

二氧化碳促进碳基化学链甲烷裂解制氢效率的实验和机理研究

杨丽, 宣国会, 刘方*

(中国矿业大学电气与动力工程学院, 江苏省徐州市 221116)

Experiment and Mechanism of Carbon Dioxide on Promoting Chemical Looping Methane Decomposition Based on Activated Carbon Catalysts

YANG Li, XUAN Guohui, LIU Fang*

(School of Electrical and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, Jiangsu Province, China)

ABSTRACT: Small amounts of CO₂ impurities contained in natural gas affect the efficiency of chemical looping methane decomposition for hydrogen production. 8-16 mesh coconut shell activated carbon (AC) was used as a multifunctional carrier, and the effect of 0-7.2% CO₂ on methane decomposition efficiency was studied at temperatures of 850, 900 °C and 950 °C. The results show that CO₂ at different concentrations could improve the decomposition efficiency of methane, among which the 4.8% CO₂ concentration was the most favorable. Further studies on the mechanism of CO₂ in promoting the efficiency of methane decomposition revealed that positive impact of CO₂ was mainly manifested in the early stage of AC. Studies also showed that CO₂ was difficult to react with deposited carbon, and its role in deposited carbon elimination was not obvious. Materials Studio software was used to simulate the effect of CO₂ on the adsorption of methane molecules on AC at high temperatures, and the results showed that CO₂ had no significant effect on the adsorption process. Further characterization and analysis showed that although the addition of CO₂ did not change the type of oxygen-containing functional groups, it could effectively increase the concentration of oxygen-containing functional groups, which was beneficial to the increase in active sites, thereby improving the catalytic performance of AC.

KEY WORDS: methane decomposition for hydrogen production; natural gas; CO₂; activated carbon (AC); molecular simulation; mechanism

摘要: 天然气中所含的少量 CO₂ 杂质会影响化学链甲烷裂解制氢效率。以 8~16 目椰壳活性炭为多功能载体, 研究在 850, 900 °C 和 950 °C 温度下 0~7.2% 的 CO₂ 对甲烷裂解效率的影响。结果表明, 不同浓度的 CO₂ 可以提高甲烷裂解效率, 其中 4.8% 的 CO₂ 浓度最有利。对 CO₂ 促进甲烷裂解效率机理的进一步研究表明, CO₂ 的促进作用主要表现在反应前期阶段。研究还表明, CO₂ 难以与积碳反应, 消碳作用并不明显。采用 Materials Studio 软件模拟了高温下 CO₂ 对活性炭表面甲烷分子吸附的影响, 结果表明 CO₂ 对吸附过程没有明显影响。进一步表征和分析表明, 尽管加入 CO₂ 不会改变活性炭含氧官能团的类型, 但可有效提高含氧官能团浓度, 这有利于增加活性位点, 从而改善活性炭的催化性能。

关键词: 甲烷裂解制氢; 天然气; CO₂; 活性炭; 分子模拟; 机理

0 引言

面对气候变化和能源枯竭的严峻挑战, 大力发展清洁能源势在必行^[1]。氢被认为是一种极具前景的能源载体, 是清洁能源^[2]。甲烷主要来源于天然气, 是目前规模化制氢的主要原料^[3]。传统的甲烷制氢方法有蒸汽甲烷重整制氢^[4-5]、甲烷干重整制氢^[6-7]、甲烷部分氧化制氢^[8]、电解制氢^[9]等。尽管甲烷重整技术相对成熟, 但会产生高能耗并排放大量 CO₂。甲烷裂解制氢是一种极具前景的制氢技术, 产物只有碳和氢气, 是一种环境友好的“绿氢”生产工艺, 但该方法仍存在如下问题: 一是甲烷分子稳定的 C—H 键使得直接裂解需要在高于 1200 °C 时才能获得较高的氢产率^[10], 需选择适当的催化剂降低反应温度, 提高产率; 二是催化剂难以避免失活

基金项目: 国家自然科学基金项目(51806240); 中国博士后科学基金资助项目(2019M661981); 国家重点研发计划项目(2018YFE0111100)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (51806240); China Postdoctoral Science Foundation (2019M661981); National Key R&D Program of China (2018YFE0111100)。

问题^[11-12]。为此,人们致力于开发高效且不易失活的催化剂。

目前,催化剂的研究以金属和碳催化剂为主。金属催化剂中,Ni基催化剂、掺杂贵金属催化剂和Fe基催化剂是研究的主要方向^[13-18],金属催化剂普遍面临成本高、机械强度低、耐受温度低、再生困难等问题^[19-20]。碳材料具有易获取、成本低、来源广等优点,为替代传统金属催化剂提供了可能。活性炭(activated carbon, AC)是最常用的碳催化剂之一,其具有的发达孔隙结构,可增大反应物与催化剂的接触面积,表面官能团为反应发生提供了活性位点^[21]。目前,对活性炭催化剂的研究取得了重要进展,并结合化学链与甲烷催化裂解提出了化学链甲烷催化裂解制氢技术,该技术包括裂解反应器和再生反应器,在裂解反应器中通过一步反应即可获得接近100%纯度H₂,并将产生的积炭转移至再生反应器,通过部分氧化或气化再生去除积炭,帮助载体恢复活性,并将积炭氧化放热以显热储备,为裂解反应器提供热量,降低能耗,为活性炭催化甲烷裂解连续生产高浓度氢气奠定了基础^[22-23]。

天然气的主要成分为甲烷,还含有其他少量碳氢化合物以及CO₂、H₂S等杂质成分。以天然气为原料,其中的杂质气体可能会对反应造成影响。已有学者研究了天然气中其它碳氢化合物如丙烯^[24]、乙烷和丙烷^[25]对裂解制氢的影响并取得积极进展。CO₂是天然气中不可忽略的杂质成分,天然气作为燃料时,CO₂杂质会阻碍可燃物与氧气接触;且天然气中CO₂浓度不宜过高,否则会腐蚀运输管道,需要对天然气中的CO₂杂质进行脱除。我国主要气田所产天然气中均含有不同浓度的CO₂,见表1。

已有学者研究了CO₂对甲烷裂解制氢的影响,所用催化剂以镍基催化剂为主。Asai等^[26]的研究表明在镍基催化剂上有CO₂的存在不影响积碳形貌,仍形成纤维状碳。在积碳形成停止后,镍颗粒上沉积的碳原子被CO₂气化,镍颗粒不会被石墨层包

裹,因此在催化剂上将继续进行干重整反应。Nagayasu等^[27]研究发现CO₂存在下干重整反应、CO₂气化反应和水煤气变换反应同时发生,镍基催化剂在CO₂存在条件下失活缓慢,随着原料气中CO₂分压升高,甲烷转化率增加,而CO₂浓度进一步增加则会降低转化率。Murata等^[28]研究了O₂和CO₂共同引入的条件下对Fe/Al₂O₃和Fe/Mg/Al₂O₃催化剂的影响,发现O₂/CO₂可能在抑制碳沉积方面发挥重要作用。张微等^[29]研究了CO₂对不同镍基催化剂的影响,适量CO₂的存在可通过与甲烷裂解生成的碳纳米材料反应释放被覆盖的活性位以提高催化剂的甲烷裂解性能,反应气氛中引入8%的CO₂可提高不同Ni基催化剂的甲烷裂解性能,过高含量的CO₂不利于催化甲烷裂解制氢和碳纳米材料生长。Li等^[30]指出在CO₂气氛下进行甲烷裂解可同时提高碳纳米管的质量和产量,适当浓度的CO₂也可提高碳纳米管的结晶度。Adamska等^[31]采用松木生物质制备的碳催化剂,在750、850、950℃下进行反应,使用CH₄与CO₂交替引入和混合5%~50%CO₂的混合气2种进气方式。结果表明,反应体系中CO₂的存在提高了催化剂活性。2种进气方式均使积碳部分气化,从而使失活催化剂部分再生。当CO₂以脉冲形式引入,反应温度在850℃或950℃时,效果最明显。

目前,有关CO₂对CH₄裂解制氢影响的研究主要针对金属催化剂例如镍铁基催化剂。对于非金属催化剂,特别是最常见的活性炭催化剂,还鲜有报道,并且CO₂对活性炭催化剂的影响机理仍需深入。本研究结合我国主要天然气气田中实际CO₂浓度,以椰壳活性炭为催化剂,研究0%~7.2%浓度的CO₂对甲烷裂解反应的影响,并揭示CO₂的影响机理。

1 实验系统及操作流程

1.1 催化剂的制备

实验所用的椰壳活性炭催化剂购自上海麦克林生化科技有限公司,粒径为8~16目。实验前对活性炭进行预处理,在N₂气氛中900℃恒温煅烧3h;然后,在N₂气氛保护下自然降温至室温。

1.2 实验过程

实验反应温度分别设置为850、900℃和950℃;反应气体为分别加入了0%,2.4%,4.8%和7.2%CO₂的CO₂/CH₄混合气。根据实验温度和所用气体的不同,实验组分别记为850-0、850-2.4、850-4.8、

表1 我国主要气田的CO₂浓度

Table 1 CO₂ concentration in major gas fields in China

气田名称	CO ₂ 含量/%
长庆气田	5.14
中原气田	1.25
塔里木气田	0.58
海南岸13-1气田	7.65
东海凝析气田	3.87
新疆柯克亚凝析气田	0.26
华北苏桥凝析气田	1.41

850-7.2、900-0、900-2.4、900-4.8、900-7.2、950-0、950-2.4、950-4.8 和 950-7.2，前者数字代表反应温度，后者代表 CO₂ 的浓度。

实验所用反应器为石英管固定床反应器，内径 20mm，长度 1000mm，使用管式电热炉加热至反应温度，实验系统如图 1 所示。具体实验操作如下：取 2g 经过预处理的活性炭催化剂置于石英管中，在 N₂ 气氛保护下升温至反应温度，升温速率为 15℃/min，达到设定温度后，切换反应气体开始实验，气体流量为 40mL/min。使用煤气分析仪分析出口气体成分，每 2s 记录一次数据。煤气分析仪型号为 MRU GmbH Fuchshalde 8 74172，测试精度为：H₂，±0.02%；CH₄，±0.006%。由于煤气分析仪最低进气流量为 1L/min，将通过三通额外吸收空气。反应结束后切换氮气冷却至室温，反应后的催化剂样品用于表征测试。甲烷转化率通过下式计算：

$$CH_{4\text{conver}}/\% = 100 \times \left[\left(\frac{[H_2]_{\text{out}}}{2} \right) \div \left(\frac{[H_2]_{\text{out}}}{2} + [CH_4]_{\text{out}} \right) \right]$$

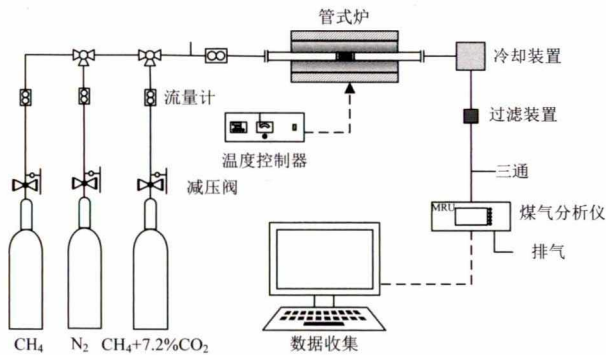


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

1.3 催化剂的表征

对反应前后的活性炭催化剂进行扫描电镜 (scanning electron microscopy, SEM)、X-射线衍射 (X-ray diffraction, XRD)、BET、X-射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectrometry, XPS) 表征分析。通过 SEM 观察活性炭的孔结构和碳沉积，在 FEI QuantaTM 250 场发射显微镜上进行 SEM 成像。通过 XRD 检查晶体结构，并在 Rigaku SmartLab 系统中使用 CuKα 辐射在 2θ 范围为 10°~90° 下获得 XRD 图。在 TRISTAR II3020 全自动比表面积和孔分析仪中测量表面积和孔隙率。在 ESCALAB 250Xi*X 射线光电子能谱仪上获得 XPS 能谱图。

2 结果与讨论

2.1 催化剂性能评价

图 2 为不同反应温度下添加不同浓度 CO₂ 的甲

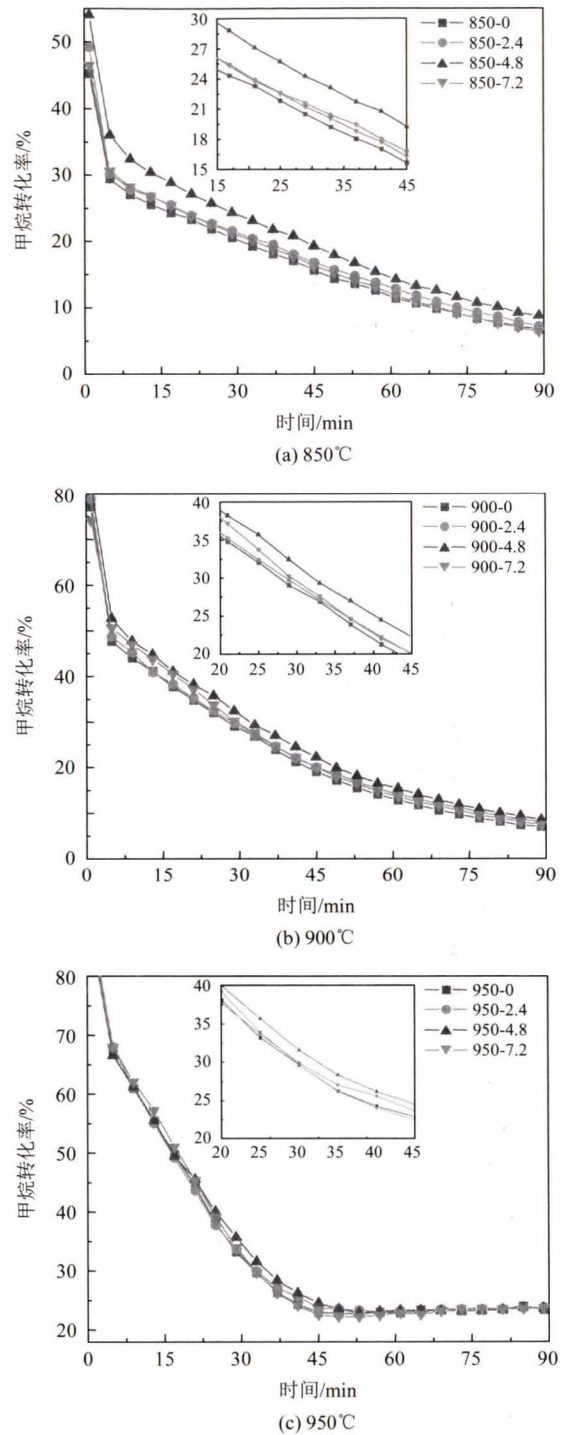


图 2 甲烷转化率对比图

Fig. 2 Comparison chart of methane conversion

烷转化率。可以看出，甲烷转化率受反应温度的影响较大，反应温度越高，甲烷整体转化率越高。反应初始阶段，活性炭均表现出较高的催化性能，随着反应进行，裂解产生的碳沉积在活性炭表面，覆盖了活性位点，使活性炭逐渐失活，催化效果下降，甲烷转化率降低。以 950℃ 为例，在反应起始阶段，甲烷转化率高达 80% 以上，随后逐渐降低，反应进行至 45min 左右，活性炭完全失活，甲烷转化率不

再变化, 维持在 23% 左右。对于 850℃ 和 900℃ 的反应, 甲烷转化率具有相同的变化趋势, 不同之处在于温度越低, 甲烷转化率越低, 催化剂性能维持时间越长, 反应 90min 后, 活性炭尚未完全失活。

对比纯甲烷裂解反应(850-0、900-0、950-0), 在活性炭未完全失活时, 加入不同浓度的 CO_2 均可使甲烷转化率提高, 这与之前研究者的结果相吻合^[22-27], 这种作用在 850℃ 和 900℃ 下尤为明显, 其中加入 4.8% 的 CO_2 促进作用最明显。值得注意的是, 图 2(c) 中活性炭完全失活后, 4 种工况下甲烷转化率趋于一致, 添加 CO_2 也不再对甲烷转化率有促进效果。图 2(a)、(b) 中 90min 时活性炭还未完全失活, 观察不到此现象。

不同反应条件下 90min 内甲烷平均转化率如图 3 所示, 可见添加 CO_2 对提高甲烷转化率具有促进作用。950℃ 时, 甲烷转化率提高量略小, 但仍符合 4.8% 的 CO_2 促进效果最强, 2.4% 与 7.2% 的 CO_2 效果次之的规律, 造成这种现象的原因可能是反应温度过高, 甲烷自热裂解的转化率较高, CO_2 的促进作用在较高的转化率下体现不明显。同理可见在 850℃ 和 900℃ 下, 温度越低, CO_2 的促进作用越明显。由图 3 中甲烷平均转化率计算得出, 在 850、900 和 950℃ 下, 4.8% CO_2 将甲烷转化率分别提高了 21.57%、11.64% 和 1.8%。可见, 天然气中一定量 CO_2 浓度有利于提高甲烷裂解效率, 特别是在 CO_2 浓度为 4.8% 时, 当天然气中 CO_2 偏离 4.8%, 可以进一步通过引入外来气体组分调节 CO_2 浓度来获得最佳促进效果。为了探讨 CO_2 促进甲烷裂解的机理, 对反应前后的活性炭进行表征分析, 首先研究表面化学性质和结构, 通常活性炭的表面化学

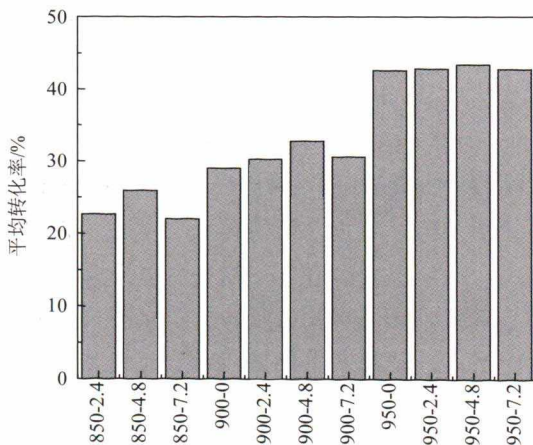


图 3 90min 内甲烷平均转化率对比图

Fig. 3 Comparison chart of average conversion of methane within 90 min

性质^[32-33]和结构^[34]对催化甲烷裂解具有重要影响。

2.2 活性炭样品表征

2.2.1 SEM

使用扫描电子显微镜研究了 900℃ 下活性炭反应前后的表面形貌, 以分析表面碳沉积情况。如图 4 所示, 新鲜活性炭图 4(e) 表面光滑, 棱角分明, 孔洞清晰。反应 8min 后, 2 种工况下活性炭(见图 4(a)、(c)) 表面孔洞上均匀覆盖了一层积碳, 积碳量无明显差异且积碳形貌类似, 积碳使活性炭表面不再光滑平整。反应 90min 后活性炭(b) 和(d) 的表面积碳量增大, 且形成各种不规则块状, 活性炭孔洞堵塞情况严重。

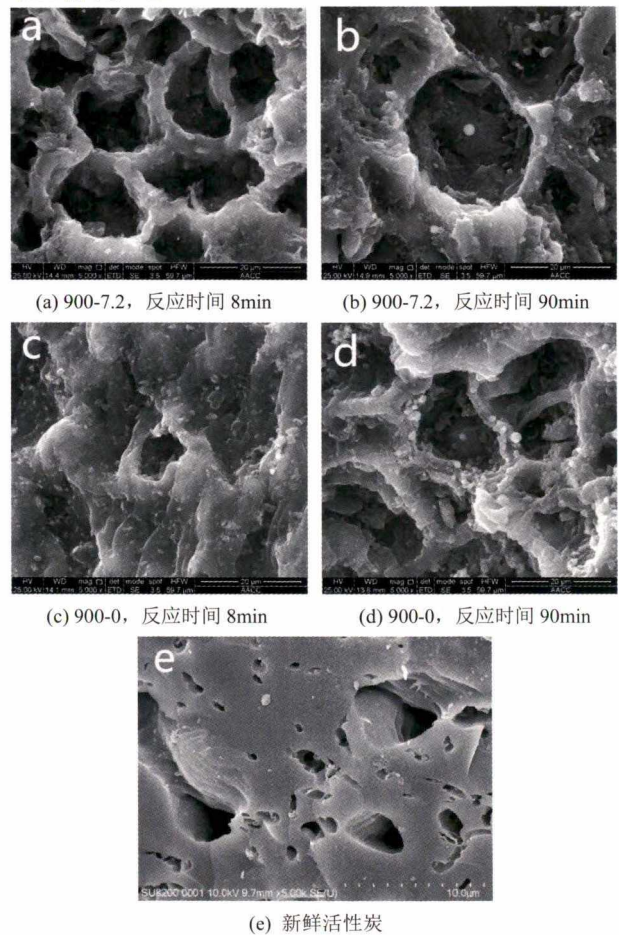


图 4 反应前后活性炭 SEM 图像

Fig. 4 SEM image of ACs before and after reaction

2.2.2 BET

表 2 列出了活性炭比表面积和孔隙率的变化情况。由表 2 可知, 由于活性炭表面微孔被积碳覆盖, 反应 8min 后活性炭比表面积均有所减小, 平均孔径均有所增加。未反应活性炭的比表面积为 $777.2\text{m}^2/\text{g}$, 反应 8min 后, 900-0、900-7.2 条件下反应的活性炭比表面积分别为 $642.6\text{m}^2/\text{g}$ 和 $610.6\text{m}^2/\text{g}$, 均有积碳堵塞情况; 900-7.2 条件下活性炭比表

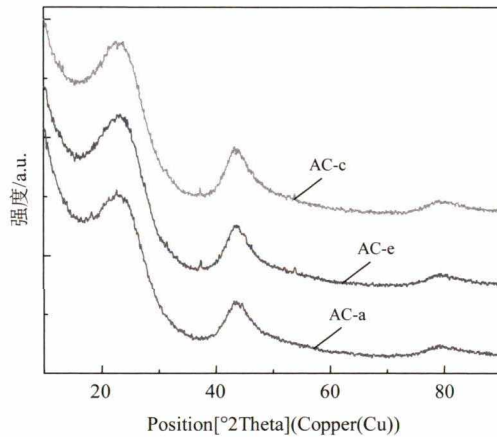
表 2 活性炭的比表面积和孔径演变
Table 2 Surface area and pore width of ACs

样品	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
未反应活性炭	777.219	1.78
900-0 反应 8min	642.612	2.18
900-7.2 反应 8min	610.649	2.07

面积减少更多，这与 900-7.2 工况下甲烷转化率较高相对应。

2.2.3 XRD

利用 XRD 研究活性炭材料反应前后晶体结构的有序/无序性，如图 5 所示，图 5(a)、(c)和(e)样品编号与图 4 一致。由图 5 可见，活性炭近似于非晶体，没有明显尖锐的峰，在 24°和 43°前后处呈现出椭圆形弱峰，在 79°左右显示出更弱的峰。对比未反应的活性炭 AC-e，活性炭 AC-c 在 24°的衍射峰强度明显增加，说明积碳比活性炭具有更高的有序性^[35]。AC-a 活性炭的峰强度小于 AC-c，在 24°左右的圆峰处表现最明显，峰高甚至低于未反应的活性炭 AC-e，由 SEM 图像可知，CO₂ 无明显的消碳作用，推测 CO₂ 更可能与活性炭催化剂本体发生了反应。活性炭 AC-a 为反应 8min 时的样品，此时活性炭还未完全失活，积碳还未完全包裹住催化剂本体，若 CO₂ 与催化剂本体发生反应，会使活性炭催化剂朝着更加无序的方向发展。



a-900-7.2, 反应时间 8min; c-900-0, 反应时间 8min; e-新鲜活性炭

图 5 反应前后活性炭 XRD 谱图

Fig. 5 XRD spectrum of activated carbon before and after reaction

2.3 CO₂ 对活性炭催化甲烷裂解性能影响分析

结合图 4 与表 2，添加 CO₂ 对活性炭上积碳的消除作用并不明显，但在活性炭未完全失活阶段，添加 CO₂ 对甲烷转化具有促进作用。由图 6 可以看出，在 900-4.8 反应中初始便有 CO 生成，CO₂ 几乎没有剩余，说明 CO₂ 在反应开始时就可能发生了如

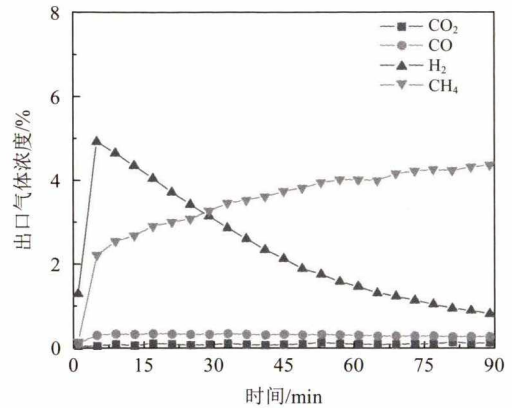
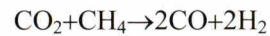


图 6 900-4.8 反应过程中出口气体浓度

Fig. 6 Concentration of gas at the outlet during the 900-4.8 reaction

下反应且持续到反应结束：



在 950℃ 温度下，反应过程中出口气体浓度如图 7 所示。在反应初期，CO₂ 大部分转化为 CO，随着反应进行，CO₂ 含量逐渐升高，CO 含量逐渐下降。反应至 45min 时，CO₂ 与 CO 含量发生变化，同时甲烷与氢气含量趋于平稳，结合图 2(c)，此时是活性炭完全被积碳覆盖，催化剂不具备催化活性的时刻。900℃ 温度下(图 6)，CO₂ 与 CO 含量未出现明显变化，与之对应的，活性炭也未完全失活。反应初期 CO 的大量产生可能不是来自于 CO₂ 和 CH₄ 的反应，否则 CO 气体将一直大量存在；结合 SEM 图像与图 7，CO₂ 与的反应也应被排除，否则图 7 中 CO₂ 与 CO 含量不会出现转折点。由此推测反应初期 CO 的大量产生是来自 CO₂ 与活性炭催化剂本体的反应，当积碳未完全覆盖活性炭时(900-4.8 反应 90min 内与 950-4.8 反应 40min 之前)，CO₂ 与活性炭催化剂本体反应产生大量 CO，当活

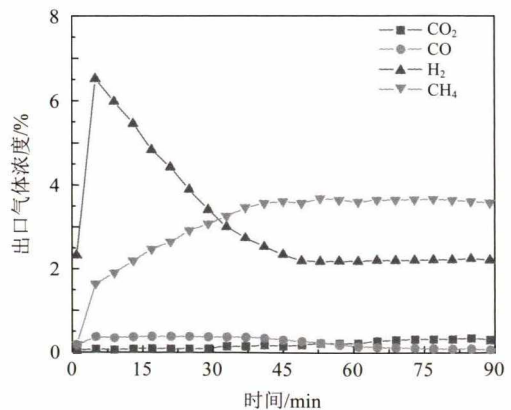


图 7 950-4.8 反应过程中出口气体浓度

Fig. 7 Concentration of gas at the outlet during the 950-4.8 reaction

性炭被积碳完全覆盖后, CO_2 无法接触到活性炭催化剂本体, 也很难与积碳反应生成 CO , CO 含量开始下降, CO_2 含量开始上升。

为了验证 CO_2 不与积碳反应而是与活性炭本体反应的猜想, 进行了如下实验: 40ml/min 流量的 4.8% CO_2 +95.2% N_2 气体, 分别与新鲜活性炭催化剂和 950-4.8 反应后完全失活的活性炭在 950 $^\circ\text{C}$ 下反应, CO_2 转化率如图 8 所示。在 950 $^\circ\text{C}$ 下, 4.8% CO_2 与新鲜活性炭的初始转化率为 50%, 随后迅速升高, 待稳定后 CO_2 转化率可达 70%~80%。950-4.8 反应后完全失活的活性炭表面覆盖了甲烷裂解生成的积碳, 与活性炭催化剂本体相比, 积碳结构更稳定, 不易与 CO_2 反应。在初始阶段, CO_2 转化率仅为 27%, 3min 后 CO_2 将积碳反应掉一部分, 露出活性炭催化剂本体后, CO_2 转化率逐渐升高, 直到 15min 后, 转化率达到 55%左右, 但仍未达到新鲜活性炭的转化率, 说明此刻 CO_2 还未将积碳完全反应掉。由此可知, 在添加 CO_2 的甲烷裂解实验中, CO_2 通入后绝大部分将首先与活性炭本体反应, 余下部分可能发生干重整反应; 有积碳生成后, 仅有极小部分 CO_2 与积碳反应, 大部分 CO_2 依旧与活性炭本体反应。积碳与 CO_2 的反应速率远远不及积碳的生成速率, 几乎不影响积碳覆盖活性炭。

在活性炭催化剂未完全失活阶段, CO_2 对甲烷转化率有提高作用, 而 CO_2 在接触到活性炭本体时大部分并不与生成的积碳反应, 故甲烷转化率的提高不是通过 CO_2 消除积碳实现的。为了探究 CO_2 与活性炭本体反应后对催化剂产生的积极影响, 进行了更深入的研究。图 9 显示了新鲜活性炭催化剂与 950 $^\circ\text{C}$ 下经 4.8% CO_2 +95.2% N_2 气体反应 15min 后的活性炭催化剂 XPS 宽扫谱图。经 CO_2 反应过的

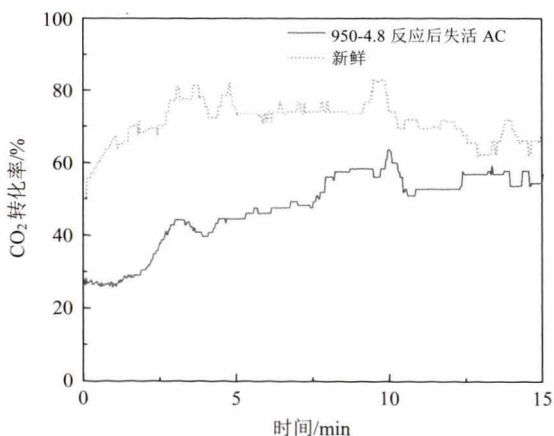


图 8 CO_2 转化率

Fig. 8 CO_2 conversion

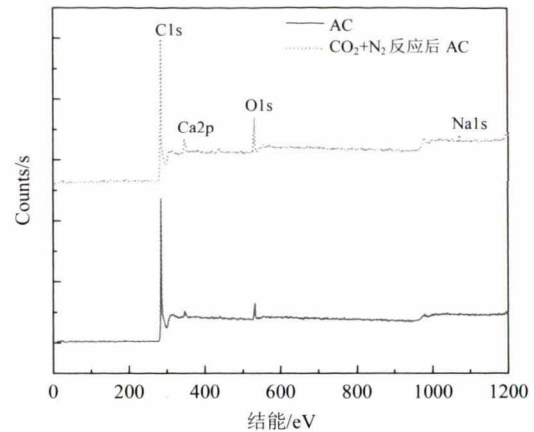
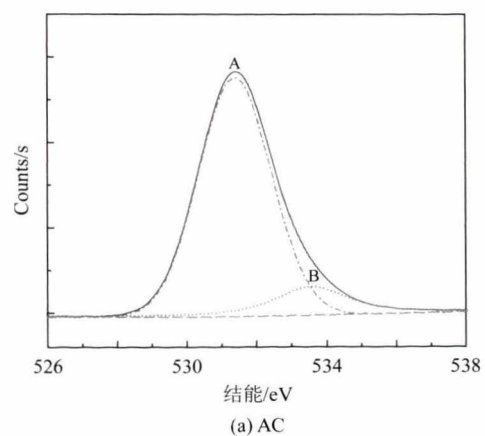


图 9 未反应活性炭与经 4.8% CO_2 反应后活性炭 XPS 图

Fig. 9 XPS image of unreacted AC and AC after reaction with 4.8% CO_2

活性炭催化剂表面 O 元素含量增加明显, 并有少量 Ca、Na 元素出现。在活性炭样品中, C 原子占活性炭表面原子总量的 93.26%, O 原子为 5.45%, Ca 原子为 1.28%; 在 CO_2 + N_2 反应后的活性炭样品中, C 原子占活性炭表面原子总量的 87.32%, O 原子为 9.57%, Ca 原子为 2.36%, Na 原子为 0.75%。可知活性炭表面含氧官能团有所增加, 活性炭内部灰分在 CO_2 反应下得以暴露。

活性炭表面的含氧官能团主要以羟基、羧基、羰基和内酯基形式存在^[36], 将图 9 所示的 O1s 区域可拟合为 2 个峰值, 如图 10 所示。峰 A(530.8~531.9eV)对应于羰基氧原子; 峰 B(533.1~533.8eV)对应于酯和酸酐中的氧原子。在活性炭样品中, A 峰总面积占总峰面积的 85.8%, B 峰面积占总峰面积的 14.2%; 经 CO_2 + N_2 反应后的活性炭样品中, A 峰面积占总峰面积的 85.7%, B 峰面积占总峰面积的 14.3%。经 CO_2 + N_2 反应后的活性炭表面含氧官能团种类并未发生改变, 仍以羰基为主。 CO_2 对活性炭表面含氧官能团的作用仅表现在增加含氧官能团数量。研究表明含氧官能团对活性炭的初始活



(a) AC

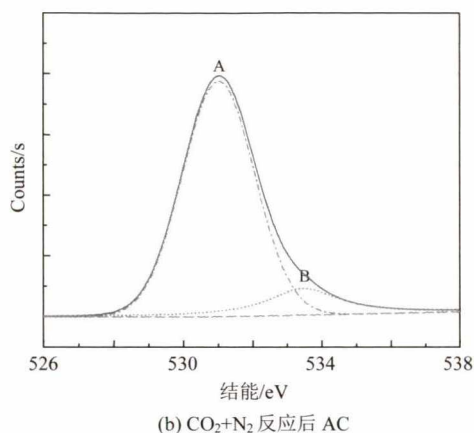
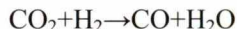


图 10 O1s XPS 谱图

Fig. 10 XPS image of O1s

性有决定性作用，具有含氧官能团的区域为活性炭的活性中心位^[37]。CO₂在与活性炭催化剂本体发生反应时，释放了更多含氧官能团，增加了活性位点，从而提高了活性炭的催化性能。

本实验中，4.8%浓度的 CO₂ 加入后促进作用最明显，2.4%与 7.2%的 CO₂ 有促进作用但不明显。当 CO₂ 浓度过高时(7.2%)，CO₂ 除了与积碳反应以外，还与甲烷裂解反应的产物氢气高温下发生如下反应：



消耗已产生的氢气，不利于反应进行，降低甲烷转化率^[29]。当 CO₂ 浓度过低时(2.4%)，CO₂ 与活性炭本体的反应不足以释放大量含氧官能团以促进甲烷转化。

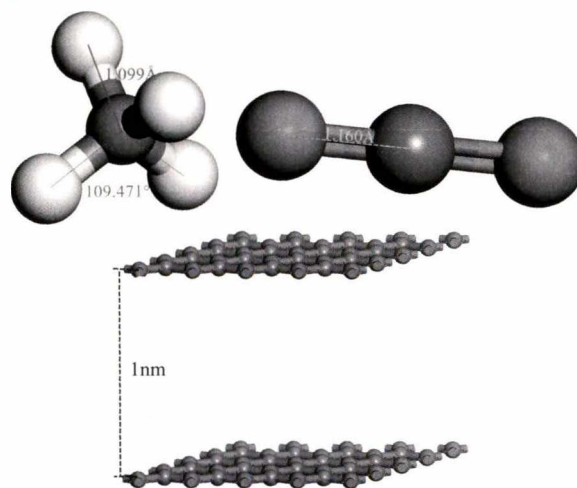
2.4 CO₂ 对活性炭高温吸附甲烷影响的分子模拟

2.4.1 模型构建及优化

通过分子模拟来探究 CO₂ 是否对甲烷在活性炭上的吸附产生影响^[38]。活性炭模型、CO₂ 模型以及 CH₄ 分子模型由 Materials Studio 7.0 构建并通过 Forcite 模块优化得到稳定的结构，甲烷分子为正四面体结构，C—H 键长为 0.1099nm，H—C—H 键角为 109°471′，CO₂ 分子为直线型结构，C=O 双键长为 0.1160nm。多数研究将活性炭模型简化为平行石墨片形成的狭缝模型^[39-40]，本研究采用单层石墨片模型，碳层间距离设为 1nm，如图 11 所示。

2.4.2 巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟

采用 Sorption 模块，GCMC 模拟方法对活性炭甲烷进行模拟。选择固定压力(Fixed pressure)任务，Metropolis 方法，温度设为适宜甲烷裂解反应的温度 900、1000℃和 1100℃，分子总逸度为 100kPa，按照实验比例分配 CH₄ 与 CO₂ 分子逸度，力场选择

图 11 CH₄、CO₂ 与活性炭优化后分子模型Fig. 11 Optimized CH₄, CO₂ and activated carbon molecular model

COMPASS 力场，模拟和平衡步骤均经过 10⁶ 蒙特卡洛步。库伦力采用 Ewald 方法计算，范德华力与氢键作用采用 atom based 法计算。吸附热的大小可以衡量吸附强弱的程度，吸附热越大，吸附越强。

2.4.3 模拟结果与讨论

甲烷分子与 CO₂ 分子在活性炭中吸附分别产生吸附热，记录不同模拟条件下的分子吸附热，具体数据见表 3。

表 3 CO₂ 和 CH₄ 在活性炭上的吸附热Table 3 Adsorption heat of CO₂ and CH₄ on activated carbon

CO ₂ 浓度/%	kJ/mol					
	900℃		1000℃		1100℃	
	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂
0	17.966	0	18.769	0	19.401	0
2.4	18.083	19.008	18.761	20.255	19.376	20.611
4.8	18.003	19.389	18.744	19.690	19.602	20.733
7.2	17.961	19.326	18.661	20.306	19.456	20.737

由表 3 可知，甲烷分子与 CO₂ 分子的吸附热随温度升高而增大，相同温度下 CO₂ 的吸附热大于甲烷，说明 CO₂ 相较于甲烷更容易被活性炭吸附。与未添加 CO₂ 的吸附系统相比，添加 CO₂ 后，甲烷的吸附热并未发生明显变化，说明 CO₂ 对甲烷分子在活性炭上的吸附性能无明显影响。

基于上述分析，CO₂ 提升活性炭催化甲烷裂解效率的主要作用机理为：CO₂ 通入后，首先与甲烷分子同时吸附在活性炭表面及孔洞中，且不影响甲烷分子的吸附性能；接下来甲烷裂解反应发生，产生的积碳附着在活性炭表面，CO₂ 与活性炭本体的反应也同时进行，此反应将释放更多含氧官能团如

羰基、酯和酸酐，含氧官能团在高温下分解，同时释放活性位点^[36-37]，活性位点的增加可提高活性炭的催化性能，从而提高甲烷转化率；随着反应进行，甲烷裂解生成的积碳逐渐累积，当积碳完全覆盖活性炭后，CO₂不易与活性炭本体反应，也难以与积碳反应，将无法释放活性位点，促进作用便随之消失。

3 结论

本研究结合我国天然气中CO₂实际浓度含量，研究了0%~7.2% CO₂对椰壳活性炭催化甲烷转化的影响，主要结论如下：

1) 甲烷中添加0%~7.2% CO₂均可在活性炭催化剂未失活阶段提高甲烷转化率，主要作用机理为：CO₂通入后首先与活性炭催化剂本体反应，释放更多含氧官能团，增加活性位点，提高甲烷转化率。待积碳逐渐累积直至完全覆盖活性炭，CO₂无法与活性炭本体反应，也难以与积碳反应，促进作用随之消失。

2) 添加4.8%浓度的CO₂对甲烷转化率的促进作用最明显，CO₂浓度过高或过低都会削弱CO₂的促进效果。CO₂对活性炭表面含氧官能团的作用仅表现在增加含氧官能团数量，不改变含氧官能团的种类。

3) 模拟了CO₂对活性炭高温吸附甲烷分子的影响，CO₂比甲烷更易在活性炭中吸附，但不影响甲烷分子的吸附性能。

参考文献

- [1] 陈国平, 董昱, 梁志峰. 能源转型中的中国特色新能源高质量发展分析与思考[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(17): 5493-5505.
CHEN Guoping, DONG Yu, LIANG Zhifeng. Analysis and reflection on high-quality development of new energy with Chinese characteristics in energy transition[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(17): 5493-5505(in Chinese).
- [2] 赵强, 张雅洁, 谢小荣, 等. 基于可再生能源制氢系统附加阻尼控制的电力系统次同步振荡抑制方法[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(13): 3728-3735.
ZHAO Qiang, ZHANG Yajie, XIE Xiaorong, et al. Mitigation of subsynchronous oscillations based on renewable energy hydrogen production system and its supplementary damping control[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(13): 3728-3735(in Chinese).
- [3] ZHANG Jianbo, QI Meng, CHEN Huiyong, et al. Methane decomposition with some CO₂ as co-feed: co-production of syngas and carbon fibers/microspheres by using a hybrid of K₂CO₃ and coal char[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(12): 6066-6075.
- [4] 孙长春. 甲烷-水蒸气重整制氢反应及其影响因素分析[J]. 当代化工研究, 2019(5): 62-63.
SUN Changchun. Analysis of hydrogen production from methane-steam reforming and its influencing factors[J]. Modern Chemical Research, 2019(5): 62-63(in Chinese).
- [5] DI GIULIANO A, GALLUCCI K, FOSCOLO P U, et al. Effect of Ni precursor salts on Ni-mayenite catalysts for steam methane reforming and on Ni-CaO-mayenite materials for sorption enhanced steam methane reforming [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(13): 6461-6480.
- [6] 梅道锋, 赵海波, 晏水平, 等. 高铝耐火砖负载 NiO 氧载体的沼气化学链重整制氢流化床实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(24): 7253-7262.
MEI Daofeng, ZHAO Haibo, YAN Shuiping, et al. Chemical looping reforming of biogas for hydrogen generation using a high-aluminum refractory brick supported NiO oxygen carrier[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(24): 7253-7262(in Chinese).
- [7] YABE T, SEKINE Y. Methane conversion using carbon dioxide as an oxidizing agent: a review[J]. Fuel Processing Technology, 2018, 181: 187-198.
- [8] SHAHNAZARI M R, MOOSAVI M H, SABERI A. Numerical and experimental investigation of partial oxidation of methane in a porous media to achieve optimum hydrogen production[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2019, 42(5): 625-640.
- [9] 许世森, 张瑞云, 程健, 等. 电解制氢与高温燃料电池在电力行业的应用与发展[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(9): 2531-2536.
XU Shisen, ZHANG Ruiyun, CHENG Jian, et al. Application and development of electrolytic hydrogen production and high temperature fuel cell in electric power industry[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(9): 2531-2536(in Chinese).
- [10] ABBAS H F, WAN DAUD W M A. Hydrogen production by methane decomposition: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 1160-1190.
- [11] FAKEEHA A, BARAMA S, IBRAHIM A, et al. In situ regeneration of alumina-supported cobalt-iron catalysts for hydrogen production by catalytic methane decomposition[J]. Catalysts, 2018, 8(11): 567.
- [12] TEZEL E, FIGEN H E, BAYKARA S Z. Hydrogen production by methane decomposition using bimetallic Ni-Fe catalysts[J]. International Journal of Hydrogen

- Energy, 2019, 44(20): 9930-9940.
- [13] AWADALLAH A E, EL-DESOUKI D S, ABDEL-AZIM S M, et al. Effect of La, Ce and Nd oxides addition on the activity and stability of Co/MgO catalyst for methane decomposition into CO_x-free H₂ production and carbon nanotubes[J]. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2018, 26(9): 525-534.
- [14] FAKEEHA A H, AL-FATESH A S, CHOWDHURY B, et al. Bi-metallic catalysts of mesoporous Al₂O₃ supported on Fe, Ni and Mn for methane decomposition: effect of activation temperature[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2018, 26(9): 1904-1911.
- [15] HU Xiaoxiao, HU Yong, XU Qian, et al. Molten salt-promoted Ni-Fe/Al₂O₃ catalyst for methane decomposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(7): 4244-4253.
- [16] ZHANG Jianbo, XIE Wenting, LI Xing, et al. In situ generation of nickel/carbon catalysts by partial gasification of coal char and application for methane decomposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(5): 2633-2644.
- [17] RASTEGARPANAH A, REZAEI M, MESHKANI F, et al. Influence of group VIB metals on activity of the Ni/MgO catalysts for methane decomposition[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 248: 515-525.
- [18] AL-FATESH A S, KASIM S O, IBRAHIM A A, et al. Catalytic methane decomposition over ZrO₂ supported iron catalysts: effect of WO₃ and La₂O₃ addition on catalytic activity and stability[J]. Renewable Energy, 2020, 155: 969-978.
- [19] ASHIK U P M, WAN DAUD W M A, HAYASHI J I. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon: relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 76: 743-767.
- [20] QIAN Jingxia, CHEN Tianwen, ENAKONDA L R, et al. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(15): 7981-8001.
- [21] ZHANG Jianbo, LI Xing, CHEN Huiyong, et al. Hydrogen production by catalytic methane decomposition: carbon materials as catalysts or catalyst supports[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(31): 19755-19775.
- [22] LIU Fang, CHEN Liangyong, YANG Li, et al. Application of chemical looping process for continuous high purity hydrogen production by methane thermocatalytic decomposition[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(8): 4592-4602.
- [23] 张帅, 肖睿. 煤的结构对化学链燃烧系统反应性能的影响[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(18): 5449-5456. ZHANG Shuai, XIAO Rui. Effect of coal structure on the reaction performance of coal-fueled chemical looping combustion system[J]. Proceeding of the CSEE, 2019, 39(18): 5449-5456(in Chinese).
- [24] MALAIKA A, KOZŁOWSKI M. Hydrogen production by propylene-assisted decomposition of methane over activated carbon catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(19): 10302-10310.
- [25] PINILLA J L, SUELVE I, LÁZARO M J, et al. Influence on hydrogen production of the minor components of natural gas during its decomposition using carbonaceous catalysts[J]. Journal of Power Sources, 2008, 192(1): 100-106.
- [26] ASAI K, TAKANE K, NAGAYASU Y, et al. Decomposition of methane in the presence of carbon dioxide over Ni catalysts[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 63(20): 5083-5088.
- [27] NAGAYASU Y, ASAI K, NAKAYAMA A, et al. Effect of carbon dioxide cofeed on decomposition of methane over Ni catalysts[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2006, 49(4): 186-193.
- [28] MURATA K, INABA M, SAITO M, et al. Methane decomposition over iron-based catalysts in the presence of O₂ and CO₂[J]. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2003, 46(3): 196-202.
- [29] 张微, 所艳华, 高彦华, 等. CO₂ 对非负载型镍催化剂甲烷裂解性能的影响[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(22): 107-111. ZHANG Wei, SUO Yanhua, GAO Yanhua, et al. Effect of carbon dioxide on methane decomposition over non-supported Ni catalyst[J]. Science Technology and Engineering, 2017, 17(22): 107-111(in Chinese).
- [30] LI Zhongrui, XU Yang, MA Xiaodong, et al. CO₂ enhanced carbon nanotube synthesis from pyrolysis of hydrocarbons[J]. Chemical Communications, 2008, 28(28): 3260-3262.
- [31] ADAMSKA A, MALAIKA A, KOZŁOWSKI M. Carbon-catalyzed decomposition of methane in the presence of carbon dioxide[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(6): 3307-3312.
- [32] KIM M H, LEE E K, JUN J H, et al. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over activated carbons: kinetic study[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2004, 29(2): 187-193.
- [33] MOLINER R, SUELVE I, LÁZARO M J, et al. Thermocatalytic decomposition of methane over activated carbons: influence of textural properties and surface chemistry[J]. International Journal of Hydrogen Energy,

- 2005, 30(3): 293-300.
- [34] NISHII H, MIYAMOTO D, UMEDA Y, et al. Catalytic activity of several carbons with different structures for methane decomposition and by-produced carbons[J]. Applied Surface Science, 2019, 473: 291-297.
- [35] LIU Fang, LI Yang, CHEN Song. Chemical looping hydrogen production using activated carbon and carbon black as multi-function carriers[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(11): 5501-5511.
- [36] 冒爱琴, 王华, 谈玲华, 等. 活性炭表面官能团表征进展[J]. 应用化工, 2011, 40(7): 1266-1270.
MAO Aiqin, WANG Hua, TAN Linghua, et al. Research progress in characterization of functional groups on activated carbon[J]. Applied Chemical Industry, 2011, 40(7): 1266-1270(in Chinese).
- [37] SUELVES I, PINILLA J L, LÁZARO M J, et al. Carbonaceous materials as catalysts for decomposition of methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2008, 140(1-3): 432-438.
- [38] 曾奕凡, 吴广宁, 杨雁, 等. 基于分子模拟的硅绝缘油高温裂解及水分的影响机理研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(4): 1369-1377.
ZENG Yifan, WU Guangning, YANG Yan, et al. Study on the pyrolysis mechanism of silicon insulating oil and the influence of moisture on it based on molecular simulation[J]. Proceeding of the CSEE, 2020, 40(4): 1369-1377(in Chinese).
- [39] 安亚雄, 付强, 刘冰, 等. 不同孔径活性炭吸附挥发性有机物的分子模拟[J]. 化工进展, 2019, 38(11): 5136-5141.
- AN Yaxiong, FU Qiang, LIU Bing, et al. Molecular simulation of adsorption of volatile organic compounds by activated carbon with different pore sizes[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(11): 5136-5141(in Chinese).
- [40] LITHOXOOS G P, PERISTERAS L D, BOULOUGOURIS G C, et al. Monte Carlo simulation of carbon monoxide, carbon dioxide and methane adsorption on activated carbon[J]. Molecular Physics, 2012, 110(11-12): 1153-1160.



杨丽

在线出版日期: 2020-11-19。

收稿日期: 2020-08-31。

作者简介:

杨丽(1984), 女, 讲师, 硕士生导师, 研究方向为化学链甲烷裂解、二氧化碳捕集、多相流数值模拟等, li.yang@cumt.edu.cn;

宣国会(1997), 女, 硕士研究生, 研究方向为化学链甲烷裂解制氢技术, ts19130129p31@cumt.edu.cn;

*通信作者: 刘方(1984), 男, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为化学链燃烧/气化、制氢、煤的清洁利用等, fang.liu@cumt.edu.cn。

(责任编辑 王庆霞)