

研究简报

微型流化床反应动力学分析仪的研制与应用

余 剑¹, 朱剑虹², 岳君容¹, 孙立鑫³, 刘新华¹, 许光文¹

(¹ 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100090;
² 湘潭大学化工学院, 湖南 湘潭 411105; ³ 北京恒久科学仪器厂, 北京 101400)

关键词: 微型流化床; 反应动力学; 热分解; 气固反应

中图分类号: TK 31

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2009) 10-2669-06

Development and application of micro kinetic analyzer for fluidized bed gas-solid reactions

YU Jian¹, ZHU Jianhong², YUE Junrong¹, SUN Lixin³, LIU Xinhua¹, XU Guangwen¹

(¹ State Key Laboratory of Multi-phase Complex System, Institute of Process Engineering,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090, China; ² Institute of Chemical Engineering, Xiangtan University,
Xiangtan 411105, Hunan, China; ³ Beijing Henven Scientific Instrument Co. Ltd., Beijing 101400, China)

Abstract: A novel micro kinetic analyzer (MFBK) for fluidized bed gas-solid reactions is developed. With this MFBK analyzer, the reaction rate and kinetic parameters can be deduced *via* measuring the time-dependent composition changes of its evolved gas. By using a micro fluidized bed reactor, it is expected to enable the on-line feed of particle reactant based on a pulse solid conveying mechanics and the effective suppression of external gas diffusion in the reactor. This MFBK analyzer is evaluated through the decomposition of CaCO₃ powder, giving an apparent activation energy of 142.73 kJ · mol⁻¹ and a preexponential factor of 399777 s⁻¹. This activation energy value is much lower than the TG-measured one of 184.3 kJ · mol⁻¹ and within the literature-reported range of 120—280 kJ · mol⁻¹. The measurement also provides a kinetic-model function with a correlation linearity of above 0.99. With this MFBK analyzer, the pyrolysis of coal and biomass at 800 °C is studied. The measured pyrolysis reaction finished in about 15 s, which is very close to the theoretically anticipation. This pyrolysis measurement with the MFBK analyzer can also identify a definite gas release order for typical gas species contained in the pyrolysis-formed gas products, which actually can provide a strong evidence for the deep insight in the pyrolysis reaction mechanism.

Key words: micro fluidized bed; kinetics; pyrolysis; gas-solid reaction

引 言

气固反应动力学参数的求算及反应机理的研究

是化学、化工、材料、环境等领域研究开发工作的基础。传统的动力学研究方法是在一定的升温速率前提下, 采用热重分析仪对样品的质量及体系热量

2009-04-17 收到初稿, 2009-07-21 收到修改稿。

联系人: 许光文。第一作者: 余剑 (1979—), 男, 博士研究生。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20606034, 20776144); 中科院仪器装备研制项目 (Y2005014)。

Received date: 2009-04-17.

Corresponding author: Prof. XU Guangwen, gw Xu @ home.ipe.ac.cn

Foundation item: supported by the National Natural Science Foundation of China (20606034, 20776144).

随时间及温度的变化进行实时测量,从而推导反应的动力学参数。受热重分析仪测量原理与结构的限制,反应不能在定温下供给反应物料和进行监测,且受外扩散影响严重,与本征反应过程存在较大偏差。同时,热重分析仪记录过程质量与热量的变化,不能体现复杂反应的反应机理;所测定的反应动力学亦不能适用于快速反应过程,如流化床反应、能源材料快速热解与气化过程等。因此传统的热重分析应用于气固反应动力学研究受到诸多限制,开发新型的动力学分析仪器具有重要的意义。

中国科学院过程工程研究所将流化床反应器应用于反应动力学参数求算及反应机理研究,提出利用微型流化床实现微分反应特征,并首次将其仪器化^[1],研制了微型流化床反应动力学分析仪(micro fluidized bed kinetic analyzer, MFBK)。该分析仪能实现任意温度下固体物料的瞬时进样,根据在线过程质谱、电化学、红外传感器对关键气体组分进行定性定量分析,根据气体浓度变化求算动力学参数及推测反应机理。该仪器与传统的热重分析仪相比,最大限度地降低了外扩散对反应的影响,适用于复杂快速反应;同时还能根据关键组分的释放序列和释放量特性推断反应机理。因此,微型流化床反应动力学分析仪可弥补现有分析手段的不足,具有广泛的应用前景。

本文将对目前研制的 MFBK 的结构与主要技术指标进行阐述,重点展示仪器的应用特性。将其应用于测定氩气气氛中碳酸钙分解反应级数与活化能,同文献报道值及热重分析仪所测定的结果进行比较;同时测试煤、生物质在微型流化床中的热解

反应,揭示 MFBK 对快速反应的适应性,并根据组成特征初步探讨热解反应机理。

1 分析仪原理与参数

对微型流化床流化特性的前期研究^[2]表明,选用直径 20 mm 的流化床和直径 250 μm 的硅砂流化介质时,流化质量较好,不易形成节涌和沟流。为使物料能充分反应和避免细微颗粒的逃逸,研制的 MFBK 还采用了双层流化床结构。图 1 为反应器结构及仪器原理示意。采用质量流量计控制气体流量,包括反应气体、稀释气体及进样气体;生成气通过净化器脱除粉尘、焦油等后,通过流量传感器与压力传感器分别监测出口气体的实际流量与压力变化特性,并连接在线质谱分析监测生成组分浓度变化。考虑气体检测的需要,在仪器的出口还接有电磁转向阀,通过程序控制用气袋按时间序列收集生成气,可通过气相色谱对各气袋中的组分进行分析,测定生成气浓度的时间变化特性,推算相应的反应动力学参数,分析反应机理。

该分析仪的最高使用温度为 950 $^{\circ}\text{C}$,温度波动小于 10 $^{\circ}\text{C}$,主要部件如反应器、过滤器及进样器均可拆卸清洗。仪器所有参数均通过软件程序控制,如在软件界面中设置流化流量、反应温度、进样流量等参数。系统稳定后,反应物料(30~50 mg)通过脉冲气体瞬时射入高温流化石英砂中进行反应,同时对出口气体组成进行检测。以测定 CaCO_3 热分解转化率得到该仪器的重复性误差在 3% 以内。

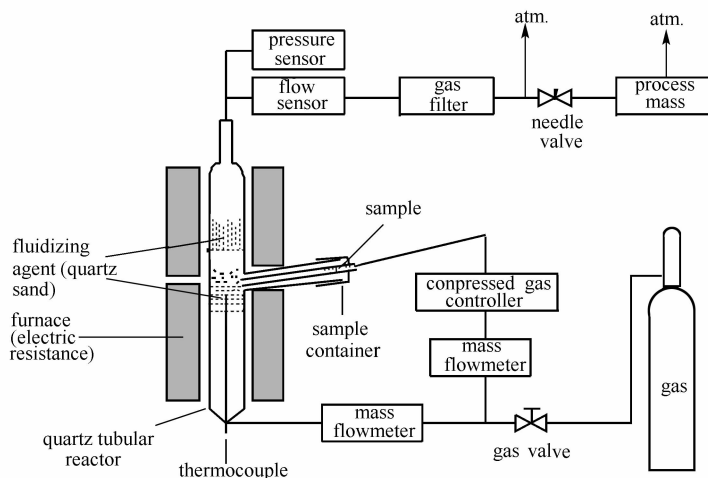


图 1 微型流化床反应动力学分析仪流程示意

Fig. 1 Schematic diagram of principle of MFBK

2 实验条件

CaCO₃ 热分解的 TG 分析条件：氩气载气，流量 50 ml·min⁻¹，样品质量 10~20 mg，最高温度 1000℃，升温速率为 0.3125、5、10、20 K·min⁻¹。

CaCO₃ 热分解的 MFBK 测试条件：氩气流化气体，流量 200 ml·min⁻¹，样品质量 40~45 mg，反应温度为 700、750、800、850、900℃，生成 CO₂ 由质谱检测，CaCO₃ 为分析纯（0.045~0.075 mm，国药试剂）。

生物质与煤热解 MFBK 实验条件：氩气流化气体，流量 200 ml·min⁻¹，样品质量 20~25 mg（0.075~0.125 mm），反应温度 800℃，关键气体浓度由质谱检测。

3 结果与讨论

3.1 热重法测定 CaCO₃ 分解反应活化能

碳酸钙分解作为典型的热分解反应，其动力学研究已有大量的文献报道，活化能的差异主要与反应气氛、颗粒粒径等因素有关^[3-5]。碳酸钙在热重分析仪上的热分解反应活化能采用 Flynn-Wall-Ozawa (FWO) 外推方法进行计算^[6]，即

$$\lg\beta = \lg[AE/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567(E/RT) \quad (1)$$

式中 $G(\alpha)$ 为反应机理函数积分式； α 为样品转化率， $\alpha = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_c)$ ，其中， m_0 、 m_t 和 m_c 分别为样品初始时刻、 t 时刻和反应終了时的质量 (mg)； R 为气体常数； β 为升温速率； E 为表观活化能； A 为指前因子。

FWO 公式表明：当 α 值固定时， $G(\alpha)$ 是定值，由 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 作图可得一直线，由直线斜率可计算出表观活化能 E 。 E 随 α 的变化规律因反应类型不同而异，代表新物相 (CaO) 晶核形成的不同阶段，将 α 外推至 0 时可得到新核形成时的活化能。

图 2 是根据实验的 TG 曲线，得到不同升温速率下转化率 α 随反应温度的变化。从图中可以看出，随升温速率的降低，碳酸钙分解反应温度区间逐渐向低温偏移。表明加快热重升温速率增加了测点与试样以及外层试样与内部试样间的传热温差和温度梯度，从而导致热滞后，影响内部反应的进行，使得分解温度偏高。

运用 FWO 公式对图 2 中相同转化率下，升温

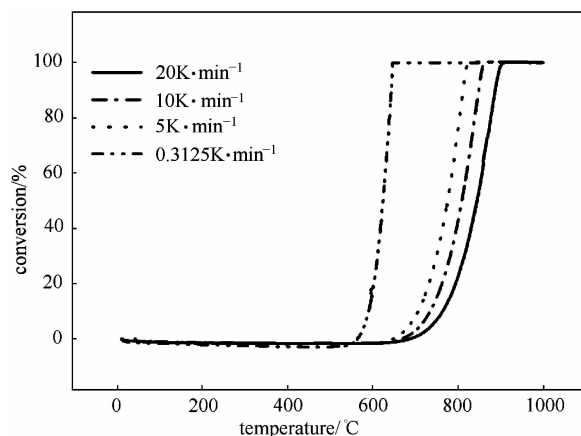


图 2 不同升温速率下 TG 测定的转化率与温度的关系
Fig. 2 Relationship between conversion and temperature for different heating rate in TG measurement

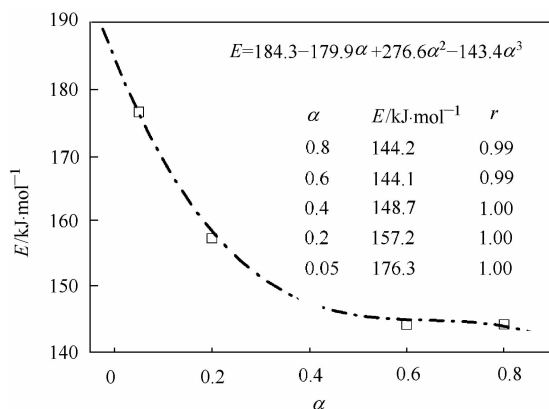


图 3 TG 测定的活化能与转化率的拟合
Fig. 3 Correlation of activation energy with α realized in TG tests

速率与温度的关系进行线性拟合计算，求得不同转化率 α 下对应的表观活化能及其线性相关系数，结果如图 3 所示，并运用式 $E = a + b\alpha + c\alpha^2 + d\alpha^3$ 进行拟合。将 α 外推至零，得到在氩气气氛中碳酸钙热分解反应中新物相晶核形成时的活化能，即 $E_{\alpha=0} = 184.312 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($r = 0.99$)。

3.2 MFBK 测定 CaCO₃ 分解活化能及动力学函数

通过分别测定微型流化床中不同温度下气体产物量随时间的变化关系，计算反应速率与转化率的关系推导动力学模式函数及表观活化能。碳酸钙分解反应属于典型的缩核颗粒反应模型^[7-8]，反应速率取决于反应物颗粒表面。式 (2)~式 (4) 分别为碳酸钙分解转化率、反应模式函数及 Arrhenius 方程

$$\alpha = \frac{100 \sum FC_{\text{CO}_2}}{22.4 m_{\text{CaCO}_3}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1-\alpha)^n \quad (3)$$

$$\ln[k(T)] = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中 F 为出口气体流量, $L \cdot s^{-1}$; C_{CO_2} 为出口气体中 CO_2 的体积分数; m_{CaCO_3} 为 $CaCO_3$ 进样质量, g ; $k(T)$ 为温度 T 下反应速率常数, $(mol \cdot m^{-3})^{1-n} \cdot s^{-1}$; n 为反应级数。

图 4 为不同温度下反应转化率随时间的变化。从图中可以看出, 随温度升高, 反应时间急剧缩短, 导致平均反应速率增加。表明反应温度升高及流化床反应器内气体流速增加 (高温下气速变大) 加大了反应过程的本征速率与传热效率, 使平均反应速率增加。在 $900^\circ C$ 条件下, 完成碳酸钙试样的热分解时间小于 $20 s$ 。

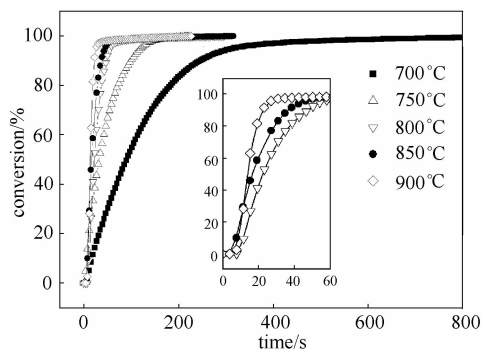


图 4 MFBK 中不同温度下 $CaCO_3$ 分解转化率与时间的关系

Fig. 4 Conversion of $CaCO_3$ vs reaction time in MFBK under different temperatures

图 5 是根据式 (3) 取自然对数后, 关联不同温度下实验数据而得到的。从图中可以看出, 碳酸钙在 MFBK 中的分解反应可以分为快速升温、化学反应控制与内扩散控制 3 个阶段。动力学参数的求算选取化学控制阶段进行线性拟合, 拟合区域为 $-3 < \ln(1-\alpha) < -1$ 。

图 6 表示不同温度下在拟合区域内的线性拟合特性。根据该拟合可得到各温度条件下的反应级数、速率常数及线性系数, 结果如图 7 所示。从图 7 可以看出, 碳酸钙在该仪器中的分解反应具有很好的重现性, 其反应模式函数严格符合式 (3), 反应级数在 $0.86 \sim 0.87$ 之间。图 7 还根据式 (4) 线性拟合了不同温度下的 $\ln[k(T)]$ 值与 $1/T$, 根据其斜率与截距求得该反应的表现活化能与指前因子分别为 $142.73 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $399777 s^{-1}$ 。

通过微型流化床测定气体产物流率和浓度求算

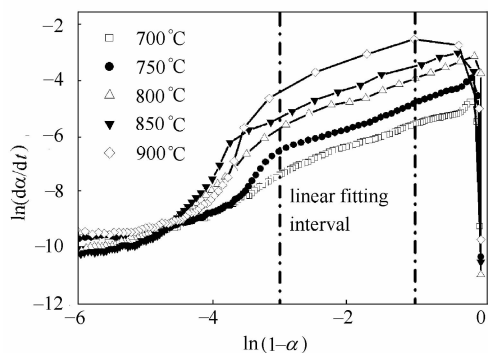


图 5 $CaCO_3$ 分解速率对数与转化率对数的关联
Fig. 5 Correlation of $\ln(da/dt)$ with $\ln(1-\alpha)$ for MFBK

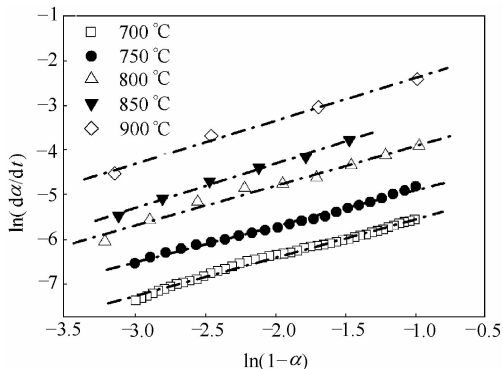


图 6 反应速率对数与转化率对数的拟合关系
Fig. 6 Linear fitting of $\ln(da/dt)$ vs $\ln(1-\alpha)$

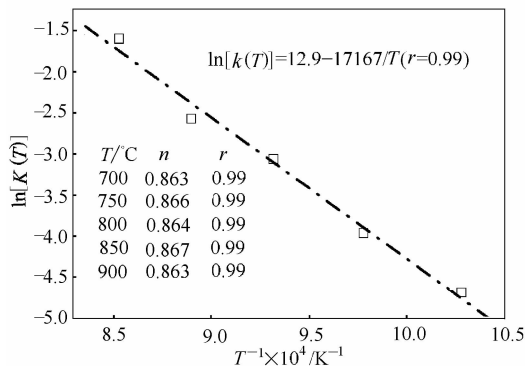


图 7 MFBK 测定的 $CaCO_3$ 分解反应级数及反应活化能
Fig. 7 $\ln[k(T)]$ versus $1/T$ for data from MFBK

的碳酸钙分解反应的表现活化能明显小于热重分析所得结果, 且在文献报道的范围之内 ($120 \sim 280 kJ \cdot mol^{-1}$)^[9], 表明其平均反应速率比热重热分解速率快。且所测定的动力学模式函数线性度好, 在各温度下的反应级数基本相等。这些表明 MFBK 测定的动力学参数及机理模式函数准确可信。

3.3 MFBK 应用于生物质及煤热解反应

煤与生物质的热解是复杂的快速反应, 不仅与传质传热过程有关, 还包含复杂的化学反应机理。

实际工业过程的热解反应很多利用流化床反应器^[10-14]，且由于样品的化学结构随反应进程和温度的变迁而变化，因此，传统的热重分析不能准确测试该反应过程的机理与动力学参数。MFBK 应用于煤及生物质热解动力学及反应机理的研究具有重要意义。

表 1 为实验所用生物质（酒糟，北京啤酒厂）及煤（新疆褐煤）的物性分析数据。图 8 和图 9 分别为生物质与煤在 800℃ 热解生成的关键气体组分浓度随反应时间的变化及其释放序列。从图中可以看出，生物质和煤在该温度下完成热解所需时间均在 15 s 内，远小于在一般实验室尺寸流化床反应器中的测试时间（如约 45 s^[15]）。同时，本文的测试揭示了热解气相产物的 CO₂ 比其他组分优先释放（生成），表明生物质与煤中物质化学结构易于发生脱羧反应而生成 CO₂，且产物中 H₂ 含量均大于其他组分含量，证明在该温度条件下快速发生了脱氢缩聚反应、促进了氢气释放。上述热解过程的生成物释放时间序列特性很难在常规尺寸反应器中监测到，表明 MFBK 可为分析热解反应机理和过程特性提供新的数据。不过，鉴于生物质和煤热分解反应的复杂性（如有焦油生成），应用 MFBK 定量求算动力学参数及推测反应机理还需进一步研究。

表 1 生物质及煤的物性分析

Table 1 Properties of biomass and coal

Item	Beer lees	Brown coal
proximate analysis (air dry)/% (mass)		
ash	3.93	9.42
volatile matter	79.9	30.02
fixed carbon	16.17	60.56
ultimate analysis (dry ash free)/%(mass)		
C	48.74	71.05
H	6.73	3.87
N	4.58	1.02
S+O	38.95	24.06
atomic H/C	1.66	0.65

4 结 论

针对热重方法不能在反应温度下装载固体反应物试样，因此难以测试其在任意温度下的反应速率，且其测试过程受气体扩散影响严重等问题，本文研发了利用微型流化床的新型气固反应动力学分

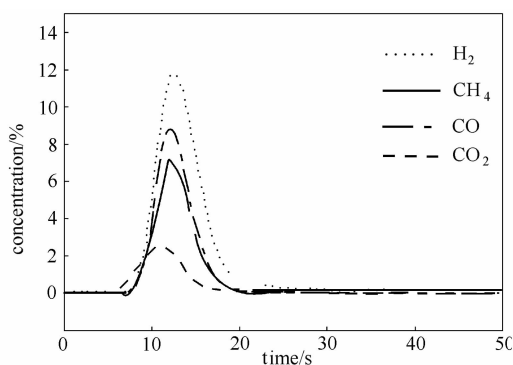


图 8 生物质热解过程气体生成物组分及浓度的变化
Fig. 8 Time-dependent major gas components and their concentrations for biomass (20 mg) pyrolysis

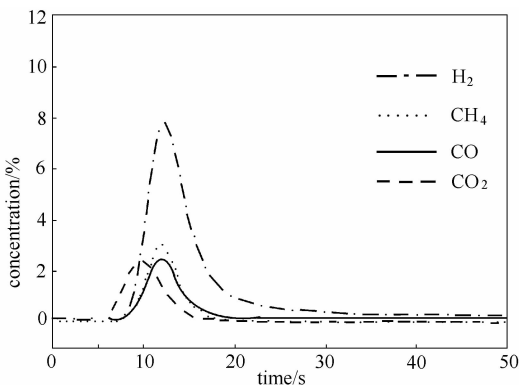


图 9 煤热解过程主要气体生成物组分及浓度变化
Fig. 9 Time-dependent major gas components and their concentration for coal (20 mg) pyrolysis

析仪（MFBK）。通过将其应用于测试碳酸钙分解，发现其测算的表观活化能明显小于热重分析仪所推算的新核形成时的初始活化能，揭示了 MFBK 增强反应过程中热量与质量传递、有效降低外扩散对反应影响的功能特征。且 MFBK 所测算 CaCO₃ 分解活化能在文献报道范围之内，反应动力学模式的函数重现性好，证明了 MFBK 对测试气固反应动力学参数及推导反应机理的可应用性。同时，应用 MFBK 测定的生物质与煤热解完成时间明显小于利用常规实验室尺寸流化床反应器的测定值，提供了更有效的热解反应速率测试方法，并揭示了热解过程的气相生成物的不同组分具有不同的生成顺序，为分析热解反应过程特性和机理提供了新的证据。MFBK 目前正进行商业化的有关技术开发。

References

- [1] Liu Xinhua (刘新华), Xu Guangwen (许光文), Gao Shiqiu (高士秋). Parameter analyzer of gas-solid reaction kinetics; CN, 1012109164A. 2006-12-30

- [2] Liu X H, Xu G W, Gao S Q. Micro fluidized beds: wall effect and operability. *Chem. Eng.*, 2008, **137** (2): 302-307
- [3] Zheng Ying (郑瑛), Song Kan (宋侃), Chi Baohua (池保华), Zheng Chuguang (郑楚光). Decomposition kinetics of CaCO_3 in CO_2 atmosphere. *J. Huazhong Univ. Sci. & Tech.: Nature Science Edition* (华中科技大学学报: 自然科学版), 2007, **35** (8): 87-89
- [4] Feng Yun (冯云), Chen Yanxin (陈延信). Development of research on calcium carbonate for decomposed kinetics. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society* (硅酸盐通报), 2006, **25** (3): 140-145
- [5] Fan Haojie (范浩杰), Zhang Mingchuan (章明川), Wu Guoxin (吴国新), Yao Qiang (姚强), Cao Xinyu (曹欣玉), Cen Kefa (岑可法). Mechanism of thermal decomposition of calcium carbonate. *Power Engineering* (动力工程), 1998, **18** (5): 40-43
- [6] Hu Rongzu (胡荣祖), Gao Shengli (高胜利), Zhao Fengqi (赵风起), Shi Qizhen (史启祯), Zhang Tonglai (张同来), Zhang Jianjun (张建军). *Thermal Analysis Kinetics* (热分析动力学). 2nd ed. Beijing: Science Press, 2008: 57-58
- [7] Gorbachev V M. The compensation effect in the kinetics of the thermal decomposition of calcium carbonate. *Thermal Anal.*, 1976, **9**: 120-123
- [8] Murthy M S, Harish B R, Rajanandam K S, Ajoypavankumar K Y. Investigation on the kinetics of thermal decomposition of calcium carbonate. *Chemical Engineering Science*, 1994, **49** (13): 2198-2204
- [9] Vyazovkin S, Wight C A. Kinetics in solids. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 1997, **48**: 125-49
- [10] Michael A Serio, William A Peters, Jack B Howard. Kinetics of vapor-phase secondary reactions of prompt coal pyrolysis tars. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, **26**: 1831-1838
- [11] Ralph J Tyler. Flash pyrolysis of coals. Devolatilization of a Victorian brown coal in a small fluidized-bed reactor. *Fuel*, 1979, **58** (9): 218-226
- [12] Jesper V Christiansen, Anders Feldthus, Helge Egsgaard. Flash pyrolysis of coal sub-structures. A mechanistic and kinetic evaluation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1993, **25**: 229-242
- [13] Johann C Wurzenberger, Susanne Wallner, Harald Raupenstrauch. Thermal conversion of biomass: comprehensive reactor and particle modeling. *AIChE Journal*, 2002, **48** (10): 2398-2411
- [14] Dai Xianwen, Wu Chuangzhi, Li Haibin, Chen Yong. The fast pyrolysis of biomass in CFB reactor. *Energy & Fuels*, 2000, **14** (3): 552-557
- [15] Xu Guangwen, Murakami T, Suda T, Matsuzawa Y, Tani H. Dual fluidized bed gasification of coffee grounds: performance evaluation and parameter influence. *Energy & Fuels*, 2006, **20**: 2695-2704