

镧对镍基催化剂催化生物油模型物重整制氢的影响

沈朝萍¹, 陈明强^{1*}, 刘少敏², 杨忠连¹, 王一双¹, 朱传浩¹

(1. 安徽理工大学化学工程学院, 安徽 淮南 232001;
2. 安徽理工大学地球与环境学院, 安徽 淮南 232001)

摘要:以镍基催化剂为主体, 镧为助剂, 采用浸渍法制备负载型镍基催化剂, 并用于固定床生物油模型物(乙醇)水蒸气重整制氢工艺。考察了 La_2O_3 的负载量、催化剂质量、反应温度以及催化剂重整反应时间对重整反应制氢的影响。实验结果表明, 获得最高氢气产率的较优工艺条件为: La_2O_3 的负载量为6%, 催化剂质量为75 g, 反应温度为700℃; 镧助剂提高了镍基催化剂的稳定性。

关键词:乙醇; 镍基催化剂; 镧助剂; 固定床; 制氢

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0133-04

Effect of lanthanum additive on nickel-based catalyst for hydrogen production by catalytic steam reforming of ethanol

SHEN Chao-ping¹, CHEN Ming-qiang^{1*}, LIU Shao-min², YANG Zhong-lian¹,
WANG Yi-shuang¹, ZHU Chuan-hao¹

(1. School of Chemical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China;
2. School of Earth and Environment, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China)

Abstract: Using lanthanum as the additive, the nickel-based catalysts are prepared by the impregnation method and are applied in fixed bed bio-oil model compound (ethanol) steam reforming for hydrogen production. The influences of the La_2O_3 loading of catalysts, the amount of catalyst, reaction temperature and the time of reforming reaction on the catalytic reforming for hydrogen are studied. The optimal operating conditions to obtain highest yield are shown as follows: 6% of La_2O_3 loading, 75 g of the amount of catalysts and 205℃ of reaction temperature. The lanthanum additives improve the stability of the nickel-based catalyst.

Key words: ethanol; Nickel-based catalyst; lanthanum additives; fixed bed; hydrogen production

氢能作为一种理想的清洁能源, 其开发和利用受到世界各国的高度重视。目前全球的商业用氢大约有96%还是从煤、石油和天然气等化石燃料制取的, 这并没有从根本上摆脱对现有能源的依赖^[1-2]。其中生物质快速裂解制得的生物油能量密度高, 分散制取、存储和运输较为经济便利, 所以可以先分散液化, 再集中气化, 为生物质转化制氢提供了一条新的途径。

近年来, 生物油催化重整制氢尤其引人注目^[3-5]。镍基催化剂以其活性高、对氢气产物的选择性高以及廉价易得等特点^[6], 在生物油催化重整制氢领域得到广泛应用, 但气化高温时, 镍基催化剂存在积炭失活和烧结等缺陷。近期研究表明^[7-9], 由于稀土元素具有独特的4f电子层结构与很强的自旋耦合等特点, 常作为助剂(如Sn、Rh、Ce), 有效

地提高镍基催化剂的活性、选择性和稳定性, 并延长催化剂使用寿命^[10-13]。笔者以镍基催化剂为基础复配适量的镧制备一系列负载型催化剂, 并将其应用于生物油模型物(乙醇-水蒸气体系)气化重整制氢, 获得较高的氢气产率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

无水乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)、硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硝酸镧($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 均为分析纯, 购自国药集团化学试剂有限公司; 去离子水, 自制; 凹凸棒土粉末(记为PG), 采自安徽嘉山县官山凹凸棒石黏土矿。

X-射线衍射仪, 日本岛津AS-6000型, 分析条件为 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管电压为40 kV, 管流为30 mA,

收稿日期: 2015-02-11

基金项目: 国家自然科学基金(21376007); 国家科技支撑计划(2014BAD02B03); 安徽省教育厅自然科学基金重点项目(KJ2012A070)

作者简介: 沈朝萍(1990-), 女, 硕士生, 主要从事生物质能源转化方面的研究, 15156649366@163.com; 陈明强(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质能源转化方面的研究, 通讯联系人, 0554-6668742, mqchen@ aust.edu.cn。

$\lambda = 0.154\ 06\ \text{nm}$, 扫描范围 $2\theta = 10 \sim 80^\circ$, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$ 。

扫描电镜, 日本岛津 S-3000N 型, 放大倍数 $5 \sim 100\ 000$, 加速电压为 $5 \sim 30\ \text{kV}$, 分辨率高真空模式为 $3.0\ \text{nm}$, 低真空模式为 $4.0\ \text{nm}$ 。

SDT2960 热分析仪(美国 TA 生产), 先用流量为 $200\ \text{mL}/\text{min}$ 的被加热的 N_2 作为冲洗气来冲洗催化剂, 然后再用流量为 $50\ \text{mL}/\text{min}$ 的空气流作为反应气进行程序升温氧化, 温度从室温升高到 800°C 进行程序升温, 燃烧催化剂中的积碳, 升温速率为 $15^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

自制的三段式固定床反应器。HZB-4 型流量仪。

华爱 GC-9160 气相色谱仪(上海欧华分析仪器厂生产)。GC 分析条件为: 以高纯氩气(纯度 99.999%) 为载气, 流量为 $30\ \text{mL}/\text{min}$; 柱压为前进样(R 柱, 即 Porapak 填充柱)压力为 $0.1\ \text{MPa}$, 后进样(分子筛柱, 即 HZSM-5 填充柱)压力为 $0.2\ \text{MPa}$, TCD 检测, 检测器温度 61°C , 检测器桥流值 $70\ \text{mA}$; 热导池温度为 120°C ; 柱炉温度为: 分子筛柱为 61°C , R 柱为 50°C 。

1.2 实验方法

1.2.1 铜系助剂的配置

以 $50\ \text{g}$ 载体为基准, 按照 $m(\text{La}_2\text{O}_3)/m(\text{PG}) = 0.2\%、4\%、6\%、8\%、\dots$ 分别计算所需 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 用量, 配制 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液; 按照 $m(\text{NiO})/m(\text{PG}) = 12\%$ 计算所需 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 配制 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 在 $24\ \text{h}$ 内使用。

1.2.2 催化剂的制备

采用浸渍法制备一系列负载型催化剂。凹凸棒石粉末先经酸化改性处理后, 干燥, 浸渍于上述的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 边磁力搅拌边加热至 60°C , 恒温 $24\ \text{h}$ 。浸渍液 105°C 烘箱中干燥至蒸干水分, 冷却后至于马弗炉中程序升温至 800°C , 煅烧 $4\ \text{h}$, 研碎。同样方法再次浸渍于 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中 $24\ \text{h}$, 干燥, 焙烧, 研碎^[6], 制得 La_2O_3 负载量分别为 $(0.2\%、4\%、6\%、8\%、10\%)$ 的复合催化剂, 分别记为 $12\text{NiO}-x\text{La}_2\text{O}_3/\text{PG}$ ($x = 0.2、4、6、8\dots$)。

1.3 实验流程

以乙醇和去离子水为原料, 采用自制的三段式固定床反应器对催化剂进行评价实验, 流程如图 1 所示。

称取 $70\ \text{g}$ 已成型的催化剂于反应器中部, 打开温控仪加热器, 同时通入 N_2 , 550°C 通入流量 $30\ \text{mL}/\text{min}$

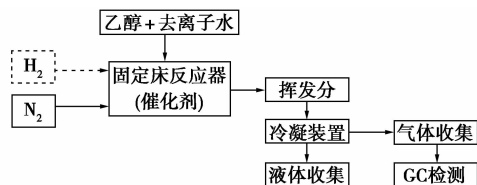


图 1 实验流程示意图

还原气($5\% \text{H}_2、95\% \text{N}_2$)还原催化剂 $2\ \text{h}$, 之后停止通入 H_2 , 继续通入 N_2 , 当温度升至设定值时开始进料进行反应。反应后产物经冷凝分离为气相和液相, 不凝气干燥后使用华爱 GC-9160 气相色谱仪测定并分析。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂 XRD 表征

利用日本岛津 AS-600 型 X-射线衍射仪对 $\text{PG}、12\text{NiO}/\text{PG}$ 和 $12\text{NiO}-6\text{La}_2\text{O}_3/\text{PG}$ 催化剂进行表征, 如图 2 所示。由图 2 可见, 凹凸棒土载体在 $2\theta = 21.408^\circ$ 和 $2\theta = 26.667^\circ$ 出现尖锐的特征峰, $2\theta = 37.3、43.4^\circ$ 和 62.8° 均出现 NiO 的特征峰, $2\theta = 28.3、43.2^\circ$ 和 48.2° 出现 La_2O_3 的特征峰, 说明 NiO 和 La_2O_3 已负载上, 其中 $12\text{NiO}-6\text{La}_2\text{O}_3/\text{PG}$ 催化剂在 $2\theta = 43.2$ 附近的峰又高又宽, 是由于 La_2O_3 与 NiO 的峰重合, 也可能是 La_2O_3 提高了 NiO 的分散度^[14-15]。

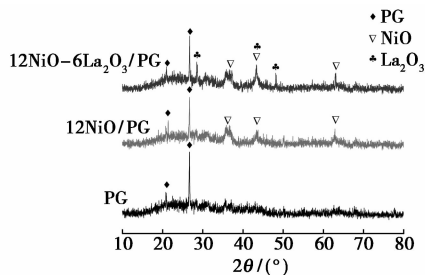
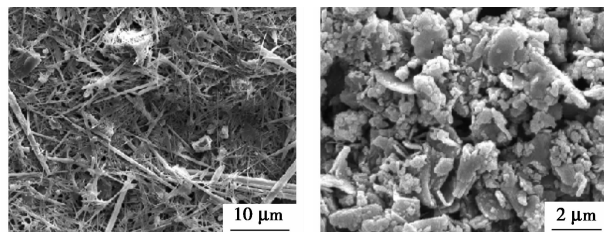


图 2 催化剂的 XRD 谱图

2.2 催化剂 SEM 表征

利用日本岛津 S-3000N 扫描电镜对催化剂样品进行表征, 结果如图 3 所示。由图 3(a) 可以



(a) 凹凸棒土酸化后

(b) 凹凸棒土改性后

图 3 催化剂改性前后的 SEM 图

看出,凹凸棒土是一种具有层状和链状的过渡性结构特征的含水富铝镁硅酸盐矿物质,具有高比表面积、高机械强度的特点。由图3(b)可见,活性金属已负载上,与XRD表征结果一致。

2.3 12NiO-xLa₂O₃/PG 催化剂对乙醇水蒸气重整反应的影响

在镍基催化剂中添加 La₂O₃ 制成 12NiO-4La₂O₃/PG 催化剂,考察该催化剂对乙醇水蒸气重整制氢的催化性能,结果如表1所示。具体反应条件:水醇比(摩尔比)为8:1,反应温度为600℃,催化剂质量为70g。

表1 10Ni-xLa₂O₃/PG 催化剂对乙醇水蒸气重整反应的影响

催化剂	气体产物各组分相对产率/%			
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
12NiO/PG	31.9	3.7	4.9	18.0
12NiO-4La ₂ O ₃ /PG	39.1	7.5	8.1	23.8

由表1可以看出,在镍基催化剂中添加4%的La₂O₃,有助于乙醇水蒸气重整制氢,H₂产率由31.9%增加到39.1%。为了得到更高的H₂产率,进一步考察了催化剂中La₂O₃负载量、催化剂质量以及反应温度对乙醇水蒸气重整制氢的影响。

2.3.1 La₂O₃ 负载量对催化性能的影响

在水醇比(摩尔比)为8:1,反应温度为600℃,催化剂质量为70g的条件下,考察助剂La₂O₃负载量对气体产物产率的影响,结果如图4所示。

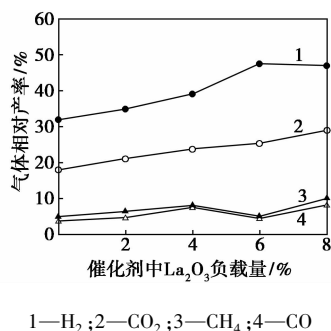


图4 La₂O₃ 负载量对气体产物产率的影响

由图4可以看出,气体产物产率随La₂O₃负载量的不同有较大变化。在NiO/PG催化下,H₂产率最低,随着La₂O₃负载量的增加,H₂产率呈明显增加趋势。说明催化剂中添加稀土金属镧,提高了催化剂的H₂选择性,La₂O₃负载量达到6%时,H₂产率最高,达47.5%;La₂O₃负载量达到8%时,H₂产率略有降低,为47.0%。随着La₂O₃负载量的增加,

CO产率平缓增加;CH₄的产率随La₂O₃负载量的不同有所变化,呈先增后减再增加的趋势;CO₂产率随着催化剂中La₂O₃负载量的增加而增加。考虑氢气产率,最适合制富氢气体的La₂O₃负载量为6%。

2.3.2 催化剂质量对气体产物产率的影响

在La₂O₃负载量为6%,水醇比为8:1,反应温度为600℃的条件下,考察助剂催化剂质量对气体产物产率的影响,如图5所示。

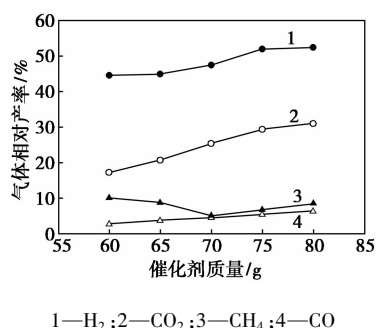


图5 催化剂质量对气体产物产率的影响

由图5可以看出,随着催化剂质量的增加,固定床水蒸气重整乙醇所得气体产物中H₂的产率呈增加趋势,催化剂质量为60~75g,H₂产率增加比较明显;催化剂质量≥75g,H₂的产率基本平稳。CO₂产率随催化剂用量的增多而增加。CO随着催化剂用量的增多而增加,CH₄产率随着催化剂用量的增加逐渐降低,说明催化剂同时也促进了甲烷水蒸气重整反应。考虑到催化剂质量增加使实验成本提高,因此选择催化剂质量为75g较为合理。

2.3.3 反应温度对气体产物产率的影响

在水醇比为8:1,La₂O₃负载量为6%,催化剂质量为75g的条件下,考察反应温度对气体产物产率的影响,结果如图6所示。

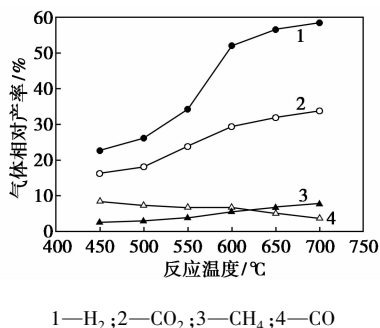


图6 反应温度对气体产物产率的影响

由图6可知,在450~500℃之间,氢气产率随反应温度的上升增加的幅度不大,在500~650℃之间,氢气产率急剧上升,产率从26.2%增长到56.6%,上升30.4%,主要是因为在这个温度范围

内伴随乙醇脱氢反应($C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4O + H_2$)和水汽转换反应($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$)。同时,随着反应温度的升高, CO_2 和 CO 的产率呈增加趋势, CH_4 的产率下降,说明甲烷的水蒸气重整反应也在逐渐加强,这一反应从热力学角度来说,高温有利于反应的进行。因此,反应温度为 $700^\circ C$ 时,利于乙醇水蒸气重整制富氢气体。

2.4 催化剂重整反应时间对重整效果的影响

在水醇比为 8:1, La_2O_3 负载量为 6%, 催化剂质量为 75 g, 反应温度为 $700^\circ C$ 的条件下, 考察不同催化剂上乙醇水蒸气重整制氢的乙醇转化率及各气体产率随反应时间的变化, 结果如图 7 所示。12NiO/PG 催化剂上失活较快, 1 h 后迅速失活, 10 h 内乙醇转化率下降到 65.5%, 氢气产率由 50.7% 下降到 37.4%; 12NiO-6 La_2O_3 /PG 上前 3 h 反应效果较好, 乙醇转化率接近 100%, 氢气产率都在 55% 以上, 随着反应时间的延长, 催化剂失活明显, 10 h 内乙醇转化率下降到 87.2%, 氢气产率由 58.5% 下降到 50.1%。由对比实验得出, 镍基催化剂加入稀土金属镧, 减缓了催化剂失活, 提高了催化剂稳定性。

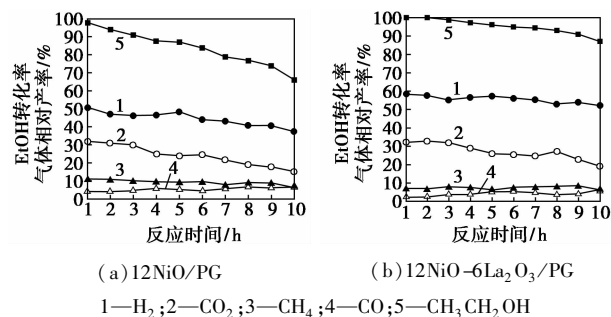


图 7 催化剂重整反应时间对重整效果的影响

3 结论

(1) 在镍基催化剂中添加 La_2O_3 有助于乙醇水蒸气重整制氢, 获得最高氢气产率的较优工艺条件为: La_2O_3 的负载量为 6%, 催化剂质量为 75 g, 反应温度为 $700^\circ C$, 氢气产率达 58.5%。

(2) 由对比实验得出, 镍基催化剂加入稀土金属镧, 减缓了催化剂失活, 提高了催化剂稳定性。

参考文献

[1] Yao Bin Yang, Vide N Sharifi, Jim Swithenbank. Converting moving-grate incineration from combustion to gasification-Numerical simulation of the burning characteristics[J]. Waste Management, 2007, 27: 645 - 655.

[2] Boessel U, Eliasson B, Taylor G. The future of the hydrogen economy: Bright or bleak? Available online at <http://www.efcf.com/reports/>, 2003.

[3] Wang Zhaoxiang, Pan Yue, Dong Ting, *et al.* Production of hydrogen from catalytic steam reforming of bio-oil using C12A7-O⁻ based catalysts[J]. Appl Catal A, 2007, 320(1/2): 24 - 34.

[4] Wu Ceng, Sui Miao, Yan Yongjie. A comparison of steam reforming of two model bio-oil fraction[J]. Chem Eng Technol, 2008, 31(12): 1784 - 1753.

[5] 汪璐, 王铁军, 张琦. Z204 催化剂上生物油水相重整制氢反应[J]. 石油化工, 2008, 37(3): 238 - 242.

[6] Olivares A, Aznar M P, Caballero M A, *et al.* Biomass gasification: produced gas upgrading by in-bed use of dolomite[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1997, 36(12): 5220 - 5226.

[7] Zhuang Quan, Qin Yong-ning, Liu Chang. Promoting effect of cerium oxide in supported nickel catalyst for hydrocarbon steam-reforming[J]. Appl Catal, 1991, 70(1): 1 - 8.

[8] 冯景贤, 王大为, 黄仲涛. Ni-Pb/AC 催化剂用于乙醇催化反应失活机理的研究[J]. 分子催化, 1988, 12(1): 15 - 18.

[9] Nora N Nichio, Monica L Casella, Gerardo F Santori, *et al.* Stability promotion of Ni/a- Al_2O_3 catalysts by tin added via surface organometallic chemistry on metal application in methane reforming Processes[J]. Catal Today, 2000, 62(2/3): 231 - 240.

[10] Liu Yingxin, Meng Ling fu, Wei Zuojun, *et al.* Effect of La_2O_3 promoter on the performance of Au/ TiO_2 catalyst for selective hydrogenation of cinnamaldehyde [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, 32(7): 1269 - 1274.

[11] Wei Ni, Zeng Penghui, Ji Shengfu, *et al.* Effect of lanthanum promoter on structure and hydrodesulfurization performance of La-Ni₂P/SBA-15 Catalysis[J]. Journal of Chinese Rare Earth Society, 2011, 29(3): 310 - 315.

[12] Zhao W W, Li C T, Lu P, *et al.* Iron, lanthanum and manganese oxides loaded on gamma- Al_2O_3 for selective catalytic reduction of NO with NH_3 at low temperature[J]. Environmental Technology, 2013, 34(1): 81 - 90.

[13] 左建良, 黄志威, 崔芳, 等. 镧助剂对铜硅催化剂结构及其甘油氢解性能影响研究[J]. 分子催化, 2010, 24(3): 195 - 201.

[14] Kim P, Kim Y, Kim H, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous alumina with nickel incorporated for use in the partial oxidation of methane into synthesis gas[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, 272(1/2): 157 - 166.

[15] Medina F, Salagre P, Sueiras JE, *et al.* Characterization of serval 7-alumina-supported nickel catalysts and activity for selective hydrogenation of hexanedinitricle[J]. J Chem Soc Faraday Trans, 1994, 90(10): 1455 - 1460.

[16] Xu Leilei, Song Huanling, Chou Lingjun. One-pot synthesis of ordered mesoporous NiO-CaO- Al_2O_3 composite oxides for catalyzing CO_2 reforming of CH_4 [J]. ACS Catalysis, 2012, 2(7): 1331 - 1342. ■