

生物质超临界水气化制氢过渡金属催化剂研究进展

喻江东¹, 陈秋玲^{1*}, 孙 胜², 关清卿¹, 宁 平¹, 谷俊杰¹

(1. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500; 2. 重庆市公安局物证鉴定中心, 重庆 400021)

摘要: 由于不需要对原料进行干燥预处理, 超临界水直接催化湿生物质气化制氢被认为是最有前途的一项制氢技术, 近年来国内外学者对此进行了大量研究, 尤其加强了新型过渡金属催化剂的研究。本文重点综述了过渡金属种类、载体材料、金属负载量等对气化的影响, 还介绍了不同催化剂助剂的添加以及生物质中微量元素如硫、氯、氮等对催化剂的影响, 认为催化剂载体材料的稳定性仍是今后的研究重点。另外, 新型催化剂制备方法如超临界流体沉积技术也应得到充分重视。

关键词: 生物质; 超临界水; 气化; 催化剂; 氢

氢气是一种极具潜力的能源载体, 目前氢气主要依赖化石燃料的热催化转化和气化得到。可持续和环境友好的生物质能因能够满足未来的能源需求, 而被认为是最佳的和最有可能成为传统化石能源的可替代能源, 生物质及生物质衍生燃料可用来持续产氢^[1], 目前生物质产氢方法主要有热化学法(热解、气化)和生物法(生物光解、生物发酵)^[2]等, 其中生物质超临界水气化制氢被认为是一种很有前景的方法。在该过程中, 湿生物质主要降解气化生成 H_2 、 CO_2 、 CH_4 和少量 CO 。该过程虽然历经数十年发展, 但在技术和商业上的可行性仍面临着诸多挑战, 如氢气的选择性较差、催化剂容易失活、焦油的形成、热量的回收、无机盐的沉积等^[3]。近年来国内外学者以真实生物质^[4~7]、生物质衍生物^[8~10]、生物质模型化合物^[11~15]及生物质气化降解液相中间产物^[16~18]等为原料, 对此技术进行了广泛而深入的研究。

催化剂的使用可降低操作的反应温度, 提高生物质碳气化率和氢气选择性。Guo 等^[19]综述了生物质超临界水气化中所应用的催化剂, 并把其分为碱金属催化剂、过渡金属催化剂和活性炭(AC)三类。本课题组也曾以碱类、金属类、金属盐类、碳类及天然矿物质类催化剂综述了国内外的研究进展^[20]。本文重点关注了近年来研究较热的过渡金属催化剂, 并从金属种类、载体类型、催化剂用量、助剂等对催化剂的影响进行综述, 可为生物质超临界水气化制氢中催化剂的设计开发提供思考和参考。

1 金属种类对催化活性及选择性的影响

传统的碱金属催化剂可以有效地促进水气变换反应^[21~25], 但碱金属催化剂存在回收困难、用量较大、易造成结垢、堵塞等问题。较高浓度的碱添加量有利于制得较为纯净的氢气, 但是增加了操作成本, 使用较低浓度的碱或者使用较廉价的 CaO 或 $Ca(OH)_2$ 联合过渡金属使用可以降低操作成本^[26]。过渡金属催化剂可以加速蒸汽重整反应, 具有促进 $C-C$ 键和 $C-O$ 键断裂的能力^[19], 因用量少、效率高、易回收等优点而成为近年来研究的热点。目前研究较多的过渡金属主要有 Ni 、 Ru 、 Pt 等, 不同金属种类的催化活性及选择性有较大差异。

Shirai 课题组以木质素为原料^[27], 在 $400^\circ C$, 水密度为 $0.5 g/cm^3$ 的条件下, 比较了由木炭负载的钌、铑、铂、钨、镍的催化活性, 发现它们的活性顺序为: $Ru > Rh > Pt > Pd \approx Ni$, 又以甘蔗渣为原料^[28], 发现使用钌催化剂(Ru/TiO_2 、 Ru/C)时甲烷产量是没有使用催化剂时的 20 倍。Azadi 等^[29]研究表明, 在亚临

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.004

收稿: 2014-03-03; 修回: 2014-07-25;

基金项目: 云南重大科技专项(2012ZB002); 云南省基金项目(KKSY201222073); 云南省教育厅重点基金(2013Z119); 国家级大学生创新创业训练计划项目(201310674008), 云南省高端科技人才引进计划项目(2010CII110);

作者简介: 喻江东(1988—), 男, 博士生, 研究方向为环境新能源;

* 通讯联系人: E-mail: cql0709@126.com.

界水中, 催化剂催化降解葡萄糖的活性如下: Raney-Nikel 4200 > Raney-Nikel 3202 > Ru/Al₂O₃ ≈ Ru/C > Raney-Copper > Raney-Cobalt。Davda 等^[30]以 SiO₂ 为载体, 研究了过渡金属催化乙二醇在亚临界条件下的重整反应, 发现活性顺序为 Pt ≈ Ni > Ru > Rh ≈ Pd > Ir。Zhang 等^[31]研究了分别由 4 种过渡金属 (Ni、Ru、Cu、Co)、多种助剂 (Na、K、Mg 等) 和多种载体 (γ-Al₂O₃、AC、ZrO₂) 搭配而成的 17 种非均相催化剂催化葡萄糖制氢的性能, 发现添加 Ni/γ-Al₂O₃ 和 Ru/γ-Al₂O₃ 后气相产物中 CO 浓度降低到约为 0.6%, 而不使用催化剂时其含量高达 55.1%, 说明它们均能极大促进水气变换反应 (CO + H₂O → H₂ + CO₂) 而消耗 CO, 产生较多 H₂, 添加 Ni/γ-Al₂O₃ 时的氢气产量比不添加时高出了 20 多倍, 而 Cu 和 Co 的催化活性相对较差。

Ru/γ-Al₂O₃ 的催化机理可推测如下^[32]: 含有羟基的含氧物质 (来自于生物质超临界降解的中间产物) 主要通过一个或者多个氧原子吸附在 Ru 催化剂的表面, 吸附了的反应物首先在催化剂表面发生脱氢反应, 随后 C—C 键断裂产生了合成气, 而 C—O 键断裂产生了有机酸和醇类物质。有研究认为, Cu 虽然没有催化 C—C 键断裂的活性, 却可以加速水气变换反应速率, 它的存在一定程度上可以抑制焦炭的形成, 而 VIII 族元素一般在打断 C—C 键上具有很好的活性^[33,34]。此外, 由于 RuO₂ 在超临界水中具有氧化还原性能也被运用于有机质的催化气化制氢中, 其催化机理可用图 1^[35] 进行说明, 生物质有机分子被 RuO₂ 氧化为 CO 和 H₂O, 与此同时, Ru^{IV} 也被还原为 Ru^{II}, 为了能够氧化更多的有机分子, Ru^{II} 必须能够再被氧化为 Ru^{IV}——此过程恰好在超临界水还原产生氢气过程中得以实现, 由此实现了超临界水中 Ru^{II} 和 Ru^{IV} 催化有机质气化的氧化还原循环。

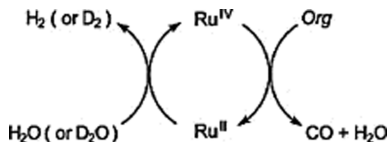
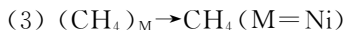
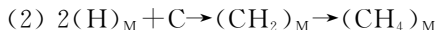
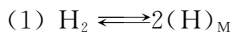


图 1 超临界水中 Ru^{II} 和 Ru^{IV} 催化有机质气化的氧化还原循环路径

Figure 1 SCW-induced redox cycle between Ru^{II} and Ru^{IV} catalyzing the gasification of organic compounds

Kruse 等^[36]研究了 Ni 对甲烷生成的影响, 且以 H₂ 在镍表面的吸附脱附为基础解释了甲烷的生成机理, 即吸附在镍表面的 H₂ 提供了氢原子, 氢原子和物料提供的碳反应生成了甲烷, 可由如下反应 (1) ~ (3) 表示:



从国内外公开的文献来看, 虽然目前对催化剂运用的研究较多, 但大多都只是关注了催化剂的性能 (如对碳转化率、产物分布的影响、催化剂物理化学结构变化等), 而对催化剂在超临界水中详细的催化机理研究方面还相对较少。

2 载体材料对性能的影响

催化剂载体的物理化学性质通过影响金属的分散程度、催化剂的抗烧结性和反应物接近催化活性位点的难易程度等而影响反应的转化率^[37]。一般来说, 具有大比表面积的载体有利于金属颗粒的分散和粒径的减小。常用的催化剂载体有氧化铝、活性炭 (AC)、氧化锆、氧化钛等。

Osada 等^[38]以木质素为原料, 研究了 TiO₂、γ-Al₂O₃ 和 AC 三种载体对钌活性的影响, 发现三者初始活性的关系为: Ru/TiO₂ > Ru/γ-Al₂O₃ > Ru/C, TiO₂ 虽然稳定性较好, 但是当负载镍时其产氢的活性并不高^[31], γ-Al₂O₃ 在超临界水中, 其结构会由 γ-Al₂O₃ 变成 α-Al₂O₃, 并且部分活性金属钌也被滤入了水中, 由活性炭负载的金属钌虽然没有脱离载体, 但随着使用时间增加, Ru/C 的活性也因表面积的减少而

降低。当以甘蔗渣为原料,负载钌金属的量相同时,Ru/C 的活性比 Ru/TiO₂ 稍好,可能是 Ru/TiO₂ 的金属分散程度 27% 不及 Ru/C(51%) 的所致^[28]。对于金属镍而言,新鲜的骨架镍催化剂有较强地打断 C—O 键的能力,若用于含氧物料的气化时,会消耗一部分生成的氢气而使产物中的甲烷气体增多,所以可以改用负载型镍催化剂以提高氢气的选择性,如用氧化铝和水滑石负载镍^[3]。Zhang 等^[31]在葡萄糖的气化中也发现 Al₂O₃、ZrO₂、AC 对负载镍催化剂活性的影响为:γ-Al₂O₃>ZrO₂>AC。

Kaya 等^[39]运用超临界流体(CO₂)沉积技术,以 AC、碳纳米管(CNT)、氧化铝、氧化钨等为载体成功制备出了铂基催化剂,并以葡萄糖为原料,在亚临界水(250℃,27.58MPa)中比较了不同载体催化剂的活性和选择性,发现 Pt/CNT 具有最好的活性和氢选择性,TEM 图像显示,铂在碳纳米管上分布整齐,呈现出较好的分散性,且金属颗粒粒径较小(2.3~3.45nm),而在 TiO₂ 表面却出现了金属簇集现象,金属颗粒粒径较大(>43nm)。值得注意的是,该研究也有力证明了把超临界流体(如超临界水、超临界水二氧化碳等)制备复合材料的技术运用在制备负载催化剂上具有独特优势,有较大运用潜力。

载体的稳定性也是催化剂设计中面临的一大挑战,除以上提到的 γ-Al₂O₃ 在超临界水中变成了 α-Al₂O₃、AC 表面积会逐渐减少外^[38],以 TiO₂、ZrO₂、尖晶石为载体的 Ni、Co、Ru 催化剂在超临界水中也都会因烧结而引起表面积的巨大损失^[10],MgO 负载的镍催化剂在热条件下 MgO 也会转变为 Mg(OH)₂^[40]。在较高温度下,氧化铝表面会发生脱羟基作用失去水分子从而导致氧化铝的表面积减小,此种情形的烧结机理可用图 2^[41]描述。此外,由碳沉积而造成催化剂表面积的减少也成了催化剂失活的一个主要原因^[34]。

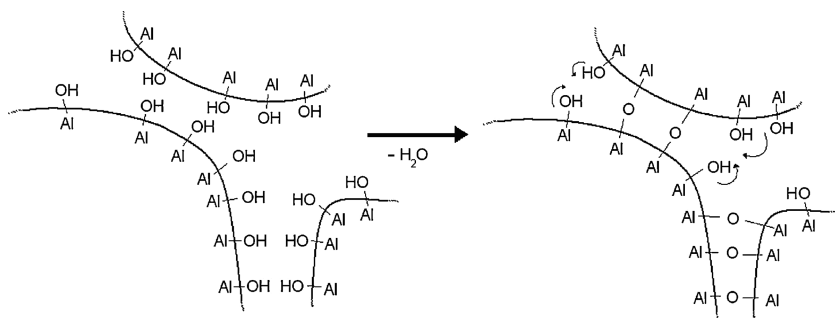


图 2 氧化铝表面的脱羟基模型

Figure 2 Dehydroxylation model on the surface of the alumina

目前,部分催化剂在一定条件下的稳定性已得到证实,如 Ni/ZrO₂ 在 390℃,24MPa 下连续进行了 85h 的测试,证明了在该条件下的稳定性^[42];在 700℃,24MPa 下对 Ru_{0.1}Ni/γ-Al₂O₃ 进行了 33h 测试,发现其活性基本不变^[43]。但由于实验条件等的限制,对催化剂稳定性的测试时间还相对较短,今后对筛选出的、具有应用潜力的催化剂进行寿命测试是有必要的。

另外,催化剂载体本身的催化作用及固有酸度等性质也会影响产物的分布。如 AC 自身具有催化活性,ZrO₂ 的结构决定了其所具有的酸度,ZrO₂ 存在时甲烷化反应会受到抑制^[42]。Youn 等^[44]在乙醇的热重整制氢中研究了载体(ZnO、MgO、ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃)酸度对镍催化剂的影响,发现弱酸度的 MgO、ZnO 有助于乙醇的脱氢,而较强酸度的 Al₂O₃ 有助于乙醇的脱水。

3 助剂的影响

为了提高催化剂的活性和稳定性等性能,很多研究者考察了助剂对催化剂性能的影响。

Lee 研究了 Y、Fe、Co 三种金属添加到 Ni/AC 中对催化性能的影响,发现少量 Y 的加入,可以增加碳气化率和氢气产量,而 Fe 或 Co 的加入对气化结果不产生任何积极影响,分析后认为少量 Y 可以很大程度上抑制碳的形成,从而维持了镍催化剂生成氢气的活性^[45]。Zhang 等^[31]用 K、Ca、Mg、Ru 对镍基催

化剂进行了修饰,发现 K、Ca 的加入不对镍催化剂产生任何积极影响,而 Ni10/ γ -Al₂O₃ 中加入少量 Ru 可以维持镍基催化剂的活性在 33h 内基本不变化,而不加入时其活性 7h 后其活性便下降了约一半,这是因为少量 Ru 可以改善 Ni 的分散程度^[43]。Li 等^[46]在 Ni/ γ Al₂O₃ 中加入了 Cu、Co、Sn,以考察其对催化剂性能的影响,发现 Cu 的加入可以缓减 Al₂O₃ 的烧结,Co 可以改善 Ni/ γ Al₂O₃ 的氢气选择性,而 Sn-Ni/ γ Al₂O₃ 由于 Ni₃Sn 的生成而活性较差,郭烈锦课题组还运用共沉淀法制备了 Ni—Mg—Al 催化剂,发现 Mg 的加入可以提高催化剂的稳定性,这可能是因为生成了 MgAl₂O₄,另外 Mg 还可能通过抑制石墨碳的形成从而提高了催化剂的抗积碳性能^[40]。Yan 等^[42]也发现在镍基催化剂中加入 W 或 Co 可以增加镍的催化活性,这些研究皆证明了金属之间存在的协同作用。

Lu 等^[47]还在 Ni/ γ Al₂O₃ 中加入 CeO₂,发现 Ni/CeO₂— γ Al₂O₃ 具有较高的催化活性和抗炭沉积性(主要原因可能是由于 CeO₂ 具有较好的氧化还原性),并详细分析了其机理,如下反应(1)至(5):

- (1) $\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{CeO}_{2-x} + \text{O}_x$ (O_x 表示 CeO₂ 表面的晶格氧)
- (2) $\text{CO} + \text{O}_x \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}_{x-1}$ (O_{x-1} 表示 CeO₂ 的还原点)
- (3) $\text{C(s)} + \text{O}_x \rightarrow \text{O}_{x-1} + \text{CO}$ (晶体氧的提供者 CeO₂ 氧化固体碳)
- (4) $\text{Ni} + \text{O}_x \rightarrow \text{O}_{x-1} + \text{NiO}$ (Ni 被氧化, NiO 又可能与 O_{x-1} 反应还原成 Ni)
- (5) $\text{O}_{x-1} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_x$ (过量 H₂O 提供了氧来源)

在较高温度下(673K 以上),不仅 CO 分子间的结合会生成固体碳,CO 与 H₂ 的结合也会生成固体碳,所以 CeO₂ 中的晶格氧不仅可以氧化固体碳,还可以氧化 CO,从而减少 CO 的量,所以 Ni/ γ Al₂O₃ 中加入 CeO₂ 可减缓炭沉积。

Chowdhury 等^[48]在 Ni/ γ Al₂O₃ 中用不同方法掺杂 La₂O₃ 制备出了 Ni/La₂O₃-Al₂O₃ 催化剂,发现纳米纤维材料催化剂因具有较高的纵横比而使金属分散程度较好,活性较高。用溶胶-凝胶法制备的催化剂虽然具有 Ni—La—Al—O 网络纳米结构,但是在超临界水中这种结构很快发生变化。用共浸渍法制备的 Ni/La₂O₃—Al₂O₃ 催化剂性能稳定,不仅可以减缓石墨型炭的形成,而且还可以吸收产生的 CO₂,并提出如下机理:

- (6) $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ (吸附 CO₂)
- (7) $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$ (缓减炭沉积)

4 催化剂用量及催化剂负载金属量的影响

Azadi 等^[29]以葡萄糖为原料,在亚临界条件下研究了 Raney-Nikel 量对气化结果的影响,发现当 Raney-Nikel 4200 的量与反应物量的比例超过 30% 时,气体组分和气体产量不再变化。Yan 等^[42]也在相同实验条件下研究了 Ni/ZrO₂ 用量对气化的影响,发现相同条件下用量 90g 和 180g 时,虽然气体产量增多,但是气化产物中氢气含量变化不大。Guan 等^[49]研究了钨催化剂的添加量对球藻气化的影响,发现当催化剂量与干物质质量比从 0.5g/g 增加到 1.5g/g 时,生成氢气量不断增加,超过 1.5g/g 时,氢气量减少。Lu 等^[50]研究了 Ce 添加量对 Ni/CeO₂— γ Al₂O₃ 性能的影响,当铈的添加量为 8.46% (wt) 时,可以获得最大氢气产量和最好的氢选择性。

一般来说,增加金属的添加量可以增加催化剂的活性位点,但过高的金属负载量会导致金属颗粒的分散程度下降,减少了催化剂的比表面积和孔隙,从而导致催化剂活性下降。如 Ni/ γ -Al₂O₃ 随着镍负载量由 10% (wt) 增加到 20% (wt),镍金属颗粒分散度由 0.7% 下降到了 0.15%,催化剂 BET 面积由 41.9m²/g 下降到 36.1m²/g,孔体积由 0.13cm³/g 下降到 0.08cm³/g^[31]。

5 物料中微量组分对催化剂活性的影响

真实生物质的成分组成复杂,其中某些微量组分就会影响到催化剂的性能,最常见的便是硫元素造

成的催化剂中毒失活,主要是因为硫很容易和过渡金属反应,从而阻止了金属活性位点对反应分子的吸附。而在废弃生物质中硫含量通常超过 0.5%(wt)。Osada 等^[51]研究了硫的添加量对负载钌催化剂的影响,发现随着硫含量的增加,生成气体量减少,生成 CO₂ 增加,CH₄ 减少,且不管硫原子以何种形式存在都会使钌催化剂中毒,应用 XPS 分析后认为,硫元素可能主要以 RuS₂、Ru(SO₃)₂ 和 Ru(SO₄)₂ 形态存在,Yamamura 等^[52]也发现了物料中的硫元素同样能使 RuO₂ 失活。最近,Marian 等^[53]通过 XAS 联用同位素标记和电子结构计算的分析方法,证明了硫元素的中毒是因为催化剂(Ru/C)表面不可逆的吸附了 S²⁻(而非硫化作用),这种吸附覆盖了催化剂约 40% 的表面积,从而改变了生成甲烷的前驱物质(碳氢化合物)在催化剂表面的吸附特征和平衡,造成了催化剂的中毒。

Yamaguchi 等^[27]还发现 Cl⁻ 的存在会抑制气化,因为 Cl⁻ 会吸附在金属表面而使其催化活性降低,另外,真实物料中含有的大量碱类物质和含氮组分也会使催化剂变性,它们在较高温度下会生成 NH₄⁺ 和 OH⁻,这些离子会与载体 γ -Al₂O₃ 反应而使其活性下降^[54],这也给催化剂的设计开发带来了新的挑战。

6 结论及展望

在生物质超临界水气化制氢的过渡金属催化剂中,金属种类、载体材料、金属负载量都会影响气化结果,物料种类、物料中硫氯等微量元素、含氮杂环成分等也可能对催化剂的性能造成影响。在催化剂的改性中,其它金属的加入与主催化剂间存在协同效应,它们或改善了金属分散程度,或减缓了催化剂表面的碳沉积,或提高了催化剂的抗烧结性,在今后催化剂的开发设计中这种协同作用应得到重视。从目前报道出的催化剂来看,虽然催化剂的活性及选择性有了较大提高,但是催化剂的稳定性仍然是今后面临的一大挑战,采用超临界流体沉积技术等新型制备方法有望进一步提高催化剂活性及稳定性。

参考文献:

- [1] Balat H, Kirtay E. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(14):7416~7426.
- [2] Ni M, Leung DY, Leung MKH, Sumathy K. Fuel Process Technol, 2006, 87(5):461~472.
- [3] Azadi P, Khan S, Strobel F, Azadi F, Farnood R. Appl Catal B: Environ, 2012, 117~118:330~338.
- [4] Madenoglu TG, Kurt S, Saglam M, Yükesl M, Gökkaya D, Ballice L. J Supercrit Fluid, 2012, 67:22~28.
- [5] Williams PT, Onwudili J. Energ Fuel, 2006, 20(3):1259~1265.
- [6] Güngören Madenoglu T, Boukis N, Sağlam M, Yükesl M. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(22):14408~14415.
- [7] Yanik J, Ebale S, Kruse A, Sağlam M, Yükesl M. Fuel, 2007, 86(15):2410~2415.
- [8] Gutiérrez Ortiz FJ, Ollero P, Serrera A, Sane A. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(15):8994~9013.
- [9] Castello D, Fiori L. J Supercrit Fluid, 2012, 69:64~74.
- [10] Byrd AJ, Kumar S, Kong L, Ramrarn H, Gupta RB. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(5):3426~3433.
- [11] Kruse A, Maniam P, Spieler F. Ind Eng Chem Res, 2007, 46:87~96.
- [12] Promdej C, Matsumura Y. Ind Eng Chem Res, 2011, 50(14):8492~8497.
- [13] Susanti RF, Dianningrum LW, Yum T, Kim Y, Lee BG, Kim J. Int J Hydrogen Energy, 2012, 37(16):11677~11690.
- [14] Wahyudiono, Sasaki M, Goto M. Fuel, 2009, 88(9):1656~1664.
- [15] 朱光用, 马艳华, 朱亮. 有机化学, 2010, 30(1):142~148.
- [16] 赵亮, 张军, 钟辉, 丁启忠, 陈孝武, 徐成威, 任宗党. 东南大学学报(自然科学版), 2013, 43(3):542~547.
- [17] 张永春. 甲酸在超临界水中分解的反应机理研究. 南京: 东南大学, 2008.
- [18] 关清卿. 藻与苯酚的超临界水气化过程及机理. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [19] Guo Y, Wang SZ, Xu DH, Gong YM, Ma HH, Tang XY. Renew Sust Energ Rev, 2010, 14(1):334~343.
- [20] 王奕雪, 陈秋玲, 谷俊杰, 田森林, 宁平, 夏凤高. 化学研究与运用, 2013, 25(1):7~12.
- [21] Yanik J, Ebale S, Kruse A, Sağlam M, Yükesl M. Int J Hydrogen Energy, 2008, 33(17):4520~4526.
- [22] Akgül G, Kruse A. J Supercrit Fluid, 2012, 66:207~214.
- [23] Rönnlund I, Myrén L, Lundqvist K, Ahlbeck J, Westlund T. Energy, 2011, 36(4):2151~2163.
- [24] 关宇, 裴爱霞, 郭烈锦. 高校化学工程学报, 2007, 21(3): 436~441.
- [25] 裴爱霞, 张锐, 金辉, 郭烈锦. 西安交通大学学报, 2008, 42(2):913~918.

- [26] Onwudili JA, Williams PT. Appl Catal B: Environ, 2013, 132~133:70~79.
- [27] Yamaguchi A, Hiyoshi N, Sato O, Shirai M. Top Catal, 2012, 55(11-13):889~896.
- [28] Osada M, Yamaguchi A, Hiyoshi N, Soto O, Shirai M. Energ Fuel, 2012, 26(6):3179~3186.
- [29] Azadi P, Syed KM, Farnood R. Appl Catal A: General, 2009, 358(1):65~72.
- [30] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Appl Catal B: Environ, 2003, 43(1):13~26.
- [31] Zhang L, Champagne P, Xu C. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(16):9591~9601.
- [32] Byrd AJ, Pant KK, Gupta RB. Fuel, 2008, 87(13-14):2956~2960.
- [33] Davda RR, Shabaker JW, Huber GW, Cortright RD, Dumesic JA. Appl Catal B: Environ, 2005, 56(1-2):171~186.
- [34] van Bennekom JG, Kirillov VA, Amosov YI, Krieger T, Venderbosch RH, Assink D, Lemmens KPJ, Heeres HJ. J Supercrit Fluid, 2012, 70:171~181.
- [35] Park KC, Tomiyasu H. Chem Commun (Cambridge U. K.), 2003, (6):694~695.
- [36] Sinag A, Kruse A, Rathert J. Ind Eng Chem Res. 2004, 43(2):502~508.
- [37] Tanksale A, Beltrami JN, Lu GM. Renew Sust Energ Rev, 2010, 14(1):166~182.
- [38] Osada M, Sato O, Arai K, Shirai M. Energ Fuel, 2006, 20(6): 2337~2343.
- [39] Kaya B, Irmak S, Hesenov A, Erbatur O, Erkey C. Bioresour Technol, 2012, 123:723~726.
- [40] Li S, Guo LJ, Zhu C, Lu YJ. Int J Hydrogen Energy, 2013, 38(23):9688~9700.
- [41] Arai H, Machida M. Appl Catal A: General, 1996, 138 (2) 161~176.
- [42] Yan B, Wu J, Xie C, He F, Wei C. J Supercrit Fluid, 2009, 50:155~161.
- [43] Zhang L, Xu C, Champagne P. Fuel, 2012, 96:541~545.
- [44] Youn MH, Seo JG, Lee H, Bang Y, Chung JS, Song IK. Appl Catal B: Environ, 2010, 98(1-2):57~64.
- [45] Lee I-G. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(15):8869~8877.
- [46] Li S, Lu YJ, Guo LJ, Zhang XM. Int J Hydrogen Energy, 2011, 36(22):14391~14400.
- [47] Lu Y, Li S, Guo L, Zhang XM. Int J Hydrogen Energy, 2010, 35(13):7161~7168.
- [48] Chowdhury MBI, Hossain MM, Charpentier PA. Appl Catal A: General, 2011, 405(1-2):84~92.
- [49] Guan Q, Wei C, Savage PE. Energ Fuel, 2012, 26(7):4575~4582.
- [50] Lu Y, Li S, Guo L. Fuel, 2013, 103:193~199.
- [51] Osada M, Hiyoshi N, Sato O, Arai K, Shirai M. Energ Fuel, 2007, 21(3):1400~1405.
- [52] Yamamura T, Mori T, Park KC, Fujii Y, Tomiyasu H. J Supercrit Fluid, 2009, 51(1):43~49.
- [53] Marian D, Benjamin J, Andrew AP, Nachtegaal M, Wambach J, Vogel F. J Catal, 2013, 301:38~45.
- [54] Yanagida T, Minowa T, Nikamura A, Matsumura Y, Noda Y. J Jpn Inst Energy, 2008, 87(9):731~736.

Advance in the Transition Metals Catalysts for Hydrogen Production by Biomass Gasification in Supercritical Water

YU Jiang-dong¹, CHEN Qiu-ling^{1*}, SUN Sheng², GUAN Qing-qing¹, NING Ping¹, GU Jun-jie¹

(1. Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China;

2. Center of Evidence Identification of Chongqing Police Bureau, Chongqing, 400021, China)

Abstract: No needing energy to dry raw material, hydrogen production from wet biomass gasification in supercritical water is considered to be one of the most promising technologies. In recent years, domestic and foreign scholars have done a lot for this technology, especially for the transition metal catalysts. The influence of different metals, different supported materials and metals loading on the results of gasification is reviewed. The activity and stability of promoters modified transition metals for hydrogen generation by supercritical water gasification of biomass has been discussed. Performance of catalysts would be poisoned by a small amount of sulfur, chloride anions and nitrogen in the feeds. It is necessary to strengthen the research on the stability of supported materials. In addition, should give significant attention to the novel preparation methods of catalysts, such as supercritical fluid deposition technique.

Key words: Biomass; Supercritical water; Gasification; Catalyst; Hydrogen