



CO₂ 吸附剂对生物质催化热解制取富氢燃气的影响

王 昶¹, 王 刚¹, 张相龙¹, 宋 扬¹, 郝庆兰²

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘要: 使用常压双颗粒流化床反应器, 对稻壳生物质进行了添加 CO₂ 吸附剂的催化热解研究. 结果表明: CO₂ 吸附剂 CaO 和 Ca(OH)₂ 可明显促进生物质催化热解初期热解产物的二次反应, 使产物向产氢方向移动. 添加 CaO 时, 产氢量随 CaO 添加量的增加而增加; 而随 Ca(OH)₂ 添加量的增加, 富氢燃气产物中氢气的体积分数和产氢量均有峰值出现. 同时, Ca(OH)₂ 在催化热解过程产生的 H₂O 可作为生物质二次反应和水煤气变换反应(WGS)的反应物, 从而进一步提高热解产物中氢气的产量.

关键词: 生物质; 催化热解; 富氢燃气; CO₂ 吸附剂

中图分类号: TQ351.2 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2012)02-0018-05

Influence of CO₂ Sorbent on Biomass Catalytic Pyrolysis for Hydrogen Rich Gas Production

WANG Chang¹, WANG Gang¹, ZHANG Xianglong¹, SONG Yang¹, HAO Qinglan²

(1. College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;

2. College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: The catalytic pyrolysis reactions of rice husk were carried out in a dual-particle powder fluidized-bed (PPFB) reactor to investigate the effect of CO₂ sorbent on the yields of hydrogen-rich gases and the distributions of pyrolysis products. The results showed that CO₂ sorbent obviously promotes the secondary phase reactions of the biomass primary decomposition products. The products shift towards the production of hydrogen. The amount of hydrogen increases with the increase of CaO. The maximum a of the volume fraction of hydrogen and hydrogen yield were observed while adding Ca(OH)₂. In addition, the H₂O produced through Ca(OH)₂ decomposition during the catalytic pyrolysis process can be a reactant in biomass secondary reaction and WGS reaction, and the hydrogen yield in pyrolysis is further increased by Ca(OH)₂ sorbent.

Key words: biomass; catalytic pyrolysis; hydrogen-rich gas; CO₂ sorbent

能源是人类社会生存与发展的基础和动力, 氢气是理想的高品位清洁能源, 以化石能源煤、石油和天然气为原料制取氢气是当今工业上制取氢气最主要的方法^[1-2]. 随着化石燃料的日渐枯竭以及人们对以化石燃料为基础的能源生产所带来环境问题的深刻认识, 寻求新型清洁可再生能源制氢的技术已受到世界各国研究机构的广泛关注^[3-4].

生物质作为仅次于煤炭、石油、天然气的第四大

能源, 具有可再生、对环境污染小等优点^[5]. 生物质受热极易分解生成挥发分和固体产物, 其中挥发分主要有气体产物和焦油, 固体产物的主要成分是焦炭. 生物质热解的产物分布与过程参数有关. 若在生物质热解过程中加入催化剂会使生物质热解生成的气相和液相产物发生二次反应, 主要的二次反应有焦油裂解为低分子化合物的反应、低碳烃的加氢反应, 水煤气变换反应(CO+H₂O→CO₂+H₂ ΔG₂₉₈ = -28.61

kJ/mol) 和甲烷水蒸气重整反应 ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta G_{298} = +142.64$ kJ/mol). 所以通过生物质热化学转化制取氢气不仅可以提供自然界不存在的氢燃料, 而且还可有效减少大气污染, 实现真正的 CO₂ “零排放”. 但是传统的生物质热解过程中会产生大量的焦油, 严重降低气体品质以及影响后续设备的使用. 研究^[6-7]表明: 生物质热解过程中加入天然矿石、碱金属和镍基催化剂等可以促进焦油裂解, 从而达到改善气体品质的目的. Lin 等^[8-9]以重油为原料, 在超临界状态 (12 ~ 105 MPa) 制取氢气过程中加入 CO₂ 吸附剂吸收产生的 CO₂, 获得的氢气质量明显优于传统方法. 在 0.6 MPa 下, 选用 CaO 作为 CO₂ 吸附剂, 当加入的 CaO 与生物质中碳的物质的量比等于 2 时, 水蒸气气化木本生物质制氢时的产氢量最大^[10]. 但这些方法均需要在一定压力或高压下进行, 对设备的要求较高.

生物质的含氧量高, 热值低, 所以生物质的常压

低温催化热解技术十分重要. 本研究在传统热化学转化和前期工作^[11]的基础上, 在双颗粒流化床反应器中, 将稻壳生物质与 CO₂ 吸附剂 CaO 或 Ca(OH)₂ 以不同比例混合, 研究稻壳在常压下连续催化热解的特性, 分析了 CO₂ 吸附剂对生物质催化热解制取富氢燃气产物分布和收率的影响, 为生物质在常压连续低温催化制取富氢燃气提供基础数据.

1 实验

1.1 实验原料

实验采用天津蓟县 2007 年种植水稻的稻壳作为生物质原料. 稻壳的干燥无灰基元素分析和工业分析见表 1. 稻壳首先风干, 然后经粉碎、分级, 选取粒径在 100 ~ 120 目的颗粒作为热解原料, 其堆密度为 0.425 5 g/cm³. 稻壳使用前在 378 K 干燥 2 h.

表 1 稻壳的元素分析和工业分析

Tab.1 Ultimate and proximate analyses of rice husk

%

元素分析					工业分析			
C	H	N	S	O	含水量	挥发分	灰分	固定碳
39.82	5.01	1.09	0.12	53.96	4.7	69.3	15.8	10.2

1.2 催化剂

实验用市售 NiMo/Al₂O₃ 作为催化剂, 其质量组成为 NiO 4%、MoO₃ 14%、Al₂O₃ 82% (简记为 Ni-Mo), 比表面积为 281 m²/g, 孔容为 0.47 cm³/g, 平均孔径为 6.67 nm, 堆密度为 1.087 g/cm³. 催化剂经粉碎分级后, 选取粒径在 30 ~ 60 目的颗粒作为流化介质. 催化剂使用前在 873 K 下煅烧 3 h.

1.3 CO₂ 吸附剂

实验用的 CO₂ 吸附剂 CaO 和 Ca(OH)₂ 均为分析纯试剂 (天津北方天医化学试剂厂). CaO 堆密度为 0.773 3 g/cm³, Ca(OH)₂ 堆密度为 0.340 9 g/cm³. 实验前将吸附剂粉碎、过筛, 选取粒径 100 ~ 120 目的颗粒, 置于马弗炉 773 K 煅烧 3 h.

1.4 实验装置

实验在双颗粒流化床反应器^[12-13]中进行. 该反应器主要包含微型供料系统、流化床反应器系统、产物分离系统、产物收集系统以及深冷冻系统.

1.5 实验方法

首先将催化剂置于流化床中, 静止床层高度 8 cm, 用 N₂ 置换整个实验装置中的空气. 然后在 N₂ 气氛下将流化床加热至 873 K, 待系统稳定后由微型

供料装置将事先混合均匀的稻壳与 CO₂ 吸附剂连续吹入流化床反应器内进行催化热解. 反应过程中气相、液相以及固相产物全部收集. 气相产物用气袋进行收集, 液相产物通过干冰的甲醇溶液冷却收集, 固相产物由反应器出口处的旋风分离器收集.

1.6 产物分析

气相产物采用日本岛津 GC-2014B 气相色谱仪进行定量分析, H₂、O₂、N₂、CO 和 CH₄ 采用 MS-13X 色谱柱分离, C₂、C₃ 低碳烃类气体和 CO₂ 采用 PN 色谱柱和 PQ 色谱柱分离. 气相产物中的 H₂ 在测定中使用高纯氮气为载气, 使用 TCD 检测器检测, 检测过程为 3 min. C₁—C₃ 低碳烃类气体在测定中使用氦气为载气, 使用 FID 检测器检测, 检测时间为 25 min. CO₂、N₂ 等其他气体测定过程中选用氦气为载气, 使用 TCD 检测器进行检测, 检测时间为 25 min.

液相产物采用日本岛津 GC-2014B 气相色谱仪进行定量分析, 液相产物的分离采用 V-1 色谱柱. 使用 FID 检测器进行检测, 检测过程为 25 min. 气、液相产物分析数据用外标法定量.

通过碳平衡进行物料衡算来确定固相产物.

1.7 产物计算

氢气的产量和收率按照下面的公式进行计算.

$$\text{氢气产量} = \frac{V}{m}$$

$$\text{氢气收率} = \frac{m_{H_2}}{m}$$

式中: V 为催化热解过程中产生氢气的体积, mL; m 为催化热解消耗稻壳生物质的质量, g; m_{H_2} 为催化热解过程中产生氢气的质量, g.

2 结果与讨论

2.1 CaO对稻壳催化热解的影响

CO₂ 吸附剂 CaO 吸收 CO₂ 的反应为 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ($\Delta G_{298} = -130.20 \text{ kJ/mol}$). 为了考察 CaO 对稻壳催化热解二次反应的影响, 将 CaO 与稻壳生物质以不同比例混合后进行催化热解实验, 混合比例按 CaO 中 Ca 元素与稻壳生物质中 C 元素的摩尔比 ($n(\text{Ca}) : n(\text{C})$) 计算. 表 2 为在 873 K 下, CaO

添加量对气相产物中永久气体 (H₂、CO、CO₂ 和 CH₄) 和产氢量的影响.

由表 2 可以看出, CaO 对气相产物有较大影响. 随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 的增加, 永久气体中氢气的体积分数逐渐升高, CO₂ 的体积分数逐渐降低. 氢气的体积分数从不添加 CaO 时的 12.37%, 升高到 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 1.0$ 时的 40.73%, 同时氢气的产量也由 47.85 mL/g 增加到 302.48 mL/g, 提高了 6 倍多; 而 CO₂ 的体积分数却从 40.07% 逐渐降低到 18.99%. 这是由于 CaO 吸收了稻壳催化热解产生的 CO₂, 使水煤气变换反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 向生成 H₂ 的方向移动, 该移动同时又使得 CO 浓度降低, 进而使甲烷水蒸气重整反应 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ 也向生成 H₂ 方向移动, 最终提高氢气产量. 继续增加 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 到 1.5 时, 氢气的体积分数与产氢量基本保持不变. 这说明当 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 1.0$ 时, 催化热解生成的气相产物基本达到平衡状态, $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的继续增加不会对永久气体中氢气的收率产生进一步的促进作用.

表 2 CaO 添加量对产气组分和产氢量的影响

Tab.2 Effect of CaO addition on gas composition and hydrogen yield

$n(\text{Ca}) : n(\text{C})$	体积分数/%				产氢量/(mL·g ⁻¹)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
0.0	12.37	43.22	40.07	4.34	47.85
0.1	15.38	42.91	37.29	4.42	63.81
0.3	21.84	41.29	31.74	5.13	94.37
0.5	29.82	40.48	25.32	4.38	129.95
0.7	33.81	41.03	21.77	3.39	288.56
1.0	40.73	38.75	18.99	1.53	302.48
1.5	41.02	37.95	19.23	1.80	304.76

吸附剂 CaO 对永久气体中 CH₄ 体积分数的影响呈现先略有增加随后减少的趋势, 这是因为在反应温度 873 K 下, 水煤气变换反应的吉布斯自由能 $\Delta G < 0$, 水煤气变换反应自发向正方向进行, 而甲烷水蒸气重整反应的吉布斯自由能 $\Delta G > 0$, 不能正方向自发进行, 因此水煤气转换反应占优势. 当 $n(\text{Ca}) :$

$n(\text{C})$ 数值较低时, CH₄ 的二次反应不明显, 随 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的增加, CO 的浓度不断降低, CH₄ 才真正开始参与二次反应, 此时 CH₄ 被消耗, 其体积分数逐渐降低.

表 3 给出了 873 K 下 CaO 添加量对热解气相和液相产物分布及其收率的影响.

表 3 CaO 添加量对热解产物分布以及收率的影响

Tab.3 Effects of CaO addition on the product distributions and yields

$n(\text{Ca}) : n(\text{C})$	无机气体收率/%				碳氢化合物气体收率/%					碳氢化合物液体收率/%				
	H ₂	CO	CO ₂	总计	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₆	总计	苯	甲苯	二甲苯	萘	总计
0.0	0.43	20.90	30.45	51.78	0.98	0.68	0.04	0.22	1.92	0.32	0.02	0.00	0.02	0.36
0.1	0.57	23.16	28.43	52.16	1.01	0.78	0.18	0.63	2.60	0.18	0.06	0.04	0.03	0.31
0.3	0.84	25.23	24.89	50.96	1.03	0.71	0.06	0.26	2.06	0.22	0.02	0.01	0.02	0.27
0.5	1.16	29.27	24.95	55.38	1.20	0.68	0.06	0.28	2.22	0.17	0.00	0.04	0.00	0.21
0.7	1.95	29.17	21.88	53.00	2.56	1.01	0.11	0.56	4.24	0.09	0.00	0.03	0.01	0.13
1.0	2.70	32.41	20.37	55.48	2.46	1.21	0.08	0.58	4.33	0.06	0.01	0.00	0.00	0.07

从表 3 可以看出,无机气体 IOG(H₂、CO 和 CO₂)中,H₂的收率随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值增加而增加,未添加 CaO 时,氢气的收率为 0.43%,当 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 1.0$ 时,氢气的收率增加到 2.7%. CO₂ 的收率随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的增加而减少,从 30.45%减少到 20.37%. 这说明 CaO 可以有效地吸收 CO₂,从而促进 H₂ 的生成. 碳氢化合物气体 HCG(C₁—C₃)中,CH₄的收率随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的增加总体呈增加趋势,且在 C₁—C₃ 中 CH₄ 收率明显高出其他低碳烃类化合物. 这是由于在二次反应中,其他低碳烃类化合物在 Ni-Mo 催化剂的作用下均不同程度地裂解为 CH₄. 碳氢化合物液体 HCL(主要是轻质芳烃 B、甲苯 T、二甲苯 X 和萘 N)随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的增加而降低,但是各组分的变化无明显规律.

为了说明吸附剂 CaO 对稻壳生物质催化热解的效果,表 4 给出了不同实验条件下稻壳催化热解产物中的 IOG、HCG 与 HCL 收率的比较.

表 4 不同热解条件对 IOG、HCG 与 HCL 的影响

Tab.4 Effect of different pyrolysis conditions on IOG, HCG and HCL

温度/K	催化剂	CO ₂ 吸附剂	IOG/%	HCG/%	HCL/%
1 173	SiO ₂	不使用	20.74	1.17	2.38
873	SiO ₂	不使用	14.37	1.08	3.68
873	Ni-Mo	不使用	51.78	1.92	0.36
873	Ni-Mo	CaO	57.90	4.33	0.07

注:使用吸附剂CaO的数据为 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 1.0$ 时的数据.

从表 4 可以看出,催化剂可以明显降低稻壳生物质的热解温度,促进 HCL 的二次反应,提高 IOG 和 HCG 的收率. 而 CaO 的加入使得热解产物中 HCL 的收率继续降低,IOG 和 HCG 收率进一步提高,这说明 CaO 对焦油也有一定的裂解作用,可以将大分子焦油裂解为小分子的低碳烃类化合物. 实验过程中同时观察冷阱中甲醇吸收液的颜色,实验结束后发现,未添加吸附剂 CaO 的催化热解反应,其甲醇吸收液呈深褐色,随吸附剂 CaO 添加量的增加,甲醇吸收液的颜色逐渐变得清澈透明. 这进一步说明吸附剂 CaO 不仅具有吸附 CO₂ 的作用,同时也具有裂解焦油的作用.

2.2 Ca(OH)₂对稻壳催化热解的影响

吸附剂 Ca(OH)₂ 吸收 CO₂ 的反应为 $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ($\Delta G_{298} = +63.92 \text{ kJ/mol}$) 和 $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ ($\Delta G_{298} = -130.20 \text{ kJ/mol}$). 表 5 给出了 873 K 下, Ca(OH)₂ 添加量对稻壳催化热解气相产物中永

久气体和产氢量的影响.

实验前将 Ca(OH)₂ 与稻壳生物质以不同比例混合后进行催化热解实验. 由表 5 可知,随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的增加,永久气体中 H₂ 的体积分数逐渐升高,当 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 0.5$ 时, H₂ 的体积分数达到最大值 56.87%,同时, H₂ 的产量亦达到最大值 574.08 mL/g. 但继续增加 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值, H₂ 的体积分数和产量均略有下降. 而永久气体中 CO₂ 的体积分数随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值的增加而减少,同样当 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 0.5$ 时, CO₂ 体积分数达到最小值 16.19%,继续增加 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 数值, CO₂ 体积分数基本保持稳定. 这与添加吸附剂 CaO 时稻壳的催化热解产气趋势明显不同,这可能是由于 Ca(OH)₂ 的分解是一个吸热反应,当加入 Ca(OH)₂ 过多时, Ca(OH)₂ 的分解会导致热解温度降低,从而影响了氢气以及其他产物的体积分数. 而 CaO 吸收 CO₂ 的反应是一个放热反应,不会降低热解过程中的温度. 因此本实验中 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 0.5$ 是 Ca(OH)₂ 与稻壳生物质的最佳混合比.

表 5 Ca(OH)₂添加量对产气组分和产氢量的影响

Tab.5 Effect of Ca(OH)₂ addition on gas composition and hydrogen yield

$n(\text{Ca}) : n(\text{C})$	体积分数/%				产氢量/ (mL·g ⁻¹)
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	
0.0	12.37	43.22	40.07	4.34	47.85
0.1	25.19	34.99	34.58	5.24	160.74
0.3	42.83	32.06	23.15	1.96	339.81
0.5	56.87	30.76	16.19	1.18	574.08
0.7	49.06	32.48	17.27	1.19	493.32
1.0	48.40	32.68	17.49	1.43	466.47

与表 2 的实验结果相比还可以发现,在相同的 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 下,添加吸附剂 Ca(OH)₂ 时产物中氢气的体积分数与产量普遍提高,这是因为 Ca(OH)₂ 在高温下分解产生了额外的水蒸气,生成的水蒸气进一步促进了水煤气转化反应和甲烷水蒸气重整反应向生成 H₂ 方向进行.

表 6 为 873 K 下 Ca(OH)₂ 添加量对热解产物分布以及收率的影响. 从表 6 可以看出,随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 的增加, IOG 中 H₂ 的收率逐渐升高,当 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 0.5$ 时, H₂ 的收率达到最大 4.61%, $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 继续增加, H₂ 的收率反而降低. CO₂ 的收率随着 $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 比的增加而减少,当 $n(\text{Ca}) : n(\text{C}) = 0.5$ 时, CO₂ 的收率达到最小 12.79%, $n(\text{Ca}) : n(\text{C})$ 继续增加, CO₂ 的收率基本保持稳定. 与表 3 的结果相比,表 6 中 H₂ 的收率增加, CO₂ 的收率略有减

少. 这说明添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 使得稻壳催化热解产生更多的 H_2 . HCL 和 HCG 中各组分收率与表 3 基本呈相

同趋势. 同样表明 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以将焦油裂解为小分子的低碳烃类化合物, 既具有吸附作用又有催化作用.

表 6 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 添加量对热解产物分布以及收率的影响
Tab.6 Effects of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ addition on the product distributions and yields

$n(\text{Ca}) : n(\text{C})$	无机气体收率/%				碳氢化合物气体收率/%					碳氢化合物液体收率/%				
	H_2	CO	CO_2	总计	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_6	总计	苯	甲苯	二甲苯	萘	总计
0.0	0.43	20.90	30.45	51.78	0.98	0.68	0.04	0.22	1.92	0.32	0.02	0.00	0.02	0.36
0.1	1.14	21.58	22.85	45.57	0.98	0.26	0.09	0.16	1.49	0.28	0.05	0.00	0.02	0.35
0.3	3.03	24.99	17.48	45.50	1.18	0.31	0.11	0.17	1.77	0.29	0.08	0.03	0.00	0.40
0.5	4.61	29.87	12.79	47.27	1.78	0.41	0.04	0.04	2.27	0.21	0.07	0.00	0.00	0.28
0.7	3.37	30.12	13.01	46.50	2.66	0.02	0.05	0.19	2.92	0.09	0.02	0.00	0.05	0.16
1.0	3.16	29.69	13.18	46.03	3.16	0.17	0.09	0.02	3.44	0.07	0.00	0.00	0.00	0.07

3 结 论

在双颗粒流化床反应器中, 通过稻壳生物质催化热解的实验研究表明: 稻壳生物质催化热解制取富氢燃气过程中加入 CO_2 吸附剂可以显著提高氢气产量. CaO 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 不仅可以吸收热解过程中产生的 CO_2 , 还可以将热解过程中的焦油裂解为小分子低碳烃类化合物, 从而促进氢气产量的提高. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 催化热解过程生成的水蒸气会进一步促进二次反应的进行. 与添加 CaO 相比, 催化热解过程中添加 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以产生更多的氢气.

参考文献:

- [1] Moghtaderi B. Effects of controlling parameters on production of hydrogen by catalytic steam gasification of biomass at low temperatures[J]. Fuel, 2007, 86(15): 2422-2430.
- [2] Aznar M P, Caballero M A, Corella J, et al. Hydrogen production by biomass gasification with steam- O_2 mixtures followed by a catalytic steam reformer and a CO -shift system[J]. Energy Fuels, 2006, 20(3): 1305-1309.
- [3] Glaser J A. Future of energy[J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2007, 9(3): 157-161.
- [4] 郑小明, 楼辉. 生物质热解油品催化提升的思考和初步进展[J]. 催化学报, 2009, 30(8): 765-769.
- [5] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [6] Sutton D, Kelleher B, Ross J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 73(13): 155-173.
- [7] 施培超, 陈天虎, 张先龙, 等. 生物质焦油组分甲苯在镍/凹凸棒石上的二氧化碳催化重整[J]. 催化学报, 2010, 31(10): 1281-1285.
- [8] Sato S, Lin SY, Suzuki Y, et al. Hydrogen production from heavy oil in the presence of calcium hydroxide [J]. Fuel, 2003, 82(5): 561-567.
- [9] Lin S Y, Suzuki Y, Hatano H, et al. Hydrogen production from organic material reaction with supercritical water accompanied by CO_2 adsorption [J]. Kagaku Kogaku Ronbunshu, 1999, 25(3): 498-500.
- [10] Hanaoka T, Yoshida T, Fujimoto S, et al. Hydrogen production from woody biomass by steam gasification using a CO_2 sorbent[J]. Biomass and Bioenergy, 2005, 28(1): 63-68.
- [11] Hao Qinglan, Wang Chang, Lu Dingqiang, et al. Production of hydrogen-rich gas from plant biomass by catalytic pyrolysis at low temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(17): 8884-8890.
- [12] 王昶, 贾青竹, 中川绅好, 等. 木材经催化热分解向 BTX 和合成燃料的转化[J]. 化工学报, 2004, 55(8): 1341-1347.
- [13] 王昶, 崔永岩. 粉料连续供料装置: 中国, CN200620150021. 2 [P]. 2007-11-14.

责任编辑: 周建军