

文章编号: 1006-3080(2025)01-0010-13

DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20231227001

基于镍铝催化剂的碳酸盐加氢热解还原反应特性研究

窦本浩, 杜锦标, 胡兆一, 周 梵, 代丽娜, 高云飞, 王辅臣
(华东理工大学资源与环境工程学院, 洁净煤技术研究所, 上海 200237)

摘要:以白云石作为碳酸盐代表性矿物, 将Ni/ γ -Al₂O₃催化剂与白云石机械混合后, 探讨了H₂气氛下碳酸盐催化加氢热解还原过程以及不同工况对该过程的影响。结果表明, Ni/ γ -Al₂O₃催化剂可大幅提高碳酸盐的转化效率, 气体产物中的CO与CO₂的体积分数之比($\varphi_{CO}/\varphi_{CO_2}$)由不加入催化剂时的1.105提升至加入催化剂时的2.622; 较高的Ni含量、H₂体积分数和较低的反应温度都会促进CH₄生成反应, 降低CO的选择性; 催化剂可通过磁性从固体产物中分离, 实验表明催化剂在多次循环反应后仍可保持活性及选择性。

关键词:CO₂资源化; Ni基催化剂; 白云石; 碳酸盐加氢热解还原; 催化剂循环

中图分类号: TK91

文献标志码: A

化石能源的消耗带动了社会经济的发展, 但排放的CO₂贡献了近80%的温室效应, 是气候变化的重要原因^[1]。在全球“碳达峰”和“碳中和”的大背景下, 减排和处理CO₂已成为重要的议题, “碳捕捉, 封存与利用(CCUS)”是CO₂减排的重要手段^[2]。

CO₂是C1化工的重要碳源^[3], 可转化为合成气、烷烃和醇醚类等附加值较高的产品, 实现资源化利用。依据CO₂气体的不同来源, 常见的转化工艺大致可分为两类: (1)烟气中CO₂分离纯化后转化; (2)烟气中CO₂捕集与原位转化。文献中常见的CO₂-CH₄干重整和CO₂加氢反应等大多数都可归于第1类转化工艺, 例如Rui等^[4]利用混合导电氧化物和熔融碳酸盐相双相CO₂渗透膜对烟气中CO₂进行分离纯化, 然后通入CH₄与已分离纯化的CO₂进行干重整反应制取合成气; Portha等^[5]利用甲基乙醇胺(MEA)对烟气中CO₂进行化学吸收, 分离纯化后与H₂反应制取甲醇。由于烟气中CO₂的分离纯化成本较高, 近年来, 研究者越来越多地关注第2类转化工艺, 即烟气中CO₂捕集与原位转化。此类转化工艺

通常使用CaO等碱性氧化物作为吸附剂, 在吸附烟气中CO₂生成碳酸盐后, 再与H₂或CH₄进行反应, 分别生成CO或者合成气, 如Jo等^[6]通过使用Ni/CaO吸附剂对烟气中CO₂进行吸附, 将吸附的CO₂直接进行甲烷化, 摆脱了CO₂脱附造成的CaO团聚并降低了反应温度, 该催化剂在多次循环实验中保持了较好的活性和重复性; Sun等^[7]同样利用Ni₁₀/CaO实现了对电厂烟气中CO₂的捕集, 并利用甲烷干重整反应(DRM)进行原位转化, 结果表明烟气的各种复杂组分会产生不同程度的影响, H₂O会促进CO₂吸附而O₂会氧化Ni金属, 吸附形成的CaCO₃会进一步阻止NiO的还原。在上述CO₂捕集与原位转化研究中, “吸附-转化”的双功能材料(Multi-Function Material, MOF)是过程的核心, 其组成可分为催化与吸附两个部分, 其中催化部分需依据目标产物选取材料, 吸附部分目前以廉价且高效的CaO为主, 但其在多次的“捕集-转化”循环中不可避免地会发生结块烧结等现象, 影响吸附效率, 甚至有失活的风险^[8-9]。

收稿日期: 2023-12-27

基金项目: 国家重点研发项目(2022YFA1504701, 2022YFB4101900); 国家自然科学基金(22208104); 上海市科委启明星项目扬帆专项(22YF1410300); 上海市教委晨光计划(21CGA35)

作者简介: 窦本浩(1995—), 男, 硕士生, 主要从事碳酸盐催化加氢热解还原研究。E-mail: 824360755@qq.com

通信联系人: 高云飞, E-mail: yunfeigao@ecust.edu.cn; 王辅臣, E-mail: wfch@ecust.edu.cn

引用本文: 窦本浩, 杜锦标, 胡兆一, 等. 基于镍铝催化剂的碳酸盐加氢热解还原反应特性研究[J]. 华东理工大学学报(自然科学版), 2025, 51(1): 10-22.

Citation: DOU Benhao, DU Jinbiao, HU Zhaoyi, et al. Characteristics of Carbonate Hydrogenation Pyrolysis Reduction Reaction Based on Nicked Aluminum Catalyst[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 2025, 51(1): 10-22.

碳酸盐是水泥冶炼等传统行业的主要原材料, 其热解会产生大量 CO_2 , 国内通过这种方式排放的 CO_2 量超过了国内工业碳排放总量的 50%^[10]。近年来, 研究者们抛弃了传统的碳酸盐必须先进行热分解再进行 CCUS 的思路, 利用 H_2 、 CH_4 等供氢分子直接与碳酸盐在还原的氛围下共热分解, 充分利用碳酸盐热解的余热完成原位反应, 在生产传统行业需要的金属氧化物时, 得到 CO 、合成气等增值化学品, 同时还能减少 CO_2 的排放, 节能减排增效显著^[11-12]。一些研究者对此进行了一定的探讨, 如徐明等^[12]发现在 H_2 气氛、650 °C 下碳酸盐产生大量的 CO , 其选择性为 95%; 尹倩等^[11]发现碳酸盐在 CH_4 气氛下热解, 天然碳酸盐的分解温度下降了 100~200 K, 热解产物主要为 CO 和 H_2 ; Belete 等^[13]在 CaCO_3 上负载了 5 种过渡金属元素 (Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 和 Zn), 发现在 H_2 气氛下所有金属负载均可降低 CaCO_3 的分解温度, 其中 Cu 的效果最好; 在 CH_4 氛围下, Ni 、 Co 和 Fe 对 CO_2 均有较好的转化能力, 其中 Ni 负载情况下 CO_2 的转化率最高, 但 Cu 和 Zn 的表现一般。

目前, 对于碳酸盐的原位转化局限于反应气氛的变化或金属元素的影响, 并未将热解的实际过程纳入考量, 例如金属的存在形式等。基于此, 本文用催化加氢活性高且易得的金属 Ni 作为活性组分, 采用使用广泛的 Al_2O_3 作为载体, 利用溶胶凝胶法制取镍铝尖晶石, 加氢预还原得到 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。以白云石作为碳酸盐代表性矿物, 将 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与白云石机械混合后, 考察了白云石的催化加氢热解还原反应性能, 研究了进料温度、空速、镍铝比、催化剂与白云石质量掺混比、堆叠方式及催化剂分离和循环反应等对催化剂活性的影响, 辅以 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面积测试、X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 等技术考察催化剂的理化性质, 证明了白云石催化加氢热解还原流程的可行性。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

实验中使用的原料与试剂如表 1 所示。

表 1 实验原料与试剂

Name	Formula	Purity/%	Manufacturer
Citric acid	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	99.0	General-reagent
Nickel nitrate hexahydrate	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	98.5	General-reagent
Aluminum nitrate nonahydrate	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	99.0	General-reagent

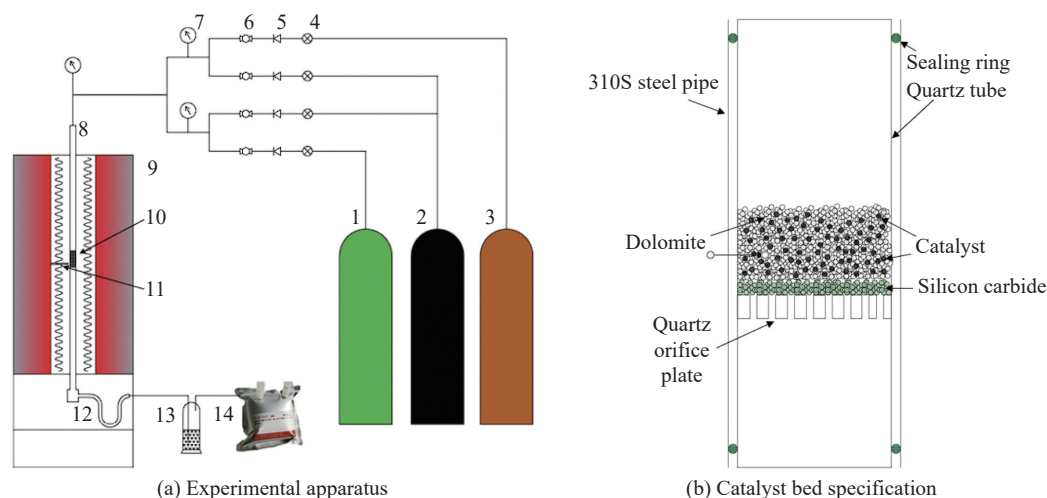
1.2 催化剂表征

采用 XRD (荷兰 Malvern Panalytical 公司, X'pert MRD 型) 对催化剂物相结构进行考察, 2θ 范围设置为 10° 至 90°, 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 步长为 0.01°。使用 H_2 -TPR (中国泛泰科技公司, Finesorb 3010 型) 考察 NiO 颗粒与 Al_2O_3 载体之间的相互作用力, 用 H_2/Ar 掺混气 ($\varphi_{\text{H}_2} = 10\%$) 作为还原性气体, 将总流量设置为 30 mL/min。在测试中, 首先将样品于 105 °C 下保持 30 min, 降至室温后, 以 10 °C/min 的升温速率升温至 900 °C, 由电脑自动记录过程中产生的热导信号。使用热重仪 (Thermogravity, 德国 Netzsch 公司, TG 209 F3 Tarsus 型) 探测碳酸盐物质的热解特性, 在测试中, 将 (9.5±0.5) mg 样品以 20 °C/min 升温速率升温至 900 °C, 由电脑自动记录过程中质量和温度信号。使用 BET (美国麦克默瑞提克公司, ASAP 2460 型) 测量催化剂的孔隙结构, 在测量前将催化剂在 105 °C 下排气 24 h, 然后进行比表面积测量, 比表面积与孔容分别用 BET 方程与 BJH (Barrett-Joyner-Halenda) 方法计算。使用 TEM (日本 JEOL 公司, JEOL JEM 2100 型) 考察催化剂上 Ni 颗粒的粒径分布, 选取超 300 个点以统计金属的粒径分布。

1.3 实验步骤

1.3.1 催化剂制备 催化剂采用溶胶凝胶法制备, 步骤详见文献 [14]。以镍铝比 ($n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$) 为 0.14 的催化剂制备为例, 称取 37.513 g (0.1 mol) 九水合硝酸铝和 4.071 g (0.014 mol) 六水合硝酸镍, 使催化剂中的 $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ 为 0.14, 再称取 32.853 g (0.171 mol) 柠檬酸, 使络合剂和总离子的物质的量之比为 1.5 : 1, 所有试剂均溶解在去离子水中。将溶解好的液体置于 80 °C 水浴锅中, 排出水分后得到的绿色凝胶置于 105 °C 烘箱中过夜。将研磨充分的干凝胶置于马弗炉中煅烧, 升温速率设置为 10 °C/min, 350 °C 保持 1 h 以烧掉有机质, 900 °C 保持 5 h 使催化剂成型, 最终得到镍铝尖晶石粉末。该粉末经过研磨、压片、破碎, 制得 40~60 目 (0.250~0.425 mm) 的尖晶石颗粒。成型的尖晶石颗粒经过 $\varphi=20\%$ 的 H_2 气氛还原, 制得最终的催化剂。

1.3.2 催化实验 本文设计并构建了一套催化剂评价装置, 如图 1(a) 所示。气体源由钢瓶提供, 流量由质量流量计进行控制, 温度由可编程的立式管式炉控制, 气体管路均采用 316L 不锈钢连接, 最终收集的气体由带有热导和火焰离子化检测器的气相色谱测定。催化剂填装方式如图 1(b) 所示, 其中石英反应管的总长度为 800 mm, 内径为 10 mm, 在管中烧结了一块石英孔板, 位置与测量炉温的 K 型热电偶对



1—Hydrogen cylinder; 2—Nitrogen cylinder; 3—Methane cylinder; 4—Flow valve; 5—Check valve; 6—Ball valve; 7—Pressure gauge; 8—Reacting tube; 9—Furnace; 10—Catalyst bed; 11—K-type thermometer; 12—U-shape condenser; 13—Silica gel; 14—Gas bag

图 1 催化剂评价装置

Fig. 1 Catalyst evaluation apparatus

应。在石英管外嵌套一根 S310 材质的不锈钢管, 以保证整体的气密性, 石英管与钢管两端用高温氟胶圈进行固定。孔板上首先填充一层惰性碳化硅材料, 用以承托上部的催化床层, 以防气流夹带催化剂和白云石离开恒温区, 最后将白云石与催化剂掺混的主体置于碳化硅之上。升温程序为变温控制, 以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升至 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 气体收集从 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始, 每 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 收集一个气袋, 在 $700\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 区间内等间距收集两个气袋。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 晶相结构分析 图 2 示出了不同镍铝比的催化剂前驱体 XRD 分析。对比图 2(a) 下部的物质标准图谱可以看出, 烧制成型的催化剂前驱体主要为镍铝尖晶石结构, 但 NiO (PDF#47-1049) 与 NiAl_2O_4

(PDF#78-1601) 的峰在 2θ 为 37° 左右发生重叠^[15], 此时无法判断 NiO 是否全部进入 Al_2O_3 内, 还需其他表征技术来进一步判断。图 2(b) 为 (440) 晶面 (2θ 为 $64.0^{\circ}\sim 67.5^{\circ}$ 处) 的放大图像, 从图中可以看出, 随着 Ni 含量的逐步减少, 该晶面的峰会逐渐向大角度偏移, 与 Suffredini 等^[14] 的研究结果相似, 推测是由于 Al^{3+} 的离子半径 (54 pm) 小于 Ni^{2+} 的离子半径 (69 pm), 当镍铝比不断减小时, 晶胞的点阵常数也会减小, 导致晶面间距减小, 使衍射峰位置向大角度偏移。对镍铝尖晶石催化剂前驱体进行 H_2 预还原, 得到催化剂。以镍铝比为 0.14 的催化剂为例, 其还原后的 XRD 图谱如图 3 所示。预还原后, 催化剂内已无尖晶石结构, 只表现出金属 Ni (PDF#04-0850) 和载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF#10-0425) 的结构。以 $2\theta=51.6^{\circ}$ 处的晶面^[16] 为基准, 利用谢乐公式计算得到 Ni 的粒径为 17.648 nm 。2.1.2 催化剂前驱体还原性分析 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 技术可以表征催化剂前驱体中金属与载体之间的相互作用强

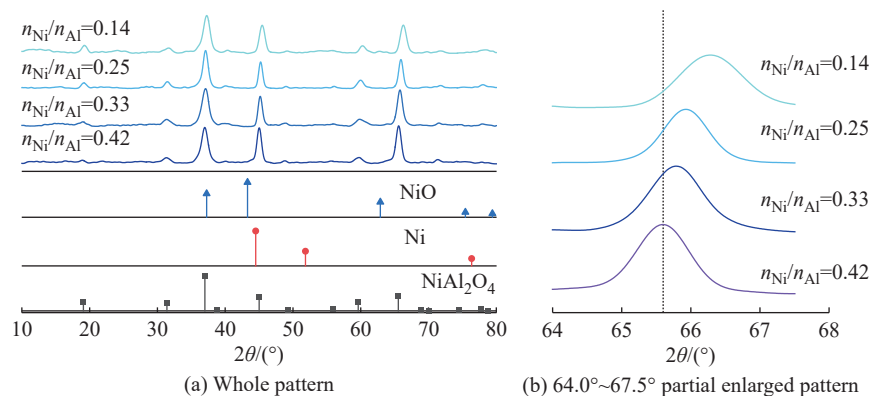


图 2 不同镍铝比的催化剂前驱体 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of catalyst precursor with different $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$

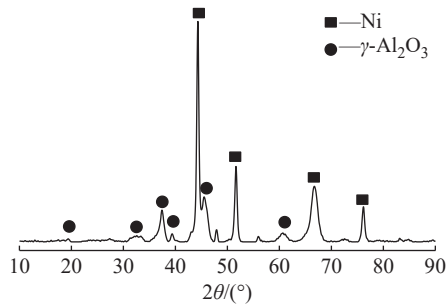


图 3 镍铝比为 0.14 的催化剂还原后 XRD 谱图
Fig. 3 XRD pattern of reduced catalyst with $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}=0.14$

弱,也可以根据材料还原峰的位置进行物质判别,不同镍铝比前驱体的 H_2 -TPR 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,含不同镍铝比的前驱体均在 800 °C 以上出现明显的还原峰,表明镍铝尖晶石发生还原分解反应,生成 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。含不同镍铝比的催化剂中该还原峰位置略有不同,这可能是与不同样品中 Ni^{2+} 的配位数不同有关^[17]。

2.1.3 催化剂表面形貌分析 图 5 示出了对预还原后的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行表征的 TEM 图谱及粒径分布示意图。图 5(a) 中黑色圆点均为 Ni 金属晶粒,均匀分布在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上。对金属粒径大小分布进行分析,共统计超过 300 个点,结果如图 5(b) 所示。从图中可以看出,催化剂粒径分布主要集中在 15~20 nm 之间,以 17 nm 大小的粒径最多,这与萧蕙^[18] 的结果相似,也验证了文中 XRD 的计算结果。

2.1.4 比表面积及孔隙结构分析 用 BET 对含 4 种镍铝比的催化剂前驱体及预还原后的镍铝比为 0.14 的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂进行考察,结果如图 6 所示,根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)^[19] 的分类,所有曲线均为 IV 型等温曲线,可以观察到明显的滞留回环,表明所有材料均呈现介孔特征。迟滞回线呈现 H2b 型特征,说明孔结构存在瓶颈结构或者气穴,还原后仍然可以保持这种结构。催化剂

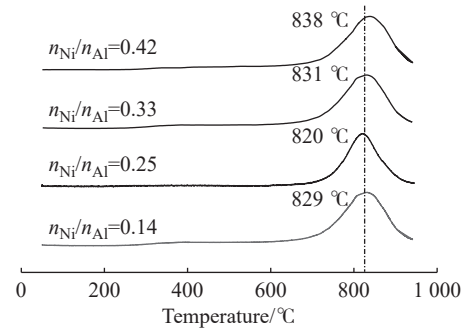


图 4 不同镍铝比前驱体的 H_2 -TPR 谱图
Fig. 4 H_2 -TPR patterns of precursor with different $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$

前驱体的比表面积及孔隙结构的具体数值如表 2 所示。

由表 2 可得,随着 Ni 含量的逐渐增大,催化剂前驱体的比表面积整体呈现下降趋势,从 $46.7617 \text{ m}^2/\text{g}$ 降低到 $34.2152 \text{ m}^2/\text{g}$, Morales-marín 等^[20] 也发现了同样的趋势。由文中 TEM 和 XRD 分析可知,镍铝尖晶石在还原后产生的金属 Ni 附着在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体上,催化剂粒径分布主要集中在 15~20 nm 之间,比表面积较大,而 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是 Al_2O_3 的活性构型,维持了相对丰富的孔隙结构,二者共同增大了催化剂的比表面积。

2.2 碳酸盐- H_2 热解还原实验结果及讨论

2.2.1 白云石在惰性气体和 H_2 气氛下的热解特性

白云石是催化加氢热解中的碳源,其结构及热分解特性对于反应活性至关重要。首先利用 XRD 分析了白云石的主要相态,结果如图 7(a) 所示,白云石主要组成成分为 Ca 和 Mg 的碳酸盐的混合物。用热重分析仪在惰性气氛下考察了白云石热分解释放 CO_2 的特性,结果如图 7(b) 所示。从图中可以看出白云石热解的起始温度大于 600 °C,热解温度与文献中报道大致相符,但陈永弟^[21] 报道在白云石热解中会出现两个峰,分别是 MgCO_3 和 CaCO_3 的热解峰。在本文实验中并未观察到此现象,说明白云石中

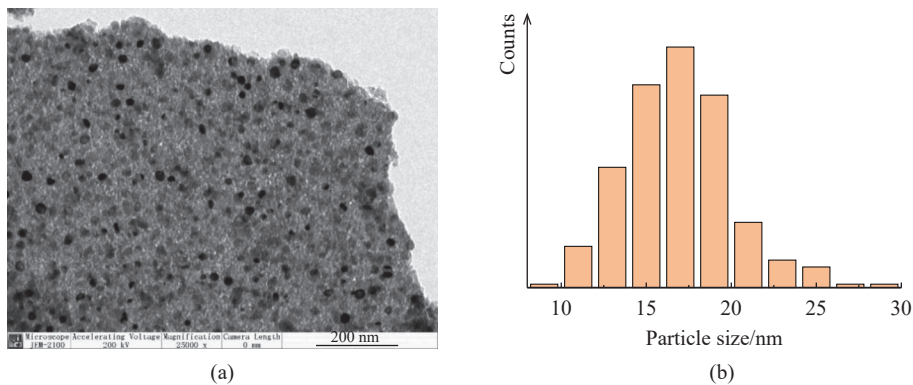


图 5 预还原后的 $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 TEM 及粒径分布图
Fig. 5 TEM image and particle size distribution of pre-reduced $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst

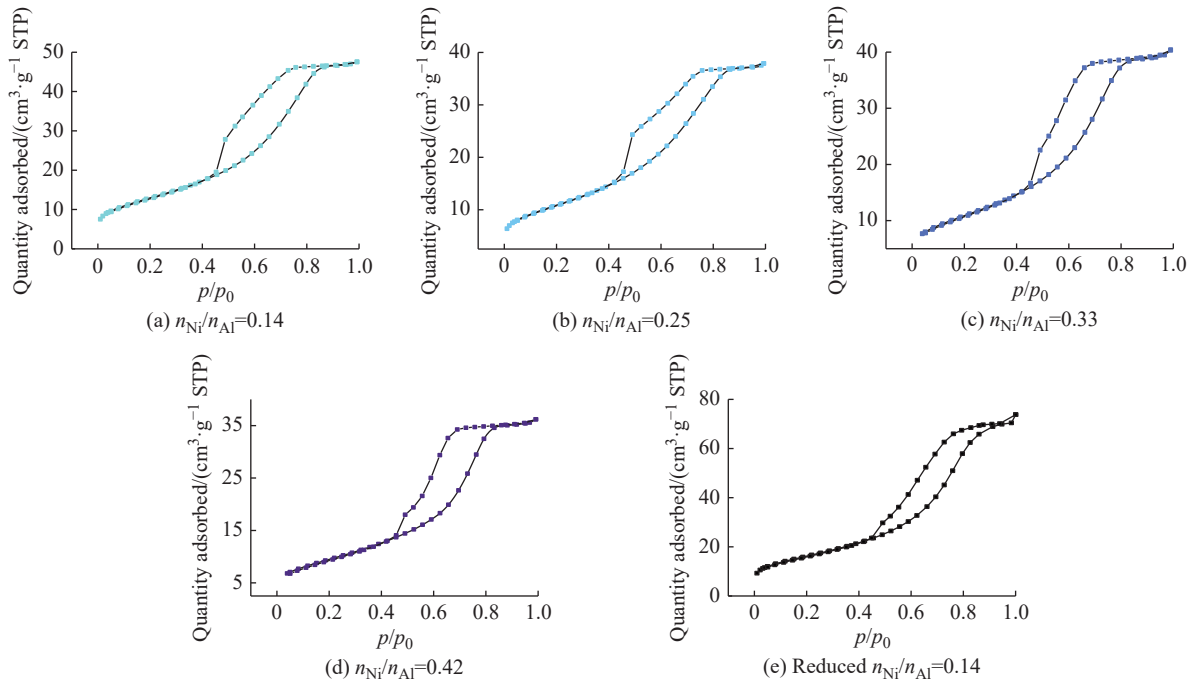


图 6 不同镍铝比前驱体和镍铝比为 0.14 催化剂的 BET 曲线

Fig. 6 BET patterns of catalyst precursor with different $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$ and catalyst with $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}=0.14$

表 2 催化剂的比表面积、孔容积以及平均粒径

Table 2 Specific surface area, pore volume and average pore size of catalysts

$n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$	Specific surface area/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore size/nm
0.14	46.7617	0.073 548	6.2913
0.25	39.4810	0.058 655	5.9426
0.33	39.6275	0.062 454	6.3041
0.42	34.2152	0.055 996	6.5464
0.14-reduced	57.0841	0.119 556	8.3775

CaCO_3 和 MgCO_3 两个组分的分解在该热重实验下是一个近似连续的过程。由图可见,白云石热解速率最快的温度为 770°C ,热解的终止温度为 812°C ,

略低于文献 [22] 中的报道值。

在催化剂评价装置上,对白云石进行 H_2 气氛下的热解实验,首先考察 H_2 对白云石热解的影响,选取白云石 1 g,气体总流量为 100 mL/min ,对比惰性气氛 (N_2) 和 H_2 ($\varphi=20\%$) 的气体产物组成,结果如图 8 所示。

从图 8(a)中可以看到,在惰性气氛 (N_2) 下,由于 CO_2 源于白云石的热解,其热解速度与温度相关,曲线总体呈现火山型,释放 CO_2 存在窗口期,有一个明显的 CO_2 宽峰和很低的 CO 峰。对比热重实验(图 7(b))可以看出,此时白云石的起始热解温度和最快热解温度均有提高,这可能是热重实验与催化反应评价实验的实验条件不同所致。

由图 8(b)可见,在 H_2 气氛下进行白云石热解,

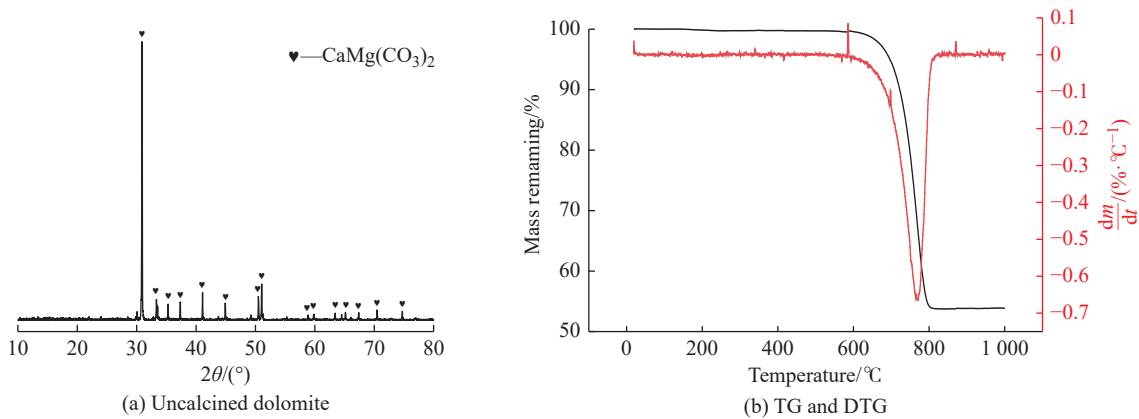


图 7 白云石热解的失重与失重微分曲线

Fig. 7 Differential curves of weight loss and weight loss in dolomite pyrolysis

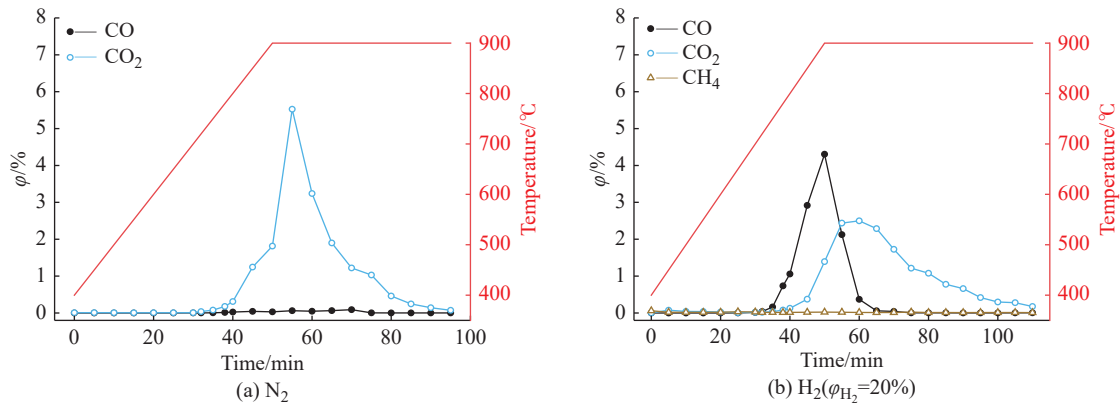


图 8 气体产物组成

Fig. 8 Composition of gas product

产物中出现明显的 CO 峰, 该峰来源于 H₂ 气体与白云石的反应。CO 峰明显提前于 CO₂ 峰出现, 说明 H₂ 与白云石生成 CO 的反应比白云石热解产生 CO₂ 的反应优先发生。而且 CO 在 CO₂ 浓度到达峰值之前有明显的下降, 这进一步表明与 H₂ 发生反应的主要是以固态形式存在的碳酸盐, 而非释放至气相中的 CO₂。此外, 白云石在 H₂ 气氛下, 总碳(CO+CO₂)产率大约在 850 °C 达到峰值, 而在惰性气氛下热解则在 900 °C 左右达到总碳产率的峰值, 这与 Reller 等^[23] 的发现相似, 表明还原性气氛会降低白云石的热解温度, 促进分解与转化反应的进行。

2.2.2 碳酸盐催化加氢热解还原特性 考察催化剂对白云石加氢热解还原反应的影响, 选取空速为 5000 h⁻¹, 氢气体积分数为 13.4%, 镍铝比为 0.14 的催化剂, 催化剂与白云石的质量掺混比为 1 : 3, 结果如图 9 所示。

从图 9 中可以看出, 两种工况下均呈现出 CO 峰先于 CO₂ 峰出现的现象, H₂ 的消耗曲线与 CO 的生成曲线对应较好。当催化剂存在时, CO 的峰面积明显更大且 CO₂ 峰值更低, H₂ 的消耗也更多, 积分得到

的 $\varphi_{CO}/\varphi_{CO_2}$ 从无催化剂时的 1.105 增大到了 2.622。在催化热解还原的条件下, CO 的峰位置较无催化剂的情况下明显提前, 这说明 Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂可促进 H₂ 与碳酸盐的反应, 强化 CO 的生成。CO₂ 的峰位置并没有发生明显变化, 这进一步表明催化还原热解的反应机理可能是 H₂ 与固态形式的碳酸盐发生反应, 而非碳酸盐先热解后产生 CO₂, 再与 H₂ 发生反应。在催化还原热解的情况下, 还可以发现明显的 CH₄ 峰, 表明催化剂可以催化 CO₂ 的甲烷化反应, 但由于放热反应的特性, CH₄ 峰主体仅出现在 400 °C 的温度范围。在 800 °C 恒温约 40 min 后, CO 与 CO₂ 体积分数均逐渐下降至基线附近, 这表明碳酸盐的转化率已接近 100%, 热解还原反应终止。

2.2.3 镍铝比的影响 镍铝比是催化剂上 Ni 负载量的直接体现, 本节考察镍铝比对 CO₂ 转化的影响, 结果如图 10 所示。由图可见, 不同催化剂镍铝比下产物分布曲线的规律大致相同, 但对于碳酸盐的转换效率略有差异。当催化剂镍铝比由 0.14 提升至 0.42 时, 产物中 $\varphi_{CO}/\varphi_{CO_2}$ 在 1.900~2.600 之间波动, 并没有明显提高或者降低的规律, 这说明较低的镍铝

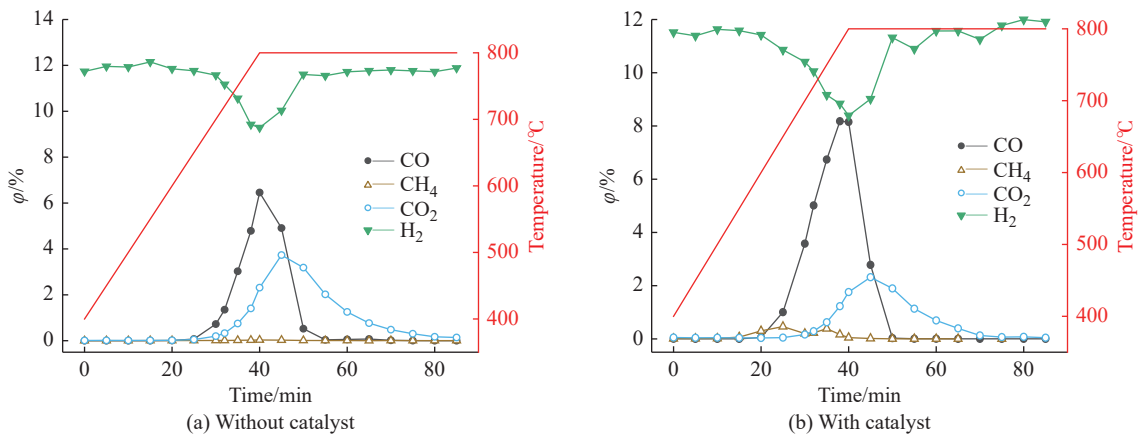


图 9 催化剂对白云石加氢热解的影响

Fig. 9 Effect of catalyst on dolomite hydro-pyrolysis

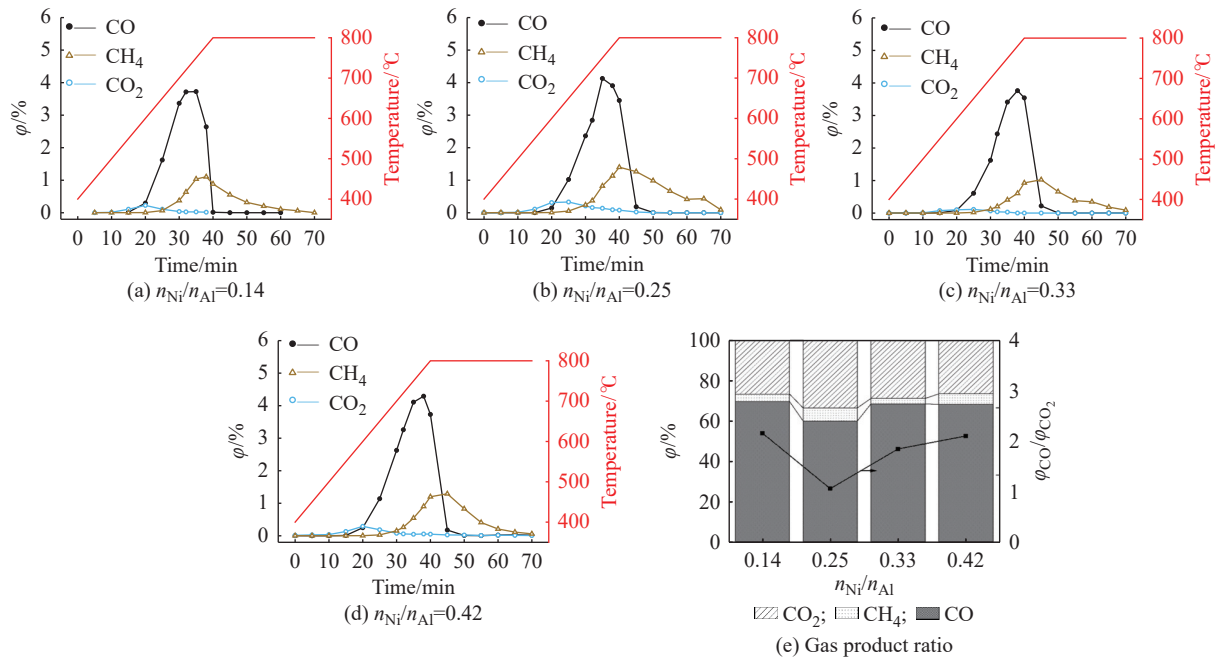


图 10 镍铝比对气体产物的影响

Fig. 10 Effect of n_{Ni}/n_{Al} on gas product

比即可实现有效的 H₂-碳酸盐反应,生成 CO。而当催化剂镍铝比提高时,所生成的 CH₄ 体积分数略有提高,由镍铝比为 0.14 时的 3.7% 升至镍铝比为 0.42 时的 5.2%,这说明 Ni 含量较高时反而有利于甲烷化反应^[24]。综上所述,催化剂镍铝比为 0.14 时即可实现较为有效的碳酸盐加氢热解还原反应。

2.2.4 催化剂与白云石质量掺混比的影响 催化剂与白云石的质量掺混比对反应的影响如图 11 所示。从图中可以看出,产物中的 ϕ_{CO}/ϕ_{CO_2} 由质量掺混比 1:1 时的 2.570,下降至质量掺混比 1:10 时的 2.270。这说明催化剂对碳酸盐加氢催化热解的作用较为明显,若想实现更为充分的碳酸盐至 CO 的转化,仍需要较高的催化剂对白云石的掺混比例。但从图 11(f) 中可以看出,当催化剂对白云石的质量掺混比由 1:5 提升至 1:1 时,产物中的 ϕ_{CO}/ϕ_{CO_2} 并没有明显变化,这说明催化剂的用量存在明显的边际效应,过多的催化剂用量对于碳酸盐的转化并没有明显优势。CH₄ 体积分数也随着催化剂量的降低而降低,但速率略缓,从质量掺混比 1:1 时的 4.000%,最终下降至 1:10 的 3.000%,这与较高的 Ni 含量会促进甲烷化反应的规律是一致的。可以注意到,不同样品中测量得到的气体产物的绝对浓度和绝对体积略有波动,这可能是由于气袋采集和色谱检测带来的误差导致的,但气体的相对浓度(如 ϕ_{CO}/ϕ_{CO_2}) 仍较为准确。综合上述实验结果,认为催化剂对白云石的质量掺混比选取 1:5 至 1:3 之间较为合适,可在减少催化剂用量的情况下实现较为高效的碳酸

盐加氢催化热解还原。

2.2.5 空速的影响 空速是评价催化剂性能的重要指标之一,在气固相催化过程中,气流主体与催化剂的接触情况直接影响工业生产中的流速参数的选取。本文选取镍铝比为 0.14 的催化剂,白云石称取 1 g,催化剂与白云石的质量掺混比选取 1:3,空速选取 3750、5000、6250、7500、8750 h⁻¹,考察空速变化对催化剂转化效率的影响,结果如图 12 所示。

从图 12 中可以看出,随着空速的增加,气体的停留时间下降,CO₂ 的反应程度更高。当空速为 3750 h⁻¹ 时,大约需要 70 min 才可使 ϕ_{CO}/ϕ_{CO_2} 的体积分数降至基线含量;而当空速为 8750 h⁻¹ 时,这一时间只需要约 50 min。这是由于空速较高时,更好地消除了 H₂ 与催化剂和白云石颗粒接触与反应的外扩散影响,使还原性气体更易接触到催化剂内部的活性组分和固体碳酸盐。此外,当空速提高时, ϕ_{CO}/ϕ_{CO_2} 也有明显提高,从空速 3750 h⁻¹ 时的 2.200 提高至空速 8750 h⁻¹ 时的 3.000 左右,这说明较高的空速可大幅提高碳酸盐加氢催化还原热解的反应效率,这在未来的工业应用中是十分有利的。

2.2.6 H₂ 体积分数的影响 除空速外, H₂ 体积分数也是一个重要的操作参数,直接影响催化反应进行的程度。本文选镍铝比为 0.14 的催化剂,空速为 5000 h⁻¹,催化剂与白云石质量掺混比为 1:3,选取 H₂ 体积分数为 6.67%、13.33%、20.00%、26.67%、33.33%,探究 H₂ 体积分数的影响,结果如图 13 所示。从图中可以看出,增加 H₂ 的体积分数可以显著

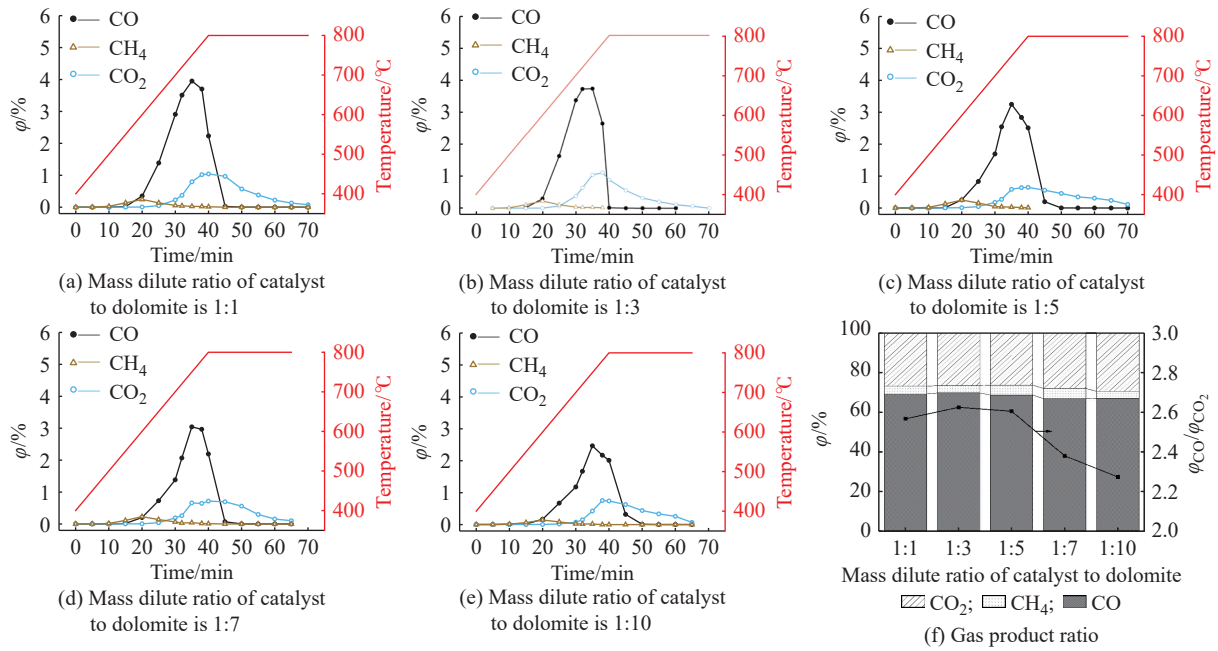


图 11 催化剂与白云石质量掺混比对气体产物的影响

Fig. 11 Effect of the mass dilute ratio of catalyst to dolomite on gas product

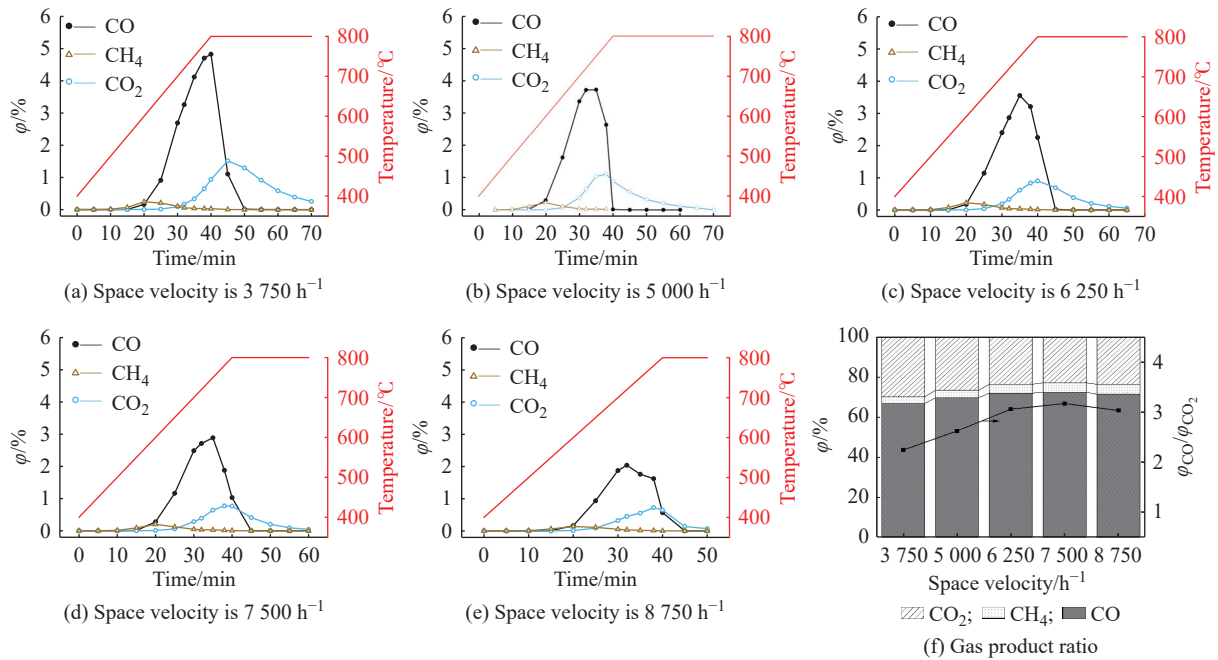


图 12 空速对气体产物的影响

Fig. 12 Effect of space velocity on gas product

提高碳酸盐的转化率和 $\varphi_{CO}/\varphi_{CO_2}$ 。当 H_2 体积分数为 6.67% 时, $\varphi_{CO}/\varphi_{CO_2}$ 仅为 1.300, 这说明有较多的 CO_2 通过碳酸盐热解的方式被释放到了气相中, 而没有有效发生与 H_2 的转化反应生成 CO 。当 H_2 体积分数进一步提高至 33.33% 时, $\varphi_{CO}/\varphi_{CO_2}$ 进一步升高至 4.100, 这说明碳酸盐与 H_2 在催化热解还原的条件下发生了有效的转化反应。但在较高的 H_2 体积分数下, 得到的 CH_4 产量也大幅提高, 由 H_2 体积分数为 13.33% 时的 4%, 升到了 H_2 体积分数为 33.33% 时的

13%, 这说明 H_2 体积分数的提高有利于甲烷化反应的发生, 降低 CO 的选择性。

2.2.7 反应终温的影响 温度影响碳酸盐的热解特性, 也会影响实际操作过程的经济性, 从文中可知 H_2 能降低白云石的热解温度, 因此本文选取镍铝比为 0.14 的催化剂, 空速为 5000 h^{-1} , 催化剂与白云石质量掺混比为 1 : 3, 温度控制为程序升温, 但最终恒温温度选取 600、650、700、750、800 $^{\circ}C$, 来考察反应终温对 CO_2 转化的影响, 结果如图 14 所示。

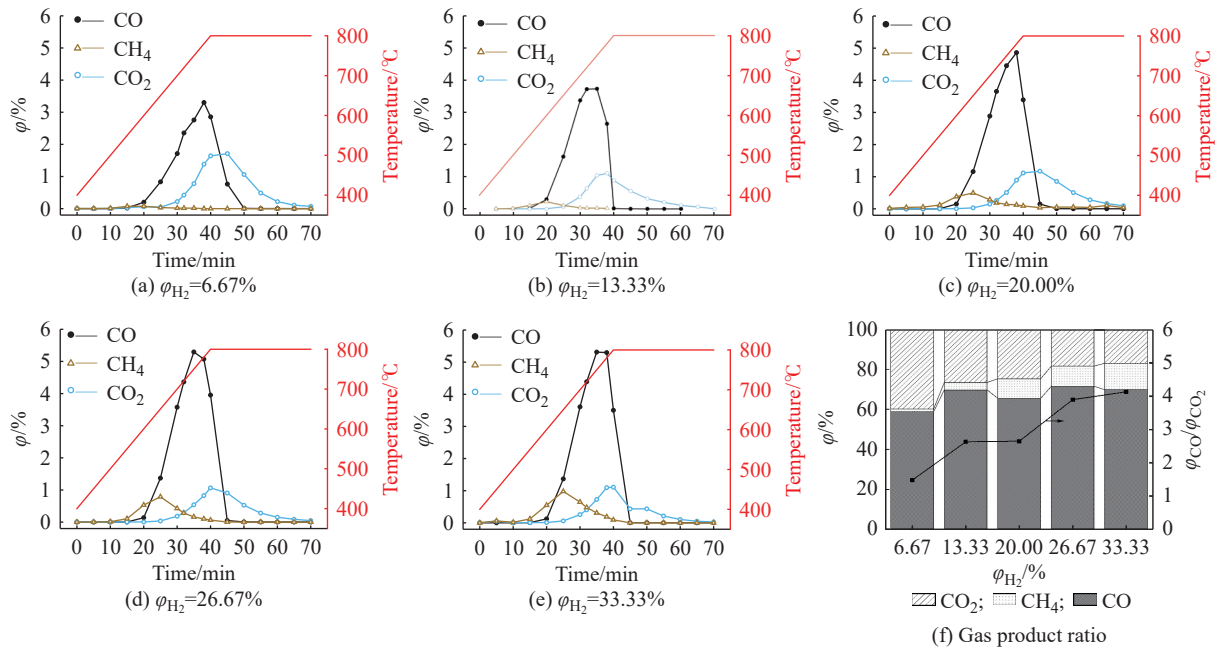
图 13 H_2 体积分数对气体产物的影响

Fig. 13 Effect of hydrogen volume fraction on gas product

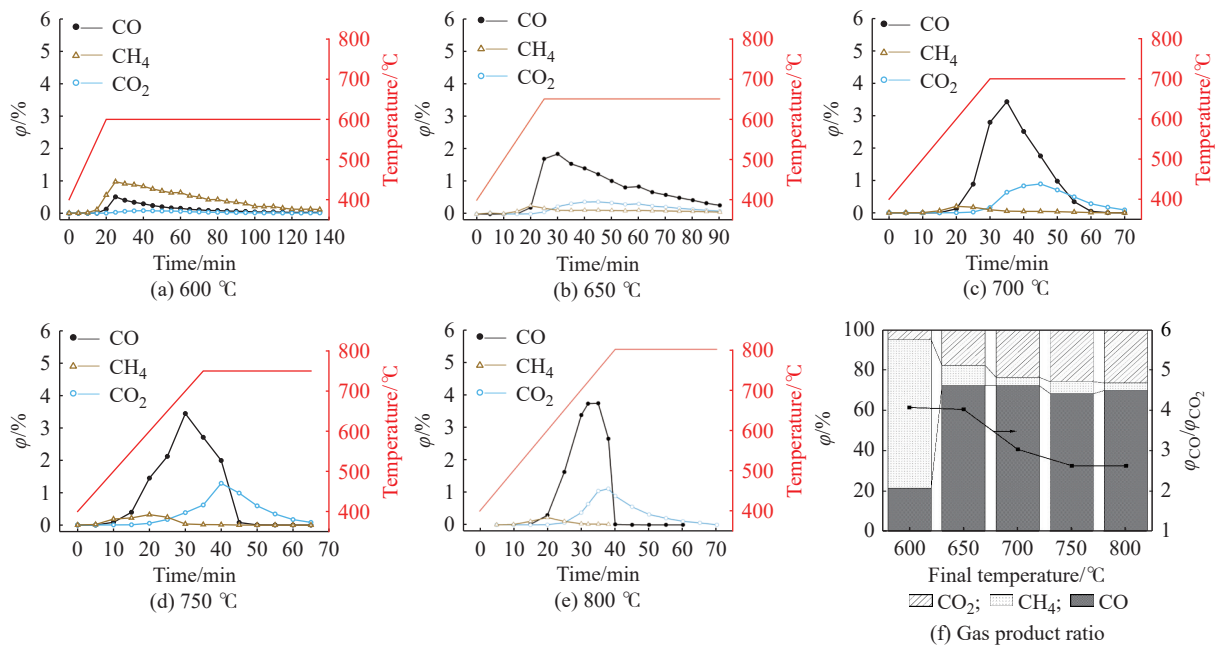


图 14 最终温度对气体产物的影响

Fig. 14 Effect of final temperature on gas product

从图 14 中可以看出,在 600 °C 的较低恒温温度下,白云石热分解产生 CO_2 的量很少,气体产物中几乎不存在 CO_2 。在此温度下,甲烷化反应剧烈,产物中 CH_4 的选择性很高(72%),而总体的反应速率较高温反应时低,CO 和 CH_4 大约在 130 min 后才降至基线含量,这说明在低温下更易进行甲烷化反应,符合文献 [25] 的报道。当恒温温度从 600 °C 升至 650 °C 时, CH_4 在总气体产物中的体积分数从 72% 骤降至 10%,甲烷化反应被明显抑制。当温度继续升高到

700 °C 时,白云石的热解加剧,此时碳酸盐加氢反应逐渐占据主导,气相产物中的 CO 含量逐渐增加。当恒温温度高于 750 °C 时, CO_2 释放速率会过快,CO 的选择性也会有所下降,这说明选取约 700~800 °C 的恒温温度是较为合适的。

2.2.8 催化剂和白云石的堆叠与混合方式影响 本文中白云石和预还原催化剂以机械掺混的方式填装在一起,而填装方式 [26] 的不同,对催化剂也有一定程度的影响。本文选取镍铝比为 0.14 的催化剂,空速

为 5000 h^{-1} , 催化剂与白云石质量掺混比为 $1:3$, 温度为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 选取 4 种叠放方式, 分别为白云石在催化剂下方, 白云石在催化剂上方, 白云石和催化剂均匀掺混和 5 层叠放, 考察白云石和催化剂的堆叠方式对白云石催化转化的影响, 结果如图 15 所示。

从图 15(a)可以看出, 白云石置于催化剂下方时, 可认为催化剂与热解气体几乎无接触, 催化剂起不到催化作用, 因此产物气体分布规律与无催化剂时基本相似, 此时 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 为 1.700, 图中出现的微量 CH_4 可能是少量热解气体在管内发生回流, 接触到了上层的催化剂, 发生了甲烷化反应。而当白云石置于催化剂上方时, 如图 15(b)所示, 可以发现 CO 的峰强度有明显的增大, CO_2 峰略有降低, 此时 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 升高至 3.100 左右, 说明碳酸盐的加氢催化还原效率明显提高。当催化剂与白云石均匀掺混时, 如图 15(c)所示, 可以发现 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 反而略有降低, Park 等^[27]也发现了这个现象, 推测原因为单一床层的催化剂相比于分散机械掺混可以更好地吸附 CO_2 , 导致 CO_2 的转化效率更高, 但是均匀掺混时, 白云石的起始热解温度有明显的降低, 由白云石置于催化剂上方时的 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 下降至白云石与催化剂混匀时的 $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 这说明白云石与催化剂充分混合时, 从降低碳酸盐催化加氢热解还原的角度来看, 仍是更为有利的。对于白云石和催化剂 5 层叠放的情况, 如图 15(d)所示, 与白云石和催化剂充分

混合时相比, 二者之间的 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 与白云石的起始热解温度均无明显差别, 进一步说明了白云石与催化剂混合的作用。这也说明, 通过采用分层堆叠的固定床反应器方式, 也可有效降低白云石的加氢催化热解还原温度。

2.2.9 催化剂固相分离及循环反应特性 由于本实验使用的 CO_2 来源于白云石热解, 释放 CO_2 有明显的窗口期且与温度有关, 需使用预先还原好的催化剂与白云石掺混进行实验。预先还原好的催化剂上存在 Ni 金属, 有强磁性, 可以利用磁力将催化剂与白云石进行分离回收, 回收后的催化剂可以进行多次循环反应。选取镍铝比为 0.14 的催化剂, 空速为 5000 h^{-1} , 白云石称取 1 g , 催化剂与白云石质量掺混比为 $1:3$, 最终的恒温温度选取为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 循环反应 10 次的结果如图 16 所示。

从图 16 可以看出, 10 次实验的气体产物分布规律的趋势基本相似, 各个气相产物的体积分数没有出现大波动, 表明催化剂在该实验条件下的热稳定性较好。从气体产物图中看出, 10 次实验的 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 出现小幅度波动, 平均值为 2.210, 第 1 次实验中 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 为 2.230, 第 10 次实验中 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 为 2.220, 并没有发生明显下降, 表明催化剂循环反应后性能较好。从图中还可以看出, 10 次实验后气体产物中 CH_4 的体积分数有明显的下降, 由第 1 次反应时的 7.597% 下降至第 10 次反应时的 0.024%, 这表明催化

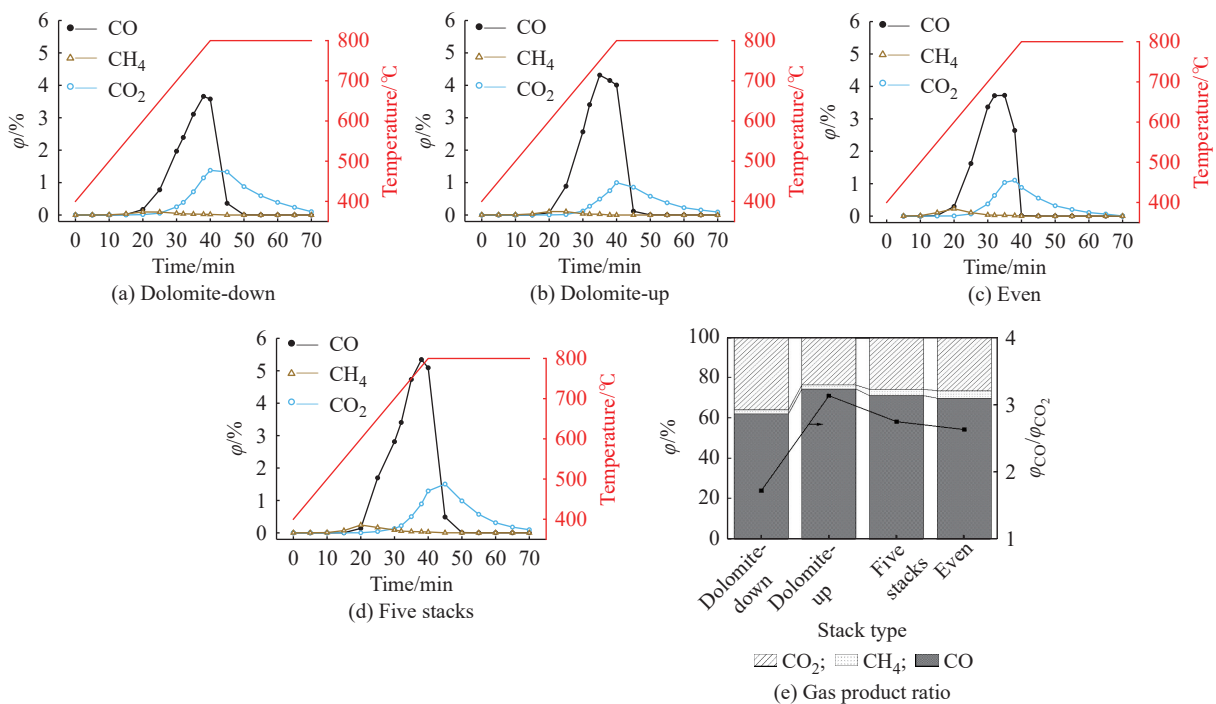


图 15 催化剂与白云石堆叠方式的影响

Fig. 15 Effect of stack type of catalyst to dolomite on gas product

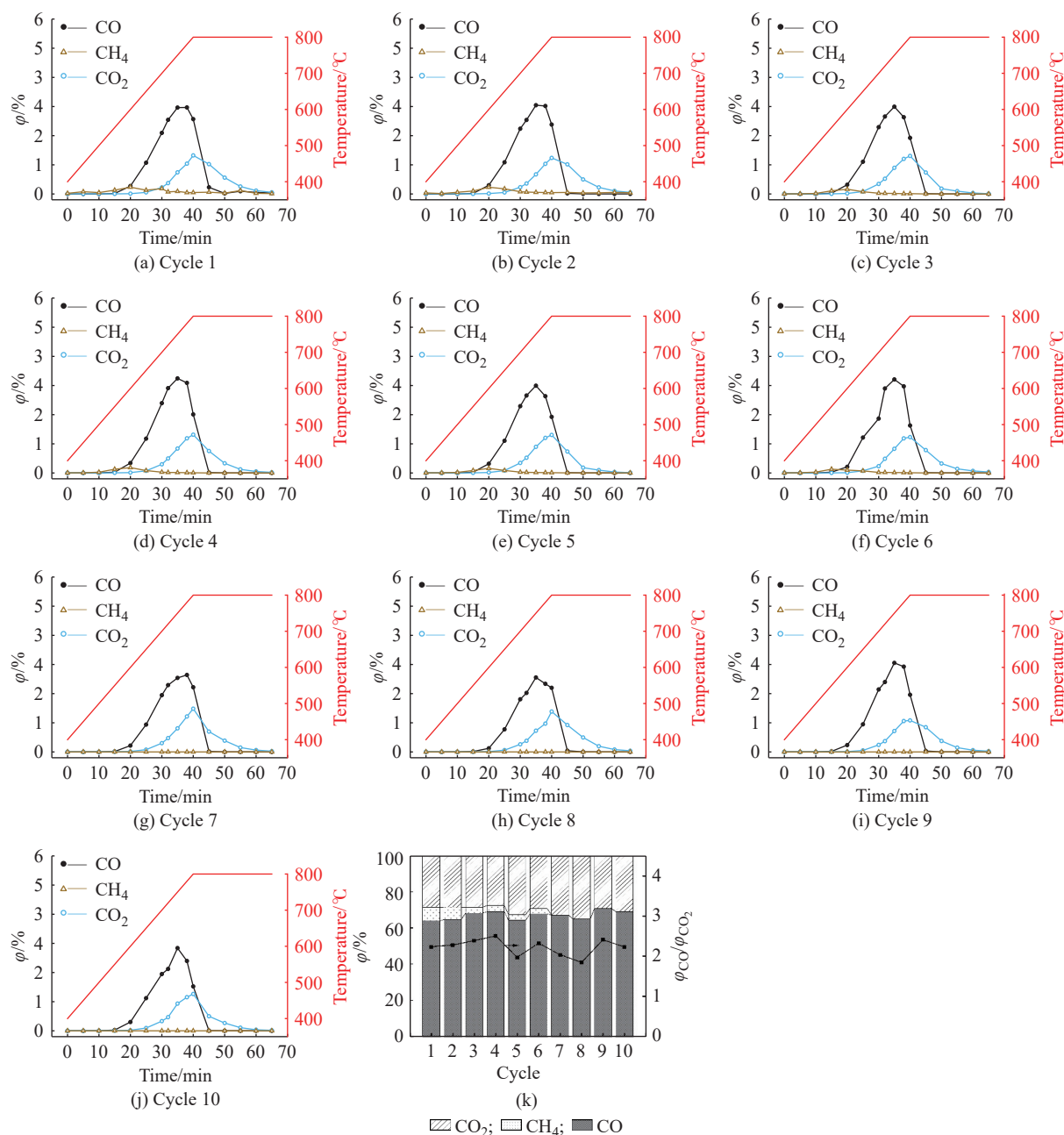


图 16 催化剂循环反应特性

Fig. 16 Characteristics of catalyst cycling reaction

剂在循环反应多次后可以有效抑制甲烷化反应的活性,从碳酸盐转化制备 CO 的角度来说是有利的。

3 结论

本文采用溶胶凝胶法制备了一系列 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂,采用 XRD、BET、H₂-TPR、TEM 等技术进行了表征。在 H₂ 气氛下,将催化剂与白云石掺混并考察了催化剂对白云石加热解还原的影响,以 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 为主要依据,探讨各参数对白云石产物的影响,结论如下:

(1) 利用溶胶-凝胶法制备的催化剂前驱体主要体现为镍铝尖晶石的特征,还原后可得到 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂。从 TEM 谱图可以明显观察到催化剂上的 Ni 金属晶粒,粒径分布总体均匀,经统计得到的最大粒径分布为 17 nm。

(2) 在无催化剂的情况下,白云石的惰性气氛热解从 600 °C 之后开始,热解最快温度为 770 °C,热解完成温度为 812 °C。H₂ 气氛下白云石的热解温度明显降低,主要产物里出现了 CO,提高 H₂ 的体积分数可以提高 CO 的选择性。

(3) 在 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂作用的情况下,白云石

加氢热解还原后气体产物中 $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ 由无催化剂时的 1.105 增加至 2.622。结果表明,最佳实验工况为:镍铝比 0.14、催化剂与白云石质量掺混比为 1:3、最终恒温温度为 750 °C、空速为 5000 h⁻¹、H₂ 体积分数为 13.33%。较多的 Ni 含量、较小的空速、较高的 H₂ 体积分数和较低的反应温度都会促进 CH₄ 生成反应,降低 CO 的选择性。催化剂可通过磁性从固体产物中分离,多次循环反应后活性未降低,且 CH₄ 生成反应得到明显抑制,证明了碳酸盐催化加氢热解还原反应流程的可行性。

参考文献:

- [1] LIU Z X, GAO M, ZHANG X M. CCUS and CO₂ injection field application in abroad and China: Status and progress[J]. *Geoenergy Science Engineering*, 2023, 229: 212011.
- [2] 苏豪, 查永进, 王眉山. CCS 与 CCUS 碳减排优劣势分析[J]. *环境工程*, 2015(S1): 1044-1047.
- [3] KONDRATENKO E V, MUL G, BALTRUSAITIS J, *et al.* Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes[J]. *Energy & Environmental Science*, 2013, 6(11): 3112-3135.
- [4] RUI Z, JI H, LIN Y S. Modeling and analysis of ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor for carbon dioxide reforming with methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(14): 8292-8300.
- [5] PORTHA J F, URIBE-SOTO W, COMMENGE J M, *et al.* Techno-economic and carbon footprint analyses of a coke oven gas reuse process for methanol production[J]. *Processes*, 2021, 9(6): 1042.
- [6] JO S B, WOO J H, LEE J H, *et al.* A novel integrated CO₂ capture and direct methanation process using Ni/CaO catalysts[J]. *Sustainable Energy Fuels*, 2020, 4(9): 4679-4687.
- [7] SUN S, ZHANG Y, LI C, *et al.* Upgrading CO₂ from simulated power plant flue gas via integrated CO₂ capture and dry reforming of methane using Ni-CaO[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 308: 122956.
- [8] GU H, SONG G, NIU M, *et al.* Sr₂CeO₄ as a robust high temperature sorbent for CO₂ capture with near 100% sorbent conversion efficiency[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 441: 135942.
- [9] GU H, GAO Y, IFTIKHAR S, *et al.* Ce stabilized Ni-SrO as a catalytic phase transition sorbent for integrated CO₂ capture and CH₄ reforming[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(6): 3077-3085.
- [10] 付立娟, 杨勇, 卢静华, 等. 水泥工业碳达峰与碳中和前景分析[J]. *中国建材科技*, 2021, 30(4): 80-84.
- [11] 尹倩, 宋慧婷, 徐明, 等. 碳酸盐炼制共热耦合甲烷干重整制高附加值化学品发展展望[J]. *物理化学学报*, 2023, 39(3): 7-15.
- [12] 徐明, 邵明飞. 电解水制氢耦合碳酸盐还原展望[J]. *化工进展*, 2022, 41(3): 1121-1124.
- [13] BELETE T T, VAN DE SANDEN M C M, GLEESON M A. Performance of transition metal-doped CaCO₃ during cyclic CO₂ capture-and-release in low-pressure H₂O vapour and H₂O plasma[J]. *Sustainable Materials and Technologies*, 2020, 25: e00163.
- [14] SUFFREDINI D F P, THYSSEN V V, DE ALMEIDA P M M, *et al.* Renewable hydrogen from glycerol reforming over nickel aluminate-based catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2016: 96-104.
- [15] BAKTASH E, LITTLEWOOD P, SCHOMÄCKER R, *et al.* Alumina coated nickel nanoparticles as a highly active catalyst for dry reforming of methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 179: 122-127.
- [16] CAO X, HAN Y F, PENG C, *et al.* A review on the water-gas shift reaction over nickel-based catalysts[J]. *ChemCatChem*, 2022, 14(16): e202200190.
- [17] MIRYAM, GIL-CALVO, CRISTINA, *et al.* Effect of Ni/Al molar ratio on the performance of substoichiometric NiAl₂O₄ spinel-based catalysts for partial oxidation of methane[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 209: 128-138.
- [18] 萧蕙. 甲烷干重整耦合反应强化碳酸钙分解研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2020.
- [19] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, *et al.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051-1069.
- [20] MORALES-MARÍN A, AYASTUY J, IRIARTE-VELASCO U, *et al.* Nickel aluminate spinel-derived catalysts for the aqueous phase reforming of glycerol: Effect of reduction temperature[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 931-945.
- [21] 陈永弟. 白云石的热分解规律及其应用[D]. 吉林: 吉林大学, 2012.
- [22] CAI W K, LIU J H, ZHOU C H, *et al.* Structure, genesis and resources efficiency of dolomite: New insights and remaining enigmas[J]. *Chemical Geology*, 2021, 573: 120191.
- [23] RELLER A, PADESTE C, HUG P J N. Formation of organic carbon compounds from metal carbonates[J]. *Nature*, 1987, 329(6139): 527-529.
- [24] GAO X Y, GE Z Y, ZHU G Y, *et al.* Anti-coking and anti-sintering Ni/Al₂O₃ catalysts in the dry reforming of methane:

- Recent progress and prospects[J]. *Catalysts*, 2021, 11(8): 1003.
- [25] CHEN Y, LI M, LI Z, *et al.* Efficient syngas production via CO₂ reforming and electroreduction reactions through catalyst design[J]. *Energy Conversion and Management*, 2022, 265: 115744.
- [26] TAWALBEH M, JAVED R M N, AL-OTHMAN A, *et al.* The novel contribution of non-noble metal catalysts for intensified carbon dioxide hydrogenation: Recent challenges and opportunities[J]. *Energy Conversion and Management*, 2023, 279(22): 116755.
- [27] PARK S J, BUKHOVKO M P, JONES C W. Integrated capture and conversion of CO₂ into methane using NaNO₃/MgO+Ru/Al₂O₃ as a catalytic sorbent[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 130369.

Characteristics of Carbonate Hydrogenation Pyrolysis Reduction Reaction Based on Nicked Aluminum Catalyst

DOU Benhao, DU Jinbiao, HU Zhaoyi, ZHOU Fan, DAI Lina, GAO Yunfei, WANG Fuchen

(Institute of Clean Coal Technology, School of Resources and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: In this study, using dolomite as a representative carbonate mineral, the catalytic hydrogenation and thermal decomposition reduction process of carbonates under a hydrogen gas atmosphere were explored by mechanically mixing Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst with dolomite. The effects of $n_{\text{Ni}}/n_{\text{Al}}$, blending ratio, gas velocity, hydrogen concentration, reaction temperature, and stacking method of catalyst and magnesite on the reaction performance were investigated. The results showed that the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst could significantly improve the conversion efficiency of carbonates, and $\varphi_{\text{CO}}/\varphi_{\text{CO}_2}$ in the gas products increased from 1.105 without the catalyst to 2.622 with the catalyst. However, excessive nickel content, high hydrogen concentration, and low reaction temperature all promoted the formation of CH₄ and reduced the selectivity of CO. The use of magnetism for the separation of catalyst and solid products was employed to enable multiple cycles of reactions, and the catalyst maintained its activity and selectivity after multiple cycles.

Key words: CO₂ utilization; Ni-based catalyst; dolomite; carbonate hydrogenation pyrolysis reduction; catalyst recycle

(责任编辑: 李娟)