

# Ca(OH)<sub>2</sub> 对煤基活性炭及其催化甲烷裂解制氢的影响

罗化峰\*, 李通达, 乔元栋, 宁掌玄, 薄春丽  
(山西大同大学煤炭工程学院, 山西 大同 037003)

**摘要:**为提高煤基活性炭(AC)在催化甲烷裂解制氢反应中的活性,通过煤原位添加 Ca(OH)<sub>2</sub> 调控 KOH 化学活化法所制活性炭(xCa-AC)的结构和表面性质。利用 FT-IR、XRD、SEM 等对其进行分析,结果表明,煤原位添加 Ca(OH)<sub>2</sub> 可提高 xCa-AC 的比表面积和孔容,也可提高 xCa-AC 表面的含氧基团浓度和炭结构的无序性。在催化甲烷裂解制氢过程中,xCa-AC 较 AC 有更高的转化率,而且积碳中碳纤维的数量增加。

**关键词:**活性炭;甲烷裂解;氢氧化钙;氢气;碳纤维

中图分类号:TQ529.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2021)04-0162-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.04.034

## Effects of Ca(OH)<sub>2</sub> on coal-based activated carbon and its catalytic property in methane decomposition to hydrogen

LUO Hua-feng\*, LI Tong-da, QIAO Yuan-dong, NING Zhang-xuan, BO Chun-li  
(Coal Engineering College, Shanxi Datong University, Datong 037003, China)

**Abstract:**In order to improve the activity of coal-based activated carbon (AC) in catalytic decomposition of methane to produce hydrogen, the structure and surface properties of activated carbon (xCa-AC) prepared by KOH chemical activation method are adjusted by adding Ca(OH)<sub>2</sub> in situ to the coal. FT-IR, XRD, SEM and other analysis results show that the in-situ addition of Ca(OH)<sub>2</sub> on coal can increase specific surface area and pore volume of xCa-AC, as well as the concentration of oxygen-containing groups on the surface of xCa-AC and the disorder of carbon structure. In the process of catalytic decomposition of methane to hydrogen, xCa-AC contributes a higher conversion rate than AC, and increases the number of carbon fibers in the carbon deposit.

**Key words:**activated carbon; methane decomposition; calcium hydroxide; hydrogen; carbon fiber

甲烷催化裂解制氢(CMD)是一种流程简单、开发前景广阔的制氢工艺<sup>[1-2]</sup>。与传统工艺相比,由于生产过程不会产生一氧化碳和二氧化碳,因而在后续气体处理过程中不需要添加水蒸气变换和气体分离等工序,为企业节约大量的生产成本和能源。目前,各种金属和碳催化剂已经被开发并应用于实验室研究,结果表明,在一定的工艺条件下,甲烷通过催化剂的裂解反应可以获得高转化率和氢产率。在 CMD 工艺中使用金属催化剂(如 Ni<sup>[3-5]</sup>、Co<sup>[6-8]</sup>、Fe<sup>[9-10]</sup>、Pd<sup>[11]</sup>等)可以获得较高的氢产率和纳米碳材料(如碳纳米纤维和碳纳米管),然而因其极易受碳沉积和原料气中硫等有害杂质的破坏而快速失活,从而限制了该类催化剂的商业推广与应用<sup>[12]</sup>。碳催化剂因具有高的比表面积、孔容、抗硫性、温度抵抗性和低的生产成本而成为最有可能替代金属催

化剂的一类材料<sup>[13]</sup>。张建波等<sup>[14-16]</sup>以煤直接液化残渣为碳源,在 KOH 活化过程中额外添加了一定数量的矿物质成分,从而实现了一步法制备高介孔率和高催化性能的活性炭(AC)。王焦飞等<sup>[17]</sup>研究了在煤中添加不同比例 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 对 KOH 化学法所制活性炭表面化学性质和晶体结构的影响,并将该 AC 应用于 CMD 工艺,结果表明添加的 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 可以有效地改善活性炭的比表面积、孔径分布以及晶体结构,从而提高其催化甲烷裂解制氢的转化率。为了更加深入地探讨 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 在 AC 制备过程中,钙促进煤热解与硝酸盐分解产生气体对 AC 开孔的影响,有必要选择一种在受热分解时不产生气体的添加剂作为研究对象。因此,笔者以 Ca(OH)<sub>2</sub> 为钙源、大同长焰煤为碳源,采用 KOH 活化法制备 AC。考察了添加不同质量比添加剂对所制 AC 的表面化

收稿日期:2020-05-21;修回日期:2021-02-02

基金项目:山西省应用基础研究资助项目(201801D121038);山西省高校科技创新项目(201802094);大同市基础研究计划资助项目(2017132)

作者简介:罗化峰(1981-),男,博士,副教授,主要从事煤的洁净利用和煤矸石的综合利用,通讯联系人,xyzlhb@163.com。

学和晶体结构的影响。

## 1 原料与实验方法

### 1.1 原料

选取一种产自山西省大同市的长焰煤(DT)作碳驱体,经破碎、研磨、筛分后,取粒径小于0.5 mm的煤样并在真空干燥箱(110℃)内干燥2 h,置于干燥器内备用。Ca(OH)<sub>2</sub>、KOH,天津大茂化工试剂厂生产。

### 1.2 催化剂的制备

将煤与活化剂KOH按质量比4:1混合,再加入一定质量的Ca(OH)<sub>2</sub>,同时加入一定量的去离子水和乙醇置于坩埚中机械搅拌12 h,将坩埚放置于立式炭化炉中,氮气流量为130 mL/min。样品在35 min内从25℃加热升温至200℃并停留1 h,然后以5℃/min的升温速率升温至温度850℃并停留2 h,冷却至室温,用3 mol/L盐酸浸泡12 h,采用去离子水洗涤至滤液呈中性,在150℃下干燥2 h,所得产品记为xCa-AC,其中,x表示在炭化之前所添加的钙与煤的质量比,即 $x = (\text{Ca的质量}/\text{煤的质量}) \times 100\%$ ,与之相对应添加不同比例Ca(OH)<sub>2</sub>与煤的混合物被记为xCa-DT。

### 1.3 表征方法

利用ASAP 2420型氮吸附仪于-196℃测定样品的孔结构性质,比表面积和孔结构的大小通过BET和BJH方法计算,微孔体积( $V_{\text{mic}}$ )和微孔率通过t-plot法和 $V_{\text{mic}}$ 与总孔容( $V_{\text{t}}$ )的比值( $V_{\text{mic}}/V_{\text{t}}$ )来计算。利用美国Thermo Fisher傅里叶变换红外分析光谱仪测试样品的表面官能团结构。利用Mettler Toledo TGA/SDTA851°型热重分析仪在N<sub>2</sub>流量为60 mL/min对样品进行TG和DTG分析。利用德国蔡司EVO18型扫描电镜测试样品的表面形貌。利用D/MAX-2400型X射线衍射仪对样品进行XRD测试。

### 1.4 甲烷裂解反应

甲烷裂解反应在850℃和常压的固定床反应器中进行。首先在反应器内填充0.2 g AC,接着通入40 mL/min的高纯N<sub>2</sub>并加热到850℃,然后通入10 mL/min CH<sub>4</sub>和40 mL/min N<sub>2</sub>混合气替代纯N<sub>2</sub>,总的体积空速为15 000 mL/(h·g<sub>cat</sub>)。反应中的气体产物通过在线气相色谱(Lunan, GC7890 II)进行分析。甲烷转化率的计算式为:

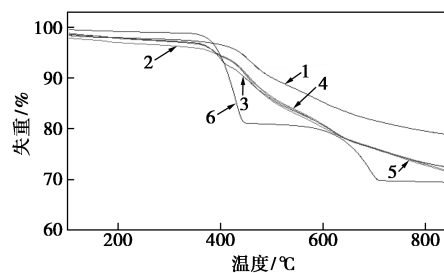
$$X_{\text{CH}_4} = [(F_{\text{CH}_4,\text{in}} - F_{\text{CH}_4,\text{out}})/F_{\text{CH}_4,\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

其中, $X$ 为甲烷的转化率,%; $F$ 为气体流量,mmol/min。

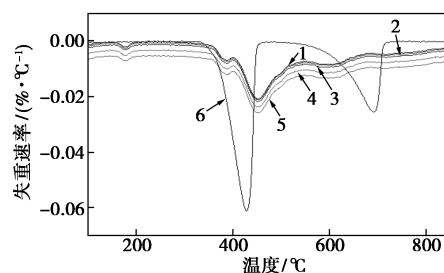
## 2 结果和讨论

### 2.1 添加Ca(OH)<sub>2</sub>煤所制活性炭的结构性质

Ca(OH)<sub>2</sub>、大同长焰煤(DT)和不同质量Ca(OH)<sub>2</sub>与DT的混合样品(xCa-DT)的TG与DTG曲线如图1所示。



(a) TG 曲线



(b) DTG 线

1—DT;2—5Ca-DT;3—10Ca-DT;4—15Ca-DT;  
5—20Ca-DT;6—Ca(OH)<sub>2</sub>

图1 xCa-DT和DT的TG和DTG曲线

从图1中可以看到,xCa-DT的失重和失重速率变化趋势与DT的相比发生了不同程度的变化,表明添加Ca(OH)<sub>2</sub>可以改变煤样的热解特性。DT的失重速率峰主要有3个:2个在380℃和448℃左右,归结为煤的一次热分解;另一个在650℃左右,归结为煤的二次热解或矿物质的分解。当添加Ca(OH)<sub>2</sub>后,煤样在380℃和448℃左右的失重量随着Ca(OH)<sub>2</sub>质量分数的增加而增加,这是因为Ca(OH)<sub>2</sub>裂解并释放水蒸气而引起的。另外,煤样在650℃左右的二次热解或煤本身矿物质的分解可引起煤样的少量失重,当添加Ca(OH)<sub>2</sub>后,煤样的失重量随着Ca(OH)<sub>2</sub>质量分数的增加而增加,这是因为Ca(OH)<sub>2</sub>分解产生的氧化钙在受热过程中与煤发生反应,促进了煤的二次热解。

添加与未添加不同质量Ca(OH)<sub>2</sub>所制活性炭的孔结构性质如表1所示。从表1可以看出,当Ca(OH)<sub>2</sub>的质量分数小于10%时,活性炭的表面积

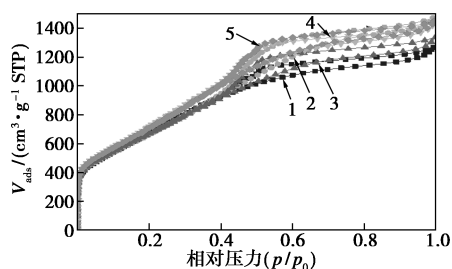
有轻微的下降;而当  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的质量分数大于 10% 时,活性炭的表面积最大增大到了  $2\,907\text{ m}^2/\text{g}$ ,之后又下降到  $2\,670\text{ m}^2/\text{g}$ ,而添加的  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  使得所制活性炭的孔容整体呈现出增加的趋势,最大增加到了  $2.34\text{ cm}^3/\text{g}$ ,表明  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的加入有利于介孔和孔容的进一步发展。

表 1  $x\text{Ca-AC}$  和 AC 的孔结构和微晶结构性质

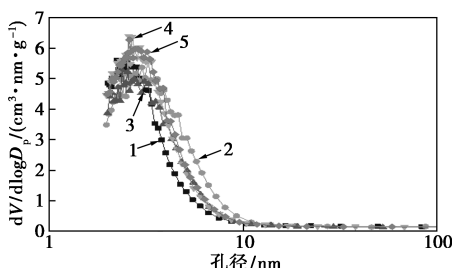
样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_t/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}}/V_t$	$D_{\text{ave}}/\text{nm}$	$C(101)/C(002)$ <sup>①</sup>
AC	2596	0	2596	1.96	0	0	3.02	0.54
5Ca-AC	2485	0	2485	2.28	0	0	3.67	0.34
10Ca-AC	2447	0	2447	2.07	0	0	3.38	1.07
15Ca-AC	2907	0	2907	2.34	0	0	3.22	0.38
20Ca-AC	2670	0	2670	2.24	0	0	3.36	0.99

注:①数据通过 XRD 计算得出。

添加与未添加不同质量  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  所制活性炭的吸附-脱附等温线和孔分布曲线如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看到,所制活性炭的氮吸附/脱附等温线均呈现出明显的迟滞回线,均为 IV 型曲线,说明样品中含有大量的介孔,其中,15Ca-AC 等温线的回滞程度最为明显,表明该样品所含介孔最多,这与表 1 中的比表面积数据相一致。从图 2(b) 中可以看出,所有样品的介孔主要集中在  $2\sim 4\text{ nm}$  左右,添



(a)  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线



(b) 孔径分布

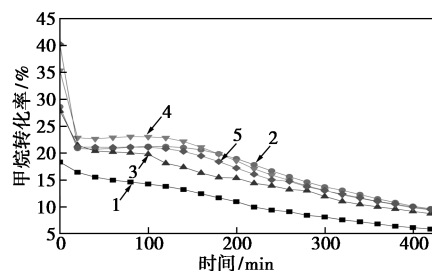
1—AC; 2—5Ca-AC; 3—10Ca-AC; 4—15Ca-AC; 5—20Ca-AC

图 2  $x\text{Ca-AC}$  和 AC 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线和孔分布曲线

加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的数量将直接影响活性炭样品比表面积和孔容的大小,只有当添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的数量达到一个合适比例时,煤的热解才能与 KOH 的活化相匹配,最终获得最佳的活性炭样品,即 15Ca-AC。

### 2.2 甲烷裂解反应中活性炭的催化性能

$x\text{Ca-AC}$  和 AC 催化甲烷裂解反应的转化率如图 3 所示。



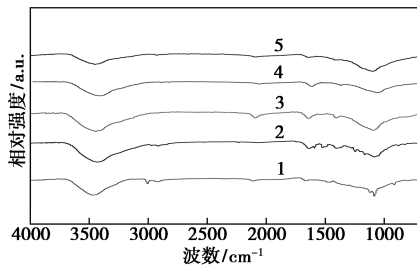
1—AC; 2—5Ca-AC; 3—10Ca-AC; 4—15Ca-AC; 5—20Ca-AC

图 3  $x\text{Ca-AC}$  和 AC 催化甲烷裂解反应的转化率

从图 3 中可以看出,与 AC 相比,  $x\text{Ca-AC}$  具有更高的初始活性和更好的稳定性,其中 20Ca-AC 的初始活性最高,而比表面积最大的 15Ca-AC 的稳定性最好。  $x\text{Ca-AC}$  催化甲烷裂解转化率的变化过程为:在开始的 30 min 内急剧降低,接着一段时间内呈现缓慢下降的趋势,最后随着反应时间的不断增加呈现出快速下降并直至失活,其中 20Ca-AC 具有最高的初始活性,15Ca-AC 具有最好的稳定性。在反应初始 30 min 内,甲烷转化率的快速下降与裂解反应产生的积碳堵塞了一部分孔隙结构有关,但是这一因素并不是导致其快速下降的关键原因,可能与其表面含氧官能团的浓度有关;在随后的反应时间内(大约 2 h),活性炭催化剂的介孔量越大则持续时间越长,稳定性越好,越不易失活;在反应的最后阶段,活性炭催化剂的孔容和表面积将会减少到很小,然而  $x\text{Ca-AC}$  催化甲烷裂解反应的转化率仍在 10% 左右,说明  $x\text{Ca-AC}$  在催化甲烷裂解反应中产生的积碳存在一定的催化活性。

为了进一步探讨  $x\text{Ca-AC}$  催化甲烷裂解反应初始高活性的主要原因,对  $x\text{Ca-AC}$  和 AC 进行了红外光谱分析,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看到,在  $3\,400\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰一直延续至  $3\,000\text{ cm}^{-1}$  附近,形成 1 个宽的吸收带,归属于羟基,随着  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加质量的增加,所制活性炭的吸收峰逐渐减弱。在  $2\,970\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 C—H 对称和不对称伸缩振动,随着  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  添加质量的增加,所制活性炭的吸收峰逐渐消失。在  $1\,630\sim$

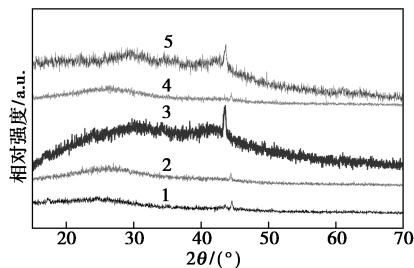
1 670 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收峰归属于羧酸、酸酐、内酯或者酮类的C=O伸缩振动,随着Ca(OH)<sub>2</sub>添加质量的增加,所制活性炭的吸收峰逐渐增强。在1 430~1 670 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收峰归属于芳烃C=C的伸缩振动,随着Ca(OH)<sub>2</sub>添加质量的增加,所制活性炭的吸收峰逐渐增强。在980~1 316 cm<sup>-1</sup>范围内的吸收峰归属于醇类、酚类等官能团的C—O伸缩振动或O—H弯曲变形,随着Ca(OH)<sub>2</sub>添加质量的增加,所制活性炭的吸收峰逐渐增强。由此可知,随着Ca(OH)<sub>2</sub>添加质量的增加,所制活性炭的芳香化程度逐渐加强,而且活性炭表面的含氧官能团也呈现出逐渐增多的趋势,这是20Ca-AC具有较高初始反应活性的主要因素之一。



1—AC;2—5Ca-AC;3—10Ca-AC;4—15Ca-AC;5—20Ca-AC

图4 xCa-AC和AC的FT-IR光谱图

xCa-AC和AC的XRD分析结果如图5所示。由图5中可以看出,炭材料的XRD衍射峰出现在26°和44°,分别与C(002)和C(101)晶面对应,而2个衍射峰的强度或面积比可以反映出炭材料石墨层的有序度,比值越低,结构越有序。由表1可知,5Ca-AC和15Ca-AC的XRD衍射峰强度比[C(101)/C(002)]最小,表明这2种活性炭具有较低的石墨化程度,结构也更加无序。由图3可知,5Ca-AC和15Ca-AC确实表现出高的催化甲烷裂解活性和稳定性,说明活性炭的孔容和炭结构的无序性是其能否具有较高甲烷裂解反应性和稳定性的



1—AC;2—5Ca-AC;3—10Ca-AC;4—15Ca-AC;5—20Ca-AC

图5 xCa-AC和AC的XRD谱图

关键因素。添加的Ca(OH)<sub>2</sub>可以促进所制活性炭孔容和结构无序性的发展,因此最佳质量分数为15%。

### 2.3 碳纤维的形成

xCa-AC和AC催化甲烷裂解反应前后的SEM图如图6所示。从图6(a)~图6(d)中可以看出,随着煤中Ca(OH)<sub>2</sub>质量分数的增加,5Ca-AC、15Ca-AC和20Ca-AC的表面更加崎岖不平,这是因为Ca(OH)<sub>2</sub>促进了煤的热分解,从而使得在煤与KOH和氧化钙的反应过程中消耗了更多的碳,这也是15Ca-AC和20Ca-AC具有更大表面积的一个原因。从图6(e)~图6(h)中可以看出,当活性炭催化甲烷裂解后,AC和5Ca-AC表面沉积了少量的碳纤维,20Ca-AC表面则主要沉积了大量的团聚型积碳,而15Ca-AC表面出现了大量的碳纤维。在甲烷

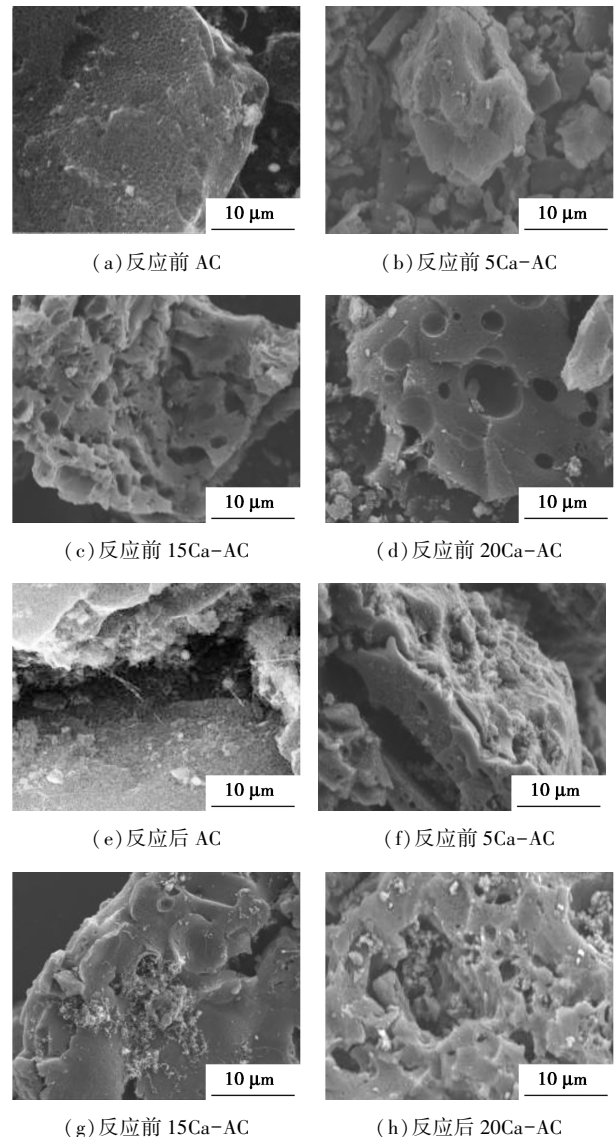


图6 xCa-AC和AC的SEM图

催化裂解反应过程中,金属催化剂表面由于金属颗粒前后存在显著炭浓度梯度,从而导致积碳的生长呈现出纤维状,活性炭内部所含有的金属矿物质一般不会导致裂解甲烷积碳呈现出纤维状,说明这与活性炭表面含氧官能团浓度的大小有关,当活性炭表面的含氧官能团以及孔径分布与积碳的生长速度相匹配时,活性炭表面就有可能形成较多的纤维炭。

### 3 结论

通过大同长焰煤原位添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{KOH}$  化学活化法制备了一种煤基多孔炭,并将其应用于催化甲烷裂解制氢,结果表明:

(1)煤原位添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  可以有效地改善所制活性炭的表面化学和结构性质,其中活性炭的最大比表面和孔容可达  $2\ 907\ \text{m}^2/\text{g}$  和  $2.34\ \text{cm}^3/\text{g}$ ,活性炭表面的含氧官能团增加,结构更加无序。

(2)煤原位添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  所制活性炭催化甲烷裂解制氢的转化率提高,15Ca-AC 具有最高的稳定性,20Ca-AC 具有最高的初始活性。

(3)煤原位添加  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  所制活性炭催化甲烷裂解制氢过程中积碳的生成是造成催化剂活性降低的主要原因,同时积碳在反应后期也具有一定的催化作用,积碳的主要形态是碳纤维。

### 参考文献

- [1] Khalifeh O, Mosallanejad A, Taghvaei H, *et al.* Decomposition of methane to hydrogen using nanosecond pulsed plasma reactor with different active volumes, voltages and frequencies [J]. *Applied Energy*, 2016, 169: 585–596.
- [2] Ashik U P M, Daud W M A W, Hayashi J. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield [J]. *Renewable Sustainable Energy Reviews*, 2017, 76: 743–767.
- [3] Tanggamjanavalukul C, Donphai W, Witoon T, *et al.* Deactivation of nickel catalysts in methane cracking reaction: Effect of bimodal meso-macropore structure of silica support [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262: 364–371.
- [4] Ren J, Cao J, Zhao X, *et al.* Extension of catalyst lifetime by doping of Ce in Ni-loaded acid-washed Shengli lignite char for biomass catalytic gasification [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7: 5741–5749.
- [5] Shen Y, Lua A C. Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 164: 61–69.
- [6] Italiano G, Delia A, Espro C, *et al.* Methane decomposition over Co thin layer supported catalysts to produce hydrogen for fuel cell [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 11568–11575.
- [7] Jana P, Victor A, Coronado J M, *et al.* Cobalt based catalysts prepared by Pechini method for  $\text{CO}_2$ -free hydrogen production by methane decomposition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35: 10285–10294.
- [8] Nuernberg G B, Fajardo H V, Mezalira D Z, *et al.* Preparation and evaluation of  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts in the production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane: influence of operating conditions on catalyst performance [J]. *Fuel*, 2008, 87: 1698–1704.
- [9] Dasireddy V D B C, Likozar B. Activation and decomposition of methane over cobalt-, copper-, and iron-based heterogeneous catalysts for  $\text{CO}_x$ -free hydrogen and multiwalled carbon nanotube production [J]. *Energy Technology*, 2017, 5: 1344–1355.
- [10] Calafat A, Sanchez N. Production of carbon nanotubes through combination of catalyst reduction and methane decomposition over Fe-Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts prepared by the citrate method [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 528: 14–23.
- [11] Bayat N, Rezaei M, Meshkani F. Hydrogen and carbon nanofibers synthesis by methane decomposition over Ni-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41: 5494–5503.
- [12] Zhang J, Li X, Chen H, *et al.* Hydrogen production by catalytic methane decomposition: Carbon materials as catalysts or catalyst supports [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42: 19755–19775.
- [13] Muradov N. Catalysis of methane decomposition over elemental carbon [J]. *Catalysis Communications*, 2001, 2: 89–94.
- [14] Zhang J, Jin L, Liu S, *et al.* Mesoporous carbon prepared from direct coal liquefaction residue for methane decomposition [J]. *Carbon*, 2012, 50: 952–959.
- [15] Zhang J, Jin L, Cheng J, *et al.* Preparation and applications of hierarchical porous carbons from direct coal liquefaction residue [J]. *Fuel*, 2013, 109: 2–8.
- [16] Zhang J, Jin L, Li Y, *et al.* Hierarchical porous carbon catalyst for simultaneous preparation of hydrogen and fibrous carbon by catalytic methane decomposition [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38: 8732–8740.
- [17] Wang J, Jin L, Zhou Y, *et al.* Effect of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 176: 85–90. ■