

引用格式: 古飒飒, 丁妍, 刘远飞, 等. 有机废弃物催化重整制氢研究进展[J]. 中国材料进展, 2024, 43(9): 786–795.
GU S S, DING Y, LIU Y F, *et al.* Research Progress on Hydrogen Production from Catalytic Reforming of Organic Wastes[J]. Materials China, 2024, 43(9): 786–795.

特约专栏

有机废弃物催化重整制氢研究进展

古飒飒, 丁妍, 刘远飞, 沈岳松

(南京工业大学材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 能源短缺和环境污染成为当今世界的两大难题, 在双碳战略驱动下, 氢能开发成为全球的研究热点。相比于利用一次能源制氢, 重整有机废弃物制氢既可以减少化石能源利用、解决环境问题, 又能产出清洁能源, 是当前制备绿氢的重要途径之一。综述催化重整废弃食用油、废塑料、含氧挥发性有机化合物这 3 种典型有机废弃物制氢研究进展, 着重阐述废弃物制氢工艺、催化剂的制备及性能, 并针对催化重整有机废弃物制氢过程中三大关键问题: 积碳与碳资源回收、催化剂高活性结构调控、催化剂再生与回收展开讨论。最后, 基于该领域面临的挑战和发展趋势展望了重整有机废弃物制氢实用化、工业化的前景。

关键词: 废弃食用油; 废塑料; 含氧挥发性有机化合物; 催化重整; 氢气

中图分类号: TQ116.2; X705 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)09-0786-10

Research Progress on Hydrogen Production from Catalytic Reforming of Organic Wastes

GU Sasa, DING Yan, LIU Yuanfei, SHEN Yuesong

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: Energy shortage and environmental pollution have become the two major challenges nowadays, driven by the carbon-peak and carbon-neutral target, the develop of hydrogen energy has become global research hot spot. Compared with the usage of primary energy to produce hydrogen, reforming the huge amount of organic waste generated by industry and daily life to produce hydrogen can not only reduce the use of fossil energy, solve environmental problems, but also produce clean energy, which is one of the most important ways to prepare green hydrogen. This review reports the research progress on hydrogen production from the catalytic reforming of three typical organic wastes: waste cooking oil, waste plastics and oxygenated volatile organic compounds. The reforming process, catalyst preparation and hydrogen production performance are emphatically discussed. The key common problems of catalytic reforming of different wastes, such as the utilization of carbon deposit and carbon, regulation of catalyst structure with high activity, catalyst regeneration and recycling are also discussed. Finally, based on the challenges and development trends in this research field, the prospect of practical and industrial hydrogen production from reforming organic waste is analyzed.

Key words: waste cooking oils; waste plastics; oxygenated volatile organic compounds; catalytic reforming; hydrogen

1 前言

化石燃料的过度开采和利用以及其不可再生性导致了三大全球性危机, 即能源短缺、环境污染和生态破坏。开发清洁、高效的新能源来替代化石燃料迫在眉睫, 氢能应运而生。根据国际氢能委员会预测, 到 2050 年全球氢能需求将增至目前的 10 倍, 届时全球氢能产业链产值将超过 2.5 万亿美元, 驱动各个主要经济体围绕氢

收稿日期: 2024-02-04 修回日期: 2024-08-31

基金项目: 新疆维吾尔自治区重大科技专项(2023A01005-2);
国家重点研发计划资助项目(2021YFB3500603)

第一作者: 古飒飒, 女, 1988 年生, 讲师, 硕士生导师,

Email: sasa.gu@njtech.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202402003

能的开发与利用展开竞争^[1]。按照美国能源部发布的《国家清洁能源战略与路线图》,2030,2040和2050年美国氢需求将分别升至1000,2000和5000万吨/年。欧盟 Repower EU 规划提出到2030年要实现自产和进口各1000万吨/年的可再生氢目标。目前,我国是世界上最大的制氢国,年制氢产量约3300万吨,但中国氢能产业尚处于示范应用和商业模式探索阶段,产业生态尚未全面建立,且以灰氢为主,产业链绿色升级尚存壁垒。中国国家发展和改革委员会以及国家能源局发布的《氢能产业发展中长期规划(2021—2035年)》指出,到2035年,中国将形成氢能多元应用生态,可再生能源制氢在终端能源消费中的比例明显提升。

目前,工业制氢的方法主要有化石燃料及工业副产品制氢、可再生电解水制氢、生物质制氢、光分解水制氢等。可再生电解水制氢可以极大地消除氢气生产过程中的碳排放问题,另一方面可将不稳定的可再生能源转化为稳定的化学能。但是可再生电解水制氢能耗高,生产成本依赖绿电价格与电解水的效率,投资及运维成本有待进一步降低。利用煤、石油、天然气等化石燃料的制氢技术成熟、成本较低,是我国现阶段规模化应用最广的制氢方式,但是它的制氢原料不可持续,CO₂排放量高,且气体产物中杂质多,需要经过复杂的提纯工序。在众多制氢方法中,除了传统的化石燃料制氢和可再生电解水制氢,利用有机废弃物制氢正逐渐受到关注。

据报道,2022年我国生活源污水中化学需氧量排放量为772.2万吨,固体废物产生量为41.1亿吨,挥发性有机物排放量为566.1万吨^[2]。这些有机废弃物具有污染物和资源的双重属性,实现这些生产生活产生的巨量有机质的资源化利用对环境治理和社会可持续发展具有重要的意义^[3]。相比于利用一次能源制氢,重整有机废弃物制氢既可以减少化石能源的消耗、解决环境问题,又能产出清洁能源,是当前制备绿氢的重要途径之一和研究前沿。

有机废弃物范围广泛并且有多种分类方式,按照来源可以分为农业有机废弃物、工业有机废弃物、市政有机垃圾3大类;按照有机废弃物的形态可以划分为有机固体废物、有机液体废弃物和有机气体废弃物3类。为了更好地了解有机废料重整制氢的发展历程以及最新技术,本文主要关注废弃食用油(waste cooking oils, WCOs)、废塑料(waste plastics, WPs)及含氧挥发性有机化合物(oxygenated volatile organic compounds, OVOCs)这3大类典型的有害工业、生活废料在重整制氢方面的研究。

废弃食用油是在全球范围内普遍存在的重要有机废物流,食用油在煎炸期间会经历许多物理化学变化,经

长期烹饪后的油脂不可食用,否则会导致消化道疾病,甚至癌变。当前废弃食用油的回收利用仅限于制备肥皂、生物柴油等^[4],附加值并不高,甚至有部分废弃油被重新加工处理,变成“地沟油”掺入合格食用油中,回流餐桌。自20世纪80年代中期以来,就有文献报道植物油的热裂解、蒸汽汽化或重整制氢技术^[5]。将这一废物流进行制氢反应,可增加地沟油合理应用途径,并显著降低制氢成本。

目前,废塑料的处理方式主要采用填埋或焚烧,不仅造成巨大的资源浪费,而且焚烧过程中会产生二恶英、呋喃、汞等大量有毒气体,对环境造成污染。在塑料回收利用方面,主要是通过机械加工回收聚合物,使它实现再循环。废塑料制氢的理念可以补充传统再循环技术,解决了其收集和分离成本昂贵的问题,还可使用例如混合塑料、聚酯棉混纺、硬质聚氨酯泡沫等难以再回收加工的聚合物^[6]。

随着现代工业迅速发展,大量挥发性有机化合物被排放到大气中。挥发性有机化合物因其来源广、危害大的特点成为仅次于颗粒污染物的第二大大气污染物,已然成为当今关注的重要环境问题之一。传统处理挥发性有机化合物的技术包括燃烧、冷凝、吸附、吸收、高空排放、生物过滤等^[7],大多存在二次污染的风险,且回收效率很低。催化重整技术对高、低浓度的挥发性有机化合物具有普适性,不仅对大气污染治理具有积极作用,同时该技术H₂选择性很高,氢能产量优异,因此具有非常广阔的发展前景。挥发性有机化合物的种类繁多,包括烷烃、醇、酮、醛、芳香烃、卤代烃、含氮(硫)有机化合物等,其中含有卤、氮、硫等特殊杂原子的挥发性有机化合物的治理和利用需要减少及防止杂原子的二次污染。含氧挥发性有机化合物主要包括醇、醛、酮、酚、醚、酯、酸类等化合物,主要来源于建筑材料、工业溶剂气体和煤炭化工业。含氧挥发性有机化合物重整制氢一直是世界化工领域的主流技术,也是打通有机质气化、重整制氢产业链的关键,因此本文主要综述含氧挥发性有机化合物重整制氢。

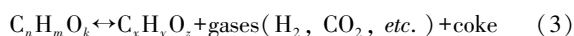
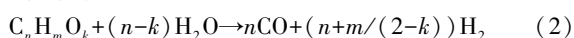
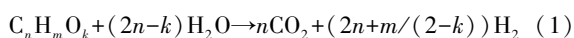
综上所述,为了更好地了解这些有机废料重整制氢的发展历程以及最新技术,本文概述了废弃食用油、废塑料及含氧挥发性有机化合物三大类主要有机废弃物在重整技术、催化剂制备及性能等方面的研究进展。

2 废弃食用油重整制氢

2.1 快速热解-重整

废弃食用油由于成分及物理化学性质比较复杂,直接从废弃食用油到H₂的重整转化比较困难,往往需通过

过滤、吸附、降解、裂解或其他各种物理化学手段使其成分简单化,以便于进一步的操作^[8]。早期通常将废弃食用油快速裂解生成生物衍生油,再经催化重整技术产生 H_2 ^[9]。热解技术是从生物质中回收能量最有前途的热化学转化途径之一,热解-重整联合工艺用于生物质制氢前景十分广阔^[10, 11]。理想状态下,生物衍生油完全蒸汽重整只生成 CO_2 和 H_2 ,但由于该过程是吸热高温反应,可能会发生分解、裂化或异构化,生成 C、CO, CH_4 等副产物。生物衍生油的基本化学式可用 $C_nH_mO_k$ 表示,其完全蒸汽重整反应、不完全反应及热分解反应分别如式(1)、式(2)和式(3)所示:



2010 年, Xu 等^[9]采用 Ni/MgO 催化剂,在常压流化床反应器中对稻壳快速热解产生的生物油进行重整反应。在 700 °C、蒸汽/碳物质的量的比为 17、重时空速为 0.4 h^{-1} 的条件下,得到了最佳制氢效果。2020 年, Lopez 等^[12]通过锥形喷动床反应器(conical spouted bed reactor, CSBR)和流化床反应器组合形成热解-重整连续系统,进行制氢的模拟研究(图 1)。CSBR 可确保在快速热解条件下有效地将生物质转化为生物油,在处理不同生物质上具有很大的灵活性^[13, 14]。上述研究只是从生物质转变为油类物质后再进行催化重整制氢,仍没有真正直接从油类物质角度考虑来获得富氢气体。

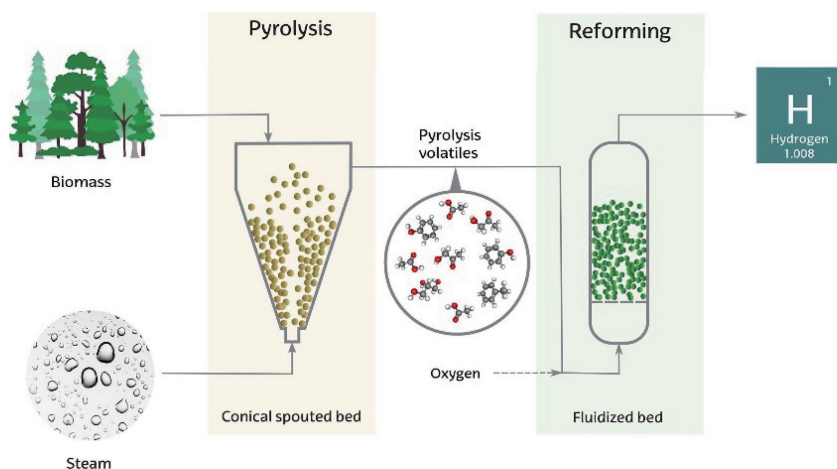


图 1 废弃食用油制氢反应过程图^[12]

Fig. 1 The reaction route of hydrogen production by waste cooking oils^[12]

2017 年, Xue 等^[3, 15]认为废弃食用油经过一系列的纯化和酯化工艺,可以获得脂肪酸甲酯。因而采用与脂肪酸甲酯化学式 $C_nH_{2n}O_2$ 相同的乙酸乙酯为模拟物,设计并制备了卤素钠盐负载的可再生催化剂 $Ni_xLa_{10-x}O_3/NaCl$,该催化剂对乙酸乙酯进行自热重整, H_2 选择性最高可达 87%。Nabgan 等^[16]从生物油的主要成分苯酚和乙酸入手,采用 Ni-Co/ZrO₂ 催化剂在固定床反应器中对它进行催化蒸汽重整。Ni 对 C—C 键断裂具有较高的催化活性,Co 可促进脱氢反应, Ni 和 Co 结合表现出高蒸汽重整活性和高 H_2 选择性。Italiano 等^[17]直接配置甘油、丁香醇、正丁醇、间二甲苯、间甲酚和糠醛模拟生物油,分别在 $Ni/CeO_2-Al_2O_3$ 和 $Me-Ni/CeO_2-Al_2O_3$ ($Me = Rh, Ru$) 催化剂上进行蒸汽重整制氢。结果表明, Ru 或 Rh 活性组分的加入对 $Ni/CeO_2-Al_2O_3$ 催化剂活性具有正面促进作用。

Ni 基催化剂重整反应活性高,但易产生积碳和金属烧结的问题,一般采用掺杂助催化剂修饰催化剂载体,

优化制备方法对它进行改善。实际上,掺入少量贵金属可以提高催化剂催化活性和抗积碳能力^[18],然而贵金属成本高昂,大规模应用于催化剂领域依旧不切实际。开发抗积碳的非贵金属催化剂是未来实现废弃食用油高效制氢的关键。

2.2 超临界水汽化

重整过程一般涉及 C—C 键和/或 C—H 键的断裂,有机化合物经超临界水汽化技术也可被转化为 H_2 、CO、 CO_2 等气体^[19],该技术属于水相催化重整工艺。相比于传统热化学气化,超临界水汽化工艺以水为反应介质,无需干燥过程可直接湿法进料,从而提高了反应效率和气态产物中 H_2 的含量^[20]。由于其较高的能量利用率和环保特性,超临界水汽化正日益受到人们的重视。

2014 年, Amuzu-Sefordzi 等^[21]采用 Ni 和碱催化剂($NaOH$ 、 KOH 、和 Na_2CO_3 等)在 400 °C 和 22.1 MPa 的条件下对食品垃圾及废弃食用油进行制氢反应。在 Ni 和 $NaOH$ 催化剂存在的条件下, H_2 的选择性最高。Yan

等^[22]采用4种商业催化剂(FeCl_3 、 K_2CO_3 、活性炭和 KOH)考察了模拟食物垃圾在超临界水条件下汽化为富氢合成气的催化效果。结果表明,5%(质量分数,下同)的 KOH 可达到最高 H_2 产率($20.37 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), H_2 选择性为113.19%。Nanda等^[23]单独报道了废弃食用油在超临界水中水热汽化制氢过程,探究了几种碱金属催化剂(Na_2CO_3 、 K_2CO_3 、 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Ni}/\text{Si}-\text{Al}_2\text{O}_3$)催化废弃食用油超临界水汽化产氢效率,其中 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表现出最高的 H_2 产率($10.16 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。相比之下,采用 Ni -氢氧化物催化剂进行超临界水汽化技术制氢反应效果更为理想。

在超临界水汽化制氢技术中, H_2 生成机理非常复杂。有机物在汽化过程可能涉及高温分解、异构化、脱水、裂化、浓缩、水解、蒸汽重整、甲烷化、水汽转化等一系列反应步骤,最终生成气体和焦油。生成的气体如 CO 、 H_2 、 CH_4 等可能会发生甲烷化、水煤气转化反应,如式(4)~式(6)所示:



水中溶解的有机物在超临界水中进行脱水、裂化等反应步骤后由大分子分解成小分子,在高浓度的有机物气化条件下,这些小分子化合物容易重新聚合。显然,如何抑制可能发生的小分子化合物聚合以及甲烷化反应,促进水煤气转化,是提高有机物气化效率和 H_2 产量的有效途径。

3 废塑料重整制氢

3.1 热解-重整

与废弃食用油制氢类似,废塑料成分十分复杂,也需要通过热解-重整联合技术制备富氢气体,热解产物对于重整步骤有决定性作用。废塑料热解也是生产燃料和化学品的主要途径之一^[24]。热解通常需要采用苛刻的条件,会产生分布广、价值低的复杂混合物,阻碍了它的应用^[25]。与热解相比,催化转化可以在相对温和的条件下提高转化率和产物选择性,催化裂化、氢解和加氢

裂化等策略被相继开发出来,各个策略优劣及主要产物如图2所示^[25-27]。先前的研究证实,聚烯烃的非催化热裂解遵循自由基链式反应机理,在热的作用下,聚烯烃长链上的 $\text{C}-\text{C}$ 键随机均裂形成初级自由基,初级自由基经过多次 β 位裂解、氢转移形成低分子量的烃产物^[28]。由于随机裂解的特点,聚烯烃热裂解主要生成分布较广的石蜡。与非催化热解的自由基机制不同,聚烯烃的催化热解主要是碳正离子机理,与烷烃催化裂解类似。烃类分子首先被吸附在 Brønsted 酸位上,经质子化、裂化生成烷烃和碳正离子,碳正离子通过分子内氢转移、 β -裂解产生更短的碳离子和烯烃^[25]。催化裂化的机理表明酸性位作为活性位在聚烯烃催化转化中具有重要的作用,增加酸密度可以降低裂解温度,增加酸位可以产生更多的轻烃产品。

塑料热解油在重整催化剂存在下与蒸汽反应生成氢气,但塑料热解油中含有重烃和/或芳烃,催化剂易焦化,且反应条件对热解-重整过程影响很大,废塑料自身特性及内部元素的相互作用对目标产物的形成也有较大的影响^[29]。日本开发的EUP工艺利用氧气和蒸汽作为介质将塑料部分氧化气化,可将各种类型的塑料和杂质的混合物分解成分子级,然后再生成各种化学物质,对废弃塑料进行回收。2011年,Namioka等^[30]首次提出了在无氧、有催化剂存在的条件下采用两级气化炉的热解-蒸汽重整工艺对塑料进行催化重整生产富氢气体的方案。选用聚苯乙烯(polystyrene , PS)、聚丙烯(polypropylene , PP)和 $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 分别作为模型塑料和催化剂进行研究,实验结果表明, Ru 基催化剂活性足够高,可最大限度地减小 PS 和 PP 热解液蒸汽重整反应速率之间的差异,且比常规 Ni 催化制氢工艺的反应温度低200 K左右,提高了工艺热效率的同时也降低了催化剂的热降解速率。但 Ru 作为贵金属,成本高昂,想要达到大规模工业应用水平,还需开发非贵金属催化剂。近年来,各种非金属材料甚至回收废物都被报道用作塑料热解-重整的催化剂。 Li 等^[31]探究了垃圾燃烧产生的飞灰作为催化剂的可行性,用以热解-重整高密度聚乙烯($\text{high density polyethylene}$,



图2 废塑料热解、催化热解回收策略^[25-27]

Fig. 2 Strategies of waste plastics upcycling by pyrolysis and catalytic pyrolysis^[25-27]

HDPE)生产富氢合成气,发现轮胎飞灰催化剂性能更好,而且可提高催化蒸汽重整的温度,使产氢量从 800 °C 时的 13.3 mmol · g⁻¹ 提高到 1000 °C 时的 83.2 mmol · g⁻¹。

塑料热解-催化重整过程中,由于 C—C 键的裂解是吸热的,因此蒸汽重整反应往往需要较高的反应温度,此外水蒸汽比热容高,会导致较高能耗。为了在低温下实现更高的转化率,近年来研究者将裂解与氢化、氢解、复分解和芳构化等放热反应耦合来抵消热量消耗,将废塑料转换为具有高附加值的丙烯^[32]、液态基芳烃、液态烷烃^[33]等。但是截至目前,这些串联工艺仍然需要较高的反应温度(通常为 200~250 °C)和高压条件,同时还需要贵金属的协同催化,这极大地提高了塑料回收成本。另外,这些塑料衍生油中含有的重烃和/或芳烃,若工厂采用以废塑料为原料生产富氢气体的工艺,要提高 H₂ 产率,最为关键的是必须安装气体清洗装置,以避免酸性气体导致重整催化剂中毒,从而延长催化剂寿命,提高富氢气体产率。另一方面,近年来越来越多的研究者利用光、电、微波等新型技术来热解塑料制备氢气。Xie 等^[34]开发了二维多孔金属氧化物纳米片 Al_iFe_jO_k,并将它用于微波热解低密度聚乙烯,二维多孔结构显著改善了 CNTs 的生长空间,增强了该纳米片对波的吸收能力,从而表现出 87.5% 的 H₂ 选择性和 60.2 mmol · g⁻¹ 的高 H₂ 产率。

3.2 流化床气化-重整

废塑料的组成及其热降解行为的差异导致转换系统的设计和运行非常困难。流化床气化炉是目前最发达的技术,通过气化工艺将非塑料转化为气态产品可以克服热解技术对产品特性依赖性强的缺陷,提高热解技术处理不同成分废塑料的灵活性^[35]。Dou 等^[36]提出了一种利用流化床气化联合吸附增强蒸汽重整的工艺,通过 NiO/NiAl₂O₄ 催化剂从废塑料中连续制氢,获得了约 88.4%

(体积分数)的 H₂ 选择性。2018 年,Barbarias 等^[37]采用 CSBR 联合流化床反应器,研究 HDPE、PP、PS、聚对苯二甲酸乙二醇酯及其混合物连续制氢的工艺,催化剂由 NiO、CaAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 组成,证实了不同塑料热解挥发物的重整行为具有显著差异,塑料热解挥发物组成不同导致积碳程度不同而引起的催化剂失活速率不同。Ni 基催化剂易积碳问题是气化-重整工艺的难点。Ochoa 等^[38]采用两步法研究了废 HDPE 热解挥发物在蒸汽重整过程中 Ni 负载催化剂的失活动力学,确定了焦碳形成机理的 2 个连续阶段:① 含双键的碳氢中间体凝聚形成无定形包覆焦碳;② 吸附焦碳碳化形成丝状焦碳,如图 3 所示。Li 等^[39]认为,催化剂发达的孔隙结构有利于催化剂活性组分 Ni 的均匀分布,而形状、分布不规则的 Ni 颗粒是形成无定形碳从而引起催化剂失活的原因^[40]。

因而今后废塑料制氢方向的研究重点也在于如何减少无定形积碳以及提高催化剂的再生能力,可考虑通过与废弃食用油制氢相同的思路,将积碳转变为高价值碳纳米管或石墨烯以及改变催化剂载体组成,在积碳形成后经过水溶过程又可循环使用。例如, Liu 等^[41]以 Fe-Ni 为催化剂将废塑料热解升级为有价值的碳纳米管和氢,发现少量的纤维素含氧有机杂质可以在刻蚀热解过程中产生的无定形碳,从而提高了催化稳定性和碳纳米管品质。

4 含氧挥发性有机化合物重整制氢

含氧挥发性有机化合物是挥发性有机物中的重要一类,由于对环境和人类生产生活的严重危害,使它受到了人们的极大关注。含氧挥发性有机化合物主要由醇、酸、醛、酮、酯类等有机化合物组成。本文以最具有代表性的单碳有机物甲醇和甲醛为例进行详细阐述。

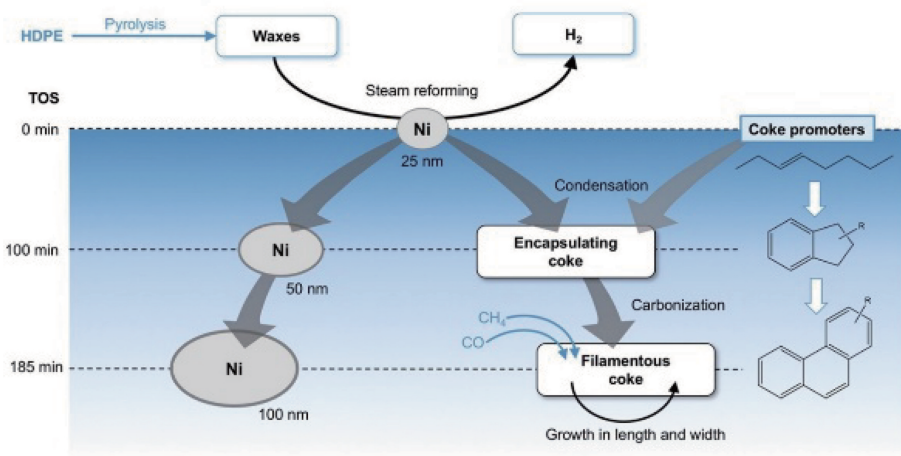


图 3 催化剂失活机理示意图^[38]

Fig. 3 Schematic diagram of the catalyst deactivation mechanism^[38]

4.1 甲醇重整

关于使用甲醇产氢的报道可以追溯到20世纪60年代初^[42]。甲醇重整制氢常用的非贵金属催化剂主要为含Cu催化剂,该催化剂对制氢具有很高的活性和选择性^[43, 44]。2000年, Lwin等^[45]基于吉布斯自由能值,发现甲醇分解及其转化率和H₂选择性在热力学上都低于蒸汽重整。因此采用4组不同含Cu催化剂参与甲醇蒸汽重整反应,结果表明,含Cu催化剂可抑制重整反应中的C和CH₄生成。甲醇重整产氢最优良的方法是在高温(超过200℃)和高压(25~50 Pa)下进行的,这必然限制了它的潜在应用。在较低温度下,进一步提升催化剂的活性和H₂选择性成为近些年的研究重点。Li等^[46]将Cu/ZnO/Al₂O₃商用催化剂在30℃、H₂/H₂O/CH₃OH/N₂混合气氛下处理,加速ZnO_x往Cu表面的迁移,从而形成更多的Cu-ZnO界面,因此使甲醇蒸汽重整性能提升了3倍。Meng等^[47]制备了以无定形氧化铝稳定的Cu₂O、Cu纳米颗粒催化剂(Cu/Cu(Al)O_x),构建了Cu⁰-Cu⁺双位点。该催化剂在240℃催化甲醇重整制氢时CH₃OH转化率达99.5%, H₂产率可达110.8 μmol·s⁻¹·g_{cat}⁻¹,稳定性超过300 h。含氧中间体(CH₃O*和HCOO*)在Cu⁰-Cu⁺双位点有适中的吸附强度,促进了电子从催化剂向表面物质的转移,从而显著降低了中间体中C—H键裂解的反应能垒。Yu等^[48]制备了尖晶石负载纳米Cu团簇CuZn-GaO_x催化剂,该催化剂催化甲醇重整直接分解为H₂和CO₂,在150℃制氢效率可达393.6 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹,而且几乎没有CO的产生,可用于燃料电池。

贵金属由于其优异的性能,可以在更低温度下实现重整甲醇制氢。Lin等^[49]报道了α-MoC负载单原子Pt催化剂(Pt/α-MoC)能够在低温(150~190℃)、无碱条件下液相重整甲醇制氢,反应中TOF可达18 046 mol_{H₂}·mol_{Pt}⁻¹·h⁻¹。研究表明,载体α-MoC可以诱导水解离,并且Pt和α-MoC可协同活化甲醇。Zhang等^[50]采用纳米CeO₂负载Pt单原子与Lewis酸碱对双位点催化剂,在120℃下催化甲醇液相重整制氢,Pt单原子与Lewis碱位共同促进甲醇活化,水分子在酸碱对上自动解离,大大提高了该催化剂制氢性能,为氢气的随意制取提供了新路径。

甲醇重整制氢成本大约是重整天然气成本的1/3,非常有竞争力。目前技术已经基本成熟,未来围绕甲醇制氢燃料电池动力系统建设成为可能。因此,甲醇重整制氢技术具有较好的应用前景。

4.2 甲醛重整

早在19世纪80年代,甲醛(HCHO)就被报道可在室温条件下高碱性水溶液中定量转化为H₂^[51]。Kapoor等^[52]和Ashby等^[53]证明HCHO和H₂O在通过氧化还原

反应形成H₂过程中各提供一个氢原子。在1:1(体积比)的HCHO/H₂O混合物中含有8.3%(原子数分数)的可用氢,浓缩工业废HCHO可以作为很好的氢源。HCHO重整制氢是放热反应,比甲醇重整制氢有更好的产氢动力和能源效率,并且HCHO重整不易结焦,因此HCHO蒸汽重整是一种很有前途的制氢策略^[54]。

纳米金属粒子如Cu, Ni, Au, Ag, Pd, Rh等均能催化HCHO重整产氢,但是利用HCHO重整的机理还有待进一步研究。Bo等^[55]采用DFT计算分析了HCHO及其可能的反应中间体在Cu(100)表面的吸附及反应,发现HCHO与表面O的反应路径比HCHO与—OH的反应路径在热力学上更有利。Heim等^[56]证实由于HCHO或多聚甲醛水溶液能形成稳定的甲二醇,故在低温条件下使用Rh催化剂可以很容易地选择性脱氢形成H₂。Miao等^[57]采用插层剥离的方法制备了超薄MnO₂纳米片,超薄MnO₂纳米片因其丰富的表面氧空位而能够有效地耦合氧,有助于HCHO中C—H键的断裂,因此该纳米片在碱性HCHO溶液中表现出良好的H₂转化活性。Chu等^[58, 59]分别采用NiO/NaF、NiO/NaCl为催化剂蒸汽重整HCHO产氢,均获得了超高的H₂选择性和良好的稳定性。

5 挑战及解决方案

前面三部分着重综述了废弃食用油、废弃塑料、含氧挥发性有机化合物这3种典型有机废弃物催化重整制氢工艺及性能方面的研究进展。有机废弃物气化、制氢产业链的关键核心是催化剂。催化重整过程涉及到C—C键、C—H键的断裂,不可避免地会在催化剂表面产生积碳,进而影响催化剂的活性及寿命。针对有机废弃物重整过程中的共性问题,结合最新研究进展,将从以下3个方面展开讨论:稳定高效制氢与碳资源有效利用、催化剂结构调控、催化剂再生与回收。

5.1 稳定高效制氢与碳资源有效利用

催化重整反应涉及到C—C键、C—H键的断裂,不可避免地会产生积碳。积碳与催化剂的性质密切相关,金属颗粒大小、分散度、合金化以及催化剂的表面酸碱性都会影响积碳程度。积碳的形态一般分为无定形碳、层状石墨碳、管须状结晶碳以及粘稠状液态碳或焦炭,积碳会堵塞催化剂的活性位点或催化剂孔道,从而导致催化剂的失活。因此,现在重整催化剂的开发大多数集中在如何减少焦炭沉积以提高催化剂的稳定性^[60-63]。现有的抑制积碳的方法主要有:合金化、添加助催化剂、添加碱性助催化剂、通氧气消碳,然而这些方式对于积碳的改善效果甚微。

有机废料作为未来开发氢资源,可以通过重整手段

生成富氢合成气, 具有十分广阔的发展前景, 然而由于它也是碳源, 而且成分更为复杂, 因此更容易积碳。积碳一般无利用价值, 还会缩短催化剂寿命。沈岳松课题组^[64]在前期工作中通过乙酸乙酯这类大分子氢源的自热重整, 经历化学气相沉积过程可控合成了碳纳米管, 成功将积碳转变成高价值碳材料。重整过程中还产生了氢气, 达到了高效制氢与碳资源有效利用的双重标准以及资源利用最大化, 十分契合节能减排的理念。

5.2 催化剂结构调控

基于既定的组成, 在原子尺度上构建催化位点来设计催化剂对于调节催化性能具有非常重要的意义, 即通过调控与构建固相催化剂的微观结构来实现活性组分的高分散、无富集和/或烧结、高催化活性、高选择性和良性循环, 是一个切实可行但十分具有挑战性的工作。目前, 构建特殊结构催化剂的研究围绕金属-有机骨架材料 (metal organic frameworks, MOFs)、单原子催化剂、限域结构等展开。

MOFs 具有高孔隙率、低密度、大比表面积、孔径可调等优点, 是制备具有独特结构的催化剂的理想材料。过去 10 年中有大量研究工作围绕制备新的 MOFs 结构和研究 MOFs 在气体储存、分离以及催化方面的应用展开^[65, 66]。Kumar 等^[67]通过 MOFs 工艺制备了一种 Ni/Al₂O₃/La₂O₃/CeO₂ 催化剂, 以用于乙酸制氢, 由于规则的孔结构和表面上存在更多可用的氧分子, 该催化剂显示出更高的产氢量和抗积碳稳定性, 且 H₂ 的产率达 90%。一般来说, 固相催化剂比表面积越大, 与反应物分子接触面积就越大, 催化性能越优异, 因而具有可调整孔结构和可改善性能的 MOFs 基多孔催化材料在热化学催化领域具有十分广阔的发展前景。

对于负载型催化剂, 在催化反应过程中只有极少数原子作为活性组分起催化作用, 相比较而言, 若每个原子都作为活性位, 催化效率及原子利用率将大大提高。基于此, 单原子催化剂成为近 20 年来的研究热点。目前, 基于 Pt, Pd, Au, Ir, Ag, Rh 等贵金属以及 Fe, Co, Ni 等非贵金属的单原子催化剂均有报道。Tang 等^[68]将单原子 Ni₁ 和 Ru₁ 成功锚定在 CeO₂ 纳米棒表面, 形成了双单原子位点 Ce_{0.95}Ni_{0.025}Ru_{0.025}O₂ 催化剂, 用于 CO₂ 重整 CH₄ 以生产合成气, Ru₁ 和 Ni₁ 协同作用降低表面活化能, Ni₁ 位点活化 CH₄ 产生 H 原子, 然后将 H 原子偶联在 Ru₁ 位点形成 H₂。多活性位协同的单原子催化剂为将来设计低温高活性和高选择性重整催化剂提供了一条新途径。

催化活性中心所处的微环境能够对催化体系的物理和化学状态产生强烈的限制作用, 从而有效调控其催化性能, 即“限域催化”。Li 等^[69]开发了一种负载在介孔蒙

脱土 (montmorillonite, MMT) 上的 CeO₂ 改性 Ni 基催化剂, 用于乙醇蒸汽重整。Ni 和 CeO₂ 之间的强相互作用以及 MMT 的层间限域效应, 使 Ni 纳米粒子均匀沉积在中孔 MMT 载体中, 可有效抑制烧结和积碳, 原料转化率最高达 97.3%, H₂ 选择性最高达 88.5%。Li 等^[70]通过蒸发诱导自组装方法合成了有序介孔 Ni-*x*Sm-Al-O 催化剂, 并将该催化剂用于乙酸蒸汽重整制氢。由于有序介孔骨架的限域作用, Ni-2Sm-Al-O 催化剂显示出优异的抗氧化和抗 Ni 金属团聚与结焦性能, 在 30 h 内氢气产率稳定维持在 2.6 mol-H₂/mol-H_{ac}。总而言之, 催化剂效能的高低在很大程度上取决于反应物种对活性中心的可接近性, 催化剂活性表面与反应物种之间的电子传递与几何匹配性等。因此, 影响活性中心可接近性以及催化转化过程中电子传递的因素都可以用来调控催化剂的反应性能。限域对催化反应中的扩散、吸附和反应等过程都会产生重要的影响, 研究限域效应可为重整催化剂的结构设计和性能调控提供理论指导。

5.3 催化剂再生与回收

碳沉积、烧结都会造成重整催化剂活性降低。对于失活催化剂, 探明失活原因后, 可选择将它与相应的技术进行再生处理, 例如: 提高水/甲醇比例可以减少积碳失活, 氧化处理可以促进烧结活性组分的再分散。Li 等^[71]通过一系列原位表征手段探究商用 Cu 基甲醇重整催化剂 (Cu/ZnO/Al₂O₃) 在高空速和低温下的失活原因, 发现失活的主要原因是 Cu 表面氧化态的改变, 而不是碳沉积或金属-载体相互作用导致的活性组分包埋, 如图 4 所示。O₂ (≥1%, 体积分数) 的加入可以逆转由于表面氧化铜导致的表面氧化中毒失活, 促进其解吸, 但不能逆转烧结引起的失活, 从而部分恢复催化活性。

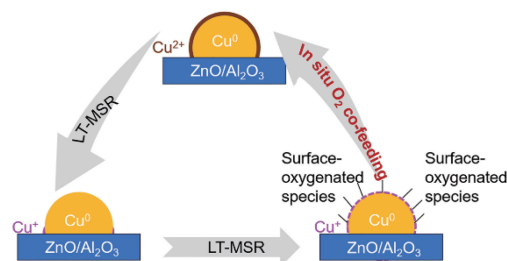


图 4 商用甲醇重整催化剂 (Cu/ZnO/Al₂O₃) 低温重整失活及含氧重整过程结果变化示意图^[71]

Fig. 4 Schematic diagram of deactivation of commercial methanol reforming catalyst (Cu/ZnO/Al₂O₃) at low temperature and reforming results change in oxygen-containing reforming process^[71]

失活催化剂的再生一般可反复进行多次。催化剂经再生后使用寿命得以延长, 但催化效率有所下降。对无法再生的催化剂可选择适当的工艺进行回收。目前, 催

化剂的回收技术主要包括萃取法、沉淀法、浸没燃烧法、吸附分离法以及离子交换与吸附等方法, 主要存在设备要求高、试剂消耗多、回收率不高、对环境有一定污染等问题。Zhao 等^[72]将因积碳而失活的 Ni/SiO₂ 催化剂进行乙醇蒸汽重整, 在失活催化剂表面重新负载 Ni, 所得催化剂 Ni 粒径更小、分散度更高, 同时具有高催化活性和稳定性, 是一种新的催化剂回收方法。沈岳松课题组^[15, 58, 59, 73, 74]在前期工作中创新设计了以 NaF、NaCl、NaBr 这类水溶性化合物为载体, NiO 为活性组分的低成

本新型催化剂, 用于重整多种含氧氢源制氢。结果表明, 这类催化剂具有良好的 H₂ 选择性, 对多种含氧挥发性有机化合物都有普适性, 并且废弃催化剂直接用水和酸洗涤就可将催化剂与积碳分离, 且再生催化剂具有与新鲜催化剂相当的催化性能(图 5)。因而, 水溶性化合物用作催化剂载体时不仅易于回收再生, 环境友好, 而且与其他载体相比, 甚至再生性能更为优异, 开发以水溶性化合物作为载体的催化剂必将成为可回收催化剂领域的发展趋势。

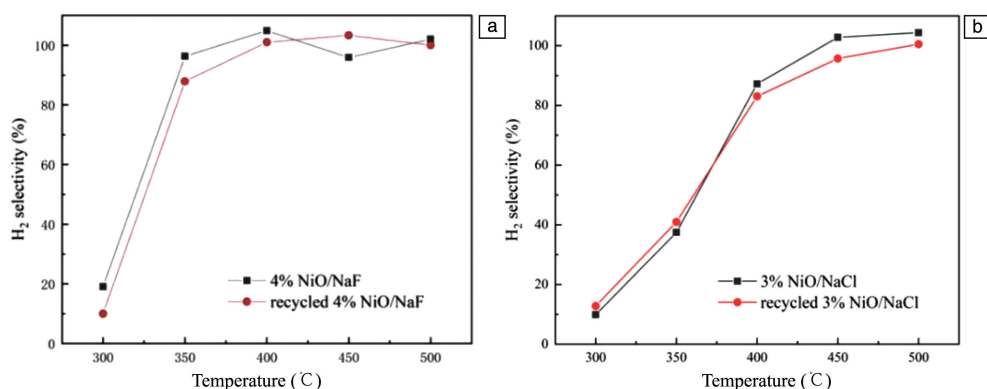


图5 新鲜催化剂与回收催化剂的重整甲醛 H₂ 选择性对比: (a) 4% NiO/NaF^[58], (b) 3% NiO/NaCl^[59]

Fig. 5 Comparison of H₂ selectivity of formaldehyde steam reforming between fresh catalyst and recycled catalyst: (a) 4% NiO/NaF^[58], (b) 3% NiO/NaCl^[59]

6 结 语

废弃食用油、废弃塑料以及含氧挥发性有机化合物这三大类有机废料作为普遍存在的有害工业和生活废料, 对环境造成了巨大压力, 而且巨量的有机废弃物资源化利用困难。重整有机废弃物制氢, 既可以解决环境问题又能产出清洁能源, 是绿色可持续的道路。本文基于催化重整技术的发展历程, 综述了这三类有机化合物催化重整制氢工艺及性能方面的研究进展。

尽管有机废弃物重整制氢展现出巨大的环保和能源效益, 但仍面临诸多挑战。有机废弃物气化、制氢产业链的关键核心是催化剂。催化重整过程涉及到 C—C 键、C—H 键的断裂, 不可避免地会在催化剂表面产生积碳, 进而影响催化剂的活性及寿命, 同时也存在着碳资源浪费的问题。针对这些问题, 本文提出了相应的解决策略, 包括将积碳转变成高价值碳材料, 或通过合金化或添加助剂、设计 MOFs 结构、单原子催化和限域催化等手段优化催化剂结构, 以提升催化剂活性及稳定性。此外, 催化剂的回收和再生技术也是确保制氢过程的经济性和可持续性的关键。

诚然, 经过几十年的发展, 催化重整技术的研究已

取得了巨大的进步, 理论计算和表征手段的不断发展, 使得催化剂催化效率和化学稳定性不断提高。然而, 针对有机废弃物重整过程中的共性问题, 如碳沉积降低催化活性、催化剂结构难调控、催化再生回收困难, 未来仍需要进一步明确催化活性位点的作用机制及强化机制, 以助力催化重整废弃有机质资源化利用。同时作为交叉学科领域的产物, 催化重整有机废弃物制氢技术的研究也需要不同专业研究人员的共同努力才能加快其实际应用的进程。

参考文献 References

- [1] 张锐. 全球氢能开发利用竞速正酣[N]. 国际商报, 2023-03-24.
ZHANG R. The Global Competition for Hydrogen Energy Development and Utilization is in Full Swing[N]. International Business Daily, 2023-03-24.
- [2] 中华人民共和国生态环境部. 2022 年中国生态环境统计年报[R]. 北京: 生态环境统计年报, 2023.
Ministry of Ecology and Environment of China. Annual Report of China's Ecological Environment Statistics in 2022[R]. Beijing: Annual Report of Ecological Environment Statistics, 2023.
- [3] XUE Z W, SHEN Y S, ZHU S M, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2017, 146: 34-42.

- [4] 戴斯诗, 张帅, 沈健芬, 等. 精细与专用化学品[J], 2018, 7(26): 53–55.
DAI S S, ZHANG S, SHEN J F, *et al.* Fine and Specialty Chemicals [J], 2018, 7(26): 53–55.
- [5] IDEM R O, KATIKANENI S P R, BAKHSHI N N. Energy & Fuels [J], 1996, 10(6): 1150–1162.
- [6] CZERNIK S, FRENCH R J. Energy & Fuels[J], 2006, 20(2): 754–758.
- [7] 吴丹, 李法云, 陈晓阳, 等. 科技导报[J], 2009, 27(16): 99–103.
WU D, LI F Y, CHEN X Y, *et al.* Science & Technology Review [J], 2009, 27(16): 99–103.
- [8] MANNU A, FERRO M, DI P M E, *et al.* Science Progress[J], 2019, 102(2): 153–160.
- [9] XU Q L, LAN P, ZHANG B Z, *et al.* Energy & Fuels[J], 2010, 24(12): 6456–6462.
- [10] DOUVARTZIDES S, CHARISIOU N D, WANG W, *et al.* Renewable Energy[J], 2022, 185: 483–505.
- [11] GARCIA I, LOPEZ G, SANTAMARIA L, *et al.* ChemSusChem[J], 2024: 202400325.
- [12] LOPEZ G, GARCIA I, ARREGI A, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2020, 214: 112889.
- [13] PERKINS G, BHASKAR T, KONAROVA M. Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2018, 90: 292–315.
- [14] MOLINER C, MARCHELLI F, BOSIO B, *et al.* Energies[J], 2017, 10: 1729.
- [15] XUE Z W, SHEN Y S, LI P W, *et al.* Small [J], 2018, 14(34): 01800927.
- [16] NABGAN W, ABDULLAH T A T, MAT R, *et al.* Renewable & Sustainable Energy Reviews[J], 2017, 79: 347–357.
- [17] ITALIANO C, BIZKARRA K, BARRIO V L, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(29): 14671–14682.
- [18] BIZKARRA K, BERMUDEZ J M, ARCELUS-ARRILLAGA P, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2018, 43(26): 11706–11718.
- [19] ZHAO L X, LU Y J. Journal of Supercritical Fluids[J], 2018, 131: 26–36.
- [20] PENG K, LI H X. Advanced Materials Research[J], 2012, 512–515: 1404–1408.
- [21] AMUZU-SEFORDZI B, HUANG J, GONG M. Catalysis Today[J], 2014, 1: 285–296.
- [22] YAN M, SU H, HANTOKO D, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2019, 44(10): 4664–4673.
- [23] NANDA S, RANA R, HUNTER H N, *et al.* Chemical Engineering Science[J], 2019, 195: 935–945.
- [24] ZHANG S, LI M, ZUO Z, *et al.* Green Chemistry[J], 2023, 25(18): 6949–6970.
- [25] DONG Z, CHEN W, XU K, *et al.* ACS Catalysis[J], 2022, 12(24): 14882–14901.
- [26] MUSA A, JASEER E A, BARMAN S, *et al.* Energy & Fuels[J], 2024, 38(3): 1676–1691.
- [27] MA C, KUMAGAI S, SAITO Y, *et al.* Environmental Science & Technology[J], 2024, 58(3): 1423–1440.
- [28] WALL L A, MADORSKY S L, BROWN D W, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 1954, 76(13): 3430–3437.
- [29] KUMAR R, SINGH R, DUTTA S. Energy & Fuels[J], 2024, 38(4): 2601–2629.
- [30] NAMIOKA T, SAITO A, INOUE Y, *et al.* Applied Energy[J], 2011, 88(6): 2019–2026.
- [31] LI Y, WILLIAMS P T. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis [J], 2024, 177: 106374.
- [32] YAN H, HE K, SAMEK I A, *et al.* Science[J], 2021, 371(6535): 1257–1260.
- [33] ZHANG W, KIM S, WAHL L, *et al.* Science[J], 2023, 379(6634): 807–811.
- [34] XIE M, XU H, WANG Y, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 471: 144460.
- [35] LOPEZ G, ARTETXE M, AMUTIO M, *et al.* Renewable and Sustainable Energy Reviews[J], 2018, 82: 576–596.
- [36] DOU B, WANG K, JIANG B, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(6): 3803–3810.
- [37] BARBARIAS I, LOPEZ G, ARTETXE M, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2018, 156: 575–584.
- [38] OCHOA A, BARBARIAS I, ARTETXE M, *et al.* Applied Catalysis B-Environmental[J], 2017, 209: 554–565.
- [39] LI X, LI D, TIAN H, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2017, 202: 683–694.
- [40] 姚丁丁. 废塑料催化热解制备富氢气体和碳纳米管的实验研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2018.
YAO D D. Hydrogen Rich Syngas and Carbon Nanotubes Production from Pyrolysis-Catalysis of Waste Plastics [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2018.
- [41] LIU Q, PENG B, CAI N, *et al.* Waste Management[J], 2024, 174: 420–428.
- [42] MEABURN G M, MELLOWS F W, REIFFSTE A. Nature[J], 1964, 204: 1301–1302.
- [43] KOBAYASHI H, TAKEZAWA N, MINOCHI C. Chemical Letters[J], 1976, 5: 1347–1350.
- [44] AMPHLETT J C, MANN R F, WEIR R D. Canadian Journal of Chemical Engineering[J], 1988, 66(6): 950–956.
- [45] LWIN Y, DAUD W R W, MOHAMAD A B, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2000, 25(1): 47–53.
- [46] LI D, XU F, TANG X, *et al.* Nature Catalysis[J], 2022, 5(2): 99–108.
- [47] MENG H, YANG Y, SHEN T, *et al.* Nature Communications[J], 2023, 14(1): 7980.
- [48] YU K M K, TONG W, WEST A, *et al.* Nature Communications[J], 2012, 3(1): 1230.
- [49] LIN L, ZHOU W, GAO R, *et al.* Nature[J], 2017, 544(7648): 80–

- 83.
- [50] ZHANG S, LIU Y, ZHANG M, *et al.* Nature Communications[J], 2022, 13(1): 5527.
- [51] LOEW O. European Journal of Inorganic Chemistry[J], 1887, 20: 144–145.
- [52] KAPOOR S, BARNABAS F A, SAUER M C, *et al.* Journal of Physical Chemistry[J], 1995, 99(18): 6857–6863.
- [53] ASHBY E C, DOCTOROVICH F, LIOTTA C L, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 1993, 115: 1171–1173.
- [54] ZHANG C, QIN X, XUE Z, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2022, 433: 134600.
- [55] BO J Y, ZHANG S R, LIM K H. Catalysis Letters[J], 2009, 129(3/4): 444–448.
- [56] HEIM L E, SCHLOERER N E, CHOI J H, *et al.* Nature Communications[J], 2014, 5: 3621.
- [57] MIAO L, NIE Q, WANG J L, *et al.* Applied Catalysis B-Environmental[J], 2019, 248: 466–476.
- [58] CHU L, GU S, JIN Q, *et al.* International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(53): 28752–28763.
- [59] CHU L, SHEN Y. Applied Surface Science[J], 2020, 532: 147376.
- [60] ZHANG Z K, LIU L N, SHEN B X, *et al.* Renewable & Sustainable Energy Reviews[J], 2018, 94: 1086–1109.
- [61] ASHOK J, DEWANGAN N, DAS S, *et al.* Fuel Processing Technology[J], 2020, 199: 106252.
- [62] LI D L, TAMURA M, NAKAGAWA Y, *et al.* Bioresource Technology[J], 2015, 178: 53–64.
- [63] LU P, HUANG Q X, CHI Y, *et al.* Energy & Fuels[J], 2017, 31(8): 8283–8290.
- [64] XUE Z W, SHEN Y S, LI P W, *et al.* Materials & Design[J], 2018, 141: 150–158.
- [65] ALLI R D, ZHOU R F, MOHAMEDALI M, *et al.* Chemical Engineering Journal[J], 2023, 466: 143242.
- [66] QIAO L, KANG Z X, LI Z L, *et al.* Fuel[J], 2024, 359: 130477.
- [67] KUMAR A, SINHA A S K. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2020, 45(20): 11512–11526.
- [68] TANG Y, WEI Y, WANG Z, *et al.* Journal of the American Chemical Society[J], 2019, 141(18): 7283–7293.
- [69] LI L, TANG D W, SONG Y C, *et al.* Energy[J], 2018, 149: 937–943.
- [70] LI H, JIA X, WANG N, *et al.* Applied Catalysis B: Environmental[J], 2020, 267: 118370.
- [71] LI D, WANG Z, JIN S, *et al.* Science China Chemistry[J], 2023, 66(12): 3645–3652.
- [72] ZHAO X, LU G. International Journal of Hydrogen Energy[J], 2016, 41(32): 13993–14002.
- [73] DING Y, CAI Y, LI P W, *et al.* Energy Conversion and Management[J], 2022, 258: 115456.
- [74] DING Y, ZHANG T, GE Z Z, *et al.* Composites Part B-Engineering[J], 2022, 243: 110113.

(编辑 费蒙飞)