

Mg(NO₃)₂ 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:为改善煤基活性炭(AC)催化甲烷裂解的活性和稳定性,通过在煤中原位添加 Mg(NO₃)₂ 和 KOH 的方法制备出一种新型煤基活性炭(xMg-AC)。利用 FT-IR、XRD、SEM 等对其进行表征及分析,结果表明,煤原位添加 Mg(NO₃)₂ 可以提高 xMg-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,xMg-AC 较 AC 具有更高的转化率和更多的碳纤维,其中 5Mg-AC 的催化效果最佳。

关键词:活性炭;甲烷裂解;硝酸镁;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)07-0174-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2021.07.036

Effect of Mg(NO₃)₂ on coal-based activated carbon and its catalytic performance 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 and stability of coal-based activated carbon (AC) for catalytic methane cracking, a new type of coal-based activated carbon (xMg-AC) is prepared by adding Mg(NO₃)₂ and KOH in situ to coal. FTIR, XRD, SEM and other analyses show that adding Mg(NO₃)₂ in situ to coal can increase the concentration of oxygen-containing groups on the surface of xMg-AC and the disorder of carbon structure. In the process of catalytic methane decomposition to hydrogen, xMg-AC presents higher conversion rate and more carbon fiber than AC, and 5Mg-AC has the best catalytic effect.

Key words:activated carbon; methane decomposition; magnesium nitrate; hydrogen; carbon fiber

氢气是石油行业加氢提质和工业氨合成的物质,因其清洁和环境友好而备受各国的关注^[1]。与传统广泛使用的化石能源相比,氢气的能质比最高可达 142.82 kJ/g,因而氢气作为能源直接使用技术的开发越来越受到各国的关注,这势必导致氢气需求量呈现出逐年递增的趋势^[2]。目前,大部分氢气主要通过化石燃料的水蒸气重整来生产,但是这一过程往往会有大量的温室气体 CO₂ 伴生^[3]。甲烷催化裂解制氢技术(CMD)在生产过程中只产生氢气和纳米碳而不会生成二氧化碳,这使得该技术备受国内外学者的关注^[4-5]。在 CMD 工艺中,甲烷直接发生裂解反应所需要的温度至少高于 1 573 K,这就要求开发各种合适的催化剂以便于降低反应温度和提高转化率。目前,各种金属和炭催化剂已经被应用于 CMD,在反应过程中使用金属催化剂可以获得高的转化率和纳米碳材料^[6-8],然而该类催化剂易受碳沉积和原料气中有害杂质(如硫等)的破坏

导致其快速失活,从而限制了该类催化剂的商业推广。炭催化剂因具有高比表面积、低生产成本、高稳定性和抗硫性的优点而备受国内外学者的关注^[9-10]。张建波等^[11]的研究结果表明,当采用煤直接液化残渣为碳源,通过碱式活化法制备炭催化剂时,额外添加的金属氧化物或硝酸盐不仅可以充当模板调节炭材料的孔道,而且可以省去传统金属催化剂的还原反应步骤。王焦飞等^[12]以煤为碳源,通过碱式活化法制备炭催化剂过程中添加不同比例 Ca(NO₃)₂ 和 Fe(NO₃)₂ 对所制炭材料表面化学性质和晶体结构的影响,结果表明,当添加 Ca(NO₃)₂ 和 Fe(NO₃)₂ 时,受热分解所生成的 CaO 和 Fe₂O₃ 可以促进热解,并与煤焦反应生成负载金属的复合炭催化剂,从而有效地提高其催化甲烷裂解制氢的转化率,然而作为煤中矿物质质量分数较高,且对煤热解具有催化作用的另一类碱金属 MgO 的作用尚未见报道^[13],因此,笔者选择以 Mg(NO₃)₂ 为添加

收稿日期:2020-08-12;修回日期:2021-05-04

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的研究,通讯联系人,xzyzhhb@163.com。

剂,大同长焰煤为碳源,采用 KOH 活化法制备了新型炭材料 $x\text{Mg-AC}$ 。考察了不同比例的添加剂对所制炭材料的表面化学和晶体结构的影响及其作为催化剂在 CMD 工艺中的表现。

1 原料与实验方法

1.1 原料

选用大同长焰煤(DT)碳源,取处理后粒径小于 0.4 mm 的煤样在真空干燥箱(110℃)内干燥 2 h,置于干燥器内备用;以天津大茂化工试剂厂生产的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 KOH 为添加剂和活化剂。

1.2 催化剂的制备

催化剂的制备方法、炭化程序的设定和样品处理的方法与文献[14]中的所述方法一致,所获 AC 被记为 $x\text{Mg-AC}$,其中, x 表示在炭化之前,所添加的镁的质量分数。与之相对应,添加不同质量比的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与煤的混合物被记为 $x\text{Mg-DT}$ 。

1.3 表征方法

采用 ASAP 2420 型氮吸附仪在 -196℃ 测定样品的孔结构,比表面积和孔结构的大小由 BET 和 BJH 方法计算,微孔体积(V_{mic})和微孔率由 t-plot 法以及 V_{mic} 与总孔容(V_t)的比值(V_{mic}/V_t)来计算;利用美国 Thermo Fisher 傅里叶变换红外光谱仪分析样品的表面官能团结构。在 N_2 流量为 60 mL/min 下利用 Mettler Toledo TGA/SDTA851[®] 型热重分析仪对样品进行 TG 和 DTG 测试。利用德国蔡司生产的 EV018 型扫描电镜对样品的表面形貌进行测试。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

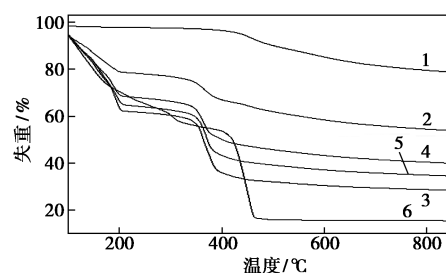
甲烷裂解反应的具体流程以及甲烷转化率的计算方法与文献[14]中所述方法一致。

2 结果和讨论

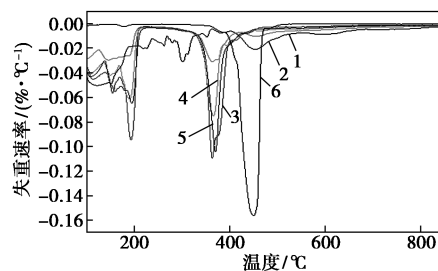
2.1 添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 煤所制炭材料的结构性质

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、大同长焰煤(DT)和不同质量 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与 DT 混合样品($x\text{Mg-DT}$)的 TG 与 DTG 曲线如图 1 所示。

从图 1(a)中可以看到, $x\text{Mg-DT}$ 整体的失重和失重速率趋势与 DT 相比发生了一定的变化,表明添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 可以影响 DT 的受热分解。从图 1(b)中可以看到, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的失重速率峰主要在 448℃ 左右,表明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 在此处基本完成了全部热解。DT 的失重速率峰 2 个在 380℃ 和 448℃ 左



(a) TG 曲线



(b) DTG 曲线

1—DT; 2—5Mg-DT; 3—20Mg-DT; 4—10Mg-DT;
5—15Mg-DT; 6— $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

图 1 $x\text{Mg-DT}$ 和 DT 的 TG 和 DTG 曲线

右,这是煤的一次热分解;另一个在 650℃ 左右,这是煤的二次热解或矿物质的分解。当添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 后,煤样在 380℃ 左右的失重量随着 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 添加量的增加而增加,而在 448℃ 左右的失重峰却在减少,这是因为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 分解后的产物与煤样中的热解产物相互作用导致煤样热解提前所引起的。另外,煤样在 650℃ 左右的二次热解或煤本身矿物质的分解量随着 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 添加量的增加改变较小,表明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 分解产物对煤的二次热解影响较小。

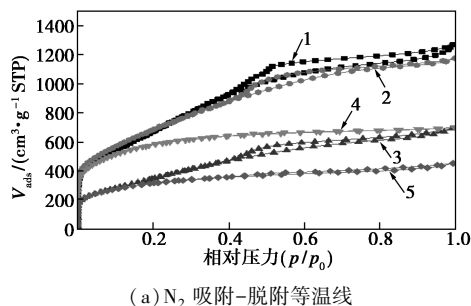
未添加与添加不同质量 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 所制炭材料孔结构的性质如表 1 所示。从表 1 可以看出,随着添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 质量的增加,所制炭材料的比表面积呈现出下降的趋势,比表面积从 2 596 m^2/g 下降到了 1 137 m^2/g ,而且微孔孔容所占比例从 0 增加到 0.74 之后又下降到 0.26,平均孔径从 3.02 nm 下降到 2.14 nm 之后又上升到 3.04 nm,表明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的添加量对于所制炭材料的比表面积、孔径分布和孔容有重要的影响,主要促进了炭材料所开微孔的增加,这是由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的加入主要促进了煤第 1 阶段的热解,导致煤的热解程度加强,从而导致所开孔微孔数量不断加大;而与 KOH 的过度反应则导致大量介孔孔径的继续加大,并导致部分坍塌,从而使得所制炭材料的介孔数量下降。

表 1 xMg-AC 和 AC 的孔结构和微晶结构性质

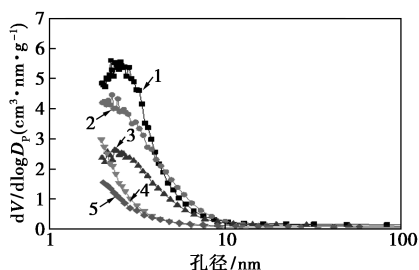
样品	AC	5Mg-AC	10Mg-AC	15Mg-AC	20Mg-AC
$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	2596	2450	1985	1698	1137
$S_{mic}/(m^2 \cdot g^{-1})$	0	448	1445	1421	459
$S_{ext}/(m^2 \cdot g^{-1})$	2596	2002	530	277	678
$V_t/(cm^3 \cdot g^{-1})$	1.96	1.82	1.09	0.91	0.86
$V_{mic}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	0	0.21	0.68	0.67	0.22
V_{mic}/V_t	0	0.12	0.62	0.74	0.26
D_{ave}/nm	3.02	2.97	2.19	2.14	3.04
$C(101)/C(002)$ ^①	0.54	0.46	0.61	0.71	0.71

注:①数据通过 XRD 计算得出。

未添加与添加不同质量 $Mg(NO_3)_2$ 所制炭材料吸附-脱附的等温线和孔分布曲线如图 2 所示。



(a) N_2 吸附-脱附等温线



(b) 孔分布曲线

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

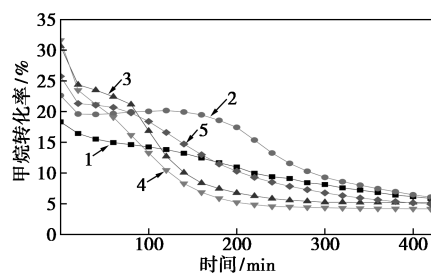
图 2 xMg-AC 和 AC 的 N_2 吸附-脱附等温线和孔分布曲线

从图 2(a) 中可以看出, 5Mg-AC 和 10Mg-AC 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, 说明这些样品中含有较大数量的介孔, 其中, 10Mg-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。而 15Mg-AC 和 20Mg-AC 氮吸附/脱附等温线与横轴平行, 说明这些样品中含有较多数量的微孔, 这与表 1 的数据相一致。从图 2(b) 中可以看出, 5Mg-AC 和 10Mg-AC 的介孔主要集中在 2~4 nm 左右, 而 15Mg-AC 和 20Mg-AC 的介孔主要集中在 2~8 nm 左右, 说明只有当添加 $Mg(NO_3)_2$ 的

质量达到一个合适比例时, 煤的热解才能与 KOH 的活化相匹配, 最终获得孔径分布较好的炭材料样品, 即 5Mg-AC。

2.2 在甲烷裂解反应中活性炭的催化性能

xMg-AC 和 AC 催化甲烷裂解反应的转化率如图 3 所示。



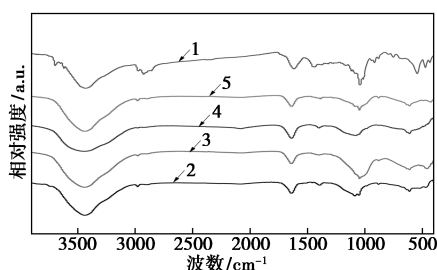
1—AC; 2—5Mg-AC; 3—10Mg-AC; 4—15Mg-AC; 5—20Mg-AC

图 3 xMg-AC 和 AC 催化甲烷裂解反应的转化率

从图 3 可以看出, 与 AC 相比, xMg-AC 具有更高的初始活性, 其中 5Mg-AC 具有最好的稳定性, 15Mg-AC 的初始活性最高。所有样品在初始 30 min 内转化率急剧降低, 30~160 min 内除 5Mg-AC 转化率有轻微上升外, 其他样品均呈现出缓慢下降的趋势, 最后随着反应时间的不断增加呈现出缓慢下降的趋势并直至反应活性的稳定。虽然 15Mg-AC 具有最高的初始活性, 但从表 1 的数据可知, 15Mg-AC 的表面积并不是最大的, 说明炭材料催化甲烷的初始活性与其比表面积并不是线性的关系, 然而炭材料催化甲烷的稳定性, 即反应过程中甲烷转化率较为平滑的部分来表示, 与其介孔的数量却有直接关系, 即介孔数量较多的 5Mg-AC 和 AC 具有较好的稳定性。由此可知, 在最初的 30 min 内, 甲烷转化率出现快速下降的趋势主要与其表面含氧官能团浓度的消耗有关。在后续的一段时间内 (大约 2.5 h), 反应生成的积碳不断沉积使得炭材料的孔道逐渐被堵塞, 因而炭材料中的介孔数量越多则反应的稳定性越好, 越不易快速失活。

为了考查 xMg-AC 在催化甲烷裂解反应过程中初始高活性较 AC 升高的主要原因, 同时测定了 xMg-AC 和 AC 的傅里叶红外光谱图, 结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在 3400 cm^{-1} 处的宽吸收峰归属于样品中的羟基, 随着所添加 $Mg(NO_3)_2$ 的增加, 炭材料的吸收峰逐渐减弱, 说明 $Mg(NO_3)_2$ 促进了煤的热解, 使得所含羟基的数量减少。样品在 2970 cm^{-1} 处的吸收峰归属于 C—H 键, 随着所添加 $Mg(NO_3)_2$ 的增加, 炭材料在该处的吸收峰逐渐消

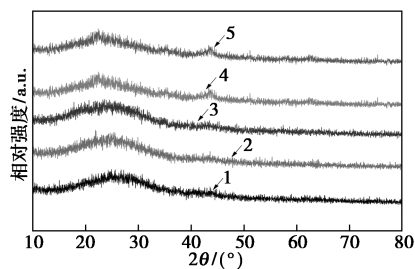
失,说明 $xMg-AC$ 中的脂肪结构基本上被全部脱除。在 $1630\sim 1670\text{ cm}^{-1}$ 内的吸收峰归属于羧酸、酸酐、内酯或者酮类的 $C=O$ 伸缩振动, $10Mg-AC$ 和 $15Mg-AC$ 较 AC 的吸收峰增强,说明 $Mg(NO_3)_2$ 的加入促进了二者炭材料中 $C=O$ 基团的增加。在 $980\sim 1316\text{ cm}^{-1}$ 内的吸收峰归属于醇类、酚类等官能团的 $C-O$ 伸缩振动或者 $O-H$ 弯曲变形, $10Mg-AC$ 和 $15Mg-AC$ 较 AC 的吸收峰增强,说明 $Mg(NO_3)_2$ 的加入促进了二者炭材料中 $C-O$ 和 $O-H$ 基团的增加。由此可知, $10Mg-AC$ 和 $15Mg-AC$ 表面的含氧官能团较 AC 呈现出增多的趋势,这是 $10Mg-AC$ 和 $15Mg-AC$ 具有高初始反应活性的主要影响因素之一。



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

图4 $xMg-AC$ 和 AC 的 FT-IR 光谱图

$xMg-AC$ 和 AC 的 XRD 检测结果如图 5 所示。一般炭材料的 XRD 衍射峰主要出现在 26° 和 44° , 与 $C(002)$ 和 $C(101)$ 的晶面结构相对应, 它们的峰强或面积比主要体现炭材料的有序度, 比值越小, 说明石墨层结构越有序。由表 1 可知, $5Mg-AC$ 所对应 XRD 衍射峰中 $C(101)$ 与 $C(002)$ 对应峰强的比值最小, 说明该炭材料具有低的石墨化程度, 结构也更加无序, 表明其将会具有更多的表面缺陷位。由图 3 可知, $5Mg-AC$ 表现出更高的甲烷催化裂解活性, 说明炭材料结构的无序性是其能否具有较高甲烷裂解反应活性的关键因素之一。添加 $Mg(NO_3)_2$ 可以促使所制炭材料结构无序性的发展和活性位的增加, 因此, 最佳添加质量分数为 5%。

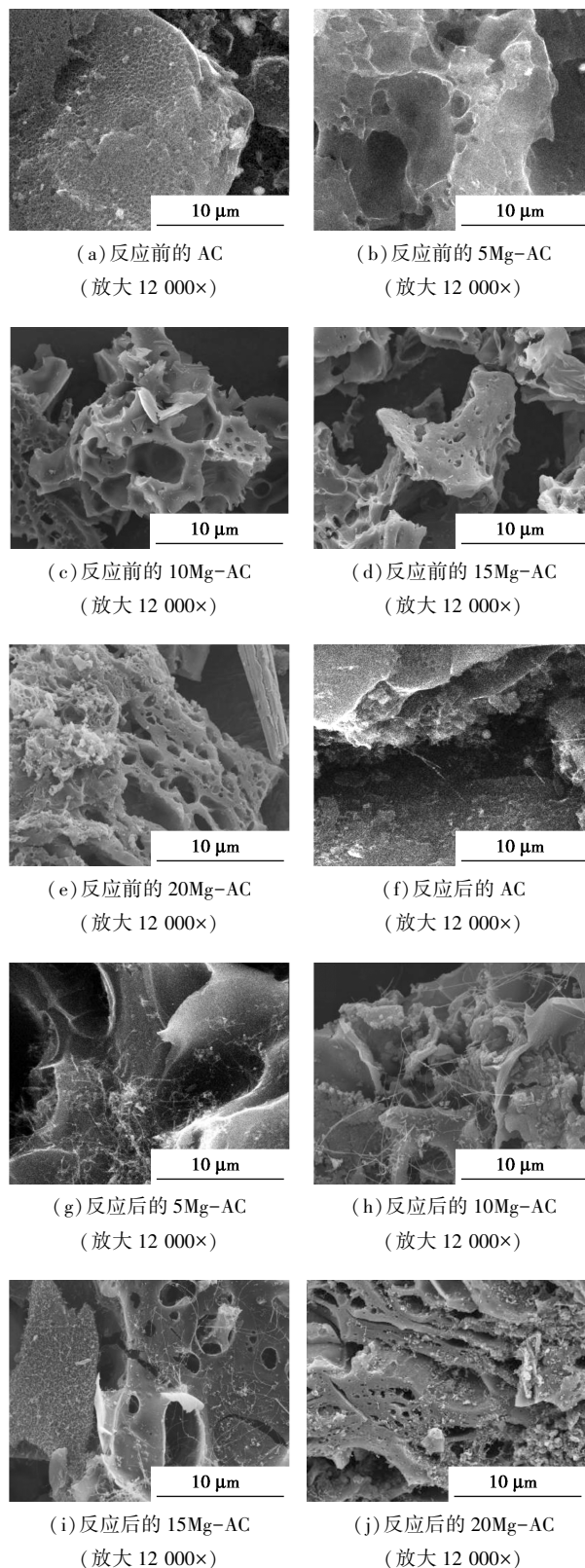


1— AC ; 2— $5Mg-AC$; 3— $10Mg-AC$; 4— $15Mg-AC$; 5— $20Mg-AC$

图5 $xMg-AC$ 和 AC 的 XRD 谱图

2.3 碳纤维的形成

$xMg-AC$ 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(e) 中可以看出, 随着在煤中添加 $Mg(NO_3)_2$ 质量的增加, $xMg-AC$ 的



(i) 反应后的 $15Mg-AC$
(放大 12 000×)

(j) 反应后的 $20Mg-AC$
(放大 12 000×)

图6 $xMg-AC$ 和 AC 反应前后的 SEM 图

表面变得崎岖不平,这是因为 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 促进煤第 1 阶段的热分解,从而使得煤与 KOH 和氧化镁的反应过程中消耗了更多的碳有关。从图 6(f)~图 6(j)中可以看出,当活性炭催化甲烷裂解后,AC、10Mg-AC 和 15Mg-AC 表面沉积了少量纤维炭,20Mg-AC 表面沉积了大量团聚型积碳,而 5Ca-AC 表面沉积了大量的纤维炭。在甲烷催化裂解反应过程中,金属催化剂表面的积碳易呈现纤维状,这是由于金属颗粒前后存在的炭浓度梯度所导致的,而炭材料催化剂表面的积碳则不易呈现纤维状,然而,在以煤液化残渣制备活性炭催化甲烷裂解过程中,张建波^[11]发现在该类型炭材料催化剂表面的积碳却呈现出纤维状,这是炭材料表面的含氧官能团在反应过程中逐渐降低造成炭浓度差所致。由图 4 可知,10Mg-AC 和 15Mg-AC 表面的含氧官能团最多,因此二者表现出了最高的初始活性,随着表面含氧官能团的快速消耗和降低,在反应后期二者表面的积碳却并未生成更多的纤维炭,这是由于 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 与碳的反应太剧烈,导致所制炭材料中介孔的坍塌,从而使得孔径太大,不易于纤维炭的生长,而 5Mg-AC 虽然有较少的含氧官能团,然而其孔径的分布却更加均匀,因此导致催化甲烷裂解制氢后的积碳在 5Mg-AC 表面形成了大量的纤维炭,表明在炭材料催化甲烷裂解制氢反应过程中,炭材料表面要形成纤维炭,不仅需要炭材料表面具有较多的含氧官能团,还需要较为均匀的孔径分布才能使得积碳的生长速度与溢出速度相匹配,从而形成更多的纤维炭。

3 结论

通过大同长焰煤原位添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 和 KOH 化学活化法相结合的方法制备了一种新型煤基炭材料(xMg-AC),并将其应用于催化甲烷裂解制氢,结果表明:

(1)煤原位添加 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 可以改变所制炭材料的表面化学和结构性质。随着添加质量的增加,炭材料的比表面积从 $2\ 450\ \text{m}^2/\text{g}$ 减少到 $1\ 137\ \text{m}^2/\text{g}$,孔容从 $1.82\ \text{cm}^3/\text{g}$ 减少到 $0.86\ \text{cm}^3/\text{g}$,所开微孔数量增加,表明 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的添加量对炭材料的影响较大,其中 5Mg-AC 的效果最好;10Mg-AC 和 15Mg-AC 表面的含氧官能团最多,5Mg-AC 结构最无序。

(2)xMg-AC 催化甲烷裂解制氢的转化率要高于 AC 的转化率,5Mg-AC 具有最高的稳定性,这与其具有高的比表面积和无序结构有关;10Mg-AC 和

15Mg-AC 具有最高的初始活性,这与其表面含有较多的含氧官能团有关。

(3)5Mg-AC、10Mg-AC 和 15Mg-AC 催化甲烷裂解制氢过程中积碳的主要形态是碳纤维,其中 5Mg-AC 表面的碳纤维数量最多,这是其表面含氧官能团的数量和孔径分布的均匀程度二者共同作用的结果。

参考文献

- [1] Dunn S. Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2002, 27: 235-264.
- [2] Ramachandran R, Menon R K. An overview of industrial uses of hydrogen[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 1998, 23: 593-598.
- [3] Muhammad A F S, Awad A, Saidur R, et al. Recent advances in cleaner hydrogen productions via thermo-catalytic decomposition of methane: admixture with hydrocarbon [J]. *Int J Hydrog Energy*, 2018, 43: 18713-18734.
- [4] Kothari R, Buddhi D, Sawhney R L. Sources and technology for hydrogen production: A review [J]. *Int J Glob Energy Issues*, 2004, 21: 154-178.
- [5] Abanades A, Rubbia C, Salmieri D. Thermal cracking of methane into hydrogen for a CO_2 -free utilization of natural gas [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, 38: 8491-8496.
- [6] Tangamjanavalukul 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.
- [7] 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.
- [8] Dasireddy V D B C, Likozar B. Activation and decomposition of methane over cobalt-, copper-, and iron-based heterogeneous catalysts for CO_x -free hydrogen and multiwalled carbon nanotube production [J]. *Energy Technology*, 2017, 5: 1344-1355.
- [9] Shilapuram V, Ozalp N, Oschatz M, et al. Thermogravimetric analysis of activated carbons, ordered mesoporous carbide-derived carbons, and their deactivation kinetics of catalytic methane decomposition [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53: 1741-1753.
- [10] Shilapuram V, Ozalp N, Oschatz M, et al. Hydrogen production from catalytic decomposition of methane over ordered mesoporous carbons (CMK-3) and carbide-derived carbon (DUT-19) [J]. *Carbon*, 2014, 67: 377-389.
- [11] 张建波. 煤直接液化残渣基炭材料的制备及应用 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [12] 王焦飞. 煤基活性炭催化甲烷裂解制氢研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [13] 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.
- [14] Luo H F, Qiao Y D, Ning Z X, et al. Effect of thermal extraction on coal-based activated carbon for methane decomposition to hydrogen [J]. *ACS Omega*, 2020, 5: 2465-2472. ■