

# 镍基催化剂上焦油组分裂解反应研究

梁 鹏<sup>1,2</sup>, 李建会<sup>1</sup>, 刘 涛<sup>1</sup>, 刘艳霞<sup>1</sup>, 张 荣<sup>2</sup>, 毕继诚<sup>2</sup>

(1. 山东科技大学 化学与环境工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001)

**摘 要:**以甲苯为煤焦油模型化合物,研究了镍基催化剂对焦油组分裂解反应特性的影响。采用浸渍和分步浸渍的方法制备了 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 两个系列镍基催化剂,考察了催化剂组成(Ni 含量、MgO 含量)、反应条件(温度、空速、水蒸气含量)对焦油组分裂解的影响。结果表明: Ni 含量在 0.2% 左右时, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有较高的催化活性,催化剂的活性随着 Ni 含量的继续增加而下降,作为助催化剂的 MgO 可以减少催化剂表面积炭。高温有利于 H<sub>2</sub> 和 CO 的生成,但不利于 CH<sub>4</sub> 的生成。水/甲苯比是影响焦油催化裂解的重要因素,较高水/甲苯比有利于 H<sub>2</sub> 的产生,而不利于 CO 和 CH<sub>4</sub> 的生成。

**关键词:** 甲苯; 镍基催化剂; 焦油; 催化裂解

中图分类号: TQ524

文献标志码: A

文章编号: 1672-3767(2013)01-0038-06

## Nickel Catalyst for Catalytic Cracking of Tar Components

Liang Peng<sup>1,2</sup>, Li Jianhui<sup>1</sup>, Liu Tao<sup>1</sup>, Liu Yanxia<sup>1</sup>, Zhang Rong<sup>2</sup>, Bi Jicheng<sup>2</sup>

(1. College of Chemical and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China; 2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan, Shanxi 030001, China)

**Abstract:** Nickel catalyst for catalytic cracking of tar components were studied with toluene as tar model compounds. Two series of nickel-based catalysts Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by the impregnation and step-by-step impregnation methods in the experiment to investigate the effect of catalyst composition (Ni content, MgO content) and reaction condition (temperature, space velocity, water/toluene ratio) on catalytic conversion of tar components. The results show that the activity of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts reaches higher when Ni content is about 0.2%, while it drops when Ni content continues to increase. The presence of MgO can reduce the carbon deposition on catalysts surface. High temperature is beneficial to the formation of H<sub>2</sub> and CO, but is not adverse to that of CH<sub>4</sub>. Water/toluene ratio is an important factor for catalytic conversion of tar, and higher water content is good for the yield of H<sub>2</sub>, but is not conducive to that of CO and CH<sub>4</sub>.

**Key words:** toluene; nickel-based catalyst; tar; catalytic cracking

在煤的中、低温干馏和高温干馏生产过程中,会产生相当数量的重质焦油组分。存在于热解气相产物中的重质焦油组分不仅导致气体产率和轻质焦油产率降低,还会造成管道堵塞和设备腐蚀问题,特别是在粉尘随热解气相组分带出的情况下。此外,对于生物质气化工艺而言,同样希望消除燃气中的焦油组分。利用焦油在一定条件下发生裂解的性质,将其在冷却前进行催化改质,不仅可以降低附加值的重质焦油组分转化为小分子燃气及轻质油品,还能减少焦油的去除成本,提高综合利用率<sup>[1]</sup>。

收稿日期: 2012-08-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(21006059); 山东省中青年科学家科研奖励基金项目(BS2009NJ004); 煤转化国家重点实验室开放基金项目(J12-13-202)

作者简介: 梁 鹏(1976—),男,山西长治人,副教授,博士,主要从事能源环境方面的研究。

E-mail: liangpeng202@hotmail.com

近年来,开发高效合理的焦油裂化催化剂已成为研究的热点。重质焦油的催化转化行为与催化剂的制备条件、载体、活性组分及操作条件密切相关,开发高效率、长寿命、易再生和廉价易得的催化剂一直是研究者追求的目标。天然碱土催化剂如白云石对焦油重整具有较好的催化活性,但是其机械强度比较差,容易破碎和聚集,因失活较快导致其催化性能降低,进而影响焦油的转化<sup>[2]</sup>。Furusawa等<sup>[3]</sup>以萘、苯作为焦油模型化合物,研究了Ni/MgO催化剂的循环利用,将催化剂进行煅烧还原,所有的碳都可以被氧化,并在1073 K下进行的催化实验中表现出稳定的活性。Yu等<sup>[4]</sup>研究了Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对焦油模型化合物甲苯、萘催化转化的影响,结果发现此催化剂不仅可以提高CH<sub>4</sub>的产量,还具有一定的抗硫能力。由于镍基催化剂催化活性高,较铂等贵金属廉价易得,被认为是焦油加氢裂化以及甲烷化反应中有希望的一类催化剂。通过改变载体、助剂和制备方法,可望得到具有工业应用价值的高活性、高稳定性的镍基催化剂<sup>[5-6]</sup>。本研究分别采用浸渍和共浸渍γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的方法制备了NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂,以甲苯(C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)为焦油模型化合物,研究催化剂组成、反应条件对焦油催化转化产物及催化剂性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

首先将粒径2 mm的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在500 °C焙烧10 h得γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体。NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂采用硝酸镍溶液浸渍γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>小球的方法制得,称取10 g γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>小球浸入20 mL硝酸镍水溶液中12 h,80 °C下蒸干,并于110 °C干燥过夜,再于550 °C下焙烧10 h后得到。NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂采用镍、镁硝酸盐溶液分步浸渍法制得,称取10 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>小球浸入20 mL硝酸镁水溶液中12 h,于80 °C蒸干后在110 °C下干燥过夜,再于550 °C下焙烧4 h,然后将MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体浸渍于20 mL硝酸镍水溶液12 h,80 °C下蒸干,并于110 °C干燥过夜,之后将干燥样品置于马弗炉内550 °C下焙烧4 h后、再升温至800 °C下焙烧10 h,即得NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂。

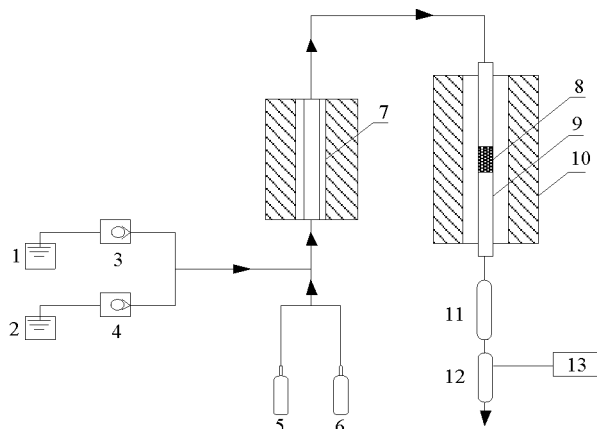
### 1.2 实验流程和分析测试方法

实验流程如图1所示。主要包括甲苯进料系统、水进料系统、气体进料系统、混合预热器、催化反应器和气液分离装置等部件组成。实验开始前,将2 g催化剂装填于长1000 mm,内径15 mm的固定床反应器中部,在800 °C及120 mL/min混合气(含15% H<sub>2</sub>和85% N<sub>2</sub>)下还原5 h。还原完成后,向系统中引入载气H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>(V(H<sub>2</sub>)/V(N<sub>2</sub>)=1:1),将甲苯和水分别由2台计量泵打入预热炉,与载气于200 °C下进行预热,随后进入反应器内进行催化反应。待反应稳定后开始取样分析。尾气进入带有FID检测器(flame ionization detector,火焰离子检测器)的SP-6890型色谱仪在线分析乙烷、乙烯、丙烯等烷烃化合物,随后尾气冷凝、净化后进入带有TCD检测器(thermal conductivity detector,热导检测器)的SP-6800A型气相色谱仪在线检测小分子不凝性气体(H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>等)。

反应前后催化剂的比表面积及孔径分布采用美国Micromeritics ASAP2020吸附仪测量。催化剂表面形态和组成特性采用日本电子JXA-8230型电子探针仪进行分析。

### 1.3 催化剂的表征

表1给出了γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体、0.1% NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂和10% NiO/5% MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂反应前后的BET(Brunauer-Emmett-Teller)比表面积、孔容和平均孔径。可以看出γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体、0.1% NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂反应前都有较大的比表面积(204.5236 m<sup>2</sup>/g和211.3016 m<sup>2</sup>/g)和孔容(0.503 231 mL/g和0.523 695 mL/g),且两者没有太大的差别。当负载10% NiO/5% MgO后,比表面积和孔容分别减小到86.3297 m<sup>2</sup>/g



1—水;2—甲苯;3,4—蠕动泵;5—H<sub>2</sub>;6—N<sub>2</sub>;7—预热器;8—催化剂;9—反应器;10—反应炉;11—冷却器;12—气液分离器;13—气相色谱

图1 固定床反应装置示意图

Fig. 1 Sketch of the fixed bed reaction equipment

和 0.340066 mL/g, 这归因于 NiO 堵塞了载体中的微孔和催化剂表面形成  $Mg(Ni)Al_2O_4$  尖晶石<sup>[7]</sup>。从表中还可以看出  $\gamma-Al_2O_3$  载体、0.1% NiO/ $Al_2O_3$  催化剂反应后比表面积和孔容明显减小, 平均孔径明显增加, 这与反应后催化剂表面积炭的形成有关。而 10% NiO/5% MgO/ $Al_2O_3$  催化剂反应前后的比表面积、孔容和平均孔径变化不明显, 这主要是由于 MgO 的存在减少了催化剂表面积炭。

此外, 由图 2 可以看出, 10% Ni/5% MgO/ $Al_2O_3$  催化剂反应前后孔径分布变化较小; 而  $\gamma-Al_2O_3$  载体、0.1% Ni/ $Al_2O_3$  催化剂反应前后孔径分布变化较大, 特别是反应后微孔和中孔显著减少。

表 1 三个催化剂反应前后的 BET 比表面积、孔容和平均孔径数据表

Tab. 1 BET surface area, pore volume and pore size of three catalysts before and after reaction

样 品	比表面积/( $m^2/g$ )	孔容/( $mL/g$ )	平均孔径/nm
$Al_2O_3$ 载体反应前	204.523 6	0.503 2	9.842 0
$Al_2O_3$ 载体反应后	116.396 5	0.503 0	17.284 8
0.1% NiO/ $Al_2O_3$ 反应前	211.301 6	0.523 7	9.994 8
0.1% NiO/ $Al_2O_3$ 反应后	115.814 9	0.513 9	17.747 6
10% NiO/5% MgO/ $Al_2O_3$ 反应前	86.329 7	0.340 1	15.756 6
10% NiO/5% MgO/ $Al_2O_3$ 反应后	77.801 9	0.357 2	18.363 3

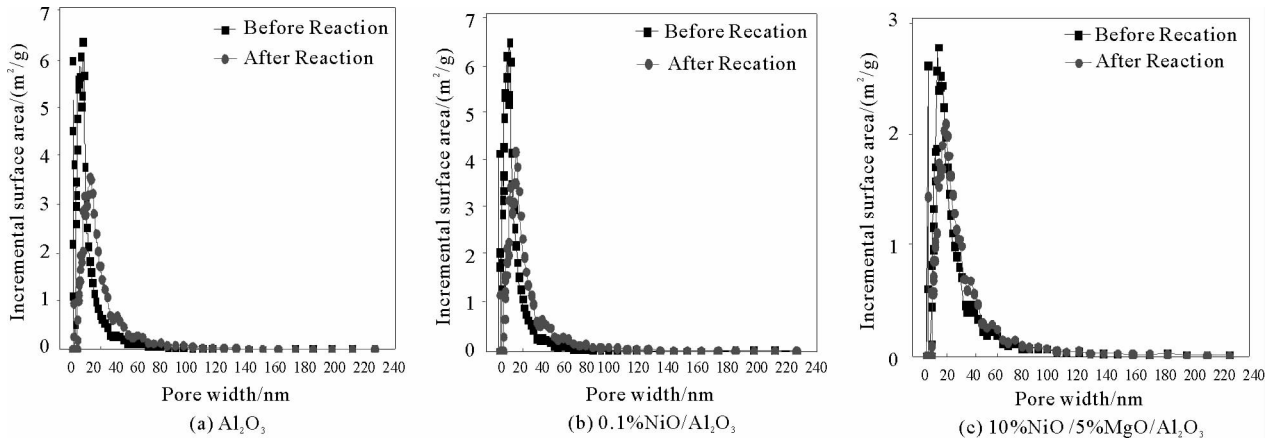


图 2 催化剂反应前后的增量表面积变化曲线图

Fig. 2 Incremental surface area change curves of catalysts before and after reaction

图 3, 图 4 分别为空白  $\gamma-Al_2O_3$ 、0.1% NiO/ $Al_2O_3$ 、10% NiO/5% MgO- $Al_2O_3$  催化剂反应前后放大倍率为 2000 的 SEM 照片。通过对比可以看出, 直接以  $\gamma-Al_2O_3$  载体作为催化剂, 反应 5 h 后表面形成较为致密的积炭层。0.1% NiO/ $Al_2O_3$  的催化剂反应后局部积炭现象较为严重, 从图中可以看到催化剂表面明显的粒状沉积, 这可能与作为活性中心的金属 Ni 的分布有关。对于 10% NiO/5% MgO- $Al_2O_3$  催化剂, 反应前后催化剂表面形貌差异较小, 一方面说明 NiO 含量的增加提高了催化剂的裂化活性, 另一方面这与文献[8]报道的 MgO 具有提高催化剂抗积炭能力相一致。

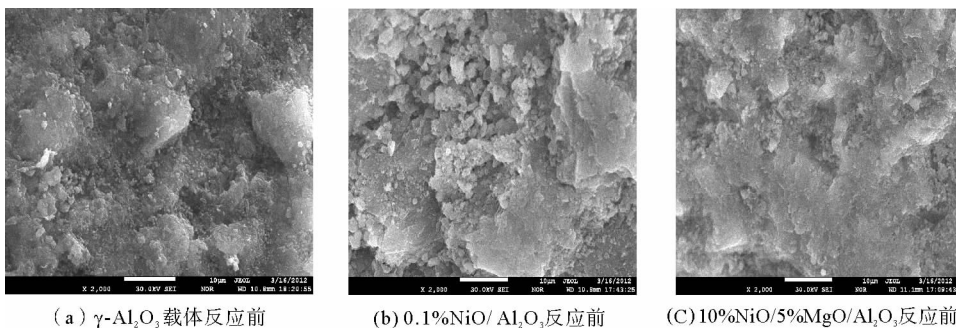


图 3 催化剂反应前的 SEM 照片 (×2000)

Fig. 3 SEM images of catalysts before reaction (×2000)

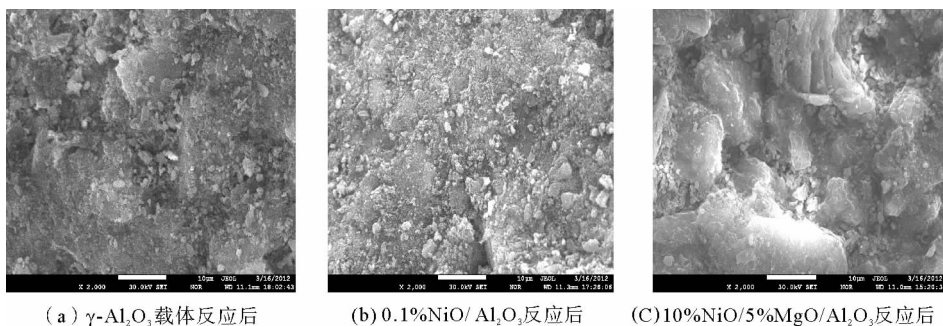


图 4 催化剂反应后的 SEM 照片 (×2000)

Fig. 4 SEM images of catalysts after reaction(×2000)

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对焦油模型化合物催化转化的影响

#### 2.1.1 温度的影响

温度是影响焦油催化转化产物及产物产率的一个重要参数。图 5 显示了 10%NiO/5%MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂作用下反应温度对焦油组分催化转化的影响。从图中可以看出,反应温度从 600 °C 升高至 800 °C,CO 和 H<sub>2</sub> 的产量呈明显上升趋势,而 CH<sub>4</sub> 的产量明显下降,从 800 °C 升至 900 °C 三者的产量变化并不明显。原因在于当温度增至 800 °C 以上,反应器内主要发生甲苯热裂解反应,而催化剂的催化作用不再明显。甲烷的产量随着温度的升高而降低,这是因为高温下甲烷重整反应更为显著。因此以甲烷为目标产物时,反应温度不宜过高。

#### 2.1.2 空速的影响

图 6 显示了 10%NiO/5%MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂作用下空速对焦油催化转化的影响。可以看出,空速由 3000 mL/(h·g) 提高到 8000 mL/(h·g) 时,CO 的产量从 3.190 mmol/min 增至 3.778 mmol/min, H<sub>2</sub> 的量呈缓慢上升趋势,说明空速对 CO 和 H<sub>2</sub> 的产量影响较小,但甲烷产量增加较为明显,从 0.012 mmol/min 增加到 0.033 mmol/min,这是由于气体产物随空速提高在反应器内停留时间缩短,致使甲烷脱氢反应程度降低。

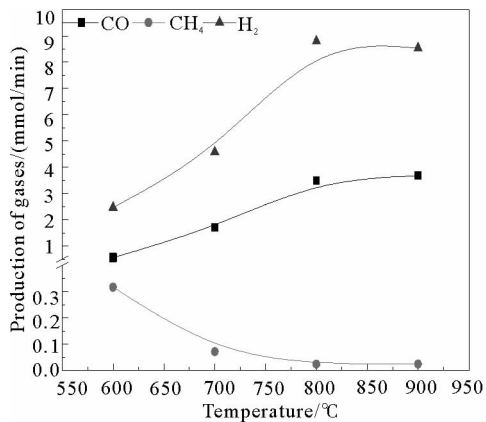


图 5 反应温度对气体产量的影响图

Fig. 5 Effect of temperature on production of gases

Reaction condition: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=1 (H<sub>2</sub>:200 mL/min, N<sub>2</sub>:200 mL/min), H<sub>2</sub>O/toluene=4 : 1 (mass ratio), SV=6000 mL/(h·g), reaction time 5 h.

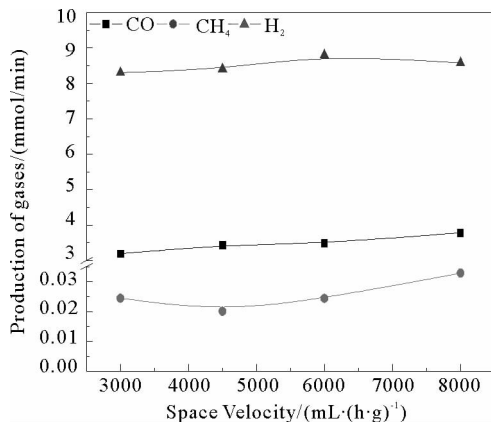


图 6 空速对气体产量的影响图

Fig. 6 Effect of space velocity on production of gases

Reaction condition: H<sub>2</sub>O/toluene=4 : 1 (mass ratio), reaction temperature 800 °C, reaction time 5 h.

### 2.1.3 水蒸气/甲苯质量比的影响

水蒸气对焦油改质催化剂的性能影响显著,研究表明,高的水蒸气含量能有效降低催化剂表面积炭,而且能明显提高焦油的转化率。图 7 显示了 10%NiO/5%MgO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂作用下水蒸气/甲苯质量比对焦油催化转化的影响。从图 7 可以看出,随着水/甲苯质量比的增加, H<sub>2</sub> 的产量呈明显上升趋势,这说明水蒸气含量的增加显著增加了催化剂的反应性能。水蒸气/甲苯质量比由 1 提高到 5, CO 产量先上升后下降,而 CH<sub>4</sub> 产量则呈先下降后上升的趋势,原因是水量刚开始增加时,烷烃蒸气重整反应越来越剧烈,生成的 CO 和反应气中水量相当,而随着水量的增加,烷烃蒸气重整反应更加剧烈的同时,也促进了甲烷化反应<sup>[9]</sup>。

## 2.2 催化剂组成对焦油模型化合物转化的影响

### 2.2.1 NiO 含量的影响

图 8 显示了以  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体,活性组分 Ni 含量对甲苯催化转化产物的影响。当 Ni 的负载量在 0.1%~0.4% 时表现出较好的催化活性,当 Ni 的负载量从 2% 增加到 10% 时,CO 和 H<sub>2</sub> 的量几乎没有变化。原因是催化剂活性中心已经达到饱和,添加量增加对其活性已经不再产生明显影响,甚至使催化剂结构发生变化;而甲烷的产量呈明显下降趋势,这与 Ni 的强裂化活性使 CH<sub>4</sub> 发生二次裂解有关。

### 2.2.2 MgO 含量的影响

图 9 显示 MgO 含量对 10%NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能的影响。与单载 10% NiO 相比,增加 1% 的 MgO 后, H<sub>2</sub> 和 CO 的产量分别从 8.091 和 3.411 mmol/min 增加到 8.712 和 3.609 mmol/min,其原因主要在于添加 MgO 能提高催化剂的抗积炭性能。从图中可以看出,随着 MgO 含量的增加, H<sub>2</sub> 和 CO 产量呈增长趋势,而 CH<sub>4</sub> 的产量降低,说明甲烷化反应比烷烃蒸气重整反应对 MgO 含量更敏感, CH<sub>4</sub> 的产量降低是由于过多 MgO 的存在破坏了活性组分 Ni 在催化剂表面的分布。

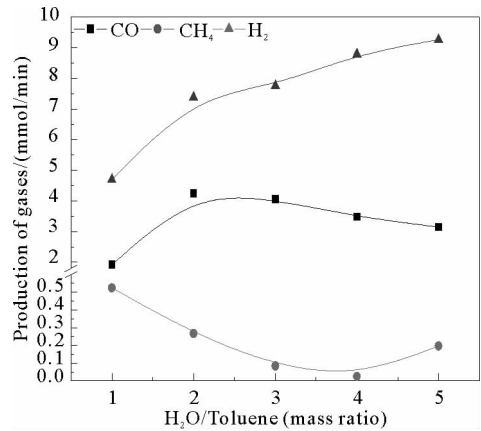


图 7 H<sub>2</sub>O/甲苯比对气体产量的影响图

Fig. 7 Effect of H<sub>2</sub>O/toluene on production of gases

Reaction condition: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1 (H<sub>2</sub>: 200 ml/min, N<sub>2</sub>: 200 ml/min), SV = 6 000 mL/(h · g), reaction temperature 800 °C, reaction time 5 h.

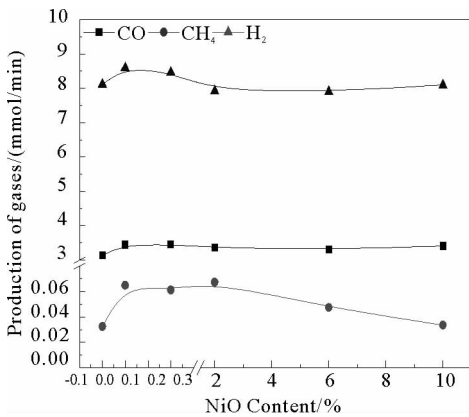


图 8 NiO 含量对气体产量的影响图

Fig. 8 Effect of NiO content on production of gases

Reaction condition: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1 (H<sub>2</sub>: 200 mL/min, N<sub>2</sub>: 200 mL/min), H<sub>2</sub>O/toluene = 4 : 1 (mass ratio), SV = 6 000 mL/(h · g), reaction temperature 800 °C, reaction time 5 h.

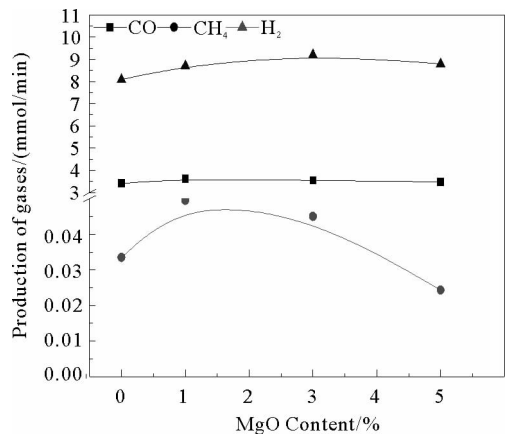


图 9 MgO 含量对气体产量的影响图

Fig. 9 Effect of MgO content on production of gases

Reaction condition: H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 1 (H<sub>2</sub>: 200 mL/min, N<sub>2</sub>: 200 mL/min), H<sub>2</sub>O/toluene = 4 : 1 (mass ratio), SV = 6 000 mL/(h · g), reaction temperature 800 °C, reaction time 5 h.



### 3 结论

1)在 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中添加 MgO 不仅可以提高催化剂的活性,而且有利于减少催化剂表面积炭的形成。BET 检测结果表明,反应 5 h 后,Ni/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂比表面积减少约 10%,平均孔径基本无变化。

2)在实验考察温度范围内,H<sub>2</sub>和 CO 的产量随着温度的升高而增加,而 CH<sub>4</sub>的产量随之下降。空速对焦炉煤气中焦油组分的催化转化影响不大,随着空速的增加,H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>的产量都呈缓慢上升趋势。随着水含量的增加,H<sub>2</sub>产量持续增加,CO 和 CH<sub>4</sub>的产量呈彼增此减变化,因此,若要保证焦油转化为相应目标产物,必须确定合理的水蒸气比。

#### 参考文献:

- [1]SATO K,FUJIMOTO K. Development of new nickel based catalyst for tar reforming with superior resistance to sulfur poisoning and coking in biomass gasification[J]. Catalysis Communications,2007,8(11):1697-1701.
- [2]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):326-330.  
Yang Xiuchun,Wei Yanan,Li Weijie. Research progress of catalysts for tar cracking[J]. Chemical Industry and Engineering Progress,2007,26(3):326-330.
- [3]Furusawa T,Miura Y,Kori Y, et al. The cycle usage test of Ni/MgO catalyst on the steam reforming of naphthalene/benzene as model tar compounds of biomass gasification[J]. Catalysis Communications,2009,10(5):552-556.
- [4]Yu F,Yue B H,Wang X G, et al. Hydrocracking of tar components from hot coke oven gas over a Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at atmospheric pressure[J]. Chinese Journal of Catalysis,2009,30(7):690-696.
- [5]刘海波,陈天虎,张先龙,等. 助剂对镍基催化剂催化裂解生物质气化焦油性能的影响[J]. 催化学报,2010,31(4):409-414.  
Liu Haibo,Chen Tianhu,Zhang Xianlong, et al. Effect of additives on the performance of nickel based catalyst for biomass gasification tar catalytic pyrolysis[J]. Chinese Journal of Catalysis,2010,31(4):409-414.
- [6]Ding L H,Zheng Y,Zhang Z S, et al. HDS,HDN,HAD and hydro-cracking of model compounds over Mo-Ni catalysts with various acidities[J]. Applied Catalysis A:General,2007,319(1):25-37.
- [7]艾馨鹏,岳宝华,汪学广,等. NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上高温焦油组分的催化转化[J]. 物理化学学报,2009,25(8):1517-1522.  
Ai Xinpeng,Yue Baohua,Wang Xueguang, et al. NiO/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for catalytic conversion of high temperature tar components[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2009,25(8):1517-1522.
- [8]张诺伟,黄传静,匡飞平,等. Mg 助剂对 Co/Mg/HZSM-5 催化剂结构及其催化甲烷部分氧化制合成气性能的影响[J]. 物理化学学报,2008,24(12):2165-2171.  
Zhang Nuowei,Huang Chuanjing,Kuang Feiping, et al. Effect of Mg additive on the structure of Co/Mg/HZSM-5 and the performance for methane partial oxidation to syngas[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2008,24(12):2165-2171.
- [9]岳宝华,孔令华,汪学广,等. Ni/Mg Al(O) 催化剂上高温焦炉煤气中焦油组分的催化转化[J]. 催化学报,2010,31(2):218-224.  
Yue Baohua,Kong Linghua,Wang Xueguang, et al. NiO/Mg Al(O) for catalytic conversion of high temperature tar components[J]. Chinese Journal of Catalysis,2010,31(2):218-224.

(责任编辑:吕海亮)