

DOI: 10.11949/j.issn.0438-1157.20181375

水蒸气对煤焦油模化物裂解行为及析碳的影响

翟建荣¹, 钟梅^{1,2}, 马凤云¹, 胡浩权²¹ 新疆大学化学化工学院, 新疆维吾尔自治区煤炭清洁转化与化工过程重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046;² 大连理工大学化工学院, 煤化工研究所, 精细化工国家重点实验室, 辽宁 大连 116024)

摘要: 采用机械化学法制备 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂, 在固定床反应器中考察了水蒸气气氛对煤焦油模型化合物甲苯+芘催化裂解行为的影响。根据产物生成规律提出了芘向萘转化的裂解机理, 并以 D₂O 对其进行了验证。通过 XRD、TG-DTG 和 Raman 等表征了析碳的类型与结构特征。结果表明: 相较于纯氮气气氛, 水的加入可明显提升重质组分芘的裂解率, 且随水碳比 (S/C) 增加呈先增加后降低的趋势, 在 S/C=0.15 时达到最大值 98.93%, 比 S/C=0 时增加 32.09%。析碳率随 S/C 比增加一直呈下降趋势, 由 S/C=0 时的 10.04% 降至 S/C=0.26 时的 5.39%。析碳分析结果表明, S/C=0 时, 生成的积炭类型主要是 β 型碳及 γ 型碳, 水蒸气存在时, 活性较高的 α 型碳含量增加, 说明水蒸气的持续消碳作用抑制了 C_a 向 C _{β} 与 C _{γ} 方向转化。

关键词: 催化剂; 催化 (作用); 固定床; 模型化合物; S/C 比; 析碳类型

中图分类号: O 643.32

文献标志码: A

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):

文章编号: 0438-1157 (2019) 08-2898-11



Effect of steam atmosphere on cracking behavior and carbon deposition of coal tar model compounds

ZHAI Jianrong¹, ZHONG Mei^{1,2}, MA Fengyun¹, HU Haoquan²¹ Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process of Xinjiang Uygur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, Xinjiang, China; ² State Key

Laboratory of Fine Chemicals, Institute of Coal Chemical Engineering, School of Chemical Engineering,

Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China)

Abstract: The Ni-Ce/Al₂O₃ catalyst was synthesized *via* mechanochemical method. The effects of steam on the cracking behavior of toluene and pyrene as coal tar model compounds were investigated in a fixed bed reactor. Based on the product distribution, the cracking mechanism of the conversion of pyrene to naphthalene was proposed and verified by D₂O as a tracer. The types and structural characteristics of carbon deposition on the spent catalysts were characterized by XRD, TG-DTG and Raman, *etc.* The results showed that the addition of steam obviously enhanced the cracking rate of pyrene, compared with the pure nitrogen atmosphere, and it increased first and then decreased with the increase of steam-carbon ratio (S/C) and reaching a maximum of 98.93% at S/C=0.15, increased by 32.09% in comparison with S/C=0. A downward trend was that the yield of carbon decomposition decreased from 10.04% to 5.39% with the increase of S/C ratio from 0 to 0.26. In addition, carbon analysis results show that the

收稿日期: 2018-11-19 修回日期: 2018-12-14

通信作者: 钟梅 (1981—), 女, 博士, 副教授, zhongmei0504@126.com

第一作者: 翟建荣 (1996—), 男, 硕士研究生, 838903286@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21606187); 国家自然科学基金和新疆维吾尔自治区政府联合基金重点项目 (U1703252); 高等学校学科创新引智计划 (111 计划) 项目 (D18022)

引用本文: 翟建荣, 钟梅, 马凤云, 胡浩权. 水蒸气对煤焦油模化物裂解行为及析碳的影响[J]. 化工学报, 2019, 70(8): 2898–2908

Citation: ZHAI Jianrong, ZHONG Mei, MA Fengyun, HU Haoquan. Effect of steam atmosphere on cracking behavior and carbon deposition of coal tar model compounds[J]. CIESC Journal, 2019, 70(8): 2898–2908

main type of carbon deposits were β -type and γ -type at $S/C=0$. On the contrary, in the presence of steam, the activity of higher α -type carbon content increased. Therefore, it indicated that the carbon elimination by steam inhibited the conversion of C_α to C_β and C_γ .

Key words: catalyst; catalysis; fixed-bed; model compound; steam-carbon ratio; carbon type

引言

我国低阶煤资源丰富,占比超过煤炭总储量的55%。面临高品质煤炭资源短缺及环境保护压力日趋严峻的现状,以热解为先导的低阶煤梯级高效清洁利用技术受到广泛关注。然而该过程中会产出相当数量的重质焦油组分。因其具有黏度高、含尘等特点,不仅分离困难,还会堵塞下游管路,于生产不利。因此,提高焦油品质成为热解过程中的关键问题^[1-2]。

催化裂解煤热解挥发物是提高焦油品质的途径之一。采用的催化剂包括分子筛^[3]、天然矿石^[4-5]、碱金属化合物^[6-7]、过渡金属^[8-9]等,然而焦油裂解过程中产生的积炭会降低这些催化剂的活性^[10-11]。在反应气氛中引入水蒸气不仅可提高焦油的重整效果,还可抑制积炭的生成^[12-16]。Cao等^[13]考察了不同水碳比(S/C)下,甲苯经5 h催化重整后Ni/LC和Ni/ Al_2O_3 催化剂的热失重行为。结果表明与Ni/LC相比, S/C 增加时,Ni/ Al_2O_3 的活性和稳定性更好,表现为气产率高和析碳率低。高 S/C 比促进Ni/ Al_2O_3 催化剂对甲苯的重整,而对反应后的析碳类型及变化规律未做进一步分析。He等^[15]考察了不同类型 Al_2O_3 作为载体时对甲苯水蒸气重整性能的影响,发现当 $S/C \leq 1$ 时,Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ 重整甲苯的能力强于Ni/ $\alpha-Al_2O_3$,之后随 S/C 增加,该趋势相反。原因在于Ni物种与两种类型的 Al_2O_3 之间的相互作用力不同,加之比表面积及Ni分散度等多种因素的影响,造成在反应过程中催化剂表面生长碳纳米管(CNTs)的机制不同,且该碳物种的不同生长机制成为影响两种催化剂对甲苯重整性能好坏的决定性因素。Zhang等^[16]考察了在 $S/C=5$ 的条件下、3.0% NiO/olivine、3.0% NiO+1.0% CeO_2 /olivine和6.0% NiO/olivine催化剂对苯和甲苯水蒸气重整性能的影响。结果表明 CeO_2 的引入有利于催化剂对苯和甲苯的重整,同时其抗积炭能力也增强。文中分析了反应后各催化剂上的析碳含量变化,但对析碳的类型及各类型碳物种的变化规律未进行深入解析。

综上所述,目前关于水蒸气重整焦油的研究倾向于焦油的脱除,调控焦油的裂解程度来提高焦油品质的研究相对较少。故本文在前期研究的基础上^[9,17],以Ni-Ce/ Al_2O_3 为催化剂,在固定床反应器中考察了不同水碳比(S/C)对焦油模型化合物甲苯+茚裂解行为的影响,采用同位素示踪技术验证茚的裂解机理,阐明水蒸气的作用机制。根据TG、XRD、Raman、 H_2 -TPH和TEM的表征结果,解析水蒸气对析碳生成及其演化规律的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

固定球料比为2:1(质量比),按一定的化学计量比称取六水硝酸镍 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、九水硝酸铝 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $(NH_4)_2CO_3$ 、六水硝酸铈 $Ce(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 于球磨罐中,球磨1 h后,取出并置于110℃的烘箱中干燥12 h,随后转移至马弗炉中,在800℃下焙烧3 h,即制得Ni-Ce/ Al_2O_3 (Ni质量分数为15%,Ce质量分数为2%)催化剂。

1.2 实验装置

焦油模型化合物的裂解实验在固定床反应器中开展,如图1所示。该装置上部为汽化段,下部为反应段。反应管为 $\phi 20\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 的石英管,长550 mm,距顶部357 mm处有一石英烧结板。选取茚作为煤焦油重质组分模型化合物。由于茚在室温下呈固体状,因而先将其溶于甲苯中配制成质量分数为3%的茚溶液,然后由高压恒流泵泵入反应器。水则由注射泵单独泵入反应器,经汽化段后为反应提供水蒸气气氛。

实验过程中,首先将粒径为0.25~0.42 mm的1 g催化剂置于烧结板上,开启汽化炉和裂解炉,待二者的温度分别升至400℃和650℃时,以50 ml/min的 N_2 为载气,携带经过气化的模型化合物甲苯+茚和一定比例的水蒸气进入反应管中,连续反应1 h。液相产物通过冷阱收集,然后由GC-MS分析其组成,气体产物经湿式流量计计量后,用气袋收集,通过气相色谱检测其组成。

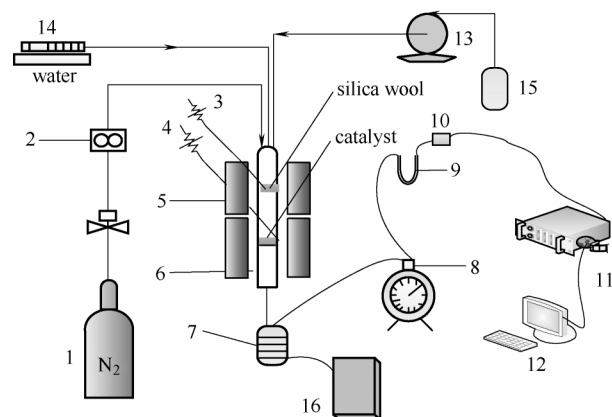


图 1 催化剂评价装置

Fig.1 Schematic diagram of catalytic evaluation device

1—N₂气瓶;2—流量计;3—汽化炉热电偶;4—裂解炉热电偶;5—汽化炉;6—裂解炉;7—产物收集瓶;8—湿式流量计;9—干燥塔;10—气袋;11—GC;12—计算机;13—泵;14—注射泵;15—原料瓶;16—冷阱

1.3 裂解产物分析

1.3.1 产率 甲苯+茈的液体产物收率、气产率、析碳率、茈裂解率及萘产率计算公式如下

液产率 =

$$\frac{\text{反应后液体的质量}}{\text{进入裂解反应器中甲苯 + 茈 + 水的总质量}} \times 100\% \quad (1)$$

析碳率 =

$$\frac{\text{反应后固体质量} - \text{反应前催化剂质量}}{\text{进入裂解反应器中甲苯 + 茈的质量}} \times 100\% \quad (2)$$

气产率 =

$$\frac{\text{裂解产生气体的质量}}{\text{进入裂解反应器中甲苯 + 茈 + 水的总质量}} \times 100\% \quad (3)$$

茈裂解率 = (1 -

$$\frac{\text{液体产物中茈的质量} - \text{甲苯缩聚生成茈的质量}}{\text{进入裂解反应器中茈的质量}}) \times 100\% \quad (4)$$

$$\text{萘产率} = \frac{\text{液体产物中萘的质量}}{\text{进入裂解反应器中模型化合物的质量}} \times 100\% \quad (5)$$

1.3.2 液相产物分析 (1) GC-MS: 气相条件为进样口温度 280℃, 柱温 50℃(保持 5 min), 以 8℃/min 升至 280℃(保持 20 min), 流速为 1.2 ml/min, 分流进样(分流比为 100:1), 进样量为 1.0 μl。

质谱条件: EI 源(离子源)温度 200℃, 接口温度 280℃, 溶剂切除时间 4 min, 检测器电压 1.15 kV, 检索谱库 NIST05。

(2) HPLC-MS: 电喷雾离子源为正离子模式, 毛细管电压 3000 V, 锥孔电压 30 V, 离子源温度 120℃, 锥孔气 16 L/h, 脱溶剂气流量 600 L/h, 脱溶剂气温度 380℃, 流动相甲醇 60%, 甲酸水 40%。

1.3.3 析碳分析 析碳量由 SDTQ600 型热重分析

仪测定(美国 TA 公司), 测试条件: 空气流量 100 ml/min, 升温速率 10℃/min, 终温设为 1000℃。

催化剂的晶相结构采用日本 Rigaku 公司 D/max2500 型 X 射线衍射仪进行测定(测量步长为 0.01°, 10° ~ 85° 扫描)。

采用 SENTERRA 型 Raman 光谱仪(美国 Bruker 公司)分析催化剂表面析碳的类型, 测试条件: 激发光源为 532 nm, 激光强度为 20 mW。

在 ChemBET 型(美国康塔仪器公司)化学吸附仪上进行 TPH 测试, 步骤如下: 称取 0.05 g 试样置于 U 形石英反应管中, 先升温至 200℃ 于氦气气氛中吹扫 30 min, 温度降至室温后切换成 H₂/Ar 混合气(H₂ 体积分数为 5%), 系统平稳后以 10℃/min 的升温速率升温至 1000℃。

采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 20 Stwin 型透射电子显微镜(TEM)直接观察负载 Ni 粒子的大小和分布情况, 加速电压 100 kV, 样品测试前在无水乙醇中进行超声分散。

2 结果与讨论

2.1 裂解产率分析

表 1 给出了不同 S/C 比对模型化合物催化裂解性能的影响, 各产率及茈裂解率在不同 S/C 比下的变化规律如图 2 所示。从图和表中可以看出, 当 S/C 由 0 增至 0.26 时, 液体产率和析碳率持续下降, 质量分数分别由 87.53% 和 10.04% 降至 55.45% 和 5.39%, 气体产率则呈现增加趋势, 茈裂解率先增加后降低, 于 S/C 为 0.15 时达到最大值 98.93%。这是因为随 S/C 比增加, 水汽化后与模型化合物反应更为充分, 对茈裂解有利。同时反应管中的气速随水量增加而增加^[18], 这会缩短物料在管中的停留时间, 导致其与水蒸气在催化剂表面的反应不充分。此外, 水蒸气自身的分解可能会造成催化剂钝化^[19], 对茈的裂解不利。上述作用相互竞争, 当 S/C < 0.15 时, 水蒸气对茈裂解速率的促进作用起主导作用, 之后对气速的影响更为明显, 因而茈裂解率呈现先增加后降低的趋势。当 S/C ≥ 0.13 时, 茈的裂解率 > 94%, 但液体产量较低, 均 < 70%。

图 3 给出了裂解反应后各气体组分的产率分布。由图可知, 无水条件下, 气体产物以 H₂ 和 CH₄ 为主, 且 H₂ 产率最高。当引入水蒸气时, 生成 CO 和 CO₂ [式(6) ~ 式(9)], 且各气体产率随 S/C 比升高而

表1 不同水量对模型化合物催化裂解性能的影响

Table 1 Effect of water flow on catalytic cracking performance of model compounds

水/碳比	模型化合物	液体产率/%	气产率/%	析碳率/%	芘裂解率/%	芘生成率/(mg/g)
0	甲苯	87.46	2.53	10.01	—	0.46
	甲苯+芘	87.53	2.43	10.04	66.84	—
0.08	甲苯	75.75	17.39	7.65	—	0.40
	甲苯+芘	74.61	19.39	6.68	86.91	—
0.12	甲苯	75.11	18.91	6.98	—	0.34
	甲苯+芘	74.02	20.31	6.61	88.19	—
0.13	甲苯	70.23	24.10	6.76	—	0.31
	甲苯+芘	69.94	24.75	6.32	94.68	—
0.15	甲苯	65.60	29.10	6.52	—	0.26
	甲苯+芘	66.43	28.63	6.07	98.93	—
0.26	甲苯	54.33	41.55	5.71	—	0.20
	甲苯+芘	55.45	40.65	5.39	96.41	—

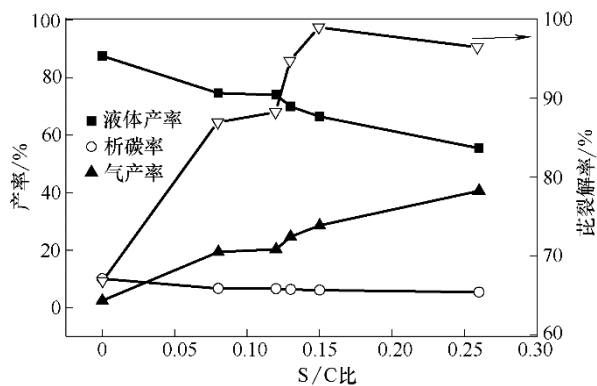


图2 S/C比对甲苯+芘裂解性能的影响

Fig.2 Effect of S/C ratio on cracking performance of toluene and pyrene

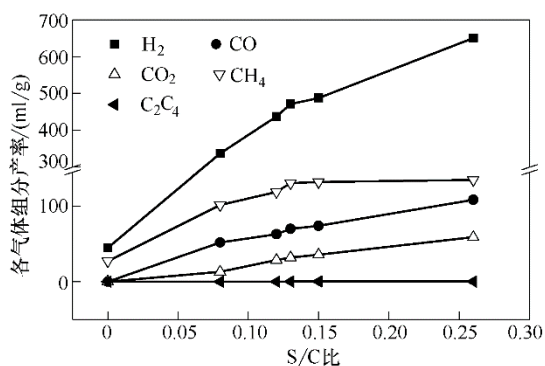
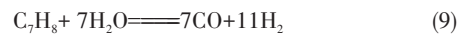
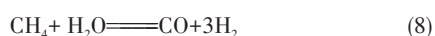
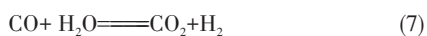


图3 S/C比对各气体组分产率的影响

Fig.3 Effect of S/C on yield of gas component

增加。



2.2 液体产物的GC-MS分析

图4给出了裂解反应后液体产物的GC-MS谱图,各峰归属见表2。由图可知,引入水蒸气后,液体产物的主要组分未发生变化,仅峰强度存在差异,且液体产物中未检测到四环以上的芳烃化合物。

与S/C=0相比,甲苯+芘体系中归属为萘的4号峰峰强度随水蒸气增加而明显增强,甲苯体系中该峰强度变化则不明显。从图5中可以看出,当S/C比增至0.26时,甲苯体系和甲苯+芘体系中萘的增量较S/C=0时分别增加了约2倍和5倍,说明水蒸气促进了芘向萘转化,进一步验证了本课题组前期研究工作中芘裂解路径的合理性^[9]。

表2 裂解反应液体产物GC-MS图的定性分析

Table 2 Qualitative analysis of GC-MS spectrum of liquid product from cracking reaction

峰	名称	结构	峰	名称	结构
1	对二甲苯		7	3-甲基联二苯	
2	邻二甲苯		8	2,2'-二甲基联苯	
3	间二甲苯		9	3,3'-二甲基联苯	
4	萘		10	顺式-1,2二苯乙烯	
5	2-乙烯基萘		11	菲	
6	二苯基甲烷		12	芘	

2.3 同位素示踪实验分析

由图4和图5可知,水蒸气显著影响萘产率,因此为阐明水蒸气的作用机制,将水更换为重水,考察S/C=0.26时甲苯+芘的裂解性能,并对HPLC-MS检测结果中的萘和菲进行了分析(图6)。

从图中可以看出,D元素不同程度取代了萘和菲中的氢,萘中存在 C_{10}H_8 ($m/z=128.1$), $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{D}$ ($m/z=129.1$), $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{D}_2$ ($m/z=130.1$), $\text{C}_{10}\text{H}_5\text{D}_3$ ($m/z=131.1$), $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{D}_4$ ($m/z=132.1$), $\text{C}_{10}\text{H}_3\text{D}_5$ ($m/z=133.1$)等主要碎片,相对量为 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{D} > \text{C}_{10}\text{H}_5\text{D}_3 > \text{C}_{10}\text{H}_4\text{D}_4 > \text{C}_{10}\text{H}_3\text{D}_5 > \text{C}_{10}\text{H}_6\text{D}_2 > \text{C}_{10}\text{H}_8$,即以一取代的碎片为主。菲中存在 $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ($m/z=178.2$), $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{D}$ ($m/z=179.2$), $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{D}_2$ ($m/z=180.2$), $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{D}_3$ ($m/z=181.2$),

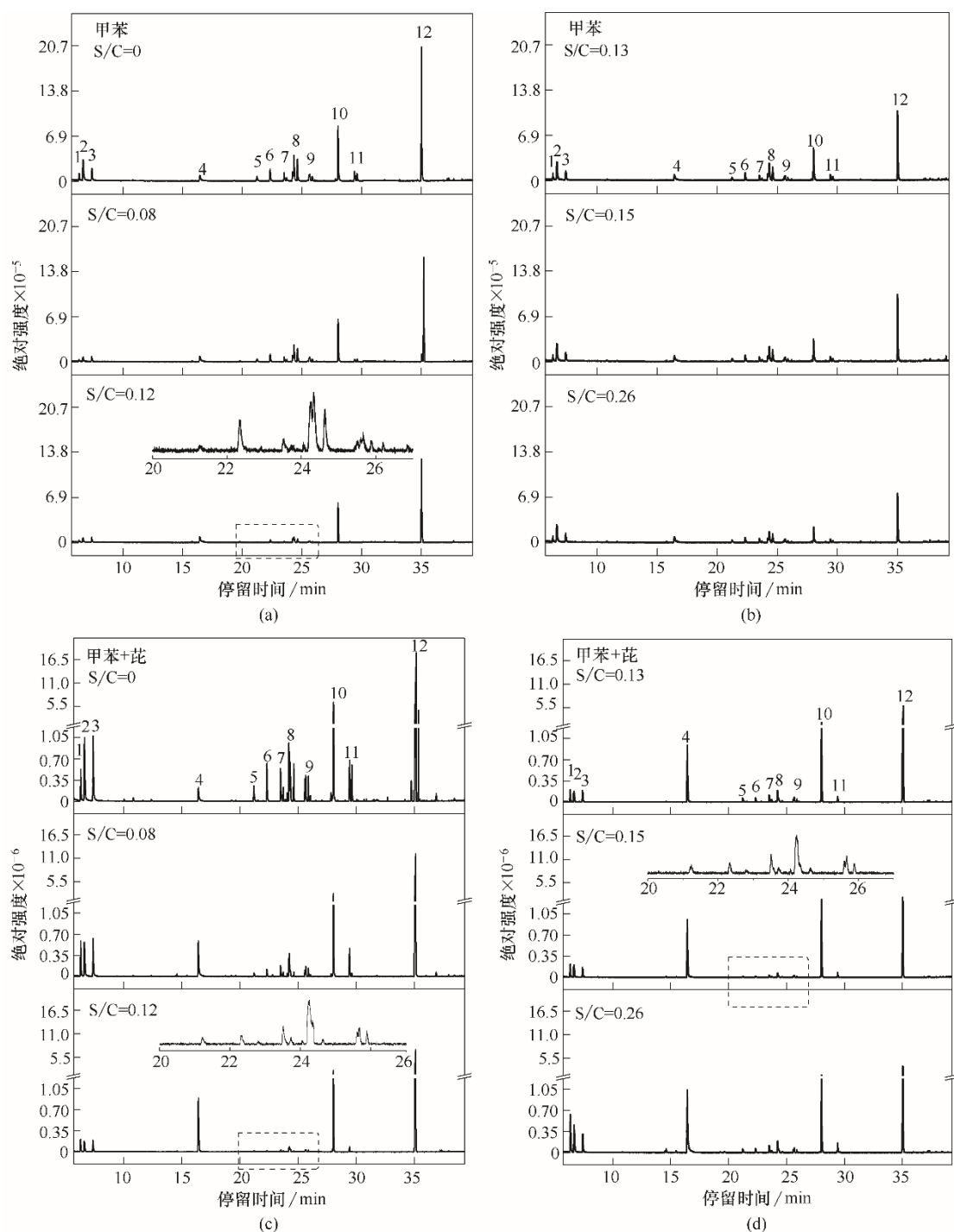


图4 裂解反应液体产物 GC-MS 图

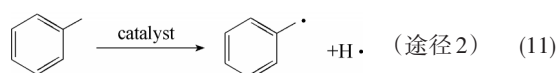
Fig.4 GC-MS results of liquid product from cracking reaction

$C_{14}H_5D_5$ ($m/z=183.2$) 等主要碎片, 相对量为 $C_{14}H_8D_2 > C_{14}H_9D > C_{14}H_{10} > C_{14}H_7D_3 > C_{14}H_5D_5$, 即以二取代的碎片为主。

由此可见, 水和甲苯+萘物料在催化剂表面发生的裂解反应如图7所示。水蒸气存在时, 裂解反应所需的活性氢主要来源于其在催化剂表面的裂解^[16], 即途径1[式(10)], 此外还可由甲苯的裂解提

供^[9], 即途径2[式(11)]。前者的生成速率较快, 明显促进了萘的裂解和萘的生成。

上述实验过程中所发生的主要反应式如下所示



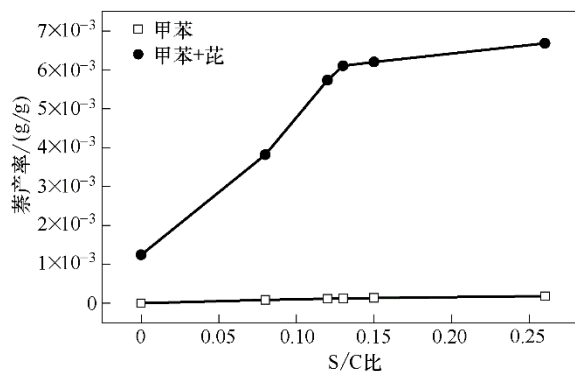
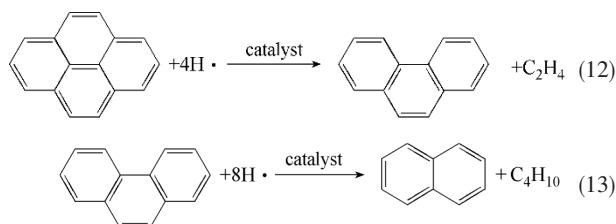


图5 不同S/C比下萘含量的变化趋势

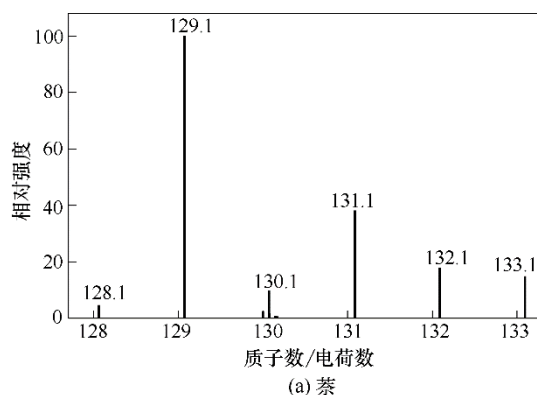
Fig.5 Variation of naphthalene content under different S/C ratio



2.4 析碳分析

根据文献[20-21]可知,催化剂表面的积炭类型有无定形碳、丝状碳、包覆碳和石墨碳四种,碳物种活性程度依次降低。为了解析本实验中水蒸气对析碳生成及其演化规律的影响,对反应后的催化剂进行了表征分析。

2.4.1 XRD测试 图8给出了评价实验后催化剂的XRD谱图。由图可知,各催化剂于 $2\theta=26.1^\circ$ 处均有明显的衍射峰,可归属为石墨碳的特征峰,表明不同S/C比下,反应后的催化剂上均生成石墨结构的碳物种,其中无水蒸气时该峰强度最大,半高峰宽最窄,表明所生成的石墨碳的晶型更为完整。引入水蒸气后,石墨碳的结晶度随S/C比的增加呈持续下降的趋势。



(a) 萘

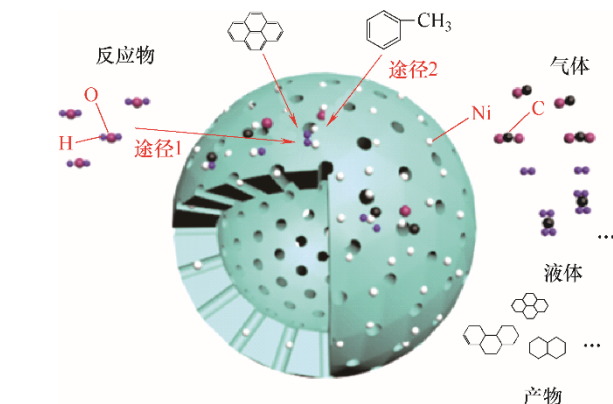


图7 催化剂表面发生的裂解反应

Fig.7 Cracking reaction on surface of catalyst

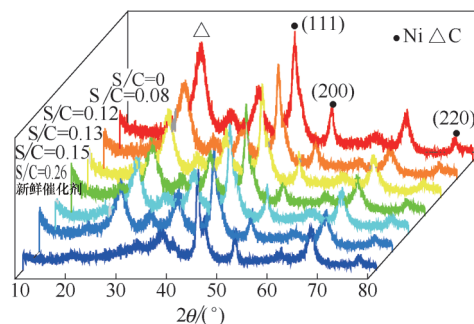
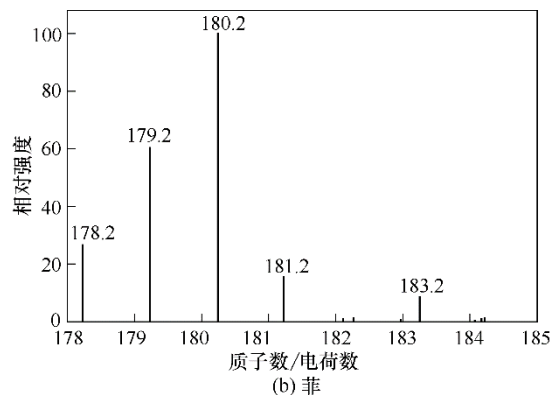


图8 评价实验后催化剂的XRD谱图

Fig.8 XRD patterns of spent catalysts

在 $2\theta=44.9^\circ$ (111)、 52.1° (200)和 77.2° (220)处的衍射峰归属为金属Ni的特征峰。当S/C=0时,Ni的特征峰峰强度最大,半高峰宽最小,表明发生了较为严重的烧结^[22-23],这是该条件下催化剂活性低的重要原因之一。试样中是否还存在其他类型碳物种需进一步分析。

2.4.2 热重分析 图9为评价实验后催化剂的TG和DTG图。由图9(a)、(b)可以看出,各催化剂的总失重量和最大失重速率顺序与表1中所得到的积炭量变化趋势相一致,即随S/C比增加,二者均降低。



(b) 菲

图6 产物中萘和菲的同位素分析

Fig.6 Isotopic analysis of naphthalene and phenanthrene in products

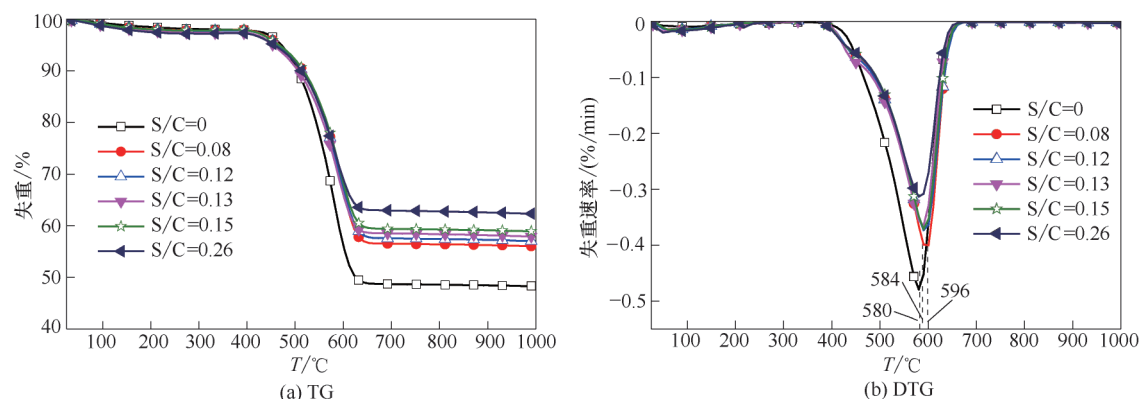
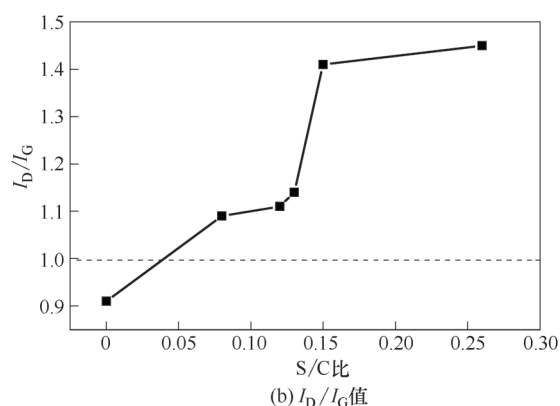
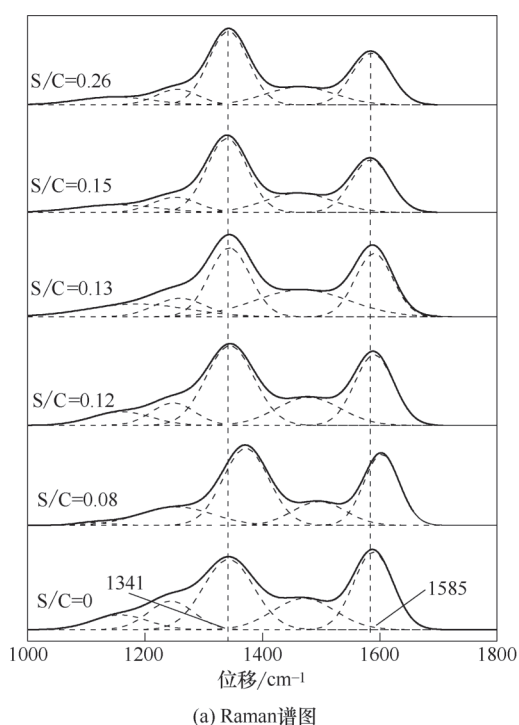


图9 反应后催化剂的TG和DTG图

Fig.9 TG and DTG profiles of spent catalysts

不同S/C比下各试样的失重速率峰温均在600℃左右[图9(b)],推测都存在相同类型的丝状碳物种^[24]。

图10 反应后催化剂的Raman谱图和 I_D/I_G 值Fig.10 Raman spectra of spent catalysts and value of I_D/I_G

当S/C=0.08时,最大失重速率峰温向高温方向移动,继续增加S/C比,峰温小幅回落,说明催化剂上积炭量及其分布和积炭物种的聚集程度等都发生了变化^[25]。当水蒸气量少时,主要消除活性高的积炭,而水蒸气量增加到一定程度时,不仅消除各类型的积炭,还会抑制积炭的石墨化倾向。

2.4.3 Raman 测试 为进一步研究反应后催化剂表面积炭的类型和组成,对试样进行了Raman光谱表征,结果见图10(a)。由图可知,反应后催化剂的Raman光谱图在1345 cm^{-1} 出现了归属为无定形碳结构的D峰和1588 cm^{-1} 处归属为有序石墨碳型结构的G峰^[26],且随S/C比增加,G峰强度减弱。对Raman结果进行高斯拟合分析,结果如表3所示。当S/C=0.26时,振动峰的拟合峰面积值最小,表明其析碳量最低,与TG-DTG结果一致,这源于水蒸气的消碳作用。

表3 反应后催化剂的Raman高斯拟合分析

Table 3 Raman Gauss fitting analysis of catalyst after reaction

水/碳比	峰面积		
	D峰	G峰	总面积
0	202137	122233	324370
0.08	147727	82603	230330
0.12	148508	80892	229400
0.13	87057	50340	137400
0.15	59651	32537	92188
0.26	44518	24489	69007

根据图10(a)计算得到各试样的 I_D/I_G 值,结果如图10(b)所示。由图可知,S/C=0时, I_D/I_G 值小于1,说明不易被 H_2O 消除的石墨碳含量较高,这于催化剂的裂解活性不利^[27-28]。在水蒸气的作用下, I_D/I_G 值

均大于1,表明无定形结构的碳物种比例增加,意味着水蒸气抑制了石墨碳的生成。

2.4.4 TPH 测试 图11给出了反应后催化剂的TPH结果。可见,各试样均存在明显的氢化峰,其中294℃处的氢化峰归属为 α 无定形碳物种的特征峰;482℃左右的氢化峰为 β 碳的特征峰,例如丝状碳(纤维状碳和碳纳米管等),是石墨碳的前体,在反应过程中可能会转变为石墨碳,这与TG-DTG结果中存在丝状碳相应证;676℃左右的氢化峰则为惰性 γ 碳的特征峰,该碳物种的存在是导致催化剂失活的重要原因^[29-30]。

从图中还可以看出,S/C=0时,所形成的碳物种以 β 碳和 γ 碳为主,随S/C比增加, α 碳物种比例增加, β 碳和 γ 碳物种比例减少,与Raman表征结果一

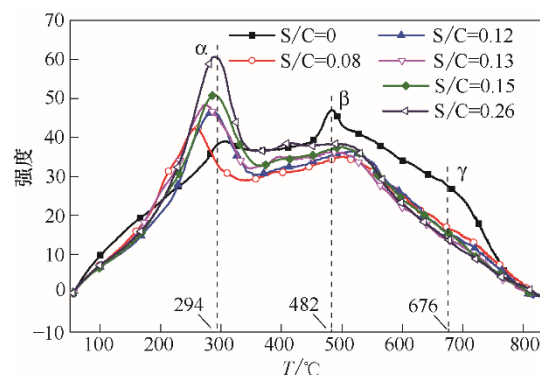
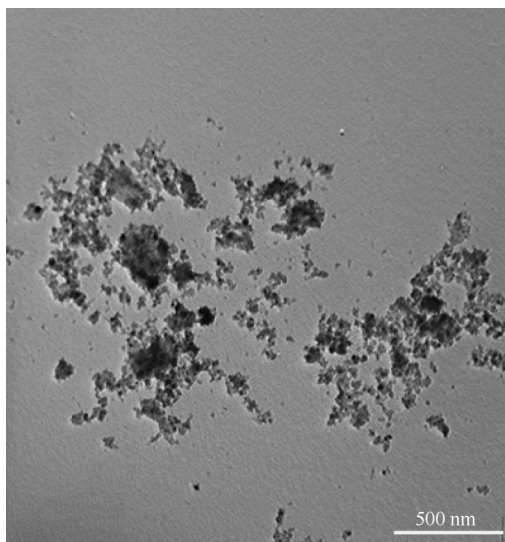


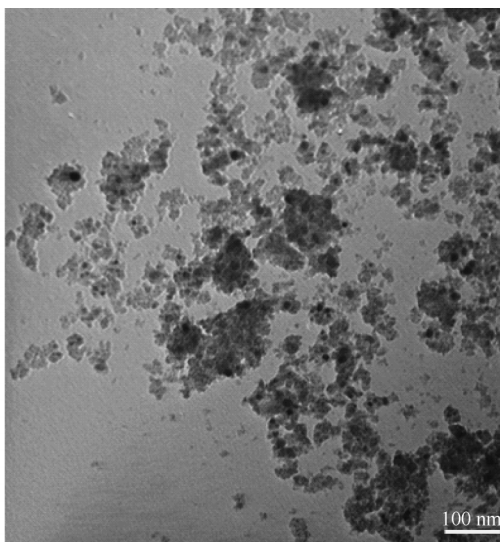
图11 反应后催化剂的TPH图

Fig.11 TPH profiles of spent catalysts

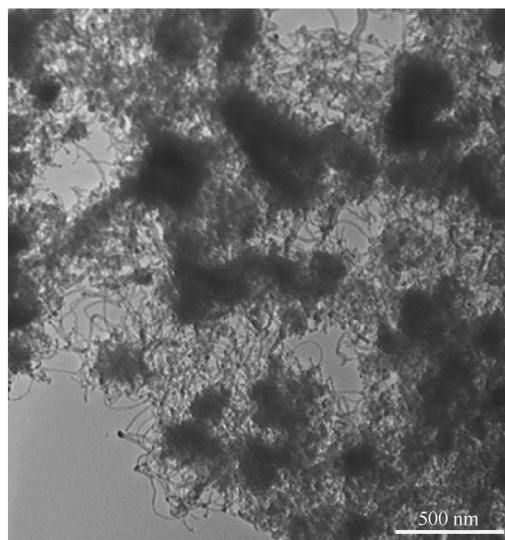
致。水蒸气的存在使得 β 碳物种比例先迅速减少,之后稍有增加,与文献[15]一致。说明水蒸气抑制了 C_{α} 向 C_{γ} 方向转化。



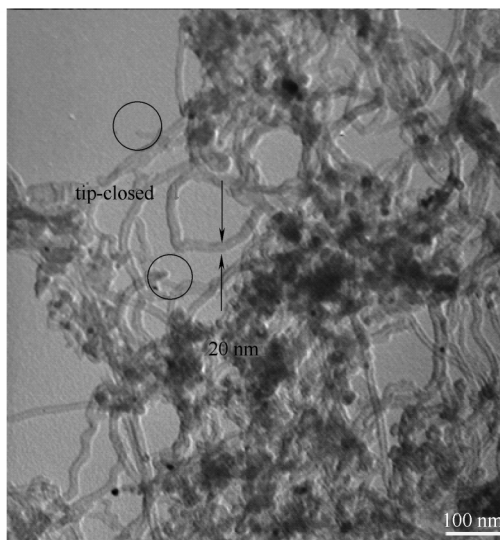
(a) fresh (500 nm)



(b) fresh (100 nm)



(c) S/C=0 (500 nm)



(d) S/C=0 (100 nm)

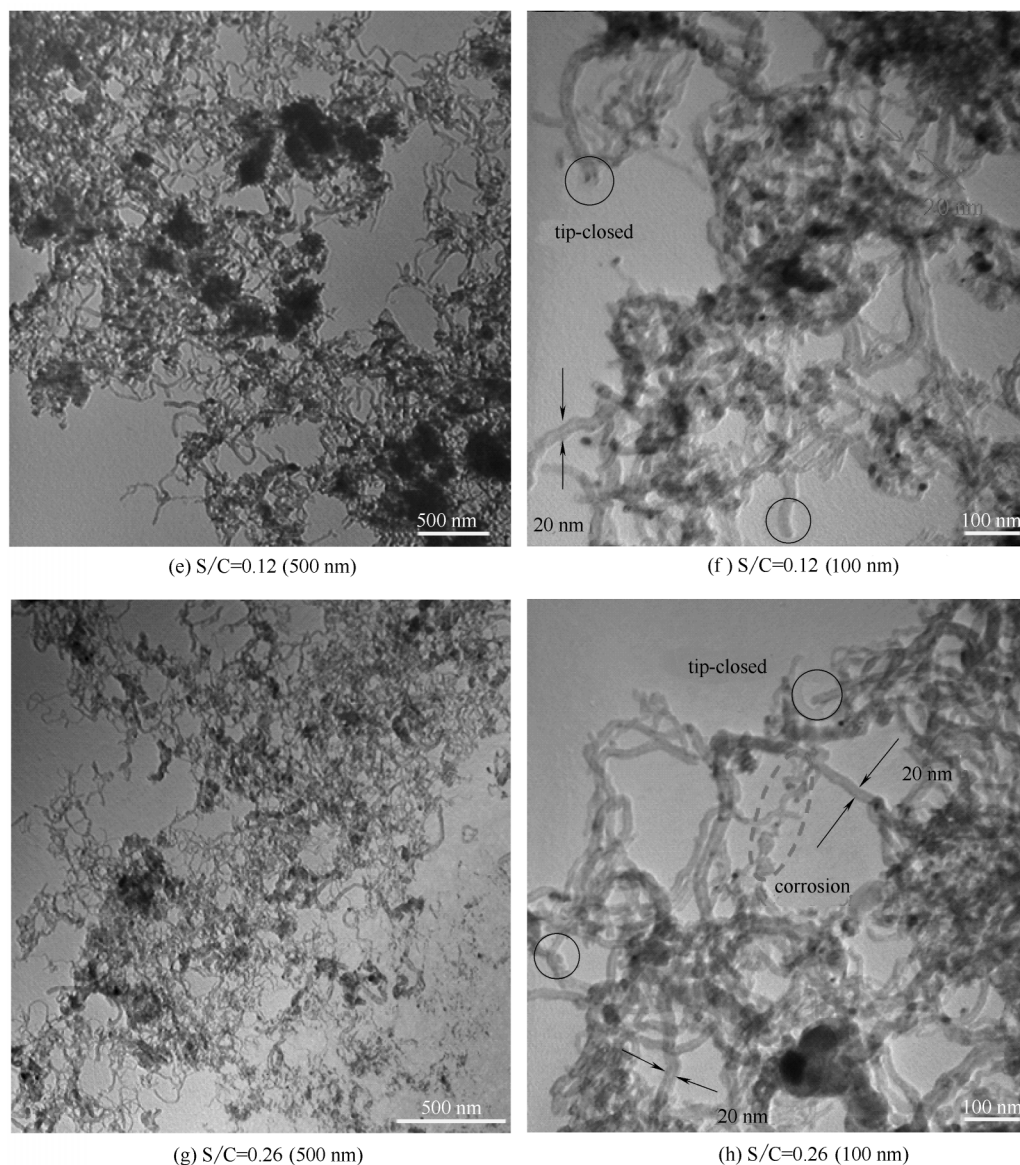


图12 反应后催化剂的TEM图

Fig.12 TEM profiles of spent catalysts

2.4.5 TEM测试 图12给出了反应前后Ni-Ce/ γ - Al_2O_3 催化剂的TEM分析结果。由图可知,反应后催化剂上均存在明显的丝状碳,当S/C=0时,丝状碳物种含量最多,S/C=0.12时,活性组分周围丝状碳的分布变得稀疏,当S/C=0.26时,丝状碳的结构出现腐蚀现象^[15,33-34],所生成的丝状碳的直径均 $<25\text{ nm}$,并未随S/C比改变,这是因为丝状碳的生长尺寸主要与活性组分Ni粒径和活性组分与载体之间的相互作用力大小有关^[15,33-34],而本文中所使用催化剂相同,因此该碳物种直径尺寸基本保持一致。从图中还可看出所生成的丝状碳的尖端均为闭合状态,推测该类型丝状碳在催化剂上的生长机制为根部生长机制^[15,33-34],该生长机制产生的丝状碳物种会覆盖活

性位点,这对催化剂的裂解活性不利。

2.4.6 BET测试 图13给出了反应前后Ni-Ce/ γ - Al_2O_3 催化剂的 N_2 吸附-脱附分析结果。由图可知,与新鲜催化剂相比,反应后催化剂的吸/脱附曲线及孔径分布范围均发生明显改变。当S/C=0时,反应后催化剂的比表面积和平均孔容大小分别由反应前的 $139\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.37\text{ cm}^3/\text{g}$ 减小至 $21\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.07\text{ cm}^3/\text{g}$ (表4),这是因为此条件下积炭在催化剂孔道中的沉积程度最严重。平均孔径由 8.19 nm 增加至 11.15 nm ,这是因为生成的积炭大部分沉积在活性中心相对密集的孔径较小的介孔内,从而使此类孔的比例下降,在相对较大的孔内,沉积的积炭结构相对疏松,相互之间可以搭建成分子更大的物质,由此形成机械孔,

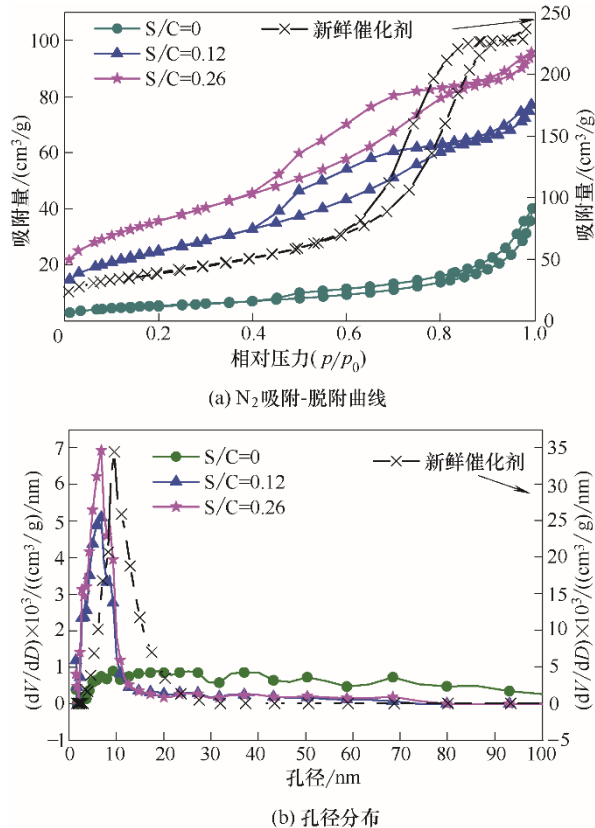
图13 试样的N₂吸附-脱附和孔径分布曲线Fig.13 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of catalysts

表4 催化剂的孔结构特征

Table 4 Pore characteristics of catalysts

水/碳比	比表面积/(m ² /g)	平均孔径/nm	平均孔容/(cm ³ /g)
新鲜	139	8.19	0.37
0	21	11.15	0.07
0.12	90	4.85	0.12
0.26	126	4.65	0.15

增加了大孔的相对比例,析碳量越多,此现象越显著^[35-36]。引入水蒸气后,催化剂的比表面积和平均孔径大小逐渐增加,平均孔径减小至4.65 nm,这一方面是由于水蒸气消碳作用的增强,另一方面推测在高温条件下水蒸气会对催化剂产生脱铝的效果^[37]。可见,积炭通过覆盖活性位点和改变催化剂的孔道结构,来影响催化剂对茚的裂解活性。

3 结 论

采用机械化学法制备了Ni-Ce/Al₂O₃催化剂,在固定床反应器中考察了S/C比对煤焦油模型化合物甲苯+茚催化裂解行为及积炭的影响,所得结论如下。

(1)水蒸气的存在可明显提升Ni基催化剂对重

质组分茚的裂解率,且随S/C比增加呈先增加后降低的趋势,于S/C=0.15时达到最大值98.93%,较无水时增加32.09%。S/C比过大时,造成气速过大,茚裂解不够充分,因而裂解率下降。

(2)根据产物生成规律提出了茚向萘转化的裂解机理,D₂O的验证实验进一步说明水蒸气的引入,产生了更多H·,促进了茚的裂解,使得萘产率明显增加。

(3)S/C=0时,积炭以C_β(丝状碳)和C_γ(石墨型碳)为主,水蒸气抑制了C_α向C_γ方向转化,使得活性较高的C_α(无定形碳)物种比例增加,石墨碳物种减少。其中,所生成的丝状碳的生长机制为根部生长,该生长机制于催化剂的裂解活性不利。

参考文献

- [1] 王向辉, 门卓武, 许明, 等. 低阶煤粉煤热解提质技术研究现状及发展建议[J]. 洁净煤技术, 2014, 20(6): 36-41.
Wang X H, Men Z W, Xu M, et al. Research status and development proposals on pyrolysis techniques of low rank pulverized coal[J]. Clean Coal Technol., 2014, 20(6): 36-41.
- [2] 侯斌, 吕子安, 李晓辉, 等. 生物质热解产物中焦油的催化裂解[J]. 燃料化学学报, 2001, 29(1): 70-75.
Hou B, Lyu Z A, Li X H, et al. Catalytic cracking of tar derived from biomass pyrolysis[J]. J. Fuel Chem. Technol., 2001, 29(1): 70-75.
- [3] Inaba M, Murata K, Masahiro S A, et al. Hydrogen production by gasification of cellulose over Ni catalysts supported on zeolites[J]. Energy & Fuels, 2007, 20(2): 432-438.
- [4] Zhang R Q, Robert C B, Andrew S. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas[J]. Energy Conversion and Management, 2004, 45(7/8): 995-1014.
- [5] Simell P A, Bredenberg B S. Catalytic purification of tarry fuel gas[J]. Fuel, 1990, 69(10): 1219-1225.
- [6] Nozomu S, Tsutomu O, Ondřej M, et al. Interparticle desorption and re-adsorption of alkali and alkaline earth metallic species within a bed of pyrolyzing char from pulverized woody biomass[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(20): 1294-1297.
- [7] Lizzio A A, Radovic L R. Transient kinetics study of catalytic char gasification in carbon dioxide[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1991, 30(8): 1735-1744.
- [8] 周志军, 赖开忠, 周俊虎, 等. 气化过程中焦油催化裂解的影响因素研究[J]. 热力发电, 2005, 34(11): 26-29.
Zhou Z J, Lai K Z, Zhou J H, et al. Study on affection factors upon catalytic splitting decomposition of tar in process of gasification[J]. Thermal Power Generation, 2005, 34(11): 26-29.
- [9] 张艳敏, 邹达, 赵渊, 等. 双金属催化剂对煤焦油模型化合物催化裂解行为的影响[J]. 化工学报, 2017, 68(10): 3805-3815.
Zhang Y M, Zou D, Zhao Y, et al. Effect of bimetallic catalysts on cracking behavior of coal tar model compounds[J]. CIESC Journal, 2017, 68(10): 3805-3815.
- [10] 杨泽, 李挺, 王美君, 等. Ni基生物质焦油重整催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(10): 3155-3163.
Yang Z, Li T, Wang M J, et al. Research progress on Ni-based catalyst for tar reforming in biomass gasification[J]. Chemical

- Industry and Engineering Progress, 2016, **35**(10): 3155–3163.
- [11] 张京, 董洁, 李凡. 用于多环芳烃裂解催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, **30**(s1): 138–142.
- Zhang J, Dong J, Li F. Advance of catalysts for polycyclic aromatic hydrocarbons cracking[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, **30**(s1): 138–142.
- [12] Zhang S, Song Y, Song Y C, et al. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning (III): Effects of inorganic species in char on the reforming of tars from wood and agricultural wastes[J]. Fuel, 2016, **183**: 177–184.
- [13] Cao J P, Ren J, Zhao X Y, et al. Effect of atmosphere on carbon deposition of Ni/Al₂O₃ and Ni-loaded on lignite char during reforming of toluene as a biomass tar model compound[J]. Fuel, 2018, **217**: 515–521.
- [14] Wang L, Li D, Koike M, et al. Catalytic performance and characterization of Ni–Co catalysts for the steam reforming of biomass tar to synthesis gas[J]. Fuel, 2013, **112**(10): 654–661.
- [15] He L, Hu S, Jiang L, et al. Carbon nanotubes formation and its influence on steam reforming of toluene over Ni/Al₂O₃ catalysts: roles of catalyst supports[J]. Fuel Processing Technology, 2018, **176**: 7–14.
- [16] Zhang R, Wang Y, Brown R C. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂[J]. Energy Conversion & Management, 2007, **48**(1): 68–77.
- [17] 翟建荣, 张艳敏, 莫文龙, 等. 制备方法对煤焦油模型化合物裂解催化剂 Ni/Al₂O₃ 结构及性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2018, **46**(9): 1063–1073.
- Zhai J R, Zhang Y M, Mo W L, et al. Effect of preparation method on the structure and properties of coal tar model compound cracking catalyst Ni/Al₂O₃[J]. J. Fuel Chem. Technol., 2018, **46**(9): 1063–1073.
- [18] 刘晓燕. 焦油模型化合物的催化裂解及析炭的实验研究[D]. 武汉: 华中师范大学, 2013.
- Liu X Y. Experimental study of the catalytic cracking and carbon deposition of tar model compound[D]. Wuhan: Central China Normal University, 2013.
- [19] 周丛丛. 生物质焦油水蒸气重整橄榄石载铁催化剂的研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- Zhou C C. Effect of Fe₂O₃/olivine on the catalytic steam reforming of bio-oil[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.
- [20] Vicente J, Montero C, Ereña J, et al. Coke deactivation of Ni and Co catalysts in ethanol steam reforming at mild temperatures in a fluidized bed reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(24): 12586–12596.
- [21] Artetxe M, Nahil M A, Olazar M, et al. Steam reforming of phenol as biomass tar model compound over Ni/Al₂O₃ catalyst[J]. Fuel, 2016, **184**: 629–636.
- [22] Remiro A, Valle B, Aguayo A T, et al. Operating conditions for attenuating Ni/La₂O₃– α -Al₂O₃ catalyst deactivation in the steam reforming of bio-oil aqueous fraction[J]. Fuel Processing Technology, 2013, **115**: 222–232.
- [23] Sengupta S, Ray K, Deo G. Effects of modifying Ni/Al₂O₃ catalyst with cobalt on the reforming of CH₄ with CO₂ and cracking of CH₄ reactions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, **39**(22): 11462–11472.
- [24] 莫文龙, 马风云, 刘月娥, 等. 焙烧温度对 CO₂–CH₄ 重整合成气 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. 无机材料学报, 2016, **31**(3): 234–240.
- Mo W L, Ma F Y, Liu Y E, et al. Influence of calcination temperature on performance of NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO₂–CH₄ reforming to produce syngas[J]. J. Inorg. Mater., 2016, **31**(3): 234–240.
- [25] 李文英, 孙泉. CH₄–CO₂ 重整反应镍催化剂的积碳性能研究[J]. 燃料化学学报, 1997, **25**(5): 460–464.
- Li W Y, Sun Q. Studies on carbon deposition of Ni catalyst in CH₄–CO₂ reforming reaction[J]. J. Fuel Chem. Technol., 1997, **25**(5): 460–464.
- [26] Guo J, Lou H, Zheng X. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAlO catalyst[J]. Carbon, 2007, **45**(6): 1314–1321.
- [27] 张兆斌, 余长春, 沈师孔. 甲烷部分氧化制合成气的 La₂O₃ 助 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂[J]. 催化学报, 2000, **21**(1): 14–18.
- Zhang Z B, Yu C C, Shen S K. Partial oxidation of CH₄ to syngas on La₂O₃-promoted Ni/MgAl₂O₄[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2000, **21**(1): 14–18.
- [28] 杨帆, 周志杰, 王辅臣, 等. 氢气存在下的煤焦水蒸气气化(I): 反应特性研究[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(1): 36–41.
- Yang F, Zhou Z J, Wang F C, et al. Coal char gasification with steam and H₂ (I): The gasification reaction characteristics[J]. J. Fuel Chem. Technol., 2009, **37**(1): 36–41.
- [29] Lin B, Guo Y, Lin J, et al. Deactivation study of carbon-supported ruthenium catalyst with potassium promoter[J]. Applied Catalysis A General, 2017, **541**: 1–7.
- [30] Wang C, Sun N, Wei W, et al. Carbon intermediates during CO₂ reforming of methane over NiCaOZrO₂ catalysts: a temperature-programmed surface reaction study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, **41**(42): 19014–19024.
- [31] Ran M, Sun W, Liu Y, et al. Functionalization of multi-walled carbon nanotubes using water-assisted chemical vapor deposition[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2013, **197**(1): 517–522.
- [32] Hata K, Futaba D N, Mizuno K, et al. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes[J]. Science, 2004, **306**(5700): 1362–1364.
- [33] Baker R T K. Catalytic growth of carbon filaments[J]. Carbon, 1989, **27**(3): 315–323.
- [34] Baker R T K, Harris P S, Thomas R B, et al. Formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene[J]. Journal of Catalysis, 1973, **30**(1): 86–95.
- [35] 郭春垒, 方向晨, 贾立明, 等. 分子筛重整催化剂 Pt/HZSM-5 积炭失活研究[J]. 石油炼制与化工, 2012, **43**(4): 25–29.
- Guo C L, Fang X C, Jia L M, et al. Study on the deactivation of Pt/HZSM-5 zeolitic reforming catalyst by coke deposition[J]. Petroleum Processing and Petrochemicals, 2012, **43**(4): 25–29.
- [36] 姚银堂, 张喜文, 马波, 等. 不同结构的芳烃对加氢裂化催化剂积炭的影响[J]. 燃料化学学报, 2003, **31**(1): 58–64.
- Yao Y T, Zhang X W, Ma B, et al. Effect of aromatics with various structures on coke deposited on hydrocracking catalyst[J]. J. Fuel Chem. Technol., 2003, **31**(1): 58–64.
- [37] 曾昭槐, 李玉光, 莫庭焕. 高温水蒸汽处理 HZSM-5 沸石的结构变化及其对甲苯烷基化择形催化的影响[J]. 催化学报, 1986, **7**(1): 28–34.
- Zeng Z H, Li Y G, Mo T H. The structural changes of HZSM-5 zeolites treated by high temperature steam and their effects on the alkylation of toluene with methanol[J]. Chinese Journal of Catalysis, 1986, **7**(1): 28–34.