

Li 掺杂对 LaNi/Al₂O₃ 在焦油重整中催化性能的影响

孔令华¹, 岳宝华², 汪学广³, 于飞³, 甄强¹, 鲁雄刚³, 丁伟中³

(1. 上海大学纳米科学与技术研究中心, 上海 200444; 2. 上海大学理学院化学系, 上海 200444;

3. 上海大学上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

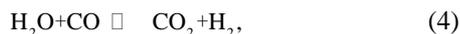
摘要:采用浸渍法制备了 LiLaNi/Al₂O₃ 催化剂,并用 XRD, SEM, TPR 等对其进行了表征. Li 的加入对催化剂的结构、NiAl₂O₄ 的结晶度及 Ni²⁺ 离子还原能力都有较大影响. 以甲苯为焦油的模型化合物,在固定床反应器中对高温焦炉煤气中焦油催化转化反应进行了评价. 结果显示, Li 能显著改善 LaNi/Al₂O₃ 催化剂的催化反应活性,提高产物中 H₂ 的含量. 在 750 °C、水/碳比为 2.0 的条件下,含 0.5% (ω) Li 的 LiLaNi/Al₂O₃ 催化剂能将甲苯完全转化为小分子气体,产物中 H₂ 含量显著增加.

关键词: LiLaNi/Al₂O₃; 催化重整; 焦油; 甲苯; 焦炉煤气

中图分类号: O643 **文献标识码:** A **文章编号:** 1009-606X(2009)02-0403-05

1 前言

焦炉煤气(Coke Oven Gas, COG)是焦炭生产过程中的副产物,主要成分是 H₂ 和 CH₄,可用于燃料、发电、化工原料、制氢等. 炼焦炉中排出的高温焦炉煤气(荒煤气或粗煤气)温度约为 800~850 °C,含有约 30% (ω) 的苯、萘等焦油组分,输送过程中易冷凝堵塞下游管道,腐蚀设备等^[1]. 工业上通常采用氨水冷凝方法去除这些液体化合物,不仅损失大量的物理热和化学能,也造成严重的环境问题. 利用高温焦炉煤气的显热直接将焦油催化裂解或重整为小分子气体已引起人们的极大兴趣^[2-5]. 这一过程既大幅度增加焦炉煤气中 H₂ 组分含量,又保护了环境,是一个绿色的处理过程. 高温焦油的催化裂解或水蒸汽重整主要包含以下几个反应:



其中, ArH(Aromatic Hydrocarbon)为单环芳烃, PAHs(Polycyclic Aromatic Hydrocarbons)为多环芳烃.

Ni 基催化剂以其高活性和价格低廉而倍受关注,特别是以 γ-Al₂O₃ 为载体的负载型催化剂. 但普通的 γ-Al₂O₃ 负载 Ni 基催化剂存在一些缺点^[6,7],主要表现为高温条件下催化剂载体结构不稳定、活性组分的流失和烧结及反应中容易积碳导致催化剂活性降低. 为了改善催化剂稳定性及其催化反应性能,通常向催化剂中引入

一些金属氧化物助剂. 文献^[8,9]报道利用 Li 和 La 氧化物改性的 LiLaNi/γ-Al₂O₃ 催化剂在高温烷烃部分氧化反应中,不仅能稳定 γ-Al₂O₃ 的物相,而且能抑制 Ni 的烧结和流失,也有助于提高催化剂的抗积碳能力. 本工作以 LiLaNi/γ-Al₂O₃ 为催化剂,用甲苯为焦油模拟化合物,研究高温条件下焦油组分的催化重整反应,并考察 Li 助剂对 LaNi/Al₂O₃ 催化剂反应活性及产物分布的影响. 结果显示, Li 的加入能提高 LiLaNi/Al₂O₃ 催化剂上焦油的转化率和产物中 H₂ 含量.

2 实验

2.1 实验试剂与仪器

Ni(NO₃)₂·6H₂O, LiNO₃, La(NO₃)₃·6H₂O 及甲苯(C₇H₈)均为国药集团化学试剂有限公司的 A.R.级试剂, γ-Al₂O₃ 购于中国铝业山东分公司, H₂(≥99.99%)和 N₂(≥99.99%)由上海五钢气体有限公司提供,实验用水均为去离子水.

D/max-2550 型 X 射线衍射仪, JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本电子), GC9800 型气相色谱仪(上海科创), TA4000 型热重分析仪(美国 TA 公司).

2.2 催化剂的制备

催化剂采用共浸渍方法制备:称取一定量 γ-Al₂O₃ 载体,浸入 Ni(NO₃)₂, LiNO₃ 和 La(NO₃)₃ 的混合溶液中,充分搅拌 24 h, 110 °C 烘干,程序升温(3 °C/min)至 800 °C,焙烧 8 h,研磨、压片、筛分得 20~40 目(380~830 μm)颗粒催化剂. 催化剂中 La 含量为 5% (ω), Ni 为 9% (ω), 锂含量分别为 0, 0.5%, 2.0%, 4.0% (ω), 标记为 xLiLaNi/Al₂O₃, 其中 x 代表 Li 的质量分数.

收稿日期: 2008-11-14, 修回日期: 2009-01-06

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)基金资助项目(编号: 2006AA11A189); 上海市科学技术委员会重点基金资助项目(编号: 06DZ12212); 先进钢铁材料技术国家工程研究中心研究基金资助项目(编号: 中 050209)

作者简介: 孔令华(1982-), 男, 山东省曲阜市人, 硕士研究生, 无机化学专业; 汪学广, 通讯联系人, Tel: 021-56338244, E-mail: wxg228@shu.edu.cn.

2.3 催化剂表征

2.3.1 X 射线衍射分析

催化剂物相结构用 D/max-2550 型 X 射线衍射仪(日本理学公司)测定, Cu $K\alpha$ 射线, 管流为 200 mA, 管压为 40 kV, 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$.

2.3.2 扫描电镜分析

催化剂的表面形貌特征用 JSM-6700F 扫描电子显微镜(日本电子)分析, 工作电压为 10.0 kV.

2.3.3 热重分析

催化剂积碳分析采用 TA4000 热重分析仪(美国 TA 公司), 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 空气流速为 40 mL/min, 测试温度范围 80~1000 $^\circ\text{C}$.

2.3.4 程序升温还原(H_2 -TPR)测定

催化剂的 H_2 -TPR 由气相色谱仪(GC9800)的热导检测器检测. 具体操作程序为: 100 mg 催化剂置于直管石英反应器中, 氩气气氛中程序升温至 300 $^\circ\text{C}$ 恒温预处理 0.5 h, 然后降至室温. 切换为 10% (φ) H_2/Ar 混合气(30 mL/min), 经 5A 分子筛脱水和 401 型脱氧剂净化后, 进入反应器, 待基线平稳后, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 速率程序升温至 1100 $^\circ\text{C}$, 尾气经 5A 分子筛脱水干燥后进行检测.

2.4 实验装置与运行

催化反应在常压固定床反应器中进行. 实验装置如图 1 所示, 整个实验装置可分为配气系统、反应部分、尾气分析三部分. N_2 和 H_2 经质量流量计(北京七星华创电子股份有限公司生产的 D07 系列)精确控制流量后, 通过气体混合器进入预热炉, 同时甲苯和水由双柱塞微

量泵(北京卫星制造厂生产的 2ZB-1L10 系列)控制流量进入预热炉, N_2 - H_2 和水、甲苯蒸汽组成的混合反应气体进入反应炉中进行反应. 反应后气体首先经过 100 $^\circ\text{C}$ 保温进入气相色谱仪进行甲苯含量的在线检测分析, 然后经过冷凝、气液分离和干燥处理进入第二台气相色谱仪进行小分子气体组成的在线检测分析.

分析甲苯的色谱条件为: 氮气载气流量 30 mL/min, 柱温 100 $^\circ\text{C}$, 气化室温度 250 $^\circ\text{C}$, 六通阀温度 100 $^\circ\text{C}$, 检测器为氢火焰离子检测器, 温度 270 $^\circ\text{C}$, 色谱柱为 SE-30(50 m \times \varnothing 0.53 mm, 固定液膜厚 3.0 μm) 石英毛细柱.

分析小分子气体的色谱条件为: 氩气载气流量 30 mL/min, 柱温 90 $^\circ\text{C}$, 气化室温度 200 $^\circ\text{C}$, 热导检测器温度为 230 $^\circ\text{C}$, 桥流为 70 mA, 色谱柱为 5A 分子筛填充柱(2 m \times \varnothing 3 mm).

2.5 实验条件和评价指标

反应前催化剂在 800 $^\circ\text{C}$, 10% (φ) H_2/N_2 气氛下还原 2 h, 然后将温度调至反应温度. 催化剂评价的实验条件如表 1 所示.

表 1 催化剂评价条件

Table 1 Experimental conditions

Catalyst (g)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Space velocity [L/(kg·h)]	Inlet gas composition (mol%)			
			H_2	N_2	H_2O	C_7H_8
0.5	750	72000	60.3	9.7	28.0	2.0

催化剂催化活性以甲苯的转化率(X)表示:

$$X_{\text{C}_7\text{H}_8} (\%) = [(F_{\text{C}_7\text{H}_8, \text{in}} - F_{\text{C}_7\text{H}_8, \text{out}}) / F_{\text{C}_7\text{H}_8, \text{in}}] \times 100\%$$

其中, F_{in} 为反应器进口气体中甲苯组分的流量, F_{out} 为反应器出口气体中甲苯组分的流量.

3 结果与讨论

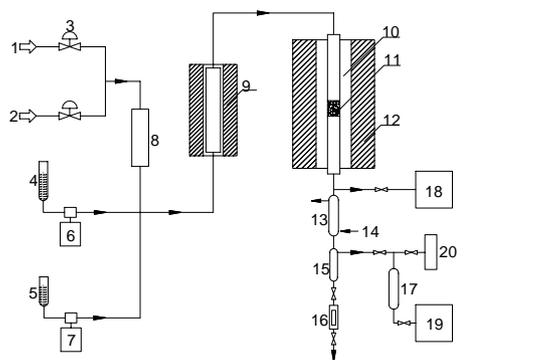
3.1 催化剂表征

3.1.1 X 射线衍射

图 2 是煅烧后 $\text{LiLaNi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 谱图. 可以看出, 催化剂在 $2\theta=37.3^\circ$, 45.5° , 66.0° 处有 3 个强的衍射峰, 属尖晶石结构的 NiAl_2O_4 . 随着锂含量增加, NiAl_2O_4 衍射峰逐渐增强, 表明 NiAl_2O_4 结晶度增加. 这可能是由于在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面形成的 LiAlO_2 晶相阻止了 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 向 θ 和 α 相转变, 而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有较高的比表面积, 更易与 NiO 形成尖晶石结构的 NiAl_2O_4 . Li 含量增加到 4.0% 时, 出现 LiAlO_2 晶相的衍射峰, 与文献^[10]报道一致.

3.1.2 程序升温还原(H_2 -TPR)

图 3 是催化剂的 H_2 -TPR 谱图. 不含 Li 的催化剂



- | | |
|---------------------------------------|---|
| 1. H_2 | 11. Catalyst |
| 2. N_2 | 12. Furnace |
| 3. Mass flow controller | 13. Water-cooled condenser |
| 4. Water reservoir | 14. Cooling water |
| 5. Toluene reservoir | 15. Separator |
| 6. Injection pump for water feeding | 16. Liquid collector |
| 7. Injection pump for toluene feeding | 17. Moisture removal |
| 8. Gas mixer | 18. GC for toluene and benzene analysis |
| 9. Preheater | 19. GC for small molecules analysis |
| 10. Reactor | 20. Gas meter |

图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental apparatus

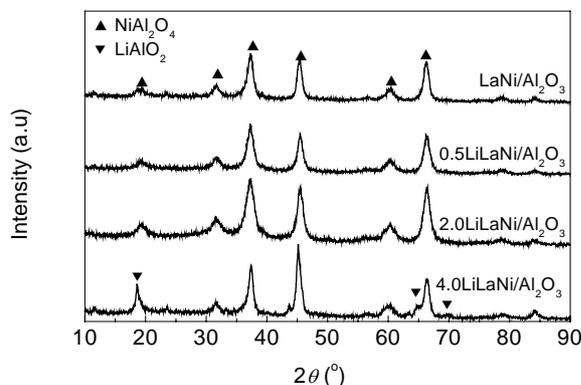
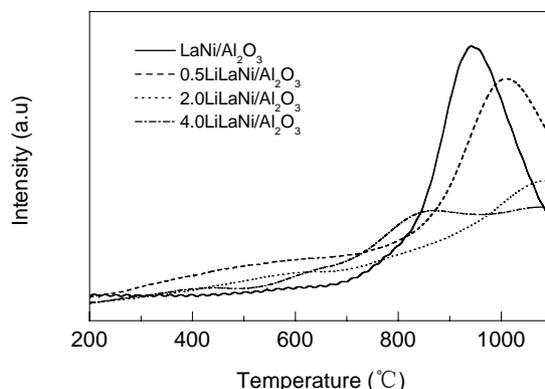


图2 催化剂的XRD衍射图

Fig.2 XRD patterns of the catalysts

图3 催化剂的H₂-TPR谱图Fig.3 H₂-TPR profiles of the catalysts

LaNi/Al₂O₃的还原峰在900℃附近, 归属于具有尖晶石结构的NiAl₂O₄晶体的还原^[11-13]. 加入0.5% Li后, 催化剂的还原峰值增加到1000℃左右. 随Li含量进一步增加, 在测试的温度区间内, 催化剂不能被还原, 表明加入Li能显著影响LaNi/Al₂O₃催化剂中Ni²⁺离子的还原能力.

Rynkowski等^[14]和Dewaele等^[15]认为, NiAl₂O₄结晶度的增加会使还原峰向高温方向移动. 结合XRD结果, 这可能是由于NiAl₂O₄结晶度增大引起的.

3.1.3 扫描电镜(SEM)分析

反应前对催化剂LaNi/Al₂O₃, 0.5LiLaNi/Al₂O₃, 2.0LiLaNi/Al₂O₃, 4.0LiLaNi/Al₂O₃进行SEM分析(图4), 发现催化剂LaNi/Al₂O₃结构疏松, 颗粒大小不一, 表面比较粗糙; 0.5LiLaNi/Al₂O₃的结构较致密, 没有明显的颗粒分界, 呈蜂窝状空隙; 催化剂2.0LiLaNi/Al₂O₃表面已具备了规则的形貌, 呈片型的花瓣形状; 而催化剂4.0LiLaNi/Al₂O₃的表面较前两者更加规则有序, 与XRD结果一致.

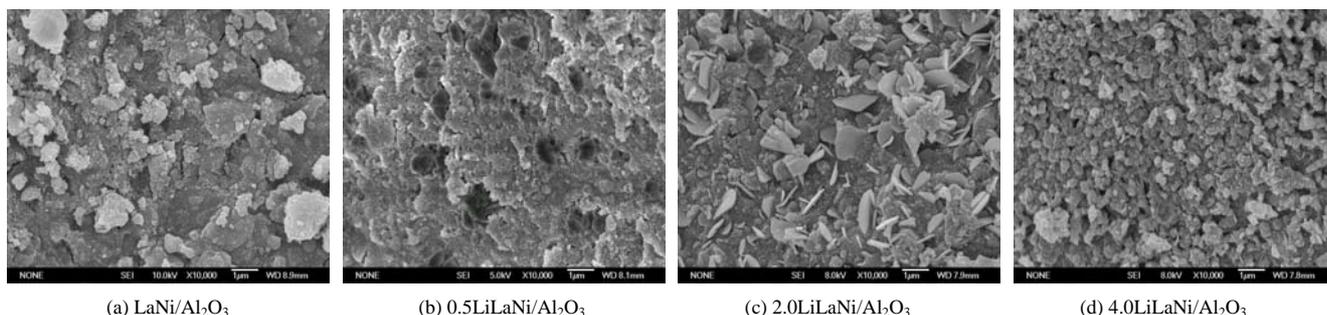
(a) LaNi/Al₂O₃(b) 0.5LiLaNi/Al₂O₃(c) 2.0LiLaNi/Al₂O₃(d) 4.0LiLaNi/Al₂O₃

图4 反应前催化剂的SEM照片

Fig.4 SEM images of the catalysts before the reaction

3.2 Li含量对催化剂活性的影响

在空速为72000 L/(kg·h)的条件下, 对不同锂含量的催化剂进行了甲苯催化裂解的活性评价. 空白实验显示甲苯的转化率很低(约10%), 主要发生甲苯高温条件下的热裂解, 产物为苯和少量甲烷. 催化剂存在下甲苯的转化率急剧增加. 图5给出了不同Li含量的催化剂xLiLaNi/Al₂O₃的反应活性. 不加Li的催化剂LaNi/Al₂O₃甲苯转化率在80%左右; 当在催化剂中添加0.5% Li时, 甲苯的转化率迅速增加到100%; 随Li含量进一步增加, 催化剂活性开始下降, 4.0LiLaNi/Al₂O₃催化剂上甲苯转化率下降到65%左右. 这可能是由于Li含量高的催化剂中, NiAl₂O₄结晶度增大, Ni²⁺难以还原为活性的金属

Ni, 导致催化剂活性降低. 在320 min的测试过程中, 所有催化剂的反应活性基本不变, 表明LiLaNi/Al₂O₃催化剂具有很好的稳定性. 反应后的催化剂表面没有明显的积碳. 根据产物气中检测到的甲苯、苯、CO及CH₄和CO₂含量计算, 体系中碳的质量平衡在99%±2%. 表2是反应320 min后催化剂LiLaNi/Al₂O₃的TG分析结果. 可以看出, LiLaNi/Al₂O₃催化剂表面的积碳小于14%, 相当于进料量的0.43%(mol), 具有较好的抗积碳能力. 甲苯重整后产生的小分子气体平均增量如图6所示. 由图可见, 甲苯催化裂解后生成H₂, CH₄, CO和CO₂, Li的加入显著提高了产气中H₂和CH₄含量, 其中, 0.5LiLaNi/Al₂O₃是该反应的最优催化剂.

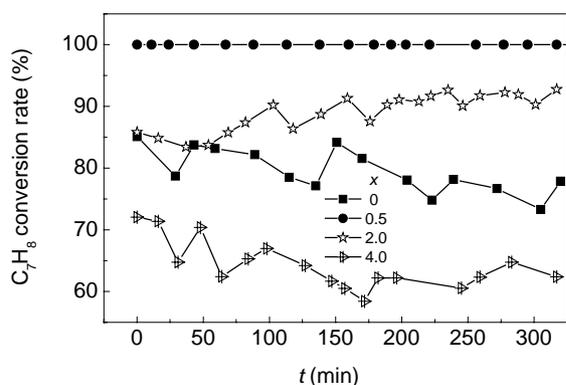


图5 锂含量对催化剂活性的影响

Fig.5 Effect of Li content on catalytic activity

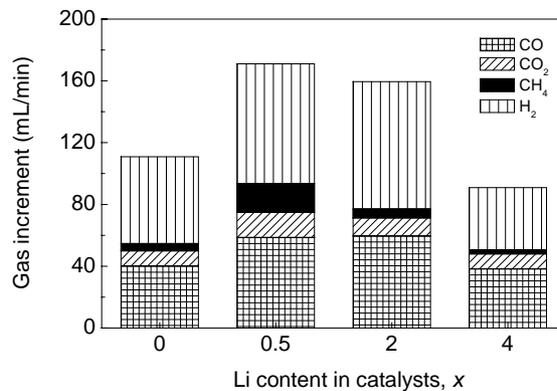


图6 反应后永久性气体的增加量

Fig.6 Increment of permanent gas after reaction

表2 不同催化剂上的积碳量对比

Table 2 Carbon yields over different catalysts

Catalyst	Carbon weight on one gram catalyst (g)	Coke based on the total feed carbon (% mol)
LaNi/Al ₂ O ₃	0.056	0.17
0.5LiLaNi/Al ₂ O ₃	0.045	0.13
2.0LiLaNi/Al ₂ O ₃	0.107	0.31
4.0LiLaNi/Al ₂ O ₃	0.140	0.43

3.3 Li 掺入作用机理探讨

LiLaNi/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 和 H₂-TPR 结果表明, Li 的加入提高了 NiAl₂O₄ 结晶度, 使催化剂中的 Ni²⁺ 离子更难还原, 在表面能形成较小的金属 Ni 晶粒, 有利于焦油组分的重整反应, 同时抑制积碳的形成^[16,17]. 在催化剂中掺入 Li, 焙烧过程中催化剂表面生成 LiAlO₂ 相, 在高温反应时抑制 Ni 晶粒聚集而保持高的催化活性, 提高了催化剂的稳定性. 当 Li 含量较高时, 不仅催化剂中的 Ni²⁺ 离子难以还原形成活性金属 Ni, 而且由于在催化剂表面形成 LiAlO₂ 覆盖, 降低了表面活性中心浓度, 导致反应活性减小^[18]. 另一方面, 重整反应的积碳与催化剂的表面性质有很大关系, 作为碱金属元素, Li 的掺入可改善催化剂表面的几何性质和电子性质, 抑制反应过程中积碳的形成^[19].

4 结论

在固定床反应器中考察了 Li 助剂在催化剂 LaNi/Al₂O₃ 中对高温焦炉煤气中甲苯催化重整活性的影响. 实验结果表明, 加入 Li 助剂提高了催化剂的活性和产气中 H₂ 的含量, 其中 0.5LiLaNi/Al₂O₃ 催化剂显示出最好的催化活性, 该催化剂也具有好的抗积碳性能.

参考文献:

[1] Li L, Morishita K, Takayuki T. Conversion of Hot Coke Oven Gas into Light Fuel Gas over Ni/Al₂O₃ Catalyst [J]. J. Chem. Eng. Jpn., 2006, 39(4): 461-468.
 [2] Miura K, Kawase M, Nakagawa H, et al. Conversion of Tar in Hot

Coke Oven Gas by Pyrolysis and Steam Reforming [J]. J. Chem. Eng. Jpn., 2003, 36(7): 735-741.

- [3] Onozaki M, Watanabe K, Hashimoto T, et al. Hydrogen Production by the Partial Oxidation and Steam Reforming of Tar from Hot Coke Oven Gas [J]. Fuel, 2006, 85(2): 143-149.
 [4] Jess A. Mechanisms and Kinetics of Thermal Reactions of Aromatic Hydrocarbons from Pyrolysis of Solid Fuels [J]. Fuel, 1996, 75(12): 1441-1448.
 [5] Jess A. Catalytic Upgrading of Tarry Fuel Gases: A Kinetic Study with Model Components [J]. Chem. Eng. Process., 1996, 35: 487-494.
 [6] Bona S, Guillén P, Alcalde J, et al. Toluene Steam Reforming Using Coprecipitated Ni/Al Catalysts Modified with Lanthanum or Cobalt [J]. Chem. Eng. J., 2008, 137: 587-597.
 [7] Srinakruang J, Sato K, Vitidsant T, et al. A Highly Efficient Catalyst for Tar Gasification with Steam [J]. Catal. Commun., 2005, 6: 437-440.
 [8] Liu S L, Xu L Y, Xie S J, et al. Partial Oxidation of Propane to Syngas over Nickel Supported Catalysts Modified by Alkali Metal Oxides and Rare-earth Metal Oxides [J]. Appl. Catal. A, 2001, 211: 145-152.
 [9] Liu S L, Xiong G X, Sheng S S, et al. Partial Oxidation of Methane and Ethane to Synthesis Gas over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ Catalyst [J]. Appl. Catal. A, 2000, 198: 261-266.
 [10] Deraz N M, Salim H H, El-Aal A A. The Influence of Lithium on the Hydrogen Peroxide Decomposition Activity of Manganese-Alumina Catalysts [J]. Mater. Lett., 2002, 53: 102-109.
 [11] Ran R, Xiong G, Yang W. An *in-situ* Modified Sol-Gel Process for Monolith Catalyst Preparation Used in the Partial Oxidation of Methane [J]. J. Mater. Chem., 2002, 12: 1854-1859.
 [12] Li G, Hu L, Hill J M. Comparison of Reducibility and Stability of Alumina-supported Ni Catalysts Prepared by Impregnation and Co-precipitation [J]. Appl. Catal. A, 2006, 301: 16-24.
 [13] Zhang Y, Xiong G X, Sheng S S, et al. Deactivation Studies over NiO/γ-Al₂O₃ Catalysts for Partial Oxidation of Methane to Syngas [J].

- Catal. Today, 2000, 63: 517–522.
- [14] Rynkowski J M, Paryjczak T, Lenik M. On the Nature of Oxidic Nickel Phases in NiO/ γ -Al₂O₃ Catalysts [J]. Appl. Catal. A, 1993, 106: 73–82.
- [15] Dewaele O, Froment G F. TAP Study of the Mechanism and Kinetics of the Adsorption and Combustion of Methane on Ni/Al₂O₃ and NiO/Al₂O₃ [J]. J. Catal., 1999, 184: 499–513.
- [16] Kim J H, Suh D J, Park J T, et al. Effect of Metal Particle Size on Coking during CO₂ Reforming of CH₄ over Ni–Alumina Aerogel Catalysts [J]. J. Catal., 2000, 197: 191–200.
- [17] Tang S, Ji L, Lin J, et al. CO₂ Reforming of Methane to Synthesis Gas over Sol–Gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts from Organometallic Precursors [J]. J. Catal., 2000, 194: 424–430.
- [18] Malet P, Muñoz-Páez A, Martín C, et al. Sodium-doped V₂O₅/TiO₂ Systems: An XRD, DTA, TG/DTG, IR, V-UV, TPR, and XANES Study [J]. J. Catal., 1992, 134: 47–57.
- [19] Osaki T, Mori T. Role of Potassium in Carbon-free CO₂ Reforming of Methane on K-promoted Ni/ γ -Al₂O₃ Catalysts [J]. J. Catal., 2001, 204: 89–97.

Effect of Li Doping on Catalytic Performance of LaNi/Al₂O₃ in Tar Reforming

KONG Ling-hua¹, YUE Bao-hua², WANG Xue-guang³, YU Fei³, ZHEN Qiang¹, LU Xiong-gang³, DING Wei-zhong³

(1. Nano-Science and Technology Research Centre of Shanghai University, Shanghai 200444, China;

2. Department of Chemistry, College of Sciences, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Materials Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The catalytic activity of LiLaNi/Al₂O₃ was evaluated in a fixed-bed reactor via steam reforming of toluene as a model tar compound. The results showed that addition of Li could improve the catalytic activity of LiLaNi/Al₂O₃ and enhance H₂ content in the resultant gas mixture. XRD, SEM and TPR results illustrated that the addition of Li had great influence on the structure of LiLaNi/Al₂O₃ catalysts and the reduction ability of Ni²⁺ ions. The catalyst 0.5LiLaNi/Al₂O₃ possessed the optimal catalytic performance. LiLaNi/Al₂O₃ also showed good resistance to coking for steam reforming of tar at a high temperature of 750 °C.

Key words: LiLaNi/Al₂O₃; catalytic reforming; tar; toluene; coke oven gas