餐厨废油基活性炭负载Ni-Cu双金属催化裂解餐厨废油制备氢气的研究

何卫东[1],郝松源[1],袁　红[1,2*]
(1.北方民族大学化学与化学工程学院,宁夏 银川 750021;
2.宁夏太阳能化学转化技术重点实验室,宁夏 银川 750021)

摘要:以餐厨废油模型化合物为原料制备活性炭(AC),并负载金属Ni、Cu组分制备系列催化剂,用于催化裂解餐厨废油模型化合物(MWCO)制取氢气和碳纳米管(CNTs)。通过ICP-OES、N_2-BET、XRD、H_2-TPR对催化剂进行结构和化学表征。研究了不同Ni和Cu质量分数催化剂、裂解温度、废油流量对产氢量的影响。结果表明,20% Ni-10% Cu/AC为催化剂时,反应活性最高,850℃时氢气瞬时体积分数可达41.1%,得到的CNTs产率最高为1 528%。CNTs主要为丝状多壁结构,且具有较高的氧化稳定性和石墨化程度。

关键词:氢能;碳纳米管;餐厨废油模型化合物
中图分类号:TQ645.1　　**文献标志码**:A　　**文章编号**:0253-4320(2022)07-0158-08
DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.07.031

Waste cooking oil-based activated carbon supported Ni-Cu bimetal catalysts for catalytic cracking of waste cooking oil to produce hydrogen

HE Wei-dong[1], *HAO Song-yuan*[1], *YUAN Hong*[1,2*]
(1.Chemical Science and Engineering College, North Minzu University, Yinchuan 750021, China;
2.Ningxia Key Laboratory of Solar Energy Chemical Conversion Technology, Yinchuan 750021, China)

Abstract:Activated carbon (AC) is prepared from model waste cooking oil compounds, and a series of catalysts are prepared by loading metal Ni and Cu components on the prepared AC, which are used to catalyze the decomposition of model waste cooking oil compounds (MWCO) to produce hydrogen and carbon nanotubes (CNTs). The structural and chemical characterization of the catalyst are carried out by means of ICP-OES, N_2-BET, XRD, H_2-TPR. The effects of the catalysts with different Ni and Cu contents, cracking temperature and waste cooking oil flow rate on hydrogen production are studied. It is indicated that the reaction activity reaches the highest when 20%Ni-10%Cu/AC is used as the catalyst, over which the instantaneous volume fraction of hydrogen can reach 41.1% at 850℃, and the yield of CNTs is up to 1 528%. CNTs obtained have filamentous multi-walled structure, and show a high oxidation stability and a high degree of graphitization.

Key words: hydrogen; carbon nanotubes; model compounds for waste cooking oil

氢能因清洁、可再生以及具有高能量密度被人们所关注[1],甲烷、乙醇裂解制氢的同时可获得碳纳米管或碳纤维。餐厨废油是每天固定产物的生活废弃物,中国每年生产约1 000万t[2]。其主要成分是多种脂肪酸甘油酯和部分游离脂肪酸,主要由碳(C)、氢(H)以及少量的氧(O)组成。若以餐厨废油取代甲烷作为原料制取氢气及碳纳米管,可以减少不可再生化石燃料的使用。

甲烷裂解制氢的催化剂多是负载型金属,使用的载体主要分为碳基和非碳基两大类。碳基催化剂尤其是采用价廉的碳材料为载体的催化剂受到研究者的关注。Muradov等[3]研究了在炭黑(BP2000)催化剂上分解甲烷,在950℃下,10 min时氢产率达42%,在炭黑(XC-72)催化剂上分解甲烷,在800℃下,10 min时氢产率达54%。

甲烷、乙醇催化裂解制氢的催化剂常用活性组分是Ni、Cu、Pd、Fe、Cr、Co、Mo、Pt、Rh等。Ashok等[4]在Al_2O_3上负载Ni-Cu活性组分分解甲烷,当只负载30% Ni/Al_2O_3时,在550℃下,20 min时氢产率达16 mmol/min·g-Ni。当改用Ni-Cu/Al_2O_3(质量比为60∶5∶10)时,在650℃下,20 min时氢产率达83 mmol/min·g-Ni。Kumar等[5]采用溶液燃烧合成

收稿日期:2021-07-14;**修回日期**:2022-05-13
基金项目:宁夏自然科学基金项目(2020AAC02027)
作者简介:何卫东(1996-),男,硕士研究生,研究方向为可再生能源,2753231274@qq.com;袁红(1972-),女,博士,教授,博士生导师,研究方向为可再生能源,通讯联系人,yuanhong@nun.edu.cn。

法合成了 Cu 和 Ni 基催化剂。研究了乙醇分解反应的催化活性和氢选择性。在 150℃下镍和铜催化剂分别具有 6% 和 0% 的 H_2 选择性。而在低温下,CuNi 双金属催化剂的氢选择性有了很大的提高,在 150℃下具有近 30% 的 H_2 选择性,在 200℃下最大值为 41%。

笔者以 MWCO 为原料制备活性炭载体,负载 Ni、Cu 活性组分催化裂解 MWCO,得到产品氢气的同时获得高附加值碳纳米材料(碳纳米管、碳纤维),不仅降低了原料成本,还一定程度上解决氢能源问题。

1　实验部分

1.1　实验材料

六水合硝酸镍($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$,99%)、三水合硝酸铜($Cu(NO_3)_2\cdot 3H_2O$,99%)、可溶性淀粉,AR,阿拉丁生产;硝酸(65%~68%),中国国药化学试剂有限公司生产;MWCO 是将 90 g 大豆油(平均分子质量为 910)和 5 g 动物脂肪(平均分子质量为 813)在 150℃下加热 5 h,然后向混合物中添加 5 g 油酸(分子质量为 282)制备而成。

1.2　活性炭载体的制备

取一定量的 MWCO,空气气氛中煅烧 6 h,得到一次处理油脂。将一次处理油脂与淀粉按质量比 1∶1混合,得到的混合物在 460℃、N_2 气氛中碳化 6 h 得到一次处理碳材料,再与 HNO_3(65%)按质量比 1∶3于 20℃下混合酸化 4 h,然后在 80℃下搅拌至黏糊状,之后在 120℃下干燥 8 h。将干燥过的样品在 800℃、N_2 气氛中煅烧 2 h,得到最终活性炭(AC)。

1.3　催化剂的制备

以 AC 为载体,采用沉淀法制备不同质量活性组分的催化剂 30% Ni/AC、20% Ni-10% Cu/AC、10% Ni-20% Cu/AC、30% Cu/AC。以制备 30% Ni/AC 为例,将 1.480 g $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ 溶解在 60 mL 去离子水中,加入 0.700 g AC 后,在 80℃下搅拌 4 h,之后在 120℃下干燥 8 h。干燥后的样品在 800℃、N_2 气氛中煅烧 6 h。

1.4　餐厨废油催化裂解

在内径 d=12 mm、长 L=560 mm 的固定床恒温反应区放置 1 g 制备的催化剂。在 N_2 气氛下(30 mL/min),固定床反应器以 8℃/min 速率升温到 650℃,切换为 H_2(40 mL/min),还原催化剂 2 h。催化剂还原反应结束后,切换为 N_2(30 mL/min),固定床反应器以 8℃/min 速率升温至反应温度(800、850、900℃),并以 0.02 mL/min 速率通入 MWCO 进行反应。反应 5 min 后,产生的气体冷却后由气相色谱仪(GC-7820)在线检测。

该气相色谱仪配有热导池 TCD 检测器(5A 分子筛填充,4 mm×1 m)和氢火焰 FID 检测器(天然气专用柱 4 mm×4 m)。其以高纯 Ar(99.999%)为载气,通过 TCD 检测器检测 H_2、CO、CH_4 以及 CO_2 的峰值;通过 FID 检测器检测 C_2 以上烷烃、烯烃气体(C_{2+})的峰值。2 个检测器对应的温度条件如下,TCD 检测器:柱箱温度为 100℃,检测温度为 120℃;FID 检测器:柱箱温度为 100℃,检测温度为 200℃。从气相色谱检测气体产物的瞬时体积分数。气体产物体积分数(Content)的计算式如下:

$$\text{Content}_i(\%) = (n_i/n_{tot}) \times 100\% \quad (1)$$

其中:n_i 为产品 i 的瞬时体积分数,%;n_{tot} 为在检测器中检测到的所有产品的瞬时体积分数,%。

2　结果与讨论

2.1　催化剂的 ICP-OES 分析

由 ICP 测定的催化剂中 Ni 和 Cu 金属的元素的质量分数如表 1 所示,其测试结果与理论值相差很小。

表 1　Ni-Cu/AC(ICP-OES)化学组成

催化剂	w(Ni)/%	w(Cu)/%	w(总计)/%
30% Ni/C	30.6	—	30.6
20% Ni-10% Cu/C	20.8	10.6	31.4
10% Ni-20% Cu/C	10.1	20.2	30.3
30% Cu/C	—	30.4	30.4

2.2　比表面积及孔径分析

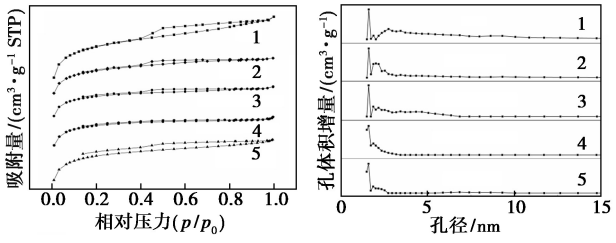
催化剂的比表面积和孔隙特性如表 2 所示。AC 表现出最大的比表面积(717 m^2/g)和孔体积(0.384 cm^3/g),其平均孔径为 2.14 nm。高于 Feng 等[6]以生物油 bio-oil 为原料,以木醋 wood vinegar 进行活化制备的活性炭,其比表面积为 384.35 m^2/g。也高于 Higai 等[7]以椰子壳为原料、氯硫酸(AC400SCl)处理后制备的活性炭,其比表面积为 659 m^2/g。高比表面积有利于金属在 AC 内表面和孔道的分散。AC 负载金属 Ni、Cu 之后比表面积和孔隙体积均明显减小。当负载 30% Ni 时,催化剂的比表面积和孔隙体积分别降低了 273 m^2/g 和 0.145 cm^3/g。这是由于负载的金属颗粒堵塞了载

体的部分孔道。当部分 Ni 被 Cu 替代,且随着 Cu 质量分数的增加,催化剂的比表面积和孔隙体积继续减小。说明 Cu 的掺入提高了金属粒子在载体上的分散性,促使金属对载体的孔道的覆盖和堵塞。Rogatis 等[8]研究了以 Ni_xCu_y/Al_2O_3 为催化剂的甲醇和乙醇蒸汽重整反应,发现 Al_2O_3 载体上负载 Ni/Cu 金属后比表面积均减小。这是由于 Ni/Cu 颗粒在金属沉浸的过程中堵塞 Al_2O_3 的孔隙。

表 2 催化剂的 BET 比表面积和孔隙率特性

催化剂	比表面积/($m^2 \cdot g^{-1}$)	孔容/($cm^3 \cdot g^{-1}$)	孔径/nm
AC	717	0.384	2.14
30% Ni/AC	444	0.239	2.14
20% Ni-10% Cu/AC	419	0.228	2.15
10% Ni-20% Cu/AC	380	0.207	2.18
30% Cu/AC	366	0.206	2.26

AC 及 AC 负载 Ni、Cu 金属的催化剂的氮的吸附-脱附等温线如图 1(a)所示。由图 1(a)中可以看出,该吸附-脱附等温线均为Ⅳ型,并出现 H4 型滞后环[9-10],在物理吸附等温线的多层范围内出现的滞后环通常与介孔结构中的毛细管缩合有关。说明 AC 及负载 Ni、Cu 催化剂都存在介孔结构。此外,除了 AC,其他样品的等温曲线均不封闭,这是由于部分金属组分被分散在 AC 载体孔道中,形成类似于墨水瓶状的小孔孔道而导致。AC 以及 AC 负载 Ni、Cu 金属的催化剂的孔径分布曲线如图 1(b)所示。由图 1(b)中可以看出,AC 的孔径集中出现在 1.5~2.4 nm,当负载金属后催化剂的孔径分布集中在 1.5~2.7 nm。催化剂的 BET 比表面积和孔隙率特性如表 2 所示。由表 2 中可以看出,AC 的平均孔径为 2.14 nm,随着 Cu 质量分数从 0 增加到 30%,催化剂的平均孔径从 2.14 nm 增加到 2.26 nm。这



(a)氮吸附-脱附等温线 (b)孔径分布曲线

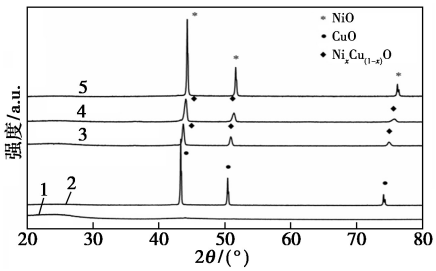
1—AC;2—30% Ni/AC;3—20% Ni-10% Cu/AC;
4—10% Ni-20% Cu/AC;5—30% Cu/AC

图 1 催化剂的氮吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

是由于 Cu 的加入对 Ni 起到更好的分散作用,使得金属颗粒覆盖了部分孔径较小的孔,导致平均孔径增加。

2.3 XRD 分析

AC 和催化剂的广角 XRD 图谱如图 2 所示。由图 2 中可以看出,AC 在 20~30°有微弱且宽的衍射峰,表明 AC 是无定形的。30% Ni/AC 在 2θ 为 44.28、51.64、76.17°处的峰均与具有面心立方结构的 NiO 相关。30% Cu/AC 在 2θ 为 43.3、50.42、74.3°的衍射峰与 CuO 相关。20% Ni-10% Cu/AC 和 10% Ni-20% Cu/AC 的衍射峰都位于 NiO 和 CuO 的衍射峰之间,形成了具有立方结构的 $Ni_xCu_{1-x}O$ 物质[11]。Rogatis 等[8]以 Al_2O_3 为载体负载 Ni、Cu 金属制备 Ni(x%)Cu(y%)/Al_2O_3 催化剂,$Ni_xCu_{1-x}O$ 相的衍射峰位于 NiO 和 CuO 的衍射峰之间,这是 $Ni_xCu_{1-x}O$ 固体立方结构物质的形成。Reza Mehrani 等[12]采用微乳液技术制备 Ni-Cu/γ-Al_2O_3 催化剂,还原后 Ni-Cu 金属相的 XRD 图显示的衍射峰均位于金属 Ni、Cu 的衍射峰之间,表明 Ni-Cu 合金的形成。



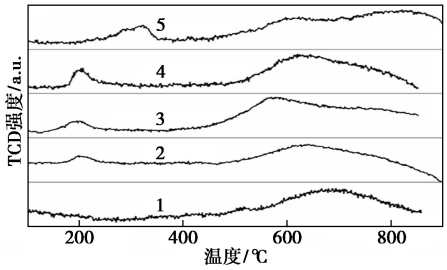
1—AC;2—30% Cu/AC;3—10% Ni-20% Cu/AC;
4—20% Ni-10% Cu/AC;5—30% Ni/AC

图 2 催化剂的 XRD 谱图

2.4 程序升温还原(H_2-TPR)

催化剂和 AC 的 TPR 图谱如图 3 所示,所有催化剂表现出相似的还原曲线。由图 3 中可以看出,AC 的还原曲线中,在 500℃后出现强和宽的峰,这是由于 AC 还原为 CH_4($C + H_2 \longrightarrow CH_4$)。Ren 等[13]将活性炭与硝酸铜浸渍,真空加热制备 Cu/AC 催化剂,并进行 H_2-TPR 处理,在 400~800℃之间同样出现强和宽的峰。所有负载金属的催化剂的还原曲线中均出现 2 个峰,其中,500℃后出现的峰均是 AC 还原峰。30% Cu/AC 的还原曲线在 200℃的峰是 CuO 还原峰,30% Ni/AC 的还原曲线在 320℃的峰是 NiO 还原峰,因此,CuO 比 NiO 更容易还原。20% Ni-10% Cu/AC 和 10% Ni-20% Cu/AC 的还

原曲线中,在 200~500℃之间均出现 1 个还原峰,是 $Ni_xCu_{1-x}O$ 的还原峰,其还原温度更接近 CuO 的还原温度,这是由于 CuO 组分被还原成金属 Cu 之后,对 NiO 组分的还原温度起到了降低作用,氢分子由金属 Cu 解离成氢原子之后,快速地扩散到相邻的 NiO 组分表面,使得 NiO 组分更容易被还原[14]。



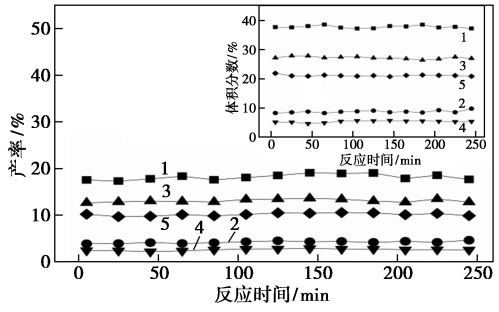
1—AC;2—30% Cu/AC;3—10% Ni-20% Cu/AC;
4—20% Ni-10% Cu/AC;5—30% Ni/AC

图 3　样品的 H_2-TPR 曲线

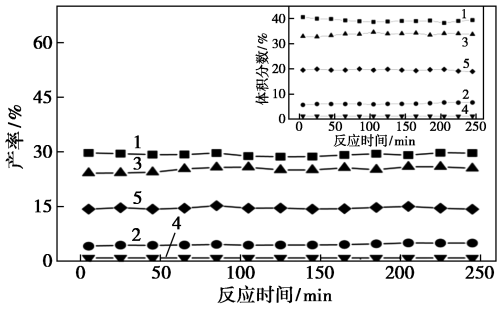
3　催化裂解 MWCO 制氢及 CNTs

3.1　空白实验

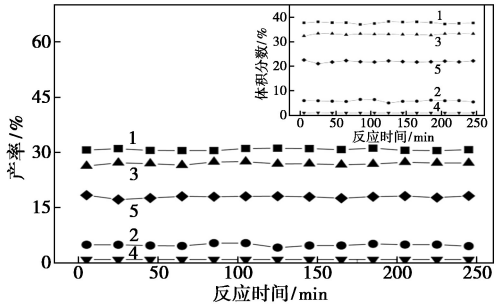
MWCO 的裂解反应的主要气相产物有 H_2、CO、CH_4、CO_2 以及 C_{2+}(C_nH_m 的碳氢化合物,$n \geqslant 2$)。900℃下,不同进料流量下 MWCO 无催化剂分解反应情况如图 4 所示。由图 4 结合本课题组 Liu[15] 在 800、850℃未使用催化剂的空白实验数据发现,MWCO 进料流量为 0.02 mL/min,反应温度从 800℃增加到 900℃时,H_2 的瞬时体积分数由 9.5% 增加到 17.3%;H_2 的体积分数由 17.3% 增加到 38.5%。烃类脱氢反应是吸热反应,因此升高温度有利于增加 H_2 的瞬时体积分数,当反应温度不变时,随着反应时间的增加,各气体的瞬时体积分数变化不明显,这是由于没有催化剂的参与,不存在催化剂失活,因此,产物气体体积分数没有明显变化。



(a)0.02 mL/min



(b)0.04 mL/min



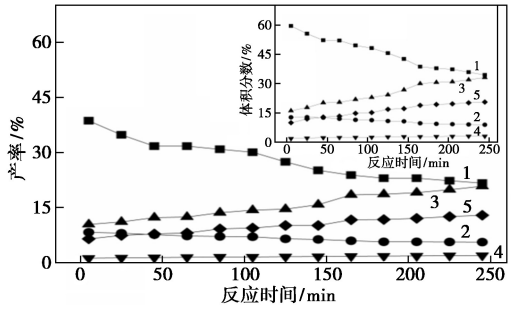
(c)0.06 mL/min

1—H_2;2—CO;3—CH_4;4—CO_2;5—C_{2+}

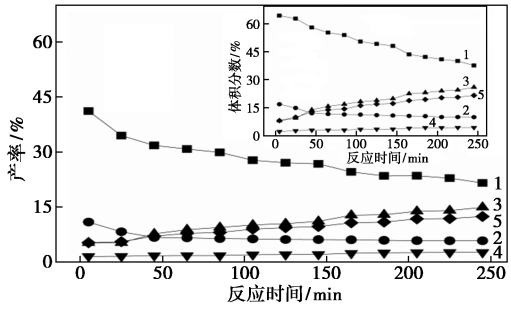
图 4　900℃下不同进料流量下 MWCO 无催化剂分解反应情况

3.2　催化剂对 MWCO 催化裂解反应的影响

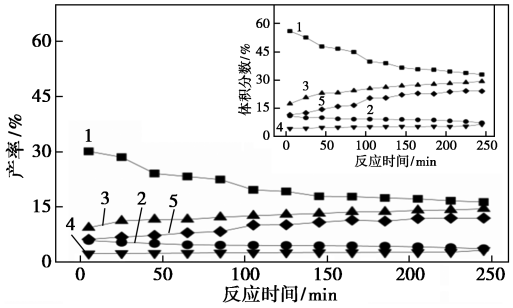
850℃下催化剂对 MWCO 催化裂解反应的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出,催化剂存在时,氢气产量有明显的提高。30% Ni/AC 催化反应 5 min,H_2 的瞬时体积分数可达 38.6%,然而,随着反应的进行,氢气瞬时体积分数显著下降,245 min 时降低到 21.6%,这是由于催化剂的烧结和表面积碳所致。20% Ni-10% Cu/AC 催化反应 5 min 时,H_2 的



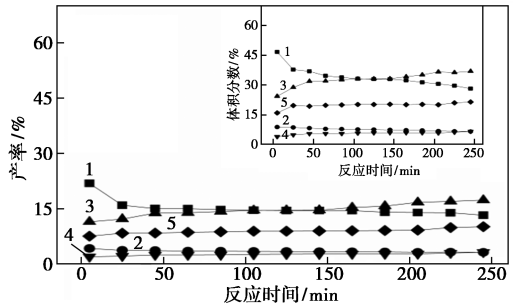
(a)30% Ni/AC



(b)20% Ni-10% Cu/AC



(c)10% Ni-20% Cu/AC



(d)30% Cu/AC

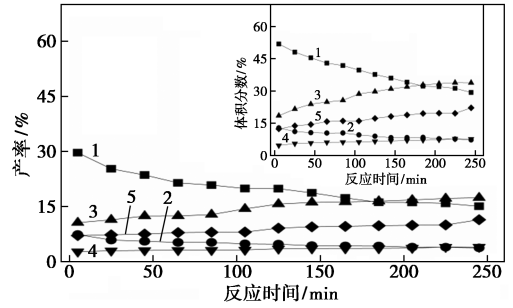
1—H_2;2—CO;3—CH_4;4—CO_2;5—C_{2+}

图 5　不同催化剂对 MWCO 催化裂化的影响

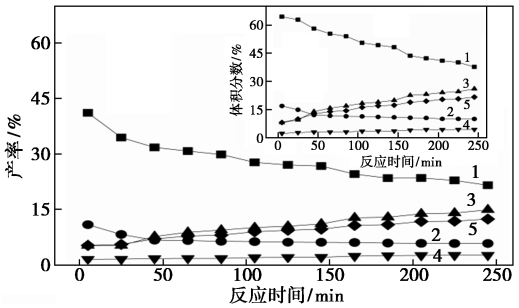
瞬时体积分数为 41.1%,随着反应的进行,氢气瞬时体积分数也下降,245 min 时降到 21.5%。但 20% Ni-10% Cu/AC 表现出更好的催化效果。

3.3　温度对 MWCO 催化裂解反应的影响

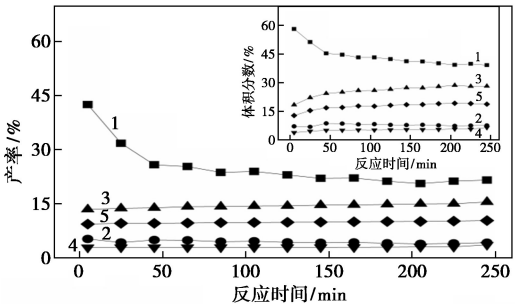
温度对 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂 MWCO 催化裂化的影响如图 6 所示。由图 6 中可以看出,升高温度有利于 H_2 的产出,这与无催化剂空白实验



(a)800℃



(b)850℃



(c)900℃

1—H_2;2—CO;3—CH_4;4—CO_2;5—C_{2+}

图 6　温度对 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂 MWCO 催化裂化的影响

结果相近。然而,相比空白实验结果不难发现,裂解温度高于 850℃尤其是 900℃时,催化剂的活性衰减较快,在 125 min 时基本失去催化活性。MWCO 的裂解制氢反应产物有 H_2、CO、CH_4、CO_2、C_{2+}以及固体碳,其中,C_{2+}中主要是 C_2H_6、C_2H_4。MWCO 裂解制氢主要发生的反应如下:

$$MWCO \xrightarrow{} C_{2+} + CH_4 + H_2 + CO + CO_2 + C + H_2O \quad (1)$$

$$C_2H_6 \xrightarrow{} C_2H_4 + H_2 \quad + 136.3\ kJ/mol \quad (2)$$

$$2C_2H_6 \xrightarrow{} C_2H_4 + 2CH_4 \quad + 71.1\ kJ/mol \quad (3)$$

$$CH_4 \xrightarrow{} C + 2H_2 \quad + 74.9\ kJ/mol \quad (4)$$

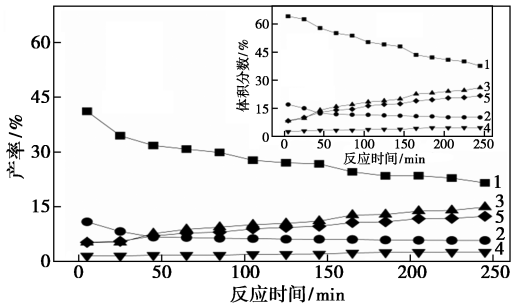
$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{} CO + 3H_2 \quad + 206\ kJ/mol \quad (5)$$

$$CO_2 + C(s) \xrightarrow{} 2CO \quad + 172.4\ kJ/mol \quad (6)$$

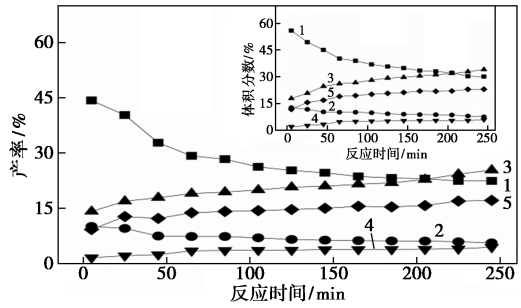
甲烷裂解反应[式(4)]产生碳产物,该反应在反应温度范围(800~900℃),该反应过程吸热量不高,因此,提高温度有利于该反应的进行,由此,造成催化剂表面碳产物量增加,使得催化剂失活加快。

3.4　不同原料流量对催化裂解 MWCO 反应的影响

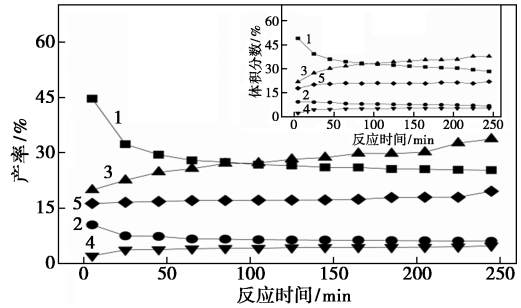
850℃下,进料流速对 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂 MWCO 催化裂化的影响如图 7 所示。由图 7 中可以看出,随着 MWCO 进料量由 0.02 mL/min 增加到 0.06 mL/min,H_2 初始瞬时体积分数轻微增加,从 41.1%增加到 44.6%,此外,CH_4、C_{2+}的气体



(a)0.02 mL/min



(b)0.04 mL/min



(c)0.06 mL/min

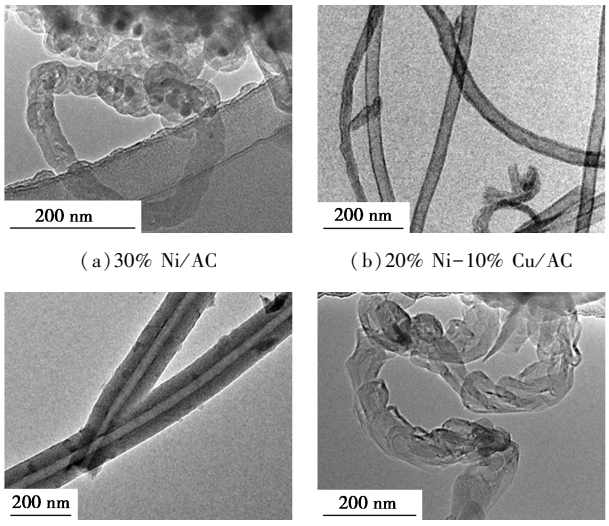
1—H_2;2—CO;3—CH_4;4—CO_2;5—C_{2+}

图 7　进料流速对 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂 MWCO 催化裂化的影响

体积分数有所升高,尤其是 CH_4 的瞬时气体体积分数明显升高。无催化剂时,随着 MWCO 进料量的增加,CH_4、C_{2+}的气体体积分数有所升高,尤其是 CH_4 的瞬时气体体积分数明显升高,由此判断催化剂的存在更利于脱氢反应的进行。

3.5　碳纳米管的 TEM 分析

850℃下不同催化剂上沉默 CNTs 的 TEM 图如图 8 所示。从图 8 中可以看出,MWCO 裂解反应中产生的碳产物大部分为具有中空结构的碳纳米管,直径在 40~130 nm 之间,且其内部和顶端含有 Ni、Cu 金属颗粒,表明存在底端生长和尖端生长 2 种碳生长机制[16]。在尖端生长机制中,活性金属组分与载体的相互作用给 CNTs 的生长提供了基础。然而,镍铜金属颗粒被包裹进碳的内部,也是催化剂活性组分失活的一个关键因素[17]。在 30% Cu/AC 催化剂上沉积的 CNTs 表现出竹节状,这是部分 Cu 金属变成了准液态导致。Zhang 等[18]用共沉淀法制备 Ni-Cu-alumina 催化剂,直接分解甲烷制备氢气和纳米碳,在高温下,催化剂很容易处于准液态,被切割成小颗粒,并被封装在碳层中,碳层出现不规则的竹节状碳纳米管。值得注意的是,在 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂上沉积了一些直径较小、长度较长的 CNTs。从图 8(a)中可以看出,碳产品中存在多壁碳纳米管。



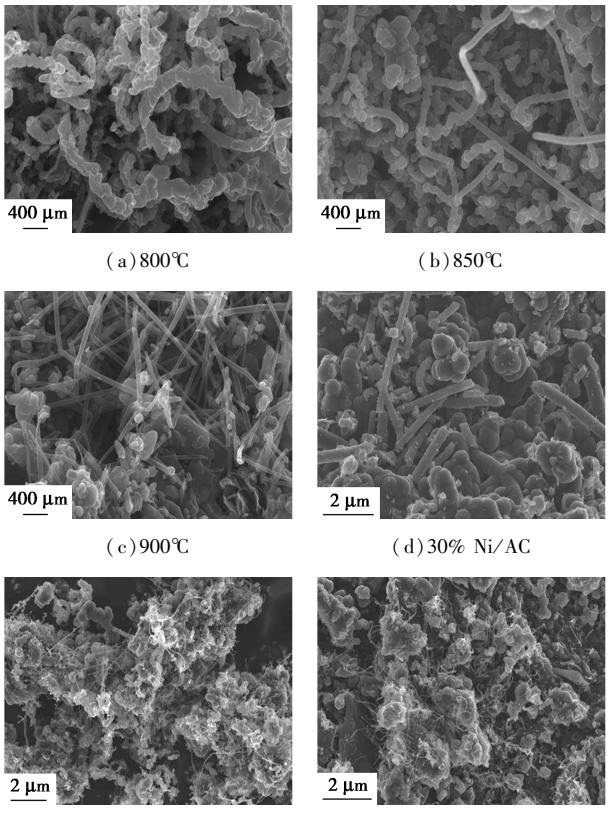
(a)30% Ni/AC　(b)20% Ni-10% Cu/AC

(c)10% Ni-20% Cu/AC　(d)30% Cu/AC

图 8　850℃下不同催化剂上沉默 CNTs 的 TEM 图

3.6　碳纳米管的 SEM 分析

不同温度下 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂及 850℃下不同催化剂上沉默 CNTs 的 SEM 图如图 9 所示。



(a)800℃　(b)850℃

(c)900℃　(d)30% Ni/AC

(e)10% Ni-20% Cu/AC　(f)30% Cu/AC

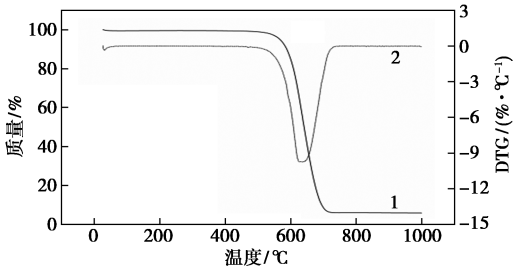
图 9　不同温度下 20% Ni-10% Cu/AC 催化剂及 850℃下不同催化剂上沉积 CNTs 的 SEM 图

从图 9 中可以看出,催化剂上沉积的 CNTs 大

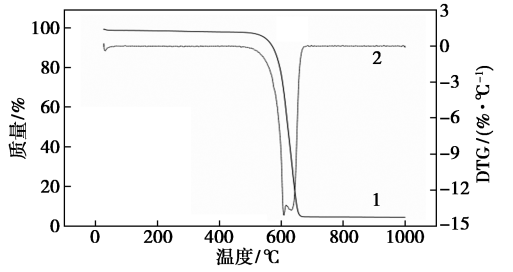
部分都是丝状的,其生长方向是随机的、互相交织。随着裂解温度的升高,CNTs 的直径减小,而且越来越平直。这是由于 Cu 的加入使得催化剂温度越高越容易呈现准液态,导致催化剂更容易被切割成小颗粒,进而被碳层包裹,使得催化剂的各向异性减弱,其上沉积的 CNTs 也更平直[19]。

3.7 碳纳米管的 TG/TGA 分析

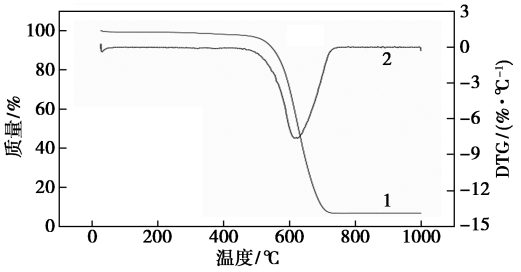
850℃下不同催化剂上沉积碳的 TGA/DTG 谱图如图 10 所示。由图 10 中可以看出,低于 500℃时没有明显的失重,在 500~700℃之间所有样品都显示出明显的失重,这是由于碳被氧化,而且是单步降解,表明 CNTs 纯度很高,非晶态碳质量分数极低[20-21]。根据碳收率%=(氧化失重%/氧化后剩余残渣重量%)×100%得到碳收率分别为 1 165%、1 528%、974%和 963%。



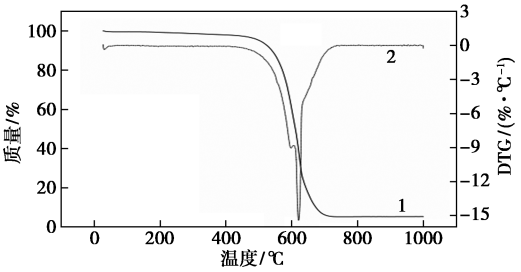
(a)30% Ni/AC



(b)20% Ni-10% Cu/AC



(c)10% Ni-20% Cu/AC



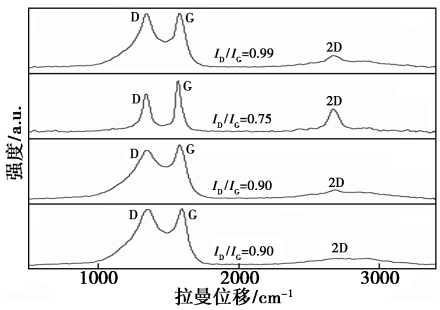
(d)30% Cu/AC

1—TG;2—DTG

图 10 不同催化剂上纳米炭的 TG 和 DTG 谱图

3.8 碳纳米管的 Raman spectra 分析

CNTs 沉积在不同催化剂上的拉曼光谱如图 11 所示。由图 11 中可以看出,1 340 cm^{-1}处对应的是 D 带,是由于 CNTs 的无序度和结构缺陷造成。在 1 575 cm^{-1}处出现的 G 带表明结晶性石墨的存在[22],在 2 680 cm^{-1}处出现 2D 带,证实了高纯度 CNTs 的存在[23-24]。此外,CNTs 的 I_D/I_G 值都小于 1,表明所有的 CNTs 都具有良好的结晶度和石墨化程度[25]。



1—30% Ni/AC;2—20% Ni-10% Cu/AC;
3—10% Ni-20% Cu/AC;4—30% Cu/AC

图 11 CNTs 沉积在不同催化剂上的拉曼光谱

4 结论

以餐厨废油模型化合物为原料制备活性炭,以其为载体制备 30% Ni/AC、20% Ni-10% Cu/AC、10% Ni-20% Cu/AC、30% Cu/AC 催化剂,用于催化裂解餐厨废油模型化合物制取氢气以及碳纳米管。其中 20% Ni-10% Cu/AC 为催化剂时裂解餐厨废油反应表现出最高的活性,850℃时氢气的瞬时体积分数为 41.1%。结果表明,Cu 本身对催化裂解 MWCO 没有催化效果,仅对 Ni 催化剂活性位点进行了有效的稀释,增加了活性位点与 MWCO 的接触。催化剂的 XRD 和 TPR 分析结果表明,双金属催化剂中形成了具有立方结构的 $Ni_xCu_{1-x}O$ 物质;Cu 的加入降低了催化剂的还原温度。通过 TG/TGA 和 Raman spectra 分析,证实了收集到的 CNTs 具有高的纯度和高的石墨程度。

参考文献

[1] Nikolaidis P, Poullikkas A. A comparative overview of hydrogen production processes[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2017, 67: 597-611.

[2] Chen C, Sun N, Li D, *et al*. Optimization and characterization of biosurfactant production from kitchen waste oil using Pseudomonas aeruginosa[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 2018, 25(15): 14934-14943.

[3] Muradov N. Hydrogen via methane decomposition: An application for decarbonization of fossil fuels[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2001, 26(11): 1165-1175.

[4] Ashok J, Subrahmanyam M, Venugopal A. Development of methane decomposition catalysts for CO_x-free hydrogen[J]. Catalysis Surveys from Asia, 2008, 12(3): 229-237.

[5] Cross A, Miller J T, Danghyan V, *et al*. Highly active and stable Ni-Cu supported catalysts prepared by combustion synthesis for hydrogen production from ethanol[J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 572: 124-133.

[6] Higai D, Lee C, Lang J, *et al*. Saccharification of cellulose using biomass-derived activated carbon-based solid acid catalysts[J]. Fuel Processing Technology, 2021, 215: 106738.

[7] Feng P, J Li, Wang H, *et al*. Biomass-based activated carbon and activators: Preparation of activated carbon from corncob by chemical activation with biomass pyrolysis liquids[J]. ACS Omega, 2020, 5(37): 24064-24072.

[8] Rogatis L D, Montini T, Lorenzut B, *et al*. Ni_xCu_y/Al_2O_3 based catalysts for hydrogen production[J]. Energy & Environmental Science, 2008, 1(4): 501-509.

[9] Awadallah A E, Aboul-Enein A A. Catalytic decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon nanotubes over Co-W/MgO catalysts[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2015, 24(3): 299-306.

[10] Leofanti G, Padovan M, Tozzola G, *et al*. Surface area and pore texture of catalysts[J]. Catalysis Today, 1998, 41(1): 207-219.

[11] Jiamao, Dong, Liang, *et al*. High-loaded Ni[sbnd]Cu[sbnd]SiO_2 catalysts for methane decomposition to prepare hydrogen and carbon filaments[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(28): 12038-12048.

[12] Mehrani R, Barati M, Tavasoli A, *et al*. Hydrogen production via supercritical water gasification of bagasse using Ni-Cu/γ-Al_2O_3 nanocatalysts[J]. Environmental Technology, 2014, 36(10): 1265-1272.

[13] Ren J, Yang L L, Wang D L. Oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate over Cu/AC catalysts prepared by microwave irradiation[J]. Asian Journal of Chemistry: An International Quarterly Research Journal of Chemistry, 2015, 27(4): 1381-1387.

[14] Ashok J, Reddy P S, Raju G, *et al*. Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon Nanofibers over NiCuSiO$_2$ Catalysts[J]. Energy Fuels, 2009, 23(1): 5.

[15] Liu W, Yuan H. Simultaneous production of hydrogen and carbon nanotubes from cracking of a waste cooking oil model compound over Ni-Co/SBA-15 catalysts[J]. International Journal of Energy Research, 2020, 44(14): 11564-11582.

[16] Fakeeha A H, Khan W U, Al-Fatesh A S, *et al*. Production of hydrogen from methane over lanthanum supported bimetallic catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(19): 8193-8198.

[17] Yi, Shen, Aik, *et al*. Synthesis of Ni and Ni-Cu supported on carbon nanotubes for hydrogen and carbon production by catalytic decomposition of methane[J]. Applied Catalysis B Environmental An International Journal Devoted to Catalytic Science & Its Applications, 2015, 164: 61-69.

[18] Zhang L X. Production of CO_x-free hydrogen and nanocarbon by direct decomposition of undiluted methane on Ni-Cu-alumina catalysts[J]. Applied Catalysis A: General, 2004, 269(1): 179-186.

[19] Saraswat S K, Pant K K. Synthesis of hydrogen and carbon nanotubes over copper promoted Ni/SiO_2 catalyst by thermocatalytic decomposition of methane[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2013, 13: 52-59.

[20] Saraswat S K, Pant K K. Ni-Cu-Zn/MCM-22 catalysts for simultaneous production of hydrogen and multiwall carbon nanotubes via thermo-catalytic decomposition of methane[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(21): 13352-13360.

[21] Palacio R, Gallego J, Gabelica Z, *et al*. Decomposition of ethanol into H_2-rich gas and carbon nanotubes over Ni, Co and Fe supported on SBA-15 and Aerosil[J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 504: 642-6523.

[22] Awadallah A E, Aboul-Enein A A, El-Desouki D S, *et al*. Catalytic thermal decomposition of methane to CO_x-free hydrogen and carbon nanotubes over MgO supported bimetallic group Ⅷ catalysts[J]. Applied Surface Science, 2014, 296: 100-107.

[23] Michalska-Domanska M, Norek M, Jozwik P, *et al*. Catalytic stability and surface analysis of microcrystalline Ni_3Al thin foils in methanol decomposition[J]. Applied Surface Science, 2014, 293: 169-176.

[24] Dileo R A, Landi B J, Raffaelle R P. Purity assessment of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy[J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(6): 64307-64309.

[25] Awadallah A E, Aboul-Enein A A, Aboul-Gheit A K. Various nickel doping in commercial Ni-Mo/Al_2O_3 as catalysts for natural gas decomposition to CO_x-free hydrogen production[J]. Renewable Energy, 2013, 57: 671-678.■