



肖睿,东南大学能源与环境学院院长,能源热转换及其过程测控教育部重点实验室主任,国家杰出青年基金获得者,长江学者特聘教授,江苏省政协委员。兼任江苏省能源研究会理事长,中国工程热物理学会燃烧分会副主任。《Fuel Processing Technology》副主编,《International Journal of Greenhouse Gas Control》《太阳能学报》《化工学报》等刊物编委。主要研究方向为固体燃料热解气化,二氧化碳捕集与利用。以第 1 获奖人获得国家科学进步二等奖、教育部自然科学一等奖、江苏省科技进步一等奖、中国专利优秀奖等奖项,以主要完成人获其他省部级奖 4 项。在包括 Science 在内的国内外核心刊物上发表论文 300 余篇,其中 SCI 收录论文 200 余篇,论文被 SCI 他引 10 000 余次,获授权发明专利 50 余件。



移动扫码阅读

尹凡,曾德望,邱宇,等. 生物质热化学制氢技术研究进[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 29-41.

YIN Fan, ZENG Dewang, QIU Yu, et al. Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology[J]. Energy Environmental Protection, 2023, 37(1): 29-41.

生物质热化学制氢技术研究进展

尹凡,曾德望,邱宇,杨琰鑫,吴石亮,肖睿*

(东南大学能源热转换及其过程测控教育部重点实验室,江苏南京 210096)

摘要:化石燃料的过度使用造成了能源危机与温室效应,开发清洁可持续的能源能够调整我国能源结构,推动绿色可持续发展。氢气作为一种有前途的能源和清洁燃料,对环境无危害,已经成为未来能源中最有前途的能源载体。因此,有必要寻求低能耗和低成本绿色可持续制氢技术。在“双碳”背景下,生物质制氢被认为是一种绿色可持续发展技术,拥有长期的增长潜力,并有望逐步减少环境污染和资源的过度开采。鉴于当前的研究趋势和新兴技术,本文重点围绕生物质热化学转化制氢所涉及的热解、蒸汽气化、超临界水气化和化学链制氢技术的原理、影响因素以及研究现状进行评述,并针对当前技术的未来发展提出展望。

关键词:生物质;热解;气化;化学链;氢能

中图分类号:X382.1

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2023)0029-13

Advances in biomass-based thermochemical hydrogen production technology

YIN Fan, ZENG Dewang, QIU Yu, YANG Yanxin, WU Shiliang, XIAO Rui*

(Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education,
Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: The excessive utilization of fossil fuels has caused the energy crisis and greenhouse effect, and the development of clean and sustainable sources can adjust the energy structure of China and promote green and sustainable development. Hydrogen, as a promising energy source and a clean fuel with no harm to the environment, has become the most promising energy carrier in future energy. Therefore, it is necessary to seek green and sustainable hydrogen production technologies with low energy consumption and low cost. Under the background of "double carbon", hydrogen production from biomass is considered as a green and sustainable development technology, which is deemed to have long-term growth potential and is expected to gradually reduce environmental pollution and over-exploitation of resources. In view of the current research trends and emerging technologies, this paper focuses on the

收稿日期:2022-11-28;责任编辑:金丽丽

DOI: 10.20078/j.eep.20230127

基金项目:政府间国际科技创新合作(2019YFE0122000)

作者简介:尹凡(1997—),男,安徽马鞍山人,博士生,主要从事化学链制氢研究。E-mail: yinfan97@163.com

通讯作者:肖睿(1971—),男,湖北监利人,教授,主要从事生物质能利用研究。E-mail: ruixiao@seu.edu.cn

review of the principles, influencing factors and current research status of hydrogen production technologies from thermochemical conversion of biomass to pyrolysis, steam gasification, supercritical water gasification and chemical looping hydrogen production, and provides an outlook on the future development of current technologies.

Keywords: Biomass; Pyrolysis; Gasification; Chemical looping; Hydrogen energy

0 引言

工业化进程以及经济和人口增长导致全球能源需求不断增加。在1971—2014年期间,全球能源消费增长了约44%^[1]。其中,大约80%是由化石能源提供的。由于全球化石燃料有限,且在过去几十年里被过度开发,能源危机已经成为制约人类发展的重要问题。以化石燃料为主导的能源所造成恶劣的气候条件同样影响着人类的生活。因此,开发可持续的清洁能源代替化石能源的使用是维持全球健康发展的关键所在。

氢能作为未来能源载体中最有前途的清洁能源,具有能量密度高、应用广泛以及储运方便等优点。氢气的热值(140.4 MJ/kg)是焦炭和汽油等碳氢化合物燃料的3~4倍^[2-3]。它可以作为内燃机和燃气轮机的替代燃料,在这些应用中可以高效、超低污染地运行^[4-5]。此外,氢气也被认为是燃料电池的最佳燃料,能量效率可以达到90%以上^[6-7]。氢气经常被认为是可持续清洁能源的潜在来源,当氢气用作燃料时,它不会产生污染物,只产生水,水可以循环利用以恢复氢气^[8-9]。目前,与氢能生产、储存和运输相关的技术在世界范围内得到迅速发展,有助于未来能源系统向清洁和脱碳的过渡^[10]。

目前国内工业制氢方法主要包括电解水、甲醇蒸汽重整、重油和天然气的蒸汽催化转化^[11-13]。然而,电解水工艺消耗了大量的电力,产生了高昂的成本,无法大规模推广^[14]。虽然甲醇蒸汽重整是目前最经济的方法,但它使用不可再生的化石燃料作为原料,并产生CO₂作为副产品,加剧了大气污染^[15-16]。重油和天然气的蒸汽催化转化也是不可持续的,并且其成本较为昂贵。因而寻求绿色可持续且低廉的制氢方法是解决化石资源过度使用、环境污染及成本问题的重要手段。生物质既经济又在地理上丰富,可以作为一种重要的资源来产生替代的运输燃料、电力、热能和有价值的化学品^[17]。碳中和以及低水平的SO_x和NO_x排放是使用生物质作为替代能源的优

点^[18]。然而,可运输性、低能量密度以及与生物质户外储存相关的挑战,如火灾和逃逸排放,仍然需要解决。城市垃圾、农业残余物、草本生物质残余物和森林垃圾等生物质通常被视为废物,并根据当地立法以各种方式进行处置^[19-20]。通过使用热化学和生物化学转换技术,生物质可以被转化为高附加值的燃料和化学品^[21]。根据操作条件,热化学转化可以将生物质大规模快速转化为有价值的热、液体、固体和气体燃料^[22]。因此,以生物质作为原料,通过热化学技术将其转化成氢气,是未来发展的趋势。研究表明生物质热化学制氢技术具有高的转化效率和较低的能耗,并且该技术不会受到原料短缺的限制。我国是农业大国,生物质资源分布广泛,如农林废弃物(各种农作物秸秆、木屑以及树枝等)、城市生物质废物和禽畜粪便等。若能够将这些生物质转换为氢能,不仅为氢能在能源使用中提供了更多的份额,同时解决了生物质所导致的环境问题。

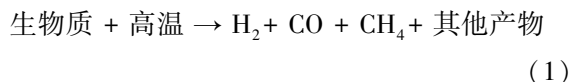
生物质热化学转化是指在一定温度或压力条件下,通过化学方法使生物质产生能量的转化,从而生产燃料和化学品的技术。生物质热化学转化技术具有廉价性、快速性、以及适用于工厂规模化生产等优点。生物质热化学制氢主要是通过热解和气化制备富氢合成气,再通过后续的净化得到纯净氢气。然而热解和气化技术所面临的主要问题是氢气后续净化带来的高能耗以及高浓度CO₂捕集的问题。针对这个问题,许多研究者提出了化学链制氢的技术,通过载氧体提供氧,避免了燃料与空气接触,能够制备出纯的氢气并捕集高浓度CO₂,实现了负碳排放的制氢技术。如东南大学肖睿课题组通过化学链制氢,实现了生物质规模化制氢并且同步捕碳,与马鞍山当涂发电厂合作,实现了国内首台生物质气化-化学链制氢多联产应用研究。基于此,本文将重点概述生物质热化学制氢技术的各种方法,并提出未来制氢技术的发展情景和方向。

1 生物质热解重整法制氢

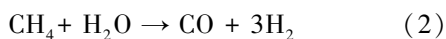
生物质热解是生产固体(焦炭)、液体(焦油

和其他有机物)和气体产物的一种有成效的途径,这些产品作为可替代能源的使用。生物质热解的温度范围通常在 350~500 °C 之间^[23-25]。

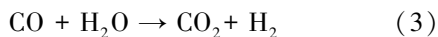
根据操作条件的不同,热解过程可以分为慢速热解、常规热解和快速热解。大多数热解过程是为生物燃料生产而设计的,但如果提高热解温度和延长挥发组分的停留时间,可以通过快速热解直接生产氢气,具体如下^[25]。



甲烷和其他烃蒸汽可通过蒸汽重整转化为氢气和 CO:



此外,水气转换反应可以增加氢气的生产。



影响生物质热解释放挥发性馏分的产率和组分的主要因素是生物质种类、生物质的化学组成结构、粒度、温度、加热速率、停留时间、气氛、压力和反应器配置等^[26]。生物质热解产物的收率可以通过控制热解条件进行提高,比如,生物炭应在低温和低加热速率下进行,液体产物在低温、高加热速率以及短的气体停留时间下进行,燃气的高产率应在高温、低加热速率和长的气体停留时间下实现。

据文献报道,适当的提高热解温度有利于气体产率的增加^[27]。Demirbas^[28]研究了榛子壳、茶叶废料和云杉木材在不同热解温度下富氢气体的产率。研究表明随着热解温度的升高,氢气占总气体的比值随之提高。其中,榛子壳、茶叶废料和云杉木材样品随着热解温度从 430 °C 增加到 680 °C 时,热气体产物中氢的占比分别从 36.8% 增加到 43.5%,41.0% 增加到 53.9%,40.0% 增加到 51.5%。Li 等^[29]报道,在 500~700 °C 范围内,气体产量随着温度提高而增加,而液体和固体产量进一步降低,从 700 °C 到 800 °C,发现气体产量几乎恒定。因此在保证氢气产率的情况下,合理的优化热解温度,避免能耗的浪费。

热解过程产生的氢气也会受到焦油形成的影响,它会降低氢气的含量,所以应将焦油的形成降到最低,以保证最大氢气的生成。适当的催化剂如 Ni/Al₂O₃、CaO 可以直接催化焦油,提高裂解气的纯度,同时降低气体所携带焦油的含量,从而提高气体收率。Deng 等^[30]研究了 Fe-Co-K 催化剂对松叶催化热解制富氢的影响,研究表明,直接热

解所产生的氢气收率为 33.01 mL/g,采用 Fe、Fe-Co 双金属以及 Fe-Co-K 催化剂催化热解所产生的氢气收率分别提升到 84.90、98.42、138.23 mL/g。炭负载催化剂也用于重整焦油。Kaewpanha 等^[31]研究了生物质炭负载碳化钨催化剂对焦油的重整。作者成功地对焦油进行了重整,并使氢气产量比没有催化剂的情况下高出五倍。Qinglan 等^[32]指出,热解反应温度、催化剂类型、催化剂热解温度、催化剂的稳定性等对产品产量都有重要作用。催化剂不仅可以增加气体产量,还可以加快生产速度。其研究表明在没有催化剂的情况下,900 °C 下的氢气产量只有 13.8 g H₂/kg 生物质。而在有催化剂的条件下,在 450 °C 时产生 33.6 g H₂/kg 生物质。Jiang 等^[33]研究了生物质在 NaOH 熔碱中热解生产富氢气体。研究表明 NaOH 有利于制氢产率,生物质种类和惰性气体流速对氢气产量的影响很小,而温度和添加剂类型对氢气生产有明显的影响。使用添加剂后,氢气产量从 43.33 g H₂/kg 增加到 67.34 g H₂/kg 生物质。此外,在 350~550 °C 的范围内,氢气产量从 30.7 g H₂/kg 增加到 66.5 g H₂/kg 生物质。目前,通过设计和合成新型催化可以提高耐烧结性,消除重整过程中的积碳问题,但该方法缺乏经济可行性。

生物质的水分含量对热解制氢的性能也有着一定的影响。适当的水分可以提高氢气产率。Luo 等^[34]对湿污泥进行了热解,发现氢气产量随着生物质的水分含量和温度范围的变化而变化。含水量为 43.38% 的湿污泥在 800 °C 时产生了最大的氢气,即 7.76 mol/kg 干基湿污泥,0.61 Nm³/kg 干气体产量和 42.13% (体积分数) 氢气含量。水分含量超过 43.38%,会导致氢气产量和气体产量的下降。Hu 等^[35]使用水分含量为 47.4% 的松树锯末作为生物质,在自动生成的蒸汽气氛中快速热解生产富氢气体。在不同工艺参数下的实验结果表明,加热速度起着重要的作用,适当的水分含量增加了氢气的产生,而使用扫气似乎不利于氢气的产生。因此,在选取生物质种类的同时,因适当考虑生物质自生含水量,以提高制氢效率。

生物油或其馏分的催化蒸汽重整也可以用来生产氢气,生物油是生物质热解过程中产生的液体产物,它是生物质在非反应环境中的热分解,是从可再生资源中获取液体燃料最突出和低成本的过程之一^[36]。与生物质相比,生物油具有更高的能量密度和更高的热值,热值取决于热解过程和

生物质的类型。一般来说,来自木材和农业残留物的热解生物油作为原料,其热值在 20 MJ/kg 左右^[37]。在热解过程中,生物油的生产比例要高于氢气的生产。因此,生物油需要使用不同的工艺进一步转化为氢气,其中蒸汽重整工艺是研究的重点。Czernik 等^[38]提出了一种两阶段工艺(I-快速热解和 II-催化蒸汽重整),利用蒸汽重整从衍生热解油中生产氢气。松木屑被用作流化床反应器中的原料。在催化蒸汽重整过程中,通过生物质衍生的生物油重整对流化床反应器中的商用镍基石脑油重整催化剂进行了测试。在随机条件下,氢气产量接近 80%。Zhang 等^[39]观察了反应温度、蒸汽/炭和重时空速三种不同工艺参数对使用催化蒸汽重整工艺快速热解衍生水相生物油制氢的影响。氢气产率随着温度和蒸汽/炭的增加而增加,当蒸汽/炭太大时对制氢没有太大影响。此外,当重时空速值达到 1.0 h⁻¹时,氢气产量在开始下降后增加。然而,生物油重整过程中也存在一些问题,如焦炭沉积、堵塞和老化。焦炭的沉积通常是由于生物油中不稳定化合物的聚合造成的。注射喷嘴的堵塞是由于生物油中水溶液部分的热不稳定性而发生的。生物油的老化问题可通过添加醇类溶剂以降低粘度来解决。在实际生产中,由于蒸汽重整和水煤气变换反应均可逆,导致产品气中存在一些 CO 和 CH₄,因此产率始终较低。

综上所述,生物质热解制氢技术具有反应温度低、工艺简单,在制氢的同时能够获得附加值产品等优点,但存在产生焦油的问题。焦油会导致设备的堵塞和下游应用过程的污损,并降低热效率。因此,生物质热解过程中,将焦油分解成气体产品,如氢气和 CO,至关重要。通常,原位裂解焦油是去除焦油的主要方法,操作条件对焦油分解起着重要作用,可以对催化剂、反应器结构、加热速率、温度和停留时间进行优化,以最大限度地提高热解的效率,并尽量减少焦油的形成。热解过程中催化剂的使用已被证明是消除焦油和提高气体产品中氢气含量的有效方法。因此,在未来通过优化设计高性能催化剂,能够提升生物质热解技术的综合价值。

2 蒸汽气化制氢

生物质气化可以被认为是一种热解形式,不同之处在于生物质气化不需要隔绝空气和氧气,通常在 700~1 200 °C 下进行。生物质气化制氢过程需要用到气化剂,一般采用空气、水蒸气、O₂ 以及它们的混合气体作为气化剂,气化所产生的气体主要是氢气、CO、CO₂、CH₄ 和其他烃类化合物。研究表明使用蒸汽作为气化剂时,所生成的氢气产量是空气作为气化剂的 3 倍,并且气体热值高。表 1 列出三种不同气化过程的差异^[40]。

表 1 不同气化工艺之间的比较

Table 1 Comparison between different gasification processes

	空气气化	氧气气化	蒸汽气化
产物热值/(MJ·Nm ⁻¹)	4~6	10~15	15~20
产物	CO, H ₂ , CO ₂ , HC, N ₂ , 水, 焦油	CO, H ₂ , HC, CO ₂	H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , HC, 焦油
产物气体组分	H ₂ -15%, CO-20%, CH ₄ -2%, CO ₂ -15%, N ₂ -15%	H ₂ -40%, CO-25%, CO ₂ -20%	H ₂ -40%, CO-25%, CH ₄ -8%, CO ₂ -25%, N ₂ -2%
反应温度/°C	900~1 100	1 000~1 400	700~1 200
价格	便宜	贵	中等

生物质蒸汽气化制氢的过程中,生物质类型,水分含量、粒径、温度和蒸汽/生物质比(S/B)以及催化剂的使用等都会影响气化结果。关于生物质类型的影响,需要特别注意生物质的灰分含量,灰分含量高的生物质容易生成大量的焦炭,另一方面,灰分以微米级颗粒物质的形式离开气化器,必须在下流通过气体清洁工艺去除,增加了能耗^[41]。Wei 等^[42]比较了豆类秸秆(灰分含量高)和松木锯末在自由落下床反应器中的气化性能,

结果表明灰分含量高的豆类秸秆气化产生的气体产量要低于松木气化产生的气体产量,并且炭和焦油含量更高。生物质原料水分含量也是影响气化结果的重要因素,高水分含量的原料会造成操作温度的降低从而导致气化效率的损失^[43]。

生物质颗粒粒径对气化性能同样影响很大。较小的颗粒可以提供更大的比表面积,可增加传热和传质,提高气化速率,从而生成的气体产量高,并伴随着高的氢气浓度和低的焦油含量^[40]。

然而,当生物质颗粒尺寸降低到 1 mm 以下,会成倍地增加能源消耗^[43]。当颗粒粒径较大时,则会增加生物质热解的传热热阻,造成生物质无法完全热解,导致更多的焦炭生成。

影响生物质气化的另一个因素是温度,因为大多数反应是吸热的。许多研究报告表明,在一定温度范围内,温度升高会增加氢气产量,但具体范围尚不清楚。一些研究^[44-45]表明最佳生物质气化温度在 800~900 °C 之间,也有一些研究^[46-48]则表明气化温度在 1 400 °C 范围内,温度的升高可以提高氢气产量。Zeng 等^[47]对山毛榉木材进行了太阳能热解,发现温度从 900 °C 升高到 1 200 °C 会增加氢气和 CO 的产量,此积极作用归因于吸热反应(水-气反应、边界反应和焦油二次反应)。Qin 等^[48]使用流化床反应器研究了生物质气化,发现当温度从 1 000 °C 升高到 1 350 °C 时,气体产量增加了 72%。因此,在能耗的允许下,适当提高气化温度,可以保证氢气的产量。

在生物质蒸汽气化过程中,蒸汽在制氢反应中起着重要作用,因此 S/B 对制氢过程和结果影响很大。Fremaux 等^[49]研究了不同 S/B(0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 和 1.0)下木材残渣蒸汽气化制氢。结果表明,当 S/B 从 0.5 增加到 1.0 时,焓效率从 21.04% 增加到 28.04%,氢气产率从 19.06 mol/kg 增加到 25.40 mol/kg。氢气产率的增加主要是因为,在高气化温度下,更多的水分含量增强了蒸汽重整反应(水气反应、甲烷重整反应、水煤气变换反应以及烃蒸汽重整反应等)。然而,当 S/B 进一步增加时,氢气产量和焓效率也会随之下降。Wang 等^[50]研究了不同 S/B(0、0.73、1.23、2.08、2.77 和 3.08)下城市固体废物蒸汽气化制氢,结果显示,当 S/B 从 0 增加到 3.08 时,氢气产量和焓效率呈现先上升后下降的趋势,其原因是过量的低温蒸汽降低了反应温度。因此,蒸汽量在综合考虑焓效率和能耗后确定,保持低碳排放气化效果的前提下,提高产物气体中氢气含量。

不同类型催化剂也在气化过程中被用来提高气体产量,如白云石、镍、碱金属和橄榄石等。不同的催化剂具有不同的焦油消除性能,其中一些对降低焦油具有好的效果,其他具有提高气体产量的特性。Jin 等^[51]研究了钙基镍催化剂对制氢产量的影响,结果表明使用催化剂后,氢气产量从 10.4 mmol/g 大幅提高到 18.2 mmol/g。Zhang 等^[52]报道了 CaO/MgO 吸附剂对提高氢气产量具

有积极影响。通常,催化剂使用的方法分为两种。第一种是将催化剂用作初级催化剂,用于降低焦油的形成速度,并改善焦油将其转化为产品气体^[53-54];第二种是将催化剂用作下游催化剂,加速变换气反应、焦炭气化和甲烷蒸汽重整等反应,使氢气产量得到提高^[53-54]。用于蒸汽气化的催化剂也可分为两类,即矿物基和合成的催化剂^[53]。矿物基催化剂包括碱土金属氧化物(例如 CaO 和 MgO)、白云石(CaCO₃ 和 MgCO₃)、石灰石和橄榄石,而合成催化剂主要是过渡金属基(Ni、Pt、Zr、Rh、Ru 和 Fe 基)催化剂。除上述催化剂外,由于煤灰含有 Fe、Ca、Mg 和 Al 的氧化物,也可充当催化剂。工业上确定催化剂时,在综合考虑焦油去除和提高的气体产量的同时需考虑催化剂的成本,提高产业的经济可持续性。

将生物质进行水热炭化制成水热炭,再通过蒸汽气化可以提高气体产量。这些水热炭是高度派生的炭质材料。水热炭中亲水官能团和碱土金属(即 K、Na、Ca、Mg)的存在使其与普通炭相比具有特殊性^[55]。因此,在蒸汽气化过程中使用水热炭作为原料,比普通蒸汽气化生物质的炭制氢方法更有优势^[56]。Gai 等^[55]研究了水热炭化工艺从污水污泥衍生的水热炭的蒸汽气化。结果表明,在相同的操作条件下,与直接蒸汽气化污水污泥相比,水热炭的蒸汽气化提高了氢气产量和焓效率。在 900 °C 时氢气含量最大(36.20% 体积分数)。当温度从 700 °C 上升到 900 °C 时,氢气含量增加,但超过 1 000 °C 时,氢气含量略有下降。这是由于逆反应而发生的,在蒸汽气化过程中,逆反应更容易在较高温度下发生。Álvarez-Murillo 等^[57]研究了橄榄石水热炭化衍生的水热炭的蒸汽气化,并指出与生物质的常规蒸汽气化相比,水热炭化衍生的水热炭改善了蒸汽气化过程的气化特性。Moon 等^[58]报道,污水污泥的水热处理是一种有前途的蒸汽气化预处理工艺,可提高合成气的质量,并提高氢气和甲烷的产量。水热处理污泥中生产气体的氢气含量在 900 °C 时为 42.3% (体积分数)。而对于未经处理的污泥,在类似的操作条件下,氢气含量为 4.7% (体积分数)。

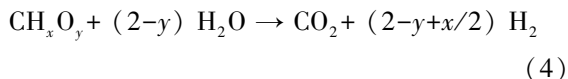
综上所述,虽然生物质蒸汽气化制氢,已近取得一些成果,但是仍然存在一些问题。目前,开发和应用的一个关键步骤是探索具有成本效益的催化剂,以增加产氢量,降低气化温度,并促进焦油裂解。尽管,催化剂的活性和选择性得到了显

着提高,但催化剂的稳定性和可回收性仍然是未来放大应用的挑战。一些新的催化剂制备方法(超临界流体沉积技术)和改性方法(复合催化剂载体)有望进一步提高其活性和稳定性。

水热炭化必然会增加原料成本,因此炭产率是生物质蒸汽气化的关键指标。目前,生物炭气化制氢的研究相当有限。如果能够探索出高效催化剂,在相对较低的温度下有效实现生物炭气化,将显著促进生物质气化制氢的可行性和竞争力。此外,蒸汽气化过程会产生焦油副产品,开发绿色焦油处理技术,将其转换为气体产品,对生物质气化制氢技术的应用非常关键。

3 超临界水气化制氢

超临界流体萃取是一种使用超临界流体溶剂的分离技术。无论所施加的压力如何,流体都不能在临界温度以上液化,但可能达到接近液态的密度。每种流体都有一个临界点,临界点是根据临界温度和临界压力来定义的。水是在 374 °C 和 22.1 MPa 以上的超临界流体^[59]。超临界水具有与液态水截然不同的性质,其介电常数低,氢键的数量也低且强度较弱。由于高温水的特性与许多有机溶剂相似,因此有机化合物与超临界水完全混溶,气体在超临界水中也可混溶。超临界水中的生物质气化是一个复杂的过程,但整体的化学转化可以用简化的净反应来表示。



与其他生物质热化学气化相比,超临界水气化在较低的温度下具有较高的气化效率,并且可以直接处理湿生物质而不需要干燥^[60]。超临界水中生物质气化制氢是利用高含水量生物质的一种有前途的技术。超临界水气化的另一个优点是,氢气是在高压下产生的,可以直接储存,从而避免了与其压缩相关的大量能量消耗^[61]。生物质在不同停留时间内于一系列温度和压力下在超临界水中气化,形成由氢气、CO₂、CO、CH₄、少量 C₂H₄ 和 C₂H₆ 组成的产物气体^[62]。超临界水气化可在 600~800 °C 下直接生产氢气,反应时间约为 2~6 s,氢气产率也随着温度的升高而提高^[63]。原料特性、生物质浓度、气化温度、停留时间、反应催化剂和反应器压力是影响超临界水气化制氢过程和结果的主要因素。

因不同种类的生物质特性不同,所以其超临

界水气化的结果有显著的差异。Nanda 等^[64]研究了不同水果和食物废弃物(芦荟皮、香蕉、橘子皮、柠檬皮、菠萝皮、椰子壳和甘蔗渣)的超临界水在 23~25 MPa 的压力、600 °C 的气化温度和 45 min 停留时间下的制氢效果。结果显示,香蕉的烟效率最低(2.31%),而椰壳的烟效率最高(3.30%),其主要原因是香蕉的氢气产量最低(1.52 mol/kg),而椰子壳的氢气产量最高(2.17 mol/kg)。Yanik 等^[65]研究了在气化温度为 500 °C 和停留时间为 60 min 的情况下,从不同生物质原料(玉米芯、玉米秸秆、棉花秸秆、向日葵秸秆、烟草秸秆、植物鞣废料和铬鞣废料)的超临界水气化中生产氢气。结果显示,烟草秸秆具有最高的烟效率(6.78%),而铬鞣废料的烟效率最低(2.09%)。这主要是因为烟草秸秆的氢气产量最高(4.81 mol/kg),而铬鞣废料的氢气产量最低(1.46 mol/kg)。值得注意的是,向日葵秸秆产生的氢气产量(3.69 mol/kg)低于植物鞣废料(3.96 mol/kg)和棉花秸秆(4.19 mol/kg),而它的烟效率(5.93%)高于植物鞣废料(4.93%)和棉花秸秆(5.92%),原因是向日葵秸秆的低位发热量(12.83 MJ/kg)低于植物鞣废料(16.90 MJ/kg)和棉花秸秆(13.85 MJ/kg),使得向日葵秸秆的烟(14.75 MJ/kg)低于植物鞣废料(19.07 MJ/kg)和棉花秸秆(16.01 MJ/kg)。通常,生物质原料的超临界水气化制氢的烟效率由氢气产量(氢气产量越高,烟效率越高)和生物质的热值(热值越低,烟效率越高)决定。因此,为了保证超临界水气化制氢的结果,应选择合适的生物质作为制氢原料。

对于生物质超临界水气化过程中氢气的生产,气化温度也是一个非常重要的因素。由于制氢反应(即水煤气变换反应)是吸热反应,较高的气化温度有利于氢气的生成^[64]。另外,当气化温度高于水的临界温度(374 °C),超临界水将作为一种介质,对有机化合物具有完全的溶解性^[66]。在这种情况下,根据自由基机制,将形成较少的离子产物,从而生成更多的氢气。表 2 显示了不同生物质原料在不同气化温度下的氢气产量和超临界水气化的烟效率。Nanda 等^[67]研究了不同气化温度(300、350、370、450、550 °C)下松果超临界水气化制氢。结果表明,随着气化温度在 300~550 °C 范围内升高,氢气产量从 0 持续增加到 0.80 mol/kg。Nanda 等还研究了不同气化温度(300、400、450、500、550、600、650 °C)下不同生物质原料(梯牧

草^[68]、桔皮^[64]、松木^[68]和马粪^[69])的超临界水气化制氢,结果表明,当气化温度升高时,焓效率提高。Safari 等^[70]对杏仁壳、Lu 等^[71]对玉米芯、Chen 等^[72]对污水污泥以及 Cao 等^[73]对鸡粪所报告的结果中也观察到,气化温度的增加导致焓效率的提高。通常来说,气化温度的增加将导致

焓效率的显著提高。然而,Xu 和 Donald^[74]研究了在不同的气化温度(350、380、410、440 ℃)下泥炭的超临界水气化制氢气。结果显示,随着气化温度在 350~440 ℃范围内的增加,焓效率在0.05%和 0.22%之间波动,主要是由于氢气产量的波动(0.05~0.21 mol/kg)造成的。

表 2 生物质在不同气化温度下的超临界水气化制氢

Table 2 Hydrogen production from supercritical water gasification of biomass at different gasification temperatures

生物质种类	气化温度/℃	氢气产率/(mol·kg ⁻¹)	焓效率/%
橙皮 ^[64]	400	0.08	0.10
	500	0.58	0.78
	600	0.91	1.22
泥煤 ^[74]	350	0.19	0.19
	380	0.21	0.22
	410	0.05	0.05
	440	0.16	0.17
松果 ^[67]	300	0	0
	350	0.06	0.06
	370	0.09	0.09
	450	0.61	0.64
	550	0.80	0.85
污水污泥 ^[72]	450	6.71	9.79
	500	7.79	11.40
	520	8.92	13.06
	540	9.26	13.58
杏核 ^[70]	380	3.95	4.57
	400	4.55	5.26
	420	5.43	6.28
	440	6.45	7.47
	460	7.85	9.04
玉米棒 ^[71]	550	2.55	3.24
	600	5.31	6.77
	650	9.08	11.64
鸡粪 ^[73]	500	6.89	12.99
	540	12.48	23.56
	580	17.52	33.16
	620	22.17	42.05
梯牧草 ^[66]	450	1.15	1.31
	550	2.54	2.89
	650	5.17	5.93
松木 ^[68]	300	0.22	0.26
	400	0.69	0.79
	500	1.14	1.31
马粪 ^[69]	400	0.26	0.37
	500	0.91	1.30
	600	1.87	2.92

据报道,在高气化温度下,较长的停留时间将有利于生物质超临界水气化通过脱水、脱氨、键裂、分解、脱羧和解聚而产生氢气^[75]。Nanda 等^[67]研究了松果在不同停留时间(15、30、45、60 min)下超临界水气化制氢。结果显示,随着停留时间从 15 min 增加到 60 min,焓效率从 0.57%

增加到 1.46%。Yan 等^[76]对厨余垃圾进行了超临界水气化制氢,研究不同停留时间对氢气产率的影响。结果显示随着停留时间从 20 min 增加到 60 min,氢气产量从 5.59 mol/kg 增加到 7.12 mol/kg。此外,氢气选择性从 46.21%增加到 51.89%。

一般来说,停留时间的增加将导致焓效率的显

著提高。然而, Barati 等^[77]研究了当停留时间(5、15、30、45、60 min)不同时甘蔗渣的超临界水气化制氢气。结果表明,随着停留时间的增加(5~60 min), 烟效率从最初的 6.59% 增加到 7.17%, 在 15 min 作为关键停留时间时, 烟效率从 7.17% 下降到 1.94%。最初增加可能是由水煤气变换反应引起的, 而最后的减少可能是由于甲烷化反应($\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$)。Rashidi 等^[78]也研究了不同停留时间(5、10、15、20、25、30 min)下甘蔗渣的超临界水气化生产氢气效果。结果显示,随着停留时间的增加(5~30 min), 烟效率先从 2.92% 增加到 3.25% 随后降到 3.22%, 25 min 为临界停留时间。Xu 和 Donald^[74]研究了不同停留时间(15、30、45 min)下泥炭的超临界水气化制氢。结果显示,随着停留时间的增加(15~45 min), 烟效率在 0.04%~0.11% 的范围内波动。生物质超临界水气化制氢是一个复杂的过程, 涉及多个反应(甲烷化反应; 氢化反应: $\text{CO} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2$; 水煤气变换反应), 使氢气产率在 0.04~0.10 mol/kg 范围内波动^[64, 66]。因此, 需要选择合适的停留时间, 在保证反应充分进行的同时避免过长反应时间导致能源浪费。

综上所述, 直接处理湿生物质是超临界水气化制氢优于传统制氢技术的一个优点, 但是它仍存在一些不足。如生物质超临界水的高温 and 高压要求先进的材料与极端条件兼容, 高压工艺的运行成本高。堵塞和焦炭的形成是生物质超临界水气化制氢中的关键问题。在超临界水条件下, 溶解无机盐的能力较低, 导致生物质超临界水气化制氢期间沉淀无机盐, 造成反应器的堵塞。通过加速加热生物质或更高的加热速率可以减少焦炭的形成。堵塞问题可以通过设计新的连续反应器配置解决, 但其成本也较为昂贵。虽然生物质超临界水气化制氢技术原料成本低且具有一定优势, 但其前期投资成本和运行成本高, 使其在短时间内无法大规模工业化。

4 化学链制氢

化学链制氢技术是近些年来基于化学链燃烧概念提出的一种新型制氢技术, 它是借助载氧体材料的循环得失氧进行反应。化学链制氢是将燃料燃烧、氢气制备以及热能释放在空间上分离成三个独立的反应器, 即燃料反应器、氢气反应器和空气反应器, 其技术路线如图 1 所示。

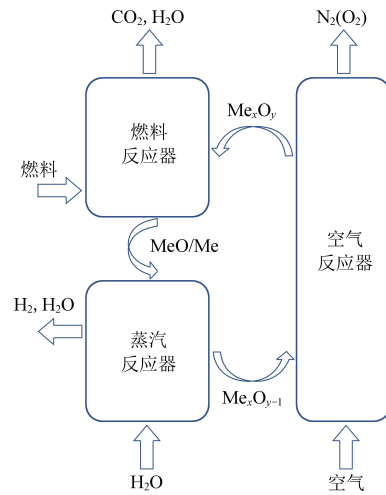
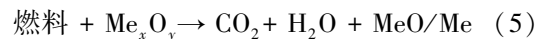


图 1 化学链制氢原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the principle of chemical chain hydrogen production

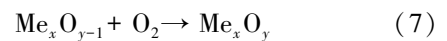
在燃料反应器中, 燃料与载氧体发生还原反应, 生成 CO_2 和水, 经过冷凝后, 纯的 CO_2 被轻松地捕集, 无需后续的再分离, 节约能耗, 其反应方程式如式(5)所示。



在蒸汽反应器中, 被还原的载氧体与水蒸气发生反应, 生成 $\text{Me}_x\text{O}_{y-1}$ 、氢气以及未反应的水蒸气, 混合气体经过简单冷凝后, 便得到纯的氢气。反应方程式如式(6)所示。



由于水蒸气不能将被还原的载氧体完全氧化成初始相态, 因此被水蒸气氧化的载氧体需要在空气反应器中被 O_2 进行深度氧化, 进而实现完整的化学链制氢循环, 反应方程式如式(7)所示。



通过上述可知, 化学链制氢技术通过载氧体的循环得失氧作用, 将燃料还原、水蒸气氧化和空气燃烧在空间上相互隔离, 避免产生的 CO_2 被空气中 N_2 稀释, 无需后续的再分离过程, 同时又避免了产生的氢气与燃料直接重整副产物混合。在制备纯氢气的同时, 实现高浓度 CO_2 的富集。此外, 由于载氧体在化学链制氢过程中通过氧传递制氢, 因此化学链制氢技术具有低 NO_x 和二噁英排放的特点。

生物质化学链制氢, 是将生物质作为燃料与载氧体反应。通常, 生物质化学链制氢分为两种, 一种是将生物质进行气化制成合成气, 再将合成气作为燃料进行反应; 另一种是直接将固体生物质与载氧体反应, 再进行蒸汽制氢。

生物质先气化在再制氢,不足之处在于气化合成气中含有 N_2 以及 NO_x 等混合气体。因此,在燃料反应器中,生成的 CO_2 会被混合气体稀释,所富集的 CO_2 需要进行后续的再分离才能得到纯的 CO_2 ,造成了能耗的损失。若将固体生物质直接与载氧体反应,由于是固固反应,反应难度较大,反应效率低于先气化再制氢的效率,但是其能直接实现高浓度 CO_2 的富集,无分离成本。目前,生物质直接化学链制氢报道极少,然而固体燃料直接化学链制氢在未来必然是发展的大趋势。

影响化学链制氢技术关键在于制备高性能的廉价载氧体,在各种过渡金属中,Ni、Fe、Cu、Mn 和 Co 基材料通常被认为可以作为载氧体,但是这些载氧体各自也存在一些缺点。比如 Fe 和 Mn 反应

性和氧传输能力低;Cu 的熔点低并且容易烧结;Ni 和 Co 的价格比较昂贵以及循环使用寿命较差。图 2 比较了这些载氧体的物理和化学性质^[79]。Fe 基载氧体因低廉的价格、高的熔点、高的机械强度以及对环境无危害等优点而常作为载氧体。曾骥敏等^[80]采用 Fe 基载氧体对化学链气化制备富氢合成气进行了系统的研究。通过对载氧体价态演变规律的研究,确定了载氧体还原深度的机制,实现了高品质合成气的目标,并针对生物质自身含水量特性,提出了利用生物质自水作为气化剂的工艺,达到简化气化工艺和降低能耗的效果。Hu 等^[81]采用稻草作为生物质燃料,通过溶胶凝胶法制备 Fe_2O_3/CaO 载氧体,研究了 Fe 与 Ca 比例、温度以及氧载体循环性能的影响。研究显示当 Fe : Ca 的比例为 1 : 1 时,形成的载氧体

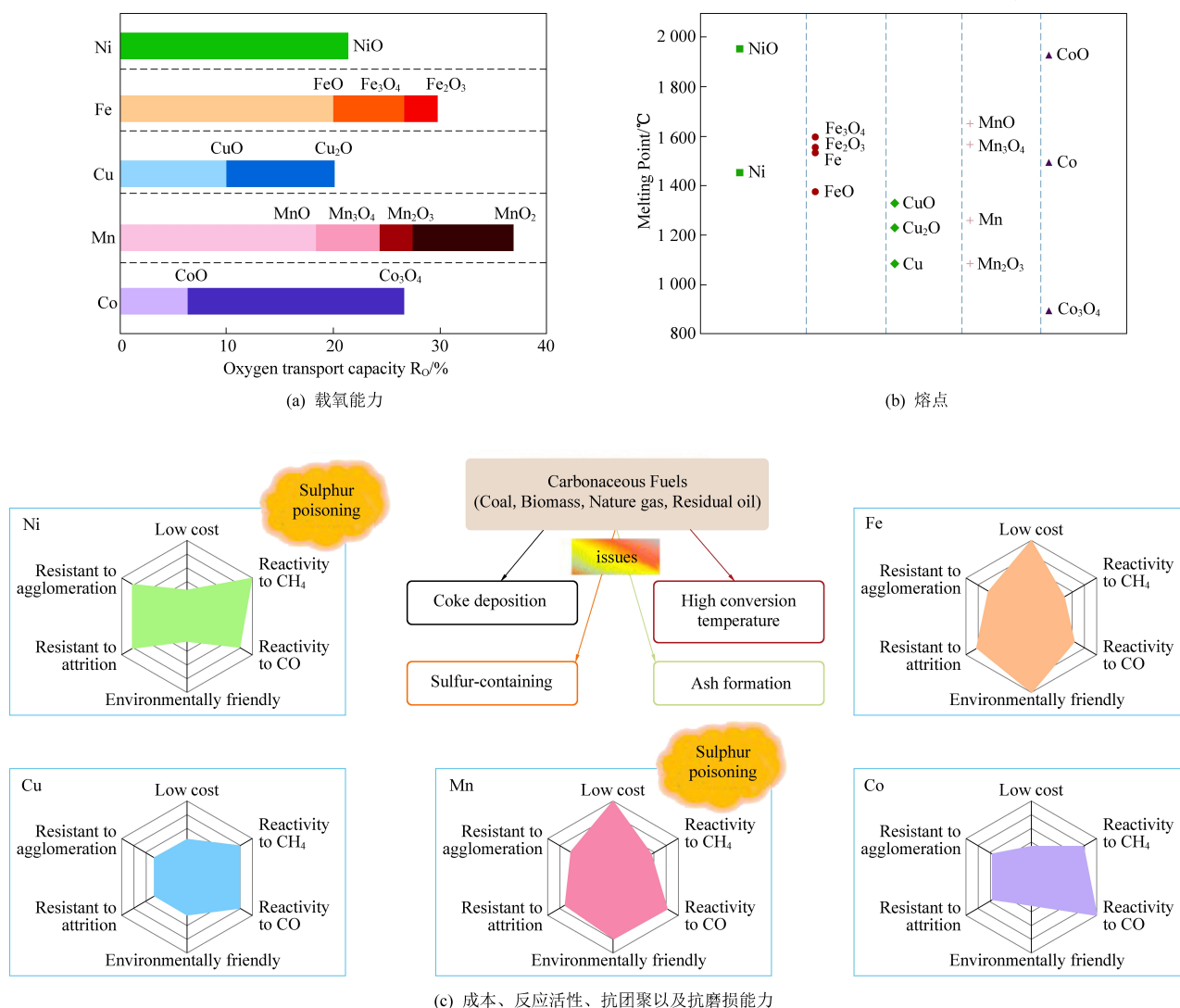


图 2 不同载氧体的物理和化学性质比较

Fig. 2 Comparison of physical and chemical properties of different oxygen carriers

($Ca_2Fe_2O_5$) 在 800 °C 时产生了最高的氢气产量

(23.07 mmol/g 稻草)。 $Ca_2Fe_2O_5$ 的循环稳定性试

验表明,生物质灰分中不断积累的 Si 会破坏双金属 Fe-Ca 结构,在循环 3 次后生成 CaSiO_3 和 Fe_2O_3 , 从而导致了化学链制氢产量的下降。

载氧体的烧结、机械强度、循环寿命以及改性一直是研究的热点。马忠^[82]系统的研究了天然 Fe 基载氧体(MAC 铁矿石、赤泥和硫酸渣)的烧结和循环稳定性性能,并针对其机制提出了改性。采用引入外来离子(Ce、La 和 Sr)修饰天然 Fe 基载氧体,研究发现稀土元素 Sr 的加入有效的改善天然载氧体在循环反应中的烧结问题,提高了载氧体 50 次循环之后的抗磨损能力。孙朝^[83]将 CaO 与 Fe_2O_3 通过溶胶凝胶法制备钙铁矿载氧体。研究发现所制备的钙铁矿载氧体可以实现两步法化学链制氢,在载氧体再生阶段,CaO 引入可以直接将 Fe 氧化成 Fe^{3+} , 并且其氢气产量提高了 12.5%。Ma 等^[84]通过调节载氧体的形貌,提升了载氧体的抗烧结能力。作者通过溶胶凝胶法制备具有壳核结构的 $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{CeO}_2$ 载氧体材料以及复合载氧体材料 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$ 。研究结果显示, $\text{Fe}_2\text{O}_3@ \text{CeO}_2$ 相比与无壳核结构 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{CeO}_2$, 具有更轻的烧结现象,并且其氢气产量与循环稳定性更加的优异。这主要是壳核结构保护载氧体活性组份,使其表现出更高的反应活性和循环稳定性。Jiang 等^[85]使用赤铁矿作为 Fe 基载氧体的原料,用不同金属氧化物(CeO_2 、CaO 和 MgO)通过浸渍法对其进行改性。松木屑作为固体燃料,通过化学链气化制备富氢合成气。研究表明, CeO_2 改性的铁矿石(CeFeO_3)反应性能最好,原因是 CeFeO_3 载氧体表面分布的氧空位最多,晶格氧最活跃,有利于生物质化学链气化过程中富氢合成气的生产,致使其在三者中的气化效率最高(95.86%),气体产率为 $1.20 \text{ m}^3/\text{kg}$ 。虽然,目前已经开发出高性能的载氧体,但是价格均比较昂贵,难以支撑大规模的工业使用。因此,应重点开展以廉价的工业固废作为原料去合成载氧体,从而降低成本并提高经济性。同时,在保证成本的前提下对工业固废所制备的载氧体加以改性,提高制氢性能。

综上所述,化学链制氢工艺结合了化学链工艺和蒸汽重整工艺,能够生成超纯氢气,而无需进一步的提纯步骤,它具有良好的工业应用前景,但仍有许多挑战有待解决。例如,需要考虑载氧体对炉管的潜在侵蚀以及反应器的自热平衡。此外,来自燃料反应器的气体含有 CH_4 、CO 和氢气。与 CO 和氢气相比, CH_4 的转化要困难得多。开发

具有高选择性、高稳定性、与甲烷高反应性和高抗碳沉积性的氧载体是化学链制氢工艺成功运行的关键环节。化学链制氢工艺是在高温和高压条件下运行,氢气产量将随着温度的增加而增加,但载氧体在高温下可能会烧结,高压也会促进炭沉积反应,这对氢气的纯度有负面影响。提高载氧体在高温高压下的稳定性和抗碳沉积的能力是工业运行过程中的关键因素。目前大多数文章报道的载氧体都是通过实验室合成,成本较高,而对一些天然的矿物、矿石或工业含铁副产品研究较少,这些材料成本较低且对环境的影响较少,若能够将其开发成廉价载氧体将对大规模工业应用非常有利。因此,设计合适的反应器和耦合系统,以及开发高温高压下价格低廉、性能优良的氧载体将是研究的重点。

5 结 论

氢能开发利用已成为现代能源研究领域的重要方向,成为未来替代化石燃料最具潜力的能源。由于传统制氢成本高,环境污染大,生物质绿色制氢在能源研究领域受到广泛关注。我国生物质能源起步较晚,但是近些年来发展迅速,具有一定的发展潜力。

为了进一步提高生物质热化学制氢效果,应当针对该技术进行更加深入的研究。氢气产率由生物质热化学的工艺条件决定。温度是其重要的运行参数,需要综合考虑经济性和气化效率来优化。材料的选择对热化学转化效果也有关键的影响。催化剂的设计可以显著改善热解和气化反应,有效的降低焦油的含量和提高氢气的产率,它们的稳定性和活性是工业应用的重要关注点。蒸汽的加入量和停留时间同样影响气体的产率。制氢和氢气提纯装置的不断优化,对降低能耗成本和提高产率非常重要。此外,化学链制氢技术是未来发展的关键,因此制备高性能廉价的载氧体是化学链制氢的重点。尽管在现有的技术基础上,制氢取得了一些突破,但仍然需要更大的科学突破,使其在效率和经济上具有一定的竞争力,并且能够大规模稳定的生产。综上,为了提高生物质热化学制氢技术的适用性,在未来应该重点关注高效低成本催化剂设计、设备的优化、焦油的处理、反应条件的优化、经济分析、大规模实施以及可持续评估等。随着国家大力发展新能源,生物质制氢必然是未来实现绿氢大规模生产的焦点。

参考文献 (References):

- [1] Eren BM, Taspinar N, Gokmenoglu KK, et al. The impact of financial development and economic growth on renewable energy consumption: Empirical analysis of India [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 663: 189–197.
- [2] Winter CJ. Into the hydrogen energy economy—milestones [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30: 681–685.
- [3] Zhang F, Zhao P, Niu M, et al. The survey of key technologies in hydrogen energy storage [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 14535–14552.
- [4] Verhelst S, Wallner T. Hydrogen-fueled internal combustion engines [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2009, 35: 490–527.
- [5] Gobatto P, Masi M, Toffolo A, et al. Numerical simulation of a hydrogen fuelled gas turbine combustor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36: 7993–8002.
- [6] Ekins P, Hughes N. The prospects for a hydrogen economy (1): Hydrogen futures [J]. *Technology Analysis & Strategic Management*, 2009, 21: 783–803.
- [7] Balat H, Kirtay E. Hydrogen from biomass—present scenario and future prospects [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 7416–7426.
- [8] Balla M, Wietschelb M. The future of hydrogen—opportunities and challenges [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34: 615–627.
- [9] John OM, Bockris. The hydrogen economy: Its history [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38: 2579–2588.
- [10] Maroufmashat A, Fowler M. Transition of future energy system infrastructure; Through power – to – gas pathways [J]. *Energies*, 2017, 10(8): 1089.
- [11] Yiin CL, Quitain AT, Yusup S, et al. Sustainable green pre-treatment approach to biomass-to-energy conversion using natural hydro-low-transition-temperature mixtures [J]. *Biore-source Technology*, 2018, 261: 361–369.
- [12] Terrell E, Theegala CS. Thermodynamic simulation of syngas production through combined biomass gasification and methane reformation [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(6): 1562–1572.
- [13] Wang G, Li J, Liu M, et al. Three-dimensional biocarbon framework coupled with uniformly distributed FeSe nanoparticles derived from pollen as bifunctional electrocatalysts for oxygen electrode reactions [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(38): 32133–32141.
- [14] Chen J, Fan Y, Jiaqiang E, et al. Effects analysis on the gasification kinetic characteristics of food waste in supercritical water [J]. *Fuel*, 2019, 241: 94–104.
- [15] Lv L, Zhu L, Li H, et al. Methanol-power production using coal and methane as materials integrated with a two-level adjustment system [J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2019, 97: 346–355.
- [16] Zhao B, O'Connor D, Zhang J, et al. Effect of pyrolysis temperature, heating rate, and residence time on rapeseed stem derived biochar [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 174: 977–987.
- [17] Wang G, Dai Y, Yang H, et al. A review of recent advances in biomass pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 15557–15578.
- [18] Sikarwar VS, Zhao M, Clough P, et al. An overview of advances in biomass gasification [J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 2939–2977.
- [19] Antunes E, Schumann J, Brodie G, et al. Biochar produced from biosolids using a single – mode microwave: Characterisation and its potential for phosphorus removal [J]. *Journal of Environmental Management*, 2017, 196: 119–126.
- [20] Varsha SSV, Vuppaladadiyam AK, Shehzad F, et al. Co-pyrolysis of microalgae and municipal solid waste: A thermogravimetric study to discern synergy during co-pyrolysis process [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 94: 29–38.
- [21] Patria RD, Rehman S, Vuppaladadiyam AK, et al. Bioconversion of food and lignocellulosic wastes employing sugar platform: A review of enzymatic hydrolysis and kinetics [J]. *Bioresource Technology*, 2022: 127083.
- [22] Yek PNY, Mahari WAW, Kong SH, et al. Pilot-scale co-processing of lignocellulosic biomass, algae, shellfish waste via thermochemical approach: Recent progress and future directions [J]. *Bioresource Technology*, 2022: 126687.
- [23] Demirbas A. Thermochemical conversion of mosses and algae to gaseous products [J]. *Energy Sources, Part A*, 2009, 31: 746–753.
- [24] Balat H. Prospects of biofuels for a sustainable energy future: A critical assessment [J]. *Energy Education Science and Technology Part A: Energy Science and Research*, 2010, 24: 85–111.
- [25] Ni M, Leung DYC, Leung MKH, et al. An overview of hydrogen production from biomass [J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87: 461–472.
- [26] Demirbas A. Partial hydrogenation effect of moisture contents on the combustion oils from biomass pyrolysis [J]. *Energy Sources, Part A*, 2008, 30: 508–515.
- [27] Tanksale A, Beltramini JN, Lu GM. A review of catalytic hydrogen production processes from biomass [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14: 166–182.
- [28] Demirbas A. Hydrogen-rich gases from biomass via pyrolysis and air-steam gasification [J]. *Energy Sources, Part A*, 2009, 31: 1728–1736.
- [29] Li S, Xu S, Liu S, et al. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen – rich gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8–10): 1201–1211.
- [30] Deng J, Zhou Y, Zhao Y, et al. Catalytic pyrolysis of pine needle biomass over Fe-Co-K catalyst for H₂-rich syngas production: Influence of catalyst preparation [J]. *Energy*, 2022, 244: 122602.
- [31] Kaewpanha M, Guan G, Ma Y, et al. Hydrogen production by

- steam reforming of biomass tar over biomass char supported molybdenum carbide catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(25): 7974–7982.
- [32] Qinglan H, Chang W, Dingqiang L, et al. Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(17): 8884–8890.
- [33] Jiang H, Wu Y, Fan H, et al. Hydrogen production from biomass pyrolysis in molten alkali [J]. *AASRI Procedia*, 2012, 3: 217–223.
- [34] Luo S, Guo J, Feng Y. Hydrogen-rich gas production from pyrolysis of wet sludge in situ steam agent [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(29): 18309–18314.
- [35] Guoxin H, Hao H, Yanhong L. Hydrogen-rich gas production from pyrolysis of biomass in an autogenerated steam atmosphere [J]. *Energy & Fuels*, 2009, 23(3): 1748–1753.
- [36] Arbogast S, Bellman D, Paynter JD, et al. Advanced biofuels from pyrolysis oil... Opportunities for cost reduction [J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106: 518–525.
- [37] Zhang Q, Chang J, Wang T, et al. Review of biomass pyrolysis oil properties and upgrading research [J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(1): 87–92.
- [38] Czernik S, French R, Feik C, et al. Hydrogen by catalytic steam reforming of liquid byproducts from biomass thermoconversion processes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(17): 4209–4215.
- [39] Zhang S, Li X, Li Q, et al. Hydrogen production from the aqueous phase derived from fast pyrolysis of biomass [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2011, 92(1): 158–163.
- [40] Parthasarathy P, Narayanan KS. Hydrogen production from steam gasification of biomass: Influence of process parameters on hydrogen yield – A review [J]. *Renewable Energy*, 2014, 66: 570–579.
- [41] Asadullah M. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications; A comparative critical review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2014, 40: 118–132.
- [42] Wei L, Xu S, Zhang L, et al. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32: 24–31.
- [43] Kaushal P, Tyagi R. Steam assisted biomass gasification—An overview [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2012, 90: 1043–1058.
- [44] Nipattummakul N, Ahmed II, Kerdsuwan Somrat, et al. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11738–11745.
- [45] 付鹏. 生物质热解气相产物释放特性和焦结构演化行为研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010: 100–109.
- FU Peng. Study on gas release characteristics and char structural evolution during pyrolysis and gasification of biomass[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010: 100–109.
- [46] Li WN, Li QH, Chen R, et al. Investigation of hydrogen production using wood pellets gasification with steam at high temperature over 800 °C to 1 435 °C [J]. *International Journal of Hydrogen Energy* 2014, 39: 5580–5588.
- [47] Zeng K, Gauthier D, Li R, et al. Combined effects of initial water content and heating parameters on solar pyrolysis of beech wood [J]. *Energy*, 2017, 125: 552–561.
- [48] Qin K, Lin WG, Jensen PA, et al. High-temperature entrained flow gasification of biomass [J]. *Fuel*, 2012, 93: 589–600.
- [49] Fremaux S, Beheshti SM, Ghassemi H, et al. An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 91: 427–432.
- [50] Wang J, Cheng G, You Y, et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of municipal solid waste (MSW) using NiO supported on modified dolomite [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 6503–6510.
- [51] Jin F, Sun H, Wu C, et al. Effect of calcium addition on Mg-AIO_x supported Ni catalysts for hydrogen production from pyrolysis-gasification of biomass [J]. *Catalysis Today*, 2018, 309: 2–10.
- [52] Zhang B, Zhang L, Yang Z, et al. Hydrogen-rich gas production from wet biomass steam gasification with CaO/MgO [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(29): 8816–8823.
- [53] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(22): 6911–6919.
- [54] Devi L, Ptasiński KJ, Janssen FJJG. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24(2): 125–140.
- [55] Gai C, Guo Y, Liu T, et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(5): 3363–3372.
- [56] Duman G, Akarsu K, Yilmazer A, et al. Sustainable hydrogen production options from food wastes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(23): 10595–10604.
- [57] Álvarez-Murillo A, Ledesma B, Román S, et al. Biomass pyrolysis toward hydrocarbonization. Influence on subsequent steam gasification processes [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2015, 113: 380–389.
- [58] Moon J, Mun TY, Yang W, et al. Effects of hydrothermal treatment of sewage sludge on pyrolysis and steam gasification [J]. *Energy Conversion and Management*, 2015, 103: 401–407.
- [59] Demirbas A. Diesel-like fuel from tallow by pyrolysis and supercritical water liquefaction [J]. *Energy Sources, Part A*, 2009, 31: 824–830.
- [60] Correa CR, Kruse A. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production – Review [J]. *The Journal of*

- Supercritical Fluids, 2018, 133: 573–590.
- [61] Okolie JA, Rana R, Nanda S, et al. Supercritical water gasification of biomass: A state-of-the-art review of process parameters, reaction mechanisms and catalysis [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(3): 578–598.
- [62] Demirbas A. Hydrogen production from carbonaceous solid wastes by steam reforming [J]. Energy Sources, Part A, 2008, 30(10): 924–931.
- [63] Demirbas A. Biorefineries: Current activities and future developments [J]. Energy Conversion and Management, 2009, 50: 2782–2801.
- [64] Nanda S, Isen J, Dalai AK, et al. Gasification of fruit wastes and agro-food residues in supercritical water [J]. Energy Conversion and Management, 2016, 110: 296–306.
- [65] Yanik J, Ebale S, Kruse A, et al. Biomass gasification in supercritical water: Part I. Effect of the nature of biomass [J]. Fuel, 2007, 86(15): 2410–2415.
- [66] Nanda S, Dalai AK, Kozinski JA. Supercritical water gasification of timothy grass as an energy crop in the presence of alkali carbonate and hydroxide catalysts [J]. Biomass and Bioenergy, 2016, 95: 378–387.
- [67] Nanda S, Gong M, Hunter HN, et al. An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 168: 84–96.
- [68] Nanda S, Reddy SN, Dalai AK, et al. Subcritical and supercritical water gasification of lignocellulosic biomass impregnated with nickel nanocatalyst for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(9): 4907–4921.
- [69] Nanda S, Dalai AK, Gökalp I, et al. Valorization of horse manure through catalytic supercritical water gasification [J]. Waste Management, 2016, 52: 147–158.
- [70] Safari F, Javani N, Yumurtaci Z. Hydrogen production via supercritical water gasification of almond shell over algal and agricultural hydrochars as catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(2): 1071–1080.
- [71] Lu YJ, Jin H, Guo LJ, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(21): 6066–6075.
- [72] Chen Y, Guo L, Cao W, et al. Hydrogen production by sewage sludge gasification in supercritical water with a fluidized bed reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(29): 12991–12999.
- [73] Cao W, Cao C, Guo L, et al. Hydrogen production from supercritical water gasification of chicken manure [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(48): 22722–22731.
- [74] Xu CC, Donald J. Upgrading peat to gas and liquid fuels in supercritical water with catalysts [J]. Fuel, 2012, 102: 16–25.
- [75] Rana R, Nanda S, Kozinski JA, et al. Investigating the applicability of Athabasca bitumen as a feedstock for hydrogen production through catalytic supercritical water gasification [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2018, 6(1): 182–189.
- [76] Yan M, Su H, Hantoko D, et al. Experimental study on the energy conversion of food waste via supercritical water gasification: Improvement of hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(10): 4664–4673.
- [77] Barati M, Babatabar M, Tavasoli A, et al. Hydrogen production via supercritical water gasification of bagasse using unpromoted and zinc promoted Ru/ γ -Al₂O₃ nanocatalysts [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 123: 140–148.
- [78] Rashidi M, Tavasoli A. Hydrogen rich gas production via supercritical water gasification of sugarcane bagasse using unpromoted and copper promoted Ni/CNT nanocatalysts [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2015, 98: 111–118.
- [79] Hu J, Galvita VV, Poelman H, et al. Advanced chemical looping materials for CO₂ utilization: A review [J]. Materials, 2018, 11(7): 1187.
- [80] 曾骥敏. 生物质化学链气化制取富氢低焦油合成气的研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019: 18–30+51–60.
- ZENG Jimin. Investigation of biomass chemical looping gasification for hydrogen-rich syngas production with low tar containing [D]. Nanjing: Southeast University, 2019: 18–30+51–60.
- [81] Hu Q, Shen Y, Chew JW, et al. Chemical looping gasification of biomass with Fe₂O₃/CaO as the oxygen carrier for hydrogen-enriched syngas production [J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 379: 122346.
- [82] 马忠. 化学链循环反应中铁基载氧体烧结失活机理及抑制机制研究 [D]. 南京: 东南大学, 2019: 78–98.
- MA Zhong. Sintering deactivation and inhibition mechanisms of iron-based oxygen carrier in chemical looping process [D]. Nanjing: Southeast University, 2019: 78–98.
- [83] Sun Z, Chen S, Hu J, et al. Ca₂Fe₂O₅: A promising oxygen carrier for CO/CH₄ conversion and almost-pure H₂ production with inherent CO₂ capture over a two-step chemical looping hydrogen generation process [J]. Applied Energy, 2018, 211: 431–442.
- [84] Ma S, Chen S, Zhu M, et al. Enhanced sintering resistance of Fe₂O₃/CeO₂ oxygen carrier for chemical looping hydrogen generation using core-shell structure [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6491–6504.
- [85] Jiang C, Jin X, Xu T, et al. Biomass chemical looping gasification for syngas production using modified hematite as oxygen carriers [J]. Journal of Environmental Sciences, 2023, 125: 171–184.