

乙醇为模化物的 Ni/HMOR 催化剂上 生物油催化重整制氢研究

吕 晨, 李信宝*, 刘 娇, 魏焱辉, 叶晨虹, 王 佳, 周 冉
(宁波大学海运学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:生物油催化重整制氢是一项很有潜力的生物质基氢气制备技术。选取乙醇为典型生物油模化物, 利用等体积浸渍法制备了系列 Ni/HMOR 催化剂, 在固定床反应器上进行催化剂活性测试。结合 N₂ 物理吸附、XRD、NH₃-TPD 以及 TEM 催化剂表征手段, 系统考察了 Ni 负载量、反应温度、水碳比和气相体积分速对氢气产率、乙醇转化率以及气体产物体积分浓度的影响。结果表明, Ni/HMOR 催化剂表现出了很好的催化活性, 在温度高于 750℃, 水碳比为 9.2 时, 氢气产率超过 90%, 乙醇转化率为 100%。

关键词: Ni/HMOR; 乙醇重整; 氢气; 生物油; 分子筛

中图分类号: S216

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)10-0125-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.10.030

Studies on bio-oil catalytic reforming for hydrogen production over Ni/HMOR catalysts: ethanol as a model compound

LV Chen, LI Xin-bao*, LIU Jiao, WEI Yan-hui, YE Chen-hong, WANG Jia, ZHOU Ran

(Faculty of Maritime and Transportation, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Bio-oil catalytic reforming for hydrogen production is a promising biomass based hydrogen generation technology. In the present work, ethanol is selected as a typical and simple bio-oil model compound. A series of Ni/HMOR catalysts with different Ni loading amount are prepared via equivalent volume impregnation method, and their activities are tested in a fixed bed reactor. Combined with catalyst characterizing measures such as N₂ physical adsorption, XRD, NH₃-TPD and TEM, the effects of Ni content, reaction temperature, the ratio of steam to carbon, and gas hourly space velocity on hydrogen yield, ethanol conversion and volumetric concentration of gaseous products are systematically studied. It is found that Ni/HMOR catalyst demonstrates a superior catalytic activity for ethanol reforming. The H₂ yield is higher than 90% and ethanol conversion reaches 100% with the ratio of steam to carbon being 9.2:1 at a temperature above 750℃.

Key words: Ni/HMOR; ethanol reforming; hydrogen; bio-oil; zeolite

氢气是目前最具有开发潜力的清洁能源之一, 可将其用作交通运输燃料和燃料电池发电等。生物油催化重整是一项具有良好发展前景的制氢技术^[1]。生物油通过生物质快速热裂解技术制备得到。在重整反应中, 生物油的转化率和氢气的产率很大程度上取决于催化剂的性能。

生物油催化重整制氢催化剂以金属负载型催化剂为主, 其活性组分主要包括 Ni、Co 等过渡金属以及 Pt、Rh 等贵金属^[2-10]。乙醇是生物油的一种典型模化物, 常用于高效重整催化剂的筛选。目前, 针对乙醇重整制氢催化剂的优化研究已经得到了国内外学者的广泛关注。王铁峰等^[2]利用不同载体负载的 Pt-Ni 双金属和单金属催化剂进行乙醇重整研究, 实验结果表明, Pt-Ni 双金属催化剂的活性优于

单金属催化剂。李婷婷^[3]采用 Ni/MMT-15-12-80 和 Ni/MMT-15-3-100 催化剂开展乙醇水蒸汽重整研究, 发现在反应温度为 500℃ 时, 乙醇的转化率达到 100%, 氢气产率在 74% 左右。段正康等^[4]研究了 Cu/ZrO₂ 催化性能并探究了其在醇类重整制氢方面的应用。魏文良等^[5]研究了不同负载量的 Ni-Co 催化剂, 发现金属-载体之间的相互作用可以提高乙醇重整反应的活性。Carvalho 等^[6]采用一步聚合法开发了具有良好稳定性的 Co₃O₄/CeO₂ 乙醇重整催化剂, 实验表明, 在反应温度为 500℃, 钴质量分数为 20% 时, 氢气产率达到最高。Saeki 等^[7]选取乙醇作为生物油模化物, 发现 NiO 和 CuO 催化剂所需的反应温度低于纯金属 Ni 和 Cu 催化剂, 在反应温度为 400℃ 时, Ni/CeO₂ 表现出比 Cu/CeO₂ 更

收稿日期: 2017-04-09

作者简介: 吕晨 (1995-), 女, 在读本科生, 主要从事生物质能研究, 1518904946@ qq.com; 李信宝 (1986-), 男, 博士, 讲师, 主要从事生物质能研究, 通讯联系人, lixinbao@ nbu.edu.cn。

高的氢气产率。张伟清^[8]开发出一种以铁为助剂的铈基催化剂,负载在钙改性的氧化铝载体上,在低温乙醇水蒸汽重整制氢中表现出较好的活性。Han 等^[9]制备了双模板 N-Al₂O₃ 催化剂用于乙醇水蒸汽重整制氢,发现 2 种催化剂均表现出稳定的催化活性,反应物乙醇得到完全转化。Moraes 等^[10]研究发现,在 Ni/CeO₂ 催化剂中加入贵金属 Pt 能显著提高其在低温乙醇重整反应中的稳定性。

分子筛是近年来备受关注的重整催化剂,除了具有固体酸催化剂的特性外,同时还拥有特殊的孔道结构和较大的比表面积,具备对反应产物的择形特性。分子筛催化剂因为其酸性较强,对一些烃类等有机化合物有较强的裂化能力,因而被广泛应用于石化工业,如 REUSY 和 ZSM-5 分子筛用于原油催化裂化^[11-12],HMOR 分子筛用于芳烃重整^[13]等。HMOR 具有良好的水热稳定性和抗积碳性能,是一种很有潜力的重整催化剂。

笔者选取乙醇作为生物油中醇类的典型模化物,利用等体积浸渍法制备了 Ni/HMOR 催化剂,研究不同 Ni 负载量下,反应温度、水碳比和气体体积空速对乙醇水蒸汽重整的氢气产率、乙醇转化率和气体产物组成的影响。该研究有助于提升分子筛催化剂在生物油催化重整制氢中的应用。

1 实验

1.1 试验系统

试验系统的装置主体是固定床反应器,为三段式不锈钢反应管,反应管内径为 8 mm,催化剂装填量为 2 g。反应物经过汽化后进入反应管,生成的气体产物经过冷凝分离后送入气相色谱仪进行分析。

1.2 催化剂制备

实验所用催化剂为等体积浸渍法制得的 Ni/HMOR 催化剂。制备过程如下:

将预先筛好的 40~60 目 HMOR(硅铝摩尔比为 27)在马弗炉中 500℃ 下焙烧 3 h,然后等体积浸渍硝酸镍溶液,再转移到 120℃ 烘箱中干燥过夜。最后以 3℃/min 升温至 300℃,保持 3 h,再以 5℃/min 升温至 500℃,保持 3 h。反应前利用 H₂ 在 400℃ 下进行还原。Ni 负载量为 2.5% 和 5%,分别记为 2.5Ni/HMOR 和 5Ni/HMOR。

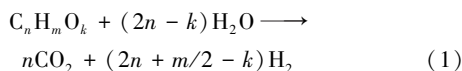
1.3 催化剂表征

在 Tristar 3000 N₂ 物理吸附仪上测试样品的比表面积和孔特性。在测试之前,样品首先在 300℃ 下脱气 3 h,随后在温度为 -196℃ 下记录氮气吸附

脱附曲线。X 射线衍射(XRD)用于分析催化剂的物相、晶粒大小及结晶参数,测试在具有 Cu 极 K_α 射线辐射源的 PANalytical X'Pert PRO X 光衍射仪上进行,操作功率为 40 kV×30 mA。NH₃ 程序升温脱附(NH₃-TPD)在 Micromeritics AutoChem II 2920 上进行。测试开始前,100 mg 样品先在 He 气氛下 250℃ 预处理 2 h,接着在 He 中降温至 100℃。然后通入 NH₃ 吸附 1 h,再切换至 He 吹扫 1 h 除去物理吸附的 NH₃。接着以 10℃/min 的升温速率升温至 900℃,此过程中脱附的 NH₃ 通过在线色谱的 TCD 检测器来检测。催化剂的颗粒大小及其分散度采用 Philips-FEI 公司的 Tecnai G²F30 型高分辨率透射电子显微镜(TEM)进行分析。待测样品在玛瑙研钵中研磨后,取少量分散于无水乙醇中,并用超声分散,然后用毛细管吸取悬浊液滴在铜网上,自然风干后送入电镜样品室进行观察。

1.4 数据处理方法

含氧有机物催化重整完全反应时其化学反应方程式及对应的氢气产率和反应物转化率分别为:



$$Y = \{ \text{mol}(H_2)_{\text{out}} / [(2 + m/2n - k/n) \times \text{mol}(C)_{\text{in}}] \} \times 100\% \quad (2)$$

$$X = [\text{mol}(C)_{\text{gas-out}} / \text{mol}(C)_{\text{in}}] \times 100\% \quad (3)$$

式中:Y 和 X 分别代表氢气产率和反应物转化率;mol(H₂)_{out} 代表反应器出口处氢气的摩尔数;mol(C)_{in} 代表反应器入口处碳摩尔数,mol(C)_{gas-out} 代表反应器出口处气体产物的碳摩尔数。

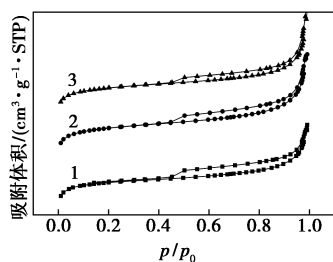
2 结果与讨论

2.1 催化剂表征结果

2.1.1 N₂ 物理吸附

催化剂的 N₂ 物理吸附-脱附曲线和物理特性分别如图 1 和表 1 所示。从图 1 中可以看出, HMOR、2.5Ni/HMOR 和 5Ni/HMOR 3 个催化剂的吸附-脱附曲线趋势较为接近,迟滞环的类型也基本相同,均为 H4 型,对应的主要孔结构是微孔与中孔或狭窄的裂隙孔。这说明在负载 Ni 的制备过程中,作为载体的 HMOR 沸石分子筛的结构并没有发生明显变化。因此,该催化剂继承了微孔分子筛表面积较大的特点,有利于催化反应过程中表面反应的进行。从表 1 也可以看到,负载后的催化剂相对纯 HMOR 的表面积并没有太大变化,甚至还要略大,这是因为金属颗粒的粒径要大于分子筛的孔道,

分布于分子筛的外表面,扩大了外表面积。较大的比表面积有利于产生更多的金属 Ni 活性中心,同时也有利于多相催化反应中的质量传输过程。尽管 Ni 金属颗粒的粒径较大而无法进入催化剂的孔道,使得金属活性中心大多分布在催化剂外表面,但分子质量较小的中间产物可以进入孔道,从而吸附在孔道内分布的大量酸性中心(包括 B 酸和 L 酸)。B 酸和 L 酸作为中间产物裂化等反应的活性中心,可以进一步提高整体反应的效率。同时,负载后的催化剂孔容和孔径也略有增加,这是由于焙烧的结果。



1—HMOR; 2—2.5Ni/HMOR; 3—5Ni/HMOR

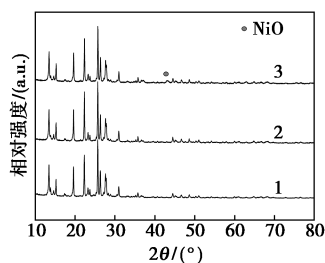
图1 氮气吸附-脱附等温曲线

表1 催化剂物理性质

催化剂	比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔径/nm
HMOR	384.5	0.072	2.38
2.5Ni/HMOR	401.1	0.093	2.51
5Ni/HMOR	386.6	0.100	2.63

2.1.2 XRD

催化剂的 XRD 图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,负载 Ni 后的 HMOR 催化剂与纯 HMOR 相比,其中属于 HMOR 的特征峰强度和位置没有太大差异,说明制备过程中催化剂样品的结晶度没有降低,晶体结构得到较好的保留。谱图中较易辨认的 NiO 峰位于 $2\theta = 43.1^\circ$,当 Ni 负载量为 5% 时该峰相对明显。NiO 特征峰数量较少和强度较低可归结于活性金属 Ni 的负载量较低,相应颗粒的粒径较小且分散均匀。

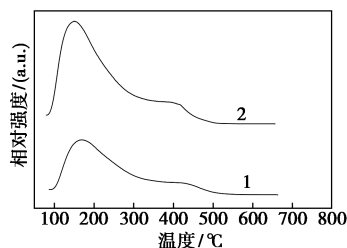


1—HMOR; 2—2.5Ni/HMOR; 3—5Ni/HMOR

图2 X-射线衍射(XRD)谱图

2.1.3 NH_3 -TPD

Ni/HMOR 催化剂的酸度通过 NH_3 -TPD 进行测定,结果如图 3 所示。HMOR 分子筛由于其骨架上的 Al 所处的化学环境不同,而具有 B 酸中心(由质子 H^+ 产生,酸性相对较强)和 L 酸中心(由骨架中的 Al^{3+} 产生,酸性相对较弱)^[14]。从图 3 中可以看到,负载后的 2 个 Ni/HMOR 催化剂均存在 2 个 NH_3 脱附峰,分别在 190°C 和 470°C 。总体的脱附峰形与所艳华等^[15]得到的 NH_3 -TPD 结果类似,2 个脱附峰的温度都相对较低。值得注意的是,5Ni/HMOR 表现出比 2.5Ni/HMOR 更大的脱附峰面积,表明其具有更强的酸性。

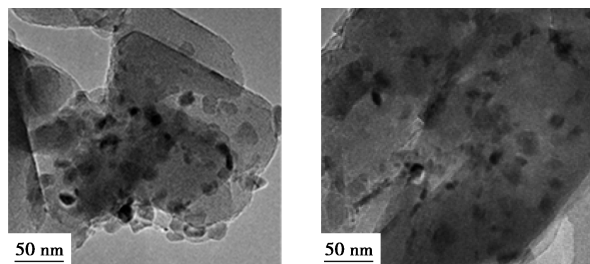


1—2.5Ni/HMOR; 2—5Ni/HMOR

图3 NH_3 程序升温脱附曲线

2.1.4 TEM

催化剂的 TEM 图如图 4 所示。从图 4 中可以看到,2 种催化剂上 Ni 的分布都较为均匀,这是由于 Ni 的负载量较低。2.5Ni/HMOR 上负载的金属颗粒粒径相对 5Ni/HMOR 略小,其对应的平均粒径分别为 8.6 nm 和 10.4 nm。



(a) 2.5Ni/HMOR

(b) 5Ni/HMOR

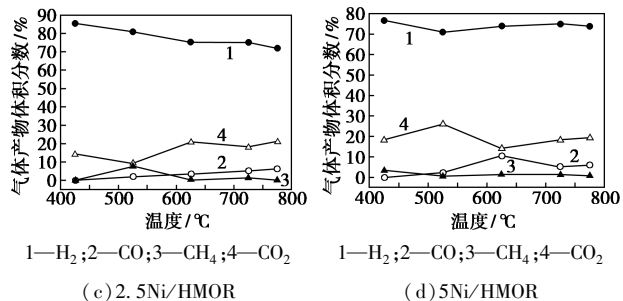
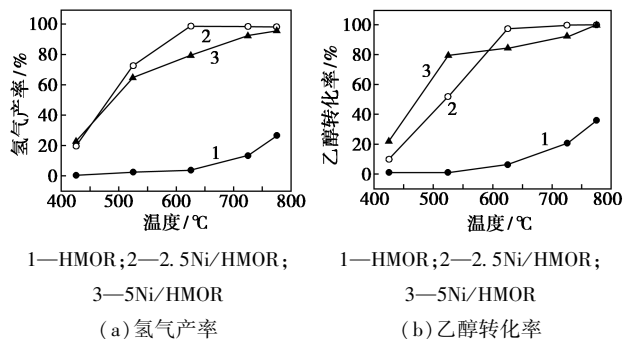
图4 透射电镜(TEM)图

2.2 乙醇重整实验结果

2.2.1 反应温度的影响

反应温度对乙醇重整制氢反应结果的影响如图 5 所示。从图 5 中可以看到,当水碳比为 9.2,气相体积空速为 345 h^{-1} 时,纯 HMOR 分子筛的重整活性很低,而负载 Ni 后的 Ni/HMOR 催化剂的活性大大提高。这是由于活性金属 Ni 的负载有效促进了乙醇的转化和氢气的生成。随着反应温度的升高,

不同 Ni 负载量的催化剂反应活性都得到了提高,表现为氢气产率、乙醇转化率升高,同时气体产物的组成也基本保持稳定。当温度高于 750℃ 时,2 种催化剂均达到很高的催化效率,乙醇完全转化,氢气产率超过 90%。同时 CO₂、CO 和 CH₄ 的体积分数保持稳定,分别约为 20%、5% 和 0。值得注意的是,在 2.5Ni/HMOR 催化剂上,重整在 625℃ 时获得了最高的氢气产率,乙醇接近完全转化。这说明在 Ni/HMOR 催化剂上,较高的反应温度 (>600℃) 对于乙醇的高效重整制氢是必要的。

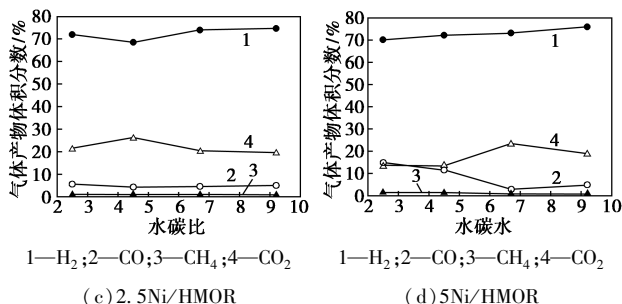
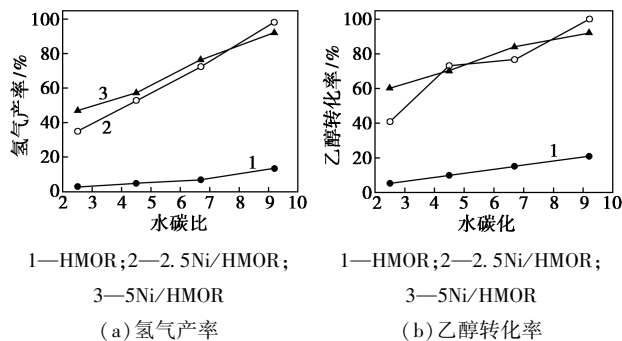


注:反应条件:水碳比为 9.2,气相体积空速为 345 h⁻¹。

图 5 温度对氢气产率、乙醇转化率以及气体产物组成的影响

2.2.2 水碳比的影响

进料水碳比对反应的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,即使在水碳比高达 9.2,反应温度为 725℃,气相体积空速为 345 h⁻¹时,单纯 HMOR 的活性依然很低。而对于 2 种负载后的 Ni/HMOR 催化剂,随着水碳比的提高,催化剂活性得到明显增强,氢气产率、乙醇转化率都大幅升高。此外,5Ni/HMOR 相对于 2.5Ni/HMOR,氢气产率的增加较为缓慢,同时 CO₂ 体积分数明显减少,而 CO 体积分数有所增加,CH₄ 体积分数基本不变甚至为零。这表明,相比于 5Ni/HMOR,2.5Ni/HMOR 在水碳比较高时活性更好。当水碳比达到 9.2,2 种负载量的 Ni/HMOR 催化剂都表现出了最高的催化反应活性,氢气产率均超过了 90%。

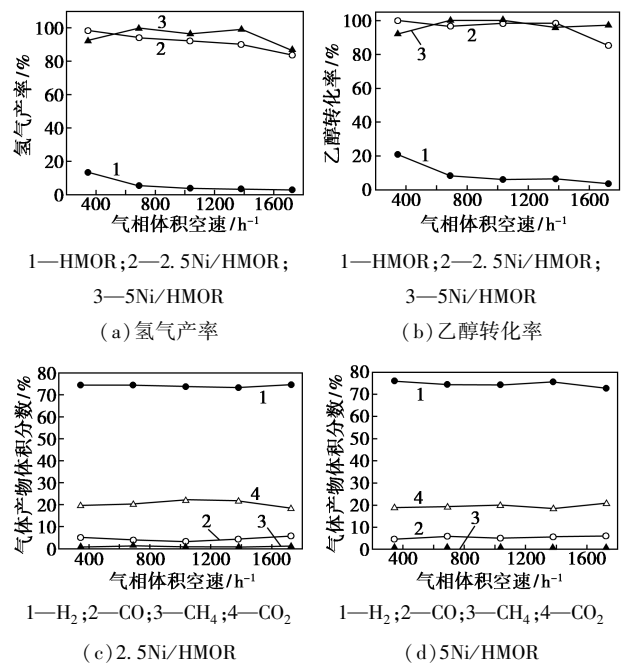


注:反应条件:温度为 725℃,气相体积空速为 345 h⁻¹。

图 6 水碳比对氢气产率、乙醇转化率以及气体产物组成的影响

2.2.3 气相体积空速的影响

气相体积空速对反应的影响如图 7 所示。从图 7 中可以看出,在温度为 725℃,水碳比为 9.2 时,400~1 800 h⁻¹ 之间的气相体积空速对反应过程的影响总体上不是非常明显(尤其是对于 5Ni/HMOR),



注:反应条件:温度为 725℃,水碳比为 9.2。

图 7 气相体积空速对氢气产率、乙醇转化率以及气体产物组成的影响

乙醇转化率和氢气产率波动不超过10%。随着空速的增加,对于Ni负载量较低的2.5Ni/HMOR催化剂,氢气产率和乙醇转化率降低幅度相对较明显,氢气产率从98.3%降至83.6%。这可归结于低负载量下较少的活性中心在高空速下,降低了反应物以及中间产物在催化剂表面的停留时间,使得乙醇的分解和后续的水汽变换这一系列反应在催化剂表面无法充分进行。

3 结论

催化剂表征结果表明,Ni颗粒在HMOR分子筛载体上具有很好的分散性,且颗粒较小;乙醇转化率和氢气产率均随着反应温度和水碳比的提高而升高,其中2.5Ni/HMOR相比于5Ni/HMOR,在相对较低的温度下具有更好的反应活性。在温度高于750℃,水碳比达到9.2时,2种催化剂表现出很好的催化活性,其中氢气产率超过90%,乙醇转化率100%。随着气相体积空速的进一步提高,乙醇转化率和氢气产率均有所下降,而气体产物组成基本不变。

参考文献

[1] Wang D, Czemik S, Montane D, *et al.* Biomass to hydrogen via fast pyrolysis and catalytic steam reforming of the pyrolysis oil or its fractions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1997, 36, 1507-1518.

[2] 王铁峰, William L, 陈经广. 选择氧化物载体调变乙醇重整和1,3-丁二烯加氢反应双金属催化剂[J]. *催化学报*, 2013, 34(11): 2009-2017.

[3] 李婷婷. 镍基蒙脱土催化剂的制备、性质及在乙醇水蒸气重整制氢中的应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2015.

[4] 段正康, 李晟, 谢帆, 等. 铜基/氧化钴催化剂的应用及改性研究进展[J]. *化学研究与应用*, 2015, 27(4): 417-423.

[5] 魏文良, 张利峰. Ni-Co 催化剂上乙醇水蒸气重整制氢[J]. *广州化工*, 2015(22): 46-48.

[6] Carvalho F L S, Asencios Y J O, Bellido J D A, *et al.* Bio-ethanol steam reforming for hydrogen production over $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ catalysts synthesized by one-step polymerization method[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 142: 182-191.

[7] Saeki T, Tsuda K, Ohkita H, *et al.* Compositional effects of ceria-supported nickel copper catalyst on its reduction behavior and catalytic performance for ethanol steam reforming[J]. *Pediatric Neurology*, 2016, 55: 16-23.

[8] 张伟清. 用于低温乙醇水蒸气重整制氢的新型催化剂[J]. *石油炼制与化工*, 2015(2): 75-75.

[9] Han S J, Bang Y, Song J H, *et al.* Hydrogen production by steam reforming of ethanol over dual-templated Ni- Al_2O_3 catalyst[J]. *Catalysis Today*, 2016, 265: 103-110.

[10] Moraes T S, Neto R C R, Ribeiro M C, *et al.* Ethanol conversion at low temperature over CeO_2 -Supported Ni-based catalysts. Effect of Pt addition to Ni catalyst[J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2015, 181: 754-768.

[11] 王斌, 高雄厚, 李春义, 等. 基质与分子筛的协同作用及重油分子裂化历程研究[J]. *石油炼制与化工*, 2014, 45(7): 7-12.

[12] 王高亮, 吴伟, 笱望, 等. Zn 改性纳米 ZSM-5 分子筛的制备及其催化己烯-1 芳构化反应性能[J]. *中国有色金属学报(英文版)*, 2015(5): 1580-1586.

[13] 程晓晶, 王祥生. C9 芳烃在不同结构分子筛催化剂上的反应[J]. *石油化工*, 2013, 42(1): 24-29.

[14] Datka J, Gil B, Kubacka A. Heterogeneity of OH groups in H-mordenites; Effect of dehydroxylation[J]. *Zeolites*, 1996, 17(5/6): 428-433.

[15] 所艳华, 王娟, 汪颖军, 等. HPMo-Ni/La-MCM-41 催化正庚烷异构化反应[J]. *石油学报(石油加工)*, 2015, 31(4): 875-882. ■

浙江力普多项粉碎技术设备通过省级新产品鉴定

日前,浙江力普粉碎设备有限公司承担的4项省级新产品试制计划在杭州通过省级新产品鉴定,它们是GCL系列石墨粉碎球形化生产线、GWM-1250纤维粉碎磨、木浆纸卷材对辊式送料机和大型JMJ-700精棉剪切粉碎机。这4项新产品技术均处国内同类产品先进水平。

GCL系列石墨粉碎球形化生产线攻克了同类设备存在的成品产量及球化成品率低、粉尘出料点多、易造成粉尘污染等问题。该机自主设计了一种由真空上料机、料仓和螺旋输送机等组成的石墨球化用加料系统,可自动调节加料量,且料尘不会外溢;粉碎球化系统由多套气流涡旋微粉机和涡轮分级机组成,通过连续的粉碎、球形化筛分,提高了分级精度和球化成品率;研制的负压除尘回收系统可有效回收物料和防止粉尘污染。

GWM-1250纤维粉碎磨从刀片、刀盘和整体结构考虑,研发新型纤维粉碎磨,以满足市场需要。该机优化设计了一种由上下两层刀片组成的转子,刀片两端通过上、中、下3个刀盘固定,形成了较多的交错排列的粉碎小室,促使物料之间相互磨擦、撞击而粉碎(将纤维性物料碎成细粉),提高了粉碎效率和产品细度;产量比国内常用机械效率提高5倍以上,可达每小时300~500kg。

制备高品质纤维素需要采用成卷的棉浆纸作为原料,而成卷的棉浆纸在进入棉粉碎机时必须均匀准确的进入棉粉碎机的静刀前才能进行粉碎。木浆纸卷材对辊式送料机的研发成功解决了这一问题。该机自主设计了可自动调节主从辊压力的对辊式卷材送料结构,使木浆纸卷材送料均匀可靠,省去了粗碎步骤,提高了粉碎效率。送料机设有空气进口,使粉碎机进风顺利。(丁文)