

·学科进展与展望·

可再生能源制氢与氢能动力系统研究

郭烈锦* 赵亮

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室,西安 710049)

[摘要] 可再生能源制氢与先进的分布式氢能动力系统相结合,可以解决可再生能源能流密度低、不稳定、不连续、随时间、季节和气候等变化而变化等难题,是21世纪世界能源科学技术发展的重要方向。本文重点阐述了太阳能半导体光催化分解水制氢、超临界水生物质催化气化制氢和新型氢能动力系统研究的现状与发展前景。

[关键词] 制氢,氢能动力系统,太阳能,生物质,光催化,超临界水

1 概述

我国西部地区蕴藏着丰富的自然能源包括化石与可再生能源资源。大力开发利用可再生能源,不仅可缓解西部边远地区能源特别是电力短缺问题,提高人民生活质量,而且可从源头上与生态环境的改善结合,调整产业结构,为经济和社会发展做贡献。可再生能源密度低、不稳定、不连续、随时间、季节和气候等变化而变化等缺点阻碍了它的低成本高效益大规模开发利用。氢具有无污染、可储存、可运输的特点,将可再生能源转化为氢能,并与先进的氢能动力系统相结合,可为解决可再生能源利用中所遇到的困难提供理想途径^[1]。

目前已知的可再生能源制氢方法主要包括:(1)利用可再生能源发电与富余电力电解水制氢;(2)太阳能光电化学直接分解水制氢;(3)太阳能高温集热及热化学复合方法分解水制氢;(4)生物质的热化学或生物化学气化制氢;(5)利用生理代谢过程产生分子氢的微生物制氢。

利用太阳能分解水制氢,氢作为能源使用经氧化放出能量后还原为水,是一种无害的良性循环,如能高效低成本地利用太阳光和水制氢,则可永久性解决人类能源供给问题。生物质是自然界最好的太阳能捕集器。实现高效、低成本的生物质制氢,亦可为人类提供长期、稳定的能源供给。针对我国西部

特点,发展速生高效能源作物种植农业及利用生物质制氢,可在改善生态环境、实现农业结构调整的同时,解决西部地区能源供应问题。两者都可以实现能源的完全可持续开发和利用,值得大力研究发展。下面重点阐述这两种在国际上受到高度重视、发展前景良好的可再生能源制氢方法的研究状况,并对氢能动力系统及其发展前景作简要介绍。

2 可再生能源制氢

2.1 太阳能半导体光催化分解水制氢

自1972年Fujishima和Honda^[2]在《Nature》杂志上发表TiO₂电极光催化可将水分解为氢气和氧气的结果以来,光催化研究受到世界上各国的广泛重视,西方发达国家投入了大量的资金和力量开展研究,使光催化科学研究得到迅速发展。30多年来已逐步形成太阳能化学转化光催化和环境光催化两大类。迄今,人类已知的借助光电过程用太阳光分解水制氢的途径主要有:(1)光电化学法;(2)均相光助络合法;(3)半导体光催化法。其中将TiO₂或CdS等光敏性半导体微粒直接悬浮在水中,进行光化学反应分解水制氢的半导体光催化方法最经济、清洁、实用而富有前途^[3]。

理论和实验证明利用太阳能光催化分解水是完全可行的,但实际中还有很多困难。迄今人们发现和研制的光催化剂大多仅在紫外光区稳定有效,而

* 1997年度国家杰出青年科学基金获得者。

国家自然科学基金资助项目。

本文于2002年4月24日收到。

紫外光仅占太阳光总能谱的不足5%。能够在可见光区使用的光催化剂几乎都存在光腐蚀,需使用牺牲剂进行抑制。寻找和制备高效稳定低成本的可见光催化剂是太阳能半导体光催化分解水制氢技术发展的关键。2001年《Science》杂志上连续报道了可见光催化剂研究方面所取得的一系列重要进展,其中Asahi等人^[4]采用在TiO₂中掺杂氮的方法形成化合物TiO_{2-x}N_x使TiO₂的吸收光谱移入可见光区($\lambda < 500\text{nm}$),并具催化活性,为新型可见光催化剂合成研究带来新的希望。Linkous^[5]等人在美国能源部氢能计划资助下设计了一种以Z型光催化体系为基础的双床反应体系,采用不同的光催化剂使还原反应床产氢而氧化反应床产氧,并在体系中加入一定的氧化还原介质使整个体系处于流动联通状态以保证体系的电中性,这不仅有效地阻止了氢与氧的复合,也使光生电荷与空穴有效分离,在较长波长下实现了光分解水制氢,提高了太阳能的利用效率,给新型光功能反应器的设计提供了新的思路。

进一步发展的方向主要是:(1)探索改变已知半导体光催化剂的制备或改性处理与表面修饰方法,提高光生电子-空穴的分离效率,抑制电子空穴的重新结合,以提高光催化剂的本征量子效率;(2)合成新型可见光催化剂和特殊结构的复合光催化剂以实现可见光区的高效光催化反应;(3)研究构建高效光催化反应体系,如Z型光催化反应体系与双床光催化体系等双光系统。急待解决的关键问题有:(1)揭示各种光催化剂分解水的机理及其催化活性与结构的关系,指导新型高效催化剂的合成;(2)建立辐射能量衡算式,确定多相光催化反应体系中辐射能量传递及分布的规律以指导高效光催化反应器的设计;(3)探索最佳反应条件及优化光催化反应体系。

2.2 超临界水中生物质催化气化制氢

生物质制氢方法可分为三类,即生物质热化学气化法;生物质液化后再转化制氢法;微生物化学分解法,包括微生物厌氧消化、发酵及新陈代谢法等。热化学气化法在效率、成本、规模化等方面更有优势,其中尤以超临界水气化方法在气化效率、产品品质及环境友好性等方面更为优越^[6]。

1977年美国MIT的Modell^[7]最先报道了木材在超临界水中气化的研究,并于1978年获得了发明专利,随后美国夏威夷大学HENI的Antal^[8]等持续开展了更为系统深入的研究,并提出生物质的超临界水气化制氢的新构想。在超临界水中进行生物质的催化气化,生物质气化率可达100%,产物中氢气的

体积百分含量甚至可超过50%,反应不生成焦油、木炭等,不会造成二次污染。对于含水量高的湿生物质可直接气化,不需高能耗的干燥过程。除Antal课题组外,国际上正在进行超临界水生物质气化制氢研究的主要单位还有美国能源部太平洋西北实验室(PNL)的Elliott课题组与日本国立资源与环境研究所(NIRE)的Minowa课题组等,他们的研究结果揭示了不同的生物质原料及反应条件对气化作用的影响规律。在美国能源部氢能项目的资助下General Atomics公司正在努力将超临界水生物质气化制氢技术推向大规模中试及工业化应用。

该领域进一步研究的方向是:(1)探索研究湿生物质超临界水氧化与气化制氢过程中的反应机理、反应路径和反应动力学的精确确定与选择性气体生成控制技术;(2)研究各种催化剂的催化机理,寻找及制备高效、长寿、低成本的催化剂及其支撑材料;(3)研究和设计高浓度生物质混合液的超临界水催化气化反应系统,获取典型生物质的气化及各种因素的影响规律、碳平衡以及有机物破坏率等的的数据,确定最佳反应条件;研究寻找系统工业放大的准则。尚需解决的关键问题有:(1)反应中间产物的分离与分析测量;(2)高浓度生物质混合液的高压多相混输;(3)连续式反应器器壁的结渣、腐蚀与防护等。

近年来我们在上述两个方向上持续开展了一系列的理论和实验研究工作,研制成功了超临界水中生物质催化气化制氢、太阳能半导体光催化分解水制氢的实验装置,建成配套的化学反应与分析实验室。在生物质的超临界水催化气化制氢方面已基本实现生物质模型化合物、原始生物质锯屑的完全气化实验,获得了最佳反应条件和操作参数及其对气化结果的影响规律^[1,6]。在半导体光催化分解水制氢方面,已经在紫外光区获得好于文献报道的结果,对新型可见光催化剂和高效可见光多相催化反应体系的研究也展现较好的前景,目前正组织力量积极攻关^[1,3]。

3 氢能动力系统

广义的氢能动力系统可以指从氢能生产、储运、到最终使用装置的各种氢综合能源动力体系。以太阳能半导体光催化分解水制氢、超临界水中生物质气化制氢等为代表的可再生能源高效制氢技术,以纳米碳储氢、高温合金储氢等为代表的高效储氢技术以及以各种燃料电池、燃气轮机等为代表的氢能利用技术等都是当前氢能动力系统构成部件研究中

的热点问题。更为重要的是要创造、设计出新的氢能动力循环系统构成^[1],提出科学合理的系统分析与评价的标准(包括能量传递、环境影响分析评价与综合资源、能源、环境与经济一体化评价体系)等,建立氢能-动力循环系统模型与优化准则。

基于可再生能源制氢的分布式氢能动力系统,可从根本上解决可再生能源能流密度低、稳定性、连续性差以及系统长期稳定运行困难等难题,同时可根据需要机动灵活地将氢能转化为电能、机械能、热能及化学能等供人们使用。这种系统可以利用至今尚未有效利用起来的可再生能源资源,克服西部偏远地区能源电力的难于输送与供应不足等困难,加快边远贫困地区人民脱贫致富的步伐。同时也有利于建立我国可持续发展的能源供应体系,将分布式氢能动力系统与工业大电网有效结合,构建“打不烂的电网”,保证国家安全与社会安定^[1]。

4 结论

新型氢能动力系统的研究无疑将成为 21 世纪能源科学技术发展的重要方向,高效、低成本地实现可再生能源制氢是建立可持续发展氢能动力系统的基础与关键。以太阳光为能源用半导体光催化方法直接分解水制氢以及以生物质为原料利用超临界水催化气化制氢这两种方法,具有突出的优势和良好的工业应用前景,已被国际能源机构(IEA)的 Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen^[9]及美国能源部(DOE)的 Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program^[10]等许多国际大型氢能研究计划列为重要研究方向,我国应该在有关科技发展规划中及

时布局,加强基础研究,力争早日有所突破,以掌握未来能源科学技术发展中的主动权。

参 考 文 献

- [1] 郭烈锦,赵亮.基于可再生能源的分布式多目标供能系统(一)(二)[J].西安交通大学学报,2002,36(5):441—451.
- [2] Fujishima A, Honda K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode [J]. Nature, 1972, 238:37—38.
- [3] 黄曙良.半导体光催化分解水制氢的实验研究[D].西安,西安交通大学硕士学位论文.2002.
- [4] Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T et al. Visible-Light Photocatalysis in Nitrogen-Doped Titanium Oxides [J]. Science, 2001, 293 (5 528): 269—271.
- [5] Linkous C A, Slattery D K. Solar Photocatalytic H₂ Production from Water Using a Dual Bed Photosystem[A]. Proceedings of the 2001 Hydrogen Program Review [C], NREL/CP-570-30535.
- [6] Guo L, Hao X, Chen X. Mechanism and Kinetics of Hydrogen Production by Catalytic Gasification of Biomass in Supercritical Water [A]. Proc of the Russian National Symposium on Power Engineering [C]. Kazan, Russia: Kazan State Power Eng. University, 2001, 266—277.
- [7] Modell M. Reforming of Glucose and Wood at the Critical Conditions of Water [A]. American Society of Mechanical Engineers, Paper n77-ENAs-2 [C]. 1977, July 11—14: 8.
- [8] Antal Jr M J, Allen S G, Schulman O et al. Biomass Gasification in Supercritical Water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2000, 39(11): 4 040—4 053.
- [9] IEA. IEA Agreement on the Production and Utilization of Hydrogen-2000 Annual Report [EB/OL]. <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/iea/pdfs/2000-annual-report.pdf>, 2001 - 09 - 27.
- [10] U S Department of Energy. A Multiyear Plan for the Hydrogen R&D Program-Rationale, Structure and Technology Roadmaps [EB/OL]. <http://www.eren.doe.gov/hydrogen/pdfs/bk28424.pdf>, 2000 - 04 - 25.

HYDROGEN PRODUCTION USING SOLAR ENERGY AND THE STUDY ON HYDROGEN POWER SYSTEM

Guo Liejin Zhao Liang

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049)

Abstract The integration of hydrogen production using renewable energy and advanced distributed hydrogen power systems may satisfactorily solve the problems met in the utilization of renewable energy, such as low density, instability, discontinuity and changing with time, season and climate, so it becomes an important trend of energy science and technology in the world. This paper presents some comments on the status and prospect of hydrogen production researches especially by photocatalytical splitting water and thermochemical catalytic gasification of biomass in supercritical water, and makes some suggestions to build up novel power system based on hydrogen from renewable energy.

Key words hydrogen production, hydrogen power system, solar energy; biomass, photocatalytic, supercritical water