

内在钾元素对玉米芯超临界水气化制氢过程的影响

赵亮, 张军, 盛昌栋, 张永春, 丁启忠, 王坤, 刘杨先
(东南大学能源与环境学院, 210096, 南京)

摘要: 为研究玉米芯中内在钾元素对其超临界水气化(SCWG)过程的影响,采用水洗方式对钾元素进行了脱除. 对水洗样中的无机成分和有机成分进行了分析,结果表明这一方法能有效脱除玉米芯中的钾,并能保持玉米芯有机成分的稳定. 利用压力釜反应器对玉米芯原样和水洗样进行了不同反应温度、不同反应压力、不同反应停留时间下的 SCWG 实验. 实验结果表明,玉米芯中钾元素的存在促进了 SCWG 反应产物中氢气的生成. 提高反应压力或延长反应时间,均强化 K 对 H_2 生成的促进作用. 内在钾元素对气体产量和气化率的影响与温度有关,低温时促进气化,而高温时抑制气化. 此外,对水洗样分别回添 KCl 和 KOH 进行了 SCWG 反应实验,结果表明回添的 KCl 和 KOH 均阻碍氢气的产生和玉米芯的气化. 因此,玉米芯内在钾元素在 SCWG 过程中的作用方式与直接添加钾成分时有所区别.

关键词: 玉米芯;钾;超临界水气化

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2011)07-0015-07

Influence of Inherent Potassium in Corncob on Hydrogen Production with Supercritical Water Gasification

ZHAO Liang, ZHANG Jun, SHENG Changdong, ZHANG Yongchun,
DING Qizhong, WANG Kun, LIU Yangxian
(School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China)

Abstract: Inherent potassium in the corncob was removed by means of water-leaching and the analysis on the inorganic composition and the organic composition of the water-leached corncob was performed. The results show that almost all potassium in the corncob could be removed and there was little change in the organic composition of the corncob after water-leaching. The experiments on the corncob supercritical water gasification (SCWG) with different reaction temperatures, reaction pressures and residence time were conducted in a high-pressure autoclave. The results indicate that the inherent potassium in the corncob will facilitate hydrogen generation. The greater reaction pressure and the reaction time can both promote the effect of the inherent potassium on hydrogen production. The influences of inherent K on total gas yield and gasification efficiency were related to the reaction temperature. In addition, the experiments on the water-leached samples with added KCl or KOH show that KCl or KOH hindered hydrogen generation and corncob gasification. It is likely that the effect of the inherent potassium in the corncob on the SCWG was different from that of the added potassium.

Keywords: corncob; potassium; supercritical water gasification

生物质超临界水气化(SCWG)制氢技术具有气化率高、产氢率高、氢气含量高等特点,这些特点与超临界水的特殊性质(介电常数、离子积和黏度较小,扩散系数与传质系数较大)有关.同时,由于SCWG技术可直接采用湿生物质进行反应,节省了干燥过程所需要的能量,因此被普遍认为具有很好的发展前景.

目前,对于该技术的研究主要集中于生物质有机成分转化的规律上^[1-3],然而生物质中仍含有 K、Na、Ca、Mg、Si、Fe 等少部分无机成分,这些成分通常以氧化物、硅化物、碳酸盐、硫酸盐、氯化物以及磷酸盐的形式存在^[4].尽管这些无机成分总的质量分数一般不超过 10%^[5],但不能忽视其在有机成分转化过程中的影响^[4,6-7].Raveendran 等^[4]研究确信,生物质内在无机成分对其热解产物的分布及性质存在影响.王贤华等^[6]研究发现,对花生壳脱灰预处理使得其热解温度提高.Das 等^[7]研究发现,甘蔗渣经水洗、稀盐酸、稀氢氟酸洗涤预处理后对热解产物分布影响很明显.以上研究表明,内在无机成分对生物质热解过程存在影响.然而,其对 SCWG 反应过程影响的研究还未见报道.

为了促进生物质气化转化过程,常在 SCWG 过

表 1 玉米芯的工业分析和元素分析

生物质	w/%								高位热值 ^[14] /kJ·kg ⁻¹
	水分	灰分	挥发分	固定碳	C	H	N	O	
玉米芯	12.98	5.43	67.54	14.05	40.93	5.29	1.47	33.90	16 814

注:工业分析采用空气干燥基.

此外,采用丙酮、NaOH 和 H₂SO₄^[15-17]分析玉米芯中的有机组成,结果如表 2 所示.玉米芯中半纤维素含量较多,木质素、纤维素、有机萃取物含量较少.水洗过程导致半纤维素含量降低,会对纤维素的超分子结构产生影响^[18],总体来看物理结构的变化不会对生物质 SCWG 过程产生明显影响,因此本文忽略其对 SCWG 过程的影响.

表 2 水洗前后玉米芯样品的有机组成

生物质样品	w/%			
	有机萃取物	半纤维素	木质素	纤维素
玉米芯原样	5.75	57.52	20.21	16.52
玉米芯水洗样	5.22	50.07	21.73	22.98

1.3 脱钾玉米芯的制取

已有的研究结果^[6-7]表明,水洗方式可以脱除几

程中添加 KOH、K₂CO₃、KCl 等含钾催化剂促进反应进行.研究结果表明^[8-10],这些含钾催化剂的添加提高了氢气产量和气化率.钾是生物质中所含主要无机成分之一,同时钾在生物质中主要以易挥发的活性形式存在.因此,为了进一步了解生物质中内在钾元素对有机成分 SCWG 过程的影响,我们进行了以下初步分析研究.

1 实验部分

1.1 实验装置

实验在间歇式高压反应釜装置上进行.反应釜材料为 316L 不锈钢,容积为 140 mL,设计温度和压力为 650 ℃、35 MPa,相应反应温度下釜内最终反应压力随初压不同而变化.反应釜采用电炉辐射加热方式,功率为 1.2 kW.反应装置的详细介绍可参考文献^[11-13].

1.2 实验样品特性

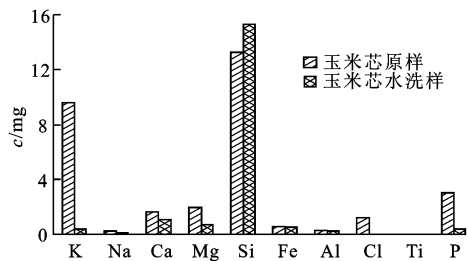
实验样品采用江苏地区玉米芯.原料经粉碎后过 80 目标标准筛.生物质的工业分析参照标准 GB/T 212—2001和 BSI CEN/TS 14775 : 2009;元素分析采用动态燃烧法,操作模式为 CHN/O,分解温度为 850 ℃.分析结果如表 1 所示.

乎全部的钾元素.因此,本文也采用这种方法进行脱钾,以获得对比样.在水洗过程中,先按每克玉米芯加入 100 mL 去离子水的比例进行混合,再置于恒温水浴中于 25 ℃间歇搅拌 12 h^[7],然后用定量滤纸过滤处理,并将样品在 70 ℃下干燥 3 h 备用.

原始玉米芯中灰分的质量分数为 6.24%,洗涤之后灰分的质量分数为 4.04%,这表明水洗过程对玉米芯有机成分总量影响不明显.由表 2 可以看到,水洗对玉米芯有机成分组成的影响也相对不明显.此外,采用 Perkin Elmer OPTIMA 2000DV ICP-OES(K、Na、Ca、Mg)和 Bruker S4 Pioneer XRF(Si、Fe、Al、Cl、Ti、P)对水洗前后玉米芯的无机组成进行了检测,结果如图 1 所示.从图中可以看出,水洗脱除了绝大部分的 K,而对其他金属成分影响相对较小,由于 XRF 是半定量检测方式,使得水洗前

后 Si 含量出现了偏差。

为了进一步确定水洗过程对有机成分的影响,采用傅里叶红外光谱仪(Bruker Vector 22 FTIR)对玉米芯水洗前后的有机官能团进行了测量。图 2 为 FTIR 分析图谱,可以看到水洗处理后,玉米芯官能团结构没有发生明显的变化,仅有个别官能团位置出现略微偏移,偏移方向与杨昌炎等^[19]的研究结果略有差别。其中,C=O 双键伸缩振动区由 $1\,742\text{ cm}^{-1}$ 变化至 $1\,638\text{ cm}^{-1}$,而 O—H 变形振动区由 $1\,036\text{ cm}^{-1}$ 变化至 $1\,042\text{ cm}^{-1}$,这可能是由于水洗脱除了羧基上的钾元素而导致的。尽管水洗使得羟基发生略微偏移,但从图上来看由于吡喃环特征键 C—O—C^[20](逆对称伸缩振动吸收峰位于 $1\,247\text{ cm}^{-1}$ 处^[21])和 C—H(伸缩振动吸收峰位置在 $2\,930\sim 2\,850\text{ cm}^{-1}$ 之间^[22])结构基本没有改变,可以认为玉米芯水洗后的有机组成与原样一致^[19]。



c 表示以 1 g 有机成分为基准时相应无机成分的折算质量

图 1 水洗前后玉米芯样品无机成分含量

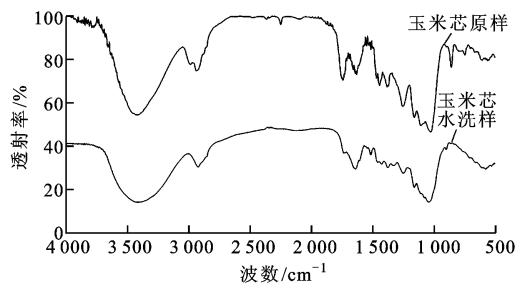


图 2 水洗前后玉米芯样品 FTIR 分析

1.4 实验过程

在配置反应样品前,需对玉米芯样品于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 干燥 2 h。配置反应样品时,称取一定量的干燥样品(使其含有 1 g 有机成分)加入超纯水 10 g,使玉米芯与超纯水均匀混合。将配好的试样转移至反应釜内,然后用氩气将釜内空气清空,并加一定初压,检测装置不漏气后加载电炉。反应结束后采用水冷方式进行冷却,气体产物经湿式气体流量计计量后收集。气体产物采用 Agilent Technologies 7890A 气

相色谱分析仪进行定性、定量分析,色谱采用 TCD 检测器,并采用氩气作为载气,标准气体为南京特种气体有限公司生产。

实验中,首先考察水洗前后玉米芯样品在不同反应温度(400 、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$)、不同反应压力(初压分别为 3.5 、 4 MPa)、不同反应停留时间(10 、 20 min)时 SCWG 的产物情况。

为了进一步确认玉米芯中钾元素的作用方式,向水洗脱钾后样品中回添 KCl 或 KOH 进行 SCWG 实验,回添钾成分的比例按照玉米芯中钾元素含量进行。

2 结果和讨论

本文用 Y_g 表示气体产物总产量,用 Y_i 表示各气体产物产量,用气化率 G_E 、氢气化率 G_H 、碳气化率 G_C 表示生物质气化程度 G ^[23]。

2.1 不同反应温度时玉米芯内在钾元素的影响

实验中 SCWG 反应初压为 4 MPa ,反应停留时间为 20 min ,反应温度为 400 、 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,研究内在钾元素对产物的影响情况。相应反应温度下气体总产量情况如图 3 所示。从图中可以看到,反应温度明显影响气体总产量,高温反应可生成更多的气体。同时,玉米芯水洗前后 SCWG 反应气体总产量变化明显不同,这表明内在钾元素对有机成分转化过程存在影响。值得注意的是,相比水洗前的玉米芯,水洗脱钾后玉米芯在 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应时气体总产量减少, $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应时气体总产量增加,而从已有添加 KOH 和 K_2CO_3 反应时的研究结果来看,添加钾催化剂一直促进了 SCWG 气体总产量的增加^[8-9]。因此,内在钾元素对生物质 SCWG 反应过程的影响比较复杂。

气体产物主要包括 H_2 、 CO_2 、 CH_4 和 CO。如图 4 所示,在较高反应温度下, H_2 、 CO_2 、 CH_4 产量较高,CO 产量变化不大。在不同反应温度下,玉米芯水洗前后 SCWG 反应 H_2 产量变化情况基本一致。脱除 K 后反应产物中 H_2 产量减少,这表明玉米芯

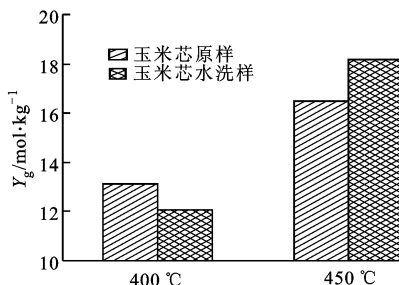
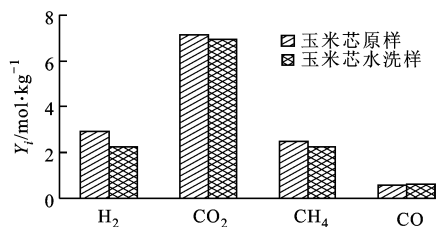
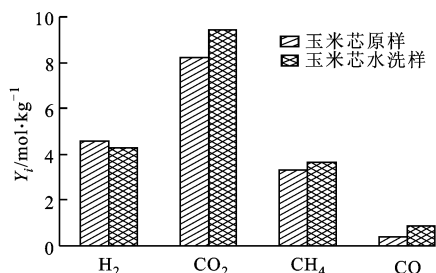


图 3 不同反应温度时 K 对气体产物总产量的影响



(a) 400 °C 时各气体产物产量

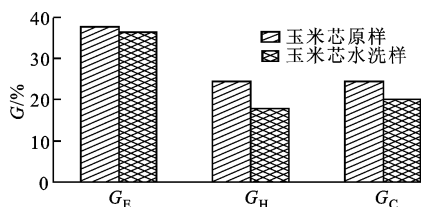


(b) 450 °C 时各气体产物产量

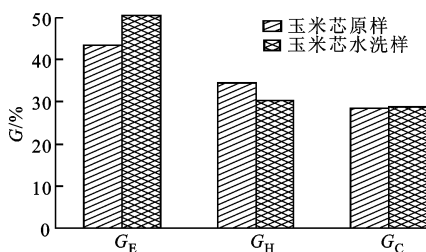
图4 不同反应温度时 K 对各气体产物产量的影响

中所含钾元素促进了 SCWG 过程 H₂ 的生成. 通常认为 K 是通过催化水气转换反应($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)来促进氢的生成^[24], 据此 H₂ 和 CO₂ 的量应该同时增加, 但对图 4 数据分析发现, H₂ 量的增加大于 CO₂. 因此, 内在钾元素的影响并非如此简单.

400 °C 时玉米芯原样的气化率不到 40%, 而 450 °C 时高于 40%, 特别是水洗样的气化率达到了 50% (见图 5), 明显高于原始样, 进一步反映出此时内在钾元素对玉米芯气化的阻碍作用. 在这两个反应温度下, 原始玉米芯反应后氢气化率都更高, 表明内在钾元素催化促进了含氢气体成分的生成. 温度



(a) 400 °C 时的气化程度



(b) 450 °C 时的气化程度

图5 不同反应温度时 K 对气化程度的影响

对碳气化率的影响也随样品而变. 低温时玉米芯原样的碳气化率高于水洗样, 而高温时两者相近. 注意到高温时原始样总气化率反而低于水洗样, 因此此时 K 的存在可能阻碍了氧的释放.

2.2 不同反应压力时玉米芯内在钾元素的影响

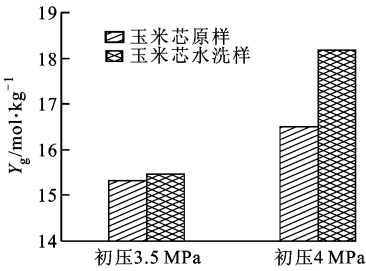
若反应釜初压不同, 达到反应温度时釜内反应压力也不同. 实验中初压分别为 3.5、4 MPa, 当反应温度为 450 °C 时, 釜内反应压力分别为 24.5、25.8 MPa. 图 6 表示的是初压为 3.5、4 MPa 时, 水洗前后玉米芯 SCWG 反应产物的情况. 在相对较低的初压(3.5 MPa)下进行反应时, 玉米芯中的 K 对 Y_g、Y_i、G_E 影响很小, 而当初压相对较高(4 MPa)时, 玉米芯中 K 明显促进了 H₂ 的生成, 削弱了 Y_g、G_E. 由于反应压力较高时, 相对电离常数和离子积更大^[24-25], 因此与初压为 3.5 MPa 时相比, 当初压为 4 MPa 时釜内反应终压更高, 使得在 SCWG 反应过程中存在更多钾离子的作用形式, 从而进一步促进了 H₂ 的生成.

2.3 不同反应停留时间时玉米芯内在钾元素的影响

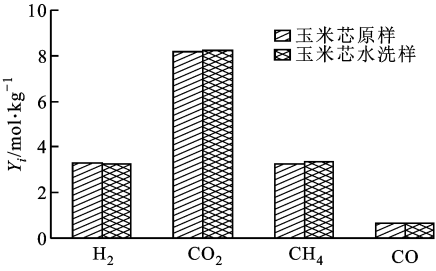
图 7 给出了反应温度为 450 °C、初压为 4 MPa 和反应停留时间分别为 10、20 min 时的气体总产量. 从图中可以看到, 反应停留时间的长短明显影响气体总产量, 停留时间长, 气体生成量更多. 同时, 还可看到, 在反应停留时间为 20 min 时, 水洗样的气体总产量仍然高于原始样, 因此在此条件下 K 一直阻碍气体产物的生成.

反应停留时间变化对各气体产物产量影响明显, 反应停留时间较长时, H₂、CO₂、CH₄ 产量增加, 而 CO 产量变化相对较小(图 8). 在不同反应停留时间下, 玉米芯水洗前后 SCWG 反应的 CO₂、CH₄ 产量变化情况一致, 而 H₂ 产量变化不同. 反应停留时间较短时, 原始玉米芯反应后 H₂ 产量较水洗样减少, 表明 K 促进 H₂ 生成的过程需要足够长的反应时间.

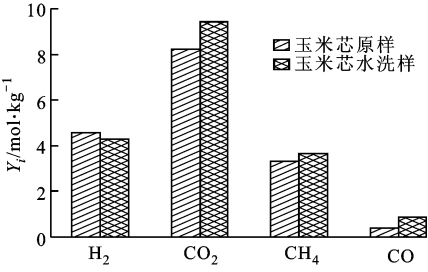
当反应停留时间增加时, 玉米芯各气化程度参数随之增加(见图 9), 当反应停留时间为 10、20 min 时, 玉米芯中 K 明显削弱了 G_E, 同时对 G_C 影响较小. Sinag 等^[9]在 500 °C、30 MPa、反应停留时间为 5~24 min 下进行了葡萄糖的实验, 发现添加 K₂CO₃ 促进了 G_E 的增加. 因此, 内在钾元素的影响不同于 K₂CO₃ 催化反应过程. 此外, 从图 9 中还可以看到, 与反应停留时间为 10 min 时不同, 当反应停留时间为 20 min 时, 玉米芯中的 K 促进了 G_H, 这表明延长



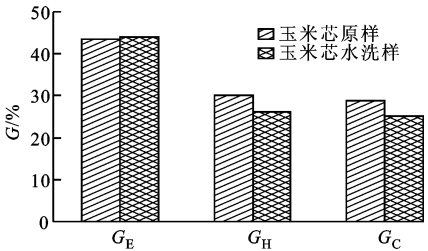
(a)不同反应压力时气体产物总产量



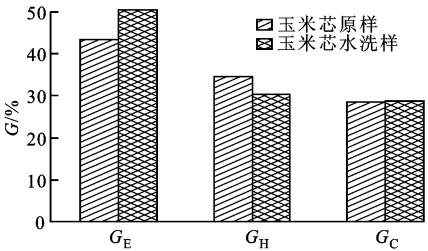
(b)初压为 3.5 MPa 时各气体产物产量



(c)初压为 4 MPa 时各气体产物产量



(d)初压为 3.5 MPa 时的气化程度



(e)初压为 4 MPa 时的气化程度

图 6 不同反应压力时 K 对玉米芯 SCWG 产物的影响
反应时间有利于含氢气体成分的产生。

2.4 水洗后玉米芯回添钾成分的 SCWG 反应

对玉米芯水洗样回添钾成分(KCl、KOH)的实

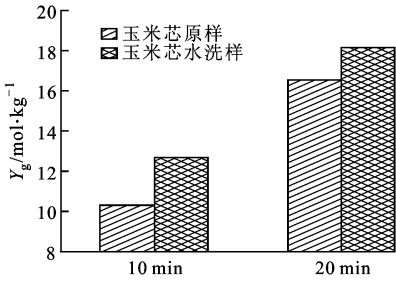
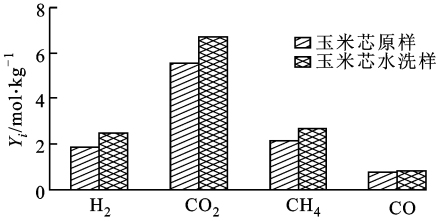
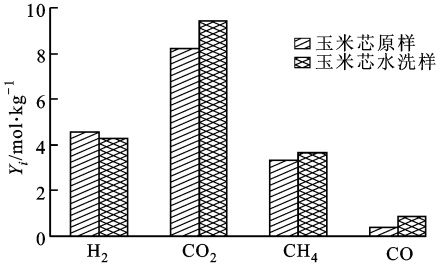


图 7 不同反应停留时间下 K 对气体产物总产量的影响

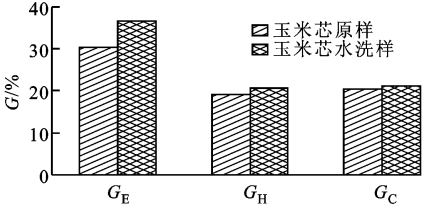


(a)反应停留时间为 10 min 时各气体产物产量

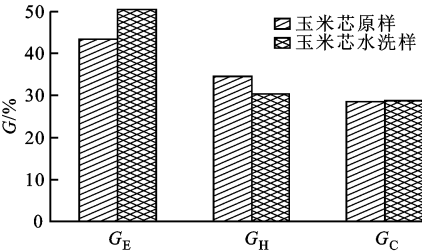


(b)反应停留时间为 20 min 时各气体产物产量

图 8 不同反应停留时间时 K 对各气体产物产量的影响



(a)反应停留时间为 10 min 时的气化程度



(b)反应停留时间为 20 min 时的气化程度

图 9 不同反应停留时间时 K 对玉米芯气化程度的影响

验在反应温度为 450 ℃、反应初压为 4 MPa、反应停留时间为 20 min 下进行,产物情况示于表 3。

从气体总产量来看,水洗样回添 KCl、KOH 后

的值减小,也低于玉米芯原样的气体总产量.因此,相比内在钾元素,回添 KCl 和 KOH 阻碍气体生成的作用更显著.

水洗样回添 KCl、KOH 后,气体产物的产量均减少,特别是 H_2 产量和 G_H 也减少,这些与内在钾元素的影响不同.这种差别可能是钾与有机质接触的程度不同所致.回添的 KCl、KOH 主要在颗粒的外部与有机质接触,作用于反应产物,而对于玉米芯原样而言,内在钾成分存在于有机质内部,从有机成分内部作用其气化反应.

另一方面,Yanik 等^[26]采用高压釜反应装置在 500 ℃、反应停留时间为 1 h 下进行了玉米芯的实验,发现添加 K_2CO_3 促进了 Y_g 和 H_2 产量.裴爱霞等^[27]采用高压釜反应装置在 400 ℃、反应停留时间为 20 min 下进行了花生壳的实验,发现添加 K_2CO_3 和 KOH 后 H_2 产量同样增加.这些与我们的实验结果不同,其可能原因是他们在实验过程中添加的钾量显著高于我们实验过程回添的钾量.在我们研究有机成分 SCWG 过程中间产物降解时,发现添加少量的钾成分在反应过程中会首先与中间产物甲酸结合生成羧酸盐 RCOOK 形式^[28],从而阻碍气化过程,而添加高浓度钾成分时可能才会起到促进气化的作用,对此我们还要进一步研究.

表 3 玉米芯相关样品 SCWG 反应产物情况

物料	$Y_g/$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$Y_i/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$				$G/\%$		
		H_2	CO_2	CH_4	CO	G_E	G_H	G_C
玉米芯原样	16.51	4.59	8.22	3.30	0.40	43.50	34.52	28.51
玉米芯水洗样	18.18	4.26	9.44	3.63	0.85	50.60	30.46	28.73
添加 KCl 水洗样	14.09	2.85	7.66	2.87	0.71	40.89	22.68	23.21
添加 KOH 水洗样	14.88	2.96	8.60	2.82	0.50	44.32	22.74	24.57

3 结 论

采用水洗涤的方式对玉米芯中的 K 进行了脱除,并以此为对比样对玉米芯内在钾元素对其 SCWG 过程产物的影响进行了研究.通过分析实验结果,可以得到以下结论:

- (1)水洗方式能得到有效的低钾样;
- (2)玉米芯中内在钾元素对其 SCWG 过程中氢气的生成具有促进作用,高压、长的反应时间均有利

- 于这一作用的提高;
- (2)内在钾元素对气体产量和气化率的影响与温度有关,400 ℃时 K 对玉米芯气化有促进作用,而 450 ℃时 K 则阻碍玉米芯气化;
- (3)玉米芯内在钾元素对其气化的影响与外添钾的影响不同.

参考文献:

[1] 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.

[2] DEMIRBAS A. Hydrogen production from biomass via supercritical water gasification [J]. Energy Sources: Part A Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2010, 32(14): 1342-1354.

[3] MAY A, SALVADO J, TORRAS C, et al. Catalytic gasification of glycerol in supercritical water [J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 160 (2): 751-759.

[4] RAVEENDRAN K, GANESH A, KHILAR K C. Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics [J]. Fuel, 1995, 74(12): 1812-1822.

[5] 曾娜. 生物质中无机成分在超临界水中溶解性研究[D]. 南京:东南大学,2008: 4-11.

[6] 王贤华,陈汉平,王静,等. 无机矿物质盐对生物质热解特性的影响[J]. 燃料化学学报,2008, 36(6): 679-683.

WANG Xianhua, CHEN Hanping, WANG Jing, et al. Influences of mineral matters on biomass pyrolysis characteristics [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(6): 679-683.

[7] DAS P, GANESH A, WANGIKAR P. Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products [J]. Biomass & Bioenergy, 2004, 27 (5): 445-457.

[8] YAN Bo, WEI Chaohai, HU Chengsheng, et al. Hydrogen generation from polyvinyl alcohol-contaminated wastewater by a process of supercritical water gasification [J]. Journal of Environmental Sciences, 2007, 19 (12): 1424-1429.

[9] SINAG A, KRUSE A, SCHWARZKOPF V. Key compounds of the hydropyrolysis of glucose in supercritical water in the presence of K_2CO_3 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42 (15): 3516-3521.

- [10] KRUSE A, MEIER D, RIMBRECHT P, et al. Gasification of pyrocatechol in supercritical water in the presence of potassium hydroxide [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(12): 4842-4848.
- [11] LU Youjun, LI Sha, GUO Liejin, et al. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over $\text{Ni}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(13): 7161-7168.
- [12] 关宇, 裴爱霞, 郭烈锦. 纤维素在超临界水中的催化气化制氢研究[J]. *高校化学工程学报*, 2007, 21(3): 436-441.
- GUAN Yu, PEI Aixia, GUO Liejin. Hydrogen production by catalytic gasification of cellulose in supercritical water [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2007, 21(3): 436-441.
- [13] 郝小红. 生物质超临界水气化制氢[D]. 西安: 西安交通大学, 2004: 32-33.
- [14] 刘荣厚, 牛卫生, 张大雷. 生物质热化学转换技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005: 32-34.
- [15] 杨海平. 油棕废弃物热解的实验及机理研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2005: 54-56.
- [16] LI Shiguang, XU Shaoping, LIU Shuqin, et al. Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas [J]. *Fuel Processing Technology*, 2004, 85(8/9/10): 1201-1211.
- [17] BLASI C D, SIGNORELLI G, RUSSO C D, et al. Product distribution from pyrolysis of wood and agricultural residues [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(6): 2216-2224.
- [18] 肖青, 万金泉. 半纤维素的脱除对木浆纤维结构与性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010, 26(11): 78-82.
- XIAO Qing, WAN Jinquan. Effect of hemicelluloses removal on structure and properties of woodpulp fibres [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2010, 26(11): 78-82.
- [19] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松, 等. 生物质中 K^+ 、 Ca^{2+} 对热解的影响及机理研究[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(5): 496-502.
- YANG Changyan, YAO Jianzhong, LU Xuesong, et al. Influence of K^+ and Ca^{2+} on the mechanism of biomass pyrolysis [J]. *Acta Energetica Sinica*, 2006, 27(5): 496-502.
- [20] 任强强, 赵长遂, 梁财, 等. 麦秆热解过程中氮迁移特性的试验研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(23): 99-104.
- REN Qiangqiang, ZHAO Changsui, LIANG Cai, et al. Experimental research on formation behavior of fuel-nitrogen during wheat straw pyrolysis [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(23): 99-104.
- [21] 郝蓉, 彭少麟, 宋艳敏, 等. 不同温度对黑碳表面官能团的影响[J]. *生态环境学报*, 2010, 19(3): 528-531.
- HAO Rong, PENG Shaolin, SONG Yantun, et al. Effects of different temperature on surface functional groups of black carbon [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(3): 528-531.
- [22] 高振华, 邸明伟. 生物质材料及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 16-17.
- [23] HAO Xiaohong, GUO Liejin, ZHANG Ximin, et al. Hydrogen production from catalytic gasification of cellulose in supercritical water [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2005, 110(1/2/3): 57-65.
- [24] 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.
- [25] BUHLER W, DINJUS E, EDERER H J, et al. Ionic reactions and pyrolysis of glycerol as competing reaction pathways in near-and supercritical water [J]. *Journal of Supercritical Fluids*, 2002, 22(1): 37-53.
- [26] 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.
- [27] 裴爱霞, 张锐, 金辉, 等. 超临界水中花生壳气化制氢催化剂的筛选与研究[J]. *西安交通大学学报*, 2008, 42(7): 913-918.
- PEI Aixia, ZHANG Rui, JIN Hui, et al. Research on catalysts and their catalytic characteristics for hydrogen production by gasification of peanut shell in supercritical water [J]. *Journal of Xi'an Jiaotong University*, 2008, 42(7): 913-918.
- [28] 张永春, 张军, 赵亮, 等. 超临界水中甲酸降解过程实验研究[J]. *燃料化学学报*, 2010, 38(4): 403-408.
- ZHANG Yongchun, ZHANG Jun, ZHAO Liang, et al. Decomposition of formic acid in supercritical water [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2010, 38(4): 403-408.

(编辑 荆树蓉)