

沸石分子筛氢溢流效应提高甲烷干重整反应CO₂利用率

作者：writer 来源：科学网

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/20805.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

沸石分子筛氢溢流效应提高甲烷干重整反应CO₂利用率。

北京时间2022年11月15日，浙江大学的肖丰收教授、王亮研究员团队在Nature Catalysis期刊上发表了一篇题为Enhanced CO₂ utilization in dry reforming of methane achieved through nickel-mediated hydrogen spillover in zeolite crystals的新研究。团队通过将Ni金属纳米颗粒封装在ZSM-5沸石分子筛内部，增强了反应体系中的氢溢流效应，提高了富二氧化碳条件下甲烷干重整反应的二氧化碳利用率。

论文通讯作者为肖丰收、王亮(浙江大学);共同第一作者为朱秋艳、周航、王亮(吉林大学)。

我国南海是世界上四大海洋油气聚集中心之一，有丰富的天然气、石油等资源，它们的高效利用对于我国的能源结构调整和国家能源安全具有重要的意义。常规的天然气主要成分为甲烷，还含有一定量的二氧化碳。在天然气的常规使用过程中，二氧化碳等气体需要分离出去，以便能实现天然气的高效利用。但是，南海天然气除了甲烷等低碳烷烃以外，还含有大量的CO₂，部分天然气CO₂含量超过50%有的甚至高达75%。在传统的利用过程中，需要将CO₂分离排出以得高含量的甲烷。以我国南海莺歌海盆地东方1-1气田为例，大概每年要排放70万吨CO₂。因此开发对富碳天然气中CO₂的直接高值利用新路径意义重大。目前利用富碳天然气中甲烷转化二氧化碳的最常见的路径是传统干重整反应，其甲烷可以转化相同摩尔量的二氧化碳。对于含有限量甲烷组分的富碳天然气，期望可以利用有限的甲烷以还原更多的CO₂，但是其中的逆水煤气反应受热力学平衡限制难以直接发生(图1)。

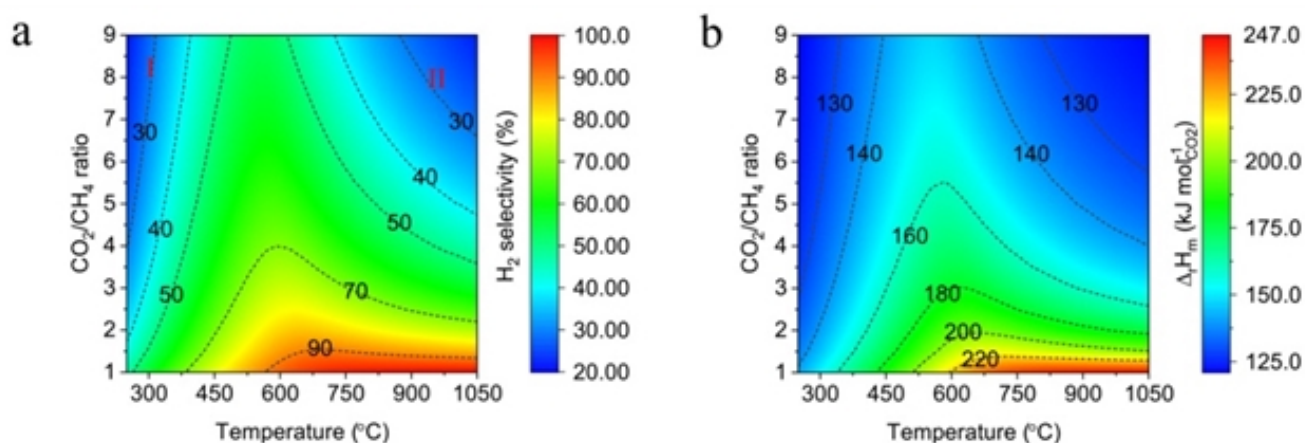


图1：甲烷干重整反应热力学分析。

浙江大学肖丰收教授、王亮研究员团队与华东师范大学何鸣元院士和中国海洋石油集团有限公司吴青总工程师合作，基于沸石分子筛封装金属策略，采用镍纳米颗粒(Ni nanoparticles)作为催化材料活性中心，将其封装于硅铝MFI分子筛晶体内部(Ni@HZSM-5, 图2)，并进一步调控沸石分子筛的孔道环境，从而加强微孔分子筛的氢溢流效应以保持镍纳米颗粒周围存在高密度的活性氢物种，这将有利于将更多CO₂还原为CO并抑制不必要的水煤气变换副反应。在富二氧化碳气氛中，该催化材料上的甲烷对CO₂还原能力可达到2.9(甲烷还原2.9倍当量的CO₂)，这一数值优于目前报道过的最先进的super-DRM过程。在该催化材料上CO收率可达3.9 molCO molCH₄⁻¹，并且可以进行长时间连续反应，相比起前人开发的super-DRM过程具有一定的优势。有望实现富二氧化碳天然气的直接转化利用(图3)。

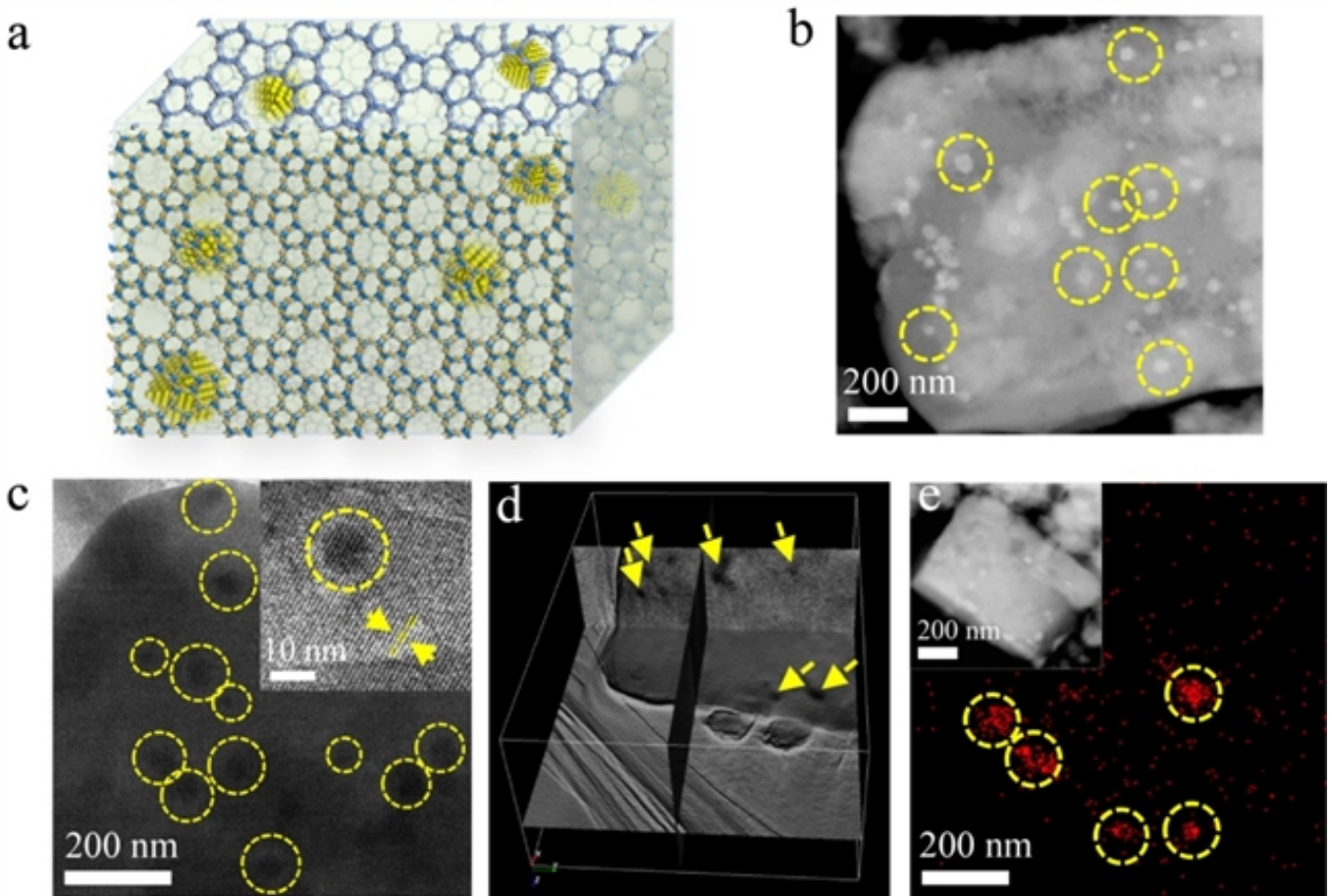


图2：Ni@HZSM-5催化材料模型与结构表征。

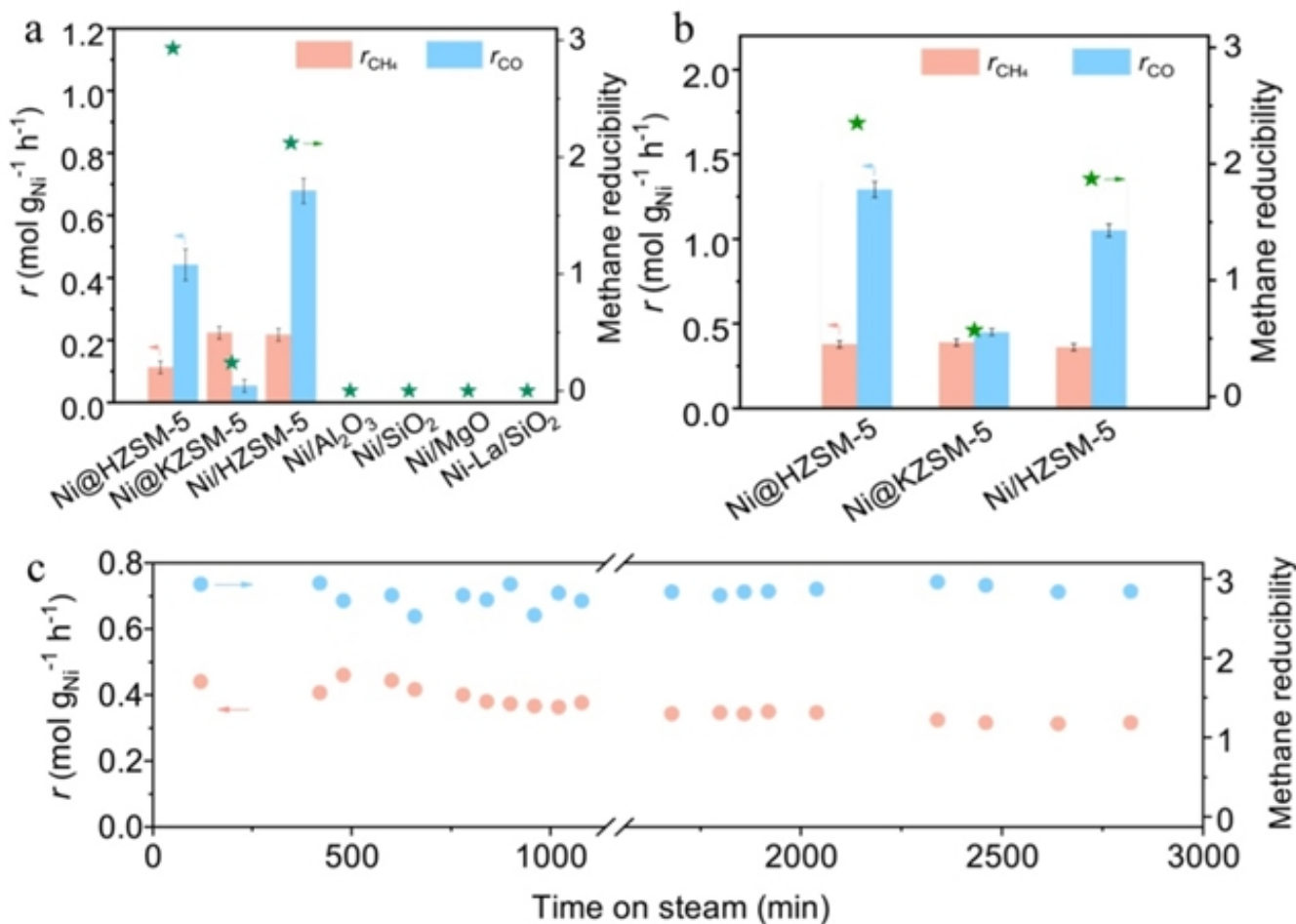


图3：Ni基催化材料在富二氧化碳条件下的甲烷干重整反应性能测试。

该研究揭示了甲烷干重整反应中实现极高甲烷还原性的关键——提高干重整催化剂的氢溢流能力。氢溢流效应是加氢反应催化剂设计中常用的策略，从金属纳米颗粒表面溢流出的氢物种活性较高，常被用在加氢反应中提高活性与调控选择性。而将Ni纳米颗粒封装在ZSM-5分子筛内部并进一步调控ZSM-5分子筛微孔环境，就可以强化反应中的氢溢流，从而提高反应的甲烷还原性。Ni@HZSM-5上CO₂之所以能够继续与产物H₂反应，很可能是通过加速氢的反应和转移(即氢溢流效应)，从而使活性位点周围反应平衡发生移动，进而使更多CO₂被进一步加氢还原为CO。

为了研究Ni@HZSM-5中的质子氢在甲烷干重整反应中的作用，需要进一步探索在反应过程中氢的扩散和转化。氧化钨变色实验和半反应实验探究都证明了在反应中存在氢溢流现象，且Ni@HZSM-5比Ni@KZSM-5和Ni/HZSM-5具有显著更强的氢溢流效应。通常溢流出的氢物种活性较高，有利于CO₂还原反应，这也应当是Ni@HZSM-5较Ni@KZSM-5和Ni/HZSM-5在干重整反应中有着更强的还原能力的关键因素。

该研究将氢溢流效应应用到富二氧化碳条件下的干重整反应体系中，实现了CO₂利用最大化，为控制CO₂排放与碳资源转化提供一种新思路。该工作得到了国家重点研发计划(2021YFA1500404)和国家自然科学基金(U21B20101和21932006)的支持。(来源：科学网)

相关论文信息：<https://doi.org/10.1038/s41929-022-00870-8>

作者：肖丰收等 来源：《自然—催化》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](http://www.iikx.com)转发