

T/CIEP

团 体 标 准

T/XXX XXXX—XXXX

生物质合成气制绿氢技术规范

Technical specification for biomass synthesis gas to produce green hydrogen

草案版次选择

在提交反馈意见时，请将您知道的相关专利连同支持性文件一并附上。

XXXX – XX – XX 发布

XXXX – XX – XX 实施

中国工业环保促进会 发 布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 1

4 方法分类 1

5 热化学法制氢技术 1

 5.1 蒸汽气化制氢 1

 5.2 超临界水气化制氢 2

 5.3 生物质热解重整法制氢 2

6 生物法制氢技术 3

 6.1 直接光解法制氢 3

 6.2 间接光解法制氢 4

 6.3 光发酵制氢 4

 6.4 暗发酵制氢 5

 6.5 光-暗发酵耦合制氢 5

 6.6 无细胞合成酶生物转化制氢 5

前 言

本文件按照GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国工业环保促进会提出。

本文件由中国工业环保促进会归口。

本文件起草单位：

本文件主要起草人：

生物质合成气制绿氢技术规范

1 范围

本文件规定了生物质合成气制绿氢的分类、热化学法制氢技术和生物法制氢技术的基本原理与工艺流程。

本文件适用于生物质合成气制绿氢技术的规范。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 30366—2024 生物质术语

3 术语和定义

GB/T 30366—2024界定的术语和定义适用于本文件。

3.1

生物质 biomass

直接或间接利用绿色植物光合作用形成的, 包含植物、动物和微生物以及由这些生命体排泄与代谢所产生的有机物质。

注：生物质分为农业生物质、林业生物质、城市固体废弃物、动物废弃物等。

[来源：GB/T 30366—2024, 3.1]

3.2

生物质生物法制氢技术 biomass biological hydrogen production technology,

指生物质通过气化和微生物催化脱氢方法制氢。在生理代谢过程中产生分子氢过程的统称。

3.3

生物质热化学法制氢技术 biomass thermochemical hydrogen production technology

指通过热化学处理, 将生物质转化成富氢可燃气体后通过分离得到纯氢的方法。该方法可由生物质原料直接制氢, 也可由生物质解聚的中间产物（如甲醇、乙醇）制氢。

4 方法分类

4.1 生物质合成气制绿氢技术可分为热化学法和生物法。

4.2 根据具体制氢过程的不同, 将生物质热化学法制氢方法进一步划分为蒸汽气化制氢技术、超临界水气化制氢技术和生物质热解重整法制氢技术; 将生物质生物制氢方法进一步划分为直接光解法制氢技术、间接光解法制氢技术、光发酵制氢技术、暗发酵制氢技术、光暗发酵耦合制氢技术、无细胞合成酶生物转化制氢技术。

5 热化学法制氢技术

5.1 蒸汽气化制氢

5.1.1 基本原理

生物质气化制氢是指利用气化剂对生物质原料进行气化, 最终转化为富氢燃料的过程。蒸汽气化制氢技术选择蒸汽作为气化剂。生物质蒸汽气化制氢原理见图1。

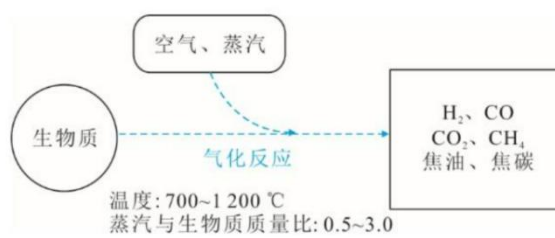


图1 生物质蒸汽气化制氢原理

5.1.2 工艺流程

生物质原料经干燥、粉碎后送入流化床气化炉，通入热水蒸气反应生成粗合成气；合成气经除尘、脱灰后进入催化重整塔，将烃类深度转化为H₂和CO；经净化中温变换反应器提升H₂比例，胺液吸收塔脱除CO₂，最终通过变压吸附提纯H₂。

5.2 超临界水气化制氢

5.2.1 基本原理

超临界水气化制氢是指生物质在超临界水中通过热解、水解、冷凝和脱氢分解产生 H₂、CO、CO₂、CH₄和其他气体。超临界水气化制氢原理见图2，蒸汽重整反应见式（1）、水-气转化反应见式（2）、甲烷化反应见式（3）和（4）。

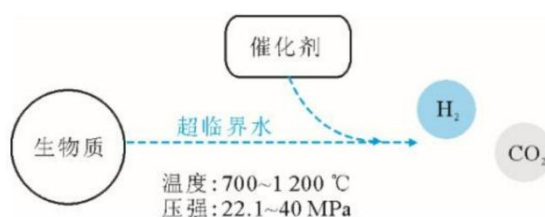
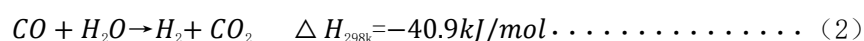


图2 超临界水气化制氢原理

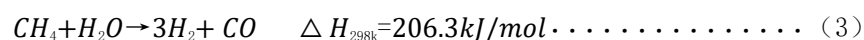
蒸汽重整反应：



水-气转化反应：



甲烷化反应：



5.2.2 工艺流程

生物质原料经破碎后与催化剂混合成浆液，泵入流化床或管式反应器，在超临界条件下进行气化反应；生成的粗合成气依次经除尘、脱灰、催化重整塔深度转化烃类，再通过中温变换反应器提升氢气比例，随后利用胺液吸收脱除CO₂，经变压吸附提纯H₂。

5.3 生物质热解重整法制氢

5.3.1 基本原理

5.3.1.1 生物质热解制氢是指生物质在反应器中完全缺氧或只提供有限氧的条件下，热分解制取氢气的技术。生物质热解重整法制氢原理见图3。

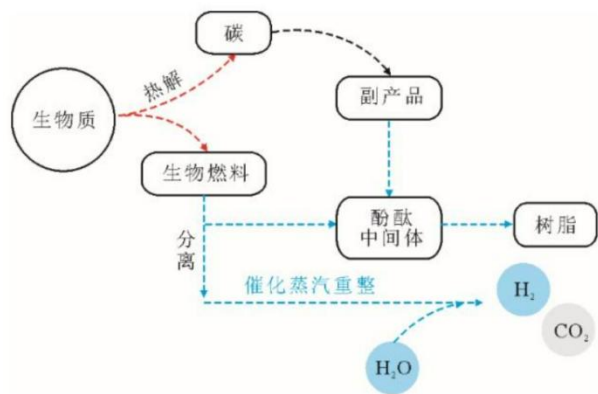


图3 生物质热解重整法制氢原理

5.3.1.2 生物质重整技术主要分为水蒸气重整技术（SR）、水相重整技术（APR）、自热重整技术（ATP）和光催化重整技术（PR），基本原理如下：

- a) 水蒸气重整技术是指将热解后的生物质在催化剂与水蒸气的协同作用下进行二次高温处理，质量较大的重烃裂解为 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 等气体；
- b) 水相重整技术通过催化剂将生物质在液相中转化为 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 等气体；
- c) 自热重整技术指在水蒸气重整技术的反应过程中加入 O_2 ，通过热化学循环对吸附在催化剂表面的半焦物进行氧化，实现系统能量自平衡；
- d) 光催化重整技术是指将热解后的生物质在光照条件下进行重整制氢。

5.3.2 工艺流程

5.3.2.1 水蒸气重整

将生物质材料进行干燥处理，降低生物质水分含量。进行热解-重整耦合反应，热解阶段将生物质分解为热解气（含 H_2 、 CH_4 、焦油）和生物炭，重整阶段热解气经催化剂催化重整，焦油裂解为小分子气体。通过水气变换、变压吸附进行气体净化，经高温烟气预热进料或生成蒸汽进行余热回收。

5.3.2.2 水相重整

生物质水解后进行催化重整，水解液进入固定床反应器，在催化剂作用下进行反应，对产物进行气液分离并提纯。

5.3.2.3 自热重整

部分热解气进入重整段制氢，进行化学链耦合反映，热解气与载氧体反应，释放热量驱动重整。碳酸化反应器捕集 CO_2 并放热，供重整段使用，利用烟气余热预热空气。

5.3.2.4 光催化重整

生物质液化，经离子液体溶解为均相溶液，或藻类直接破碎成浆，利用悬浮催化剂在流化床反应器中蓝光照射，对产物进行分离。

6 生物法制氢技术

6.1 直接光解法制氢

6.1.1 基本原理

生物质直接光解法制氢技术利用光催化剂在常温常压下将生物质直接分解为氢气，其核心是光生载流子驱动生物质C-C/C-H键断裂，实现太阳能到氢能的转化。直接光解法制氢原理见图4。

6.1.2 工艺流程

生物质原料经离子液体溶解或破碎成纳米级浆料后，与悬浮光催化剂泵入内循环流化床反应器，在光源照射下反应；生成的 H_2/CO_2 混合气进行气液分离，提纯氢气，未反应生物质经纳滤浓缩后回用

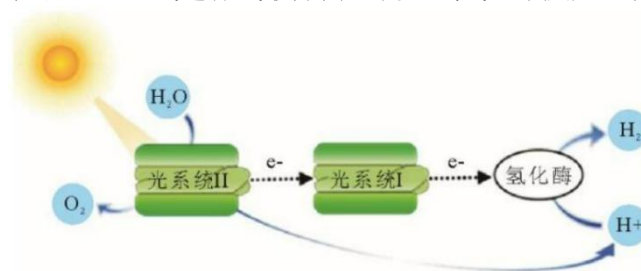


图4 直接光解法制氢原理

6.2 间接光解法制氢

6.2.1 基本原理

间接光解法制氢技术通过生物载体（如微藻、光合细菌）分步实现能量转换，首先利用光合作用将太阳能转化为生物质化学能，再由生物质通过厌氧发酵或光催化重组释放氢气。间接光解法制氢原理见图5。

6.2.2 工艺流程

蓝藻或微藻从在封闭式光生物反应器中培养，通入 CO_2 并接受日光照射积累生物质；收获的藻细胞经离心浓缩后转入厌氧发酵罐，添加固氮酶激活剂并在 $30^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 暗环境中反应24~48 h，生物质分解为 H_2 和有机酸；气体经膜分离提纯氢气，残留液循环至光反应器提供营养，实现碳氢闭路循环。

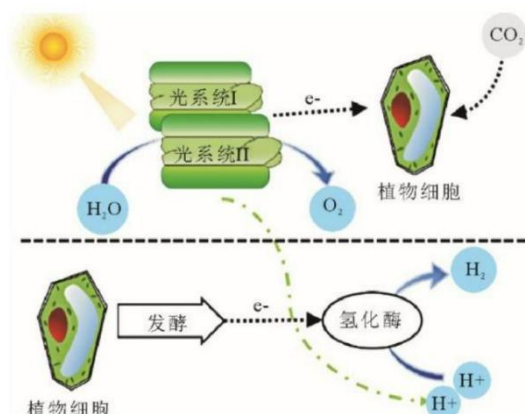


图5 间接光解法制氢原理

6.3 光发酵制氢

6.3.1 基本原理

光发酵制氢技术利用紫色非硫光合细菌在厌氧光照条件下，通过其体内的固氮酶将有机物提供的电子和质子还原为氢气。光合系统吸收光能后，电子经传递链激发，一部分通过还原型铁氧还蛋白传递给固氮酶，另一部分通过光合磷酸化产生ATP，共同驱动质子（ H^+ ）还原为 H_2 。光发酵制氢原理见图6。

6.3.2 工艺流程

对生物质原料进行预处理：物理粉碎后再经酸/碱处理或酶解液化，释放可溶性有机物。将水解液与培养基混合，调节pH至6.5~7.0，接种光合细菌，置于内循环流化床或折流式光生物反应器中。在厌氧条件下，维持温度 $25^{\circ}C \sim 35^{\circ}C$ 进行光照，并通过振荡增强传质，发酵120~168 h；过程中可添加铅基光触媒或光谱转换器提升光能利用率。产生的 H_2/CO_2 混合气经聚酰亚胺中空纤维膜分离，再通过钯膜提纯，残留液相含丁酸、乙酸等可循环至暗发酵段或联产生物塑料PHBV，实现物质闭路循环与能耗优化。

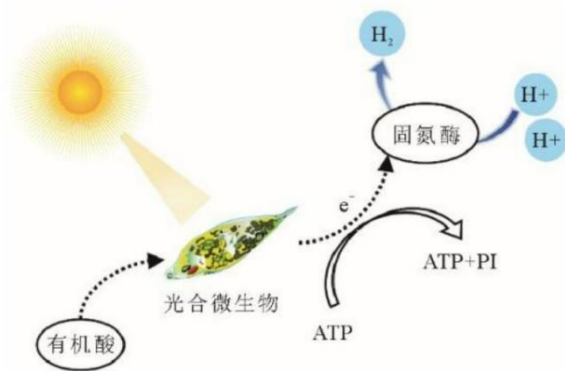


图 6 光发酵制氢原理

6.4 暗发酵制氢

6.4.1 基本原理

暗发酵制氢技术利用厌氧菌，如丁酸梭菌、产气肠杆菌，在无光条件下分解有机物，通过丙酮酸-铁氧还蛋白氧化还原酶途径将物质中的碳水化合物转化为氢气、有机酸及CO₂。具体过程为：糖类经糖酵解生成丙酮酸，在丙酮酸-铁氧还蛋白氧化还原酶催化下脱羧产生活性电子，电子通过氢化酶传递至质子H⁺生成H₂。暗发酵制氢原理见图7。

6.4.2 工艺流程

生物质原料经物理粉碎、酸/碱预处理及酶解转化为可发酵糖液；糖液与营养盐混合后调节pH至5.5~6.0，接种复合厌氧菌群，注入连续流搅拌罐反应器。在厌氧环境、温度35℃~37℃下发酵48~72 h，通过气体循环控制反应器内氢分压以减少代谢抑制；产生的H₂/CO₂混合气经碱液洗涤脱除CO₂，再通过钯合金膜提纯。

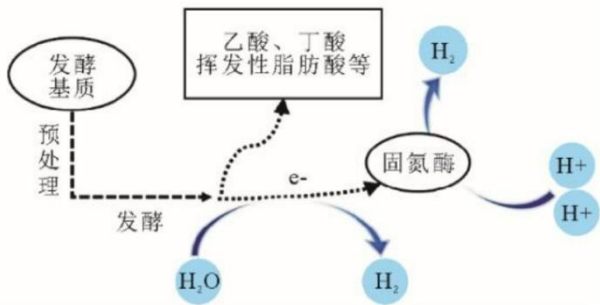


图 7 暗发酵制氢原理

6.5 光-暗发酵耦合制氢

6.5.1 基本原理

光-暗发酵耦合制氢技术通过分阶段整合两类微生物代谢路径：暗发酵阶段由厌氧菌在无光条件下将生物质大分子分解为小分子有机酸并释放部分氢气；光发酵阶段由光合细菌在光照下利用有机酸中的电子和质子，经固氮酶驱动进一步产氢。

6.5.2 工艺流程

生物质原料经粉碎、酸/酶预处理后，进入暗发酵反应器，接种混合厌氧菌群分解糖类产氢，气相经碱洗提纯；残留液相直接泵入光发酵反应器，接种基因工程光合细菌，在厌氧光照下持续产氢72 h~120 h小时。

6.6 无细胞合成酶生物转化制氢

6.6.1 基本原理

无细胞合成酶生物转化制氢技术通过人工设计的多酶级联反应系统,在体外将生物质糖类直接分解为氢气和二氧化碳。该技术摒弃了传统微生物细胞结构,由超过15种酶协同催化,实现生物质碳氢键的高效断裂与电子传递:首先通过糖酵解途径将葡萄糖转化为丙酮酸,再由丙酮酸-铁氧还蛋白氧化还原酶生成活性电子,最终通过氢化酶催化质子还原为氢气

6.6.2 工艺流程

生物质原料经物理粉碎和离子液体预处理后溶解为均相溶液,与预先优化的多酶体系在50℃~60℃、常压的反应器中混合催化;反应生成的H₂/CO₂混合气经聚酰亚胺中空纤维膜进行气液分离,再通过钯合金膜提纯氢气。
