



移动扫码阅读

王忠华, 储林, 葛展志, 等. 可回收再生 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛制氢[J]. 能源环境保护, 2022, 36(4): 26-36.

WANG Zhonghua, CHU Lin, GE Zhanzhi, et al. Hydrogen production from formaldehyde steam reforming using recyclable NiO/NaBr catalyst[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(4): 26-36.

可回收再生 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛制氢

王忠华¹, 储林², 葛展志², 丁妍², 刘优林^{1,2}, 沈岳松^{2,*}

(1. 江苏索普(集团)有限公司, 江苏 镇江 212006;

2. 南京工业大学 材料科学与工程学院, 江苏 南京 211816)

摘要: 采用超临界水热合成法制备了系列可循环回收再生的 NiO/NaBr 催化剂, 用于蒸汽重整甲醛制氢, 并结合 XRD、N₂ 吸附/脱附、SEM、XPS、H₂-TPR、*in situ* DRIFTS 等表征技术, 分析了 NiO/NaBr 催化剂的物相结构、比表面积、微观形貌、元素价态、氧化还原性质及蒸汽重整反应瞬态。结果表明: 负载量为 1%~5% 的 NiO/NaBr 催化剂均能高效蒸汽重整制氢, 2% 的 NiO/NaBr 在 450 ℃ 时表现出最佳的制氢选择性 (104%), 甲醛转化率接近 100%, 一次再生后的催化剂制氢性能可恢复到新鲜水平; NiO/NaBr 催化剂表面结构密实, 表面积较小 (< 1 m² · g⁻¹), 突破了小比表面催化剂难以获得高质量活性的局限; NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛为表面快速反应过程, NiO 在此制氢过程中被还原为 Ni, 并不影响催化活性; NaBr 不仅吸附甲醛并形成聚甲醛, 还能使催化剂保持较好的低温氧化还原性质及制氢性能。

关键词: 甲醛; 制氢; 蒸汽重整; NiO/NaBr 催化剂; 可回收再生

中图分类号: X701

文献标识码: A

文章编号: 1006-8759(2022)04-0026-11

Hydrogen production from formaldehyde steam reforming using recyclable NiO/NaBr catalyst

WANG Zhonghua¹, CHU Lin², GE Zhanzhi², DING Yan², LIU Youlin^{1,2}, SHEN Yuesong^{2,*}

(1. Jiangsu Sopo (Group) Co., Ltd., Zhenjiang 212006, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: A series of recyclable NiO/NaBr catalysts were prepared by supercritical hydrothermal synthesis for hydrogen production from formaldehyde steam reforming. Combined with XRD, N₂ adsorption/desorption, SEM, XPS, H₂-TPR, *in situ* DRIFTS and other characterization techniques, the phase structure, specific surface area, microstructure, element valence, redox properties and steam reforming reaction transient of NiO/NaBr catalysts were analyzed. Results showed that 1%~5% NiO/NaBr catalysts efficiently produced hydrogen. 2% NiO/NaBr showed the best hydrogen selectivity about 104% at 450 ℃, and its formaldehyde conversion was close to 100%. The hydrogen production performance after one-time regeneration could return to the fresh level. The NiO/NaBr catalyst had dense surface structure and small surface area (< 1 m² · g⁻¹), which broke the limitation that small-surface-area catalyst was difficult to obtain high catalytic activity. The steam reforming of formaldehyde was a surface rapid reaction process. NiO was reduced to Ni without affecting the catalytic activity. NaBr could not only adsorb formaldehyde and form polyformaldehyde, but also help the catalytic maintain great low temperature redox properties and hydrogen production performance.

收稿日期: 2022-02-16; 责任编辑: 金丽丽

基金项目: 国家自然科学基金(51772149); 江苏省重点研发计划(BE2021713); 江苏省“六大人才高峰”节能环保产业项目(JNHB-044); 江苏省青蓝工程; 江苏省高校优势学科项目

第一作者简介: 王忠华(1982—), 女, 江苏镇江人, 高级工程师, 主要研究方向为煤化工技术和催化剂。E-mail: 82595063@qq.com

通讯作者简介: 沈岳松(1981—), 男, 江苏南京人, 研究员, 主要研究方向为环境与能源催化新材料。E-mail: sys-njut@163.com

Key Words: Formaldehyde; Hydrogen production; Steam reforming; NiO/NaBr catalyst; Recycling

0 引言

挥发性有机废气 (VOCs) 不仅具有很强的毒性,严重危害人体健康,同时也是 $\text{PM}_{2.5}$ 和臭氧的重要前体物^[1-2],成为恶化大气质量的主要因素之一,是国家“十三五”以来大气污染治理的重点。目前治理 VOCs 的主要技术有直接燃烧法^[3-4]、催化燃烧法^[5-7]、吸附法^[8-9]、吸收法^[10]、冷凝法^[11-12]、光催化降解法^[13-15]和生物处理法^[16-17]等,其中燃烧法和催化燃烧法为当前工业应用的主流技术,其实质是将 VOCs 转化为 CO_2 和 H_2O ,但也牺牲了其作为化学资源的价值。如能对 VOCs 进行无害化处置的同时,还能实现变废为宝,将具有重大研究意义。

目前,化学储氢和释氢成为能源领域研究的热点^[18],鉴于 VOCs 富含氢,如能对其进行高效释氢,将具有广阔的应用前景。在现有有机物制氢技术中,重整制氢技术成熟^[19-20]、效率高、稳定性好,成为化工制氢的主流技术,催化剂为其技术核心。然而,商用催化剂大多为贵金属类,成本高昂,特别是其失效后难以回收利用,造成了极大的资源浪费。为实现重整催化剂的循环再生,并增强其对 VOCs 反应物分子的高效吸附,本论文设计了以对 VOCs 反应物分子有强吸附作用、熔点高且易水溶的 NaBr 为载体,以具有与贵金属断裂 C—C、C—H 和 C—O 键能力相媲美的 NiO 为活性组分^[21],构建了低成本可循环回收的 NiO/NaBr 催化剂体系,以甲醛作为 VOCs 的典型代表,对 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛制氢进行研究,并采用 XRD、 N_2 吸附/脱附、SEM、XPS、 H_2 -TPR、*in situ* DRIFTS 等表征技术,分别对 NiO/NaBr 催化剂的物相结构、比表面积、微观形貌、元素价态、氧化还原性质及蒸汽重整反应瞬态进行表征,以此探讨 VOCs 重整制氢的可行性。

1 实验部分

1.1 NiO/NaBr 催化剂的制备

采用超临界水热合成法制备 NiO 质量负载量分别为 1%、2%、3%、4% 和 5% 的 NiO/NaBr 催化剂。首先,称取 20 g NaBr、2 g 去离子水和相应质量比例的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,置于聚四氟乙烯消解罐中。随后将消解罐装入水热反应釜中,在

180 ℃ 条件下保温 12 h。待水热反应釜降至室温,将消解罐中的样品于马弗炉中 650 ℃ 焙烧 2 h;冷却后,将样品取出,破碎并筛分造粒,得到粒度为 20~40 目的催化剂,用于蒸汽重整甲醛制氢性能评价。制备的催化剂样品标记为 X%NiO/NaBr (X = 1、2、3、4、5)。

1.2 NiO/NaBr 催化剂的回收再生

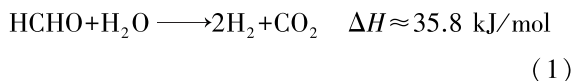
采用水洗和酸洗工艺直接回收使用过后的 NiO/NaBr 催化剂中的 NaBr 载体和 NiO 活性组分。首先,将使用过后的催化剂置于去离子水中超声溶解 NaBr,然后离心分离 NaBr 水溶液和 NiO/Ni/C 沉淀。NaBr 水溶液经过油浴加热蒸干得到最终的 NaBr 粉末。其次,在 NiO/Ni/C 混合物中缓慢加入适量浓硝酸(浓度为 65%~68%),并置于常温环境下反应 72 h ($2\text{NiO} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$),得到硝酸镍溶液。然后离心收集上层绿色硝酸镍清液并干燥 12 h,获得硝酸镍固体。将上述回收得到的 NaBr 和硝酸镍通过超临界水热合成法重新制备该催化剂进行循环使用。

1.3 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛制氢性能评价

制氢性能评价在实验室蒸汽重整固定床反应系统中进行。采用内径为 8 mm、壁厚 2 mm、长度 800 mm 的不锈钢管反应器,装填 1 g 催化剂置于管道中央。为了固定催化剂,在其进气端填充长约 15 mm 的石英砂(粒径 0.30~0.71 mm),在出气端填充长约 10 mm 的石英棉。催化剂两端各安装一根热电偶,用于监测催化剂床层两端的温度变化。配制 $\text{H}_2\text{O}/\text{HCHO}$ 摩尔比为 2.5 的甲醛溶液,通过蠕动泵输送,设定流速为 10 mL/h;通过预热单元(200 ℃)加热溶液成气体,以 N_2 为载气,控制空速(GHSV)为 20 000 h^{-1} 。预热后通入反应器,在催化剂的作用下发生蒸汽重整反应。反应产物经过冷凝装置除去未反应的甲醛和水,之后随载气一同进入气相色谱仪(GC-2014),进行在线定量分析 H_2 、CO、 CH_4 和 CO_2 。测试温度为 300~500 ℃,间隔为 50 ℃;不同反应温度下维持反应 1 h,以获得稳定的测试结果,并且每个温度点进行 3 次测试以减少随机误差。

本测试用气相色谱仪(GC-2014)配备 TDX-01 色谱柱的热导检测器(TCD)检测气体,并配备

PEQ 毛细管柱的火焰电离检测器 (FID) 检测液体。在甲醛蒸汽重整反应中, HCHO 中的 C 与 H₂O 中的 H 之比为 1:2, 即 1 mol HCHO 和 1 mol H₂O 产生 2 mol H₂, 具体反应方程式如下:



$$X_{\text{F}} = \frac{\text{mol}_{\text{F},\text{in}} - \text{mol}_{\text{F},\text{out}}}{\text{mol}_{\text{F},\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{\text{H}_2} = \frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{2 \times \text{mol}_{\text{F},\text{in}}} \times 100\% \quad (3)$$

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{\text{mol}_{\text{CO}_2}}{\text{mol}_{\text{F},\text{in}}} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{\text{mol}_{\text{CH}_4}}{\text{mol}_{\text{F},\text{in}}} \times 100\% \quad (5)$$

$$S_{\text{CO}} = \frac{\text{mol}_{\text{CO}}}{\text{mol}_{\text{F},\text{in}}} \times 100\% \quad (6)$$

式(2)~(6)中: 甲醛转化率以 X_{F} 表示, H₂、CO、CH₄ 和 CO₂ 的选择性分别以 S_{H_2} 、 S_{CO} 、 S_{CH_4} 和 S_{CO_2} 表示; $\text{mol}_{\text{F},\text{in}}$ 代表通入反应体系的甲醛的摩尔总数, $\text{mol}_{\text{F},\text{out}}$ 代表未反应的甲醛摩尔数。

1.4 NiO/NaBr 催化剂表征

使用 X 射线衍射仪 (D/MAX-RB, Rigaku) 对催化剂样品的物相结构进行测定, 2θ 扫描范围为 $10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描步长 $5^\circ/\text{min}$, 加速电压 40 kV。使用表面积分析仪 (3H-2000PS2, Best) 通过 N₂ 吸附/脱附等温线法 (N₂-BET 法) 测量催化剂样品的比表面积。使用化学吸附分析仪 (TPD/TPR 2900, Micromeritics) 对催化剂样品的还原性质进行测定, 在 H₂-TPR 实验之前, 将所选样品在 Ar 流中 400 °C 处理 1 h, 然后冷却至 50 °C。使用 5% H₂/Ar 以 20 mL/min 的流速获得还原曲线, 温度以 10 °C/min 从 100 °C 升到 700 °C。采用 SEM (JSM-6510, JEOL) 测量催化剂样品表面的微观形貌, 测试前在样品上涂上 Au 导电膜以避免放电效应, 观测时使用 15 kV 的加速电压进行分析。使用 X 射线光电子能谱仪 (AXIS-ULTRA DLD, KRATOS) 对催化剂样品的元素价态进行测定, 单色 Al-K α 辐射用作激发源, XPS 设备的真空度维持在 10^{-7} Pa, 用研杵和研钵研磨样品, 制成用于制片的粉末, 将催化剂在 100 °C 下干燥 24 h 完全除去水分后, 无需表面溅射或蚀刻直接对催化剂进行分析。使用红外光谱仪 (Is10, Thermo Nicolet) 对催化剂样品进行原位漫反射红外傅里叶变换光谱分析, 将催化剂样品放入 DRIFT 池中, 然后在质

量流量计的控制下, 将反应气体混合物 (HCHO/H₂O/N₂, 50 mL/min) 通入 DRIFT 池中, 光谱仪装备有液氮冷却 MCT 检测器。每条光谱经过 32 次扫描获取, 分辨率为 4 cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛制氢性能

1%~5% NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛的 H₂、CO、CH₄ 和 CO₂ 选择性如图 1 所示。从图 1 (a) 中可见, 在 300~450 °C 内, 1%~5% NiO/NaBr 催化剂的制氢选择性都随反应温度的升高而增加; 其中 1%~4% NiO/NaBr 催化剂均在 450 °C 时 H₂ 选择性达到最大值, 并且 2% NiO/NaBr 在 450 °C 时 H₂ 选择性最高, 达到 104%。之所以其 H₂ 选择性超过 100%, 主要是因为水煤气变换反应 (WGSR, CO + H₂O → CO₂ + H₂) 的额外贡献^[22]。此外, 随着 NiO 负载量进一步增加, 5% NiO/NaBr 催化剂的低温 H₂ 选择性明显降低, 这可能是高负载量的 NiO 富集结晶降低了其在载体表面的分散, 从而减少了其与反应物分子之间的有效接触, 但其在 450 °C 的 H₂ 选择性仍能达到 82%。随着反应温度的继续升高, 1%~4% NiO/NaBr 催化剂的 H₂ 选择性在 500 °C 时均有降低, 而 5% NiO/NaBr 催化剂却在 500 °C 略有升高, 可能是高负载量的 NiO 有利于高温的制氢稳定性。

由图 1(b) 可见, CO 的选择性随反应温度升高的变化趋势与 H₂ 选择性的变化一致, 特别是在 300~450 °C 内, CO 选择性逐步增加, 可能是甲醛的热分解反应 (HCHO → H₂ + CO) 随温度升高更加突出^[23]。在 450~500 °C 段, 1%~4% NiO/NaBr 催化剂的 H₂ 和 CO 的选择性均有下降, 结合此温度段 CO₂ 选择性上升趋势, 可能是高温下甲醛热解反应减弱, 以重整反应为主。由图 1(c) 可见, CH₄ 的选择性都非常低, 不超过 1%, 说明 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛过程中产生的 H₂ 不会大量消耗生成碳氢类副产物, 对制氢选择性有利。由图 1(d) 可见, 1%、2% 和 4% NiO/NaBr 催化剂的 CO₂ 选择性呈“N”型变化, 在 350 °C 取得最大值, 其中 2% NiO/NaBr 催化剂 350 °C 时最高 CO₂ 选择性为 66%。3% NiO/NaBr 催化剂的 CO₂ 选择性呈“凹”型变化; 5% NiO/NaBr 催化剂的 CO₂ 选择性呈“凸”型变化, 最大 CO₂ 选择性出现在 400 °C。上述 CO₂ 的选择性之所以变化大, 主要是因为该制氢过程是存在蒸汽重整、甲醛裂解、水煤气变换等

复杂交错的反应导致。此外,在 300~350 ℃ 期间, NiO/NaBr 催化剂的 H_2 和 CO_2 选择性几乎同

步上升,说明此温度段甲醛蒸汽重整反应占主导。

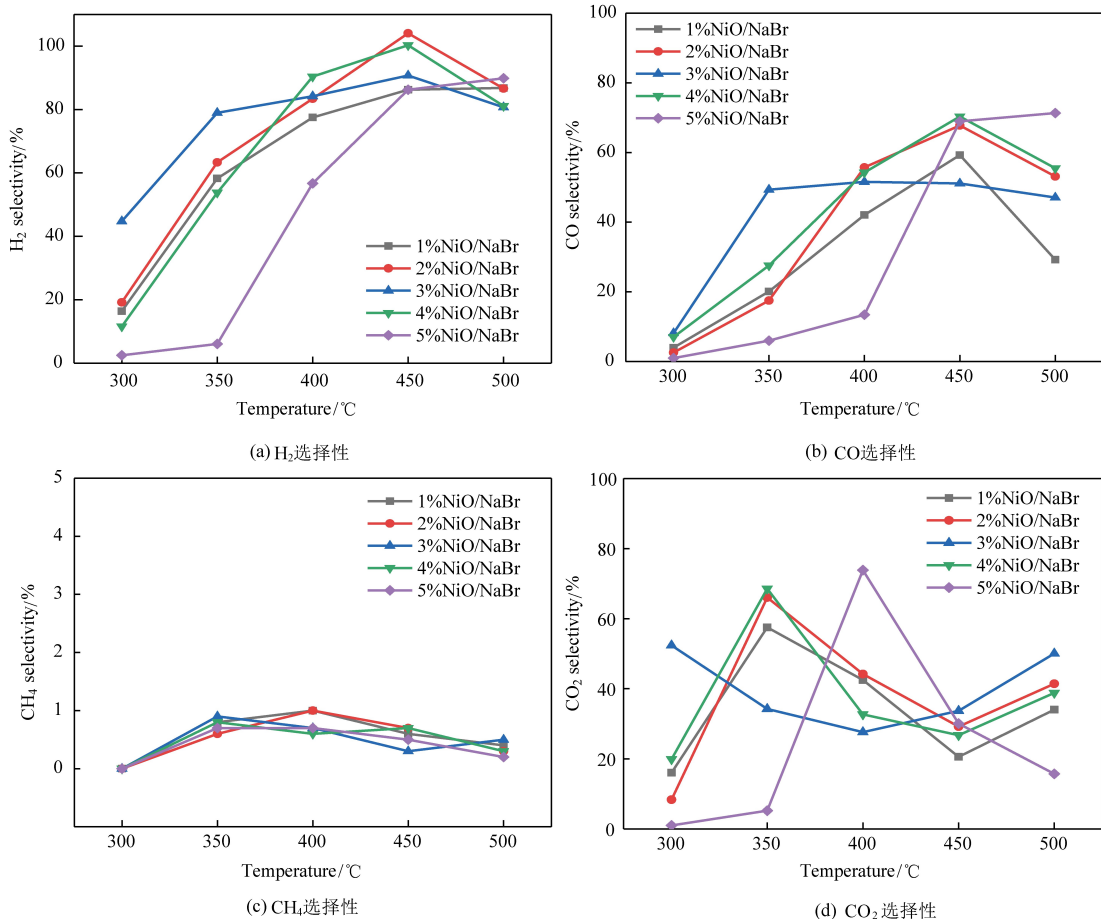


图 1 NiO/NaBr 催化重整产物的选择性

Fig.1 Reforming products selectivity of NiO/NaBr

1%~5%NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛的碳平衡和甲醛转化率分别如图 2 和图 3 所示。在 350 ℃, 2% NiO/NaBr 催化剂的甲醛转化率超过 90%, 碳平衡超过 80%; 在 400~500 ℃ 内, 2% NiO/NaBr 催化剂的碳平衡和甲醛转化率接近 100%。

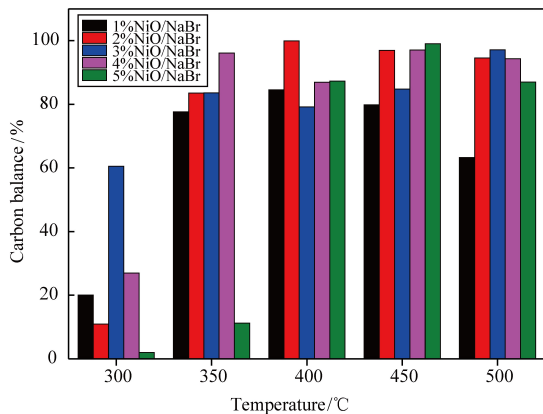


图 2 1%~5%NiO/NaBr 催化剂的碳平衡

Fig.2 Carbon balance of 1%~5%NiO/NaBr catalyst

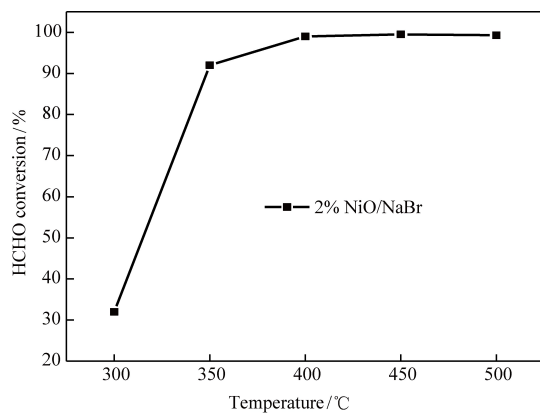


图 3 2%NiO/NaBr 催化剂的 HCHO 转化率

Fig.3 HCHO conversion of 2%NiO/NaBr catalyst

这说明 2%NiO/NaBr 催化剂能有效地将甲醛转化为 H_2 和 CO_x , 且催化剂不易积碳。经一次回收再生的 2% NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛的 H_2 选择性如图 4 所示, 其 H_2 选择性能基本恢复到新鲜催化剂的水平, 450 ℃ 的 H_2 选择性达到 97%。图

5 展示了 2%NiO/NaBr 催化剂在 450 °C 下蒸汽重整甲醛制氢的稳定性,经 60 h 稳定运行, H_2 选择性维持稳定且均高于 95%。

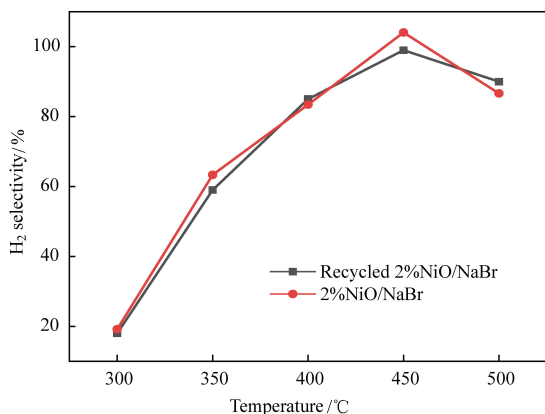


图4 新鲜与一次再生的 2%NiO/NaBr 催化剂的 H_2 选择性

Fig.4 H_2 selectivity of fresh and once regenerated 2%NiO/NaBr catalyst

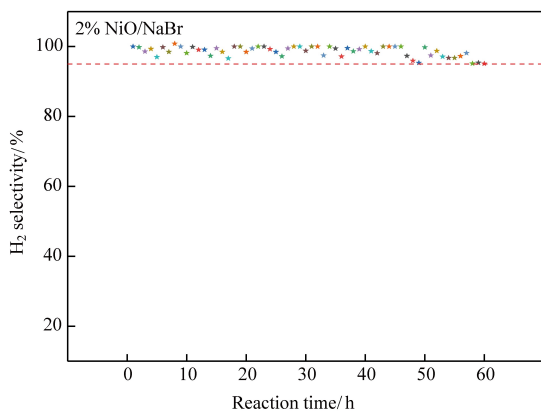


图5 2%NiO/NaBr 催化剂的制氢稳定性

Fig.5 Hydrogen production stability of 2%NiO/NaBr catalyst

2.2 NiO/NaBr 催化剂的表征分析

新鲜的 1%~5%NiO/NaBr 催化剂和使用后的 2%NiO/NaBr 催化剂的粉末 XRD 图谱如图 6 所示。 2θ 为 25.82°、29.82°、42.76°、50.62°、53.04°、62.08°、68.40°、70.48° 和 78.32° 的特征衍射峰均对应 NaBr 相的不同晶面。在新鲜催化剂的 XRD 图谱中, 2θ 为 37.28° 和 42.29° 处的特征衍射峰归属于 NiO 相,并且 NiO 特征峰的峰强度与其负载量正相关。在使用后的 2%NiO/NaBr 的 XRD 图谱中没有发现属于 NiO 的特征峰,但在 2θ 为 44.48° 处观察到属于金属 Ni 相的特征峰。金属 Ni 相的出现可能是由于甲醛的热分解产生的还原性气体 (H_2 和 CO) 还原所致,同时也存在 NiO 被甲醛直

接还原的可能。考虑到使用后的 2%NiO/NaBr 催化剂没有失活,这说明 Ni 可以替代 NiO 在甲醛蒸汽重整反应过程中充当活性组分的作用。

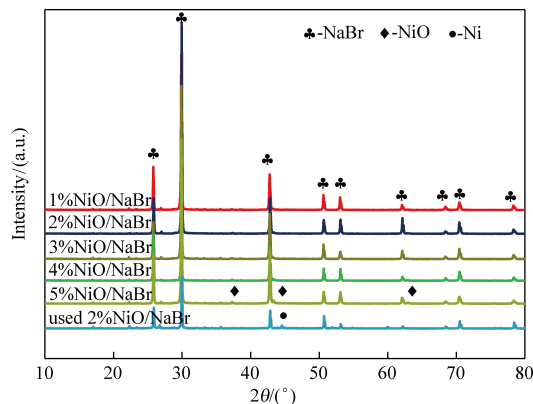


图6 1%~5%NiO/NaBr 和使用后的 2%NiO/NaBr 的粉末 X 射线衍射图谱

Fig.6 XRD patterns of 1%~5%NiO/NaBr and used 2%NiO/NaBr

为了分析不同催化剂组分的氧化还原性质及载体与活性组分相互作用对氧化还原性质的影响,图 7 显示了 NiO、NaBr、2%NiO/NaBr 和 2%NiO+NaBr(纯 NiO 和 NaBr 机械混合)4 个样品的 H_2 -TPR 曲线。纯 NiO 的 H_2 -TPR 曲线在 384 °C 有一个显著的耗氢峰及在 452 °C 有一个微弱的耗氢峰,均归因于 NiO 的还原^[24]。纯 NaBr 载体的 H_2 -TPR 曲线没有出现耗氢峰,一方面表明其氧化还原性质非常弱;另一方面,说明 NaBr 载体在氢气氛围下非常稳定,不会生成 HBr 等气体,此与蒸汽重整产物没有检测到 HBr 相一致。2%NiO/NaBr 催化剂的耗氢峰出现在 344 °C,这意味着 NiO/NaBr 催化剂的氧化还原性质是由 NiO 活性组分贡献的,但是其耗氢峰温度明显低于 NiO 的低温耗氢峰,表明 2%NiO/NaBr 催化剂具有比纯 NiO 更好的低温氧化还原性质。为了揭示 NaBr 载体和 NiO 活性组分之间的相互作用对催化剂氧化性质的影响,对比了机械混合的 2%NiO+NaBr 和 2%NiO/NaBr 的两者的氧化还原性质,由图可见,2%NiO+NaBr 的耗氢峰出现在 435 °C,尽管比纯 NiO 的高温耗氢峰温度低,但比 2%NiO/NaBr 催化剂的耗氢峰温度高了 91 °C,表明 NaBr 载体与 NiO 活性组分之间的强相互作用有利于提高催化剂的低温氧化还原性质。

本课题组前期设计制备了 8NiO/V₂O₅(WO₃)/TiO₂(8N/VWT) 催化剂,其中 NiO 为活性组分,V₂O₅(WO₃)/TiO₂ 为载体,并用于甲醛蒸汽重整。实

验结果显示其 H_2 选择性在 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最高值 100% , H_2 -TPR 耗氢峰出现在 $541\text{ }^\circ\text{C}$ [25]。与 8N/VWT 相比, $2\%\text{NiO/NaBr}$ 催化剂蒸汽重整甲醛的最佳反应温度降低了 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 还原温度降低了 $192\text{ }^\circ\text{C}$ 。鉴于两种 Ni 基催化剂的区别就是载体不同, 由此可以推测, NiO 会受到 NaBr 载体中 Br^- 或 Na^+ 离子的场作用, 使得 $\text{Ni}-\text{O}$ 键被弱化, 这也是 NiO/NaBr 比 8N/VWT 催化剂有更低温高效制氢性能的主要原因。

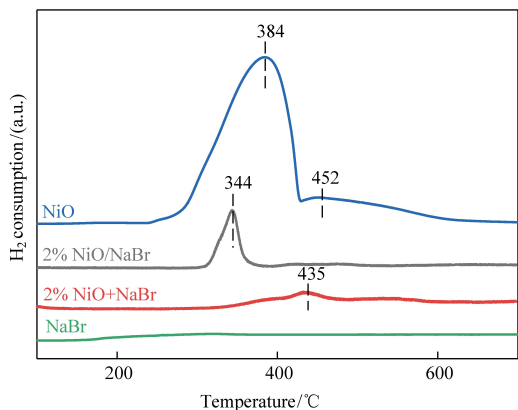


图7 NiO 、 NaBr 、 $2\%\text{NiO/NaBr}$ 及 $2\%\text{NiO+NaBr}$ 的 H_2 -TPR 曲线

Fig.7 H_2 -TPR curves of NiO , NaBr , $2\%\text{NiO/NaBr}$ and $2\%\text{NiO+NaBr}$

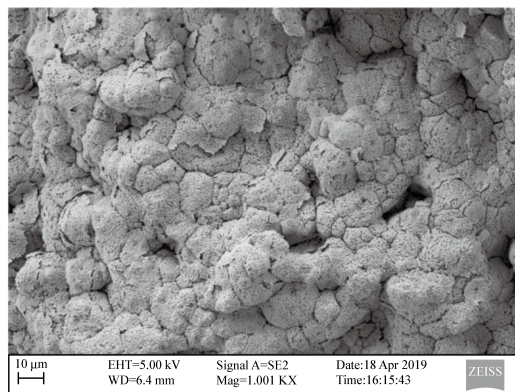
$1\%\sim 3\%\text{NiO/NaBr}$ 催化剂的比表面积如表 1 所示。BET 测试的结果表明 NiO/NaBr 系列催化剂的比表面积都很小, 在 $0.56\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $0.89\text{ m}^2/\text{g}$ 范围内。其中, 制氢性能较优的 $2\%\text{NiO/NaBr}$ 催化剂的比表面积仅为 $0.89\text{ m}^2/\text{g}$, 远低于其他难再生的高比表面镍基催化剂 [26]。因此, NiO/NaBr 在蒸汽重整甲醛制氢过程中均突破了低比表面催化剂难以获得高质量催化活性的瓶颈。

表 1 $1\%\sim 3\%\text{NiO/NaBr}$ 的 BET 比表面积

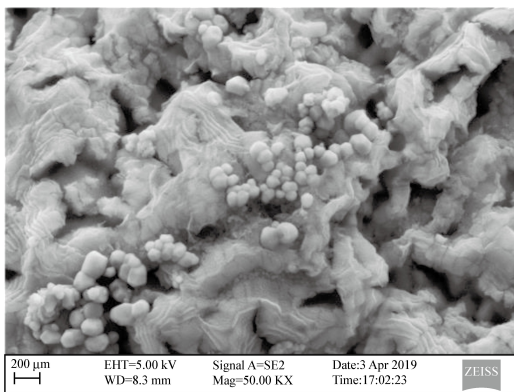
Table 1 BET specific surface area of $1\%\sim 3\%\text{NiO/NaBr}$

样品	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$
$1\%\text{NiO/NaBr}$	0.56
$2\%\text{NiO/NaBr}$	0.89
$3\%\text{NiO/NaBr}$	0.64
$4\%\text{NiO/NaBr}$	0.68
$5\%\text{NiO/NaBr}$	0.71

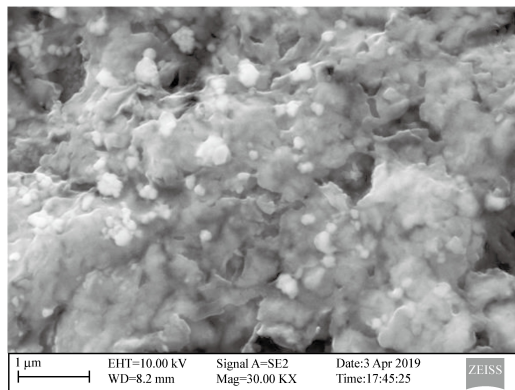
新鲜与使用后的 $2\%\text{NiO/NaBr}$ 催化剂的 SEM 微观形貌如图 8 所示。由图 8(a) 和 (b) 可以发现, 新鲜的催化剂表面凹凸不平, 呈峰峦结构, 但是凸起的峰峦结构的表面光滑密实, 这直观地解释了 NiO/NaBr 催化剂比表面积很小的原因。 NiO 颗粒分散在催化剂表面, 平均粒径为 100 nm 。



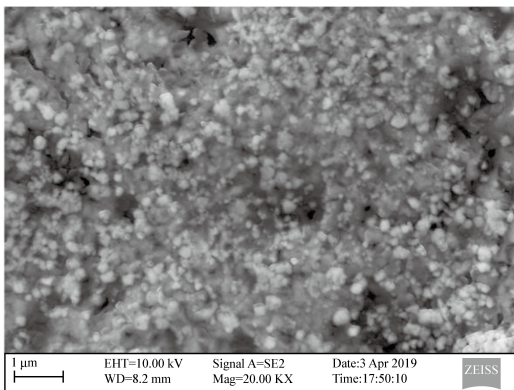
(a) 新鲜样 (放大 1 000 倍)



(b) 新鲜样 (放大 5 万倍)



(c) 使用后 (放大 3 万倍)



(d) 使用后 (放大 2 万倍)

图 8 新鲜与使用后的 $2\%\text{NiO/NaBr}$ 催化剂的 FESEM 图

Fig.8 FESEM images of fresh and used $2\%\text{NiO/NaBr}$ catalyst

由图 8(c) 和 (d) 可见,使用后的催化剂表面分散的颗粒尺寸有所降低,主要是 NiO 被还原金属 Ni。此外,没有观察到明显的焦炭沉积,表明 NiO/NaBr 催化剂具有良好的抗积碳能力。鉴于 NiO/NaBr 催化剂的比表面积非常小,表面致密,可推测其蒸汽重整甲醛反应是快速的表面反应过程。

采用 *in situ* DRIFTS 分析了 450 °C 时 NaBr、NiO 和 2%NiO/NaBr 上的吸附中间体,其结果如图 9 所示,特征波数及对应的物种信息如表 2 所示。在 NaBr 的原位红外吸收光谱中,波数 2 933 cm^{-1} 为甲酸物种 ($\text{HCOO}-$) 的 $\nu(\text{OH})$ 的特征峰。波数 1 769 cm^{-1} 属于吸附态甲醛 (HCHO_{ab}) 的 $\nu(\text{CO})$ 的特征峰,波数 1 146 cm^{-1} 为吸附的聚甲醛的特征峰,波数 1 056 cm^{-1} 和 1 009 cm^{-1} 均为吸附的甲醛的特征峰。另外,波数 2 382 cm^{-1} 和 2 304 cm^{-1} 都属于吸附的 CO_2 的特征峰。载体上没有观察到明显的吸附水和羟基的特征波数峰,但观察到了吸附的聚甲醛和甲醛的特征波数峰,峰强度与反应时间正相关。这也说明了 NaBr 载体对甲醛具有很强的吸附能力,从而弥补因 NiO/

NaBr 催化剂比表面小而造成接触反应物几率小的不足。同时,在 NaBr 载体上发现甲酸物种和 CO_2 的特征波数峰,这也表明甲醛本身在高温下会有一定的分解。

在 NiO 的原位红外吸收光谱图中,波数 3 673 cm^{-1} 和 3 615 cm^{-1} 均归属于 $\nu(\text{OH})$ 和 $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$ 的特征峰^[27-28],也发现了属于甲酸物种 ($\text{HCOO}-$) 的特征波数,分别为 2 807 cm^{-1} 的 $\nu(\text{CH})$ 、1 604 cm^{-1} 处的 $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ 和 1 318 cm^{-1} 处的 $\nu_s(\text{COO})$ 。波数 2 186 cm^{-1} 属于吸附的 CO 的特征峰,而波数 2 304 cm^{-1} 属于吸附的 CO_2 的特征峰^[30,35]。波数 1 397 cm^{-1} 处对应亚甲二氧基 (DOM) 的 $\nu(\text{OCO})$ 的特征峰^[32],波数 1 209 cm^{-1} 和 1 053 cm^{-1} 均为吸附态的 HCHO 的特征峰。在 NiO 上未观察到聚甲醛的特征波数,这表明甲醛的聚合反应主要发生在 NaBr 载体上。NiO 上的吸附水、羟基、甲酸物种、DOM 和甲醛的特征波数峰强度随着反应时间的增加而增加,说明 NiO 能够有效吸附甲醛和水,并产生大量活性羟基参与反应。

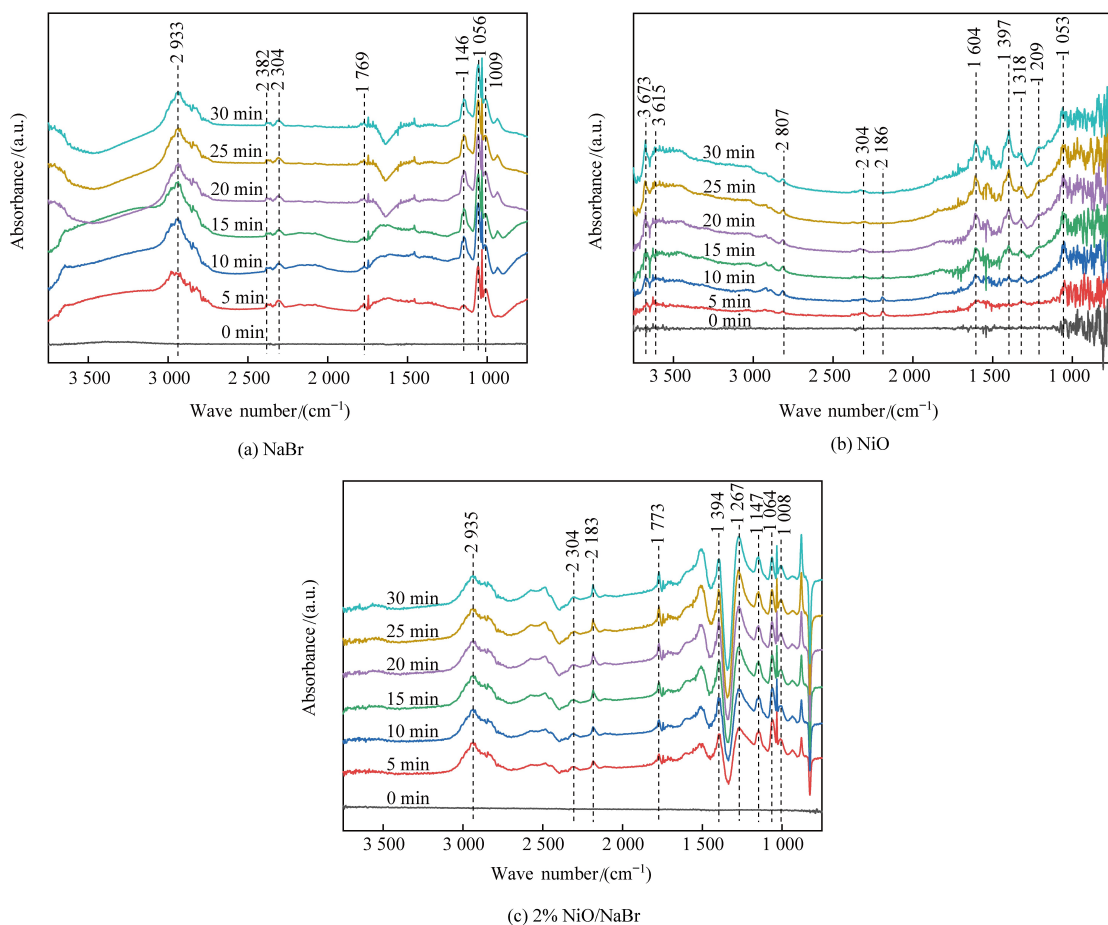


图 9 催化剂不同吸附时间的原位红外光谱

Fig.9 *In situ* DRIFTS spectra of catalysts with different adsorption times

表 2 特征波数及对应的物种信息

Table 2 Characteristic wave numbers and corresponding species information

物种	波数/(cm^{-1})			参考文献
	2%NiO/NaBr	NaBr	NiO	
$\nu(\text{OH})$	—	—	3 673	[27]
$\nu_s(\text{H}_2\text{O})$	—	—	3 615	[28]
$\nu(\text{CH})$	2 935	2 933	2 807	[29]
CO_2	2 304	2 382, 2 304	2 304	[30]
CO	2 183	—	2 186	[30]
Formaldehyde $\nu(\text{CO})$	1 773	1 769	—	[31]
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	—	—	1 604	[31]
Methylenedioxy	1 394	—	1 397	[32]
Formaldehyde $\omega(\text{CH}_2)$	1 267	—	—	[31]
$\nu_s(\text{COO})$	—	—	1 318	[29]
Polyoxymethylene	1 147	1 146	—	[32–34]
Formaldehyde	1 064, 1 008	1 056, 1 009	1 209, 1 053	[32]

在 2%NiO/NaBr 催化剂的原位红外吸收光谱图中,可以观察到属于甲酸物种、吸附态的 CO 和 CO_2 、DOM、甲醛及聚甲醛的特征波数峰,没有观察到明显的吸附水和羟基的特征波数峰。NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛反应的中间产物为 DOM 和 HCOO —。与 NiO 的 DRIFTS 相比,

NiO/NaBr 催化剂上甲酸中间物种的特征波数的峰强更高,说明 NaBr 载体的存在有利于促进催化剂转化甲醛。

采用 XPS 分析新鲜和使用后的 2%NiO/NaBr 催化剂表面 Ni、O 和 Br 元素的详细化学状态变化,结果如图 10 所示。由图 10(a)可见,新鲜催化

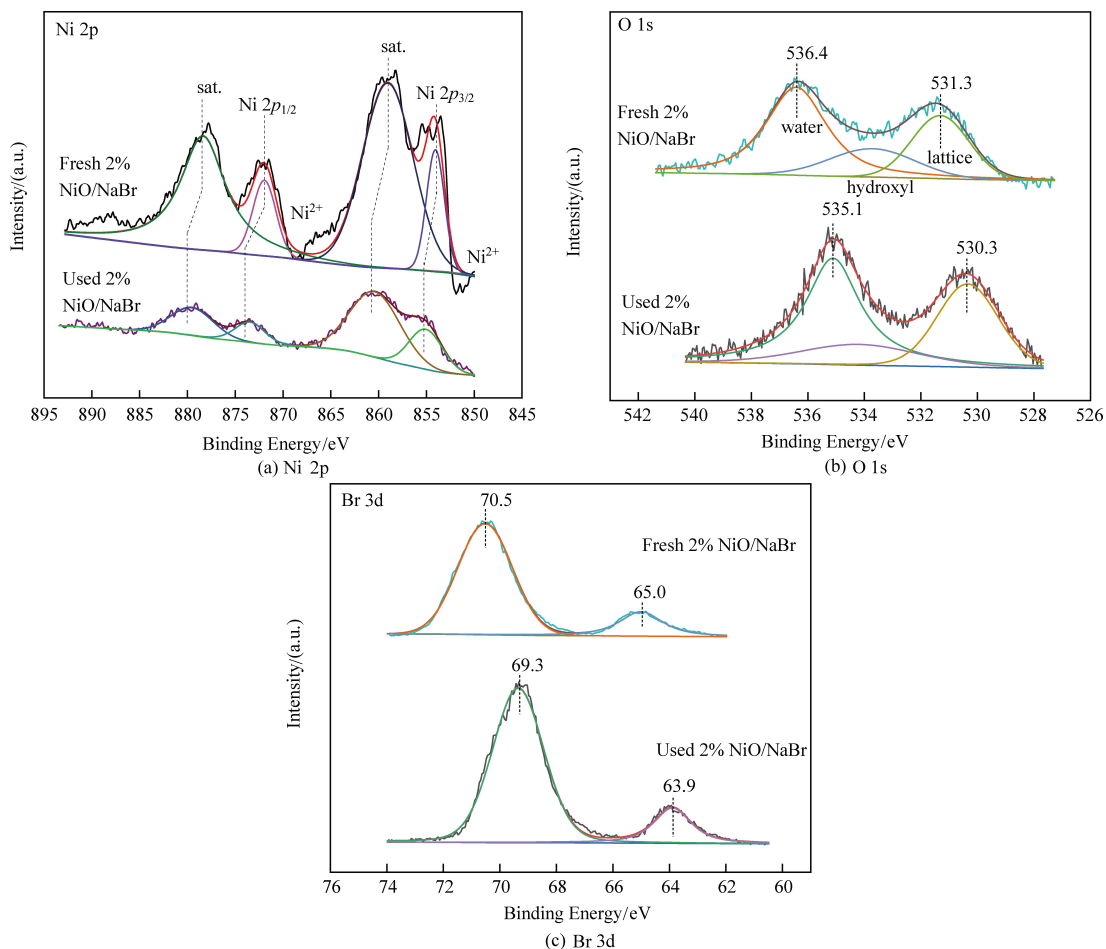


图 10 使用前后 2%NiO/NaBr 催化剂的 XPS 光谱

Fig.10 XPS spectra of fresh and used 2%NiO/NaBr catalyst

剂的 Ni 2p_{3/2} 的特征峰出现在结合能(简称 BE)为 854.1 eV 处, Ni 2p_{1/2} 的特征峰出现在 BE 为 871.9 eV 处^[36]。出现在 BE 为 859.2 eV 和 878.5 eV 的特征峰归属于卫星峰,这是由于存在 Ni³⁺ ↔ Ni²⁺ 的转变^[37-38]。使用后催化剂的 Ni 2p 特征峰的结合能比新鲜催化剂要高,峰面积也明显降低,这可能由于反应前后化学状态发生变化导致的。对于 Ni 2p_{3/2} 中的 Ni²⁺ 峰,据报道该峰的强度随缺陷浓度的增加而增加^[39]。与 NiO 的 XPS 谱图相比, NiO/NaBr 催化剂中 Ni 的位置略微移至较低的结合能处,发生这种变化的主要原因是由于表面上存在氧空位,这说明 NiO/NaBr 催化剂具有更优异的低温氧化性能。图 10(b) 显示了使用前后催化剂在 O 1s 区域的 XPS 光谱。新鲜催化剂的 XPS 曲线由三个主峰组成,在 531.3 eV 处的峰归属于晶格氧,在 533.2 eV 处较弱的峰归属于表面羟基,在 536.4 eV 处最强的峰归属于吸附水^[40]。使用后催化剂的三个峰的结合能比新鲜催化剂的要弱,吸附水峰的面积也明显增大,说明 NiO/NaBr 催化剂对水有一定的吸附能力。图 10(c) 显示了使用前后催化剂在 Br 3d 区域的 XPS 光谱。新鲜催化剂的 Br 3d 光谱图拟合到两个峰,分别出现在 BE 为 70.5 eV 和 65.0 eV 处。使用后催化剂的 Br 3d 特征峰的结合能明显后移,这可能是由于化学环境变化导致的。

3 结 论

采用超临界水热合成法制备的 1%~5% NiO/NaBr 催化剂均能高效蒸汽重整甲醛制氢,其中 2% NiO/NaBr 催化剂在 450 ℃ 时表现出较佳的制氢性能,得到接近 100% 的甲醛转化率及 104% 的 H₂ 选择性;使用后的催化剂一次再生后的制氢性能恢复到新鲜水平。XRD 分析表明,在 NiO/NaBr 催化剂蒸汽重整甲醛反应过程中,活性成分 NiO 还原为 Ni,不影响制氢性能。新奇的是,该系列 NiO/NaBr 催化剂的比表面积非常小,却具有高效的制氢性能,突破了小比表面催化剂难以获得高质量催化活性的局限,该催化剂蒸汽重整甲醛反应是表面快速反应的过程。NaBr 载体在此过程中起到了关键作用,不仅对甲醛具有很强的吸附作用并生成聚甲醛,还能与 NiO 发生强相互作用,进而提升了 NiO/NaBr 催化剂的低温氧化还原性质,促使催化剂具有高效的低温制氢活性。该研究不仅实现了重整催化剂的循环回收再生,也为

小比表面高活性催化剂的设计及其在有机催化中的应用拓宽了思路。

参考文献

- [1] Biyuan Liu, Jian Ji, Boge Zhang, et al. Catalytic ozonation of VOCs at low temperature: A comprehensive review [J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 422: 126847.
- [2] Zhuoran He, Xuemei Wang, Zhenhao Ling, et al. Contributions of different anthropogenic volatile organic compound sources to ozone formation at a receptor site in the Pearl River Delta region and its policy implications [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2019, 19 (13): 8801-8816.
- [3] Ning Wu, Zhongkai Yang, Yu Li, et al. Research progress in VOCs treatment technology [J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40 (2): 17-22.
- [4] Zhinian Li, Wenjuan Li, Rong Zhou, et al. Process-based VOCs source profiles and contributions to ozone formation in typical organic solvent-used industries in Hangzhou [J]. Aerosol and Air Quality Research, 2021, 21 (9): 210008.
- [5] Lilong Zhou, Baojian Zhang, Zhengjie Li, et al. Amorphous-microcrystal combined manganese oxides for efficiently catalytic combustion of VOCs [J]. Molecular Catalysis, 2020, 489: 110920.
- [6] Kun Yu, Jiang Deng, Yongjie Shen, et al. Efficient catalytic combustion of toluene at low temperature by tailoring surficial Pt⁰ and interfacial Pt-Al(OH)_x species [J]. iScience, 2021, 24 (6): 102689.
- [7] Xiaotian Mu, Honglei Ding, Weiguo Pan, et al. Research progress in catalytic oxidation of volatile organic compound acetone [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9 (4): 105650.
- [8] Lingli Zhu, Dekui Shen, Kaihong Luo. A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 389: 122102.
- [9] Dongdong Feng, Dawei Guo, Yu Zhang, et al. Functionalized construction of biochar with hierarchical pore structures and surface O-/N-containing groups for phenol adsorption [J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 410: 127707.
- [10] Yingjie Li, Haiyu Chang, Hui Yan, et al. Reversible absorption of volatile organic Compounds by switchable-hydrophilicity solvents: A case study of toluene with N, N-Dimethylcyclohexylamine [J]. ACS Omega, 2021, 6 (1): 253-264.
- [11] Hao Xu, Xiafan Xu, Liubiao Chen, et al. A novel cryogenic condensation system based on heat-driven refrigerator without power input for volatile organic compounds recovery [J]. Energy Conversion and Management, 2021, 238: 114157.
- [12] Xin Li, Jie Ma, Xiang Ling. Design and dynamic behaviour investigation of a novel VOC recovery system based on a deep condensation process [J]. Cryogenics, 2020, 107: 103060.

- [13] Qi Li, Fatang Li. Recent advances in surface and interface design of photocatalysts for the degradation of volatile organic compounds [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 284: 102275.
- [14] Yikuan Tian, Huachao Yang, Shenghao Wu, et al. High - performance water purification and desalination by solar - driven interfacial evaporation and photocatalytic VOC decomposition enabled by hierarchical TiO₂ - CuO nanoarchitecture [J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 46 (2): 1313-1326.
- [15] Wenjun Wang, Fawei Lin, Taicheng An, et al. Photocatalytic mineralization of indoor VOC mixtures over unique ternary TiO₂/C/MnO₂ with high adsorption selectivity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 425: 131678.
- [16] Shayingjia Tang, Xiaoliang Xu, Qiong Huang, et al. Research progress in biological methods for volatile organic compounds [J]. *Modern Chemical Industry*, 2012, 32 (10): 29-33.
- [17] Jiaqi Hou, Chengze Yu, Fanhua Meng, et al. Succession of the microbial community during the process of mechanical and biological pretreatment coupled with a bio-filter for removal of VOCs derived from domestic waste: A field study [J]. *RSC Advances*, 2021, 11 (63): 39924-39933.
- [18] Lili Lin, Wu Zhou, Rui Gao, et al. Low-temperature hydrogen production from water and methanol using Pt/ α -MoC catalysts [J]. *Nature*, 2017, 544 (7648): 80-83.
- [19] Mohammad Khodabandehloo, Afsanehsadat Larimi, Farhad Khorasheh. Comparative process modeling and techno - economic evaluation of renewable hydrogen production by glycerol reforming in aqueous and gaseous phases [J]. *Energy Conversion and Management*, 2020, 225: 113483.
- [20] Qiao Wang, Qing Zhou, Shuang An, et al. Effect of Fe on Co_xAl₃Fe_yO_{m $\pm$ 6} catalysts for hydrogen production by auto - thermal reforming of acetic acid [J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, 34 (8): 811-816.
- [21] Eugenio Meloni, Marco Martino, Vincenzo Palma. A short review on Ni based catalysts and related engineering issues for methane steam reforming [J]. *Catalysts*, 2020, 10 (3): 352.
- [22] Feiyue Fan, Qi Zhang, Hong Hou. A structured Cu-Based/ γ -Al₂O₃/Al multifunctional catalyst for steam reforming of dimethyl ether: Investigation on in - situ CO reduction strategy [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57 (6): 2426-2433.
- [23] Lin Chu, Sasa Gu, Qijie Jin, et al. Hydrogen production from formaldehyde steam reforming using recyclable NiO/NaF catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (53): 28752-28763.
- [24] Tarak Mondal, Kamal K Pant, Ajay K Dalai. Catalytic oxidative steam reforming of bio - ethanol for hydrogen production over Rh promoted Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40 (6): 2529-2544.
- [25] Qijie Jin, Yuesong Shen, Yi Cai, et al. Resource utilization of waste V₂O₅-based deNO_x catalysts for hydrogen production from formaldehyde and water via steam reforming [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 381: 120934.
- [26] Laura Santamaria, Aitor Arregi, Gartzten Lopez, et al. Effect of La₂O₃ promotion on a Ni/Al₂O₃ catalyst for H₂ production in the in-line biomass pyrolysis-reforming [J]. *Fuel*, 2020, 262: 116593.
- [27] M L Ang, J T Miller, Y Cui, et al. Bimetallic Ni-Cu alloy nanoparticles supported on silica for the water-gas shift reaction: activating surface hydroxyls via enhanced CO adsorption [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6 (10): 3394-3409.
- [28] Vijay Kumar Velisoju, Ganga Bhavani Peddakasu, Naresh Gutta, et al. Influence of support for Ru and water role on product selectivity in the vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone: Investigation by probe-adsorbed fourier transform infrared spectroscopy [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2018, 122 (34): 19670-19677.
- [29] Yuanyuan Wang, Chuanjia Jiang, Yao Le, et al. Hierarchical honeycomb-like Pt/NiFe-LDH/rGO nanocomposite with excellent formaldehyde decomposition activity [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 365: 378-388.
- [30] Satyapaul A Singh, Giridhar Madras. Sonochemical synthesis of Pt, Ru doped TiO₂ for methane reforming [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2016, 518: 102-114.
- [31] Shuying Huang, Xiaofeng Zhu, Bei Cheng, et al. Flexible nickel foam decorated with Pt/NiO nanoflakes with oxygen vacancies for enhanced catalytic formaldehyde oxidation at room temperature [J]. *Environmental Science: Nano*, 2017, 4 (11): 2215-2224.
- [32] Kaijin Huang, Lingcong Kong, Fangli Yuan, et al. In situ diffuse reflectance fourier transform infrared spectroscopy (DRIFTS) sStudy of formaldehyde adsorption and reactions on Pd-doped nano- γ -Fe₂O₃ films [J]. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67 (8): 930-939.
- [33] Bingye Xu, Jing Shang, Tong Zhu, et al. Heterogeneous reaction of formaldehyde on the surface of γ -Al₂O₃ particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45 (21): 3569-3575.
- [34] V Lochar. FT-IR study of methanol, formaldehyde and methyl formate adsorption on the surface of Mo/Sn oxide catalyst [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 309 (1): 33-36.
- [35] Ke Li, Ke Liu, Dejun Xu, et al. Lean methane oxidation over Co₃O₄/Ce_{0.75}Zr_{0.25} catalysts at low-temperature: Synergetic effect of catalysis and electric field [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 369: 660-671.
- [36] Shifu Chen, Sujuan Zhang, Wei Liu, et al. Preparation and activity evaluation of p - n junction photocatalyst NiO/TiO₂

[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155 (1-2): 320-326.

[37] F Djani, M Omari, A Martinez-Arias. Synthesis, characterization and catalytic properties of La (Ni, Fe) O₃ - NiO nanocomposites [J]. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2016, 78 (1): 1-10.

[38] N Russo, D Fino, G Saracco, et al. Promotion effect of Au on perovskite catalysts for the regeneration of diesel particulate filters [J]. Catalysis Today, 2008, 137 (2-4): 306-311.

[39] L Soriano, I Preda, A Gutierrez, et al. Surface effects in the Ni 2p x-ray photoemission spectra of NiO [J]. Physical Review B, 2007, 75 (23), 233417.

[40] Matthea A Peck, Marjorie A Langell. Comparison of nanoscaled and bulk NiO structural and environmental characteristics by XRD, XAFS, and XPS [J]. Chemistry Materials, 2012, 24 (23): 4483-4490.