

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 成果報告

以自製奈米碳管與 sba-15 沸石為擔體應用於二氧化碳再利用反應中孔洞觸媒之研究  
研究成果報告(精簡版)

計畫類別：個別型  
計畫編號：NSC 97-2218-E-040-003-  
執行期間：97年08月01日至98年07月31日  
執行單位：中山醫學大學公共衛生學系(所)

計畫主持人：盧啟元

計畫參與人員：大專生-兼任助理人員：張斯巽  
大專生-兼任助理人員：張啟仁

處理方式：本計畫涉及專利或其他智慧財產權，2年後可公開查詢

中華民國 98 年 10 月 30 日

## 目錄

一、前言及研究目的.....	1
二、文獻探討.....	1
三、研究方法.....	2
四、結果與討論.....	3
五、結論與建議.....	7
六、參考文獻.....	7
七、計畫成果評.....	8

## 一、前言及研究目的

由於科技發展迅速，雖然為我們人類帶來便利，但也同時嚴重的破壞了我們的地球環境。不論是工廠還是家庭使用，人類依賴大量的化石燃料，因此排放出了二氧化碳、甲烷等溫室效應氣體。溫室氣體如二氧化碳(CO<sub>2</sub>)、甲烷(CH<sub>4</sub>)、臭氧(O<sub>3</sub>)、一氧化二氮(N<sub>2</sub>O)其各自會吸收不同波段的紅外線輻射，使得輻射能不能逸散至外太空，而導致地球溫度提高，而地球溫度提高會導致氣候改變、生物滅絕及海平面上升等問題，對我們的生態傷害嚴重，如北極熊因為融冰的影響，面臨絕種。融冰使得海平面上升，地勢低的國家被淹沒，如果不加以改善降低溫室氣體排放，未來可能會有更加嚴重的災難。

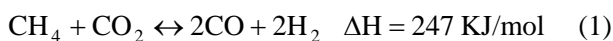
人類產出最多的溫室效應氣體就是二氧化碳，與其他溫室效應氣體相比，其他溫室氣體吸收能量比二氧化碳大很多，例如甲烷，其能吸收的熱就比二氧化碳高出 22 倍；氧化亞氮能吸收的熱更高出達 270 倍，不過由於二氧化碳含量還是遠大於其他溫室氣體，所以它的溫室效應還是最大[1]。目前對於二氧化碳已經發展很多技術，如物理吸附法、薄膜分離法等，加以分離二氧化碳，運送到海底封存，避免直接排放入大氣中[2]。但此種封存的方法，並沒有辦法將二氧化碳轉換為有用的化合物，沒有完全解決二氧化碳的問題。也因此，近年來漸漸有學者研究，使用觸媒催化進行二氧化碳和甲烷的重組反應[3][4]，其優點為除了消除二氧化碳，也可以消除甲烷這兩種溫室效應氣體，此外反應中產生低污染的能源氫氣可加以使用，一舉數得，但缺點為容易產生積碳而使得觸媒失活，反應終止。

本研究，希望能提高觸媒催化能力，能有高轉化率以及能降低積碳的形成。藉由鎳金屬，提高轉化率；充分發揮奈米觸媒的優點，表面積提昇，提高催化能力。在本研究中將選擇 CNT 奈米碳管與 SBA-15 沸石，二種不同類型的中孔洞材料，作為重組反應的觸媒擔體；以化學氣相沉積法及水熱法自製 CNT 與 SBA-15 擔體，再以含浸法附載 Ni 金屬觸媒。探討之參數將包括觸媒的製備參數，包含氣體流率、反應溫度、反應時間等因子。此外，觸媒將會進行 TEM、XRD、FESEM 等特性分析。

## 二、文獻探討

為了減少轉換過程中所需耗費的大量能源，新型觸媒的開發，諸如 Ni-CaO-ZrO<sub>2</sub> [4]、Ni/Mg/Al/Ce [5]、Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [6]、Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> [7]、Ca-Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [8]，除了能降低 CO<sub>2</sub> 觸媒轉換過程中所需提供的熱量，同時提高選擇性、熱穩定性與還原性以製造高產量甲烷氣、醇及具有低 H<sub>2</sub>/CO 比值的等合成氣體供能源與其他化學藥品開發使用。甲烷和二氧化碳重組反應中，主要反應為二氧化碳的重組反應如式(1)，其反應過程中，亦會造成逆向水氣反應如式(2)。

Carbon dioxide reforming :



Reverse water - gas shift



新型觸媒雖然可以降低 CO<sub>2</sub> 轉換過程所需要的能量，但是就目前的研究成果而言，仍然遭遇到積碳覆蓋住活性相[9]、觸媒化選擇性[10]、及觸媒熱穩性[11]不佳等問題，如甲烷的分解以及一氧化碳的歧化反應如式(3)、式(4)所示，會造成積碳產生，使得表面活性金屬被包覆，造成觸媒活性下降。

Methane decomposition :



Boudouard reaction :



因此，該如何有效的解決此一問題以增進 CO<sub>2</sub> 回收再利用的效率，便是一個值得探討且具發展潛力的課題。積碳的產生使得觸媒活性下降，主要是因為積碳會阻塞孔洞，將表面活性金屬包覆住，破壞觸媒擔體結構等。其形成主要為一氧化碳歧化反應及甲烷分解反應所造成[8][9]。通常在不同的溫度範圍下，其所形成的原因亦不同。一般而言，在低溫下(500 度以下)，積碳是由被吸附的碳氫化合物在累積觸媒表面上，緩慢的形成一層包覆的薄膜;在高溫下(600 度以上)，積碳則是由碳氫化合物裂解所形成熱解的碳，包覆觸媒顆粒所造成，讓觸媒失活;另一位學者提到，在溫度高於 450 度時會形成絲狀的碳，而阻塞了孔洞[6]。

眾多的觸媒擔體中，SBA-15 沸石除具有高比面積、熱穩定性佳、孔徑均一、反應惰性、疏水性及表面酸度低等優點可克服目前 CO<sub>2</sub> 能源轉換觸媒所遭遇的問題外，SBA-15 沸石亦屬於中孔洞材料(2-50 nm)，文獻指出[4,12]，增加觸媒擔體的平均孔徑，將可：(1)提升觸媒製備過程中金屬前驅物離子於孔洞內的擴散行為，提高活性相於擔體上的分散性；(2)增加反應過程時對氣體分子的吸附能力，使得中、大粒徑的氣體分子可以順利擴散至孔洞內與活性相進行催化反應，進而提升觸媒的反應效率。因此，本研究採用奈米碳管與 SBA-15 做為擔體，比較其在催化二氧化碳甲烷重組反應時之反應活性。

### 三、研究方法

#### 1.CNT 之製備

- (1) 將灑佈好奈米粒子之基板由活動閥門 G 放入石英管中
- (2) 將機械 PUMP 啟動，抽真空計至一穩定為止
- (3) 再通入一定量的氫氣，將高溫爐溫度提升由室溫至 550°C 後，再注入氫氣並維持數十分鐘。此時石英管中含有氫氣及氫氣
- (4) 關閉氫氣，並將溫度提升至 800°C 後，注入乙炔，並維持 60 分鐘以上
- (5) 關閉乙炔，並將高溫爐的溫度調降到室溫。待溫度冷卻
- (6) 酸洗過濾完成奈米碳管之製備

#### 2.SBA-15 之製備

SBA-15 之合成乃以 P123 聚合物為模板，以 TEOS 為矽源進行水熱合成製備，製備步驟包含：

- (1) 先將 P123 加入 HCl 溶液中，待攪拌溶解後加入矽源
- (2) 將混合液置於 100°C 下以進行水熱反應
- (3) 將反應後之產物以去離子水清洗過濾，再烘乾
- (4) 將乾燥之產物以 500°C 鍛燒以移除模板

#### 3.Ni 金屬觸媒之製備

Ni 金屬觸媒(20wt%)之製備乃以含浸法合成，方法包含：

- (1) 製備時於室溫下稱取適量之硝酸鎳溶於去離子水溶液中
- (2) 接著再將自製之 CNT 與 SBA-15 擔體各別放入，將含浸完成之混合溶液置於高溫油浴中進行加熱蒸發
- (3) 待攪拌至泥漿狀後再置於烘箱中乾燥
- (4) 以 450°C 高溫鍛燒處理之

#### 4.研究設備與活性測試

由於欲進行等溫研究，在反應器之選擇上以等溫型為佳，因此本研究選用微量反應器為研究活性碳擔體觸媒催化反應特性的測定設備。該微量反應器，爐體為 4 英吋外徑、1.5 英吋內徑、高 9 英吋之管狀加熱器，並以一溫度回饋控制系統 (PID) 配合熱電偶作系統溫度控制。所採用之觸媒反應管為石英材質所製作，其內徑為 10mm、外徑 12mm、長度 310mm。在反應

管中鑲一石英濾板，其用途於盛裝欲進行催化反應之觸媒，且濾板之孔隙則足以讓氣體分子通過，反應後氣體濃則由線上氣體層析儀( Agilent GC7890 )偵測反應前後濃度變化，再經由個人電腦做數據線上即時截取。研究設備配置圖如圖 1 所示。

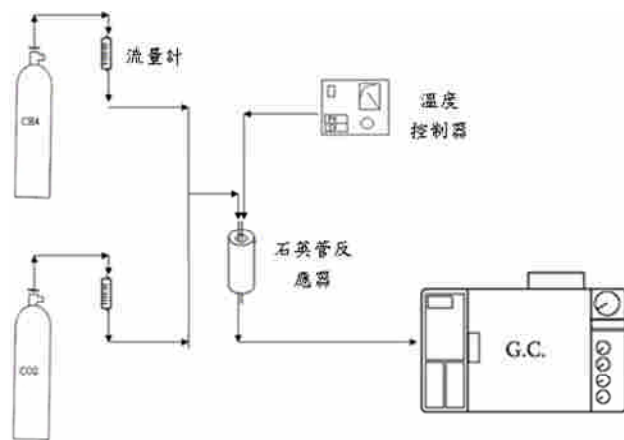


圖 1 二氧化碳重組反應系統配置圖

#### 四、結果與討論

##### 1. Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 觸媒特性分析

本研究於以水熱法進行 SBA-15 製備過程中，分別以 12 小時、18 小時及 24 小時等不同時間進行水熱反應，製備結果顯示，三種水熱時段中以 24 小時之反應時間可製備出較佳之 SBA-15。圖 2(a)(b)為以 FESEM 對 SBA-15 在不同倍率進行之表面形態觀察，由 SEM 電顯圖可發現 SBA-15 沸石型態為長約 1.5~4 $\mu\text{m}$  之柱狀體結構，此結果與典型 SBA-15 相似。進一步以 X150000 之倍率(圖 2(b))進行微觀察，則可明顯的觀察到有均一的孔洞結構存在於表面上。為了進一步確認孔洞大小，以 TEM 進行微結構觀察，如圖 3 所示，由圖可得知，SBA-15 具有 3~4nm 大小均一之孔洞結構。

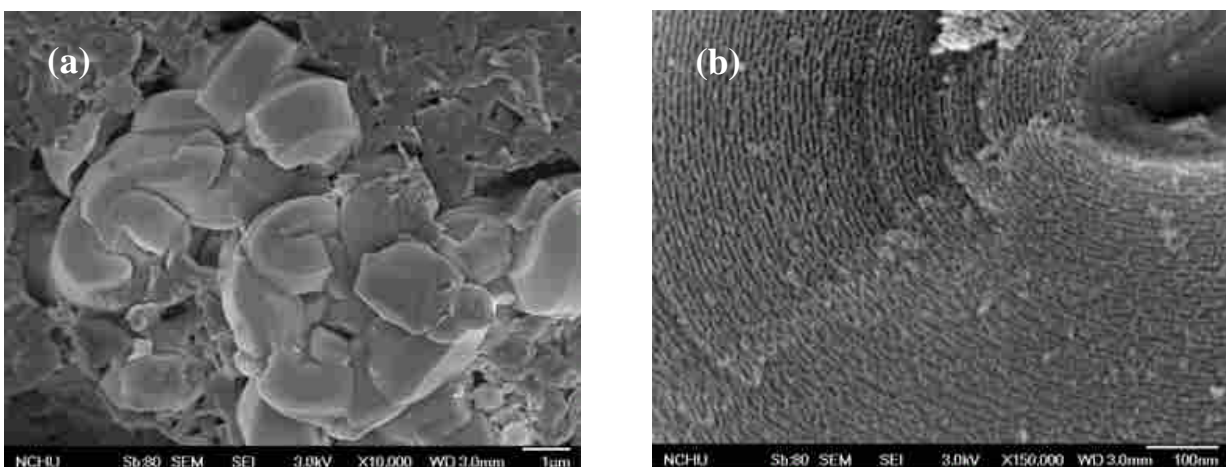


圖 2 SBA-15 於不同觀察倍率之 FESEM 表面結構分析圖:(a)x10000 (b)x150000

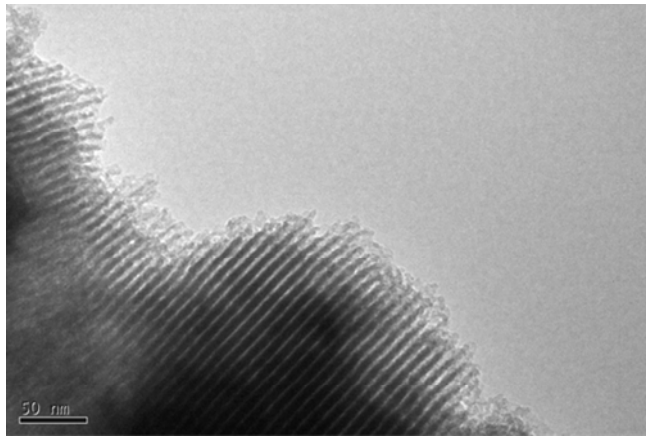


圖 3 SBA-15 TEM 電顯圖

以傳統含浸法製備之 Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 觸媒，於高溫鍛燒處理後分別以 FESEM 進行物化特性分析。圖 4(a)與(b)Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 之表面型態分析圖，由電顯圖可發現金屬 Ni 觸媒於 CNT 與 SBA-15 擔體上呈現均均分布，活性相大小分別約為 20-70nm 與 50nm。接著，進一步以 XRD 確認此方式製造之活性結晶相，圖 5 為 Ni/SBA-15 之 XRD 繞射圖譜，將 XRD 繞射圖譜與 PCPDFWI 標準圖譜比對，金屬鎳媒之活性相之結晶類型為 NiO，繞射角度為  $2\theta=37.4^\circ$ ， $43.3^\circ$ ， $62.8^\circ$ 。

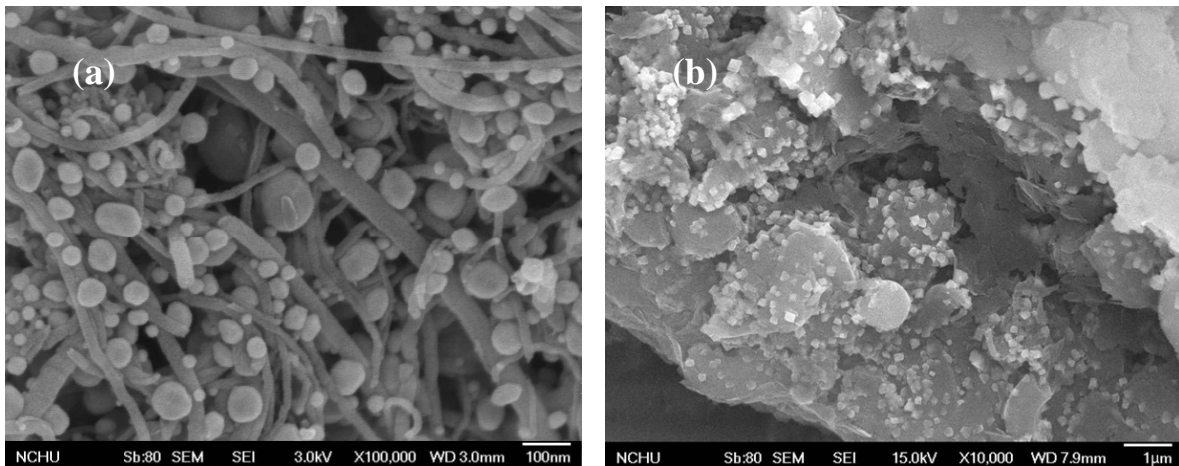


圖 4 (a)Ni/CNT 與(b)Ni/SBA-15 FESEM 電顯圖

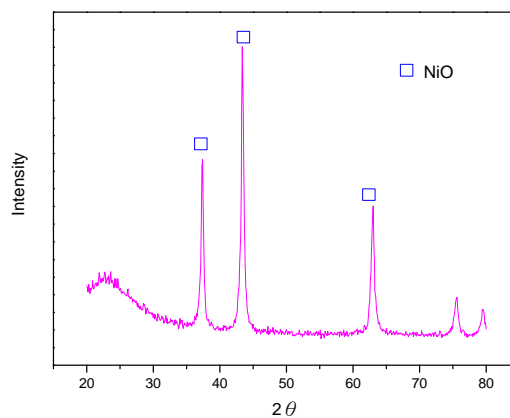


圖 5 Ni/SBA-15 觸媒之 XRD 繞射圖

## 2. 二氧化碳重組反應測試

CNT 與 SBA-15 沸石各具有獨特的物化特性，當其作為擔體材料時，勢必對觸媒之反應造成影響。本研究首先將比較 Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 二種觸媒對二氧化碳的重組反應效率，接著由二種觸媒擇一做進一步的測試，探討在不同反應操作條件下之轉化測試以決定最佳測試條件，忽略內外質傳效應對反應動力之影響，最後再改變不同反應溫度以求得最佳反應條件。

### (1) Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 觸媒之比較

圖 6 為 Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 觸媒在空間速度  $5000\text{h}^{-1}$  下對二氧化碳轉化反應，反應條件為  $10\text{ml CO}_2+10\text{ml CH}_4$ ， $600^\circ\text{C}$ 。比較二種不同之 Ni 擔體觸媒，Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 對二氧化碳之轉換率分別為 35% 與 43%，顯示在此一反應環境下，以 SBA-15 為擔體時，於二氧化碳之重組反應有較佳之催化效率，因此，本研究選擇 Ni/SBA-15 觸媒做進一步之研究。

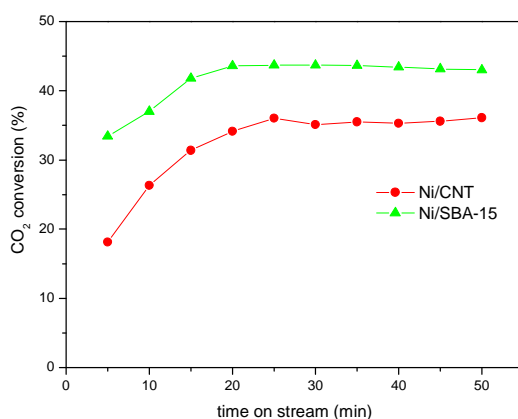


圖 6 Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 觸媒對二氧化碳之轉換化效率圖

### (2) 空間速度對 Ni/SBA-15 觸媒催化反應之影響

圖 7(a)與(b)為 Ni/SBA-15 觸媒在不同空間速度下對二氧化碳與甲烷之轉化反應，反應條件為  $10\text{ml CO}_2+10\text{ml CH}_4$ ， $600^\circ\text{C}$ ，於高空間速度反應中，反應物吸附於觸媒上之機會變低而降低與活性相發生反應之機會，進而降低轉換效率。而當反應處於低空間速度時，則反應效率則會反應物濃度過高而降低轉化效率，結果顯示在三種空間速度中，以  $10000\text{h}^{-1}$  時之條件可達最佳轉化效率，甲烷及二氧化碳轉換效率分別為 59% 及 62%。因此以  $10000\text{h}^{-1}$  作為反應之操作條件。

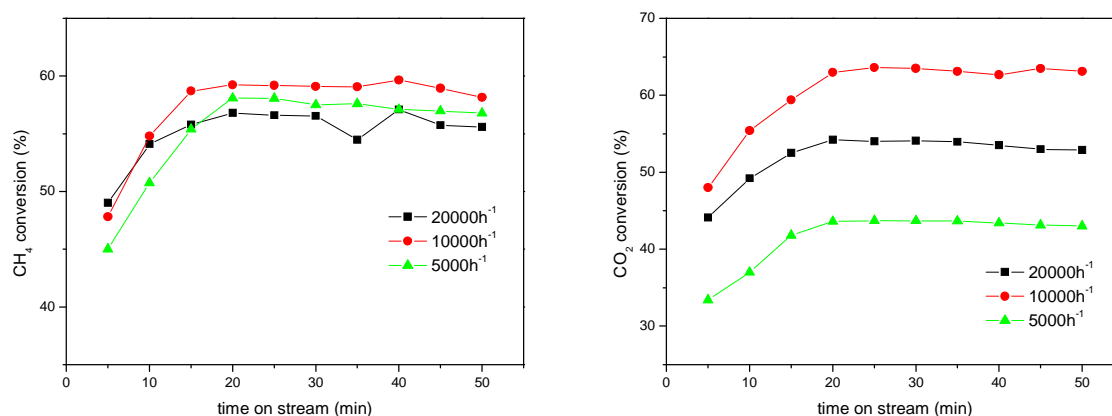


圖 7 Ni/SBA-15 觸媒於不同空間速度下之轉換化效率圖:(a)甲烷(b)二氧化碳

### (2)反應體積流速對 Ni/SBA-15 觸媒催化反應之影響

於固定空間速度後，乃進一步改變不同反應體積流率，以求得可忽略外質傳效應之最佳反應操作條件。圖 8(a)(b)為 Ni/SBA-15 觸媒在不同反應氣體體積流率下於空間速度  $10000\text{h}^{-1}$ 、 $600^\circ\text{C}$  對二氧化碳與甲烷之轉化反應，二氧化碳與甲烷反應體積比為 1:1。於四種不同體積流率測試後，以體積流率  $20\text{ml CO}_2+20\text{ml CH}_4$  具有較佳之重組轉換效率，對甲烷及二氧化碳轉換效率分別為 67% 及 69%。

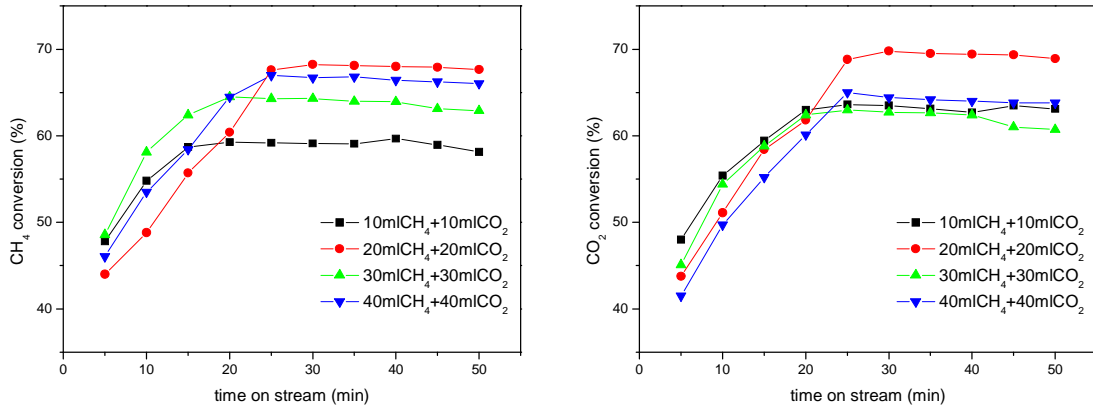


圖 8 Ni/SBA-15 觸媒於氣體流率下之轉換化效率圖:(a)甲烷(b)二氧化碳

### (3)反應溫度對 Ni/SBA-15 觸媒催化反應之影響

當質量限制被忽略後，觸媒反應之速率決定步驟即由觸媒表面化學反應所決定。一般應用上之觸媒，其操作溫度大多在攝氏  $750^\circ\text{C}$  至  $1000^\circ\text{C}$  之間，溫度過低，反應速率低，反應不易進行；溫度過高，產物的選擇率很難達到要求，除非所需的產物非常安定。圖 9(a)(b)為 Ni/SBA-15 觸媒於不同反應溫度之二氧化碳與甲烷轉換反應圖，反應條件為  $20\text{ml CO}_2+20\text{ml CH}_4$ 、空間速度  $10000\text{h}^{-1}$ 。比較  $600^\circ\text{C}$ 、 $650^\circ\text{C}$  及  $700^\circ\text{C}$  等三個溫度，實驗結果顯示，隨著反應溫度上升 Ni/SBA-15 觸媒對二氧化碳與甲烷之轉換效率亦隨之增加，當於  $700^\circ\text{C}$  進行反應時，對二氧化碳與甲烷之轉換效率分別達 80% 與 83%。圖 10 為 Ni/SBA-15 觸媒在不同反應溫度下之氫氣生成效率圖，實驗結果顯示，隨著反應溫度的增加，氫氣生成量也隨之增加，當反應操作於  $700^\circ\text{C}$  時，達 44% 的氫氣生成率，此一結果顯示，隨著反應溫度的增加，反應催化效率亦會隨之增加，催化氫氣之轉換生成，且無明顯歧化反應發生。

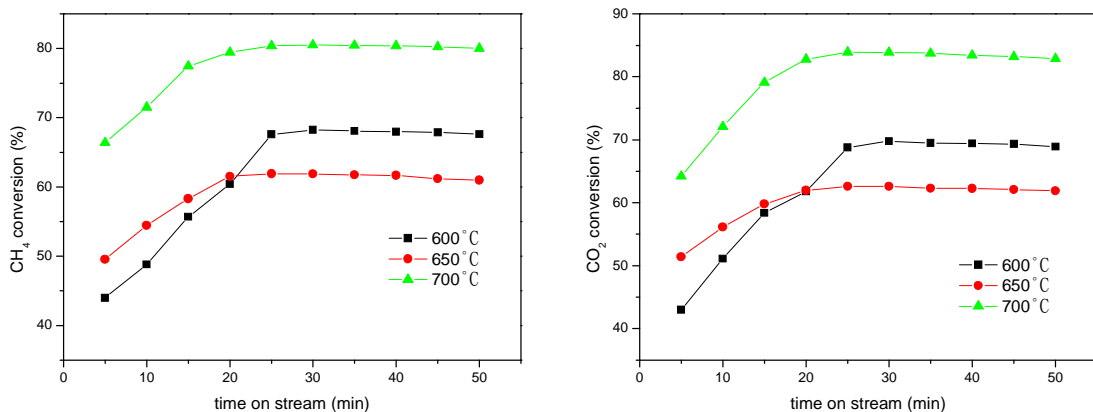


圖 9 Ni/SBA-15 觸媒於不同反應溫度下之轉換化效率圖:(a)甲烷(b)二氧化碳



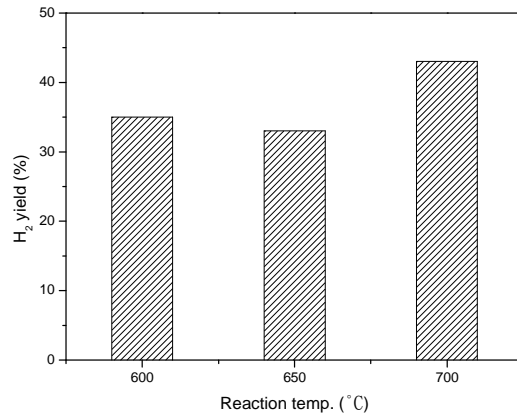


圖 10 Ni/SBA-15 觸媒於不同反應溫度下之氫氣生成率

## 五、結論與建議

本研究以水熱法製備全矽之 SBA-15 沸石與化學氣相沉積法自製之 CNT 奈米碳管作為觸媒擔體使用，以含浸法負載金屬鎳觸媒進行二氧化碳與甲烷重組反應試驗，比較 Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 對二氧化碳之轉換效率，並探討 Ni/SBA-15 觸媒於不同空間速度、不同反應體積流及不同反應溫度下之反應效率，並且評估重組過程中之氫氣生成率，然於活性測試過程中，雖無明顯失活與歧化現象發生，但卻需進行更進一步之分析方可確認，如 EA、TGA、XRD 等分析，研究結果歸納如下：

1. 12 小時、18 小時及 24 小時等三種水熱時間，以 24 小時可以獲得較佳之 SBA-15 沸石，為 1.5~4 $\mu\text{m}$  之柱狀體結構，孔洞大小約為 3~4nm。
2. 以含浸法製備之 Ni/CNT 與 Ni/SBA-15 觸媒，活性相分別約為 20-70nm 與 50nm 且均勻分散於擔體上。
3. 於 600°C 反應溫度中，Ni/SBA-15 對二氧化碳之轉換效率優於 Ni/CNT。
4. Ni/SBA-15 觸媒於空間速度 10000h<sup>-1</sup>+反應體積流率 40ml+700°C 反應條件下可獲得較佳之重組反應效率。
5. Ni/SBA-15 觸媒，於 600~700°C 反應溫度中，可獲得 33%~43% 之氫氣生成率，同時於反應過程中無顯歧化反應發生。

## 六、參考文獻

- [1] 維基百科 <http://zh.wikipedia.org/wiki/Wikipedia:%E9%A6%96%E9%A1%B5>
- [2] 黃大仁，「二氧化碳減量技術」，工業污染防治，第 88 期，第 123 頁 (2003)。
- [3] Luengnaruemitchai, A and Kaengsilalai, A., "Activity of different zeolite-supported Ni catalysts for methane reforming with carbon dioxide," Chem. Engin. J., 96–102 (2008).
- [4] Liu, S., Guan, L., Li, J., Zhao, N., Wei, W. and Yuhan Sun, "CO<sub>2</sub> eforming of CH<sub>4</sub> over stabilized mesoporous Ni–CaO–ZrO<sub>2</sub> composites," Fuel, 2477–2481 (2008).
- [5] Daza, C.E., Gallego J., Moreno J.A., Mondragón, F., Moreno, S., Molina, R., "CO<sub>2</sub> reforming of methane over Ni/Mg/Al/Ce mixed oxides," Catal. Today, 357–366 (2008).
- [6] Múnera, J.F., Irusta, S., Cornaglia, L.M. Lombardo, E.A., Vargas Cesar, D., Schmal, M., "Kinetics and reaction pathway of the CO<sub>2</sub> reforming of methane on Rh supported on lanthanum-based solid," J. Catal., 25–34 (2007)

- [7] Laosiripojana, N., Chadwick, D., Assabumrungrat, S., "Effect of high surface area CeO<sub>2</sub> and Ce-ZrO<sub>2</sub> supports over Ni catalyst on CH<sub>4</sub> reforming with H<sub>2</sub>O in the presence of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub>," Chem. Engin. J., 264–273 (2008).
- [8] Hou, Z., Yokota, O., Tanaka, T., Yashima, T., Characterization of Ca-promoted Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for CH<sub>4</sub> reforming with CO<sub>2</sub>," Appl. Catal. A: Gen., 381–387 (2003).
- [9] Gadalla, A.M. and Bower, B., "The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO<sub>2</sub>," Chem. Eng. Sci., 3049-3062 (1988).
- [10] Choudhary, T.V. and Goodman, D.W., "Methane activation on Ni and Ru model catalysts," J. Mol. Catal. A: Chem, 9-18 (2000).
- [11] Roth, D., Gélin, P., Kaddouri, A., Garbowski, E., Primet, M., Tena E., "Oxidation behaviour and catalytic properties of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the total oxidation of methane," Catal. Today, 134-138 (2006).
- [12] Du, Y., Liu, S., Ji, Y., Zhang, Y., Xiao, N., Xiao, F.S., "Ordered mesoporous silica materials (SBA-15) with good heat-resistant magnetism," J. Magn. Mater., 1932-1936 (2008).

## 七、計畫成果自評

本研究期望藉由使用不同擔體材料以增加前趨物金屬離子於製備過程中的擴散能力並獲得小尺寸的催化活性相、進而增加表面活性、降低積碳性，得到最佳中孔洞分篩觸媒以尋求替代貴重金屬的可能性。研究初步結果顯示，CNT 與 SBA-15 皆可作為二氧化碳重組反應之觸媒擔體使用並具有進一步研究之開發潛力，其中 Ni/SBA-15 之催化效率較佳，符合本計畫之研究內容與初步預期之結果，未來將可進行撰寫發表於國外期刊上。