

Ni-Fe/坡缕石催化水蒸气重整杏核热解焦油制氢

于建华, 袁红艳, 徐绍平, 杨小芹, 刘淑琴
(大连理工大学化学工艺系, 116012, 辽宁大连)

摘要: 以坡缕石为载体用共沉淀法制备了 Ni-Fe/坡缕石催化剂, 考察了不同煅烧温度、反应温度、水碳摩尔比条件下该催化剂对杏核热解焦油水蒸气重整制富氢气体的性能, 采用扫描电镜、比表面积分析以及 X 射线衍射仪, 对 Ni-Fe/坡缕石催化剂进行了结构表征, 并与其他 3 种生物质气化催化剂(石英砂, 白云石, 商业镍基催化剂 Z409)进行了对比. 结果表明, Ni-Fe/坡缕石催化剂具有良好的低温活性和抗积碳能力, 在 500 °C、质量空速为 0.62 h⁻¹ 和水碳摩尔比为 4.3 的条件下, 碳转化率达到 92.1%, 在连续 5 h 的实验中未发现失活现象, 而相同条件下 Z409 催化剂的活性寿命仅为 90 min.

关键词: 焦油; 生物质油; 水蒸气重整; 镍基催化剂; 坡缕石

中图分类号: TK6 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2008)08-1049-05

Steam Reforming of Apricot Stone Pyrolysis Tar for Hydrogen with Ni-Fe/Attapulgite as Catalyst

YU Jianhua, YUAN Hongyan, XU Shaoping, YANG Xiaoqin, LIU Shuqin
(Department of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China)

Abstract: Steam reforming of apricot stone pyrolysis tar for hydrogen-rich gas production is carried out over Ni-Fe/attapulgite catalysts prepared with co-precipitation method. The effects of calcination temperature, steam/carbon molar ratio, and reaction temperature on the catalytic activity of catalyst are investigated. The catalyst is characterized by SEM, BET, and XRD techniques. Three other catalysts (silicon sand, natural dolomite and Ni-based catalysts Z409) are also tested for comparison. It is shown that the Ni-Fe/attapulgite catalyst is endowed with excellent low temperature activity and anticoke ability. A 92.1% C-conv. can be obtained at 500°C, tar liquid space velocity of 0.62 h⁻¹, steam/carbon molar ratios of 4.3. No obvious deactivation of the catalyst is observed during 5 h sequential test. Under the same conditions, the catalytic activity of the Z409 catalyst decreases significantly after 90 min reaction.

Keywords: tar; bio-oil; steam reforming; Ni-based catalyst; attapulgite

随着化石能源的日益枯竭, 生物质可再生能源的利用越来越受到人们的关注^[1]. 其中, 生物质气化制氢技术因结合了可再生能源和清洁能源载体(氢能)的优点而成为一种十分有发展前景的技术^[2-4], 然而在气化过程中不可避免地伴随着焦油的产生. 焦油因在低温下冷凝、聚集而导致设备腐蚀、堵塞和能量的损失, 如何高效去除焦油、净化产气成为生物

质气化技术能够广泛应用的瓶颈^[5-6]. 在众多的焦油去除技术中, 以催化水蒸气重整焦油最为有效, 相关催化剂如白云石、碱金属和镍基催化剂等已得到广泛研究. 结果表明, 催化剂的积碳是导致催化剂失活的主要原因^[7-12]. 此外, 催化温度也不宜太高, 在固定床中最适宜的温度为 500~600 °C, 因为这几乎不需额外加入热量, 故使得该项技术更具有经济上的

可行性. 本文选用坡缕石为催化剂载体,以镍和铁为活性组分尝试开发一种 Ni-Fe/坡缕石^[13]催化剂,并考察其在低温下的活性和抗积碳能力.

1 实验部分

1.1 杏核热解焦油

反应所用的焦油是由杏核经 60 min 加热到 700 °C 热解得到的黑色黏稠状液体产物. 在旋转蒸发仪上去除水分后的分析结果表明,其中含有 37.97% C、6.264% H、44.03% O、1.227% N(质量分数)及少量的 Cl、S 及碱金属元素. 本实验中焦油的化学式可用 $\text{CH}_{1.98}\text{O}_{0.87}\text{N}_{0.02}$ 来表示,密度为 1.12 g/mL.

1.2 催化剂制备

实验选用精制 250~350 目的坡缕石(又名凹凸棒石黏土)粉体为原料,其元素组成见表 1.

表 1 坡缕石的元素分析

$w/\%$									
SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	MnO	SO ₃
54.4	16.3	10.3	9.96	6.58	0.896	0.831	0.298	0.147	0.057

首先,将坡缕石用 1~2 倍体积的 1.2 mol/L 的盐酸溶液浸泡 10 h,后用去离子水洗涤至呈中性备用. 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 配制成混合金属盐水溶液,将 KOH 配制成水溶液作为沉淀剂. 在装有一定量的去离子水的容器中,在连续强力搅拌的条件下,缓慢地将上述配好的金属盐溶液和沉淀剂并流连续滴加到反应容器内,并控制 pH 值在 9~10,滴加完毕后形成一种浅黄褐色的絮状悬浮液. 将 HCl 处理过的坡缕石加入到上述悬浮液中,继续搅拌 2~4 h 后,静止老化 8~12 h. 下层沉淀溶液经过滤、干燥得浅黄褐色滤饼,分别在 600、700、800 °C 下煅烧 3 h 后,粉碎成 40~60 目,即为实验所用催化剂,其元素组成见表 2.

表 2 Ni-Fe/坡缕石催化剂的元素组成

$w/\%$									
NiO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	MnO
35.0	33.5	12.3	7.81	2.99	1.60	0.560	0.068	0.065	0.065

Z409 催化剂由齐鲁石化提供,是一种以钾为助剂的镍铁复合金属催化剂,主要用于石脑油烃类蒸气重整制氢,其组成的质量分数分别为 33.3%NiO,

17.5% Al₂O₃, 14.7% CaO, 9.25% SiO₂, 7.70% MgO, 7.57% K₂O, 7.35% Fe₂O₃ 和 1.59% La₂O₃, 同样将该催化剂粉碎到 40~60 目,作为对比实验催化剂.

1.3 活性评价

催化剂活性评价采用常压固定床反应器. 反应物杏核焦油及水由载气 N₂ 带入,经细管喷射到反应器管上部后汽化进入催化剂床层. 液相产物及水收集于冰水浴中的锥形瓶内,气相产物用气相色谱(GC-920, 5A mol. Sieve, GDX-104)进行检测分析. 焦油的碳转化率由产气中碳的量与进料中碳的量的比值计算.

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

2.1.1 不同催化剂的活性比较 图 1 为使用不同催化剂时产气量随反应时间的变化图,表 3 为反应 60 min 时的取样分析结果,其中产气组成中去除了 N₂,碳转化率为摩尔分数,从中可以看出,500 °C 下焦油自身热解产气量很小(石英砂作为空白实验),白云石在低温下没有催化作用. 从图 1 可以看出,自制 Ni-Fe/坡缕石催化剂的活性和稳定性都明显好于 Z409 催化剂,在反应的气氛下可以实现自还原,还原时间约为 20 min.

表 3 不同催化剂的活性比较

催化剂	石英砂	白云石	Z409	Ni-Fe/坡缕石
产气量/mL · min ⁻¹	2.2	2.2	34.9	43.5
$\varphi(\text{H}_2)/\%$	31.7	29.6	70.9	69.1
$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	6.4	12.3	1.4	0.5
$\varphi(\text{CO})/\%$	33.6	31.2	5.5	3.5
$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	26.8	25.8	22.1	26.8
$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)/\%$	1.5	1.1	0.0	0.0
碳转化率/%	10.5	10.8	69.5	92.1

注:反应条件为 焦油 1.1 mL/h; N₂ 50 mL/min; 催化剂 2.0 g; 水碳摩尔比 4.3; 60 min 时取样; 反应温度 500 °C.

2.1.2 反应温度的影响 表 4 列出了不同反应温度下催化剂的催化效果. 从中可以看出,当反应温度上升到 500 °C 时,自制催化剂就达到了很大的活性,600 °C 时活性虽有增加但不是很明显. 对比自制催化剂和 Z409 催化剂可以看出,500 °C 时自制催化剂活性明显好于 Z409 催化剂,而 600 °C 时从图 2 可以看出,二者虽在前 90 min 内活性相同,但 Z409 催化

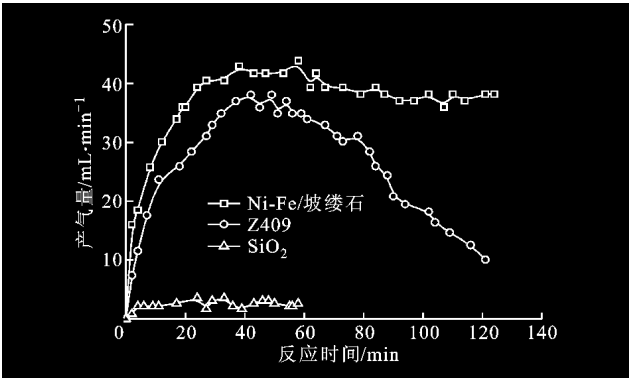


图 1 500 °C 下不同催化剂产气量随时间的变化

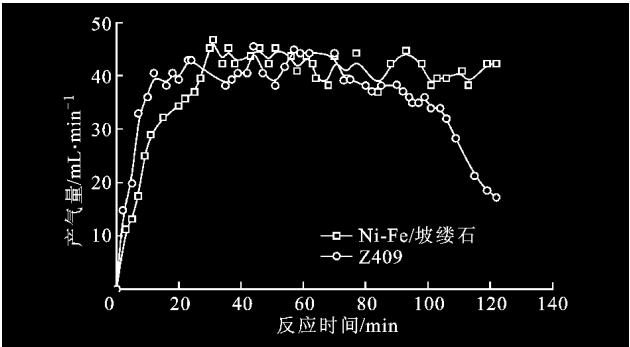


图 2 600 °C 下不同催化剂产气量随时间的变化

剂失活较快,说明 600 °C 下自制催化剂稳定性也好于 Z409 催化剂。

表 4 不同反应温度对催化剂性能的影响

催化剂	Ni-Fe/ 坡缕石	Ni-Fe/ 坡缕石	Ni-Fe/ 坡缕石	Z409
反应温度/°C	450	500	600	600
产气量/mL·min ⁻¹	2.2	43.5	43.0	43.2
$\varphi(\text{H}_2)/\%$	30.5	69.1	68.1	68.2
$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	10.7	0.5	0.7	0.3
$\varphi(\text{CO})/\%$	31.9	3.5	5.2	3.2
$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	24.6	26.8	26.0	28.4
$\varphi(\text{C}_2\text{H}_4)/\%$	2.1	0.0	0.0	0.0
碳转化率/%	10.8	92.1	94.3	94.7

注:反应条件为焦油 1.1 mL/h; N₂ 50 mL/min; 催化剂 2.0 g; 水碳摩尔比 4.3; 40 min 时取样。

2.1.3 煅烧温度对催化剂活性的影响 表 5 列出了不同煅烧温度下的催化剂的催化效果。从中可以看出催化活性随着煅烧温度的升高而下降,从图 3 可以看出催化剂的稳定性也显著下降。结合表 7 列出的比表面积结果,分析可能是催化剂发生了烧结或载体结构坍塌。与 Z409 的比表面积数据和不同温度下的活性比较,我们推测大比表面积导致更多

的活性中心在低温下起到了很大的作用,然而这种作用在高温时变得不是很明显。

表 5 煅烧温度对催化剂活性的影响

催化剂	Ni-Fe/ 坡缕石	Ni-Fe/ 坡缕石	Ni-Fe/ 坡缕石	Z409
煅烧温度/°C	600	700	800 [#]	
产气量/mL·min ⁻¹	41.7	35.0	25.8	34.1
$\varphi(\text{H}_2)/\%$	70.10	69.78	73.52	71.84
$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	0.96	1.02	0.57	1.40
$\varphi(\text{CO})/\%$	3.32	7.72	4.46	7.11
$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	25.62	21.48	21.45	19.65
碳转化率/%	94.1	79.9	51.6	72.5

注:反应条件为焦油 1.0 mL/h; N₂ 44 mL/min; 催化剂 2.0 g; 水碳摩尔比 4.7; 60 min 时取样 (# 为 20 min); 反应温度 500 °C。

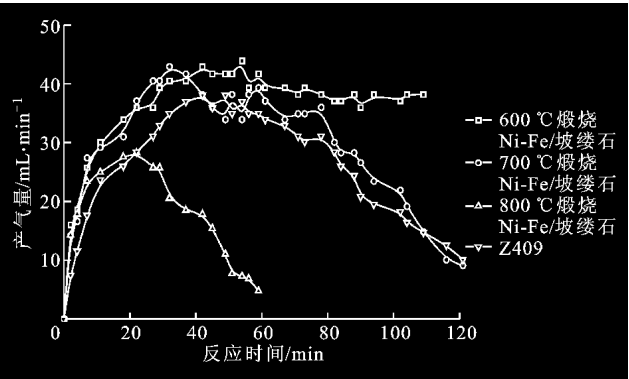


图 3 不同煅烧温度下的催化剂的产气量随时间的变化

2.1.4 水碳摩尔比的影响 表 6 列出了不同水碳摩尔比对反应结果的影响。从中可以看出,产气量和碳转化率都随着水碳摩尔比的增大而增大。当水碳摩尔比从 1.8 增加到 3.5 时,产气量明显升高,产气中 H₂ 增加而 CO 和 CH₄ 下降。当水碳摩尔比从 3.5 增加到 4.7 时,产气量升高不是很明显,由此可以看出 3.5 是一个转折点。此外,从产气中可以看出 CO 的含量均很少,估计可能是催化剂中的 Fe₂O₃ 起到了催化 CO 中温变换反应的结果。

表 6 水碳摩尔比对催化剂活性的影响

水碳摩尔比	4.7	3.5	2.6	1.8
产气量/mL·min ⁻¹	41.7	41.3	36.2	32.9
$\varphi(\text{H}_2)/\%$	70.10	72.34	71.95	68.78
$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	0.96	0.67	1.99	3.44
$\varphi(\text{CO})/\%$	3.32	3.19	3.99	5.27
$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	25.62	22.8	22.07	22.51
碳转化率/%	94.1	83.4	76.9	77.8

注:反应条件为焦油 1.0 mL/h; N₂ 44 mL/min; 催化剂 2.0 g; 60 min 时取样; 反应温度 500 °C。

2.1.5 催化剂寿命 从表6中可以看出,水碳摩尔比为3.5时无论从产气组成和产气量上来看都是最好的,所以我们选择水碳摩尔比为3.5的一组实验作为寿命实验,其产气量和产气组成随时间的变化情况见图4和图5.实验连续进行了8 h,从图4可以看出,产气量经自还原过程后在5 h内基本保持了很好的稳定性,之后产气量开始下降,说明催化剂开始失活.分析失活原因可能是催化剂的积碳或结构烧塌导致的.热重分析显示催化剂的积碳量(质量分数)为9.03%,而催化剂烧碳再生后活性恢复很好,这说明催化剂的失活主要是积碳所导致的.此外,比表面积分析也显示使用后的催化剂比表面积仅下降了约 $10 \text{ m}^2/\text{g}$.另一方面,从图5的产气组成变化可以看出,当失活发生时产气中的CO急剧上升,而 H_2 、 CO_2 有所下降,这可以作为催化剂失活的标志.

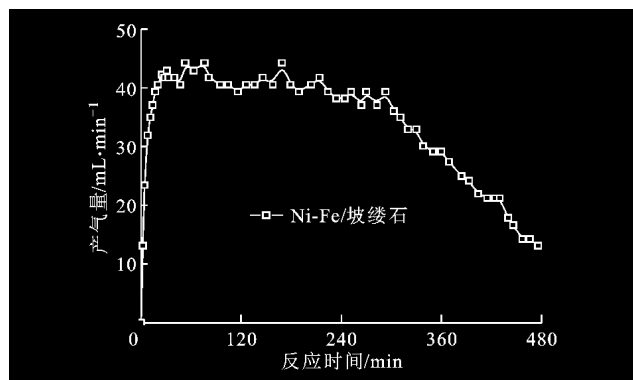


图4 产气量随时间的变化

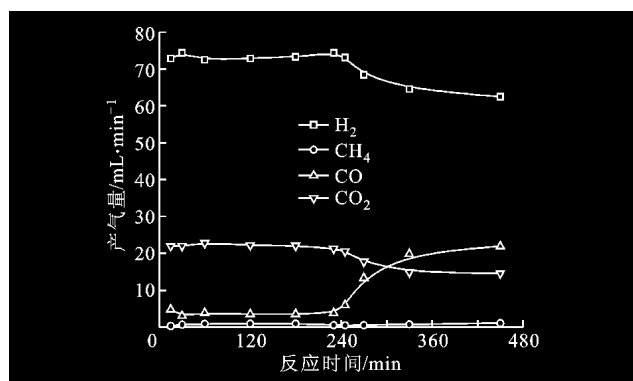


图5 产气组成随时间的变化

2.2 催化剂的表征

2.2.1 比表面积和磨耗率 煅烧温度对催化剂比表面积、磨耗率和堆密度的影响如表7所示.由实验结果可见,煅烧温度对催化剂堆密度和磨损率的影响较小,但是对催化剂的比表面积影响较大.随着煅烧温度的升高,催化剂比表面积显著降低.此外,通

过与Z409对比可以看出,制备的Ni-Fe/坡缕石催化剂的比表面积远大于工业镍基催化剂Z409,但强度有所下降.大的比表面积提高了活性组分的分散度,可能对低温下催化起到了作用.

表7 比表面积和磨耗率

催化剂	1#	2#	3#	Z409
比表面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	146.9	107.1	65.1	47.2
堆密度/ $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	0.81	0.79	0.76	1.32
磨耗率/%	4.85	4.88	4.93	3.80

注:1#、2#、3#分别为600、700和800℃煅烧的Ni-Fe/坡缕石催化剂;磨耗率为质量分数.

2.2.2 X射线衍射(XRD)分析 图6是经过盐酸处理过的300℃煅烧的坡缕石和分别经过600℃和800℃煅烧过的Ni-Fe/坡缕石催化剂的XRD图谱.经过600℃煅烧之后,在1.05、0.63、0.45 nm处的坡缕石特征值 d 消失了,这可能与坡缕石结构中的结晶水的分解有关.比较经300、600℃煅烧催化剂的曲线可以看出,NiO的衍射峰强度($2\theta=37.32^\circ$, 43.16° , 62.72°)随着煅烧温度的升高而增强,这表明随着煅烧温度的升高,NiO的颗粒变大.在600℃煅烧催化剂的XRD图中没有看到 Fe_2O_3 的峰,造成这样的结果是因为 Fe_2O_3 被高度分散成非晶相或是微晶.但是,在800℃煅烧的催化剂中却明显地看到有 Fe_2O_3 的峰,这是因为 Fe_2O_3 微粒在高温下从坡缕石结构中析出或聚集所致.

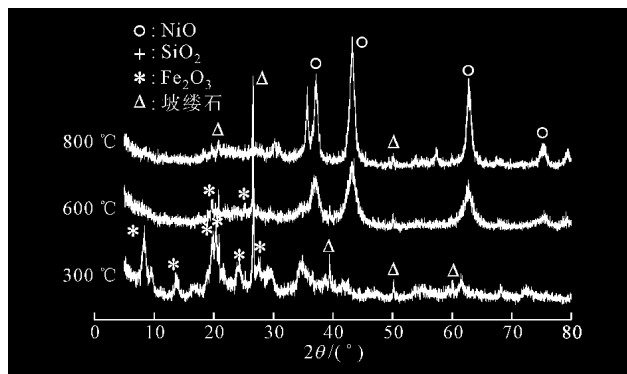
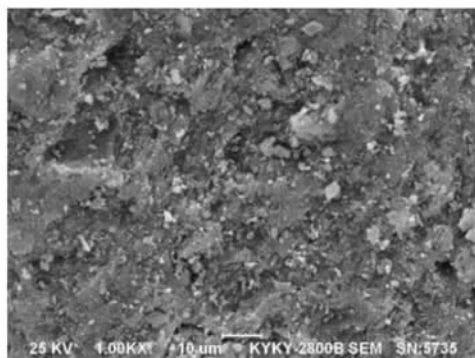
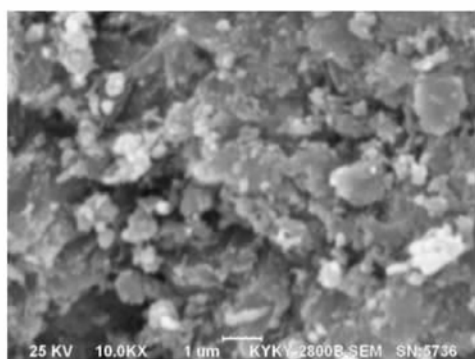


图6 催化剂的XRD图谱

2.2.3 扫描电镜(SEM)分析 由图7可以看出,催化剂表面凹凸不平呈蜂窝多孔状,催化剂结构由坡缕石颗粒与颗粒的堆垒形成,这种颗粒与颗粒之间构成的大孔和颗粒本身的小孔结构形成了一种大小孔道相结合的结构,为大分子的焦油和小分子的水的吸附提供了很好的场所.



(a)1 000 倍



(b)10 000 倍

图7 经过 600 °C 煅烧的 Ni-Fe/坡缕石催化剂的 SEM 图片

3 结 论

(1)与工业 Z409 催化剂相比,自制 Ni-Fe/坡缕石催化剂具有良好的低温活性和稳定性。

(2)煅烧温度和水碳摩尔比对 Ni-Fe/坡缕石催化剂的活性有较大影响,理想的煅烧温度为 600 °C,适宜的水碳摩尔比为 3.5。

(3)Ni-Fe/坡缕石催化剂在 500 °C、质量空速为 0.62 h^{-1} 和水碳摩尔比为 4.3 的条件下,碳转化率(摩尔分数)达到了 92.1%,在连续 5 h 的实验中未发现失活现象,而相同条件下 Z409 催化剂的活性寿命为 90 min。

(4)Ni-Fe/坡缕石催化剂的良好低温活性和抗积碳能力可能与坡缕石较大的比表面积和催化剂大小孔道相结合的结构有关。

参考文献:

[1] CHUM H L, OVEREND R P. Biomass and renewable fuels [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 71 (1/3): 187-195.

[2] ZHANG R, BROWN R C, SUBY A, et al. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas [J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(7/8): 995-1014.

[3] RAPAGNA S, JAND N, FOSCOLO P U. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas [J]. Int J Hydrogen Energy, 1998, 23(7): 551-557.

[4] WEI Ligang, XU Shaoping, LIU Jingang, et al. A novel process of biomass gasification for hydrogen-rich gas with solid heat carrier: preliminary experimental results [J]. Energy & Fuels, 2006, 20(5): 2266-2273.

[5] DEVI L, PTASINSKI K J, TANSSEN F, et al. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes [J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 24(2): 125-140.

[6] SUTTON D, KELLEHER B, ROSS J R H. Review of literature on catalysts for biomass gasification [J]. Fuel Processing Technology, 2001, 73(3): 155-173.

[7] ABU EL-RUB Z, BRAMER E A, BREM G. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes [J]. Ind Eng Chem Res, 2004, 43 (22): 6911-6919.

[8] COURSON C, MAKAGA E, PETIT C, et al. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification: reactivity in steam and dry-reforming [J]. Catalysis Today, 2000, 63(2/4): 427-437.

[9] GARCIA L, BENEDICTO A, ROMEO E, et al. Hydrogen production by steam gasification of biomass using Ni-Al coprecipitated catalysts promoted with magnesium [J]. Energy & Fuels, 2002, 16(5): 1222-1230.

[10] ASADULLAH M, MIYAZAWA T, SHIN-ICHI I, et al. A comparison of Rh/CeO₂/SiO₂ catalysts with steam reforming catalysts, dolomite and inert materials as bed materials in low throughput fluidized bed gasification systems [J]. Biomass and Bioenergy, 2004, 26(3): 269-279.

[11] WANG Tiejun, CHANG Jie, LÜ Pengmei. Novel catalyst for cracking of biomass tar [J]. Energy & Fuels, 2005, 19(1): 22-27.

[12] WANG Zhaoxiang, PAN Yue, DONG Ting, et al. Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O-based catalysts [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 320(22): 24-34.

[13] AL-FUTAISI A, JAMRAH A, AL-RAWAS A, et al. Adsorption capacity and mineralogical and physico-chemical characteristics of shuwaymiyah palygorskite (Oman) [J]. Environ Geol, 2007, 51(8): 1317-1327.

(编辑 杜秀杰 赵大良)