

DOI:10.3969/j.issn.1003-5060.2026.03.011

中药渣超临界水催化气化制富氢可燃气实验研究

胡鹏举, 龚 森, 储航宇

(合肥工业大学 土木与水利工程学院, 安徽 合肥 230009)

摘 要:文章以中药渣为原料,以超临界水气化为主要方法,研究温度、时间、升温速率及含水率对中药渣超临界水气化产氢特性的影响,并考察 4 种不同类型催化剂和 4 种路易斯酸催化剂对中药渣超临界水气化产氢的催化效果,探究 AlCl_3 催化剂的催化机理。实验结果表明:反应参数中温度的变化对中药渣超临界水气化产氢影响最大;4 种不同类型催化剂中,路易斯酸类催化剂表现出最佳的催化产氢特性,4 种路易斯酸催化剂中以 AlCl_3 的催化产氢效果最佳; AlCl_3 作为催化剂时能提高总气体产率和 H_2 产率,是由于其不仅能促进 C—C 键断裂来加速大分子有机物分解成小分子有机物,还能有效促进自由基反应,使得小分子有机物进一步气化为 H_2 等气相产物,此外 AlCl_3 对 4 种不同中药渣均表现出较好的催化产氢效果。研究结果可为中药渣超临界水气化制取富氢可燃气提供一定的理论和实验依据。

关键词:超临界水气化;中药渣;产氢;路易斯酸催化剂; AlCl_3 催化剂

中图分类号:X799.5

文献标志码:A

文章编号:1003-5060(2026)03-0352-08

Experimental study of hydrogen-rich combustible gas production from supercritical water gasification of herbal dregs

HU Pengju, GONG Miao, CHU Hangyu

(School of Civil and Hydraulic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

Abstract: This paper takes herbal dregs as raw material and supercritical water gasification as the main method to investigate the effects of temperature, time, temperature increase rate and water content on the hydrogen production characteristics of supercritical water gasification of herbal dregs. Furthermore, it investigates the catalytic effects of four various kinds of catalysts and four different Lewis acid catalysts on the supercritical water gasification of herbal dregs for the production of hydrogen, and explores the catalytic mechanism of AlCl_3 catalyst. The experimental results showed that the change of temperature among the reaction parameters had the greatest influence on the hydrogen production from supercritical water gasification of herbal dregs, and among the four various catalysts, Lewis acid catalysts showed the best catalytic hydrogen production characteristics, and among the four Lewis acid catalysts, AlCl_3 had the best catalytic effect on the hydrogen production. The reason why AlCl_3 could increase the gas yield and hydrogen production when it was used as an additive was that it not only promoted the C—C bond breaking to accelerate the decomposition of macromolecules into small molecules, but also effectively promoted the free radical reaction, so that small molecules were further gasified into hydrogen and other gas-phase products. In addition, AlCl_3 demonstrated better performance in catalytic hydrogen production across four different types of herbal dregs. The results of the study can provide certain theoretical and experimental basis for the supercritical water gasifica-

收稿日期:2023-11-23;修回日期:2024-10-14

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金资助项目(52000056);安徽省自然科学基金资助项目(2408085ME118)

作者简介:胡鹏举(2000—),男,安徽宿松人,合肥工业大学硕士生;

龚 森(1989—),男,安徽歙县人,博士,合肥工业大学副教授,硕士生导师,通信作者,E-mail:miaogong@hfut.edu.cn.

tion of herbal dregs to produce hydrogen-rich combustible gas.

Key words: supercritical water gasification; herbal dregs; hydrogen production; Lewis acid catalyst; AlCl_3 catalyst

为了应对全球变暖和能源危机,作为绿色可再生能源的生物质能源被越来越多的研究者关注,并被认为是有可能替代化石燃料的清洁能源之一^[1]。中药行业生产过程中产生的中草药残渣是典型的生物质资源。据不完全统计,仅在中国每年产生的中草药残渣就高达数百万吨^[2]。中药渣中含有大量的有机质,有较高的回收再利用价值,然而只有极少一部分被回收再利用。目前中药渣的主要处理方式是填埋、焚烧及固定区域堆放,这些粗放的处理方式不仅造成了环境污染,还使得大量的生物质资源无法被有效利用^[2]。

氢能具有高能量密度与低污染的特性,是未来最有可能应用的能源载体之一。针对中药渣的资源化利用,一些研究者以 H_2 为最终产物进行了相关研究。文献[3]以中药渣为原料研究其中试规模循环流化床中生产富氢气体的气化特性,结果表明,气体成分受当量比、生物质投料率和蒸汽生物质质量比等参数的影响。文献[4]以中药渣废水为底物,研究优化中药渣发酵生产 H_2 的发酵温度、发酵 pH 值及最佳底物质量浓度等反应参数。文献[5]用 Ni-Fe/Ca 催化中药渣热解气化,最终 H_2 产率达到 121.7 mL/g,但由于中药渣的高含水率使得干化脱水过程中的能量损耗较高,且中药渣本身高木质纤维素的特性也使得生物质降解速率较慢。

超临界水气化是一种很有前途的湿式生物质

制氢技术。超临界水气化处理技术可以利用中药渣生物质自身的水分,在高温高压条件下形成具有强氧化分解能力的超临界水环境,可省去高湿生物质原料的脱水过程,并通过快速分解生物质中的有机组分产生富氢气体。目前关于中药渣超临界水气化的研究报道很少。

本文实验以超临界水气化为主要处理方法,以废弃生物质中药渣为处理对象,考察反应参数(反应温度、反应时间、升温速率及原料含水率)对中药渣超临界水气化产气特性的影响,以确定最佳反应条件;进一步筛选催化剂,探究催化剂种类及添加量对中药渣催化气化制 H_2 的影响,并基于分阶段升温中间过程实验探究 AlCl_3 催化剂的催化机理,以期对中药渣超临界水气化制取富氢可燃气提供一定的理论和实验依据。

1 实验材料及装置

1.1 实验材料

实验采用 4 种不同类型中药渣(编号 Y1~Y4)(河南南阳某制药厂),其元素与有机质分析主要成分见表 1 所列。将中药渣在 45 °C 烘箱烘干后,使用粉碎机将中药渣粉碎成粉末,过 100 目筛后保存在密闭容器中备用。催化剂(AlCl_3 、 KOH 、 K_2CO_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 和还原镍粉等)(国药集团化学试剂有限公司)均为分析纯级试剂。

表 1 中药渣元素与有机质分析主要成分及其质量分数

中药渣 编号	元素					有机质				其他物质		
	C	H	O	S	N	木质素	糖类	蛋白质	脂质	合计	固定碳	灰分
Y1	40.87	5.67	23.40	0.69	10.50	0	7.95	65.59	7.50	81.04	0.01	18.95
Y2	37.71	6.09	25.44	0.50	7.96	1.84	21.27	49.75	4.59	77.45	0.12	22.43
Y3	36.61	5.90	27.86	0.46	6.95	3.70	27.76	43.43	2.55	77.44	0.11	22.45
Y4	43.31	5.72	41.67	0.21	1.40	17.84	62.93	8.75	2.91	92.43	0.08	7.49

注:原料成分分析都是基于干基;基于差值计算 $w(\text{O})$,公式为 $w(\text{O})=100\%-w(\text{灰分})-w(\text{C})-w(\text{N})-w(\text{S})-w(\text{H})$ 。

1.2 实验装置与方法

中药渣的超临界水气化过程在 316-L 不锈钢间歇式反应釜(烟台松岭仪器设备有限公司)中进行^[6]。

1) 超临界水气化标准实验(实验 1)。首先将 2.37 g 干燥中药渣与 45 mL 水(相当于 95.0%的

含水率,中药渣添加量按照所需含水率调整)混合均匀后放入反应釜内,根据实验设计要求添加(或不添加)催化剂后,将反应釜密封,置于预先加热至 400 °C 的盐浴炉中,待反应釜温度稳定在预设温度(400 °C)后开始计时,达到预定停留时间(30 min)后,将反应釜从盐浴炉中取出,并使用风

扇快速冷却至室温。样品的收集和分离方法按照文献[7]中的方法进行。

2) 升温中间过程实验(实验 2)。固定反应条件为升温速率 10 °C/min、含水率 85.0%, 将升温中间过程分为 250、300、350、375、400 °C 5 个温度节点, 反应釜密封置于盐浴炉中, 待反应釜升温至预设温度节点后, 立即从盐浴炉中取出并冷却至室温。样品的收集和分离方法同实验 1。

实验在不同反应参数下进行, 控制温度范围为 250~500 °C, 时间 0~120 min, 升温速率 10~35 °C/min, 含水率 85.0%~95.0%, 并筛选多种不同催化剂(AlCl_3 、 KOH 、 K_2CO_3 、 NiCl_2 、 CuCl_2 、 FeCl_3 和还原镍粉等), 考察它们在超临界水气化过程中对中药渣产氢的催化作用。所有实验均为单因素分析, 具体的实验条件设计见表 2 所列。每个实验重复 2 次, 取 2 次结果均值为最终实验结果, 以相应的标准差作为实验误差。为了方便

分析, 下文中除了图 7 中的数据外, 均以中药渣 Y4 数据为例。

本文涉及的计算指标有气化效率(gasification efficiency, GE) η 、碳气化效率(carbon gasification efficiency, CE) η_C 、氢气化效率(hydrogen gasification efficiency, HE) η_H 和气体产率 y_{gas} , 其计算公式如下。

$$\eta = (m_g/m_r) \times 100\% \quad (1)$$

其中: m_g 为气相产物质量; m_r 为中药渣有机物质量。

$$\eta_C = (m_{gC}/m_{rC}) \times 100\% \quad (2)$$

其中: m_{gC} 为气相产物中 C 质量; m_{rC} 为中药渣中 C 质量。

$$\eta_H = (m_{gH}/m_{rH}) \times 100\% \quad (3)$$

其中: m_{gH} 为气相产物中 H 质量; m_{rH} 为中药渣中 H 质量。

$$y_{\text{gas}} = n/m_r \quad (4)$$

其中, n 为气相产物(H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2)物质的量。

表 2 实验参数设计

实验设置	反应温度/°C	反应时间/min	升温速率/(°C/min)	含水率/%	催化剂
反应温度影响实验	375, 400, 425, 450, 475, 500	30	10	85.0	无
反应时间影响实验	400	0, 30, 60, 90, 120	10	85.0	无
升温速率影响实验	400	0	11, 15, 22, 26, 33	85.0	无
含水率影响实验	400	30	10	85.0, 87.5, 90.0, 92.5, 95.0	无
催化剂影响实验	400	30	10	95.0	AlCl_3 、 KOH 、 K_2CO_3 、 NiCl_2 、 FeCl_3 、 CuCl_2 和 Ni(质量分数为 5.0%)
催化剂添加量影响实验	400	30	10	95.0	AlCl_3 (质量分数分别为 2.5%、5.0%、7.5%、10.0%)
升温中间过程实验	250, 300, 350, 375, 400	0	10	85.0	无或有 AlCl_3 (质量分数为 5.0%)

2 实验结果与讨论

2.1 反应参数的影响

2.1.1 反应温度

反应温度对中药渣超临界水气化的气体产物组成、气体产率及 GE、CE、HE 的影响如图 1 所示。从图 1 可以看出, 随着温度(375~500 °C)升高, 总气体产率(4.86~9.36 mol/kg)稳步上升。这是由于水分解为离子产物(H^+ 和 OH^-)是吸热过程, 较高的反应温度会促进此过程正向进行, 而离子产物的增加又会进一步强化超临界水气化中的自由基反应, 这促进了原料中生物质组分的分解、解聚、脱羧和脱氨基等反应进行, 并增加了

总气体产率^[8]。

由图 1 可知, HE 和 H_2 产率均随着温度上升而上升。文献[9]研究指出, 在超临界水气化的几个主要反应过程中, 蒸汽重整反应为吸热反应, 水气转化和甲烷化反应为放热反应。随着温度上升, 超临界水气化反应中蒸汽重整反应正向进行, 有机物与水反应生成大量 CO 和 H_2 , 而 CO 作为反应物参与水气转换反应生成 H_2 , 而 H_2 、 CO 和 CO_2 作为反应物参与到甲烷化反应生成 CH_4 , 使得 CH_4 和 H_2 产率随着温度上升而稳定增加。因此, 随着温度升高, 反应后的 GE、CE 和 HE 均随着温度稳步提升, CH_4 和 H_2 产率随着温度从 375 °C 上升到 500 °C 而提高十几倍。文献[10]研

究了香蕉皮在不同温度情况下(300~600 °C)的超临界水气化产物,也得出类似结论。

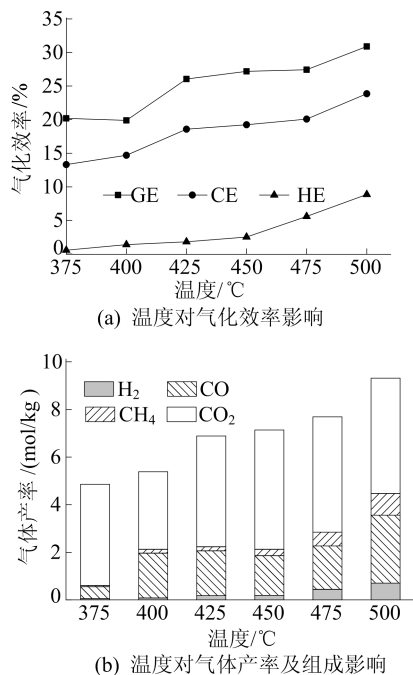


图 1 温度对气化效率、气体产率及产气组成的影响

2.1.2 反应时间

反应时间是影响总产气量和气化效率的重要因素之一^[8]。反应时间对中药渣超临界水气化的产气组成、气体产率及 GE、CE、HE 的影响如图 2 所示。

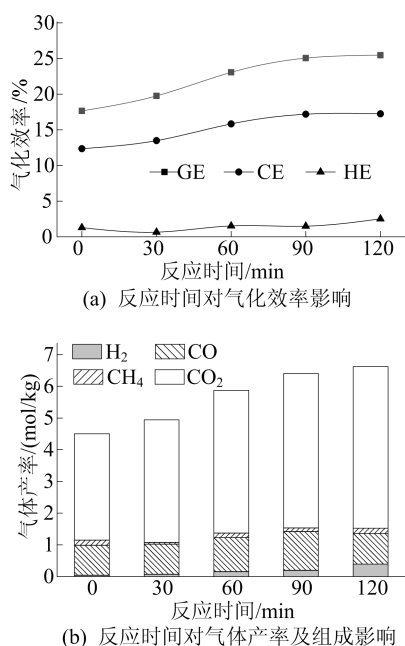


图 2 时间对气化效率、气体产率及产气组成的影响

从图 2 可以看出:随着反应时间由 0 min 增

加到 120 min,总气体产率和 GE 一直随着反应时间增加而增加,但是增长幅度随着反应时间增加而逐渐变缓;H₂ 产率和 HE 也随着时间增加而不断上升,但相较于温度变化对 HE 的影响,反应时间变化对 HE 影响较小。文献[11]在以玉米芯为原材料的超临界水气化实验中评估了反应时间对气相产物的影响,得出总气体产率和 H₂ 产率一般会随着反应时间延长而增加,然后逐渐趋于稳定的结论。文献[12]也指出较长的反应时间可以使得气化反应和自由基反应更加完全,原料中有机物得以被更多地气化为气相产物,从而提高总气体产率和 H₂ 产率。

2.1.3 升温速率

反应升温速率对中药渣超临界水气化的产气组成、气体产率及 GE、CE、HE 的影响如图 3 所示。

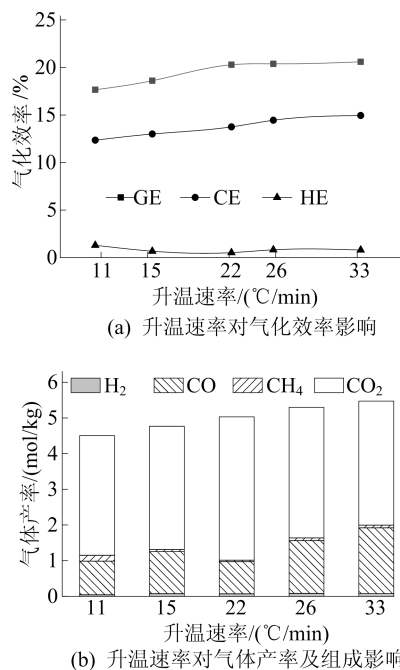


图 3 升温速率对气化效率、气体产率及产气组成的影响

在相同反应条件下,选取 5 个不同的升温速率,由图 2 可知,随着升温速率(11~33 °C/min)增大,总体气化效率 GE(17.66%~20.59%)和总气体产率(4.50~5.42 mol/kg)保持稳定上升趋势,H₂ 产率由 0.04 mol/kg 上升到 0.08 mol/kg,但总体影响不大。文献[13]研究葡萄糖在不同升温速率(4.2~15.8 °C/s)下的气化效率,发现较高的升温速率在一定程度上能够增强气化反应,升温速率的提升对总气体产率和 H₂ 产率有一定的促进作用。文献[14]研究葡萄糖的超临界水气化反应,发现提高升温速率会促进葡萄糖的降解,并间接提高总气体产率与 H₂ 产率。提高升温速率在

一定程度上能促进产气与产氢,但相对于反应温度和反应时间对超临界水气化反应的影响,升温速率的影响较弱。

2.1.4 原料含水率

原料含水率对中药渣超临界水气化的产气组成、气体产率及 GE、CE、HE 的影响如图 4 所示。由图 4 可知,随着含水率增加,总气体产率和 H_2 产率均呈现上升趋势,并在含水率 92.5% 时两者同时达到最大值,分别为 5.85、0.33 mol/kg, HE 和 GE 也在含水率 92.5% 时达到最大值。这表明高含水率在一定程度上有利于超临界水气化反应产气和产氢气^[15],但含水率超过 92.5% 后,总气体产率和 H_2 产率随着含水率增大而下降。文献[6]在以蓝藻为原料的超临界水气化实验过程中发现类似规律,随着含水率增加,总气体产率和 H_2 产率先上升后下降,当含水率为 92.0% 时,产气量达到最大值。这与文献[16]中热力学模拟结果相似,该模拟结果表明,在原料质量浓度降低到一定程度后,总气体产率随着原料质量浓度降低(即含水量增加)而降低。

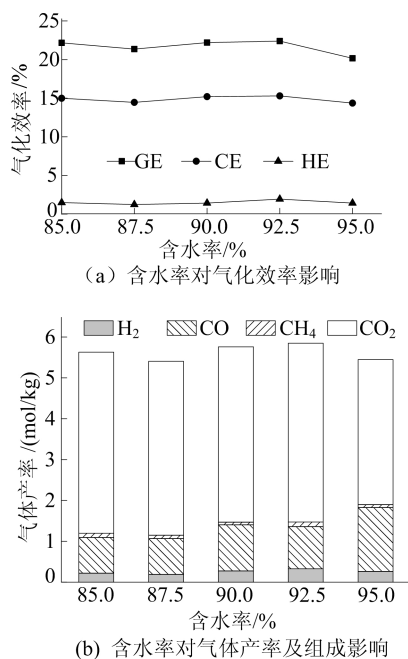


图 4 原料含水率对气化效率、气体产率及产气组成的影响

2.2 催化剂的影响

2.2.1 4 种类型催化剂与 4 种路易斯酸催化剂

1) 4 种类型催化剂。在无催化剂情况下,提高反应温度对提高 H_2 产率有极大的促进作用,但提高反应温度也意味着更高的设备成本和更大能量投入,而使用合适的催化剂可以降低反应的活化能,从而在较低的反应温度能获得较高的 H_2 产

率。本文选用 4 种不同类型催化剂,考察其对中药渣超临界水气化的产气组成、气体产率及 GE、CE、HE 的影响,固定反应条件为温度 400 °C、时间 30 min、含水率 95.0%,催化剂添加量设置为质量分数 5.0%,实验结果如图 5a、图 5b 所示。

从图 5a、图 5b 可以看出:4 种催化剂均能促进中药渣超临界水气化反应后气体产率及产气效率的增加,HE 由无添加组的 1.41% 上升到 4.19%~18.66%;这些催化剂对 H_2 产率的促进效果从大到小依次为 $CuCl_2$ 、 KOH 、 K_2CO_3 、 Ni ,其中 Ni 的促进效果最差。但 Ni 会促进 C—C 键的断裂,对于蒸汽重整和水气转换(water-gas shift, WGS)反应也有较好的催化效果^[17],因此在 4 种催化剂的实验组中,添加金属催化剂 Ni 的实验组 CO 产率是最高的,GE 也仅次于 K_2CO_3 实验组。 KOH 和 K_2CO_3 对中药渣的催化特性主要表现为: KOH 催化剂存在的 OH^- 离子可在一定程度上降低纤维素的降解温度,并对 WGS 反应有一定促进作用^[18];而钾盐的存在可显著提高碳水化合物的降解效率,促进 WGS 反应,提高 H_2 产率^[19]。路易斯酸类催化剂 $CuCl_2$ 在 4 种催化剂中表现出最佳的催化产氢效果,将 H_2 产率提高到无添加组的 17.45 倍,总气体产率仅次于 K_2CO_3 实验组。文献[20]探究了路易斯酸类催化剂对超临界水气化市政污泥的影响,发现几种路易斯酸类催化剂都对 H_2 产率提升有促进作用,并指出该类催化剂在反应过程中的金属阳离子能够促进原料中有机物 C—C 键的断裂,生成小分子有机物和 CO_2 ,而生成的小分子有机物在 Cl^- 和 H^+ 的作用下生成 H_2 ,从而促进了 H_2 的生成。

2) 4 种路易斯酸催化剂。路易斯酸类催化剂在 4 种类型催化剂中对提高 H_2 产率有最佳的效果,为了进一步筛选出催化产氢效果更好的催化剂,本文考察 4 种不同的路易斯酸催化剂对超临界水气化气相产物的影响。

4 种路易斯酸催化剂对中药渣超临界水气化的产气组成、气体产率及 GE、CE、HE 的影响如图 5c、图 5d 所示。

从图 5c、图 5d 可以看出:4 种路易斯酸催化剂对提升最终 H_2 产率的促进效果从大到小依次为 $AlCl_3$ 、 $CuCl_2$ 、 $FeCl_3$ 、 $NiCl_2$;相较于添加 $CuCl_2$,添加 $AlCl_3$ 使得 H_2 产率提升 1 倍多, H_2 产率达到 13.37 mol/kg,GE 和 HE 分别提升到 35.5%、47.6%。文献[7]研究了路易斯酸催化剂对市政污泥的超临界水气化反应影响,发现 $AlCl_3$ 对污泥超临界水气化产氢有极佳的促进效果。

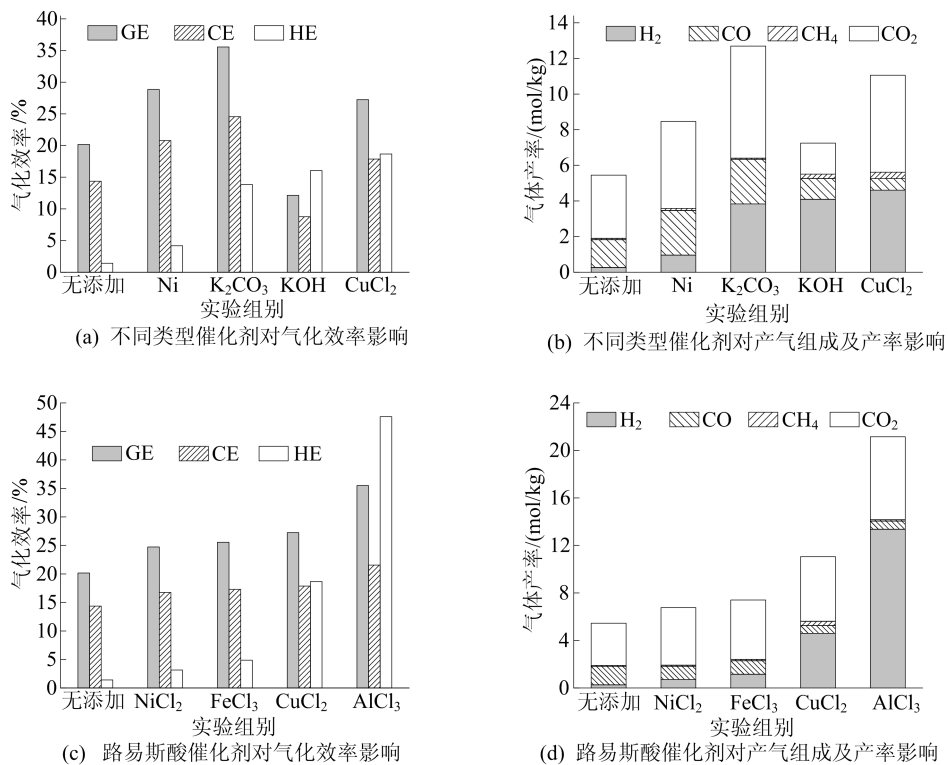


图 5 不同催化剂对气化效率、气体产率及产气组成的影响

2.2.2 AlCl₃ 添加量

相对于其他类型的催化剂以及其他路易斯酸催化剂,AlCl₃ 具有最佳的催化产氢效果。本文在此基础上,考察 AlCl₃ 添加量对中药渣产氢催化的影响,结果如图 6 所示。

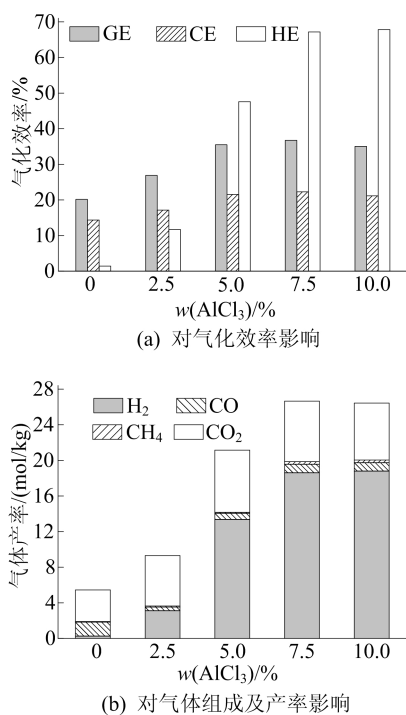


图 6 AlCl₃ 添加量对气化效率、气体产率及产气组成的影响

由图 6 可知,随着 AlCl₃ 添加量不断增加,总气体产率和 H₂ 产率增加,并在添加质量分数为 7.5% 时达到最大值(H₂ 产率为 18.61 mol/kg),然后基本保持不变,GE 和 HE 分别提升到 36.8%、67.2%,GE 在添加质量分数为 5.0% 时达到最大,随后保持在 35.0% 左右,AlCl₃ 的最佳添加质量分数为 7.5%。

2.2.3 AlCl₃ 对不同中药渣气化产氢的影响

添加 AlCl₃ (质量分数 5.0%) 对 4 种类型中药渣超临界水气化后气相产物影响如图 7 所示。

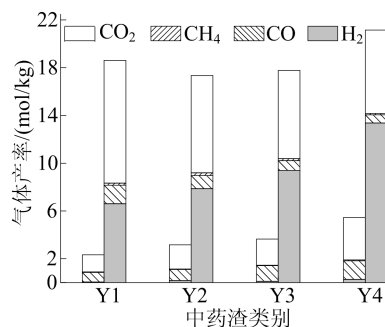


图 7 添加 AlCl₃ 对 4 种中药渣超临界水气化后气相产物影响

图 7 中,4 种类别结果中,左侧柱图为无添加组结果。对表 1 中 4 种不同类型中药渣(Y1~Y4)的有机质成分数据分析可知,从 Y1 到 Y4,糖类占比不断增大。由图 7 可知:添加 AlCl₃ 对

4 种类型中药渣均有较好的催化产氢效果, H_2 产率较无添加组提高 35 倍至 60 倍, 表现出对不同类型中药渣的适应性; 在 $AlCl_3$ 催化下, 随着中药渣中糖类占比不断增大, H_2 产率不断增加。

2.2.4 添加 $AlCl_3$ 对升温中间反应过程的影响

固定反应条件为温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 0 min 、含水率 85.0% , 催化剂添加量设置为质量分数 5.0% , 添加 $AlCl_3$ 对中药渣在分阶段升温过程中的产气组成、液相化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 及 pH 值的影响如图 8 所示。

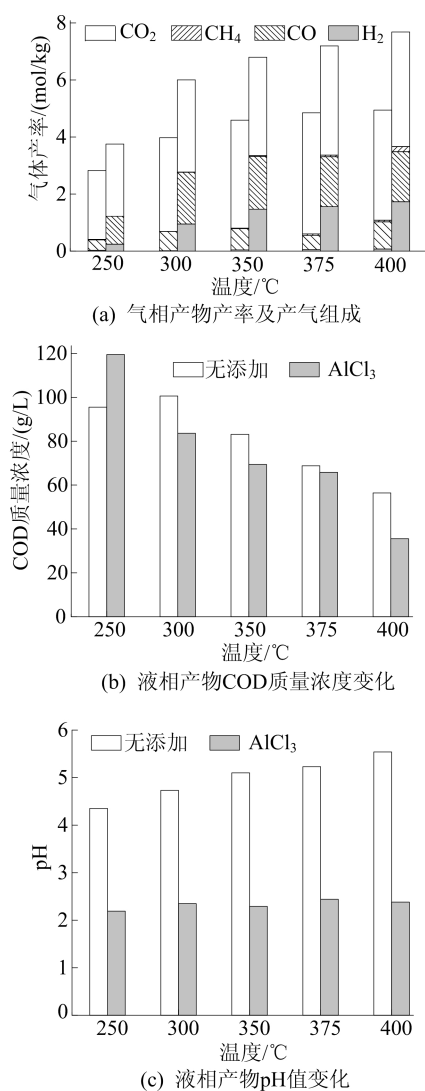


图 8 添加 $AlCl_3$ 对升温中间过程中产气组成、液相 COD 及 pH 值的影响

图 8a 中, 左侧柱图为无添加组结果。由图 8a 可知, 与无添加组相比, $AlCl_3$ 的存在能够极大降低超临界水气化反应的温度, 能在低温阶段就得到较高的气体产率及 H_2 产率, 有效降低中药渣超临界水气化处理的能量投入。

由图 8b 可知, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 低温状态下, 添加

$AlCl_3$ 实验组的液相产物中 COD 质量浓度高于无添加对照组, 随着温度上升, 实验组与对照组 COD 质量浓度均渐渐下降, 但实验组下降速度高于对照组。这表明 $AlCl_3$ 的存在能在低温状态下促进原料中大分子有机物水解进入液相, 而随着温度上升, 气化反应加剧, $AlCl_3$ 的存在促进液相中有机质气化, 使得实验组液相 COD 质量浓度迅速降低。

由图 8c 可知, 实验组中液相 pH 值均远低于对照组, $AlCl_3$ 溶于水后一部分 Al^{3+} 与水中 OH^- 发生反应, 剩余的 H^+ 使得溶液呈酸性, 而酸性环境也有利于有机物降解和 H_2 产率提升。

2.2.5 $AlCl_3$ 催化机理

$AlCl_3$ 催化机理如图 9 所示。

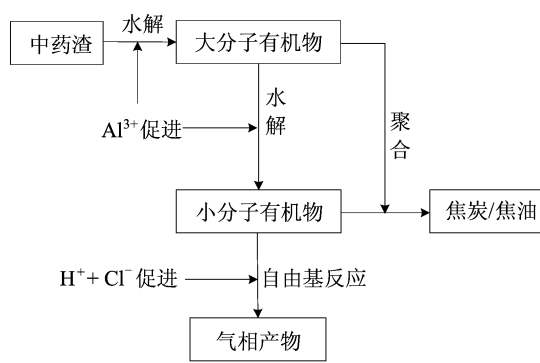


图 9 $AlCl_3$ 催化机理

中药渣的超临界水气化反应本质上是固相中有机物降解进入液相, 液相有机质进一步气化成气体的过程。 $AlCl_3$ 在进入中药渣超临界水反应体系后一部分溶解成金属阳离子 Al^{3+} , 而另一部分与水结合产生的 H^+ 参与自由基反应; 其中金属阳离子 Al^{3+} 的存在能在低温状态下有效促进有机物水解进入液相, 并由大分子有机物分解成更易气化的的小分子有机物, 强化了气化反应; 而 $H^+ + Cl^-$ 促进的存在可进一步强化自由基反应, 增加 H_2 产率和有机物降解效率, 抑制有机物聚合成焦油和焦炭, 使得 $AlCl_3$ 参与的中药渣超临界水气化反应在较低温度下能得到较高的 H_2 产率^[20]。

3 结 论

1) 较高的温度和较长的反应时间都能明显提高总气体产率与 H_2 产率, 含水率在 92.5% 时能得到最佳的产氢结果, 升温速率对产气结果影响很小。

2) 4 种不同类型催化剂对中药渣催化产氢

均表现出较好的催化效果;催化产氢效果由大到小依次为:CuCl₂、KOH、K₂CO₃、Ni。

3) 4种路易斯酸催化剂的催化产氢效果由大到小依次为:AlCl₃、CuCl₂、FeCl₃、NiCl₂。AlCl₃在添加质量分数为7.5%时,H₂产率达到最高(18.61 mol/kg),GE和HE也分别提升到36.8%、67.2%,并且AlCl₃对不同类型中药渣超临界水气化均表现出较好的催化产氢效果。

4) AlCl₃促进中药渣超临界水气化产氢的催化机理为:AlCl₃进入中药渣超临界水气化体系后一部分溶解成金属阳离子Al³⁺,另一部分与水结合产生的H⁺参与自由基反应,而Al³⁺能有效提升固相有机物降解效率,H⁺+Cl⁻促进的存在进一步强化自由基反应,两者共同作用促进产氢。

[参 考 文 献]

- [1] ONG H C, CHEN W H, SINGH Y, et al. A state-of-the-art review on thermochemical conversion of biomass for biofuel production: a TG-FTIR approach [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 209: 112634.
- [2] LI X M, CHEN F, WANG X K, et al. Innovative utilization of herbal residues: exploring the diversity of mechanisms beneficial to regulate anaerobic fermentation of alfalfa [J]. *Bioresource Technology*, 2022, 360: 127429.
- [3] GUO F Q, DONG Y P, ZHANG T H, et al. Experimental study on herb residue gasification in an air-blown circulating fluidized bed gasifier [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(34): 13264-13273.
- [4] SIVARAMAKRISHNA D, SREEKANTH D, SIVARAMAKRISHNAN M, et al. Effect of system optimizing conditions on biohydrogen production from herbal wastewater by slaughterhouse sludge [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39: 7526-7533.
- [5] DENG J, LIU Z L, QIN T, et al. Development of Ni-doped Fe/Ca catalyst to be used for hydrogen-rich syngas production during medicine residue pyrolysis [J]. *Energy*, 2022, 254: 124205.
- [6] GONG M, HU J X, XU Q, et al. Catalytic gasification of *Enteromorpha prolifera* for hydrogen production in supercritical water [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 175: 227-237.
- [7] GONG M, LI Z, WANG M Q, et al. Effects of Lewis acid on catalyzing gasification of sewage sludge and model compounds in supercritical water [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 9008-9018.
- [8] 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.
- [9] 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: 275-286.
- [10] KUMAR A, REDDY S N. Subcritical and supercritical water in-situ gasification of metal (Ni/Ru/Fe) impregnated banana pseudo-stem for hydrogen rich fuel gas mixture [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 18348-18362.
- [11] LU Y J, GUO L J, ZHANG X M, et al. Hydrogen production by supercritical water gasification of biomass: explore the way to maximum hydrogen yield and high carbon gasification efficiency [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 3177-3185.
- [12] 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*, 2018, 195: 935-945.
- [13] 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.
- [14] SINAG A, KRUSE A, RATHERT J. Influence of the heating rate and the type of catalyst on the formation of key intermediates and on the generation of gases during hydrolysis of glucose in supercritical water in a batch reactor [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2004, 43(2): 502-508.
- [15] NANDA S, GONG M, 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.
- [16] YANG C, WANG S Z, LI Y H, et al. Thermodynamic analysis of hydrogen production via supercritical water gasification of coal, sewage sludge, microalga, and sawdust [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 18042-18050.
- [17] TAUFIQ-YAP Y H, SIVASANGAR S, SURAHIM M. Catalytic supercritical water gasification of empty palm fruit bunches using ZnO-Doped Ni-CaO catalyst for hydrogen production [J]. *Bioenergy Research*, 2019, 12: 1066-1076.
- [18] 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: 8073-8083.
- [19] ZHONG J, ZHU W, WANG C Y, et al. Transformation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and hydrogen production during the gasification of coking sludge in supercritical water [J]. *Chemosphere*, 2022, 300: 134467.
- [20] 李震. 路易斯酸催化脱水污泥超临界水气化产氢及机理研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2022.

(责任编辑 张淑艳)