

引用格式:丁川,羊省儒,李叶青,等. 沼气制氢工艺研究进展[J]. 北京化工大学学报(自然科学版),2021,48(5):1-10.

DING Chuan, YANG XingRu, LI YeQing, et al. Review of methods of hydrogen production from reforming of biogas[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021,48(5):1-10.

# 沼气制氢工艺研究进展

丁 川<sup>1</sup> 羊省儒<sup>1</sup> 李叶青<sup>1\*</sup> 周红军<sup>1</sup> 江 皓<sup>1</sup> 徐 泉<sup>1</sup> 冯 璐<sup>2</sup>

(1. 中国石油大学(北京) 新能源与材料学院 生物燃气高值利用北京市重点实验室, 北京 102249;

2. 挪威生物经济研究院, 挪威 奥斯 1431)

**摘 要:** 沼气是具有巨大发展潜力的清洁可再生能源,可作为生物天然气的来源。利用沼气提纯得到天然气品质的甲烷制氢或沼气原料直接制氢具有可持续和环境友好等优点,而沼气中杂质的去除、催化剂以及操作条件的优化是提高沼气制氢反应效率和选择性的重点。系统综述了目前主要的几种沼气制氢工艺的研究进展。较优的沼气制氢工艺包括:将沼气提纯得到的甲烷通过催化裂解法制氢,可避免生成  $\text{CO}_x$ ;消耗沼气主要成分  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  制氢的干重整法;能够结合  $\text{H}_2$  的分离和纯化、 $\text{CO}_2$  捕集和热整合的化学链重整技术。通过高效的工艺利用沼气制取氢气,对促进生物天然气产业的发展、提高可再生能源的使用率以及实现碳减排具有重要意义。

**关键词:** 沼气; 制氢; 水蒸气重整; 干重整; 化学链重整

**中图分类号:** S216 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.05.001

## 引 言

随着化石燃料的不断开采和日趋枯竭,人类面临着严峻的环境污染问题和能源危机,寻求一种可再生、洁净的能源刻不容缓。在各种可替代的清洁燃料中, $\text{H}_2$  是一种很有前途的绿色燃料,因为它具有高的热值,最终燃烧的副产物为水,无温室气体  $\text{CO}_2$  产生。但由化石燃料制  $\text{H}_2$  会排放大量的  $\text{CO}_2$ , 因此利用可再生资源制氢如电解水制氢、沼气制氢等近年来逐渐受到人们的重视。

沼气由有机物厌氧降解产生,可以作为天然气和化石燃料的替代品<sup>[1]</sup>。沼气来源广泛、产量大<sup>[2-3]</sup>,是一种可以不断再生、使用较为方便的新能源<sup>[4]</sup>。沼气一般含有 35%~75% (体积分数,下同) 的甲烷和 25%~55% 的二氧化碳,也存在少量  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等物质<sup>[1]</sup>。沼气经过提纯及  $\text{CO}_2$  分离可获得天然气品质的甲烷,可以作为生物天然气的

来源。沼气生产氢气的生命周期评价结果表明,该体系具有环保和经济优势,因此可将沼气作为持续生产氢气的一种生态友好的来源<sup>[5]</sup>。沼气制氢不但可以最大限度地避免对环境的污染,防止出现温室效应,还能减少制氢工艺对化石燃料的依赖,是生产高能量密度燃料的一种升级换代的新方法。本文对当前主要的沼气提纯技术和沼气制氢工艺进行了介绍和比较,并展望了沼气制氢技术的发展前景。

## 1 沼气提纯技术概述

表 1 对沼气和生物天然气的组成进行了对比。沼气的主要成分是甲烷,但是还含有一些可能损害沼气燃料质量的杂质(如  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$ ),因此根据不同利用技术的要求,采用提纯技术来控制杂质含量是必要的。生物天然气是一种与常规天然气组成和热值相似的可再生燃气,可由畜禽粪便和农业废弃物等有机物质厌氧发酵产生沼气,再对沼气进一步提纯净化得到。若通过沼气提纯技术制取生物天然气  $6 \times 10^4 \text{ m}^3/\text{d}$ ,那么每年温室气体中将减少 45.8 万吨  $\text{CO}_2$  排放量,在降低其他碳基化石燃料造成的环境污染方面发挥着重要作用<sup>[6]</sup>。

沼气提纯技术主要有吸收法、变压吸附法、膜分离、生物法和低温分离等。其中吸收法分为物理吸收和化学吸收,物理吸收基于不同气体在液体溶剂

收稿日期: 2021-05-18

基金项目: 中国石油天然气集团有限公司-中国石油大学(北京)战略合作科技专项(ZLZX2020-04); 中国石油大学(北京)科研基金(2462020BJRC003/2462020YXZZ018)

第一作者: 男, 1989 年生, 博士生

\* 通信联系人

E-mail: liyeqingcup@126.com

表 1 沼气与生物天然气的组成对比<sup>[7-8]</sup>  
Table 1 Comparison of the composition of biogas and bio-methane<sup>[7-8]</sup>

组成	数值		
	沼气 (填埋场)	沼气(有 机废物)	生物天然 气
$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	35 ~ 65	60 ~ 70	$\geq 95$
$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	15 ~ 40	30 ~ 40	2
$\varphi(\text{H}_2)/\%$	0 ~ 3	0	0
$\varphi(\text{H}_2\text{O})/\%$	1 ~ 5	1 ~ 5	0
$\varphi(\text{N}_2)/\%$	15	0.2	0
$\varphi(\text{O}_2)/\%$	0 ~ 5	0	1
$\varphi(\text{NH}_3)/10^{-6}$	5	100	0
$\varphi(\text{H}_2\text{S})/10^{-6}$	0 ~ 100	0 ~ 4 000	0.006
低位热值/( $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ )	16	23	31.74

中具有不同溶解度的分离原理,而由于水是一种价格低廉且高效的溶剂,因此加压水洗作为一项成熟的技术在工业上得到了广泛的应用。压缩后的沼气从底部进入吸收塔,水逆流进入,加压水洗通常在 0.4 ~ 1.0 MPa 下进行,由于 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 在水中的溶解度比 CH<sub>4</sub> 高,可以同时从沼气中脱除。Wang 等<sup>[9]</sup>认为离子液体在吸收法中具有巨大的发展潜力,使用离子液体作为溶剂可降低传统加压水洗的溶剂成本。化学吸收则基于气体和溶剂之间的化学反应,一般采用醇胺溶液或无机碱溶液脱除 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S。变压吸附利用加压时吸附剂对不同气体吸附程度的差异以及降压时吸附剂的再生,实现气体分离和吸附剂的循环使用,是一项在工业上广泛使用的技术,可获得高达 97% 的甲烷浓度和 94% 的甲烷回收率<sup>[10]</sup>。

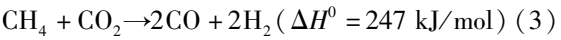
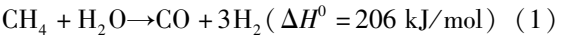
膜分离是利用膜的选择透过性进行分离的技术,分离的动力来自于膜两侧的压差。膜分离典型的工作压力为 0.7 ~ 2.0 MPa,为了获得更高的甲烷纯度,管束通常以两级或三级级联的方式连接,与单级相比,多级级联可得到 99% 的高甲烷回收率和 95% ~ 99% 的甲烷纯度<sup>[11]</sup>。生物法通过产甲烷菌将 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>4</sub> 以实现甲烷富集的目的,该方法的主要瓶颈在于 H<sub>2</sub> 的气液传质以及有效输入系统的方法<sup>[12]</sup>。低温分离技术是基于沼气中各组分的液化温度和压力的差异而发展起来的一种新方法,能够实现杂质去除及甲烷液化<sup>[13]</sup>,然而低温分离所需的换热器和压缩机大大增加了投入成本和能耗。目前,上述工艺中的低温分离技术和生物法仍在开发中,无法以商业规模实施。膜技术已在工

业上广泛应用,但在沼气提纯的其他步骤(如脱硫、干燥和挥发性有机物去除)中使用较少,未来膜材料的发展可集中于对沼气杂质组分的针对性脱除。

2 沼气制氢工艺

2.1 水蒸气重整法制氢

传统的沼气制氢工艺为去除重整炉上游的 CO<sub>2</sub> 和其他杂质(例如 H<sub>2</sub>S),将沼气提纯为天然气质量甲烷,之后经过提纯的沼气在重整反应器中生成 H<sub>2</sub>。在标准条件(101.235 kPa, 25 ℃)下,CH<sub>4</sub> 和 H<sub>2</sub>O 发生反应如式(1)所示。生成的 CO 继续与 H<sub>2</sub>O 发生水煤气反应,进一步生成 H<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>(式(2))。其中,沼气中部分 CH<sub>4</sub> 会与 CO<sub>2</sub> 进行甲烷干重整反应,生成 H<sub>2</sub> 和 CO(式(3))。



Ni 具有高的催化活性和选择性,为常用催化剂,但存在易积炭和易烧结等问题,可通过添加贵金属和改变载体来修饰催化剂结构,减少积炭,提高稳定性以达到改善催化剂性能的目的。Jaiswar 等<sup>[14]</sup>将金属 Pt 掺杂于 Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 催化剂中,金属 Pt 的加入使得活性位点更加分散,当 Pt 掺杂质量分数为 0.1% 时,催化剂的活性最高。李吉刚等<sup>[15]</sup>使用浸渍热分解法制备 NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂,在反应温度 550 ℃ 下,CH<sub>4</sub> 转化率达到 95%,催化剂可保持稳定性达到 300 h。Lu 等<sup>[16]</sup>为降低重整温度和延长催化剂寿命,采用电催化辅助和 Ni-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO 催化剂,在反应温度 600 ℃ 下,CH<sub>4</sub> 转化率达 96.4%,H<sub>2</sub> 产率为 75.3%。因此,可通过对催化剂进行掺杂改性以及运用不同的辅助方法如微波和电催化对水蒸气重整法进行改进。

吸附强化水蒸气重整是将水蒸气重整、CO<sub>2</sub> 捕集、H<sub>2</sub> 生产和纯化等技术相结合的制氢工艺。相比于传统的天然气原料,沼气和存在更多的 CO<sub>2</sub>,会带来积炭问题,也不利于水煤气反应向产氢的方向进行。通过添加 CO<sub>2</sub> 吸附剂使得重整反应平衡发生改变,提高了烃类转化率和 H<sub>2</sub> 产量,且吸热重整过程消耗吸附过程中释放的热量从而降低了能耗<sup>[17]</sup>。在常规水蒸气重整过程中,原料中 CH<sub>4</sub> 分压越高越有利于 H<sub>2</sub> 产生,但在吸附强化沼气水蒸气重整制氢过程中,吸附剂能有效地将沼气中的 CO<sub>2</sub> 脱除并

得到较高的 H<sub>2</sub> 纯度和产率<sup>[18]</sup>。

CaO 基吸附剂由于价廉易得、吸附能力良好而得到广泛的应用。刘昊等<sup>[19]</sup>采用纳米 CaO 基 CO<sub>2</sub> 吸附剂脱除产物中的 CO<sub>2</sub>, 改变重整反应的化学平衡, 使反应向生成 H<sub>2</sub> 的方向移动, 当  $p = 0.1\text{ MPa}$ 、 $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、水碳物质的量比为 4、CO<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 体积比为 0.43 时, CO<sub>2</sub> 移除率为 0.95, 产物中 H<sub>2</sub> 的浓度高达 93%。与传统的不使用吸附剂的强化重整工艺相比, 使用纳米 CaO 吸附剂增强的沼气蒸气重整工艺可在较低的温度条件下制取得到低 CO 浓度的高纯氢气, 显示出更好的技术优势。

由于吸附强化的水蒸气重整过程是不连续的, 需要在吸附剂与 CO<sub>2</sub> 饱和后进行再生, 所以大部分工艺都是在固定床中进行的, 常见的反应器类型和催化剂性能如表 2 所示。Phuakpunk 等<sup>[17]</sup>使用循环流化床反应器来连续生产氢气, 重整和吸附剂再生同时进行, 提高了 H<sub>2</sub> 的生产效率, 克服了传统水蒸气重整工艺在 H<sub>2</sub> 产率和纯度方面的不足, 具有较好的技术优势。CaO 基吸附剂面临着循环使用后吸附量和机械强度减小的问题, 可通过水合处理、前驱体的修饰、热预处理和在载体中加入掺杂助剂等方法增强 CaO 基吸附剂的长期稳定性和抗烧结能力<sup>[29]</sup>。

表 2 吸附强化水蒸气重整工艺反应器类型及催化剂性能  
Table 2 Reactors and catalyst performance in adsorption enhanced steam reforming

反应器类型	催化剂	吸附条件	再生条件	循环次数	CO <sub>2</sub> 吸附量/ (g·g <sup>-1</sup> )	参考文献
固定床	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> -CaO	690 ℃, 60 min, 15% CO <sub>2</sub>	950 ℃, 10 min, N <sub>2</sub>	7	0.660	[20]
流化床	CaO/CaZrO <sub>3</sub>	650 ℃, 30 min, 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	850 ℃, 5 min, N <sub>2</sub>	20	0.484	[21]
-	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /M <sub>x</sub> O <sub>y</sub> -CaO	650 ℃, 15 min, 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	900 ℃, 8 min, N <sub>2</sub>	122	0.311	[22]
固定床	NiO-CaO	600 ℃, 30 min, 15% CO <sub>2</sub>	850 ℃, 30 min, N <sub>2</sub>	10	0.276	[23]
固定床	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub> -CaO	600 ℃, 30 min, 15% CO <sub>2</sub>	850 ℃, 30 min, N <sub>2</sub>	10	0.227	[23]
固定床	Zr-CaO-Ni	850 ℃, 30 min, 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	850 ℃, 30 min, N <sub>2</sub>	10	0.290	[24]
固定床	Ce-CaO-Ni	850 ℃, 30 min, 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	850 ℃, 30 min, N <sub>2</sub>	10	0.230	[24]
固定床	La-CaO-Ni	850 ℃, 30 min, 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	850 ℃, 30 min, N <sub>2</sub>	10	0.240	[24]
固定床	CaO-Ca <sub>9</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>18</sub> @Ca <sub>5</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>14</sub> /Ni	650 ℃, 50 min, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_4) = 3$	800 ℃, 45 min, N <sub>2</sub>	40	0.260	[25]
固定床	Ni/CaO-Ca <sub>5</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	650 ℃, 20 min, 15% CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	800 ℃, 10 min, N <sub>2</sub>	50	0.445	[26]
固定床	Ni/CaO	650 ℃, 60 min, $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CH}_4) = 3$	850 ℃, 60 min, N <sub>2</sub>	200	0.099	[27]
-	CaA <sub>40</sub> Al	690 ℃, 45 min, 15% CO <sub>2</sub>	900 ℃, 20 min, N <sub>2</sub>	60	0.400	[28]

“-”表示文献中未提及。

2.2 干重整法制氢

干重整法能利用沼气中的主要成分 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 制氢, 但沼气中的 H<sub>2</sub>S 和硅氧烷等杂质会导致催化剂中毒以及设备损坏。Elsayed 等<sup>[30]</sup>研究了硅氧烷对沼气干重整的影响, 将二氧化硅涂覆在 Ni-Mg/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 催化剂上, 模拟由硅氧烷引起的 1 周、1 个月和 6 个月的二氧化硅累积, 结果表明, 在重整反应之前需要去除大量的硅氧烷才能保持催化剂的活性超过 6 个月。硫会导致大多数金属催化剂严重中毒, 即使在非常低的浓度下, 硫也会吸附在金属催化剂的表面<sup>[31]</sup>。因此, 在干重整之前需将沼气提纯, 提纯后沼气中的 CH<sub>4</sub> 与 CO<sub>2</sub> 发生反应, 在催化剂的作用下得到 CO 和 H<sub>2</sub>(式(3))。

贵金属催化剂具有良好的抗积炭性能和催化活

性, 但是它们的高成本限制了其工业应用。因此, 非贵金属 (Ni, Fe 和 Co) 催化剂作为低成本替代材料备受关注, 其中 Ni 催化剂已实现大规模的工业应用, 但 Ni 催化剂容易积炭, 可通过掺杂贵金属提高其催化性能。在干重整法中 Rh-Ni 双金属催化剂比单金属 Ni 催化剂具有更高的活性、抗积炭和抗硫性能; Pt-Ni 双金属催化剂对 CO 的吸附强度显著降低, 从而避免了活性中心 CO 中毒; Co 和 Ni 的电子构型相似, Co-Ni 双金属催化剂易形成双金属合金纳米颗粒, 可在较低温度的干重整反应中展现良好的催化性能<sup>[32]</sup>。Sharma 等<sup>[33]</sup>使用质量分数 7% 的 Ni-4% Co/TiO<sub>2</sub> 双金属催化剂进行沼气重整研究, 当反应温度为 900 ℃ 时, CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化率分别为 87.13% 和 92.6%, H<sub>2</sub> 产率 41.1%。García-Diéguez



等<sup>[34]</sup>的结果表明,在氧化铝负载的 Ni 催化剂上添加 Rh 可以改变 Ni 的电子性质,Rh-Ni 催化剂上的碳扩散程度明显低于单金属 Ni 催化剂,这是因为双金属催化剂中 Ni 的分散度较高,能够保持催化活性和稳定性。Theofanidis 等<sup>[35]</sup>发现当 Fe、Ni 物质的量比为 0.7 时,Fe-Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 双金属催化剂的重整活性较高,同时生成的 FeO<sub>x</sub> 中的晶格氧能够氧化催化剂上的积炭生成 CO,提高了催化剂的稳定性。具有 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 构型的尖晶石型铁氧体化合物的结构稳定,可与过渡金属发生相互作用,提高活性组分的分散度和抗烧结性能。周亮等<sup>[36]</sup>开展了尖晶石 MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Co、Cu、Mg) 催化沼气重整制氢研究,发现在 800 °C、CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 等体积比、气时空速为 6 000 h<sup>-1</sup> 时,尖晶石 CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 表现出最优的催化性能,H<sub>2</sub> 和 CO 选择性分别为 87.60% 和 89.79%。

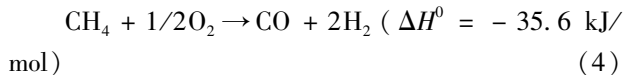
此外,还可利用由固体废物制备的催化剂实现沼气的高值利用。Chamoumi 等<sup>[37-38]</sup>设计了一种以钛铁矿冶金残渣为载体的新型镍基催化剂(Ni-UGSO),结果表明与尖晶石型铁氧体催化剂相比,Ni-UGSO 具有更高的 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 转化率和 H<sub>2</sub> 收率,在 810 °C 下,CH<sub>4</sub> 的转化率为 87%,产物中 H<sub>2</sub>、CO 物质的量比接近 1,积炭较少。Cheng 等<sup>[39]</sup>使用从棕榈叶中提取油后剩下的空壳作为载体,通过浸渍法合成了 Ni-Co 催化剂,在 900 °C 时可达到 80% 的 CH<sub>4</sub> 转化率,由于催化剂中存在 CaO 和 K<sub>2</sub>O 物种,增强了活性金属的分散性并减少了积炭。另外,通常用作催化剂载体的 SiO<sub>2</sub> 也可以从其他固体废物如粉煤灰中合成<sup>[40]</sup>。这些研究为提高固体废物的利用价值、降低催化剂制备成本提供了新的途径。

沼气除了在重整之前需要进行脱硫处理外,重整催化剂的抗硫性能也十分重要,将具有抗硫能力的贵金属 Rh、Pt、Au、Pd 与 Ni 催化剂结合可达到抗硫的目的。Kantserova 等<sup>[41]</sup>研究了含体积分数 3 500 × 10<sup>-6</sup> 的 H<sub>2</sub>S 的水蒸气重整、干重整和部分氧化重整体系中,负载在 CeO<sub>2</sub> 上的 Ni-Cu、Ni-Pt、Ni-Pd 催化剂的抗硫性能,结果表明 Ni-Pt 和 Ni-Pd 催化剂的抗硫中毒能力强于 Ni-Cu 催化剂。Theofanidis 等<sup>[42]</sup>将 Rh(质量分数小于 1%) 掺杂至 Ni 催化剂中,结果表明形成的 Ni-Rh 合金能够抑制 H<sub>2</sub>S 的分解,H<sub>2</sub>S 以分子形式被吸附且催化剂再生过程中吸附的 H<sub>2</sub>S 可快速解吸。Gaillard 等<sup>[43]</sup>制备了 Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,考察了催化剂在催化反应过程中的抗硫性能,在 H<sub>2</sub>S 体积分数为 50 × 10<sup>-6</sup> 的条件下,

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂迅速失活,而 Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂只吸附了少量的硫,表现出较好的抗硫性能。因此,沼气干重整工艺可使用掺杂了具有抗硫性能的贵金属或过渡金属的 Ni 基催化剂来实现抗硫性能的提升。

### 2.3 部分氧化重整法制氢

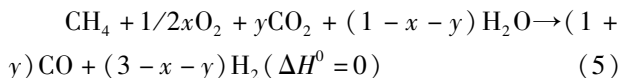
部分氧化重整是在催化剂的作用下,用沼气提纯后得到的甲烷与氧气反应制取氢气,同时生成 CO,如式(4)所示。



部分氧化重整制氢反应温度一般在 750 ~ 900 °C<sup>[44-45]</sup>,在高空速下部分氧化重整可以有效运行,所需反应器体积因此变小,减少了设备投资。但部分氧化重整制氢存在许多问题,限制了其在沼气制氢中的实际应用。沼气部分氧化重整制氢需要提供大量的氧气,如果直接利用空气则会引进其他气体,需要进一步提纯和净化;如使用纯氧,则增大了操作系统爆炸的可能性,还需要额外增加设备投资。沼气部分氧化重整制氢的出口气中仍有大量的一氧化碳,不利于需要高浓度氢气设备的使用。

### 2.4 自热重整法制氢

自热重整法是将沼气、H<sub>2</sub>O 和 O<sub>2</sub> 按特定比例混合,在反应器体系内同时发生吸热的水蒸气重整反应和放热的部分氧化重整反应,从而实现反应体系的自供热。该方法使反应器内部温度得到了有效平衡,避免了催化剂床层局部温度过高而导致的催化剂失活,具体反应如式(5)所示。

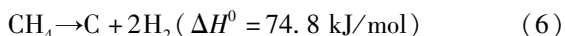


自热重整工艺主要使用高机械强度和高催化活性的 Ni 催化剂,也可掺杂贵金属从而进一步提高催化剂的性能。Sepehri 等<sup>[46]</sup>考察了 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂中 Ni 的不同质量分数对自热重整法的影响,发现当 Ni 含量为 20% 时,甲烷的转化率最高,在 Ni 含量为 25% 时,氢气的产量最高,当反应温度为 700 °C、反应 20 h 后,Ni 含量为 20% 的 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂仍能表现出良好的活性。Montenegro Camacho 等<sup>[47-48]</sup>对使用 15% Ni-0.05% Rh/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SiSiC 催化剂的沼气制氢装置进行了建模和仿真,在实验室、中试、工厂 3 种规模下均可以达到较高的甲烷转化率(> 95%)和氢气产量(50 Nm<sup>3</sup>/h)。Chen 等<sup>[49]</sup>合成了 Rh-Pt/钙钛矿催化剂,在 H<sub>2</sub>O 与甲烷物质的量比为 1.2、O<sub>2</sub> 与甲烷物质的量比为 0.79、反应温度 650 °C

时  $\text{CH}_4$  转化率达 99.9%,  $\text{H}_2$  产率为 73%, 运行 60 h 后, 催化剂还能维持催化活性。Yan 等<sup>[50]</sup> 合成了  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 发现在  $\text{CH}_4$ 、空气、 $\text{H}_2\text{O}$  物质的量比为 1:1:2、反应温度为 650 °C 的条件下,  $\text{CH}_4$  转化率为 99%。目前, 通过自热重整法制取的反应物中存在一氧化碳和二氧化碳杂质气体, 氢气浓度过低, 同时纯氧成本高、反应机理复杂等都是制约自热重整法实际应用的关键因素。

## 2.5 催化裂解法制氢

沼气催化裂解制氢是将沼气提纯得到甲烷之后再催化裂解制得氢气, 能够避免  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的生成, 反应如式(6)所示。甲烷是具有正四面体结构的惰性烃, 它的热解反应在没有催化剂的情况下只能在 1 200 °C 以上发生。目前, 催化裂解法使用的主要催化剂有镍基催化剂、铁基催化剂以及掺杂贵金属的催化剂<sup>[51]</sup>。



Bayat 等<sup>[52]</sup> 研究了  $\text{Ni-Fe-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在 550 ~ 800 °C 下的催化裂解性能, 发现添加铁可提高碳的扩散速度, 添加铜可增强甲烷在催化剂表面的吸附, 铜与石墨结构之间的结合进一步阻碍碳层在 Ni 表面上的形成, 抑制了催化剂的失活。Rastegarpahan 等<sup>[53]</sup> 研究了 La、Ce、Co、Fe 和 Cu 掺杂的  $\text{Ni}/\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 发现掺杂 Cu 的催化剂表现出最佳的活性, 甲烷转化率大于 80%。Pinilla 等<sup>[54]</sup> 为了模拟连续过程, 在流化床反应器中进行了沼气催化分解实验, 结果表明 1  $\text{m}^3/\text{h}$  的原料沼气可生产 0.48  $\text{m}^3/\text{h}$  的氢气, 72.9 g 含质量分数 6.8%  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的碳材料, 该工艺通过同时生成  $\text{H}_2$  和具有较高附加值的碳纳米材料而获得良好的经济效益。Machhammer 等<sup>[55]</sup> 估计了催化裂解法制氢的产品成本为 2 600 ~ 3 200 欧元/t (取决于副产品碳的预计收入), 而蒸气重整制氢的产品成本为 2 000 欧元/t。由于此工艺运行达到所需的高转化率以及高工艺温度的经济成本上的问题, 催化裂解法制氢尚未大规模商业化, 而在目前大量  $\text{CO}_x$  排放的情况下, 催化裂解法制氢工业规模发展的紧迫性尤为突出。

澳大利亚 Hazer 公司的流化床工艺专利使用铁矿石 ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 分解天然气以产生氢气。该工艺可通过调节反应器中的压力、温度和质量流量来控制  $\text{H}_2$  的产率和产品碳的质量。他们在实验室规模上实现了图 1 所示的具有不同压力级的三级逆流流化床系统, 并计划在 2021 年建设一个试验工

厂<sup>[56]</sup>。此方法以沼气为原料制氢, 副产石墨, 氢气可用于当地加氢站, 提供了一种沼气高值利用的实际应用思路。

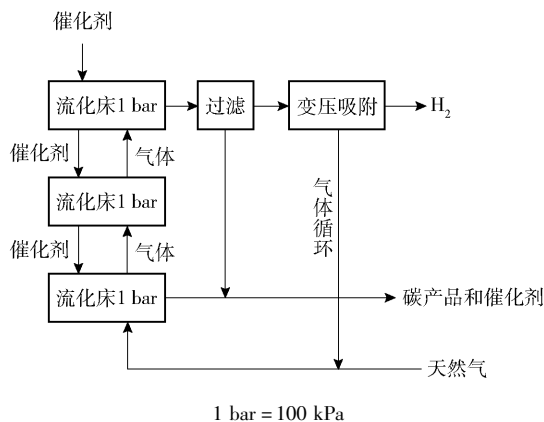


图1 Hazer 工艺参数和流程示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 1 Operating parameters and schematic of the Hazer process<sup>[56]</sup>

## 2.6 化学链重整制氢

化学链重整制氢能够结合氢气的分离与纯化、二氧化碳的捕集及热整合以实现将沼气转化为清洁能源氢气。该技术可以直接使用二氧化碳体积分数在 0 ~ 50% 的沼气, 与常规重整工艺相比效率大大提高<sup>[57]</sup>。此工艺一般由还原器、氧化器和燃烧器 3 个反应器组成。在还原器中沼气与载氧体 (如  $\text{NiO}$ ) 反应, 完全氧化生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 在氧化器中被还原后的载氧体与水蒸气反应生成高纯度的  $\text{H}_2$ , 在燃烧器中载氧体与空气反应得到再生, 然后进入还原器开始下一个氧化还原制氢循环。其中燃烧器中载氧体被空气氧化产生的热量可以为还原器中沼气与载氧体的反应提供热量, 所以化学链重整制氢技术可以不依靠于外部热源的供应。之前对化学链重整进行的过程分析主要集中在化石燃料作为原料方面<sup>[58-61]</sup>, 而将生物质燃料沼气用于化学链重整制氢技术能够实现碳减排, 在未来的低碳经济中具有巨大的发展潜力。

化学链重整利用蒸气与载氧体的晶格氧之间的反应生成高纯度的氢, 所以载氧体应具备良好的抗积炭、高活性和耐磨性等性能。Bock 等<sup>[62]</sup> 运行了目前世界上最大的 10 kW 固定床化学链重整系统, 用于研究合成沼气生产高纯度氢气的的能力, 得到的氢气纯度在 99.800% ~ 99.998% 之间, 可应用于燃料电池产业中。铁基载氧体具有成本低廉的优势, 但存在反应性和抗烧结能力稍差的问题, 可向铁基

载氧体中加入助剂以提升其性能。Hafizi 等<sup>[63]</sup>向 Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中加入 Ca 作为助剂,当温度为 923 K 时,15% Fe-5% Ca/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的甲烷转化率约为 99.7%,并且在 8 个循环中 H<sub>2</sub> 产量和 CH<sub>4</sub> 转化率始终保持稳定。梅道锋等<sup>[64]</sup>进行了 NiO 载氧体的沼气化学链重整的热平衡模拟,结果显示该体系实现了余热的回收利用,降低了运行能耗,但是实现自热运行会导致 H<sub>2</sub> 产率下降,因此大型沼气化学链重整系统还需要进行详细的技术经济及能耗评估,从而优化系统的整体性能。目前需解决控制载氧体还原程度、明确沼气组成变化对系统性能的影响等问题,从而实现在自热操作的同时,利用不同的沼气

成分最大化 H<sub>2</sub> 产率。

表 3 为不同沼气制氢工艺的对比。沼气具有巨大的制氢潜力,在沼气化学链重整法中,还原器中生成了 CO<sub>2</sub>,氧化器中生成了高纯度的 H<sub>2</sub>,两种气体在不同的反应器中获得,不需要进行分离,节约了投资成本,具有良好的工业发展前景。干重整法可以将沼气中的两种主要温室气体 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 转化为 H<sub>2</sub>,催化裂解法制氢能够避免生成 CO<sub>2</sub> 和 CO,吸附强化水蒸气重整法能对 CO<sub>2</sub> 进行原位脱除,提高 H<sub>2</sub> 产量,这些方法都具有巨大的发展潜力。自热重整和部分氧化重整由于需要 O<sub>2</sub> 的参与,增加了工艺的经济成本和安全风险,阻碍了其工业化应用。

表 3 沼气制氢工艺对比<sup>[65-67]</sup>  
Table 3 Comparison of biogas reforming technologies for hydrogen production<sup>[65-67]</sup>

工艺类型	反应条件	H <sub>2</sub> /CO	优点	缺点
水蒸气重整法	3 ~ 25 atm, 250 ~ 1 000 ℃, CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O = 1 ~ 5	3	1. 产品气中 H <sub>2</sub> 浓度高 2. 操作效率高 3. 工业成熟	1. 能效相对较低 2. 对反应装置的要求相对较高 3. 产品气不适合费托合成
干重整法	1 atm, 650 ~ 900 ℃, CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> = 1	1	1. 可同时利用沼气主要成分 CH <sub>4</sub> 和 CO <sub>2</sub> 2. 产品气可作为费托合成含氧化学品和长链烃的理想原料 3. 产品气适用于中温(600 ~ 750 ℃)或高温(750 ~ 1 100 ℃)的固体氧化物燃料电池(SOFC)的发电	1. 易积炭和烧结造成催化剂失活 2. CO <sub>2</sub> 热力学上较稳定,不易高效活化 3. 逆水煤气反应使产品气中 H <sub>2</sub> /CO < 1
部分氧化重整法	100 atm, 750 ~ 900 ℃, CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> = 2	2	1. 反应时间短 2. 能效相对高 3. 转化率高	1. 原料 O <sub>2</sub> 昂贵 2. 反应温度较高
自热重整法	由原料气组成决定	由原料气组成决定	1. 可同时利用沼气主要成分 CH <sub>4</sub> 和 CO <sub>2</sub> 2. 无外部热输入,设备相对简单 3. 可实现热回收 4. 原料组成灵活	1. 系统相对不稳定 2. 需要输入纯氧
催化裂解法	600 ~ 900 ℃	-	1. 生成高附加值的碳材料 2. H <sub>2</sub> 纯度高	1. 生成碳材料的种类无法控制 2. 催化剂易积炭失活
化学链重整法	由原料气组成决定	-	可同时实现 CO <sub>2</sub> 分离和 H <sub>2</sub> 生产	1. 载氧体易因活性物种烧结和积炭而快速失活 2. 难以控制载氧体的还原程度

“-”表示此种工艺类型无 H<sub>2</sub> 与 CO 比。

3 结语

沼气是一种可再生、碳中和的能源,可以直接制氢或作为生物天然气的来源制氢。水蒸气重整法制氢是当前工业上主要使用的制氢工艺,技术发展成熟,能够满足产业化需求,可通过吸附强化实现 CO<sub>2</sub>

原位脱除,提高制氢产率。将沼气提纯得到的甲烷通过催化裂解法制氢能得到较高附加值的碳材料从而获得良好的经济效益,并且能够避免 CO<sub>x</sub> 的生成,因此推动其工业规模化发展对实现碳中和具有重大的现实意义。干重整法制氢能够消耗沼气中的温室气体成分 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>。部分氧化重整法制氢



和自热重整法制氢需要纯氧,增大了安全风险。化学链重整制氢可实现  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  的分离以及反应体系的自供热,减少了制氢过程的能耗。综上所述,能够通过消耗沼气主要成分  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  制得高纯度  $\text{H}_2$  的干重整法以及结合氢气的分离、二氧化碳的捕集与热整合的沼气化学链重整技术为较优的沼气制氢工艺。

沼气作为生物天然气的来源用于制氢可以实现碳减排,但目前大多数沼气利用方式仍处于用合成沼气进行研究的阶段,有必要全面开发在工业中直接使用沼气作为原料的方法。沼气中含有  $\text{H}_2\text{S}$  等杂质,会造成催化剂失活,因此沼气的提纯技术十分重要。未来应关注催化剂的抗硫性能和长期稳定性,可通过掺杂贵金属和改变催化剂载体来提高重整制氢效率。沼气转化为生物天然气制氢和增值化学品的市场价值极大,但在技术成熟度和经济可行性方面还需要应对许多挑战,实现沼气的高值利用需要进行更多的研究工作来弥补新方法与大規模运营之间的知识鸿沟,可以利用全面的生命周期评估进行可持续性评定。使用沼气制氢对实现生物天然气形成绿色清洁可再生燃气新兴产业、提高可再生能源使用率以及实现可持续发展等都具有十分重要的现实意义。

## 参考文献:

- [1] KHAN I U, OTHMAN M H D, HASHIM H, et al. Biogas as a renewable energy fuel—a review of biogas upgrading, utilisation and storage[J]. *Energy Conversion and Management*, 2017, 150: 277–294.
- [2] LI Y Q, WANG Z X, HE Z Y, et al. Effects of temperature, hydrogen/carbon monoxide ratio and trace element addition on methane production performance from syngas biomethanation[J]. *Bioresource Technology*, 2020, 295: 122296.
- [3] LI Y Q, WANG Z X, LI T, et al. Changes in microbial community and methanogenesis during high-solid anaerobic digestion of ensiled corn stover[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 242: 118479.
- [4] 欧阳雨祁, 倪达辰. 中国沼气的现状与应用中的问题及对策[J]. *能源与节能*, 2019(6): 68–70.  
OUYANG Y Q, NI D C. Current situation of biogas energy development in China and the problems and countermeasures of its application[J]. *Energy and Energy Conservation*, 2019(6): 68–70. (in Chinese)
- [5] HAJJAJI N, MARTINEZ S, TRABLY E, et al. Life cycle assessment of hydrogen production from biogas reforming

- ming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(14): 6064–6075.
- [6] 向军. 沼气提纯制取生物天然气的发展探讨[J]. *工程技术研究*, 2020, 5(17): 12–13.  
XIANG J. Discussion on the development of biogas purification to produce bio-methane[J]. *Engineering and Technological Research*, 2020, 5(17): 12–13. (in Chinese)
- [7] 常旭宁, 吴媛媛. 沼气提纯生物天然气的气质标准探讨[J]. *中国沼气*, 2019, 37(5): 73–77.  
CHANG X N, WU Y Y. Discussion on bio-methane quality standard[J]. *China Biogas*, 2019, 37(5): 73–77. (in Chinese)
- [8] SUN Q, LI H L, YAN J Y, et al. Selection of appropriate biogas upgrading technology—a review of biogas cleaning, upgrading and utilisation[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 51: 521–532.
- [9] WANG H L, MA C Y, YANG Z H, et al. Improving high-pressure water scrubbing through process integration and solvent selection for biogas upgrading[J]. *Applied Energy*, 2020, 276: 115462.
- [10] 张韩, 李晖, 张亚兵, 等. 变压吸附在沼气脱碳中的应用[J]. *可再生能源*, 2013, 31(3): 117–120.  
ZHANG H, LI H, ZHANG Y B, et al. The application of variable pressure adsorption in methane decarbonization[J]. *Renewable Energy Resources*, 2013, 31(3): 117–120. (in Chinese)
- [11] BAENA-MORENO F M, LE SACHÉ E, PASTOR-PÉREZ L, et al. Membrane-based technologies for biogas upgrading: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(5): 1649–1658.
- [12] ZABRANSKA J, POKORNA D. Bioconversion of carbon dioxide to methane using hydrogen and hydrogenotrophic methanogens[J]. *Biotechnology Advances*, 2018, 36: 707–720.
- [13] SPITONI M, PIERANTOZZI M, COMODI G, et al. Theoretical evaluation and optimization of a cryogenic technology for carbon dioxide separation and methane liquefaction from biogas[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2019, 62: 132–143.
- [14] JAISWAR V K, KATHERIA S, DEO G, et al. Effect of Pt doping on activity and stability of  $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_4$  catalyst for steam reforming of methane at ambient and high pressure condition[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(30): 18968–18976.
- [15] 李吉刚, 孙杰, 周添. 低温下花球状  $\text{Ni/CeO}_2$  催化剂上甲烷水蒸气重整制氢研究[J]. *现代化工*, 2016, 36(4): 97–100.  
LI J G, SUN J, ZHOU T. Low temperature methane steam reforming over flowerlike  $\text{NiO/CeO}_2$  catalyst[J].

- Modern Chemical Industry, 2016, 36(4): 97–100. (in Chinese)
- [16] LU Q, HOU Y, LARAIB S R, et al. Electro-catalytic steam reforming of methane over Ni-CeO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO catalyst[J]. Fuel Processing Technology, 2019, 192: 57–64.
- [17] PHUAKPUNK K, CHALERMSINSUWAN B, PUTIVISUTISAK S, et al. Simulations of sorbent regeneration in a circulating fluidized bed system for sorption enhanced steam reforming with dolomite[J]. Particuology, 2020, 50: 156–172.
- [18] CAPA A, GARCÍA R, CHEN D, et al. On the effect of biogas composition on the H<sub>2</sub> production by sorption enhanced steam reforming (SESR)[J]. Renewable Energy, 2020, 160: 575–583.
- [19] 刘昊, 杨兆伟, 卢尚青, 等. 反应吸附强化模拟沼气蒸汽重整制氢的计算和实验研究[J]. 可再生能源, 2018, 36(5): 633–638.
- LIU H, YANG Z W, LU S Q, et al. The calculation and experimental study of reactive sorption enhanced steam reforming of modeled biogas for hydrogen production[J]. Renewable Energy Resources, 2018, 36(5): 633–638. (in Chinese)
- [20] ZAMBONI I, ZIMMERMANN Y, KIENNE MANN A, et al. Improvement of steam reforming of toluene by CO<sub>2</sub> capture using Fe/CaO-Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub> bi-functional materials[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40: 5297–5304.
- [21] ANTZARA A N, ARREGI A, HERACLEOUS E, et al. In-depth evaluation of a ZrO<sub>2</sub> promoted CaO-based CO<sub>2</sub> sorbent in fluidized bed reactor tests[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 697–711.
- [22] HE D L, QIN C L, ZHANG Z H, et al. Investigation of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>-incorporated Ca-based sorbents for efficient and stable CO<sub>2</sub> capture at high temperature[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57: 11625–11635.
- [23] PHROMPRASIT J, POWELL J, WONGSAKULPHASATCH S, et al. Activity and stability performance of multifunctional catalyst (Ni/CaO and Ni/Ca<sub>12</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>33</sub>-CaO) for bio-hydrogen production from sorption enhanced biogas steam reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(18): 7318–7331.
- [24] PHROMPRASIT J, POWELL J, WONGSAKULPHASATCH S, et al. H<sub>2</sub> production from sorption enhanced steam reforming of biogas using multifunctional catalysts of Ni over Zr-, Ce- and La-modified CaO sorbents[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 313: 1415–1425.
- [25] CHEN X L, YANG L, ZHOU Z M, et al. Core-shell structured CaO-Ca<sub>9</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>18</sub>@Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub>/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 163: 114–122.
- [26] XU P, ZHOU Z M, ZHAO C J, et al. Catalytic performance of Ni/CaO-Ca<sub>5</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>14</sub> bifunctional catalyst extrudate in sorption-enhanced steam methane reforming[J]. Catalysis Today, 2016, 259: 347–353.
- [27] GIULIANO A D, GALLUCCI K, CARLO A D, et al. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni/CaO/mayenite combined systems: overview of experimental results from European research project ASCENT[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2020, 98(9): 1907–1923.
- [28] LI S, FENG J Q, KOU X C, et al. Al-stabilized double-shelled hollow CaO-based microspheres with superior CO<sub>2</sub> adsorption performance[J]. Energy & Fuels, 2018, 32: 9692–9700.
- [29] 刘璐, 许凯, 荆洁颖, 等. CO<sub>2</sub> 吸附强化 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O 重整制氢催化剂研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(1): 73–82.
- LIU L, XU K, JING J Y, et al. Research progress on catalysts for hydrogen production by CO<sub>2</sub> sorption enhancement of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O reforming[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(1): 73–82. (in Chinese)
- [30] ELSAYED N H, ELWELL A, JOSEPH B, et al. Effect of silicon poisoning on catalytic dry reforming of simulated biogas[J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 538: 157–164.
- [31] WACHTER P, GABER C, RAIC J, et al. Experimental investigation on H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub> sulphur poisoning and regeneration of a commercially available Ni-catalyst during methane tri-reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(5): 3437–3452.
- [32] YENTEKAKIS I V, PANAGIOTOPOULOU P, ARTEMAKIS G. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 296: 120210.
- [33] SHARMA H, DHIR A. Hydrogen augmentation of biogas through dry reforming over bimetallic nickel-cobalt catalysts supported on titania[J]. Fuel, 2020, 279: 118389.
- [34] GARCÍA-DIÉGUEZ M, PIETA I S, HERRERA M C, et al. RhNi nanocatalysts for the CO<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O reforming of methane[J]. Catalysis Today, 2011, 172: 136–142.
- [35] THEOFANIDIS S A, GALVITA V V, POELMAN H, et al. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: role of Fe[J]. ACS Catalysis, 2015, 5(5): 2615–2625.



- 3028 – 3039.
- [36] 周亮, 姚金刚, 易维明, 等. 尖晶石  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Mg}$ ) 催化沼气重整制氢研究[J]. 山东理工大学学报(自然科学版), 2020, 34(5): 1 – 6, 10.  
ZHOU L, YAO J G, YI W M, et al. Hydrogen production from biogas reforming over spinel  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Co}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Mg}$ ) catalysts[J]. Journal of Shandong University of Technology (Natural Science Edition), 2020, 34(5): 1 – 6, 10. (in Chinese)
- [37] CHAMOUMI M, ABATZOGLOU N, BLANCHARD J, et al. Dry reforming of methane with a new catalyst derived from a negative value mining residue spinellized with nickel[J]. Catalysis Today, 2017, 291: 86 – 98.
- [38] CHAMOUMI M, ABATZOGLOU N.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  production from  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  via improved solid state reaction: application as catalyst in  $\text{CH}_4$  dry reforming[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2016, 94(9): 1801 – 1808.
- [39] CHENG C K, CHAN H J. Potential of empty fruit bunch clinker as a support for nickel and cobalt catalysts in methane dry reforming: waste to wealth approach[J]. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2016, 62: 76 – 83.
- [40] YAN F, JIANG J G, TIAN S C, et al. A green and facile synthesis of ordered mesoporous nanosilica using coal fly ash[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2016, 4(9): 4654 – 4661.
- [41] KANTSEROVA M R, ORLYK S M, VASYLYEV O D. Catalytic activity and resistance to sulfur poisoning of nickel-containing composites based on stabilized zirconia in tri-reforming of methane[J]. Theoretical and Experimental Chemistry, 2018, 53(6): 387 – 394.
- [42] THEOFANIDIS S A, PIETERSE J A Z, POELMAN H, et al. Effect of Rh in Ni-based catalysts on sulfur impurities during methane reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 267: 118691.
- [43] GAILLARD M, VIRGINIE M, KHODAKOV A Y. New molybdenum-based catalysts for dry reforming of methane in presence of sulfur: a promising way for biogas valorization[J]. Catalysis Today, 2017, 289: 143 – 150.
- [44] 王嘉琦, 王秋颖, 朱桐慧, 等. 甲烷重整制氢的研究现状分析[J]. 现代化工, 2020, 40(7): 15 – 20.  
WANG J Q, WANG Q Y, ZHU T H, et al. A review on research status of hydrogen production by methane reforming[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(7): 15 – 20. (in Chinese)
- [45] SIMON Y, MARQUAIRE P M. A unified mechanism for oxidative coupling and partial oxidation of methane[J]. Fuel, 2021, 297: 120683.
- [46] SEPEHRI S, REZAEI M, WANG Y, et al. The evaluation of autothermal methane reforming for hydrogen production over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(49): 22340 – 22346.
- [47] MONTENEGRO CAMACHO Y S, BENSAID S, LORENTZOU S, et al. Development of a robust and efficient biogas processor for hydrogen production. Part 1: modelling and simulation[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(36): 22841 – 22855.
- [48] MONTENEGRO CAMACHO Y S, BENSAID S, LORENTZOU S, et al. Development of a robust and efficient biogas processor for hydrogen production. Part 2: experimental campaign[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(1): 161 – 177.
- [49] CHEN L, PRADHAN S. Low temperature synthesis of metal doped perovskites catalyst for hydrogen production by autothermal reforming of methane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(33): 14605 – 14614.
- [50] YAN Y F, CUI Y, ZHANG L, et al. Experimental investigation of methane auto-thermal reforming in hydrogen-permeable membrane reactor for pure hydrogen production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(30): 13069 – 13076.
- [51] QIAN J X, CHEN T W, ENAKONDA L R, et al. Methane decomposition to produce CO<sub>x</sub>-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(15): 7981 – 8001.
- [52] BAYAT N, MESHKANI F, REZAEI M. Thermocatalytic decomposition of methane to CO<sub>x</sub>-free hydrogen and carbon over Ni-Fe-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(30): 13039 – 13049.
- [53] RASTEGARPANAH A, MESHKANI F, REZAEI M. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous nanocrystalline promoted Ni/MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(26): 16476 – 16488.
- [54] PINILLA J L, DE LLOBET S, MOLINER R, et al. H<sub>2</sub>-rich gases production from catalytic decomposition of biogas: viability of the process associated to the co-production of carbon nanofibers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(37): 23484 – 23493.
- [55] MACHHAMMER O, BODE A, HORMUTH W. Financial and ecological evaluation of hydrogen production processes on large scale[J]. Chemical Engineering & Technology, 2016, 39(6): 1185 – 1193.
- [56] SCHNEIDER S, BAJOHR S, GRAF F, et al. State of the art of hydrogen production via pyrolysis of natural gas[J]. ChemBioEng Reviews, 2020, 7(5): 150 – 158.

- [57] KONG F H, SWIFT J, ZHANG Q C, et al. Biogas to H<sub>2</sub> conversion with CO<sub>2</sub> capture using chemical looping technology: process simulation and comparison to conventional reforming processes[J]. *Fuel*, 2020, 279: 118479.
- [58] KONG F H, LI C Y, ZHANG Y T, et al. Hydrogen production from natural gas using an iron-based chemical looping technology: process modeling, heat integration, and exergy analysis[J]. *Energy Technology*, 2020, 8(8): 1900377.
- [59] ZHANG Y T, KONG F H, TONG A, et al. Autothermal operation strategies of chemical looping processes for hydrogen generation: process simulation, parametric studies, and exergy analysis[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(13): 5877–5890.
- [60] XIANG D, ZHAO S. Parameter optimization and thermodynamic analysis of COG direct chemical looping hydrogen processes[J]. *Energy Conversion and Management*, 2018, 172: 1–8.
- [61] XIANG D, ZHOU Y P. Concept design and techno-economic performance of hydrogen and ammonia co-generation by coke-oven gas-pressure swing adsorption integrated with chemical looping hydrogen process[J]. *Applied Energy*, 2018, 229: 1024–1034.
- [62] BOCK S, ZACHARIAS R, HACKER V. Experimental study on high-purity hydrogen generation from synthetic biogas in a 10 kW fixed-bed chemical looping system[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(41): 23686–23695.
- [63] HAFIZI A, RAHIMPOUR M R, HASSANAJILI S. Hydrogen production via chemical looping steam methane reforming process: effect of cerium and calcium promoters on the performance of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxygen carrier[J]. *Applied Energy*, 2016, 165: 685–694.
- [64] 梅道锋, 赵海波, 晏水平, 等. 高铝耐火砖负载 NiO 氧载体的沼气化学链重整制氢流化床实验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2019, 39(24): 7253–7262.
- MEI D F, ZHAO H B, YAN S P, et al. Chemical looping reforming of biogas for hydrogen generation using a high-aluminum refractory brick supported NiO oxygen carrier[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2019, 39(24): 7253–7262. (in Chinese)
- [65] WANG C S, WANG Y S, CHEN M Q, et al. Recent advances during CH<sub>4</sub> dry reforming for syngas production: a mini review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(7): 5852–5874.
- [66] LI H Z, MA C, ZHOU X Y, et al. On-board methanol catalytic reforming for hydrogen production—a review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(43): 22303–22327.
- [67] MANCUSI E, ACAMPORA L, MARRA F S, et al. Hysteresis in autothermal methane reforming over Rh catalysts: bifurcation analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 1052–1064.

## Review of methods of hydrogen production from reforming of biogas

DING Chuan<sup>1</sup> YANG XingRu<sup>1</sup> LI YeQing<sup>1\*</sup> ZHOU HongJun<sup>1</sup> JIANG Hao<sup>1</sup> XU Quan<sup>1</sup> FENG Lu<sup>2</sup>

(1. Beijing Key Laboratory of Biogas Upgrading Utilization, College of New Energy and Materials, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China; 2. Norwegian Institute of Bioeconomy Research, Oslo 1431, Norway)

**Abstract:** Biogas is a clean and renewable energy with great potential and can be used as a source of bio-methane. Hydrogen production from methane obtained from biogas purification or direct hydrogen production from biogas has the advantages of being sustainable and environmentally friendly. The removal of impurities in biogas, and the optimization of catalysts and operating conditions are the key factors affecting the efficiency and selectivity of hydrogen production from biogas. This paper introduces several biogas reforming technologies for hydrogen production. Methane purified from biogas can be converted into hydrogen by catalytic cracking, which can avoid the formation of CO<sub>x</sub>. Dry reforming which consumes the main components of biogas to produce hydrogen and chemical looping reforming which combines the separation and purification of hydrogen, CO<sub>2</sub> capture and thermal integration are more suitable for hydrogen production from biogas. Hydrogen production from biogas by efficient reforming technologies is of great significance in promoting the industrialization of bio-methane, enhancing the utilization of renewable energy and achieving reduced carbon emissions.

**Key words:** biogas; hydrogen production; steam reforming; dry reforming; chemical looping reforming

(责任编辑:吴万玲)