

助剂钾对 Ni/Al₂O₃ 催化转化焦油模型化合物的影响研究

梁 鹏^{1,2}, 李建会¹, 韩振华¹, 张亚青¹, 武加峰¹, 张 荣²

(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:以甲苯为焦油模型化合物,分别以 KCl, K₂CO₃ 为前驱体,考察了助剂钾对 Ni/Al₂O₃ 催化剂催化转化反应性能的影响。实验结果表明:添加助剂钾可以降低镍基催化剂表面酸性,有效改善催化剂的活性,但在催化剂煅烧过程中钾离子不能与载体形成晶石结构,在反应过程中容易流失。KCl 和 K₂CO₃ 均具有较好的抗积炭性能,但由于 K₂CO₃ 属于强碱性物质,催化剂负载后容易因吸水硬度降低。

关键词:甲苯;镍基催化剂;焦油;助剂

中图分类号:TQ524

文献标志码:A

文章编号:1672-3767(2013)05-0025-06

Effect of K on Catalytic Performance of Ni/Al₂O₃ in Tar Model Compound Cracking

Liang Peng^{1,2}, Li Jianhui¹, Han Zhenhua¹, Zhang Yaqing¹, Wu Jiafeng¹, Zhang Rong²

(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: In the paper, toluene as tar model compounds, KCl and K₂CO₃ respectively as precursor, the effect of K on Ni/Al₂O₃ catalyst in catalytic cracking were investigated. The results show that adding K can reduce the acidity of nickel-based catalyst on the surface, and effectively improve the catalytic activity, but K easily loses during reaction because it can't form spar structure with carrier during catalyst calcinations. KCl and K₂CO₃ have good ability to resist carbon deposition, but the hardness of catalyst loading K₂CO₃ easily drops because K₂CO₃ is strongly alkaline.

Key words: toluene; nickel-based catalyst; tar; additives

充分利用焦炉煤气自身携带的物理显热进行在线催化转化,不仅可将焦炉煤气中的焦油组分转化为小分子富氢气体,还可降低重质焦油去除成本,提高焦油利用率^[1-2]。实现该过程的关键是开发高效、经济的催化剂。近年来,国内外对焦油催化裂解技术研究较多,人工合成催化剂价格贵,但具有较强的活性和稳定性^[3-4]。作为焦油催化裂解中有应用前景的催化剂之一,镍基催化剂活性强、廉价易得,通过添加不同助剂,可以获得高活性、稳定性的负载型镍基催化剂^[5-6]。

添加碱金属可以降低镍基催化剂表面的酸性,从而提高抗积炭性能。Encinar 等^[7]探究了碱金属氯化物对焦油组分的催化裂解性能,实验结果显示, KCl 能促进 CO 和 CH₄ 的生成。Mudge 等^[8]对几种碱金属碳酸盐对焦油组分的催化转化性能进行了研究,发现 K₂CO₃ 的活性最强。Richardson 等^[9]将镍基催化剂于

收稿日期:2013-05-28

基金项目:国家自然科学基金项目(21006059);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

KNO_3 , KOH , NaOH 和 LiOH 溶液进行湿浸改性, 然后在 450°C 下焙烧 4 h, 实验结果显示低浓度的 KNO_3 溶液不能降低镍基催化剂表面的酸性, 而高浓度的 KNO_3 溶液会引起催化剂的中毒; 采用较低浓度的 KOH , NaOH 和 LiOH 溶液浸渍可以降低镍基催化剂表面的酸性, 但并未改善催化剂的抗积炭性能。因此, KCl , K_2CO_3 是碱金属中较有价值的一类助剂, 将其添加于镍基催化剂中, 改善催化剂的性能, 开发更适合焦油裂解的镍基催化剂。

本研究以甲苯为焦油模型化合物, 分别以 KCl , K_2CO_3 为前驱体制备 $\text{Ni}/\text{K}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 探究了不同操作条件下助剂钾对镍基催化剂催化性能的影响, 重点考察了对目标产物 H_2 , CO , CH_4 产量的影响因素。

1 实验部分

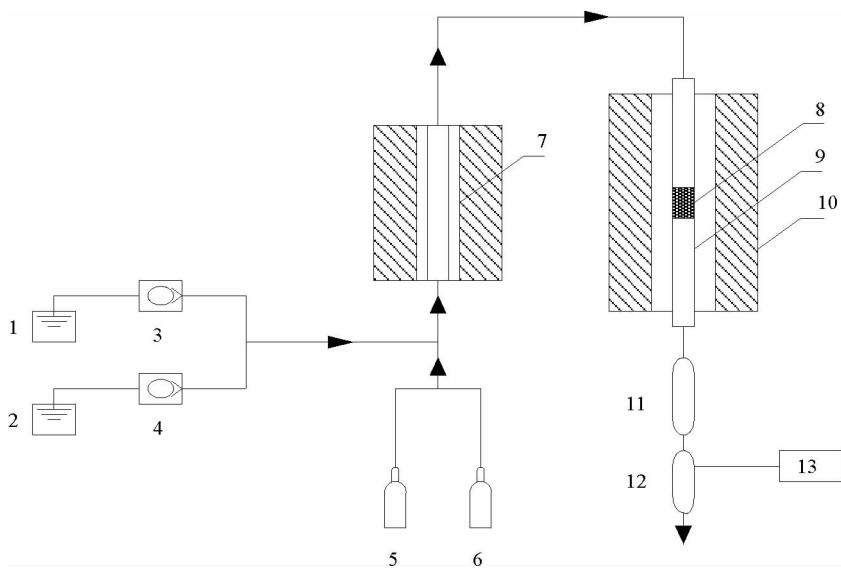
1.1 催化剂的制备

将 10 g $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 小球浸入 20 mL 硝酸镍水溶液 12 h, 然后于 80°C 蒸干, 110°C 下干燥过夜, 并在 550°C 下焙烧 10 h, 得到 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。称取 10 g $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂浸渍于 20 mL 不同浓度的 KCl 或 K_2CO_3 溶液 12 h, 然后于 80°C 蒸干, 于 110°C 下干燥过夜, 并在 450°C 下焙烧 5 h 得到 $\text{Ni}/\text{K}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

1.2 催化剂活性评价

催化剂活性评价在常压固定床反应装置上进行, 如图 1 所示。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, 反应前催化剂在 120 mL/min 含 15% H_2 /85% N_2 混合气中 800°C 还原 5 h。反应开始时, 向系统中通入 50% H_2 /50% N_2 载气, 同时将甲苯和水由 2 台计量泵分别打入 200°C 的恒温预热炉, 随后进入反应器内进行催化反应。待反应稳定后, 利用带有 TCD (Thermal Conductivity Detector, 热导检测器) 的 SP-6800A 型气相色谱仪在线分析 H_2 , N_2 , CO , CH_4 , CO_2 等小分子不凝性气体。

反应前后催化剂的比表面积及孔径分布采用美国 Micromeritics ASAP2020 氮吸附仪测量。催化剂表面形态和组成特性采用中国科学仪器公司的 KYKY-2800B 型扫描电镜进行分析。X 射线衍射 (X-Ray Diffraction, XRD) 分析采用日本理学公司生产的 D/Max 2500PC 型 X 射线衍射仪。



1—水; 2—甲苯; 3, 4—蠕动泵; 5—氢气; 6—氮气; 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

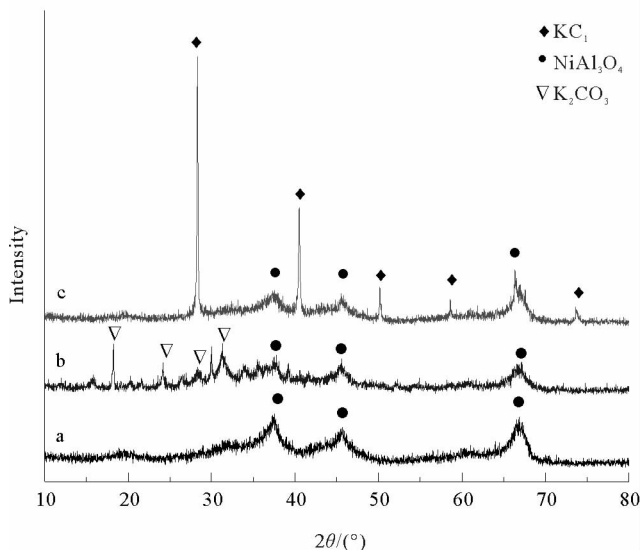
图 1 固定床反应装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the fixed bed reaction equipment

1.3 催化剂表征

图 2 是 3% Ni/Al₂O₃, 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl), 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 三个催化剂的 XRD 图谱。从图中看出三个催化剂在 2θ 为 37.6°, 45.7°, 66.8° 均出现三个衍射峰, 表明三个催化剂在焙烧过程中 NiO 与 Al₂O₃ 均形成 NiAl₂O₄ 尖晶石结构。3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 的衍射图谱 (b) 可以看出, 在 2θ 为 17.5°, 23.8°, 32.1° 等均出现较强的衍射峰, 为 K₂CO₃ 晶体衍射峰。3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl) 衍射图谱 (c) 中 2θ 为 27.5°, 40.6°, 51.2° 等处出现很强的 KCl 晶体衍射峰, 此现象说明助剂 K 在催化剂焙烧过程中未能与 Ni, Al₂O₃ 形成尖晶石结构, 而是单独以离子状态存在, 因此无法改变催化剂中难还原的 NiAl₂O₄ 尖晶石结构, 这与文献[10]报道一致。

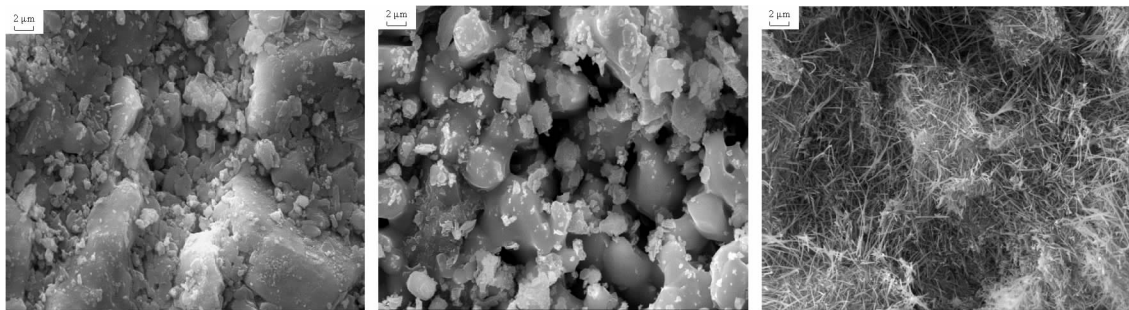
图 3, 图 4 对比了 3% Ni/Al₂O₃, 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl), 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 三个催化剂反应前后的形貌特征, 反应空速 6000 mL/(h·g), 反应温度 800 °C, 反应时间 5 h。从图中明显看出, 3% Ni/Al₂O₃ 催化剂反应后形成致密的絮状积炭, 而 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl), 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 催化剂反应后催化剂表面无明显积炭形态, 说明 K 离子有抗积碳性能。3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl) 催化剂颗粒分布均匀, 有一定的熔融相形成, 反应后熔融相消失, 催化剂表面恢复颗粒大小不一状态; 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 催化剂反应前表面形成丝状形貌 (K₂CO₃), 反应后规则丝状形态消失, 亦无积炭形成, 此现象说明 K 分散在催化剂表面, 并没有形成晶石物相, 但在反应过程中流失。



(a) 3% Ni/Al₂O₃; (b) 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃);
(c) 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl)

图 2 催化剂 XRD 衍射图

Fig. 2 XRD patterns of catalysts



(a) 3% Ni/Al₂O₃

(b) 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl)

(c) 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃)

图 3 催化剂反应前的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of catalysts before reaction

表 1, 表 2 分别列出了不同组成催化剂反应前后的 BET (Brunauer-Emmett-Teller Procedure) 比表面积、孔容和平均孔径数据。从表 1 可以看出催化剂负载组分越多, 平均孔径越大, 而比表面积和孔容越小。通过反应前后数据对比发现, 除了 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl) 催化剂外, 其他三个催化剂反应前后比表面积和孔容明显减小, 平均孔径增加, 这与反应后催化剂表面积碳的形成有关。而 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl) 催化剂比表面、孔容增加, 平均孔径减小, 这说明 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl) 具有很强的抗积碳能力 (结合 SEM 图

片),原因在于助剂钾能够促进水煤气反应,不断地将表面积炭转化为 CO;另一方面也反应出 K 离子流失的现象。



图 4 催化剂反应后的 SEM 照片

Fig. 4 SEM images of catalysts after reaction

表 1 催化剂反应前 BET 比表面积、孔容和平均孔径表

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

Sample	BET SurfaceArea/ (m ² /g)	Pore volume/(cm ³ /g)	Pore diameter/nm
γ-Al ₂ O ₃	198.0	0.49	4.9
3%Ni/Al ₂ O ₃	170.5	0.42	5.2
3%Ni/5% K-Al ₂ O ₃ (KCl)	119.5	0.41	6.8
3%Ni/5% K-Al ₂ O ₃ (K ₂ CO ₃)	82.1	0.30	7.4

表 2 催化剂反应后 BET 比表面积、孔容和平均孔径表

Tab. 2 BET surface area, pore volume and pore size of catalysts after reaction

Sample	BET SurfaceArea/ (m ² /g)	Pore volume/(cm ³ /g)	Pore diameter/nm
γ-Al ₂ O ₃	107.70	0.50	9.3
3%Ni/ Al ₂ O ₃	80.50	0.30	7.6
3%Ni/5% K-Al ₂ O ₃ (KCl)	136.10	0.46	6.7
3%Ni/5% K-Al ₂ O ₃ (K ₂ CO ₃)	71.84	0.29	8.2

2 结果与讨论

2.1 Ni 含量对 Ni/K-Al₂O₃ 催化剂性能的影响

图 5,图 6 显示了氢气和氮气流量均为 200 mL/min, $m_{\text{toluene}} : m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 4$, 空速 6000 mL/(h · g), 反应温度 800 °C, 反应时间 5 h 条件下, 以甲苯为焦油模型化合物, 采用粒径 1~2 mm 的 γ-Al₂O₃ 载体, Ni 负载量对 Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃/KCl) 催化剂催化性能的影响。从两个图中看出当 Ni 含量为 3% 时, Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl), Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 催化剂的活性最强, 相应的 H₂, CO, CH₄ 产量最高, 继续增加 Ni 含量三者产量明显下降, 一方面由于催化剂活性中心已经达到饱和, 过多添加量对其活性不再产生明显变化, 甚至使催化剂结构发生变化; 另一方面由于活性组分 Ni 具有很强的裂化活性, 其含量的进一步增加加速了产物 CH₄ 的二次转化。而 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (KCl) 与 3% Ni/5% K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 相比, 前者 H₂, CO, CH₄ 的产量分别为 14.51, 2.63 和 0.11 mmol/min, 后者分别为 15.64, 2.50, 0.18 mmol/min, 因此在

所考察的实验条件下,二者对甲苯的催化活性接近,但由于 K₂CO₃ 属于强碱性物质,容易因吸水导致催化剂硬度降低。

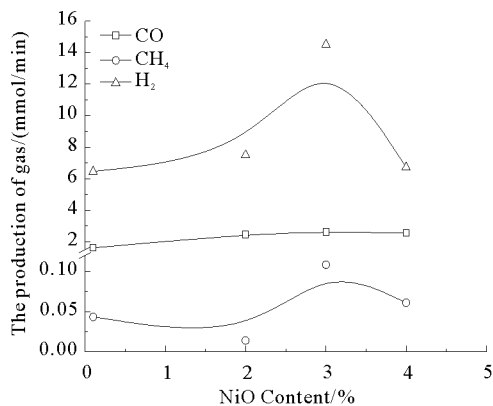


图 5 Ni 含量对 Ni/5%K-Al₂O₃ (KCl) 催化性能的影响
Fig. 5 Effect of Ni content on the catalytic activity of Ni/5%K-Al₂O₃ (KCl)

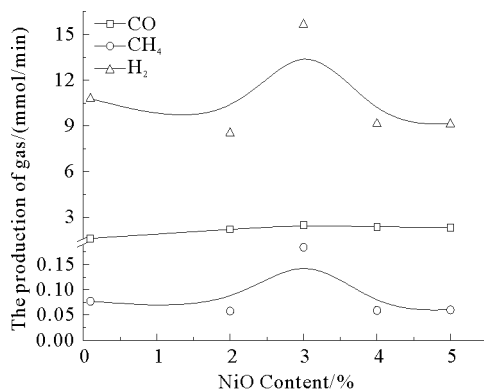


图 6 Ni 含量对 Ni/5%K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 催化性能的影响
Fig. 6 Effect of Ni content on the catalytic activity of Ni/5%K-Al₂O₃ (K₂CO₃)

2.2 K 含量对 Ni/K-Al₂O₃ 催化剂性能的影响

图 7, 图 8 显示了氢气和氮气流量均为 200 mL/min, $m_{\text{toluene}} : m_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 4$, 空速 6000 mL/(h · g), 反应温度 800 °C, 反应时间 5 h 条件下, 以甲苯为焦油模型化合物, 采用粒径 1~2 mm 的 γ -Al₂O₃ 载体, 钾负载量对 3% Ni/K-Al₂O₃ (K₂CO₃/KCl) 催化剂催化性能的影响。从图中看出钾含量由 3% 增加至 5% 的过程中, H₂, CO, CH₄ 产量呈明显增加趋势, 原因是由于助剂钾可以提高催化剂的活性和稳定性, 促进水煤气反应, 不断地将催化剂表面的积炭转化^[11], 从而使催化剂避免因积炭而失活。而继续增加钾含量 H₂, CO, CH₄ 的产量下降, 可能是由于过量钾覆盖催化剂的活性位, 使催化剂的活性下降; 另一方面过量钾使酸性产气如 CO₂ 等脱附困难, 从而催化剂的活性下降。

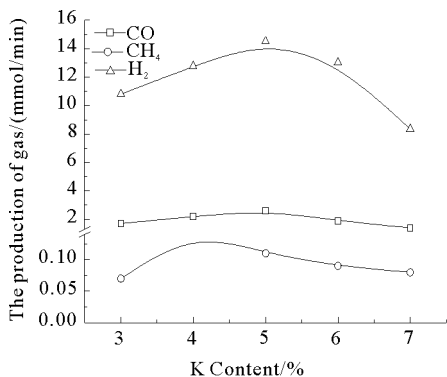


图 7 K 含量对 3%Ni/K-Al₂O₃ (KCl) 催化性能的影响

Fig. 7 Effect of K content to the catalytic activity of 3%Ni/K-Al₂O₃ (KCl)

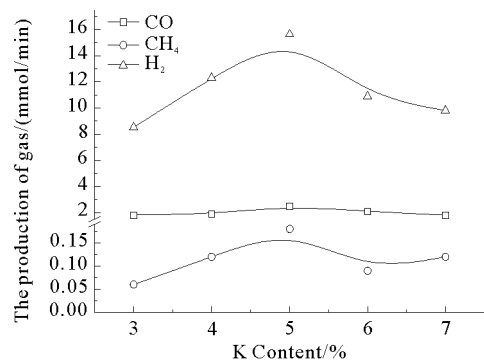


图 8 K 含量对 3%Ni/5%K-Al₂O₃ (K₂CO₃) 催化性能的影响

Fig. 8 Effect of K content to the catalytic activity of 3%Ni/5%K-Al₂O₃ (K₂CO₃)

3 结论

1)当Ni和K的含量分别为3%,5%时,Ni/K-Al₂O₃(KCl),Ni/K-Al₂O₃(K₂CO₃)催化剂的催化活性最好。实验结果证明,助剂钾有增强催化剂活性、消除积炭的作用,但由于钾在催化剂表面无法与Al₂O₃载体形成尖晶石结构,在反应过程中容易流失。因此,抑制钾流失是探究此类催化剂的关键。

2)虽然K₂CO₃对甲苯的催化活性略强于KCl,但KCl抗积炭性能优于K₂CO₃,且由于K₂CO₃属于强碱性物质,催化剂负载后容易因吸水硬度降低。负载KCl的镍基催化剂综合性能更好。

参考文献:

- [1]侯世国.贯彻国家产业政策深化焦化行业结构调整[J].中国煤炭,2006,32(4):12-13.
Hou Shiguo. Implementing the national industrial policy and deepening the adjustment of coking industry structure[J]. China Coal, 2006, 32(4): 12-13.
- [2]Kazuhiro S, Kaoru F. 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.
- [3]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, 3(26): 326-330.
Yang Xiuchun, Wei Yanan, Li Weijie. Study of tar cracking catalyst[J]. Chemical Engineering, 2007, 3(26): 326-330.
- [4]梁鹏, 李建会, 刘涛, 等. 镍基催化剂上焦油组分裂解反应研究[J]. 山东科技大学学报: 自然科学版, 2013, 32(1): 38-43.
Liang Peng, Li Jianhui, Liu Tao, et al. Nickel catalytic cracking of tar components[J]. Shandong University of Science and Technology; Natural Science, 2013, 32(1): 38-43.
- [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]Encinar J M, Beltran F J, Ramiro A, et al. The catalysts for biomass gasification[J]. Fuel Processing Technology, 1998(5): 219-227.
- [8]Mudge L K, Baker E G, Mitchell D H, et al. Use of catalysts in biomass gasification[J]. Solar Energy Engineering, 1985, 107: 89-96.
- [9]Richardson S M, Gray M R. Enhancement of residue hydroprocessing catalysts by doping with alkali metals[J]. Energy & Fuels, 1997, 11(6): 1119-1126.
- [10]宋蔚, 梁珍成, 秦永宁. 助剂钾添加方式对乙苯脱氢催化性能的影响[J]. 物理化学学报, 1997, 13(1): 79-82.
Song Wei, Liang Zhencheng, Qin Yongning. Effect of potassium adding method on ethylbenzene catalytic dehydrogenation [J]. Journal of Physical Chemistry, 1997, 13(1): 79-82.
- [11]夏明, 何淡云, 祝以湘. 乙苯脱氢 Fe₂O₃-K₂O 系催化剂中晶格氧和钾的助催作用[J]. 分子催化, 1995, 9(3): 201-206.
Xia Ming, He Danyun, Zhu Yixiang. Catalytic effect of lattice oxygen and potassium in Fe₂O₃-K₂O catalyst for ethylbenzene dehydrogenation[J]. Molecular Catalysis, 1995, 9(3): 201-206.

(责任编辑:吕海亮)