

生物质制氢技术研究进展

杨 琦¹ 苏 伟^{1,2*} 姚 兰¹ 孙 艳³

(1.天津大学化工学院,天津 300350;2.天津市膜科学与海水淡化重点实验室,天津 300350;
3.天津大学理学院,天津 300350)

摘 要 生物质能是具有发展前景的可再生能源之一,将生物质能转化为清洁的氢能来替代化石能源是氢能发展的必然趋势。生物质制氢方法主要有生物质热化学制氢法、生物法制氢以及液相催化电解生物质制氢法。对以上方法的优缺点并进行了比较和评述,液相催化电解生物质制氢法是一种新型的制氢技术,与其他制氢方法相比,具有反应温度低、能耗低和氢气纯度高优点,表现出非常好的开发潜力。

关键词 氢能,热化学转化,生物质,液相催化,电解

Progress of biomass hydrogen production technology

Yang Qi¹ Su Wei^{1,2} Yao Lan¹ Sun Yan³

(1.School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350;
2.Tianjin Key Laboratory of Membrane and Desalination Technology, Tianjin 300350;
3.School of Sciences, Tianjin University, Tianjin 300350)

Abstract Biomass is one of the renewable energy sources with promising prospects. Transforming biomass energy into clean hydrogen energy to replace fossil fuels is an inevitable trend in the development of hydrogen. Biomass hydrogen production method includes biomass thermochemical hydrogen production, biological hydrogen production and electrolytic biomass hydrogen method. The advantages and disadvantages of above methods were compared and reviewed. The liquid phase catalytic electrolytic biomass hydrogen production is a new hydrogen production technology. Compared with other hydrogen production methods, the reaction temperature is low, the energy consumption is low, and the purity of hydrogen is high, showing a very good development potential.

Key words hydrogen energy, thermochemical conversion, biomass, liquid phase catalysis, electrolysis

随着经济的迅猛发展和人口数量的不断增长,人类社会对能源的消耗日益剧增。目前,化石燃料依然主导着能源市场,约占全球能源消耗的 87%^[1]。但由于化石燃料储量有限,同时,化石燃料燃烧后产生了大量的温室气体 CO₂,带来了一系列环境问题,人类不得不将目光投向清洁能源和可再生能源的开发与利用。在所有的可替代能源中,氢能是地球上最清洁的能源,其燃烧产物是水,可以真正实现污染物的“零排放”^[2]。其次,氢的燃烧热值高达 142.3 MJ/kg^[3],为同质量汽油燃烧热值的 3 倍。因此,氢作为清洁、高效、可再生的能源具有很好的开发前景。

目前工业上的制氢方法主要有电解水法、甲醇

蒸汽重整法、重油及天然气水蒸汽催化转化法等。电解水法消耗大量的电能,制氢成本高。甲醇蒸汽重整是目前最经济的制氢方法,但在制氢过程中需要消耗大量的化石燃料,不具有可再生性,并且产生大量的 CO₂,对环境造成很大影响^[4-6]。

生物质是指直接或间接利用光合作用形成各种有机物的总称,具有可再生性、储量丰富、低污染性和可储存性等优点^[7]。农业及林业废弃物如秸秆、稻壳、纤维素、锯屑、动物粪便等是常见的生物质,均可通过一定的技术方法和手段实现二次利用,因此受到越来越多研究者的青睐。目前,生物质制氢技术主要有生物质热化学制氢法、生物制氢法和电解生物质制氢法。

作者简介:杨琦(1993-),女,硕士,主要研究方向为高效液相催化电解醇类制氢。

联系人:苏伟。

1 生物质热化学制氢法

生物质热化学制氢法是指在一定的热力学条件下,将生物质转化为富含氢的可燃性气体,将伴生的焦油催化裂化转化成小分子气体,将 CO 通过催化重整转化为 H_2 的过程^[8]。按照具体制氢工艺的不同,生物质热化学制氢又可以分为生物质催化裂解制氢、生物质气化制氢和生物质超临界水转换制氢。

生物质热裂解制氢是在隔绝空气和 O_2 的条件下,对生物质进行间接加热,使其转化为生物焦油、焦炭和气体,对烃类物质进一步催化裂解,得到富含氢的气体并对气体进行分离的过程^[9]。在热裂解过程中,可以通过升高温度、提高加热速率和延长挥发组分的停留时间来提高气体产率。生物质热裂解的效率主要与反应温度、停留时间和生物质原料特性有关^[10]。生物质热裂解制氢工艺流程简单,对生物质的利用率高。在使用催化剂的前提下,热解气中 H_2 的体积分数可达 30%~50%。在热解过程中会有焦油的产生,腐蚀设备和管道,造成产氢效率下降。目前研究的热点主要集中在反应器的设计、反应参数、开发新型催化剂等方面,以提高产氢效率。

生物质气化制氢与热裂解制氢不同,它不需要隔绝空气和 O_2 ,高温下生物质与气化剂在气化炉中反应,产生富氢燃气。生物质气化制氢过程要用到气化剂,常用的气化剂有空气、 O_2 、水蒸汽等^[11],使用的气化剂不用,气体和焦油的产量也不同。已有实验证明,在气化剂中添加适量的水蒸汽可提高 H_2 的产率^[12]。气化制氢技术具有工艺流程简单、操作方便和 H_2 产率高等优点。生物质气化制氢在反应过程中会产生焦油,焦油的产生不仅降低反应效率,还会腐蚀和损坏设备,阻碍制氢的进行。催化剂可以降低反应所需的活化能,低温下分解焦油,降低焦油含量^[13]。

生物质超临界水制氢是在超临界的条件下,将生物质和水反应,生成含氢气体和残炭将气体分离得到 H_2 的过程^[14]。与热裂解制氢和气化制氢相比,超临界水制氢反应效率高、产氢率高,产生的高压气体便于储存和运输,且在反应中不生成焦油和木炭等副产物。超临界水制氢的缺点是设备投资和运行费用高,超临界水氧化性高,容易腐蚀设备。超临界制氢目前还处于研发阶段,没有进行大规模的工业应用。

除了上述传统的热化学制氢技术外,在其基础

上衍生出生物质微波热解气化制氢、高温等离子体制氢等新型的制氢技术,这些技术也都处于实验室研发阶段。

2 生物制氢法

生物制氢法是利用微生物降解生物质得到 H_2 的一项技术^[15]。生物制氢法的工艺流程简单,具有清洁、节能和不消耗矿物资源等诸多优点,引起越来越多的关注^[16]。根据生物质生长所需的能量来源,将生物制氢法分为光合生物制氢法和发酵生物制氢法^[17-18]。

光合微生物制氢法是以太阳能为输出能源,利用光合微生物将水或者生物质分解产生 H_2 ^[19]。研究最多的光合微生物主要是光合细菌和藻类。该方法无法降解大分子有机物,太阳能转换利用率低, H_2 产率低,可控制能力差,运行成本高,难以实现工业化生产,还处于实验室研究阶段。

发酵生物制氢法是指发酵细菌在黑暗环境下降解生物质制氢的一种方法^[20]。发酵细菌主要有兼性厌氧菌和专性厌氧菌两类,如丁酸梭状芽孢杆菌、产气肠杆菌、白色瘤胃球菌等。发酵生物制氢过程较光合生物制氢稳定,发酵过程不需要光源,易于控制,产氢能力高于光合细菌,综合成本低,易于实现规模化生产。

上述制氢方法均存在一些技术壁垒,比如热效率低下,催化剂的持久性较差并且产物中掺有杂质等^[21]。电解生物质制氢法为解决这些难题提供了一个新的思路,它提供了一种方便、快捷的方法来产生纯 H_2 。

3 电解生物质制氢法

电解生物质制氢法是在较低温度下直接从原生生物质比如木质素、淀粉、纤维素中获取 H_2 的一种新型技术。与其他制氢法相比,电解生物质制氢法可以在较低温度下进行,而且可以直接得到纯 H_2 。

3.1 电解生物质制氢工作原理

在质子交换膜电解池(PEMEC)中电解生物质制氢的实验装置见图 1。由图可知,PEMEC 是装置的核心部分,主要由石墨流场板、石墨毡、全氟磺酸(Naffion)膜和聚四氟乙烯(PTFE)管构成,其阳极和阴极均采用石墨电极,但在阴极表面需涂覆一层 Pt/C(催化剂可使 H_2 更好地产生)。

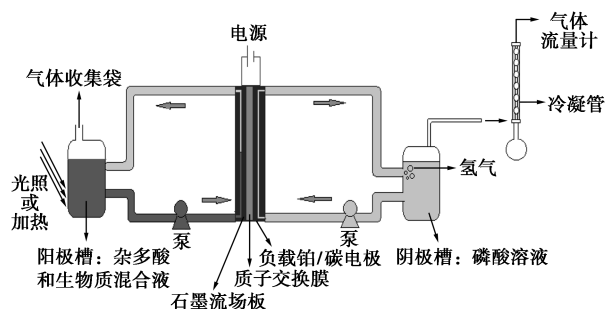


图 1 在 PEMEC 中电解生物质制氢的实验装置图

电解过程如下:在阳极槽内放入多金属氧酸盐(简称 POM)和生物质反应完全的混合液,通过蠕动泵将混合液循环通入到阳极,阴极槽内放入磷酸溶液,通过阴极蠕动泵将其通入阴极。在阳极和阴极两端加载电压,还原态的 POM 在阳极失去电子变成氧化态, H^+ 通过质子交换膜由阳极传递到阴极,在阴极得到电子,转化为 H_2 ,并通过排水法收集。电解时间足够长的话,还原态 POM 可全部变为氧化态,溶液重新恢复成黄色。

POM 在整个电解过程既是液相催化剂,又是电荷载体。光照和加热均可以诱导 POM 与生物质的氧化还原反应。在电解之前,POM 和生物质需要进行预处理反应,即将 POM 和生物质在光照或者循环水浴加热的条件下反应一段时间,混合液的颜色会由黄色逐渐变为蓝黑色,生物质被 POM 氧化释放出电子、氢离子等,氧化态的 POM 捕获电子变成还原态的 POM,电子传递到 POM 分子中并被储存,在电解过程中,电子又能被 POM 释放出来,POM 重新恢复成氧化态,所以称其既是催化剂,又是电荷载体。

POM 是水溶性金属氧化物簇,已经能够用于光催化水裂解^[22-23]。有研究显示,在电解水过程中 POM 已经作为电子耦合质子的缓冲区^[24-25]。POM 具有典型的 Keggin 型结构,由一个中间正四面体 $[PO_4]$ 以及将其包围的 12 个感光 $[MoO_6]$ 八面体构成^[26]。传统的电解水催化剂都是贵金属催化剂,贵金属催化剂与 POM 相比有几个缺点:(1)贵金属催化剂对于燃料中的杂质,即使是微量,也会受到腐蚀;(2)在低温下不能有效切割染料中的 C—C 键,而 POM 既可以耐大多数有机和无机污染物,又可以在低温下有效切割 C—C 键。因此,几乎所有的生物质反应物都可以直接被 POM 氧化,而无需提前净化。

3.2 国内外研究现状

对于液相催化电解生物质制氢的研究报道非常

少,Liu 等^[27]采用磷钼酸和硅钨酸作为液相催化剂,探究了磷钼酸与生物质(葡萄糖、纤维素、半纤维素、柳枝稷)的加热诱导反应和硅钨酸与生物质的光照诱导反应,得到了施加电压与电流密度的关系,实验结果显示,当光照诱导硅钨酸与生物质反应时,电流密度是 $0.2 A/cm^2$ 时,消耗的电能是 $0.69 kW \cdot h/N/(m^3 \cdot H_2)$,与电解水制氢相比,节约了 83.3% 的电能,与电解甲醇乙醇的水溶液制氢相比,可节约电能 64.3%。与此同时,研究发现 POM 的还原度越高,初始电压越低。Liu 等^[27]还初步探索了电解过程中的中间产物和最终产物,利用液相色谱(HPLC-MS)、气相色谱(GC-MS)和核磁共振氢/碳谱($^1H/^{13}C$ -NMR)分析了电解液中的有机物,得出了葡萄糖、纤维素和淀粉的主要氧化残留物是甲酸、乙醇酸和醋酸,阳极反应释放的气体仅有 CO_2 。

液相催化质子交换膜燃料电池不仅能够用于从生物质中提取 H_2 ,若将设备稍稍改动,还能用于生物质发电。目前,有学者在此原理的基础上,深入探索并加以改进,取得了一定的成功。

Wu 等^[28]研究出了一种新型液相催化燃料电池 LCFC,采用甲醇、乙二醇、丙三醇、赤藓糖醇、木糖醇、山梨醇和葡萄糖作为燃料发电,探究了羟基的数目和浓度对 LCFC 的影响,发现与传统燃料电池相比,在 LCFC 中,大分子量燃料的功率密度高于小分子量燃料。此外,该文献通过紫外-可见光(UV-Vis)和 1H -NMR 明确了 POM 和醇燃料之间的关系,确定了 POM 光电化反应的路径,即随着羟基数目的增多,POM 与醇燃料之间的预缔合作用就越强,氢键作用越强,LCFC 的反应性能越好。实验结果也证明了羟基越多,POM 和燃料之间的反应就越快,POM 的还原度越高,LCFC 的输出功率就越高。

Liu 等^[29-30]在较低温度($80^\circ C$ 左右)下利用太阳能诱导混合燃料电池,以 POM 作为光催化剂和电荷载体,把聚合物生物质如淀粉、纤维素、木质素,甚至是柳枝稷和木材粉末等直接用作燃料进行发电。该混合燃料电池将太阳能电池、燃料电池和氧化还原电池结合起来,当以纤维素作为燃料时,功率密度可达 $0.72 mW/cm^2$,高于以纤维素为燃料的微生物燃料电池功率密度的 100 倍。不仅如此,他们还在前面实验装置的基础上,尝试了用加热诱导的方法,在 $100^\circ C$ 下处理生物质(纤维素、淀粉、柳枝稷、草和木材的粉末等)和 POM 混合液 4h 后再进行发电,发现当以柳枝稷和黄芩为燃料时,燃料电池的功率

密度分别是 44 和 51 mW/cm²。以纤维素为燃料的生物质燃料电池的电流密度比微生物燃料电池的电流密度高大约 3000 倍。初步探索了影响燃料电池功率密度的因素,得出了功率密度随 POM 还原度的增大而增大的结论。将生物质与 POM 混合液进行反复加热电解循环后,通过总有机碳(TOC)分析仪测试发现初始浓度为 88% 的葡萄糖以及 82% 的纤维素都转化为 CO₂。

3.3 存在的问题

电解生物质制氢法与其他生物质制氢法相比,既可以在低温下有效切割 C—C 键,又不使用贵金属催化剂,经济环保、适用性强,几乎自然界中所有的生物质都可以直接用于电解制氢,且电解过程使用的催化剂 POM 可以反复利用。该方法简单易操作,气体产物除 H₂ 外只有 CO₂,对环境无污染,可以做到真正意义上的“零排放”。电解生物质制氢产氢率高,且阴极产生的 H₂ 纯净,无需分离杂质。然而,不可忽略的是,电解过程的中间产物和最终产物尚不明确,反应机制也处于探索阶段。电解后的阳极液中含有许多有机物,目前为止还没有找到合适的方法将其分离处理,对环境造成一定的污染。因此,明确反应机理和反应过程,确定反应后的最终产物对该技术以后的应用尤为重要。

4 展望

生物质制氢法在制氢技术中起步较晚,但是发展迅猛,近些年来更是有了突飞猛进的发展。生物质制氢利用生物质产氢,既保护生态环境,又生产清洁能源,具有双重优点。生物质制氢法虽然取得了一定的突破,在现有技术的基础上进行了创新,但是要将其用于大规模的工业化生产还需一定时日,实现产氢过程的可控性,提高产氢速率和效率,节约生产成本,加快工业化进程是生物质制氢法亟待解决的问题。从长远来看,生物质制氢法将会是制氢工业中最具潜力的技术。

参考文献

- [1] 赵海龙.中国新能源发现研究[D].长春:吉林大学,2014.
- [2] 何琛.生物质直接制氢的实验研究[D].北京:中国科学院研究生院(工程热物理研究所),2007.
- [3] Parthasarathy P, Narayanan S. Hydrogen production from steam gasification of biomass: influence of process parameters on hydrogen yield—a review[J]. Renewable Energy, 2014, 66(3): 570-579.
- [4] 毛宗强.氢能: 21 世纪的绿色能源[M].北京:化学工业出版社,2005,52-54.
- [5] Mueller-Langer F, Tzimas E, Kaltschmitt 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] Kothari R, Budhdhi D, Sawhney R L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods[J]. Renewable & Sustainable Energy Review, 2008, 12(2): 553-563.
- [7] 丁兆军.生物质制氢技术综合评价研究[D].北京:中国矿业大学(北京),2010.
- [8] 李琳娜,应浩.生物质热化学法制备富氢燃气的研究进展[J].林产化学与工业,2009,29(Z): 247-254.
- [9] 李建芬.生物质催化热解和气化的应用基础研究[D].上海:华中科技大学,2007.
- [10] 孙立.生物质热解制氢机理和实验研究[D].天津:天津大学,2008.
- [11] 臧云浩.生物质气化实验及生物油加氢模拟研究[D].厦门:厦门大学,2014.
- [12] 林鹏,虞亚辉,罗永浩,等.生物质热化学制氢的研究进展[J].石油化工,2010,39(2): 107-115.
- [13] 李双明,于春令,刘章科,等.生物质气化焦油催化裂解研究[J].中国水运,2011,11(4): 238-239.
- [14] 李桂霞.生物质超临界水气体制氢产物分离的气液相平衡研究[D].西安:西安建筑科技大学,2009.
- [15] Manish S, Banerjee R. Comparison of biohydrogen production processes [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(1): 279-286.
- [16] Nam J Y, Logan B E. Enhanced hydrogen generation using a saline catholyte in a two chamber microbial electrolysis cells [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(23): 15105-15110.
- [17] Kovacs A T, Rakhely G, Kovacs K L. Genes involved in the biosynthesis of photosynthetic pigments in the purple sulfur photosynthetic bacterium thiocapsa roseopersicina[J]. Applied and Environmental Microbiology, 2003, 69(6): 3093-3102.
- [18] Benemann J R. The technology of biohydrogen [M]. New York: Plenum Press, 1998, 19-30.
- [19] 苏会波.生物质暗发酵和光发酵耦合含氢的机理研究[D].杭州:浙江大学,2011.
- [20] 李涛.生物质发酵制氢过程基础研究[D].郑州:郑州大学,2013.
- [21] Levin D B, Chahine R. Challenges for renewable hydrogen production from biomass [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 4962-4969.
- [22] Vickers J W, Lv H, Sumlin J M, et al. Differentiating homogeneous and heterogeneous water oxidation catalysis: confirmation that [Co₄(H₂O)₂(α-PW₉O₃₄)₂]¹⁰⁻ is a molecular water oxidation catalyst[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(38): 14110-14118.