

生物质热转换制氢的研究进展

氢气无毒、无味, 燃烧生成水, 实现真正“零排放”, 不产生任何污染物;可储存运输, 也适于管道运输, 是一种理想、高效、可再生的清洁能源, 预测氢能将成为未来世界的主要能源形式之一。目前传统的制氢方法主要有电解水、热裂解化石能源等方法。这些方法中90%都是通过天然气、煤、石油为原料制取。

生物质能作为太阳能的一种储存形式, 具有可再生性、硫含量低、污染小、分布广、储量大等特点, 是一种可持续发展的清洁能源和战略能源。采用生物质为原料制氢, 不仅减少环境污染, 节约不可再生能源, 而且还可能成为未来能源制备技术的主要发展方向之一, 是一种很有前途的方法。本文论述了生物质热转换法制氢的方法和研究进展。

1 生物质气化制氢

生物质气化是生物质在高温(80~90℃)下通过气化剂的作用部分氧化转化成含一氧化碳和氢气等易燃气体混合物的过程, 该方法适用于含水率低于35%的生物质, 其目标是将生物质原料部分氧化转化成气体燃料, 产生的低热值气体可以直接作为涡轮和发动机的气体燃料。

生物质气化主要反应步骤如下:1)生物质加热分解转化成气体、焦炭和一级焦油。2)一级焦油热解成气体, 同时生成二级、三级焦油。3)二级、三级焦油的热解。其化学反应主要包括:1)热解过程生成焦炭的非均相和均相气化反应;2)热解过程生成焦炭的燃烧和易燃气体的氧化反应。

1.1 气化剂

在气化过程中加入的气化剂主要有空气、氧气、水蒸气。根据气化剂不同可分为:1)空气气化:这是获得高效率单一产物最广泛使用的技术。产品气品质较差, 热值为4~6MJ/Nm³, 氢气体积分数为8%~14%, 反应器温度为90~1000℃, 但成本较低。2)氧气气化:产品气具有很好的品质, 热值为10~15MJ/Nm³。此过程温度可以达到1000~1400℃, 但存在成本和安全问题。3)水蒸气气化:生成气体、焦炭、焦油, 氢气体积分数为30%~60%, 但焦油的存在会导致催化剂中毒、降低气化效率、腐蚀设备等问题。吕鹏梅等对生物质空气-水蒸气气化制取富氢燃气的特性进行了一系列实验研究。发现较高的反应器温度, 适当的ER(实际通入氧气质量/完全燃烧所需氧气质量)值和S/B(水蒸气质量/生物质质量)值(在实验研究中分别为0.23, 2.02), 以及较小的生物质颗粒比较有利于氢的产出。

1.2 气化反应器

根据气化反应器形式不同可分为:1)流化床反应器:zhang等在一个中试规模的流化床反应器中进行了生物质空气气化制氢的研究, 获得的氢气体积分数相对较低, 大约8.0%。实验通过改变温度、空气流速、水蒸气/气体比进行操作, 利用水蒸气重整焦油和轻的碳氢化合物、水蒸气的置换反应大大增加了氢气体积分数, 达到30%。2)下吹式气化炉:Lv等利用空气和氧气/水蒸气作为气化剂, 应用自身加热的下吹式气化炉研究生物质气化制氢的特性。结果显示:与生物质空气气化相比较, 生物质氧气/水蒸气气化提高了氢气产率, 其产生的燃料气的热值将近是前者的两倍, 最大达到1.1MJ/Nm³。3)自由落体反应器:wei等在一个自由落体反应器中, 采用高加热速率研究两种生物质(豆秆和松木锯屑)的水蒸气气化特性。研究发现:S/B值和反应器温度(750~850℃)决定气体产率 and 产品气的组成;气体产率和氢气含量随着反应器温度的升高而增大, 焦油、焦炭产量相应减少。

在气化反应器方面主要开发的3种形式的设备:流化床反应器、下吹式气化炉反应器和自由落体反应器, 反应器装置趋向于大型化。近期研究的注意力多数集中于循环流化床和有催化剂的高压反应器。前者是出于装置大型化的考虑, 后者是为了获得含氢量高的合成原料气。

总之, 生物质气化制取氢气共同存在的问题是气化效率低, 产物种类分散, 不易提取高纯度氢气;其优点是工艺流程简单。

1.3 催化剂

在气化过程中通常加入催化剂, 其主要作用为:1)降低热解气化反应温度, 减少能耗;2)减少气化剂的投入;3)进行定向催化裂解, 促进反应平衡, 得到更多的目标产物。

生物质催化气化系统主要包括两大部分, 一是生物质气化部分, 在流化床气化炉(或其他形式的气化炉)内进行;二是

气化气催化交换部分,在装有催化剂的固定床内进行。生物质废弃物由螺旋进料器进入预热过的流化床,在流化床内发生热解反应产生热解气和焦炭等,热解产物再与从底部进来的空气或水蒸气等发生化学反应产生气化气,气化气从流化床上部进入旋风分离器,将炭粒分离,然后进入焦油裂解床,进行焦油的初步催化裂解,经焦油裂解后的气化气再进入通常装有镍基催化剂的固定床内进行进一步的催化裂解及交换反应。

目前用于生物质催化气化的催化剂主要有白云石、镍基催化剂、高碳烃或低碳烃水蒸气重整催化剂、方解石、菱镁矿等。

Asadullah等研究了纤维素气化生产合成气过程中Rh/CeO₂的催化性能及不同载体对锆催化剂的影响。在这些催化剂中,Rh/CeO₂显示了极好的效果,碳元素10%转化成气体,其氢气产率最大。温度升高,氢气产率增加。吕鹏梅等以流化床为反应器研究生物质催化气化,结果表明:白云石和镍基催化剂可使产品气中的氢体积分数提高10%以上。

催化制氢主要表现在催化剂的基本选择性不同。硅土支撑的锆、钨、镍催化剂在制氢过程中显示了很低的选择性,而铂、镍、钨对重整反应制氢显示了很高的活性。铂、钨在制氢过程中显示了相对较高的选择性。

在催化剂应用过程中,考虑到催化剂的机械强度及使用寿命,一般将生物质气化和催化交换设在不同的反应器,但另设一固定床催化反应器,既增加了系统阻力,又增加了投资成本;如将生物质气化和催化交换设在同一反应器,就对催化剂的活性、耐高温性能、机械强度及使用寿命等提出了比较高的要求。同时由于焦油催化裂解的附加值小,其成本要很低才有实际意义。

1.4存在的问题

在气化和催化气化过程中也存在一些问题,问题之一就是如何处理气化过程中形成的焦油。不需要的焦油会形成焦油气溶胶,聚合成更多复杂的结构,不利于蒸气重整生产氢气。通常可以用3种方法减少焦油生成。1)气化器的适当设置;2)适当的控制和操作;3)添加催化剂。操作参数如温度、气化剂、停留时间,在焦油形成和分解方面起主要作用。有报道指出:焦油在1273K温度以上可以被热分解掉。在气化器中加入催化剂(白云石、橄榄石、焦炭等)可以减少焦油的生成,使用镍基催化剂时焦油在973~1073K裂解。使用白云石时焦油在1073~1173K裂解,几乎10%的消除焦油,催化剂不仅减少焦油含量,还提高了产品气的品质和转化效率。两步气化修正过程和气化器二次空气通入也有利于减少焦油的生成。wei等研究了石灰石、橄榄石、白云石对焦油分解的影响,白云石在对焦油分解催化活性和对提高气体产率方面显示了很好的性能。

另一个问题是灰的形成,会产生沉积、烧结、造渣、结垢、结块。可以采用分馏和滤取的方法减少反应器内灰的形成。尽管分馏对灰的移除很有效,但它会恶化残留灰的品质;另一方面,滤取会移除生物质中的无机盐部分,提高了残留灰的品质。最近,carcia-Ibanez等报道了在循环流化床反应器中气化滤取橄榄油废弃物,证明了滤取作为气体生产前处理技术的可行性。

为了提高氢气产率,对生物质气化气体产物可以进行相应的处理,如水蒸气重整、水蒸气置换反应。Madhukar等介绍了一种新颖的方法,通过把气化反应和吸收反应结合起来提高松树皮水蒸气气化制氢的产率。氧化钙为CO₂吸收剂,气化温度60℃时,氢气产率、总气体产率、碳转化率分别为:48.6%、62.2%、83.5%。利用吸收剂时,产品气中CO和CH₄的浓度比较低。

2 生物质超临界水气化制氢

大部分生物质含水率比较高,如果用传统的气相气化反应制氢,会引起很高的干燥成本。超临界水气化可以有效的避免高干燥成本,且具有高的气化率(可以达到10%)和高的氢气产率(体积分数可以达到50%),反应不生成焦油、木炭等副产品,不会造成二次污染。因此超临界水气化制氢是个很有前途的方法。此法适用于含水率高于35%的生物质。

超临界水的介电常数较低,强度较弱,以致其可以完全溶解有机组分和气体;因此,提供了一个单一流动相化学反应的机会。在这种剧烈条件下,生物质迅速分解成小分子,在很短时间内产生大量气体。

近年,进行了大量的研究用来评价各种湿生物质在超临界水条件下气化制氢的适宜性。然而,大部分工作还停留在实验室规模,处于早期发展阶段,其原理和基本的机械装置还没有很好的理解透。Minowa等报道了纤维素在超临界水中用镍作催化剂条件下气化制氢。Calzavara等评价了生物质在超临界水中制氢气。研究指出生物质超临界水气化制氢过程关键就是能量回收问题,因为该化学反应是吸热反应,需要外界提供很大的热量。关宇等以碱性化合物K₂CO₃

、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 以及 Ru/C 为催化剂，在间歇式高压反应釜中，对半纤维素在超临界水中的气化制氢特性进行了实验研究。结果表明： Ru/C 的效果最佳，催化剂混合使用要比单一催化剂的效果好，温度的提高可明显提高 H_2 产量。

超临界水气化中广泛使用管状反应器，因为其结构可以承受住高压。Demithas等进行了超临界水气化果壳制氢的研究。实验在10mL的圆柱形的用55316材料制成的高压锅中进行，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。温度在750K时有最大气体产率，压力在48MPa时有最大产率。

超临界水气化的缺点是在气化过程中容易堵塞反应器。Lu等通过研究生物质在超临界水中气化的各种影响参数来防止堵塞问题。实验获得了减少反应器堵塞的方法：高的反应温度、反应器入口高的加热速率、使用合适催化剂、改进反应器设置。

由于超临界水气化所需的反应温度和压力对设备和材质要求较高，目前相关研究的最新成果仅停留在实验室小规模实验研究，尚未从理论和技术上系统地总结出可工业化的规律。尽管超临界水气化还处于早期发展阶段，但随着人们对超临界水独特的理化特性的逐步了解，超临界水气化制氢技术一定会得到进一步的发展和应用。

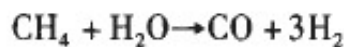
3 生物质热裂解制氢

热裂解可以分为慢速裂解和快速裂解。慢速裂解的产品主要是焦炭，一般不用来生产氢气。快速裂解是一个高温过程，生物质原料隔绝空气快速加热，形成水蒸气，随后浓缩成黑褐色的液体。其产物有气体(H_2 、 CH_4 、 CO 、 CO_2)、液体(焦油和生物油)、固体(焦炭和其他惰性原料)。

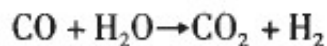
在高温和充足的气相停留时间条件下，快速或闪速裂解可以直接生成氢气，相关反应如下：

生物质+热量 $\rightarrow$ 氢气+一氧化碳+甲烷+其他烃类产物

其中甲烷和其他烃类产物可以通过水蒸气重整生产更多的氢气，反应如下：



为了进一步提高氢气产率，可以应用水蒸气变换反应，反应如下：

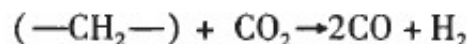
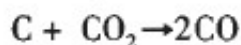
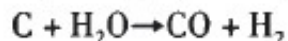
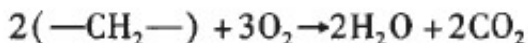
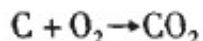


研究发现温度、加热速率、停留时间、催化剂类型是影响裂解过程的重要参数。为了得到高的氢气产率，必须高温、高加热速率、长的停留时间。这些参数可通过选择反应器类型和传热方式控制，如：气固对流传热和固固传导传热。流化床反应器类型显示了高的加热速率，因此其是生物质裂解制氢气最有前景的反应器类型。王天岗等研究发现产气中氢气的体积分数随着热解温度的提高明显增加，热解反应在未完成之前，增加反应时间有利于提高氢的体积分数。

一些无机盐，如氯化物、碳酸盐、铬酸盐，有利于提高裂解反应速率。以白云石和氧化钙为催化剂，进行了大量的焦油中烃类组分分解影响的研究。同时研究了其他催化剂如镍基催化剂、Y型沸石、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 CaCO_3 各种金属氧化物(Al_2O_3 、 SiO_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 和 CeO_3)。其中 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 展示了更好的效果， Na_2CO_3 比 K_2CO_3 、 CaCO_3 催化效果好。贵金属钨、钼的催化效果比镍好很多，受炭结垢影响较小，但因为其高的成本，很少应用。

近年来，已做了大量的实验，用来评价不同种类生物质裂解制氢。农业残渣，花生壳，消费污染物如下水道油脂、混合生物质、人工合成聚合体，油菜籽等，用来裂解制氢气。应用催化流化反应床可以有效解决因焦炭沉积在催化剂和床层表面造成的重整效率降低问题，提高氢气产率。Yebo等建立了一个生物质制氢示范工厂，花生壳在流化床反应器中进行裂解和水蒸气重整，氢气产率达到250kg/天。

快速裂解生产的焦炭具有很高的反应性，可以通过气化剂(如：水蒸气、 CO_2 、氧气)气化转变成含氢气的燃料。最近，利用生物质裂解得到的焦炭通过水蒸气气化生产气体燃料引起了很大的兴趣。其涉及的氧化反应如下：



焦炭水蒸气气化产生的气体成分由焦炭的固有属性和水蒸气气化过程条件决定。

Bakshi等进行了生物焦炭水蒸气气化制氢研究。实验在固定床反应器中进行，温度为600~800℃，水蒸气流速为10g/h，得到氢气体积分数为30~50%。

4生物油裂解制氢

裂解生物油也可以生产氢气。根据与水的溶解性裂解油可以分离成两部分，溶于水的部分可以用来制氢，不溶于水的部分可以用来作粘合剂。实验研究显示：当使用镍基催化剂时，氢气的最大产率可以达到90%。再加上水蒸气重整和水蒸气置换反应，氢气产量可以显著的提高。该方法最近引起了很大的关注。

Riochee等致力于发展有效的蒸气重整催化剂，用来克服生物油复杂的化学结构问题。结果显示载体的种类对催化剂的活性起到很大的作用。与负载氧化铝催化剂相比较，二氧化铈-氧化锆和氧化还原剂混合成的氧化物的使用导致了高的氢气产率。负载Rh、Pt催化剂对生物油的水蒸气重整具有最好的活性，而Pd基催化剂活性很差。同时负载Rh、Rt催化剂被用作快速裂解山毛榉木产生的生物油进行重整的催化剂进行研究。

5结语

生物质热化学方法制氢已经显示了很好的经济性和环境友好性，具有广阔的发展前景。大规模热裂解和气化制氢可以大大降低生产成本，是未来的发展趋势。在超临界水条件下生物质气化制氢具有高效、无二次污染等优点，是未来生物质热化学技术的研究重点之一。随着对超临界水生物质气化机理研究的不断深入，大规模的生物质热化学技术的逐步商业化，生物质制氢技术必将取代传统的制氢技术。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/45560.html>