

介孔 CoFe/CeO₂ 催化剂 CO₂ 与甘油干重整 制合成气的实验研究

王亚东¹, 吴凯¹, 任瑞佳¹, 王子龙¹,
豆斌林¹, 李蔚², 张华¹

(1. 上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093; 2. 浙江大学 能源工程学院, 杭州 310007)

摘要: 利用生物柴油副产物甘油和 CO₂ 干重整制取高附加值合成气, 关键是高性能催化剂的选择和研究。通过胶体溶液燃烧法制备了 CoFe/CeO₂ 催化剂, 在固定床反应器中, 温度范围 650~800 °C 条件下, 研究了 CO₂ 与甘油干重整过程中的催化活性和稳定性。结果表明, 胶体溶液燃烧法制备的 CoFe/CeO₂ 催化剂具有典型的介孔结构, 比表面积为 33.4~40.8 m²/g, 表现出了活性组分 Co-Fe 与载体 CeO₂ 较强的相互作用。7CoFeCe 显示出了较好的干重整催化性能, 750 °C 下甘油转化率达 84.8%, CO₂ 转化率达 19.9%。随着温度的升高, CO₂ 转化率提高, 在 800 °C 下, CO₂ 转化率达到 30.3%, 表明高温有利于逆水汽变换反应。稳定性实验表明, 介孔 CoFe/CeO₂ 催化剂具有较好的干重整稳定性。

关键词: 甘油干重整; 胶体溶液燃烧法; CO₂ 利用; 介孔 CoFe/CeO₂ 催化剂; 合成气制备
中图分类号: F 830 **文献标志码:** A

Experimental study on dry reforming of CO₂ and glycerol to syngas over mesoporous CoFe/CeO₂ catalysts

WANG Yadong¹, WU Kai¹, REN Ruijia¹, WANG Zilong¹, DOU Binlin¹, LI Wei², ZHANG Hua¹

(1. School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;
2. College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310007, China)

Abstract: The selection and research of high performance catalyst is the key to producing high value-added syngas from biodiesel by-product glycerol and CO₂ dry reforming. CoFe/CeO₂ catalyst was prepared by colloidal solution combustion method, and the catalytic activity and stability of dry reforming of CO₂ and glycerol were studied in a fixed-bed reactor at a temperature range of 650~800 °C. The results showed that the CoFe/CeO₂ catalyst prepared by the colloidal solution combustion method had a typical mesoporous structure with a specific surface area of 33.4~40.8 m²/g, showing a strong interaction between the active component Co-Fe and the support CeO₂. 7CoFeCe showed good catalytic performance for dry reforming. The conversion of glycerol at 750 °C was 84.8%, and the CO₂

收稿日期: 2023-02-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51876130)

第一作者: 王亚东(1997-), 男, 硕士研究生。研究方向: 干重整制氢。E-mail: 1625926565@qq.com

通信作者: 豆斌林(1971-), 男, 教授。研究方向: 生物质重整制氢。E-mail: bldou@usst.edu.cn

conversion was 19.9%. The CO_2 conversion increased with the increase in temperature, and the maximum conversion of CO_2 at 800 °C was 30.3%. It showed that the high temperature was conducive to the reverse water gas shift reaction. The stability experiment showed that the mesoporous CoFe/CeO_2 catalyst had good dry reforming stability.

Keywords: *glycerol dry reforming; colloid solution combustion method; CO_2 utilization; mesoporous CoFe/CeO_2 catalysts; synthesis gas preparation*

工业生产中过度使用传统化石能源导致的 CO_2 排放问题已引起国际社会的高度重视。目前在双碳目标背景下, CO_2 捕集与利用已是国内外的研究热点, 干重整作为在现有技术条件下利用 CO_2 制备高附加值化学品较为成熟的方法^[1], 也引起了广泛关注。同时, 使用生物柴油副产物甘油作为干重整的原料将进一步提高该技术的经济性。截至 2020 年, 甘油的累计供应量已达到约 3×10^6 t, 而需求量仍低于约 5×10^5 t^[2]。通过干重整技术将多余的甘油转化为高附加值合成气, 可以降低生物柴油的生产成本。

干重整的关键技术问题是如何提高催化剂的活性和稳定性, Rh, Ru, Pt 和 Re 等贵金属在碳氢化合物干重整中具有高活性和耐积碳性, 但由于贵金属的经济限制和资源局限, 有必要研究开发低价过渡金属干重整催化剂^[3]。Ni 基干重整催化剂已被广泛研究。吴兴亮等^[4]制备了掺杂氧化镧(La_2O_3)的双孔 Ni 基催化剂, 掺杂少量 La_2O_3 的催化剂具备较好的双孔结构, 且催化性能显著提升。李晓东等^[5]制备了 Ni/Mo/MgAl(O)复合氧化物催化剂, 研究表明, 较高的比表面积、较强的金属与载体作用、适量的碱性位点是催化剂具有较好的催化活性和较强抗积碳能力的原因。然而, 由于 Ni 金属的易烧结和反应过程中大量积碳的生成, Ni 基催化剂通常会严重失活, 稳定性较差。与 Ni 基干重整催化剂相比, Co 基干重整催化剂研究较少, Abasaed 等^[6]研究了 ZrO_2 负载的 Co 基催化剂对甲烷干重整制氢的催化性能, 发现该催化剂表现出优异的氢气产率(75.8%), 并且只有少量的碳沉积。在本课题组先前的研究中, CeO_2 被认为是一种极具开发潜力的催化材料, 其高浓度的活性晶格氧可以减少载体表面的碳沉积。同时, CeO_2 可强化催化剂表面的还原性, 转换晶格中流动的氧分子, 使氧化物空位在很大程度上由 CO_2 中被还原的氧分子补充, 因此, 介孔 CeO_2 是制备高度分散催化剂的良好载体^[7-10]。另外, 研究

表明, 活性组分的增加使双金属催化剂比单一金属催化剂具有更好的催化性能, 与其他 VIII 族金属相比, 廉价 Fe 相对不活泼, 通常需要与其他活性组分(如 Cu, K 和 Mo^[11])一起使用, 进而促进不同活性粒子在载体表面的分散, 以提高反应速率并调整对所需产物的选择性。

本文采用胶体溶液燃烧法制备了不同 Co 含量的介孔 CoFe/CeO_2 催化剂。利用 N_2 吸附-脱附、X 射线衍射分析(XRD)、透射电镜分析(TEM)、 H_2 -程序升温还原(H_2 -TPR)和程序升温氧化(TPO)研究了催化剂的物理化学特性, 以及 Co, Fe 金属和 CeO_2 之间的构效关系, 从催化剂活性组分含量、反应温度、 CO_2 与甘油摩尔比(CGR)、稳定性等方面评估了 CoFe/CeO_2 催化剂干重整的催化性能, 以阐明甘油与 CO_2 干重整制合成气的主要因素。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

通过胶体溶液燃烧法合成了介孔 CeO_2 材料^[12]。胶体 SiO_2 (质量分数 34%、直径 20~22 nm 的 SiO_2 悬浮在水中)用作蚀刻模板, 以形成纳米孔。首先, 将 17.36 g 的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.6 g 的 $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ 溶解在 10 mL 去离子水中; 接着, 将 4.0 mL 胶体 SiO_2 滴入上述溶液中并超声处理 30 min, 加热溶液至 300 °C, 并搅拌直至其变成胶体; 然后, 将获得的材料在马弗炉中以 900 °C 煅烧 3 h, 随之将煅烧后的粉末浸泡在 500 mL 的 NaOH(浓度为 2 mol/L)溶液中, 并在 80 °C 下搅拌 4 h; 最后, 用去离子水和无水乙醇分别过滤洗涤 3 次后, 在 110 °C 的烘箱中干燥, 得到纯介孔 CeO_2 。

利用浸渍法负载目标金属氧化物, 将 3.492 g 的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、8.08 g 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 与 6.88 g 的 CeO_2 载体混合于 100 mL 去离子水中。搅拌 4 h

后, 在 110 ℃ 下干燥 12 h, 干燥粉末在 600 ℃ 下煅烧 3 h, 得到摩尔比为 0.3($n(\text{Co}) : n(\text{Ce})=0.3$)的 3CoFeCe 催化剂。按照相同方法制作不同摩尔比的 CoFe/CeO₂ 催化剂, 其结构特征列于表 1。

表 1 介孔催化剂的结构特征
Tab.1 Textural characteristics of mesoporous catalysts

催化剂	摩尔比 ($n(\text{Co}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Ce})$)	比表面积/ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	孔容/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	平均孔 径/nm	Co ₃ O ₄ 的 晶粒尺寸 /nm
3CoFeCe	3 : 5 : 10	40.8	0.17	22.4	9.1
5CoFeCe	5 : 5 : 10	38.6	0.16	20.1	9.9
7CoFeCe	7 : 5 : 10	36.2	0.15	19.5	10.7
9CoFeCe	9 : 5 : 10	33.4	0.13	17.2	15.4

注: 比表面积、孔容、平均孔径根据氮气吸附-解吸曲线计算; 晶粒大小根据Scherrer公式计算

1.2 材料表征

在 300 ℃ 下用 N₂ 真空脱气 3 h 后, 使用 Micromeritics Tri-Star3000 仪器在 -196 ℃ 下通过 N₂ 吸附和脱附测定实验样品的结构特征, 包括比表面积(S_{BET})、平均孔径和孔容。通过 X 射线衍射仪(D8ADVANCE)确定催化剂的晶相结构, 数据收集时间为 2 h, 衍射角为 5°~90°, XRD 管的电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA。H₂-TPR 实验

在含 H₂ 的 Ar(进气速率为 100 mL/min, H₂/Ar 摩尔比为 0.1)中进行, 同时以 5 ℃ /min 的加热速率从室温加热至 750 ℃, 测试对象为 0.1 g 的催化剂样品。在 FEI Talos F200x 仪器上进行 TEM 测试以观察催化剂样品的分散体。在 Auto Chem II 2920 仪器上对 0.1 g 催化剂使用含 O₂ 的 He(进气速率为 100 mL/min, O₂/He 的负载摩尔比为 0.03)进行 O₂-TPO 实验, 以 40 ℃/min 的加热速率从室温加热至 800 ℃。

1.3 实验过程

CO₂ 与甘油干重整实验在带有温度自动加热控制系统的两段固定床反应器中进行, 固定床反应器上端为预热蒸发段, 下端为干重整段, 实验流程如图 1 所示。将 1.0 g 催化剂装入干重整段石英管中(内径为 1 cm, 长度为 100 cm), 进气速率为 180 mL/min 的 N₂ 作为载气, 用流量泵以 4 mL/h 的速率将甘油(超纯: 99.5%)注入至固定床反应器蒸发段中。在甘油接触催化剂之前, 以 200~300 ℃ 蒸发, 干重整 CGR 保持在 1.0, 体积空速 GHSV 设置为 $1.5 \times 10^3 \text{ mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。反应器输出的气体引入干燥器以获得干燥气体混合物, 其含有的 H₂, CO, CO₂ 和 CH₄ 通过 Agilent 7890A 色谱仪进行测量, 评价指标包括甘油和 CO₂ 转化率、CO 和 H₂ 产率、合成气纯度。

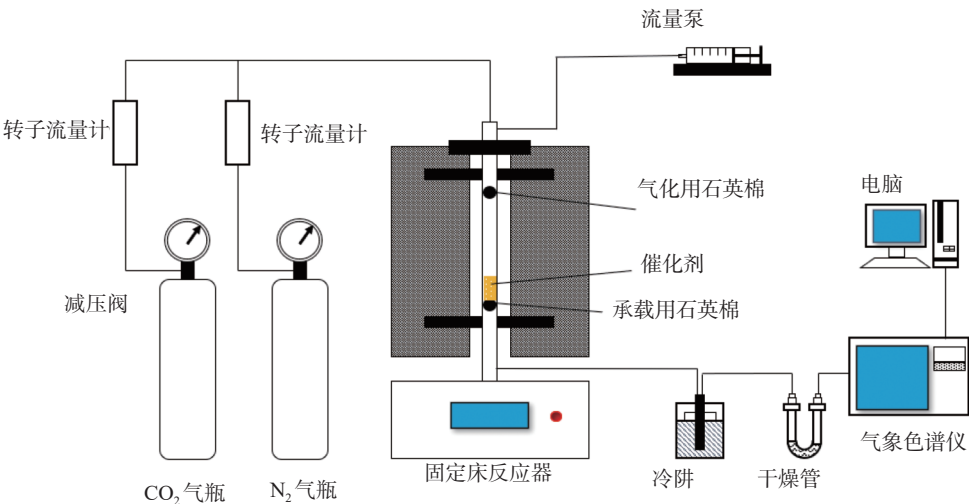


图 1 CO₂ 与甘油干重整实验反应装置示意图

Fig.1 Diagram of CO₂ and glycerol dry reforming experimental reaction device

甘油转化率:
$$X_G = \frac{2F_{\text{H}_2} + 4F_{\text{CH}_4}}{8F_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}} \times 100\% \tag{1}$$

CO₂ 转化率:

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2,\text{in}} - F_{\text{CO}_2,\text{out}}}{F_{\text{CO}_2,\text{in}}} \times 100\% \tag{2}$$

CO₂ 的输入可能会导致 $X_{\text{CO}_2} < 0$, 则 CO₂ 将被认作未转化, 并且 X_{CO_2} 被定义为 0。

CO 产率:

$$Y_{\text{CO}} = \frac{F_{\text{CO}}}{3F_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}} \times 100\%$$

(3)

H₂ 产率:

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{2F_{\text{H}_2}}{8F_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}} \times 100\%$$

(4)

合成气纯度:

$$P_{\text{syn}} = \frac{F_{\text{H}_2} + F_{\text{CO}}}{F_{\text{H}_2} + F_{\text{CO}} + F_{\text{CH}_4} + F_{\text{CO}_2,\text{out}}} \times 100\%$$

(5)

式中: F_{H_2} , F_{CH_4} 和 F_{CO} 分别表示 H₂, CH₄ 和 CO 的出口摩尔流量; $F_{\text{CO}_2,\text{in}}$ 和 $F_{\text{CO}_2,\text{out}}$ 分别表示入口和出口处 CO₂ 的摩尔流量; $F_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3}$ 表示入口甘油摩尔流量。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂的表征

介孔催化剂的 N₂ 吸附-脱附等温线如图 2(a) 所示。根据 IUPAC 分类, 所有催化剂的等温线均为具有磁滞回线的 IV 型等温线, 表明存在介孔结构^[13]。可以看出, 在相对压力为 0.3 时, 所有样品的磁滞回线都是闭合的, 代表了较宽的孔径分布^[13]。介孔催化剂的孔径分布如图 2(b) 所示, 可

以看出, 随着 Co 含量的增加, 孔径分布向更小的方向移动。表 1 列出了介孔催化剂的物理性质。Co 含量的增加使催化剂的 S_{BET} 从 40.8 m²/g 减少至 33.4 m²/g, 孔容从 0.17 cm³/g 减少至 0.13 cm³/g, 这可能跟介孔结构的部分坍塌和 CeO₂ 支撑孔的堵塞有关。此外, 随着 Co 含量的增加, CoFe/CeO₂ 催化剂中的 Co₃O₄ 晶粒尺寸逐渐增大。

介孔催化剂的 XRD 如图 3 所示, CeO₂(PDF# 65-5923) 的衍射峰出现在 $2\theta=28.5^\circ$, 33.1° , 47.5° , 56.4° , 59.1° , 69.5° , 76.8° , 79.2° , 88.5° 处, θ 为扫描角度。 $2\theta=31.2^\circ$, 36.8° , 65.2° 的衍射峰与 Co₃O₄(PDF#42-1467) 有关, 而 $2\theta=30.2^\circ$, 35.6° 的衍射峰属于铁氧化物(PDF#39-1346)。可以看出, 随着 Co 负载比从 3 增加至 9, Co₃O₄衍射峰的半峰宽有所增加。Co 含量的增加导致了 Co₃O₄ 晶粒尺寸的增大, 从而降低了 Co 的分散性。正如表 1 所示, Co 含量高的样品, 其 Co₃O₄晶粒尺寸最大, 这会导致 Co₃O₄ 分散性最低。Co 含量低会使催化剂载体上形成高度分散的 Co₃O₄颗粒, 而继续增加 Co, 会促成催化剂载体表面出现 Co 团簇饱和的现象。在高 Co 含量的催化剂中, Co₃O₄ 团簇使催化剂载体表面饱和, 导致大块 Co₃O₄ 的形成, 这可能是 9CoFeCe 晶粒尺寸大幅增加的原因。

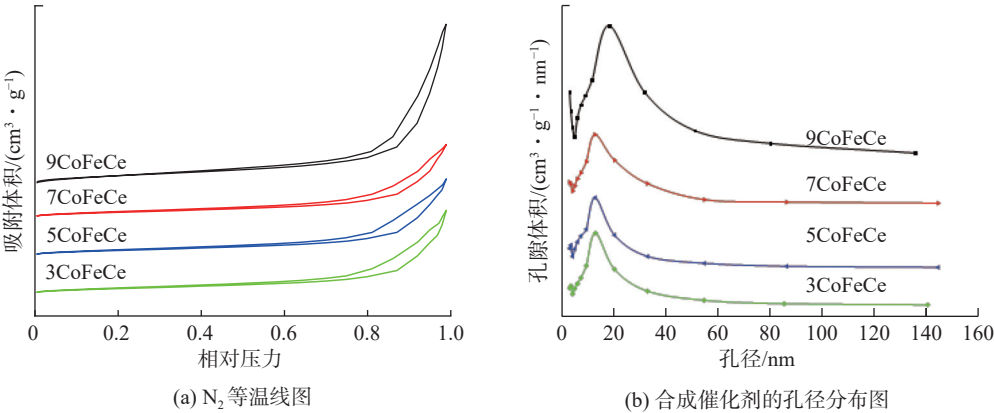


图 2 介孔催化剂的 N₂ 等温线和孔径分布
Fig.2 N₂ isotherm and pore size distribution of mesoporous catalysts

介孔催化剂的 H₂-TPR 如图 4 所示, CoFe/CeO₂ 催化剂的还原峰主要位于 200~650 ℃ 之间。300 ℃ 时的还原峰归因于 Co³⁺还原为 Co²⁺; 450 ℃ 时的还原峰归因于 Fe³⁺还原为 Fe²⁺, 该峰与 300 ℃ 时 Co 的还原峰发生了部分重叠; 在 550~650 ℃ 的还原峰主要是 Co³⁺/Co²⁺向 Co⁰ 的还原过程。高温还原峰的出现表明, 大部分氧化 Co 组分与催化剂载体有着较强的相互作用。此外, 可以看出, 随

着 Co 含量的增加, 还原峰的峰位向低温方向移动, 这证实了 Co 含量高的催化剂中 Co 的还原程度更高。同时, 随着 Co 含量的增加, 还原峰强度增加。比表面积 BET 和 TPR 的分析结果说明, Co₃O₄ 晶粒的尺寸越大, 越容易还原为金属 Co。

2.2 CO₂ 与甘油干重整性能分析

如图 5 所示, 反应温度的升高使甘油转化率在 650~750 ℃ 增加, 这主要是因为干重整反应是

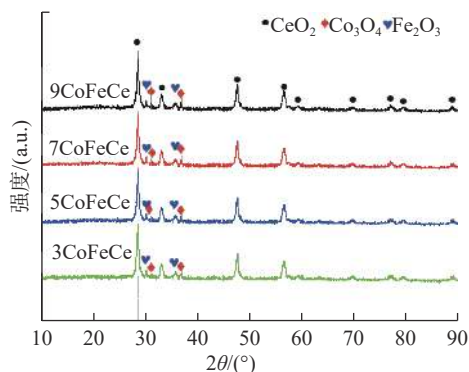
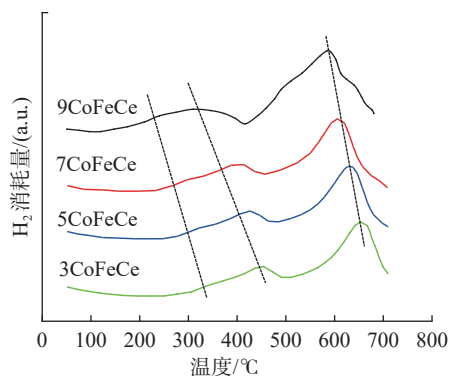


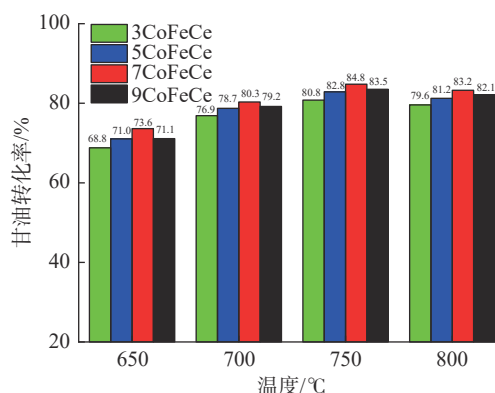
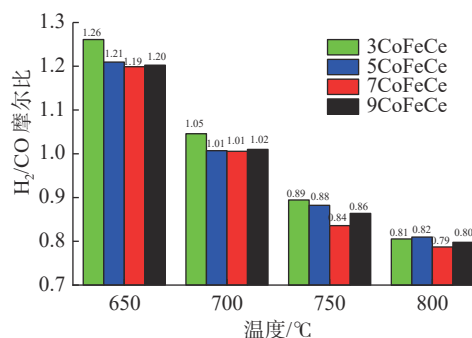
图3 介孔催化剂的XRD图谱

Fig. 3 XRD patterns of mesoporous catalysts

图4 介孔催化剂的H₂-TPR分布图Fig. 4 H₂-TPR profiles of mesoporous catalysts

吸热反应^[14]。然而, 由于逆水汽变换(RWGS)反应的影响, 甘油转化率在 750~800 °C 略有下降。在相同温度下, CoFe/CeO₂ 催化剂的甘油转化率顺序为(由高至低): $X_{G,7CoFeCe} > X_{G,9CoFeCe} > X_{G,5CoFeCe} > X_{G,3CoFeCe}$, 在 Co 负载比 3~7 阶段, 增加的 Co 含量在载体表面上形成了更多的活性表面中心, 这增强了 CO₂ 与甘油干重整反应, 并产生了更多的合成气。在 Co 负载比 5~7 阶段, 催化剂催化活性的降低与 Co₃O₄ 晶粒分散性的降低有关, 因为 9CoFeCe 具有最大的晶粒尺寸。催化结果表明, 7CoFeCe 在 CO₂ 与甘油干重整反应中具有最高的活性, 甘油转化率达到 84.8%。图 6 显示了反应温度对 CO₂ 与甘油干重整反应中 H₂/CO 摩尔比的影响。可以看出, H₂/CO 摩尔比随着反应温度的升高而显著降低。因此, 可以得出这样的结论, 温度升高会提高 RWGS 反应的速率。此外, 4 种催化剂显示的 H₂/CO 摩尔比均在 0.7~1.3 之间, 表明该方法生产的合成气适用于下游企业生产甲醇、汽油等烃类化合物^[15]。

图 7 显示了 CoFe/CeO₂ 催化剂在 CO₂ 与甘油干重整反应中 H₂ 和 CO 的产率。由于 CO₂ 与甘油

图5 CO₂ 与甘油干重整反应在不同温度下的甘油转化率Fig. 5 Glycerol conversion at different temperatures in CO₂ and glycerol dry reforming reaction图6 CO₂ 与甘油干重整反应在不同温度下的 H₂/CO 摩尔比Fig. 6 H₂/CO mole ratio at different temperatures in CO₂ and glycerol dry reforming reaction

干重整反应的吸热性质, H₂ 和 CO 的产率随着温度的升高而增加。在 650~700 °C 阶段, 所有催化剂的 H₂ 产率均高于 CO 产率。然而, 随着温度的升高, CO 产率逐渐超过 H₂ 产率, 这主要受 RWGS 反应的影响。CO₂ 转化率如图 8 所示, CoFe/CeO₂ 催化剂的 CO₂ 转化率在 650 °C 时为 0, 这是因为在此温度下甘油分解产生的 CO₂ 速率超过了输入 CO₂ 的消耗速率, 超过 650 °C 后, CO₂ 转化率随温度的升高而显著增加, 同时 7CoFeCe 在 800 °C 时的 CO₂ 转化率达到 30.3%。所有催化剂在不同温度下产生的合成气纯度如图 9 所示。可以看出, 合成气的纯度随着温度的升高而增加, 这主要归因于 CO₂ 与甘油干重整反应的吸热性质。此外, 在 800 °C 时, 7CoFeCe 的合成气纯度最高, 达到了 90.8%。

2.3 不同 CGR 对 CO₂ 与甘油干重整的影响

上述结果表明 4 种催化剂都在 750 °C 表现出了最佳的催化性能, 因此, 在 750 °C 下进行 CGR 对气体产物的影响研究。图 10 显示了 CGR 对甘油转化率和 H₂/CO 摩尔比的影响。可以看出, 甘

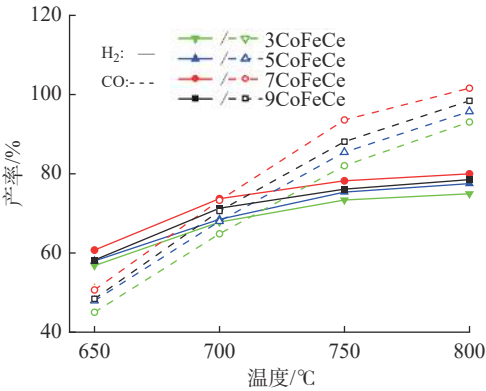


图 7 CO₂ 与甘油干重整反应在不同温度下的 H₂ 和 CO 产率
Fig. 7 H₂ and CO yields at different temperatures in CO₂ and glycerol dry reforming reaction

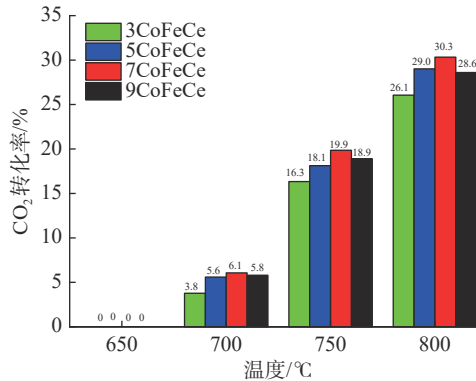


图 8 CO₂ 与甘油干重整反应在不同温度下的 CO₂ 转化率
Fig. 8 CO₂ conversion rate at different temperatures in CO₂ and glycerol dry reforming reaction

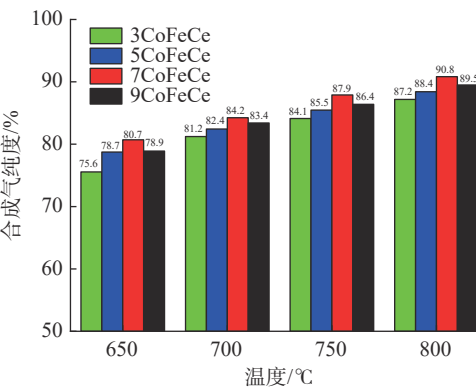


图 9 CO₂ 与甘油干重整在不同温度下的合成气纯度
Fig. 9 Syngas purity at different temperatures in CO₂ and glycerol dry reforming reaction

油转化率在 CGR 为 0~1 时略有增加, 然后在 CGR 为 1~4 时逐渐降低。这可能是因为当 CGR 超过 1 时更容易发生各种副反应, 如 RWGS 反应和 CO₂ 甲烷反应。H₂/CO 摩尔比随着 CGR 的增加而降低, 这主要归因于 CO₂ 含量的增加提高了 RWGS 反应的速率。此外, 在相同的 CGR 下,

7CoFeCe 催化剂表现出更高的甘油转化率并实现了更低的 H₂/CO 摩尔比。

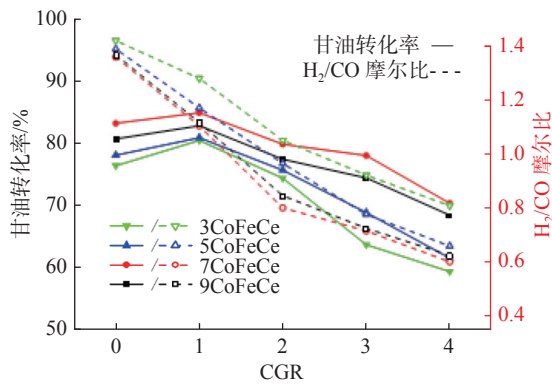


图 10 CGR 对甘油转化率和 H₂/CO 摩尔比的影响
Fig.10 Effect of CGR on glycerol conversion and H₂/CO mole ratio

2.4 CoFe/CeO₂ 催化剂 CO₂ 与甘油干重整稳定性

如图 11 所示, 7CoFeCe 催化剂的甘油转化率、合成气纯度、CO₂ 转化率和 H₂/CO 摩尔比在 600 min 内保持稳定, 没有下降趋势, 表明 7CoFeCe 催化剂在 10 h 实验期间具有优异的稳定性。7CoFeCe 催化剂具有高稳定性的原因一方面 Co 和 Fe 金属与介孔 CeO₂ 载体的强相互作用, 另一方面是由于 CeO₂ 和 Fe₃O₄ 含有大量高浓度活性晶格氧, 可以减少催化剂表面上积碳的形成^[16]。

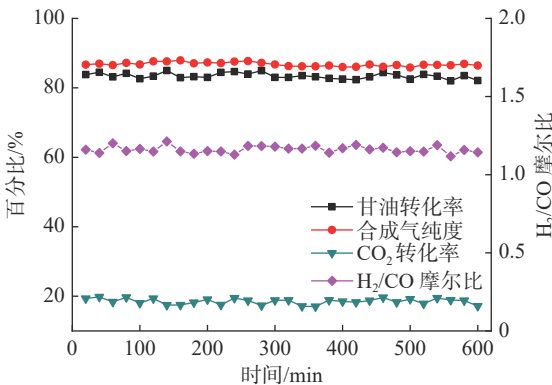


图 11 7CoFeCe 稳定性实验结果
Fig.11 Results of stability experiments of 7CoFeCe

2.5 反应后催化剂的表征

图 12 显示了在 750 °C 下 CO₂ 与甘油干重整反应后催化剂的 XRD 图谱。2 θ =26.6°的 C (PDF# 26-1076), 2 θ =44.2°, 51.5°的 Co (PDF#15-0806)、2 θ =44.6°, 65.1°的 Fe (PDF#06-0696) 和 2 θ =44.7°, 65.7°的 Co₃Fe₇ (PDF#48-1817) 几种物质的衍射峰在反应后的 CoFe/CeO₂ 催化剂中被发现。可以看出, Co₃O₄ 和 Fe₃O₄ 的衍射峰完全消失, 这主要是

因为在 CO₂ 与甘油干重整反应 10 h 后, Co₃O₄ 和 Fe₃O₄ 完全还原为其他物质。同时, 没有发现 CeO₂ 还原产物的衍射峰, 表明在该反应温度下, CeO₂ 很难被甘油还原。在 4 种反应后 CoFe/CeO₂ 催化剂的 2θ=26.6°处发现了碳物种, 但 4 种催化剂中碳物种的峰值强度不同, 峰值强度的顺序为(由高至低): 9CoFeCe, 7CoFeCe, 5CoFeCe, 3CoFeCe。这表明 Co 含量越高, 越容易形成积碳。此外, Co₃Fe₇ 的形成表明 Co 和 Fe 金属紧密结合, 产生更强的相互作用, 这可能是 CoFe/CeO₂ 催化剂具有高催化性能和稳定性的原因。

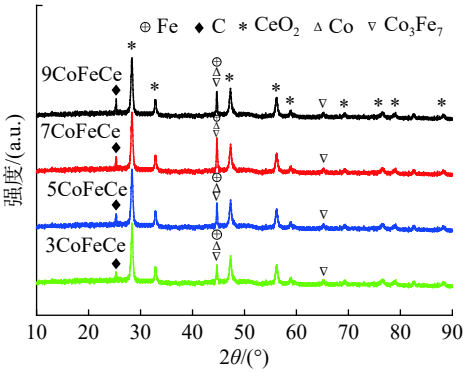


图 12 反应后催化剂的 XRD 图谱
Fig.12 XRD patterns of catalyst after reaction

表 2 总结了 10 h 的 CO₂ 与甘油干重整实验后样品的结构特征。可以看出, 随着反应的进行, 所有样品的 S_{BET}、孔容和平均孔径均发生了下降。此外, 催化剂的平均晶粒尺寸增加。该结果表明, 连续 CO₂ 与甘油干重整反应后, 催化剂发生了轻微的烧结和团聚。

碳沉积是催化剂性能下降的主要原因。在 10 h 稳定性实验后, 使用反应后的催化剂进行 TPO 测试, 以确定催化剂表面上存在的碳沉积物。如图 13 所示, CoFe/CeO₂ 催化剂的 TPO 曲线在 350 °C 和 750 °C 之间显示出两个峰值。450 °C 时的峰表示无定形碳(AC)的氧化, 即沉积在催化剂表面碳的氧化^[17]。650 °C 时的峰属于丝状碳(FC)的氧化, 这是催化剂失活的主要原因^[17]。可以看出, 随着 CoFe/CeO₂ 催化剂中 Co 含量的增加, 氧化峰的强度增加, 这与反应后催化剂的 XRD 结果一致。

图 14 显示了在 750 °C 下反应 10 h 后, 7CoFeCe 催化剂的 TEM 图像。黑色区域是无定形碳, 浅色絮状物是丝状碳, 灰色晶格是活性金属。在图 14 所示的 7CoFeCe 催化剂中, 仅检测到少量无定形碳和丝状碳, 这与 TPO 结果一致。此外, 7CoFeCe

表 2 反应后催化剂的结构特征

Tab.2 Textural characteristics of catalysts after reaction

催化剂	摩尔比 $n(\text{Co}) : n(\text{Fe}) : n(\text{Ce})$	比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	孔容/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	平均孔 径/nm	Co 的晶粒 尺寸/nm
3CoFeCe	3 : 5 : 10	34.5	0.16	21.1	9.7
5CoFeCe	5 : 5 : 10	31.3	0.15	18.9	10.5
7CoFeCe	7 : 5 : 10	28.6	0.14	16.5	11.0
9CoFeCe	9 : 5 : 10	25.4	0.11	14.1	17.1

注: 比表面积、孔容、平均孔径根据氮气吸附-解吸曲线计算; 晶粒大小根据Scherrer公式计算

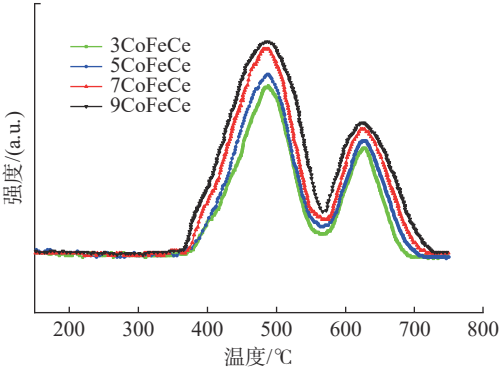


图 13 CoFe/CeO₂ 催化剂的 TPO 分析
Fig. 13 TPO analysis of CoFe/CeO₂ catalysts

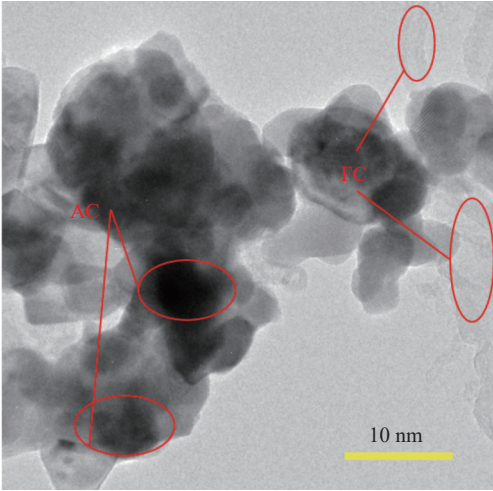


图 14 7CoFeCe 在 10 h CO₂ 与甘油干重整反应后的 TEM 图像
Fig. 14 TEM images of 7CoFeCe after the 10 h CO₂ and glycerol dry reforming reaction

催化剂显示出明显的微观晶格结构, 这表明该催化剂在长期实验中保持了高稳定性和高抗碳沉积性。

3 结 论

采用胶体溶液燃烧法制备了一系列不同 Co 含

量的介孔 CoFeCe 催化剂, 在两段固定床反应器中研究了 CO_2 与甘油干重整制取合成气, 干重整温度范围为 $650\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 。结果表明, 胶体溶液燃烧法制备的 CoFe/CeO₂ 催化剂具有典型的介孔结构, 表现出了较强的 Co-Fe 与载体 CeO₂ 的相互作用, Co 含量的增加提高了 CoFe/CeO₂ 的还原性, 但 CeO₂ 载体孔的部分堵塞影响了催化剂比表面积。7CoFeCe 催化剂表现出了最好的干重整催化性能, $750\text{ }^\circ\text{C}$ 甘油转化率达 84.8%, CO_2 转化率达 19.9%, H_2/CO 摩尔比在 $0.7\sim 1.3$ 之间。随温度升高, CO_2 转化率提高, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下, CO_2 转化率最高, 达到 30.3%, 7CoFeCe 在 10 h 的稳定性实验中表现出较好的稳定性。反应后催化剂的表征结果显示, CoFe/CeO₂ 催化剂仅发生轻微的烧结, 产生了少量积碳, 这说明该催化剂具有较好的 CO_2 与甘油干重整的稳定性和抗积碳性。

参考文献:

- [1] 李睿杰, 章菊萍, 史健, 等. Ni/CeO₂ 催化剂的金属-载体界面调控及其低温化学链甲烷干重整性能研究 [J]. 燃料化学学报, 2022, 50(11): 1458–1470.
- [2] LIN Y C. Catalytic valorization of glycerol to hydrogen and syngas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(6): 2678–2700.
- [3] SAHLI N, PETIT C, ROGER A C, et al. Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane[J]. *Catalysis Today*, 2006, 113(3/4): 187–193.
- [4] 吴兴亮, 王毅婕, 吕凌辉, 等. 氧化铜掺杂的双孔镍基催化剂甲烷干重整反应性能研究 [J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2022, 47(4): 73–82.
- [5] 李晓东, 黄艳丽, 谭鹏甲, 等. Ni/Mo/MgAl(O) 催化甲烷干重整制合成气的研究 [J]. 天然气化工—C1化学与化工, 2022, 47(1): 59–66.
- [6] ABASAEED A E, AL-FATESH A S, NAEEM M A, et al. Catalytic performance of CeO₂ and ZrO₂ supported Co catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(21): 6818–6826.
- [7] QU Z P, YU F L, ZHANG X D, et al. Support effects on the structure and catalytic activity of mesoporous Ag/CeO₂ catalysts for CO oxidation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 229: 522–532.
- [8] ZHOU G, LIU H, CUI K, et al. Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 383: 248–252.
- [9] MAO M Y, LV H Q, LI Y Z, et al. Metal support interaction in Pt nanoparticles partially confined in the mesopores of micro-sized mesoporous CeO₂ for highly efficient purification of volatile organic compounds[J]. *ACS Catalysis*, 2016, 6(1): 418–427.
- [10] ZHAN S H, ZHANG H, ZHANG Y, et al. Efficient NH₃-SCR removal of NO_x with highly ordered mesoporous WO₃(χ)-CeO₂ at low temperatures[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 203: 199–209.
- [11] QIN S D, ZHANG C H, XU J, et al. Fe-Mo interactions and their influence on Fischer-Tropsch synthesis performance[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2011, 392(1/2): 118–126.
- [12] WU K, DOU B L, ZHANG H, et al. Aqueous phase reforming of biodiesel byproduct glycerol over mesoporous Ni-Cu/CeO₂ for renewable hydrogen production[J]. *Fuel*, 2022, 308: 122014.
- [13] THOMMES M, KANEKO K, NEIMARK A V, et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2015, 87(9/10): 1051–1069.
- [14] TAVANARAD M, MESHKANI F, REZAEI M. Production of syngas via glycerol dry reforming on Ni catalysts supported on mesoporous nanocrystalline Al₂O₃[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 24: 298–305.
- [15] BEREKETIDOU O A, GOULA M A. Biogas reforming for syngas production over nickel supported on ceria–alumina catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2012, 195(1): 93–100.
- [16] JIANG B, LI L, BIAN Z F, et al. Hydrogen generation from chemical looping reforming of glycerol by Ce-doped nickel phyllosilicate nanotube oxygen carriers[J]. *Fuel*, 2018, 222: 185–192.
- [17] CHEN K, XUE Z X, LIU H, et al. A temperature-programmed oxidation method for quantitative characterization of the thermal cokes morphology[J]. *Fuel*, 2013, 113: 274–279.

(编辑: 丁红艺)