

# 铁助剂对乙酸自热重整制氢用 $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$ 催化剂的影响

王巧, 周庆, 安爽, 杨浩, 黄利宏

(成都理工大学 材料与化学化工学院, 成都 610059)

**摘要:** 生物质转化获得的生物质油可作为重要的制氢原料, 选取生物质油的主要成分乙酸作为模型化合物, 开展了乙酸自热重整催化制氢研究。采用共沉淀法制备了铁促进的类水滑石型钴基催化剂, 用于乙酸自热重整制氢体系, 并利用 XRD、 $\text{H}_2$ -TPR、 $\text{N}_2$  低温物理吸附、TG 等表征手段对催化剂进行表征测试。结果表明: 通过共沉淀法获得了以类水滑石结构为前驱体的  $(\text{Co/Fe})_x\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$  物相; 该前驱体经焙烧后获得的氧化物, 其主要物相为氧化铝担载的尖晶石结构, 包括  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  等, BJH 模型计算显示  $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$  催化剂形成了介孔结构, 其中  $\text{Co}_{0.45}\text{Al}_3\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5.55\pm\delta}$  孔径分布集中在 4 nm 左右,  $\text{H}_2$ -TPR 及 XRD 测试显示添加助剂 Fe 提升了催化剂还原度, 并在还原过程中形成了 CoFe 合金; 所获催化剂在乙酸自热重整反应中, 氢气产率达到  $2.72 \text{ mol-H}_2/\text{mol-HAc}$ , 并保持稳定。表征结果还显示, 该催化剂在反应中结构稳定, CoFe 合金稳定存在, 并未出现积炭, 表明催化剂具有抗氧化、抗积碳的特点。

**关键词:** 钴铁合金; 类水滑石; 钴基催化剂; 氢能

中图分类号: TQ13 文献标识码: A

## Effect of Fe on $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$ Catalysts for Hydrogen Production by Auto-thermal Reforming of Acetic Acid

WANG Qiao, ZHOU Qing, AN Shuang, YANG Hao, HUANG Li-Hong

(College of Materials and Chemistry & Chemical Engineering, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China)

**Abstract:** Bio-oil obtained from biomass can be used as an important raw material for hydrogen production. In this work, acetic acid (HAc) from bio-oil was selected as the model compound to produce hydrogen *via* auto-thermal reforming (ATR). Fe-promoted Co-based hydrotalcite-like  $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$  catalysts were prepared by co-precipitation method and characterized by XRD,  $\text{N}_2$  physisorption,  $\text{H}_2$ -TPR and TG to study the relationship between the catalytic performance and structure within these catalysts. The characterization results show that hydrotalcite-like structure of  $(\text{Co/Fe})_x\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_y \cdot z\text{H}_2\text{O}$  were obtained by co-precipitation, then transformed to alumina supported spinel structures, including  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , after calcination. BJH analysis indicated that within these calcined  $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$  catalysts, there were mesoporous structures, in which the  $\text{Co}_{0.45}\text{Al}_3\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5.55\pm\delta}$  centered structure with pore size distribution 4 nm. As suggested by  $\text{H}_2$ -TPR and XRD, the reducibility of Co metal was enhanced with the Fe promoter, and there were CoFe alloys formed after reduction. In the stability test, the hydrogen yield reached  $2.72 \text{ mol-H}_2/\text{mol-HAc}$  and remained stable, meanwhile, the CoFe alloy was also stable and no carbon deposit was detected after reaction, indicating that there was high resistance to oxidation and coking within Fe-promoted  $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$  catalysts.

**Key words:** CoFe alloy; hydrotalcite-like material; Co-based catalyst; hydrogen energy

收稿日期: 2018-08-13; 收到修改稿日期: 2018-11-22

基金项目: 四川省科技计划项目(2019YFH0181, 2015HH0013)

Science Science and Technology Province ((2019YFH0181, 2015HH0013)

作者简介: 王巧(1994-), 女, 硕士研究生. E-mail: 17736869331@163.com

通讯作者: 黄利宏, 教授. E-mail: huanglihong06@cdu.cn

氢气是一种清洁的能源载体,可用于汽车、船舶等装置的燃料电池系统<sup>[1]</sup>。天然气和煤等化石能源可转化获得氢气,但同时会释放额外的二氧化碳到大气层中<sup>[2]</sup>。经生物质热解获得的生物质油成分复杂,在研究过程中,通常选取乙酸作为模型化合物来探索催化重整制取氢气的高效转化途径<sup>[3]</sup>。乙酸重整制取氢气是一个碳中性的方案,常用的方法是水蒸气重整制氢<sup>[4]</sup>,但该反应是一个吸热反应,容易形成积炭,从而导致催化剂失活<sup>[5]</sup>。

为了解决热平衡和积炭失活问题,可采用自热重整(ATR)方式进行乙酸转化<sup>[6]</sup>。自热重整过程是在原料中引入氧气,通过调整碳氧比,实现整个反应系统的热平衡。同时,引入氧气将影响反应物分子在催化剂表面的吸附及活化过程,诱导过渡产物的生成和转化,并可促进积炭前驱体的转化和气化,提高氢气产率<sup>[7]</sup>。氧化铝负载的钴基催化剂具有较好的催化重整活性,Ferencz等<sup>[8]</sup>合成的Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂应用于乙醇蒸气重整反应,乙醇转化率达到99.5%。但含有氧气进料的氧化性气氛会导致催化剂活性组分的烧结和氧化失活<sup>[9]</sup>。

以Co-Al类水滑石结构为前驱体制备催化剂可能是一种较好地解决活性组分烧结的方案。类水滑石又称层状复合双氢氧化物,其组成通式为[M<sup>2+</sup><sub>1-x</sub>M<sup>3+</sup><sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>(A<sup>n-</sup>)<sup>x/n</sup>·yH<sub>2</sub>O,式中M<sup>2+</sup>和M<sup>3+</sup>分别代表水滑石化合物中的金属阳离子,A<sup>n-</sup>表示水滑石层间的层间阴离子。类水滑石经焙烧后,可形成含尖晶石结构的孔隙度高、比表面积大的复合氧化物材料<sup>[10]</sup>。研究发现,在水滑石结构中引入Fe作为助剂,可形成Ni-Fe基类水滑石前驱体,经焙烧后可形成Ni(Fe)O<sub>x</sub>混合相并掺杂尖晶石相(如NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>),促进活性组分Ni的分散,并提高比表面积,该催化剂用于乙醇蒸气重整,获得了较高活性<sup>[11]</sup>。类似研究<sup>[12]</sup>还发现Fe促进的Ni基催化剂,可以形成复合尖晶石相NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,该复合相形成的协同效应有利于抑制生物乙醇自热重整过程中的烧结和氧化,从而获得较高的稳定性。此外,生物质直接气化制取富氢气的Fe/CaO催化剂研究发现添加适量的Fe有助于提升氢气产率<sup>[13]</sup>。由此,选用Fe为助剂,期望利用助剂Fe与催化剂的活性组分及载体作用而形成FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>等尖晶石混合相,在结构和电子协同效应方面对催化剂进行改性,以解决乙酸自热重整反应过程中活性组分的氧化及烧结等失活问题<sup>[14]</sup>。

综上,针对乙酸自热重整过程,采用共沉淀法制备类水滑石[Co/Fe]<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sup>x+</sup>((CO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>/OH)<sub>2</sub><sup>x/2</sup>·mH<sub>2</sub>O前驱体,并引入Fe助剂,经焙烧后,

形成以尖晶石结构为主的复合氧化物,测试其乙酸自热重整制氢活性,同时运用多种表征手段来研究反应活性、产物选择性与催化剂结构之间的关系。

## 1 实验方法

### 1.1 合成路线

根据化学组成,分别称取不同质量的硝酸钴、硝酸铝和硝酸铁,配制成不同摩尔比例的硝酸盐混合溶液,按照摩尔比[OH<sup>-</sup>]/[Al<sup>3+</sup>+Fe<sup>3+</sup>]=8/1、[OH<sup>-</sup>]/[CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>]=16/1,配制碳酸钠和氢氧化钠混合溶液,作为沉淀剂。在68℃、pH=10.5±0.5的条件下,将硝酸盐的混合溶液与沉淀剂进行共沉淀反应,并老化18h。获得的沉淀物经洗涤3次,在105℃烘12h,然后在650℃焙烧4h,经压片、筛分得到20~40目(425~850μm)的催化剂,包括Co<sub>0.35</sub>Al<sub>3</sub>Fe<sub>0</sub>O<sub>4.85±δ</sub>、Co<sub>0.4</sub>Al<sub>3</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>5.20±δ</sub>、Co<sub>0.45</sub>Al<sub>3</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>5.55±δ</sub>、Co<sub>0.5</sub>Al<sub>3</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>5.90±δ</sub>(摩尔组成),其中Co氧化物含量为15wt%,助剂Fe氧化物的含量分别为0、10wt%、15wt%、20wt%,其余为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,分别记为CAF-0、CAF-10、CAF-15、CAF-20。

### 1.2 催化剂性能评价

在固定床微型反应器中进行乙酸自热重整反应。将0.2g催化剂(粒径20~40目)置于反应管中,在H<sub>2</sub>气氛中650℃还原处理1h,然后将水和乙酸混合溶液汽化,与O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>气体在摩尔比CH<sub>3</sub>COOH:H<sub>2</sub>O:O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1:4:0.28:3.92、空速15000mL/(g-catalyst·h)、650℃和常压条件下混合进入反应器,产物由气相色谱进行在线分析,N<sub>2</sub>作为内标气。乙酸转化率(X<sub>HAc</sub>),含碳产物选择性(S<sub>i</sub>)及氢气产率(Y<sub>H<sub>2</sub></sub>)用下列公式计算得到:

$$X_{\text{HAc}} = \frac{F_{\text{HAc,in}} - F_{\text{HAc,out}}}{F_{\text{HAc,in}}} \quad (1)$$

$$S_i = \frac{F_i}{n_i(F_{\text{HAc,in}} - F_{\text{HAc,out}})} \quad (2)$$

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{F_{\text{H}_2 \text{ product}}}{F_{\text{HAc,in}}} \quad (3)$$

式中,F<sub>HAc,in</sub>和F<sub>HAc,out</sub>是*i*物质在反应器进口和出口的摩尔流量,n<sub>i</sub>是含碳产物分子和乙酸分子中所含的碳原子之比。

### 1.3 测试仪器

DX-2700型X射线粉末衍射仪,丹东方圆仪器有限公司;JW-BK112型比表面及孔径分析仪,北京精微高博仪器有限公司;TP-5076型TPR/TPD动态吸附仪器,天津先权有限责任公司;DTG-60型热重分析

仪, 日本 SHIMADZU 公司; SC-200 型气相色谱仪, 重庆川仪分析仪器有限公司; 769YP-24B 型粉末压片机, 天津科器高新技术公司。

## 2 结果与讨论

### 2.1 活性测试

将 Co 基系列催化剂应用于乙酸自热重整制氢反应, 结果如图 1 所示: 在 10 h 活性测试中, 对于不含助剂的 CAF-0 催化剂(图 1A), 乙酸转化率从反应初期的 100% 大幅下降到 12%, 氢气产率由 1.5 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc 下降到 0.2 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc, S<sub>CH<sub>4</sub></sub> 从 10% 上升到 21%, 说明催化剂已失活。对于 CAF-10(图 1(B)), X<sub>HAc</sub> 稳定在 100%, Y<sub>H<sub>2</sub></sub> 在 8 h 内稳定在 2.64 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc, 随后小幅下降到 2.45 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc。对于 CAF-15(图 1(C)), Y<sub>H<sub>2</sub></sub> 均值在 2.72 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc, X<sub>HAc</sub> 为 100%, 具有较高的反应活性。对于 CAF-20(图 1(D)), 虽然初始氢气产率较高(2.65 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc), 但随着反应的进行, 含氢副产物甲烷、丙酮选择性增大, 导致氢气产率降低到 1.15 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc。

为探究催化剂前驱体与氧化物的结构变化, 进行了 XRD 测试。如图 2(A) 所示, 对于不含 Fe 的 CAF-0 前驱体, 在 2θ=18.8°、20.4°、27.8°、40.5°、53.1° 和 71.2° 分别出现了 Al(OH)<sub>3</sub>(PDF#21-0011) 的衍射峰, 并在 2θ=11.5°、23.2°、34.6°、46.6°、60.0° 和 60.1° 出现了典型类水滑石(Co<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(OH)<sub>16</sub>·4H<sub>2</sub>O, PDF#51-0045) 结构的衍射峰<sup>[15]</sup>; 引入 Fe 助剂后, 类水滑石结构仍然存在, 但 Al(OH)<sub>3</sub> 物相消失, 出现了 AlO(OH) (PDF#21-1307) 物相。考虑到没有出现其他含 Fe 的物相, Fe 可能与 Co 及 Al 形成了类似  $[(\text{Co}/\text{Fe})_{1-x}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH}^-)_2]^{x+}[(\text{CO}_3)^{2-}/(\text{OH}^-)_2]^{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  结构<sup>[16]</sup>。另外, 水滑石的衍射峰向高角度移动, 表明晶面间距略有减小。催化剂前驱体焙烧产物的 XRD 图谱, 如图 2(B) 所示, CAF-0 催化剂类水滑石结构和 Al(OH)<sub>3</sub> 物相均消失, 出现尖晶石相, 包括 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#44-0160)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF#43-1003)<sup>[17]</sup>。对于添加助剂铁的 CAF-10 催化剂, 类水滑石结构和 AlO(OH) 物相经焙烧后都转化为尖晶石结构, 包括 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#44-0160)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF#43-1003)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF#26-1136)、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#34-0192)<sup>[17]</sup>, 峰型较为弥散。CAF-15 出现与 CAF-10 相似的尖晶石结构, 峰强度增大, 并随着 Fe 含量的增加, 尖晶石衍射峰向低角度移动。CAF-20 的衍射峰与 CAF-15 类似。

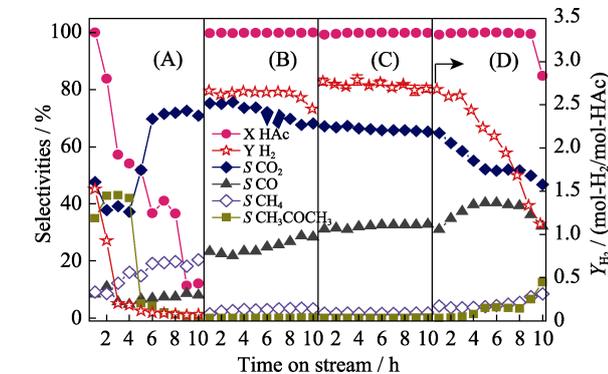


图 1 Co 基催化剂的乙酸自热重整制氢活性测试结果  
Fig. 1 Catalytic performance for hydrogen production via ATR of HAc  
(A) CAF-0; (B) CAF-10; (C) CAF-15; (D) CAF-20

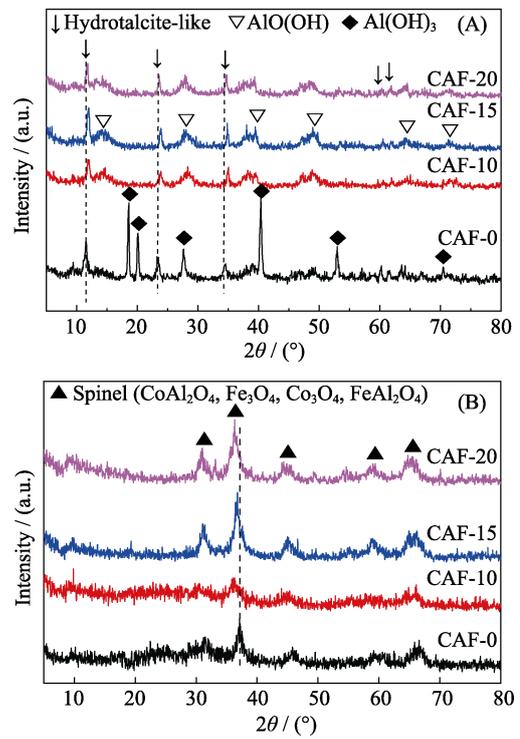


图 2 Co 基催化剂前驱体(A)和氧化物(B)的 XRD 图谱  
Fig. 2 XRD patterns of Co-based catalysts precursors (A) and oxides (B)

另外, 水滑石的衍射峰向高角度移动, 表明晶面间距略有减小。催化剂前驱体焙烧产物的 XRD 图谱, 如图 2(B) 所示, CAF-0 催化剂类水滑石结构和 Al(OH)<sub>3</sub> 物相均消失, 出现尖晶石相, 包括 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#44-0160)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF#43-1003)<sup>[17]</sup>。对于添加助剂铁的 CAF-10 催化剂, 类水滑石结构和 AlO(OH) 物相经焙烧后都转化为尖晶石结构, 包括 CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#44-0160)、Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF#43-1003)、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(PDF#26-1136)、FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(PDF#34-0192)<sup>[17]</sup>, 峰型较为弥散。CAF-15 出现与 CAF-10 相似的尖晶石结构, 峰强度增大, 并随着 Fe 含量的增加, 尖晶石衍射峰向低角度移动。CAF-20 的衍射峰与 CAF-15 类似。

采用氮气低温物理吸附实验测定 Co 基催化剂氧化物的比表面积, 并运用 BJH 模型计算孔径分布。如图 3 及表 1 所示, 所有催化剂的等温吸附曲线均出现回滞环, 为 IV 型等温曲线; 孔径分布曲线显示为介孔材料。对于 CAF-0、CAF-10, 回滞环类型都为 H3 型, 孔径分布较分散, 在 2~40 nm 之间; 而对于 CAF-15、CAF-20, 回滞环类型趋向为 H2(b) 型, 孔径分布较集中。测试结果显示, 添加 Fe 助剂的 CAF-10 比表面积提高到 182.8 m<sup>2</sup>/g, 这可归因于铁助剂进入了  $[(\text{Co}/\text{Fe})_{1-x}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH}^-)_2]^{x+}[(\text{CO}_3)^{2-}/(\text{OH}^-)_2]^{x/2} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  水滑石结构前驱体中, 经焙烧形成了含有

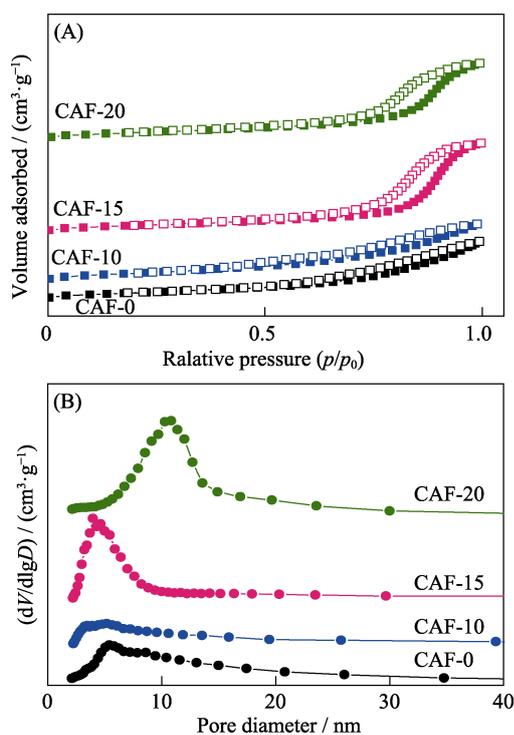


图 3 Co 基催化剂氧化物的低温氮气吸附脱附曲线(A)和孔径分布图(B)

Fig. 3  $N_2$  adsorption-desorption isotherms (A) and Barrett-Joyner-Halenda pore size distribution curves (B) of the calcined catalysts

表 1 催化剂氮吸附测试数据

Table 1 Data of  $N_2$  adsorption-desorption tests

Catalysts	$S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V_{BJH}/(cm^3 \cdot g^{-1})$	$D_{BJH}/nm$
CAF-0	143.7	0.36	10.0
CAF-10	182.8	0.38	8.3
CAF-15	142.6	0.57	16.0
CAF-20	132.5	0.46	13.8

$FeAl_2O_4$ 、 $Fe_3O_4$  等尖晶石混合相的氧化物, 具有更多的结构缺陷, 峰强度减弱, 同时, 其比表面积增加, 如氮低温吸附数据(表 1)所示。进一步添加 Fe 助剂的 CAF-15, 其比表面积为  $142.6 m^2/g$ , 这可归因于添加较多的助剂铁, 形成了更多的  $FeAl_2O_4$ 、 $Fe_3O_4$  等尖晶石结构, 峰强度增大, 如 XRD 图谱所示, 这些尖晶石结构致密, 导致比表面积略降; 更重要的是, 该催化剂形成了介孔结构, 如图 3 和表 1 所示, 其孔径分布在  $2\sim 10 nm$  之间, 最可几孔径为  $4 nm$  左右, 孔体积最高, 达到  $0.57 cm^3/g$ , 平均孔径最大, 达到  $16.0 nm$ , 因此在反应中表现出较高的活性。类似的, 具有更高 Fe 含量的 CAF-20, 其比表面积下降为  $132.5 m^2/g$ , 这可归因于形成了更多的结构致密的  $FeAl_2O_4$ 、 $CoFe_2O_4$  等含铁尖晶石物相。

对经  $650^\circ C$  还原后的催化剂进行了 XRD 测试。如图 4(A)所示, 对于 CAF-0, 尖晶石主相不变, 同

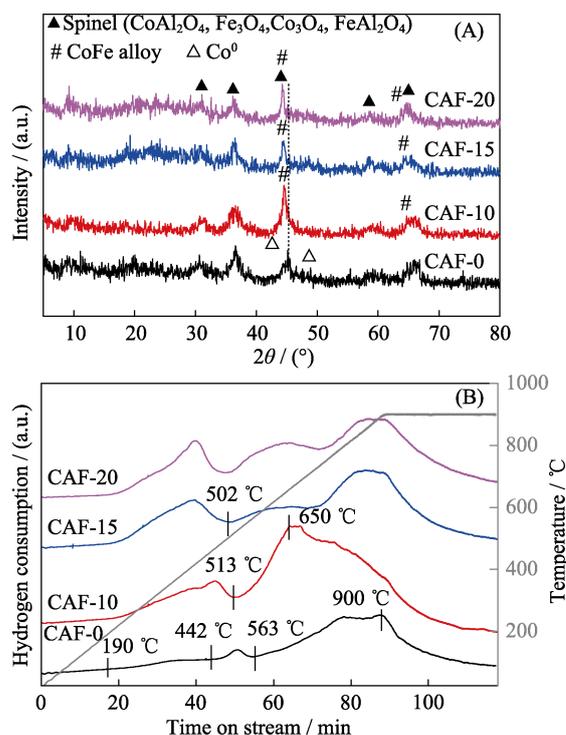


图 4 还原后催化剂的 XRD 图谱(A)和催化剂氧化物的  $H_2$ -TPR 曲线(B)

Fig. 4 XRD patterns of the reduced catalysts (A) and  $H_2$ -TPR profiles of the calcined catalysts (B)

时出现了  $Co^0$  (PDF#15-0806,  $2\theta=44.2^\circ$ 、 $51.5^\circ$ ) 衍射峰<sup>[18-19]</sup>。对于含 Fe 的 CAF-10, 在  $2\theta=44.8^\circ$ 、 $65.3^\circ$  出现较强的 CoFe 合金衍射峰, 表明催化剂还原之后, Co、Fe 元素除了以  $CoAl_2O_4$ 、 $FeAl_2O_4$  等形式存在外, 还以 CoFe 合金的形式存在<sup>[20]</sup>。在催化剂 CAF-15 和 CAF-20 中也出现了类似的 CoFe 合金相; 同时, 尖晶石的衍射峰减弱, 表明引入助剂 Fe 促进了活性成分 Co 的还原。催化剂的还原性能是评价催化剂的一个重要指标, 因此对 Co 基催化剂进行氢气程序升温还原测试, 如图 4(B)所示, 没有添加助剂 Fe 的 CAF-0 催化剂, 在  $190\sim 442^\circ C$ 、 $442\sim 563^\circ C$ 、 $563\sim 900^\circ C$  温度范围内出现了氢气消耗峰, 低于  $600^\circ C$  的消耗峰可归因于  $Co_3O_4$  中  $Co^{3+} \rightarrow Co^{2+}$  和  $Co^{2+} \rightarrow Co^0$  的还原<sup>[21]</sup>, 而  $900^\circ C$  附近的高温还原峰对应  $CoAl_2O_4$  中  $Co^{2+}$  的还原, 与 XRD 测试结果一致。添加助剂铁之后, CAF-10 催化剂低温范围的还原峰对应  $Co_3O_4$  的还原, 不过还原温度下降到  $513^\circ C$ , 且还原峰面积增加, 表明引入 Fe 有助于活性成分 Co 的还原, 氧化物的 XRD 图谱也显示存在晶格缺陷, 易于还原。在  $513\sim 900^\circ C$  温度范围之间还出现一个氢气消耗峰, 可归属于  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO+Fe$  (峰顶温度为  $650^\circ C$ )<sup>[22]</sup>。对于 CAF-15,  $Co_3O_4$  的还原峰温度降低( $502^\circ C$ ), 峰面积增大, 表明有较多  $Co^0$  还原; 同时伴随  $Fe_3O_4 \rightarrow FeO+Fe$  (峰顶温度为

623 °C) 的还原峰。CAF-20 催化剂与 CAF-15 催化剂的还原峰位置类似, 峰面积略有增大。

为了研究在乙酸自热重整过程中催化剂的晶相变化, 对经自热重整反应 10 h 后的催化剂样品进行了 XRD 表征, 结果如图 5 所示。对于 CAF-0, 经自热重整反应后,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  等物相仍存在, 同时还伴随较弱的  $\text{Co}^0$  衍射峰, 说明活性组分钴发生了部分氧化。添加助剂 Fe 后,  $\text{CoFe}$  合金仍然存在, 提高了催化剂的抗氧化性, 不过峰形减弱, 并部分转化为含  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  的尖晶石混合晶相<sup>[23]</sup>。

对 10 h 乙酸自热重整反应后的催化剂进行 TG-DTA 测试, 以研究可能的积炭情况。如图 6 所示, 样品在 250 °C 以下的失重可归因于催化剂表面吸附的结合水物种的汽化<sup>[24]</sup>。在高温阶段, CAF-0 在 400~600 °C 出现极大的失重, 失重率为 25.4wt%, 可归因于积炭的大量氧化气化<sup>[25]</sup>, 表明该催化剂在乙酸自热重整反应中产生了严重的积炭。CAF-10 在 400~600 °C 的失重率为 2.7wt%, 表明存在少量积炭。CAF-15 在 200~400 °C 范围内出现增重, 增重率为 1.1wt%, 可归因于  $\text{CoFe}$  合金的氧化<sup>[17]</sup>。CAF-20 与 CAF-0 失重曲线类似, 失重率为 13.1wt%。

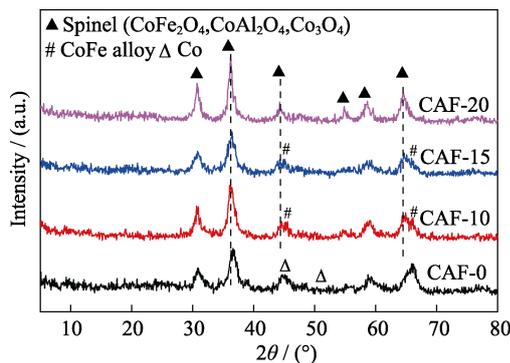


图 5 Co 基催化剂乙酸自热重整反应 10 h 后产物的 XRD 图谱  
Fig. 5 XRD patterns of the spent catalysts after 10 h ATR of HAC

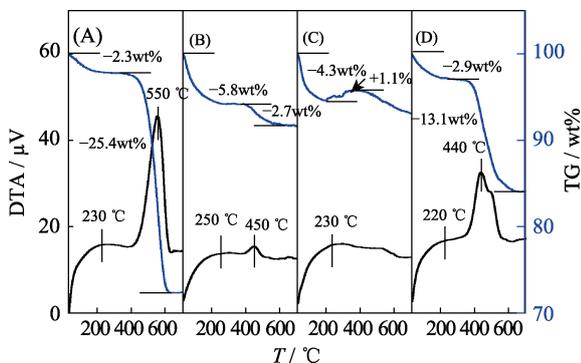


图 6 Co 基催化剂经乙酸自热重整反应 10 h 后的 TG-DTA 曲线

Fig. 6 TG-DTA profiles of the spent catalysts after 10 h ATR of HAC

(A) CAF-0; (B) CAF-10; (C) CAF-15; (D) CAF-20

## 2.2 分析讨论

CAF-0 催化剂经共沉淀法制备, 获得了以  $\text{Co}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  类水滑石和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  物相为主的催化剂前驱体, 该前驱体经 650 °C 焙烧后, 类水滑石与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  物相转化为尖晶石物相, 包括  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  及少量  $\text{Co}_3\text{O}_4$ 。H<sub>2</sub>-TPR 及 XRD 测试表明, 还原过程中只有少量钴物种从  $\text{Co}_3\text{O}_4$  中还原为  $\text{Co}^0$ , 因此活性测试中催化剂氢气产率低。随着乙酸自热重整反应的进行,  $\text{Co}^0$  不耐氧化, 转化为尖晶石结构, 活性成分减少, 同时出现严重积炭, 催化剂失活, 氢气产率降低到 0.2 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc。

引入助剂 Fe 的 CAF-10 催化剂中, 经共沉淀所获催化剂前驱体以  $[(\text{Co}/\text{Fe})_{1-x}\text{Al}_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{CO}_3)^{2-}/(\text{OH})_2]^{x/2}\cdot m\text{H}_2\text{O}$  类水滑石为主, 并伴有  $\text{AlO}(\text{OH})$  物相, 经 650 °C 焙烧后, 前驱体转化为氧化铝负载的尖晶石相, 包括  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ , 并在还原后部分转化形成了  $\text{CoFe}$  合金, 而  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  尖晶石相仍稳定存在, 并得到了 H<sub>2</sub>-TPR 测试验证。加入助剂 Fe 后, CAF-10 催化剂氧化物的比表面积增加, 但孔径分布较为分散。活性测试结果表明乙酸转化率稳定在 100%, 氢气产率在 8 h 内稳定在 2.64 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc。但 TG 测试显示乙酸自热重整反应过程中形成了少量积炭, 相应的氢气产率下降到 2.45 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc。

CAF-15 催化剂前驱体与氧化物的物相和 CAF-10 类似, 而低温氮吸附结果表明 CAF-15 催化剂氧化物孔径分布集中, 最可几孔径为 4 nm 左右, 形成了介孔结构, 而且还还原形成了  $\text{CoFe}$  合金, 并在乙酸自热重整反应过程中保持稳定, 在 10 h 反应过程中无明显积炭。相应的, 在乙酸自热重整过程中氢气产率高(均值在 2.72 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc 左右), 并保持稳定。

含有较多助剂 Fe 的 CAF-20 催化剂, 其前驱体与氧化物的物相和 CAF-10 类似, 不过大量的助剂 Fe 生成了较多含铁尖晶石相(如  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ), 比表面积降低, 在乙酸自热重整反应过程副产物丙酮、甲烷选择性增大, 而 TG 测试显示乙酸自热重整反应过程中形成了较多积炭, 从而导致催化剂逐步失活, 氢气产率降低到 1.15 mol-H<sub>2</sub>/mol-HAc。

## 3 结论

实验研究了铁促进的  $\text{Co}_x\text{Al}_3\text{Fe}_y\text{O}_{m\pm\delta}$  催化剂体系, 经共沉淀法获得了类水滑石结构前驱体  $(\text{Co}/\text{Fe})_x\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_y\cdot z\text{H}_2\text{O}$ ; 该前驱体经焙烧后获得了氧化物, 其主要物相为氧化铝负载的尖晶石结

构, 包括  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeAl}_2\text{O}_4$  等, 并形成了介孔结构, 其中添加了助剂 Fe 的  $\text{Co}_{0.45}\text{Al}_3\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{5.55\pm\delta}$  孔径分布集中在 4 nm 左右;  $\text{H}_2$ -TPR 及 XRD 测试显示添加助剂 Fe 提升了催化剂还原度, 并形成了 CoFe 合金; 所获催化剂在乙酸自热重整反应中, 氢气产率达到 2.72 mol- $\text{H}_2$ /mol-HAc, 并保持稳定; 表征结果显示, 在乙酸自热重整反应中, 该催化剂结构稳定, CoFe 合金相稳定存在, 并未出现积炭, 表明催化剂具有抗氧化、抗积碳的特点。

### 参考文献:

- [1] AYALUR CHATTANATHAN SHYAMSUNDAR, ADHIKARI SUSHIL, ABDOULMOUNINE NOURREDINE. A review on current status of hydrogen production from bio-oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, **16(5)**: 2366–2372.
- [2] ASADULLAH MOHAMMAD, ITO SHIN-ICHI, KUNIMORI KIMIO, *et al.* Biomass gasification to hydrogen and syngas at low temperature: novel catalytic system using fluidized-bed reactor. *Journal of Catalysis*, 2002, **208(2)**: 255–259.
- [3] TRANE R, DAHL S, SKJ TH-RASMUSSEN M S, *et al.* Catalytic steam reforming of bio-oil. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37(8)**: 6447–6472.
- [4] MEDRANO J, OLIVA M, RUIZ J, *et al.* Catalytic steam reforming of acetic acid in a fluidized bed reactor with oxygen addition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33(16)**: 4387–4396.
- [5] LU JUNLING, FU BAOSONG, KUNG MAYFAIR C, *et al.* Coking- and sintering-resistant palladium catalysts achieved through atomic layer deposition. *Science*, 2012, **335(6073)**: 1205–1208.
- [6] XIE WEI, YANG JILONG, WANG QIAO, *et al.* Layered perovskite-like  $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{NiO}_{4+\delta}$  derived catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of acetic acid. *Catalysis Science & Technology*, 2018, **8(12)**: 3015–3024.
- [7] HUANG LIHONG, ZHANG FANGBAI, WANG NING, *et al.* Nickel-based perovskite catalysts with iron-doping via self-combustion for hydrogen production in auto-thermal reforming of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, **37**: 1272–1279.
- [8] FERENCZ ZS, VARGA E, PUSK S R, *et al.* Reforming of ethanol on  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts reduced at different temperatures. *Journal of Catalysis*, 2018, **358**: 118–130.
- [9] HUANG LIHONG, ZHONG XINYAN, DUAN YIPING, *et al.* Precious metal-promoted Ni-Mg-Al-Fe-O catalyst for hydrogen production with fast startup via catalytic partial oxidation of butanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, **40(4)**: 1717–1725.
- [10] HUANG LIHONG, LIU QI, CHEN RONGRONG, *et al.* Layered double hydroxide derived  $\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{2.7}\text{Al}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4.5\pm\delta}$  catalysts for hydrogen production via auto-thermal reforming of bio-ethanol. *Catalysis Communications*, 2010, **12(1)**: 40–45.
- [11] BOLSHAK EVGENIY, ABELL S NIA, MONTAN DANIEL. Ethanol steam reforming over Ni-Fe-based hydrotalcites: effect of iron content and reaction temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, **38(14)**: 5594–5604.
- [12] HUANG L, XIE J, CHEN R, *et al.* Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, **33(24)**: 7448–7456.
- [13] XU CHANGCHUN, CHEN SHIYI, SOOMRO AHSANULLAH, *et al.* Hydrogen rich syngas production from biomass gasification using synthesized Fe/CaO active catalysts. *Journal of the Energy Institute*, 2018, **91(6)**: 805–816.
- [14] YANG QIUJING, CHOI HYEOK, AL-ABED SOUHAIL R, *et al.* Iron-cobalt mixed oxide nanocatalysts: heterogeneous peroxy-monosulfate activation, cobalt leaching, and ferromagnetic properties for environmental applications. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2009, **88(3/4)**: 462–469.
- [15] AHMED NESREEN S, MENZEL ROBERT, WANG YIFAN, *et al.* Graphene-oxide-supported CuAl and CoAl layered double hydroxides as enhanced catalysts for carbon-carbon coupling via Ullmann reaction. *Journal of Solid State Chemistry*, 2017, **246**: 130–137.
- [16] LIU HAIXIA, WANG YANRONG, LU XINYAO, *et al.* The effects of Al substitution and partial dissolution on ultrathin NiFeAl trinary layered double hydroxide nanosheets for oxygen evolution reaction in alkaline solution. *Nano Energy*, 2017, **35**: 350–357.
- [17] DU HONG, ZHU HEJUN, LIU TAO, *et al.* Higher alcohols synthesis via CO hydrogenation on Fe-promoted Co/AC catalysts. *Catalysis Today*, 2017, **281**: 549–558.
- [18] CHEN GUANYI, XU NINGGE, LI XIANGPING, *et al.* Hydrogen production by aqueous-phase reforming of ethylene glycol over a Ni/Zn/Al derived hydrotalcite catalyst. *RSC Advances*, 2015, **5(74)**: 60128–60134.
- [19] HAO JINHUI, SHI WEIDONG. Transition metal (Mo, Fe, Co, and Ni)-based catalysts for electrochemical  $\text{CO}_2$  reduction. *Chinese Journal of Catalysis*, 2018, **39(7)**: 1157–1166.
- [20] CHANSENA A, SUTTHIRUANGWONG S. Corrosion behavior of electrodeposited Co-Fe alloys in aerated solutions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017, **429**: 251–256.
- [21] AHN CHANG-IL, JEONG DAE-WOON, CHO JAE MIN, *et al.* Water gas shift reaction on the Mn-modified ordered mesoporous  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . *Microporous and Mesoporous Materials*, 2016, **221**: 204–211.
- [22] JEONG DAE-WOON, SUBRAMANIAN VIJAYANAND, SHIM JAE-OH, *et al.* High-Temperature water gas shift reaction over Fe/Al/Cu oxide based catalysts using simulated waste-derived synthesis gas. *Catalysis Letters*, 2013, **143(5)**: 438–444.
- [23] MANSOUR S F, HEMEDA O M, EL-DEK S I, *et al.* Influence of La doping and synthesis method on the properties of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016, **420**: 7–18.
- [24] SAID ABD EL-AZIZ A, ABD EL-WAHAB MOHAMED M M, SOLIMAN SOLIMAN A, *et al.* Synthesis and characterization of mesoporous Fe-Co mixed oxide nanocatalysts for low temperature CO oxidation. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016, **102**: 370–384.
- [25] ANDO Y, MATSUOKA K. Role of Fe in Co-Fe particle catalysts for suppressing  $\text{CH}_4$  production during ethanol steam reforming for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, **41(30)**: 12862–12868.