

中国沼气资源现状及应用前景

李 东^{1,2}, 袁振宏^{1,2}, 孙永明^{1,2}, 马隆龙^{1,2}

(1. 中国科学院广州能源研究所, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:对目前的沼气应用状况及未来的应用前景进行了介绍和探讨,提出了一些需要解决的关键技术。中国的沼气应用目前主要为直接燃烧,其利用价值较低,未能充分发挥其经济与环境效益。作为近期目标,可以扩大沼气发电和车用沼气应用规模,从长远来看,可以发展沼气燃料电池和沼气的化工来提高沼气的利用价值。为此,应首先实现农村沼气规模化集中生产与供给,结合不同的利用方式选择不同的净化和储存技术,积极开展沼气催化合成技术,为将来的沼气化工产业做技术储备。

关键词:沼气发电;沼气净化;车用沼气;沼气储存;沼气化工

中图分类号: X705; S216.4

文献标识码: C

文章编号: 0253-4320(2009)04-0001-05

China biogas resources: Current status quo of biogas resources and their perspective future of utilization in China

LI Dong^{1,2}, YUAN Zhen-hong^{1,2}, SUN Yong-ming^{1,2}, MA Long-long^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Energy Conversion Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Key Laboratory of Renewable Energy and Gas Hydrate Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The present status of biogas utilization is introduced and its future utilizing perspective is pointed out. The current utilizing way is direct burning, which just has low utility value and can not bring the economical and environmental benefit into full play. As a short-term objective, biogas power generation and vehicle biogas production will be increased continuously; and as a long-term objective, biogas fuel cell technology and biogas chemical industry should be developed to improve the utility value of biogas. Therefore, rural biogas producing and supplying centralized ought to be carried out firstly, then suitable scrubbing and storage technology should be developed and selected based on the utilizing pathway. At the same, biogas catalyzing synthesis technology needs more study as a technical reservation for biogas chemical industry.

Key words: biogas power generation; biogas scrubbing; vehicle biogas; biogas storage; biogas chemical industry

1 中国沼气资源

沼气是禽畜粪便、农业废弃物、工业有机废弃物、生活污水和城市生活垃圾等在厌氧环境下通过微生物作用产生的一种环境友好、清洁和便宜的可燃性气体,主要成分为甲烷和二氧化碳。沼气的主要获取途径有 2 种:一种是厌氧消化工程制取沼气;另一种是收集城市生活垃圾填埋产生的填埋气(landfill gas)。

中国是一个农业生产大国,2005 年,农业人口占全国人口总量的 58.24%^[1]。农业生物质资源丰富,主要包括农作物秸秆和农产品加工废弃物。农作物秸秆主要包括水稻、玉米和小麦秸秆。农产品加工废弃物有稻壳、玉米芯、花生壳、甘蔗渣等。我

国的主要畜禽是牛、猪和鸡,全国大中型奶牛、猪、鸡养殖场有 6 000 多家,禽畜粪便资源量约 21 亿 t^[2]。另外,还有工业有机垃圾、生活污水净化污泥以及城市生活垃圾均是潜在的生物质能。表 1 列出了 2005 年可转化为沼气的生物质资源总量及相应的沼气产量^[3-5]。2005 年我国的沼气产量将近 80 亿 m³,根据“十一五”计划的目标,2010 年的沼气产量将达到 190 亿 m³^[6]。

2000 年以后,政府加大对农村沼气建设的资金投入。其中,中央财政 2000 年投入 2 500 万元,2001 年增加为 1.3 亿元,2002 年达到 3.1 亿元。从 2003 年开始,农村户用沼气建设列入国债项目,中央财政资金的投入规模每年约 10 亿元。在中央财政强有力的支持下,全国农村沼气的建设呈现快速发展

收稿日期:2009-02-02

基金项目:广东省科技计划项目(0711031100011)

作者简介:李东(1982-),男,博士,研究方向为生物质能及城市生活有机垃圾资源化, lidong@ms.giec.ac.cn。

表 1 2005 年生物质资源总量及相应的沼气资源总量

生物质资源	养殖业 废弃物	农业 废弃物	工业有机 废弃物	生活 污泥	城市生 活垃圾
资源总量/亿 t	21.00	7.00	25.94	281.40	1.52
沼气工程类型	大中型 沼气工程	农村户 用沼气	200 m ³ 以上的沼 气工程	污泥厌 氧消化	填埋 气利用
工程数量/座	3764	18000000	208	137000	15
处理能力/亿 t	123.00	—	35.71	483.00	—
生物气产量/ 亿 m ³	3.4	70.0	1.1	—	1.4

(见图 1)^[3,7-10]。但是这种发展不平衡,主要集中在少数几个省份,比如四川、广西、湖南和云南^[10]。为加快可再生能源的开发利用和产业发展,国家相继制定了沼气发展规划并给予优惠政策,促进了大中型沼气工程的发展。图 2 为近几年大中型沼气工程的发展情况^[3,7]。

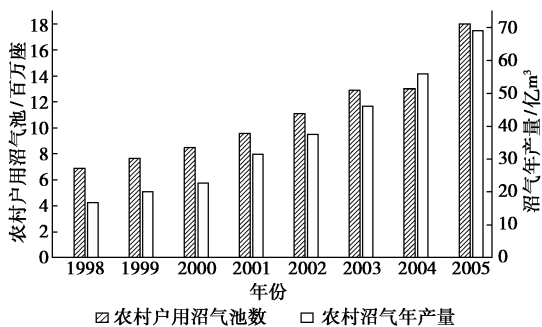


图 1 我国农村户用沼气发展情况

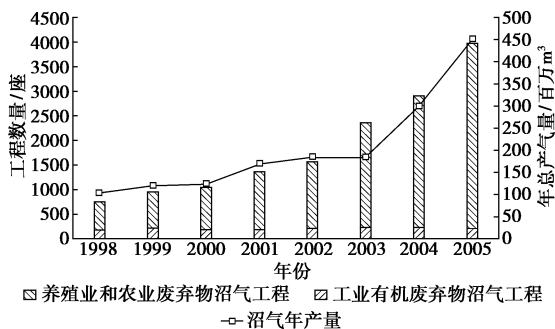


图 2 我国大中型沼气工程发展情况

2 沼气的主要利用方式

2.1 直接作为燃气使用

这种利用途径已被广泛采用,在农村利用沼气进行取暖、炊事和照明;在工业上作为替代煤的廉价燃料,该技术虽然比较成熟,但是在使用中没有发挥

出更大的经济效益。

2.2 沼气发电

沼气燃烧发电并网在西欧一些国家占能源总量的 10% 左右,预计 21 世纪末将增加到 25%。德国沼气工程是以发电为主,全国 2 000 个沼气工程中用于发电的占 98%,此外,德国还开发了小型沼气发电技术^[11]。然而,中国已建成的 1 800 万户农村户用沼气几乎没有用于发电,现有的畜禽养殖场沼气发电均供自用,没有并网。在沼气工程发电方面,“十五”期间的主要研究是高效沼气和发电工程系统,使禽畜粪便沼气池的产气率由目前的 2.2 m³/(m³·d) 提高到 3 m³/(m³·d) 以上;发电效率从 1.5 kWh/m³ 提高到 2.0 kWh/m³^[12]。

1998 年在杭州天子岭废弃物填埋总场建成国内首家垃圾填埋气发电厂,装机总容量为 1 940 kW,24 h 连续运行,目前该电厂发电已并入华东电网。主要技术指标如表 2 所示^[6]。另外,深圳已建成南山沼气发电厂和下坪沼气发电厂,南京、上海、北京等大中城市也正在或准备修建垃圾沼气发电厂。据测算,只要该类电站规模在 1 000 kW 以上,其平均电价约为 0.4 元/kWh 时,其经济性就基本能与煤电相抗衡^[13]。另外,垃圾填埋发电工程本身是解决环境污染的工程,不存在对环境的二次污染问题,而且它的运行还能解决垃圾填埋所带来的一些主要环境问题。

表 2 杭州天子岭垃圾填埋气发电厂主要技术参数

填埋气 产量/ m ³ ·d ⁻¹	热值/ MJ·m ⁻³	H ₂ S 质量 浓度/ mg·m ⁻³	VOCs 质量 浓度/ mg·m ⁻³	发电 效率/ %	输出电量/ kWh·d ⁻¹
20000	19.5	25	950	39	33600

2.3 沼气燃料电池

燃料电池是一种将储存在燃料中的化学能直接转化为电能的装置,沼气燃料电池发电与沼气燃烧发电相比,具有以下优点:①不受卡诺循环限制,能量转化效率高,综合效率可达 60%~80%;②振动和噪音小且污染性极低,几乎不排出 CO、NO_x 与 SO_x;③模块结构,积木性强,比功率高,既可以集中供电,也适合于分散供电。

在北美、日本和欧洲,燃料电池发电已进入快速发展阶段,将成为 21 世纪继火电、水电、核电后的第 4 代发电方式。日本的东芝公司从 20 世纪 70 年代开始,重点研发分散型燃料电池,至今已将 200 kW 机、11 MW 机形成了系列化,其中 11 MW 机是世界

上最大的燃料电池发电设备。安装在美国和日本的2台燃料电池,累计运行时间均已突破40 000 h。目前,中国科学院广州能源研究所与日本能源研究所合作,开展了沼气燃料电池系统的实用化研究,在广东番禺建成1座200 kW的磷酸型沼气燃料电池示范工程。

2.4 沼气压缩制汽车燃料

根据国际能源署2005年的研究报告,目前已有欧美的7个国家有规模化的车用沼气生产厂23座。其中,瑞典还生产出世界上第一列沼气火车,该火车可连续运行600 km,最高时速可达130 km/h。2004年,中国民用汽车保有量为2 382万辆,预计到2020年将发展到14 000万辆^[14],而中国是一个缺油国家,发展车用燃料会更能体现沼气的价值。中国的车用沼气刚开始应用,鞍山市垃圾填埋气制取汽车燃料示范工程于2004年首次在中国投入使用^[15],每天处理垃圾填埋气10 000 m³,经过净化压缩后作为汽车燃料,每天产量为6 000 m³,目前主要应用于鞍山市200辆垃圾运输车,随后将用于全市的公交车上。

2.4.1 工艺流程

沼气制汽车燃料工艺主要由采集、输送(包括火炬系统)、净化、压缩及加气系统几部分构成。沼气经过收集并脱水后,进入一次加压系统中,压力达3.6 MPa,再经活性炭脱臭和脱CO₂,然后将气体加热到60℃以便在膜分离阶段能够更好地分离,分离以后的气体由3部分组成:CH₄质量分数达96%的气体进行二次加压后达到25 MPa成为成品气(即压缩气);CH₄质量分数达80%的气体返回到一次加压系统,经再次分离加压;第3部分废气(甲烷质量分数低于74%)外排。压缩气经分装控制器分为2路:一路进入储气罐储存,经加气机给用户加气,车载储气罐工作压力为20 MPa;另一路则直接经加气机给用户加气,以此调节加气时进站车辆的高低峰。

2.4.2 经济可行性

净化后的车用沼气热值可达35.91 MJ/m³,相当于1.1 L汽油。由于沼气原料成本较低,制气运行成本约为2.0元/m³^[16],按2008年5月的市场汽油销售价6.25元/L计算,汽车每消耗1 m³压缩气即可节省4.8元。汽车的改装费每辆约6 000元,公交车运行油耗按0.15 L/km计算,每公里可节约0.6元,运行约1万km时即可收回改装费。据了解,广州新穗公司的公交车的运行里程约250 km/d,每辆车每年可节省5.4万元。

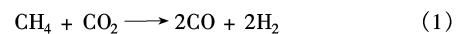
2.4.3 环境效益

与燃烧汽油相比,汽车发动机燃烧压缩沼气可以减少铅化物排放2.1 g/L、SO₂排放0.295 g/L、CO排放69 g/L、NO_x排放21.1 g/L、C_mH_n排放33.3 g/L^[15],因此可以极大地缓解汽车尾气排放对空气造成的污染。废弃物的沼气转化利用以及垃圾填埋气的收集利用,本身就减轻了温室效应。

2.5 生产化工原料和产品

(1)生产CH₄和CO₂工业气体。通过净化提纯技术,把CH₄和CO₂从沼气中直接分离出来作为工业气体使用。其中CH₄可用来替代天然气合成燃料和多种基础化学品,例如,CH₄可直接转化成乙炔、氯甲烷、氢氰酸和硝基甲烷等。

(2)生产合成气(CO + H₂)。在化学工业领域,合成气是生产多种高附加值液体燃料和化工产品的重要化工原料。例如合成氨生产化肥,或经费-托合成制取液体燃料(汽油和柴油),也可转化成甲醇、二甲醚、低碳混合醇和低碳烯烃等一系列重要产品^[17-18]。通常,合成气通过天然气的CO₂重整得到:



沼气的主要成分正好是CH₄和CO₂,利用沼气经催化剂重整制取合成气,则可替代天然气生产合成区,开辟低耗、低成本的利用废弃物生产化学品的绿色、清洁生产新工艺,实现沼气户用向工业化应用的重大转变,把农业废弃物转化成高附加值产品,在农村形成一个新的产业,即沼气化工,为农业和农村开辟出新的致富之路。另外,沼气化工可以减少化工产品生产对化石原料的依赖,实现从化石基化工向生物基化工转变。

3 关键技术

3.1 沼气集中生产与供给

从沼气产量构成来看,将近90%的沼气都产自于农村,主要以分散的户用小沼气为主,这种“自产自消”型的家庭式生产无法形成规模化和产业化,要实现沼气发电、车用沼气燃料以及沼气化工业,农村沼气必须走规模化和工业化生产与供给道路。

然而,由于中国各地经济发展不平衡,在部分相对落后地区,户用小沼气在今后一段时间内仍需要大力推广。但是,随着新农村建设步伐的加快,要求小村合并、集中和统一规划,因而具备了沼气集中生产与供给的条件。实际上,利用村镇和农业产生的废弃物集中生产和供给沼气,改善村镇环境并生产

清洁能源,本身就是新农村建设的主要内容之一。

3.2 净化提纯技术

3.2.1 CO₂ 的去除

沼气中 CO₂ 的去除方法包括物理或化学吸收、分子筛吸附和膜分离法。

(1)物理和化学吸收。物理和化学吸收方法应用广泛,即使在气体压力很低的情况下也能有效分离,而且工艺流程比较简单,需要的基础投资和成本相对较低。

最简单和便宜的吸收剂是水,CO₂ 和 H₂S 在水中的溶解度比 CH₄ 大,因此水洗能同时去除 CO₂ 和 H₂S。沼气通过压缩后从吸收塔底部进入,水从顶部进入进行错流吸收。吸收了 CO₂ 和 H₂S 的水可以通过减压或者用空气吹脱再生。CO₂ 和 H₂S 的去除率与吸收塔的尺寸、气体压力、气体组分浓度以及水的流速和纯度有关,理论上可以达到 100% 的去除率。Dubey^[19] 的研究表明,气体压力和水的流速对去除率的影响大于吸收塔直径的影响。

另一种常用的吸附剂为 Selexol,主要成分为二甲甲基聚乙烯乙二醇(DMPEG)。与水相比,CO₂ 和 H₂S 在 Selexol 中的溶解度比在水中的溶解度大。另外,水和卤化烃(主要来自填埋场沼气)也可以用 Selexol 洗涤去除。一般使用水蒸气或者惰性气体吹脱 Selexol 进行再生。

水和 Selexol 对 CO₂ 和 H₂S 的吸收是纯粹的物理过程,而化学吸收涉及到溶质与溶剂之间化学键的形成,溶剂的再生需要打破原有的化学键,因此需要较高的能量投入。通常的化学溶剂包括胺溶液(单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺)和碱溶液[NaOH、KOH、Ca(OH)₂]。Biswas 等研究指出,经过 10% 单乙醇胺(MEA)溶液吸收以后,CO₂ 质量分数从 40% 减少到 0.5% ~ 1.0%,MEA 溶液通过煮沸 5 min 后得到再生。

(2)分子筛吸附。由于该过程是在高温高压条件下完成,因此压降较大而且需要提供较多能量。选择不同孔径的分子筛或调节不同的压力,能够将 CO₂、H₂S、水气和其他杂质选择性地从沼气中去除。当压力减小时,分子筛中吸附的化合物组分会释放出来,所以这个过程称作“变压吸附”(PSA)。通常用焦炭制作富有微米级孔隙结构的碳分子筛来净化沼气。

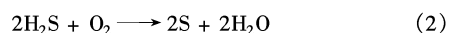
(3)膜分离工艺。膜法分离主要有 2 种:①高压气相分离。膜的两侧都是气相,但是所需压力较高。压缩至 3.6 MPa 的沼气首先通过活性炭床以去除卤

化烃和部分 H₂S,然后通入滤床和加热器,再进入到膜分离单元中。膜由醋酸纤维素制成,可以分离 CO₂、H₂O 和 H₂S 等极性分子,它对 CO₂ 和 H₂S 的渗透能力分别比 CH₄ 的渗透能力高 20 倍和 60 倍,但这种膜不能分离 N₂。经验表明,该膜可以持续使用 3 年,但是在使用一年半后,膜的渗透性会减少 30%。②气-液相吸收膜分离。该膜的一侧为气相,另一侧为液相,不需要较高压力。沼气中的 H₂S 和 CO₂ 分子透过一个多孔的疏水膜在另一侧的液相中被吸收去除。沼气从膜的一侧流过,其中的 H₂S 和 CO₂ 分子能够扩散穿过膜,在另一侧被相反方向流过的液体吸收,吸收膜的工作压力仅为 0.1 MPa,温度为 25 ~ 35℃。液相的吸收剂可以用化学吸收中提到的胺溶液和碱溶液。

3.2.2 H₂S 的去除

不同的去除工艺有不同的去除率,应根据净化要求选择不同的工艺。除了在 CO₂ 去除部分提到的几种 H₂S 去除方法外,还有以下几种脱硫方法:

(1)引入氧。最简单便宜的办法就是向沼气系统中引入 2% ~ 5% 的 O₂ 将 H₂S 去除(见式 2),该法不需要特别的化学试剂或设备。控制最佳的温度、反应时间和氧含量能够将 H₂S 质量分数减少 95%,最终质量分数低于 50 × 10⁻⁶。但是必须严格控制沼气中氧的通入量,因为沼气在空气中的爆炸极限为 6% ~ 12%。



(2)氧化铁吸收工艺。H₂S 易与氢氧化铁、氧化铁反应生成硫化铁,最佳反应温度为 25 ~ 50℃,所以需要加热。产生的硫化铁可以被空气氧化再生,生成氧化铁或者氢氧化铁和单质硫。由于在氧化铁的表面上会覆盖一层单质硫,在经过很多次重复使用后,就需要更换氧化铁或氢氧化铁。如果将氧化铁覆盖在一层木片上,则相同质量的氧化铁有更大的比表面积和较低的密度,能够提高单位质量的 H₂S 吸收率,大约 100 g 的氧化铁木片可以吸收 20 g 的 H₂S。

(3)沼气池中加氯化铁。直接往沼气池中加入氯化铁,氯化铁和 H₂S 反应形成硫化铁颗粒。该工艺的投资成本较少,只需要 1 个装氯化铁溶液的罐和 1 个定量泵。该方法可以使 H₂S 的产生量大为减少,但不能减少到管网天然气或汽车燃料所要求的水平,要达到这种要求需要再进一步处理。

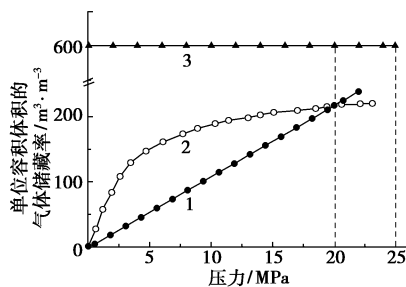
(4)生物脱硫。沼气中的 H₂S 可以被脱硫微生物

物氧化为单质 S,同时利用沼气中的 CO_2 作为其碳源。根据沼气中不同的 H_2S 含量,向沼气中通入 2%~5% 的空气,以满足脱硫微生物的需要。在大型沼气工程中,水洗和生物脱硫常常被联合起来用以去除 H_2S ,将废水或者沼气罐中的上清液从脱硫塔的顶部通入,沼气从底部通入,进入脱硫塔前的沼气中通入 2%~5% 的空气,脱硫塔为水吸收 H_2S 和脱硫微生物的生长提供充足的接触面积。

(5)活性炭吸附工艺。在变压吸附系统中 H_2S 可以通过用碘化钾浸泡过的活性炭去除, H_2S 被转化为单质硫和水,硫被活性炭吸收,此反应最佳条件为:压力 0.7~0.8 MPa,温度 50~70℃,气体停留时间为 4~8 h^[13]。如果 H_2S 的体积分数在 3×10^{-6} 以上,需要进行再生。

3.3 气体储存技术

沼气净化后的甲烷质量分数大于 96%,和天然气相似。甲烷的临界温度和压力分别为 -82.5℃ 和 4.75 MPa,在常温常压下不能液化,因此它的储存较为困难。最近,日本开发出一种吸收式储存技术,通过在储气罐中填充一种吸收剂,将气体分子(CH_4 和 CO_2) 结合在吸收剂的微孔内,从而增加气体的填充密度^[20]。以天然气储存为例,传统压缩式、吸收式和液化式 3 种气体储存曲线见图 3。由于 LNG 采用低温技术,ANG 和 CNG 的储存率远不如 LNG,但是 LNG 需要消耗巨大的能量来维持低温。当压力大于 20 MPa 时,ANG 的储存率反而不如 CNG 的储存率,因此,对于车用沼气,ANG 不具有优势。但是,当压力小于 20 MPa 时,吸收式的储存率高于压缩式的储存率,对于沼气工程中的储气罐,吸收式储存技术显示出巨大的优势。采用吸收式储气罐,储存压力为 0.6 MPa 时,所需体积仅为传统低压储气罐体积的 1/20,不仅减少占地面积,且投资成本和运行成本分别减少 34% 和 28%^[14]。



1—压缩天然气(CNG);2—吸收式天然气(ANG);
3—液化天然气(LNG)

图3 3种天然气储存技术的储存率

3.4 催化合成技术

沼气中 CH_4 和 CO_2 质量分数分别约为 60% 和 35%,根据式(1)的要求, CH_4 和 CO_2 的摩尔比为 1:1,因此,应根据沼气的成分特点,调变沼气制合成气工艺流程及化学反应过程(例如在反应原料气中加入少量 O_2)^[21],并研制新型催化剂,使沼气完全转化为合成气,最终建立“生物过程”与“化学过程”耦合为一体的沼气化工产业。

4 结束语

能源供给是经济可持续发展的支柱,环境保护是社会可持续发展的关键。目前中国出现的油荒以及各种各样的污染问题,说明我国正面临严峻的能源危机与环境威胁。然而,我国拥有丰富的生物质资源(农业废弃物、禽畜粪便和城市生活垃圾等),如果这些资源没有得到有效利用和处置,将成为危害环境的主要来源,因此如何开发和利用生物质垃圾资源,使垃圾减量化和无害化,更重要的是资源化,将成为我国未来资源开发的主要方向。沼气生产方面,农村沼气应逐步走出农户,向规模化沼气生产转变,最终实现农村沼气产业;对于城市生活垃圾,在收集利用填埋气的同时,要积极开展城市生活有机垃圾厌氧消化处理研究。沼气应用方面,将传统低效的直接燃烧方式,逐步转变为沼气发电、车用沼气、沼气燃料电池和沼气化工,从而实现沼气的高附加值,发挥更大的经济和社会效益。

参考文献

- [1] 国家统计局. 2005年中国统计年鉴[M]. 北京: 中国统计出版社, 2006.
- [2] 赵军, 王述洋. 我国生物质能资源与利用[J]. 太阳能学报, 2008, 29(1): 91-94.
- [3] 中国能源年鉴编辑委员会. 中国能源年鉴 2005—2006[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [4] 顾树华. 我国沼气工程商业化发展和国家行动计划[EB/OL][2008-12-20]. <http://www.chinaeol.net/bell-green/ppt/gsh-zq.ppt>, 2007.
- [5] 国家环保总局. 2005年中国环境状况公报[EB/OL][2008-10-20]. <http://www.mep.gov.cn/plan/zkgb/05hjb/index.htm>, 2006.
- [6] 国家发展和改革委员会能源局. 可再生能源发展“十一五”规划[EB/OL][2008-12-10]. <http://nyj.ndrc.gov.cn/ggtz/W020080318390374287237.pdf>, 2008.
- [7] 屠云璋. 中国沼气发展现状[EB/OL][2008-10-18]. <http://www.china001.com/show-hdr.php?xname=PPDDMV0&dname=1QN9741&xpos=90>, 2004.
- [8] 国家统计局工业交通统计司. 中国能源统计年鉴 1997—1999[M]. 北京: 中国统计出版社, 2001.

(下转第7页)

2.2 可再生生物资源的化工利用

生物质主要通过图1所概括的过程转化为化工产品和液态燃料^[2]。

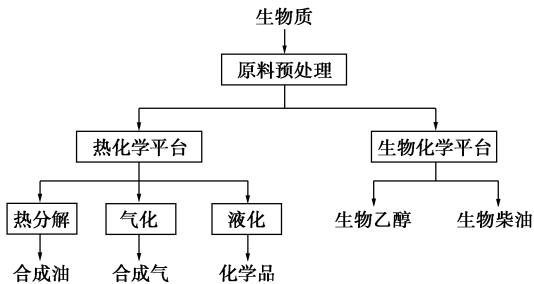


图1 生物质转化为化工产品和液态燃料

2.2.1 一级产物和二级化学品^[3]

生物质加工一级产物包括:碳水化合物,主要有纤维素(葡萄糖聚合物),半纤维素(戊糖聚合物),淀粉(葡萄糖聚合物),菊粉(果糖聚合物),蔗糖(葡萄糖与果糖);木质素(酚类聚合物);植物油/酯(脂肪酸和甘油);蛋白质(氨基酸聚合物);萜烯类。

生物质初级产物转化的二级化学品主要有: C₂ 板块,乙醇、乙烯; C₃ 板块,甘油、乳酸、丙二醇; C₄ 板块,琥珀酸; C₅ 板块,乙酰丙酸;芳烃,酚、呋喃、5-羟甲基呋喃,采用新的炼制步骤(生物炼制)加工后,芳烃板块可进一步转化成中间产物;丙烯醛;丙烯酸;呋喃基二羧酸。

2.2.2 甲烷和甲醇^[2]

从生物质或木质素生产甲烷有几种方法。传统的也是使用最广泛的方法是通过生物质的厌氧消化来进行转化,最初开发该方法的目的是为了除去液

体废物中的有机物。在这个缓慢的发酵过程中,多种菌类将生物质首先转化成有机物,然后再转化成甲烷。此外,甲烷也可以通过生物质在少量的氧或无氧条件下加热气化转化成合成气,合成气再进一步转化而获得。

生物甲醇最传统的方法就是木材高温蒸馏路线,采用这种方法,1 t 木材可以得到 0.25 t 的焦炭、30 kg 的乙酸、10 kg 甲醇和 60 L 焦油。由于副产物太多,该路线在经济上是不可行的。更可取的方法是前面提到的用生物质气化的合成气路线来生产生物甲醇。

采用生物转化来制备甲烷和甲醇的优点主要有:①化石类原材料也可通过微生物降解的过程来得到甲烷;②为化石燃料运输用的管路系统同样用来运输甲烷/甲醇;③甲醇可与基团结合转化为直链烷烃、烯烃、芳烃和有用气体;④甲醇可用作燃料和汽油替代品;⑤可用利用微生物将甲醇转化为基础化学品或精细化学品。

图2总结了从生物质/天然气经过甲烷来合成甲醇的路线图。

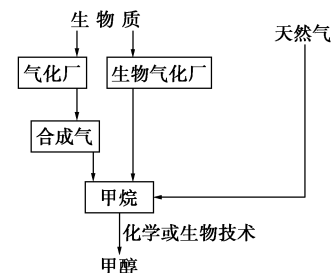


图2 生物技术生产甲烷和甲醇的可能技术路线

(上接第5页)

- [9] 国家统计局工业交通统计司,国家发展和改革委员会能源局. 中国能源统计年鉴 2000—2002[M]. 北京:中国统计出版社, 2004.
- [10] 国家统计局工业交通统计司,国家发展和改革委员会能源局. 中国能源统计年鉴 2006[M]. 北京:中国统计出版社, 2007.
- [11] 黄英超,李文哲,张波. 生物质能发电技术现状与展望[J]. 东北农业大学学报, 2007, 38(2): 270 - 274.
- [12] 冉国伟,张汝坤,冯爱国. 沼气发电技术现状分析及发展方向的探讨[J]. 农机化研究, 2006(3): 189 - 191.
- [13] 曾国揆,谢建,尹芳. 沼气发电技术及沼气燃料电池在我国的应用状况与前景[J]. 可再生能源, 2005(1): 38 - 40.
- [14] 庞云芝,李秀金. 中国沼气产业化途径与关键技术[J]. 农业工程学报, 2006, 22(S1): 53 - 57.
- [15] 王艳秋. 国内垃圾填埋气利用新途径:压缩制汽车燃料气[J].

中国沼气, 2004, 22(1): 33 - 34.

- [16] 孟昭满. 生活垃圾填埋产沼的提取净化利用[J]. 中国环保产业, 2007(12): 49 - 51.
- [17] 贺黎明,沈召军. 甲烷的转化和利用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [18] 朱全力,杨建,季生福,等. 改性 Mo₂C/Al₂O₃ 催化剂用于甲烷部分氧化制合成气[J]. 催化学报, 2003, 24(8): 590 - 594.
- [19] Dubey A K. Wet Scrubbing of Carbon Dioxide[A]. Annual Report of CIAE[C]. Bhopal(India), 2000.
- [20] Osaka Gas Co, Ltd. Absorptive Storage of Digester Gas [EB/OL] [2008 - 12 - 10]. <http://www.apec-vc.or.jp/e/modules/tinyd00/content/images/17000/biogas.pdf>, 2004.
- [21] Yin F X, Ji S F, Chen N Z, et al. Ce_{1-x}Cu_xO_{2-x}/Al₂O₃/FeCrAl catalysts for catalytic combustion of methane[J]. Catalysis Today, 2005 (105): 372 - 377. ■