零排放！新技术能够将甲烷转化为氢气，还能副产高质量固体碳

来自太平洋西北国家实验室(PNNL)和西弗吉尼亚大学(WVU)的研究人员，与工业伙伴南加州天然气公司(SoCalGas)和C4-MCP公司合作，开发了一种将甲烷(天然气的主要成分)转化为氢气的工艺，同时不排放二氧化碳。该工艺还可以制造用于工业的固体碳。

氢可以用于交通应用中的燃料电池，以及大规模的能量存储，而高质量的碳产品则适用于广泛的工业应用，如电子、医疗设备、航空复合材料和建筑。**碳产品的商业销售抵消了氢生产的成本——这是该工艺的一个关键因素。**

SoCalGas低碳资源技术开发经理Ron Kent表示：“氢燃料将是实现碳中性的必要组成部分，因此我们必须找到清洁和经济的生产方法。”该公司与C4-MCP公司以及美国能源部能源效率和可再生能源办公室(Office of Energy Efficiency and Renewable Energy)下属的氢和燃料电池技术办公室共同赞助了这项研究。公司说：“尽管这种新方法仍处于早期阶段，但实验室规模的测试结果看起来非常有希望。”

新颖的“蓝色氢”方法——从天然气中提取清洁的氢与可再生资源——可以帮助加州实现在1990年的水平上减少40%温室气体排放的目标。作为实现这一目标的一部分，该地区计划在2030年前用低排放或零排放的汽车取代500万辆标准汽油动力汽车。这些目标还将帮助该州达到联邦《清洁空气法》中规定的以健康为基础的空气质量要求。

从镍中生长碳

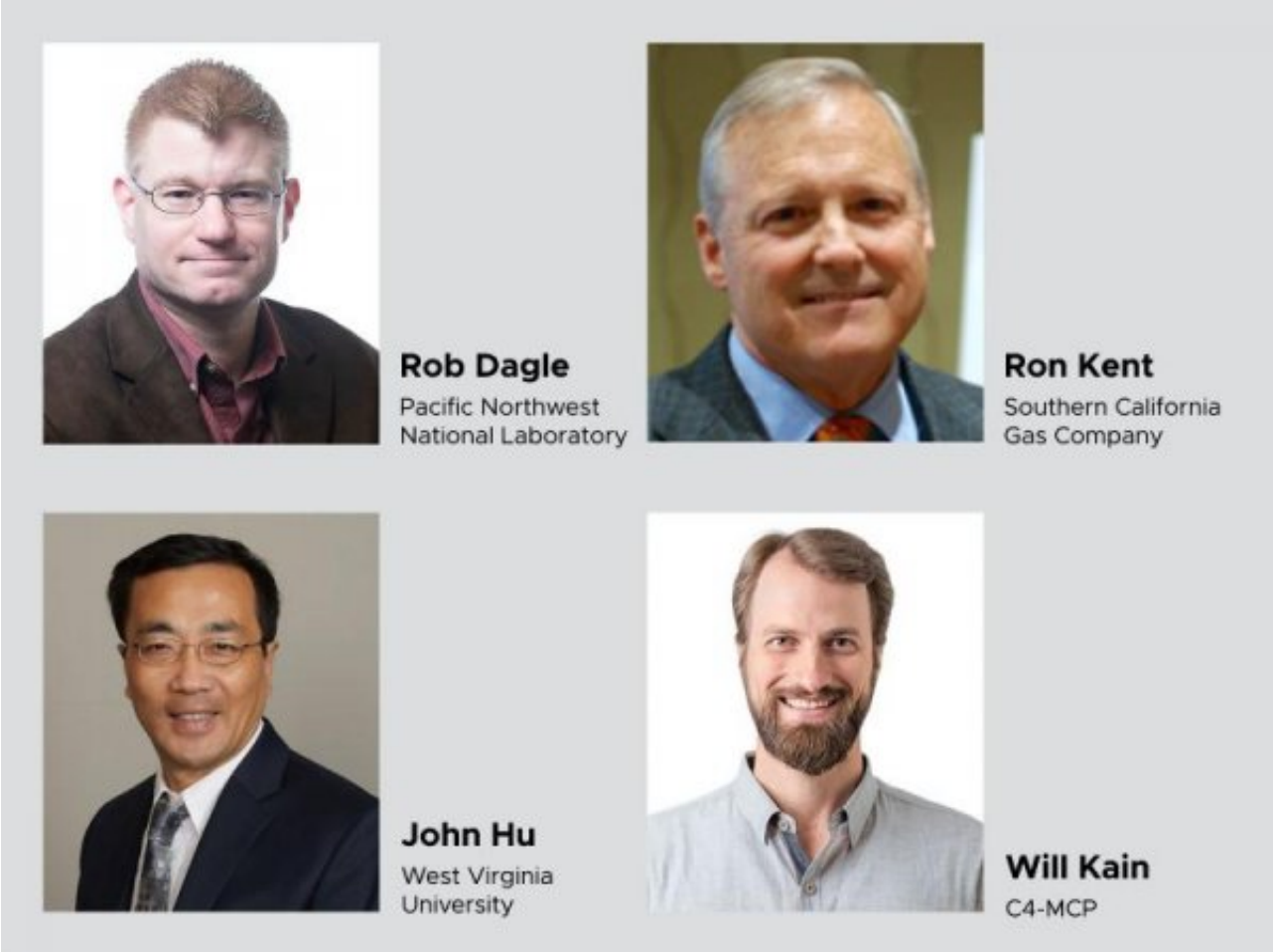
几十年来，美国西北太平洋国家实验室的科学家和工程师一直在主导利用催化剂来减少工业过程和交通运输中的二氧化碳排放的研究。前PNNL研究工程师John Hu就是其中之一，他现在是西弗吉尼亚大学斯塔特勒工程与矿物资源学院的特聘教授。

Hu试验了能够清洁地将甲烷(天然气的主要成分)在热解过程中转化为氢和碳的催化剂和工艺。在热解过程中，气体或液体在密闭容器内的高压和高温下在固体催化剂材料上循环。随后的化学反应将这种原料转化为有价值的燃料和产品。

在持续研究中，Hu发现了一种镍基催化剂配方，该配方在生长碳纳米晶体的同时保持锚定在其支撑结构上。这种锚定可以恢复纯碳纳米管(CNT)和纳米纤维，以及催化剂再生。

Hu教授说：“天然气制成的碳产品的纯度和结晶度非常重要。碳产品不一定只在现有市场上销售。它们可以进一步升级，以打入目前石油基碳产品的市场。”

Hu的研究结果，于2017年发表在《催化科学和技术(Catalysis Science and Technology)》上，引起了PNNL和工业界的关注，并获得了美国能源部能源效率和可再生能源办公室的资金。



对催化剂进行测试

该团队的第一步是进行先进的催化剂测试，并彻底表征最终的碳产物。Rob Dagle是一名化学工程师，他曾在过去的研究项目中与Hu一起工作，领导了PNNL的测试和分析，PNNL是综合催化研究所的所在地。该团队还利用了环境分子科学实验室(EMSL)的科学专业知识和能力，该实验室是美国能源部的科学设施，位于PNNL校区。

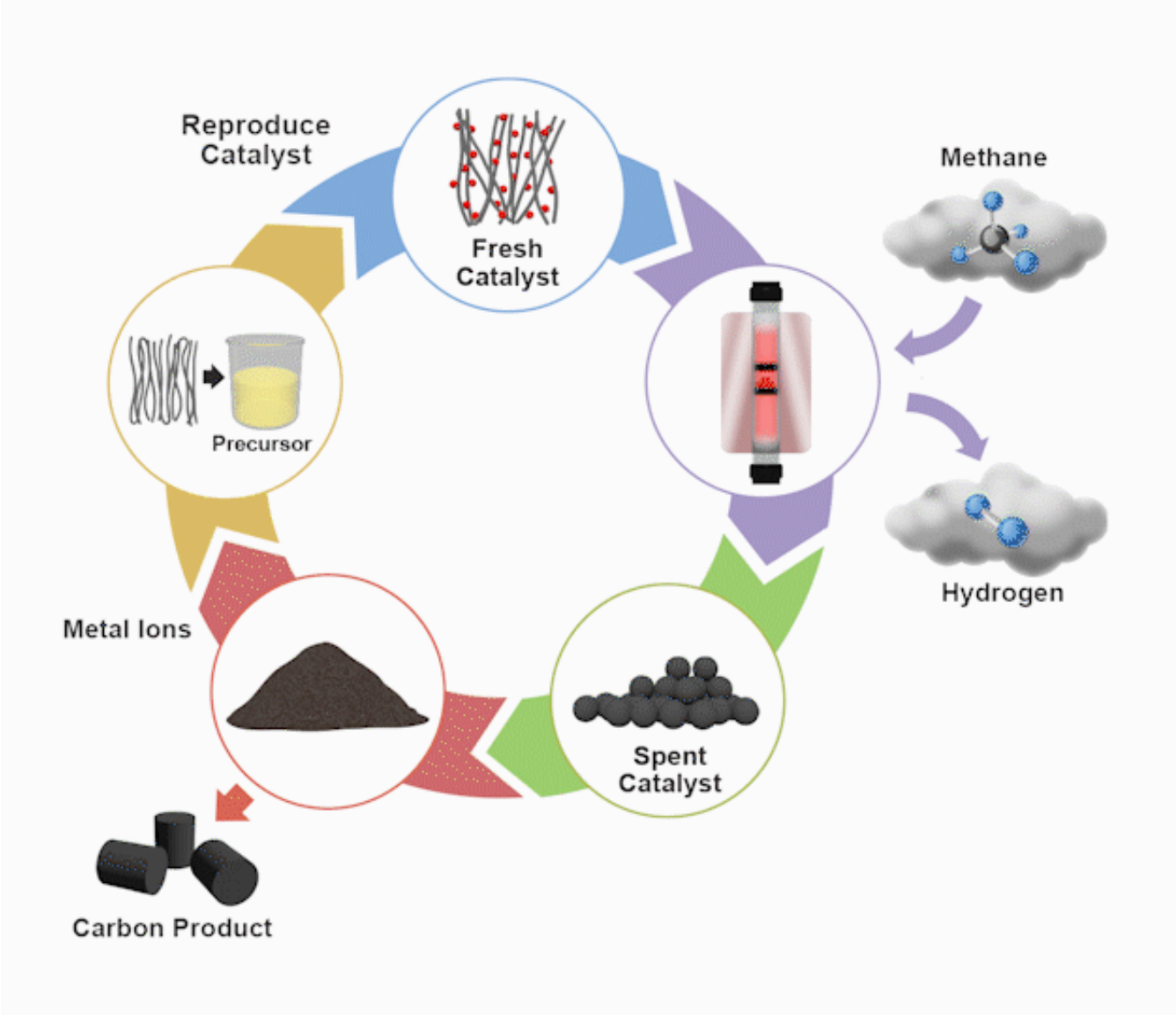
研究人员发现，控制CNTs的生长机制非常困难。为了达到预期的生长类型，需要改进催化剂。面对挑战，团队没有放弃，而是加倍努力。

通过对不同大小的镍颗粒与其他金属配对的系统测试，一个清晰的画面出现了。第二种金属的加入改变了碳生长的机理，进一步提高了催化剂的稳定性。

Dagle说：“ 关键在于镍颗粒的大小和结构。我们量化了催化剂的稳定性随着粒径的增加而增加。此外，如果镍颗粒太小，其他类型的碳会完全覆盖催化剂，阻碍催化剂的活性，而不是生长成这些漂亮的长晶体纳米管。 ”

EMSL扫描电子显微镜的图像和分析证实了催化剂表面的颗粒结构和金属分散。另一台EMSL仪器，既一台透射电子显微镜，验证了新鲜催化剂、废催化剂和碳产物的内部结构和质地。

研究人员随后开发并演示了一种热催化分解(TCD)方法，用于在一个闭环过程中分离和重新合成催化剂。该团队的研究报告：“ 结构敏感性及其对负载Ni催化剂上甲烷热催化分解过程中甲烷转化率和碳副产物选择性的影响 ”，出现在2020年12月的《应用催化A(Applied Catalysis A)》上。



TCD工艺使用一种新型双金属催化剂生产氢气。积聚在催化剂上的固体碳被清洗并分离用于商业用途，而金属前体则被重新合成并回收到反应器中。闭环循环允许不断更换催化剂，同时实现零二氧化碳排放。(GIF作者：Mike Perkins |太平洋西北国家实验室)

按步就班

TCD工艺的开始是在大约600°C的温度下，将甲烷气体通过反应堆容器内的双金属催化剂。当固体碳在催化剂上积累时，通过化学反应产生氢。在此之后，酸洗将碳产物从金属催化剂前体中分离出来。然后，用部分碳产物作为催化剂载体重新合成前体。最后一步是将回收的催化剂重新置入反应器，完成循环，连续更换催化剂。从洗涤过程中收集到的高价值碳产品在工业上可以独立使用。

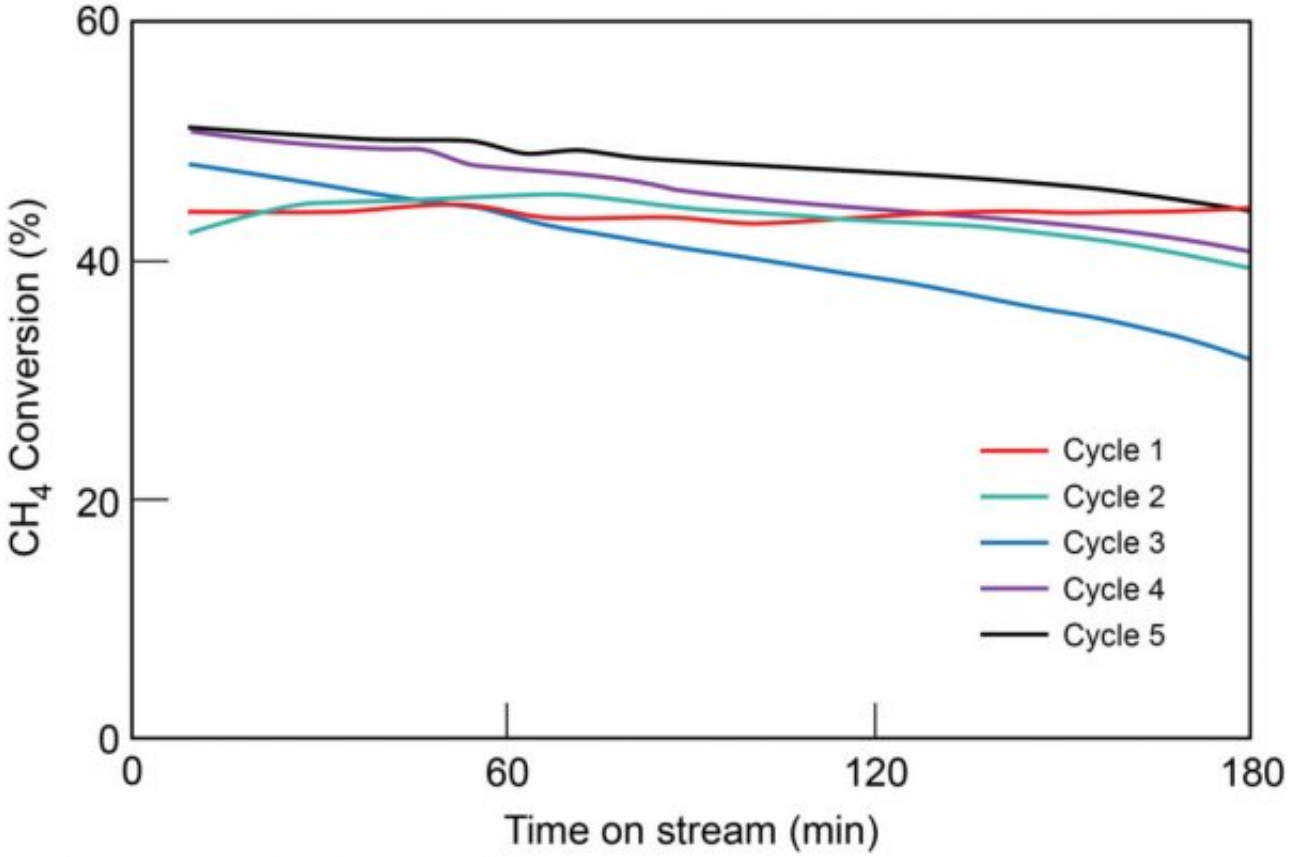
PNNL实验表明，通过5个TCD循环，每个循环持续3小时，双金属催化剂保持了反应活性和产氢效率、以及高价值固体碳副产物的选择性。

同时，C4-MCP评估了结晶碳副产物的市场机会，这些副产物具有诱人的特性，如导电性、高拉伸强度、高热稳定性和化学稳定性。
该公司预计，碳纳米管的全球市场将从2016年的约35亿美元增长到2022年的87亿美元，每年的增长速度超过17%。

C4-MPC首席执行官Will Kain表示：“在过去，碳纳米管在市场采用方面面临阻力，主要是因为价格。“然而，通过TCD生产的碳纳米管可以将市场价格降低75%以上，这有助于更快速的量产和打开销路。”

PNNL技术经济分析师预计，如果该项技术的规模成功扩大，产量达到每年4万至14万吨时，净制氢成本在2.0美元/公斤。

此外，传统的蒸汽甲烷重整通常每克氢气排放约11克二氧化碳。相比之下，这种甲烷热解新工艺预计将减少85%或更多的二氧化碳排放。



通过5个循环的TCD工艺，每个循环持续3小时，双金属催化剂保持反应活性和选择性生产氢气及高价值固体碳副产物。(图片来源：Mike Perkins |太平洋西北国家实验室)

第二阶段：扩大到流化床反应器

今天，甲烷热解主要仍停留在研究阶段，因为气体的反应性不是很强；这使得它很难被加热——事实上，根据Dagle的说法，这是最难的。这种转换需要很高的操作温度，因此需要大量的能量。

现有的甲烷热解方法产氢效率较低，产碳质量也较低。北美唯一已知的商业化甲烷热解技术是内布拉斯加州哈勒姆的一个示范工厂。

TCD项目的下一阶段将集中于扩大该工艺规模，以便在流化床反应器中进行中试规模的示范。与锚定在固定床上的催化剂不同的是，流化床会“起泡”，让用过的催化剂和碳制品不断地被剥离。然后，用过的催化剂可以被转移到另一个装置中重新合成，然后再重新开始循环。

“这是一种相对混乱的过程，有很多反应同时进行，但流化床使我们能够进行分离和运输。这是关键的一步，也是我们扩大规模必须走出的一步。”PNNL的化学工程师Rob Dagle说道。

PNNL和WVU也将评估并调整操作温度以提高每次循环的产量，以及在更换之前提高催化剂稳定性的方法。C4-MCP公司将寻找新的市场机会，这可能来自独特的结晶性质的碳副产物。

这项技术的成功推广，加上碳副产品销售的成本抵消，为燃料电池汽车缩小与传统汽柴油燃料的成本差距提供了新的途径。同时，这项技术可以为实现另一个目标铺平道路：无碳微电网系统，使加州更接近其雄心勃勃的减排目标。

（原文来自：燃料电池工程 全球氢能网、新能源网综合）

原文地址：http://www.china-nengyuan.com/tech/167690.html