

生物油模化物蒸汽重整制氢中催化剂的研究

于庆波, 李鑫慧, 谢华清, 秦 勤
(东北大学 材料与冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

摘 要: 连续吸附强化生物油重整制氢工艺能够实现连续高效制取氢气, 对该工艺所需的颗粒状催化剂进行了制备, 研究了它们对三种生物油模化物(乙醇、丙酮、苯酚)催化性能的差异. 实验在固定的操作条件下进行, 重整温度设定为 750 ℃, 水和碳质量比为 6:1, 催化剂填充量为 10 cm. 结果表明, 镍的加入能有效促进重整反应的进行, 镁、铈、钴等助剂的添加能够提高催化剂的抗积炭性能, 在所制备的催化剂中 Mg-Ni/Co 对三种模化物均显示出良好的催化性能. 利用 Mg-Ni/Co 催化剂对模拟生物油进行重整制氢, 其三类产氢率分别能够达到 60%, 70%, 90% 以上, 且显示了良好的稳定性和再生性能.

关 键 词: 生物油模化物; 镍基催化剂; 蒸汽重整; 制氢; 产氢率

中图分类号: TK 6 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2015)01-0068-05

Study on Catalyst of Bio-oil Model Steam Reforming for Hydrogen Production

YU Qing-bo, LI Xin-hui, XIE Hua-qing, QIN Qin

(School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: LI Xin-hui, E-mail: lixinhui23@sohu.com)

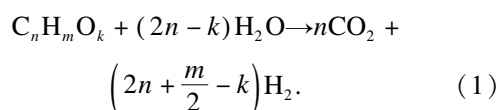
Abstract: Continuous-adsorption enhanced bio-oil reforming process can produce hydrogen continuously and efficiently. Granular catalysts were prepared for the reforming process. Their catalytic performances with three different bio-oil models (ethanol, acetone and phenol) were investigated. The operating conditions were fixed as follow: the reforming temperature was 750 ℃, the mass ratio of water to carbon was 6:1, and the loading capacity of catalyst was 10 cm. The result shows that the addition of nickel can effectively promote the steam reforming reaction. Additives like magnesium, cerium, cobalt, et al can improve catalyst's performance of anti-carbon-deposition. Mg-Ni/Co was the best nickel-based catalyst according to the experiments with different bio-oil models. In the experiment using simulated bio-oil with Mg-Ni/Co as catalyst, the hydrogen production rates with the three models were over 60%, 70% and 90%, respectively. Mg-Ni/Co has not only good stability, but also good regeneration performance.

Key words: bio-oil model; nickel catalyst; steam reforming; hydrogen production; hydrogen production rate

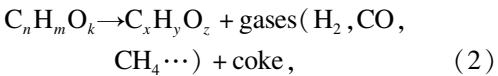
氢气被认为是最理想的高热值清洁能源^[1], 而生物质以其资源丰富、环境友好、可再生等优点已成为一种很有前途的制氢原料. 20 世纪 90 年代, 美国国家可再生能源实验室的 Wang 等首先提出了“生物质快速裂解制生物油—生物油水蒸气重整制氢”的两步制氢法, 弥补了生物质体积大、能量密度低、不便运输等缺点^[2-3]. 生物质快

速裂解技术经过 20 多年的发展已经趋于成熟, 而生物油重整制氢技术只是近些年来才引起人们的广泛关注.

生物油重整反应:



由于是高温反应,除上述反应外还可能发生部分热分解反应(2)与 CO 的歧化反应(3).



从式(1)中可以看出,即便生物油完全重整,但由于产物中 CO₂ 的存在仍会使得氢气的浓度较低.为此研究者们提出了将催化剂与吸附剂混合堆积的原地吸附 CO₂ 强化生物油重整制氢的工艺^[4-7].连续吸附强化生物油重整制氢工艺是指连续加入吸附剂以吸收生物油重整过程中的二氧化碳,它解决了原地吸附时吸附剂的失效问题.目前国内外学者针对连续吸附强化生物油重整制氢工艺主要集中于催化剂的研究^[8-10].本文对该系统用催化剂进行研究,为保证吸附剂能够顺利通过催化剂床层,该系统所用催化剂应具有较大的粒度或者较大的空隙率.而目前生物油重整制氢用催化剂多为粉末状的镍基催化剂.为此本研究决定制备多种大颗粒镍基催化剂,通过考察它们对三种生物油模化物(乙醇、丙酮、苯酚)重整制氢的催化性能从中筛选出性能最优的催化剂,用于后续连续吸附强化生物油催化重整制氢研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

实验采用等体积浸渍法,当催化剂中只含一种有效组分时使用单次浸渍法,否则使用多次浸渍、混合浸渍的方法完成催化剂的制备.通过载体饱和吸水率测试测得氧化铝小球饱和吸水量为 0.7 g/g.载体选用粒径为 3~5 mm 的 Al₂O₃ 小球,催化剂中各组分的理论负载量为:氧化镍质量分数为 10%,其他各助剂(MgO,CeO,CoO)理论负载量(质量分数)均为 5%,前驱体为各自对应的硝酸盐.实验制备的催化剂各组分负载量及其对应硝酸盐用量见表 1.

表 1 催化剂组分及对应硝酸盐用量
Table 1 Catalyst component and corresponding dosage of nitrate

| 催化剂组分 | 负载量 (g·100 ⁻¹ g ⁻¹) | 对应硝酸盐 | 硝酸盐量 (g·100 ⁻¹ g ⁻¹) |
|------------------|---|--|--|
| NiO | 10 | Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 38.9 |
| MgO | 5 | Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 31.8 |
| CeO ₂ | 5 | Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O | 12.6 |
| CoO | 5 | Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O | 19.42 |

制备方法:①将载体与浸渍液搅拌均匀,静置浸渍 12 h 后,放入 120 ℃ 的干燥箱内干燥过夜;②干燥后放于 950 ℃ 的马弗炉内煅烧 3 h.若需浸渍多种组分,每次浸渍均重复上述步骤.

1.2 实验装置

实验装置图如图 1 所示.将一定量的催化剂放置于管式炉中,连接实验装置,待炉温达到设定温度且稳定后,开启设定好流量的蠕动泵,将按一定水碳质量比混合好的生物油模化物水溶液导入管式炉中,生物油模化物在反应管中发生催化重整反应,产生的气体流出管式炉,经冷凝器、干燥器、煤气表煤气分析仪后,排出反应系统.

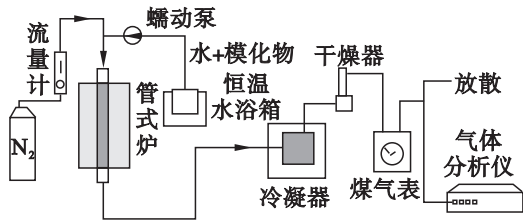
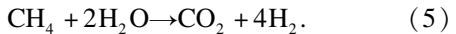
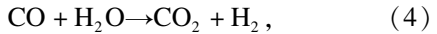


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic illustration of experimental apparatus

1.3 考察指标

生物油重整制氢伴随有部分热分解反应(2),即产气中存在 CO 和 CH₄,两者可以通过水汽转化反应(4)、甲烷重整反应(5)产生 H₂.因此本文采用如下三种产氢率作为考察指标.



1) 实际产氢率:实际氢气产量与理论氢气产量之比.

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{\text{实际氢产量}}{\text{理论氢产量}} \times 100\% = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}^0} \times 100\%. \quad (6)$$

2) 第二类产氢率:将 CO 通过水汽转换反应能够产生的 H₂ 引入到产氢率中,

$$Y_{\text{H}_2(+\text{CO})} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}}}{n_{\text{H}_2}^0} \times 100\%. \quad (7)$$

3) 第三类产氢率:将产气中 CO 和 CH₄ 通过水汽转换反应和甲烷重整反应能够产生的 H₂ 引入到产氢率,第三类产氢率越高,反应产生的积碳就越少.

$$Y_{\text{H}_2(+\text{CO}+\text{CH}_4)} = \frac{n_{\text{H}_2} + n_{\text{CO}} + 4n_{\text{CH}_4}}{n_{\text{H}_2}^0} \times 100\%. \quad (8)$$

2 结果与讨论

2.1 催化剂初选

本节制备和考察的催化剂为 Mg,Ce,Ni 单次

浸渍, Mg - Ni, Ce - Ni 多次浸渍, Ni/Mg, Ni/Ce 混合浸渍;另外,实验还以煅烧后的氧化铝小球作为空白样进行了对比实验,其代号为 Blank.

图 2 是催化剂种类对乙醇氢气产率的影响.从图中可以看出,相对含镍催化剂,不含镍催化剂所对应的三类产氢率都较低,从而验证了镍基催化剂对乙醇重整具有催化促进作用.对 Mg - Ni, Ce - Ni, Ni/Mg, Ni/Ce 催化剂,三类产氢率明显高于其他几种催化剂,但是对 Ni/Mg, Ni/Ce 两种催化剂(混合浸渍制得),虽然它们具有较高第三类产氢率(主要由甲烷贡献),但是其实际产氢率和第二类产氢率相对较低,甚至不如 Ni 催化剂,在一定程度上说明混合浸渍方法制的镍基催化剂更利于乙醇在重整过程中先生成中间产物 CH₄.而对多次浸渍制的催化剂而言,其三类产氢率均表现出较高的水平,且第二、第三类产氢率中氢气贡献的产氢率达 80% 以上.

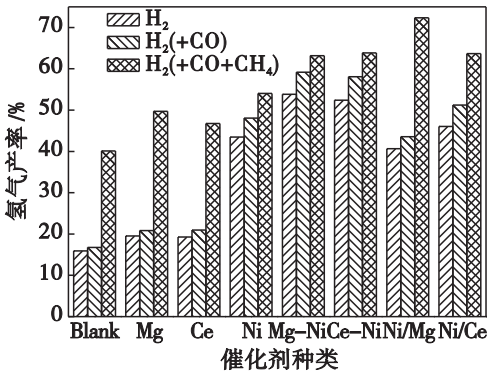


图 2 催化剂种类对乙醇产氢率的影响
Fig. 2 Influence of catalysts on hydrogen production rate of ethanol

图 3 为催化剂种类对丙酮产氢率的影响.由图看出,Blank, Mg, Ce 三种催化剂的实际产氢率很低.与不添加任何助剂的 Ni 催化剂相比, Mg - Ni, Ce - Ni, Ni/Mg, Ni/Ce 添加助剂的催化剂的产氢率并未表现出明显的优势, Ni/Mg, Ni/Ce (混合浸渍)与 Mg - Ni 所对应的丙酮产氢率甚至比 Ni 催化剂还要低.而对添加助剂的催化剂而言,混合浸渍法和多次浸渍法制得的催化剂对丙酮重整过程有着旗鼓相当的产氢率,多次浸渍法制得催化剂仅体现出微弱的优势.

图 4 为催化剂种类对苯酚产氢率的影响.从图中可以看出,不含镍催化剂的实际产氢率较低.而对镍基催化剂,其对应苯酚的三类产氢率均表现出了较高的水平,实际产氢率可达到 45% ~ 60%,第二类产氢率可达到 50% ~ 70%,第三类产氢率可达到 55% ~ 75%.而结合图 3 和图 4 可

知,不同催化剂对应的产氢率大小顺序基本一致, Ni, Mg - Ni, Ce - Ni 催化剂的产氢率相差不大,而由混合浸渍法制得催化剂获得了最高的产氢率.另外, Ni/Mg, Ni/Ce 两种催化剂的实际产氢率超过 60%,明显高于其他催化剂.

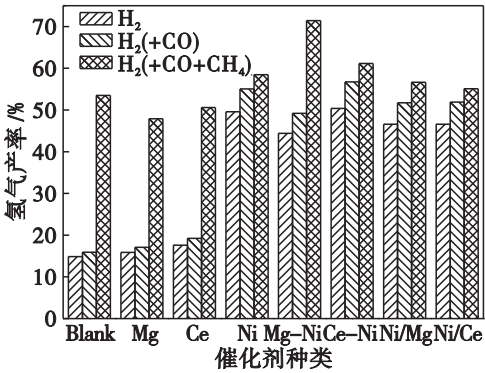


图 3 催化剂种类对丙酮产氢率的影响
Fig. 3 Influence of catalysts on hydrogen production rate of acetone

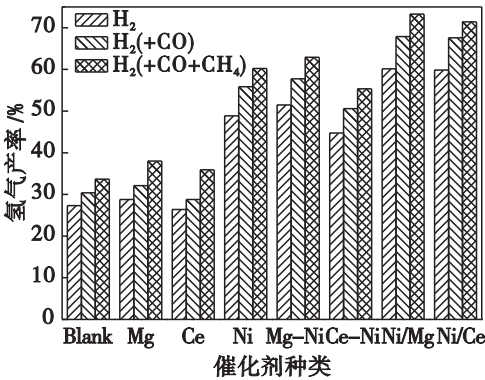


图 4 催化剂种类对苯酚产氢率的影响
Fig. 4 Influence of catalysts on hydrogen production rate of phenol

2.2 复合型镍基催化剂优选

结合前面的实验结果,不同模化物对应的最佳催化剂种类不同,有的模化物对含助剂多次浸渍的镍基催化剂表现出更好的重整效果,有的模化物则更适应含助剂经混合浸渍得到的镍基催化剂.为此,将上述两种浸渍方法相结合制备出复合型镍基催化剂,以期从中优选出同时对不同种类模化物重整制氢过程均表现出良好催化促进的催化剂.具体的催化剂种类为 Mg - Ni/Mg, Mg - Ni/Ce, Ce - Ni/Mg, Ce - Ni/Ce, Mg - Ni/Co, Ce - Ni/Co.

图 5 为复合型镍基催化剂对乙醇产氢率的影响.由图可知, Mg - Ni/Mg, Ce - Ni/Co 两种催化剂的乙醇产氢率较低,说明它们对乙醇重整制氢过程的催化活性较低.而对 Mg - Ni/Ce, Ce - Ni/Mg, Ce - Ni/Ce, Mg - Ni/Co 四种催化剂而言,它

们对应的三种产氢率均较高,且每种产氢率均相差不大.另外,这四种催化剂的第三类产氢率尤其高,均达到 95% 以上,说明这四种镍基催化剂的抗积碳性能得到了显著提高.

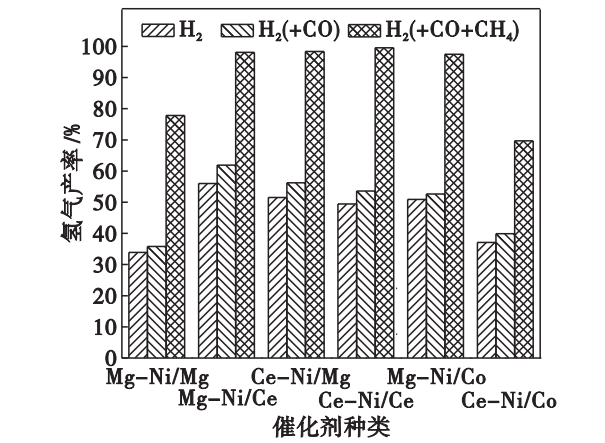


图 5 复合型镍基催化剂对乙醇产氢率的影响
Fig. 5 Influence of complex catalysts on hydrogen production rate of ethanol

图 6 为复合型镍基催化剂对丙酮产氢率的影响.从图中可以看出,Ce - Ni/Ce 对应的实际产氢率和第二类产氢率都最低,且与其他催化剂相差很大,虽然甲烷引入了较高的潜在产氢率,但由于甲烷的水汽转换反应不易发生,因此可以说 Ce - Ni/Ce 不适合作为丙酮蒸汽催化重整的催化剂.除它以外,其余五种催化剂的产氢率都较高.综合比较这几种镍基催化剂可以看出,它们的实际产氢率和第二类产氢率相差不大,但是对第三类产氢率而言,添加钴的催化剂 Mg - Ni/Co,Ce - Ni/Co 相对比较突出,可以看出 Co 的加入在一定程度上提高了催化剂的气化效率,从而减少了丙酮积碳的产生.

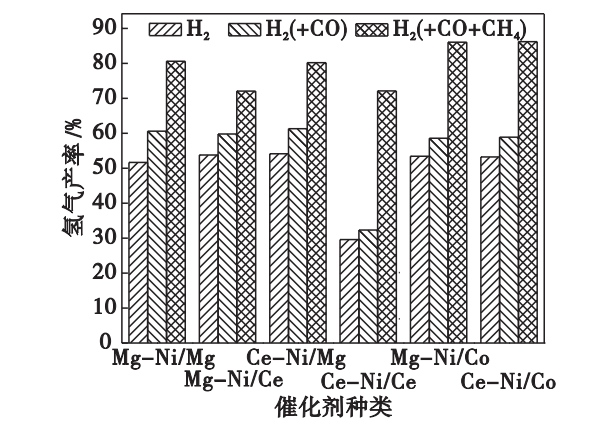


图 6 复合型镍基催化剂对丙酮产氢率的影响
Fig. 6 Influence of complex catalysts on hydrogen production rate of acetone

图 7 为复合型镍基催化剂对苯酚产氢率的影响.

由图可得,在 6 种催化剂的作用下苯酚重整均表现出了较高的产氢率.而其中 Mg - Ni/Co 催化剂表现较为突出,所对应的苯酚实际产氢率接近 80%,第二类产氢率约为 90%,第三类产氢率约为 95% (后两类产氢率主要由氢气贡献),无疑成为苯酚催化重整制氢的首选催化剂.

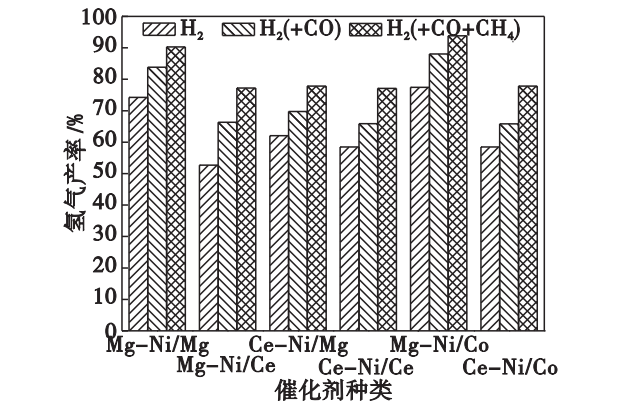


图 7 复合型镍基催化剂对苯酚产氢率的影响
Fig. 7 Influence of complex catalysts on hydrogen production rate of phenol

综上所述,Mg - Ni/Co 对不同模化物均表现出了更好的催化性能,故将它作为优选出的催化剂.

2.3 Mg - Ni/Co 稳定性

对上文优选出的 Mg - Ni/Co 催化剂针对模拟生物油(乙醇、丙酮、苯酚按等质量比混合配制)的重整制氢过程进行了稳定性和再生性实验,实验条件同上.

图 8 是新鲜 Mg - Ni/Co 对应的产氢率随时间的变化规律.从图中可以看出,虽然三种产氢率随时间的进行存在一定的波动,但是当反应稳定后整体上看它们基本上都在某一数值附近上下波动,其中实际产氢率在 60% 上下波动,第二类产氢率在 70% 左右波动,第三类产氢率在 90% 上下波动,表现出良好的稳定性.

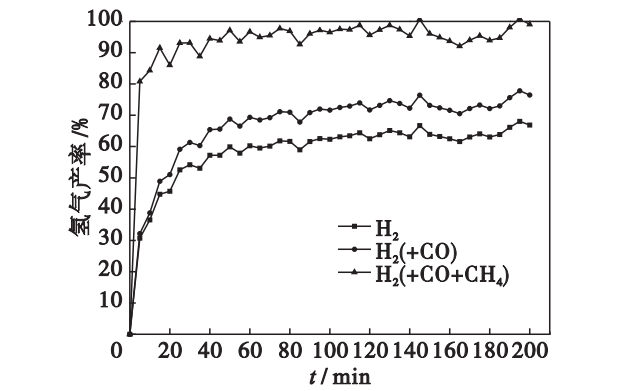


图 8 新鲜 Mg - Ni/Co 产氢率随时间的变化规律
Fig. 8 Variation of fresh Mg-Ni/Co's hydrogen production rate with time

图 9 为再生后的 Mg - Ni/Co 对应的模拟生物油产氢率随时间的变化规律. 再生处理是在高温条件下通过通入空气使沉积在催化剂表面的积碳完全燃烧. 从图中可以看出,再生后的催化剂产氢率依然保持较高的水平并且能够长时间保持稳定,三种产氢率与新鲜催化剂得到的结果并没有太大差别,三类产氢率分别在 60% ,70% ,90% 上下波动.

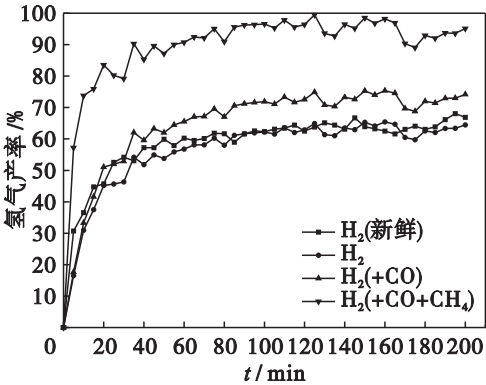


图 9 再生 Mg - Ni/Co 产氢率随时间的变化规律
Fig. 9 Variation of regenerated Mg-Ni/Co's hydrogen production rate with time

3 结 论

1)通过对催化剂的初选发现,添加镍元素和助剂元素的催化剂能够有效促进三种生物油模化物(乙醇、丙酮、苯酚)蒸汽重整制氢反应的进行. 但是不同制备方法的催化剂对这三种模化物显示了不同的催化性能.

2)通过对复合型镍基催化剂的优选发现, Mg - Ni/Co 对三种不同生物油模化物均显示出良好的催化性能,同时抗积碳性能得到明显提高.

3)针对模拟生物油重整制氢过程, Mg - Ni/Co 镍基催化剂展示了良好的稳定性,三类产氢率

能够保持在 60% ,70% ,90% 上下波动,且再生前后三类产氢率变化不大.

参考文献:

[1] Marquovich M, Czernik S, Chornet E, et al. Hydrogen from biomass: steam reforming of model compounds of fast-pyrolysis oil[J]. *Energy & Fuels*, 1999, 13 (6) : 1160 - 1166.

[2] Wang D, Montane D, Chornet E. Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic and hydroxyacetaldehyde [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 143 (2) : 245 - 270.

[3] Wang D N, Czernik S, Chornet E. Production of hydrogen from biomass by catalytic steam reforming of fast pyrolysis oils[J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12 (1) : 19 - 24.

[4] Comas J, Laborde M, Amadeo N. Thermodynamic analysis of hydrogen production from ethanol using CaO as a CO₂ sorbent [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 138 (1) : 61 - 67.

[5] Wang X D, Li M S, Li S R, et al. Hydrogen production by glycerol steam reforming with/without calcium oxide sorbent: a comparative study of thermodynamic and experimental work [J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91 (12) : 1812 - 1818.

[6] Dou B L, Rickett G L, Dupont V, et al. Steam reforming of crude glycerol with in situ CO₂ sorption [J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101 (7) : 2436 - 2442.

[7] Yan C F, Hu E Y, Cai C L. Hydrogen production from bio-oil aqueous fraction with in situ carbon dioxide capture[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35 (7) : 2612 - 2616.

[8] Iriondo A, Barrio V L, Cambra J F, et al. Hydrogen production from glycerol over nickel catalysts supported on Al₂O₃ modified by Mg, Zr, Ce or La [J]. *Topics in Catalysis*, 2008, 49 (1/2) : 46 - 58.

[9] Hu X, Lu G X. Investigation of steam reforming of acetic acid to hydrogen over Ni-Co metal catalyst [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 261 (1) : 43 - 48.

[10] Cui Y, Galvita V, Rihko-Struckmann L, et al. Steam reforming of glycerol: the experimental activity of La_{1-x}Ce_xNiO₃ catalyst in comparison to the thermodynamic reaction equilibrium[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, 90 (1) : 29 - 37.