

## 研究与开发

## 生物质裂解油模拟物乙酸的催化重整制氢

谢 丹, 颜涌捷

(华东理工大学 生物质能研究中心, 上海 200237)

[摘要] 选取乙酸作为生物质裂解油的模拟物, 在 600 ~ 900 °C 下进行蒸汽催化重整反应, 研究了乙酸在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni 催化剂上的蒸汽重整行为。实验结果表明, 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入 Ni 可显著提高 H<sub>2</sub> 收率, 使反应向重整制氢的方向进行; 在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的乙酸重整反应中, 通入蒸汽可提高 H<sub>2</sub> 收率, 而在 Ni 催化剂上的乙酸重整反应中, 通入蒸汽对 H<sub>2</sub> 收率影响不大。反应前后催化剂的 BET 和 SEM 表征结果显示, 反应后催化剂的比表面积和孔体积明显降低, 平均孔径增大, 说明催化效率降低的原因是积碳覆盖了催化剂表面的活性位, 堵塞了催化剂的孔道, 特别是堵塞了微孔, 导致催化活性逐渐丧失。

[关键词] 生物质裂解油; 乙酸; 蒸汽催化重整; 镍基催化剂; 制氢

[文章编号] 1000-8144(2010)10-1082-07 [中图分类号] TK 6 [文献标识码] A

### Hydrogen Production by Catalytic Reforming of Acetic Acid— Simulacrum of Pyrolysis Bio-Oil

Xie Dan, Yan Yongjie

(Research Center of Biomass, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

[Abstract] The catalytic reforming of acetic acid, which was selected as simulacrum of bio-oil from biomass pyrolysis, was studied on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni catalysts under 600 – 900 °C. The results indicated that the presence of Ni could heighten H<sub>2</sub> yield evidently. The presence of steam could increase H<sub>2</sub> yield in the catalytic reforming of acetic acid on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, but not affect H<sub>2</sub> yield in the reaction on Ni catalyst. The used catalysts showed lower specific surface area, smaller total pore and micropore volumes, and larger pore diameter than the fresh catalysts by means of SEM and BET, which suggested that the reason for the catalyst deactivation was the carbon deposition in the pores, especially in the micropores. The carbon deposition could lead to blockage of the pores and coverage of the nickel active sites.

[Keywords] pyrolysis bio-oil; acetic acid; catalytic steam reforming; nickel catalyst; hydrogen production

近年来 H<sub>2</sub> 作为一种可再生的清洁能源, 尤其是作为燃料电池的用途越来越受重视。可再生能源(如生物质)具有长期稳定的可依赖性, 并且由其制氢可大幅度降低二氧化硫和氮氧化物的排放, 对环境更加友好<sup>[1,2]</sup>。由于生物质资源较为分散, 能量密度较低, 因此利用生物质直接制氢往往受到运输成本和地域的限制; 通过生物质快速裂解技术制成的生物质裂解油则有更高的能量密度, 更容易储存和运输。

生物质裂解油蒸汽催化重整制氢, 是利用生物

质能制氢最有前景、最具经济可行性的方法之一。国外一些科研机构已经对生物质裂解油制氢的反应器设计、工艺和催化剂等方面进行了初步研究<sup>[3-11]</sup>。由于生物质裂解油的组成极其复杂、反应过程中催化剂表面易积碳等原因, 使此项研究主要

[收稿日期] 2010-04-21; [修改稿日期] 2010-07-30。

[作者简介] 谢丹(1987—), 女, 河南省驻马店市人, 硕士生, 电话 021-64251006, 电邮 skyxiedan@yahoo.com.cn。联系人: 颜涌捷, 电话 021-64253409, 电邮 yyansc@online.sh.cn。

[基金项目] 国家重点基础研究发展规划项目(2007CB210206)。

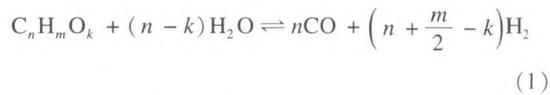
集中于对生物质裂解油中具有代表性的几种组分进行催化蒸汽重整及针对重整催化剂的实验研究<sup>[7-11]</sup>。乙酸是生物质裂解油的主要组分,约占生物质裂解油质量的 32%。

本工作选取乙酸作为生物质裂解油的模拟物,研究了乙酸在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni 催化剂上的蒸汽重整行为。

## 1 实验部分

### 1.1 反应原理

生物质裂解油蒸汽重整制氢反应是吸热过程,裂解油通过蒸汽重整转化为 H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 等的混合物,反应式见式(1):



H<sub>2</sub> 产量受水气变换反应的影响:



同时发生部分热解反应和 Boudouard 反应:



蒸汽重整反应(式(1))生成较多的 CO,因此需增加水气变换反应(式(2))以提高产氢率。由于反应在高温下进行,因此同时发生部分热解反应(式(3))和 Boudouard 反应(式(4))。由于生物质裂解油的热不稳定性,使其重整过程更为复杂,存在明显的催化重整与热解反应的竞争过程<sup>[3]</sup>。

### 1.2 催化剂的制备

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂由湿浸渍法制备:先将 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 在 600 °C 下煅烧 3 h,然后筛分出直径为 2~3 mm 的小球;将筛分好的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 小球浸渍在质量浓度为 0.02 g/mL 的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液中,在 120 °C 下干燥一夜,然后在 600 °C 下煅烧 3 h,再用高纯 H<sub>2</sub> 与高纯 N<sub>2</sub> 的混合气体(H<sub>2</sub> 摩尔分数为 10%) 在 500 °C 下还原 6 h,制得 Ni 质量分数为 15% 的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。

将 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 在 600 °C 下煅烧 3 h,再用高纯 H<sub>2</sub> 与高纯 N<sub>2</sub> 的混合气体(H<sub>2</sub> 摩尔分数为 10%) 在 500 °C 下还原 6 h,制得 Ni 粉末,即为 Ni 催化剂。

### 1.3 催化剂的表征

采用 Micromeritics 公司 ASAP2010 型吸附仪测定反应前后催化剂的比表面积、孔体积和孔径,在液氮温度(77 K)下,以 N<sub>2</sub> 为吸附质进行吸附,并在

室温下脱附。采用 JEOL 公司 JSM - 6360LV 型扫描电子显微镜观察反应前后催化剂的表面结构,电压 15 kV。

### 1.4 实验流程及分析方法

实验流程见图 1。反应系统主体为固定床管式反应器,内径 20 mm,高 60 mm,反应器由紧贴其外壁的 2 kW 电加热器加热,热电偶通过套管置于反应器床层下端,与温控仪连接在一起以实现温度的自动控制。乙酸和水的进料分别由两台注射泵控制,水经注射泵后先通入蒸汽发生器再进入反应器,以便乙酸与水充分反应。在反应升温阶段要持续通入高纯 N<sub>2</sub>,以防止 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 Ni 催化剂与 O<sub>2</sub> 反应,使 Ni 被氧化生成 NiO;通入的 N<sub>2</sub> 还可以使反应器内部受热均匀。

反应中液体流出物经冷凝管冷凝,收集于浸在冰水浴中的集液器中,收集得到的液相产物用 PerkinElmer 公司 Clarus500 型气相色谱-质谱联用仪分析其组成。产品气(H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>)经冷凝管、集液器后,流入干燥塔脱除蒸汽,用皂膜流量计测量产品气的流量并计算体积,用武汉四方光电科技有限公司 G - 3100 型红外气体分析仪对产品气进行定量分析。

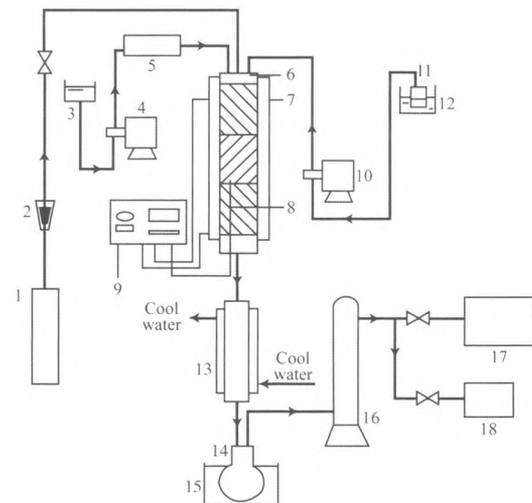


图 1 实验流程

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1 Nitrogen cylinder; 2 Gas flowmeter; 3 Water tank; 4 Metering pump; 5 Vapor generator; 6 Reactor; 7 Heater; 8 Thermocouple; 9 Temperature controller; 10 Metering pump; 11 Bio-oil tank; 12 Thermostatic water-bath; 13 Condensator; 14 Liquid collector; 15 Ice bath; 16 Drying tower; 17 Infrared gas analyzer; 18 Soap film flowmeter

### 1.5 数据计算方法

H<sub>2</sub> 收率( $Y_{H_2}$ )由式(5)计算:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{n_{\text{H}_2}}{n_{\text{H}_2}^0} \times 100\% \quad (5)$$

式中,  $n_{\text{H}_2}$  表示产物中  $\text{H}_2$  的物质的量, mol;  $n_{\text{H}_2}^0$  表示理论上能得到的  $\text{H}_2$  的物质的量(即假定乙酸与蒸汽完全反应, 只生成  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}_2$  时得到的  $\text{H}_2$  的物质的量), mol。  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  收率 ( $Y_{\text{CO}}$ ,  $Y_{\text{CH}_4}$ ,  $Y_{\text{CO}_2}$ ) 由式(6)计算:

$$Y_{\text{CO}} (Y_{\text{CH}_4}, Y_{\text{CO}_2}) = \frac{n_{\text{CO}} (n_{\text{CH}_4}, n_{\text{CO}_2})}{n_{\text{C}}^0} \times 100\% \quad (6)$$

式中,  $n_{\text{CO}}$ ,  $n_{\text{CH}_4}$ ,  $n_{\text{CO}_2}$  分别表示产物中  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  的物质的量, mol;  $n_{\text{C}}^0$  表示原料中所含碳元素的物质的量, mol。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的稳定性

乙酸在  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上蒸汽重整制氢的转化率及产物收率见图 2。由图 2 可见, 在反应的最初阶段, 乙酸转化率约为 95%, 随着反应的进行, 乙酸转化率逐渐下降, 最终稳定在 82% 左右;  $\text{H}_2$  收率随反应时间的延长而下降;  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  收率随反应时间的延长先升高后下降, 并逐渐趋于稳定;  $\text{CH}_4$  收率随反应时间变化不大。

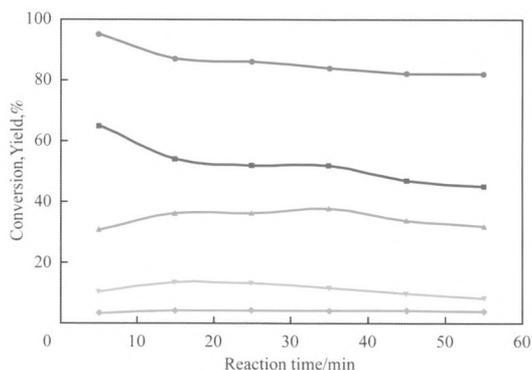


图2 乙酸在  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上蒸汽重整制氢的转化率及产物收率

Fig. 2 Conversion and product yields for steam reforming of acetic acid over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

Reaction conditions: 700 °C, atmospheric pressure, mole ratio of steam to acetic acid 5.

Yield: ■  $\text{H}_2$ ; ▲  $\text{CO}_2$ ; ▼  $\text{CO}$ ; ◆  $\text{CH}_4$ ;  
● Acetic acid conversion

乙酸在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上蒸汽重整制氢的转化率及产物收率见图 3。由图 3 可见, 在反应的最初阶段, 乙酸转化率较低, 仅为 24%, 随着反应的进行, 乙酸转化率逐渐增大, 最终稳定在 44% 左右;  $\text{H}_2$  收率在反应的最初阶段为 25%, 随着反应的进行,  $\text{H}_2$  收率迅速下

降, 在 16% 左右趋于稳定;  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  收率随反应时间的延长而增大, 并逐渐趋于稳定;  $\text{CO}$  收率随反应时间的延长先升高后下降, 但总体变化不大。

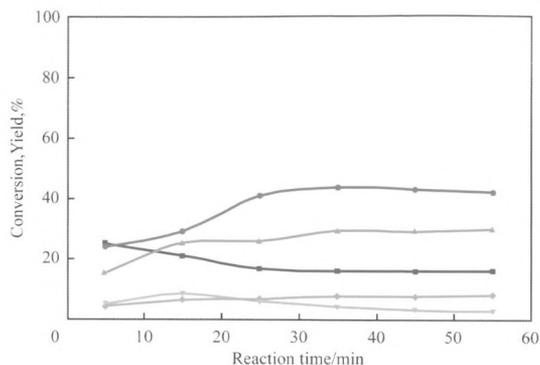


图3 乙酸在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂上蒸汽重整制氢的转化率及产物收率

Fig. 3 Conversion and product yields for steam reforming of acetic acid over  $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

Reaction conditions referred to Fig. 2.

Yield: ■  $\text{H}_2$ ; ▲  $\text{CO}_2$ ; ▼  $\text{CO}$ ; ◆  $\text{CH}_4$ ;  
● Acetic acid conversion

乙酸在  $\text{Ni}$  催化剂上蒸汽重整制氢的转化率及产物收率见图 4。由图 4 可见, 在反应的最初阶段, 乙酸转化率很高, 为 66%, 随着反应的进行, 乙酸转化率逐渐降低, 最终稳定在 39% 左右;  $\text{H}_2$  收率在反应的最初阶段为 47%, 随着反应的进行,  $\text{H}_2$  收率迅速下降, 最终稳定在 20% 左右;  $\text{CO}_2$  收率在反应初期迅速下降后趋于稳定;  $\text{CO}$  和  $\text{CH}_4$  收率随反应时间的延长而上升, 并逐渐趋于稳定, 但总体变化不大。

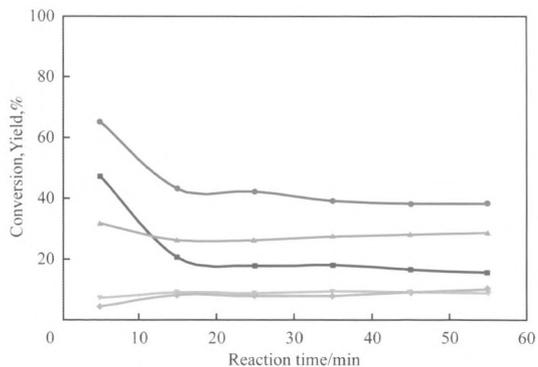


图4 乙酸在  $\text{Ni}$  催化剂上蒸汽重整制氢的转化率及产物收率

Fig. 4 Conversion and product yields for steam reforming of acetic acid over  $\text{Ni}$  catalyst.

Reaction conditions referred to Fig. 2.

Yield: ■  $\text{H}_2$ ; ▲  $\text{CO}_2$ ; ▼  $\text{CO}$ ; ◆  $\text{CH}_4$ ;  
● Acetic acid conversion

从图 2~4 可看出,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{Ni}$  催化剂对乙酸蒸汽重整反应均具有催化活性, 但

Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化效果较好, H<sub>2</sub> 收率较高且较稳定; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂虽然也有催化作用, 但在反应开始 20 min 内, H<sub>2</sub> 收率就急剧下降至 20% 以下, 由此可见在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入 Ni 可以促进 H<sub>2</sub> 的生成, 使 H<sub>2</sub> 的产生持续而稳定。从图 3 还可看出, 随着反应的进行, H<sub>2</sub> 收率迅速降低, 而 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的收率却逐渐增大, 乙酸转化率也逐渐增大, 这说明此时乙酸的热解反应占主导地位, 生成了大量含碳气体; 而乙酸的催化重整反应不显著, H<sub>2</sub> 收率很低。这种情况在图 2 中没有出现, 这说明 Ni 的加入有利于反应向重整制氢的方向进行。乙酸在 Ni 催化剂上反应的产物分布与在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的相似, 但 Ni 催化剂在反应初期活性很好, 10 min 后很快失活, 没有 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的稳定性好; 这是因为在没有载体的情况下, Ni 催化剂表面很快形成积碳前体, 堵塞了活化位, 使得 H<sub>2</sub> 收率迅速下降。

### 2.2 乙酸的蒸汽重整

分别以 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni 为催化剂, 考察乙酸在不同温度下的蒸汽重整行为, 实验结果见图 5~7。从图 5~7 可看出, 随反应温度从 600 °C 升至 900 °C, 各产品气收率在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni 催化剂上的变化趋势类似, 温度对 H<sub>2</sub> 收率的影响不明显; 而在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上, 温度对 H<sub>2</sub> 收率的影响较明显, H<sub>2</sub> 收率在 700 °C 时达到最大值 (54%)。在各温度点下, 碳元素在气相产物中的分配都是 CO<sub>2</sub> 最多, 这说明蒸汽的加入使得 CO 和 CH<sub>4</sub> 更多地转化为 CO<sub>2</sub>; CH<sub>4</sub> 收率在较低温度下几乎为零, 随反应温度的升高有所提高, 这是由于 CH<sub>4</sub> 与蒸汽的反应是放热反应, 升高温度不利于该反应的进行。

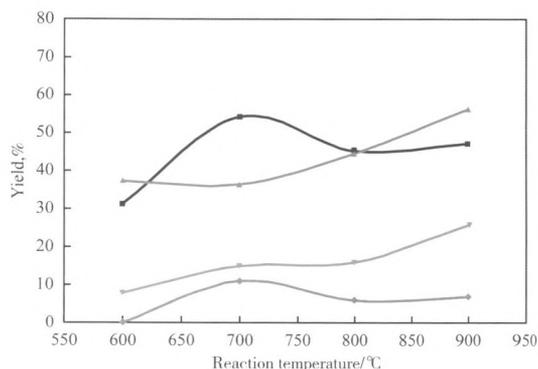


图 5 温度对乙酸在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上蒸汽重整的影响  
Fig. 5 Effect of temperature on steam reforming of acetic acid over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

Reaction conditions: atmospheric pressure, mole ratio of steam to acetic acid 5, 60 min.

■ H<sub>2</sub>; ▲ CO<sub>2</sub>; ▼ CO; ◆ CH<sub>4</sub>

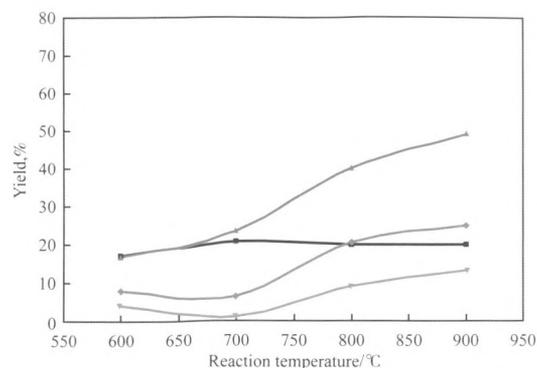


图 6 温度对乙酸在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上蒸汽重整的影响

Fig. 6 Effect of temperature on steam reforming of acetic acid over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

Reaction conditions referred to Fig. 5.

■ H<sub>2</sub>; ▲ CO<sub>2</sub>; ▼ CO; ◆ CH<sub>4</sub>

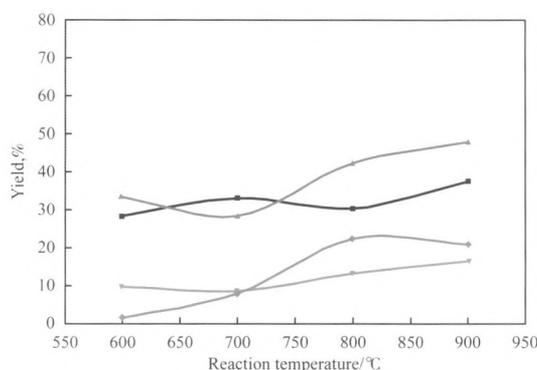


图 7 温度对乙酸在 Ni 催化剂上蒸汽重整的影响

Fig. 7 Effect of temperature on steam reforming of acetic acid over Ni catalyst.

Reaction conditions referred to Fig. 5.

■ H<sub>2</sub>; ▲ CO<sub>2</sub>; ▼ CO; ◆ CH<sub>4</sub>

乙酸在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni 催化剂上蒸汽重整制氢的产物分布见图 8。

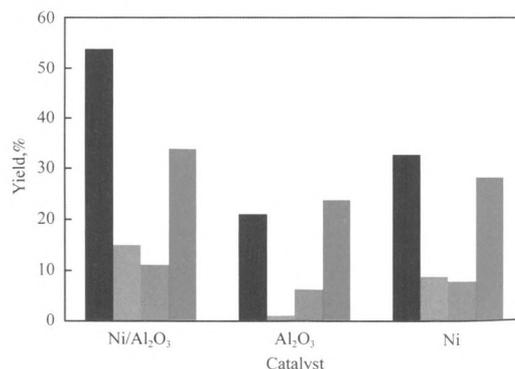


图 8 乙酸在不同催化剂上蒸汽重整制氢的产物分布  
Fig. 8 Product distribution for steam reforming of acetic acid over different catalysts.

Reaction conditions: 700 °C, atmospheric pressure, mole ratio of steam to acetic acid 5, 60 min.

■ H<sub>2</sub>; ■ CO; ■ CH<sub>4</sub>; ■ CO<sub>2</sub>

从图8可看出,3种催化剂对乙酸蒸汽重整制氢均具有活性,其中在Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的H<sub>2</sub>收率最高,约为54%,在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的H<sub>2</sub>收率最低,约为21%。这说明在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂中加入Ni大幅提高了H<sub>2</sub>收率,有利于反应向重整制氢的方向进行。

为测试蒸汽对产物分布的影响,在不通蒸汽的情况下考察了乙酸在不同催化剂上催化重整制氢的产物分布,实验结果见图9。

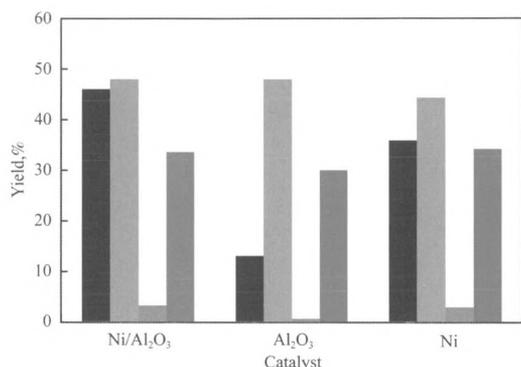


图9 乙酸在不同催化剂上重整制氢的产物分布

Fig.9 Product distribution for catalytic reforming of acetic acid

over different catalysts without steam.

Reaction conditions: atmospheric pressure,  
700 °C, 60 min, without steam.

■ H<sub>2</sub>; ■ CO; ■ CH<sub>4</sub>; ■ CO<sub>2</sub>

从图9可看出,在不同催化剂上,CO收率均很高,H<sub>2</sub>收率则相对较低。通过与图8对比可发现,在不通蒸汽的情况下CO收率均比通蒸汽的情况下高,这是因为通入蒸汽后,CO和H<sub>2</sub>O发生了水气变换反应,降低了CO收率。对于Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂上的乙酸重整反应,蒸汽的通入显著提高了H<sub>2</sub>收率,降低了CO收率;对于Ni催化剂上的乙酸

重整反应,蒸汽的通入降低了CO和CO<sub>2</sub>收率,提高了CH<sub>4</sub>收率,而对H<sub>2</sub>收率基本没有影响。这是因为Ni的作用是断开乙酸的C—C和C—H键形成CO、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>及含碳残留物(可能为CH<sub>x</sub>),其中CH<sub>x</sub>可能是积碳前体;而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的作用是在其表面上使水分子活化而形成—OH基团,这些—OH基团与Ni上的残留物CH<sub>x</sub>发生气化反应,即进行蒸汽重整和水气变换反应,生成H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>。在无载体的情况下,CH<sub>x</sub>不能被水或其他氧化物气化除去,会发生聚合反应形成积碳,从而覆盖Ni表面活性位,影响重整反应的进行,使得H<sub>2</sub>收率无明显变化。

### 2.3 催化剂的表面性质

Ni基催化剂在生物质裂解油蒸汽重整反应中活性下降的主要原因是积碳,积碳对催化剂的强度和活性影响极大。积碳会覆盖催化剂活性中心,堵塞其微孔,致使反应物转化率下降,还会导致催化剂粉碎而增加床层压力。为探索催化剂的失活机理,对700 °C下反应前后的催化剂进行了SEM和BET表征,表征结果分别见图10~12和表1。

由图10(a)可见,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>属于有缺位的晶石结构,由于Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>晶粒层层堆砌形成网络骨架结构,使载体表面凹凸不平,孔隙结构极为丰富,比表面积大,成为一个多孔性反应床,有利于活性组分的负载。由图12(a)可见,NiO的加入改变了Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的表观形貌,粒子的聚集程度降低,催化剂表面已观察不到晶粒层层堆砌的网络骨架结构,代之以结构致密的较为平坦的表面,这可能是NiO填充了部分Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的内孔表面所致,NiO的加入增大了催化剂表面的光滑程度,说明NiO在催化剂表面的分散度较好。

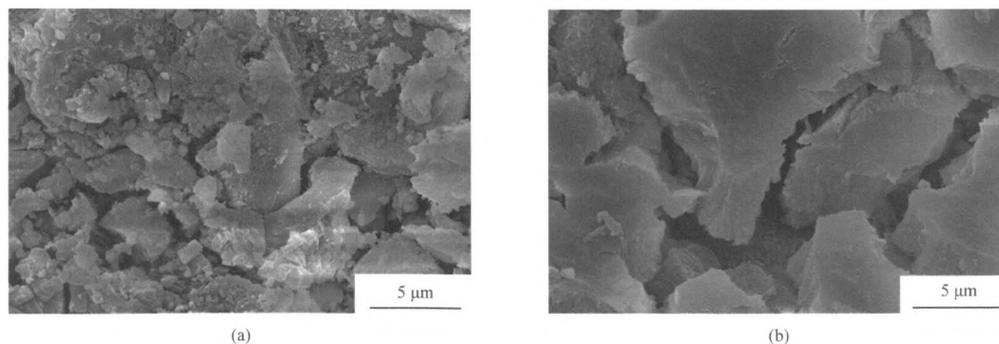


图10 反应前(a)和反应后(b)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的SEM照片

Fig.10 SEM images of the fresh(a) and the used(b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

Reaction conditions referred to Fig.8.

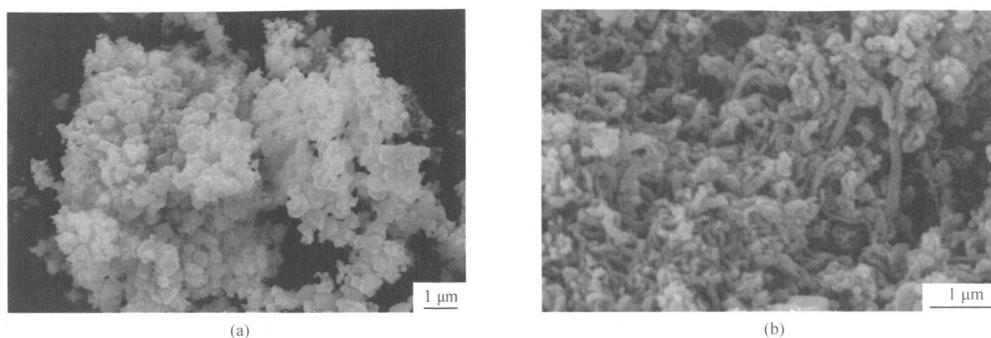


图 11 反应前(a)和反应后(b)Ni 催化剂的 SEM 照片  
Fig. 11 SEM images of the fresh(a)and the used(b)Ni catalysts.

Reaction conditions referred to Fig. 8.

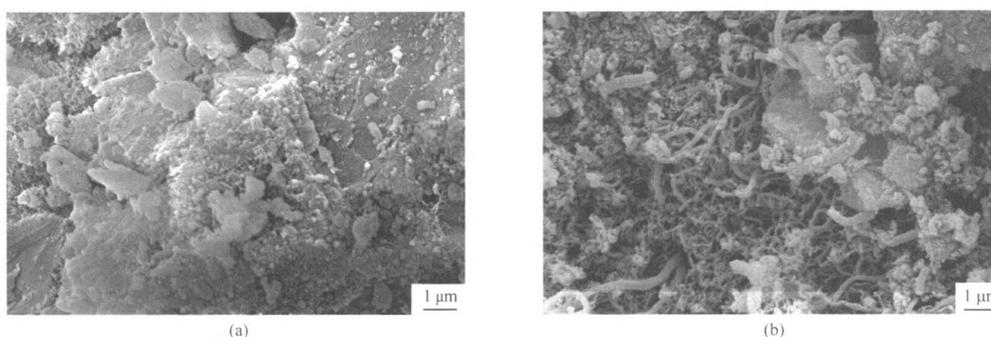


图 12 反应前(a)和反应后(b)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 SEM 照片  
Fig. 12 SEM images of the fresh(a)and the used(b)Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

Reaction conditions referred to Fig. 8.

表 1 反应前后催化剂的表面性质变化

Table 1 Variations in the surface properties of the catalysts before and after reaction

Sample	BET specific surface area/(m <sup>2</sup> · g <sup>-1</sup> )	Pore volume/(m <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Micropore volume/(m <sup>3</sup> · g <sup>-1</sup> )	Average pore size/nm
Ni (fresh)	14.28	0.12	1.43 × 10 <sup>-3</sup>	9.93
Ni (used)	13.37	0.02	1.39 × 10 <sup>-3</sup>	40.61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fresh)	210.82	0.58	14.46	8.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (used)	168.87	0.53	11.88	9.31
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (fresh)	148.54	0.44	7.63	8.28
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (used)	137.59	0.38	7.57	8.75

Reaction conditions referred to Fig. 8.

由表 1 可见,反应前 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 BET 比表面积为 210.82 m<sup>2</sup>/g, 孔体积为 0.58 m<sup>3</sup>/g, 孔径为 8.06 nm;负载 NiO 后 BET 比表面积和孔体积减小,孔径没有明显变化。这可能是 NiO 进入载体内孔道覆盖或结合了部分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的内孔表面所致。此外,催化剂在反应后比表面积和孔体积均有所降低,孔径增大。这是由于生成的积碳覆盖了催化剂表面,堵塞了催化剂的孔道,特别是堵塞了微孔,使得催化剂的比表面积及孔体积明显降低,平均孔径增大,导致催化活性逐渐丧失。这一点通过对比 SEM 照片也可以证明,由图 10~12 可看出,纳米碳

纤维几乎覆盖了反应后的 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Ni 催化剂的表面孔隙,说明 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂失活的首要原因是积碳覆盖了活性位,抑制了催化剂的活性,从而降低了催化效率。

### 3 结论

(1)对于乙酸蒸汽重整反应,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂中加入 Ni 可显著提高 H<sub>2</sub> 收率,使反应向重整制氢的方向进行。

(2)在 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上的乙酸重整反应中,蒸汽的通入可以提高 H<sub>2</sub> 收率。

(3) 催化剂表面性质的表征结果显示, 在乙酸蒸汽重整反应中, 催化效率降低的原因是积碳覆盖了催化剂表面的活性位, 堵塞了催化剂的孔道, 特别是堵塞了微孔, 使得催化剂的比表面积和孔体积明显降低, 平均孔径增大, 导致催化活性逐渐丧失。

## 参 考 文 献

- 1 Conte M, Iacobazzi A, Ronchetti M, et al. Hydrogen Economy for a Sustainable Development: State-of-the-Art and Technological Perspectives. *Power Source*, 2001, **100**(1~2): 171~187
- 2 Adamson K A. Hydrogen from Renewable Resources—The Hundred Year Commitment. *Energy Policy*, 2004, **32**(10): 1 231~1 242
- 3 隋森, 许庆利, 吴层等. 生物质油模拟物水蒸气催化重整制氢. *石油化工*, 2009, **38**(5): 476~481
- 4 Rioche C, Kulkarni S, Meunier F C, et al. Steam Reforming of Model Compounds and Fast Pyrolysis Bio-Oil on Supported Noble Metal Catalysts. *Appl Catal, B*, 2005, **61**(1~2): 130~139
- 5 Huber G W, Dumesic J A. An Overview of Aqueous-Phase Catalytic Processes for Production of Hydrogen and Alkanes in a Biorefinery. *Catal Today*, 2006, **111**(1~2): 119~132
- 6 Davidian T, Guillaume N, Iojoiu E, et al. Hydrogen Production from Crude Pyrolysis Oil by a Sequential Catalytic Process. *Appl Catal, B*, 2007, **73**(1~2): 116~127
- 7 Vagia E C, Lemonidou A A. Thermodynamic Analysis of Hydrogen Production via Autothermal Steam Reforming of Selected Components of Aqueous Bio-Oil Fraction. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, **33**(10): 2 489~2 500
- 8 Garcia L, French R, Czernik S, et al. Catalytic Steam Reforming of Bio-Oils for the Production of Hydrogen: Effects of Catalyst Composition. *Appl Catal, A*, 2000, **201**(2): 225~239
- 9 Takanae K, Aika K, Seshan K, et al. Sustainable Hydrogen from Bio-Oil—Steam Reforming of Acetic Acid as a Model Oxygenate. *J Catal*, 2004, **227**(1): 101~108
- 10 Basagiannis A C, Verykios X E. Reforming Reactions of Acetic Acid on Nickel Catalysts over a Wide Temperature Range. *Appl Catal, A*, 2006, **308**(10): 182~193
- 11 Zhang Baocai, Tang Xiaolan, Li Yong, et al. Hydrogen Production from Steam Reforming of Ethanol and Glycerol over Ceria-Supported Metal Catalysts. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, **32**(13): 2 367~2 373

(编辑 王 萍)

## 欢迎订阅 2011 年《精细石油化工》

《精细石油化工》杂志创刊于 1984 年。它是经国家科委批准, 由中国石化集团资产经营管理有限公司天津石化分公司主办, 国内外公开发行的技术性期刊。作为化学工业类核心期刊连续入选《中文核心期刊要目》(2008), 被《中国科技论文与引文数据库》(中国科技核心期刊)、美国《化学文摘》(CA)、荷兰 Elsevier Bibliographic Databases、美国剑桥科学文摘、《中国期刊网》(www.chinajournal.net.cn)、《中国科学引文数据库》、《中国学术期刊(光盘版)》、《中国核心期刊(遴选)数据库》、《中国石化文摘》、《中国石油文摘》等国内外著名检索机构、数据库收录。

《精细石油化工》的办刊宗旨是: 报道国内外以石油为基础和与石油有关的精细化工方面的市场动向、生产应用进展和科技成就。报道范围包括油田化学品、日用化工产品、纺织染整助剂、催化剂、功能材料、医药、农药、皮革化学品、食品和饲料添加剂、胶黏剂、表面活性剂、工业水处理技术、合成材料助剂、炼油精细化学品、电子化学品、精细化工中间体及当代精细石油化工科学与工业的众多新兴领域。《精细石油化工》是从事精细石油化工领域的科技人员、经营管理干部以及院校师生必不可少的、适应性强的科技读物。

《精细石油化工》为双月刊, 大 16 开, 80 页, 单月 18 日出版, 每本定价 10.00 元, 全年 6 期 60.00 元; 国内邮发代号: 18-125; 国内订阅处: 全国各地邮政局; 国外邮发代号: BM4379; 国外总发行: 中国国际图书贸易总公司。

本刊承接彩色、黑白广告业务, 愿热忱为国内外企业服务, 宣传企业形象, 推广产品及新技术。

地址: 天津大港区天津石化公司《精细石油化工》编辑部 邮编: 300271

电话: 022-63804996 022-63804759 传真: 022-63804996 电邮: jxsyhg@tpcc.com.cn