

活性炭催化分解甲烷制氢研究进展

杨德敏

(华能满洲里煤化工有限责任公司,内蒙古 满洲里 021400)

摘要:综述了国内外活性炭催化甲烷制氢的研究进展,主要集中在活性炭的纹理特征和表面化学性质对催化甲烷性能的影响,活性炭失活机理。煤作为活性炭前体和热源,由于研究时间不长,有许多进一步发展的空间,今后,可以将重点放在活性炭颗粒表面发生的化学反应机理以及甲烷分解和活性炭重新活化的机理等方面,从而优化活性炭的性质和操作参数,在活性炭催化甲烷制氢机理方面有所突破。

关键词:活性炭;催化;分解;甲烷;制氢

中图分类号:TQ116.6

文献标识码:A

文章编号:1006-6772(2010)02-0084-05

随着石油资源的日益枯竭,为解决能源短缺和燃油所带来的温室气体排放而引起的环境污染问题,开发洁净廉价的燃料替代石油已成为各国竞相研究的热点。氢气是一种理想的洁净燃料,其燃烧产物只有水,具有能量密度高、可储存、可运输、无污染等优点,因此,世界各国都在集中力量发展洁净氢能技术,随着以燃料电池为代表的各种氢能利用技术的迅猛发展,未来人类对氢的需求量将大幅度上升。氢能作为一种高效、清洁的替代能源已经越来越受到重视,21世纪人类将迈入氢经济时代^[1-2]。

氢能是一种二次能源,在地球上自然氢的存在极少,因此必须将含氢物质分解才能得到氢。目前,制氢的方法主要有电解水法、光解水法和碳及碳氢化合物制合成气法等。其中,电解水法的成本高,光解水法尚处于研究阶段,碳及碳氢化合物制合成气法以其成本低和技术成熟成为当前大规模制氢最常用的方法^[3]。

1 甲烷制氢技术

温室气体特别是 CO₂ 的排放所引起的气候变化,已成为社会所关注的焦点。中国目前 CO₂ 排放量仅次于美国居世界第 2 位。虽然人均数值不高,

但由于拥有庞大的人口,在 2001 ~ 2025 年间,中国的 CO₂ 排放量将从西欧国家总排放量的 88 % 上升到 167 %,从美国排放量的 53 % 上升到 82 %。未来一个时期内,中国能源的发展将面临全球减排温室气体呼声的压力^[4,5]。

天然气制氢是化石燃料制氢工艺中最经济合理的方法,以甲烷为原料制备氢气的工艺在当前发挥着重要的作用。目前,应用最广泛的大规模制氢技术是天然气水蒸汽重整(SMR),该工艺虽然生产技术较为成熟,但该过程会产生 CO₂,因此需要增加 CO₂ 捕获和储存装置,这会使制氢的成本提高 20 % ~ 50 %^[6-7],此外,能量消耗大以及不确定的长期的 CO₂ 储存问题都是该制氢技术的缺点;甲烷催化部分氧化法过程能耗低,可采用大空速操作,无需外界供热,可避免使用耐高温的合金钢管反应器,采用极其廉价的耐火材料堆砌反应器即可,装置的固定投资明显降低,但尚未见到该技术工业化的相关报道;甲烷自热重整工艺是一种新型制氢方法,其基本原理是在反应器中耦合了放热的甲烷部分氧化反应和强吸热的甲烷水蒸气重整反应,反应体系本身可实现自供热^[8]。传统的制氢方法如水蒸气甲烷重整(SRM),甲烷部分氧化(POM),甲烷自热

收稿日期:2010-01-08

作者简介:杨德敏(1961—),男,内蒙古扎兰屯人,高级工程师,主要从事矿山地下采煤、煤化工等方面的研究工作。

重整(ATR)等在生成氢气的同时产生大量的CO,从合成气中除去CO不仅使反应复杂化,而且降低了经济效益。所以,目前正在探索其它无CO生成的制氢方法^[9]。

直接由天然气催化裂解生成纯氢和碳成为一种新的选择,这是连接化石燃料和可再生能源之间的过渡工艺过程。值得一提的是甲烷的高温分解已经不是新的反应,它作为制备炭黑的方法已经被运用几十年了,在这种反应中,氢气用作辅助燃料。甲烷分解反应是温和的吸热反应,生成1摩尔H₂所要消耗的能量为37.8 kJ,小于甲烷水蒸汽重整反应所要消耗的能量(63.3 kJ)。此反应需要的能量较小,小于甲烷燃烧放出热量的10%,此反应不需要WGS过程和CO₂除去过程,大大简化了反应过程,而且此反应的主产物是氢气,副产物为纯碳^[10]。甲烷热分解都是在较高的温度下进行,使用催化剂可降低反应的温度,提高反应过程的动力。使用催化剂分解甲烷的过程通常被称为TCD(thermocatalytic decomposition of natural gas)。目前,有人研究用不同的催化剂来降低甲烷分解的温度,Ni、Fe、Co、Pd等金属催化剂已经被广泛用于甲烷分解反应,但生成的碳沉积在催化剂表面易使催化剂失活,催化剂的再生和分离都比较困难,因此,一般情况下将催化剂与产生的碳一起收集^[11]。在相关的文献中,除去积碳的方法有燃烧法和水蒸气法。这两种方法生成的CO₂量不比SMR方法少,从而使生成的H₂被CO₂污染。所以通过甲烷分解反应制氢还需要进一步研究和发展。

近几年,国外一些学者提出用碳基催化剂(活性炭)代替传统的金属催化剂^[12],碳基催化剂相对于金属催化剂有如下几个优点:(1)原料适应性广,且不存在硫中毒问题;(2)价廉(成本低);(3)反应过程产生的碳可以作为催化剂的前体。因此,使用碳基催化剂催化分解甲烷具有良好的发展前景。

2 活性炭的催化性质

活性炭是用烟煤、褐煤、果壳或木屑等原料经炭化、活化制成的黑色多孔颗粒,由微晶炭和无定型炭构成,还有数量不等的灰分。其最大的特点是具有发达的孔隙结构和巨大的比表面积(500~3000 cm²/g),吸附性能良好。作为一种优良的吸附剂具有独特的孔隙结构,按IUPAC分:微孔(<2.0 nm)、过渡孔(2~50 nm)和大孔(>50 nm)和表面官能团(如羧基、羰基、羟基、内酯基等),对气体、溶

液中的有机或无机物质以及胶体颗粒等有很强的吸附能力,具有足够的化学稳定性、机械强度及耐酸、耐碱、耐热、不溶于水和有机溶剂,使用失效后容易再生等优点,在各行各业有着广泛而重要的应用^[13-14]。

活性炭本身具有各种催化活性,可单独作催化剂使用。活性炭作为接触催化剂可用于各种裂解、异构化、聚合、氧化和卤化反应。活性炭的催化活性是由于炭的表面和表面化合物以及其它物质,特别是灰分的作用。由于活性炭有较大的比表面积,以及它的孔隙结构特性和表面化学性质等,对催化剂的活性、选择性和使用寿命都有重大影响^[15]。

活性炭失效时,可以用各种方法进行再生,使其恢复原来的吸附能力,再用于生产。活性炭一般能进行多次反复再生,如果在合适的条件下再生时,它的吸附性能和催化性能不会显著降低^[16]。

裂解催化剂在使用过程中不可避免要发生积碳,致使催化剂失活。积碳是催化剂失活的一个重要因素,X射线研究指出,积碳多为类石墨结构。

迄今为止,对积碳的动力学及其它宏观方面进行过许多研究,曾得到著名的Voorhies方程,这一方程描述的是催化剂上的积碳量与反应时间的关系

$$C_c = At^n$$

其中C_c代表催化剂上的积碳浓度,n和A是常数,t是反应时间。

一般认为,催化剂的酸性过强利于积碳的发生,可能是因为过强的酸中心形成的正碳离子较稳定地留在催化剂表面上不易脱附而发展为积碳;催化剂中外来的化学杂质,如铁、铜等促使积碳的产生;裂解原料的种类与积碳有关,含芳烃的原料容易积碳,若是烷烃,分子量大的比分子量小的容易积碳,烯烃比烷烃容易积碳,在裂化过程中,小于C₆的烯烃是积碳的主要来源,芳烃的烷基化和氢转移反应有利于积碳的产生^[17]。

3 活性炭催化甲烷制氢

活性炭催化甲烷制氢是近几年来才开始兴起的,并以其独特的优势日益成为研究的热点。

Muradov研究了30多种不同的炭样,包括活性炭、炭黑、纳米结构碳、玻璃质碳、石墨等,分析了它们在甲烷分解反应中的催化行为。提出:碳的催化行为主要取决于它们的来源、结构和比表面积,并指出通常情况下,不规则形态的碳比规则形态的碳具有更好的催化活性^[12]。Kim等分析了几种自制

的活性炭作为甲烷分解的催化剂,发现它们具有相同的失活方式,且初始活性与比表面积或灰分之间无明显的规律可循^[18]。

Muradov 用两个参数来表征每个碳样: K_m^0 ——初始活性, K_m^1/K_m^0 ——催化剂有效因子,其中 K_m^1 为反应进行 1 h 后的甲烷分解率。除空速之外,甲烷转化率主要取决于活性炭的性质^[19-21]。

3.1 活性炭自身性质与催化甲烷制氢之间的关系

(1) 纹理特征(textural properties)

为了评价活性炭在催化甲烷制氢过程中的行为特征,不仅要考虑甲烷的初始转化率,长期的转化率也应该考虑。Moliner 等考察甲烷初始转化率(一定温度下)与未反应的活性炭 BET 比表面积之间的关系,结果表明,不同比表面积的样品呈现出大致相同的最初转化率;甲烷的长期转化率用催化剂失活前所积聚的总碳量来评价,结果表明,较大比表面积的活性炭具有较高的长期转化率和有效因子。活性炭的其它特性有助于解释它的结构特征和长期催化效率之间的关系。用 CO_2 吸附等温线和 N_2 吸附等温线所计算出来的孔容比与活性炭的孔径分布有关: $V_{\text{N}_2}/V_{\text{CO}_2}$ 越高,说明微孔和中孔在整个孔容中所占的比例越大^[22]。

(2) 表面化学性质

活性炭的特性不仅取决于它的比表面积,而且表面化学性质也起着非常重要的作用。活性炭的表面化学性质主要是指活性炭表面的化学官能团,可分为含氧官能团和含氮官能团。

在活性炭催化甲烷制氢的过程中,位于活性炭表面的含氧官能团有很好的反应活性,在反应第一阶段起决定性作用。产生两种反应机理:(a) 活性炭表面的含氧官能团直接与甲烷分子反应,就象一个部分氧化反应一样;(b) 从表面释放出来的 CO 和 CO_2 基团成为反应活性点。这两种反应机理,甲烷转化率均与活性炭表面的含氧官能团有关。研究表明,甲烷的最初转化率更多的取决于表面含氧基团的浓度而不是表面积,而用总积碳量所定义的长期活性与含氧基团的浓度不相关。Kim 等人提出,甲烷分解是通过催化剂表面活性点的甲烷分子游离吸附而产生的^[18]。这意味着活性炭的活性表面(或活性点)仅占整个表面的一部分;不同活性炭的活性表面是不同的。因此控制反应最初阶段转化率的活性点是表面含氧基团。

化学官能团作为活性中心决定了活性炭表面

的化学性质,而活性炭表面官能团的数量和种类主要是取决于生产活性炭的原材料,因此对成品活性炭进行改性处理以改善其催化性能具有一定意义。活性炭表面化学性质的改性可以从氧化改性、还原改性、酸碱处理改性、负载金属改性、酸碱改性等方面进行^[23]。

3.2 活性炭失活机理

活性炭失活是由于活性炭表面结构从反应前的活性状态到反应后的非活性状态的变化所引起的,该机理在反应第一阶段占主导地位,表面含氧官能团随之减少。然而,活性炭长期的失活性能与表面含氧官能团浓度并不相关,因此,长期的失活性能取决于沉积碳的特征。Moliner 等人用 XRD、XPS 和拉曼光谱对活性炭反应前后可能发生的结构变化进行分析。研究表明:用 XPS 分析反应前后活性炭样品的碳和氧的 1s 轨道,没有明显的差异,反应后活性炭样品中的氧浓度呈明显减小趋势。拉曼光谱显示,反应前后活性炭样品的 D 和 G 波段的宽度和相对强度以及典型的含碳物质无明显差异。XRD 分析结果同样显示反应前后样品没有实质性的结构变化,这些结果表明:活性炭失活机理与活性炭的结构变化无关,而与反应过程中所产生的无活性的沉积碳所引起的吸附甲烷有效面积的损失有关^[24]。

活性炭失活机理是基于不断严重的碳沉积阻塞活性炭孔道。无孔的沉积碳是在活性炭表面孔道口形成的,这样,多孔的未反应的活性炭在反应过程中不断地转变成无孔而失活。同时活性炭的失活机理不仅取决于沉积碳的碳量,而且也明显取决于活性炭容纳沉积碳的能力,这种能力和实验条件有关。

(a) 分子筛作用:该作用与活性炭孔道口的沉积碳阻塞有关。随着碳沉积的不断进行,活性炭表面的孔道口越来越少,使得孔内面积不能用于甲烷的吸附;(b) 有效的扩散作用:该作用与甲烷分子在最小的孔道中的扩散率有关。随着温度的增加,扩散率增加,甲烷在孔道中的分解作用加强。因此,在较高的温度下,甲烷分解主要发生在孔道内部,活性炭的表面积主要位于孔道内部。

孔径分布的差异解释了活性炭长期反应特性的差异。 $V(\text{CO}_2)$ 代表狭窄的微孔(窄幅小于 5 nm)内的体积,而 $V(\text{N}_2)$ 代表宽的微孔和中孔内的体积。微孔中的质量传输限制要比中孔强,因此,活性炭的催化活性在多微孔的样品中失活的比较快。

同时,化学活化法比水蒸气活化法产生更多的中孔和大孔。

3.3 用煤作为活性炭的前体和热源

在一个工业规模的 TCD 单元中,反应过程所产生的部分碳可以被重新活化后再进入分解反应器。重新活化在一个单独的加热器中进行,在这里部分碳被燃烧来提供反应所需的热量。有人提出可以用廉价的煤代替这部分循环碳,煤部分被燃烧,部分被活化,来替代甲烷分解产生的高品质碳。煤中硫的存在是关注的焦点。因为在活化过程中部分硫会释放出来,此外,烟道气也需要净化。残余的硫进入分解反应器,因为 H_2 的存在,在反应器内以 H_2S 的形式脱除。Muradov 等人提出, H_2S 在 $800 \sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 不会对活性炭的催化活性和稳定性有影响,活性炭催化剂可以在硫化物中存在^[25-26]。Kim 等人指出灰分对活性炭的催化活性无显著影响^[18]。

煤基催化剂有一个可以接受的最初反应速率,但它们失活较快。相对于低的转化率我们更关心高的沉积碳/甲烷比而引起的高的催化剂失活速率。此外,煤灰和一些煤中残余硫会和反应生成的碳混合在一起,使碳的品质下降,价格降低,因此,还需要对该技术从经济性和可行性方面进行研究。

4 结 论

(1)用活性炭催化甲烷制氢低成本高环保;

(2)活性炭的表面化学性质和孔径分布对甲烷初始转化率和活性炭失活起重要作用。表面含氧基团含量高的微孔活性炭呈现出高的初始转化率,但失活速度很快;与之相比,具有高的比表面积 of 过渡孔活性炭呈现出相对稳定的氢产率,且失活较慢。

(3)甲烷的最终转化率与活性炭的表面化学性质有关,取决于活性炭表面的含氧基团的浓度,而不是比表面积。

(4)反应过程中生成的沉积碳催化活性低,需要对其进行活化处理,以产生过渡孔。

尽管有上述研究成果,但仍然需要对活性炭催化甲烷制氢进行进一步研究,重点研究发生在碳颗粒表面的化学反应机理以及甲烷分解和催化剂重新活化的机理,从而优化碳颗粒的性质和操作参数,在活性炭催化甲烷脱碳机理方面有所突破。

参考文献:

[1] 杰瑞米·里夫金氢经济[M]. 龚莺译. 海口:海南出版

社, 2003.

- [2] 王健,武增华,邱新平,氢经济开创绿色能源新时代[J]. 环境保护, 2004, 9: 52-55.
- [3] 吴川,张华民,衣宝廉,化学制氢技术研究进展[J]. 化学进展, 2005, 17(3): 423-429.
- [4] 毛宗强. 氢能及其近期应用前景[J]. 科技导报, 2005, 23(2): 34-38.
- [5] 肖云汉,张士杰. 煤炭多联产技术和氢能技术[J]. 华北电力大学学报, 2004, 31(6): 5-9.
- [6] Hard D, Frend P, Smith A, Hydrogen today and tomorrow, IEA GHG Programme, April 1999, ISBN 1 898373248.
- [7] CO₂ abatement by the use of carbon-rejection processes, IEA GHG Report PH3/36, February, 2001.
- [8] 李文兵,齐智平. 甲烷制氢技术研究进展[J]. 加工利用与安全环保, 2005, 25(2), 165-169.
- [9] 许珊,王晓来,赵睿. 甲烷催化制氢气的研究进展[J]. 化学进展, 2003, 15(2): 141-150.
- [10] Otsuka K, Mito A, Takenaka S, et al. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26: 191.
- [11] Aiello R, Fiscus J E, Zur L H C, et al. Hydrogen production via the direct cracking of methane over Ni/SiO₂: catalyst deactivation and regeneration. Appl Catal A: Gen, 2000, 192: 227-234.
- [12] Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon. Catal Commun, 2001, 2: 89-94.
- [13] 张文辉,王岭,李书荣,我国活性炭技术与标准化发展[J]. 煤质技术, 2005, 6.
- [14] 张文辉,阎文瑞,刘春兰. 国外活性炭应用及我国活性炭发展趋势[J]. 煤, 2001, 4: 10-13.
- [15] 黄律先. 木材热解工艺学[M]. 北京:中国林业出版社, 1996.
- [16] 刘守新,王岩,张世润,活性炭再生技术研究[J]. 东北林业大学学报, 2001, 29(3): 54-57.
- [17] 李荣生. 催化作用基础[M]. 北京:科学出版社, 1990.
- [18] Kim M H, Lee E K, Jun J H, et al. Yoon K J, Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons; kinetic study, International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29: 187-193.
- [19] Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: an application for decarbonization of fossil fuels. Int J Hydrogen Energy, 2001, 26: 1165-1175.
- [20] Muradov N, Smith F, Raissi A T. Catalytic activity of Carbons for methane decomposition reaction. Catalysis Today, 2005, 102-103: 225-233.
- [21] Muradov N, Chen Z, Smith F. Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decom-

- position of methane in a fluidized bed of carbon particles. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30: 1149 – 1158.
- [22] Moliner R, Suelves I, Lazaro M J, et al. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30: 293 – 300.
- [23] 刘成,高乃云,黄廷林. 活性炭的表面化学改性研究进展, *净水技术*, 2005, 24(4): 50 – 52.
- [24] Moliner R, Suelves I, Lazaro M J, et al. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over carbonaceous materials, *Proceedings of the International Conference on Carbon, Carbon, 2003, Oviedo, Julio 2003, ISBN 84-607-8305-7.*
- [25] Muradov N, Smith F, US DOE hydrogen and fuel cell merit review meeting, Berkeley, May, 19, 2003.
- [26] Lee K K, Han G Y, Yoon K J, et al. Thermocatalytic hydrogen production from the methane in a fluidized bed with activated carbon catalyst. *Catalysis Today*, 2004, 93-95: 81 – 86.

Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbon

YANG De-min

(*Huaneng Manchuria Coal Chemical Co., Ltd., Manchuria 021400, China*)

Abstract: Introduce the developing trend of the technique of production hydrogen from catalysis methane decomposition over activated carbon abroad. Mainly concentrate on the influence of texture of activated carbon characteristics and surface chemical properties and its deactivation mechanism. Focus on the chemical reaction mechanism reacted on the surface of activated carbon and mechanism of methane dissociation as well as carbon reactivation. Optimize the nature and the operational parameters of activated carbon and strive for breakthrough in the mechanism of production hydrogen from catalysis methane decomposition over activated carbon.

Key words: activated carbon; catalysis; decomposition; methane; hydrogen production

(上接第 40 页)

Study on computational method

WU Yan, ZHANG Xiao-jing, DU Shu-feng

(*Beijing Research Institute of Coal Chemistry, China Coal Research Institute, Beijing 100013, China*)

Abstract: Coal direct liquefaction solvents were examined with $^1\text{H-NMR}$, elemental composition, molecular, density, diopeter, etc. The average structural parameters of liquefaction solvent were calculated respectively by means of n-d-M method and Brown-Lander's method. The results show great difference between the above two methods for pre-hydrated solvents, the calculating error is little between these two kinds of methods for hydrated solvents. The average parameters of n-d-M method were modified to suit for liquefaction solvent, veracity of the formulas were validated.

Key words: coal direct liquefaction solvent; structural parameters; n-d-M method