

农林业固废超临界水热化学制氢进展 ——反应机理

郭烈锦, 王乐, 黄勇, 杜明明, 葛晖, 刘兆峥, 陈渝楠
(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 超临界水热化学制氢技术采用超临界水作为介质,通过热化学的方式将农林业固废中的有机成分转化成富氢气体,是一种非常具有前景的农林业固废能源化利用技术。本文主要围绕反应机理对该技术展开了系统的分析,介绍了超临界水的特殊物理化学性质;研究了超临界水在整个农林业固废热化学反应过程中的反应机理以及主要生物质组分,例如纤维素、半纤维素、木质素和氨基酸在超临界水中的不同降解机理和路径;针对不同的反应条件,在一定范围内提高温度、降低浓度和延长停留时间均能显著提高制氢性能,但是同时会增加系统的运行成本,而压力的变化对反应结果影响不大。对不同催化剂分析结果表明,碱金属均相催化剂在生物质的气化中虽然能够发挥显著的催化作用,但是同时会加剧设备的腐蚀问题和堵塞问题;非均相催化剂具有高催化活性、高热稳定性、无腐蚀性及易于回收等优点,更适合应用于工业规模的超临界水热化学制氢系统。未来研究重点方向为:对于不同有机组分机理研究的定量描述;灰分之间相互反应以及灰分与催化剂之间反应的机理研究;进一步研究催化剂的失活机理和明确催化剂的添加量问题。

关键词: 农林业固废;超临界水;热化学;制氢技术

中图分类号: TK421.4 **文献标志码:** A

DOI: 10.7652/xjtuxb202301001 **文章编号:** 0253-987X(2023)01-0001-14

Review of Thermochemical Conversion of Agriculture and Forestry Waste for Hydrogen Production in Supercritical Water—Mechanism Analysis

GUO Liejin, WANG Le, HUANG Yong, DU Mingming, GE Hui,
LIU Zhaozheng, CHEN Yunan

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

Abstract: Thermochemical conversion technology for hydrogen production in supercritical water is a very promising technology for utilization of agriculture and forestry waste by taking supercritical water as the medium and converting the organic components of agriculture and forestry waste into hydrogen-rich gas through thermochemical means. In this paper, the reaction mechanism of the technology is systematically analyzed, the special physical and chemical properties of supercritical water are described, the reaction process of agriculture and forestry waste in supercritical water is studied, and the different degradation mechanisms and paths of main biomass components, such as cellulose, hemicellulose, lignin and amino acids, in supercritical water are dis-

收稿日期: 2022-08-30。 作者简介: 郭烈锦(1963—),男,教授,博士生导师,中国科学院院士。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51888103)。

网络出版时间: 2022-10-09

网络出版地址: <https://kns.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20221008.0952.002.html>

cussed. For different reaction conditions, increasing the temperature, reducing the concentration and prolonging the residence time within a certain range all can significantly improve the hydrogen production performance, but the system operation cost will increase accordingly. Meanwhile, the change of pressure has little effect on the reaction result. In addition, although alkali metal homogeneous catalysts can play a significant catalytic role in biomass gasification, they will aggravate equipment corrosion and blockage problems at the same time. Therefore, heterogeneous catalysts are more suitable for industrial-scale supercritical water thermochemical hydrogen production system because of such advantages as high catalytic activity, high thermal stability, non-corrosiveness and recyclability. Future researches will focus on the quantitative description of organic components' reaction mechanism, mechanism investigation of the interaction between ash and the reaction between ash and catalyst, further investigation on the deactivation mechanism of catalysts and clarification of the added amount of catalyst.

Keywords: agriculture and forestry waste; supercritical water; thermochemistry; technology of hydrogen production

农林业固废主要指的是农林作物收获和加工过程以及牧渔业养殖过程中产生的各种有机废弃物,包括农林作物残留物(花生壳、稻草、甘蔗渣、椰子壳等)、农工业残留物(果核、果皮、木屑等加工过程中产生的残留物)、林作物废弃物(木材提取后剩余的树枝、树桩和树叶等)以及畜牧业废弃物(猪粪、牛粪、鸡粪等)^[1]。目前在农林业生产过程中,农林业固废的处理方式主要包括焚烧、填埋和堆肥处理,但是这些传统的处理方式无法实现固废中生物质能的有效利用,还会对空气、地下水、土壤等造成不同程度的污染^[2]。由于总量的持续性增加及处理方法的不完善,农林业固废的处理问题已成为全球关注的重要环境和生态问题之一,国内外对能够高效、可持续处理农林业固废技术的需要也越发迫切。

农林业固废通常蕴含大量的生物质有机物,可以作为一种可再生能源。农林业固废主要由有机生物质、水分和灰分组成,其中有机生物质包含不同含量的纤维素、半纤维素、木质素、淀粉、蛋白质、戊聚糖、生物碱等有机成分,蕴含着丰富的生物质能^[3]。由于农林业生产的不间断性,农林业固废的产生是持续性的,因此通过能源化转化可以得到可持续性的能源^[4]。此外,农林业固废的能源化利用还能缓解环境压力。目前,以不可再生的化石能源为主的能源结构让世界各国面临着能源危机和环境污染问题,可再生清洁能源的研发是当前社会的迫切需求。在这样的背景下,农林业固废能源化利用技术的研发备受世界瞩目。

过去几十年,农林业固废的能源化利用主要集中在燃烧发电、厌氧发酵制沼气和热水热液化制液体燃料等方面^[5-6]。燃烧发电技术是通过直接燃烧的

方式进行能量转化,但由于农林业固废通常含有较高含量的水分,且不同种类之间成分差异大等问题导致燃烧不稳定,利用效率较低。同时,农林业固废在燃烧过程中会不可避免地造成严重的空气污染^[7]。沼气技术是以生物质作为原料,利用细菌等微生物的新陈代谢生成可燃气体或液体燃料。厌氧发酵技术在我国发展时间较长,主要在农村应用比较广泛,技术存在转化效率低下、终端产品产率低、工艺难以低成本规模化放大以及残余底物需要二次处理等问题^[8]。热水热液化技术作为一种热化学加工技术,能够将农林业固废转化为生物油。热水热液化技术具有无需预干燥、无污染、对设备腐蚀性低等优点^[9]。热水热液化过程中,物料中的生物质成分通过解聚成生物油、燃气、生物炭和水溶性物质,生成的生物油可以直接用作燃料,也可以进一步转化为其他产品,例如芳烃、沥青和润滑剂。目前,热水热液化技术主要存在反应设备耐高温高压需求高、使用还原性气体增加成本、设备沉积严重、生物油提炼难度大等问题^[10]。

超临界水气化制氢技术(supercritical water gasification, SCWG)是二十世纪八十年代新兴的有机废弃物能源化利用技术,该技术利用超临界状态下水独特的物理化学性质,采用热化学的方式实现了生物质等有机物向清洁氢能的转化^[11]。在超临界水环境中,农林业固废中的纤维素、半纤维素、木质素等生物质有机成分会溶解于超临界水中,并与超临界水发生水解等一系列反应,最终降解生成富氢气体。

利用超临界水热化学制氢技术,可以将农林业固废中的生物质能转化成清洁的氢能,实现固废无

害化处理的同时,得到大量的洁净能源。与其他生物质能源化利用技术相比,超临界水热化学制氢技术具有的优势主要包括以下几方面:①物料无需干燥处理。传统生物质燃烧等能源转化工艺中,高含水量的生物质都需要经过干燥处理,会消耗大量的能量。超临界水热化学工艺中水被作为反应介质和反应物,无需去除,可以直接将湿物料制成浆料输送进反应器,这对处理高含水量的生物质原料具有十分突出的优势。②物料种类适应性强。针对成分差异很大的不同种类的农林业固废,超临界水热化学制氢技术都能实现有机成分的气化降解。③无气态污染物排放。超临界水热化学制氢过程是在还原环境中进行的,氮和硫元素分别生成铵盐和硫化氢,可以在后续的净化和排渣单元中分离集中处理,不会生成 NO_x 和 SO_x 等污染物。同时灰分会以渣的形式沉积并由排渣系统排出,整个转化过程无空气污染物排放。④ H_2 产率高。超临界水制氢技术中 H_2 不只来源于生物质中的氢元素,还来源于超临界水中的氢^[12]。在处理生物质这种高碳氢比的物料时, H_2 的产量会远高于生物质中氢元素的总量,氢气化率可以达到 200% 以上。⑤ CO_2 易于捕集。超临界水热化学制氢的产物中氮气含量非常少,热转化制氢产物既可以通过纯氧化生成水和 CO_2 进入混合工质轮机发电,也可以换热后分离提纯获得纯净的 CO_2 。

本文主要从反应机理的角度对农林业固废在超临界水环境中热化学制氢的整个反应过程进行了研究。首先介绍了超临界水的特殊物理化学性质以及超临界水在热化学反应过程中发挥的作用,并围绕着农林业固废中的主要生物质成分纤维素、半纤维素、木质素和氨基酸在超临界水中的反应机理进行了论述。同时,针对主要的反应条件,讨论了温度、压力、浓度和停留时间对反应结果的影响。另一方面,文章还对均相催化剂和非均相催化剂的特性和催化机理进行了详细的比较。最后,对反应机理研究主要的发展方向进行了展望。

1 超临界水热化学制氢原理

1.1 超临界水的物理化学特性

如图 1 所示,当温度和压力均处于水的临界点 ($T_c = 374.1\text{ }^\circ\text{C}$, $P_c = 22.1\text{ MPa}$) 之上时形成的具有特殊物理化学性质的水被称为超临界水^[13]。在这个压力温度下,水中气液两相的差别消失,呈现出一种既非气态又非液态的均相。和常规水相比,超临界水的特殊性质主要表现为氢键强度减弱,极性降低,扩

散系数高,介电常数低,溶解有机物的能力强^[14]等。

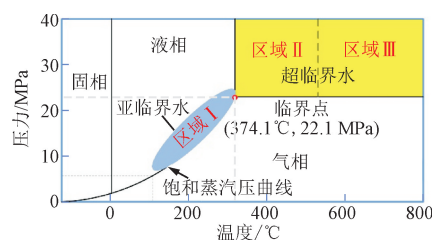


图 1 水的相平衡图^[13]

Fig. 1 Phase diagram of pure water^[13]

在接近超临界点时,水的氢键结构遭到破坏,其总数只相当于常温水中的 29% 左右^[15]。Gorbaty 等^[16]利用红外辐射光谱对水的氢键进行了研究,并得出了氢键和温度的经验关联式

$$X = (-8.68 \times 10^{-4})T + 0.851 \quad (1)$$

式中: X 为氢键度; T 为热力学温度。

水在临界点附近的离子积比标准态水大 3 个数量级,此时超临界水可以作为一种良好的酸基和碱基催化介质^[17],促进生物质中的纤维素、木质素等水解生成小分子结构。超临界水还具有高扩散性和低黏性的特性,其扩散系数比常态水高出 10~100 倍,这表明超临界水具有非常好的扩散性、流动性、渗透性和良好的传热传质能力^[18]。另一方面,超临界点附近水的介电常数为 5 左右,远小于常态下水的介电常数 80^[19],这使得超临界水易于溶解各种有机物和气体产物,加上超临界水的表面张力近于 0^[20],使反应处于传热传质优良的均相体系,加快了反应速率,而原来溶解于水中的无机盐等强极性的溶质则会从超临界水中析出。

1.2 反应机理及路径

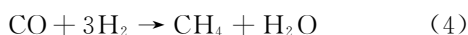
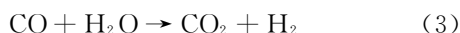
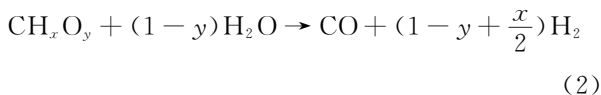
在农林业固废的超临界水热转化制氢过程中,发生了一系列复杂的反应,超临界水直接参与了许多重要反应;另一方面,农林业固废中生物质组分复杂,主要成分如纤维素、半纤维素和木质素等结构的反应机理及路径表现出很大的差异性。

1.2.1 超临界水反应机理

在超临界水热化学制氢反应中,超临界水不止作为反应介质,同时也作为反应物直接参与反应。在水解反应中,超临界水会分解生成 H^+ 和 OH^- ,对有机化合物酸碱条件下的降解起促进作用^[21]。同时,超临界水能促进水气变换反应产生 H_2 ,是热转化制氢产物的重要氢源。Park 等^[22]利用同位素标记的方法,用氘替代氢,发现气体产物中的氢元素主要来源于超临界水中。此外,超临界水通过产生 H 自由基和 OH 自由基,促进了芳香族化合物的异

分解反应,并能抑制偶联反应,对有机物的转化起到重要的作用^[23]。最后,由于超临界水具有相较于常态水更高的离子积,使得超临界水在热转化制氢反应中还能作为催化剂,通过作为酸碱催化剂的前驱体或直接参与形成过渡态,降低了降解反应壁垒,有利于需要强酸或者强碱催化的反应发生^[24]。

Guo 等^[25]总结了生物质在超临界水热化学制氢的主要反应包括蒸汽重整反应、水气变换和甲烷化反应



1.2.2 纤维素反应机理及路径

纤维素是由 β -1,4 糖苷键连接 D-葡萄糖而构成的链状高分子聚合物,约占农林业固废干燥后总质量的 35%~55%。Minowa 等^[26]研究揭示了纤维素在超临界水中反应路径,如图 2 所示,认为纤维素在超临界水中首先水解成水溶性产物和焦油,水溶性产物会进一步反应生成 CH_4 等气体产物,而焦油则会进一步反应生成焦炭和气体。添加镍基催化剂和碱催化剂的条件下,发现镍基催化剂和碱性催化剂有利于气体产物的生成,而且碱性催化剂还能抑制焦炭的生成。

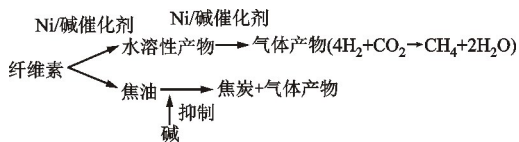


图 2 纤维素超临界水反应路径^[26]

Fig. 2 Proposed reaction mechanism for cellulose during supercritical water gasification^[26]

在纤维素超临界水气化反应中,葡萄糖被作为模型化合物。Divilio^[27]通过研究葡萄糖在超临界水中的热转化制氢过程,提出了如图 3 所示的反应路径,其中 k 为反应速率常数。葡萄糖先经过一级反应转换成中间产物,然后再经过 6 组平行反应生成丙烯酸、乙酸和 CH_4 等不同产物,而丙烯酸和乙酸则会进一步分解生成 CH_4 、 H_2 和 CO_2 ,同时各气体产物之间还会发生各种变换反应。

Kruse 等^[28]提出在纤维素/葡萄糖超临界水热化学制氢反应中存在两条竞争反应,如图 4 所示。路径 1 是超临界条件下占优的自由基型反应,路径

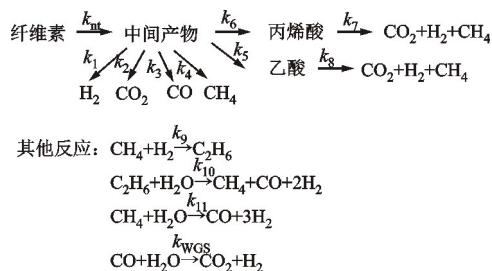


图 3 葡萄糖在超临界水中的反应路径^[27]

Fig. 3 Proposed reaction mechanism for glucose during supercritical water gasification^[27]

2 是亚临界条件下占优的离子型反应。自由基反应的典型产物是气体。在 200 °C 以上,纤维素就会水解生成葡萄糖和果糖,没有气体或者焦油。后续反应结果由两条平行反应竞争控制:糖类分解为小分子醛类或者有机酸,气体产物主要由小分子醛类或者有机酸生成;糖类进行脱水反应,形成呋喃衍生物和酚类,这往往会导致焦油的生成。

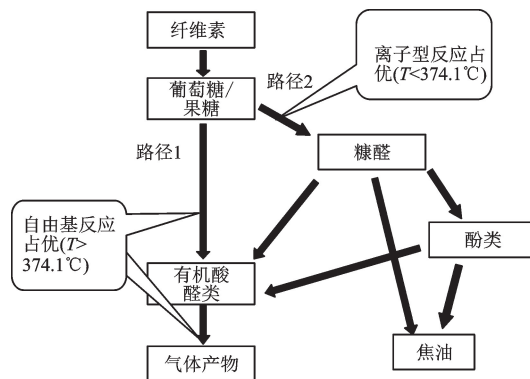
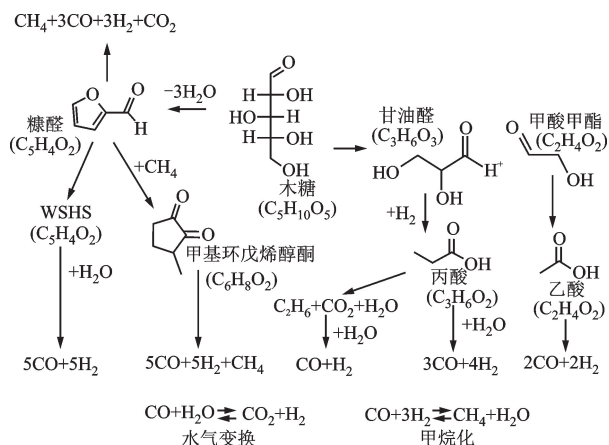


图 4 纤维素/葡萄糖超临界水竞争反应路径^[28]

Fig. 4 Proposed competing degradation pathways for cellulose during supercritical water gasification^[28]

1.2.3 半纤维素反应机理及路径

半纤维素是由多种 C_5 、 C_6 单糖(木糖、甘露糖、半乳糖和葡萄糖等)以及糖酸构成的多聚体。Goodwin 等^[29]研究了木糖超临界水热化学制氢的反应路径,如图 5 所示。木糖在超临界水中先生成糠醛、甘油醛和甲酸甲酯这 3 种中间产物,其中糠醛会进一步反应生成甲基环戊烯醇酮和其他中间产物,最终热转化制氢生成 H_2 、 CH_4 、 CO 和 CO_2 ;而甘油醛和甲酸甲酯会分别降解生成丙酸和乙酸,再进一步完全热转化制氢生成 H_2 和 CO 。另一方面,生成的气体产物之间会通过水气变换反应和甲烷化反应进行转化。

图 5 木糖超临界水反应路径^[29]Fig. 5 Proposed reaction mechanism for xylose during supercritical water gasification^[29]

Guo 等^[30]研究了甘油在超临界条件下的热转化制氢反应机理。甘油最初转化为丙烯醛和羟基丙酮,但随着温度的升高,C—C 键加快分解,与 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 一起形成甲醛和乙醛。这些中间体通过蒸汽重整反应或热解降解生成富含 H_2 的合成气。

Buhler 等^[17]研究了甘油在亚临界温度和超临界温度下的热转化制氢反应,发现高压条件有利于发生离子反应生成醛类和丙烯醛,而在高温下则有利于发生自由基反应,产生丙烯醛、甲醇、烯丙醇以及 H_2 、 CO 和 CO_2 等产物。

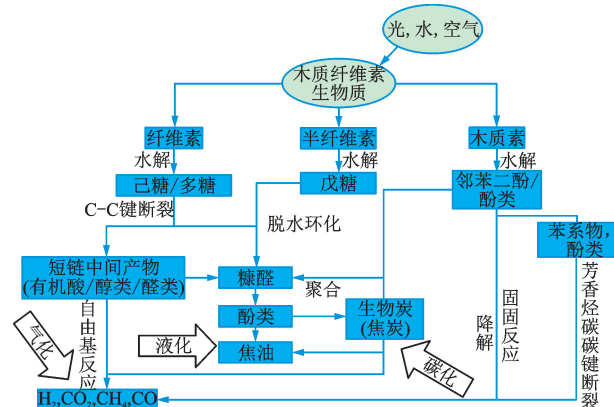
1.2.4 木质素反应机理及路径

木质素是木质纤维素生物质的重要组成部分,由愈创木酰基、丁香基和对羟基苯基单元的支链交联苯基丙烷聚合物组成。Resende 等^[31]研究了苯酚、吡啶等在超临界水中热转化制氢的反应路径。Huelsenman 等^[32]详细研究了苯酚降解过程中的反应动力学机理,首次采用集总参数法对纤维素和木质素提出了定量描述产气的反应路径和反应动力学,并将其推广到苯酚在超临界水中的反应动力学研究中。

Yong 等^[33]基于实验结果提出了木质素在超临界水中的反应路径,主要包括一些重要的液相中间产物,例如苯酚、儿茶酚、愈创木酚、间甲酚、邻甲苯酚,将其他液相产物和气相产物分别集总定义为总有机碳 TOC、芳香族类化合物和 Gas 产物。

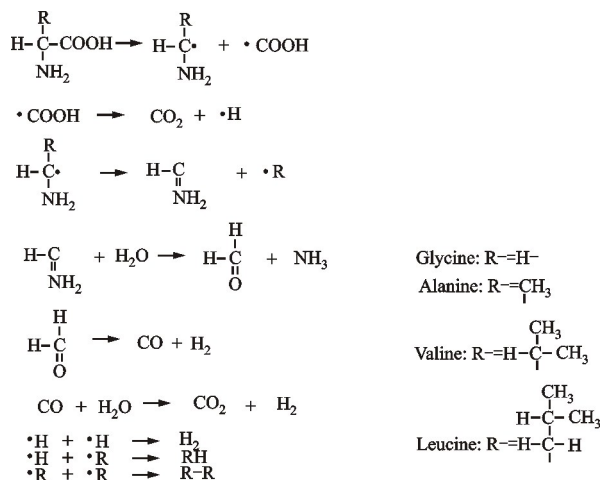
Kruse 等^[13]研究了木质类生物质超临界水热化学制氢机理,提出了如图 6 所示的反应路径。指出木质纤维素类生物质中的纤维素、半纤维素和木

质素都会各自先水解成对应的中间产物,这些中间产物再进一步发生热解、碳化、聚合、C—C 键断裂和脱水环化等一系列反应生成 H_2 、 CO 、 CH_4 和 CO_2 气体,同时伴随着焦油焦炭等产物。

图 6 木质纤维素类生物质超临界水反应机理^[13]Fig. 6 Proposed reaction mechanism for lignocellulosic biomass during supercritical water gasification^[13]

1.2.5 氨基酸反应机理及路径

在生物质中,蛋白质也是主要成分之一,而氨基酸是构成蛋白质的基本单元,研究氨基酸的反应机理也是十分重要的。Samanmulya 等^[34]通过实验比较甘氨酸、丙氨酸、缬氨酸、亮氨酸和脯氨酸 5 种氨基酸在超临界水中的气化特性,并归纳了氨基酸在超临界水中的气化路径,如图 7 所示。氨基酸在超临界水中会首先分解生成氢、甲基和异丙基自由基,其中氢和甲基反应活性更强,迅速与其他自由基或者分子发生反应,生成 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 等气体,而生

图 7 氨基酸超临界水反应机理^[34]Fig. 7 Proposed reaction mechanism for amino acid during supercritical water gasification^[34]

成的异丙基相对稳定,同时异丙基之间还能相互反应生成 2,3-二甲基丁烷。

Samanmulya 等^[35]还提出了组氨酸在超临界水中的反应路径,如图 8 所示。组氨酸在超临界水降解过程中会逐步脱落甲酸基和甲胺后生成 4-甲基咪唑,其中脱落的甲酸基和甲胺会快速降解生成气体产物,而生成的 4-甲基咪唑则是一种相对稳定的环化合物,影响组氨酸最终的气化结果。

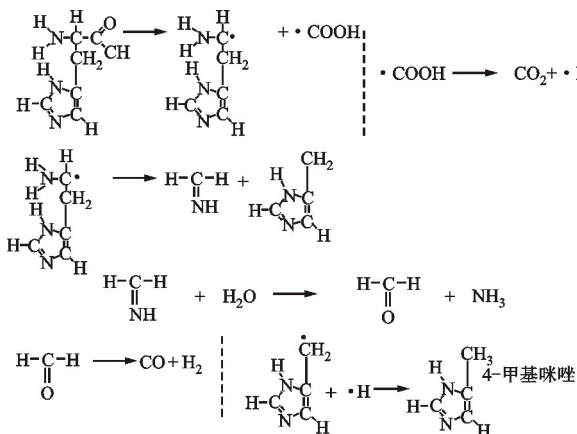


图 8 组氨酸超临界水反应机理^[35]

Fig. 8 Proposed reaction mechanism for amino acid during supercritical water gasification^[35]

2 反应条件的影响机理

2.1 温度条件的影响

温度是生物质超临界水制氢过程中的重要影响因素,温度越高 H_2 产率越高,如图 9 所示^[25]。在生物质超临界水气化过程中,温度条件可分为低温段($350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温段($500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$)。在低温段,生物质气化的主要产物是 CH_4 ,而高温段的主要产物是 H_2 。随着温度的升高, H_2 的产率迅速增大, CO 和 CO_2 的产率也有小幅度增加, CH_4 的产率则逐渐减少。这是因为根据勒夏特列原理,温度升高会促进吸热反应(蒸汽重整反应式(2))以及不同程度抑制放热反应(水气变换反应(3)和甲烷化反应式(4)),最终导致了 H_2 和 CO_2 产率的升高与 CH_4 和 CO 产率的下降^[36]。同时,随着温度的升高,超临界水中的离子积不断减少而自由基不断增加,反应机制由离子型反应向自由基型反应转变^[25]。自由基反应机制更有利于复杂有机分子结构的降解气化反应的进行^[37]。另一方面,提高温度还能抑制焦炭的生成和反应器堵塞问题^[38]。

许多关于超临界水中模型化合物和农林业固废

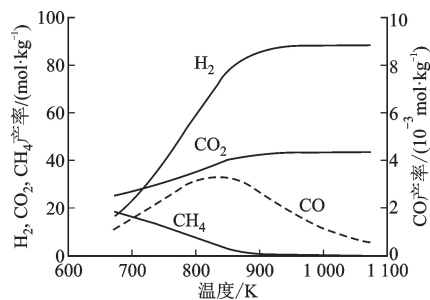


图 9 25 MPa 压力下温度对质量浓度为 5% 的生物质超临界水气化的影响^[25]

Fig. 9 Equilibrium gas yields as a function of temperature for biomass gasification at 25 MPa with 5 wt. % dry biomass content^[25]

的研究都表明了温度对气化结果的促进作用^[39-41]。Promdej 等^[42]在 $573\text{ K}\sim 733\text{ K}$ 温度条件下对葡萄糖进行了超临界水气化研究,结果表明,难气化的焦炭及其他中间产物只在低温条件下出现,葡萄糖在低温条件下以离子积机制为主,高温以自由基为主。Matsumura 等^[11]研究了低温工况($350\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温工况($500\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 750\text{ }^{\circ}\text{C}$)对生物质气化的影响,结果表明,高温条件下 H_2 的浓度最高,而低温条件下 CH_4 的浓度最高。

虽然通过提高反应温度能有效地促进农林业固废的气化效果,但是温度升高同时意味着超临界水环境升温需要更多的能耗,以及需要性能更加优良的材料用于反应器设计,从而导致系统经济性成本进一步提高。因此为了保证系统的经济性,反应温度不宜过高。

2.2 压力条件的影响

压力对生物质超临界水热化学制氢过程的影响如图 10 所示^[25]。超临界水的密度、介电常数随着

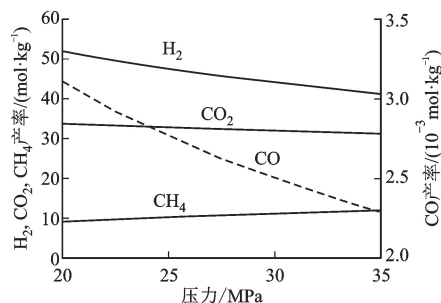


图 10 773 K 温度下压力对质量浓度为 5% 的生物质超临界水气化的影响^[25]

Fig. 10 Equilibrium gas yields in the reactor as a function of pressure for biomass gasification at 773 K with 5 wt. % dry biomass content^[25]

压力的增加而增大,水的离子反应开始占主导地位。这说明在更高的压力下,离子反应比自由基反应更容易发生。这意味着随着压力的逐渐增大,气体产物的产率将随之下降。

Gadhe 等^[43]研究了压力对甲醇在超临界水中热化学制氢的影响,实验和计算结果表明,压力的增加有利于甲烷化反应,随着压力从 3.4 MPa 增加到 25.6 MPa,CH₄ 产率从 1 mol 甲醇产生 0.03 mol 增加到 0.24 mol。Demirbas 等^[44]在果壳的超临界水气化实验中发现,随着反应压力从 23 MPa 升至 48 MPa,干燥物料的 H₂ 产率从 29.5 mol/kg 提升至 63.0 mol/kg。

2.3 物料浓度条件的影响

反应物的浓度也对超临界水热化学制氢结果有着重要的影响,其结果如图 11 所示^[25]。高浓度的生物质浆料不利于热转化制氢反应的进行,这是因为生物物料浓度升高意味着超临界水相对浓度下降,导致超临界水的溶剂性能削弱,从而影响气化效果。随着反应物质量浓度的增加,H₂ 和 CO₂ 的产率不断降低,CH₄ 产率有所增加。当反应物质量浓度增加到 20% 时,质量浓度的变化对气体产物产率的影响变小,而且高浓度的物料还会带来进料困难的问题,也容易发生结焦造成堵塞,但是在工业上运用过低浓度的物料会增大产气的平均成本。

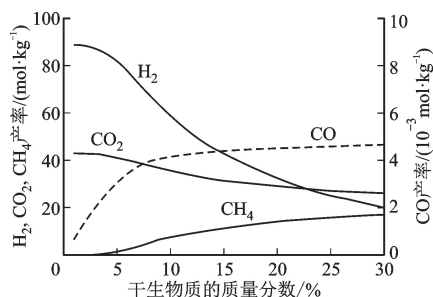


图 11 873 K 温度和 25 MPa 压力下质量浓度对生物质超临界水气化的影响^[25]

Fig. 11 Equilibrium gas yields in the reactor as a function of dry biomass content for biomass gasification at 25 MPa, 873 K^[25]

Lu 等^[40]在对木屑、稻秆、稻壳和玉米芯在超临界水中的气化研究中发现,生物质物料浓度的升高会抑制 H₂ 和 CO₂ 的产量。Nanda 等^[45]通过比较不同蔗糖质量分数的超临界水气化实验结果发现,随着蔗糖质量分数从 4% 升至 10%,H₂ 产量和 CO₂ 产量分别从 1 mol 蔗糖产生 3.37 mol 和 3.25 mol 降

低至 2.52 mol 和 1.95 mol。另一方面,生物质浓度的增加会提高气体产物中 CH₄ 的含量^[46]。

2.4 停留时间条件的影响

反应物在反应器内停留的时间或持续时间被称为停留时间。生物质在超临界水中能够迅速分解,有些甚至只需要数秒或者数十秒就能实现完全热转化制氢。随着停留时间的增加,气体产率会随着热化学反应的发生而不断增加。主要气体产物中的 CO 在气体产物中的体积浓度会因水气转化和甲烷化等反应的消耗而不断下降,H₂ 和 CO₂ 的体积浓度也会因水气转化反应而不断增加,CH₄ 的体积浓度会因甲烷化反应而增加。

Guo 等^[30]对超临界水气化处理甘油的实验研究表明,随着甘油的反应时间从 5.2 s 增加到 9 s,H₂ 产量从 1 mol 甘油产生 0.35 mol 增加到 1.35 mol。Lu 等^[40]研究锯木屑在超临界水中气化结果表明,随着停留时间从 9 s 增长到 46 s,H₂、CH₄ 和 CO₂ 的产量分别从 1 kg 锯木屑产生 14.5 mol、4 mol 和 16 mol 增加到 17.5 mol、8 mol 和 20 mol。

停留时间只在一定时间段内对反应结果造成影响,当 H₂ 产率增加至最大值,H₂ 产率不会再受停留时间增加的影响。停留时间的影响会受限于其他的运行工况,例如温度、压力、浓度和反应器类型等,不同工况下停留时间对气化结果的影响不同。此外,停留时间的影响还取决于物料的成分,对于具有复杂有机分子结构的物料,达到完全气化往往需要更多的停留时间。

3 催化机理

农林业废弃物生物质在非催化条件下实现完全热转化制氢的条件十分苛刻,催化剂的加入能够降低操作的反应温度,同时提高生物质碳气化率和氢气选择性(减少焦炭及焦油的生成),使完全气化制氢条件变得温和,现有的催化剂主要分为均相催化剂及非均相催化剂。

3.1 均相催化剂

在超临界水系统中,均相催化剂可以与原料均匀混合,便于超临界水热化学制氢系统的操作。目前,碱类催化剂是应用最广泛的均相催化剂,被普遍认为能够有效地促进水气变换反应^[47],主要包括 KOH、NaOH、K₂CO₃、Na₂CO₃、KHCO₃ 和 Ca(OH)₂ 等。

在超临界水中,生物质有机成分会通过水气转化反应生成 H₂ 和 CO₂,而碱金属催化剂可以通过吸收 CO₂,促使水气转化反应向生成 H₂ 的方向移

动^[48]。另一方面,碱类催化剂会促进有机结构中 C—C、C—O、C—H 和 O—H 键的断裂,加快有机大分子结构向小分子结构的降解,提高了生物质的气化效果^[49]。数据统计结果表明,在超临界水热化学制氢过程中使用碱类催化剂的 H_2 产率在 1.8~12.7 mol/kg 之间,远远高于同等条件下非催化的 H_2 产率(1.3~7.3 mol/kg)^[39,50-53]。

Okolie 等^[54]研究表明,KOH 提高了生物质的分解效率,具有最佳催化效果。Nanda 等^[55]认为 KOH 能够促进产氢,而 NaOH 对 H_2 产量的提升最大,碱金属催化剂促进 H_2 产量的能力从大到小依次为 NaOH、KOH、 $Ca(OH)_2$ 、 K_2CO_3 、 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ ^[56]。

碱金属均相催化剂在生物质的气化中虽然能够发挥显著的催化作用,但同时会加剧设备的腐蚀问题和堵塞问题。在超临界水环境中,无机盐的溶解度非常低,物料中的灰分和碱金属催化剂会以盐类的形式析出,造成反应器内壁面的腐蚀和管道的堵塞问题,影响系统的连续运行^[57]。此外,碱金属催化剂还存在回收成本较高、不利于未来的工业化应用的问题。

3.2 非均相催化剂

非均相催化剂具有高催化活性及高热稳定性、无腐蚀性且易于回收等优点,更适合应用于工业规模的超临界水热化学制氢系统。目前,非均相催化剂主要包括过渡金属和金属氧化物,其合成方法包括湿法浸渍法、共沉淀法、溶胶-凝胶法和超临界水热合成法^[58]。

非均相催化剂采用的制备方法主要包括浸渍法和共沉淀法,两者的差异如图 12 所示。其中浸渍法的主要步骤包括:基底材料和浸渍液接触一定时间;基底材料被干燥以去除吸收的液体;催化剂通过煅烧或还原被激活^[59]。共沉淀法则通过过饱和、成核和生长等步骤,形成催化剂结晶^[60]。在超临界水的苛刻工况下,采用传统方法(包括浸渍法、溶胶-凝胶法和共沉淀法)合成的过渡金属基催化剂存在因烧结和碳化导致的催化剂失活问题^[61]。为了提高催化剂在超临界水中的稳定性,一些学者采用溶胶-凝胶法合成催化剂^[62],与传统的浸渍法相比,采用溶胶-凝胶法制备的催化剂通常在耐热性、失活率和纯度方面具有更优良的性能^[63]。另一方面,Li 等^[64]采用超临界水热合成法来制备非均相催化剂,该方法利用了超临界水的独特溶解特性,为无机离子的沉淀和成核提供了良好的结晶条件,使通过常规方

法难以合成的催化剂变得容易合成,增强了催化剂形态和结构的均匀性。

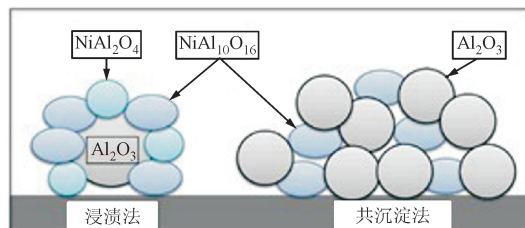


图 12 浸渍法和共沉淀法催化剂活性金属分散示意图^[60]

Fig. 12 Schematic representation of active metal dispersed on the support in Copr and Impr catalyst^[60]

3.2.1 过渡金属催化剂

过渡金属催化剂通常由活性成分、基底材料和改性成分组成。

(1)活性成分。催化剂的活性成分是催化剂的主要成分,主要由贵金属和过渡金属成分构成。Kipcak 等^[65]发现添加 Ru/ Al_2O_3 和 Ni/ Al_2O_3 促进了橄榄油废水在超临界水热化学制氢过程中的产率,在 450 °C 时添加 Ni/ Al_2O_3 的 H_2 产率最高,Ru 对甲烷化反应具有选择性,有利于提高 CH_4 产率。废食用油的超临界水热化学制氢实验结果表明,在质量分数为 5% 的负载下,添加 Ru/ Al_2O_3 时 H_2 产率为 10.2 mol/kg,而使用 Ni/ Al_2O_3 条件时则为 9.3 mol/kg^[66]。Karakus 等^[67]对比了 Pt/ Al_2O_3 和 Ru/ Al_2O_3 对于 2-丙醇的催化效果,发现 Pt/ Al_2O_3 在超临界水热化学制氢过程中能够更好地催化产氢,而 Ru/ Al_2O_3 对甲烷化反应具有显著催化作用。微藻的超临界水催化气化实验结果表明,催化剂的活性从大到小依次为 Ni/rGO、Co/rGO、Cr/rGO、Cu/rGO、Mn/rGO,其中 Ni/rGO 对水气转移反应的促进作用最为明显^[68]。Yamaguchi 等^[69]研究了 Ru/C、Rh/C、Pt/C、Pd/C 和 Ni/C 对于木质素在 400 °C 和 450 °C 下对 H_2 产率的影响,基于实验结果各催化剂对气体总产量及 H_2 产率的促进能力从大到小进行了排序:Ru、Rh、Pt、Pd、Ni 和 Pd、Ru、Pt、Rh、Ni。Sato 等^[70]评估了 Ni/C、Ru/C、Pd/C、Pt/C 和 Rh/C 对豆腐渣超临界水热化学制氢的催化活性,得到了与 Yamaguchi 一致的实验结论。生物柴油的超临界水热化学制氢实验则证实 Ni/ TiO_2 和 Ni/ ZrO_2 催化剂比 Co/ TiO_2 和 Co/ ZrO_2 催化剂可以产生更多的 H_2 ^[71]。小麦秸秆的超临界水气化实验表明各催化剂对 H_2 产率的催化活性顺序从大到小依

次为Ni/MgO、Fe/MgO、Cu/MgO^[72]。

(2)基底材料。过渡金属催化剂的基底材料主要采用含碳类材料(活性炭AC为主)和金属氧化物。研究表明,添加Ru/AC催化剂条件下,甘蔗渣在400℃温度下的H₂产率提高了2.8倍^[73],桦树皮在380℃温度下的H₂产率提高了5.9倍^[74],果肉在600℃温度下的H₂产率提高了2.5倍^[48]。Ding等^[75]比较了Ni/AC、Ni/MgO、Ni/CeO₂/Al₂O₃和NaOH对葡萄糖热转化制氢的影响,其中Ni/AC使H₂产率增加了81%。Wang等^[76]使用3种基底材料(包括CNT、AC和 γ -Al₂O₃)制备了一系列Ni基催化剂,发现Ni/CNT比Ni/AC和Ni/ γ -Al₂O₃显示出更高的催化活性和稳定性。SiO₂和Al₂O₃在早期常用作载体,但制备的催化剂在超临界水环境中会发生严重的降解反应。TiO₂、ZrO₂则被认为是Ru或Ni的有效载体^[77]。Lu等^[78]通过浸渍法用4种金属氧化物作为基底材料(包括Al₂O₃、ZnO₂、ZrO₂和MgO)合成Ni催化剂,促进H₂产率的活性从大到小依次为Ni/MgO、Ni/ZnO、Ni/Al₂O₃、Ni/ZrO₂。Zhang等^[79]通过湿浸渍法合成了基底材料分别为 γ -Al₂O₃、ZrO₂和AC的Ni催化剂,3种催化剂对H₂产率的催化性从大到小依次为Al₂O₃、ZrO₂、AC。为了提高催化剂的稳定性,Li等^[80]采用溶胶-凝胶制备了ZrO₂、TiO₂和Ta₂O₅为基底材料的Ni基催化剂,其中制备的Ni/ZrO₂和Ni/Ta₂O₅催化剂具有良好的稳定性,其碳气化率分别为97%和90%。

另一方面,稀土金属氧化物也常被用作过渡金属催化剂的基底材料。Guan等^[61]以稀土金属氧化物CeO₂为载体制备Ru基催化剂用于催化苯酚在超临界水的反应。Li等^[81]研究了Ni/CeO₂对苯酚的催化效果,反应后的Ni/CeO₂形成了CeNi₂,这提高了Ni/CeO₂催化剂的活性。Liu等^[82]采用了4种稀土金属氧化物(CeO₂、La₂O₃、Pr₄O₇和Y₂O₃)作为基底材料来合成Ru催化剂,并与其他类型的催化剂包括Ru/ZrO₂和Ru/MgO进行比较。结果表明,稀土金属氧化物作为基底材料的催化剂显示出最高的活性,CeO₂、La₂O₃、Pr₄O₇和Y₂O₃都提供了更多的活性表面位点,催化活性从大到小依次为Ru/Y₂O₃、Ru/La₂O₃、Ru/Pr₄O₇、Ru/CeO₂。

(3)改性成分。在使用过渡金属基催化剂时遇到的主要问题是烧结和焦炭沉积造成的催化剂失活,因而需要采用其他成分对过渡金属基催化剂进行改性,例如稀土氧化物、贵金属、非贵金属和碱金

属等成分对过渡金属基催化剂进行改性。Lu等^[72]使用CeO₂作为Ni/Al₂O₃的促进剂,合成了Ni/CeO₂- γ -Al₂O₃催化剂,CeO₂的加入进一步优化了Ni/Al₂O₃的催化性能,提高了H₂产率、H₂选择性和抗焦炭沉积性能。Behnia等^[83]用Ni20%Ru2%/Al₂O₃催化剂对葡萄糖进行催化热转化制氢,证明Ru的加入可以提高原催化剂的催化性能,抑制焦油的形成。同时Ni20%Ru2%/Al₂O₃催化剂表现出很高的稳定性,因为Ru可以防止Ni颗粒烧结。Lee等^[47]评估了不同的活性炭支持的过渡金属催化剂,包括Ni-Fe/AC、Ni-Y/AC和Ni/AC对葡萄糖超临界水热化学制氢的影响,结果表明Ni-Y/AC催化剂表现出最好的气化效率和H₂产率。Song等^[84]将Sr添加到Ni/Al₂O₃-ZrO₂中作为促进剂来提高H₂产率,Sr促进剂的加入降低了催化剂的酸度,提高原催化剂的催化活性。

3.2.2 金属氧化物催化剂

与过渡金属催化剂相比,使用金属氧化物作为催化剂相对少见。Xu和Donald^[85]使用RuO₂作为泥炭的非均相催化剂,在促进H₂产率方面显示出良好的性能,Onwudili和Williams^[86]则通过对生物油的转化发现,ZrO₂可以通过CO₂甲烷化提高CH₄产率,也可以提高碳气化率。Peng等^[87]证明了ZnO能在超临界水环境中吸附硫元素生成ZnS。同时,Onwudili^[88]在城市固废的超临界水热化学制氢的研究中也证明,RuO₂/ γ -Al₂O₃催化剂显著提高了H₂、CH₄和CO₂的产生,将固废的碳气化率提高到99%。Xu等^[89]通过采用共沉淀法将多种锰-铜混合催化剂(含有质量分数为46.1%的CuO、3.0%的Mn₂O₃和50.9%的CuMn₂O₄)、Na₂CO₃和活性炭进行混合制备了多种金属氧化物复合催化剂。气化实验结果表明,Mn-Cu-活性炭-Na₂CO₃催化剂的加入可以提高化学需氧量的去除效率(95.6%)和H₂产率。Borges等^[90]通过燃烧法将Ni(NO₃)₂·6H₂O、尿素、CO(NH₂)₂和Fe(NO₃)₃合成NiFe₂O₄,催化桉树木屑的超临界水热化学制氢。结果表明催化剂促进了H₂的生成以及增加了有机液体产品中的甲基衍生物的含量,并且降低了固相产物的生成。Cao等^[91]研究了15种不同的金属氧化物(包括Al₂O₃、MoO₃、CeO₂、WO₃、SnO₂、ZrO₂、ZnO、CuO、Co₂O₃、Fe₂O₃、Fe₃O₄、MnO₂、Cr₂O₃、V₂O₅和TiO₂)的催化活性,研究发现所有的金属氧化物催化剂都提高了热转化制氢性能,其中Co₂O₃、V₂O₅和WO₃的催化效果最优(碳气化率从50.8%分别提高到68.0%、70.9%)

和71.0%)。

4 结 论

农林业固废的不当处理会对社会和环境带来严重的环境问题,社会各界越来越关注农林业固废处理技术的研发。超临界水热化学制氢技术可以高效、清洁地将农林业固废转化成洁净氢能,既实现了无害化利用,又能够可持续地生产清洁能源,是一种非常具有前景的能源转化技术。

目前,在机理研究方面仍然存在的不足主要包括:有机组分的机理研究主要偏向对反应机理和反应路径的揭示,对于定量的描述还需要进一步深入的研究;灰分之间的相互反应以及灰分与催化剂之间的反应会对气化结果和连续系统的持续运行造成影响,但目前对这部分机理的研究存在很大的空白;催化剂的添加能有效地促进气化结果和 H_2 产率,需要进一步研究催化剂的失活机理和明确催化剂的添加量问题。

参考文献:

- [1] 闵超, 安达, 王月, 等. 我国农村固体废弃物资源化研究进展 [J]. 农业资源与环境学报, 2020, 37(2): 151-160.
MIN Chao, AN Da, WANG Yue, et al. Progress of rural solid waste resource utilization in China [J]. Journal of Agricultural Resources and Environment, 2020, 37(2): 151-160.
- [2] 石祖梁, 贾涛, 王亚静, 等. 我国农作物秸秆综合利用现状及焚烧碳排放估算 [J]. 中国农业资源与区划, 2017, 38(9): 32-37.
SHI Zuliang, JIA Tao, WANG Yajing, et al. Comprehensive utilization status of crop straw and estimation of carbon from burning in China [J]. Chinese Journal of Agricultural Resources and Regional Planning, 2017, 38(9): 32-37.
- [3] NANDA S, MOHAMMAD J, REDDY S N, et al. Pathways of lignocellulosic biomass conversion to renewable fuels [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2014, 4(2): 157-191.
- [4] 刘振东, 李贵春, 杨晓梅, 等. 我国农业废弃物资源化利用现状与发展趋势分析 [J]. 安徽农业科学, 2012, 40(26): 13068-13070.
LIU Zhendong, LI Guichun, YANG Xiaomei, et al. Status and development trend of resource utilization ways of agricultural residues in China [J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2012, 40(26): 13068-13070.
- [5] YU Yun, LOU Xia, WU Hongwei. Some recent advances in hydrolysis of biomass in hot-compressed water and its comparisons with other hydrolysis methods [J]. Energy & Fuels, 2008, 22(1): 46-60.
- [6] NANDA S, KOZINSKI J A, DALAI A K. Lignocellulosic biomass: a review of conversion technologies and fuel products [J]. Current Biochemical Engineering, 2016, 3(1): 24-36.
- [7] 李廉明, 余春江, 柏继松. 中国秸秆直燃发电技术现状 [J]. 化工进展, 2010, 29(z1): 84-90.
LI Lianming, YU Chunjiang, BAI Jisong. Current situation of straw direct fired power generation technology in China [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2010, 29(z1): 84-90.
- [8] 刘双, 郭文政, 苏志伟, 等. 不同农作物秸秆厌氧消化的产甲烷潜力 [J]. 贵州农业科学, 2020, 48(11): 105-109.
LIU Shuang, GUO Wenzheng, SU Zhiwei, et al. Methane production of different crop straw by anaerobic digestion [J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2020, 48(11): 105-109.
- [9] CAO Leichang, ZHANG Cheng, CHEN Huihui, et al. Hydrothermal liquefaction of agricultural and forestry wastes: state-of-the-art review and future prospects [J]. Bioresource Technology, 2017, 245(A): 1184-1193.
- [10] YANG Jie, HE Quan(Sophia), YANG Linxi. A review on hydrothermal co-liquefaction of biomass [J]. Applied Energy, 2019, 250: 926-945.
- [11] MATSUMURA Y, MINOWA T, POTIC B, et al. Biomass gasification in near-and super-critical water: status and prospects [J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 29(4): 269-292.
- [12] KRUSE A, BERNOLLE P, DAHMEN N, et al. Hydrothermal gasification of biomass: consecutive reactions to long-living intermediates [J]. Energy & Environmental Science, 2010, 3(1): 136-143.
- [13] BRÖLL D, KAUL C, KRÄMER A, et al. Chemistry in supercritical water [J]. Angewandte Chemie International Edition, 1999, 38(20): 2998-3014.
- [14] ZHANG Jinli, WENG Xiaoxia, HAN You, et al. The effect of supercritical water on coal pyrolysis and hydrogen production: a combined ReaxFF and DFT study [J]. Fuel, 2013, 108: 682-690.
- [15] 陈晋阳, 郑海飞, 曾贻善. 超临界水理论研究的进展 [J]. 化学进展, 2002, 14(6): 409-414.
CHEN Jinyang, ZHENG Haifei, ZENG Yishan. Recent

- progress in supercritical water theoretical research [J]. Progress in Chemistry, 2002, 14(6): 409-414.
- [16] GORBATY Y E, KALINICHEV A G. Hydrogen bonding in supercritical water: 1 experimental results [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1995, 99 (15): 5336-5340.
- [17] BÜHLER W, DINJUS E, EDERER H J, et al. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2002, 22(1): 37-53.
- [18] 彭英利, 马承恩. 超临界流体技术应用手册[M]. 化学工业出版社, 2005.
- [19] 杨馥, 徐明仙, 林春绵. 超临界水的物理化学性质 [J]. 浙江工业大学学报, 2001, 29(4): 386-390.
- YANG Kui, XU Mingxian, LIN Chunmian. Physico-chemical properties of supercritical water [J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2001, 29(4): 386-390.
- [20] 韩布兴. 超临界流体科学与技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2005.
- [21] GÜVENATAM B, HEERES E H J, PIDKO E A, et al. Lewis-acid catalyzed depolymerization of Protobind lignin in supercritical water and ethanol [J]. Catalysis Today, 2016, 259(2): 460-466.
- [22] PARK K C, TOMIYASU H. Gasification reaction of organic compounds catalyzed by RuO₂ in supercritical water [J]. Chemical Communications, 2003 (6): 694-695.
- [23] DING Z Y, FRISCH M A, LI L, et al. Catalytic oxidation in supercritical water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35 (10): 3257-3279.
- [24] AKIYA N, SAVAGE P E. Kinetics and mechanism of cyclohexanol dehydration in high-temperature water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(8): 1822-1831.
- [25] GUO L J, LU Y J, ZHANG X M, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a systematic experimental and analytical study [J]. Catalysis Today, 2007, 129(3/4): 275-286.
- [26] MINOWA T, ZHEN Fang, OGI T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1/2/3): 253-259.
- [27] DIVILIO R J. Modeling of biomass to hydrogen via the supercritical water pyrolysis process [EB/OL]. (1998-08-01)[2022-07-25]. <https://www.osti.gov/biblio/305625>.
- [28] KRUSE A, GAWLIK A. Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa: identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(2): 267-279.
- [29] GOODWIN A K, RORRER G L. Reaction rates for supercritical water gasification of xylose in a micro-tubular reactor [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 163(1/2): 10-21.
- [30] GUO Simao, GUO Liejin, CAO Changqing, et al. Hydrogen production from glycerol by supercritical water gasification in a continuous flow tubular reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37 (7): 5559-5568.
- [31] RESENDE F L P, SAVAGE P E. Kinetic model for noncatalytic supercritical water gasification of cellulose and lignin [J]. AIChE Journal, 2010, 56 (9): 2412-2420.
- [32] HUELSMAN C M, SAVAGE P E. Reaction pathways and kinetic modeling for phenol gasification in supercritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2013, 81: 200-209.
- [33] YONG T L K, MATSUMURA Y. Reaction kinetics of the lignin conversion in supercritical water [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51 (37): 11975-11988.
- [34] SAMANMULYA T, INOUE S, INOUE T, et al. Gasification characteristics of amino acids in supercritical water [J]. Journal of the Japan Institute of Energy, 2014, 93(9): 936-943.
- [35] SAMANMULYA T, FAROBIE O, MATSUMURA Y. Gasification characteristics of histidine and 4-methylimidazole under supercritical water conditions [J]. Biomass Conversion and Biorefinery, 2017, 7 (4): 487-494.
- [36] KRUSE A. Supercritical water gasification [J]. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2008, 2 (5): 415-437.
- [37] CHUNTANAPUM A, MATSUMURA Y. Char formation mechanism in supercritical water gasification process: a study of model compounds [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2010, 49 (9): 4055-4062.
- [38] YOSHIDA T, MATSUMURA Y. Reactor development for supercritical water gasification of 4.9 wt% glucose solution at 673 K by using computational fluid dynamics [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009, 48(18): 8381-8386.

- [39] NANDA S, GONG Miao, HUNTER H N, et al. An assessment of pinecone gasification in subcritical, near-critical and supercritical water [J]. *Fuel Processing Technology*, 2017, 168: 84-96.
- [40] LU Y J, GUO L J, JI C M, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water: a parametric study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(7): 822-831.
- [41] SHEIKHDAVOODI M J, ALMASSI M, EBRAHIMI-NIK M, et al. Gasification of sugarcane bagasse in supercritical water; evaluation of alkali catalysts for maximum hydrogen production [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2015, 88(4): 450-458.
- [42] PROMDEJ C, MATSUMURA Y. Temperature effect on hydrothermal decomposition of glucose in sub-and supercritical water [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50(14): 8492-8497.
- [43] GADHE J B, GUPTA R B. Hydrogen production by methanol reforming in supercritical water; suppression of methane formation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2005, 44(13): 4577-4585.
- [44] DEMIRBAS A. Hydrogen-rich gas from fruit shells via supercritical water extraction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2004, 29(12): 1237-1243.
- [45] NANDA S, REDDY S N, HUNTER H N, et al. Supercritical water gasification of fructose as a model compound for waste fruits and vegetables [J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 104: 112-121.
- [46] REDDY S N, NANDA S, DALAI A K, et al. Supercritical water gasification of biomass for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(13): 6912-6926.
- [47] LEE C S, CONRADIE A V, LESTER E. Review of supercritical water gasification with lignocellulosic real biomass as the feedstocks; process parameters, biomass composition, catalyst development, reactor design and its challenges [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 415: 128837.
- [48] ELIF D, NEZIHE A. Hydrogen production by supercritical water gasification of fruit pulp in the presence of Ru/C [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(19): 8073-8083.
- [49] KUMAR A, REDDY S N. In situ sub-and supercritical water gasification of nano-nickel (Ni^{2+}) impregnated biomass for H_2 production [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(12): 4780-4793.
- [50] SU Hongcai, KANCHANATIP E, WANG Defeng, et al. Production of H_2 -rich syngas from gasification of unsorted food waste in supercritical water [J]. *Waste Management*, 2020, 102: 520-527.
- [51] YANIK J, EBALE S, KRUSE A, et al. Biomass gasification in supercritical water; II effect of catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(17): 4520-4526.
- [52] KANG Kang, AZARGOHAR R, DALAI A K, et al. Hydrogen production from lignin, cellulose and waste biomass via supercritical water gasification: catalyst activity and process optimization study [J]. *Energy Conversion and Management*, 2016, 117: 528-537.
- [53] SU Wei, CAI Changqing, LIU Ping, et al. Supercritical water gasification of food waste: effect of parameters on hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(29): 14744-14755.
- [54] OKOLIE J A, NANDA S, DALAI A K, et al. Hydrothermal gasification of soybean straw and flax straw for hydrogen-rich syngas production; experimental and thermodynamic modeling [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 208: 112545.
- [55] NANDA S, DALAI A K, KOZINSKI J A. 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.
- [56] MUANGRAT R, ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Influence of alkali catalysts on the production of hydrogen-rich gas from the hydrothermal gasification of food processing waste [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2010, 100(3/4): 440-449.
- [57] OKOLIE J A, 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.
- [58] SU Hongcai, YAN Mi, WANG Shurong. Recent advances in supercritical water gasification of biowaste catalyzed by transition metal-based catalysts for hydrogen production [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 154: 111831.
- [59] PEREGO C, VILLA P. Catalyst preparation methods [J]. *Catalysis Today*, 1997, 34(3/4): 281-305.
- [60] ACHOURI I E, ABATZOGLOU N, FAUTEUX-LEFEBVRE C, et al. Diesel steam reforming: comparison of two nickel aluminate catalysts prepared by wet-impregnation and co-precipitation [J]. *Catalysis*

- Today, 2013, 207: 13-20.
- [61] GUAN Qingqing, HUANG Xiaodian, LIU Jing, et al. Supercritical water gasification of phenol using a Ru/CeO₂ catalyst [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283: 358-365.
- [62] HOSSAIN M Z, CHOWDHURY M B I, ALSHARA-RI Q, et al. Effect of mesoporosity of bimetallic Ni-Ru-Al₂O₃ catalysts for hydrogen production during supercritical water gasification of glucose [J]. Fuel Processing Technology, 2017, 159: 55-66.
- [63] GONZALEZ R D, LOPEZ T, GOMEZ R. Sol-Gel preparation of supported metal catalysts [J]. Catalysis Today, 1997, 35(3): 293-317.
- [64] LI Sha, ZHU Bin, WANG Wenju, et al. Efficient and stable supercritical-water-synthesized Ni-based catalysts for supercritical water gasification [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2020, 160: 104790.
- [65] KIPÇAK E, AKGÜN M. Biofuel production from olive mill wastewater through its Ni/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalyzed supercritical water gasification [J]. Renewable Energy, 2018, 124: 155-164.
- [66] NANDA S, RANA R, HUNTER H N, et al. Hydrothermal catalytic processing of waste cooking oil for hydrogen-rich syngas production [J]. Chemical Engineering Science, 2019, 195: 935-945.
- [67] KARAKUŞ Y, AYNACI F, KIPÇAK E, et al. Hydrogen production from 2-propanol over Pt/Al₂O₃ and Ru/Al₂O₃ catalysts in supercritical water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(18): 7298-7306.
- [68] SAMIEE-ZAFARGHANDI R, HADI A, KARIMI-SABET J. Graphene-supported metal nanoparticles as novel catalysts for syngas production using supercritical water gasification of microalgae [J]. Biomass and Bioenergy, 2019, 121: 13-21.
- [69] YAMAGUCHI A, HIYOSHI N, SATO O, et al. Hydrogen production from woody biomass over supported metal catalysts in supercritical water [J]. Catalysis Today, 2009, 146(1/2): 192-195.
- [70] SATO T, INDA K, ITOH N. Gasification of bean curd refuse with carbon supported noble metal catalysts in supercritical water [J]. Biomass and Bioenergy, 2011, 35(3): 1245-1251.
- [71] BYRD A J, KUMAR S, KONG Lingzhao, et al. Hydrogen production from catalytic gasification of switchgrass biocrude in supercritical water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(5): 3426-3433.
- [72] LU Youjun, JIN Hui, ZHANG Rui. Evaluation of stability and catalytic activity of Ni catalysts for hydrogen production by biomass gasification in supercritical water [J]. Carbon Resources Conversion, 2019, 2(1): 95-101.
- [73] OSADA M, YAMAGUCHI A, HIYOSHI N, et al. Gasification of sugarcane bagasse over supported ruthenium catalysts in supercritical water [J]. Energy & Fuels, 2012, 26(6): 3179-3186.
- [74] AZADI P, KHAN S, STROBEL F, et al. Hydrogen production from cellulose, lignin, bark and model carbohydrates in supercritical water using nickel and ruthenium catalysts [J]. Applied Catalysis: B Environmental, 2012, 117-118: 330-338.
- [75] DING Ning, AZARGOHAR R, DALAI A K, et al. Catalytic gasification of glucose to H₂ in supercritical water [J]. Fuel Processing Technology, 2014, 127: 33-40.
- [76] WANG Yuzhen, ZHU Yitong, LIU Zhuan, et al. Catalytic performances of Ni-based catalysts on supercritical water gasification of phenol solution and coal-gasification wastewater [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(7): 3470-3480.
- [77] KRUSE A, FUNKE A, TITIRICI M M. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials [J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2013, 17(3): 515-521.
- [78] LU Youjun, LI Sha, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/CeO₂-γ-Al₂O₃ catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(13): 7161-7168.
- [79] ZHANG Linghong, CHAMPAGNE P, XU C. Screening of supported transition metal catalysts for hydrogen production from glucose via catalytic supercritical water gasification [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 9591-9601.
- [80] LI Sha, SAVAGE P E, GUO Liejin. Stability and activity maintenance of sol-gel Ni-M_xO_y (M = Ti, Zr, Ta) catalysts during continuous gasification of glycerol in supercritical water [J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2019, 148: 137-147.
- [81] LI Bin, ZHANG Baohua, GUAN Qingqing, et al. Activity of Ni/CeO₂ catalyst for gasification of phenol in supercritical water [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(41): 19010-19018.
- [82] LIU Xun, LIU Jing, WEI Chaihai, et al. Effect of the nature of ru-based catalysts' supports on supercritical

- water gasification of phenol [J]. *Fresenius Environmental Bulletin*, 2015, 24(10): 3229-3234.
- [83] BEHNIA I, YUAN Zhongshun, CHARPENTIER P, et al. Production of methane and hydrogen via supercritical water gasification of renewable glucose at a relatively low temperature: effects of metal catalysts and supports [J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 143: 27-34.
- [84] SONG J H, HAN S J, YOO J, et al. Effect of Sr content on hydrogen production by steam reforming of ethanol over Ni-Sr/ Al_2O_3 - ZrO_2 xerogel catalysts [J]. *Journal of Molecular Catalysis: A Chemical*, 2016, 418-419: 68-77.
- [85] XU Chunbao (Charles), DONALD J. Upgrading peat to gas and liquid fuels in supercritical water with catalysts [J]. *Fuel*, 2012, 102: 16-25.
- [86] ONWUDILI J A, WILLIAMS P T. Catalytic conversion of bio-oil in supercritical water: Influence of $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts on gasification efficiencies and bio-methane production [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2016, 180: 559-568.
- [87] PENG G, LUDWIG C, VOGEL F. Catalytic supercritical water gasification: interaction of sulfur with ZnO and the ruthenium catalyst [J]. *Applied Catalysis: B Environmental*, 2017, 202: 262-268.
- [88] ONWUDILI J A. Supercritical water gasification of RDF and its components over $\text{RuO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst: new insights into RuO_2 catalytic reaction mechanisms [J]. *Fuel*, 2016, 181: 157-169.
- [89] XU Donghai, LIN Guike, MA Zhijiang, et al. Partial oxidative gasification of sewage sludge in supercritical water with multi-component catalyst [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 124: 145-151.
- [90] BORGES A C P, ONWUDILI J A, ANDRADE H C M, et al. Catalytic supercritical water gasification of eucalyptus wood chips in a batch reactor [J]. *Fuel*, 2019, 255: 115804.
- [91] CAO Changqing, XIE Yupeng, MAO Liuhao, et al. Hydrogen production from supercritical water gasification of soda black liquor with various metal oxides [J]. *Renewable Energy*, 2020, 157: 24-32.

(编辑 武红江 亢列梅)