

生物质热化学法制备富氢燃气的研究进展



LI Lin-na

李琳娜, 应浩*

(中国林业科学研究院林产化学工业研究所; 生物质化学利用国家工程实验室; 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室; 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 江苏 南京 210042)

摘 要: 从生物质热化学法制备富氢燃气的特点入手, 对生物质催化气化制氢和超临界水气化制氢的方法进行了比较分析, 综述了目前国内外生物质热化学制备富氢燃气的研究现状、进展和存在的问题, 展望了我国生物质热化学法制备富氢燃气的发展前景, 对研究方向和发展趋势提出了建议。

关键词: 生物质; 热化学; 超临界水; 富氢燃气

中图分类号: TQ51; TQ351.0

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2009)S0-0247-08

Research Progress of Hydrogen-rich Gas Production from Biomass by Thermo-chemical Process

LI Lin-na, YING Hao

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Open Lab. on Forest Chemical Engineering, SFA; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province, Nanjing 210042, China)

Abstract: Hydrogen is a kind of clean secondary energy and biomass can be used as an important source of hydrogen. Biomass thermo-chemical conversion technology of hydrogen-rich gas production is an important way for the development and utilization of biomass energy. Gasification is one of the most mature thermo-chemical technologies, and is also considered one of the most promising route to produce hydrogen-rich gas. Starting from the characteristics of thermo-chemical conversion, the methods of catalytic gasification and supercritical water gasification were compared and analysed. The current domestic and home research progress and problems were reviewed. It also looked forward the prospects of thermo-chemical conversion technologies in China, at the same time research directions and development trends were suggested.

Key words: Biomass; thermo-chemical; supercritical water; hydrogen-rich gas

氢是一种清洁的二次能源, 燃烧产物对环境无污染; 热值高 (143 MJ/kg, 约为汽油的 3 倍); 用作低温燃料电池不会产生 NO_x 和 CO_2 ; 可以经济有效地贮存和输送; 是一种安全能源, 不存在长期的未知范围的后续伤害^[1]。目前 96% 的氢气来自于化石燃料的高温水蒸气重整反应, 其中天然气是最主要的原料占 48%; 重油和石脑油次之, 占 30%; 煤占 18%^[2]。由化石燃料制氢, 不但消耗大量的不可再生资源, 生产过程还会对环境造成污染。电解水制氢也是一种非常成熟的技术, 且对环境污染小。但因电解时需要耗用大量电力, 比燃烧氢气本身所产生的热量还要多, 因此, 利用水电解的氢气作为燃料使用, 在经济上是不可取的^[3]。生物质资源分布广, 储量大, 并且具有可再生性, 与化石燃料相比, 挥发分高, 灰分小, 硫、氮含量低, 有“绿色煤炭”之称。同时它自身还是氢的载体, 其中氢元素的质量分数为 6%, 占生物质总能量的 40% 以上^[4]。以生物质为原料制氢具有清洁、节能和不消耗矿物资源等突出优点。在反应过程中, 生成的 CO_2 与生物质生长过程中吸收的 CO_2 在总量上实现平衡, 不会造成温室效应, 可

收稿日期: 2009-06-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (30972318); “十一五” 国家科技支撑计划资助 (2006BAD07A03); 国家林业局 948 创新重点项目 (2006-4-C05)

作者简介: 李琳娜 (1985-), 女, 河北保定人, 硕士生, 主要从事生物质能热化学转化的研究

* 通讯作者: 应浩, 研究员, 硕士生导师, 研究领域: 生物质能转化技术的研究与应用; E-mail: hy2478@163.com。

以达到真正意义上的“零排放”。目前,生物质制氢主要有生物法和热化学转化法。生物法制氢根据所利用的产氢微生物不同,分为厌氧发酵制氢和光合生物制氢。生物法制氢前景广阔,但目前还仅限于实验室研究,且连续稳定运行期也非常短。而热化学转化法制备富氢燃气更易实现工业化,有利于开发丰富的生物质资源,是目前生物质能源领域研究的热点。气化是目前最成熟的热化学转化技术,并且被认为是最有前景的制氢技术之一^[5]。生物质气化制备富氢燃气主要可分为:催化气化制氢和超临界水气化制氢。本文对上述两种气化制氢方法进行了比较分析,介绍目前国内外生物质气化制氢的研究现状、进展和存在的问题。

1 生物质催化气化制氢

生物质在气化过程中发生热解、燃烧及气化反应。在热解反应中,生物质被裂解为焦炭、焦油和燃气,部分焦油在高温条件下继续裂解为燃气;在燃烧反应中主要发生碳氢化合物和CO的氧化反应;在气化反应中主要发生碳氢化合物和CO的水蒸气气化反应,这是增加燃气中氢气含量的一个重要途径^[6]。生物质气化常用反应器主要有固定床气化炉、流化床气化炉和自由落体反应器等。近几年来,国内外重点研究流化床气化炉及其工艺。解东来等^[7]从现有的10种流化床气化工艺中筛选出3种可用于生物质制氢的气化工艺:FERCO Silvagas、MTCI和FICFB工艺,这3个流程已经过许多实验室、中试及商业化生产实验,技术上比较成熟,可适用于生物质气化制氢。

生物质催化气化制氢反应温度通常在700~1 000℃之间,气化炉出口气体中氢气的体积分数一般在40%~50%^[8],该方法适用于含水率低于35%的生物质^[9]。生物质催化气化中广泛应用的是白云石和橄榄石催化剂,重整催化剂则以Ni应用最广,其次是白云石^[10]。在所使用的气化介质中,水蒸气更有利于焦油的裂解和氢气的产生^[6,11]。其最大优点是气化质量好,氢气含量高,不需要昂贵的氧气发生装置,同时由于不含氮气,燃气的热值显著提高。

1.1 国外研究进展

目前,国外生物质催化气化制氢的研究主要在美国、日本、欧洲等发达国家和地区,着重研究生物质在催化剂和水蒸气共同作用下的气化制氢技术。

希腊研究者Skouloua等^[12]以固定床为反应器,橄榄壳为原料,水蒸气为气化介质,研究了温度在750~1 050℃,停留时间120~960s的气化反应过程。在1 050℃时,可以获得热值为13.62 MJ/m³的燃气,燃气中H₂和CO的物质的量之比为4,氢气的体积分数为40%。在750℃时含焦油124.07 g/m³,在1 050℃时降至25.64 g/m³。生成的焦油中含有质量分数79%的固定碳,氯和硫的含量低。

西班牙研究者González等^[13]以橄榄油废弃物为原料,空气-水蒸气及空气为气化介质生产富氢燃气。同时考察在800~900℃时,ZnCl₂和白云石催化剂对反应的影响。结果证明在反应温度为900℃,停留时间为7 min时,氢气的体积分数为70%。在800℃时,催化剂ZnCl₂的效果最佳,尤其是在停留时间为5 min时,氢气的体积分数可以达到69%。Jose'Corella^[14]等将流化床气化炉、下吸式蒸汽重整炉和CO变换反应器组成一个气化制氢反应系统,以水蒸气-氧气为气化介质,研究了CO变换反应器的出口温度和反应器高温区入口处的H₂O和CO的比例。经过CO变换反应器后CO的转化率高达90%,氢气体积分数可以达到73%,产氢率为140 g/kg(以干基生物质计)。

美国研究者Madhukar等^[15]在气化系统中添加CO₂吸收装置,以加强传统水蒸气气化制氢的产氢率。在CaO存在下进行松树皮的气化,实验结果表明,在600℃时,由于存在CO₂吸收装置,氢气的产率和碳的转化率分别为48.6%和83.5%。此外在500和600℃时氢气的产率明显高于传统水蒸气气化装置在700℃时的产氢率。这说明使用CO₂吸收装置,可以降低反应温度。在这种方法中CaO起到了吸收CO₂和催化的双重作用。

葡萄牙研究者Franco^[16]等以流化床为反应器,桉木、松木和圣栎为原料进行水蒸气气化,实验结果显示,当水蒸气/生物质质量之比(S/B)在0.6~0.7,温度为830℃,效果最好,为最佳操作条件。在900℃,S/B比值为0.8时,以圣栎为原料,产品气中氢气体积分数可达48%。

德国的斯图加特太阳能和氢能研究中心的 Marquard 等提出了 ARE (absorption enhanced reforming) 生物质气化制取富氢气体的方法,采用了煅烧白云石作 CO_2 吸收剂来吸收水蒸气气化产生的 CO_2 。在快速内循环流化床 FICFB 和固定床中的实验结果表明,产品气中氢气体积分数可达 67.5%,而 CO_2 和 CO 含量分别降低为 3.3% 和 0.3%^[17]。

此外,日本资源环境技术综合研究所开发出一种称为 HyPr-RING 法的新式制氢法;瑞典在 Varnamo 将整体气化联合循环发电 (Integrated gasification combined cycles, IGCC) 系统改造成制取富氢燃气并且联合发电的系统,这些已经在实际工程中得到应用^[11]。

1.2 国内研究进展

我国开展生物质气化技术研究已经多年,而以制氢为目标的气化工艺研究起步相对较晚,目前还处于起步阶段。

中国科学院广州能源研究所采用流化床为反应器及不同气化介质进行制氢研究。以常压鼓泡流化床为反应器,固定床为催化裂解反应器,分别使用白云石和镍基催化剂,空气-水蒸气为气化介质,产品气中氢气平均体积分数超过 50%,最高氢产率可达到 130.28 g/kg (生物质计)^[18-19]。此外,还进行了鼓泡流化床为反应器的空气-水蒸气气化制氢^[20];鼓泡流化床为反应器的富氧-水蒸气气化制氢^[21];生物质下吸式气化炉的富氧-水蒸气及空气气化制氢^[22]的研究;还证明了生物质固定床催化裂解的最高潜在产氢率低于流化床空气-水蒸气催化气化^[23]。

华中科技大学探索了一体式生物质催化气化炉制氢的技术和工艺。它将生物质气化过程和催化裂解过程融于一体,采用微米生物质作为原料,水蒸气作为气化剂,白云石为催化剂制取富氢燃气。气化炉温度在 900 °C 左右时,产品气中氢气体积分数约为 50.3%,氢产率为 74.2 g/kg (干基生物质计)^[11]。谢玉荣等^[24]以麦秸为原料,管式气化炉为反应器,选取 NiO、纯 Fe 粉以及橄榄石分别作为催化剂进行实验研究。气化反应温度 700~950 °C 范围内,添加 Fe 粉 60% 以上时,氢体积分数达到 45% 以上。无催化剂时,氢产率达到 60 g/kg (生物质计);添加催化剂时,Fe 粉催化效果最好,最大产氢率达到 119 g/kg (生物质计)。此外,还对不同粒径生物质在 600~900 °C 进行了研究,实验结果表明,粒径越小,氢的产量越高。在 900 °C,粒径小于 0.075 mm 时产品气中氢气体积分数最高可达 51.2%^[25]。

中国科学院工程热物理研究所^[26]提出了生物质一步(直接)制氢, CO_2 零排放的思路,在反应过程中引入 CO_2 吸收体,实现了反应与分离集成、吸热与放热集成的反应条件与反应工艺。通过 Aspen Plus 模拟软件建立模型,并进行实验验证,结果表明操作最佳温度在 600~700 °C 范围内,产品中氢气体积分数可达 55%~75%,甚至更高。还研究了木屑-CaO 粉末与水蒸气气化反应制氢,实验结果表明 923 K, 2.0 MPa 时产品气中氢气体积分数为 79%^[27]。

东南大学高杨等^[28]利用 Aspen Plus 软件模拟制氢过程,并通过实验验证模型的可行性。重点研究串行流化床中非催化气化与 CaCO_3 作用下的气化过程,气化温度为 700 °C,且在 S/B 比值约为 0.9 时氢产率最大,达 43.7 mol/kg (干基生物质计),比同温度下无催化时提高了 20.3%。随着气化温度升高, CaCO_3 促进作用减弱。谢玉荣等^[29]以流化床为气化反应器,以固定床为重整反应器,进行了生物质气化与重整制取富氢气体的实验研究。实验表明,在 750~950 °C 范围内,Ni 基和 Ca 基混合型催化剂具有最佳的催化效果,产品气中的氢气体积分数为 53.6%~59.7%。

大连理工大学 Gao 等^[30]在上吸式气化炉中,以水蒸气为气化介质,使用孔状陶瓷填充第二段反应器,进行燃气重整和焦油的裂解研究。试验表明用此法制备的燃气的热值在 8.10~13.40 MJ/m³,氢气的产量在 45.05~135.40 g/kg (生物质计)。温度对氢气的产率影响最大,高温有利于氢气的产生。当气化炉温度从 800 °C 升高到 900 °C 时,氢气的产率从 74.84 g/kg 升高到 135.4 g/kg (生物质计)。

上海交通大学 Hu 等^[31]利用 CO_2 吸附剂 CaO,以湿生物质为原料气化制备富氢燃气。实验结果表明,最佳操作温度在 927~973 K,CaO 在试验过程中不仅能够吸收 CO_2 ,还起到催化作用。在 923 K,停留时间为 2 min,S/B 比值为 0.9 时,与干生物质原料(湿度为 0.09)相比,使用湿生物质(湿度为 0.9)为原料 H_2 的体积分数从 42.4% 上升到 52.1%。在上述条件下,Ca(OH)₂ 与生物质中碳的物质的量之比

为0.5时,氢气的体积分数可达60%。

此外,山东省科学院能源所^[32]、郑州大学^[33]、山东理工大学^[34]、天津科技大学^[35]、天津大学^[36]、浙江大学^[37]等单位也进行了生物质气化制氢的研究。

2 生物质超临界水气化制氢

生物质超临界水气化制氢技术是近年发展起来的一种高效、清洁、环境友好的能源转化及利用技术。20世纪80年代,它的完整概念由美国夏威夷天然能源研究所(Hawaii Natural Energy Institute)首先提出。该方法是将生物质、水和催化剂放在一个高压的反应器内反应^[38]。超临界水气化的机理很复杂,主要包括水解、蒸气重整、水蒸气转移反应、甲烷化反应等^[39]。主要产生 H_2 、 CO_2 、 CO 、 CH_4 、含 $C_2\sim C_4$ 的烷烃等可燃性混合气体,液体产物中含有少量的焦油和残炭^[40]。超临界水可以溶解多数有机物和气体,密度高、黏性低、输运能力强,对于高含湿量的生物质,在超临界水中气化具有比常规气化和热解过程更高的热利用效率。无论从能源利用还是环境保护角度,超临界水制氢技术都具有十分重要的意义。到目前为止,超临界水气化的研究重点还是在不同反应条件下对不同生物质进行实验研究,得到各种因素对气化过程的影响。

超临界水气化制氢的操作温度和压力一般在 $500\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $20\sim 35\text{ MPa}$ 。温度对超临界水中生物质气化的影响最显著。压力在临界点附近的影响比较大,远离临界点时的影响较小。目前使用的催化剂主要分为炭类催化剂、金属类催化剂和碱类催化剂^[41]。反应器主要有间歇式和连续式两种。其中间歇式反应器构造简单,不需要高压流体泵输送装置,对污泥等含有固体的体系有较强的适应性,但不能实现连续生产,物料在反应器中不易混合均匀,体系往往不易同时达到所需的温度和压力。而连续式反应器中反应系统能弥补间歇式反应系统的缺点,但存在着温度不均一、固体及污泥等物料易堵塞等问题。另外,还需要提高材料耐高温高压和抗超临界水腐蚀的性能^[42-44]。

2.1 国外研究进展

日本国立资源环境研究所(National Institute for Resources and Environment, NIRE)、德国卡尔斯鲁厄大学(Forschungszentrum Karlsruhe, FK)和美国太平洋西北实验室(Pacific Northwest National Laboratory, PNNL)、夏威夷自然能源研究所(Hawaii Natural Energy Institute, HNEI)等科研机构研究了超临界水催化制 H_2 反应过程的机理、动力学、热力学及催化剂,研究涉及的典型模型化合物有葡萄糖、甲醇、纤维素、木质素,涉及的生物质原料有水葫芦、马铃薯和玉米淀粉,还涉及有机废物-水,如市政污泥、皮革废物等^[45]。

土耳其研究者Demirbas^[46]进行了不同果壳超临界水气化制氢的研究。实验在100 mL的圆柱形的用SS316材料制成的高压釜中进行,采用不同温度和不同操作压力。随着温度和压力增大,其气体产率也增大。实验结果表明,温度在750 K,压力在48 MPa时以杏壳为原料时氢气产率达到干基生物质原料质量的15%。

瑞士研究者Waldner等^[47]在温度 $300\sim 410\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 $12\sim 34\text{ MPa}$ 的条件下以镍作为催化剂对锯木屑进行了超临界水中的催化气化实验,发现其分解过程中有D-葡萄糖、5-羟甲基糠醛、苯、酸(醋酸、甲酸、乙酰丙酸)、醛(乙醛、糠醛、甲醛)、醇(乙醇、甲醇)和酮(丙酮)等物质生成,可以看到主要中间产物与模型化合物葡萄糖的研究结果基本相同,但仍有一些不同之处,如存在醇。分解得到的酸、醛、醇和酮等小分子化合物经重整反应生成 CO_2 、 CO 、 H_2 和 CH_4 等物质,其中醋酸和甲酸由脱羧反应可直接生成 CH_4 、 CO_2 和 H_2 。

日本研究者Ishida等^[48]在温度为 $473\sim 623\text{ K}$ 条件下用NaOH代替CaO对纤维素、葡萄糖、蔗糖与水的混合物分别进行实验,制取了无 CO_x ($x=1,2$)的氢气,并有少量 CH_4 产生,降低了产氢率。而在加入Ni、Co、Rh、Ru负载 Al_2O_3 催化剂之后,产氢率几乎提高到100%。在这些催化剂中,Ni/ TiO_2 和Ni/ Cr_2O_3 最有应用前景,经过多次反应后仍具有催化活性,产氢率仍近于100%。这种方法为直接用于燃料电池的产氢技术提供了思路。

德国研究者 Yanik 等^[49]研究了生物质种类及催化剂对产氢率的影响,首次将天然碱($\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - 2\text{H}_2\text{O}$)和红泥(铝生产过程中含氧化铁的剩余物)应用于超临界水气化过程中。实验证明,天然碱和红泥有利于氢气的产生。在 $500\text{ }^\circ\text{C}$, $3\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速度,以天然碱为催化剂,玉米芯为原料时,氢气的体积分数可达到 52.2% 。

美国研究者 Cheng 等^[50]研究了压力 20 MPa ,快速升温到 $250\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间在 $1\sim 300\text{ s}$ 条件下,柳枝稷在超临界水中气化的温度和反应时间对产品气组成和产量的影响。在温度低于 $350\text{ }^\circ\text{C}$,停留时间小于 60 s 时,原料可以达到 90% 的转化率。在 $250\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间为 1 s 时,水溶性物质的产率可以达到 37% 。

2.2 国内研究进展

1997年起西安交通大学开展此项课题研究,借鉴传统流化床气化系统的设计经验,建立了一套连续管流式超临界水气化制氢实验装置。此外,中科院山西煤炭化学研究所、大连理工大学等也都建立了生物质超临界水气化制氢的间歇式反应装置并进行了相关研究。

西安交通大学的研究人员对纤维素、葡萄糖、木质素、半纤维等模型化合物进行了大量实验研究:纤维素在温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$,压力为 35 MPa 时,氢气体积分数达到 53.8% ^[51];以 K_2CO_3 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 为催化剂,当温度为 $550\text{ }^\circ\text{C}$,压力为 26 MPa 时,每千克纤维素气化后产品气中氢气体积分数为 77% ^[52]; 0.1 mol/L 葡萄糖溶液,在温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$,压力为 25 MPa ,产品气中氢气的体积分数为 41.8% ^[53];以麦秆发酵制氢产生的有机废液为实验原料, 2% 的有机废液与 1.5% 羧甲基纤维素钠(CMC)在 $775\text{ }^\circ\text{C}$, 27.5 MPa ,在产品气中氢气体积分数达到了 47.46% ^[54];在 $775\text{ }^\circ\text{C}$,压力 25 MPa ,质量浓度为 3% 的木质素,产品气中氢气体积分数可达 50% ^[55];在间歇式高压反应釜中,半纤维素在 $550\text{ }^\circ\text{C}$,压力 27.5 MPa ,氢气体积分数为 68% ^[56]。

同时,西安交大的研究人员还进行了生物质超临界水气化研究,对 CMC 和锯木屑/CMC 的超临界水气化反应动力学进行了研究,结果表明,该反应为一级反应,CMC 的活化能随着压力的增大而减小,在 20 MPa 时为 160 kJ/mol ,在 $25\sim 35\text{ MPa}$ 时为 $9\text{ }781\text{ kJ/mol}$ ^[57];以 1% CMC 和 2% 玉米芯为原料,反应温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 25 MPa 、反应停留时间 0.67 min 时,得到了 15.23 mol/kg 的产氢量^[58]; 2% 麦秸和 2% CMC 混合物超临界水气化制氢,在 $600\text{ }^\circ\text{C}$, 25 MPa 时氢气的体积分数可达 66% ^[59];在温度为 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 25 MPa 、物料流量为 25.1 g/min 、预热水流量为 126.8 g/min 的条件下,质量分数为 8% 的玉米芯与质量分数为 2% 的 CMC 混合生物质浆料在 3.5 h 后氢气体积分数约为 37% 。在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力为 25 MPa 、物料流量为 25.2 g/min 、预热水流量为 127.1 g/min 条件下,物料质量分数 5% 时氢气的体积分数最大为 45.3% ^[60]。

中国科学院山西煤炭化学研究所任辉等^[61]以杨树木屑为原料,使用间歇式超临界水反应器,研究结果表明 Ca 和 C 物质的量之比为 0.48 ,温度 923 K ,压力 25.0 MPa ,停留时间 5 min 时,氢的产率为 6.9 mmol/g ,比未添加 CaO 时提高近一倍。

大连理工大学苑塔亮^[62]采用自制间歇式超临界生物质气化制氢实验装置,以葡萄糖为生物质模型化合物进行实验研究。在纯超临界水条件下,较理想的制氢反应条件为:温度在 $500\text{ }^\circ\text{C}$,压力在临界压力 22.5 MPa 以上,葡萄糖在 $2.5\%\sim 5.0\%$ 之间,反应停留时间在 $3\sim 5\text{ min}$ 内。添加 CaO 催化剂后,CaO 和 C 的最佳物质的量之比值在 $0.4\sim 0.5$ 之间。

东南大学张永春等^[63]对超临界水中生物质气化制氢反应路径的研究结果进行了总结,归纳了生物质及其模型化合物葡萄糖在亚临界和超临界水中气化的可能反应路径以及反应过程中产生的一系列中间产物,并讨论了影响反应的主要因素。

3 问题与建议

3.1 生物质催化气化制氢

生物质催化气化制氢技术路线优点主要有:1)工艺流程和设备简单,可以借鉴煤化工中成熟的工

程经验;2)充分利用原料自身氧化产生的热量,维持反应温度,不需要外界提供热量;3)引入适量的水蒸气,可以显著提高产品气中氢气的含量;4)原料具有广泛性,并适合于大规模连续生产。

生物质催化气化制氢面临的主要问题是产品气中焦油的处理和催化剂的使用。除焦方法主要有高温裂解和催化裂解两种。裂解温度大于1100℃时,焦油才能很好地裂解,但这对设备自身材质和保温性能提出很高要求。催化裂解法将焦油转化为可燃气体和调节产品气的组分,降低反应温度,但是此技术对催化剂的活性、耐高温性能、机械强度及使用寿命等提出了比较高的要求,并导致气化炉结构更为复杂。此外若将生物质气化和催化裂解设为两段式反应器,则既增加了系统阻力,又增加了投资成本。

目前,高温水蒸气气化也是一种制取中热值(10~16 MJ/m³)燃气的有效方法。由于生物质热解较理想的温度在700℃以上,而且主要气化反应即焦炭与水蒸气的反应要求具有较高的温度,所以要使生物质热解气化达到较好的效果,水蒸气的温度必须在700℃以上^[12],这对水蒸气发生装置提出了严格的要求。

因此,生物质催化气化制氢技术的研究应着重开展的工作有:1)提高气化裂解反应的温度,实现焦油的彻底裂解,深入研究开发耐高温设备及高温气化的技术工艺;2)对催化剂的活性、再生性、抗积炭性、防止活性组分迁移、烧结等方面的深入研究,制备成本低、催化性能优良的催化剂。

3.2 生物质超临界水气化制氢

超临界水中生物质气化制氢与常规气化制氢方法相比:1)能耗低。含水量高的湿生物质可以直接进行超临界水气化,不需干燥,反应温度维持在650℃左右;2)降低了污染。反应最终产物主要为H₂、CO、CO₂、CH₄等混合气体,由于生物质主要通过水解而发生快速解聚,几乎不生成焦油、焦炭等副产物;3)收率提高。由于超临界水可以溶解有机物,故可使反应在均相中进行。超临界水还可以破坏杂原子与碳原子之间的键合作用。在连续流动的反应条件下,生物质原料可以完全气化,反应后气体产物中氢气的体积分数可以达到66%^[59,64-65]。

超临界水生物质气化制氢系统存在的主要问题有:1)反应所需的温度和压力与超临界水所具有的极强腐蚀性,对设备材质提出极高的要求;2)快速加热升温的实现,以防在低于反应温度下生成更难气化的中间产物而影响反应的进行,甚至堵塞反应器;3)对污泥、木屑等含固体颗粒的生物质原料的高压混输;4)催化剂在反应物料内的均匀分布;5)较短停留时间的快速反应的实现;6)反应条件过于苛刻,设备投资高,运行成本费用高^[66]。

生物质超临界水气化制氢技术的研究应着重开展的工作有:1)进一步深入研究制氢过程的动力学和热力学机理;2)对超临界水制氢工艺系统进行全过程优化设计,以实现单元能量的最大化利用和系统用能最少,开发可以适应超临界水气化苛刻条件的设备;3)探索在高温高压的条件下,工业化的实现途径以及寻找经济有效的催化剂。

4 展望

目前,技术成熟且应用于工业大规模制氢的方法主要是化石能源制氢和电解水制氢。化石能源是非可再生能源,储量有限,且制氢过程会对环境造成污染;电解水制氢需消耗大量电能,在经济上是不可取的。因此,利用具有可再生性的生物质能源来制取氢气是极具吸引力和发展前途的。

生物质热化学制氢被认为在近期内最具有经济与技术生命力。在超临界水条件下气化生物质制氢具有高效、无二次污染等优点,是未来生物质热化学技术的重点之一,但目前尚处在实验室研究阶段。生物质催化气化制氢可以获得焦油含量低的富氢燃气,但催化剂的活性、耐高温性能、机械强度以及可再生性需要进一步深入研究。而采用无催化剂的生物质高温裂解气化技术已崭露头角,由于其反应温度高于焦油裂解温度,此技术可以彻底去除焦油,而获得洁净的富氢燃气,并通过水蒸气气化调整产品气组成,技术优势突出,具有良好的发展前景。

此外,利用生物质裂解油蒸汽催化重整制氢也是较有前景的生物质制氢方式之一。美国可再生能源国家实验室(NREL)于1993年开始研究^[67],包括利用模型反应物(乙酸和羟基乙醛)研究重整反应

机理,在实验室规模的固定床和流化床内考察重整反应。而我国对生物油重整制氢近几年刚刚开始^[68-70]。该制氢方法首先将生物质快速裂解为生物油,然后用蒸汽催化重整,其产氢效率取决于原料种类、工艺条件及催化剂的选择。目前,生物质快速热解油蒸汽催化重整制氢还处于实验室探索性研究阶段,主要集中在工艺条件的确定和催化剂的选择上,在技术和经济上证明该制氢工艺具有可行性^[67];尽管现有的研究工作已经奠定了一定理论基础,仍有待于进一步深入系统地研究。

从近期看,结合热化学制氢方法基础理论和工艺两方面的研究成果,实施热化学制氢的技术示范,将会有力推动我国生物质制取氢能研究的发展。从长远看,提升我国生物质热化学方法制氢的关键还在于深入研究和探索生物质热化学转化的机理,从更微观、更基本的层次上认识生物质热化学转化产物的形成过程,为实现生物质热化学制氢技术的工业化应用奠定理论基础。

参考文献:

- [1] 毛宗强. 氢能——21 世纪的绿色能源[M]. 北京:化学工业出版社,2005.
- [2] LOGAN B E. Peer reviewed: Extracting hydrogen and electricity from renewable resources[J]. *Environ Sci Technol*,2004,38(9):160A-167A.
- [3] 郑安桥,张先中,苏亚欣. 生物质气化制氢研究现状[J]. *可再生能源*,2007(2):72-75.
- [4] 闫桂焕,孙立,许敏. 生物质热化学转化制氢技术[J]. *可再生能源*,2004(4):33-36.
- [5] MUELLER-LANGERA F, TZIMASB E, KALTSCHMITTA M, et al. Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2007,32(16):3797-3810.
- [6] 吕鹏梅,常杰,熊祖鸿,等. 生物质废弃物催化气化制取富氢燃料气[J]. *煤炭转化*,2002,25(3):32-36.
- [7] 解东来,叶根银,李自卫,等. 生物质气化制氢中的流化床工艺选择[J]. *中外能源*,2007,12(6):20-24.
- [8] 陈冠益,高文学,马文超. 生物质制氢技术的研究现状与展望[J]. *太阳能学报*,2006,27(12):1276-1284.
- [9] 林鹏,虞亚辉,罗永浩,等. 生物质热化学制氢的研究进展[J]. *化学反应工程与工艺*,2007,23(3):267-272.
- [10] COURSON C, UDRON L, SWIERCZYSKI D, et al. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts: Test for dry reforming of methane[J]. *Catalysis Today*,2002,76(1):75-86.
- [11] 岳思,肖波. 生物质催化气化制氢技术研究[J]. *环境科学与技术*,2008,31(5):54-56.
- [12] SKOULOVA V, SWIDERSKIB A, YANGB W, et al. Process characteristics and products of olive kernel high temperature steam gasification (HTSG)[J]. *Bioresource Technology*,2009,100(8):2444-2451.
- [13] GONZÁLEZ J E, ROMÁN S, BRAGADO D, et al. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production[J]. *Fuel Process Technology*,2008,89(8):764-772.
- [14] JOSE' CORELLA, MARIA P A, MIGUEL A, et al. 140 g H₂/kg biomass d. a. f. by a CO-shift reactor downstream from a FB biomass gasifier and a catalytic steam reformer[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2008,33(7):1820-1826.
- [15] MADHUKAR R, GOSWAMIB D Y. An experimental study of hydrogen production by gasification of biomass in the presence of a CO₂ sorbent[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2007,32(14):2803-2808.
- [16] FRANCO C, PINTOR F, GULYURTLU I, et al. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process[J]. *Fuel*,2003,82(7):835-842.
- [17] 刘志栋,徐敬. 生物质气化制氢技的研究进展[J]. *天津化工*,2009,23(1):5-7.
- [18] 吕鹏梅,熊祖鸿,常杰. 生物质催化气化制取富氢燃气的研究[J]. *环境污染治理技术与设备*,2003,4(11):31-34.
- [19] 吕鹏梅,常杰,付严,等. 生物质流化床催化气化制取富氢燃气[J]. *太阳能学报*,2004,25(6):699-775.
- [20] 吕鹏梅,熊祖鸿,王铁军. 生物质在流化床中的空气-水蒸气气化研究[J]. *太阳能学报*,2003,24(6):759-764.
- [21] 赵先国,常杰,吕鹏梅. 生物质富氧-水蒸气气化制氢特性研究[J]. *太阳能学报*,2006,27(7):677-681.
- [22] 吕鹏梅,袁振宏,吴创之. 生物质下吸式气化炉气化制备富氢燃气实验研究[J]. *化学工程*,2007,35(5):59-62.
- [23] 吕鹏梅,袁振宏,马隆龙. 生物质废弃物催化裂解制备富氢燃气实验研究[J]. *环境污染治理技术与设备*,2006,7(9):35-40.
- [24] 谢玉荣,肖军,沈来宏等. 生物质催化气化制取富氢气体实验研究[J]. *太阳能学报*,2008,29(7):888-893.
- [25] LUO Siyi, XIAO Bo, GUO Xian-jun, et al. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor; Influence of particle size on gasification performance[J]. *Hydrogen Energy*,2009,34(3):1260-1264.
- [26] 乔春珍,肖文汉,赵丽凤,等. 生物质一步制氢的热力学分析及实验研究[J]. *太阳能学报*,2007,28(1):91-96.
- [27] 武琛,赵丽凤,田文栋. 木屑/CaO 与水蒸气连续气化制氢的实验研究[J]. *太阳能学报*,2008,29(9):1139-1143.
- [28] 高杨,肖军,沈来宏. 串行流化床生物质气化制取富氢气体模拟研究[J]. *太阳能学报*,2008,29(7):894-899.
- [29] 谢玉荣,沈来宏,肖军,等. 生物质催化气化重整制取富氢气体的实验研究[J]. *西安交通大学学报*,2008,42(5):634-638.
- [30] GAO Ning-bo, LI Ai-min, QUAN Cui, et al. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifier com-

- bined with a porous ceramic reformer[J]. *Hydrogen Energy*, 2008, 33(20):5430-5438.
- [31] HU Guo-xin, HUANG Hao. Hydrogen-rich fuel gas production by gasification of wet biomass using a CO₂ sorbent[J]. *Biomass and bioenergy*, 2009, 33(5):899-906.
- [32] 阎桂焕, 孙立, 许敏, 等. 几种生物质制氢方式的探讨[J]. *能源及工艺*, 2004(4):38-41.
- [33] 张瑞芹. 生物质焦油的催化脱除及气化制氢[J]. *郑州大学学报*, 2003, 35(4):71-73.
- [34] 王天岗, 孙立, 张晓东. 生物质热解释氢的实验研究[J]. *山东理工大学学报:自然科学版*, 2006, 20(5):41-43.
- [35] 刘志栋, 徐敬. 生物质气化制氢技的研究进展[J]. *天津化工*, 2009, 23(1):5-7.
- [36] 高文学. 生物质流化床气化制氢大型试验系统设计与运行[D]. 天津:天津大学硕士学位论文, 2006:6.
- [37] 关键, 王勤辉, 孙登科, 等. 生物质无氧气化制氢系统的热力学计算[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(10):1146-1151.
- [38] 王琨, 王景昌, 苑塔亮, 等. 超临界水中生物质气化制氢[J]. *化工文摘*, 2006, 2:37-39.
- [39] YANIK J, EBALE S, KRUSE A, et al. Biomass gasification in supercritical water(II). Effect of catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(17):4520-4526.
- [40] 王景昌, 李志义, 王琨. 催化剂对超临界水中生物质气化制氢的影响[J]. *油气田地面工程*, 2008, 27(5):91-92.
- [41] 李明艳. 超临界水中生物质气化制氢的影响因素[J]. *材料综述*, 2007(1):54-56.
- [42] 王倩, 李光明, 王华. 超临界水条件下生物质气化制氢[J]. *化工进展*, 2006, 25(11):1284-1288.
- [43] 向波涛. 超临界水氧化反应处理含硫污染体系的研究[D]. 北京:清华大学博士学位论文, 1999.
- [44] 张国妮, 李振全, 尹艳山, 等. 生物质超临界水催化气化制氢实验系统[J]. *能源研究与信息*, 2006, 22(4):241-244.
- [45] 银建中, 王伟彬, 张传杰, 等. 超临界水处理生物质制氢技术[J]. *生物技术*, 2006, 17(32):92-95.
- [46] DEMIRBAS A. Hydrogen-rich gas from fruit shells via supercritical water extraction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(12):1237-1243.
- [47] WALDNER M H, VOGEL F. Renewable production of methane from woody biomass by catalytic hydrothermal gasification[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(13):4543-4551.
- [48] ISHIDA M, OTSUKA K. Production of CO_x-free hydrogen from biomass and NaOH mixture effect of catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(2):748-753.
- [49] YANIK J, EBALE S, KRUSE A, et al. Biomass gasification in supercritical water(I). Effect of the nature of biomass[J]. *Fuel*, 2007, 86(15):2410-2415.
- [50] CHENG L M, YE X P, HE R H, et al. Investigation of rapid conversion of switchgrass in subcritical water[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(2):301-311.
- [51] 毛肖岸, 郝小红, 郭烈锦, 等. 超临界水中纤维素气化制氢的实验研究[J]. *工程热物理学报*, 2003, 24(3):388-389.
- [52] 关宇, 裴爱霞, 郭烈锦. 纤维素在超临界水中的催化气化制氢研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(3):436-441.
- [53] 毛肖岸, 郝小红, 张西民, 等. 超临界水中葡萄糖气化制氢实验研究[J]. *化学工程*, 2004, 32(5):25-28.
- [54] 郭烈锦, 张秦丽, 冀承猛, 等. 有机废液在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. *东莞理工学院学报*, 2006, 13(4):34-38.
- [55] 冀承猛, 郭烈锦, 吕友军, 等. 木质素在超临界水中气化制氢的实验研究[J]. *太阳能学报*, 2007, 28(9):961-966.
- [56] 关宇, 裴爱霞, 郭烈锦. 超临界水中半纤维素(以木聚糖代替)气化制氢的影响因素分析[J]. *西安交通大学学报*, 2007, 41(1):9-13.
- [57] 郝小红, 郭烈锦, 吕友军, 等. 生物质超临界水气化制氢反应动力学分析[J]. *西安交通大学学报*, 2005, 39(7):681-705.
- [58] 吕友军, 张西民, 冀承猛, 等. 玉米芯在超临界水中气化制氢实验研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(4):335-339.
- [59] 闫秋会, 郭烈锦. 麦秸与羧甲基纤维素钠的超临界水气化制氢[J]. *江苏大学学报*, 2008, 29(5):415-418.
- [60] 吕友军, 金辉, 郭烈锦, 等. 原生生物质在超临界水床系统中气化制氢[J]. *西安交通大学学报*, 2009, 43(2):111-115.
- [61] 任辉, 张荣, 王锦凤, 等. 废弃生物质在超临界水中转化制氢过程的研究[J]. *燃料化学学报*, 2003, 31(6):595-599.
- [62] 苑塔亮. 超临界水中气化制氢试验研究[D]. 大连理工大学硕士学位论文, 2006:6.
- [63] 张永春, 张军, 曾娜. 超临界水中生物质气化制氢的反应路径[J]. *能源研究与利用*, 2007(2):1-4.
- [64] 邱钟明, 陈砾. 生物质气化技术研究现状及发展前景[J]. *可再生能源*, 2002(4):16-19.
- [65] 袁传敏, 颜涌捷, 曹建勤. 生物质制氢气的研究[J]. *煤炭转化*, 2002, 25(1):18-22.
- [66] 郝小红, 郭烈锦. 超临界水生物质催化气化制氢实验系统与与方法研究[J]. *工程热物理学报*, 2002, 23(2):143-146.
- [67] 安璐, 董长青, 杨勇平. 生物质快速裂解油蒸汽催化重整制氢研究进展[J]. *太阳能学报*, 2008, 29(6):765-750.
- [68] 汪璐, 王铁军, 张琦. Z₂O₄ 催化剂上生物油水相重整制氢反应[J]. *石油化工*, 2008, 37(3):238-242.
- [69] 吴层, 颜涌捷, 张素平. 生物质快速裂解油水蒸汽催化重整制氢的研究[J]. *太阳能学报*. 2008, 29(9):1144-1148.
- [70] 胡恩源, 闫常峰, 蔡炽柳, 等. 生物油水溶性组分的水蒸气催化重整制氢实验研究[J]. *燃料化学学报*[J], 2009, 37(2):177-182.