

煤与生物质制氢工艺评述

杨 勇¹, 谢建军²

(1. 天津市环境保护科学研究院, 天津 300191; 2. 中国科学院过程工程研究所, 北京 100080)

摘要:对国内外煤与生物质热化学转化及微生物转化制氢工艺的研究现状及发展趋势进行了综述, 分析了由煤和生物质制取氢气的工艺特点, 指出了各种工艺的优势和不足。讨论了日本 HyPr-RING 工艺和美国 FutureGen 项目 2 种煤大规模制氢方案, 给出了国内外煤与生物质制氢研究进展和现阶段的氢能选择。

关键词:制氢; 煤; 生物质; 氢经济

中图分类号: TK6; TK91

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)09-0016-05

Hydrogen production from coal and biomass: progress, techniques and perspective

YANG Yong¹, XIE Jian-jun²

(1. Tianjin Academy of Environmental Sciences, Tianjin 300191, China;

2. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: The development status of the processes for hydrogen production from coal and biomass via the thermal and biological conversion process, and its development trend are briefly reviewed. The advantages and shortcomings of the above processes for hydrogen production are pointed out on the basis of analyzing the characteristics of the processes for hydrogen production from coal and biomass. Two full-scale hydrogen production methods by coal gasification, FutureGen project and HyPr-RING process, are also discussed. And the research progress in hydrogen production from coal and biomass around the world is presented.

Key words: hydrogen production; coal; biomass; hydrogen economy

氢气作为一种能量载体可满足发电、交通运输、居民与商业住宅以及工厂等的能源需求, 具有广泛的应用前景。氢气通常以其他含氢物质为原料制取, 其产生需要能源输入。现有制氢方法按原料种类主要可分为以下三大类^[1]: ①以碳氢化合物如石油、甲醇、甲烷、煤以及生物质为原料通过热化学转化法或微生物转化法制取; ②以非碳氢化合物如 H₂O 为原料通过电解、光解或热化学分解的方法制取; ③联合以上 2 种方案的制氢方法。作为未来低成本、可持续供应的制氢方法的过渡, 以煤与生物质为原料的制氢手段在现阶段引起了广大氢能研究工作者的广泛关注。本文评述了国内外煤与生物质制氢工艺及研究的发展趋势, 讨论了 2 种可能的煤大规模制氢方案, 并给出了国内外煤与生物质制氢研究现状以及 21 世纪人类社会的氢能选择。

1 主要工艺

以煤与生物质为原料的制氢方法包括热化学转化工艺和微生物转化工艺 2 类, 其中热化学转化包括气化和热解制氢; 微生物转化包括厌氧发酵和光

合作用制氢, 生物制氢过程均需要产氢酶(如氢化酶和固氮酶)的参与。

1.1 气化法

煤的水蒸气气化制氢可以追溯到 20 世纪 30 年代^[2-3], 迄今世界上 95% 的氢气来源于化石燃料转化^[4], 其中煤炭气化制氢是全世界工业用氢的主要来源。目前我国有大批中小型合成氨工厂均采用煤气化后制得的含氢煤气作为合成氨原料, 神华集团正在建设日产氢气 600 t 的大型煤炭制氢装置以用于其煤炭液化项目^[5]。近年由于人们越来越意识到化石燃料利用的不可持续供给性和污染性, 美国能源部(US Department of Energy)于 2003 年提出采用煤气化为源头技术的发电和大规模制氢联产的 FutureGen 技术, 期望最终实现零污染排放的煤洁净高效利用^[6]。

近年来有关以气化法制氢的研究中开始尝试采用以生物质为原料制取氢气。Demirbas^[7]认为含水质量分数在 35% 以下的生物质适合采用气化制氢技术。Tum 等^[8]考察了生物质气化过程中当量比(ER)、水蒸气/生物质比(S/B)、反应温度等操作参

数对产氢量的影响,发现氢气产率受 ER 影响最大。Fushimi 等^[9]利用热重分析-质谱(TG-MS)表征方法考察了加热速率对木质素和纤维素半焦水蒸气气化产氢速率的影响。Kumabe、Lv 等^[10-11]进行了流化床生物质空气气化和催化气化制氢的研究。

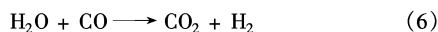
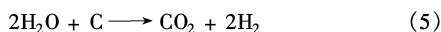
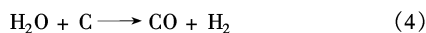
生物质气化制氢过程生成的焦油会增加反应器堵塞和腐蚀的风险,还会影响水蒸气变换催化剂的活性。为减少焦油生成量,实际操作时可通过设计合适的气化反应器、控制合适的操作条件和添加催化剂等来实现^[12]。操作参数对焦油的生成和分解有重要影响,高水蒸气含量、高反应温度有利于生成氢气反应的进行。研究表明,催化剂不仅可减少焦油的生成量,也可增加氢气产率。白云石、碱金属氧化物和镍基催化剂是气化过程的 3 类常用催化剂,白云石的催化活性受孔径、Fe₂O₃ 含量、用量和焙烧与否影响^[13]。也有研究者采用两段式气化反应器减少焦油生成。此外生物质一般含灰量较高,气化过程还易发生积灰、烧结、结垢和磨损等问题。

气化反应器有固定床(Lurgi)、流化床(Texaco)、加压流化床(Shell)等形式。气化制氢过程反应方程式如下所示^[12]:

氧化反应



还原反应



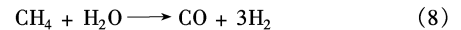
1.2 热解法

热解制氢温度一般为 650 ~ 800 K,压力 0.1 ~ 0.5 MPa。温度、加热速率、停留时间以及催化剂种类对热解制氢过程有重要影响,目前较一致的结论是高温、高加热速率和挥发分长的停留时间有利于氢气生成^[7]。此外,添加催化剂也可改变原料转化率以及氢气产率。Taralas 等^[14]研究发现,煅烧白云石可增加热解气中氢气的含量,并认为白云石的催化作用在于减少了热解过程中的焦油产率。Wang 等^[15]和 Garcia 等^[16]通过对比几种催化剂对热解油的水蒸气重整制氢反应活性影响的研究发现,已商业化的天然气和原油水蒸气重整催化剂比其他催化剂效果更好,他们认为主要原因是商业催化剂具有较高的水气变换反应活性。我国部分科研工作者对

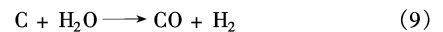
生物质热解制氢进行了有益的探索,例如山东省科学院能源研究所提出了二次裂解制取富氢气体的技术路线^[17],天津大学^[4,17]研究了催化剂种类和催化剂负载量对稻壳和锯末热解制氢产率的影响。

煤和生物质在热解过程中共同发生主要的化学反应如下^[17]:

甲烷气化反应



水煤气反应



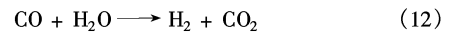
循环反应



甲烷分解反应



水气变换反应



1.3 超临界催化转化法

超临界催化转化是指在水的临界点以上(温度大于 647 K,压力大于 22 MPa)进行煤或生物质的水蒸气重整,该反应实质仍是气化反应。该技术对含水质量分数在 35% 以上的生物质、泥煤制氢特别适用,能够达到 98% 的高转化率,几乎不生成焦油和半焦,且气相中的氢气体积分数可达 50% 以上。与传统常压气化相比,超临界水气化具有以下优点:①反应体系处于均相介质中,传质、传热阻力较非均相介质中发生的反应要小;②高原料转化率;③重整反应可接近热力学平衡状态,氢气产率高;④所需反应器体积小且所制得的产品为高压氢气。

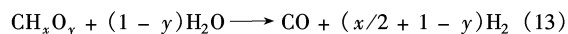
研究人员发现反应器中仍有少量的半焦和焦油产品残余,这种现象在以生物质特别是以生活垃圾为原料的气化中更明显,所以在连续运转几小时后焦油会堵塞反应器,导致原料转化率和氢气产率均下降^[18]。减少半焦和焦油生成的有效手段是添加催化剂,如 Ni、K₂CO₃、ZrO₂、Ca(OH)₂、活性炭等。

CH₄ 等副产物的生成也是一个值得关注的问题。Kumabe 等^[19]对煤热解所得的焦油进行水蒸气催化气化制氢研究发现,焦油产氢过程同时生成大量 CH₄ 和少量 C₂H₆ 等副产物。降低反应温度虽然可减少副产物生成量,但 H₂ 生成量也随之减少,他们认为煤气化过程 CH₄ 主要来自焦油的分解。此外,反应器腐蚀、高压对反应器几何形状和材料的苛刻要求、容器氢脆等也是该技术应用的限制因素。

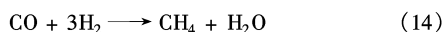
目前该研究仍停留在实验室规模上,且其详细反应机理有待于进一步研究。Delgado 等^[18]提出以

木质素为原料制氢的超临界催化转化反应,如式(13)至式(15)所示:

蒸汽重整



甲烷化反应



水气变换反应



1.4 厌氧发酵法

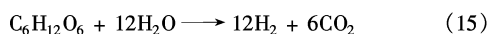
厌氧菌和兼性厌氧菌在 30 ~ 80℃ 环境(尤其是黑暗环境)下,以各种碳水化合物、蛋白质等有机质为能源和碳源生长,可释放出 H_2 , 根据不同的底物和反应过程还会生成 CO_2 、少量的 CH_4 以及 H_2S 等气体。该反应过程大多是吸热反应,所以在微生物制氢系统中氢气需要不断地从反应系统中移出,反应所需的能量则主要来自外加热源。

该方法氢气生成量受 pH、水力停留时间(HRT)以及气体分压的影响。 O_2 的存在会抑制产氢菌的氮化酶和氢化酶的合成与活性,从而抑制产氢过程。对丁酸发酵产氢菌而言,最佳 pH 为 5 ~ 6^[20]。由于发酵产氢菌产氢过程的主要副产物是有机酸,随着反应进行,反应器内 pH 不断下降,抑制了微生物产氢。针对上述特点,任南琪^[21]开展了乙醇型发酵产氢菌的研究,通过筛选分离得到的产氢菌具有良好的耐酸性,在 pH 4.0 左右细菌发酵产氢量最高。

厌氧发酵产氢具有较高的产氢效率,且不受日照的限制。哈尔滨工业大学在该领域的研究引人注目,继 1999 年成功完成中试规模的发酵法生物制氢技术实验研究以来^[22],目前已建成世界上第一个生产型有机废水生物制氢工艺示范系统,这一工艺可日产 1 200 m^3 氢气。

1.5 光合微生物法

光合产氢可分为微生物光解水、光合异养微生物光解有机物 2 类^[12],本文仅讨论以生物质为原料的微生物光解有机物的产氢方法。紫色非硫细菌能在固氮酶的催化作用下利用光能分解有机酸(如乳酸、丁酸、丁二酸)或乙醇产氢。该过程中光能并不直接参与水分解,所以理论上光能效率要高于蓝藻直接光解水产氢效率。与厌氧发酵法类似,此方法还可用于废水处理、农业废弃物和生物质制氢,采用细胞固定技术时产氢速率较自由生长细胞为高。设想的反应机理由下式表示^[23]:



然而该产氢方法需要吸收一定的能量,而且与

其他制氢方法相比光能转化效率低,如果大量制氢则需要很大的受光面积,所以与厌氧发酵法相比,该研究目前仍停留在实验室阶段,离实用化还有相当距离。

2 研究现状与展望

发展氢经济需要构建一个包括生产、运输、储存、能源转化和应用等环节的完整氢能体系,实现氢经济首先需要制造氢气。以化石原料为基础的制氢过程,如煤气化技术,可能是未来 50 年甚至更长时间内解决氢源的现实选择。开发更经济和环境友好的新过程和新工艺、开发集中处理有害废物和 CO_2 的永久封存技术既能解决目前的能源需求,又可作为通往未来氢经济的过渡。下面对煤利用领域的 2 种煤大规模制氢方案——日本 HyPr-RING 技术和美国 FutureGen 项目分别进行简要评述。

2.1 HyPr-RING 技术

Lin 等^[23]首次报道了 HyPr-RING (Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification, 2000—2010, 日本)工艺,其制氢过程如图 1 所示。

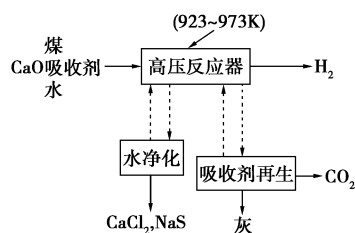
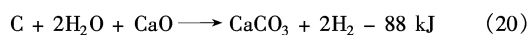
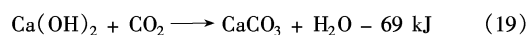
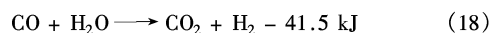
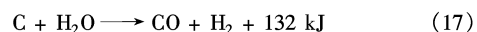
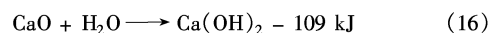


图 1 HyPr-RING 制氢过程^[23]

该工艺将煤气化反应、水-气变换反应、 CO_2 吸收反应集成到单一反应器中进行,在 923 ~ 973 K、12 ~ 105 MPa 的超临界水中实现褐煤、次烟煤和烟煤的气化制氢,属于超临界或亚临界操作。CaO 作为 CO_2 的吸收剂与煤直接混合加入到反应器中,利用 CaO 的水合反应放热供给煤气化等需要的热量。主要的反应方程式如下:



如式(20)所示的总反应可见,以 C、 H_2O 和 CaO 为反应物的制氢反应是放热反应,这意味着从理论上讲整个系统不需要外加热源;另外, CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 之间的反应还促进了式(17)和式(18)等制

氢反应的进行。

图2是HyPr-RING工艺示意图^[23]。反应产物CaCO₃通过煅烧得到CaO后作为吸收剂参与循环。

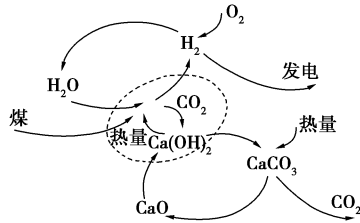


图2 HyPr-RING工艺示意图^[23]

HyPr-RING技术于2000年由日本通产省资助启动,至2010年结束。预计该项目的冷煤气效率可达到75%以上,成品气体中H₂S体积分数控制在10⁻⁶以下并实现CO₂的回收封存,按照计划目前正在进行500 kg/d加煤量的中试实验研究以及生物质HyPr-RING气化过程的前期研究。

2.2 FutureGen技术

基于煤炭清洁利用的FutureGen项目(2004—2015,美国)由美国政府和工业界共同参与,旨在于2015年建立一个日消耗煤炭6000 t的零排放、高发电效率以及包含CO₂封存的联产电、氢气的示范电厂,它包括煤气化工艺、联合循环发电以及CO₂分离与封存工艺^[6]。其完整工艺如图3所示。

FutureGen项目关键技术创新包括:①低成本、高活性的耐硫水-气变换催化剂;②低成本、高效率新型氢气膜分离技术;③氢分离和水-气变换整合技术;④可简化从氢气中分离CO₂、H₂S等其他杂质气体步骤的工艺。新催化剂和新材料的研发是实现

上述技术创新的保障。另外,为降低煤制氢的成本,拟对下述工艺技术进行改进:①用于空分单元(ASU)的先进离子输送膜(Ion Transport Membrane, ITM)技术;②合成气净化技术;③气化反应器设计、材料及给料系统;④CO₂吸收和封存技术。

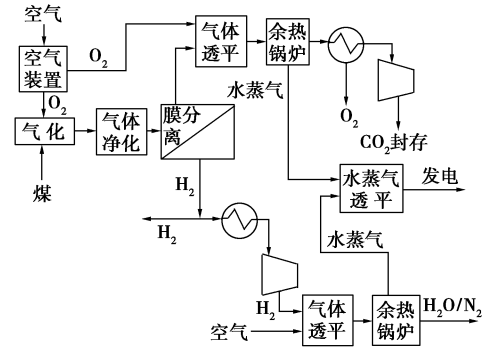


图3 FutureGen氢、电联产以及CO₂封存工艺概念图^[6]

日本HyPr-RING工艺和美国FutureGen工艺2种煤大规模制氢方案给今后煤与生物质制氢的大规模应用提供了良好思路,同时也提供了一定的经验借鉴与启示。

2.3 我国煤与生物质制氢研究

目前我国的氢能研发缺少宏观的战略指导和长远规划,研究主体仍是科研院所和大学,除为自己公司煤制油项目服务的神华集团煤气化制氢外,没有实力雄厚的企业介入,研究项目难以产业化。上述5种制氢方法国内科研机构虽均有涉足(见表1),有的项目甚至走在了国际前列,但是距离大规模制氢技术的集成与产业化仍然任重道远。

表1 国内外部分煤与生物质制氢研究单位一览

原料	制氢方法	国内研究单位	国外研究单位
煤	气化	中国科学院工程热物理所, 神华集团	University of Minnesota(USA), Technical University of Graz(Austria), Center for Coal Utilization(Japan)
生物质	气化	中国科学院广州能源所, 郑州大学	National Institute for Resources and Environment(Japan), University of Tokyo(Japan), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology(Japan), University of Hawaii at Manoa(USA), University of Limerick(Ireland)
生物质/煤/ 热解油	热解/ 热解+气化	山东省科学院, 天津大学	University of Saskatchewan(Canada), National Renewable Energy Laboratory(USA), Gifu University(Japan), Karadeniz Technical University(Turkey)
煤、泥炭	超临界	中国科学院山西煤化所, 西安交通大学	National Institute for Resources and Environment(Japan)
生物质	超临界	西安交通大学, 中国科学院山西煤化所	Hiroshima University(Japan), Institut fur Technische Chemie CPV(Germany), Tohoku University(Japan)
生物质	光合作用	河南农业大学	National Institute of Bioscience and Human Technology(Japan), Osaka University(Japan), Oita University(Japan), University of Victoria(Canada)
生物质	厌氧发酵	哈尔滨工业大学, 逢甲大学, 成功大学, 高雄海洋技术学院	University of Glamorgan(UK), University of Newcastle(UK), TNO Environment, Energy and Process Innovation(Netherlands)

未来 20~50 年内化石燃料制氢路线在众多的制氢方法中仍具有较高的经济性^[24-25]。我国的能源结构以煤为主,在石油、天然气不可逆转地日益紧缺的严峻形式下,煤炭势必成为 21 世纪中后期我国的主要能源,采用类似美国 FutureGen 计划的煤制氢工艺可能是一种适合我国能源安全选择的煤洁净高效利用途径,在国际油价一路高涨的今天,煤气化联产氢、电能将具有越来越可行的经济可操作性。

3 结语

“氢经济”时代为我们描绘了一个美好的未来,实现完整氢能体系的关键在于氢气的制取。为确保我国经济可持续发展和能源战略安全,笔者提出以下建议:①制定完整的国家能源战略,特别是氢能宏观指导原则和长远规划;②重点开发与落实大规模煤气化制氢、发电技术,以满足现阶段能源需求;③进行可再生能源如生物质制氢的前期研究,以最终实现全面替代目前的化石能源制氢。

参考文献

- [1] Rosen M A, Scott D S. Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, 23 (8): 653 - 659.
- [2] Brewer R E, Reyerson L H. Production of high-hydrogen water gas from Younger Coke Coals steam-carbon reactions [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1934, 26 (7): 734 - 740.
- [3] Brewer R E, Ryerson L H. Production of high-hydrogen water gas from Younger Coal Cokes effects of catalysts [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1935, 27 (9): 1047 - 1053.
- [4] 陈冠益, 李强, Spliethoff H, 等. 生物质热解气化制取氢气 [J]. *太阳能学报*, 2004, 25 (6): 776 - 781.
- [5] 任相坤, 袁明, 高聚忠. 神华煤制氢技术发展现状 [J]. *煤质技术*, 2006 (1): 4 - 7.
- [6] Garcia L, French R, Czernik S, *et al.* Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 201 (2): 225 - 239.
- [7] Demirbas A. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield [J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43 (7): 897 - 909.
- [8] Turn S, Kinoshita C, Zhang Z, *et al.* An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, 23 (8): 641 - 648.
- [9] Fushimi C, Araki K, Yamaguchi Y, *et al.* Effect of heating rate on steam gasification of biomass: 2. Thermogravimetric-mass spectrometric (TG-MS) analysis of gas evolution [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, 42 (17): 3929 - 3936.
- [10] Kumabe K, Moritomi H, Yoshida K, *et al.* Characteristics of hydrogen production from coal tar with subcritical steam [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44 (6): 1950 - 1953.
- [11] Lv P, Chang J, Wang T, *et al.* Hydrogen-rich gas production from biomass catalytic gasification [J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18 (1): 228 - 233.
- [12] Ni M, Leung D Y C, Leung M K H, *et al.* An overview of hydrogen production from biomass [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87 (5): 461 - 472.
- [13] Sutton D, Kelleher B, Ross J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification [J]. *Fuel Processing Technology*, 2001, 73 (3): 155 - 173.
- [14] Taralas G, Kontominas M G. Pyrolysis of solid residues commencing from the olive oil food industry for potential hydrogen production [J]. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2006, 76 (1/2): 109 - 116.
- [15] Wang D, Czernik S, Montane D, *et al.* Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions [J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36 (5): 1507 - 1518.
- [16] Garcia L, French R, Czernik S, *et al.* Catalytic steam reforming of bio-oils for the production of hydrogen: Effects of catalyst composition [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 201 (2): 225 - 239.
- [17] 张秀梅, 陈冠益, 孟祥梅, 等. 催化热解生物质制取富氢气体的研究 [J]. *燃料化学学报*, 2004, 32 (4): 446 - 449.
- [18] Delgado J, Aznar M P, Corella J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1997, 36 (5): 1535 - 1543.
- [19] Kumabe K, Moritomi H, Yoshida K, *et al.* Characteristics of hydrogen production from coal tar with subcritical steam [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44 (6): 1950 - 1953.
- [20] Chang F Y, Lin C Y. Biohydrogen production using an up-flow anaerobic sludge blanket reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29 (1): 33 - 39.
- [21] 任南琪, 林明, 马汐平, 等. 厌氧高效产氢细菌的筛选及其耐酸性研究 [J]. *太阳能学报*, 2003, 24 (1): 80 - 84.
- [22] 李建政, 任南琪, 林明, 等. 有机废水发酵法生物制氢中试研究 [J]. *太阳能学报*, 2002, 23 (2): 252 - 256.
- [23] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, *et al.* Developing an innovative method, HyPr-RING, to produce hydrogen from hydrocarbons [J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43 (9/10/11/12): 1283 - 1290.
- [24] Penner S S. Steps toward the hydrogen economy [J]. *Energy*, 2006, 31 (1): 33 - 43.
- [25] 宋春山. 面向氢能源、燃料电池和二氧化碳减排的制氢途径的选择 [J]. *燃料化学学报*, 2005, 33 (6): 641 - 649. ■