

技术进展

高浓度有机废水发酵法制取氢气技术

李永峰,任南琪,胡立杰

(哈尔滨工业大学 市政环境工程学院,黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:利用两相厌氧高浓度有机废水处理的产酸相制取氢气技术引起世界的普遍关注。介绍了厌氧发酵生物制氢系统的产氢机理、工艺流程与设计、工程控制参数等许多技术问题。认为发酵产氢微生物有丁酸型发酵、乙醇型发酵和甲酸裂解等 3 种产氢代谢途径。工艺设计以活性污泥的混合培养为主要形式,也发展了细菌的纯培养或辅之细胞固定化工艺。目前已经分离出肠杆菌属(*Enterobacter*)、梭状芽孢杆菌属(*Clostridium*)、柠檬酸菌属(*Citrobacter*)和新型乙醇型发酵产氢细菌等菌属的发酵产氢细菌,这些菌种除了可以纯培养制氢外,还可以进行投入反应系统进行生物强化和细胞固定化技术应用。乙醇型发酵生物制氢理论(双碳发酵产氢学说或理论)指导下发酵法混合培养生物制氢工艺已分别进行了小试和中试,并将进入生产示范工程阶段。

关键词:制氢;发酵;产氢机理;工艺设计;工程控制

中图分类号:X172;X703.1

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2005)03-0010-04

Fermentative biological production of hydrogen by digesting high strength organic waste water

LI Yong-feng, REN Nan-qi, HU Li-jie

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: It is a hot research field that biological hydrogen can be produced by digesting high-strength organic wastewater in the acidogenic phase of two-phase anaerobes in the world. The research for hydrogen-producing mechanism, process scheme and design, engineering control in practice on fermentative biological hydrogen production is reviewed. There are three types of fermentative hydrogen-producing metabolic pathways which are butyric acid fermentation, ethanol fermentation and formic acid scission reaction in fermentative hydrogen-producing microorganism. The main process is mixed culture by activated sludge. The processes of pure culture and immobilized cell are developed. The bacteria of genera of *Enterobacter*, *Clostridium*, *Citrobacter* and the new type of fermentative hydrogen-producing bacteria with the ethanol-fermentation are isolated in the world. The germplasm can be used such as in pure culture, cell immobilization and bioaugmentation. The mixed culture for fermentative hydrogen production under the guidance of the ethanol-type fermentative biohydrogen-producing theory has been established and will be applied in the demonstration factory.

Key words: hydrogen production; fermentation; hydrogen-producing mechanism; process design; engineering control

氢气作为一种无污染、可再生的理想燃料,已在世界范围内得到重视。生物制氢技术可以利用高浓度有机废水或其他生物质能制取氢气,反应条件温和,具有开发新能源、节省能量消耗及净化环境的重要意义^[1-2]。目前主要的制氢方法包括物理化学方法和生物方法。物理化学方法主要有水电解法、热化学法、光化学法、等离子化学法等,这些方法均需耗费大量能量。利用高浓度有机废水进行生物制氢,实质是产氢产酸发酵细菌对有机物质的发酵过程,将有机物质分解为有机酸(乙酸、丁酸等)和乙醇等产物,同时释放出发酵气体 H_2 和 CO_2 。直到 20

世纪 90 年代^[3],发酵法生物制氢技术的实用性及可行性才得到高度重视。人们开始从获取氢能的角度进行各种生物制氢和产氢技术的研究^[4]。笔者着重介绍利用富含碳水化合物的有机废水(物)发酵制取氢气的新技术。

1 细菌发酵产氢机理

1.1 丁酸型发酵产氢途径^[5]

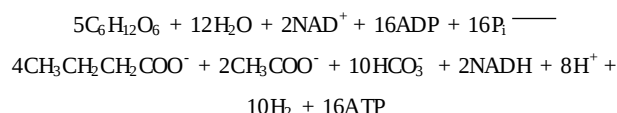
发酵中主要末端产物为丁酸、乙酸、 H_2 、 CO_2 和少量的丙酸。丁酸型发酵主要是在梭状芽孢杆菌属(*Clostridium*)的作用下进行的,如丁酸梭状芽孢杆菌

收稿日期:2004-10-08;修回日期:2005-01-17

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2002AA001034)

作者简介:李永峰(1961-),男,副教授,博士生,主要从事环境工程与生物能源研究;任南琪(1959-),男,教授,博士生导师,长江学者特聘教授,主要从事废水处理工程和环境生物技术研究,通讯联系人,0451-86282110, jidx3@public.hl.hl.cn。

(*C. butyricum*) 和酪丁酸梭状芽孢杆菌 (*C. tyrobutyricum*)。从丁酸型发酵的末端产物平衡分析,丁酸与乙酸物质的量比约为 2:1,其反应式如下:



1.2 乙醇型发酵产氢途径

任南琪等^[5-6]对产酸反应器内生物相观察发现发酵气体中存在大量 H_2 , 这一发酵并非经典的酵母菌属等将碳水化合物经糖酵解生成乙醇, 他们将这一发酵类型称作乙醇型发酵, 主要末端发酵产物为乙醇、乙酸、 H_2 、 CO_2 及少量丁酸。这一发酵类型中, 通过如图 1 所示的发酵途径产生乙醇。从发酵稳定性及总产氢量等方面综合考察, 乙醇型发酵仍不失为一种较佳的厌氧发酵及产氢途径。考虑到乙酸和乙醇在体系内和细胞内的相互转换, 我们也可以称乙醇型发酵理论为“双碳发酵产氢学说或理论”^[7]。目前, 纯菌种分离鉴定和代谢分析为这种理论找到了物质基础^[8]。

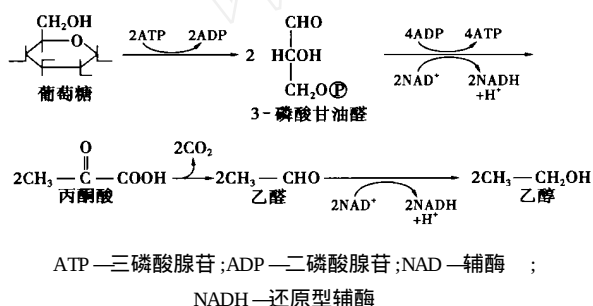


图 1 细菌乙醇型发酵产氢途径

1.3 甲酸裂解产氢途径

以大肠杆菌产氢为代表, 主要通过甲酸裂解产

生氢气^[9]。目前已经有工遗传操作改良甲酸裂解途径的代谢工程研究报道, 产氢量提高 12%。方法是利用基因敲除技术, 限制了乳酸脱氢酶的活性。

1.4 最适液相末端发酵产物的选择

从乙醇、乙酸和丁酸的产生途径来看, 大多数发酵细菌均是将丙酮酸经脱羧产生乙酰 CoA 的同时, 释放 H_2 。而丙酸和乳酸发酵均不产生 H_2 。由此可见, 作为产酸相和作为生物制氢系统的最适液相末端发酵产物相同, 均可选择乙酸、乙醇及丁酸。也就是说可选择乙醇型发酵或丁酸型发酵。乙醇型发酵的最适末端发酵产物的稳定性较好, 工程控制条件易获得, 同时, 乙醇型发酵可承受较大的有机负荷, 有机物处理能力较高^[10]。所以, 在工程应用中选择乙醇型发酵较适宜。

2 发酵法生物制氢工艺与工程控制

2.1 工艺设计

活性污泥法利用生物厌氧产氢-产酸发酵过程制取氢气, 同时可以作为污水、废水的二相厌氧生物处理工艺的产酸相。污泥接种后进行驯化, 发酵废水为废糖蜜或其他含碳水化合物的有机废水, 辅助加入氮磷配制而成的作用底物, 使反应器进入乙醇型发酵状态, 进行连续流的氢气生产^[3, 11-13]。采用分批发酵与连续流固定化细胞生物制氢报道很多。目前利用琼脂凝胶、多孔玻璃珠、椰子壳纤维等包埋 *Rhodobacter sphaeroides*、*Enterobacter aerogenes*、*Enterobacter cloacae* 等菌株的产氢试验^[14-16], 产氢率都有所提高。王相晶系统全面地研究了产氢发酵细菌的细胞包埋技术^[17], 采用间歇和连续流方式进行的菌株 B49 产氢试验, 两种方式都可以提高氢气的转化

(上接第 9 页)

国有资产保值增值、重大问题的决策, 如对外投资、对外贷款和对外担保等, 不干预子公司的日常生产经营决策。母公司对子公司要建立一套行之有效、符合自身实际的考评制度, 分配、监督、激励与约束制度。考评制度要以业绩考核为主, 加强监督, 母公司对子公司要定期进行审计, 力图全面地掌握每一个单位的真实情况, 在此基础上做到分配与激励以业绩为主, 公平透明, 真正奖勤罚懒, 树立实事求是、不断进取的良好工作作风。

(2) 企业内部管理要制度化

企业内部管理的制度化、规范化, 是建立在完善的制度之上的。首先要建立起一套外部符合法律法

规和规则, 内部符合自身实际的完善的管理制度; 其次是制度面前人人平等, 无论谁违反制度都要按制度处罚, 在制度面前不存在特殊利益群体, 更不存在特殊利益的个人; 然后是规范决策, 重大问题的决策做到真正按程序办, 不能走过场, 要避免个人说了算, 减少个人因素的作用, 减少个人对企业的制约和影响。

规范管理的问题是每一个企业都普遍面临的问题, 是一个共性问题。但是, 在规范管理方面, 各家所遇到的制约因素各不相同。在法人治理结构方面、制度建设方面以及完善和执行制度方面, 各企业应根据自己的实际突出重点地推进。在推进中完善, 在完善中推进, 逐步形成规范管理的有效机制。

率和产氢速率,缩短水力停留时间。反应器采用流化床、膨化床、固定填充床、搅拌槽等。目前,也有产氢菌纯培养制氢工艺的报道。

2.2 工程控制

产酸相乙醇型发酵的出现是生物发酵产氢的最佳运行状态的标志,因此,产酸相乙醇型发酵的最佳控制参数,同时也是有机废水发酵法生物制氢的最佳控制参数。其中温度、pH 值、氧化还原电位、水力停留时间、碱度的影响较大^[11]。

当调节温度在 35 ~ 38 时,反应器中的厌氧活性污泥和微生物菌群具有最强的发酵与繁殖速度,其有机物酸化率及产气率达到最大。温度对发酵末端产物组成几乎没有影响^[11,13]。

pH 值在 4.0 ~ 5.0 时,发酵末端产物中以乙醇、乙酸含量最高,呈现典型的乙醇型发酵。在 4.4 < pH < 5.0 时,末端产物中也含有一定量的丙酸和乳酸,它们潜藏着使后续处理单元产甲烷相的丙酸积累,造成酸化导致运行失败的可能性。当 4.0 < pH < 4.5 时,发酵产物以乙醇、乙酸、丁酸为主,它们都是理想的目的副产物。若 pH < 4.0,由于有机酸的大量积累可使反应器出现过酸状态,此时其酸化率、产气率急骤下降,细菌的产氢生理生化代谢过程受到严重抑制。因此,乙醇型发酵的最佳 pH 值应为 4.0 ~ 4.5^[18]。

可以采取加入还原剂如维生素 C、H₂S 或含巯基的化合物(如半胱氨酸、谷胱甘肽等),以降低反应

体系中的氧化还原电位值。如果要得到高的氧化还原电位值,最好的办法是通入空气,提高氧的分压,也就提高了氧化还原电位值。

有机物在反应器中的停留时间直接制约着产氢代谢过程。根据产氢能力和悬浮物截留能力,生物制氢反应器的水力停留时间维持在 4 ~ 6 h 较为适宜^[11]。

试验结果表明,在高有机负荷运行条件下,进水碱度(以 CaCO₃ 计)应大于 300 mg/L,则可保证乙醇型发酵的最适 pH 值为 4 ~ 4.5;当进水碱度小于 300 mg/L 时,出水 pH 值有可能降至 4.0 以下,使微生物代谢活力迅速下降,发酵产氢作用将受到极大限制。调节进水碱度可采用投加 NaHCO₃、NaOH、Na₂CO₃ 或石灰乳等方法,其中以投加石灰乳为佳^[3,11,13]。

3 发酵生物制氢的细菌学基础

3.1 发酵产氢细菌的分离选育

目前,人们主要通过形态特征、生理生化与 16srDNA 碱基顺序测定等技术进行产氢细菌的鉴定。分离工作的成败取决于培养基的设计和目的菌的来源选择。李永峰等^[19]系统地研究了产氢发酵厌氧细菌的厌氧操作、培养基配制和培养条件,并提出了培养瓶平板培养法。为了解决发酵法产氢率低的问题,国内外研究者纷纷进行产氢细菌的分离和筛选工作,以期获得高效的产氢菌种。表 1 总结了国际上已分离出的产氢细菌及其产氢能力。

表 1 国外产氢发酵细菌的产氢速率及产氢量

细菌名称	细菌种属及编号	碳源	产氢速率 / mL h ⁻¹	产氢能力	文献
产气肠杆菌	<i>Enterobacter aerogenes</i> E. 82005	糖蜜废水	291.2	2.2 ~ 3.5 mol/ mol (蔗糖)	[20 - 21]
		葡萄糖	850	0.73 mol/ mol (葡萄糖)	
	<i>Enterobacter aerogenes</i> HO-39	蔗糖		1.89 mol/ mol (蔗糖)	[22 - 23]
		淀粉		27 mL/L (培养基)	
拜式梭菌	<i>Enterobacter aerogenes</i> HU-101	纤维素		6 mL/L (培养基)	
		葡萄糖	694.4	0.50 ~ 0.65 mol/ mol (葡萄糖)	[24]
	<i>Clostridium beijerinckii</i> AM21B	葡萄糖		344.0 mL/ g (COD)	[25]
		蔗糖		379.4 mL/ g (COD)	
丁酸梭菌	<i>Clostridium butyricum</i> IFO3847	淀粉		230.3 mL/ g (COD)	
	<i>Clostridium butyricum</i> IFO13949	葡萄糖	703		[26]
	<i>Clostridium butyricum</i> LMG7-11	葡萄糖	1150	1.9 mol/ mol (葡萄糖)	
巴氏梭菌	<i>Clostridium pasteurianum</i> DSM525	葡萄糖		189.6 mL/ g (COD)	
	<i>Clostridium</i> sp. NO. 2	葡萄糖		22.166 mL/ g (COD)	[26]
梭菌属	<i>Clostridium</i> sp. NO. 2	葡萄糖		1.45 mol/ mol (葡萄糖)	[27]
热纤维梭菌	<i>Clostridium thermocellum</i> YS	纤维素		56.7 mL/ g (COD)	[26]
阴沟肠杆菌	<i>Enterobacter cloacae</i> T-BT08	葡萄糖	1388.8		[16]

注: 每升培养基的产氢速率。

Kumar 等^[16]从树叶榨出物中分离到一株阴沟肠杆菌 (*Enterobacter cloacae* T-BT08), 每克干细胞的最大产氢速率可达 29.63 mmol/ h。任南琪等^[28]分

出产氢菌 B49, 每克干细胞的产氢速率为 25.00 mmol/ h, 李永峰等^[29]分离到一株产氢细菌 *Rennanqilyf* 3, 每克干细胞的产氢能力为 31.80 mmol/ h。我国

所分离到的产氢菌种是目前国际上所发现的具有最高产氢能力的发酵细菌类群之一^[29]。Oh 等^[30]发现了柠檬酸菌属 (*Citrobacter* sp. Y 19) 的一个种,每克干细胞的产氢速率达到 27.1 mmol/h。

3.2 产氢细菌的工程应用

为了提高产氢细菌的生物量和产氢能力,人们利用一些微生物载体或包埋剂,对产氢细菌的细胞固定化技术进行了一系列的研究^[8,12-13,17,19]。Yokoi 等^[20,25]对产气肠杆菌 HO-39 菌株进行了连续流产氢研究。在非固定化条件下,获得了 120 mL/(L·h) 的产氢速率;菌体采用琼脂凝胶作固定基质,最大产氢率提高到 240 mL/(L·h);采用多孔玻璃作附载体,产氢速率提高到 850 mL/(L·h),较非固定化细胞产氢速率提高了 7 倍。细胞固定化技术的使用,使反应系统的产氢速率和运行稳定性有了很大提高。但是,固定化技术的复杂性、巨大的工作量以及高昂的制氢成本决定了该技术的应用局限性。

利用混合菌种,特别是利用厌氧活性污泥制取氢气的研究,是笔者所在课题组研究的重点,并取得了巨大成功^[3],目前完成了实验室小试和中试,正在进行国家生产示范工程的建设,最终将实现商业化运营。该技术不存在纯菌种系统存在的杂菌污染问题。若利用的混合菌种为厌氧活性污泥,则可以通过它的培养形成沉降性能良好的絮体,避免菌体在连续流状态下的流失,运行操作简单,便于管理,提高了生物制氢工业化生产的可行性。采用生物强化技术,通过向废水处理系统中直接投加从自然界中筛选的优势菌种或通过基因重组技术产生的高效菌种,以改善原处理系统的能力,达到对某一种或某一类有害物质的去除或某方面性能的优化目的^[12]。

4 结语

生物制氢技术通过发酵或光合微生物的作用,将有机物分解获得氢气。生物制氢与传统的物理化学方法相比,有清洁、节能等许多突出的优点。发酵法生物制氢工艺主要包括以下几个步骤:以厌氧污泥和好氧污泥为种泥,可进行或不进行预处理,预处理的目的是获得芽孢梭菌属的细菌生产氢气,产氢效率较低;控制生产运行温度为 35~38℃,pH 值为 4.0~6.0,水力停留时间为 4~6 h,采用富含碳水化合物底物或有机废水,投加充足的磷、氮源,并吹脱溶解氧;通过监测发酵液中乙醇和乙酸的含量来防止乙酸—丁酸—氢气代谢途径的偏离,并防

止制氢工艺中出现产芽孢菌的干扰。可以认为,在任南琪等^[6]乙醇型发酵生物制氢理论指导下的发酵法生物制氢技术,是各种生物制氢系统中最有前途的工艺之一。

参考文献

- [1] Lopes Pinto F A, Troshina O, Lindblad P. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(11-12): 1209-1215.
- [2] Levin D B, Pitt L, Love M. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(2): 173-185.
- [3] 任南琪. 有机废水处理生物产氢原理与工程控制对策研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨建筑大学, 1993.
- [4] Hawkes F R, Dinsdale R, Hawkes D L, et al. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2002, 27(11-12): 1339-1347.
- [5] 任南琪, 王宝贞. 有机废水发酵法生物制氢技术——方法与原理[M]. 哈尔滨: 黑龙江科学技术出版社, 1994.
- [6] Ren N Q, Wang B Z, Huang J L. [J]. Biotechnology and Bioengineering, 1997, 54(5): 428-433.
- [7] 任南琪, 李永峰, 郑国香, 等. [J]. 地球科学进展, 2004, 19(增刊): 537-541.
- [8] Li Y F, Ren N Q, Yang C P, et al. Biohydrogen production behaviour and molecular characterization of a new species of anaerobic bacterium [A]. In: Guiot S R. Anaerobic Digestion 2004: Proceedings of the 10th World Anaerobic Conference [C]. Montreal, Canada, 2004, Volume 2: 648-653.
- [9] Sode K, Watanabe M, Makimoto H, et al. [J]. Applied Biochemistry and Biotechnology, 1999, 77-79: 317-323.
- [10] 任南琪, 王爱杰. 厌氧生物技术原理与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 212-275.
- [11] 李建政, 任南琪, 林明, 等. [J]. 太阳能学报, 2002, 23(2): 252-256.
- [12] 秦智. 生物制氢反应器发酵类型控制对策及生物强化作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.
- [13] 刘敏. 产氢-产甲烷两相厌氧工艺运行特性研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2004.
- [14] Zhu H, Suzuki T, Tsygankov A A, et al. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1999, 24(4): 305-310.
- [15] Yokoi H, Ohkawara T, Hirose J, et al. [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997, 83(5): 481-484.
- [16] Kumar N, Das D. Biological hydrogen production in a packed bed reactor using agroresidues as solid matrices[A]. In: Proceedings of the 13th World Hydrogen Energy Conference [C]. Beijing: Science Press, 2000. 364-369.
- [17] 王相晶. 发酵产氢细菌 B49 生理特性及其固定化应用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2003.
- [18] 任南琪, 李永峰, 丁杰, 等. 发酵生物制氢工艺中的细菌学研究进展[A]. 见: 贺延龄, 顾兆林, 陈杰. 西部开发与可持续发展之环境保护——第九届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集[C]. 西安: 西安交通大学出版社, 2004. 830-833.

(下转第 15 页)



这里 AH 是加氢产物(环烷烃)。芳烃化合物的平衡浓度可近似表示为:

$$\frac{y_A}{y_A + y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_a \times (p_{H_2})^n} \quad (2)$$

式中, y_A 和 y_{AH} 分别为芳烃和环烷烃摩尔分率, K_a 为平衡常数, p_{H_2} 为氢分压。在这一方程的推导中, 假设了 A 和 AH 的液相活度因子和逸度相等, 而且在加氢条件下, 氢气的活度系数及其逸度对总压之比都为 1。

从动力学和热力学方面分析可知, 高压有利于降低芳烃的平衡浓度, 获得较高的芳烃转化率。同时, 芳烃加氢反应是一个强放热反应, K_a 随反应温度的升高而减小, 芳烃的平衡浓度则随温度的升高而增加, 低温有利于芳烃加氢反应进行, 能使更多的苯、甲苯转化成为饱和的环己烷和甲基环己烷。所以加氢脱芳烃最好选择中低压条件, 并选择远离热力学平衡的较低温度条件进行^[5]。然而从动力学的角度分析, 升高温度能够同时加快正反应速度和逆反应速度, 因而应选择适宜的反应温度^[6]。表 1 为不同反应条件下芳烃加氢的动力学参数^[4]。

表 1 硫化态 Ni-W/Y-Al₂O₃ 催化剂上芳烃加氢的动力学参数

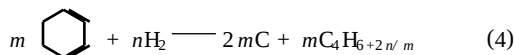
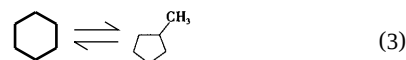
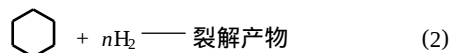
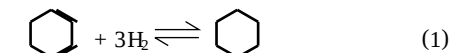
芳香化合物类型	拟反应速率常数/ min^{-1}			活化能 A/ kJ mol^{-1}	$\ln(A/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
	340	360	380		
烷基苯	0.33 ± 0.01	0.54 ± 0.05	0.66 ± 0.09	57 ± 13	10.1 ± 2.5
环烷基苯	0.31 ± 0.03	0.45 ± 0.10	0.53 ± 0.09	44 ± 9	7.5 ± 1.6
二环烷基苯	0.25 ± 0.05	0.34 ± 0.14	0.39 ± 0.09	39 ± 10	6.2 ± 1.9
芳香碳	0.30 ± 0.06	0.44 ± 0.09	0.50 ± 0.11	44 ± 11	7.5 ± 1.2

注: 用¹³C核磁共振谱测量。

苯加氢生成环己烷伴随着若干副反应:

(上接第 13 页)

- [19] 李永峰, 任南琪, 李建政, 等. 发酵产氢细菌分离培养技术的改良[A]. 见: 严陆光, 崔戎强. 21 世纪太阳能新技术[C]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003. 814 - 818.
- [20] Tanisho S, Ishiwata Y. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1994, 19(10): 807 - 812.
- [21] Tanisho S, Ishiwata Y. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 1995, 20(7): 541 - 545.
- [22] Yokoi H, Ohkawara T, Hirose J, et al. [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1995, 80(6): 571 - 574.
- [23] Yokoi H, Tokushige T, Hirose J, et al. [J]. Journal of Fermentation and Bioengineering, 1997, 83(5): 481 - 484.
- [24] Yokoi H, Maeda Y, Hirose J. [J]. Biotechnology Techniques, 1997, 11(6): 431 - 433.



其中反应(2)在高温条件和第 族金属催化剂或具有酸性的双功能催化剂作用下才能发生; 反应(3)为酸催化反应, 提高温度有利于该反应进行; 反应(4)则是在气相中发生, 催化剂为第 族金属, 提高温度和降低压力有利于反应进行。从以上分析可知, 采用非酸性载体、选择较低反应温度、较高反应压力对提高芳烃加氢反应选择性有利。

2 芳烃加氢催化剂及工艺研究

目前, 国内外使用的芳烃加氢催化剂主要分为两类: 一类是贵金属型催化剂, 是以第 族 Pt、Pd 等贵金属为催化剂活性组分、氧化铝为载体制备而成, 这种催化剂加氢活性很高, 但易被砷、酸性硫等物质毒化, 导致使用周期短, 再生频率高; 另一类是以 Ni 为代表的非贵金属催化剂, 其金属质量分数为 10 % 左右, 常以氧化态或硫化态形式存在, 其活性相对较低, 但价格低廉, 对砷等杂质敏感性较弱。上述两类催化剂中, 单位表面金属的加氢活性比为 $k(\text{Pt})/k(\text{Ni})/k(\text{Pd}) = 18/7/1$ (k 为化学反应速率常数), Pt 的活性是 Ni 的 2.6 倍。因而, 工业上常常综合考虑催化加氢活性及其成本和经济效益的问题以选择适宜的催化剂。

2.1 贵金属脱芳烃催化剂及工艺的研究

国内外对于加氢脱芳烃高抗硫贵金属催化剂及其工艺进行了大量研究。其中两段加氢工艺是研究

- [25] Okamoto M, Mlyahara T, Mizuno O, et al. [J]. Water Science and Technology, 2000, 41(3): 25 - 32.
- [26] Rachman M A, Nakashimada Y, Kakizono T, et al. [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 1998, 49(4): 450 - 454.
- [27] Taguchi F, Mizukami N, Yamada K, et al. [J]. Canadian Journal of Microbiology, 1995, 41: 536 - 540.
- [28] 任南琪, 林明, 马汐平, 等. [J]. 太阳能学报, 2003, 24(1): 80 - 84.
- [29] 李永峰, 任南琪, 李建政, 等. 生物制氢反应器中几株产氢发酵细菌的分离与鉴定[A]. 见: 贺延龄, 顾兆林, 陈杰. 西部开发与可持续发展之环境保护——第九届海峡两岸环境保护学术研讨会论文集[C]. 西安: 西安交通大学出版社, 2004. 834 - 837.
- [30] Oh Y K, Seol E H, Kim J R, et al. [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2003, 28(12): 1353 - 1359.