

超临界水气化有机物制氢研究^{*}

晏 波^{1,2} 韦朝海^{2**}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 广州 510640; 2. 华南理工大学环境科学与工程学院 广州 510006)

摘 要 针对一些有机物的超临界水气化(SCWG)制氢过程,分别概述了模型有机物如葡萄糖、甲醇、纤维素、木质素、生物质和有机废物/水的影响因素、中间产物及反应路径;分析了均相催化剂如碱、碱金属盐和非均相催化剂如 ZrO_2 、活性炭、贵金属、过渡金属的催化气化效率及催化机理,并指出非均相催化 SCWG 过程是 SCWG 技术的重要发展方向;对 SCWG 制氢过程热力学进行初步的讨论;简要介绍了目前世界上的 3 套 SCWG 制氢中试装置的运行情况,提出 SCWG 过程工业化应用的难点及未来技术的发展方向。

关键词 超临界水 气化 制氢 催化

中图分类号: O621.25⁺9.1; TQ116.2; X703.1 **文献标识码**: A **文章编号**: 1005-281X(2008)10-1553-09

Hydrogen Production from Organic Compounds by Supercritical Water Gasification

Yan Bo^{1,2} Wei Chaohai^{2**}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract Hydrogen can be obtained from organic compounds by supercritical water gasification (SCWG). In this paper, the influence factors, intermediates and reaction pathways of glucose, methanol, cellulose, lignin, real biomass and organic waste/wastewater by SCWG are summarized. The effect of catalysts such as alkali, alkali metal salts, ZrO_2 , activated carbon, noble and transition metal on gasification efficiency and gasification mechanism is illustrated and which is suggested that the study of heterogeneous catalytic reaction is very important for the development of SCWG. The thermodynamics of SCWG is analysed, the difficulty for scale-up of SCWG is discussed and three pilot-scale SCWG units in the world are introduced. The research trends in SCWG are proposed.

Key words supercritical water; gasification; hydrogen production; catalysis

1 引言

随着社会经济的发展,人类面临环境污染和能源危机的严峻挑战, H_2 作为一种清洁能源能同时应对环境污染和能源危机问题。 H_2 的获得主要通过水的电解、光解及有机物的热解气化、重整、生物甲

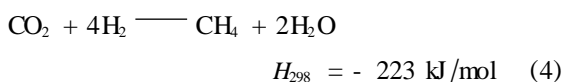
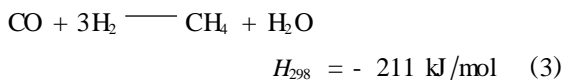
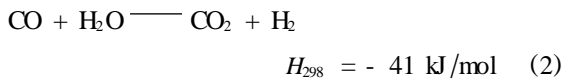
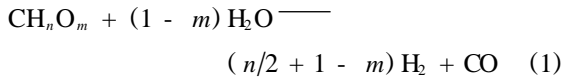
烷化等过程。这些过程的缺点是:电解水制 H_2 成本较高;光解水制 H_2 还处于实验室研究阶段;热解气化制 H_2 和水蒸气重整制 H_2 过程进料有机物含水量不能太高,必须对湿物质进行脱水处理^[1];生物甲烷化制 H_2 过程反应速度慢,转化效率较低。超临界水气化(supercritical water gasification, SCWG)过程利用

收稿:2007年11月,收修改稿:2008年2月

*国家高技术研究发展计划(863)项目(No. 2006AA06Z378)、国家自然科学基金项目(No. 20277010)和广东省科技计划项目(No. 2007B030103011)资助

**通讯联系人 e-mail:cechwei@scut.edu.cn

超临界水 (SCW) 介电常数小、黏度小、扩散系数大及溶解性强的特点,在高温高压条件下对有机物进行分解、气化,此过程主要包括蒸气重整反应(1)、水气转换反应(2)和甲烷化反应(3)、(4)^[2-4]。



与传统的气化方法相比, SCWG 过程以水作为反应介质,可以直接湿物质进料,具有反应效率高、气体产物 H_2 含量高、压力高等特点,使产生的高压气体易于储存和运输^[5-7]。一些研究者指出,在所有转化有机物制取 H_2 的技术中, SCWG 制 H_2 是最有前途的技术之一^[5, 6, 8]。Elliott 等^[9, 10]认为有机废物/水的 SCWG 处理既能从有机废水中回收能量又能作为一种废水处理方法。Calzavara 等^[8]认为相对于其它生物质/有机废物气化过程, SCWG 主要缺点是高昂的设备投资费用和运行费用。Matsumura 等^[11]发现 SCWG 过程产物气体成本比东京市政气体贵 1.86 倍,并认为提高 SCWG 过程热效率可提高该过程的效率。

Modell 等^[12]于 1985 年首次报道了以锯木屑为原料的 SCWG 制 H_2 过程。美国太平洋西北实验室 (Pacific Northwest National Laboratory, PNL)、夏威夷自然能源研究所 (Hawaii Natural Energy Institute, HNEI)、德国卡尔斯鲁厄大学 (Forschungszentrum Karlsruhe, FK) 和日本国立资源环境研究所 (National Institute for Resources and Environment, NIRE) 等科研机构研究了 SCWG 制 H_2 反应过程的机理、动力学、热力学及催化剂,涉及的典型模型化合物有葡萄糖^[1, 13-25]、甲醇^[2, 26-28]、纤维素^[16, 20, 29-36]、木质素^[32, 33, 37-41], 涉及的真实生物质有水葫芦^[42]、马铃薯和玉米淀粉^[20, 43-46], 还涉及有机废物/水如市政污泥^[47, 48]、皮革废物^[49]等。在国内,西安交通大学、山西煤化所、华南理工大学等科研单位对农业生物质、煤及有机废水的 SCWG 制 H_2 也进行了多方面的研究。

2 不同有机物超临界水气化制氢

2.1 葡萄糖超临界水气化制氢

葡萄糖作为纤维素的单体及水解产物,是一种组成稳定的化合物,以葡萄糖作为生物质模型化合物进行 SCWG 制 H_2 的研究具有代表性。Yu 等^[13]在反应温度 873 K、压力 34.5 MPa、停留时间 30 s 和葡萄糖浓度 0.1—0.8 mol/L 条件下进行葡萄糖的 SCWG 制 H_2 , 碳气化效率超过 85%, 反应过程中没有发现结焦和焦油的产生。Williams 等^[11]考察了亚/超临界水中反应温度、氧化剂浓度、葡萄糖浓度和停留时间对气体产物及油份组成的影响,发现反应温度和氧化剂浓度的上升均能增加产气量,油份主要为含氧有机物如环戊酮、茴香醚、乙酸、糠醛、苯乙酮、酚和安息香酸及其烷基化合物。Lee 等^[15]在反应温度 753—1023 K、压力 28 MPa、停留时间 10—50 s、葡萄糖浓度 0.6 mol/L 条件下研究发现温度超过 933 K 时随着温度上升气体产物中 H_2 含量急剧上升,同时, CO 含量急剧下降,反应温度 973 K 时碳气化率达到 100%, 通过对葡萄糖降解规律的研究,构建了葡萄糖转化和 COD 降解的假定一级反应动力学模型。Hashaiken 等^[50]认为 511—523 K 的葡萄糖-水体系为均相反应体系,反应过程中葡萄糖脱水形成 5-羟甲基糠醛和乙酸等,5-羟甲基糠醛上的呋喃环与酸性介质发生接枝反应导致高聚合度的低聚物形成,因此发生沉淀反应,造成反应器堵塞并使催化剂中毒。Srnag 等^[18, 19]也考察了加热速率和催化剂类型对 SCWG 葡萄糖中间产物形成的影响。Kabyemela 等^[14]研究了 573—673 K 条件下葡萄糖的降解路径和反应动力学,发现葡萄糖首先异构化为果糖,然后降解为乙醇醛、甘油醛、二羟基丙酮等。西安交通大学郭烈锦课题组对葡萄糖 SCWG 进行了系列研究,考察了反应温度、压力、停留时间、葡萄糖浓度等因素对反应过程的影响,报道了反应过程动力学和热力学^[17, 21-25]。

2.2 甲醇超临界水气化制氢

甲醇分子不存在 C—C 键、具有高 H/C 值,易于进行气化反应且反应产物中灰分较少,此外,甲醇作为一种简单化合物易于分析其反应过程^[26]。Boukis 等^[2]在反应温度为 673—873 K 的管流式 Inconel625 镍基合金反应器内研究了甲醇的 SCWG。结果表明,甲醇最高转化率达到 99.9%, 气体产物主要为 H_2 , 同时含有少量的 CO_2 、 CO 和 CH_4 。Gadhe 等^[26]研究表明,压力上升、停留时间延长和甲醇浓度增加均导致 H_2 与 CO 及 CO_2 发生甲烷化反应(3)和(4),使 H_2 含量降低;而通过缩短停留时间、加入 K_2CO_3 或

KOH 催化剂以及利用反应器的壁催化效应均能抑制甲烷化反应,从而减少 CH_4 的产生,提高 H_2 含量。最近, Gadge 等^[28]报道了原位产生纳米级铜粒子催化 SCWG 甲醇制 H_2 , 通过不断产生新生态的纳米粒子催化剂取得良好的气化效果。Dileo 等^[27]则研究了镍金属线为催化剂的 CSCWG 甲醇制 H_2 。

2.3 纤维素、木质素超临界水气化制氢

纤维素和木质素是生物质的主要组成成分,以纤维素和木质素为生物质模型物,研究其 SCWG 过程特性有助于了解生物质的 SCWG 制 H_2 过程。Yoshida 等^[32]在 623 K、25 MPa 的 SCW 中研究了纤维素和木质素的气化制 H_2 过程。发现木质素的含量严重影响气体产量和气体产物组成,且以木质素为参数的模型方程能很好地预测产气量和气体组成,因此认为反应过程中纤维素作为木质素气化的氢供体导致产气量和气体组成发生改变。郭烈锦等^[35, 36]也发现木质素的存在抑制 H_2 和 CH_4 的产生。Sasaki 等^[34]通过详细的实验及对气体产物与液相残留物的成分分析,在温度 563—673 K、压力 25 MPa 的亚/超临界水中研究了微晶纤维素的反应机制和动力学,动力学模型能很好地预测实验结果。

2.4 真实生物质超临界水气化制氢

真实生物质的 SCWG 制 H_2 是前述研究的最终目标,对真实生物质的气化制 H_2 研究有利于进一步了解 SCWG 气化过程,为 SCWG 技术的实际应用奠定基础。Antal 等^[43]以玉米和马铃薯淀粉凝胶、锯木屑玉米淀粉凝胶和马铃薯废物作为生物质进料进行 SCWG 研究,反应温度 923 K 时每克有机进料产气量达到 2 L,且 H_2 含量高达 57%。进料有机物含量超过 15% 时反应器使用 1—2 h 后被堵塞,降低进料浓度能延长被堵塞时间。D'Jesú 等^[44—46]在研究玉米淀粉的 SCWG 时发现类似的情况。Williams 等^[20]对淀粉和木薯进行了 SCWG 制 H_2 研究,结果表明淀粉和木薯在 SCWG 过程中都会产生结焦,而木薯的气体产物中 H_2 含量更低。Kruse 等^[5]研究比较了植物和肉类的 SCWG 产气,讨论了产气量、气体产物组成以及所形成中间产物的种类,发现含蛋白质类物质(肉类)的 SCWG 产气量低,生成了大量溶解性物质和油,且反应过程对反应器造成严重腐蚀。Vostrikov 等^[51]在 30 MPa、773—1 023 K 的超临界水中研究了煤的 SCWG 制 H_2 动力学,讨论了加入 CO_2 对反应过程的影响。郭烈锦课题组^[52—59]以煤和农业生物质(包括玉米秸秆、玉米芯、麦秸、稻草、稻壳、花生壳和

高粱秆)为原料,羧甲基纤维素钠为添加剂,利用连续管流反应器和间歇釜式反应器,在反应器壁温为 723—923 K、压力为 25 MPa 的条件下进行了生物质气化制 H_2 实验研究。讨论了运行时间、生物质类型、颗粒大小、反应器壁面状况等因素对气化结果的影响。任辉等^[60]在间歇式 SCW 反应器中以杨树木屑为研究对象,在反应温度 773—923 K、压力 15.5—34.5 MPa、停留时间 1—30 min 条件下进行 SCWG 研究,当温度从 773 K 升至 923 K 时,碳气化率由 47% 增至 76%,氢气产率由 4.5 mmol/g 上升到 6.9 mmol/g,与温度相比停留时间和压力的影响不大。

2.5 有机废物/水超临界水气化制氢

现代工业与社会的发展产生了大量的有机废物和高浓度有机废水,造成了严重的环境污染,SCWG 过程作为一种高效的产能过程,能在处理有机废物和高浓度有机废水的过程中产生洁净的能源—— H_2 。Xu 等^[42]在 1996 年报道了活性炭作催化剂的催化超临界水气化(catalytic supercritical water gasification, CSCWG)降解市政污泥制 H_2 。Gasafi 等^[47]对市政污泥的 SCWG 制 H_2 过程进行了产能效率分析并提出了提高其效率的方法。Yanik 等^[49]以木素纤维和制革厂废物为目标污染物研究了不同种类生物质的 SCWG 制 H_2 ,发现木素纤维类物质的气体产量和成分取决于有机物质而不是纤维素和木质素,而且木质素的类型也对气体产物组成有影响。对于制革废物,制革过程中使用的制革剂也对气体组成产生影响。郭烈锦等^[61]以麦秆发酵制 H_2 产生的有机废液为实验原料,在管式连续流反应器中进行了 SCWG 制 H_2 实验研究,考察了温度、压力、浓度对气化效果的影响。结果表明,利用生物质发酵制 H_2 残液在 SCW 中气化,可以实现制 H_2 与治污的双重目的。本课题组^[62—65]也报道了高浓度难降解有机废物/水 SCWG 制 H_2 资源化研究结果,对含 σ -cresol、聚乙二醇、聚乙烯醇废水进行了 SCWG 制 H_2 研究,讨论了反应过程温度、压力、停留时间、反应物浓度以及催化剂对 SCWG 过程的影响,分析了反应过程中间产物,建立了反应动力学模型。

3 催化超临界水气化制氢

SCWG 制 H_2 技术由于 SCW 高温高压的反应特点导致较高的设备投资及运行费用,因此,通过催化剂提高反应过程效率、降低反应条件以减少设备投资与运行费用的 CSCWG 制 H_2 过程研究得到重视。

根据催化剂类型可分为均相 CSCWG 和非均相 CSCWG 过程,均相 CSCWG 过程催化剂主要为金属离子或碱及碱金属盐如 KOH、NaOH、 K_2CO_3 等,非均相催化剂主要以贵金属或过渡金属作为催化剂活性组分负载于载体上。非均相 CSCWG 过程催化剂可以回收,不易造成二次污染和浪费,是 CSCWG 技术发展的重要方向。

3.1 反应器壁催化

由于 SCW 高温高压的反应条件,故其反应器大多由铁、铬和镍等金属材料如不锈钢、Hastelloy 合金、Inconel 合金等制成。研究表明,在 SCW 反应条件下,反应器金属内壁可对反应过程产生催化作用^[66]。Boukis 等^[2]在反应温度 673—873 K、压力 25—45 MPa、停留时间 3—100 s 的镍基合金 Inconel 625 反应器中系统地研究了反应器内壁对甲醇 SCWG 的催化效应,发现反应温度 873 K 时出水中金属离子含量是反应温度 773 K 时的 7—10 倍。经 H_2O_2 处理后的反应器内壁覆盖了一层厚的镍氧化物膜,气化反应时产生的 H_2 将该镍氧化物还原为金属 Ni,催化甲醇分解和水气转换反应。Yu 等^[13]以葡萄糖为进料有机物对比研究了 Inconel 和 Hastelloy 合金反应器在 SCWG 过程中的壁催化效应,认为 Inconel 反应器壁对水气转换反应有很强的催化作用,而 Hastelloy 反应器壁对蒸气重整反应催化作用较强。Antal 等^[43]发现 Hastelloy C-276 合金反应器壁对气化和重整反应均有催化效果,某些生物质进料如马铃薯废物的 SCWG 反应过程中反应器壁积炭,使反应器壁的催化活性下降,导致气体产物中 H_2 含量下降, CH_4 含量上升。对锯木屑的气化实验研究发现,以 1.2 mol/L H_2O_2 清洗去除器壁上的积炭和灰分后,气化效果明显上升,充分说明了反应器壁对 SCWG 过程的催化效果。

3.2 碱金属催化

碱金属化合物水溶液对水气转换反应的催化作用早在 20 世纪 40 年代就开始研究,后来发现甲酸盐是这一过程的重要中间产物。Elliott 等^[67-69]首先对高温高压系统的碱金属盐催化水气转换反应进行了研究,对前人提出的机理作出了部分修正,提出了如图 1 所示的反应历程,指出任何能产生 OH^- 的物质都能催化水气转换反应。Kruse 等^[19,70]研究了 KOH 催化邻苯二酚和葡萄糖 SCWG 的制 H_2 特性,结合前人研究结果,提出了如式(5)—(8)所示的反应历程,综合上述方程即可得到水气转换反应方程

式(2)。Schmieder 等^[71]报道了 823—873 K、25 MPa 的 SCW 中,以 KOH 或 K_2CO_3 作为催化剂,芳香族化合物、氨基乙酸被彻底气化为富氢气体。D'Jesús 等^[46]发现钾盐对玉米淀粉具有较好的催化效果,由于苜蓿草本身含有钾盐,故对苜蓿草的催化气化效果不明显。程乐明等^[72]在温度 673—923 K、压力 12—30 MPa、停留时间 0—30 min 条件下,以 KOH 催化低阶煤制取富氢气体,结果表明,随 KOH/煤质量比的增加,煤转化率和气体产率增加,升高反应温度可使 KOH 的催化作用更为显著。

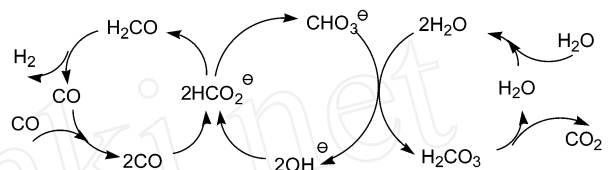
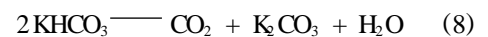


图 1 碱金属盐催化水气转换反应机理^[68]

Fig. 1 Catalytic mechanism of water-gas shift reaction by alkali metal salts^[68]



Wang 等^[73]以 $Ca(OH)_2$ 为催化剂在 963 K、30 MPa 条件下进行低阶煤的 SCWG 研究,发现 $Ca(OH)_2$ 不仅能抑制反应过程结焦从而提高气化效率,而且 $Ca(OH)_2$ 能捕获产物气中的 CO_2 形成 $CaCO_3$ 沉淀,减少温室气体的排放。Lin 等^[74,75]提出了 HyPr-RING (hydrogen production by reaction integrated novel gasification) 气化制 H_2 新方法,如图 2 所示,以 CaO 作为催化剂和 CO_2 吸收剂,在催化提高气化效率的同时吸收固定 CO_2 。任辉和 Cheng 等^[76,77]也以

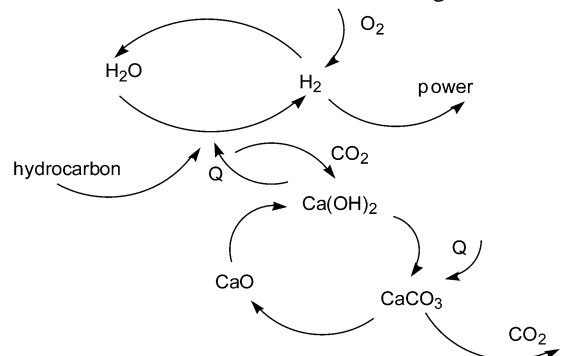


图 2 HyPr-RING 原理示意图^[75]

Fig. 2 The concept of HyPr-RING^[75]

CaO 作为催化剂和 CO₂ 固定剂,详细考察了 Ca/C 摩尔比、反应温度、停留时间和压力等条件对泥炭在 SCW 中转化制 H₂ 的影响,发现在 873 K、Ca/C 为 0.61 时,CO₂ 几乎被完全固定,气相产物中只有 H₂、CO 和 CH₄,碳转化率从 66.6% 提高到 82.4%,H₂ 产量由 2.2 mmol/g 提高到 6.9 mmol/g。

3.3 ZrO₂ 与活性炭催化

ZrO₂ 是一种典型的酸碱催化剂,其结构为单斜晶系与四方晶系的混合物,表面酸性由结构决定^[78]。实验研究表明,经过 SCW 反应后,ZrO₂ 变为纯单斜晶系,Elliott 等^[79]证实 ZrO₂ 能在 SCW 中稳定存在。Watanabe 等^[16, 37]以 ZrO₂ 作为葡萄糖、纤维素和正十六烷 SCWG 制 H₂ 催化剂,发现加入 ZrO₂ 催化剂能抑制 CH₄ 的生成使 H₂ 产量翻倍。Xu 等^[42]以云松木炭、澳大利亚坚果壳炭、煤活性炭和椰壳活性炭为催化剂研究了甘油、葡萄糖、纤维二糖、全生

物质进料(甘蔗渣提取物和市政污泥)和典型国防废弃物(甲醇、甲乙酮、乙烯基乙二醇、乙酸和酚)的 CSCWG。结果显示,葡萄糖和全生物质进料在 873 K、34.5 MPa 和空速 22.2 h⁻¹ 条件下完全气化为富氢混合气体,而国防废弃物也取得很高的去除效率,反应进行 4 h 后催化剂失活。Xu 等^[80]继续研究椰壳炭的 SCWG 特性,发现产物气中的 CH₄ 不是炭与水发生反应的结果,更可能是由于活性炭本身裂解反应产生的。

3.4 贵金属催化

贵金属催化剂对 SCWG 过程具有良好的催化活性,Cortright 等^[81]以 Pt 作为催化剂活性组分,500 K 反应条件下对甲醇、乙二醇和葡萄糖等物质进行催化气化,结果表明通过催化重整从可再生生物质或生物质废弃物中制取富氢气体是可行的,并总结出含氧有机物金属催化剂催化制 H₂ 的反应路径,如图 3 所示。Park 等^[82]发现 SCW 中 RuO₂ 形成的 Ru/Ru

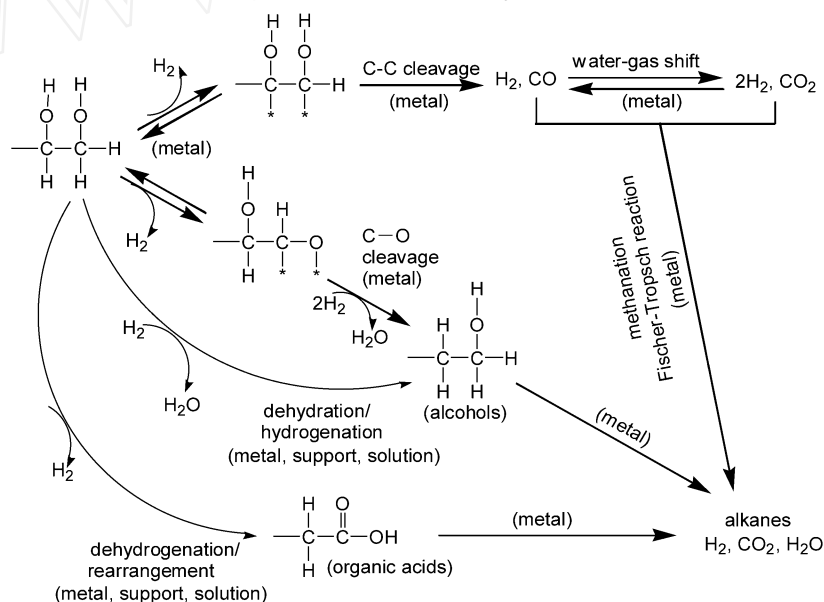


图 3 含氧有机物金属催化剂催化制 H₂ 反应路径^[81]

Fig. 3 Reaction pathways for production of H₂ by reactions of oxygenated hydrocarbon with water^[81]

氧化还原簇,使有机化合物几乎彻底气化为 CH₄、CO₂ 和 H₂。以 RuO₂ 为催化剂,在超临界 D₂O 中进行萘的气化反应,发现产物气中甲烷和氢气不是 CHD₃、H₂ 或 HD,而是 CD₄ 和 D₂,这充分说明产物气中所有 H 均来自于水,对其反应过程进行研究,发现了如图 4 所示的反应规律。Byrd 等^[83]以 Ru/Al₂O₃ 为催化剂,考察了反应温度、压力和浓度等因素对葡萄糖 SCWG 制 H₂ 过程的影响,并对反应机制进行了讨论。Osada 等^[33, 39-41]考察了硫对 Ru 催化活性的

影响及其反应路径,发现由于 Ru 催化剂形成 RuS₂、Ru(SO₃)₂ 和 Ru(SO₄)₂ 而中毒,硫含量的上升导致产气量下降、CO₂ 含量上升,而反应压力上升能缓解催化剂中毒。Sato 等^[84]研究了负载型贵金属催化剂在 673 K 的 SCW 中催化气化烷基酚,结果显示,催化剂催化活性顺序为:Ru/-Al₂O₃ > Ru/C、Rh/C > Pt/-Al₂O₃、Pd/C、Pd/-Al₂O₃。Elliott 等^[9, 10, 79, 85]以 Ru 为催化剂,在 623 K、20 MPa 条件下催化气化实际化工废水和湿生物质进料,进料有机物被转化为含

CH₄ 和 CO₂ 的混合气体。Kersten 等^[86] 在石英毛细管反应器内进行甘油、葡萄糖和松木的 SCWG 实验, 不加入催化剂时, 进料有机物质量浓度小于 2% 才能完全气化; 加入 Ru/TiO₂ 催化剂后, 能完全气化有机物质量浓度为 1%—17% 的进料。

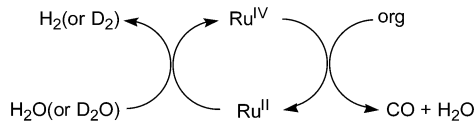


图 4 SCW 诱导 Ru/Ru 氧化还原催化气化有机物^[82]

Fig. 4 SCW-induced redox cycle between Ru and Ru catalyzing the gasification of organic compounds^[82]

3.5 过渡金属催化

Elliott 等^[79, 85, 87] 最早对 Cr、Co、Ni、Cu、Mo、W、Zn、Ru 和 Rh 等金属 SCWG 气化催化剂进行了系列研究, 发现 Ni、Ru 和 Rh 具有良好的催化活性, 而其它的、B、B、B 族金属没有活性或易于被氧化而失活。Minowa 等^[3, 29, 30] 以 Ni 作为催化剂研究了亚临界水中纤维素气化降解的规律。Yoshida 等^[88, 89] 在 673 K、25 MPa 的条件下以 Ni 为催化剂研究了木质素、纤维素及其混合物的 SCWG。Sato 等^[38] 以 Ni/MgO 为催化剂在 523—673 K 的亚超临界条件下催化气化木质素, 主要气体产物是 H₂、CH₄ 和 CO₂。Furusawa 等^[90, 91] 以 Ni/MgO 为催化剂研究木质素的 CSCWG, 发现 10 wt% Ni/MgO 催化活性最高, 指出反应后催化剂形成了 Mg(OH)₂ 相, 再生后导致比表面积大幅下降从而使催化剂失活。Dileo 等^[27] 用 Ni 丝作为催化剂, 在 773—823 K 温度下气化甲醇, 在 5 min 的反应时间内转化率高达 90%。Dileo 等^[92] 发现 Ni 丝对邻甲氧基苯酚的 SCWG 降解率没有明显的促进作用, 但是能极大地影响气体产物成分; 加入 Ni 丝作为催化剂后, 苯酚的降解效率从 68% 增至 100%, 反应时间从 1 h 降为 10 min。Gadhe 等^[28] 将醋酸铜与物料同时加入反应器, 超临界条件下醋酸铜转化为纳米级的 CuO 和 Cu₂O, 平均粒径约为 140 nm, 具有较高的催化活性。晏波等^[62] 以 Ni 为活性组分, ZnO₂ 为载体, 通过浸渍、压片、焙烧、还原制备了 Ni/ZnO₂ 非均相 CSCWG 催化剂, 在 623—703 K、25 MPa 的连续式超临界水反应器中进行聚乙二醇废水的催化气化制 H₂ 研究。结果表明, Ni/ZnO₂ 催化剂具有良好的催化活性和稳定性, 与不加催化剂相比, 获得相同的气化效率可使反应温度降低 80 K。

4 超临界水气化制氢过程热力学研究

SCWG 制 H₂ 是一个复杂的反应过程, 为了深入了解这一过程的反应特性, 对其进行系统的热力学分析研究是必要的。Yan 等^[23] 以葡萄糖为模型化合物, 基于最小自由能建立了非化学计量热力学模型来预测 SCWG 生物质制 H₂ 特性。结果表明, 气体产物主要是由 H₂、CO₂ 和少量 CO、CH₄ 组成, 在温度 650—1050 K、压力 20—35 MPa 和进料浓度 0.1—1.0 mol/L 条件下, 反应温度和进料浓度对产气量、热值、气化效率和冷气化效率的影响较大, 而压力的影响较小, 所建立的热力学模型预测结果与实验结果一致。Lu 等^[25] 对 SCWG 过程中反应器内的化学平衡、高压分离器内的气液平衡以及整个系统的能量和效率进行了综合热力学分析, 为优化 SCWG 过程设计和操作提供了热力学工具。分析结果表明整个系统的效率超过 40%, 且随传热效率的上升而上升, 系统的能量损失主要是由传热造成的。Tang 等^[41] 基于最小 Gibbs 自由能建立了 SCWG 过程平衡组分预测模型, 该模型能很好地反应 SCW 重整甲醇、SCWG 葡萄糖、CSCWG 纤维素和 SCWG 真实生物质实验结果。Feng 等^[93, 94] 通过研究 SCWG 过程的相平衡来阐述产物气分离的操作条件。结果表明, CO₂ 能溶于水和己醇, 运用 PSPK、PR、SRK 和 SAFT 4 个状态方程计算相平衡, 预测结果表明己醇的溶解能力优于水, 且当水/己醇质量比为 0.1 时获得较高的 H₂ 纯度。Lei 等^[95] 通过平衡累积焓分析来优化葡萄糖 SCWG 过程参数, 首先分析了各种因素如温度、压力、进料浓度、停留时间和反应器内径对平衡累积焓的影响, 然后通过三因子 (进料浓度、停留时间和反应器内径) 正交表进行多因子优化, 通过选取最大累积度获得的最优参数与实验结果一致。

5 超临界水气化制氢应用研究

SCWG 制 H₂ 技术目前还处于早期研发阶段, 世界上还没有大规模商业应用的实例, 应用难点主要集中在进料预处理、加热系统、压力控制及反应器堵塞、防腐与氢脆等方面。SCWG 制 H₂ 中试研究是该技术由实验室规模向工业化规模转化的必由之路。现在世界上已建立起 3 套中试装置, 分别由德国 FK (Forschungszentrum Karlsruhe)^[66, 96]、荷兰 Twente 大学^[97] 和美国 PNL^[10] 设计制造, 最大处理能力分别为 100、30 和 10 L/h, 最高反应温度分别为 973、923 和

623 K,最高反应压力分别为 35、30 和 24 MPa。

图 5 所示为 FK 设计制造的 SCWG 制 H₂ 系统“VERANE”的工艺流程图。该装置是世界上第一套连续式 SCWG 生物质制 H₂ 中试设备,主要包括进料系统、反应系统和分离系统三个部分。进料物进入反应器前,先经过预热,再进入反应器,反应器停留时间大于 1 min。气体产物溶解在水中以均相进入换热器和冷却器,经冷却后产物气与水分离,气体产物经过配有 CO₂ 净化器的分离器,使产物气中可燃性气体(H₂、CO 和 CH₄)的含量升高,最后气体产物根据需要释压以利于下一步处理。

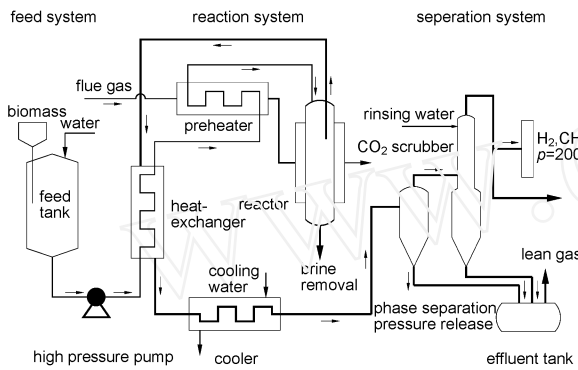


图 5 FK 中试装置工艺流程图^[96]

Fig. 5 The sketch of pilot plant in FK^[96]

图 6 所示是 Twente 大学超临界水气化中试装置的流程图,由料液储罐、进料泵、反应器、换热器、高和低压气液分离器组成。管式反应器内径 14 mm,长 15 m,加热器为 20 kW 的天然气炉,反应器及耐高温部件均采用 Incoloy825 合金制造。有机物在反应器中的停留时间为 0.5—2.5 min。进料先经过出口热物料预热,再进入反应器在设定的反应温度下发生气化反应,生成含有 H₂、CO、CO₂ 及 CH₄ 的混合气体,反应后的混合物料经过换热器后温度下降,进入高压气液分离器,先分离出富 H₂ 气体,剩下的混合液进入低压气液分离器,获得富 CO₂ 气体。

2004 年, Elliott 等^[10]报道了一种新颖的车载移动式小型 SCWG 中试反应装置 MSRS (mobile scaled-up reactor system),如图 7 所示。MSRS 不仅设计了固定床催化反应器,而且 MSRS 的可移动特性使其使用过程更为灵活,尤其对于废物/水量较小的高浓度有毒难降解有机废物/水的处理,可以实现处理过程的灵活性、机动性。笔者认为,若将该装置与燃料电池车相结合,使 SCWG 过程产生的 H₂ 通过燃料电池转化为电能,即以氢燃料电池车运载 SCWG 装置

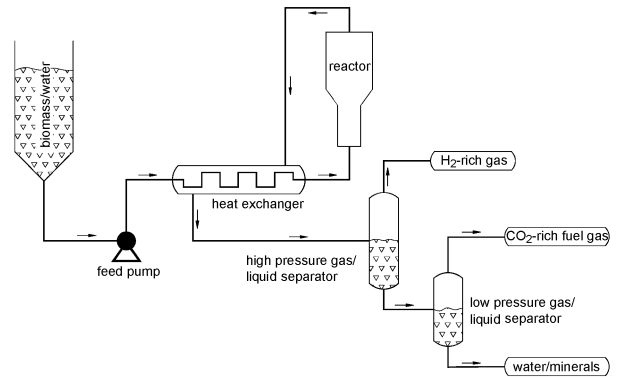


图 6 Twente 中试装置工艺流程图^[97]

Fig. 6 The sketch of pilot plant in Twente^[97]

收集废物/水,利用 SCWG 极快的反应速率在最短的时间(甚至是从一个收集点至另一个收集点途中)内实现污染物的无害化,而气化过程产生的 H₂ 通过分离纯化可作为氢燃料电池车的动力来源,实现污染物的资源化,同时也降低处理成本,形成一种小型、高效的移动式 SCWG 处理装置。

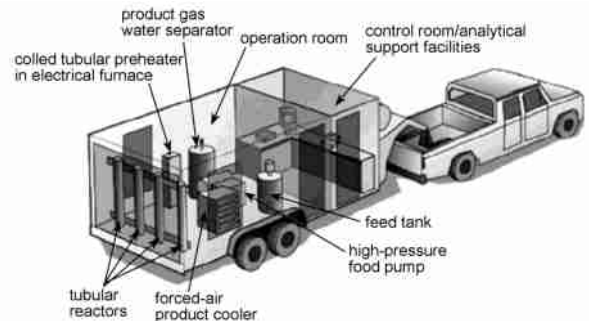


图 7 MSRS 反应装置示意图^[10]

Fig. 7 The sketch of MSRS^[10]

6 结语

有机物的 SCWG 制 H₂ 技术由于可以直接湿物质进料、反应效率高、气体产物 H₂ 含量高及便于储存和运输等特点,能够有效实现资源化与无害化的结合。尽管 SCWG 制 H₂ 技术在基础理论研究方面取得了一定的进展,但还存在反应器堵塞与腐蚀、盐沉积、设备寿命、运行费用高等弱点,需要在以下几个方面加强研究:(1)通过研制 SCWG 制 H₂ 过程廉价、高效、稳定的非均相催化剂以提高反应效率,降低反应温度,从而降低运行费用和反应器损耗;(2)通过动力学和热力学机理的深入研究阐明有机物 SCWG 制 H₂ 过程的控制步骤;(3)全面考察 SCWG 制 H₂ 过程相关影响因素,综合考虑反应效率、能量

回收及设备运行稳定性;(4)由于 SCWG 过程 H_2 含量较高,SCW 反应器中金属材料的氢脆问题有待研究解决;(5)在我国建立 SCWG 中试装置,获得系统的工艺参数,为实现 SCWG 过程的工业化积累丰富、可靠的基础数据。

参 考 文 献

- [1] Williams P T, Onwudili J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44 (23): 8739—8749
- [2] Boukis N, Diem V, Habicht W, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(4): 728—735
- [3] Minowa T, Inoue S. *Renewable Energy*, 1999, 16(1/4): 1114—1117
- [4] Tang H Q, Kitagawa K. *Chem. Eng. J.*, 2005, 106(3): 261—267
- [5] Kruse A, Krupka A, Schwarzkopf V, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(9): 3013—3020
- [6] Matsumura Y, Minowa T, Poti B, et al. *Biomass Bioenergy*, 2005, 29(4): 269—292
- [7] Penninger J M L, Maass G J J, Rep M. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32(10/11): 1472—1476
- [8] Calzavara Y, Jousot-Dubien C, Boissonnet G, et al. *Energy Convers. Manage.*, 2005, 46(4): 615—631
- [9] Elliott D C, Nenuenschwande G G, Phelps M R, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(3): 879—883
- [10] Elliott D C, Nenuenschwande G G, Hart T R, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(9): 1999—2004
- [11] Matsumura Y. *Energy Convers. Manage.*, 2002, 43 (9/12): 1301—1310
- [12] Modell M. *Gasification and Liquefaction of Forest Products in Supercritical Water. In Fundamentals of Thermochemical Biomass* (eds. Overend R P, Milne T A, Mudge L K). London: Elsevier Applied Science Publisher, 1985. 95—119
- [13] Yu D H, Aihara M, Antal M J Jr. *Energy & Fuels*, 1993, 7(5): 574—577
- [14] Kabyemela B M, Adschiri T, Malaluan R M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1999, 38(8): 2888—2895
- [15] Lee I G, Kim M S, Ihm S K. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2002, 41 (5): 1182—1188
- [16] Watanabe M, Inomata H, Arai K. *Biomass Bioenergy*, 2002, 22 (5): 405—410
- [17] Hao X H, Guo L J, Mao X, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2003, 28(1): 55—64
- [18] Snağ A, Kruse A, Schwarzkopf V. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(15): 3516—3521
- [19] Snağ A, Kruse A, Rather J. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43 (2): 502—508
- [20] Williams P T, Onwudili J. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (3): 1259—1265
- [21] 闫秋会 (Yan Q H), 郭烈锦 (Guo L J), 张西民 (Zhang X M) 等. *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2004, 55: 1916—1920
- [22] 毛肖岸 (Mao X A), 郭烈锦 (Guo L J), 张西民 (Zhang X M) 等. *化学工程 (Chemical Engineering)*, 2004, 5: 25—28
- [23] Yan Q H, Guo L J, Lu Y J. *Energy Convers. Manage.*, 2006, 47(11/12): 1515—1528
- [24] Lu Y J, Guo L J, Ji C M, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2006, 31(7): 822—831
- [25] Lu Y J, Guo L J, Zhang X M, et al. *Chem. Eng. J.*, 2006, 131 (1/3): 233—244
- [26] Cadhe J B, Gupta R. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(13): 4577—4585
- [27] Dileo G, Savage P E. J. *Supercrit. Fluids*, 2006, 39(2): 228—232
- [28] Cadhe J B, Gupta R B. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32 (13): 2374—2381
- [29] Minowa T, Ogi T. *Catalysis Today*, 1998, 45(4): 411—416
- [30] Minowa T, Zang F, Ogi T. *J. Supercrit. Fluids*, 1998, 13 (1/3): 253—259
- [31] Matsumura Y, Nonaka H, Yokura H, et al. *Fuel*, 1999, 78(9): 1049—1056
- [32] Yoshida T, Matsumura Y. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2001, 40 (23): 5469—5474
- [33] Osada M, Sato T, Watanabe M, et al. *Energy & Fuels*, 2004, 18 (2): 327—333
- [34] Sasaki M, Adschiri T, Arai K. *AIChE Journal*, 2004, 50 (1): 192—202
- [35] 毛肖岸 (Mao X A), 郝小红 (Hao X H), 郭烈锦 (Guo L J) 等. *工程热物理学报 (Journal of Engineering Thermophysics)*, 2003, 24(3): 388—390
- [36] 关宇 (Guan Y), 郭烈锦 (Guo L J), 张西民 (Zhang X M) 等. *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2006, 57(6): 1426—1431
- [37] Watanabe M, Inomata H, Osada M. *Fuel*, 2003, 82(5): 545—552
- [38] Sato T, Furusawa T, Ishiyama Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(2): 615—622
- [39] Osada M, Sato O, Watanabe M, et al. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (3): 930—935
- [40] Osada M, Hiyoshi N, Sato O, et al. *Energy & Fuels*, 2007, 21 (3): 1400—1405
- [41] Osada M, Hiyoshi N, Sato O, et al. *Energy & Fuels*, 2007, 21 (4): 1854—1858
- [42] Xu X D, Matsumura Y, Antal M J Jr, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1996, 35(8): 2522—2530
- [43] Antal M J Jr, Allen S G, Schulman D, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(11): 4040—4053
- [44] D'Jesús P, Artiel C, Boukis N, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, 44(24): 9071—9077
- [45] D'Jesús P, Boukis N, Kraushaar-Czarnetzki B, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(5): 1622—1630
- [46] D'Jesús P, Boukis N, Kraushaar-Czarnetzki B, et al. *Fuel*, 2006, 85(7/8): 1032—1038
- [47] Casafi E, Meyer L, Schebek L. *Int. J. Energy Res.*, 2007, 31 (4): 346—363
- [48] Güngören T, Sağlam M, Yüksel M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46(4): 1051—1057
- [49] Yanik J, Ebale S, Kruse A, et al. *Fuel*, 2007, 86(15): 2410—2415

- [50] Hashaikeh R, Butler I S, Kozinski J A. *Energy & Fuels*, 2006, 20(6): 2743—2747
- [51] Vostrikov A A, Psarov S A, Dubov D Y, et al. *Energy & Fuels*, 2007, 21(5): 2840—2845
- [52] 吕友军 (L ü Y J), 郭烈锦 (Guo L J), 郝小红 (Hao X H) 等. *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2004, 55(2): 2060—2066
- [53] 闫秋会 (Yan Q H), 郭烈锦 (Guo L J), 梁兴 (Liang X) 等. *太阳能学报 (ACTA Energetica Solaris Sinica)*, 2005, 26(6): 874—877
- [54] 闫秋会 (Yan Q H), 郭烈锦 (Guo L J), 梁兴 (Liang X) 等. *西安交通大学学报 (Journal of Xi'an Jiaotong University)*, 2005, 39(5): 454—457
- [55] 吕友军 (L ü Y J), 冀承猛 (Ji C M), 郭烈锦 (Guo L J). *西安交通大学学报 (Journal of Xi'an Jiaotong University)*, 2005, 39(3): 238—242
- [56] 郝小红 (Hao X H), 郭烈锦 (Guo L J), 吕友军 (L ü Y J) 等. *西安交通大学学报 (Journal of Xi'an Jiaotong University)*, 2005, 39(7): 681—684
- [57] 裴爱霞 (Pei A X), 郭烈锦 (Guo L J), 金辉 (Jin H). *西安交通大学学报 (Journal of Xi'an Jiaotong University)*, 2006, 40(11): 1263—1267
- [58] 闫秋会 (Yan Q H), 郭烈锦 (Guo L J), 梁兴 (Liang X). *西安交通大学学报 (Journal of Xi'an Jiaotong University)*, 2006, 40(5): 506—509
- [59] 吕友军 (L ü Y J), 张西民 (Zhang X M), 郭烈锦 (Guo L J) 等. *太阳能学报 (ACTA Energetica Solaris Sinica)*, 2006, 27(4): 335—339
- [60] 任辉 (Ren H), 张荣 (Zhang R), 王锦凤 (Wang J F) 等. *燃料化学学报 (Journal of Fuel Chemistry and Technology)*, 2003, 31(6): 595—599
- [61] 郭烈锦 (Guo L J), 张西民 (Zhang X M), 冀承猛 (Ji C M) 等. *东莞理工学院学报 (Journal of Dongguan University of Technology)*, 2006, 13(4): 34—38
- [62] 吴君章 (Wu J Z), 晏波 (Yan B), 何凤媚 (He F M) 等. *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2008, 59(3): 743—750
- [63] 晏波 (Yan B), 胡成生 (Hu C S), 韦朝海 (Wei C H) 等. *环境化学 (Environmental Chemistry)*, 2006, 25(3): 301—305
- [64] Wei C H, Hu C S, Yan B, et al. *J. Environ. Sci.*, 2006, 18(4): 644—649
- [65] Yan B, Wei C H, Hu C S, et al. *J. Environ. Sci.*, 2007, 19(12): 1424—1429
- [66] Watanabe M, Sato T, Inomata H, et al. *Chem. Rev.*, 2004, 104(12): 5803—5821
- [67] Elliott D C, Sealock L J Jr. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, 22(3): 426—431
- [68] Elliott D C, Hallen R T, Sealock L J Jr. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1983, 22(3): 431—435
- [69] Elliott D C, Sealock L J Jr, Butner R S. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1986, 25(4): 541—549
- [70] Kruse A, Meier D, Rimbrecht P, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000, 39(12): 4842—4848
- [71] Schmieder H, Boukis N, Kruse A, et al. *J. Supercrit. Fluids*, 2000, 17(2): 145—153
- [72] 程乐明 (Cheng L M), 张荣 (Zhang R), 毕继成 (Bi J C). *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2004, 55(Supply): 44—49
- [73] Wang J, Takarada T. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 356—362
- [74] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, et al. *Energy & Fuels*, 2001, 15(2): 339—343
- [75] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H. *Energy Convers. Manage.*, 2002, 43(9/12): 1283—1290
- [76] 任辉 (Ren H), 张荣 (Zhang R), 孙东凯 (Sun D K) 等. *化工学报 (Journal of Chemical Industry and Engineering)*, 2004, 55(Supply): 50—53
- [77] Cheng L M, Zhang R, Bi J C. *J. Fuel Chem. Technol.*, 2007, 35(3): 257—261
- [78] Tomishige K, Sakaihorii T, Ikeda Y, et al. *Catal. Lett.*, 1999, 58(4): 225—229
- [79] Elliott D C, Sealock L J Jr, Baker E G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1993, 32(8): 1542—1548
- [80] Matsumura Y, Xu X D, Antal M J Jr. *Carbon*, 1997, 35(6): 819—824
- [81] Cortright R D, Davda R, Dumesic J A. *Nature*, 2002, 418(29): 964—967
- [82] Park K C, Tomiyasu H. *Chem. Commun.*, 2003, 694—695
- [83] Byrd A J, Pant K K, Gupta R B. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46(11): 3574—3579
- [84] Sato T, Osada M, Watanabe M, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003, 42(19): 4277—4282
- [85] Elliott D C, Phelps M R, Sealock L J Jr, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(3): 566—574
- [86] Kersten S R A, Potic B, Prins W, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, 45(12): 4169—4177
- [87] Elliott D C, Sealock L J Jr, Baker E G. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1994, 33(3): 558—565
- [88] Yoshida T, Oshima Y, Matsumura Y. *Biomass Bioenergy*, 2004, 26(1): 71—78
- [89] Yoshida T. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004, 43(15): 4097—4104
- [90] Furusawa T, Sato T, Sugito H, et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32(6): 699—704
- [91] Furusawa T, Sato T, Saito M, et al. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 327(2): 300—310
- [92] DiLeo G J, Neff M E, Savage P E. *Energy & Fuels*, 2007, 21(4): 2340—2345
- [93] Feng W, van der Kooi H J, Arons J D. *Chem. Eng. and Process*, 2004, 43(12): 1459—1467
- [94] Feng W, van der Kooi H J, Arons J D. *Chem. Eng. J.*, 2004, 98(1/2): 105—113
- [95] Lei Y, Feng X, Min S. *Appl. Therm. Eng.*, 2007, 27(13): 2324—2331
- [96] Boukis N, Galla U, D'Jesús P. *Joint 20th AIRAPT—43th EHPRG, Karlsruhe, Germany*, 2005
- [97] Potic B, van de Beld L, Asink D, et al. *12th European Conference and Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Amsterdam*, 2002