

文章编号: 0254-0096(2020)10-0347-08

镍基催化甲苯分解过程中无定形碳与石墨型碳生成及转化特性

廖广¹, 何立模¹, 胡松^{1,2}, 陈小芳², 任强强¹, 向军¹

(1. 华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074; 2. 华中科技大学中欧清洁与可再生能源学院, 武汉 430074)

摘要: 采用等体积浸渍法制备 Ni/ α -Al₂O₃ 与 Ni-Fe/ α -Al₂O₃, 在固定床反应器中进行催化甲苯裂解和重整性能实验, 对不同反应阶段的催化剂进行程序升温氧化-质谱联用(TPO-MS)、扫描电子显微镜(SEM)等表征。结果表明: 镍基催化剂表面积碳包括无定形碳和石墨型碳, 其中石墨型碳主要为碳纳米管。随着反应的进行, 积碳量先显著增大后保持稳定。在反应初期, 催化剂表面主要生成无定形碳; 反应中部分无定形碳转化生成石墨型碳, 后者所占比例逐渐增大。在裂解反应(不添加水)中, Ni/ α -Al₂O₃ 表面积碳以无定形碳为主, 比例达到85%以上; 在重整反应中, 水的加入可显著促进石墨型碳(碳纳米管)的生成, 石墨型碳比例达到30%以上。添加铁助剂改性明显抑制无定形碳的生成, Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 积碳以石墨型碳为主, 比例达到70%以上。

关键词: 甲苯; 催化裂解; 催化重整; 无定形碳; 石墨型碳; 铁助剂

中图分类号: TK6

文献标志码: A

0 引言

生物质气化过程中, 焦油的生成使得气化效率减小, 且易在后续设备上冷凝进而堵塞管路, 焦油问题已成为生物质气化技术发展的瓶颈。催化去除焦油是使用催化剂将焦油催化分解成小分子气体, 其中镍基催化剂因其去除效率高、经济性好等优势而得到广泛应用^[1-2]。但在催化分解过程中催化剂表面容易生成积碳, 固体碳覆盖在活性位上易导致催化剂迅速失活^[3]。目前研究发现, 镍基催化剂表面生成的积碳包括无定形碳和石墨型碳(主要为纳米碳纤维、碳纳米管等)2种类型, 且不同类型积碳对催化反应活性具有不同影响^[4-5]。Vicente等^[6]利用镍基催化剂低温催化焦油重整, 发现无定形碳覆盖活性位是导致催化剂失活的主要原因。另一方面, 何立模等^[7]对催化甲苯重整反应后的催化剂进行微观形貌表征, 发现催化剂表面生长着管径在10~30 nm之间的碳纳米管, 大量生成的碳纳米管可增大镍的分散度和表面镍含量, 增强催化剂反应活性。

在催化反应中无定形碳与石墨型碳存在生成速率

的差异、相互转化的关系。这种不同类型的积碳生成过程的差异性会动态影响催化剂的反应活性。廖永涛等^[8]报道了在惰性气氛中进行1000 °C的热处理, 无定形碳在过渡金属的催化下可转变为石墨结构碳。Montero等^[9]研究表明, 石墨型碳与无定形碳在反应中存在相互转化。因此, 为了深入解析积碳失活过程, 首要任务是探究无定形碳和石墨型碳在反应过程中生成及转化特性。铁对镍基催化剂具有良好的改性作用而成为镍基催化剂的研究热点。研究表明铁与镍能形成强相互作用^[10], 加铁之后可向催化剂表面提供更多的氧化物^[11], 有利于提升催化剂的抗烧结、抗积碳能力。但对加铁改性对无定形碳和石墨型碳的生成的影响缺乏详细研究。

本文研究利用浸渍法制备 Ni/ α -Al₂O₃ 与 Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 催化剂, 在微型固定床反应器中进行催化甲苯裂解和重整性能实验, 选取甲苯作为具有焦油组成特征的模型化合物^[12]。对不同反应阶段催化剂进行收集, 利用程序升温氧化-质谱联用、扫描电子显微镜对生成积碳进行物化性质表征, 分析不同类型积碳在甲苯催化分解过程中的比例分布、转化规律, 以及镍基添加铁改性对积碳生成转化的影响。

收稿日期: 2018-04-20

基金项目: 国家重点研发计划项目战略性国际创新科技合作项目(2016YFE0204000); 国家自然科学基金(51806079)

通信作者: 胡松(1973—), 男, 博士、教授, 主要从事生物质热化学转化方面的研究。hssh30@163.com

1 实 验

1.1 催化剂制备

采用等体积浸渍法制备镍基催化剂,详细步骤为:活性氧化铝(分析纯,80~100目,阿拉丁试剂有限公司)于1150℃下煅烧2h制备得到 α - Al_2O_3 载体。以10%镍负载量为基准,配制一定浓度的硝酸镍(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)溶液浸渍 α - Al_2O_3 载体。将溶液与载体置于梨形瓶中,在旋转蒸发器上旋转浸渍1h后打开循环水泵抽取真空压力,在55℃下蒸干水分。然后放入烘箱,105℃干燥24h,最后置于马弗炉中700℃煅烧4h,制得Ni/ α - Al_2O_3 催化剂,记为NA。

配制一定浓度的硝酸镍和硝酸铁(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)溶液,其中镍负载量保持10%,镍铁物质的量之比为1,同样情况下浸渍制备得到Ni-Fe/ α - Al_2O_3 催化剂,记为NFA。

1.2 催化剂表征

X射线衍射(XRD)表征在荷兰帕纳科公司X'pert pro MPD型分析仪上完成。辐射源为铜靶,X射线管工作电压和电流分别为40kV和40mA,扫描角度为20°~80°。

程序升温还原(H_2 -TPR)表征在美国麦克公司ChemiSorb 2720仪器上完成。煅烧后的催化剂进行预处理:300℃下用He吹扫30min。冷却至室温后,切换为10% H_2/Ar 气体吹扫30min。之后进行程序升温步骤,以10℃/min升温速率升温至1050℃。记录仪器中TCD检测器的信号。

程序升温氧化-质谱连用(TPO-MS)表征使用的仪器同上。反应后的催化剂进行预处理,预处理条件同上。冷却至室温后,切换为3% O_2/He 气体,以10℃/min升温速率升温至950℃。出口气体通入在线气体质谱分析仪(Hiden HPR-20)中,检测产气中 CO_2 含量。

扫描电子显微镜(SEM)图像在日本日立公司SU8010仪器上采集。反应后的催化剂经过喷金处理后,在4万倍的放大倍数下观察表面积碳的微观形貌。

1.3 催化实验台架

甲苯催化分解实验在常压固定床反应器上进行,反应系统示意图见图1。催化实验之前,使用 H_2 在700℃下还原催化剂1h。催化实验时,将50mg还原后的催化剂与350mg石英砂混合均匀后,装入石英反应管底层。采用Ar为载气,流速由质量流量计控制。以加热

气化的方式将甲苯和水转化为气体状态。由在线气体质谱分析仪对产物组分进行在线监测。产气中可冷凝组分采用冰水浴冷凝脱除,不可冷凝组分由气袋收集。

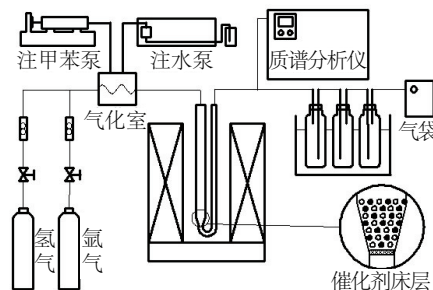


图1 固定床反应系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of fixed-bed experimental reaction system

催化实验的具体条件为:反应温度为650℃,体积空速为 $7.5 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$,甲苯裂解实验注入甲苯不注入水,甲苯重整实验注入与裂解实验等量的甲苯以及根据水碳比为2计算出的水量。分别选取2、5、10、30、60、120min反应时间,对产气和反应后催化剂进行收集。在该固定床反应系统上开展NA催化裂解甲苯实验、NA催化重整甲苯实验和NFA催化重整甲苯实验。

1.4 催化性能评价

对不同反应时间的实验,收集该时间点前后1min的产气,通入气相色谱分析仪(Thermo Trace 1310)进行分析。分析发现产气的主要组分为 H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_4 ,对含碳气体进行定量以此计算得出碳元素的转化率。甲苯转化率采用产气中的碳元素占反应物中碳元素总量的比值表示为:

$$X_{\text{C},\text{H}_8} = \frac{n_{\text{CO}} + n_{\text{CO}_2} + n_{\text{CH}_4}}{7n_{\text{C}_7\text{H}_8}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 表征结果

图2为NA/NFA还原后与催化重整反应60min后的XRD图谱。2种催化剂还原之后显示出明显的金属单质衍射峰。从NFA还原后衍射峰检测出镍铁合金相,说明形成的催化剂中,镍铁之间存在强烈的相互作用。在催化反应之后的催化剂中检测出明显的碳单质物相,表明反应中有积碳的形成。

对煅烧后的NA和NFA进行 H_2 -TPR表征,图3所示为两者的 H_2 还原曲线。NA的还原曲线可分为3个峰型:位于较低温的445℃的小还原峰属于催化剂表面

分散不均匀的聚团状 NiO 的还原;位于 595 °C 的还原峰为载体相互作用较弱的 NiO 的还原;位于 748 °C 的还原峰为 NiAl₂O₄ 尖晶石相的还原。NFA 的还原曲线也可分为 3 段明显的还原峰,分别位于 565、673、800 °C 处。结合 XRD 数据可知,加铁之后镍物相与铁物相结合紧密,表现出 450 °C 附近未出现聚团状 NiO 的还原峰,位于 565 °C 的还原峰对应于 Fe₂O₃ 结合的 NiO 的还原。位于 673 °C 和 800 °C 的还原峰分别对应 Fe₂O₃ 还原为 Fe₃O₄ 和 Fe₃O₄ 还原为 Fe 单质。在添加铁助剂之后, NiO 的还原温度由 NA 的 595 °C 变化成 NFA 的 565 °C, 表明添加铁助剂提高了催化剂的还原性。

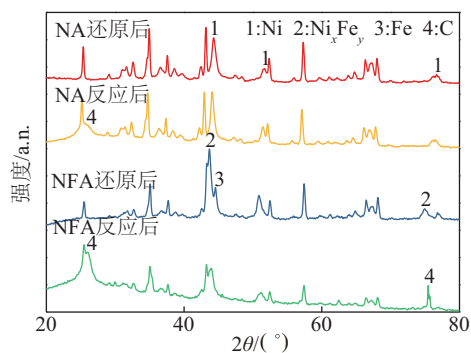


图2 NA/NFA 还原后与反应后 XRD 图

Fig. 2 XRD patterns of freshly reduced and spent NA/NFA

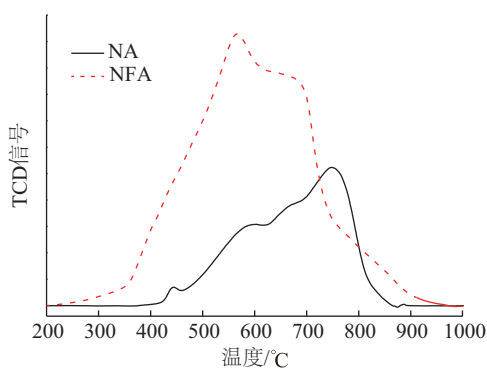


图3 NA/NFA 氢气还原曲线

Fig. 3 H₂-TPR profile of NA/NFA

2.2 不同类型积碳生成及转化特性

2.2.1 积碳量的变化

图 4 所示为 NA 催化裂解与 NA 催化重整 2 种反应的积碳量随时间的变化趋势。裂解反应的 2~60 min 内,积碳量从 50 mg/(g-cata) 逐渐增至 152 mg/(g-cata), 60 min 后积碳量基本保持稳定。在重整反应中积碳量变化趋势与裂解反应基本一致,在 60 min 处积碳量达到最大值。积碳的生成主要来源于甲苯裂解(式(2))、甲烷裂解(式(3))和一氧化碳的歧化反应(式(4))。受

催化剂表面活性位数量以及孔隙结构的限制^[6],在反应初期,积碳前驱物(如甲苯、CO 等)在活性位上生成大量积碳;随着反应的进行,积碳覆盖活性位表面导致其反应活性降低,从而导致积碳生成量逐渐降低,直至趋于稳定。

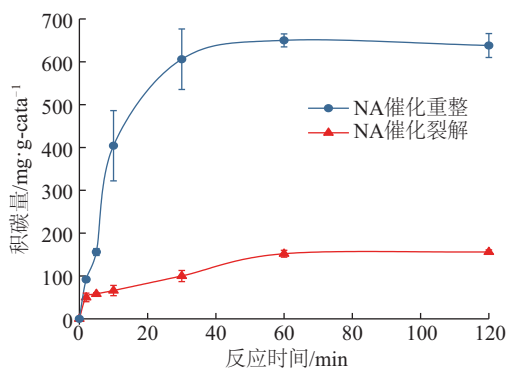


图4 NA 催化裂解/重整积碳量变化图

Fig. 4 Trend chart of carbon deposition in catalytic cracking/reforming over NA

与裂解反应相比,水蒸气的添加显著提高了表面积碳量。反应 60 min 后催化重整生成积碳量为裂解反应的 5 倍以上。这是因为重整反应的甲苯转化率显著高于裂解反应(见 2.3 节),在反应过程中产生更多小分子产物,如 CH₄、CO 等,从而促进积碳的生成。

2.2.2 无定形碳与石墨型碳生成特性

图 5 分别为 NA 催化裂解与重整在反应不同时间后催化剂的 TPO-MS 信号曲线。使用高斯分峰拟合法将其分为低温和高温 2 个峰位^[13],分别对应无定形碳与石墨型碳的氧化。图 5 中各条氧化曲线分峰后所得低温峰与高温峰的具体数值列于表 1。从表 1 可知,2 种反应生成积碳的氧化温度随反应时间的增长而增加。在裂解反应中,这与积碳种类的变化相关。在重整反应中,水对积碳的消耗作用使得生成的积碳随反应时间的增长而愈加稳定^[9],积碳的反应性逐渐降低,石墨化程度逐渐提高。

比较 NA 催化裂解与 NA 催化重整在反应 2 min 后的积碳氧化曲线的峰型与积碳类型比例分布,其中无定形碳的占比分别为 90.8% 和 92.6%,说明在 2 种反应的初始阶段,生成的积碳主要是无定形碳。无定形碳主要由甲苯分子在镍基催化剂表面的裂解反应产生^[14]。镍基催化剂在催化分解甲苯时,在反应初始时,主要发生甲苯的裂解反应,在催化剂表面形成无定形碳。

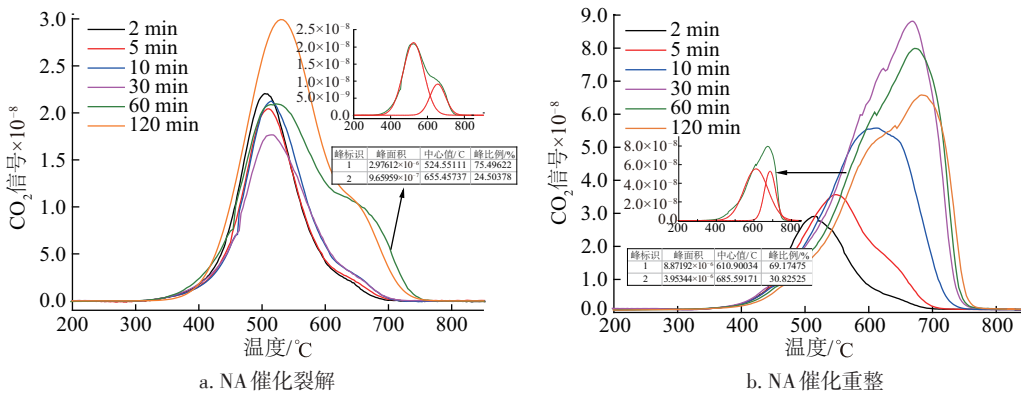


图5 NA催化裂解/重整反应后TPO-MS曲线

Fig. 5 TPO-MS curves of spent NA in catalytic cracking/reforming reactions

表1 低温峰与高温峰的氧化温度与面积占比

Table 1 Oxidation temperature and area ratio of low temperature peak and high temperature peak

反应时间/min	NA催化裂解				NA催化重整			
	低温度/°C	比例/%	高温/°C	比例/%	低温度/°C	比例/%	高温/°C	比例/%
2	506	90.8	610	9.2	516	92.6	629	7.4
5	516	86.8	619	13.2	546	93.6	645	6.4
10	516	87.2	619	12.8	576	71.6	645	28.4
30	518	89.7	627	10.3	602	68.3	675	31.7
60	524	75.5	655	24.5	610	69.2	685	30.8
120	530	86.2	655	13.8	617	74.1	697	25.9

根据不同类型积碳的比例与总积碳量,得到 NA 催化裂解与重整反应中无定形碳与石墨型碳随时间的变化规律,结果如图 6 所示。可看出 2 种反应石墨类型积碳的生成与变化存在明显差异。在 NA 催化裂解中,于 60 min 时出现明显的石墨型碳,石墨型碳的量为 37.2 mg/(g-cata);在 NA 催化重整中,该时间点提前至 10 min,在 60 min 时已生成石墨型碳 200 mg/(g-cata)。

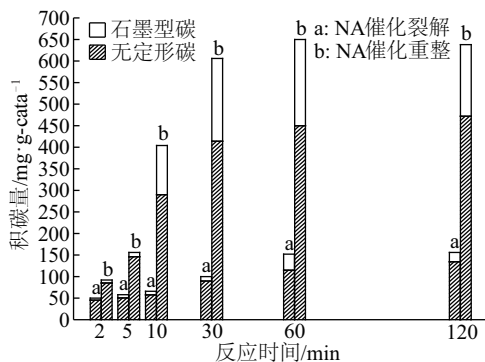


图6 不同类型积碳绝对质量柱形图

Fig. 6 Column chart of absolute weight of different types of carbon deposition

区别于无定形碳,石墨型碳的来源主要是小分子中间产物^[15],水的加入应是通过促进小分子中间产物的形

成,从而促进石墨型碳的生成,因此石墨型碳主要是在甲苯的重整反应中产生的。对 NA 催化裂解/重整反应 2 min 与 60 min 后的催化剂进行 SEM 表征,表征结果见图 7。通过 SEM 图观察到 NA 催化分解甲苯反应后的催化剂表面有大量纤维状碳。

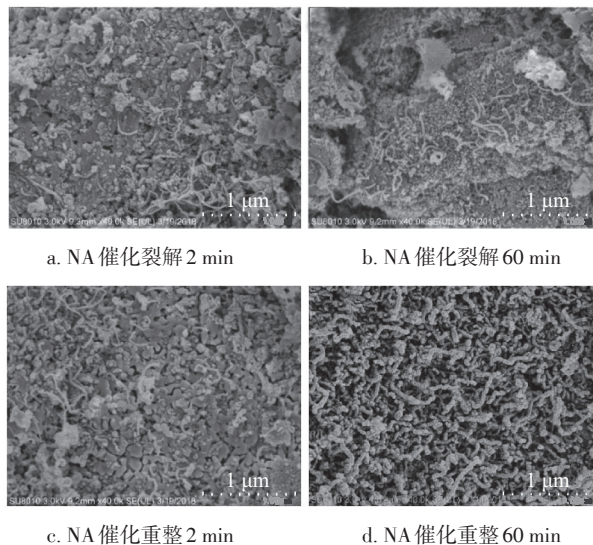


图7 反应后催化剂表面SEM图

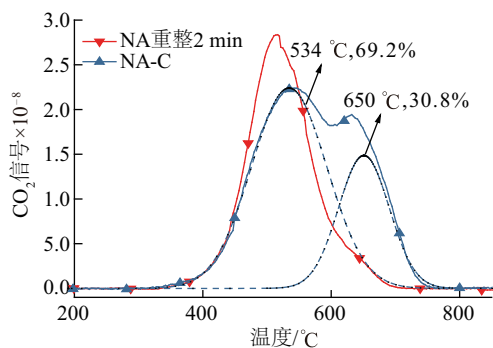
Fig. 7 SEM images of spent catalysts

现有研究表明,该纤维状碳为内有空腔的多壁碳纳米管,是一种典型的石墨型碳^[16]。在裂解反应中,催化剂表面生成少量纤维状碳,表面积碳主要以无定形碳为主。在重整反应初期,观察到少量纤维状碳;在反应 60 min 后,纤维状碳含量显著增加,完全覆盖整个催化剂表面,这与 TPO-MS 表征所得到的 2 种类型积碳的变化规律基本一致。

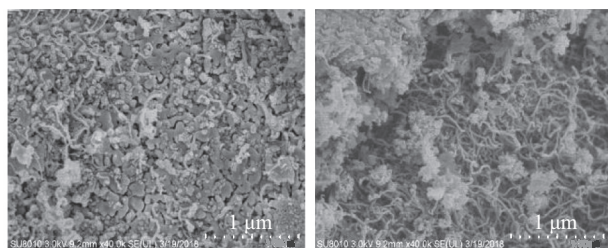
2.2.3 无定形碳与石墨型碳转化关系

在重整反应初期(5 min 前)积碳主要以无定形碳为主,几乎无石墨型碳生成;随着反应的进行(10 min 后),石墨型碳逐渐增加。无定形碳与石墨型碳代表不同性质的积碳,在催化反应过程中可能存在无定形碳向石墨型碳的转化。为了验证此推测,设计如下实验:NA 催化重整甲苯 2 min 之后,关闭水与甲苯的注入,在 650 °C 下惰性气氛吹扫 28 min,实验后的催化剂记为 NA-C。

图 8 为 NA-C 表面积碳的 TPO-MS 和 SEM 表征结果。与 NA 相比,从 SEM 图观察到 NA-C 表面纤维状碳的数量明显增加,表明 NA-C 具有更多的石墨型碳。比较 NA 重整 2 min 与 NA-C 的 TPO-MS 氧化曲线的数值,石墨型碳的比例从 7.4% 增至 30%。上述实验结果证实了在催化反应过程中部分无定形碳转化成了石墨型积碳。



a. TPO-MS



b. NA重整2 min TPO-MS

c. NA-C SEM图

图8 反应后催化剂的TPO-MS和SEM图

Fig. 8 TPO-MS curves and SEM images of spent catalysts

2.3 积碳生成特性与催化活性的关系

通过气体的检测可得出甲苯转化率随时间的变化

规律,进而分析积碳生成特性与催化活性的关系。NA 催化裂解的产气只含微量的 CO、CO₂ 气体,计算得出甲苯转化率均低于 1%,无法体现出明显的增减变化。因此,本文只列举 NA 催化重整反应的甲苯转化率与不同类型积碳的变化规律,如图 9 所示。

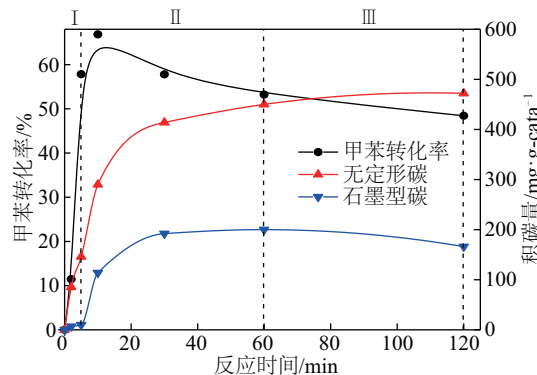


图9 NA催化重整反应甲苯转化率和积碳量变化

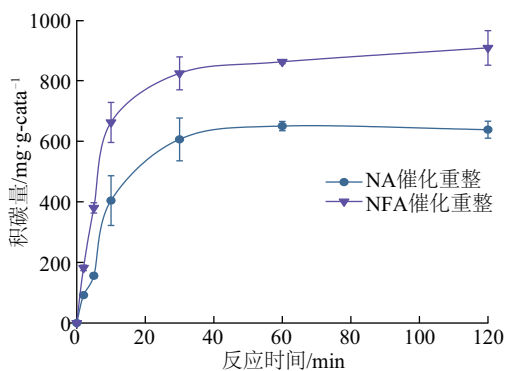
Fig. 9 Changes of toluene conversion and coke amount in reforming reaction over NA

根据甲苯转化率和积碳变化规律,可将催化过程分为 3 个时间段(见图 9): I) 反应初始段:0~5 min; II) 反应中段:5~60 min; III) 反应后段:60~120 min。在初始阶段,甲苯转化率与 2 种类型积碳的量迅速增加,甲苯转化率在 10 min 时达到最大值(为 66.8%)。除甲苯的裂解产生积碳外,甲苯重整生成 CO、CO₂ 等小分子气体,同时反应中的中间产物的增多为积碳生成提供大量前驱物,这些均促进了积碳的生成。进入反应中段后,积碳量继续增加,但生成速率低于初始阶段。此时间段内甲苯转化率显著降低(从 66.8% 降至 53.2%),这是由于大量积碳生成会严重覆盖表面活性位,导致催化反应活性降低^[6]。在反应后段,无定形碳与石墨型碳的生成量不再增加,甲苯转化率从 53.2% 继续降至 48.4%,在此时间段内甲苯转化率的降低则有可能是由镍颗粒的烧结、单质态镍的氧化造成的^[17]。

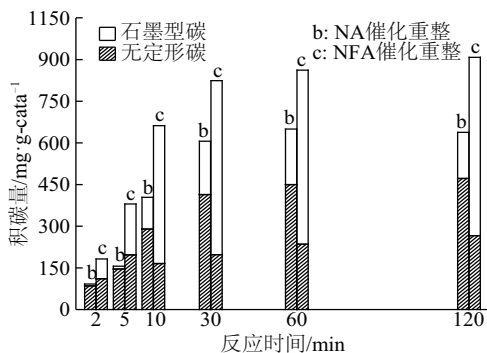
2.4 铁改性对不同类型积碳生成的影响

添加铁改性制备的 NFA 催化剂进行甲苯水蒸气重整反应,总积碳量与 2 种不同类型积碳生成量随反应时间的变化如图 10 所示。从图 10a 可知,NFA 的积碳量变化规律与 NA 一致,呈先显著增加后趋于稳定的变化规律。但前者对应的积碳生成速率高于后者,稳定阶段 NFA 表面生成的积碳量明显高于 NA。比较其不同类型积碳的量,NA 中石墨型碳约占 30%,NFA 中石墨型碳则占比超过 70%,铁助剂的加入明显促进了石墨型碳的生成;与之相反,重整 60 min 时无

定形碳的量在 NA 中为 450 mg/(g-cata), 在 NFA 中则为 235 mg/(g-cata), 说明铁助剂的加入抑制了无定形碳的生成, 铁助剂对无定形碳与石墨型碳的生成具有相反的作用。



a. 总积碳量对比图



b. 不同类型积碳的量对比图

图 10 NA/NFA 催化重整积碳对比图

Fig. 10 Carbon deposition of catalytic reforming over NA/NFA

铁的添加一方面可提高催化剂表面的氧化能力^[11,18], 使反应活性高的无定形碳更易于被氧化; 另一方面石墨型碳的增多可能与铁的加入促进金属碳化物的形成相关^[19]。镍基催化剂加铁改性之后, 不同类型积碳的比例分布发生明显变化, 该变化与加铁改性对催化反应的促进效果的关联值得深入研究。

3 结 论

本文主要研究 Ni/ α -Al₂O₃ 与 Ni-Fe/ α -Al₂O₃ 催化甲苯裂解/重整反应中不同类型积碳的生成及转化特性。通过对反应后的催化剂进行 TPO-MS 和 SEM 表征, 同时结合甲苯转化率的变化, 分析不同类型积碳生成规律、积碳与催化活性的关系以及添加铁改性对不同类型积碳的生成的影响, 得到主要结论如下:

1) NA 催化裂解甲苯反应与 NA 催化重整甲苯反应

的积碳生成规律基本一致, 随着反应时间的增加, 积碳量先增多后稳定。

2) 无定形碳主要由甲苯发生裂解反应产生, 在反应的初始段快速生成; 石墨型碳主要在甲苯的重整反应中产生, 在反应的中后段快速生成。在催化反应的条件下, 部分无定形碳转化为石墨型碳。

3) 积碳的大量生成使得催化活性显著降低, NA 催化重整反应的甲苯转化率在积碳快速生成阶段降低了 13.6%。

4) 镍基催化剂中添加铁后, 抑制了无定形碳的生成同时促进了石墨型碳的生成。

[参考文献]

- [1] 骆仲泱, 张晓东, 周劲松, 等. 生物质热解焦油的热裂解与催化裂解[J]. 高校化学工程学报, 2004, 18(2): 162-167.
LUO Z Y, ZHANG X D, ZHOU J S, et al. Experimental study on catalytic and thermal cracking of tar from biomass pyrolysis[J]. Journal of chemical engineering of Chinese universities, 2004, 18(2): 162-167.
- [2] 陈天虎, 施培超, 张先龙, 等. Ni/凹凸棒石催化裂解生物质焦油组分甲苯[J]. 太阳能学报, 2011, 32(10): 1506-1510.
CHEN T H, SHI P C, ZHANG X L, et al. Catalytic cracking of biomass tar on Ni/palygorskite[J]. Acta energiae solaris sinica, 2011, 32(10): 1506-1510.
- [3] LI X T, GRACE J R, LIM C J, et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed[J]. Biomass & bioenergy, 2004, 26(2): 171-193.
- [4] 李春林, 伏羲路. 水蒸汽对 Ni/Ce-Zr-Al-O_x 催化剂上 CO₂-CH₄ 反应积碳的影响[J]. 物理化学学报, 2004, 20(专刊): 906-910.
LI C L, FU Y L. Effect on the carbon deposit in CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Ce-Zr-Al-O_x catalyst by adding steam [J]. Acta physico- chimica sinica, 2004, 20 (special issue): 906-910.
- [5] GUO J J, LOU H, ZHENG X M. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst[J]. Carbon, 2007, 45(6): 1314-1321.
- [6] 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.
- [7] HE L M, HU S, JIANG L, et al. Opposite effects of self-growth amorphous carbon and carbon nanotubes on the reforming of toluene with Ni/ α -Al₂O₃ for hydrogen production[J]. International journal of hydrogen energy, 2017, 42(21): 14439-14448.
- [8] LIAO Y T, JIA L, CHEN R J, et al. Charcoal-supported catalyst with enhanced thermal-stability for the catalytic combustion of volatile organic compounds [J]. Applied catalysis A: general, 2016, 522: 32-39.
- [9] MONTERO C, OCHOA A, CASTAÑO P, et al. Monitoring Ni⁰ and coke evolution during the deactivation of a Ni/La₂O₃- α -Al₂O₃ catalyst in ethanol steam reforming in a fluidized bed [J]. Journal of catalysis, 2015, 331: 181-192.
- [10] WANG L, LI D L, KOIKE M, et al. Catalytic performance and characterization of Ni-Fe catalysts for the steam reforming of tar from biomass pyrolysis to synthesis gas [J]. Applied catalysis A: general, 2011, 392(1-2): 248-255.
- [11] 何立模, 胡松, 汪一, 等. 改性镍基催化剂催化甲苯重整与积碳特性研究[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(5): 1093-1099.
- HE L M, HU S, WANG Y, et al. Catalytic performance and coke characterization over modified Ni-based catalysts for steam reforming of toluene[J]. Journal of engineering thermophysics, 2016, 37(5): 1093-1099.
- [12] 王素兰, 张全国, 李继红. 生物质焦油及其馏分的成分分析[J]. 太阳能学报, 2006, 27(7): 647-651.
- WANG S L, ZHANG Q G, LI J H. Chemical composition of biomass tar and its distillations [J]. Acta energiae solaris sinica, 2006, 27(7): 647-651.
- [13] HU S, HE L M, WANG Y, et al. Effects of oxygen species from Fe addition on promoting steam reforming of toluene over Fe-Ni/Al₂O₃ catalysts [J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41(40): 17967-17975.
- [14] LU P, HUANG Q X, CHI Y, et al. Coking and regeneration of nickel catalyst for the cracking of toluene as a tar model compound [J]. Energy & fuels, 2017, 31(8): 8283-8290.
- [15] DONPHAI W, WITTOON T, FAUNGNAWAKIJ K, et al. Carbon-structure affecting catalytic carbon dioxide reforming of methane reaction over Ni-carbon composites [J]. Journal of CO₂ utilization, 2016, 16: 245-256.
- [16] HE L M, HU S, JIANG L, et al. Co-production of hydrogen and carbon nanotubes from the decomposition/reforming of biomass-derived organics over Ni/ α -Al₂O₃ catalyst: performance of different compounds [J]. Fuel, 2017, 210: 307-314.
- [17] DAYTON D C. A review of the literature on catalytic biomass tar destruction[R]. Nrel Report, 2002.
- [18] ASHOK J, KAWI S. Nickel-iron alloy supported over iron-alumina catalysts for steam reforming of biomass tar model compound [J]. ACS catalysis, 2014, 4(1): 289-301.
- [19] ZHOU L, ENAKONDA L R, HARB M, et al. Fe catalysts for methane decomposition to produce hydrogen and carbon nano materials [J]. Applied catalysis B: environmental, 2017, 208: 44-59.

FORMATION AND CONVERSION CHARACTERISTICS OF AMORPHOUS CARBON AND GRAPHITE CARBON IN CATALYTIC DECOMPOSITION OF TOLUENE OVER Ni-BASED CATALYST

Liao Guang¹, He Limo¹, Hu Song^{1,2}, Chen Xiaofang², Ren Qiangqiang¹, Xiang Jun¹

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;

2. China-EU Institute for Clean and Renewable Energy, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract: Ni/ α -Al₂O₃ and Ni-Fe/ α -Al₂O₃ were prepared by using incipient impregnation method. Catalytic cracking and reforming of toluene were tested in fixed bed reactors. The spent catalysts via different reaction times were characterized by TPO-MS and SEM. It is found that the carbon deposition consisted of amorphous carbon and graphite carbon, and the graphite carbon is mainly in the form of carbon nanotubes. As the reaction proceeding, the quantity of carbon deposition remained stable after a significant increase. At the beginning of the reaction, amorphous carbon is mainly formed on the surface of catalyst; part of the amorphous carbon converted into graphite carbon in the reaction, and the proportion of graphite carbon gradually increased. In the cracking reaction (without adding water), the carbon deposition on Ni/ α -Al₂O₃ is mainly amorphous carbon whose proportion reached 85% or more. In the reforming reaction, the addition of water significantly promoted the formation of graphite carbon (carbon nanotubes). As a result, the proportion of graphite carbon reaches 30% or more. Addition of iron additives significantly inhibits the formation of amorphous carbon. The carbon deposition on Ni-Fe/ α -Al₂O₃ is mainly graphite carbon. The proportion of graphite carbon reaches more than 70%.

Keywords: toluene; catalytic cracking; catalytic reforming; amorphous carbon; graphite carbon; iron additives