

成型方法对 Ni-CaO 双功能材料 CO₂ 吸附与 催化转化一体化性能的影响

余 钧¹, 郭亚飞^{1*}, 王国栋¹, 黄 浦¹, 赵传文^{1*}, 王 涛²

(1. 南京师范大学 能源与机械工程学院, 江苏 南京 210046; 2. 浙江大学 能源工程学院, 浙江 杭州 310000)

摘要: CO₂ 捕集-转化一体化工艺是实现碳中和的关键负排放技术, 而兼具吸附和催化活性的双功能材料(DFMs)构筑是关键。采用挤压法、挤压滚圆法和压片法构筑了柱状、球形和片状的 Ni-CaO DFMs, 探究了成型方法对 Ni-CaO DFMs 的结构和 CO₂ 吸附-催化一体化性能的影响。研究发现, 成型方法会破坏 Ni-CaO DFMs 的孔隙结构, 对其 CO₂ 体相扩散和吸附产生不利影响。在首次循环中, Ni-CaO 粉体在 650 °C 和体积分数为 10% CO₂ 气氛下的吸附容量高达 11.77 mmol CO₂/g, 在体积分数为 5% H₂ 气氛下原位逆水煤气变换的 CO 产量达 4.81 mmol CO/g; 而成型 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附容量降至 9.67~10.33 mmol CO₂/g, CO₂ 催化转化率得到明显提升。成型方法有利于提升 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附循环稳定性。在 12 次循环后, 未成型 Ni-CaO 粉体的 CO₂ 吸附容量循环衰减率达 31.35%, 而成型 Ni-CaO DFMs 的循环衰减率为 9.36%~24.23%。

关键词: Ni-CaO DFMs; 成型方法; CO₂ 吸附-催化一体化; 逆水煤气变换; 催化技术

中图分类号: X701; TB34

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2023) 01-0130-09

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Effects of granulation on structure and integrated CO₂ capture and conversion performance of Ni-CaO dual function materials

YU Jun¹, GUO Yafei^{1*}, WANG Guodong¹, HUANG Pu¹, ZHAO Chuanwen^{1*}, WANG Tao²

(1. School of Energy and Mechanical Engineering, Nanjing Normal University, Nanjing 210046, Jiangsu, China;
2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310000, Zhejiang, China)

Abstract: Integrated CO₂ capture and conversion (ICCC) represents a key negative emission technology in achieving carbon neutrality, and development of dual function materials (DFMs) with high CO₂ sorption and catalytic activity is essential. In this work, cylindrical, spherical and flake Ni-CaO DFMs were synthesized via extrusion, extrusion spherization and squashing methods, respectively. Effects of granulation on the structure and ICCC performance of Ni-CaO DFMs were then investigated. Results indicated that granulation destroyed the porous structures of DFMs, thus showing adverse effect on CO₂ bulk diffusion and adsorption of DFMs. At the first cycle, Ni-CaO powder exhibited a maximal CO₂ uptake of 11.77 mmol CO₂/g at 650 °C and in presence of 10% volume fraction CO₂, and a high CO yield of 4.81 mmol CO/g via *in situ* reverse water-gas shift reaction in presence of 5% volume fraction H₂. While granulated Ni-CaO DFMs displayed a significantly decreased CO₂ adsorption capacity of 9.67~10.33 mmol CO₂/g, but significantly improved catalytic conversion rate of CO₂. Meanwhile, granulation played an important role in sustaining the CO₂ recycling adsorption stability of Ni-CaO DFMs. The Ni-CaO powder exhibited a high cyclic attenuation rate of adsorption capacity of 31.35% for CO₂ capture after 12 recycles, while the DFMs pellets showed a lower one (9.36%~24.23%).

收稿日期: 2022-05-04; 定用日期: 2022-07-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220429

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51806108); 清洁能源利用国家重点实验室开放课题 (ZJU-CEU2020009)

作者简介: 余 钧 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 1449240221@qq.com。联系人: 郭亚飞 (1990—), 男, 副教授, E-mail: yfguo@njnu.edu.cn; 赵传文 (1983—), 男, 教授, E-mail: cwzhao@njnu.edu.cn。

Key words: Ni-CaO dual functional materials; granulation techniques; integrated CO₂ capture and conversion; reverse water-gas shift reaction; catalysis technology

2020年9月22日, 习近平总书记在第七十五届联合国大会一般性辩论上向世界宣布了中国的碳达峰目标与碳中和愿景。碳捕集与利用技术是当前实现 CO₂ 减排的重要手段。基于有机胺洗涤的 CO₂ 吸收工艺是当前 CO₂ 捕集的主流技术之一。有机胺法具有 CO₂ 吸收容量高和反应速率快等优点, 但该工艺存在再生能量高、设备腐蚀严重和胺降解损耗等问题^[1]。近年来, 研究人员开始聚焦于研制高活性的固体吸附剂和催化剂材料以分别实现 CO₂ 分离和转化。然而, 上述 CO₂ 捕集与转化利用过程相互独立, 且该过程面临 CO₂ 分离与转化能耗高、CO₂ 运输成本高和泄漏风险等关键问题^[2]。

近年来, 国内外研究学者提出一种基于吸附-催化双功能材料 (DFMs) 实现 CO₂ 捕集与转化一体化 (ICCC) 的技术路径。该技术可在同一装置中实现 CO₂ 连续捕获与转化, 规避了传统碳捕集技术中连续变温或变压操作的繁琐步骤^[3-4], 降低了系统投资和运行成本, 极具环境和经济意义^[5]。构筑兼具 CO₂ 吸附和催化活性的 DFMs 是实现 ICCC 的关键^[6]。吸附-催化 DFMs 通常由高活性碱基吸附组分和催化组分构成。依据操作温度区间的不同, 可将碱基固体吸附剂分为 3 类: 低温 K/Na 基吸附剂^[7-8]、中温 Mg 基和类水滑石吸附剂^[9-10]及高温 Li₄SiO₄^[11-12]和 CaO 吸附剂^[13-14]。其中, CaO 吸附剂因成本低廉和 CO₂ 吸附容量高等优势而备受关注。ARMUTLULU^[15]利用模板辅助水热法制备了 CO₂ 吸附容量高达 0.76 g CO₂/g 的 CaO 基吸附剂, 其在 30 次循环过程中保持稳定的吸附性能。NAEEM 等^[16]以 MgO 作为结构稳定剂, 采用模板辅助合成法制备了 CaO 基吸附剂, 在严苛气氛下经过 30 次碳酸化-再生循环后, 样品仍能保持 0.50 g CO₂/g 的吸附容量, CO₂ 吸附循环衰减率仅为 17%。适用于 CO₂ 催化转化的催化剂通常可分为贵金属 (Ru、Rh) 和非贵金属 (Ni、Co)。其中, Ni 基催化剂因原材料储量丰富、成本低廉和较好的催化活性等优势而备受关注。MEBRAHTU 等^[17]以 Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ 为载体构筑了甲烷化 Ni 基催化剂, 在 350 °C 和气体空速为 4000 h⁻¹ 条件下, 样品的 CO₂ 转化率和甲烷选择性分别可达 82% 和 98%。鉴于此, 国内外研究学者致力于耦合 Ni 基催化组分与 CaO 吸附剂, 构筑 Ni-CaO DFMs 体系, 以实现 CO₂ 捕集与转化一体化。当前, 基于 Ni-CaO DFMs 的 ICCC 技术路径可分为 3 类: CO₂ 捕集与原位甲烷化 (ICCC-M)、CO₂ 捕集与原位逆水煤气变换 (ICCC-RWGS) 和 CO₂ 捕集与原位甲烷重整

(ICCC-DRM)。相比于 ICCC-M 和 ICCC-DRM, ICCC-RWGS 具有副反应少等优势, 产物 CO 为合成气的重要成分, 在费托合成制备下游产品中具有广阔的应用前景^[18]。国内外学者围绕高活性 Ni-CaO DFMs 的构筑及其 ICCC-RWGS 反应性能强化开展了系列研究。JO 等^[19]采用柠檬酸溶胶-凝胶法制备了 Ni-CaO DFMs, 在 700 °C 时的 CO₂ 吸附容量和 CO 产量分别高达 14.8 mmol CO₂/g 和 11.0 mmol CO/g。SUN 等^[20]采用一锅法制备了 Ni-Ca-Ce DFMs, 探究了 CeO₂ 负载量对基于 Ni-CaO DFMs 的 ICCC-RWGS 反应循环稳定性的影响机制。研究发现, 当 $n(\text{Ni}) : n(\text{Ca}) : n(\text{Ce}) = 1 : 0.1 : 0.033$ 时, 制备的 DFMs 的 CO₂ 吸附容量和 CO 产量分别高达 14.1 mmol CO₂/g 和 7.3 mmol CO/g, 其在 20 次循环中保持较好的稳定性。综上所述, Ni-CaO DFMs 可实现烟气 CO₂ 捕集并转化为增值产品, 极具应用前景。

在实际工业应用中, Ni-CaO DFMs 若以粉体形态填充于固定床, 会引起床层压降大和反应不均匀的问题^[21-23]。为满足工业应用需求, 需对粉体材料进行成型。前人采用挤压法、挤压滚圆法和石墨床造粒法对 CO₂ 吸附剂进行成型, 制备了 CO₂ 吸附容量高和机械性能优异的成型吸附剂颗粒^[24-27]。SUN 等^[28]以电石渣为原料, 通过挤压滚圆法构筑了碳酸化转化率为 80% 的 CaO 基球团, 在 25 个循环后, 碳酸化转化率降至 54.07%。迄今为止, Ni-CaO DFMs 的成型方法罕见报道, 仅 WANG 等^[29]利用挤压滚圆法制备了 Ni-CaO DFMs 球团。但是, 成型方法对 Ni-CaO DFMs 的结构及 ICCC-RWGS 反应性能的影响尚不明晰。

鉴于此, 本文拟采用湿混法制备 Ni-CaO DFMs。分别采用挤压法、挤压滚圆法和压片法对粉体 Ni-CaO DFMs 进行成型, 构筑了圆柱状、球形和片状成型 DFMs。重点探究成型方法对 Ni-CaO DFMs 的微观结构及 CO₂ 吸附-催化性能的影响机制。以期兼具高吸附容量和催化活性 Ni-CaO DFMs 体系的构筑提供科学指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

Ni(NO₃)₂•6H₂O (AR)、柠檬酸一水合物 (GR)、阿拉丁试剂(上海)有限公司; Ca(NO₃)₂•4H₂O, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

YF100 箱式炉, 南京博蕴通仪器科技有限公司; E25 小型挤出机、Mini S 滚圆机, 深圳信宜特公司; HY-12 型压片机, 上海标卓科学仪器有限公司; HP-51WF 固定床试验台, 南京皓而普分析设备有限公司; Vario plus 烟气分析仪 (MRU), 德国 MRU 公司; SPGH-300 氢气发生器, 北京中亚气体仪器研究所; D8 Advance 型 X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; ASAP 2460 型全自动比表面积及孔径分析仪, 美国 Micromeritics 公司; JSM7200F 场发射扫描电子显微镜、JED-2300T 能谱仪 (EDX), 日本电子株式会社; ChemStar 型全自动程序升温化学吸附仪,

美国康塔仪器公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Ni-CaO 粉体 DFMs 的制备

采用湿混法制备 Ni-CaO 粉体 DFMs, 如图 1 所示。按 $m(\text{NiO}) : m(\text{CaO}) = 1 : 9$ 称取 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (7.78 g) 和 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 前驱体 (75.80 g), 溶于去离子水中配制 1 mol/L 的混合液。混合体系在 80 °C 下恒温水浴搅拌 6 h, 随后置于 110 °C 烘箱中干燥 12 h。将所得固体粉末置于马弗炉中 650 °C (升温速率 3 °C/min) 煅烧 4 h, 得到 Ni-CaO 粉体, 记为 Ni-CaO-P。

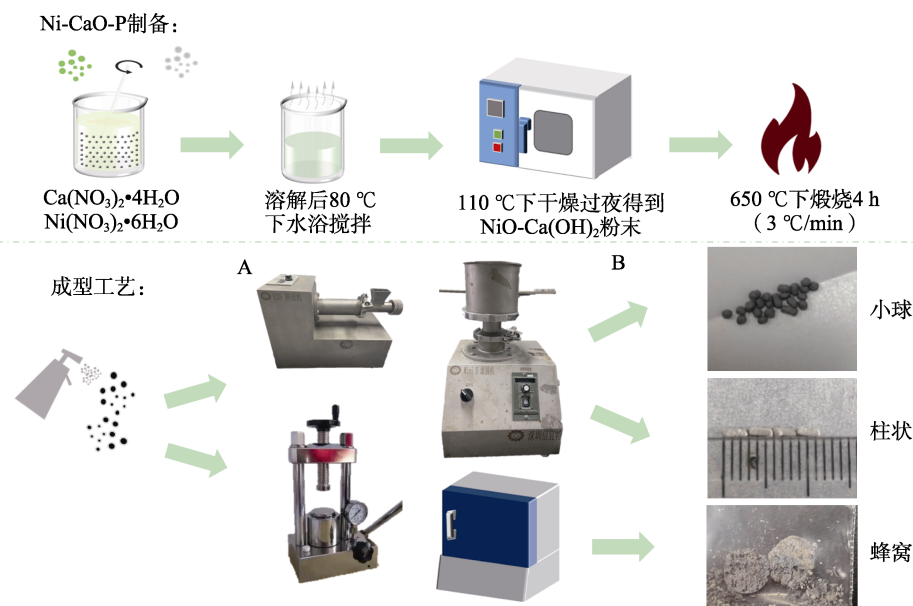


图 1 Ni-CaO 粉体 DFMs 的制备及成型流程图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation and molding of powdered Ni-CaO DFMs

1.2.2 Ni-CaO-P DFMs 成型

取 20 g Ni-CaO-P, 加入少量去离子水形成黏稠浆液, 置于小型挤出机中, 通过挤压切割制得直径为 1 mm、平均长度为 8~10 mm 的柱状材料, 经 110 °C 干燥 6 h 后得到 Ni-CaO 柱状 DFMs, 记为 Ni-CaO-C。将上述的柱状材料置于滚圆机中, 通过高速离心作用形成球形颗粒, 经筛分获得粒径为 0.80~1.25 mm 的球形颗粒, 经 110 °C 干燥 6 h 后, 得到 Ni-CaO 球状 DFMs, 记为 Ni-CaO-S。取 5 g Ni-CaO-P, 与 5 g 柠檬酸一水合物混合后, 经压片机以 3 MPa 锻压形成直径为 1 cm、厚度为 2~3 mm 的片状产物, 随后置于马弗炉中 650 °C 煅烧 1 h 获得具 Ni-CaO 片状 DFMs, 记为 Ni-CaO-F。

1.3 表征方法和性能测试

采用 XRD 探究 Ni-CaO DFMs 的晶体结构特征。采用全自动比表面积和孔径分析仪探究 Ni-CaO DFMs 的微观结构特征, 并基于 N_2 吸附-脱附等温线计算样品比表面积、孔体积和孔径分布规律。采用

SEM 观测样品的表面形貌特征。采用 EDX 对样品表面元素分布进行分析。采用全自动程序升温化学吸附仪, 通过 H_2 程序升温还原 (H_2 -TPR) 和 CO_2 程序升温脱附 (CO_2 -TPD) 探究 Ni-CaO DFMs 的还原性能以及表面碱性。 H_2 程序升温还原需要在惰性气氛中升温至 300 °C, 预处理 30 min 后降温至 50 °C, 在 50 °C 下用惰性气体吹扫直至基线稳定。最后切换 H_2/Ar 程序升温, 以 10 °C/min 升至 1000 °C。 CO_2 程序升温脱附的操作如下: 通入惰性气体升温至 300 °C, 预处理 30 min 后降温至 100 °C, 在 100 °C 下通入 CO_2 (30 mL/min) 维持 30 min。在吸附温度下用惰性气体吹扫直至基线稳定, 最后程序升温以 10 °C/min 升至 1000 °C。

1.4 吸附和催化性能测试系统和方法

基于如图 2 所示的固定床实验系统, 考察 Ni-CaO-P 和成型 Ni-CaO DFMs 的 CO_2 吸附-催化性能。具体测试过程如下: 称取 0.1 g 样品置于固定床反应器中, 在纯 N_2 气氛下升温至 650 °C (升温速率

10 °C/min)。随后, 将气氛切换为体积分数为 5% H₂/N₂ (180 mL/min) 对样品进行还原预处理 2 h。通入 N₂ 吹扫 5 min 后, 再通入体积分数为 10% CO₂/N₂ (180 mL/min) 进行 CO₂ 吸附测试。待吸附平衡后, 将气氛切换至纯 N₂ 吹扫 5 min, 随后通入体积分数为 5% H₂/N₂ (180 mL/min) 进行 CO₂ 脱附与原位加氢催化测试。待氢化反应完成后, 通入 N₂ 吹扫 5 min, 并重复上述步骤, 完成循环性能测试。固定床反应器末端接烟气分析仪, 在线记录 CO₂ 吸附和加氢催化过程中气体浓度变化。基于式 (1)~(4) 分别计算 Ni-CaO DFM 的 CO₂ 吸附容量、CO 产量、CO₂ 转化率和 CO 选择性:

$$q_{\text{CO}_2} = \frac{Q}{m \times V_m} \times \int_0^t \left(\frac{\varphi_{\text{in}} - \varphi_{\text{out}}}{1 - \varphi_{\text{out}}} \right) dt \quad (1)$$

$$q_{\text{CO}} = \frac{Q}{m \times V_m} \times \int_0^t \varphi_{\text{CO}} dt \quad (2)$$

$$X_{\text{CO}_2} / \% = \frac{q_{\text{CO}}}{q_{\text{CO}_2}} \times 100 \quad (3)$$

$$S_{\text{CO}} / \% = \frac{\varphi_{\text{CO}}}{\varphi_{\text{in}} - \varphi_{\text{out}}} \times 100 \quad (4)$$

式中: q_{CO_2} 为 CO₂ 吸附容量, mmol CO₂/g; Q 为总气量, mL/min; m 为 DFM 质量, g; V_m 为气体摩尔体积, L/mol; φ_{in} 和 φ_{out} 为固定床入口和出口 CO₂ 体积分数, %; q_{CO} 为 CO 产量, mmol CO/g; φ_{CO} 为出口 CO 体积分数, %; S_{CO} 为 CO 选择性, %; X_{CO_2} 为 CO₂ 转化率, %; t 为时间, min。

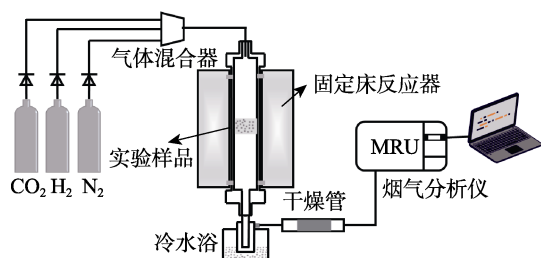


图2 固定床实验系统

Fig. 2 Fixed bed experimental system

2 结果与讨论

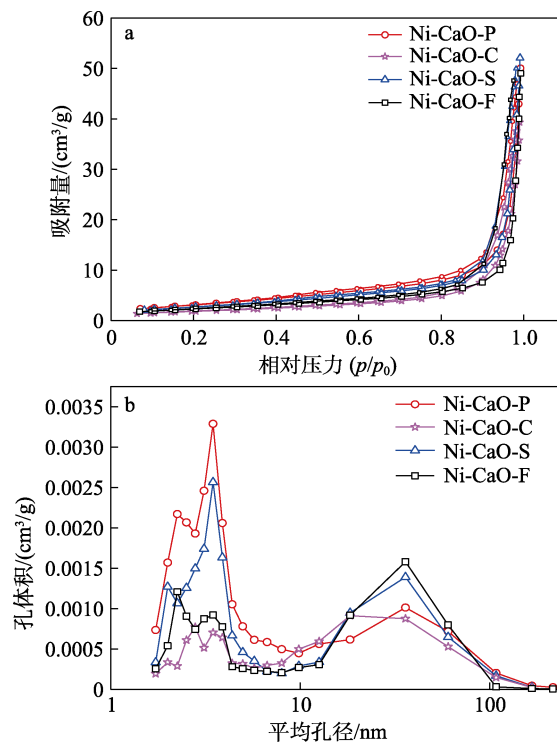
2.1 成型方法对 Ni-CaO DFM 结构的影响

2.1.1 N₂ 吸附-脱附分析

采用 N₂ 吸附-脱附技术对 Ni-CaO DFM 的微观结构进行了测试, 结果如图 3 所示, 具体数据列于表 1。

由图 3a 可知, 所有样品 N₂ 吸附-脱附等温线均为 IV 型等温线, 表明样品为典型的介孔材料。样品的 N₂ 吸附-脱附曲线在高压区呈现 H3 型回滞环, 表明样品的孔结构为狭缝孔^[30]。由图 3b 可知, 所有样

品在 2~100 nm 孔径范围内均呈现双峰分布, 表明 Ni-CaO DFM 内含介孔和大孔。相比于 Ni-CaO-P, 成型 DFM 在 2~10 nm 范围内的孔径分布强度呈现明显衰减趋势, 表明成型对孔径分布有明显影响。



a—N₂ 吸附-脱附等温线; b—孔径分布曲线

图3 不同 Ni-CaO DFM 的微观结构

Fig. 3 Microstructural characteristics of different Ni-CaO DFM

表1 不同 Ni-CaO DFM 的微观结构参数

Table 1 Microstructural parameters of different Ni-CaO DFM

样品	比表面积/(m ² /g)	孔体积/(cm ³ /g)	平均孔径/nm
Ni-CaO-P	13.84	7.63×10 ⁻²	22.04
Ni-CaO-C	7.63	5.72×10 ⁻²	29.98
Ni-CaO-S	12.04	7.39×10 ⁻²	24.56
Ni-CaO-F	9.52	7.34×10 ⁻²	30.83

2.1.2 晶体结构分析

为探究成型方法对 Ni-CaO DFM 晶体结构的影响, 对不同 Ni-CaO DFM 进行了 XRD 表征, 结果如图 4 所示。由图 4 可知, Ni-CaO-P、Ni-CaO-C 和 Ni-CaO-S 的 XRD 谱图在 2θ=10°~80° 范围内可见 Ca(OH)₂ 和 NiO 的特征衍射峰。出现 Ca(OH)₂ 的主要原因可能是成型过程中加入了去离子水, CaO 被润湿水化。此外, Ni-CaO-C 在 XRD 谱图中出现 CaCO₃ 的衍射峰, 可能是样品与空气中 CO₂ 接触导致的。在 Ni-CaO-F 的 XRD 谱图中出现了 CaO、CaCO₃ 和 NiO 的衍射峰, 出现 CaO 是由于水化形

成的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧分解所致, 而出现 CaCO_3 则是柠檬酸在煅烧过程释放 CO_2 与 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 反应所致。

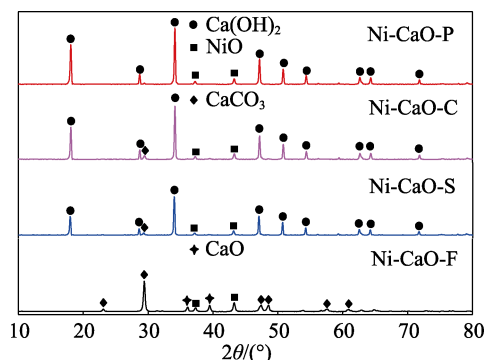


图 4 不同 Ni-CaO DFMs 的 XRD 谱图
Fig. 4 XRD patterns of different Ni-CaO DFMs

2.1.3 还原性分析

Ni-CaO DFMs 的原位加氢催化性能主要依赖于 Ni 物相的活性。采用 H_2 -TPR 测试了不同成型 Ni-CaO DFMs 的还原性能, 结果如图 5 所示。

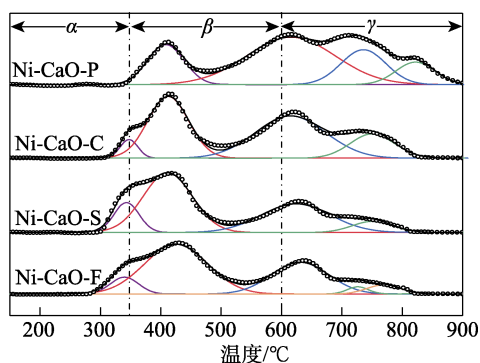


图 5 不同 Ni-CaO DFMs 的 H_2 -TPR 谱图
Fig. 5 H_2 -TPR patterns of different Ni-CaO DFMs

由图 5 可知, 不同 Ni-CaO DFMs 的 H_2 -TPR 曲线在 $150\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间内呈现多个还原峰。根据 Ni 与 CaO 相互作用程度不同, 将对应的 Ni 物相分为 α 型 NiO、 β 型 NiO 和 γ 型 NiO, 其在 H_2 -TPR 曲线上分别对应还原温度在 <350 、 $350\sim 600$ 和 $600\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ 的还原峰^[31]。 α 型 NiO 对应于 CaO 表面高度分散的 NiO 物相, 极易被还原; β 型 NiO 对应与 CaO 相互作用程度适中的体相型 NiO; γ 型 NiO 对应与 CaO 呈强相互作用的体相型 NiO。从 H_2 -TPR 曲线可以看出, 与 Ni-CaO-P 相比, 3 种成型 Ni-CaO DFMs 在 $339.7\sim 347.4\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现一个峰, 说明出现了易被还原的 α 型 NiO。不同 Ni-CaO DFMs 的 H_2 -TPR 半容量分析结果见表 2。如表 2 所示, 对于 Ni-CaO-P 而言, γ 型 NiO 的峰值面积占比达到 82.0%, 表明 NiO 物相主要以与 CaO 有强相互作用的体相型 NiO

存在, 因此 Ni-CaO-P 不易被还原。与 Ni-CaO-P 相比, 3 种成型 Ni-CaO DFMs 中 γ 型 NiO 峰值面积占比降低, α 型 NiO 和 β 型 NiO 峰值面积占比增加, 部分与 CaO 呈强相互作用的体相型 NiO 转变为分散程度较高的 NiO 物相, 表明成型处理会减弱 NiO 与 CaO 之间的相互作用, NiO 物相的还原性能得到了加强。Ni-CaO-P 的耗氢量为 $0.21\text{ }\mu\text{mol/g}$, 成型后 Ni-CaO DFMs 的耗氢量增加, 其中 Ni-CaO-F 的耗氢量最高, 为 $0.58\text{ }\mu\text{mol/g}$ 。另外, Ni-CaO-F 的 α 型 NiO 和 β 型 NiO 峰值面积总占比最高, γ 型 NiO 峰值面积仅占 38.6%, 意味着在原位 CO_2 催化转化中可表现出更好的还原活性。

2.1.4 表面碱度分析

Ni-CaO DFMs 的表面碱度对 CO_2 吸附活化具有重要影响。采用 CO_2 -TPD 对样品表面碱度进行表征, 结果如图 6 所示。由图 6 可见, 不同 Ni-CaO DFMs 在 $60\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度内呈现多个脱附峰。研究表明, 温度 $<250\text{ }^\circ\text{C}$ 的 CO_2 脱附峰对应于弱碱性位点, 在 $250\sim 500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间及 $>500\text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间的 CO_2 脱附峰分别对应中等碱性位点和强碱性位点^[32]。不同 Ni-CaO DFMs 均含有 3 种碱性位点。如图 6b 所示, 所有的 Ni-CaO DFMs 中等碱性位点占比最高。Ni-CaO-P 的总碱量为 0.087 mmol/g , 而成型 Ni-CaO DFMs 的总碱量明显下降, 为 $0.020\sim 0.029\text{ mmol/g}$ 。上述结果表明, 成型方法影响了 Ni-CaO DFMs 的表面碱度, 从而影响了 DFMs 的 CO_2 吸附性能。

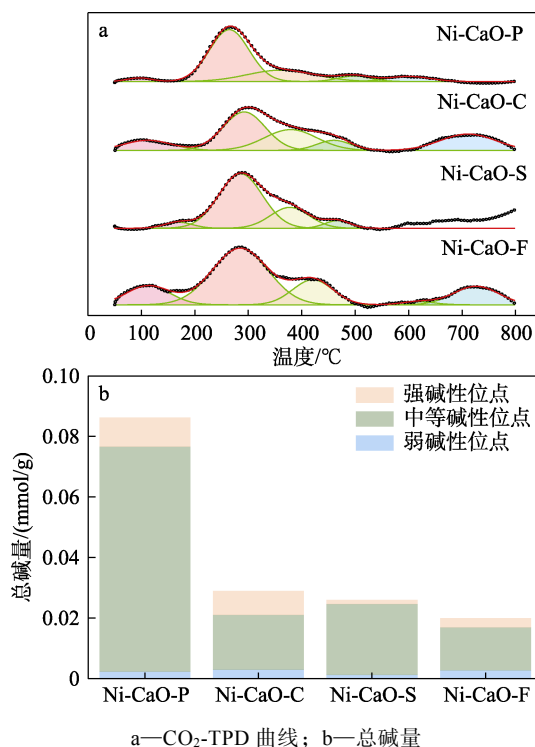


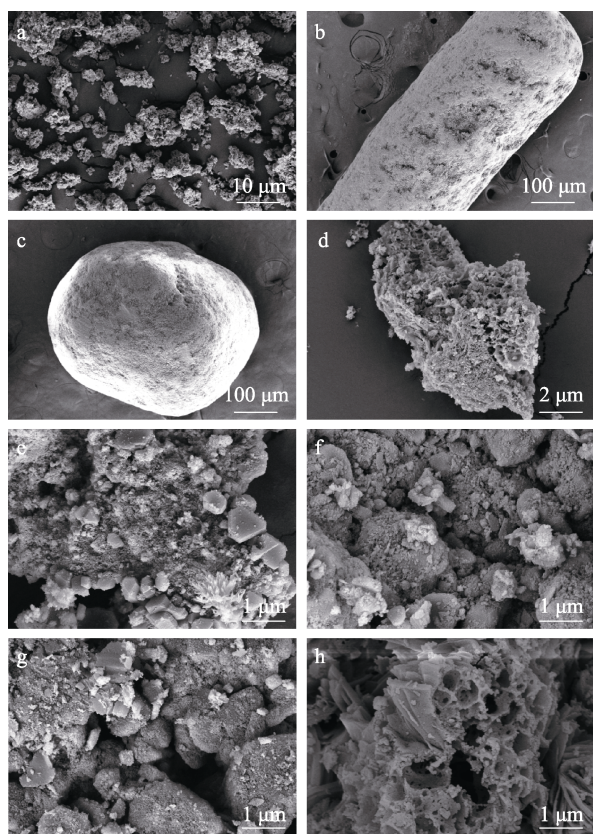
图 6 不同 Ni-CaO DFMs 的表面碱度分析
Fig. 6 Surface basicity analysis of different Ni-CaO DFMs

表 2 Ni-CaO DFMs 的 H₂-TPR 半定量分析结果Table 2 Semi-quantitative analysis of the H₂-TPR results of different Ni-CaO DFMs

样品	α 型 NiO 峰 值面积占比/ (%, < 350 °C)	β 型 NiO 峰 值面积占比/ (%, 350~600 °C)	γ 型 NiO 峰 值面积占比/ (%, 600~900 °C)	耗氢量/ ($\mu\text{mol/g}$)
Ni-CaO-P	0	18.0	82.0	0.21
Ni-CaO-C	4.7	36.5	58.8	0.28
Ni-CaO-S	12.3	47.8	39.9	0.50
Ni-CaO-F	8.0	53.4	38.6	0.58

2.1.5 表面形貌分析

采用 SEM 对不同 Ni-CaO DFMs 的表面形貌进行了表征, 结果如图 7 所示。由图 7 可知, Ni-CaO-S、Ni-CaO-C 和 Ni-CaO-F 样品分别呈现球形、柱状和类蜂窝块状结构。Ni-CaO-P、Ni-CaO-S 和 Ni-CaO-C 表面呈现出片状或棱片状结构, 推测其为高度结晶的 Ca(OH)₂ 物相, 而表面分布的小颗粒则对应为高度分散的 Ni 物相。Ni-CaO-C 和 Ni-CaO-S 表面明显可见丰富的裂隙孔结构。由图 7d 可以看出, 在 Ni-CaO-F 表面, CaO 和 Ni 物相均匀分布呈现出类蜂窝状多孔结构, 其发达的孔隙结构得益于掺入的柠檬酸的造孔作用^[33]。

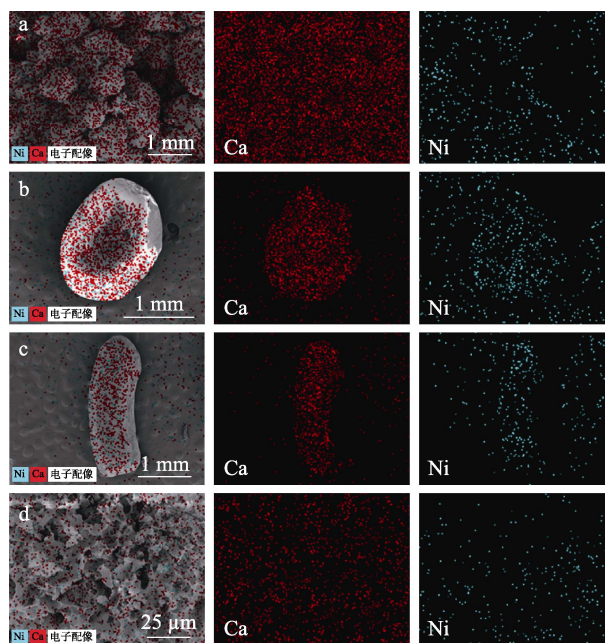


a、e—Ni-CaO-P; b、f—Ni-CaO-C; c、g—Ni-CaO-S; d、h—Ni-CaO-F

图 7 不同 Ni-CaO DFMs 的 SEM

Fig. 7 SEM images of different Ni-CaO DFMs

图 8 为不同 Ni-CaO DFMs 的表面元素分布。从图 8 可以发现, 不同 DFMs 中 Ca 和 Ni 元素分布相对均匀, 有利于实现 Ni-CaO DFMs 较高的 CO₂ 吸附容量和催化性能^[20]。



a—Ni-CaO-P; b—Ni-CaO-C; c—Ni-CaO-S; d—Ni-CaO-F

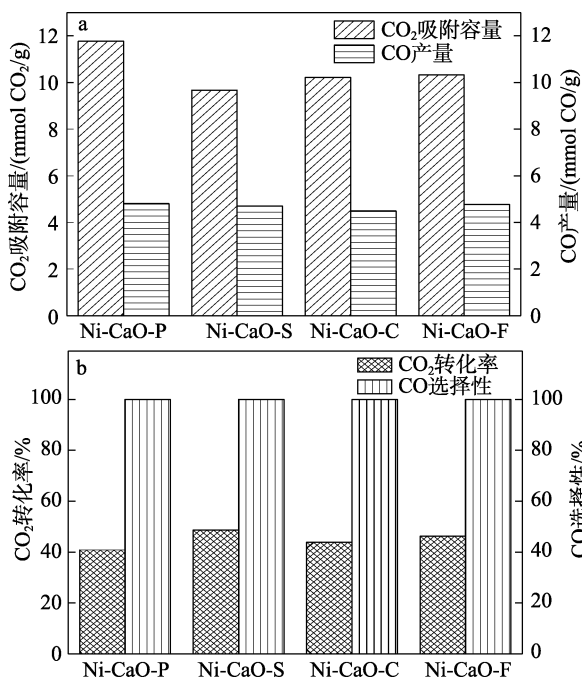
图 8 不同 Ni-CaO DFMs 的表面元素分布

Fig. 8 Elemental mappings of different Ni-CaO DFMs

2.2 成型方法对 Ni-CaO DFMs CO₂ 吸附-催化性能的影响

基于固定床反应器, 考察了不同 Ni-CaO DFMs 在 650 °C 下的 CO₂ 吸附-催化性能, 结果如图 9 所示。由图 9a 可知, Ni-CaO-P 的 CO₂ 吸附-催化性能较好, 在首次循环中的 CO₂ 吸附容量和 CO 产量分别高达 11.77 mmol CO₂/g 和 4.81 mmol CO/g。相比而言, 成型 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附容量显著降至 9.67~10.33 mmol CO₂/g, 其主要原因是由于经过成型处理后, 孔径分布在 2~10 nm 范围内的孔径分布强度出现了明显衰减趋势, 成型后孔径 < 10 nm 的孔隙在整体孔径分布中明显降低。表明成型处理会导致吸附剂内部良好的孔隙结构被破坏, 进而使得 DFMs 更致密, 不利于 CO₂ 的体相扩散与吸附^[34]。这与成型 Ni-CaO DFMs 的 CO₂-TPD 碱量下降的结果一致。相比而言, 成型 Ni-CaO DFMs 的 CO 产量有小幅下降, CO 产量为 4.49~4.78 mmol CO/g。由图 9b 可知, Ni-CaO-P 的 CO₂ 转化率为 40.82%, 成型后 DFMs 的 CO₂ 转化率增大, 最高可达 48.67%, 是由于成型 Ni-CaO DFMs 的 α 型 NiO 和 β 型 NiO 峰值面积总占比增加, NiO 主要为分散程度较高的 NiO 物相, 耗氢量大于 Ni-CaO-P。因此, 催化性能优于 Ni-CaO-P。研究表明, 催化剂经机械摩擦作用

后会产生大量的晶格缺陷,使催化剂活性增加^[35]。所有样品催化过程中 CO 选择性均达 100%,表明反应过程中无其他副产物形成。



a—CO₂ 吸附容量与 CO 产量; b—CO₂ 转化率与 CO 选择性

图 9 不同 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附-催化性能

Fig. 9 CO₂ sorption and *in-situ* hydrogenation behaviors of different Ni-CaO DFMs

基于固定床考察了不同 Ni-CaO DFMs 的循环稳定性,结果见图 10。如图 10a 所示, Ni-CaO-P 在首次循环中达到较高的 CO₂ 吸附容量 (11.77 mmol CO₂/g), 其在 12 次循环后吸附容量显著衰减至 8.08 mmol CO₂/g, 循环衰减率高达 31.35%, 循环稳定性较差。相比而言, 成型 Ni-CaO DFMs 在首次循环中 CO₂ 吸附容量为 10.33~9.67 mmol CO₂/g, 经历 12 次循环后其 CO₂ 吸附容量衰减至 7.33~9.36 mmol CO₂/g, 对应循环衰减率为 9.36%~24.23%。其中, Ni-CaO-C 和 Ni-CaO-F 在 12 次循环后的 CO₂ 吸附容量保持在 8.97 和 9.36 mmol CO₂/g, 高于 Ni-CaO-P (8.08 mmol CO₂/g), 且其循环衰减率分别为 12.31% 和 9.36%, 明显低于 Ni-CaO-P (31.35%)。由此可见, 成型处理虽导致 Ni-CaO DFMs 的初始 CO₂ 吸附容量衰减, 但有利于提高其循环稳定性。Ni-CaO-F 在循环吸附过程中 CO₂ 吸附循环衰减率最低, 一方面可能是由于相比另外两种成型 DFMs, Ni-CaO-F 由于柠檬酸分解产生了丰富的孔隙结构, 有利于 CO₂ 吸附; 另一方面可能是由于其内部孔隙可以起到隔离 CaO 晶体的作用, 有效地抑制了 CaO 的烧结失活^[36]。总体而言, 成型处理提升了 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附循环稳定性。如图 10b 所示, 4 种 Ni-CaO DFMs 首次循环中 CO 产量为 4.81~4.49 mmol

CO/g, 经历 12 次循环后, CO 产量衰减至 2.98~3.38 mmol CO/g, 对应循环衰减率为 29.29%~36.20%。

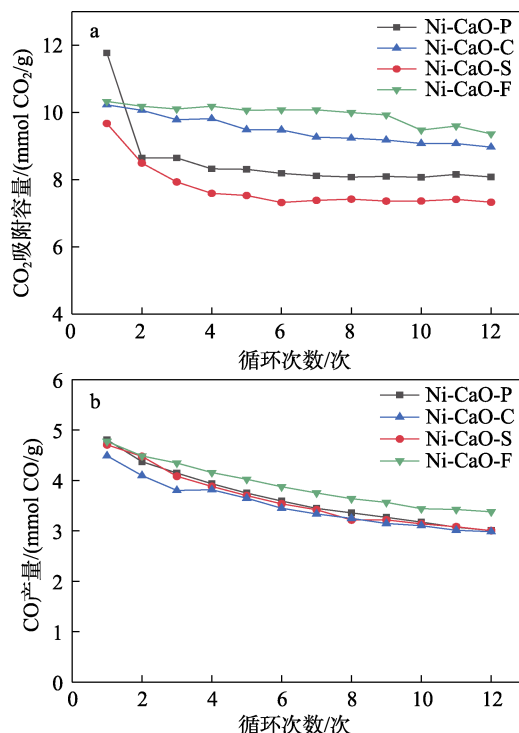
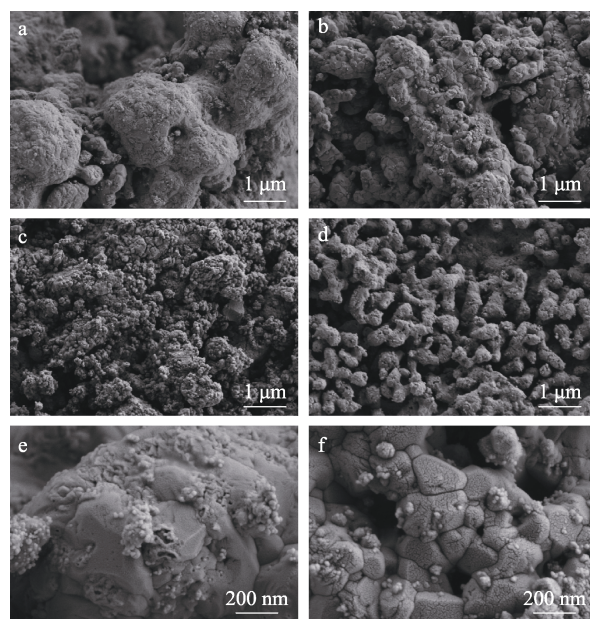
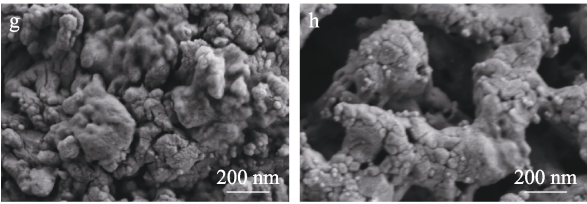


图 10 不同 Ni-CaO DFMs 在 12 个循环中 CO₂ 吸附-催化循环稳定性

Fig. 10 Integrated CO₂ sorption and *in-situ* hydrogenation performance of different Ni-CaO DFMs within 12 cycles

随着循环次数递增, CO₂ 吸附容量及 CO 产量均下降, 样品吸附性能和催化活性衰减的原因可能与 Ni 和 CaO 物相的烧结有关。进一步对反应后 Ni-CaO DFMs 进行了 SEM 表征, 结果见图 11。





a、e—Ni-CaO-P; b、f—Ni-CaO-C; c、g—Ni-CaO-S; d、h—Ni-CaO-F

图 11 反应后 Ni-CaO DFMs 的 SEM 图

Fig. 11 SEM images of Ni-CaO DFMs after reaction

由图 11 可见, 经过 12 个循环后, 不同 Ni-CaO DFMs 均表现出明显的烧结现象, 其表面可见致密

的块状结构和团聚颗粒。因此, Ni-CaO DFMs 在吸附过程中 CO₂ 吸附容量和 CO 产量下降的主要原因是 Ni 和 Ca 晶粒的烧结和颗粒团聚^[37]。尽管 Ni-CaO-F 也存在烧结和颗粒团聚, 但其表面仍清晰可见孔隙结构。相比而言, Ni-CaO-C、Ni-CaO-P 和 Ni-CaO-S 孔道堵塞较为严重。Ni-CaO-F 在 12 次循环中仍保持相对稳定的 CO₂ 吸附性能和加氢催化性能, 主要得益于在制备过程中柠檬酸造孔得到的丰富孔隙结构。

表 3 为不同 Ni-CaO DFMs CO₂ 吸附-催化性能对比。

表 3 不同 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附-催化性能对比

Table 3 Comparison of CO₂ adsorption and catalytic performance of different Ni-CaO DFMs

Ni-CaO DFMs	制备方法	成型形状	测试温度/℃	CO ₂ 吸附气氛	首次循环 CO ₂ 吸附容量/(mmol/g)	催化转化气氛	首次循环 CO 产量/(mmol/g)	吸附容量衰减率/%	参考文献
Ni/CS-P30-C	溶胶-凝胶法	粉末	650	10% CO ₂ /N ₂	13.86	5% H ₂ /N ₂	5.52	48.6	[29]
Ni/CS-P30-C-P	溶胶-凝胶法	小球	650	10% O ₂ /N ₂	8.95	5% H ₂ /N ₂	5.33	25.7	[29]
Ca ₁ Ni _{0.1} Ce _{0.033}	溶胶-凝胶法	粉末	650	15% CO ₂ /N ₂	14.10	5% H ₂ /N ₂	7.30	0	[20]
Ni-CaO-P	湿混法	粉末	650	10% CO ₂ /N ₂	11.77	5% H ₂ /N ₂	4.81	31.35	本文
Ni-CaO-C	湿混法	柱状	650	10% CO ₂ /N ₂	10.23	5% H ₂ /N ₂	4.49	12.31	本文
Ni-CaO-F	湿混法	片状	650	10% CO ₂ /N ₂	10.33	5% H ₂ /N ₂	4.78	9.36	本文

注: CO₂ 吸附气氛及催化转化气氛中的百分数均为体积分数。

由表 3 可知, WANG 等^[29]通过质量分数为 30% 的丙酸处理电石渣得到 Ca²⁺, 并与硝酸镍混合, 通过柠檬酸 (C) 络合法制备得到 Ni/CS-P30-C, 将 Ni/CS-P30-C 通过挤压滚圆法制得了 Ni-CaO 双功能球体 (Ni/CS-P30-C-P)。Ni/CS-P30-C 在 650 °C 下首次循环 CO₂ 吸附容量和首次 CO 产量分别为 13.86 mmol CO₂/g 和 5.52 mmol CO/g, 但其在 6 次循环中 CO₂ 吸附容量衰减率为 48.6%。研究发现, 挤压滚圆成型法破坏了 DFMs 原生孔隙结构, 其首次循环 CO₂ 吸附容量和首次 CO 产量均呈现下降趋势, 但其在 18 次循环过程中稳定性有所提升。本文研究结果与该文献所述一致。本文制备的 Ni-CaO-P 的首次循环 CO₂ 吸附容量、首次 CO 产量稍逊色于 Ni/CS-P30-C 和 Ca₁Ni_{0.1}Ce_{0.033}, 但 Ni-CaO-F 经过长循环后 CO₂ 的吸附容量衰减率 (9.36%) 远低于 Ni/CS-P30-C-P (25.7%), 表明 Ni-CaO-F 的循环稳定性更高。

3 结论

通过不同的成型方法制备了柱状、球形和片状 Ni-CaO DFMs, 基于固定床反应器考察了 CO₂ 吸附与原位催化性能。结合 N₂ 吸附-脱附、XRD、H₂-TPR、CO₂-TPD 和 SEM 表征技术, 探究成型方法对 Ni-CaO DFMs 的结构和 CO₂ 吸附-催化性能的影响机制。研

究发现, 成型处理会破坏 DFMs 内部孔隙结构, 导致比表面积和总孔体积衰减, 不利于 CO₂ 的体相扩散和吸附; 另一方面, 成型过程影响 Ni-CaO DFMs 的碱性位点分布, 导致其总碱量降低。Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附容量由 11.77 mmol CO₂/g 降至 9.67~10.33 mmol CO₂/g。此外, 成型方法影响了 Ni-CaO DFMs 中 NiO 物相分布, 使部分难还原的 NiO 物相转变为易还原的 NiO 物相, 有利于提高其催化活性。成型 DFMs 的 CO₂ 转化率由 40.82% 提升至 48.67%。成型处理有利于提高 Ni-CaO DFMs 的 CO₂ 吸附性能及催化循环稳定性。其中, 通过压片法制备的 Ni-CaO-F 在 12 次循环过程中保持相对较高的 CO₂ 吸附容量 (9.36 mmol CO₂/g), CO₂ 吸附容量衰减率为 9.36%, Ni-CaO-F 较高的 CO₂ 吸附容量和循环稳定性主要得益于所添加柠檬酸的扩孔作用和对 Ni-CaO 物相的稳定作用。

参考文献:

[1] LUIS P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives[J]. Desalination, 2016, 380: 93-99.

[2] ABANADES J C, RUBIN E S, MAZZOTTI M, et al. On the climate change mitigation potential of CO₂ conversion to fuels[J]. Energy & Environmental Science, 2017, 10(12): 2491-2499.

[3] DUYAR M S, TREVIÑO M A A, FARRAUTO R J. Dual function materials for CO₂ capture and conversion using renewable H₂[J].

- Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 168/169: 370-376.
- [4] SUN S Z, SUN H M, WILLIAMS P T, *et al.* Recent advances in integrated CO₂ capture and utilization: A review[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, 5(18): 4546-4559.
- [5] ARELLANO-TREVIÑO M A, HE Z Y, LIBBY M C, *et al.* Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 31: 143-151.
- [6] OMODOLOR I S, OTOR H O, ANDONEGUI J A, *et al.* Dual-function materials for CO₂ capture and conversion: A review[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(40): 17612-17631.
- [7] DUAN Y H, BO Z, DAN C S, *et al.* CO₂ capture properties of M—C—O—H (M=Li, Na, K) systems: A combined density functional theory and lattice phonon dynamics study[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(2): 304-311.
- [8] QIAO Y Q, WANG J Y, ZHANG Y, *et al.* Alkali nitrates molten salt modified commercial MgO for intermediate-temperature CO₂ capture: Optimization of the Li/Na/K ratio[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 6(56): 1509-1517.
- [9] HU Y C, GUO Y F, SUN J, *et al.* Progress in MgO sorbents for cyclic CO₂ capture: A comprehensive review[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2019, 7(35): 20103-20120.
- [10] LEE S C, CHAE H J, LEE S J, *et al.* Development of regenerable MgO-based sorbent promoted with K₂CO₃ for CO₂ capture at low temperatures[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(8): 2736.
- [11] SHAN S Y, JIA Q M, JIANG L H, *et al.* Novel Li₄SiO₄-based sorbents from diatomite for high temperature CO₂ capture[J]. Ceramics International, 2013, 39(5): 5437-5441.
- [12] HU Y C, LIU W Q, YANG Y D, *et al.* CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359: 604-625.
- [13] ABANADES J C, GRASA G, ALONSO M, *et al.* Cost structure of a postcombustion CO₂ capture system using CaO[J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(15): 5523-5527.
- [14] GRASA G S, GARCÍA J A. CO₂ capture capacity of CaO in long series of carbonation/calcination cycles[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(26): 8846-8851.
- [15] ARMUTLULU A, NAEEM M A, LIU H J, *et al.* Multishelled CaO microspheres stabilized by stomic layer deposition of Al₂O₃ for enhanced CO₂ capture performance[J]. Advanced Materials, 2017, 29(41): 1702896.
- [16] NAEEM M A, ARMUTLULU A, IMTIAZ Q, *et al.* Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 1-11.
- [17] MEBRAHTU C, ABATE S, PERATHONER S, *et al.* CO₂ methanation over Ni catalysts based on ternary and quaternary mixed oxide: A comparison and analysis of the structure-activity relationships[J]. Catalysis Today, 2018, 304: 181-189.
- [18] HE Z Y, LIBBY M C, FARRAUTO R J. Catalysts and adsorbents for CO₂ capture and conversion with dual function materials: Limitations of Ni-containing DFMs for flue gas applications[J]. Journal of CO₂ Utilization, 2019, 31: 143-151.
- [19] JO S B, WOO J H, LEE J H, *et al.* CO₂ green technologies in CO₂ capture and direct utilization processes: Methanation, reverse water-gas shift, and dry reforming of methane[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, 4(11): 5543-5549.
- [20] SUN H M, WANG J Q, ZHAO J H, *et al.* Dual functional catalytic materials of Ni over Ce-modified CaO sorbents for integrated CO₂ capture and conversion[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 244: 63-75.
- [21] ZHAO C W, CHEN X P, ZHAO C S. K₂CO₃/Al₂O₃ for capturing CO₂ in flue gas from power plants. Part 4: Abrasion characteristics of the K₂CO₃/Al₂O₃ sorbent[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(2): 1395-1400.
- [22] GRUENE P, BELOVA A G, YEGULALP T M, *et al.* Dispersed calcium oxide as a reversible and efficient CO₂ sorbent at intermediate temperatures[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2011, 7: 4042-4049.
- [23] ALI A R, REZAEI F, AL-MAMOORI A, *et al.* Carbon capture and utilization update[J]. Energy Technology Generation Conversion Storage Distribution, 2017, 5(6): 834-849.
- [24] HU Y C, LU H Y, LIU W Q, *et al.* Incorporation of CaO into inert supports for enhanced CO₂ capture: A review[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 396: 125253.
- [25] QIN C L, YIN J J, RAN J Y, *et al.* Effect of support material on the performance of K₂CO₃-based pellets for cyclic CO₂ capture[J]. Applied Energy, 2014, 136(31): 280-288.
- [26] SUN J, LIANG C, TONG X L, *et al.* Evaluation of high-temperature CO₂ capture performance of cellulose-templated CaO-based pellets[J]. Fuel, 2019, 239: 1046-1054.
- [27] WANG P, SUN J, GUO Y F, *et al.* Structurally improved, urea-templated, K₂CO₃-based sorbent pellets for CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 374: 20-28.
- [28] SUN J, LIU W Q, HU Y C, *et al.* Enhanced performance of extruded-spheronized carbide slag pellets for high temperature CO₂ capture[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 293-303.
- [29] WANG G D, GUO Y F, YU J, *et al.* Ni-CaO dual function materials prepared by different synthetic modes for integrated CO₂ capture and conversion[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 428: 132110.
- [30] CHEN Q J, ZHANG J, PAN B R, *et al.* Temperature-dependent anti-coking behaviors of highly stable Ni-CaO-ZrO₂ nanocomposite catalysts for CO₂ reforming of methane[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 63-73.
- [31] ASHOK J, KATHIRASER Y, ANG M L, *et al.* Bi-functional hydrotalcite-derived NiO-CaO-Al₂O₃ catalysts for steam reforming of biomass and/or tar model compound at low steam-to-carbon conditions[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 172/173: 116-128.
- [32] SONG G, DING Y D, ZHU X, *et al.* Carbon dioxide adsorption characteristics of synthesized MgO with various porous structures achieved by varying calcination temperature[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015, 470: 39-45.
- [33] TAKAHASHI R, SATO S, SODESAWA T, *et al.* High surface-area silica with controlled pore size prepared from nanocomposite of silica and citric acid[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2000, 104(51): 12184-12191.
- [34] BRODA M, MANOVIC V, ANTHONY E J, *et al.* Effect of pelletization and addition of steam on the cyclic performance of carbon-templated, CaO-based CO₂ sorbents[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(9): 53228.
- [35] OUYANG P (欧阳平), YAO J H (姚金华), CHEN G X (陈国需), *et al.* Effect of mechanical friction on catalyst in friction catalytic reaction[C]//The 4rd National Annual Meeting of Industrial Catalysis Technology & Application (第四届全国工业催化技术及应用年会), 2007: 125-127.
- [36] SUN Z K, SEDGHKARDAR M H, SAAYMAN J, *et al.* A facile fabrication of mesoporous core-shell CaO-based pellets with enhanced reactive stability and resistance to attrition in cyclic CO₂ capture[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(39): 16577-16588.
- [37] DUNSTAN M T, MAUGERI S A, LIU W, *et al.* In situ studies of materials for high temperature CO₂ capture and storage[J]. Faraday Discuss, 2016, 192: 217-240.