

DOI: 10.19906/j.cnki.JFCT.2021012

## 甲醇水蒸气重整制氢 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂

乔韦军<sup>1</sup>, 肖国鹏<sup>1</sup>, 张磊<sup>1\*</sup>, 庆绍军<sup>2</sup>, 赵瑛祁<sup>1</sup>, 耿忠兴<sup>1</sup>, 高志贤<sup>1</sup>

(1. 辽宁石油化工大学石油化工学院, 辽宁抚顺 113001; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所, 山西太原 030001)

**摘要:** 采用溶胶凝胶法制备了负载型 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂, 研究了 A 位中 Ce 元素掺杂量对 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂结构、性质及其催化甲醇水蒸气重整制氢性能的影响。结果表明, 掺杂 Ce 元素影响了 CuO 的还原性能和钙钛矿载体与 CuO 之间的作用力, 进而影响了 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂对甲醇水蒸气重整制氢反应的催化性能。其中, CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 具有较好的催化性能, 在 280 °C、水醇物质的量比为 1.2、甲醇气体空速为 800 h<sup>-1</sup> 的条件下, 甲醇转化率达到 100%。

**关键词:** 钙钛矿; 甲醇水蒸气重整; 氢气; 溶胶凝胶法

**中图分类号:** O643

**文献标识码:** A

## Catalytic performance of CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> in the steam reforming of methanol

QIAO Wei-jun<sup>1</sup>, XIAO Guo-peng<sup>1</sup>, ZHANG Lei<sup>1\*</sup>, QING Shao-jun<sup>2</sup>,  
ZHAO Ying-qi<sup>1</sup>, GENG Zhong-xing<sup>1</sup>, GAO Zhi-xian<sup>1</sup>

(1. School of Petrochemical Engineering, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China;

2. Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:** A series of supported CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> catalysts were prepared by the sol-gel method and the effect of Ce doping in the A site on their structure, properties and catalytic performance in the steam reforming of methanol were investigated. The results indicate that the Ce doping impacts mainly on the reduction performance of CuO and the interaction between the perovskite support and CuO, which in turn influences the catalytic performance of CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> in methanol steam reforming. In particular, the CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> catalyst demonstrates adequate performance in methanol steam reforming; over it, the methanol conversion reaches 100% under 280 °C, water/methanol molar ratio of 1.2 and methanol gas hourly space velocity of 800 h<sup>-1</sup>.

**Key words:** perovskite; methanol steam reforming; hydrogen; sol-gel method

随着环境污染问题的日益严峻, 氢能由于其绿色环保的优势已经成为一个广泛研究的领域<sup>[1,2]</sup>。目前, 制取氢气的方法主要有三种, 为化石燃料制氢、生物质制氢和电解水制氢等<sup>[3,4]</sup>。由于甲醇具有较高的氢/碳物质的量比, 廉价且易储存等众多特点, 化石燃料制氢中的甲醇制氢已不断受到重视<sup>[5,6]</sup>。甲醇制氢方法一般分为三种<sup>[7]</sup>, 即甲醇水蒸气重整制氢(MSR)、甲醇分解制氢和甲醇自热重整制氢(ATR), 其中, 甲醇水蒸气重整法反应温度低且产物中 CO 含量较少, 应用较为普遍。高性能的 MSR 催化剂一直是研究开发的关注点。

钙钛矿型氧化物的结构式为 XYO<sub>3</sub>。通常 X 为稀土元素或者碱土元素(半径较大的阳离子), Y 为元素周期表的过渡元素(半径较小的阳离子)。

钙钛矿热稳定性突出, 可以与活性组分产生相互作用防止它的烧结<sup>[8]</sup>。Wang 等<sup>[8]</sup>采用柠檬酸络合-浸渍法制备了钙钛矿负载双金属催化剂 Co-Ni/LaFe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 用于乙醇水蒸气重整制氢。结果表明, Co-Ni/LaFe<sub>0.7</sub>Co<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 催化剂对乙醇水蒸气重整制氢反应具有良好的氢气选择性和催化活性。Glisenti 等<sup>[9]</sup>采用柠檬酸法制备了 LaCo<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> 钙钛矿催化剂, 并进行了 MSR 反应性能评价, 结果表明, 当反应条件为 400 °C, 甲醇质量空速 (WHSV) 为 1 h<sup>-1</sup>, 水醇物质的量比 (H<sub>2</sub>O/MeOH(物质的量比)) 为 6.3 时, 甲醇转化率为 82%。本课题组前期研究了 CuO/LaNiO<sub>3</sub> 催化剂<sup>[10]</sup> 并进行了 MSR 反应性能评价, 当反应条件为 300 °C, 甲醇气体空速 (GHSV) 为 800 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O/MeOH(物质的量比)=1.2:1

Received: 2020-09-03; Revised: 2020-10-06

\*Corresponding author. E-mail: lnpuzhanglei@163.com.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (21673270).

国家自然科学基金(21673270)资助

时, 甲醇转化率可达 86.4%, 重整尾气中 CO 体积分数为 28.5%, CH<sub>4</sub> 体积分数为 0.11%。但是前期研究存在一定的不足之处, Ni<sup>2+</sup>的存在会导致大量副产物 CO 和少量的 CH<sub>4</sub> 产生。本文在此研究基础上, 为了减少重整气中 CO 和 CH<sub>4</sub> 的产生, 通过改变 B 位元素为 Cr, 在 CuO/LaCrO<sub>3</sub> 的基础上改变 A 位元素中 Ce 元素掺杂量对催化剂进一步优化改性, 着重考察 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂的结构、性质和催化 MSR 反应的性能影响, 并将其结构、性质与其催化性能进行关联, 建立起负载型钙钛矿氧化物催化剂的构效关系, 为提高 MSR 催化剂性能提供思路和理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 药品

药品: La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯, 国药)、Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O(分析纯, 国药)、Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(分析纯, 国药)、Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯, 国药)、C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>·6H<sub>2</sub>O(分析纯, 国药)、CH<sub>3</sub>OH(分析纯, 国药), 去离子水(自制)。

### 1.2 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 的制备

#### 1.2.1 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 的制备

分别称取等体积的硝酸镧溶液、硝酸铈溶液和硝酸铬溶液加入三个烧杯中, 浓度分别为 (1-x) mol/L、x mol/L、1 mol/L。然后取一定量的柠檬酸加入烧杯中, 将四个烧杯中的药品倒入三口烧瓶中 ( $n_{\text{总金属}}:n_{\text{酸}} = 1:1.2$ ), 加入 400 mL 去离子水, 在 80 °C 的恒温水浴锅中以 250 r/min 的转速搅拌, 当有胶体出现后, 停止搅拌, 将胶体放在 100 °C 烘箱内干燥 10 h, 干燥后将样品放入到马弗炉中升温到 800 °C 焙烧 5 h, 得到的样品命名为 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> (x = 0、0.2、0.5、0.8)。

#### 1.2.2 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂。称取一定量(按铜元素计, 铜的质量分数为载体的 10%) 硝酸铜放入烧杯中, 在烧杯中加入一定量的去离子水配制成铜溶液, 称取 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 浸渍、烘干, 将样品在 450 °C 下焙烧 5 h, 将焙烧后的产物研磨压片, 成型后粉碎成 40–80 目, 得钙钛矿型催化剂, 命名为 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub>。

### 1.3 催化剂的表征

催化剂的比表面积和孔容由美国 Quantachrome NOVA 2200E 型自动比表面分析仪进行检测, 分别

由 BET 法和 BJH 法计算比表面积和孔容。

催化材料的晶相组成由德国 Bruker D8 ADVANCE X 射线粉末衍射仪检测。催化材料的 H<sub>2</sub> 还原实验采用泛泰 FINESORB-3010 程序升温化学吸附仪。由室温程序升温至 200 °C 预处理 1 h, 待降至室温时, 再通入氢氩混合气 (10% H<sub>2</sub>-Ar) 还原处理, 由室温程序升温至 700 °C 还原处理, 耗氢量用 TCD 检测器检测<sup>[11–13]</sup>。

N<sub>2</sub>O 氧化实验采由泛泰 FINESORB-3010 程序升温化学吸附仪进行测试, 样品先由室温程序升温至 200 °C 预处理 1 h, 然后自然降温至室温。预处理后样品需要先还原, 再氧化, 之后再还原。还原条件为在 10% H<sub>2</sub>-Ar 的气氛下由室温升温至 400 °C 还原 90 min, 氧化的条件为在 10% N<sub>2</sub>O-Ar 的气氛下由室温升温至 90 °C 氧化 1 h。假设 N<sub>2</sub>O 只与表面的 Cu 反应转化为 Cu<sup>+</sup>, 样品中的 Cu 比表面积可通过 H<sub>2</sub>-TPR 实验测出<sup>[14, 15]</sup>。

### 1.4 催化剂的评价

用实验室自行搭建的固定床装置进行 MSR 反应催化性能评价, 催化剂用量为 2 mL, 将催化剂由室温程序升温到 280 °C, 通入 5% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> 混合气预还原处理 2 h, 还原完后通 N<sub>2</sub> 自然冷却降至室温, 关闭 N<sub>2</sub>, 接着将甲醇水溶液由微量泵打入反应器中进行反应, H<sub>2</sub>O/MeOH(物质的量比) = 1.2, GHSV 为 800 h<sup>-1</sup>, 重整气需要经过冷凝和干后, 进入 GC1690 型气相色谱分析。

利用甲醇转化率、CO 选择性和产氢速率评价催化剂的催化性能。具体公式如下:

甲醇转化率:

$$x(\%) = \frac{F_R \times (C_{CO} + C_{CO_2}) \times (32 + 18w)}{(F \times \rho_{\text{mix}} \times 22.4 \times 1000)} \times 100\% \quad (1)$$

产氢速率:

$$Y_{H_2}(\text{mL} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{F_R \times C_{H_2}}{60 \times m_{\text{cat}}} \quad (2)$$

$F_R$ : 重整气在标况下的流量 (mL/min);

$F$ : 进料量 (mL/min);

$w$ : 水醇的物质的量比;

$C_{CO}$ : 重整气尾气中的 CO 的体积分数;

$C_{CO_2}$ : 重整气尾气中的 CO<sub>2</sub> 的体积分数;

$C_{H_2}$ : 重整气尾气中的 H<sub>2</sub> 的体积分数;

$\rho_{\text{mix}}$ : 甲醇水混合溶液的混合密度 (g/mL);

$m_{\text{cat}}$ : 催化剂的质量 (kg)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

图 1 和图 2 分别为 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿和 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图。由图 1 可知, 当  $x=0$  时, 形成了 LaCrO<sub>3</sub> 钙钛矿催化剂, 当  $x>0$  时, 对于 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 样品都出现了立方晶系 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿相, 随着 Ce 部分取代 La 元素, LaCrO<sub>3</sub> 钙钛矿的特征衍射峰向高角度方向偏移。由  $2\theta = 68.29^\circ$  的放大图来看, 随着 Ce 含量的增多, 偏移的角度变大, 说明部分 Ce 进入了 LaCrO<sub>3</sub> 钙钛矿晶格当中形成了 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿。另外, 随着 Ce 的掺杂出现了明显的 CeCrO<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的特征衍射峰。从图 1 中可以看出, 随着 A 位掺杂 Ce 的量逐渐增多, CeCrO<sub>3</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 的衍射峰强度也在逐渐增加。CeCrO<sub>3</sub> 的出现因为 Ce 元素的掺杂使得钙钛矿晶格畸变, Cr<sup>3+</sup> 在晶格中不稳定, 与 Ce 形成了 CeCrO<sub>3</sub>。CeO<sub>2</sub> 的出现因为不是全部的 Ce 进入到钙钛矿晶格中, 部分 Ce 形成了 CeO<sub>2</sub>。另外, 在 La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub> 中出现了 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰, 这是因为 Ce 元素的掺杂量较多, 在晶格中不稳定的 Cr<sup>3+</sup> 含量增多, 与 Ce 形成了 CeCrO<sub>3</sub> 同时在氧气的气氛下也会形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。由图 2 可知, 在  $35.5^\circ$  和  $38.7^\circ$  处的特征衍射峰为 CuO 特征衍射峰, 说明所有样品均已将 CuO 负载到载体上。

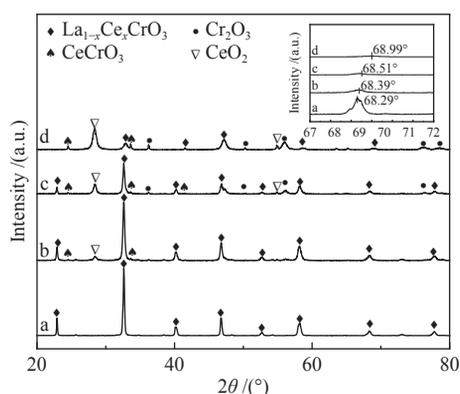


图 1 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿载体的 XRD 谱图

Figure 1 XRD patterns of the La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> perovskite supports  
a: LaCrO<sub>3</sub>; b: La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>; c: La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub>;  
d: La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub>

使用 XRD 数据, 计算了所有合成的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿型载体的晶胞参数  $a$ , 并将其绘制为 Ce/La 物质的量比与晶胞参数关系的折线图(图 3)。其中, 包括参考样品 LaCrO<sub>3</sub> (PDF# 75-0441,  $a = 3.880 \text{ \AA}$ ) 和 CeCrO<sub>3</sub> (PDF# 75-0289,  $a = 3.890 \text{ \AA}$ ) 的值, 以及使用 Vegard 定律计算的理论值。对于

LaCrO<sub>3</sub> 和 CeCrO<sub>3</sub>, 实验数据与文献数据之间有很好的 consistency, 说明 Ce 进入了钙钛矿结构当中, 与 XRD 分析结果保持一致。

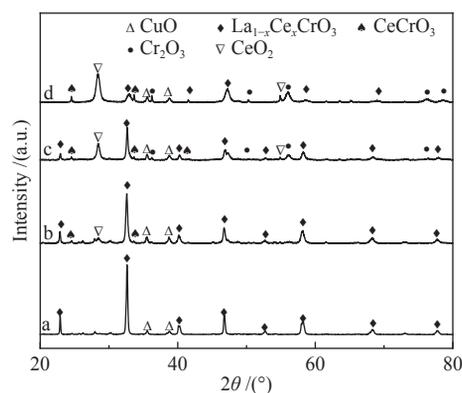


图 2 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of various CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> catalysts  
a: CuO/LaCrO<sub>3</sub>; b: CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>; c: CuO/La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub>;  
d: CuO/La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub>

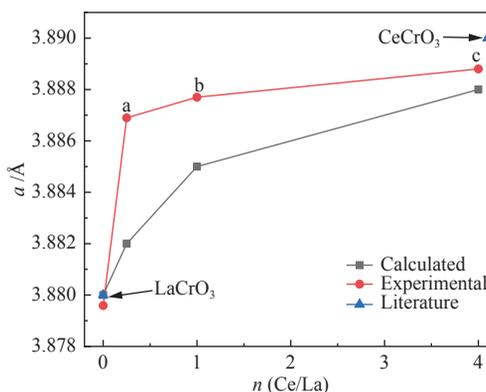


图 3 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿的晶胞参数与 Ce/La 物质的量比关系图

Figure 3 Relationship between the unit cell parameters of the La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> perovskite and the Ce/La molar ratio  
a: La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>; b: La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub>; c: La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub>

### 2.2 表面性质分析

表 1 为 Ce 元素掺杂制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿型载体和 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿型催化剂的比表面积、孔结构参数及其用于催化 MSR 反应中的产氢速率结果。由表 1 可知, LaCrO<sub>3</sub>、La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>、La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub> 和 La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂的比表面积分别为 10.6、15.3、22.6、24.1 m<sup>2</sup>/g, 随着 Ce 元素掺杂量的增加, 比表面积逐渐增大。与四种载体相比, 负载 CuO 后, 比表面积均增大。由表 1 可知, 当  $x>0$  时, Ce 元素掺杂制备的 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿型催化剂的 Cu 比表面积均比 CuO/LaCrO<sub>3</sub> 大, 这可能是因为 Ce 元素掺杂制备的 La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 钙钛矿载体比表面积增大, 使得 CuO 的分散度增

大。当  $x = 0.2$  时,  $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$  的 Cu 比表面积较大, 且产氢速率较高, 说明 Cu 的分散度越大,  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  的催化活性越高。图 4 为

$\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  载体的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线, 以上等温线类型均为 IV 型, 且均属于 H4 型回滞环。

表 1  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  载体和  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  催化剂的比表面积及孔结构参数

Table 1 Surface area and pore structure parameters of  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  support and  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  catalysts

| Catalyst  | $A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$ | Pore volume $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$ | Bore diameter/nm | Cu surface area $A/(\text{m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1})$ | $\text{H}_2$ production rate/ $(\text{mL} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ |
|---|---|---|------------------|---|---|
| $\text{LaCrO}_3$  | 10.6  | 0.02  | 3.06             | —   | —   |
| $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$            | 15.3  | 0.06  | 3.44             | —   | —   |
| $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3$            | 22.6  | 0.12  | 3.66             | —   | —   |
| $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3$            | 24.1  | 0.15  | 3.91             | —   | —   |
| $\text{CuO}/\text{LaCrO}_3$                             | 12.1  | 0.03  | 3.09             | 2.1   | 651   |
| $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ | 16.6  | 0.06  | 3.54             | 3.1   | 1056  |
| $\text{CuO}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3$ | 25.5  | 0.13  | 3.73             | 2.8   | 746   |
| $\text{CuO}/\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3$ | 27.1  | 0.15  | 3.92             | 2.8   | 669   |

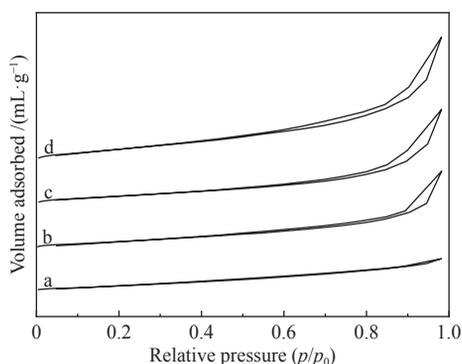


图 4  $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  载体的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Figure 4  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherms of various

$\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  catalysts

a:  $\text{LaCrO}_3$ ; b:  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ ; c:  $\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3$ ; d:  $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3$

### 2.3 $\text{H}_2$ -TPR 分析

图 5 为  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图。由图 5 可知,  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  四种催化剂在还原温度为 130–300 °C 都出现了  $\alpha$  峰和  $\beta$  峰。 $\alpha$  峰归属为表相 CuO 的还原峰,  $\beta$  峰归属为体相 CuO 的还原峰。 $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  催化剂的 CuO 还原温度由高到低依次为  $\text{CuO}/\text{LaCrO}_3 > \text{CuO}/\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3 > \text{CuO}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3 > \text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ 。随着 Ce 元素掺杂量的增加,  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  的 CuO 还原峰温度逐渐升高, 但是均小于  $\text{CuO}/\text{LaCrO}_3$  的 CuO 还原峰温度, 说明掺杂 Ce 会增强载体与 CuO 之间的作用力, 并且掺杂量越少, 载体与 CuO 之间的作用力越强。催化剂的还原性质对 MSR 反应中的催化性能影响起着重要的作用, 据文献可知<sup>[16]</sup>, 铜物种的还原温度越低, 载体与 CuO 之间的作用力越强。由图 5 可知,  $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$  催化剂的 CuO

的还原温度较低,  $\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$  与 CuO 之间的作用力较强, 使得  $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$  催化剂活性较好, 这与图 5 结果一致。

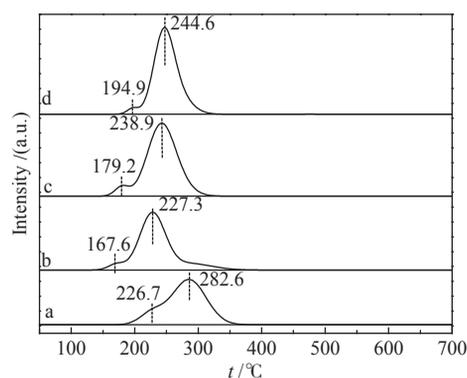


图 5 不同  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  催化剂的氢气程序升温还原谱图

Figure 5  $\text{H}_2$ -TPR profiles of various  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  catalysts

a:  $\text{CuO}/\text{LaCrO}_3$ ; b:  $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$ ; c:  $\text{CuO}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3$ ; d:  $\text{CuO}/\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3$

### 2.4 催化剂的性能评价

$\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  催化剂用于 MSR 反应中的催化活性结果见图 6。由图 6 可知,  $\text{CuO}/\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CrO}_3$  催化剂的催化活性随着温度的升高而增加。在  $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$  (物质的量比) = 1.2、 $\text{GHSV} = 800 \text{ h}^{-1}$  的条件下, 催化活性由高到低的顺序为  $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3 > \text{CuO}/\text{La}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{CrO}_3 > \text{CuO}/\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{CrO}_3 > \text{CuO}/\text{LaCrO}_3$ ,  $\text{CuO}/\text{La}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{CrO}_3$  催化剂的催化活性最好, 在反应温度 280 °C 时, 甲醇转化率达到 100%。 $\text{CuO}/\text{LaCrO}_3$  催化剂的催化活性最差, 在反应温度 280 °C 时, 甲醇转化率为 78.2%。这种差异主要归因于 CuO 与

载体间的相互作用。在 CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂中, CuO 的还原温度低, CuO 与 La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 间的相互作用强, 催化活性较好。

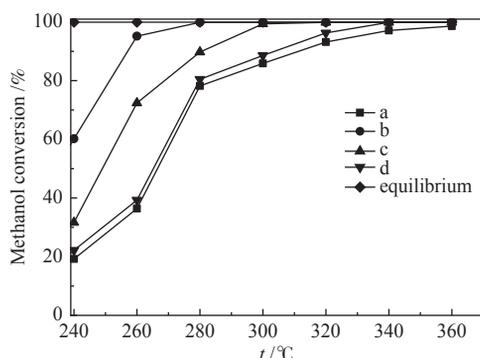


图 6 反应温度对催化剂活性的影响

Figure 6 Activity of various CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> catalysts as a function of temperature in the methanol steam reforming

a: CuO/LaCrO<sub>3</sub>; b: CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>; c: CuO/La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub>; d: CuO/La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub>

图 7 为 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂对 MSR 反应中 CO 体积分数的影响。由图 7 可知, 在反应温度为 220–320 °C 时, CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂催化甲醇重整气中 CO 体积分数极低, 不在检测器检测范围内。但当反应温度为 360 °C 时, CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂催化甲醇重整气中 CO 体积分数约为 2%;

而 CuO/La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂催化甲醇重整气中 CO 体积分数约为 8.5%。

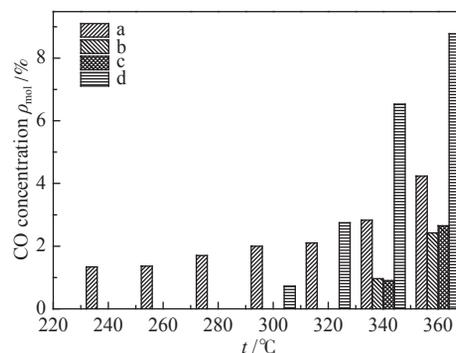


图 7 温度对重整气中 CO 含量的影响

Figure 7 Effect of reaction temperature on the CO content in reformat over various CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> catalysts

a: CuO/LaCrO<sub>3</sub>; b: CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub>; c: CuO/La<sub>0.5</sub>Ce<sub>0.5</sub>CrO<sub>3</sub>; d: CuO/La<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>CrO<sub>3</sub>

表 2 为 CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂与文献中催化剂性能对比。由表 2 可知, CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂在 280 °C 下表现出了较高的产氢速率, 为 1056 mL/(kg·s), 相比其他的大多数催化剂有着较高的产氢速率。综上所述, CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂在 MSR 反应中有着较好的催化性能, 具有潜在的应用前景。

表 2 催化剂的产氢速率对比

Table 2 A comparison of various catalysts in the hydrogen production rate

| Catalyst   | Temperature <i>t</i> /°C | Water/methanol mol/% | GHSV/h <sup>-1</sup> | H <sub>2</sub> production rate/(mL·kg <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|--|--------------------------|----------------------|----------------------|--|
| CuO/La <sub>0.8</sub> Ce <sub>0.2</sub> CrO <sub>3</sub>                           | 280                      | 1.2:1                | 800                  | 1056   |
| CuO/CeO <sub>2</sub> -R <sup>[12]</sup>  | 240                      | 1.2:1                | 800                  | 378  |
| CuO/CeO <sub>2</sub> <sup>[17]</sup>   | 280                      | 1.2:1                | 800                  | 380  |
| CuZnCeZr <sup>[18]</sup>   | 240                      | 1.2:1                | 1200                 | 510  |
| Zn <sub>0.5</sub> Ce <sub>1</sub> Zr <sub>0.5</sub> O <sub>x</sub> <sup>[19]</sup> | 450                      | 1.4:1                | 1500                 | 808  |

### 3 结 论

通过改变 A 位元素中 Ce 元素掺杂量对 LaNiO<sub>3</sub> 催化剂进一步优化改性, 系统地探讨了 Ce 元素掺杂量对 CuO/La<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂地结构和催化性能的影响。实验表明, 掺杂 Ce 元素主要影响了催化剂的还原性能和载体与 CuO 的作用力, 活性组分和载体间的相互作用越强, CuO 的还原温度越

#### 参考文献

- [1] ZAICENKO V M, SHPILRAIN E E, SHTERENBERG V Y. Hydrogen energy: Present state and lines of future development[J]. Teploenergetika, 2003, 1(5): 61–67.
- [2] HERDEM M S, SINAKI M Y, FARHAD S, HAMDULLAHPUR F. An overview of the methanol reforming process: comparison of fuels, catalysts, reformers, and systems[J]. Int J Hydrogen Energy, 2019, 43: 5076–5085.

低, 催化活性越好。其中, CuO/La<sub>0.8</sub>Ce<sub>0.2</sub>CrO<sub>3</sub> 催化剂具有较强 CuO-载体间相互作用, 在 280 °C, H<sub>2</sub>O/MeOH(物质的量比)=1.2, GHSV=800 h<sup>-1</sup> 时, 甲醇转化率达到 100%。因此, 作者认为该催化剂具有较好的催化性能, 值得进一步研发, 比如进行循环次数或寿命研究。

- [3] CLAUDE L. From hydrogen production by water electrolysis to its utilization in a PEM fuel cell or in a SO fuel cell: Some considerations on the energy efficiencies[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(34): 15415–15425.
- [4] HOSSAIN M A, JEWARATNAM J, GANESAN P. Prospect of hydrogen production from oil palm biomass by thermochemical process-A review[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2016, **41**(38): 16637–16655.
- [5] SA S, SILVA H, BRANDAO L, SOUSA J M, MENDES A. Catalysts for methanol steam reforming—A review[J]. *Appl Catal B: Environ*, 2010, **99**(1-2): 43–57.
- [6] LYTKINA A A, ZHILYAEVA N A, ERMILOVA M M, OREKHOVA N V, YAROSLAVTSEV A B. Influence of the support structure and composition of Ni-Cu-based catalysts on hydrogen production by methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2015, **40**(31): 9677–9684.
- [7] HE J P, YANG Z X, ZHANG L, LI Y, PAN L W. Cu supported on ZnAl-LDHs precursor prepared by in-situ synthesis method on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as catalytic material with high catalytic activity for methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2017, **42**(15): 9930–9937.
- [8] WANG Z J, WANG C X, CHEN S Q, LIU Y. Co-Ni bimetal catalyst supported on perovskite-type oxide for steam reforming of ethanol to produce hydrogen[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2014, **39**(11): 5644–5652.
- [9] GLISENTI A, GALENDA A, NATILE M M. Steam reforming and oxidative steam reforming of methanol and ethanol: The behaviour of LaCo<sub>0.7</sub>Cu<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub>[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2013, **453**: 102–112.
- [10] 肖国鹏, 乔韦军, 王丽宝, 张磊, 张健, 王宏浩. LaNiO<sub>3</sub>的焙烧温度对甲醇水蒸气重整制氢CuO/LaNiO<sub>3</sub>催化剂的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(2): 213–240.  
(XIAO Guo-peng, QIAO Wei-jun, WANG Li-bao, ZHANG Lei, ZHANG Jian, WANG Hong-hao. The effect of LaNiO<sub>3</sub> roasting temperature on CuO/LaNiO<sub>3</sub> catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, **48**(2): 213–240. )
- [11] KHALESI A, ARANDIYAN H R, PARVARI M. Effects of Lanthanum Substitution by Strontium and Calcium in La-Ni-Al Perovskite Oxides in Dry Reforming of Methane[J]. *J Catal*, 2008, **29**(10): 18–26.
- [12] YANG S Q, ZHOU F, LIU Y J, ZHANG L, YU C, WANG H H, TIAN Y, ZHANG C S, LIU D S. Morphology effect of ceria on the performance of CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2019, **44**(14): 7252–7261.
- [13] XI H J, HOU X N, LIU Y J, QING S J, GAO Z X. Cu–Al spinel oxide as an efficient catalyst for methanol steam reforming[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, **126**: 12080–12083.
- [14] 王丽宝, 王东哲, 张磊, 庆绍军, 韩蛟, 张财顺, 高志贤, 张海娟, 冯旭浩. 钼源对甲醇水蒸气重整制氢CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020, **48**(7): 852–859.  
(WANG Li-bao, WANG Dong-zhe, ZHANG Lei, QING Shao-jun, HAN Jiao, ZHANG Cai-shun, GAO Zhi-xian, ZHANG Hai-juan, FENG Xu-hao. Effect of cerium source on CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts for hydrogen production by methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, **48**(7): 852–859. )
- [15] 苏石龙, 张磊, 张艳, 雷俊腾, 桂建舟, 刘丹, 刘道胜, 潘立卫. 千瓦级PEMFC甲醇水蒸气重整制氢过程热力学模拟[J]. *石油化工高等学校学报*, 2015, **28**(2): 21–25.  
(SU Shi-long, ZHANG Lei, ZHANG Yan, LEI Jun-teng, GUI Jian-zhou, LIU Dan, LIU Dao-sheng, PAN Li-wei. Thermodynamic simulation of hydrogen production process from kilowatt PEMFC methanol steam reforming[J]. *J Petrochem College*, 2015, **28**(2): 21–25. )
- [16] 杨淑倩, 贺建平, 张娜, 隋晓伟, 张磊, 杨占旭. 稀土掺杂改性对Cu/ZnAl水滑石衍生催化剂甲醇水蒸气重整制氢性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(2): 179–188.  
(YANG Shu-qian, HE Jian-ping, ZHANG Na, SUI Xiao-wei, ZHANG Lei, YANG Zhan-xu. Effect of rare-earth element modification on the performance of Cu/ZnAl catalysts derived from hydrotalcite precursor in methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(2): 179–188. )
- [17] 刘玉娟, 王东哲, 张磊, 王宏浩, 陈琳, 刘道胜, 韩蛟, 张财顺. 载体焙烧气氛对甲醇水蒸气重整制氢CuO/CeO<sub>2</sub>催化剂的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, **46**(8): 992–999.  
(LIU Yu-juan, WANG Dong-zhe, ZHANG Lei, WANG Hong-hao, CHEN Lin, LIU Dao-sheng, HAN Jiao, ZHANG Cai-shun. Effect of carrier roasting atmosphere on CuO/CeO<sub>2</sub> catalyst for methanol steam reforming[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2018, **46**(8): 992–999. )
- [18] ZHANG L, PAN L W, NI C J, SUN T J, ZHAO S S, WANG S D, WANG A J, HU Y K. CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-promoted CuO/ZnO catalyst for methanol steam reforming[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2013, **38**(11): 4397–4406.
- [19] SONG Q L, MEN Y, WANG J G, LIU S, CHAI S S, AN W, WANG K, LI Y Y, TANG Y H. Methanol steam reforming for hydrogen production over ternary composite Zn<sub>3</sub>Ce<sub>1</sub>Zr<sub>3</sub>O<sub>x</sub> catalysts[J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2020, **45**(16): 9592–9602.