NO_x的活性,半焦作为催化剂和反应剂在二次热过程中发生催化。煤和生物质热解生成的热态半焦为烃类裂解(如焦油)提供高活性表面,在与水蒸汽作用时半焦中碱金属和碱土金属氧化物向半焦表面汇

集,以增强半焦催化性能。半焦本身经历二次热过程,发生催化致其比表面积、孔体积显著降低,且伴随烃类物质裂解半焦表面沉积大量纤维碳。沉积碳具有高的反应活性,被氧化或气化后半焦催化活性可大部分恢复。所有热解产物都具有还原燃烧烟气、NO_x的活性,单位质量反应物的还原活性和能力焦油远远高于热解气,半焦最低,揭示了热解产物快速还原NO_x过程中焦油与热解气形成的均相还原反应的重要性。

以“解耦”描述燃料热转化过程中调控反应间相互作用的思想于2007年由中科院过程所明确提出,但通过优化热转化反应间相互作用、创新燃料热转化技术的工作在各国大量开展,公开报道了数十种解耦热转化新技术及工艺,很多实现了实际应用及工业示范(图1)。日本新日铁公司通过在焦炉前实施煤轻度热解开发了SCOPE21分级焦化技术,可缩短焦化时间,降低焦煤比例50%左右;美国开发的COED煤热解技术将煤热解过程分解为四段反应进行,显著提高了焦油品质与产率;日本ECOPRO

工艺在半焦气化生成气的气氛中煤部分加氢快速热解,显著增多了芳香烃类化合物生成。

双流化床气化通过隔离燃烧与热解气化反应获得高热值产品气,国内外开展了大量工作,对生物质实现了应用,对煤开展了示范。两段式气化通过反应分级利用半焦催化作用最小化产品气焦油含量,最新还利用流化床进一步推动了技术升级和应用,适合小颗粒燃料,产品气焦油含量稳定达100毫克每立方米以下。

中科院过程所早在20世纪80年代初提出了分离煤热解与半焦燃烧、联产热解产品与热电的“煤拔头”技术工艺,引领了煤炭综合利用技术的发展。基于热解产物对NO_x的还原,还发明了了解耦燃烧技术,先后开发了层燃解耦燃烧锅炉和双流化床解耦燃烧技术,对煤、高含水含氮燃料实现了低NO_x稳定燃烧。

综上所述,通过反应解耦定向调控燃料热转化属性反应间相互作用开发的解耦热转



图1国内外典型的燃料解耦热转化技术

化技术可有效实现燃料热转化的高值化联产、产品高品质化(如气相产品气高热值/低焦油)、过程高效率化(如缩短焦化时间)、污染排放降低(如减少NO_x)及燃料适应性增强等技术优势。

3 创新技术工程放大与产业化应用



图2泸州老窖5万吨/年白酒糟双流化床解耦燃烧成套工程照片

图3山东步长制药5万吨/年中药渣流化床两段式气化成套工程照片

图4泸州老窖项目工程协调会(右)及仲景宛西制药工程建设(左)现场

中科院过程所创新研发的燃料解耦热转化技术已在轻工生物废弃物处理与利用方面实现了多项应用。图2为5万吨/年白酒糟糟双流化床解耦燃烧技术成套工程照片。白酒糟含水65%、干基含氮4%左右。传统技术实现稳定燃烧要求深度脱水(如达含水20%以下),且烟气NO_x排放超标。双流化床解耦燃烧技术可直接处理35%含水白酒糟,相对传统流化床燃烧降低NO_x排放70%。该工程于2015年1月建成,同年6月连续运行,为白酒酿造过程提供压力10公斤的过程蒸汽。2016年12月国家产品质量监督检验中心组织现场测试:排放烟气NO_x浓度50ppm,实现了高含氮燃料的低NO_x燃烧,其年减排白酒糟5万吨,CO₂约2.2万吨,直接年产值2000万元,支撑年产值7亿元的1.6万吨白酒清洁生产。泸州酒业园区还正在启动10万吨白酒酿造园的建设,将于2018年底前配套建成20万吨双流化床解耦燃烧技术装置,为年40多亿元的白酒产值提供清洁保障,也是国内外最大规模的白酒糟处理工程及单台白酒糟处理装置,引领领域的技术发展。

含水75%以上、质软甚至可能受粘粘,难于处理。利用流化床两段式气化技术,在仲景宛西制药有限公司和山东步长制药有限公司将中药渣变为低焦油生物燃气,替代部分天然气,生产10公斤压力过程蒸汽。两装置先后分别于2014年5月和2016年6月实现稳定运行,图3为建于山东步长制药有限公司的年产处理5万吨/年中药渣能源化应用工程。2016年4月国家产品质量监督检验中心现场测试仲景宛西制药流化床两段式气化技术的万吨/年示范工程表明:生产的气化燃气焦油含量50mg每方燃气,达到国际领先水平,且首次实现了小颗粒原料的低焦油两段式气化。据统计,两套工程每年共减少6万吨中药渣外排,年产7万多吨10公斤过程蒸汽,年节约1.4万吨,减排2.6万吨CO₂,保障年40亿元的中药制品清洁生产。

为推动前述解耦热转化新技术的工程放大和应用,团队的研究人员与设计院、装备制造、核心设备加工、系统控制等方面的企业开展了紧密合作。图4展示业主泸州老窖股份有限公司召开多方工程协调会(右)、工程实施单位山东百川同创能源有限公司承建仲景宛西制药有限公司工程(左)。

4 燃料转化反应分析与微型流化床方法

反应分析是开展煤、生物质等燃料热化学转化科学研究及应用技术开发的基础,一直沿用热重和差热方法和仪器,其微型反应池严重受气体扩散影响,要求预先设定样品,由慢速程序升温启动反应,属于典型的非等温反应分析方法,对类似燃料热解的快速反应及热不稳定反应物的适应性差。我们提出利用微型流化床反应器开展气固反应分析的思想,通过耦合微量样品在线脉冲进样,在最小化外部扩散影响的条件下实现反应微分化,获得等温微分反应特性。微型流化床反应测试要求在线快速气体检测仪,我们提出并研发了快速过程质谱。利用微型流化床研究水蒸汽等特殊反应气氛,可完全消除气氛切换导致的反应延迟问题。

图5展示了已研发的系列微型流化床反应分析(MFBRA),均为首次创新研发并仪器化。主要包括质谱集成一体化微型流化床反

应分析仪MFBRA-M(下左1)、数据输出频率100Hz的快速过程在线质谱QMS(下左2)、实现颗粒及其表面演变同时测试的颗粒在线采样微型流化床反应分析MFBRA-P(下右2)、依次发生(如燃料热解与半焦燃烧/气化)的串级反应解耦微型流化床反应分析MFBRA-D(下右1)。这些仪器已成功应用于煤/生物质快速热解(<5s)、无反应延迟半焦水蒸气气化、CuO低扩散还原、Ca(OH)₂吸收CO₂、甲醇气相羰基化、热态半焦气化/燃烧等众多非常规反应,获得了利用热重分析难以获得的反应特性、机理解析及动力学数据。如,发现了Ca(OH)₂吸收CO₂反应过程的中间产物存在、填补了热态原位半焦反应特性及动力学数据的缺失等。

至今,各种微型流化床反应分析已在国内外数十家大学和科研院所形成了测试应用和仪器销售,包括韩国SK公司、加拿大Ottawa

大学、东南大学、重庆大学、北京科技大学、新疆大学、河南科学院等,广泛应用于化工、冶金、材料、能源等主要流程工业领域的气固反应测试和分析,充分证明了MFBRA系列仪器具有等温微分反应、适合快速复杂反应和热不稳定物质、最小化扩散抑制等特点。中国科学院鉴定认为:该仪器及方法国内外首创、创新性(图6)。实际上,MFBRA与热重相互补充,分别提供等温微分和非等温微分两种气固反应分析方法,具有广阔的应用前景。



图5创新研发的系列微型流化床反应分析及快速过程质谱