

# Progress in the Research of Biomass Gasification in Supercritical Water

Zhe Zhang, Ruisheng Hu, Jun Wu, Haiquan Su

State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Physics, College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China  
Email: cehrs@imu.edu.cn

**Abstract:** Biomass gasification in supercritical water is a new and efficient technology about conversion and utilization of renewable energy. This review summarizes the studies on biomass gasification in supercritical water together with the analysis of influencing factors for the reaction, such as catalysts, temperature, pressure, residence time and etc. In-depth study of reaction mechanism and explore optimal reaction condition are important research directions in this field which gives a new approach to solve energy issue.

**Key words:** biomass; supercritical water; gasification; hydrogen production

## 生物质在超临界水中气化的研究进展

张喆, 胡瑞生, 武君, 苏海全

内蒙古大学化学化工学院, 稀土材料化学与物理重点实验室, 内蒙古呼和浩特, 中国, 010021  
Email: cehrs@imu.edu.cn

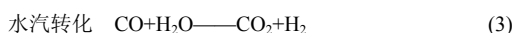
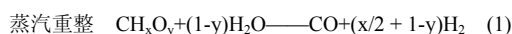
**摘要:** 生物质超临界水气化技术是一种新型、高效的可再生能源转化和利用的技术。本文综述了国内外对于超临界水气化生物质的研究, 分析总结了催化剂、温度、压力、停留时间等因素对反应影响的一般性规律。深入研究机理, 寻求最佳反应条件仍然是今后该领域的研究重点, 从而为解决能源问题开辟一条新的途径。

**关键词:** 生物质; 超临界水; 气化; 氢气

### 1 引言

随着世界对石油、煤炭等能源需求的压力越来越大, 氢作为一种能量载体且不含碳, 因此以清洁、高效、来源及用途广泛等优点成为最有希望的替代能源之一。近年很多国家对新的制氢方式进行了研究, 其中生物质超临界水气化制氢 (SCWG) 技术具有产氢率高、可直接使用湿生物质、不产生二次污染、不生成焦油、木炭等副产品、比较容易实现 CO<sub>2</sub> 低成本的分离<sup>[1]</sup>等优点成为当前发展的主要新技术之一。二十世纪九十年代, 人们通过催化的手段来提高 H<sub>2</sub> 的产率, 并取得一定的进展。而且 Calzavar 等<sup>[2]</sup>对超临界水气化制氢技术进行了综合评估, 认为生物质制氢是适宜的。此后, 这项技术的研究也在各国广泛开展。以碳水化合物为主的生物质原料在超临界水中催化气

化可能进行的主要化学反应有以下三步<sup>[3]</sup>:



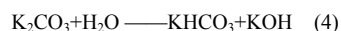
### 2 超临界水气化过程的影响因素

#### 2.1 催化剂

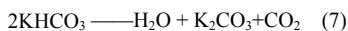
超临界水气化技术的催化剂主要有以下三类:

##### 2.1.1 碱类催化剂

目前, 超临界水气化的碱类催化剂主要有 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, 天然碱等。Sinag 等<sup>[4]</sup>最早将 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 用于葡萄糖超临界水气化制氢, 结果显示 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的存在使得 H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 产量增加, CO 产量急剧减少, 而且提出了以下催化机理:

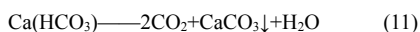
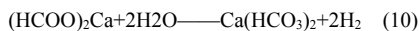


资助信息: 国家 973 科技计划前期专项课题 (2009CB226112) 资助和内蒙古自然科学基金资助。



从机理上看,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的存在使得  $\text{CO}$  向  $\text{CO}_2$  转化。Yan 等<sup>[5]</sup>研究了  $\text{KOH}$  对有机废水 SCWG 过程的影响, 实验结果表明, 在 25 MPa、450~540℃下, 添加  $\text{KOH}$  后氢气的生成量增加, 但在 25 MPa、540℃、反应停留时间为 40 s, 从 0~800 mg/L 逐渐增加  $\text{KOH}$  的质量浓度,  $\text{H}_2$  摩尔分数却很难增加, 大概在 40.63%~44.31%, 这是由于  $\text{H}_2$  的摩尔分数与相应温度下的水-气转变反应以及甲烷化反应有关, 水汽转化反应生成的  $\text{H}_2$  被转化成了  $\text{CH}_4$ , 可见添加  $\text{KOH}$  提高了水汽转化反应, 但改变  $\text{KOH}$  的浓度对氢气生成量的影响不明显。

裴爱霞等<sup>[6]</sup>研究了催化剂  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  对花生壳 SCWG 制氢过程的影响, 认为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的催化机理与其他碱性化合物不同,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可以吸收气体产物中的  $\text{CO}_2$  生成  $\text{CaCO}_3$  固体, 由此  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  从反应系统中退出, 催进了反应向氢气的方向进行, 化学反应式如下:



从以上机理来看, 碱性催化剂促进了  $\text{CO}$  向  $\text{H}_2$  的转化。

Minowa 等<sup>[7]</sup>研究发现, 碳酸钠作为碱性催化剂, 不仅降低了纤维素开始降解的温度, 而且促进了糖类的降解, 气体和油类产率升高, 除此之外, 碳酸钠抑制了油生成焦炭。D'Jesus 等<sup>[8]</sup>研究发现, 在模型生物质超临界水气化反应中添加钾, 通过水汽转化反应促进了  $\text{CO}$  的转化, 增加了  $\text{H}_2$  产量。

Muangrat<sup>[9]</sup>研究了  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  对生物质超临界水气化的影响发现  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  的联合使用比单独使用这两种催化剂具有更高的氢气产率, 增加  $\text{NaOH}$  的浓度可以提高氢气的产率以及降低  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  以及烃 ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ ) 的产率,  $\text{NaOH}$  通过促进水汽转化反应增加了氢气的产率, 降低了  $\text{CO}_2$  的产率, 而且可以抑制焦油和焦炭的生成。

由此可见, 碱类催化剂是一类有效促进超临界水中生物质气化的催化剂, 而其中的主要原因就是该类催化剂通过促进水汽转化反应和甲烷重整反应从而大大增加了氢气产率。

### 2.1.2 碳类催化剂

Michael 等<sup>[10]</sup>在 650℃、22 MPa 的条件下, 采用炭作为催化剂在管状连续式反应器气化玉米、马铃薯

和木屑, 气相产物主要包括  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$  和少量  $\text{C}_2\text{H}_6$ , 在最高温度条件下得到的气量大于 2 L/g, 氢气含量是 57%。HNEI (Hawaii Natural Energy Institute) 在 600℃、34.5 MPa、1.2 mol/L 的葡萄糖液中, 以云杉木炭、澳大利亚坚果壳木炭、煤活性炭或椰子壳活性炭为催化剂进行气化反应, 结果表明炭催化剂可以大大提高碳的气化率, 同时, 通过强化水汽转化反应和甲烷化反应而减少了气态产品中  $\text{CO}$  的含量<sup>[11]</sup>。

Xu 等<sup>[11]</sup>研究了炭催化剂对有机废物超临界气化的影响, 试验证明, 在 600℃、34.5 MPa 和 22h<sup>-1</sup> 时, 葡萄糖 (22%) 能够气化生成富含氢的气体, 炭的气化效率能够达到 100%, 炭的比表面积并没有对其催化效率产生很大影响。碳催化剂的有效表面积对其作为催化剂的效率影响不大, 运行几个小时后失活, 需要再生处理。

碳类催化剂可促进生物质超临界水汽转化反应以及甲烷化反应, 同时还弥补了金属类催化剂在反应环境中腐蚀的问题, 值得进一步深入研究。

### 2.1.3 金属催化剂

Zhen 等<sup>[12]</sup>研究了使用  $\text{Ru}$ 、 $\text{Pt}$ 、 $\text{Pt}/\gamma$ -氧化铝作为催化剂时纤维素与葡萄糖超临界水气化的效果, 实验结果表明, 其对气化葡萄糖的活性比镍催化更好, 同时  $\text{Pt}/\gamma$ -氧化铝也有很好的气化效果。Adam 等<sup>[13]</sup>研究了葡萄糖 SCWG 中使用  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  作为催化剂, 采用连续式管式反应器, 比较发现加入催化剂很大程度上可以提高整体转化率, 使得气相中氢的摩尔分数从 54% 左右提高到 69%。Azadi 等<sup>[14]</sup>研究了葡萄糖在亚临界水中的催化作用, 结果表明, 催化剂活性顺序依次为: 骨架镍 > 碳为载体的钨和铝为载体的钨 > 骨架铜 > 骨架钴, 研究还发现, 催化剂的加入量存在一个饱和点, 达到此点后, 继续加大催化剂的量对气化效率影响很小。Richardson<sup>[15]</sup>研究了金属镍的纳米颗粒对生物质气化的影响发现他不仅可以提高氢气的产率, 还可以提高焦油的转化率。

金属类催化剂能够促进水汽转化反应的进行, 提高气化效率, 抑制焦油和焦炭的生成。但是金属催化剂在超临界水中腐蚀是金属类催化剂的不足之处, 亟待改进。

## 2.2 反应条件

### 2.2.1 温度

温度是影响化学反应最主要的因素之一。HNEI<sup>[10]</sup>的研究表明, 提高反应器内的温度, 可以大大提高葡

葡萄糖的气化效率以及转化率,而且随着温度的升高, $H_2$ 的含量有所增加,而 $CO$ 含量减少。Twente 大学<sup>[16]</sup>研究了甘油和葡萄糖在超临界水中的气化反应,在没有加入催化剂的情况下,温度低于 $600^\circ C$ 时,气化效率很低;高于 $600^\circ C$ 后,气化效率随温度升高稳步增加;当反应温度达到 $650^\circ C$ 后, $H_2$ 和 $CO_2$ 产率升高, $CO$ 产率降低,温度对 $CH_4$ 产率的影响不显著。闫秋会等<sup>[17]</sup>的研究表明温度超过 $550^\circ C$ 以上时, $CO$ 和 $CH_4$ 的摩尔分数基本为0,产物中只有 $H_2$ 和 $CO_2$ ,若以制氢为目的,则比较适宜的温度范围为 $450\sim 550^\circ C$ ,在这一温度范围内, $H_2$ 的含量明显比其他组分高。D'Jesu's 等<sup>[8]</sup>研究发现,温度决定生物质的最大气化量,当温度从 $923K$ 增加到 $973K$ 时,气体产量增加了20%,当温度从 $773K$ 增加到 $973K$ 时,气体产量增加超过60%,温度对气化产率的影响很明显。吕友军<sup>[18]</sup>等的研究表明随温度升高,气体产物中的 $H_2$ 含量增加, $CO$ 减小,而且气化率、碳气化率、潜在产氢量增加,液体产物中的总有机碳减小。

随着温度的增加,气化效率、氢气产量、碳的转化效率有显著的增加,生成气体的组成也在发生变化。温度在 $500^\circ C$ 以下时主要生成富含甲烷的气体,在 $500\sim 600^\circ C$ 时主要生成富含氢气的气体,一般的生物质在 $600^\circ C$ 时几乎可以完全气化<sup>[21]</sup>,而且温度还决定了生物质的最大气化量。

### 2.2.2 压力

压力对超临界气化的影响在临界点附近比较明显,远离临界点时影响较小<sup>[20,21]</sup>。Matsumura 等<sup>[16]</sup>研究了在 $5\sim 45MPa$ 范围内,压力对气体产物组成和效率影响都很小。冀承猛等<sup>[22]</sup>的研究表明,随着压力的不断升高, $H_2$ 和 $CH_4$ 在产气中的体积分数持续上升,由亚临界压力达到超临界压力时, $H_2$ 质量产率增幅最大,而 $CO_2$ 的体积分数持续下降, $CO$ 体积分数则一直很低。超临界气化过程可能是自由基和离子反应共同作用的结果,压力升高有利于离子反应的进行而抑制自由基反应,这使得压力对气化反应总效果的影响表现不是很明显,但压力会改变气体产物的组成<sup>[18]</sup>。可见随着压力升高,有利于水气转换反应的进行,利于 $H_2$ 的生成,同时使 $CO$ 产率降低。

### 2.2.3 反应停留时间

Antal<sup>[23]</sup>在 $34.5MPa$ , $600^\circ C$ 水中气化 $0.1 mol\cdot L^{-1}$ 葡萄糖时发现反应停留时间存在一个最佳值。任辉等<sup>[24]</sup>研究发现随停留时间的延长, $CH_4$ 产率逐渐增大,

$H_2$ 产率变化不大,油类产率降低,液体产物进一步裂解为小分子烃类气体。曲先锋等<sup>[25]</sup>的研究发现,停留时间越长,气体收率越高, $CO_2$ 和 $H_2$ 收率略有增加。吕友军等<sup>[18]</sup>研究表明显示气体产物中 $CO$ 的含量随着反应停留时间增加不断减小, $CH_4$ 含量有增加的趋势,随反应停留时间增加,绝对产氢量增加,同时,气化率、碳气化率和潜在产氢量随反应停留时间增加不断升高。可见反应停留时间的延长对水汽转化反应有影响,它可以提高超临界气化率,但对 $H_2$ 的产率影响不是很大。

### 2.2.4. 其他

加热速率也是影响催化剂性能的关键因素<sup>[18]</sup>。Watanabe 等<sup>[26]</sup>发现随着加热速率的增加葡萄糖的气化也增强,快速加热可促进 $CO$ 的产生。因此,在进行反应器设计时,提高其加热速率非常重要。

Antal 等<sup>[10]</sup>研究发现,镍合金反应器的内壁腐蚀产物可作为反应的催化剂影响生物质的转化率和生成气体组成。Yu 等<sup>[27]</sup>研究了进料浓度的影响,发现高浓度的生物质分解产物会发生聚合,高效的生物质气化应该在低浓度下进行。毛肖岸等<sup>[28]</sup>的研究显示气化产物中氢气的百分含量随纤维素浓度的升高不断降低,二氧化碳的含量增加。因此,进料浓度以及加热速率等因素对超临界水气化技术的影响也很大,今后也是研究的重要方向。

## 3 结论

超临界水气化制氢技术是一种新型、高效的可再生能源转化和利用的技术。目前,研究人员对超临界水气化制氢技术的反应机理和影响因素已经有了一定的认识,这不仅为现在的科研工作提供一定的参考依据,还为设计和开发合适的反应器以及实际运行提供了理论支持,但是超临界水气化技术还存在一系列问题,如超临界水的腐蚀、反应器的堵塞、耐高温高压的镍合金对反应的催化作用,能量回收利用等还需要我们继续进行深入的研究,从而为日后的工业化过程提供理论支持。开发耐高温、耐高压、耐腐蚀的反应器材料以及廉价、稳定、高效的制氢催化剂,寻求最佳反应条件仍然是该领域科技工作者的首要任务,从而为解决能源问题开辟一条新的途径,使得我国的能源利用进入“低碳”时代。

## References(参考文献)

- [1] YAN Qihui, GUO Liejin. Experimental Research on Production from Biomass and Coal Gasified in Supercritical Water[J]. Jour-



- nal of Xi'an Jiao Tong University,2008,42(6):765-769.  
 闫秋会,郭烈锦.生物质与煤超临界水气化制氢的实验研究[J].西安交通大学学报,2008,42(6):765-769.
- [2] Calzavara Y, Jousot-Dubien C, Boissonnet G, et al. Evaluation of biomass gasification in supercritical water process for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 2005, 46(4): 615-631
- [3] Hao Xiaohong,Guo Liejin.A Review on Investigation of Hydrogen Production by Biomass Catalytic Gasification in Supercritical Water[J].Journal of Chemical Industry and Engineering, 2002,53(3): 221-228.  
 郝小红,郭烈锦.超临界水中湿生物质催化气化制氢研究评述[J].化工学报,2002,53(3): 221-228.
- [4] Sinag A,Kruse A,Schwarzkopf V. Key compounds of the hydrolysis of glucose in supercritical water in the presence of  $K_2CO_3$ [J].*Ind Eng Chem Res*,2003,42:3516-3521.
- [5] Yan B ,Wei C ,Hu C , et al . Hydrogen generation from polyvinyl alcohol-contaminated wastewater by a process of supercritical water gasification [J].*Journal of Environmental Sciences*,2007, 19:1424-1429
- [6] 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 Jiao Tong University*, 2008,42 (7) :913-918.  
 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.
- [7] Tomoaki Minowa, Fang Zhen, Tomoko Og, et al. Decomposition of cellulose and glucose in hot-compressed water under catalyst-free conditions[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*,1998,31(1): 131-134.
- [8] D' Jesus P, Boukis N, Kraushaar-Czarnetzki, et al. Gasification of corn and clover grass in supercritical water[J]. *Fuel*, 2006, 85: 1032-1038.
- [9] Rattana Muangrat,Jude A.Onwudili,Paul T.Williams. Reaction products from the subcritical water gasification of food wastes and glucose with NaOH and  $H_2O_2$  [J].*Bioresource Technology*, 2010,101: 6812- 6821.
- [10] Antal M J Jr.,Allen S G, Schulman D, et al. Biomass gasification in supercritical water[J].*Ind. Eng. Chem. Res*, 2000, 39: 4040-4053.
- [11] Xu X D,Matsumura Y,Stenberg J, et al. Carbon- catalyzed gasification of organic feed stocks in supercritical water [J] . *Ind Eng Chem Res* , 1996, 35: 2522-2530.
- [12] Zhen F,Tomoaki M,Chun F, et al. Catalytic hydro- thermal gasification of cellulose and glucose [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*,2008,33: 981-990.
- [13] AdamJ B ,Ant K K P ,Ram B G. Hydrogen production from glucose using Ru/AlO catalyst in supercritical water[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*,2007,46:3574 -3579.
- [14] Azadi P,Syed K M,Farnood R.Catalytic gasification of biomass model compound in near-critical water[J]. *Applied Catalysis A:General*,2009,358(1): 65-72.
- [15] Yohan Richardson, Joël Blina, , Ghislaine Vollea, Julius Motuzas, Anne Julbe. In situ generation of Ni metal nanoparticles as catalyst for  $H_2$ -rich syngas production from biomass gasification[J]. *Applied Catalysis A: General*,2010,382:220-230.
- [16] Yukihiko Matsumura,Tomoaki Minowa, Biljana, et al.Biomass gasification in near- and super-critical water:Status and prospects [J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005,29(4): 269-292.
- [17] Yan Qiuhui, Guo Liejin , Lü Youjun.Influence of Main Parameters on Hydrogen Production During Biomass/Coal Gasification in Supercritical Water[J].*Journal of Xi'an Jiao Tong University*, 2008,42(3):368-371.  
 闫秋会,郭烈锦,吕友军.生物质/煤超临界水气化制氢的主要影响因素[J].西安交通大学学报,2008,42(3):368-371.
- [18] LüYoujun, GUO Liejin, HAO Xiaohong and JI Chengmeng. Influence of main parameters on wood sawdust gasification in supercritical water [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering*, 2004,55(12): 2060-2066.  
 吕友军,郭烈锦,郝小红,冀承猛.锯木屑在超临界水中气化制氢过程的主要影响因素[J].*化工学报*,2004,55(12):2060-2066.
- [19] XU Donghai , WANG Shuzhong , ZHANG Qinming , LI Yun , WANG Liang. Current research situation of biomass gasification in supercritical water technology for hydrogen production[J]. *Modern Chemical Industry*, 2007,27(1):88-92.  
 徐东海,王树众,张钦明,李赞,王亮.生物质超临界水气化制氢技术的研究现状[J].*现代化工*,2007,27(1):88-92.
- [20] Tomoaki Minowa,Seiichi Inoue.Hydrogen production from biomass by catalytic gasification in hot compressedwater[J]. *Renewable Energy*,1999,16(4): 1114-1117.
- [21] Elliott D C, Sealock L J Jr. Chemical Processing in High- Pressure Aqueous Environments : Low-Temperature Catalytic Gasification.*Trans.IChem E.*,1996,74: 563 -566.
- [22] Ji Chengmeng, Guo Liejin,LüYoujun,et al. Experimental Investigation on Hydrogen production by gasification of lignin in supercritical water.[J]*Acta Energiæ Solaris Sinica*,2007,28(9): 961-966.  
 冀承猛,郭烈锦,吕友军,等.木质素在超临界水中气化制氢的实验研究[J].*太阳能学报*,2007,28(9): 961-966.
- [23] Antal M J Jr., Manarungson S, Mok W S. Hydrogen Production by Steam Reforming Glucose in Supercritical Water. In : *Bridgewater A V , ed. Advances in Thermochemical Biomass Conversion*. 3rd. London : Blackie Academic & Professional , 1994.1367 -1377.
- [24] Ren Hui,Zhang Rong,Wang Jinfeng,et al. Investigaton of Hydrogen Production from waste biomass in Supercritical Water[J].*Journal of fuel chemistry and technology*,2003,31 (6): 595-599.  
 任辉,张荣,王锦凤,等.废弃生物质在超临界水中转化制氢过程的研究[J].*燃料化学学报*,2003,31(6):595-599.
- [25] Qu Xianfeng, Peng Hui, Bi Jicheng,et al. Pyrolysis behaviour of biomass in Supercritical Water[J]. *Journal of fuel chemistry and technology*,2003, 31(3):230-233.  
 曲先锋,彭辉,毕继诚,等.生物质在超临界水中热解行为的初步研究[J].*燃料化学学报*,2003,31(3):230-233.
- [26] Watanabe M,Aizawa Y,Iida T, et al . Glucose reactions within the heating period and the effect of heating rate on the reactions in hot compressed water[J]. *Carbohydrate Research*, 2005,340: 1931-1939.
- [27] Yu D, Aihara M, Antal Jr MJ . Hydrogen production by steam reforming glucose in supercritical water[J]. *Energy Fuels* , 1993 , 7:574-577
- [28] Mao Xiaohan, Hao Xiaohong, Guo Liejin,Du Xinwu. Experimental study of Hydrogen production by cellulose gasification in supercritical water[J].*Journal of engineering thermophysics*, 2003, 24(3):388-390.  
 毛肖岸,郝小红,郭烈锦,杜新武.超临界水中纤维素气化制氢的实验研究[J].*工程热物理学报* 2003,24(3):388-390.