超临界水流化床多相催化颗粒制备

赵 骁，金 辉，吴振群

（西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室，西安 710049）

摘要：我国具有丰富的生物质资源，直接燃烧为主的利用形式不仅利用效率低且造成严重的污染。生物质解聚产物超临界水流化床催化制氢是一种高效清洁的能源转化形式，近年来成为研究的焦点，超临界水流化床加强了传质传热，这其中合适催化剂的制备更是关键要素。本文针对传统催化剂制备方法的局限，采用超临界水热制备方法，利用水热稳定性好的 TiO_2 作为催化剂载体，筛选了 Ni、Co、Zn、Cu 作为活性组分，制备了纳米级催化剂颗粒。通过气相色谱/质谱（gas chromatographic/mass spectrometry，GC/MS）、扫描电子显微镜（scanning electron microscope，SEM）、能谱仪（energy dispersive spectrometer，EDS）、X 射线衍射（X-ray diffraction，XRD）等多种手段对气化反应始末态进行表征，结果表明，制备的金属催化剂具有均匀的球形结构，其粒径在 30 nm 左右。Ni 金属催化剂具有最优秀的稳定性，超临界水热方法制备的金属催化剂具有良好的催化效果。

关键词：生物能源；超临界水流化床；超临界水热；非均相催化剂；纳米颗粒

中图分类号：TK91 **文献标识码：**A **文章编号：**1674-2850(2016)18-1886-07

Multi-phase catalytic particles preparation for supercritical water fludized bed

ZHAO Xiao, JIN Hui, WU Zhenqun

(*State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering*, *Xi'an Jiaotong University*, *Xi'an* 710049, *China*)

Abstract: There is numerous biomass in China, which is usually for direct combustion leading to low energy efficiency and severe pollution. As a high-efficiency conversion method, biomass for catalytic hydrogen production in supercritical fluidized bed has been a hot research for several years. Supercritical water fluidized bed enhances the heat and mass transfer. Meanwhile, a proper catalyst is essential. In this paper, we used supercritical hydrothermal method to break limits of conventional catalyst synthesis method. Ni, Co, Zn and Cu metal elements are loaded on TiO_2 particles which are proven to be steady in supercritical water. And nano particles are successfully made. Based on gas chromatographic/mass spectrometry (GC/MS), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffraction (XRD) analysis methods, it turns out that metal catalysts have a uniform spherical structure with diameter around 30 nm. Ni catalyst shows the best stability. Metal catalysts synthesized with supercritical hydrothermal method shows outstanding catalytic effects.

Key words: bioenergy; supercritical water fludized bed; supercritical hydrothermal; heterogeneous catalyst; nano particles

0 引言

我国具有丰富的生物质资源，对生物质进行气化制备燃料一直是研究热点。而超临界水流化床技术一直是大规模工业的技术基础，在非催化工况下，以糠醛作为生物质气化典型反应物，其气化率低及氢气选择性低，且均相催化剂存在难以回收的问题[1~2]，进而围绕高效、低成本的非均相催化剂进行研究。

基金项目：高等学校博士学科点专项科研基金（20120201120064）

作者简介：赵骁（1993—），男，博士研究生，主要研究方向：新能源转化原理与技术

通信联系人：金辉，副教授，主要研究方向：新能源转化原理与技术. E-mail: jinhui@xjtu.edu.cn

高效、低成本、长寿命是热化学催化剂颗粒制备研究的重点[3~11]。造成热化学条件下催化剂颗粒失活的一个非常重要的因素是催化剂在高温环境下容易烧结、结晶长大而使催化剂失活[12~13]。超临界水（supercriti cal water，SCW）是指温度和压力分别高于临界点（水的临界点：374.3℃，22.1 MPa）的水，超临界水中特殊化学反应现象主要是由其特殊的物理化学性质决定的，具有较低的氢键强度，极高的介电常数和极低的离子积[14~17]。超临界水热合成主要集中在金属氧化物，目前研究已经取得了一定的成果[18~28]。针对氧化物在超临界水中的合成，人们给出了最基本的机理解释，将反应分为两个部分，首先是金属盐的水解，紧跟着是一个脱水过程。如果催化剂的合成条件与反应条件相似，即催化剂的工作环境就是合成环境，则可以确保其水热稳定性。因此工作的重点在于采用超临界水热条件制备超临界水流化床多相流催化颗粒，然后利用其在相同反应条件下气化制氢。与传统方法相比，超临界水热技术制成的复合颗粒具有颗粒小、粒度均匀、颗粒化学成分不易被破坏、几乎无残留溶剂等诸多优点。所得产品无需干燥、粉碎、生产过程比较环保，是一种具有广阔前景的材料制备方法。

本文拟采用超临界水热合成的方法，在超临界水的环境下制备适用于超临界水流化床的催化剂颗粒，载体采用比表面积较大且经济型较好的 TiO_2 颗粒，将金属盐溶液作为前驱液，在超临界水中原位合成金属催化剂，并对其特征进行多种手段的表征，分析其结果并讨论，通过实验手段验证超临界水热合成超临界水流化床床料催化剂颗粒的可能性。

1 实验部分

1.1 实验系统

本实验采用的是西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室的“多功能高通量釜式超临界水关键材料合成及评价系统”（如图 1 所示）。反应釜材料为哈氏合金 C276 不锈钢，其设计参数为：6 通道，设计温度 800℃，设计压力 40 MPa. 反应釜端盖上装有铠装热电偶，伸入反应釜内，可测量反应温度，另有一根不锈钢管伸入反应釜底部，可通入氮气或氩气，在管线上装有压力传感器。反应釜采用 1 kW 温控电炉加热。温控电炉设置两个温控点，在加热时采用炉子中间的热电偶温度为温控点，开始加热反应釜后，采用反应釜内温度为温控点。本实验装置采用水冷方式，可实现反应釜内流体的快速冷却，迅速中止反应，进行气化过程中间产物的收集。在 1 min 内反应釜内温度可降至 200℃以下，2.5 min 后，反应釜内温度可以降至 100℃以下。

图 1 多功能高通量釜式超临界水关键材料合成及评价系统

Fig. 1 Multifunctional high-throughput batch reactor system of synthesis and evaluation in supercritical water

1.2 实验试剂及药品

本文所涉及的试剂及药品如表 1 所示。

表 1 本文所涉及的药品及试剂

Tab. 1 Reagents involved in this paper

药品或试剂	生产厂家	备注
硫酸钛	天津市光复精细化工研究所	含量 15.0%～20.0%
糠醛	Sigma-Aldrich 公司	气相色谱纯，纯度≥98.0%
超纯水	Millipore 公司	Milli-Q 超纯水
乙酸乙酯	Fisher 公司	液相色谱纯
醋酸锌	天津市盛奥化学试剂有限公司	含量不低于 99.0%
醋酸镍	天津永晟精细化工有限公司	含量不低于 98.0%
醋酸铜	天津市盛淼精细化工有限公司	含量不低于 99.0%
醋酸钴	天津市福晨化学试剂厂	含量不低于 99.5%

2 催化剂载体合成

由图 2 可以看出，在温度为 400～700℃的范围内，生成了形貌较为完整的球形催化剂颗粒。总体来说，在超临界水水热反应釜内发生以下两个反应：

$$Ti(SO_4)_2+4H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4+2H_2SO_4 \quad (1)$$

$$Ti(OH)_4 \longrightarrow TiO_2+2H_2O \quad (2)$$

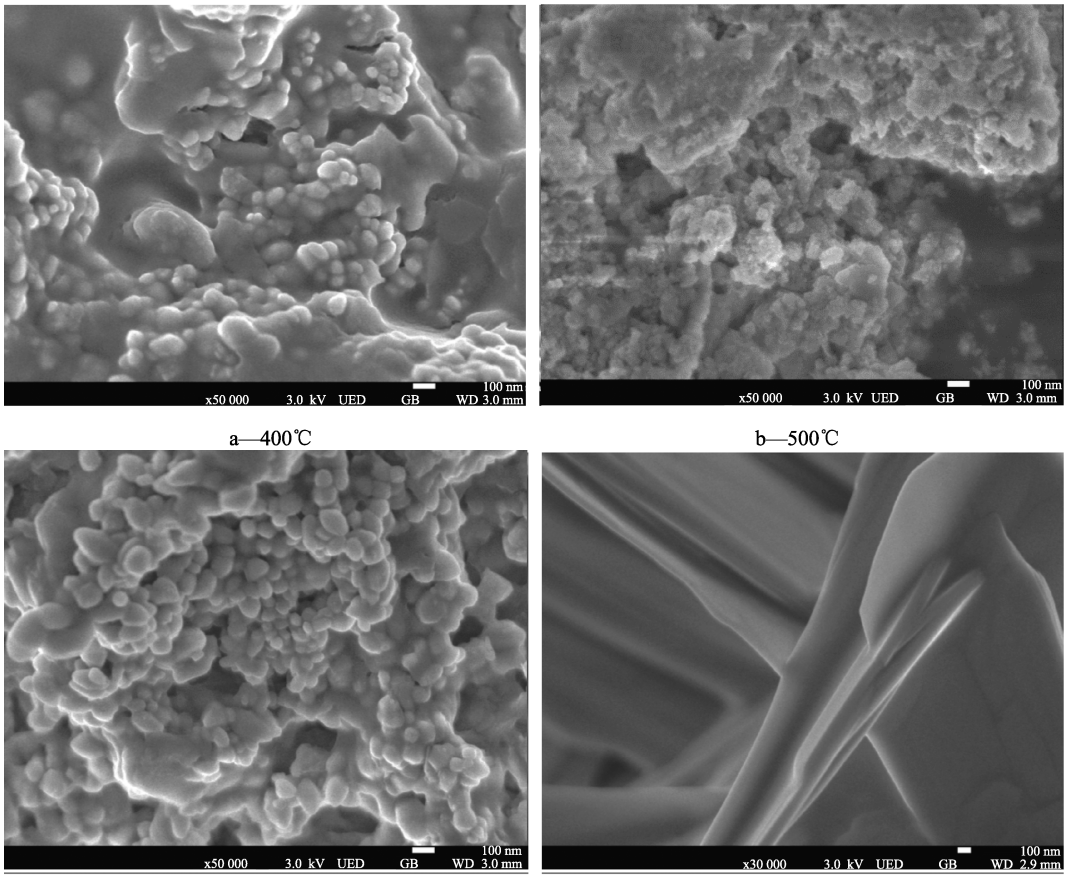


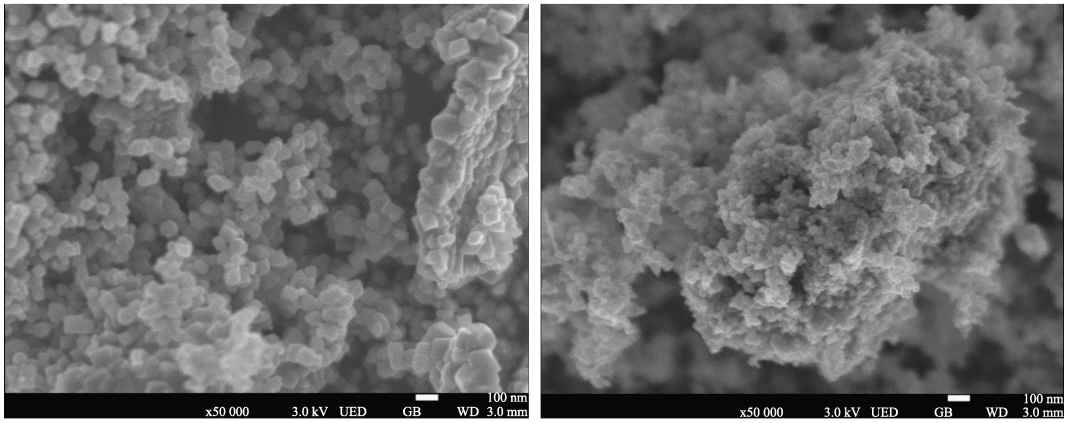
图 2 不同温度条件下以 $Ti(SO_4)_2$ 为前驱液的催化剂颗粒合成

Fig. 2 Synthesis of catalyst particles at different temperature based on $Ti(SO_4)_2$ solution

而当超临界水低温到达 700℃时，反应器内会生成大量的片层结构物质，影响催化剂颗粒的比表面积及其催化效果。而催化剂的团聚恰恰是造成催化剂失活的重要因素，因此避免采用过高温度合成催化剂。此外过高的温度会造成不必要的能量消耗，会使超临界水热技术丧失其经济性。且由式（1）可以看出，在水解反应的过程中会出现相应的强酸生成，过高的反应温度限制了金属避免材质的选择。然而，温度过低则使反应溶液失去了超临界水优良的物理化学性质，因此综合以上考虑，选择 400℃作为催化的最佳合成条件。

通过对图 2d 所示的颗粒进行 EDS 分析，对金属颗粒粉末进行 XRD 分析可以看出，金属粉表面有 Fe 元素，这是因为式（1）所生成的强酸对不锈钢壁面产生了腐蚀。因此下面的工作采用不同活性金属的乙酸盐作为活性金属的前驱体进行合成。

水热稳定性是筛选催化剂的一个重要指标。考虑到比表面积因素，同时考虑到材料成本及制备经济型因素，廉价且性能优良的载体是目标之一。故而采用 TiO_2 作为催化剂的载体，优先考察催化剂载体在超临界水中的水热稳定性情况。如图 3 所示，TiO_2 颗粒在超临界水环境中前后变化不大，证明了其优良的水热稳定性。



a b

图 3 在 400℃超临界水中 TiO_2 颗粒的始末态 SEM 图

Fig. 3 SEM images of TiO_2 particles before and after 20 min in SCW at 400℃

a—制备好的 TiO_2 颗粒；b—在超临界水水热釜中停留 20 min 后的 TiO_2 颗粒

a-TiO_2 particles; b-TiO_2 particles after 20 min in SCW

3 TiO_2 负载单金属活性组分晶相分析

采用金属的乙酸盐进行催化剂的负载，在超临界水中，其反应式如式（3）～式（5）所示，不妨假设金属 M 为正一价，则有

$$MCH_2COOH+H_2O \longrightarrow MOH+CH_3COOH \quad (3)$$

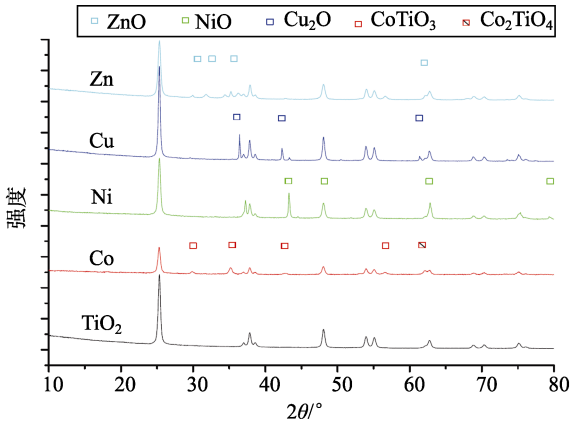
$$CH_3COOH+2H_2O \longrightarrow 2CO_2+4H_2 \quad (4)$$

$$2MOH \longrightarrow M_2O+H_2O \quad (5)$$

通过上述方法可以将金属氧化物负载到催化剂载体表面，根据投料比计算原则，活性金属质量为 TiO_2 质量的 20%. 通过 XRD 分析可以得到金属在 TiO_2 表面负载的相态情况。

分别应用以上的催化剂进行糠醛的超临界水气化实验，气化条件为：糠醛质量为 0.5 g，水的质量为 5 g，催化剂的质量为 0.25 g，反应器停留时间为 20 min. 反应后残渣经过过滤干燥后进行了多种形式的表征。其中残渣的 XRD 表征结果如图 4 所示。

由表 2 可以看出，在进行超临界水气化反应之前，Zn 元素以 ZnO 的形式存在；Ni 元素以 NiO 的形式存在；Cu 主要以 Cu_2O 的形式存在；Co 的存在形式比较复杂，分别以 $CoTiO_3$ 和 $CoTi_2O_4$ 的形式存在。综上所述，Zn、



注：投料比计算原则，活性金属质量为 TiO_2 质量的 20%

图 4 TiO_2 负载单金属催化剂反应前 XRD 晶相分析

Fig. 4 XRD plot of different metal elements loaded on TiO_2 particles in SCW

Ni、Cu 主要是以氧化物形式存在的，而 Co 是以两种不同钛酸盐的形式存在的。其中 Cu 以亚铜的形式存在，这可能是因为 3d10 的原子结构在超临界水中更加稳定。

表 2 TiO_2 负载单金属催化剂在反应前后金属元素晶相变化汇总表
Tab. 2 Differences of metal elements between before and after reaction

元素	反应前	反应后
Zn	ZnO	ZnO，Zn_2TiO_4
Ni	NiO	NiO
Cu	Cu_2O	Cu
Co	$CoTiO_3$，Co_2TiO_4	Co_2TiO_4

由表 2 还可以看出，负载 Zn 元素除了部分保留 ZnO 形式外，与 TiO_2 结合生成新的物质 Zn_2TiO_4，而 Cu_2O 则是全部被还原生成了单质 Cu，Co 则是由 $CoTiO_3$ 和 Co_2TiO_4 的混合物转化成为 Co_2TiO_4. 总体来说，所有金属均保持原有价态或是被还原，充分证明了超临界水的环境属于还原性，反应时可以充分避免不必要的氧化反应。在所有金属元素中，最稳定的是 Ni，其反应前后晶相结构均为 NiO，可以作为较为理想的超临界水流化床催化颗粒。

4 SEM 与 EDS 分析

针对合成的催化剂进行微观结构的研究，其中 100 000 倍视野下的 SEM 表征结果如图 5 所示，其中图 5a～图 5d 分别表示负载金属为 Ni、Zn、Cu、Co 时的照片。由图 5 可以看出，合成的催化剂颗粒具有良好的球形形貌，并且同时具有较高的分散度，其粒径在 30 nm 左右，实现了纳米级别的颗粒制备。

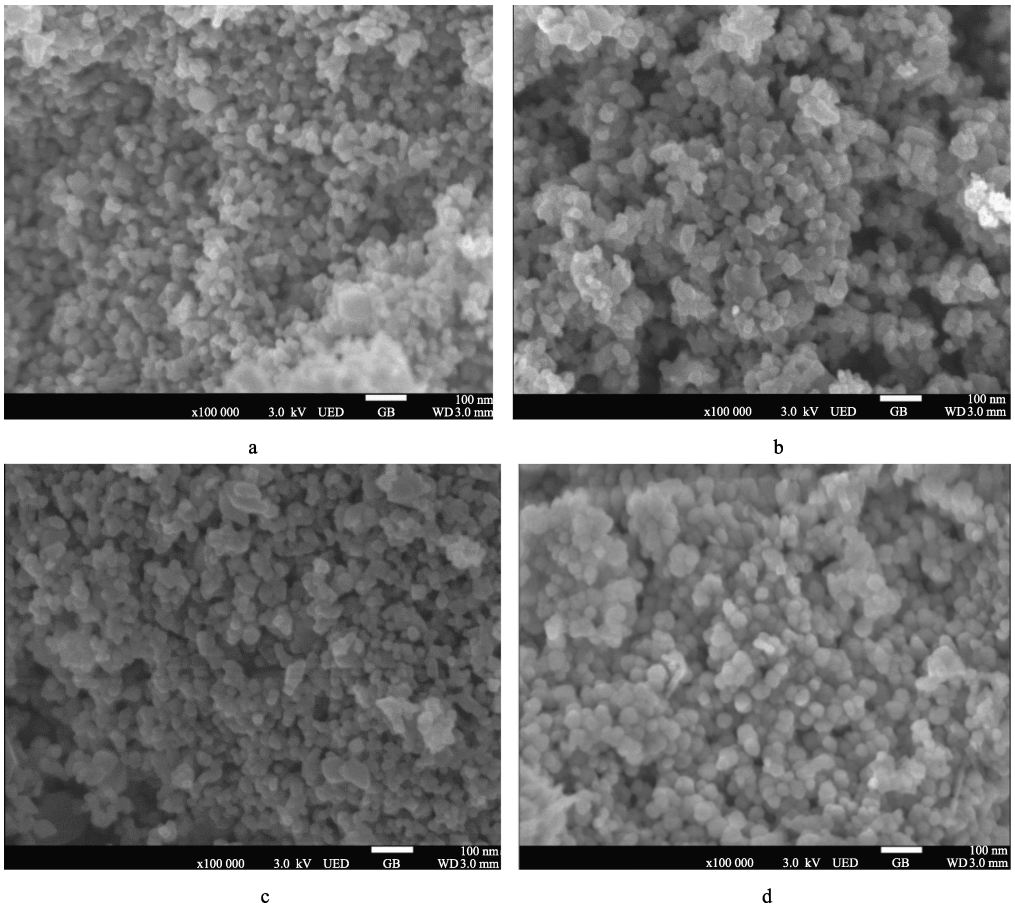


图 5 TiO_2 单金属负载催化剂 SEM 表征图

Fig. 5 SEM images of different metal elements loaded on TiO_2 particles in SCW

a—Ni, 20%（质量分数）；b—Zn, 20%（质量分数）；c—Cu, 20%（质量分数）；d—Co, 20%（质量分数）

a-Ni, 20% (mass fraction); b-Zn, 20% (mass fraction); c-Cu, 20% (mass fraction); d-Co, 20% (mass fraction)

以图 5d 为例进行 EDS 分析，结果如表 3 所示，可以看出金属催化剂以球形颗粒的形式均匀地分布在 TiO_2 表面。

表 3 催化剂表面 EDS 分析结果

Tab. 3 EDS analysis results of catalyst surface

元素	重量百分比	重量百分比 Sigma/%	原子百分比/%
O	39.33	0.48	66.59
Ti	52.15	0.43	29.49
Co	8.51	0.15	3.91

注：TiO_2 负载 Co 投料比 20%（质量分数），合成条件 400℃

5 结论

本文利用金属的醋酸盐溶液，通过实验探讨，在 400℃的最优温度下，在超临界水的环境中，将 Zn、Ni、Cu、Co 四种不同的活性金属元素负载在 TiO_2 载体上，最终原位合成了金属催化剂，具体形貌优良的球形颗粒结构，并且达到了纳米级别，其平均粒径在 30 nm 左右。其中 Ni 催化剂展示了较好的晶相稳定性，反应前后结构始终保持为 NiO. 研究充分证明了在超临界水中水热合成金属催化剂的可能性，并且得到了性能优异的纳米级别球形金属催化剂颗粒，可为超临界水流化床多相流催化颗粒的制备提供实验基础。后期通过对不同金属元素组合，将不同金属催化剂的优异特性结合，金属催化剂的综合性能可得到进一步提升。同时展开流体颗粒及催化剂颗粒在超临界水流化床中的相分布特性研究。

[参考文献] (References)

[1] MILNE T A, ELAM C C, EVANS R J. Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges[J]. Office of Scientific & Technical Information Technical Reports, 2002, 85(3): 265-271.

[2] YU D H, AIHARA M, ANTAL Jr M J. Hydrogenproduction by steam reforming glucose in supercritical water[J]. Energy & Fuels, 1993, 7(5): 574-577.

[3] XU X D, MATSUMURA Y, STENBERG J, et al. Carbon-catalyzed gasification of organic feedstocks in supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1996, 35(8): 2522-2530.

[4] SEALOCK L J, ELLIOTT D C, BAKER E G, et al. Chemical-processing in high-pressure aqueous environments. 1. Historical-perspective and continuing developments[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1993, 32(8): 1535-1541.

[5] ELLIOTT D C, NEUENSCHWANDER G G, HART T R, et al. Chemical processing in high-pressure aqueous environments. 7. Process development for catalytic gasification of wet biomass feedstocks[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2004, 43(9): 1999-2004.

[6] XU J G, FROMENT G F. Methane steam reforming: 2. Diffusional limitations and reactor simulation[J]. Aiche Journal, 1989, 35(1): 97-103.

[7] MINOWA T, ZHEN F, OGI T. Cellulose decomposition in hot-compressed water with alkali or nickel catalyst[J]. Journal of Supercritical Fluids, 1998, 13(1-3): 253-259.

[8] SATO T, OSADA M, WANTANABE M, et al. Gasification of alkylphenols with supported noble metal catalysts in supercritical water[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(19): 4277-4282.

[9] ASADULLAH M, ITO S I, KUNIMORI K, et al. Energy efficient production of hydrogen and syngas from biomass: development of low-temperature catalytic process for cellulose gasification[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(20): 4476-4481.

[10] KRUSE A, GAWLIK A. Biomass conversion in water at 330-410℃ and 30-50 MPa. Identification of key compounds for

indicating different chemical reaction pathways[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2003, 42(2): 267-279.

[11] MINOWA T, OGI T, DOTE Y, et al. Methane production from cellulose by catalytic gasification[J]. Renewable Energy, 1994, 5(5-8): 813-815.

[12] RAPAGNÁS, PROVENDIER H, PETIT C, et al. Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification[J]. Biomass & Bioenergy, 2002, 22(5): 377-388.

[13] WATANABE M, INOMATA H, OSADA M, et al. Catalytic effects of NaOH and ZrO_2 for partial oxidative gasification of *n*-hexadecane and lignin in supercritical water[J]. Fuel, 2003, 82(5): 545-552.

[14] HOFFMANN M M, CONRADI M S. Are there hydrogen bonds in supercritical water?[J]. Journal of the American Chemical Society, 1997, 119(16): 3811-3817.

[15] UEMATSU M, FRANCK E U. Static dielectricconstant of water and steam[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1980, 9(4): 1291-1306.

[16] NTAL Jr M J, BRITTAIN A, de ALMEIDA C, et al. Heterolysis and homolysis in supercritical water[J]. Acs Symposium Series, 1987, 329: 77-86.

[17] AKIYAN, SAVAGE P E. Roles of water for chemical reactions in high-temperature water[J]. Chemical Reviews, 2002, 102(8): 2725-2750.

[18] ADSCHIRI T, KANAZAWA K, ARAI K. Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1992, 75(4): 1019-1022.

[19] HAKUTA Y, ONAI S, TERAYAMA H, et al. Production of ultra-fine ceria particles by hydrothermal synthesis under supercritical conditions[J]. Journal of Materials Science Letters, 1998, 17(14): 1211-1213.

[20] HAKUTA Y, ADSCHIRI T, SUZUKU T, et al. Flow method for rapidly producing barium hexaferrite particles in supercritical water[J]. Journal of the American Ceramic Society, 1998, 81(9): 2461-2464.

[21] HAKUTA Y, SEINO K, URA H, et al. Production of phosphor (YAG:Tb) fine particles by hydrothermal synthesis in supercritical water[J]. Journal of Materials Chemistry, 1999, 9(10): 2671-2674.

[22] HAKUTA Y, HAGANUMA T, SUE K, et al. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water[J]. Materials Research Bulletin, 2003, 38(7): 1257-1265.

[23] OTSU J, OSHIMA Y. New approaches to the preparation of metal or metal oxide particles on the surface of porous materials using supercritical water: development of supercritical water impregnation method[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 33(1): 61-67.

[24] LI B, HAKUTA Y, HAYASHI H. Hydrothermal synthesis of $KNbO_3$ powders in supercritical water and its nonlinear optical properties[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(3): 254-259.

[25] HAKUTA Y, URA H, HAYASHI H, et al. Effect of water density on polymorph of $BaTiO_3$ nanoparticles synthesized under sub and supercritical water conditions[J]. Materials Letters, 2005, 59(11): 1387-1390.

[26] LEE J W, TEJA A S. Characteristics of lithium iron phosphate ($LiFePO_4$) particles synthesized in subcritical and supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2005, 35(1): 83-90.

[27] XU C B, LEE J W, TEJA A S. Continuous hydrothermal synthesis of lithium iron phosphate particles in subcritical and supercritical water[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2008, 44(1): 92-97.

[28] ZHAO D, WU X, GUAN H, et al. Study on supercritical hydrothermal synthesis of $CoFe_2O_4$ nanoparticles[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2007, 42(2): 226-233.