

生物质超临界水气化制氢技术的研究现状

徐东海, 王树众, 张钦明, 李赞, 王亮

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 陕西西安 710049)

摘要: 介绍了国内外生物质超临界水气化制氢技术的研究进展, 并对该技术的反应机理、影响因素、不同的催化剂、催化机理进行了评述。指出对气化反应机理的研究应该以关键化合物为基础; 在反应器形式和催化剂一定的条件下, 影响气化结果的主要因素是反应温度、进料浓度、加热速率、碱性化合物添加剂; 碱性化合物添加剂和碳催化剂或金属催化剂结合使用可能会实现高效催化气化过程。

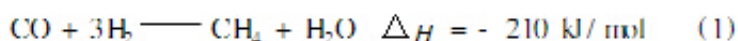
超临界水气化(Supercritical water gasification, 缩写为SCWG)是20世纪70年代中期由美国麻省理工学院(MIT)的Modell提出的新型制氢技术。超临界水(SCW)是指温度和压力均高于其临界点(温度374.15℃, 压力22.12MPa)的具有特殊性质的水。SCWG是利用超临界水强大的溶解能力, 将生物质中的各种有机物溶解, 生成高密度、低黏度的液体, 然后在高温、高压反应条件下快速气化, 生成富含氢气的混合气体。

SCWG较之其他的生物质热化学制氢技术有着独特的优势, 它可以使含水量高的湿生物直接气化, 不需要高能耗的干燥过程, 不会造成二次污染。目前, 在美国能源部氢能项目的资助下, 美国General Atomics公司正在努力将超临界水气化制氢技术推向中试及大规模工业化应用, 计划到2008年建立一套工业化示范装置。本文对该技术近年来国内外研究现状进行了详细介绍和总结, 同时也对其中的问题提出了自己的看法。

1 反应机理

生物质超临界水气化制氢技术中, 氢气的生成机理非常复杂, 至今还不清楚。现有的技术也难以对生物质转化的中间产物进行分离和定量测量。已有的研究表明, 生物质气化过程可能包含高温分解、异构化、脱水、裂化、浓缩、水解、蒸汽重整、甲烷化、水气转化等一系列的反应过程, 最终生成气体和焦油。溶解的生物质在超临界水中首先进行脱水、裂化等反应步骤后由大分子生物质分解成小分子化合物, 而这些小分子化合物在高浓度的生物质气化时容易重新聚合。气化生成的气体如CO、H₂、CH₄等可能会进行甲烷化、水气转化反应。

甲烷化反应:



水气转化反应:



显然, 如何抑制可能发生的小分子化合物聚合以及甲烷化反应, 促进水气转化反应, 是提高生物质气化效率和氢气产量的有效途径。

如果将生物质的分子式写成C_xH_yO_z, 理论上讲, 1mol的生物质能够达到最大的氢气产量为(2x-z+y/2)mol。Minowa等研究了纤维素在催化剂作用下的气化情况, 指出水解反应在第一步反应中起了非常重要的作用, 但是也有其他的研究者持不同观点, 强调其他种类的反应如高温分解和甲烷化反应在第一步反应中起了非常重要的作用。Kruse等研究发现, 亚临界条件下主要进行离子反应, 生成五原子环状化合物, 如糠醛; 超临界条件下主要进行自由基反应, 生成气体; 同时指出超临界水的浓度低, 有利于进行生成气体(如H₂和CH₄)的自由基反应。

为了研究生物质超临界水气化过程的反应机理, 研究者把反应中化学物理性质相对稳定、能够代表不同的反应路径、通过定量和定性分析可以鉴别生物质反应路径的这一类化合物叫关键化合物。实际上它们是生物质分解的中间产物, 在模型生物质和原生生物质的气化实验中均可以发现这些关键化合物, 它们表现出相同的属性。已有的研究发现, 这些关键化合物有(食)糖、醛(甲醛和乙醛)、酸、糠醛、苯酚和气体。Synag等研究发现, 关键化合物的形成和数量主要取决于实验条件, 如温度、反应时间、催化剂、所用生物质的组成。

应当指出, 生物质SCWG中一般都会有苯酚产生, 并且其产量随温度的升高而增加。苯酚的分解速率要比纤维素分解时所形成的小分子脂肪族化合物及糠醛的分解要慢, 它对气体的生成有负面影响。普遍认为, 苯酚是生物质完全气化的“最大障碍”。但是, Kruse等也发现, 苯酚在600℃下也会气化。因此, 需要采取有效的方法去抑制或减少苯酚

的生成，以实现生物质的完全气化。

2影响因素

影响生物质SCWG效率的因素是多方面的，在反应器和催化剂一定的条件下，主要影响因素有反应温度、进料浓度、加热速率、碱性化合物添加剂；次要影响因素有反应压力、反应时间、生物质的成分；其他可能的影响因素有中间产物的组成、壁面条件、腐蚀产物等。

2.1温度

生物质SCWG过程对温度特别敏感，已有的研究表明，随着温度的增加，气化效率、氢气产量、碳的转化效率有显著的增加，生成气体的组成也在发生变化。Synag等报道，在加热过程中，在500℃时化学过程对气化结果有显著的影响。Feng等发现，随温度的增加，反应的驱动力增加。D'Jesus等认为，温度决定生物质的最大气化量。统计现有的研究结果发现，在其他条件合适的情况下，温度在500℃以下时主要生成富含甲烷的气体，在500~600℃时主要生成富含氢气的气体，一般的生物质在600℃时几乎可以完全气化。

2.2压力

热力学计算结果显示，升高温度和降低压力会使氢气的产量增加，同时会使甲烷的产量降低。研究表明，温度在500~650℃时，压力在25~35MPa变化对气化效率和气体产物的组成影响不大。Feng等发现，压力对反应驱动力(吉布斯函数自由能)的影响可以忽略。Lin等发现，压力持续升高至105MPa，氢气的产量变化很小，但甲烷产量会缓慢增加。Kruse等发现，过高的压力不利于生成可燃性气体(甲烷和氢气)的自由基反应。笔者认为，可能像超临界水氧化技术中压力的作用一样，SCWG中较高的压力用来获得高的反应温度和抑制液体气化，以防止因气化吸热而使温度降低，以便获得超临界水的特性。根据对已有研究结果的统计发现，生物质超临界水气化的压力一般为25~35MPa。

2.3反应时间

研究发现，在达到最大的气化量之前，随反应时间的增加，气化产量增加，反应时间不同，气体的产物组成也不同；当达到最大气化量时，继续延长反应时间，气化效率不再增加。在间歇式的反应实验中，反应时间对生成气体的产量有显著影响。

2.4碱性化合物

将碱性化合物添

加到进料的溶液中能够加速气化反应

，增加气化效率，降低CO的产量，增加H₂

产量。D'Jesus等研究发现，在模型生物质超临界水气化反应中添加钾，通过水气转化反应促进了CO的转化，增加了H₂产量，但是对于真正生物质的气化这种影响很小。Minowa等指出，碱盐的添加抑制了木炭的形成。Kruse等发现，碱性化合物常常有助于C—C键的断裂。从已有的实验研究中所使用碱性添加剂的共性可得到一个可能的结论：碱性化合物中的氢氧根、碳酸根、碳酸氢根起催化作用。当然，详细的催化机理还需要更加深入的研究。

2.5进料浓度

Yu等报道，高浓度的生物质分解产物会发生聚合，高效的生物质气化应该在低浓度下进行。笔者发现，目前，在一般的生物质气化实验中，生物质的质量分数一般不超过30%，否则气化效率将会急剧下降。但是，高浓度的生物质气化才具有吸引力和商业价值。为此，Xu等考察了超临界水条件下活性炭对高浓度的生物质气化的影响。结果表明，尽管生物质在高浓度条件下(112mol/L)完全分解成气体，但是氢气的产量仍很低。因此，实现高浓度的生物质气化，并且保证较高的氢气产量是该领域研究工作者继续努力的方向。

2.6加热速率

加热速率显著影响气体产物，对气化效率和气体生成有正面的影响。Synag等发现，高加热速率降低了副产物糠醛的产量，增加了目标产物可燃性气体(主要是氢气)的产量。Watanabe等报道，随着加热速率的增加葡萄糖的气化也增强，快速加热可促进CO的产生。因此，在进行反应器设计时，提高其加热速率非常重要。

2.7其他因素

Yoshida等的研究表明, 真正生物质中每一种成分之间会发生相互作用, 会影响生物质转化率和生成气体的组成。郝小红等发现, 小管径的反应器对葡萄糖的气化有利, 并且认为这可能是由于在小管径反应器中内壁接触单位体积的进料面积大的缘故。Synag等认为, 反应器的腐蚀产物也可能会影响反应。Antal等研究发现, 镍合金反应器的内壁腐蚀产物可作为反应的催化剂影响生物质的转化率和生成气体组成。

3催化剂及催化机理

生物质SCWG中加入合适的催化剂不但可以减少焦油和木炭的产生, 而且可以提高气体产物中氢气的含量。以往的研究表明, 在超临界水中加入合适的催化剂, 生物质的气化率可达98%以上, 产物中氢气的体积分数甚至可达50%以上。因此, 开发性能优良、长寿命的制氢催化剂是生物质超临界水气化制氢技术中的关键问题之一。

目前, 生物质超临界水催化气化制氢技术中所用催化剂主要可以分为5类: 金属催化剂、碳催化剂、碱性化合物催化剂、金属氧化物催化剂、矿石类催化剂。根据对已有的气化实验进行统计, 显示前3类催化剂应用最广泛, 后2类催化剂应用较少, 并且金属类催化剂一般仅限于低温催化气化过程。

3.1金属催化剂

金属催化剂包括镍、钨、铈、钨及其混合物等, 主要用于温度在350 ~ 600 °C 的低温催化气化。还原镍是最早被使用的催化剂之一, 通过添加镍催化剂, 水气转化反应、氢化作用、甲烷化作用得到加强, 气体产物氢气和甲烷的产量增加, 但促进甲烷生成的作用更为显著。镍及其他金属催化剂(例如钨)在反应中有害, 因为它们具有一定的毒性。此外, 镍在较高的温度和压力下会发生严重腐蚀, 易被氧化。因此, 只有有限范围内的金属催化剂可供选择。研究也表明, 传统的催化剂载体(例如硅胶和氧化铝)在高温水中会失效、溶解。

目前, 催化效果最好的金属催化剂是3%(质量分数)的钨/金红石催化剂以及质量分数达7%的钨/碳催化剂, 钨易被还原到活性状态, 在气化时可以长时间地维持高活性, 如钨/金红石在气化过程具有高效的催化效果。Hao等所做的纤维素和锯屑的气化实验结果也证实了钨/碳催化剂优化了气化的操作条件, 催化作用显著。

低温气化催化剂的研究热点是高效、稳定的金属化合物(例如钨或镍的二元金属), 以及稳定的催化剂载体(例如氧化钛和氧化锆或活性炭)。

3.2碳催化剂

碳催化剂种类很多, 研究表明, 碳在超临界水中尽管会发生短期的气化, 但是在氢气存在时相对稳定, 本身既可以作为催化剂, 也可作为催化剂的载体, 是用于高温、低温催化气化较为理想的一类催化剂。1996年, Antal以木炭或活性炭作为催化剂, 在600 °C 以上的温度时, 较高浓度的生物质可以完全气化, 得到氢体积分数高达57%的富氢气体, 氢气产量最高可达到生物质原料中含氢量的199%(水中的氢也被释放出来)。Xu等研究发现, 碳催化剂的有效表面积对其作为催化剂的效率影响不大, 运行几个小时后失活, 需要再生处理。尽管如此, 碳催化剂和其他类型的催化剂相比较而言优势明显。

3.3金属氧化物催化剂

Watanabe等以葡萄糖和纤维素为原料, 对 ZrO_2 在超临界水中的催化效果进行了分析, 研究结果表明, ZrO_2 的加入可以促进超临界水中气化反应的进行, 气化效率为未加催化剂时的2倍。但是气化效果不如加入NaOH(气化效率为未加催化剂时的4倍)。他们在木质素的部分氧化气化实验中也证实了这一结论。Delgado等研究了MgO和CaO作为催化剂时对焦油和木炭的形成、生成气体的组成的影响。

3.4矿石类催化剂

胡冠等使用白云石和橄榄石作为催化剂, 发现它们对焦油的裂解能力较强, 能明显提高氢气的产率, 但对CH₄的转化能力较弱。Wang和Takarada也发现, 以白云石作为催化剂, 可以有效降低木炭的产量, 同时增加了氢气在合成气中的含量。

3.5碱性化合物催化剂

碱性化合物催化剂催化效果位

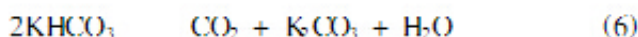
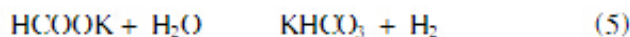
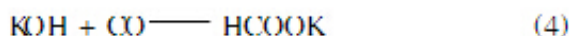
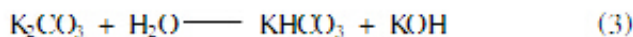
于这几类催化剂之首。当以KOH、NaOH、LiOH、K₂CO₃和Na₂CO₃等碱性物质作为催化剂时，形成的中间产物甲酸盐促进了水气转化反应，提高了生物质超临界水气化制氢反应速率，抑制了焦油和木炭的生成，增加了氢气产量。但是这些均相催化剂易于流失，存在二次污染问题，回收利用时增加了系统工艺的复杂性和运行成本，限制了其工业化应用，在没有理想的回收利用方法时，碱性化合物可以作为一种高效的添加剂。

3.6催化机理

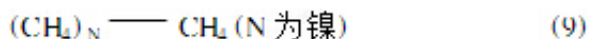
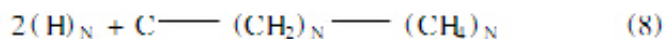
目前对该技术催化机理的研究不多，从已有的文献看，碱性化合物K₂CO₃和镍催化剂的催化机理为：K₂CO₃对H₂和CO₂产量的

影响[44]是通过

形成甲酸盐催化促进水气转化反应，然后甲酸盐和水反应获得氢气，最后通过形成CO₂和K₂CO₃实现了循环过程。



镍对甲烷的影响可以解释为：镍和氢气相互作用，氢气分子被吸收在镍表面上分裂，假如氢原子和来自葡萄糖的碳原子结合，形成甲烷，然后从镍催化剂上脱附。



镍表面的氢气通过葡萄糖或水供应。通过贡献氢，氧和/或CO仍然留在表面形成了CO₂。

4结语

目前，研究人员对超临界水气化制氢技术的反应机理和影响因素已经有了相当深入的认识，为设计和开发合适的反应器以及实际运行提供了部分理论支持，但还需要更加深入的研究。开发性能优良、长寿命的制氢催化剂仍然是该领域科技工作者的重要任务。尽管该技术目前发展迅速，已经积累了相当数量的实验和理论研究结果，具有良好的发展前景，但是还存在其他需要攻克的难题，如反应器的腐蚀、堵塞、工业放大、能量回收利用等问题，因此目前还不能够大规模用于工业中。

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/84647.html>