

Ni-Fe/HZSM-5 水蒸汽催化重整间甲酚制氢研究

杨婕¹, 陈明强^{1*}, 王一双^{1,2}, 杨忠连¹, 刘少敏², 梁添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:采用共沉淀法制备 Ni/HZSM-5、Ni-Fe/HZSM-5、Fe/HZSM-5 催化剂, 以 XRD、BET、SEM 为测试方法对其进行表征。在固定床反应器上, 以间甲酚为生物油模型物进行水蒸汽催化重整制氢实验, 考察了催化剂、反应温度、反应时间、水碳比对水蒸汽催化重整间甲酚制氢的影响。实验结果表明, 反应温度 650℃, 反应时间 120 min, 水碳比 8, 使用 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂时氢气产率达到最大, 为 54%。

关键词: Ni-Fe/HZSM-5 催化剂; 生物油; 水蒸汽重整; 制氢

中图分类号: TK6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)08-0146-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.08.035

Hydrogen production via catalytic steam reforming of *m*-cresol over Ni-Fe/HZSM-5 catalyst

YANG Jie¹, CHEN Ming-qiang^{1*}, WANG Yi-shuang^{1,2}, YANG Zhong-lian¹, LIU Shao-min², LIANG Tian¹

(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: Ni/HZSM-5, Ni-Fe/HZSM-5 and Fe/HZSM-5 catalysts are prepared by co-precipitation method. XRD, BET and SEM are used for characterization of the resultant catalysts. With *m*-cresol as bio-oil compound, the hydrogen production via catalytic steam reforming is performed on fixed bed reactor. The influence of catalysts, reaction temperature, reaction time and steam/carbon ratio are explored for the catalytic steam reforming reaction. The best catalytic performance is obtained by using Ni-Fe/HZSM-5 at reaction temperature of 650℃, with the reaction time of 120 min and steam/carbon ratio of 8. Under this condition, hydrogen yield reaches the highest value (54%).

Key words: Ni-Fe/HZSM-5 catalyst; bio-oil; steam reforming; hydrogen

近几年,氢能作为一种可再生的清洁能源备受关注^[1-2]。目前制氢技术有多种,其中生物油重整制氢技术具有原料廉价易得、经济可行和利用率高等优点,被视为最有前景的一种制氢途径^[3]。生物油是一种成分复杂的液体混合物,不利于对反应机理的探究,所以多用生物油模型物代替生物油进行研究。多项研究工作表明,在生物油重整制氢过程加入催化剂会大大提高制氢效率和生物油转化率^[4]。在重整制氢的催化剂中镍基催化剂得到了广泛的研究,这是因为它具有很强的断裂 C—C 键的能力、H₂ 选择性高和价格低廉等优点^[5]。然而,镍基催化剂存在易烧结和抗积碳能力较差等问题^[6-7],通过添加另一种金属,比如 Mo、La、Fe 等,可有效抑制活性金属 Ni 的烧结^[8]。因此,为了制备出具有高活性和具有优异抗积碳能力的催化剂,本文中以 HZSM-5 为载体, Ni 和 Fe 为活性组分,采用

共沉淀法制备了 Ni-Fe/HZSM-5,并结合 XRD、BET、SEM 等测试方法对同法所得的 Fe/HZSM-5 和 Co/HZSM-5 催化剂^[9-10]进行表征。在固定床反应器上进行生物油模型物间甲酚(C₇H₈O)的重整实验,探究催化剂种类、反应温度、反应时间以及水碳比等工艺条件对制氢的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

生物油模型物(间甲酚, C₇H₈O)、硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O]、硝酸铁 [Fe(NO₃)₃·9H₂O]、25%~28%氨水(NH₃·H₂O),均为分析纯,购自中国医药上海化学试剂公司;分子筛,分析纯,购自天津南开催化剂厂。X射线衍射仪(XRD),日本岛津 AS-6000 型, Cu Kα 射线,扫描范围 2θ = 5°~70°;比表面积分析仪(BET), Micromeritics ASAP2020;扫描

收稿日期: 2016-04-27; 修回日期: 2016-06-01

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376007); 国家科技支撑计划项目(2014BAD02B03); 安徽省自然科学基金项目(1608085ME90)

作者简介: 杨婕(1991-), 女, 硕士生; 陈明强(1964-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为生物质能源转化, 通讯联系人, 0554-6668742, mqchen@aust.edu.cn。

电子显微镜(SEM), 日立 S-4800N 型; 气相色谱分析仪(GC), 上海欧华分析仪器厂华爱 GC-9160 型。

1.2 催化剂的制备

采用文献[11]报道的共沉淀法制备负载型 HZSM-5 催化剂。配制不同摩尔浓度的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 加入一定量碱处理过的 HZSM-5 粉末, 60°C 恒温水浴搅拌 2 h, 然后加入一定量 0.25 mol/L 氨水沉淀剂, 调节 pH 至 8~9。将悬浊液置于水浴锅中恒温 60°C 静置老化 12 h 后, 过滤, 将滤饼置于 105°C 烘箱内干燥 12 h, 研碎; 将粉末置于管式炉内程序升温至 550°C 煅烧 6 h, 即制得催化剂粉末备用。

1.3 实验过程

称取制备的催化剂粉末 2.5 g 置于固定床管式反应器中部, 通入还原气(10% H_2 , 90% N_2) 升温至 600°C , 于 600°C 下恒温还原催化剂 2 h。随后切换 N_2 作为载气, 控制载气流量为 0.16 L/min。调节温度控制仪使温度达到设定值时开始进料, 并调节进料泵以 25.8 g/h 的速率给料; 产物经冷凝后, 气相产物使用气囊收集, 并进行气相色谱(GC)分析。水蒸汽催化重整间甲酚制氢的实验工艺流程见图 1。

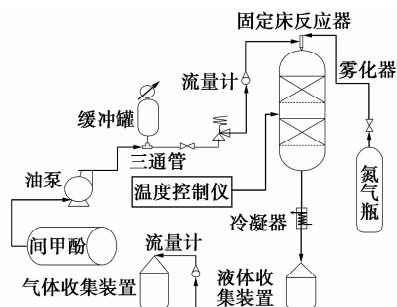


图 1 实验工艺流程图

(上接第 145 页)

吸收剂, 分析了上述流程的分离效果、公用工程消耗、能耗及操作费用。研究表明, 吸收分离异丁烷脱氢反应产物, 在技术上可行, 可以作为国产化异丁烷脱氢工艺技术的一部分。

参考文献

- [1] 宋艳敏, 孙守亮, 孙振乾. 异丁烷催化脱氢制异丁烯技术研究[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(17): 10-12.
- [2] 耿旺, 汤俊宏, 孔德峰. 异丁烷化工利用技术现状及发展趋势[J]. 石油化工, 2013, 42(3): 352-356.
- [3] 卓创资讯. 异丁烷脱氢项目偏好落户山东, 产业结构调整再现新转折[EB/OL]. [2012-03-07]. <http://oil.chem99.com/>.
- [4] 王海彦. 异丁烯生产技术进展[J]. 石油化工, 1995, 24(7): 511-516.

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征

XRD 谱图见图 2。由图 2 看出, Ni/HZSM-5 催化剂在 $2\theta = 37.4^\circ$ 、 43.5° 和 62.9° 出现 NiO 的衍射峰, Fe/HZSM-5 催化剂在 $2\theta = 33.4^\circ$ 、 35.8° 和 64.2° 出现 Fe_2O_3 衍射峰; 这说明 Fe_2O_3 和 NiO 均已分别负载在 HZSM-5 上; Ni-Fe/HZSM-5 催化剂中没有明显出现 NiO 和 Fe_2O_3 的衍射峰, 这也许是由于 HZSM-5 作为载体促进了 NiO 和 Fe_2O_3 的高度分散^[12]; 在 $2\theta = 43.6^\circ$ 出现了 Ni-Fe 合金衍射峰, 这是由于 Ni^{2+} 和 Fe^{3+} 在溶液中相互作用形成了一种 NiFe_2O_4 固溶体, 与 Abelló 等^[13] 的研究一致。

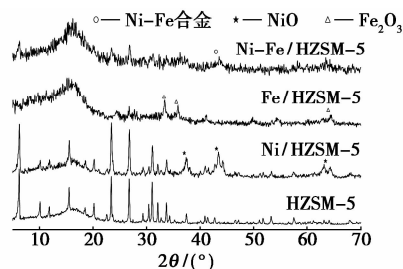


图 2 催化剂的 XRD 谱图

2.1.2 BET 表征

表 1 显示了 BET 分析结果, 可看出 3 种改性催化剂与 HZSM-5 载体相比, 比表面积和孔容均减小, 这是因为 NiO 和 Fe_2O_3 附着在分子筛的表面和一些孔道的内部, 占据了一些孔道的空间, 导致比表面积和孔容的减小^[14]。表 1 可看出改性催化剂的孔径增加, 这可能是因为催化剂制备过程中, Ni^{2+} 和

- [5] 时海涛, 王鑫泉, 高聿. 一种吸收分离异丁烷脱氢制异丁烯反应产品气的系统及方法: CN, 201110412796. 8[P]. 2015-11-12.
- [6] 焦宁宁, 王建国. 异丁烯生产技术新进展[J]. 石油化工技术经济, 1996, 12(3): 33-37.
- [7] 于庚涛. 国外异丁烷催化脱氢制异丁烯概况[J]. 吉化科技, 1996, (4): 1-6.
- [8] 申建华, 周金波, 王艳飞, 等. 聚合级异丁烯生产技术的进展[J]. 合成橡胶工业, 2011, 34(3): 239-245.
- [9] 张明杰, 阎子峰. 异丁烷脱氢催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2004, 33(4): 377-381.
- [10] 肖锦堂. 烷烃催化脱氢生产 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 烯烃工艺(之二)[J]. 天然气工业, 1994, 14(3): 69-73.
- [11] 肖锦堂. 烷烃催化脱氢生产 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 烯烃工艺(之一)[J]. 天然气工业, 1994, 14(2): 64-69.
- [12] 肖锦堂. 烷烃催化脱氢生产 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 烯烃工艺(之三)[J]. 天然气工业, 1994, 14(4): 72-77.
- [13] 肖锦堂. 烷烃催化脱氢生产 $\text{C}_3 \sim \text{C}_4$ 烯烃工艺(之四)[J]. 天然气工业, 1994, 14(6): 64-67. ■

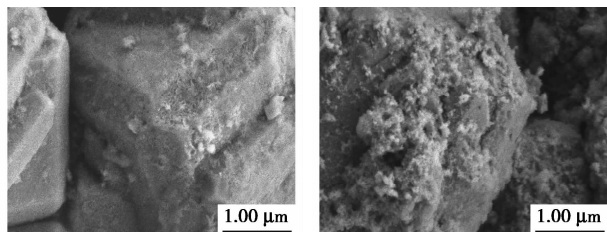
表1 BET分析数据

	HZSM-5	Ni/ HZSM-5	Fe/ HZSM-5	Ni-Fe/ HZSM-5
比表面/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	431.32	270.03	135.41	117.54
孔容/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.28	0.22	0.18	0.19
孔径/nm	25.60	32.12	44.53	66.99

Fe^{3+} 进入分子筛孔道中,在沉淀和煅烧过程中形成了 NiO 、 Fe_2O_3 和 NiFe_2O_4 ,使催化剂的孔径增加。

2.1.3 SEM表征

图3显示了载体和 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂的表面特性。由图3(a)可以看出, HZSM-5 载体表面存在孔道,而在图3(b)中催化剂表面没有明显的孔并且沉积了大量粗糙颗粒聚集物。这是由于 Ni 和 Fe 形成了 NiO 、 Fe_2O_3 晶体和 NiFe_2O_4 金属固溶体大量富集在 HZSM-5 载体表面。



(a) HZSM-5

(b) Ni-Fe/HZSM-5

图3 催化剂的SEM谱图

2.2 催化剂种类对水蒸汽催化重整间甲酚制氢的影响

在反应温度为 650°C ,以水碳比为8的间甲酚为原料,考察3种催化剂对制氢的影响,如表2。

表2 催化剂种类对制氢产率的影响 %

催化剂	H_2	CO	CH_4	CO_2
Fe/HZSM-5	29	3	12	39
Ni/HZSM-5	35	4	10	37
Ni-Fe/HZSM-5	54	6	17	33

由表2可看出, Fe/HZSM-5 催化剂上 H_2 产率最低,约为29%; Ni/HZSM-5 催化剂上 H_2 产率略高,约为35%。这是因为活性金属 Ni 对水蒸汽变换反应和甲烷重整反应均具有较高的催化活性,且其催化活性强于活性金属 Fe;其中 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂上 H_2 产率最高,约为54%,这是因为 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂中活性金属 Ni 和 Fe 共同作用形成双金属催化剂,双金属共同作用可以有效抑制活性金属 Ni 的烧结^[15],促使催化剂活性提高,从而

提高了 H_2 产率。

2.3 反应温度对水蒸汽催化重整间甲酚制氢的影响

选择 Ni-Fe/HZSM-5 作为催化剂,在质量空速为 1.94 h^{-1} 的条件下,以水碳比为8的间甲酚为原料,考察不同温度对制氢的影响,如图4。

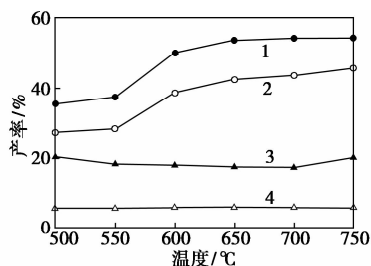
1— H_2 ; 2—CO; 3— CH_4 ; 4— CO_2

图4 反应温度的影响

由图4可看出, H_2 和 CO_2 产率在 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 随温度的升高而升高,分别由35%增加到54%, 27%增长到43%。主要是因为水蒸汽催化重整间甲酚制氢反应 ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 + \dots + \text{Coke}$) 和水蒸汽变换反应是吸热反应,升温有利于吸热反应的进行,促使 H_2 产率增加。当温度大于 650°C , H_2 和 CO_2 产率增幅缓慢。这是由于温度升高促进 CO 和 CO_2 加氢反应的进行,不利于 H_2 和 CO_2 的生成。 CH_4 产率在 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 随温度升高缓慢下降,这是因为升高温度有利于甲烷水蒸汽重整反应的进行,副产物 CH_4 进一步转化为 H_2 。在 $700 \sim 750^\circ\text{C}$, 催化剂表面形成的积碳可能发生活化反应,生成副产物 CH_4 。因此,最佳反应温度为 650°C 。

2.4 反应时间对水蒸汽催化重整制氢的影响

在反应温度为 650°C ,质量空速为 1.94 h^{-1} 的条件下,以水碳比为8的间甲酚为原料,在 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂上考察反应时间对水蒸汽催化重整间甲酚制氢的影响,如表3。

表3 反应时间对气体产率的影响 %

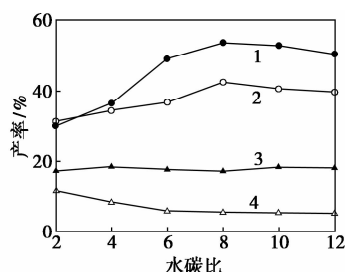
反应时间/min	H_2	CO	CH_4	CO_2
30	48	5	17	37
60	50	6	19	39
90	53	5	19	39
120	54	5	19	43
150	47	8	17	37

由表3可看出,在 $0 \sim 120 \text{ min}$, H_2 和 CO_2 产率

随反应时间的增加缓慢增加,分别由 48% 增加至 54%, 37% 增加至 43%。当反应进行 120 min 时, H_2 产率最高, 达到 54%。120 min 之后 H_2 和 CO_2 产率分别下降至 47% 和 37%。这可能是因为随着反应时间增加, 间甲酚和其产物 CH_4 分别反应生成碳, 富集在催化剂表面活性位上, 活性降低, 导致 H_2 产率下降, 不利于重整反应的进行。因此, 选择 120 min 更有利于制氢反应。

2.5 水碳比对水蒸汽催化重整间甲酚制氢的影响

在反应温度为 $650^\circ C$, 质量空速为 $1.94 h^{-1}$ 的条件下, 以间甲酚为原料, 在 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂上考察不同水碳比对制氢的影响, 如图 5。



1- H_2 ; 2-CO; 3- CH_4 ; 4- CO_2

图 5 水碳比的影响

由图 5 可看出, 在 0~8 水碳比范围内, 随着水碳比的增大, H_2 和 CO_2 产率明显提高, 分别从 30% 和 32% 升至 54% 和 43%, CO 产率由 12% 降至 6%; CH_4 产率基本不变。这是因为水蒸汽增多有利于水蒸汽重整反应和水蒸汽变换反应的进行, 从而提高 H_2 产率。在 8~12 范围内时, 随着水碳比的增加, H_2 产率却略有下降, 这说明水蒸汽含量过多对 H_2 产率影响不大, 但过多的水蒸汽会导致催化重整反应能耗增加。因此, 原料间甲酚的水碳比最好控制在 8。

3 结论

主要考察催化剂、温度、反应时间和水碳比对水蒸汽催化重整间甲酚制氢的影响, 结果表明, 水蒸汽催化重整间甲酚过程中, Ni-Fe/HZSM-5 催化剂的制氢产率高于 Ni/HZSM-5 和 Fe/HZSM-5 催化剂。在 Ni-Fe/HZSM-5 催化剂上, 水蒸汽催化重整间甲酚制氢最佳工艺条件: 反应温度 $650^\circ C$, 反应时间 120 min, 水碳比 8, H_2 产率最高达 54%。

参考文献

[1] Park S, Bang Y, Han S J, *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel-iron-

alumina catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(17): 5869-5877.

- [2] Hou T, Zhang S, Chen Y, *et al.* Hydrogen production from ethanol reforming: Catalysts and reaction mechanism [J]. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 2015, 44(44): 132-148.
- [3] Bossola F, Evangelisti C, Allieti M, *et al.* Well-formed, size-controlled ruthenium nanoparticles active and stable for acetic acid steam reforming, *Appl Catal B-Environ*, 2016, 181: 599-611.
- [4] Abbas H F, Daud W M A W. Hydrogen production by methane decomposition: A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(3): 1160-1190.
- [5] Mukai D, Tochiya S, Murai Y, *et al.* Role of support lattice oxygen on steam reforming of toluene for hydrogen production over Ni/La_{0.7}Sr_{0.3}Al₂O_{3- δ} catalyst [J]. *Applied Catalysis A General*, 2013, 453(453): 60-70.
- [6] Lan P, Xu Q L, Lan L H, *et al.* A model for carbon deposition during hydrogen production by the steam reforming of bio-oil [J]. *Energy Sources Part A Recovery Utilization & Environmental Effects*, 2014, 36(3): 250-258.
- [7] Shang X, Wang X, Zou X, *et al.* Template-free synthesis of wormhole-like mesoporous Ni-Al composite oxides and catalytic application for steam reforming of benzene [J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(5): 1-8.
- [8] Kristof Van der Borgh, Vladimir V Galvita, Guy B Marin. Reprint of "Ethanol to higher hydrocarbons over Ni, Ga, Fe-modified ZSM-5; Effect of metal content" [J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 504: 621-630.
- [9] Lang L, Zhao S, Yin X, *et al.* Catalytic activities of K-modified zeolite ZSM-5 supported rhodium catalysts in low-temperature steam reforming of bioethanol [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(32): 9924-9934.
- [10] Lü J, Zhou S, Ma K, *et al.* The effect of P modification on the acidity of HZSM-5 and P-HZSM-5/CuO-ZnO-Al₂O₃ mixed catalysts for hydrogen production by dimethyl ether steam reforming [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, 36(8): 1295-1303.
- [11] Cimenler U, Joseph B, Kuhn J N. Molecular-size selective H- β zeolite-encapsulated Ce-Zr/Ni-Mg catalysts for steam reforming [J]. *Applied Catalysis A General*, 2015, 505: 494-500.
- [12] Wu C, Liu R. Sustainable hydrogen production from steam reforming of bio-oil model compound based on carbon deposition/elimination [J]. *Fuel & Energy Abstracts*, 2011, 36(4): 2860-2868.
- [13] Abelló S, Bolshak E, Montané D. Ni-Fe catalysts derived from hydrotalcite-like precursors for hydrogen production by ethanol steam reforming [J]. *Applied Catalysis A General*, 2013, 450(2): 261-274.
- [14] Lu J, Liu Y, Li N. Fe-modified HZSM-5 catalysts for ethanol conversion into light olefins [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20(4): 423-427.
- [15] Kazama A, Sekine Y, Oyama K, *et al.* Promoting effect of small amount of Fe addition onto Co catalyst supported on α -Al₂O₃ for steam reforming of ethanol [J]. *Applied Catalysis A General*, 2010, 383(1/2): 96-101. ■