

DOI:10.11918/201903178

3A 分子筛和 Al_2O_3 复合载体催化剂的催化特性

王凤君¹,王明昊²,高翔¹,梁财³,王延涛³,王辉⁴

(1.浙江大学 能源工程学院,杭州 310027;2.高效清洁燃煤电站锅炉国家重点实验室(哈尔滨锅炉厂有限责任公司),

哈尔滨 150046; 3.能源热转换及其过程测控教育部重点实验室(东南大学),南京 210096;

4.哈尔滨工业大学 燃烧工程研究所,哈尔滨 150001)

摘要:为探究 3A 分子筛和 Al_2O_3 复合载体催化剂的结构特征以及对甲苯的催化特性,采用等体积浸渍法制备 Al_2O_3 与 3A 分子筛不同掺混比的载体镍基催化剂,并对催化剂进行 XRD、 H_2 -TPR、BET 等特性分析,在固定床反应器中对催化剂催化甲苯的特性进行研究.结果表明:催化剂中活性组分 Ni 主要以氧化镍 NiO 和镍铁合金 Ni_3Fe 的形式存在; Al_2O_3 催化剂的比表面积和孔容随着 Fe 负载量的增加而减小,而不同掺混比催化剂的比表面积和孔容随着 γ - Al_2O_3 占比的增加而逐渐增大;甲苯的转化率随着反应温度的增加而逐渐增加,但是随着 Fe 负载量的增加而先增加后下降;对于不同掺混比的催化剂,随着 γ - Al_2O_3 占比的增加,催化剂的活性逐渐增强而后减弱,甲苯的转化率因此先增大后减小;当反应温度为 700 °C,水碳比为 2,停留时间 0.6 s, γ - Al_2O_3 占比为 60%时,甲苯转化率最高.

关键词: 催化剂;3A 分子筛; Al_2O_3 ;掺混比;固定床;载体;催化

中图分类号: O643;TK09

文献标志码: A

文章编号: 0367-6234(2020)01-0056-06

Catalytic performance of 3A molecular sieve and Al_2O_3 mixed carriers catalyst

WANG Fengjun¹, WANG Minghao², GAO Xiang¹, LIANG Cai³, WANG Yantao³, WANG Hui⁴

(1.College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China; 2.State Key Laboratory of Efficient and Clean Coal-Fired Utility Boilers(Harbin Boiler Company Limited), Harbin 150046, China; 3.Key Laboratory of Energy Thermal Conversion and Control of Ministry of Education(Southeast University), Nanjing 210096, China; 4.Combustion Engineering Research Institute, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: To research the structural characteristics of 3A molecular sieve and Al_2O_3 mixed carrier catalyst and the catalytic characteristics of catalyst for toluene, a series of nickel-based catalysts were prepared by equal volume impregnation, and γ - Al_2O_3 and 3A molecular sieve were mixed as carriers. The catalysts were characterized using XRD, H_2 -TPR and BET, and the catalytic performance of nickel catalyst for toluene was investigated in a fixed-bed reactor. The results indicated that the active species Ni mainly exists as NiO and Ni_3Fe iron-nickel alloy in the catalysts. The specific surface area and pore volume of catalysts went down for the Al_2O_3 catalysts, and then the toluene conversion rose with the increase of temperature, while the conversion rate of toluene increased firstly and then decreased as the load amount of Fe increased. For the mixing catalysts, the specific surface area and pore volume of catalysts increased, while the activity of catalysts and the conversion of toluene increased firstly and then decreased with the increase of γ - Al_2O_3 proportion. It has the highest toluene conversion rate, when the reaction temperature is at 700 °C, the water/carbon ratio is 2, and the residence time is 0.6 s, at same time the mixing ratio of γ - Al_2O_3 is 60%.

Keywords: catalysts; 3A molecular; Al_2O_3 ; mixing ratio; fix-bed; carrier; catalysis

随着当今城市社会的发展,污泥产量逐年攀升^[1]. 污泥气化技术作为一种新兴的污泥处理技术,能够较好的实现污泥处理“无害化、减量化、资

源化”的目标,被认为比污泥焚烧更加经济和清洁^[2]. 然而,现有的污泥气化工艺存在的主要问题是大量焦油的产生,焦油成分复杂,焦油的存在降低了污泥气化效率,还有可能与灰尘黏合堵塞管道^[3]. 因此,减少污泥气化的焦油含量,提高污泥能量利用率,保证气化工艺的稳定运行具有重要意义.

焦油催化裂解是目前较为先进且有效的焦油脱除方法,不仅能实现焦油的转化,还能改善产气品

收稿日期: 2019-03-25

作者简介: 王凤君(1972—),男,博士研究生;

高翔(1968—),男,教授,博士生导师;

梁财(1980—),男,副教授,博士生导师;

王辉(1977—),男,教授,博士生导师

通信作者: 梁财, liangc@seu.edu.cn

质^[4]. Sekine 等^[5]研究了 3 种不同材料 (Al_2O_3 、 LaAlO_3 、 LaSrAlO_{3-8}) 为载体的镍基催化剂对焦油催化转化的影响. 当将 La 和 Sr 两种金属加入到载体中时, 其能够与载体有相互作用, 减少积碳生成, 提高氢气的选择性. 卢雯等^[6]研究了 MgO 、HZSM-50、 TiO_2 、 SiO_2 、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等 5 种镍基催化剂对甲苯重整特性的影响, 研究表明 Ni 物种能与部分载体之间相互作用, 且载体酸性也对催化剂的稳定性有较大影响. 张艳敏等^[7]考察了 HZSM-50 (不同硅铝比)、USY、 Al_2O_3 载体催化剂对甲苯和茚混合溶液催化裂解的影响, 结果表明 Ni/HZSM-5 ($w(\text{Si}/\text{Al}) = 25$) 催化剂的酸性中心数量最多, 对甲苯和茚的裂解能力最强. Breen 等^[8]研究了 4 种金属负载 Rh、Pd、Pt 和 Ni 在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 上对乙醇催化重整, 研究表明在同等条件下 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂比 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 有更高的活性, Rh 和 Pt 活性金属也显示了比 Pd 和 Ni 更好的催化性能. 李雪玲等^[9]制备了 $\text{NiO}/\text{Mg}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_y$ 二元复合载体催化剂, 在催化甲苯和萘的混合物作为焦油模化物时, 发现负载 10% 的 $\text{NiO}/\text{Mg}_0.8\text{Si}_0.2$ 催化剂有较好的催化特性、稳定性和抗积碳特性, 其中 Mg 和 Si 的原子比对反应活性有很大的影响. Kong 等^[10]研究了不同载体对镍基催化剂催化甲苯的特性, 发现 Ni 会与载体之间相互作用, 其中 MgO 载体会与 Ni 形成固溶体, Ni 颗粒的尺寸减小, 分散度提高, 催化活性较好. Ashok 等^[11]有同样的发现, Ni 负载在 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 双载体上, 催化甲苯时显示较高的活性和稳定性, 且积碳率明显降低, 被认为是形成了镍铁合金, 改变了催化剂的物质结构, 从而改善了催化剂的性能. 研究发现铁 Fe 与镍 Ni 双金属共同负载到载体上也会形成镍铁合金, 改善催化剂的性能. Liu^[12]在镍基催化剂中添加不同种类的助剂, 结果表明助剂添加后催化剂的活性提高, 其中添加助剂 Fe 的催化剂的比表面积最能提高焦油的转化率, 且 H_2 的产率有所提高, 抗积碳能力提高. 虽然目前对载体催化剂已有较多研究, 但是对不同掺混比下的载体催化剂对焦油的催化特性研究较少.

本文选择两种载体材料以不同质量比进行掺混, 考察混合载体催化剂的结构特性, 并对不同掺混比载体催化剂的稳定性进行研究, 获得载体催化剂结构与催化剂催化性能之间的关系. 以甲苯为焦油模型化合物, 通过制备 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 3A 分子筛混合载体铁镍催化剂, 分析对甲苯催化特性的影响, 并对催化剂进行程序升温还原 ($\text{H}_2\text{-TPR}$)、 N_2 吸附-脱附和 X 射线衍射 (XRD) 表征, 分析催化剂的结构特征, 探讨对催化剂活性和稳定性的影响规律.

1 实验

1.1 催化剂的制备

催化剂载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 3A 分子筛以及两种材料不同比例 (质量比) 的混合物, 采用等体积浸渍法制成 Ni 质量负载量为 6% 的镍铁催化剂. 具体制法为: 根据 Ni 和 Fe 的负载量将称量好的硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶于去离子水中, 搅拌形成溶液, 在 40 °C 水浴条件下分别将一定量的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 3A 分子筛以及两种材料的混合载体缓慢加入溶液中, 搅拌混合均匀. 在水浴 40 °C 温度下静置 12 h, 在 110 °C 的干燥箱内干燥 6 h, 然后放置马弗炉中于 500 °C 下空气煅烧 2 h, 制得的催化剂分别标记为 $6\text{Ni} - a\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3(X)/3\text{A}(Y)$, a 为助剂 Fe 的百分含量, X 、 Y 分别为 Al_2O_3 、3A 分子筛所占整个载体质量的百分比.

1.2 催化剂表征

催化剂的晶相结构可由 D/Max 2500VL/PC 型 X 射线衍射仪进行测定, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描角度在 5°~90°, 扫描步长 0.02°. 催化剂的比表面积可通过 ASAP2020M 全自动氮吸附仪进行 N_2 吸附-脱附测试计算测得. 催化剂样品在进行吸附-脱附测试前需在 120 °C 条件下干燥排气处理 2 h. 催化剂的还原性可通过在多功能吸附仪进行 H_2 -程序升温测定.

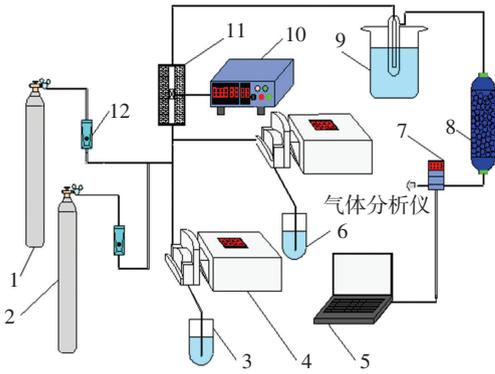
1.3 实验装置与方法

焦油为混合物, 其组成成分复杂, 分析较为困难, 国内外众多研究者通常采用焦油中的一种或多种组分作为模化物进行研究, 而且甲苯是污泥气化焦油中的主要组成成分, 因此选用甲苯作为焦油的模化物. 本实验的装置流程图如图 1 所示. 两台微型蠕动泵将反应物料甲苯和去离子水泵入到反应器中. 甲苯流量固定为 0.1 mL/min, 通过水碳比的变化对去离子水的流量进行调节. 甲苯和去离子水在进入反应器之前需要加热汽化. 反应器中段设置一层不锈钢丝网支撑粒径为 0.250~0.425 mm 的催化剂, 并通过控温装置对反应温度进行设定. 反应产生的气体经过一段保温管道进入冰浴冷却槽, 经过冷却干燥后的产气通过在线气体分析仪进行气体成分分析. 将气体产物中的 CO 、 CO_2 和 CH_4 的所含 C 的摩尔数与反应物料所含 C 的摩尔数的比值定义为甲苯的转化率 $X_{\text{con}}^{[13]}$. 计算公式如下所示:

$$X_{\text{con}}(\%) = \frac{V \cdot (a_{\text{CH}_4} + a_{\text{CO}} + a_{\text{CO}_2}) / 22\ 400}{7Q_{\text{C}_7\text{H}_8} / M_{\text{C}_7\text{H}_8}} \times 100\%$$

式中: $Q_{\text{C}_7\text{H}_8}$ 为甲苯的质量流量, g/min; a_{CO_2} 、 a_{CO} 、 a_{CH_4}

分别为 CO_2 、 CO 、 CH_4 的体积分数, %; V 为产气速率, mL/min ; $M_{\text{C}_7\text{H}_8}$ 为甲苯的相对分子质量。



1—氮气瓶; 2—氢气瓶; 3—甲苯; 4—微型蠕动泵; 5—笔记本;
6—去离子水; 7—质量流量计; 8—干燥器; 9—冷却槽;
10—温控仪; 11—固定床反应器; 12—转子流量计

图 1 焦油模型化合物催化裂解装置流程图

Fig.1 Setup flow of tar model compound for catalytic cracking

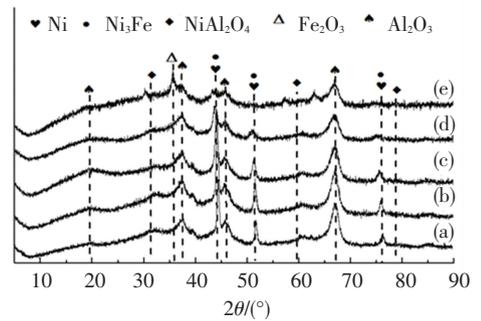
2 实验结果与讨论

2.1 Al_2O_3 载体催化剂对甲苯催化裂解的影响

2.1.1 Al_2O_3 载体催化剂表征结果分析

图 2 为以 Al_2O_3 为载体的铁镍催化剂的 XRD 图谱, 不同的铁含量催化剂的晶体结构存在差异. 如图 2 所示, 催化剂载体 Al_2O_3 的衍射峰的位置在 $2\theta = 66.0^\circ$ 处较为强烈, 但衍射峰强度随着铁含量的增加逐渐减弱. 在催化剂的 XRD 图谱可以看到单质 Ni 和合金 Ni_3Fe 的衍射峰, 表明活性组分 Ni 的大量存在, 并且 Ni 会和助剂 Fe 相互作用, 生成了铁镍合金^[14]. 合金 Ni_3Fe 的衍射峰随着 Fe 含量的增加呈现先增强后减弱的变化趋势, 这表示 Fe 含量在一定范围内增加能够促进镍铁合金的生成, 但是 Fe 含量过高反而抑制镍铁合金的生成. 当 Fe 质量分数为 3% 时, 镍铁合金衍射峰强度最大, 表明其生成量最多. 另外镍铝尖晶石 NiAl_2O_4 衍射峰的出现说明活性组分 Ni 与载体 Al_2O_3 存在相互作用, 只是生成量较少, 衍射峰强度较弱. $6\text{Ni}11\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 图谱出现了氧化铁 (Fe_2O_3) 衍射峰, 可能是 Fe 负载过量, 有大量氧化铁生成^[15].

图 3 为以 Al_2O_3 为载体的催化剂孔径分布图. 由图 3 可知, 催化剂的孔径大多分布在 10 nm 以下, 表明催化剂的孔径为均匀的介孔结构. 表 1 为催化剂的比表面积、孔容和平均孔径. 由表 1 可知, 助剂 Fe 负载量的增加使催化剂的比表面积、孔容和平均孔径均呈下降趋势. 这可能是由于过量 Fe 覆盖在催化剂表面, 并进入催化剂孔道中, 在一定程度上造成孔道堵塞, 因此导致催化剂的比表面积和孔容下降.



(a)— $6\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (b)— $6\text{Ni}1\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (c)— $6\text{Ni}3\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$;
(d)— $6\text{Ni}6\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$; (e)— $6\text{Ni}11\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$

图 2 Al_2O_3 载体催化剂的 XRD 图谱

Fig.2 XRD of the catalyst with Al_2O_3 as the carrier

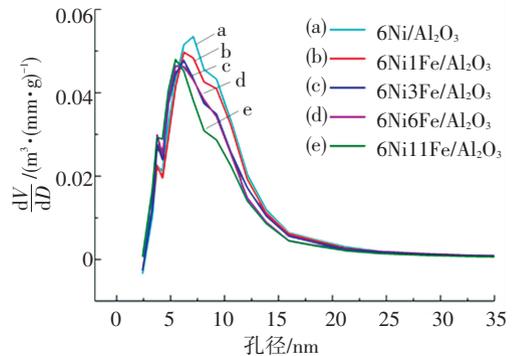


图 3 催化剂孔径分布图

Fig.3 Pore size distribution of catalyst

表 1 催化剂孔结构参数

Tab.1 Structural parameters of catalysts

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/nm
$6\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	161.03	0.455	11.308
$6\text{Ni}1\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	156.08	0.431	11.411
$6\text{Ni}3\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	151.08	0.407	11.372
$6\text{Ni}6\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	145.01	0.385	9.872
$6\text{Ni}11\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$	143.61	0.361	9.914

2.1.2 反应温度和 Fe 负载量对甲苯催化裂解的影响

图 4 为以 Al_2O_3 为载体的镍铁催化剂对甲苯催化转化的影响. 反应条件为停留时间 0.6 s, 水碳比为 2. 从图 4 可以看出, 在反应温度 $550 \sim 750^\circ\text{C}$, 甲苯的转化率随着温度的增加也逐渐增加. 但是 700°C 之后, 甲苯的转化曲线变得平缓, 说明甲苯转化率增长速度变缓. 另一方面, Fe 负载量的增加能够促进甲苯的转化, 但当 Fe 负载量过多时, 甲苯转化率反而会下降. 当 Fe 负载量为 3% 时, 甲苯的转化率最高, 随着 Fe 负载量增加到 6% 和 11% 时, 甲苯转化率下降明显. 镍基催化剂催化甲苯主要是依靠活性组分 Ni 活化甲苯的 C—C 和 C—H 键, 使其更容易断裂, 从而形成小分子基团, 各个基团之间互相聚合反应或与水分子反应, 生成 CO 、 H_2 等小分子气体^[16]. 添加助剂 Fe, 助剂 Fe 与活性组分 Ni 相互

作用,生成镍铁合金,催化剂的活性提高. 这可能是因为催化剂的镍铁合金中铁容易被氧化,能够为催化甲苯的反应提供更多的氧,促进甲苯的催化转化,同时促进催化剂表面积碳的氧化反应,减少碳的生成,提高了抗积碳能力,从而改善了催化剂性能^[17]. 但是 Fe 负载量过高时,可能会堵塞催化剂孔道,造成催化剂活性下降,从而甲苯的转化率降低^[18].

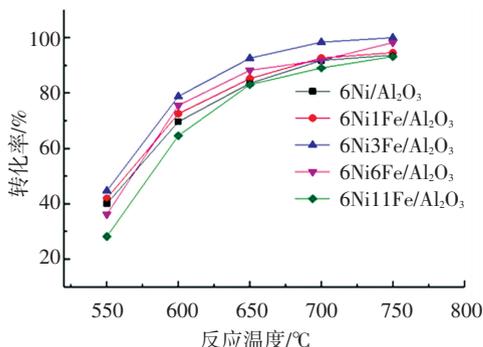


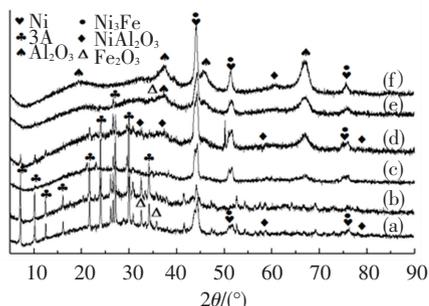
图 4 反应温度和 Fe 负载量对甲苯转化率的影响

Fig.4 Effect of reaction temperature and Fe load on toluene conversion

2.2 不同掺比载体催化剂的催化特性分析

2.2.1 不同掺比载体催化剂的表征结果

图 5 为 3A 分子筛和 Al₂O₃ 复合载体催化剂的 XRD 图谱. 3A 分子筛和 Al₂O₃ 作为催化剂的载体,其衍射峰在图谱上有所显示. 但是随着 3A 分子筛占比的增加,Al₂O₃ 的衍射峰强度逐渐减弱,3A 分子筛的衍射峰强度逐渐增加. 另外在 XRD 图谱上存在单质 Ni 和合金 Ni₃Fe 的特征衍射峰,表明催化剂制备过程中活性组分 Ni 与助剂 Fe 之间相互作用生成了镍铁合金^[19],且 Ni 和合金 Ni₃Fe 的衍射峰出现在同一位置. 单质 Ni 和合金 Ni₃Fe 特征衍射峰高度随着 Al₂O₃ 质量分数的增加逐渐升高,表明两种物质的生成量也在增加. 镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的衍射峰在 XRD 图谱上有所显示,说明有镍铝尖晶石存在,只是其含量较少,特征衍射峰并不明显^[17].

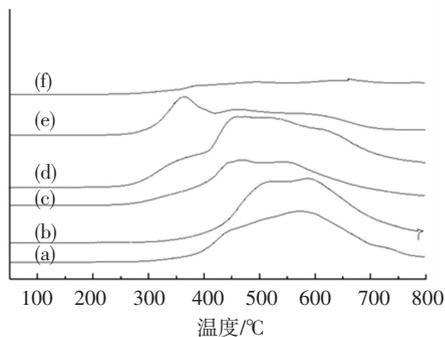


(a)—Al₂O₃(0)/3A(100); (b)—Al₂O₃(20)/3A(80); (c)—Al₂O₃(40)/3A(60); (d)—Al₂O₃(60)/3A(40); (e)—Al₂O₃(80)/3A(20); (f)—Al₂O₃(100)/3A(0)

图 5 不同掺比催化剂的 XRD 图谱

Fig.5 XRD of catalysts with different mixing ratios

图 6 为 3A 分子筛和 Al₂O₃ 复合载体不同掺比制备的镍铁催化剂的 H₂-TPR 谱图. 镍铁催化剂一般存在 3 种还原峰^[20]: 第 1 种峰出现的温度为 350~500 °C, 表示的是 NiO 的还原; 第 2 种峰出现的温度为 500~750 °C, 代表与氧化铁相互作用的 NiO 的还原; 第 3 种峰出现在 750 °C 以后, 还原难度较大, 是镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 中 Ni 的还原. 从图 6 可看出, 还原峰主要出现在 450~650 °C, 表明催化剂中存在较多的镍铁合金, 而镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 无突出峰, 说明其含量较少, 这与 XRD 图谱一致. 还原峰的面积代表还原所消耗的 H₂ 量, 还原峰的面积越大耗氢量越大, 说明 Ni 与助剂以及载体之间的相互作用越强, 不易被还原^[21]. 还原峰的峰宽随着 Al₂O₃ 质量分数的增加逐渐增大, 还原峰高度也相应增加, 当 Al₂O₃ 质量分数超过 80% 时, TPR 曲线图趋于平滑, 还原峰有消失的趋势, 这表明还原耗氢量先增加后减少, Ni 与助剂以及载体之间的相互作用也由强变弱. 在 400 °C 以下的低温区域, Al₂O₃(80)/3A(20) 催化剂的 TPR 图显示有一还原峰, 可能是 NiO 或 Fe₂O₃ 未与催化剂载体相互反应而被还原的结果.



(a)—Al₂O₃(0)/3A(100); (b)—Al₂O₃(20)/3A(80); (c)—Al₂O₃(40)/3A(60); (d)—Al₂O₃(60)/3A(40); (e)—Al₂O₃(80)/3A(20); (f)—Al₂O₃(100)/3A(0)

图 6 复合载体催化剂的 H₂-TPR 曲线

Fig.6 H₂-TPR of catalysts with different mixing ratios

图 7 为复合载体催化剂的孔径分布图. 由图 7 的孔径分布曲线可知, 催化剂的孔径集中在 2~35 nm, 表明催化剂孔道为介孔结构^[22]. 催化剂孔径分布曲线图的峰宽随着 Al₂O₃ 质量分数的增加而相应增大, 表明催化剂的孔径有向大孔径方向移动的趋势, 催化剂介孔的有序度下降. 表 2 为复合载体催化剂的各项结构参数. 由表 2 可知, 随着 Al₂O₃ 占比的增大, 催化剂的比表面积和孔容也在增加^[23], 这可能是由于 Al₂O₃ 的比表面积和孔容等结构参数相对较大, 而 3A 分子筛的比表面积和孔容较小, 当复合载体催化剂中 Al₂O₃ 的占比增加时, 催化剂的物理性质就越接近 Al₂O₃.

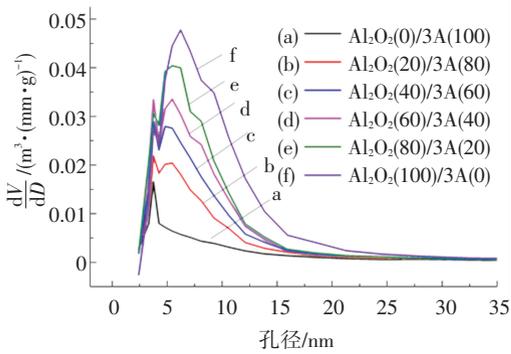


图 7 不同掺比载体催化剂的孔径分布

Fig.7 Pore size distribution of catalyst with different mixing ratios

表 2 不同掺比催化剂的结构参数

Tab.2 Structural parameters of catalysts with different mixing ratios

催化剂	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔径/ nm
$\text{Al}_2\text{O}_3(0)/3\text{A}(100)$	34.57	0.088	10.173
$\text{Al}_2\text{O}_3(20)/3\text{A}(80)$	67.45	0.160	9.495
$\text{Al}_2\text{O}_3(40)/3\text{A}(60)$	92.33	0.211	9.140
$\text{Al}_2\text{O}_3(60)/3\text{A}(40)$	109.73	0.253	9.239
$\text{Al}_2\text{O}_3(80)/3\text{A}(20)$	128.47	0.291	9.046
$\text{Al}_2\text{O}_3(100)/3\text{A}(0)$	151.08	0.407	11.372

2.2.2 催化剂的催化特性

图 8 为反应温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 水碳比保持为 2, 停留时间 0.6 s 时, Al_2O_3 和 3A 分子筛复合载体催化剂对甲苯催化转化的影响. 由图 8 可知, 甲苯的转化率随着 Al_2O_3 质量分数的增加呈现先增加后降低的变化趋势. 当 Al_2O_3 的质量分数达到 60% 时, 甲苯的转化率是图中催化剂对甲苯的催化转化率最高的. 反应时间在 30 min 内, 甲苯的转化率一直保持较高水平. 虽然甲苯的转化率随反应时间的增加有一定的下降, 但是下降趋势并不明显, 显示出良好的催化活性和稳定性. 反应时间继续增加, 甲苯的转化率仍保持较高水平. 但是 Al_2O_3 的占比继续增加, 甲苯的转化率并没有增加, 反而有一定程度的下降. 且随着反应的进行, 下降趋势越来越明显, 稳定性较差. 当 Al_2O_3 质量分数为 80% 时, 在反应初期 (30 min), 催化剂对甲苯的催化转化率低于质量分数为 60% 的 Al_2O_3 催化剂对甲苯的转化. 当反应进行到 4 h 以后时, 催化剂对甲苯的转化率由反应初期的 98% 下降到了 85%, 转化率明显下降, 表明此时的催化剂活性降低较多. 3A 分子筛对水分子有较强的吸附性能, 对于有水参与的催化反应, 能够吸附较多的水分子参与反应. 另外, 3A 分子筛骨架结构特殊, 作为载体同样能够提高助剂的稳定性^[27]. 从图中可以看出, 添加 3A 分子筛后, 催化剂催化甲苯的转化率有

所提升, 当 3A 分子筛的质量分数为 40%, 甲苯有较高的转化率.

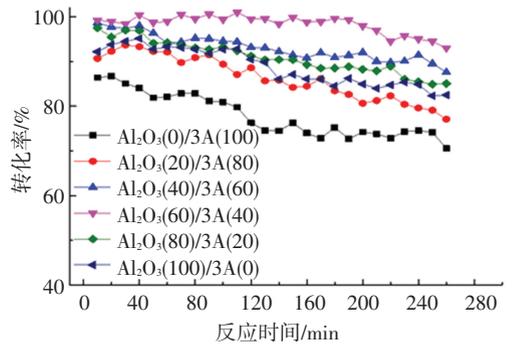


图 8 不同掺混比的载体催化剂对甲苯转化率的影响

Fig.8 Effects of carrier catalysts with different mixing ratios on toluene conversion

镍基催化剂的活性和稳定性与催化剂本身的性质有关. 由上述 XRD 和 TPR 综合分析可知, Al_2O_3 占比较小时, 生成的镍铁合金较少, Ni 物种主要以还原度较高的 NiO 形式存在, 这时的催化剂活性和抗烧结能力都比较差; 而随着 Al_2O_3 占比增加, 镍铁合金和镍铝尖晶石的生成量较多, Ni 物种还原度比较低. 一般认为还原度低的 Ni 物种分散度较高且还原后单质镍 Ni 晶粒较小, 从而有较高的活性和稳定性^[25].

3 结 论

1) 负载镍和助剂 Fe 的催化剂中, Ni 物种可能有氧化镍、镍铁合金和镍铝尖晶石 3 种存在形式, 其中氧化镍和镍铁合金含量最多. 对于 Al_2O_3 载体催化剂, 随着助剂 Fe 含量的增加, 氧化铁 Fe_2O_3 的衍射强度增强, 而 Al_2O_3 的衍射峰越来越弱, 且催化剂的比表面积和孔容也在逐渐减小.

2) 反应温度和 Fe 负载量对甲苯转化率有较大影响. 随着温度的增加, 甲苯转化率逐渐上升, 但是上升速率却越来越小. 甲苯转化率随着 Fe 负载量的增加呈现先上升后下降的趋势^[23], 当 Fe 负载量为 3% 时甲苯转化率最大.

3) 对于不同掺混比载体镍基催化剂, 随着 Al_2O_3 占比的增加, Ni 与助剂以及载体之间的相互作用由强变弱. 催化剂的比表面积和孔容随着 Al_2O_3 占比的增加持续增大. 甲苯转化率随着 Al_2O_3 占比的增加呈现先上升后下降的趋势, 当反应温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 水碳比为 2 且停留时间 0.6 s, Al_2O_3 质量分数为 60% 时, 甲苯转化率有最大值.

参考文献

- [1] 张辉, 胡勤海, 吴祖成, 等. 城市污泥能源化利用研究进展[J]. 化工进展, 2013(5): 1145
ZHANG Hui, HU Qin Hai, WU Zucheng, et al. An overview on utilization of municipal sludge as energy resources[J]. Chemical In-

- dustry and Engineering Progress, 2013(5): 1145. DOI: 10.3969/j.issn.1000-6613.2013.05.031
- [2] 张立峰. 剩余活性污泥的热化学处理技术[J]. 化工环保, 2003, 23(3): 146
ZHANG Lifeng. Thermochemical processes for treating residual activated sludge[J]. Environmental Protection of Chemical Industry, 2003, 23(3): 146. DOI: 10.3969/j.issn.1000-1878.2003.03.006
- [3] JUAN M D A, ADOLFO N, MARIA E R. Behaviour of dolomite, olivine and alumina as primary catalysts in air-steam gasification of sewage sludge[J]. Fuel, 2011, 90(2): 521. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.09.043
- [4] 杨修春, 韦亚南, 李伟捷. 焦油裂解用催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(3): 326
YANG Xiuchun, WEI Yanan, LI Weijie. Research progress of catalysts for tar cracking[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(3): 326 DOI: 10.3321/j.issn:1000-6613.2007.03.006
- [5] SEKINE Y, MUKAI D, MURAI Y, et al. Steam reforming of toluene over perovskite-supported Ni catalysts[J]. Applied Catalysis A General, 2013, 451(2): 1607. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.11.005
- [6] 卢雯, 孔猛, 杨琦, 等. 载体对镍基催化剂及其甲苯水蒸气重整性能的影响[J]. 化学反应工程与工艺, 2012, 28(3): 238
LU Wen, KONG Meng, YANG Qi, et al. Influence of support on catalytic behavior of Ni-based catalysts in steam reforming of toluene[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2012, 28(3): 242
- [7] 张敏敏. 催化剂结构与焦油模型化合物裂解行为的关联性[J]. 化工进展, 2018, 37(4): 1451
ZHANG Yanmin. On the relation between the structure of catalysts and the cracking behavior of tar model compound[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(4): 1451. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-1123
- [8] BREEN J P, BURCH R, COLEMAN H M. Metal-catalysed steam reforming of ethanol in the production of hydrogen for fuel cell applications[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2002, 39(1): 65. DOI: 10.1016/S0926-3373(02)00075-9
- [9] 李雪玲, 岳宝华, 汪学广, 等. NiO/Mg_xSi_{1-x}O_y 催化剂的制备及其在高温焦炉煤气中焦油组分催化裂解中的应用[J]. 物理化学学报, 2009, 25(4): 762
LI Xueling, YUE Baohua, WANG Xueguang, et al. Preparation of NiO/Mg_xSi_{1-x}O_y catalysts and their application in catalytic cracking of tar components in hot coke oven gas[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(4): 762. DOI: 10.3866/PKU.WHXB200904231
- [10] KONG Meng, FEI Jinhua, WANG Shuai, et al. Influence of supports on catalytic behavior of nickel catalysts in carbon dioxide reforming of toluene as a model compound of tar from biomass gasification[J]. Bioresource Technology, 2011, 102(2): 2004. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.09.054
- [11] ASHOK J, KAWI S. Nickel-iron alloy supported over iron-alumina catalysts for steam reforming of biomass tar model compound[J]. ACS Catalysis, 2014, 4(1): 289. DOI: 10.1021/cs400621p
- [12] LIU Haibo, LIU Tianhu, CHEN Xianlong, et al. Effect of additives on catalytic cracking of biomass gasification tar over a nickel-based catalyst[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2010, 31(4): 409. DOI: 10.1016/S1872-2067(09)60061-9
- [13] 刘雪景. 活性炭负载镍催化剂的制备及催化甲苯水蒸气重整研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2016
LIU Xuejing. Preparation of activated carbon supported nickel catalysts and its application in catalytic steam reforming of toluene[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2016. DOI: CNKI:CDMD;2.1016.910178
- [14] LI D. Regenerability of hydrotalcite-derived nickel-iron alloy nanoparticles for syngas production from biomass tar[J]. Chem Sus Chem, 2014, 7(2): 510. DOI: 10.1002/cssc.201300855
- [15] THEOFANIDIS S A, GALVITA V V, POELMAN H, et al. Enhanced carbon-resistant dry reforming Fe-Ni catalyst: role of Fe[J]. ACS Catalysis, 2015(5): 3028. DOI: 10.1021/acscatal.5b00357
- [16] KOIKE M, ISHIKAWA C, LI Dalin, et al. Catalytic performance of manganese-promoted nickel catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas[J]. Fuel, 2013, 103: 122. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.04.009
- [17] 何立模, 胡松, 汪一, 等. 改性镍基催化剂催化甲苯重整与积碳特性研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(5): 1093
HE Limo, HU Song, WANG Yi, et al. Catalytic performance and coke characterization over modified Ni-based catalysts for steam reforming of toluene[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2016, 37(5): 1093
- [18] HU Song, HE Limo, WANG Yi, et al. Effects of oxygen species from Fe addition on promoting steam reforming of toluene over Fe-Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(40): 17967. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.07.271
- [19] 张玉红, 熊国兴, 盛世善, 等. NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ-Al₂O₃ 间的相互作用[J]. 物理化学学报, 1999, 15(8): 735
ZHANG Yuhong, XIONG Guoxing, SHENG Shishan, et al. Interaction of NiO with γ-Al₂O₃ supporter of NiO/γ-Al₂O₃ catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, 15(8): 735. DOI: 10.3866/PKU.WHXB19990813
- [20] MAZUMDER J, LASA H I D. Ni catalysts for steam gasification of biomass; effect of La₂O₃ loading[J]. Catalysis Today, 2014, 237(7): 100. DOI: 10.1016/j.cattod.2014.02.015
- [21] ASHOKJ, KAWI S. Steam reforming of toluene as a biomass tar model compound over CeO₂ promoted Ni/CaO-Al₂O₃ catalytic systems[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(32): 13938
- [22] 余浩. 镍系催化剂催化甲苯水蒸气重整的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2016
YU Hao. Study on steam reforming of toluene by Ni based catalyst[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016
- [23] 王延涛. 污泥气化焦油催化裂解实验研究[D]. 南京: 东南大学, 2018
WANG Yantao. Study on catalytic cracking of tar from sewage sludge gasification[D]. Nanjing: Southeast University, 2018
- [24] 张琪, 汪根宝, 李蒙, 等. 基于3A分子筛和TiO₂载体的钙基碳载体对污泥气化的影响[J]. 化工进展, 2017, 36(10): 3697
ZHANG Qi, WANG Genbao, LI Meng, et al. Effects of 3A molecular sieve and TiO₂ supported CaO on the gasification of sewage sludge[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(10): 3697. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-0238
- [25] 王延涛, 梁财, 周群, 等. 凹凸棒石镍基催化剂对污泥气化焦油催化裂解的特性分析[J]. 化工进展, 2018, 37(10): 3895
WANG Yantao, LIANG Cai, ZHOU Qun, et al. Analysis of catalytic cracking of sludge gasification tar over palygorskite nickel-based catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(10): 3895. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2017-2416