

Ni/La₂O₃的制备及其催化餐厨废油 CO₂重整制合成气的研究

何卫东,罗文博,袁红*

- (1.北方民族大学化学与化学工程学院,宁夏银川750021;
- 2.国家民委化工技术基础重点实验室,宁夏银川750021;
- 3.宁夏太阳能化学转化技术重点实验室,宁夏银川750021)

摘要:采用共沉淀法制备了Ni/La₂O₃催化剂,用于催化餐厨废油模型化合物(MWCO)的CO₂重整反应制富氢合成气和碳纳米管(CNTs)。利用ICP-OES、N₂-BET、XRD、H₂-TPR对催化剂的结构和性能进行表征。研究了不同Ni金属质量分数催化剂、裂解温度对重整反应的影响。结果表明,20Ni/La₂O₃为催化剂时,在750℃下表现出高活性和稳定性,气体产物中氢气体积分数为45.6%,H₂/CO值为1.69。对获得的碳产品进行SEM、TEM、TG和Raman分析表明,其为具有高纯度和高石墨程度的CNTs。

关键词:餐厨废油模型化合物;CO₂重整;合成气;碳纳米管

中图分类号:TQ645.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)11-0161-09

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.11.030

Preparation of Ni/La₂O₃ and its application in catalyzing reformation of spent cooking oil and CO₂ to syngas

HE Wei-dong, LUO Wen-bo, YUAN Hong*

- (1.Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;
- 2.Key Laboratory for Chemical Engineering and Technology of National Ethnic Affairs Commission of China, Yinchuan 750021, China;
- 3.Ningxia Key Laboratory of Solar Energy Chemical Conversion Technology, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Ni/La₂O₃ catalyst is prepared by co-precipitation method, and used to catalyze the reforming reaction between CO₂ and model compounds of waste cooking oil (MWCO) to produce hydrogen-rich syngas and carbon nanotubes (CNTs). The structure and properties of the catalysts are characterized by ICP-OES, N₂-BET, XRD and H₂-TPR. The influences of catalyst with different Ni content and pyrolysis temperature on reforming reaction are studied. It is shown that 20Ni/La₂O₃ catalyst exhibits high activity and stability at 750℃, over which the content of hydrogen in gaseous products is 45.6% and H₂/CO value is 1.69. It is verified through SEM, TEM, TG and Raman analysis that the obtained carbon products are CNTs with high purity and high graphite degree.

Key words: model compounds of waste cooking oil; CO₂ reforming; syngas; carbon nanotubes

合成气(H₂+CO气体混合物)是一种应用广泛的产品,几乎可以从任何同源系列碳氢化合物合成^[1],并在各种工业过程中转化为燃料和其他化学品^[2-3]。合成气主要来源于化石燃料、生物质、醇和各种碳氢化合物。以甲烷为原料制合成气的工业工艺被广泛地关注,目前天然气制合成气工艺主要包括甲烷蒸汽重整(SMR)、甲烷部分氧化(POM)和甲烷干重整(DRM)^[4-7]。然而甲烷是不可再生能源,寻找可再生能源制氢非常重要。

生物质油主要由碳(C)、氢(H)以及少量的氧(O)组成,其中含大量氢元素,可以被认为是氢的载

体。我国每年约生产500万t餐厨废油^[8],如果有效地收集并用于生产富氢合成气,不仅可以缓解环境问题,还能一定程度缓解能源问题。若以CO₂对餐厨废油进行干法重整制取H₂、CO合成气,可以直接应用于液体燃料的合成,特别是通过费托合成(FT)和羟基合成,如通过合成气生产氨和甲醇。

甲烷干重整反应中常用的催化剂有贵金属(Rh、Ru、Pd、Pt等)和非贵金属(Ni、Co、Fe、Cu等),贵金属具有耐碳性良好的催化性能,然而由于其价格昂贵和有限的可用性,不适合大型工业应用^[9]。非贵金属中,Ni基催化剂因其活性高、成本低被广

收稿日期:2021-11-23;修回日期:2022-09-05

基金项目:宁夏自然科学基金项目(2020AAC02027)

作者简介:何卫东(1996-),男,硕士研究生,研究方向为可再生能源,2753231274@qq.com;袁红(1972-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为可再生能源,通讯联系人,yuanhong@nun.edu.cn。

泛应用于 DRM 反应。然而, Ni 基催化剂容易烧结, 使得其催化活性降低^[10]。利用 La₂O₃ 载体负载 Ni 金属可以使催化剂形成钙钛矿, 使得 Ni 分散良好, 一定程度上可以缓解积碳对活性金属组分的覆盖, 缓解催化剂失活速率。而且 La₂O₃ 载体本身具有碱性, 有助于对 CO₂ 吸附形成 La₂O₂CO₃, 一定程度上消耗产物中的积碳, 提高 Ni/La₂O₃ 催化剂活性。

笔者以 Ni/La₂O₃ 为催化剂对 MWCO 进行 CO₂ 重整反应, 得到富氢合成气和 CNTs, 不仅可以解决环境污染和能源安全问题, 还可以进一步缓解温室效应。

1 实验部分

1.1 实验材料

六水合硝酸镍 [Ni(NO₃)₂·6H₂O, 99%]、六水合硝酸镧 [La(NO₃)₂·6H₂O, 99%]、氨水 (NH₃·H₂O, 99%), 阿拉丁生产; 碳酸钾 (K₂CO₃, 99%), 中国国药化学试剂有限公司生产; MWCO 是将 90 g 大豆油 (平均分子质量为 910) 和 5 g 动物脂肪 (平均分子质量为 813) 在 150℃ 下加热 5 h, 然后向混合物中添加 5 g 油酸 (分子质量为 282) 制备而成。

1.2 载体 La₂O₃ 的制备

在 20℃ 下, 将 8.66 g Ni(NO₃)₂·6H₂O 溶解于 20 mL 去离子水中搅拌至溶液完全澄清。缓慢滴加一定量的氨水 (25%~28%) 调节 pH 至 10 附近。静置 3 h 后, 用去离子水洗涤至中性, 抽滤后得到的滤饼于 120℃ 下干燥 10 h, 研磨后置于马弗炉中于 750℃ 下煅烧 3 h。

1.3 催化剂的制备

以 La₂O₃ 为载体, 采用共沉淀法制备不同质量分数活性组分的催化剂 30% Ni/La₂O₃、20% Ni/La₂O₃、10% Ni/La₂O₃。以制备 20% Ni/La₂O₃ 为例: 20℃ 下, 取 0.99 g Ni(NO₃)₂·6H₂O、1.8 g La₂O₃ 分别溶于 10、20 mL 去离子水中, 将得到的硝酸镍溶液在搅拌下缓慢加入三氧化二镧溶液, 搅拌至透明, 置于超声仪中超声 30 min。将得到的溶液在 80℃ 水浴下缓慢加入 1 mol/L K₂CO₃ 溶液作为沉淀剂, 调节至 pH=9 附近, 继续 80℃ 水浴下加热至溶液呈现黏糊状。用去离子水洗涤溶液至中性, 抽滤后得到的滤饼在 120℃ 下干燥 10 h, 研磨后置于马弗炉中于 750℃ 下煅烧 4 h。

1.4 餐厨废油的二氧化碳重整反应

在内径 $d=12$ mm、长 $L=560$ mm 的固定床恒温

反应区放置 1 g 制备的催化剂。在 N₂ 气氛下 (30 mL/min), 固定床反应器以 8℃/min 速率升温到 650℃, 切换为 H₂ (40 mL/min), 还原催化剂 2 h。催化剂还原反应结束后, 切换为 N₂ (30 mL/min), 固定床反应器以 8℃/min 速率升温至反应温度 (650、700、750、800、850℃)。温度稳定后切换为 CO₂ (20 mL/min), 并以 0.04 mL/min 速率通入 MWCO 进行反应。反应 5 min 后, 产生的气体冷却后由气相色谱仪 (GC-7820) 在线检测。该气相色谱仪配有热导池 TCD 检测器 (5A 分子筛填充, 4 mm×1 m) 和氢火焰 FID 检测器 (天然气专用柱 4 mm×4 m)。其以高纯 Ar (99.999%) 为载气, 通过 TCD 检测器检测 H₂、CO、CH₄ 以及 CO₂ 的峰值; 通过 FID 检测器检测 C₂ 以上烷烃、烯烃气体 (C₂₊) 的峰值。2 个检测器对应的温度条件如下, TCD 检测器: 柱箱温度为 100℃, 检测温度为 120℃; FID 检测器: 柱箱温度为 100℃, 检测温度为 200℃。通过气相色谱仪检测气体产物的瞬时体积分数。气体产物含量 (Content) 的计算式为:

$$\text{Content}(\%) = (n_i/n_{\text{tot}}) \times 100\%$$

其中, n_i 为产品 i 的瞬时体积分数, %; n_{tot} 为检测器中检测到的所有产品的瞬时体积分数的和, %。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的 ICP-OES 分析

通过 ICP-OES 确定了催化剂中金属镍的真实质量分数, 结果如表 1 所示。由表 1 中可以看出, 金属镍的测试值略小于理论值, 这是由于金属镍在载体上负载时的脱落造成的。

表 1 Ni/La₂O₃ (ICP-OES) 化学组成

催化剂	10% Ni/La ₂ O ₃	20% Ni/La ₂ O ₃	30% Ni/La ₂ O ₃
$w(\text{Ni})/\%$	9.4	18.8	29.6

2.2 N₂-BET 分析

不同催化剂样品的 N₂ 吸-脱等温线如图 1 所示。由图 1 中可以看出, 所有催化剂样品都具有相似的 IV 型等温线和 H₃ 型毛细管凝结滞后环, 这是由于催化剂样品孔隙呈现不规则的缝状^[11]。载体和催化剂 BET 比表面积和孔隙率特性如表 2 所示。从表 2 可知, La₂O₃ 有最大的比表面积 (32.8 m²/g) 和孔隙体积 (0.087 cm³/g), 高于 Grabchenko 等^[12] 采用溶胶-凝胶法以 La(NO₃)₃·6H₂O 为前驱体在

酸性条件下制备的 La₂O₃ 载体 (比表面积为 9.0 m²/g, 孔隙体积为 0.055 cm³/g), 高的比表面积和孔隙体积有利于金属添加物在 La₂O₃ 表面和孔道的分散。负载 Ni 金属后, 催化剂的比表面积和孔隙体积均减小, 当 Ni 金属质量分数增加时, 催化剂的比表面积和孔隙体积逐渐增加, 平均孔径逐渐减小, 这是由于 Ni 金属的增加进入 La₂O₃ 载体的孔道, 使得催化剂较大的孔径堵塞变小。

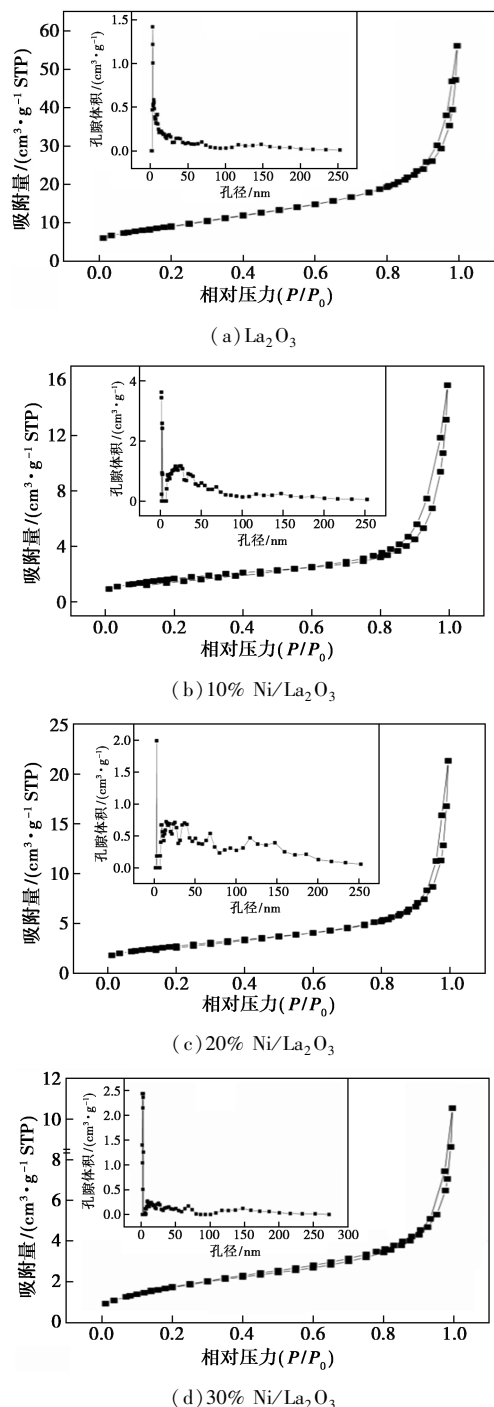


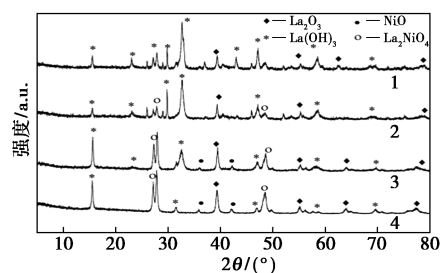
图1 载体和催化剂的氮吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

表2 载体和催化剂 BET 比表面积和孔隙率特性

催化剂	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔隙体积/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm
La ₂ O ₃	32.8	0.087	10.57
10% Ni/La ₂ O ₃	5.5	0.011	17.98
20% Ni/La ₂ O ₃	6.1	0.023	15.90
30% Ni/La ₂ O ₃	6.4	0.016	11.70

2.3 XRD 分析

煅烧后催化剂样品的广角 X 射线衍射曲线如图 2 所示。La₂O₃ 载体样品的 XRD 图谱表明, 镧的氧化物在 750℃ 煅烧下主要为六方晶型 La₂O₃ 和 La(OH)₃ 相。负载金属后的所有催化剂中均检测到 La₂NiO₄ 钙钛矿相的存在, 表明催化剂在负载金属和煅烧过程中, La₂O₃ 和 NiO 发生了化学反应。随着镍金属质量分数的增加, La₂NiO₄ 的衍射峰强度增加, 并且仅在 20% Ni/La₂O₃ 和 30% Ni/La₂O₃ 催化剂中检测到少量 NiO 的存在, 表明 Ni 物种在 La₂O₃ 载体上分散性较好^[13]。然而在所有的样品中均检测出 La(OH)₃ 相, 这对重整反应中吸附 CO₂ 更为有利。据 Li 等^[14] 报道, La₂O₃ 载体上 La(OH)₃ 相比比例的提高, 增加了其表明羟基的浓度, 从而促进 CO₂ 在催化剂上的吸附。Ma 等^[15] 也报道了 La(OH)₃ 相的存在有利于吸附 CO₂。



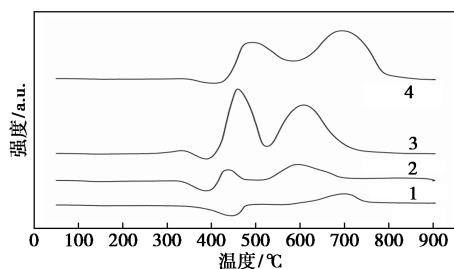
1—La₂O₃; 2—10% Ni/La₂O₃; 3—20% Ni/La₂O₃;
4—30% Ni/La₂O₃

图2 催化剂的 XRD 谱图

2.4 程序升温还原 (H₂-TPR) 分析

利用程序升温还原 (H₂-TPR) 来确定负载在载体上 Ni 物种的还原性, 不同催化剂样品的 TPR 图谱如图 3 所示。从图 3 中可以看出, La₂O₃ 载体的还原曲线中, 在 400~500℃ 之间出现 1 个负峰, 这是由于 La₂O₃ 载体在还原过程中, La(OH)₃ 在高温下的分解 [2La(OH)₃ = La₂O₃ + 3H₂O(g)] 产生水蒸气, 气体溢出导致检测信号为负值。La(OH)₃ 分解

温度比较高,据报道^[16],在预热过程中部分 $\text{La}(\text{OH})_3$ 脱水生成的 La_2O_3 颗粒互相紧密接触形成一层保护壳,将 $\text{La}(\text{OH})_3$ 保存在其核心部分,阻碍 $\text{La}(\text{OH})_3$ 进一步脱水。XRD 分析结果也证实了在 La_2O_3 载体中得到了大量的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 相对应的衍射峰。在 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 之间出现的还原峰是载体中 La_2O_3 相的还原峰。负载 Ni 金属后的催化剂中均可以发现 3 个衍射峰,除了 $\text{La}(\text{OH})_3$ 相和 La_2O_3 相对应峰外,在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间出现一个还原峰,为 NiO 结合 $\text{La}(\text{OH})_3$ 和 La_2O_3 相物种的还原峰。Pereniguez 等^[17]以 4 种不同的方法制备 Ni/ La_2O_3 催化剂,TPR 结果显示,在 $623\sim 723\text{ K}$ 之间出现 LaNiO_3 的还原峰,在 $793\sim 818\text{ K}$ 之间出现 La_2NiO_5 和 La_2NiO_4 的还原峰。然而在 XRD 的分析中,仅发现 La_2NiO_4 衍射峰和少量的 NiO 衍射峰。在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 之间出现的 1 个还原峰,被认定为 La_2NiO_4 的还原峰,对应于 Ni^{2+} 被还原为 Ni。



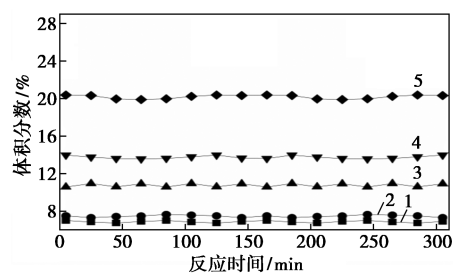
1— La_2O_3 ; 2—10% Ni/ La_2O_3 ; 3—20% Ni/ La_2O_3 ;
4—30% Ni/ La_2O_3

图 3 样品的 H_2 -TPR 曲线

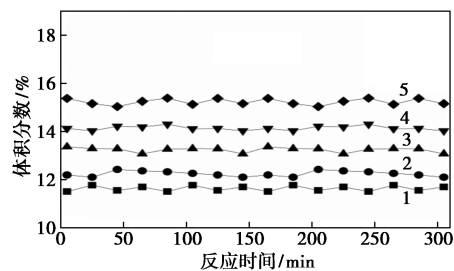
3 二氧化碳重整 MWCO 制合成气

3.1 空白实验

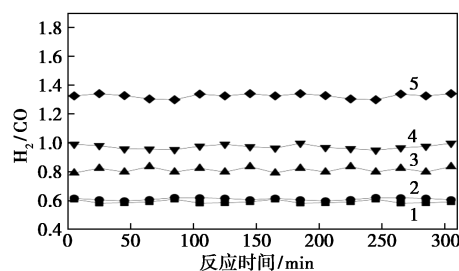
未使用催化剂下, MWCO 进料流速为 0.04 mL/min , $600\sim 800^\circ\text{C}$ 时 MWCO 二氧化碳重整反应气体产物中 H_2 、CO 体积分数及其比值如图 4 所示。从图 4 中可以看出,随着反应温度从 600°C 增加至 800°C ,产物中 H_2 体积分数由 6.8% 增加到 20.2% ,CO 体积分数由 11.7% 增加到 15.1% , H_2 体积分数增长快于 CO 体积分数的增长,因此 H_2/CO 值随反应温度的增加由 5.9% 增加到 13.0% 。说明 MWCO 二氧化碳重整反应为吸热反应,升高温度有利于反应的进行。同时,当反应温度不变时,随着反应时间的推移,气体产物中 H_2 、CO 体积分数及其比值无明显变化。



(a) H_2 体积分数



(b) CO 体积分数



(c) H_2/CO 体积分数比

1— 600°C ; 2— 650°C ; 3— 700°C ; 4— 750°C ; 5— 800°C

图 4 无催化剂情况下温度对 MWCO 二氧化碳重整反应的影响

3.2 不同催化剂对 MWCO 二氧化碳重整反应的影响

MWCO 进料流速为 0.04 mL/min 、反应温度为 750°C 下,不同催化剂对 MWCO 二氧化碳重整反应的影响如图 5 所示。在反应初始时,所有反应的第 1 个反应点到第 2 个反应点 CO 体积分数变化特别大。由图 5(a) 中可以看出, 10% Ni/ La_2O_3 作为催化剂进行 MWCO 二氧化碳重整反应中,CO 体积分数从第 1 个测量值 5 min 时的 18.1% 迅速上升为第 2 个测量值 25 min 时的 36.9% ,之后 CO 体积分数随时间缓慢上升。反应初始时发生的反应除了 MWCO 的裂解、二氧化碳重整之外,催化剂吸收 CO_2 的反应非常重要,化学反应方程式为: $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2 = \text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 。这导致初始时 CO_2 少量参与重整反应,CO 初始体积分数小,当催化剂吸收 CO_2 达到饱和后, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3 + \text{C} = \text{La}_2\text{O}_3 + 2\text{CO}$ 反应成为主要反应,快速消耗产生的积碳,充分利用 CO_2

原料^[18]。

由图 5(c)中可以看出,30% Ni/La₂O₃ 对 H₂ 初始体积分数表现出最好的催化活性,H₂ 初始体积分数为 50.2%,随着反应的进行,H₂ 体积分数降低,至 305 min 反应结束时降至 26.4%。这是因为所有催化剂中 30% Ni/La₂O₃ 催化剂中金属质量分数最高,MWCO 可以更多地接触到活性金属。随着反应的进行,反应产生的积碳无法被 CO₂ 完全消耗,从而覆盖在催化剂表面,使得催化剂失活。由图 5(b)中可以看出,对于 20% Ni/La₂O₃ 催化剂,H₂ 初始体积分数为 45.6%,低于 30% Ni/La₂O₃ 催化剂的 H₂ 初始体积分数。值得注意的是,当反应结束时,H₂ 体积分数(27.1%)却高于 30% Ni/La₂O₃ 催化剂的 H₂ 体积分数,说明 20% Ni/La₂O₃ 催化剂在 H₂ 体积

数方面更加稳定。从 XRD 中发现,Ni 负载量增加至 20%时出现 NiO 相,随着 Ni 质量分数的增加,催化剂中金属在高温下更容易发生团聚,所以 30% Ni/La₂O₃ 催化剂在 H₂ 体积分数方面不如 20% Ni/La₂O₃ 催化剂稳定。

随着催化剂中 Ni 体积分数的增加,H₂/CO 初始值从 2.33 降低到 1.36。H₂/CO 值由 H₂ 体积分数和 CO 体积分数决定,CO 除来源于原料 MWCO,还来源于原料 CO₂,在重整反应中,La₂O₃ 极大程度上促进了 CO₂ 的吸附和消耗。10% Ni/La₂O₃ 催化剂下 CO 初始体积分数(18.3%)远低于 20% Ni/La₂O₃ 催化剂下 CO 初始体积分数(26.9%)。随着反应的进行,从 25 min 到反应结束时 305 min,对于 20% Ni/La₂O₃ 催化剂,CO 体积分数从 27.0%增加到 41.9%;对于 10% Ni/La₂O₃ 催化剂,CO 体积分数从 36.8%增加到 53.28%。二者均不像 10% Ni/La₂O₃ 催化剂一样存在严重的失活现象。但是合成气要求高 H₂ 体积分数、低 CO 体积分数,显然,20% Ni/La₂O₃ 催化剂更符合要求。

3.3 不同温度对 MWCO 二氧化碳重整反应的影响

MWCO 进料流速为 0.04 mL/min,以 20% Ni/La₂O₃ 为催化剂,不同温度对 MWCO 二氧化碳重整反应的影响如图 6 所示。从图 6 中可以看出,升高温度有利于 H₂ 和 CO 的产出,这与无催化剂空白实验结果相近。相比于空白实验,CO 体积分数明显提高,说明催化剂对 MWCO 的 CO₂ 重整反应具有显著催化作用。这是由于碱性载体 La₂O₃ 容易吸收 CO₂,能够更充分地消耗不定型碳。温度在 750℃ 时,气体中 H₂ 体积分数最高,达到 45.6%。在 600℃ 时,H₂ 体积分数从初始值 39.2%快速下降,直至反应结束时为 14.6%。600℃ 时催化剂的活性较低且出现明显失活现象,这是由于低温状态下 MWCO 二氧化碳重整反应不彻底,残留的液态分子不能很好的参与反应,从而覆盖在催化剂表面,使催化剂快速失活。当温度从 750℃ 升高到 800℃ 时,H₂ 体积分数反而降低,这是由于过高的温度使催化剂因烧结而失活。与空白实验相比,所有温度下 H₂ 体积分数变化低于 CO 体积分数的变化,这是由于重整反应中副反应逆水煤气(H₂+CO₂====CO+H₂O)的存在,该反应是以 CO₂ 为原料,与反应产物 H₂ 发生反应,一方面消耗部分 H₂,另一方面生产更多的 CO,使得 H₂/CO 值降低。

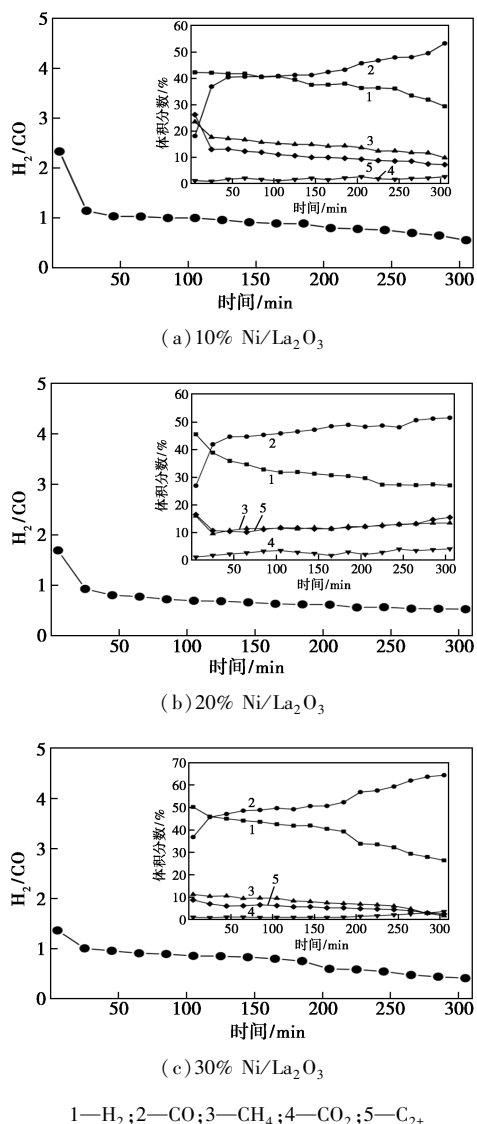


图 5 不同催化剂对 750℃ 下 MWCO 二氧化碳重整反应的影响

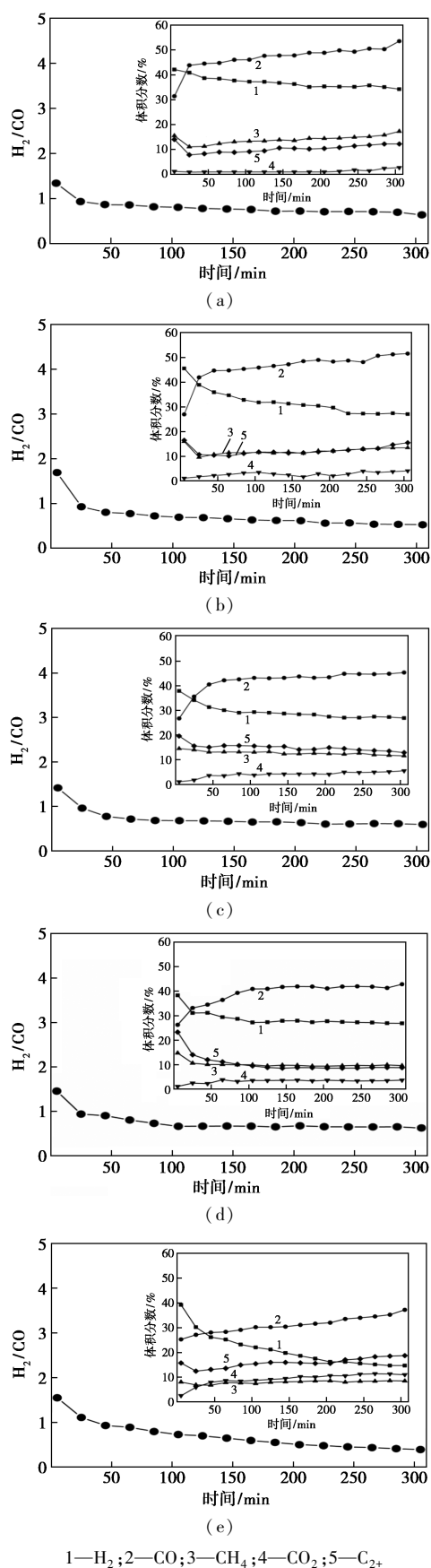


图 6 20% Ni/La₂O₃ 催化剂下不同温度对 MWCO 二氧化碳重整反应的影响

3.4 碳纳米管的 SEM 分析

MWCO 进料流速为 0.04 mL/min、750℃ 下,不同催化剂上沉积的 CNTs 的 SEM 图如图 7 所示。从图 7 中可以看出,所有催化剂上都沉积着大量的 CNTs,这些 CNTs 大部分都是丝状的,生长方向是随机的,并互相交织在一起,所以很难判断出其长度。沉积大量 CNTs 而有少量其他形式的不定型碳,是因为在 750℃ 下产生的 CNTs 属于稳定型碳,不易与 CO₂ 发生反应,长时间反应堆积了大量 CNTs,也使得催化剂随时间推移逐渐失活。然而 30% Ni/La₂O₃ 上沉积的 CNTs 没有其他催化剂上沉积的 CNTs 平直,这是由于 30% Ni/La₂O₃ 上 Ni 金属在高温下发生结焦所致。

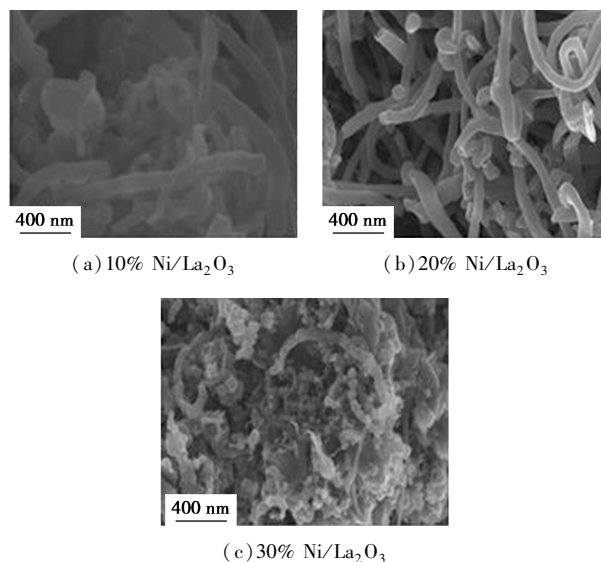


图 7 不同催化剂上沉积的 CNTs 的 SEM 图

MWCO 进料流速为 0.04 mL/min,不同温度下 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上沉积的 CNTs 的 SEM 图如图 8 所示。由图 8 中可以看出,600℃ 下堆积的碳除 CNTs 外还有大量不定型碳。随着温度的升高,从 700℃ 开始,不定型碳大量减少。这是因为温度较低时 MWCO 二氧化碳重整反应不能充分进行,从 MWCO 中产生的不定型碳不能被催化剂上吸收的 CO₂ 完全反应掉,催化剂被大量碳覆盖而快速失活。温度对催化剂上沉积的 CNTs 的影响还反应在外部形貌上,在高温下,金属会呈现出准液态,具有一定的流动性,准液态金属被包裹在 CNTs 中,碳原子扩散穿过准液态催化剂内部的速率要高于穿过固态催化剂内部的速率,这使形成的 CNTs 管径更细。随着温度的升高,金属也更容易出现准液态,所以 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上沉积的 CNTs 随反应温度从

700~800℃ 变得越来越细和平直。金属的准液态已被广泛报道^[19-20]。

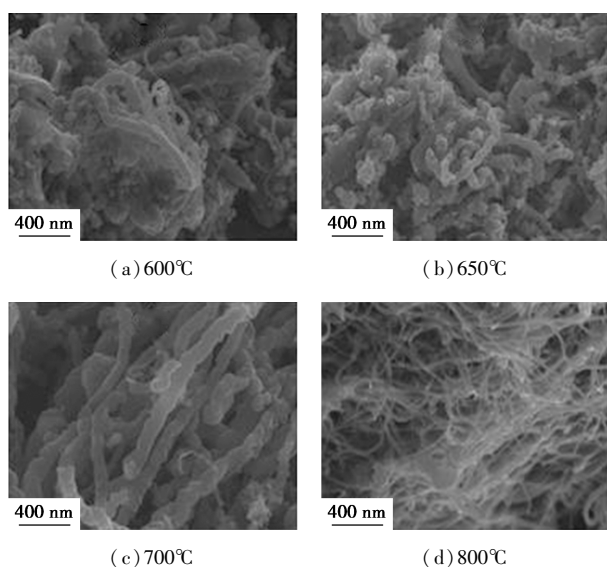


图 8 不同温度下 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上沉积的 CNTs 的 SEM 图

3.5 碳纳米管的 TEM 分析

750℃ 下, 利用 TEM 对 MWCO 二氧化碳重整反应中产生的碳物质的形态和性质进行分析, 结果如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 不同催化剂上沉积

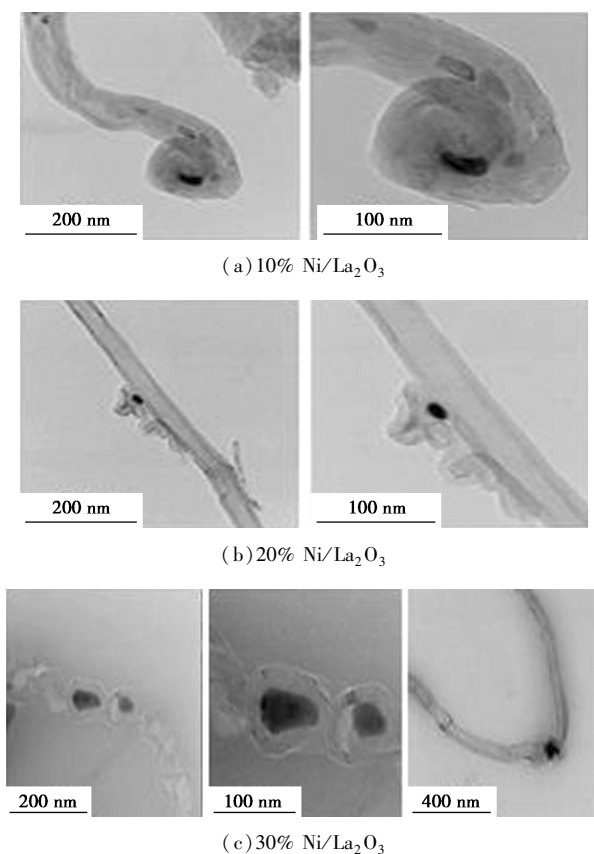


图 9 不同催化剂上沉积的 CNTs 的 SEM 图

的碳产物为具有中空结构的 CNTs, 直径在 30~80 nm 之间。在 CNTs 的管壁和顶端可以观察到金属粒子的存在, 这是由于高温下熔融的催化剂出现准液态形式, 在 CNTs 的生长过程中催化剂中活性金属粒子进入其内部, 并被其包裹。值得注意的是, 在 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上发现竹节状的 CNTs, 这些纳米管的管内部空心不够连续。这种竹状 CNTs 的形成归因于催化剂颗粒与载体之间强的相互作用^[21]。

3.6 碳纳米管的 TG/TGA 分析

通过 TG/DTG 分析, 对催化剂上沉积的 CNTs 进行热稳定性、产率、石墨化程度和纯度进行了研究。750℃ 下不同催化剂上沉积碳的 TGA/DTG 的分析结果如图 10 所示。据报道^[22], 较高的氧化温度 (>500℃) 总是与更纯、缺陷更少的 CNT 样品有关。由图 10 中可以看出, 不同催化条件下产生的碳沉积均呈现出相似的氧化曲线, 在低于 500℃ 催化

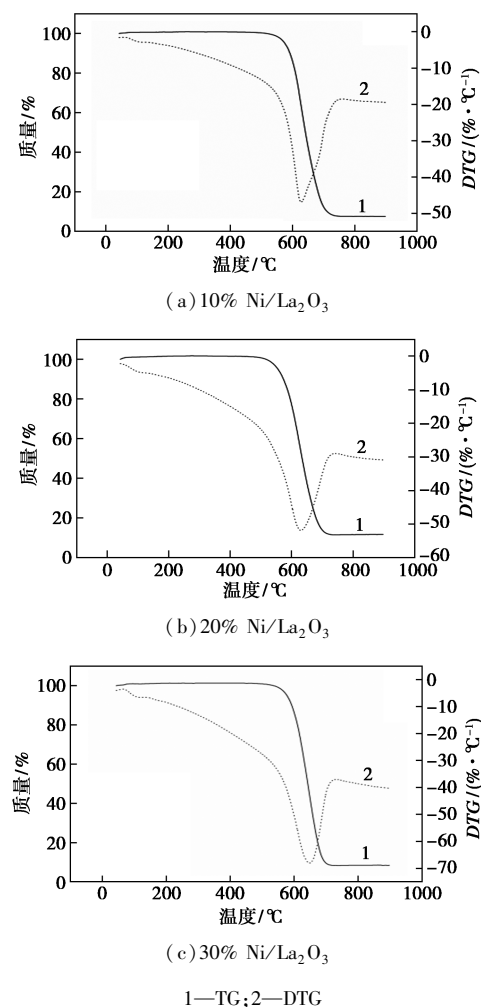
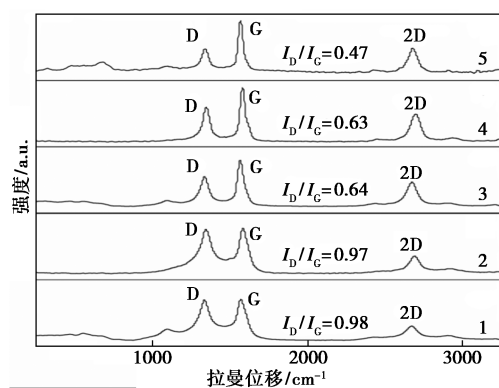


图 10 不同催化剂上沉积的 CNTs 的 TG 和 DTG 谱图

剂上没有明显的失重,在 500~700℃ 之间所有催化剂上显示出明显的失重,这是由于催化剂上碳的氧化行为,失重过程主要在 500~700℃ 这个温度区间,表明 CNTs 纯度很高,非晶态碳质量分数极低^[23]。因此,可以计算出催化剂对应的碳收率分别为 576%、794% 和 907%。

3.7 碳纳米管的 Raman spectra 分析

通过拉曼光谱仪对催化剂上沉积的 CNTs 的结晶度和石墨化程度进行了研究,结果如图 11 所示。由图 11 中可以看出,在 1 340 cm^{-1} 处观察到 D 带,这是由于无序碳的存在或 CNTs 的无序度和结构缺陷,根据 TG-DTG 数据可以看出,D 带是由于 CNTs 的无序度,而不是非晶态碳的存在。在 1 575 cm^{-1} 处出现的 G 带表明结晶性石墨的存在^[24-25]。在 2 680 cm^{-1} 处出现 2D 带,证实了 CNTs 高质量和纯度的存在^[26]。D 带和 G 带峰值强度比 (I_D/I_G) 用于测定样品质量,其比值越小,表明无序度越低,石墨化程度越高^[27]。所有温度下 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上沉积的 CNTs 的 I_D/I_G 值都小于 1,表明 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上进行的 MWCO 二氧化碳重整反应产生的 CNTs 都具有较良好的结晶度和石墨化程度。随着反应温度升高, I_D/I_G 值越小,在 800℃ 时催化剂上沉积的 CNTs 的 I_D/I_G 值为 0.47,意味着该 CNTs 石墨化程度高、无序度低。从 SEM 结果中也反映出在 800℃ 时催化剂上沉积的 CNTs 最细、最平直。



1—600℃; 2—650℃; 3—700℃; 4—750℃; 5—800℃

图 11 不同温度下 20% Ni/La₂O₃ 催化剂上沉积的 CNTs 的拉曼光谱

4 结论

通过共沉淀法在 La₂O₃ 载体上负载 Ni 金属制备了 10Ni/La₂O₃、20Ni/La₂O₃、30Ni/La₂O₃, 用以催

化 MWCO 的二氧化碳重整反应制取合成气以及副产品 CNTs。其中重整反应液体原料进料流速为 0.04 mL/min、反应温度为 600~800℃。对催化剂进行 ICP、BET、XRD、TPR 表征测试,结果表明,20Ni/La₂O₃ 催化剂在 750℃ 下表现出高活性和稳定性,气体产物中氢气体积分数为 45.6%, H₂/CO 值为 1.69。对收集到的固体产物进行 SEM、TEM、TG 和 Raman 分析,证实了收集到的固体产物中碳产品为 CNTs,其纯度高、石墨程度高。

参考文献

- [1] Kryuchkova T A, Kost' V V, Sheshko T F, *et al.* Effect of cobalt in GdFeO₃ catalyst systems on their activity in the dry reforming of methane to synthesis gas [J]. *Petroleum Chemistry*, 2020, 60: 609-615.
- [2] Tu J, Ding M, Wang T, *et al.* Direct conversion of bio-syngas to gasoline fuels over a Fe₃O₄@C Fischer-Tropsch synthesis catalyst [J]. *Energy Procedia*, 2017, 105: 82-87.
- [3] Duyckaerts N, Trotus I T, Swertz A C, *et al.* In situ hydrocracking of Fischer-Tropsch hydrocarbons: CO-prompted diverging reaction pathways for paraffin and α -olefin primary products [J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(7): 4229-4238.
- [4] Zhou Y, Haynes D, Baltrus J, *et al.* Methane steam reforming at low steam-to-carbon ratio: The effect of Y doping in Rh substituted lanthanum zirconates [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2020, 606: 117802.
- [5] Guo J, Ding C, Ma Z, *et al.* Highly dispersed and stable Pt clusters encapsulated within ZSM-5 with aid of sodium ion for partial oxidation of methane [J]. *Fuel*, 2021, 289: 119839.
- [6] Zf A, Wei W, Jing Z C, *et al.* Catalytic decomposition of methane to produce hydrogen: A review [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 58: 415-430.
- [7] Tgdam A, José Faustino Souza De Carvalho Filho A, Yc B, *et al.* Highly stable low noble metal content rhodium-based catalyst for the dry reforming of methane [J]. *Fuel*, 2020, 287: 119536.
- [8] Feo G D, Domenico A D, Ferrara C, *et al.* Evolution of waste cooking oil collection in an area with long-standing waste management problems [J]. *Sustainability*, 2020, 12(20): 8578.
- [9] Fuping, Pan, Xianmei, *et al.* Integrating photocatalysis and thermocatalysis to enable efficient CO₂ reforming of methane on Pt supported CeO₂ with Zn doping and atomic layer deposited MgO overcoating-ScienceDirect [J]. *Applied Catalysis B, Environmental*, 2019, 260: 118189-118189.
- [10] Mahdi, Sharifi, Mohammad, *et al.* Sono-dispersion of bimetallic Ni-Co over zeolite Y used in conversion of greenhouse gases CH₄/CO₂ to high valued syngas [J]. *Journal of Natural Gas Science & Engineering*, 2015, 23: 547-558.
- [11] Kumar K D P L, Naidu B N, Sarkar B, *et al.* Enhanced CO₂ utilization via methane tri-reforming over Ru incorporated Co/MgO-Al₂O₃

- catalyst; Influence of La and Ce promoters [J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(5): 105949.
- [12] Xu L, Liu W, Zhang X, *et al.* Ni/La₂O₃ catalysts for dry reforming of methane; insights into the factors improving the catalytic performance [J]. *ChemCatChem*, 2019, 11(12): 2887–2899.
- [13] Sutthiumporn K, Kawi S. Promotional effect of alkaline earth over Ni-La₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄; role of surface oxygen species on H₂ production and carbon suppression [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(22): 14435–14446.
- [14] Li X, Li D, Tian H, *et al.* Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 202: 683–694.
- [15] Ma H, Zeng L, Tian H, *et al.* Efficient hydrogen production from ethanol steam reforming over La-modified ordered mesoporous Ni-based catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 321–331.
- [16] Grabchenko M, Pantaleo G, Puleo F, *et al.* Ni/La₂O₃ catalysts for dry reforming of methane; Effect of La₂O₃ synthesis conditions on the structural properties and catalytic performances [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(11): 7939–7953.
- [17] Pereniguez R, Gonzalez-dela Cruz V M, Caballero A, *et al.* LaNiO₃ as a precursor of Ni/La₂O₃ for CO₂ reforming of CH₄; effect of the presence of an amorphous NiO phase [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123: 324–332.
- [18] Zhang Z, Verykios X E, MacDonald S M, *et al.* Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(2): 744–754.
- [19] Pinjari S, Kumaravelan M K, Peddy V C, *et al.* Maximizing the production of hydrogen and carbon nanotubes; Effect of Ni and reaction temperature [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(5): 2781–2793.
- [20] Chen D, Christensen K O, Ochoa-Fernández E, *et al.* Synthesis of carbon nanofibers; Effects of Ni crystal size during methane decomposition [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 229(1): 82–96.
- [21] Shokry S A, El Morsi A K, Sabaa M S, *et al.* Study of the productivity of MWCNT over Fe and Fe-Co catalysts supported on SiO₂, Al₂O₃ and MgO [J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2014, 23(2): 183–189.
- [22] Hou P X, Liu C, Cheng H M. Purification of carbon nanotubes [J]. *Carbon*, 2008, 46(15): 2003–2025.
- [23] Wang G, Chen J, Tian Y, *et al.* Water assisted synthesis of double-walled carbon nanotubes with a narrow diameter distribution from methane over a Co-Mo/MgO catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2012, 183(1): 26–33.
- [24] Michalska-Domańska M, Norek M, Józwick P, *et al.* Catalytic stability and surface analysis of microcrystalline Ni₃Al thin foils in methanol decomposition [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 293: 169–176.
- [25] Awadallah A E, Aboul-Enein A A, El-Desouki D S, *et al.* Catalytic thermal decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon nanotubes over MgO supported bimetallic group VIII catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2014, 296: 100–107.
- [26] El-Ahwany O M, Awadallah A E, Aboul-Enein A A, *et al.* Dual growth of graphene nanoplatelets and carbon nanotubes hybrid structure via chemical vapor deposition of methane over Fe-MgO catalysts [J]. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 2020, 28(6): 435–445.
- [27] Esteves L M, Daas A A, Oliveira H A, *et al.* Influence of space velocity and catalyst pretreatment on CO_x free hydrogen and carbon nanotubes production over CoMo/MgO catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(51): 27299–27311. ■
-
- (上接第 160 页)
- [4] Marion S, Paul M J McSheehy, John R Griffiths, *et al.* Causes and consequences of tumour acidity and implications for treatment [J]. *Molecular Medicine Today*, 2000, 6(1): 15–19.
- [5] 王汉杰. 多功能高分子脂质体的制备及在药物载体方面的应用 [D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [6] 段伟华. 智能响应的药物运输仓-酯酶响应性多肽纳米胶束 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2020.
- [7] 王培鑫. 聚乙烯醇复合水凝胶的制备及其缓释性能的研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2020.
- [8] 史进进. 以碳纳米材料为载体的肿瘤靶向给药系统的研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2014.
- [9] 张婷婷. 功能化磁性纳米材料的合成及其载药性能研究 [D]. 宁波: 宁波大学, 2019.
- [10] 顾颂恩. 靶向循环肿瘤细胞介孔二氧化硅纳米药物载体的构建及其抑制肿瘤转移作用研究 [D]. 福州: 福州大学, 2015.
- [11] Vallet-Regi M, Ramila A, Del Real R P, *et al.* A new property of MCM-41: Drug delivery system [J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 2(13): 308–311.
- [12] Tang F, Li L, Chen D. Mesoporous silica nanoparticles: Synthesis, biocompatibility and drug delivery [J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(24): 1504–1534.
- [13] Yang Y, Yu C. Advances in silica-based nanoparticles for targeted cancer therapy, nanomedicine nanotechnology [J]. *Biology and Medicine*, 2016, 2(12): 317–332.
- [14] Agotegaray M A, Lassalle V L. Silica-coated magnetic nanoparticles: An insight into targeted drug delivery and toxicology [M]. Berlin: Springer, 2017.
- [15] Macquarrie D J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl [J]. *Chemical Communications*, 1996, 16(16): 1961–1962.
- [16] Zhang X, Huang N, Wang G, *et al.* Synthesis of highly loaded and well dispersed Cu O/SBA-15 via an ultrasonic post-grafting method and its application as a catalyst for the direct hydroxylation of benzene to phenol [J]. *Microporous & Mesoporous Materials*, 2013, 177(177): 47–53. ■