

文章编号: 0253-2409(2015)07-0806-10

橄榄石对甲苯催化重整反应的影响

李兰兰^{1,2}, 郑安庆¹, 冯宜鹏^{1,2}, 孟俊光^{1,2}, 赵增立¹, 李海滨¹

(1. 中国科学院广州能源研究所 中国科学院可再生能源重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 在固定床反应器上,以甲苯为生物质气化焦油的模型化合物,对橄榄石以及其负载镍催化剂对甲苯裂解反应和甲苯/水蒸气重整反应的催化性能进行了研究,并对催化剂进行了 SEM、BET、XRD、H₂-TPR 等表征。结果表明,煅烧使原矿的物化特性发生改变,橄榄石对甲苯裂解反应和重整反应有一定的催化活性。而 Ni 的引入,使催化剂对甲苯裂解反应的活性有所降低,甲苯的转化率降低 2.2% ~ 9.8%;但催化剂对甲苯/水蒸气重整反应的活性升高,甲苯的转化率可高达 97.0%,并且载镍橄榄石催化剂对甲苯/水蒸气重整反应有较强的稳定性。

关键词: 橄榄石; 镍催化剂; 甲苯; 催化重整

中图分类号: TK6 **文献标识码:** A

Effects of olivine on catalytic reforming of toluene

LI Lan-lan^{1,2}, ZHENG An-qing¹, FENG Yi-peng^{1,2}, MENG Jun-guang^{1,2}, ZHAO Zeng-li¹, LI Hai-bin¹

(1. The Key Laboratory of Renewable Energy of Chinese Academy of Sciences,

Guangzhou Institute of Energy Conversion, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: With toluene as the model compound of tar from biomass gasification, the catalytic properties of olivine and nickel catalysts supported on the olivine were analyzed for its performance on the reactions of toluene cracking and toluene/steam reforming in a fixed bed reactor. The catalysts were characterized by SEM, BET, XRD, and H₂-TPR. The results show that calcination changes the physical and chemical characteristics of the raw ore. The olivine catalysts show a catalytic activity on the reactions of catalytic cracking and steam reforming of toluene. However, with the addition of Ni the catalytic activity for toluene cracking reaction decreases, the toluene conversion rate reduces by 2.2% ~ 9.8%; while the catalytic activity for toluene/steam reforming reaction rise obviously, the toluene conversion rate reaches up to 97.0%, and nickel catalyst supported on olivine shows great stability in steam reforming of toluene.

Key words: olivine; nickel catalyst; toluene; catalytic reforming

生物质气化技术是生物质能高效利用的重要方法之一,但是副产物焦油的存在给气化工艺带来了巨大的挑战,焦油的有效去除成为生物质气化技术发展和应用所面临的瓶颈问题;在焦油去除的各种方法中,催化裂解法被认为是较为有效的方法。寻求廉价易得、高效和高稳定性的焦油裂解催化剂成为解决该问题的关键^[1]。已有研究表明,白云石催化剂和镍基催化剂对焦油的去除有较高的催化活性^[2-4],但是白云石催化剂的机械强度较差,不适合用作流化床反应器中的一级催化剂,而镍基催化剂价格较为昂贵并且在气化条件下容易失活^[5]。因此,耐磨损性能较强,在流化床中有较长的寿命的橄榄石受到研究者的重视。但文献^[4,6]指出,天然橄榄石催化剂对焦油裂解的催化活性相对较低。Devi

等^[5]以及 Christodoulou 等^[7]发现,煅烧能明显提高橄榄石催化剂的催化活性。为了进一步提高煅烧橄榄石的催化活性,可以在其中添加金属活性组分。Virginie 等^[8]、Rapagnà 等^[9]以橄榄石为载体制备的载铁催化剂在生物质气化和焦油的模型化合物甲苯的裂解反应中显示了较好的催化性能。Michel 等^[10]在橄榄石上负载镍后,催化剂对 α -甲基萘的水蒸气重整反应有较高的催化活性和稳定性。杨小芹等^[11]也证明,橄榄石负载镍后对苯/水蒸气重整反应的催化活性升高。

目前,有关甲苯在橄榄石以及载镍橄榄石催化剂上的裂解反应与重整反应的相关研究较少,研究以甲苯为生物质气化焦油模型化合物,分别以橄榄石和载镍橄榄石为催化剂,在固定床上对甲苯进行

收稿日期: 2015-01-20; 修回日期: 2015-03-19。

基金项目: 国家自然科学基金(51376186, 21406227); 广东省科技计划项目(2012B050500007)。

联系人: 赵增立, 男, 研究员, 主要从事城市废弃物处理与资源化利用技术研究, Tel:020-87057721。E-mail: zhaozl@ms.giec.ac.cn。

裂解反应和甲苯/水蒸气重整反应,对比研究催化剂的催化性能以及镍的载入对橄榄石催化剂性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验所用的原矿来源于湖北宜昌,经破碎、筛分后,选取粒径为40~20目(0.45~0.9 mm)的原矿,在马弗炉中900℃煅烧5 h,此时的橄榄石即可作为甲苯裂解反应的催化剂。

采用过量浸渍法制备载镍橄榄石催化剂:按照相对应的镍的担载量准确称量一定质量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,配置硝酸镍水溶液,将上述橄榄石在硝酸镍水溶液中常温浸渍24 h后去除多余的水分,再于烘箱中110℃干燥12 h后,在马弗炉中900℃焙烧5 h。制备出的载镍橄榄石催化剂记作 $x\text{Ni}/\text{olivine}$, x 为镍的担载量。

1.2 催化剂的表征

实验所用催化剂的表面形貌特征通过日立S-4 800型场发射扫描电子显微镜(SEM)表征,在2 kV加速电压、4 mm工作距离的条件下观察拍摄样品的微观形貌照片。

样品的BET比表面积采用美国康塔公司SI-MP-10/PoreMaster 33型全自动独立多站比表面积和孔隙度分析仪测定,以 N_2 吸附方法测定样品的比表面积以及孔径分布,测试前将样品在300℃下脱附8 h以去除样品中的水汽等杂质,之后在低温下进行氮气吸附与脱附。

催化剂的晶相分析采用荷兰帕纳科公司的X'Pert PRO MPD X射线衍射仪(XRD)进行测定, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda=0.15046\text{ nm}$),管电流40 mA,管电压40 kV,扫描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$, $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 扫描。

H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)表征在全自动程序升温化学吸附分析仪上进行。测试前样品在 He 气氛中于300℃下预处理1 h,之后通入还原气10% H_2/Ar (60 mL/min),以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升到1000℃。

1.3 催化剂的性能评价

甲苯的催化裂解反应在石英管固定床中进行,图1为其装置示意图,石英管反应器的内径为25 mm,长750 mm,中间有石英砂烧制的挡板来支撑催化剂。石英管反应器的上部和下部以及反应器出口与吸收瓶相连接的管道都用加热带来加热保温,热电偶伸入石英管内的等温区以控制反应区的

温度。在反应开始前,为了得到低价态的金属活性组分,对催化剂进行预还原处理:用200 mL/min的20% H_2/Ar 在800℃下对催化剂还原5 h,待反应区温度达到设定温度后,甲苯(和水)由计量泵送入反应器,在反应器内气化后被载气 N_2 带入反应器的等温区进行催化裂解反应。每次实验所用的催化剂质量为3 g(床层高度约为5 mm),催化剂活性测试的反应持续时间为1 h。反应过程中 N_2 的流量为200 mL/min,液时空速WHSV为 1.1 h^{-1} 。反应后没有反应的甲苯以及可冷凝产物由异丙醇冷凝吸收后,采集不可冷凝的气相产物进行后续的分析。甲苯的裂解实验结束后,向反应器内通入载气 N_2 ,直至排空反应器内残余的产气和未反应的原料后,向反应器内通入空气使裂解反应生成的积炭进行氧化反应,收集反应后的气体,通过测量气体中的 CO 和 CO_2 来计算裂解反应产生的积炭量。

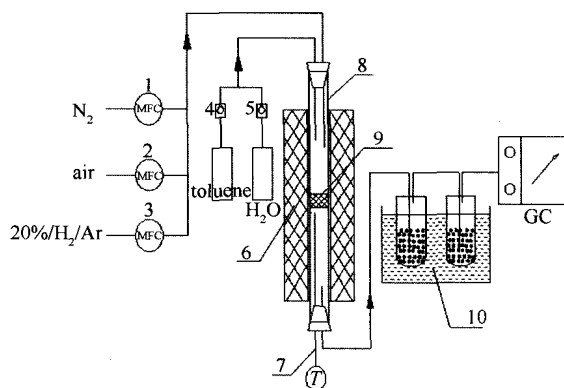


图1 固定床实验装置示意图

Figure 1 Schematic diagram of the fixed bed experimental apparatus

1,2,3: mass flowmeter; 4,5: metering pump;
6: furnace; 7: thermocouple; 8: quartz reactor
9: catalyst; 10: condenser

实验所收集的气体和异丙醇吸收的甲苯经过定容后都由Agilent 7890A气相色谱仪进行定性定量分析:甲苯的定量测量使用FID检测器,Agilent HP-5毛细柱,色谱柱从50℃以 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至120℃保持2 min后以 $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至280℃保持1 min,分流比10:1,柱流量1.5 mL/min。气体分析采用GS-GASPRO型柱(FID)与6ft Q+8ft 5A及6ft 5A(TCD)色谱柱,色谱柱60℃下保持3 min,再 $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升到250℃。进样温度200℃,分流比20:1,柱流量3 mL/min;FID检测器分析 CH_4 等烃类气体,TCD

检测器分析 CO_2 、 N_2 、 CO 以及 H_2 和 O_2 。产气的总体积已经各个组分的体积都依据反应前后 N_2 平衡来计算,产气中各组分的体积分数、甲苯的转化率、以及积炭率的计算公式如下所示:

$$\text{组分 } i \text{ 的体积分数 } \quad \varphi_i = \frac{V_i}{V} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{甲苯的转化率} \quad x_T = \frac{m_i - m_o}{m_o} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{积炭率} \quad \eta_c = \frac{m_c}{m_i - m_o} \quad (3)$$

式中, V_i 为组分 i 的体积, mL; V 为产气的总体

积, mL; m_i 为反应时间内甲苯的进料量, g; m_o 为未反应甲苯的质量, g; m_c 为反应积炭的质量, g。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的物化特性

2.1.1 橄榄石的形貌分析

对实验所用的原矿以及由原矿制备的催化剂进行形貌分析,其电镜扫描照片见图2。由图2可知,原矿表面比较粗糙,孔隙结构不发达,煅烧后,大孔消失,结构变得致密。而负载镍后催化剂表面呈现层叠结构,孔隙结构明显增加。

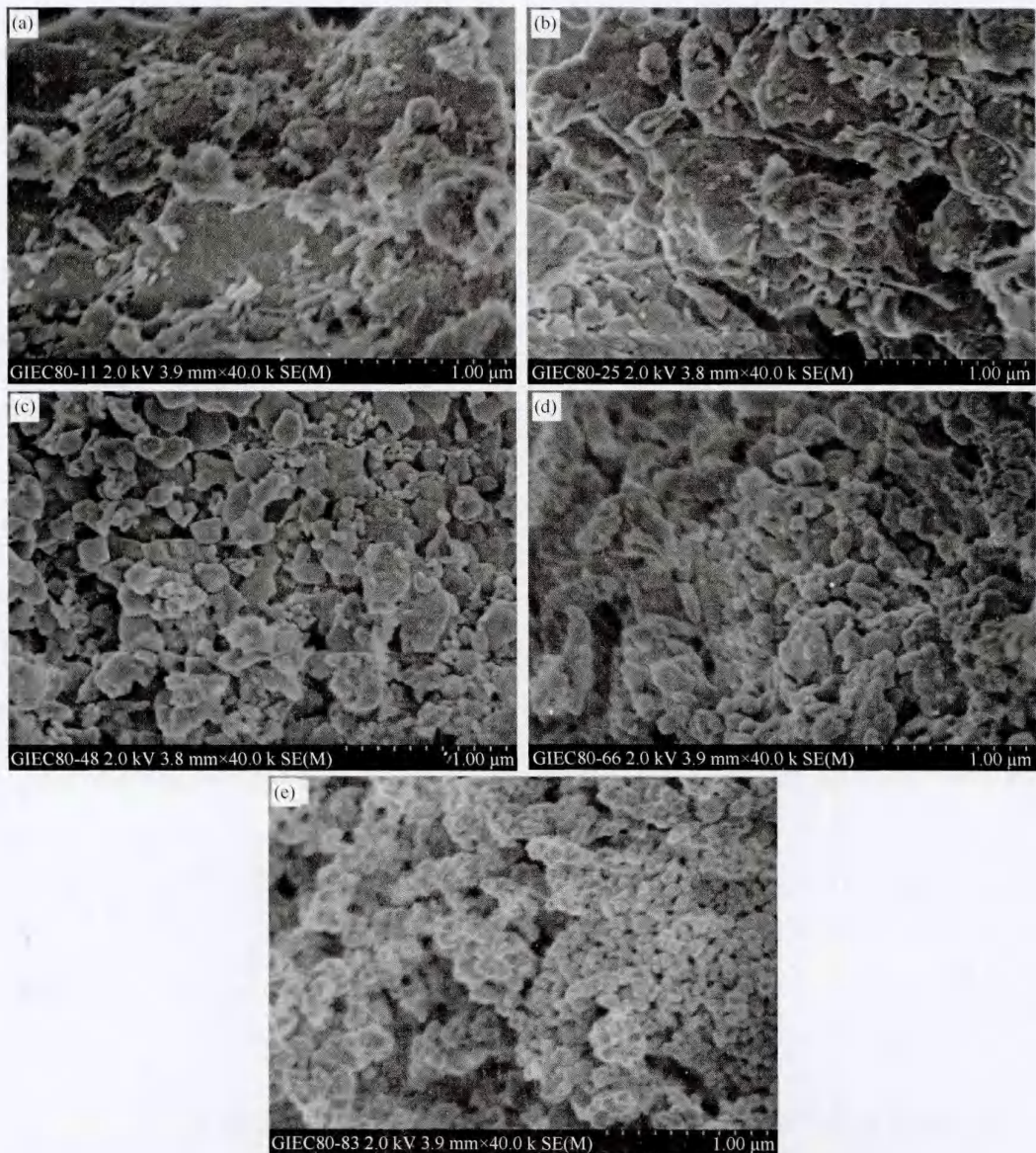


图2 原矿以及橄榄石催化剂的SEM照片

Figure 2 SEM images of the raw ore and olivine catalysts

(a): raw ore; (b): olivine; (c): 2% Ni/olivine; (d): 4% Ni/olivine; (e): 6% Ni/olivine

2.1.2 BET 比表面积分析

原矿、橄榄石催化剂以及载镍橄榄石催化剂比表面积以及平均孔径见表1。天然矿石煅烧后比表面积增加了41.98%，平均孔径增大了1.39倍，可能是由于原矿中的一些岩相结构在高温下发生分解，释放出气相产物使其内部孔道被打开，表面变的粗糙多孔，从而引起比表面积增大。但是载镍后催化剂的比表面积有所下降，平均孔径增大；并且随着载镍量的增多，比表面积呈现先减小后增大的趋势，而平均孔径随载镍量的增多呈相反的变化趋势。

表1 原矿和橄榄石催化剂的比表面积和孔径
Table 1 Surface area and average pore diameter of the raw ore and olivine catalysts

Sample	Surface area	Average pore diameter
	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	d/nm
Raw ore	11.84	7.515
Calcined olivine	16.81	17.96
1% Ni/olivine	15.05	18.98
2% Ni/olivine	12.64	19.84
3% Ni/olivine	12.67	19.25
4% Ni/olivine	11.24	28.77
5% Ni/olivine	13.91	21.67
6% Ni/olivine	14.08	22.58

2.1.3 XRD 晶相组成分析

图3为原矿、橄榄石以及载镍橄榄石XRD谱图。

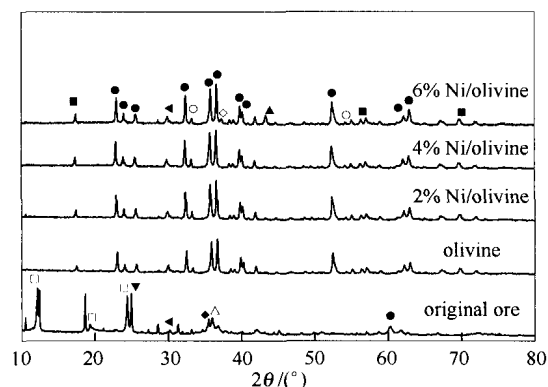


图3 催化剂的XRD谱图

Figure 3 XRD patterns of the olivine catalysts

- : Mg_2SiO_4 ; ■: Fe_2SiO_4 ; ○: Fe_2O_3 ;
- ◀: $MgSiO_3$; ▲: $NiO-MgO$; ◇: NiO ;
- : $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$; ▼: $FeSiO_3$;
- ◆: $(Mg, Fe)SiO_3$; △: $Mg_{0.3}Fe_{0.7}SiO_3$

由图3可知,出天然矿石的结构中含有蛇纹石晶相,可能是因为原矿中含有一些蛇纹石杂质或蛇纹石化的橄榄石。原矿经过煅烧后的橄榄石,不但

其表面形态发生了变化,其晶相结构也发生明显的变化。煅烧之后的橄榄石结晶性较好,其主要晶相为 Mg_2SiO_4 ,有少量的 Fe_2SiO_4 和 $MgSiO_3$;并且其XRD谱图中出现 Fe_2O_3 的晶相衍射峰。很多研究认为, Fe_2O_3 在焦油催化裂解中起关键作用^[12,13]。并且煅烧后橄榄石的比表面积增大,有利于吸附更多的焦油,使焦油在其表面发生裂解反应。对于载镍后的橄榄石而言,其晶相结构中出现 $NiO-MgO$ 固溶体的衍射峰,随着载镍量的增多, $NiO-MgO$ 固溶体的衍射峰增强;并且载镍量大时,会有 NiO 的衍射峰。由图3可知,橄榄石负载镍后,其晶相组成并没有明显改变。

2.1.4 还原性能测试

Fe_2O_3 被还原为低价态 Fe ,提供焦油和烃类裂解和转化的催化活性位^[12],为了考察催化剂的还原性能,实验对橄榄石以及载镍橄榄石进行了 H_2 程序升温还原,其结果见图4。橄榄石在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 附近较大的峰是其中 Fe 的氧化物的还原峰,而 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温还原峰对应的可能是橄榄石结构内部 Fe 的还原;对于4% $Ni/olivine$ 催化剂而言, $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温还原峰基本消失,而 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的还原峰面积增大,并且峰向低温方向偏移,可能是因为催化剂中镍的还原导致的;而6% $Ni/olivine$ 催化剂在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 之前出现的还原峰是催化剂中 NiO 的还原,同样 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 附近的峰是催化剂中 Fe 的氧化物的还原峰,而此时 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 的峰可能归属于 $NiO-MgO$ 固溶体的还原峰。

2.2 催化剂的活性

2.2.1 反应温度对甲苯裂解反应的影响

为了考察橄榄石催化剂的活性,先用石英砂作床料,对甲苯在不同温度下进行裂解反应作为空白实验,随后用橄榄石作为床料对甲苯进行催化裂解反应。由实验结果可知,甲苯裂解主要生成气相产物、积炭以及少许液相产物;并且气相产物有 H_2 、 CH_4 以及少量的 C_{2-6} 的烃类气体, C_{2-6} 的烃类气体主要为 C_2H_4 和 C_6H_6 。

图5即为空白实验中甲苯裂解反应的转化率、积炭率和产气的组成随温度的变化。甲苯的裂解反应主要受温度的影响。反应温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,甲苯的转化率只有21.1%,积炭率为1.5%,并且反应后的产物中 C_{2-6} 的烃类气体含量较多。随着温度的升高,甲苯的转化率和积炭率升高,反应温度达到 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 时,甲苯的转化率和积炭率分别为95.9%和21.6%。并且随着温度的升高,甲苯的裂解更为完全,小分子产物的产量相对增多,但此时反应仍有一

些液相产物生成。在温度高于 900 °C 时, 气体产物中 CH_4 的含量有所降低, 氢气含量较为迅速的升高, 可能是因为在较高的温度下, CH_4 发生裂解反应生成了 H_2 和积炭。

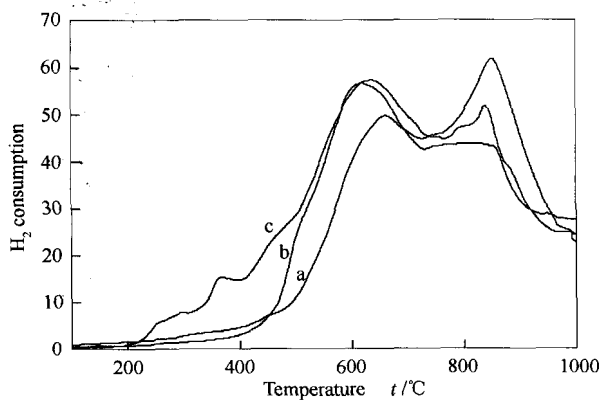


图4 催化剂的 H_2 -TPR 谱图
Figure 4 H_2 -TPR profiles of the catalysts
a: olivine; b: 4% Ni/olivine;
c: 6% Ni/olivine

使用橄榄石作为催化剂时, 甲苯裂解反应的实验结果见图 6。与石英砂做床料时相比, 橄榄石对甲苯的裂解有一定的催化活性, 在相同的温度下, 甲苯催化裂解反应的转化率明显较高。使用橄榄石作催化剂的条件下, 700 °C 时甲苯的转化率和积炭率分别是 39.0% 和 21.7%, 明显高于同样条件下空白实验的结果。甲苯的转化率和积炭率同样随着温度的升高而升高。反应温度为 950 °C 时, 甲苯的转化率高达 99.7%, 积炭率达 42.2%。与空白实验相对比可知, 橄榄石催化剂能在一定程度上阻止甲苯转化为大分子液相产物。对于气相产物而言, 随着温度的升高, H_2 的体积分数减少, CH_4 的体积分数增加。由此可以推断, 随着温度升高的过程中, 甲苯催化裂解反应生成甲烷的速率要高于氢气的产生速率。但相对空白实验所得的气相产物, 橄榄石作为床料时气相产物中 H_2 的含量较高, CH_4 以及 C_{2-6} 的烃类气体含量较低, 说明橄榄石催化剂能够使甲苯的裂解反应进行得更彻底。

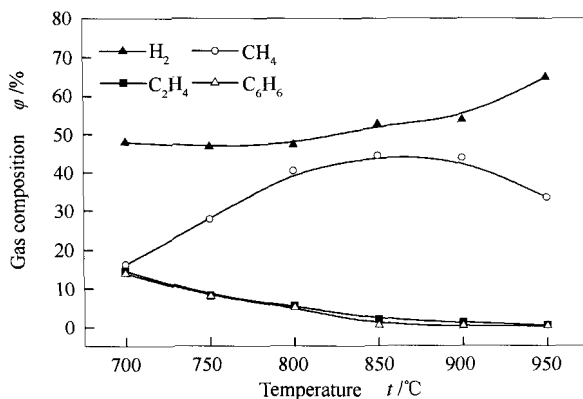
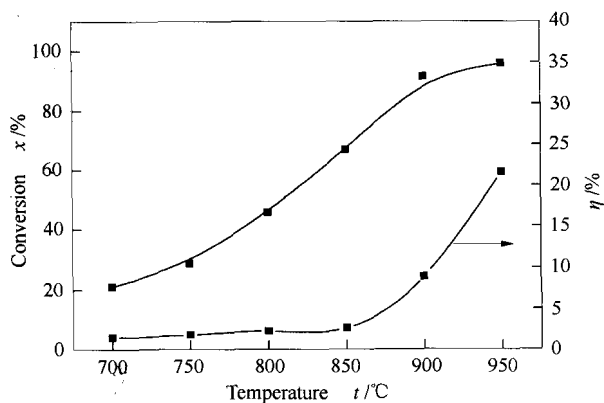


图5 温度对甲苯裂解反应的影响
Figure 5 Effect of temperature on the toluene cracking reaction
bed material: quartz sand

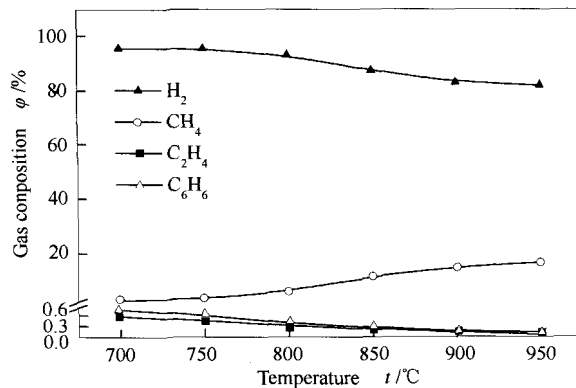
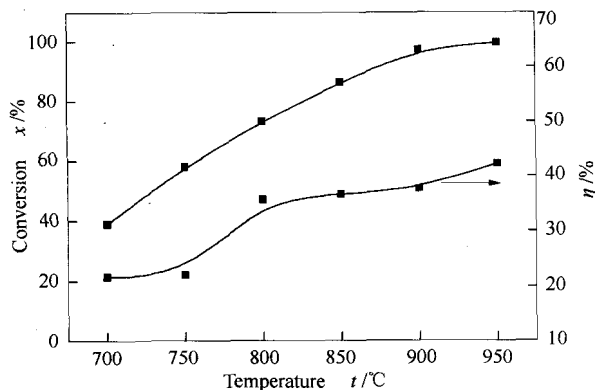


图6 温度对甲苯催化裂解反应的影响
Figure 6 Effect of temperature on the catalytic toluene cracking reaction
bed material: olivine

2.2.2 载镍橄榄石载镍量对甲苯裂解反应的影响

文献^[14,15]指出,天然矿石催化剂负载镍后对焦油重整反应的活性提高,为了考察橄榄石催化剂载镍后对焦油裂解反应的影响,在800℃的反应温度

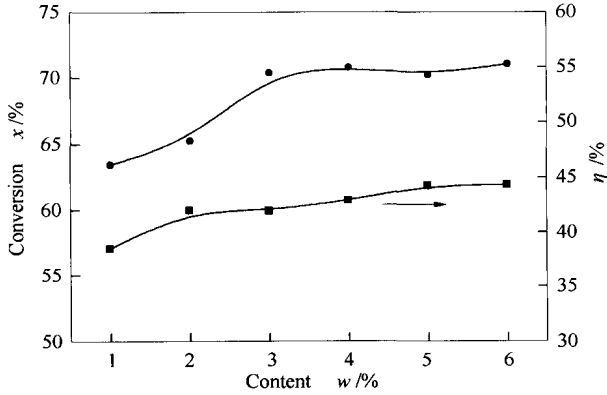


图7 载镍量对催化剂对甲苯裂解反应活性的影响

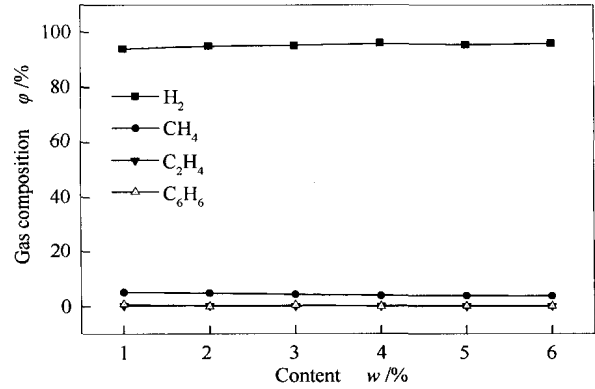
Figure 7 Effect of Ni loading on the catalytic activity of the catalysts for toluene cracking reaction (800 °C)

由图7可知,载镍量较少时,随着载镍量的增大,甲苯的转化率有所增加,积炭率也升高,当载镍量超过3%时,甲苯催化裂解反应的转化率和积炭率随着载镍量的增加基本维持恒定。与橄榄石催化剂相比,载镍后催化剂对甲苯裂解的活性稍有降低,同样的反应条件下,橄榄石作床料时,甲苯的转化率为73.3%,而载镍橄榄石作为床料时,甲苯的转化率为63.5%~71.1%。可能是由于镍的载入使催化剂的比表面积降低引起的,由此可以推断,催化剂的性能不但与其活性组分有关还与其比表面积有关。但是载镍橄榄石作催化剂时,甲苯裂解反应的积炭率由橄榄石作催化剂时的35.7%增加到38.5%~44.3%。同时由图7还可知,载镍量对气相产物的成分没有影响,但与橄榄石催化剂相比,使用载镍橄榄石作为催化剂时,甲苯催化裂解所得的气相产物中含碳气体的百分比含量稍微减少,H₂的含量有所增加。由上述实验结果可以推测,在纯N₂的反应气氛下,橄榄石载镍后的催化剂虽然因比表面积的缩小引起甲苯转化率的降低,但是镍的加入使参与反应的甲苯更进一步裂解,较多的转化为分子量较小的H₂。另外镍的载入也会催化甲烷裂解反应导致更多H₂和积炭的生成。

2.3 H₂O的加入对催化剂活性的影响

由2.2的实验结果可知,甲苯裂解反应的积炭率较高。文献^[16]指出,积炭容易引起催化剂失活。为了降低甲苯裂解反应的积炭率,避免催化剂的快速失活,向反应气氛中加入水蒸气,考察甲苯/水蒸

气重整对甲苯裂解的影响。图7为不同载镍量的催化剂对甲苯裂解反应的影响。



气重整对甲苯裂解的影响。

2.3.1 反应温度对甲苯水蒸气重整反应的影响

使用没有活性的石英砂作床料,在不同温度下对甲苯进行水蒸气重整反应作为空白对比实验。实验所用的水碳比(S/C)为0.48,其中,S/C的定义如下:

$$S/C = \frac{Q_{H_2O}}{Q_{toluene}} \quad (4)$$

式中, Q_{H_2O} 和 $Q_{toluene}$ 分别是水和甲苯的质量流量,g/min。

实验结果见图8。在温度低于850℃时,反应产物中没有检测到CO和CO₂,说明在没有催化剂、温度低于850℃的反应条件下,水蒸气并没有参与反应,温度高于850℃时甲苯/水蒸气重整反应才能发生。与图5所示的甲苯裂解反应的实验结果相比,温度低于950℃时反应气氛中水蒸气的加入使甲苯的转化率有所下降,积炭率也稍有下降,当温度达到950℃时,两者的转化率相当,此时积炭率相对较低。实验结果表明,在没有催化剂的条件下,反应气氛中水蒸气的加入并不利于甲苯的裂解,对抑制积炭的效果并不明显。

在相同的实验条件下,用煅烧后的橄榄石作为催化剂时,不同温度下甲苯/水蒸气催化重整反应的转化率、积炭率以及气相产物的组成见图9。由图9可知,温度由700℃升高到950℃,甲苯的转化率由40.5%逐渐升高到99.1%,明显高于空白实验的转换率;积炭率先由14.6%升高到20.2%后稍有降

低。由实验结果可知,使用橄榄石作催化剂时甲苯/水蒸气催化重整反应所得的气相产物主要有 H_2 、 CO ,少量的 CO_2 、 CH_4 以及极其少量的 C_{2-6} 的烃类气体。随着反应温度的升高,产气中 H_2 的含量逐渐降低, CH_4 和 CO 的含量升高, CO_2 的含量基本保持恒定。对甲苯/水蒸气的空白重整实验,橄榄石对甲苯的催化重整有较高的活性,并且橄榄石催化剂能使甲苯/水蒸气重整反应在较低的温度下进行,反应温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 时,甲苯/水蒸气重整反应的气相产物

中就有 29.6% 的 CO ;同时橄榄石有可能也促进 CH_4 的水蒸气重整反应,使得催化重整反应气相产物中 CH_4 的含量相对空白实验气相产物中 CH_4 的含量较低。而与图 6 中甲苯催化裂解反应实验结果相比,橄榄石催化剂对甲苯/水蒸气重整反应的催化活性和对甲苯裂解反应的催化活性相当,同样的温度下甲苯的转化率没有明显变化。但是甲苯/水蒸气催化重整反应的积炭率明显下降,并且气相产物中 CH_4 和 C_{2-6} 烃类气体的体积分数较低。

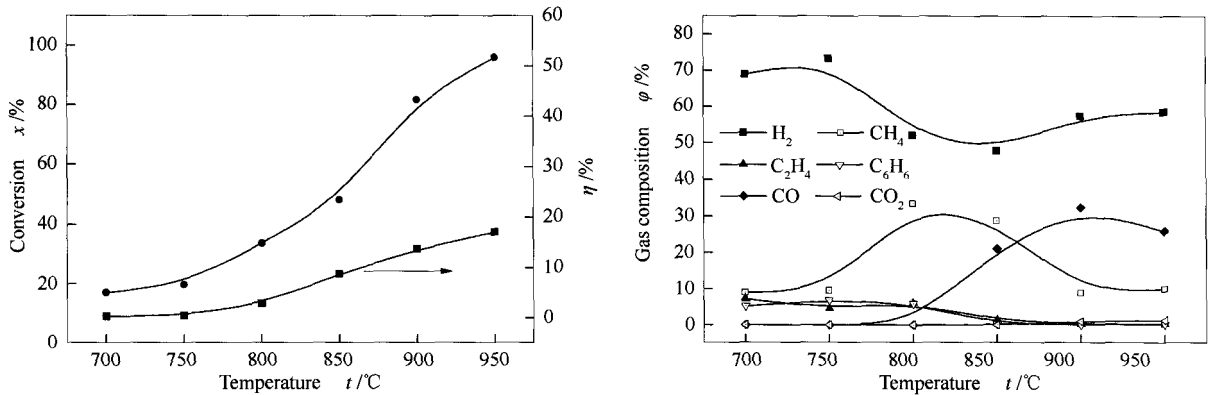


图 8 温度对甲苯重整反应的影响

Figure 8 Effect of temperature on the toluene/steam reforming reaction (bed material: quartz sand, $S/C=0.48$)

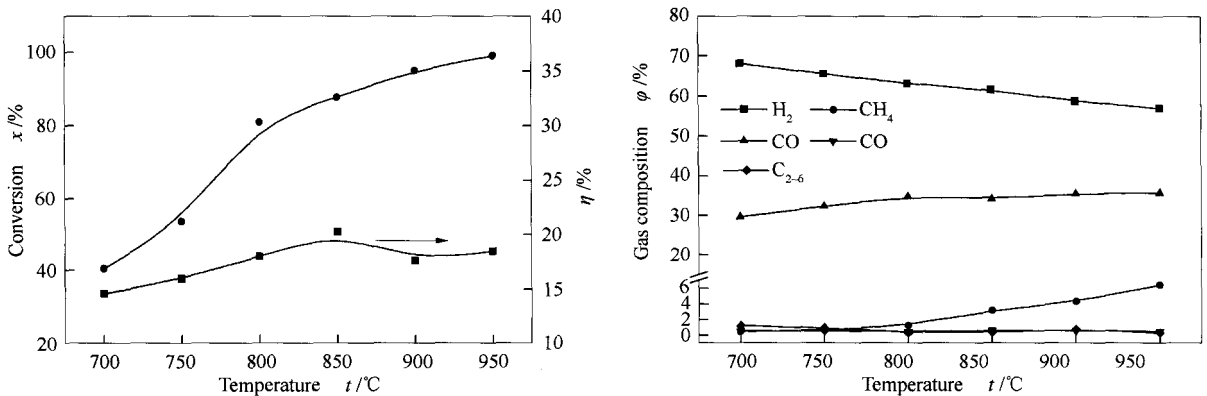


图 9 温度对甲苯催化重整的影响

Figure 9 Effect of temperature on catalytic toluene/steam reforming reaction (bed material: olivine, $S/C=0.48$)

2.3.2 对甲苯催化重整反应的影响

为了进一步了解甲苯/水蒸气重整反应,分别在 S/C 为 0.35、0.48、0.60、0.73、0.81、0.98 的条件下进行了甲苯的催化重整反应,使用橄榄石作为催化剂,反应温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 。实验结果见图 10。由图 10 可知,随着 S/C 的增加,甲苯的积炭率逐渐减小,由 23.8% 减小至 11.1%;转化率先由 79.1% 增加到 85.0% 后较为迅速的减小为 69.7%。Nitsch 等^[17]认为,可能是反应气氛中过多的水会氧化橄榄石催化剂的活性位,进一步从侧面证实了低价态的金属

组分催化活性较高。当 S/C 过大时,气相产物中 CO 的含量降低, CO_2 和 CH_4 的含量相对升高,这可能是因为过多的水促进了水气变换反应和积炭与水的反应。综合来讲,在实验范围内,甲苯/水蒸气催化重整最佳的 S/C 为 0.73。

2.3.3 载镍橄榄石载镍量对甲苯重整反应的影响

在反应温度为 $800\text{ }^\circ\text{C}$, S/C 为 0.73 的条件下,用不同载镍量的橄榄石作为催化剂对甲苯进行水蒸气催化重整反应,图 11 为载镍量对催化剂性能的影响。

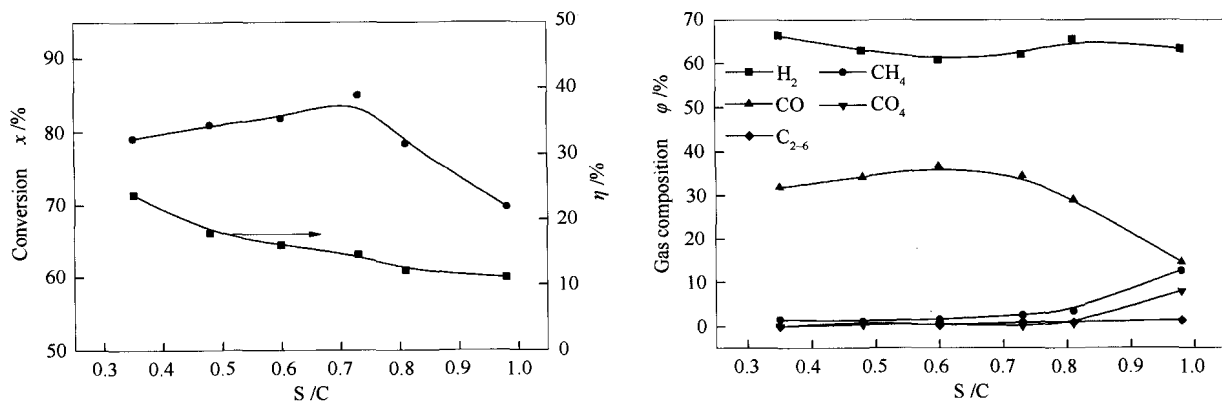


图 10 S/C 对甲苯催化重整反应的影响
Figure 10 Effect of S/C on the catalytic toluene/steam reforming reaction
(bed material: olivine)

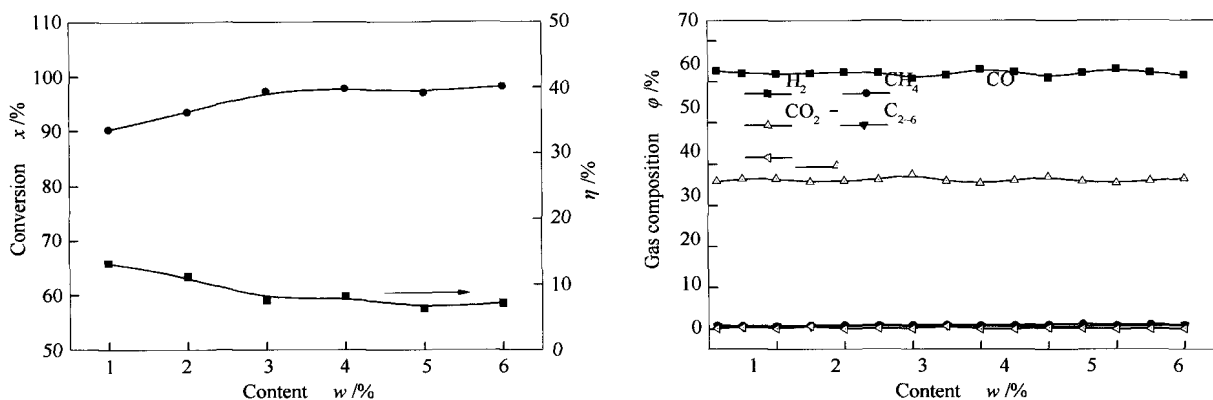


图 11 载镍量对催化剂对甲苯重整反应活性的影响
Figure 11 Effect of Ni loading on the catalytic activity of the catalysts for toluene/steam reforming reaction
($t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/C=0.73$)

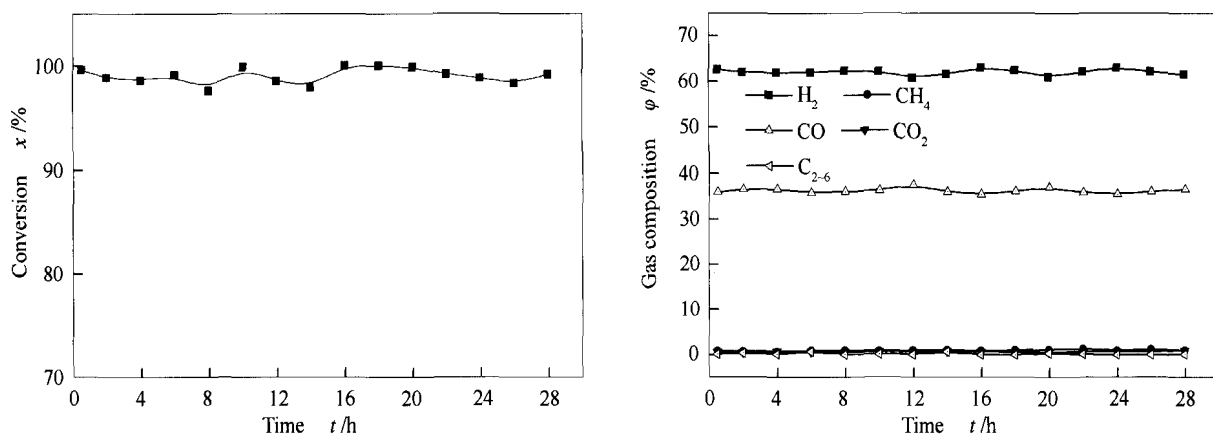


图 12 甲苯的转化率和产气组成随反应时间的变化
Figure 12 Changes of the toluene conversion rate and gas composition with reaction time
(bed material: 5% Ni/olivine, $t=800\text{ }^{\circ}\text{C}$, $S/C=0.73$)

由图 11 可知,橄榄石载镍后不但对甲苯/水蒸气重整反应的催化活性提高,还能使反应的积炭率有所降低:在同样的反应条件下,由图 10 可知,橄榄石作为催化剂时,甲苯的转化率和积炭率分别为

85.0%、14.6%,而当载镍量为 1% 时,甲苯的转化率和积炭率分别是 90.3%、13.2%;并且随着载镍量的增大,甲苯的转化率先升高达到 97.2% 后趋于稳定,积炭率先降低至 7.5% 后基本趋于稳定;由实

验结果可知,载镍量对气相产物的组成几乎没有影响,但是与橄榄石催化剂相比,载镍橄榄石作为催化剂时,甲苯/水蒸气重整反应产气中CO的含量稍高、CH₄的含量稍低。与图7所示的裂解反应的实验结果相比,载镍橄榄石催化剂对甲苯/水蒸气重整反应有更好的催化性能。此时载镍橄榄石催化剂所表现的较好活性和抗积炭性能,可能与镍与橄榄石载体之间形成的Ni-Fe/MgO/olivine结构有密切关系,橄榄石表面的MgO可以吸附水蒸气^[16],进而促进水蒸气重整反应,催化剂表面NiO-MgO固溶体以及Ni-Fe的形成都能抑制反应中积炭的生成^[18]。

2.4 催化剂的稳定性

实验选取5% Ni/olivine催化剂,在考虑水蒸气重整反应条件下,对催化剂的稳定性进行实验,反应的温度为800℃,S/C为0.73。甲苯催化裂解的转化率和气相产物的组成随时间的变化如图12所示。在反应进行的28h内甲苯的转化率稳定维持在97.0%以上,并且气相产物的组成也基本维持恒定,说明此时反应生成积炭并没有影响到催化剂的活性,载镍橄榄石催化剂对焦油的催化裂解有较高

的催化活性和较强的稳定性。

3 结论

相对石英砂而言,橄榄石作为催化剂时,甲苯裂解的转化率明显升高,并且橄榄石催化剂能在一定程度上阻止甲苯转化为大分子的液相产物,使甲苯裂解反应进行的更彻底。而橄榄石载镍后,因催化剂比表面积的下降低引起甲苯转化率的降低,但镍的引入,能促进甲苯的进一步裂解,气相产物中H₂的含量增加。但无论是橄榄石还是载镍橄榄石作为催化剂时,甲苯裂解反应的积炭率都较高。

反应气氛中H₂O的加入可以降低甲苯的积炭率,橄榄石作为催化剂、反应温度为800℃时,反应气氛加入适量的水蒸气(S/C=0.73时),甲苯的转化率由73.3%升高到85.0%,反应的积炭率由35.7%降低到14.6%。与橄榄石催化剂相比,载镍橄榄石催化剂作为甲苯/水蒸气重整反应的催化剂时,甲苯的转化率进一步提高,积炭率降低,并且载镍橄榄石催化剂对甲苯/水蒸气重整反应有较强的稳定性。

参考文献

- [1] 龚媛媛, 石金明, 林敏, 王歆. 生物质焦油的特性及其净化研究现状[J]. 能源研究与管理, 2013, (4): 19-24. (GONG Yuan-yuan, SHI Jin-ming, LIN Min, WANG Xin. Characteristics of biomass tar and research status on its purification[J]. Energy Res Manage, 2013, (4): 19-24.)
- [2] SUN Y J, JIANG J C, KANTARELIS E, XU J M, LI L N, ZHAO S H, YANG W H. Development of a bimetallic dolomite based tar cracking catalyst[J]. Catal Commun, 2012, 20: 36-40.
- [3] FURUSAWA T, SAITO K, KORI Y, MIURA Y, SATO M, SUZUKI N. Steam reforming of naphthalene/benzene with various types of Pt-based and Ni-based catalysts for hydrogen production[J]. Fuel, 2013, 103: 111-121.
- [4] CORELLA J, TOLEDO J M, PADILLA R. Olivine or dolomite as in-bed additive in biomass gasification with air in a fluidized bed: Which is better[J]? Energy Fuels, 2004, 18(3): 713-720.
- [5] DEVI L, CRAJE M, THÜNE P, PTASINSKI K J, JANSSEN F J J G. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization[J]. Appl Catal A: Gen, 2005, 294(1): 68-79.
- [6] DEVI L, PTASINSKI K J, JANSSEN F J J G, PAASEN S V B, BERGMAN P C A, KIEL J H A. Catalytic decomposition of biomass tars: Use of dolomite and untreated olivine[J]. Renew Energy, 2005, 30(4): 565-587.
- [7] CHRISTODOULOU C, GRIMEKIS D, PANOPOULOS K D, PACHATOURIDOU E P, ILIOPOULOU E F, KAKARAS E. Comparing calcined and un-treated olivine as bed materials for tar reduction in fluidized bed gasification[J]. Fuel Process Technol, 2014, 124: 275-285.
- [8] VIRGINIE M, COURSON C, NIZNANSKY D, CHAOUI N, KIENNEMANN A. Characterization and reactivity in toluene reforming of a Fe/olivine catalyst designed for gas cleanup in biomass gasification[J]. Appl Catal B: Environ, 2010, 101(1/2): 90-100.
- [9] RAPAGNÀ S, VIRGINIE M, GALLUCCI K, COURSON C, MARCELLO M D, KIENNEMANN A, FOSCOLO P U. Fe/olivine catalyst for biomass steam gasification: Preparation, characterization and testing at real process conditions[J]. Catal Today, 2011, 176(1): 163-168.
- [10] MICHEL R, ŁAMACZ A, KRZTON A, MARIADASSOU G D, BURG P, COURSON C, GRUBE R. Steam reforming of α -methylnaphthalene as a model tar compound over olivine and olivine supported nickel[J]. Fuel, 2013, 109: 653-660.
- [11] 杨小芹, 徐绍平, 胡冠, 刘长厚. 不同矿源橄榄石对催化苯水蒸气重整的影响[J]. 催化学报, 2009, 30(6): 497-502. (YANG Xiao-qin, XU Shao-ping, HU Guan, LIU Chang-hou. Effects of olivines from different quarries on the steam reforming of benzene[J]. Chin J Catal, 2009, 30(6): 497-502.)
- [12] 魏立纲, 徐绍平, 刘长厚, 刘淑芹. 预煅烧对橄榄石生物质气化催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(4): 426-430. (WEI Li-gang, XU Shao-ping, LIU Chang-hou, LIU Shu-qin. Effects of precalcination on catalytic activity of olivine in biomass gasification[J]. J Fuel Chem Technol, 2008, 36(4): 426-430.)
- [13] KUHN J N, ZHAO Z K, Larry G, FELIX L G, SLIMANE R B, CHOI C W, OZKAN U S. Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 81(1/2): 14-26.
- [14] CHEN T H, LIU H B, SHI P C, CHEN D, SONG L, HE H P, FROST R L. CO₂ reforming of toluene as model compound of biomass tar on Ni/palygorskite[J]. Fuel, 2013, 107: 699-705.

- [15] VIRGINIE M, COURSON C, KIENNEMANN A. Toluene steam reforming as tar model molecule produced during biomass gasification with an iron/olivine catalyst[J]. C R Chim, 2010, 13(10): 1319-1325.
- [16] ŚWIERCZYŃSKI D, LIBS S, COURSON C, KIENNEMANN A. Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound[J]. Appl Catal B: Environ, 2007, 74(3/4): 211-222.
- [17] NITSCH X, COMMANDRÉ J M, CLAVEL P, MARTIN E, VALETTE J, VOLLE G. Conversion of phenol-based tars over olivine and sand in a biomass gasification atmosphere[J]. Energy Fuels, 2013, 27(9): 5459-5465.
- [18] SWIERCZYŃSKI D, COURSON C, KIENNEMANN A. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification[J]. Chem Eng Process, 2008, 47(3): 508-513.

欢迎订阅第44卷(2016年)《燃料化学学报》

《燃料化学学报》是中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办,科学出版社出版的学术性刊物。创刊于1956年,公开发行。本刊是我国能源领域中重要的学术性期刊。设有研究快报、研究论文、研究简报、综述和知识介绍等栏目。主要报道国内在燃料化学、化工及其交叉学科的基础研究等领域内的科技新成就和最新进展,刊登具有较高学术水平和应用价值的论文,既传播知识,交流学术思想,又促进了经济发展并为培养人才作贡献。

《燃料化学学报》已连续多年入选国内外检索系统,国外如:“CA”“EI”“AJ”“International Chemical Engineering”“Fuel and Energy Abstract”“Coal Abstracts”美国“American Petroleum Institute Central Abstracting and Information Services”“美国剑桥科技文摘(CSA)”等。国内如:《中国学术期刊文摘》《中国化学化工文摘》《中国科学引文数据库》《中国化学文献数据库》《中国科技期刊题名数据库》《中国科技论文统计与分析数据库》《中国矿业文摘》《中国科技论文统计与分析》等;连续几年入选“CA”千种表。已成为《中国期刊网》《中国学术期刊(光盘版)》全文收录期刊、《中国学术期刊综合评价数据库》源期刊、《万方数据系统期刊数据库》源期刊,2001年度获新闻出版总署授予的“中国期刊方阵双效期刊”。并多次获国家、中国科学院、华北地区优秀期刊奖。

《燃料化学学报》为月刊,A4开本,128页,全部为铜版纸印刷,每册定价25元,全年300元(含邮资)。欢迎广大读者在当地邮局订阅(邮政代号:22—50)。若需过刊或漏订,可随时与编辑部联系。

联系地址:太原市桃园南路27号《燃料化学学报》编辑部

邮政编码:030001

电话:0351-2025214 4066044

传真:0351-2025214

电子信箱:rlhx@sxicc.ac.cn