

MgO 对 NiMgAlCa 复合催化剂结构及吸附强化制氢性能的影响

许凯,王世东,荆洁颖,刘璐,冯杰,李文英

(太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西太原 030024)

摘要:CO₂吸附强化甲烷水蒸气重整制氢工艺大规模应用的关键技术之一是开发一种具有高催化和吸附能力的复合催化剂。采用共沉淀法制备了系列不同 MgO 添加量的 NiMgAlCa 复合催化剂,探究了 MgO 添加量对 NiMgAlCa 复合催化剂结构及 CO₂吸附强化甲烷水蒸气重整制氢性能的影响。研究发现,少量 MgO 的添加可显著提高 NiMgAlCa 复合催化剂的活性。在 CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整反应过程中,MgO 添加质量分数为 1%的复合催化剂可获得高体积分数的 H₂(98.7%),CH₄转化率达 96.5%。制氢性能的提高归因于 MgO 的添加,赋予了 NiMgAlCa 复合催化剂中活性组分 Ni 和载体之间适当的相互作用,同时复合催化剂高的比表面积(42.5 m²/g)提供了更多的反应活性位点,增强了复合催化剂对 CO₂的吸附能力;而小粒径的活性组分 Ni(13.2 nm)提升了复合催化剂的抗烧结能力,赋予了复合催化剂优越的稳定性。

关键词:制氢;复合催化剂;MgO;NiMgAlCa;CO₂吸附强化

中图分类号:TQ52

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2022)01-0148-07

Influence of MgO on the structure and adsorption-enhanced hydrogen production performance of NiMgAlCa composite catalyst

XU Kai, WANG Shidong, JING Jieying, LIU Lu, FENG Jie, LI Wenying

(State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract:One of the key technologies for the large-scale application of CO₂ sorption-enhanced methane steam reforming process for hydrogen production is the development of a composite catalyst with high catalytic and adsorption capacities. In this study, a series of NiMgAlCa composite catalysts with different MgO addition were prepared by co-precipitation method, and the influence of MgO addition on the structure of NiMgAlCa catalyst and its CO₂ enhanced sorption methane steam reforming performance were investigated. It is found that MgO addition can significantly improve the activity of the NiMgAlCa composite catalysts. In the CO₂ sorption-enhanced CH₄/H₂O reforming reaction, the as-synthesized composite catalysts can obtain a high volume fraction of H₂(98.7%) and a CH₄ conversion of 96.5% when MgO addition was 1%. The improved hydrogen production performance was ascribed to the addition of MgO, which endowed the composite catalyst a proper interaction between the active component Ni and the carrier in the NiMgAlCa composite catalyst. Meanwhile the higher specific surface area of the composite catalyst (42.5 m²/g) provides more active sites and enhances CO₂ sorption. The small Ni particle size (13.2 nm) enhances the anti-sintering capacity of the composite catalyst, endowing the composite catalyst superior stability.

Key words:hydrogen production; composite catalyst; MgO; NiMgAlCa; CO₂ sorption enhancement

0 引言

1994 年 HAN 和 HARRISON^[1]首次提出 CO₂吸

附强化 CH₄/H₂O 重整制氢(Sorption Enhanced Steam Methane Reforming, SESMR)工艺的概念,其主要思想是在传统 CH₄/H₂O 重整制氢工艺的重整反

收稿日期:2021-05-08;责任编辑:常明然 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.21050802

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1906804-03)

作者简介:许凯(1997—),男,山西临汾人,硕士研究生。E-mail:xukai0562@link.tyut.edu.cn.通讯作者:荆洁颖(1985—),女,山西襄汾人,教授,博士。E-mail:jingjieying@tyut.edu.cn

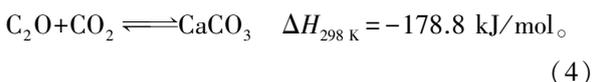
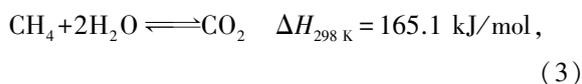
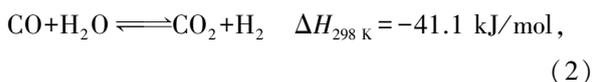
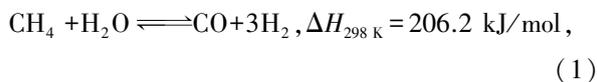
引用格式:许凯,王世东,荆洁颖,等.MgO 对 NiMgAlCa 复合催化剂结构及吸附强化制氢性能的影响[J].洁净煤技术,2022,28(1):148-154.

XU Kai, WANG Shidong, JING Jieying, et al. Influence of MgO addition on the structure and adsorption-enhanced hydrogen production performance of NiMgAlCa composite catalyst[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(1): 148-154.



移动阅读

反应器中添加 CaO, 反应生成的 CO₂ 被 CaO 原位吸附, 使反应向生成 CO₂ 的方向移动, 进一步提高甲烷的转化率和产物中 H₂ 体积分数, 其主要的反应方程式如下:



CO₂ 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢通过原位移除 CO₂ 实现了低成本制高纯氢气^[2-4]。其产业化的关键技术之一在于具有高催化和吸附能力复合催化剂的开发^[5-9]。与催化剂和吸附剂的简单机械混合^[10-14]相比, 复合催化剂的传质距离和传质阻力更小, 理论上更接近原位催化吸附, 具有潜在的高制氢活性。但实际上, 复合催化剂在循环使用过程中仍存在因活性组分烧结、CO₂ 吸附容量下降导致的制氢效率下降的问题, 严重影响了该工艺的产业化进程。

笔者课题组前期工作确定了以类水滑石结构为前驱体的 NiAlCa 复合催化剂制备过程中最佳 Ca/Al 物质的量比^[15]和焙烧温度^[16]。当 Ca/Al 物质的量比为 3、焙烧温度为 700 °C 时, 制备的复合催化剂多次循环后 CO₂ 吸附容量为 3.05 mmol/g、甲烷转化率为 94%、制氢浓度为 96%。在此情况下若需进一步提高复合催化剂的制氢性能, 可通过添加助剂来实现。王璐璐^[17]通过添加 ZrO₂ 助剂对 NiAlCa 复合催化剂进行改性, 结果表明相比不添加 ZrO₂ 助剂的 NiAlCa 复合催化剂, 添加 ZrO₂ 有效抑制了 NiAl₂O₄ 尖晶石的生成, 显著提高了复合催化剂的循环稳定性。贺隽^[18]考察了添加 La₂O₃ 对 NiAlCa 复合催化剂稳定性的影响, 结果表明助剂 La₂O₃ 的添加不但能提高活性组分 Ni 的金属分散度, 降低 Ni 颗粒尺寸, 还能提高复合催化剂的孔容, 减少 CaCO₃ 的烧结, 进而提高了 NiAlCa 复合催化剂的循环稳定性。通过文献调研^[7,10,19-21]发现, MgO 具有一定的给电子能力和弱碱性, 这使得 MgO 易给予反应物电子, 从而提高复合催化剂对反应物的活化能力, 同时借助 MgO 的弱碱性可促进复合催化剂对 CO₂ 的吸附, 从而提高复合催化剂的 CO₂ 吸附性能。此外, MgO 还能与 Ni 形成 Ni-Mg 固溶体^[22], 辅助 Ni 分散, 有

利于提高 Ni 的分散性和复合催化剂的活性比表面积, 减小 Ni 的晶粒尺寸, 进而提高催化剂的抗烧结能力。

笔者采用共沉淀法制备了系列不同 MgO 添加量的 NiMgAlCa 复合催化剂, 考察了 MgO 添加对 NiMgAlCa 复合催化剂结构及 CO₂ 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢性能的影响。

1 试验

1.1 复合催化剂的制备

称取一定量的 Na₂CO₃ 和 NaOH 溶于一定量超纯水中配成沉淀剂, 记为溶液 A; 再称取一定量的 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O、Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 和 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (Ni 的质量分数为 15%, Ca/Al 物质的量比为 3) 溶于一定量超纯水中配成金属离子盐溶液, 记为溶液 B; 将上述溶液分别搅拌溶解 30 min, 再将溶液 B 的温度升至 70 °C, 然后将溶液 A 快速倒入溶液 B 中, pH 控制在 9~10, 在 96 °C 老化 10 h。老化结束后, 使用超纯水洗涤所得沉淀物, 直至滤液呈中性。然后对所得沉淀物进行干燥 (120 °C、12 h)、焙烧 (700 °C、2 h)、还原 (700 °C、1 h) 得到相应的 NiMgAlCa 复合催化剂。当 MgO 添加质量分数在 0%、1%、2%、3%、4%、5% 时, 所制备复合催化剂前驱体分别命名为 pre-cat-0、pre-cat-1、pre-cat-2、pre-cat-3、pre-cat-4、pre-cat-5; 相应复合催化剂分别命名为: cat-0、cat-1、cat-2、cat-3、cat-4、cat-5。

1.2 复合催化剂的结构表征

采用日本理学 X-射线衍射仪 (XRD, Rigaku D/Max-3B 型) 测试所制备催化剂的晶相结构。利用氢气程序升温还原试验探究活性组分的还原性。首先将 20 mg 复合氧化物催化剂装填于 U 型石英管中, 通入 Ar, 在惰的气氛下升温至 700 °C, 在此温度下保持 30 min 后停止加热, 自然冷却至室温, 然后通入体积分数 10% H₂/Ar 混合气体进行还原试验, 温度从 25 °C 升至 900 °C, 升温速率为 10 °C/min。复合催化剂中活性组分的分散度、颗粒尺寸和活性比表面积在美国麦克默瑞提克公司生产的 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行。首先将 100 mg 复合催化剂装填于 U 型石英管中, 温度升至 750 °C (Ar 气氛) 后, 采用体积分数 10% H₂/Ar 混合气还原 30 min。还原结束后, 停止通入混合气, 改通 Ar, 降温至 50 °C, 然后在 10% H₂/Ar (体积比) 混合气的气氛下进行氢气脉冲吸附试验, 每次脉冲容量为 0.1 mL (定量环容量), 脉冲次数为 20 次。复合

催化剂的孔结构和比表面积在美国康塔公司生产的 Quantachrome Autosorb-iQ 型物理吸附仪上进行表征。样品分析前在 250 °C、66.67 Pa 条件下进行预处理 4 h 以充分去除样品表面吸附的空气、水等杂质。样品 N₂ 吸脱附试验在 -196 °C 液氮环境中进行。

1.3 CO₂ 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢性能评价

CO₂ 吸附性能主要通过德国耐驰公司 STA449F5 型热重上测得的 CO₂ 吸附-脱附数据计算得到,通过复合催化剂的 CO₂ 吸附容量和 CaO 利用率 2 个指标进行评估,CO₂ 吸附容量反映单位质量催化剂对 CO₂ 的吸附量,计算公式为

$$N = \frac{m_{ad}}{M(\text{CO}_2)m_{cat}} \times 10^3, \quad (5)$$

式中, N 为催化剂的 CO₂ 吸附容量,mmol/g; m_{ad} 为吸附 CO₂ 时催化剂增重的质量,mg; $M(\text{CO}_2)$ 为 CO₂ 的摩尔质量,g/mol; m_{cat} 为复合催化剂的质量,mg。

CaO 利用率反映一定时间内反应的 CaO 与总 CaO 的物质的量的比例,计算公式为

$$X = \frac{N}{N^0 x} \times 100\%, \quad (6)$$

式中, X 为复合催化剂中 CaO 利用率,%; x 为复合催化剂中 CaO 的质量分数,%; N^0 为 CaO 的 CO₂ 理论吸附容量,为 17.86 mmol/g。

CO₂ 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢性能评价在固定床石英管反应器上进行。首先将复合催化剂进行压片,再进行破碎筛分得到 0.25~0.43 mm 样品,称取 6 g 样品装填入石英管恒温区进行反应。反应前,采用 50 mL/min H₂ 在 700 °C 下还原复合催化剂 60 min,还原完毕后,在 50 mL/min N₂ 气氛下将反应温度降至 600 °C,然后将 N₂ 气氛切换成 CH₄ 和水蒸气(水碳物质的量比为 4)进行反应,反应完毕后,停止通入 CH₄ 和水蒸气,在 50 mL/min N₂ 气氛下将反应温度升至 700 °C 再生 1 h,然后停止加热,待反应温度降至 600 °C,再进行反应。如此反复循环反应 10 次。产物组成基于气相色谱数据计算得到。

2 结果与讨论

2.1 复合催化剂结构表征

2.1.1 晶相结构分析

不同 MgO 添加量的 NiMgAlCa 复合催化剂前驱体的晶相结构采用 XRD 进行表征,结果如图 1 所示。图 1 中仅出现了类水滑石和 CaCO₃ 的明显特征峰,与 Ni、Al 和 Mg 相关物相的特征峰并未出现,这说明所有的 Ni²⁺、Al³⁺、Mg²⁺ 都形成了类水滑石化合

物。经计算,所制备复合催化剂中 Ni²⁺/Al³⁺ 物质的量比为 0.65, Ca²⁺/Al³⁺ 物质的量比为 3, Mg²⁺/Al³⁺ 物质的量比为 0.11~0.57,基于类水滑石化合物形成的基本要求,结合 XRD 谱图可以推断出复合催化剂前驱体是由全部的 Ni(OH)₂、Al(OH)₃、Mg(OH)₂ 以及部分 CaCO₃ 组成。

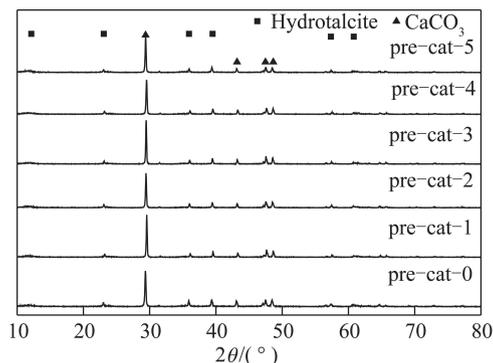


图1 不同 MgO 添加量的复合催化剂前驱体 XRD 谱
Fig.1 XRD profiles of multifunctional catalysts precursor with different MgO addition

图 2 为不同 MgO 添加量 Ni/CaO-Al₂O₃ 复合催化剂的 XRD 谱。由图 2 可知,经还原后,复合催化剂中只有 Ni 和 CaO,同样未见与 Al 和 Mg 相关的特征峰,这可能是因为在复合催化剂中 Al 的存在形式无法被 XRD 检测^[23]。可能在高温下形成了弱结晶的 Ca-Al-O 氧化物相,有利于提高 CaO 的抗烧结能力,同理,推测 Mg 可能也是以 Mg²⁺ 状态存在于 CaO 骨架中。由图 2 还可以看出,Ni 和 CaO 的特征峰都是随着 MgO 含量的逐渐增加而先变宽再变尖锐。通过谢乐公式计算不同 MgO 添加量的复合催化剂中活性组分 Ni 和 CaO 的粒径大小,结果见表 1,在 NiMgAlCa 复合催化剂中添加助剂 MgO 能够减小活性组分 Ni 的粒径,随着 MgO 添加量的增加,Ni 粒径先减小后增大,当添加质量分数达 5% 时,Ni 颗粒尺

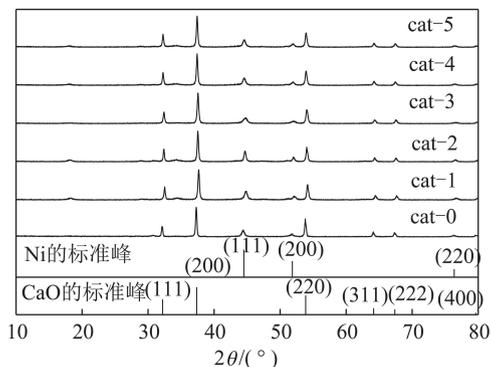


图2 不同 MgO 添加量复合催化剂的 XRD 图
Fig.2 XRD profiles of composite catalysts with different MgO addition

寸和不添加 MgO 的 NiMgAlCa 复合催化剂的 Ni 粒径相似,说明 MgO 助剂的添加有利于减小复合催化

剂中 Ni 的粒径,进而有利于提高复合催化剂中活性组分 Ni 在循环反应中的稳定性。

表 1 复合催化剂物性数据

Table 1 Data for the physical structure properties of multifunctional catalysts

项目	cat-0	cat-1	cat-2	cat-3	cat-4	cat-5
Ni 分散度 ^a /%	1.79	2.48	2.64	1.62	1.43	1.21
Ni 粒径 ^b /nm	19.5	13.2	9.6	16.2	16.3	19.7
CaO 粒径 ^b /nm	40.6	38.0	34.9	31.5	41.0	52.5
活性比表面积 ^a /(m ² ·g ⁻¹)	11.95	16.52	18.63	9.97	9.59	8.79
催化剂比表面积 ^c /(m ² ·g ⁻¹)	21.42	42.47	32.86	33.80	19.94	17.65
催化剂孔容 ^c /(cm ³ ·g ⁻¹)	0.099	0.229	0.130	0.127	0.129	0.101

注:^a由 H₂脉冲吸附测得;^b由谢乐公式计算得到;^c由 N₂物理吸附测得。

由文献[24]可知,催化剂前驱体在焙烧过程中,MgO 和 NiO 容易形成 NiMgO₂ 固溶体,因此推测添加 MgO 能降低 Ni 晶粒尺寸的主要原因是复合催化剂前驱体的焙烧过程中,MgO 能够阻止大部分镍铝尖晶石的形成,并且形成粒径更小的 NiMgO₂ 固溶体,经过还原可以获得粒径更小的 Ni,通过数据可以看出添加 MgO 质量分数为 2% 的复合催化剂,其 Ni 颗粒尺寸最小(9.6 nm),说明复合催化剂 cat-2 具有潜在的抗烧结能力。

2.1.2 复合催化剂的比表面和孔结构分析

通过 N₂ 物理吸附脱附试验考察了所制备不同 MgO 添加量的 NiMgAlCa 复合催化剂的物理结构。复合催化剂物性数据见表 1,相比于不添加 MgO 的复合催化剂(cat-0),添加 MgO 复合催化剂的比表面积显著提高。但随 MgO 添加量进一步增加,复合催化剂的比表面积和孔容逐渐减小。对比 CaO 粒径可以看出,随 MgO 添加量的增加 CaO 的粒径逐渐降低。这是由于复合催化剂中至少含质量分数 61% 的 CaO,CaO 对复合催化剂的比表面积和孔容的作用至关重要,而 CaO 粒径又影响着 CaO 的比表面积和孔容,CaO 的粒径越小其比表面积越大,进而催化剂的比表面积也就越大。

2.1.3 复合催化剂的还原性分析

表 1 列出了所制备的不同 MgO 添加量 NiMgAlCa 复合催化剂的金属分散度和颗粒粒径。由表 1 中数据可知,随着 MgO 添加量的增加,Ni 分散度和活性比表面积先增大后减小,Ni 分散度的增加表明复合催化剂中 Ni 在载体上的分布更加均匀;而 Ni 比表面积越大提供的反应活性位点越多,这说明复合催化剂的初始活性先升高后降低,且当 MgO 添加质量分数为 2% 时,复合催化剂的初始活性最高。

图 3 给出了不同 MgO 添加量 NiMgAlCa 复合催

化剂的还原性。由图 3 可知,添加 MgO 后,复合催化剂在 700~750 °C 有 1 个明显的还原峰,相比不添加 MgO 复合催化剂,添加 MgO 复合催化剂的还原温度均向高温方向偏移。随着 MgO 添加量的增加还原峰位置逐渐由低温区向高温区移动,这说明在复合催化剂中 Ni 与载体之间的相互作用增强,使得复合催化剂中 Ni 在载体上的稳定性和抗烧结性进一步提高。

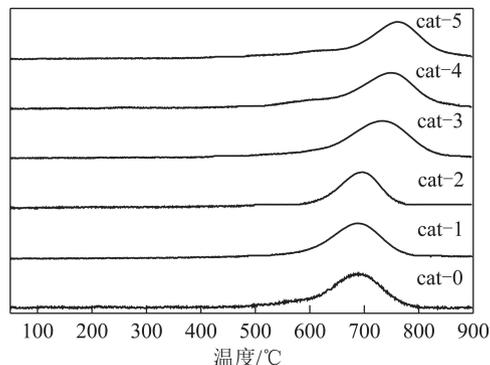


图 3 不同 MgO 添加量的复合催化剂 H₂-TPR 图

Fig.3 H₂-TPR profiles of composite catalysts with different MgO addition

2.2 复合催化剂活性的评价

2.2.1 CO₂ 吸附性能评价

CO₂ 吸附强化甲烷水蒸气重整反应中所获得 H₂ 纯度的高低与 CO₂ 吸附容量密切相关。在 CaO 吸附 CO₂ 过程中,对 CO₂ 吸附强化 CH₄/H₂O 重整反应来说,一般可以分为 2 个阶段:① 由化学反应控制的快反应阶段;② 由于快反应阶段生成的产物 CaCO₃ 摩尔体积(36.9 cm³/mol) 大于 CaO 的摩尔体积(16.9 cm³/mol),产物覆盖在未反应的 CaO 表面使得复合催化剂的孔隙被堵塞,阻碍 CO₂ 与 CaO 直接接触反应,此时反应进入由 CO₂ 扩散控制的慢反应阶段。快反应阶段的 CO₂ 吸附量越大,CO₂ 吸附

强化甲烷水蒸气重整反应中的穿透前区的反应时间越长,越有利于获得更多的高浓度 H_2 。图4为复合催化剂 cat-1 的单个 CO_2 吸附增重图,可以将反应时间分为2个阶段,分别为反应前 10 min 的快反应阶段和反应 10 min 以后的慢反应阶段。由图4计算可得,质量分数 80% 的 CaO 在快反应阶段完成了 CO_2 吸附,仅有 20% 的 CaO 是在慢反应阶段吸附 CO_2 并达到吸附饱和。这说明复合催化剂中约有 80% 的 CaO 会在穿透前区参与 CO_2 吸附反应,意味着在穿透前区阶段可获得更多的高浓度 H_2 。

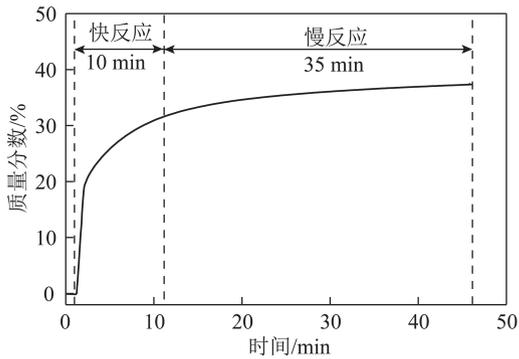


图4 复合催化剂 cat-1 的单个 CO_2 吸附反应

Fig.4 CO_2 adsorption reaction of composite catalyst cat-1

不同 MgO 添加量复合催化剂的循环吸附性能如图5所示,由图5可知,复合催化剂 CO_2 吸附容量随循环反应次数的增加而逐渐降低,循环反应 12 次后,复合催化剂的 CO_2 吸附容量保持不变。复合催化剂 cat-1 的 CO_2 吸附容量最高,为 6.18 mmol/g。循环 12 次后基本达到稳定,此时 CO_2 吸附容量为 5.28 mmol/g。由图5还可以看出,复合催化剂 cat-1、cat-2、cat-3 的 CO_2 吸附容量大于不添加 MgO 复合催化剂的 CO_2 吸附容量,而复合催化剂 cat-4、cat-5 的 CO_2 吸附容量小于不添加 MgO 复合催化剂的 CO_2 吸附容量。这与表1中复合催化剂的孔容、比

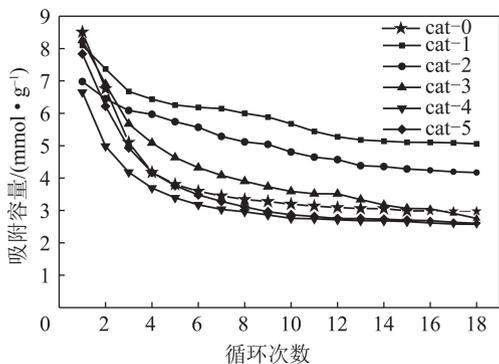


图5 不同 MgO 添加量复合催化剂循环吸附性能

Fig.5 Cyclic adsorption capacity of composite catalysts with different MgO addition

表面积的数据相吻合,表明复合催化剂的 CO_2 吸附容量与复合催化剂的比表面积呈正比,比表面积越大,复合催化剂的 CO_2 吸附容量越大。

图6为不同 MgO 添加量复合催化剂中的 CaO 的利用率,由图6可知,初次 CO_2 吸附反应时,各个复合催化剂中的 CaO 吸附容量相近,进一步增加反应循环次数,复合催化剂中 CaO 利用率逐渐减小,18次 CO_2 吸附-脱附循环后,复合催化剂 cat-1 中 CaO 利用率最高(42%),这说明复合催化剂 cat-1 的孔道结构比较稳定,随着反应中催化剂低温吸附-高温再生循环次数的增加,复合催化剂仍然具有比较稳定的孔道结构使 CO_2 更加容易扩散,因此催化剂始终保持较高的 CO_2 吸附容量,进而使复合催化剂具有更好的循环稳定性。

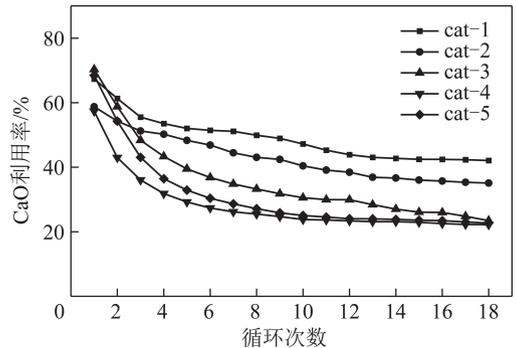


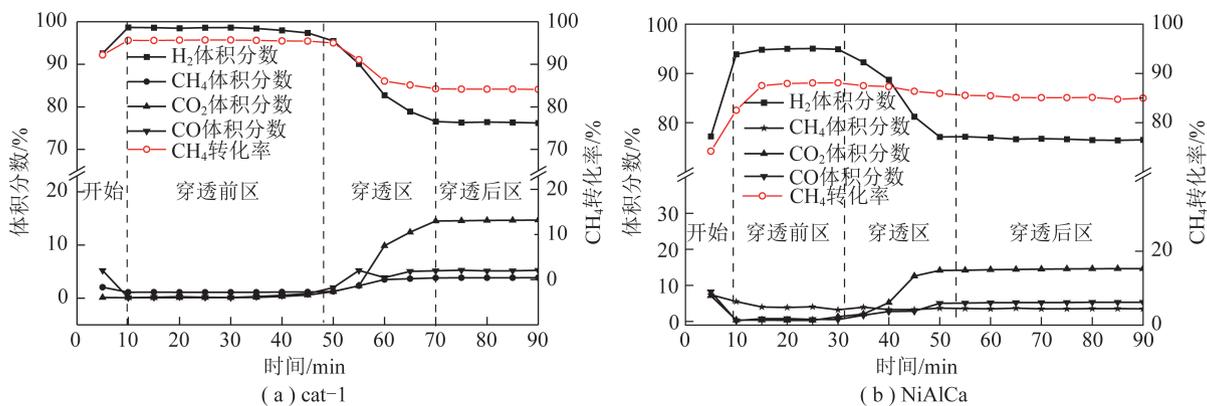
图6 不同 MgO 添加量复合催化剂中 CaO 的利用率

Fig.6 CaO utilization rate of multifunctional catalysts with different MgO addition

2.2.2 CO_2 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢性能评价

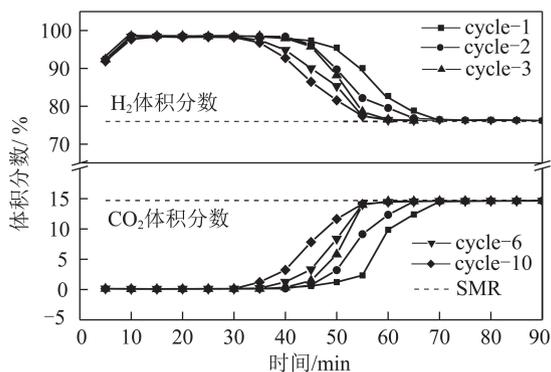
结合表1可知,复合催化剂 cat-1 和 cat-2 因粒径较小,均表现出很高的 CH_4/H_2O 重整活性;但从图5可以看出,复合催化剂 cat-1 的 CO_2 吸附容量最高,且显著高于复合催化剂 cat-2,因而复合催化剂 cat-1 的 CO_2 吸附强化能力高。综合考虑,选择复合催化剂 cat-1 进行 CO_2 吸附强化甲烷水蒸气重整制氢试验。

图7为复合催化剂 cat-1 用于制氢反应的产物分布情况。可知在穿透前区阶段 H_2 体积分数为 98.7%, CH_4 转化率 96.5%。相比于未掺杂 MgO 的复合催化剂^[15],复合催化剂 cat-1 强化 CO_2 吸附的效果更优,穿透前区的反应时间从 25 min 延长至 47 min,这主要归因于复合催化剂 cat-1 大的 CO_2 吸附容量。在穿透区,复合催化剂中 CaO 参与 CO_2 吸附快反应阶段基本达到吸附饱和,剩余 CaO 进入 CO_2 吸附的慢反应阶段。反应进行到 70 min 时,复合催化剂中的 CaO 吸附 CO_2 达到饱和状态, CO_2 吸附强化作用消失,所以各产物浓度接近甲烷水蒸气

图7 复合催化剂 CO₂ 吸附强化甲烷水蒸气重整反应产物分布Fig.7 Product distribution of methane steam reforming enhanced by CO₂ adsorption on composite catalyst

重整的理论浓度。

图8为复合催化剂 cat-1 在 10 次循环反应中 H₂ 和 CO₂ 体积分数的变化趋势。可以看出, 增加反应的循环次数, 穿透前区的反应时间会逐渐减少, 穿透区 CO₂ 体积分数曲线的斜率逐渐变小, 表明传质阻力逐渐变大。通过与图5中复合催化剂 cat-1 的 CO₂ 吸附容量随 CO₂ 吸附-脱附的关系对照可以看出: 复合催化剂 CO₂ 吸附容量随循环次数的逐渐下降是主要原因。经 10 次循环反应后, H₂ 体积分数仍可维持在 98.3% 以上, 明显高于不添加 MgO 复合催化剂的 97%^[15]。另外, 由图8可知, 穿透前区和穿透后区中 H₂ 和 CO₂ 体积分数随着反应循环次数的增加基本没有改变, 表明复合催化剂活性稳定。对反应 10 次后的复合催化剂 cat-1 进行 XRD 和 H₂ 脉冲吸附分析, 反应后复合催化剂 cat-1 的粒径为 13.6 nm, Ni 分散度为 2.45%, 对比新鲜复合催化剂的粒径和 Ni 分散度(表1), 可以发现复合催化剂 cat-1 中的活性组分 Ni 具有强的抗烧结能力, 因而复合催化剂 cat-1 具有良好的稳定性。

图8 复合催化剂 cat-1 在 10 次循环反应中 H₂ 和 CO₂ 体积分数变化趋势Fig.8 H₂ and CO₂ concentration variation over composite catalyst cat-1 during 10 cycles

3 结 论

1) 采用共沉淀法制备了系列不同 MgO 添加量的 NiMgAlCa 复合催化剂, 研究发现助剂 MgO 的添加对 NiMgAlCa 复合催化剂结构和催化性能具有较大影响。

2) 在反应温度为 600 °C, 再生温度为 700 °C 时, 添加质量分数为 1% 的 MgO 复合催化剂制氢的体积分数可达 98.7%, CH₄ 转化率为 96.5%, 循环 10 次后, H₂ 体积分数仍能保持 98.3% 以上, 明显高于不添加 MgO 复合催化剂的 97%。

3) NiMgAlCa 复合催化剂高的制氢活性归因于 MgO 的添加, 添加少量 MgO 能够使复合催化剂活性组分 Ni 与载体之间相互作用力适宜、具有大比表面积和小粒径 Ni, 使复合催化剂具有高的制氢活性。

参考文献 (References):

- [1] HAN C, HARRISON D P. Simultaneous shift reaction and carbon dioxide separation for the direct production of hydrogen[J]. Chemical Engineering Science, 1994, 49(24): 5875-5883.
- [2] JING J Y, ZHANG X W, LI Q, et al. Self-activation of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents by thermally pretreated in CO₂ atmosphere[J]. Applied Energy, 2018, 220(15): 419-425.
- [3] JING J Y, LI T Y, ZHANG X W, et al. Enhanced CO₂ sorption performance of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents and its sintering-resistance mechanism[J]. Applied Energy, 2017, 199: 225-233.
- [4] HU J, HONGMANOROM P, GALVITA V, et al. Bifunctional Ni-Ca based material for integrated CO₂ capture and conversion via calcium-looping dry reforming[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 284: 119734.
- [5] XU Y, LU B, LUO C, et al. Sorption enhanced steam reforming of ethanol over Ni-based catalyst coupling with high-performance CaO pellets [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 406: 126903.

- [6] NAWAR A, ALI M, KHOJA A H, et al. Enhanced CO₂ capture using organic acid structure modified waste eggshell derived CaO sorbent [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(1): 104871.
- [7] YAN X, LI Y, MA X, et al. CeO₂-modified CaO/Ca₁₂Al₁₄O₃₃ bi-functional material for CO₂ capture and H₂ production in sorption-enhanced steam gasification of biomass[J]. *Energy*, 2020, 192: 116664.
- [8] JINYOON H, LEE K B. Introduction of chemically bonded zirconium oxide in CaO-based high-temperature CO₂ sorbents for enhanced cyclic sorption[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 355: 850-857.
- [9] 杨彬, 余钟亮, 李春玉, 等. CeO₂掺杂对CaO基吸收剂CO₂捕获性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2019, 47(3): 344-351.
YANG Bin, YU Zhongliang, LI Chunyu, et al. Influence of cerium doping on CO₂ capture of CaO-based sorbents [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2019, 47 (3): 344-351.
- [10] XU P, ZHOU Z, ZHAO C, et al. Ni/CaO-Al₂O₃ bifunctional catalysts for sorption-enhanced steam methane reforming[J]. *AIChE Journal*, 2015, 60(10): 3547-3556.
- [11] PHROMPRASIT J, POWELL J, WONGSAKULPHASATCH S, et al. Activity and stability performance of multifunctional catalyst (Ni/CaO and Ni/Ca₁₂Al₁₄O₃₃-CaO) for bio-hydrogen production from sorption enhanced biogas steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(18): 7318-7331.
- [12] LIU L, HONG D, WANG N, et al. High purity H₂ production from sorption enhanced bio-ethanol reforming via sol-gel-derived Ni-CaO-Al₂O₃ bifunctional materials[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(59): 34449-34460.
- [13] GIULIANO A D, GALLUCCI K. Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping: A review[J]. *Chemical Engineering & Processing*, 2018, 130: 240-252.
- [14] GIULIANO A D, GIANCATERINO F, COURSON C, et al. Development of a Ni-CaO-mayenite combined sorbent-catalyst material for multicycle sorption enhanced steam methane reforming [J]. *Fuel*, 2018, 234: 687-699.
- [15] 荆洁颖, 王世东, 张学伟, 等. Ca/Al物质的量比对Ni/CaO-Al₂O₃结构及其催化重整性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2017, 45(8): 956-962.
- JING Jieying, WANG Shidong, ZHANG Xuewei, et al. Influence of Ca/Al molar ratio on the structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2017, 45 (8): 956-962.
- [16] 荆洁颖, 张子毅, 王世东, 等. 焙烧温度对Ni/CaO-Al₂O₃结构及其催化重整性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(6): 673-679.
- JING Jieying, ZHANG Ziyi, WANG Shidong, et al. Influence of calcination temperature on the structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46 (6): 673-679.
- [17] 王璐璐. ZrO₂用于提高ReSER制氢复合催化剂的稳定性研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2010.
- [18] 贺隽. 吸附强化甲烷水蒸汽重整制氢的复合催化剂及反应动力学研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2007.
- [19] DANG C, LIU L, YANG G, et al. Mg-promoted Ni-CaO microsphere as bi-functional catalyst for hydrogen production from sorption-enhanced steam reforming of glycerol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 383: 123204.
- [20] CHARISION N D, PAPAGERIDIS K N, TZOUNIS L, et al. Ni supported on CaO-MgO-Al₂O₃ as a highly selective and stable catalyst for H₂ production via the glycerol steam reforming reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(1): 256-273.
- [21] JING J Y, ZHANG X W, ZHANG Y B, et al. Carbon dioxide reforming of methane over MgO-promoted Ni/SiO₂ catalysts with tunable Ni particle size [J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 589-596.
- [22] GUO Y P, FENG J, LI W Y. Effect of the Ni size on CH₄/CO₂ reforming over Ni/MgO catalyst: A DFT study[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2017, 25(10): 1442-1448.
- [23] CHANG P H, CHANG Y P, CHEN S Y, et al. Ca-rich Ca-Al-oxide, high-temperature-stable sorbents prepared from hydrotalcite precursors: Synthesis, characterization, and CO₂ capture capacity[J]. *Chemosuschem*, 2011, 4(12): 1844-1851.
- [24] BRODA M, KIERZKOWSKA A M, BAUDOUIN D, et al. Sorbent-enhanced methane reforming over a Ni-Ca-based, bifunctional catalyst sorbent [J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2(8): 1635-1646.