

DOI: 10.13652/j.issn.1003-5788.2021.04.029

Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂制备及其催化乙醇干气重整反应性能研究

Preparation of catalyst Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ and its catalytic performance in dry reforming of ethanol

黄嘉苗¹ 李良怡² 曹东³ 黄中培⁴

HUANG Jia-miao¹ LI Liang-yi² CAO Dong³ HUANG Zhong-pei⁴

(1. 湖南师范大学, 湖南 长沙 410081; 2. 中南林业科技大学, 湖南 长沙 410004;

3. 北京理工大学, 北京 100081; 4. 湖南生物机电职业技术学院, 湖南 长沙 410127)

(1. Hunan Normal University, Changsha, Hunan 410081, China; 2. Central South University of Forestry and Technology, Changsha, Hunan 410004, China; 3. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 4. Hunan Biological and Electromechanical Polytechnic, Changsha, Hunan 410127, China)

摘要:采用微波辅助尿素共沉淀法制备 Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂, 并使用 Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂催化乙醇干气重整反应。试验结果表明, 该催化剂具有较高的催化活性, 且随反应温度的升高而增大, 750 °C 下反应 90 h 后, 其催化剂活性保持稳定, 乙醇转化率仍保持 100%。

关键词:微波辅助; Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂; 催化剂; 乙醇; 干气重整

Abstract: Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts was prepared by urea coprecipitation with assistant of microwave. The activity and stability of the catalyst for ethanol dry gas reforming was studied. The result showed that the Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalyst possessing high catalytic activity. The activity increased with the rising of the reaction temperature. The catalyst stayed stable under 750 °C during the 90-hour reaction process and the conversion factor of ethanol remained 100%.

Keywords: microwave-assisted; Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂; catalyst; ethanol; dry reforming

粮食安全与农民增收是当今社会十分关注的话题, 延长粮食加工产业链, 可以保证农民实现增产增收, 防止粮贱伤农。目前, 利用粮食及其加工副产品进行乙醇发酵的研究较多, 主要包括利用陈化稻谷^[1]、玉米^[2]、甘薯^[3]及食用农产品甘蔗^[4-7]、大豆^[8-9]等加工副产品糖蜜等进行乙醇发酵的工艺与技术研究, 但如何将乙醇进一步加工以延伸粮食加工产业链更具研究价值。

基金项目:湖南省农业科研计划项目(编号:0180002)

作者简介:黄嘉苗(1994—), 女, 湖南师范大学在读硕士研究生。

E-mail: 469985241@qq.com

收稿日期:2020-12-29

合成气是重要的化工原料^[10-12], 干气重整过程还将 CO₂ 作为原料加以利用, 从而实现减少碳排放及化工原料绿色化。乙醇干气重整生产合成气, 是进一步转化利用乙醇、延伸粮食加工产业链的有效途径。乙醇干气重整研究目前尚处于起步阶段, 该反应需要金属催化剂参与。用于乙醇重整反应的催化剂主要有两种类型: ① 贵金属催化剂。该类催化剂具有高活性和高稳定, 但价格昂贵^[13-14]。② 基于镍、铜、钴的过渡金属催化剂。目前, 过渡金属催化剂中以镍基催化剂用于乙醇重整反应的研究较多^[15-18], 但镍基担载型催化剂在高温下容易发生烧结和积炭而导致快速失活^[19], 且经改进后, 其催化乙醇干气重整反应仅在 60~80 h 内保持活性稳定^[20-21]。曹东^[22]研究了铜基担载型催化剂对乙醇干气重整反应的催化性能, 并取得了较好的活性稳定性, 该催化剂中铜钴摩尔比为 4:1 (Cu/Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂)。

研究拟采用微波辅助尿素共沉淀法先制备摩尔比为 3:1 的铜钴固溶体, 并进一步制备铜基担载型 Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂, 研究其催化乙醇干气重整反应的催化性能, 以进一步探讨其与同类型催化剂的性能差异, 旨在寻找稳定性更好的催化剂。

1 材料与方 法

1.1 材料与仪器

硝酸铈铵[(NH₄)₂Ce(NO₃)₆]、氧氯化锆(ZrOCl₂·8H₂O): 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

硝酸铜[Cu(NO₃)₂·3H₂O]、尿素[CO(NH₂)₂]、碳酸钠(Na₂CO₃): 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

无水乙醇(CH₃CH₂OH): 工业级, 天津市光复科技

发展有限公司；

气固相反应在线分析系统：Solution-800 型，上海赛鹭鑫分析技术有限公司；

微波快速制样系统：MAS-II 型，新仪微波化学科技有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 共沉淀法制备 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 铈锆固溶体 按铈锆摩尔比 3 : 1, 称取硝酸铈铵约 3 g 与相应量氧氯化锆, 称取沉淀剂尿素 10 g, 加至三口烧瓶内, 加入 100 mL 去离子水, 轻微晃动使其溶解, 置于微波快速制样系统内, 设置功率为 500 W, 温度为 95 °C, 装置升温稳定后计时, 保持 20 min。反应结束后取出三口烧瓶, 将沉淀物进行抽滤, 加入去离子水洗涤数遍, 直至 pH ≈ 7, 用无水乙醇洗涤 2~3 次, 盖上铝箔自然风干 24 h, 将沉淀物转移至坩埚, 75 °C 干燥 12 h, 研磨, 置于马弗炉中 550 °C 焙烧 5 h, 得到 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 铈锆固溶体, 标记为 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2-U$ 。

1.2.2 担载型 Cu/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 催化剂的制备 按铜负载量 15% (重量比) 用分析天平称取铈锆固溶体约 6 g 置于三角瓶中, 依次加入相应量的 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 晶体、100 mL 去离子水, 水浴锅中加热搅拌至 $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 晶体完全溶解, 升温至 75 °C 继续搅拌, 确保分散均匀后, 缓慢滴入 0.1 mol/L Na_2CO_3 溶液至 pH 为 9~10。此过程中, 溶液颜色从浅绿色逐渐变为墨绿色, 75 °C 继续老化 2 h。过滤, 去离子热水洗涤, 滤渣于 75 °C 干燥 12 h, 400 °C 下焙烧 5 h, 得 Cu/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 催化剂, 标记为 CuCeZr-U。

1.3 催化剂活性评价(乙醇干气重整反应)

1.3.1 温度、乙醇与二氧化碳配比及空速试验

(1) 温度: 取 200 mg 催化剂放入石英管中, 以石英棉固定两端, 放入气固相反应在线分析系统中, 设置温度范围 500~750 °C, 考察温度对催化剂催化活性的影响。

(2) 空速: 保持系统温度 750 °C 和 $n_{乙醇} : n_{二氧化碳}$ 为 1 : 1 不变, 考察空速 [10 000, 15 000, 20 000, 25 000, 30 000, 35 000 mL/(h · g_{cat})] 对重整反应的影响。

(3) 乙醇与二氧化碳配比: 保持系统温度 750 °C 和空速 20 000 mL/(h · g_{cat}) 不变, 考察乙醇与二氧化碳配比 ($n_{乙醇} : n_{二氧化碳}$ 分别为 2.0 : 1.0, 1.0 : 1.0, 1.0 : 1.5, 1.0 : 2.0, 1.0 : 2.5) 对重整反应的影响。

1.3.2 稳定性试验 测试温度 750 °C, $n_{乙醇} : n_{二氧化碳}$ 为 1 : 1, 空速 20 000 mL/(h · g_{cat}), 反应时间 90 h, 分析催化剂的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 温度、乙醇与二氧化碳配比及空速对催化效率的影响

图 1 显示了 $n_{乙醇} : n_{二氧化碳} = 1 : 1$ 时乙醇干气重整后的乙醇转化率和产物分布, 由于 CO_2 也可以在反应过程中由乙醇分解产生, 对于 CO_2 的摩尔分数难以计算, 所以试

验结果中不表现 CO_2 的转化率。由图 1 可知, 乙醇转化率随温度的升高逐渐增加, 当温度为 500 °C 时, 乙醇转化率极低, 约 9%, 当温度为 750 °C 时, 乙醇转化率达 100%。此外, 从产物组成变化可知, H_2 摩尔分数随温度的升高而略有下降, CO 摩尔分数则呈相反趋势, 这可能是由化学反应 $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$ (反向水煤气变换) 引起的, 此反应为吸热反应, 高温有利于该反应的发生^[22]。

由图 2 可知, 乙醇转化率随 $n_{二氧化碳} : n_{乙醇}$ 的增大而提高, 表明二氧化碳对乙醇干气重整具有促进作用。

由图 3 可知, 乙醇转化率随空速的提高而降低, 是因为随着空速的增加, 乙醇和二氧化碳与催化剂的接触时间缩短, 反应不能充分进行, 故降低空速有利于乙醇干气重整反应的进行。

2.2 催化剂稳定性

图 4 展示了 CuCeZr-U 催化剂稳定性, 抗烧结测试温度高于文献[22]报道的, 乙醇转化率由初始的 90% 经 30 h 后逐渐上升至 100% 并保持稳定, 说明 CuCeZr-U 催化剂的稳定性较强。

稳定性试验反应前 30 h 催化剂活性的提高可能缘于反应过程中催化剂结构发生变化, 对催化剂结构进行扫描电镜观察, 结果见图 5 和图 6。由图 5 和图 6 可知, 反

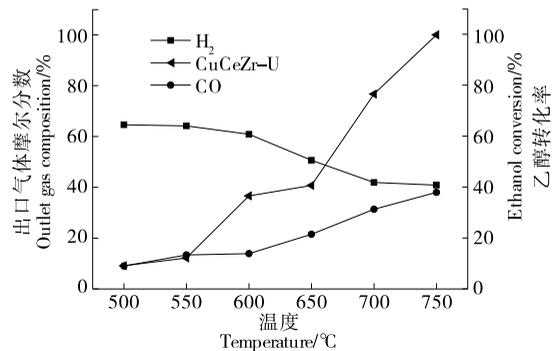


图 1 温度对 CuCeZr-U 催化效率的影响

Figure 1 Effect of temperature on catalytic efficiency of CuCeZr-U

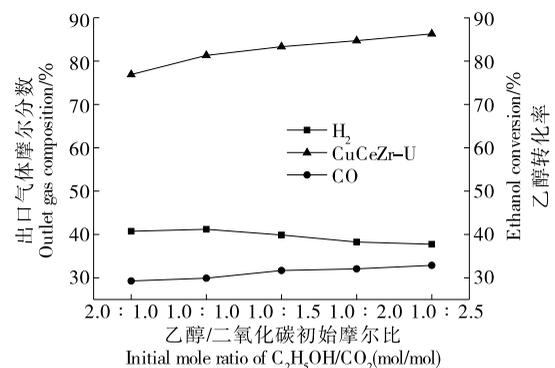


图 2 乙醇与二氧化碳配比对 CuCeZr-U 催化效率的影响
Figure 2 Effect of initial mole ratio on catalytic efficiency of CuCeZr-U

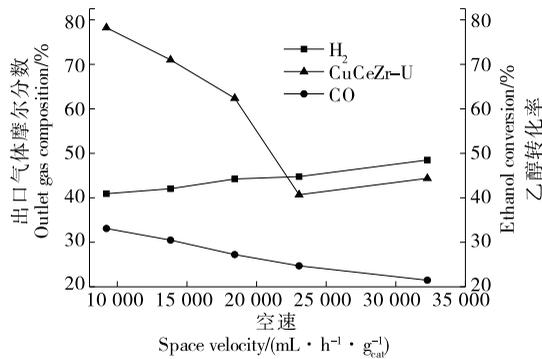


图3 空速对CuCeZr-U催化效率的影响

Figure 3 Effect of space velocity on catalytic efficiency of CuCeZr-U

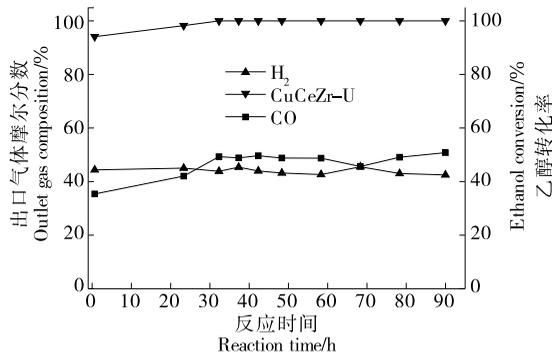


图4 CuCeZr-U催化剂稳定性试验结果

Figure 4 Result for stability test of CuCeZr-U

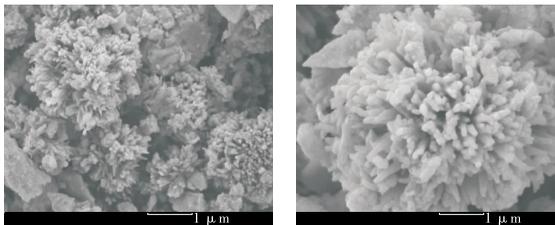


图5 稳定性试验前催化剂SEM图像

Figure 5 SEM images of catalyst before stability test

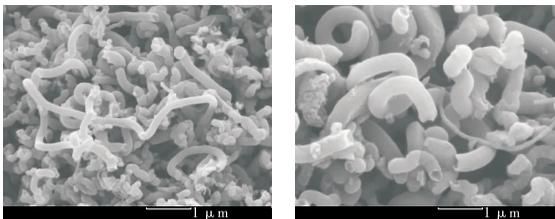


图6 稳定性试验后催化剂SEM图像

Figure 6 SEM images of catalyst after stability test

反应前后催化剂的结构发生了明显变化,反应前催化剂呈紧密簇状,反应后催化剂呈松散长条状,说明催化剂在750 °C下并未烧结,其抗高温烧结能力更强。

3 结论

微波辅助尿素共沉淀法制得的 Cu/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂

对乙醇二氧化碳干气重整反应具有较好的催化活性,750 °C下经 90 h 反应,其活性无明显变化,较镍基担载型催化剂稳定性明显提高,可适于工业生产选用。后续可进一步研究铈锆摩尔比对此类型催化剂抗高温烧结能力的影响。

参考文献

- [1] 张先楚. 陈化稻谷乙醇发酵中酒糟液清液回用的应用研究[D]. 南阳: 南阳师范学院, 2020: 32-41.
- [2] 胡世洋, 王国庆, 屈海峰, 等. 以玉米为原料的乙醇发酵工艺优化[J]. 化工科技, 2020, 28(2): 58-63.
- [3] 孙健, 钮福祥, 岳瑞雪, 等. 甘薯膳食纤维构成及对乙醇发酵的影响[J]. 中国粮油学报, 2014, 29(5): 18-22.
- [4] 黄忠华, 罗左青, 雷光鸿, 等. 纯固体甘蔗糖蜜与液体甘蔗糖蜜发酵生产酒精的对比研究[J]. 轻工科技, 2012(8): 3-4.
- [5] 徐海东, 伍时华, 易弋, 等. 甘蔗糖蜜预处理对乙醇发酵的影响[J]. 酿酒科技, 2018(6): 52-56.
- [6] 尚红岩, 郭艺山, 张远平, 等. 高浓度糖蜜发酵酒精生物抑菌技术的研究[J]. 甘蔗糖业, 2020, 49(6): 75-79.
- [7] 黄向阳, 尚红岩, 徐日益, 等. 固定化酵母在糖蜜发酵酒精中的研究与应用[J]. 创新与交流, 2017, 19: 47-48.
- [8] 李振林. 大豆糖蜜发酵生产酒精的技术[J]. 酿酒, 2012, 39(2): 91-93.
- [9] 陆杰光. 大豆糖蜜发酵生产酒精工艺探究[J]. 化学工程与装备, 2012(11): 51-53.
- [10] 胡丽娟, 王文娟, 梁智鹏, 等. 乙醇—二氧化碳重整制氢研究现状[J]. 工业催化, 2020, 28(12): 16-21.
- [11] WEI Yi-chen, CAI Wei-jie, DENG Shi-ji, et al. Efficient syngas production via dry reforming of renewable ethanol over Ni/KIT-6 nanocatalysts[J]. Renewable Energy, 2020, 145: 1 507-1 516.
- [12] SELIN B, SEDA K, AHMET K A. Recent advances in sustainable syngas production by catalytic CO₂ reforming of ethanol and glycerol[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020(3): 1 029-1 047.
- [13] 李吉刚, 孙杰, 张立功, 等. 花状微球 NiO/CeO₂ 催化剂上乙醇水蒸气重整制氢研究[J]. 燃料化学学报, 2010, 38(3): 332-336.
- [14] NAVARRO R M, SANCHEZ-SANCHEZ M C, ALVAREZ-GALVAN M C, et al. Hydrogen production from renewable sources: Biomass and photocatalytic opportunities[J]. Energy & Environmental Science, 2009(1): 35-54.
- [15] 马洪艳. 高稳定性乙醇蒸汽重整 Ni 基催化剂的设计与合成[D]. 天津: 天津大学, 2016: 12-35.
- [16] 殷宇. 乙醇水蒸气重整制氢催化剂的合成及应用研究[D]. 柳州: 广西科技大学, 2013: 13-48.
- [17] 贾英桂. 乙醇水重整制氢催化剂的制备、表征及性能评价[D]. 柳州: 广西工学院, 2012: 34-38.
- [18] 李水荣. 纳米构筑 Ni-ZrO₂ 催化剂催化乙醇蒸汽重整制氢[D]. 天津: 天津大学, 2011: 31-62.

(下转第 234 页)

对烹调及饮食的详细叙述也充分说明了中国古代文学中对食物角色的定位,赋予了美食拟人化的性情。该书在饮食文化中是一本不可多得的佳作。中国古代文学中的饮食文化存在道德理想的特殊含义,酒是了解美食文学、中国道德之间关系的切入点,在《从保守到浪漫:先秦至晋散文中的酒》一文中,作者以宏观角度出发,深入探析酒这一意象的演变。作者描述了先秦到魏晋时期散文写作中对酒的探知,让读者能够认识到酒在饮食文化中的独特位置。在先秦散文中,提到酒的散文大多是与社交宴饮、贵族祭祀礼仪等相联系,同时也对过度饮酒有明确的道德评判。而在汉代,饮酒是文人阶层的创建活动,酒在诗歌中常会扮演重要角色,被视为精神自由的同义词。《3 世纪文学中的“醉”德》阐述了魏晋时期饮食文化的文本再现,并以微观角度探究儒家道德对酒的不同处理。道家与儒家对于酒的理解有一定的立场冲突,而 3 世纪文学家在写作中希望能够解决其中的冲突。比如刘伶、阮籍、曹操等代表人物都以不同程度理解、解决对酒的极端阐释。细致考察他们的作品,作者剖析了文学家酒醉时所作作品的哲学、社会、政治效应。

《臧否饕餮:中国古代文学中的饮食书写》一书内涵深厚,论述系统,富有启发性,内容丰富,通俗易懂,对于推动中国古代饮食文化发展与研究具有重要意义。其中,第 4 节是《以酒作诗:陶潜、李白和苏轼的饮酒》,作者认为,酒具有能够应对政治创伤的作用,并可以作为医治心灵创伤的麻醉药。在汉代末期,由于政治清洗,导致文人缺乏对生命前景的展望,而酒则成为了他们应对不稳定性自我麻醉手段。在魏晋时期,文人也通常存在命运无常、生命短暂的焦虑感,酒也成为麻痹知觉与精神的一种方式。酒的力量能够达到道家立场的境界,并成为道家生命价值体系的载体。陶潜认为酒是自我与自然的载体,通过酒能够实现自我依靠、自我发现的功能,并可以体现田园生活的质朴精神。李白认为,通过酒的作用可以摆脱心灵桎梏与文化束缚,从而实现心灵自由的目的。同时打破了无限世界与心灵的界限,获得宇宙秩序

与自我的统一感。酒可以让人找到心灵归属,超越现实的桎梏。《以酒作诗:陶潜、李白和苏轼的饮酒》一文阐述了苏轼、李白、陶潜在诗作中对酒的描写,酒是中国文学传统中古老的诗歌主题,相关的诗歌在陶潜诗中达到了顶峰高峰,并探究了文人与酒各方面的关联。李白的诗歌具有卓越超凡的品质,诗歌着重于描写普通群众的饮酒,并将酒作为社会批判手段。酒的象征用法大多会有局限,主要用于表现失落、悲伤等负面情绪。

《臧否饕餮:中国古代文学中的饮食书写》一书第 5 节《社会史与文学史的互动:唐宋诗歌中的茶》中,作者提出,在宋代,饮茶成为师生交往与世俗生活情趣的载体,同时,也成为人们的嗜好与消遣。作者对各个时代中国文学中食物饮食文化进行了全面的考察,书中的论述也体现了社会、文化及个人层面的意义。作者通过不同背景与不同时代的作品探究饮食主题,并展现了一些主题所具有的深厚意蕴。《社会史与文学史的互动:唐宋诗歌中的茶》一文着重观察了中国饮食文学所占据的社会与历史地位,作者非常关注茶在中国诗歌中的重要性,并希望通过茶文化更加深刻地认知唐宋转型期中的政治、文化、经济演变,了解唐宋诗人对茶道不同处理方式,以文字表达社会对茶的品鉴与休闲态度的转变,体现了唐宋诗人喜欢将饮食作为诗歌主题的习惯,并让人们充分重视到饮食主题与社会环境之间的微妙联系。《红楼梦中的饮食》充分剖析了红楼梦中饮食的重要性,作者剖析了曹雪芹《红楼梦》中的饮食文学,作者所运用的修辞手法划定了纯洁与污浊的边界,探讨了怎样表现食物与伦理之间价值的紧密联系。

综上,《臧否饕餮:中国古代文学中的饮食书写》一书所阐述的中国文学饮食主题贯穿于文本微观层面与历史宏观层面,再现文本内容,阐述了实物呈现的文本类型、作者的关怀和用意以及采用饮食、文学主题的语境,这一课题具有趣味性,值得深入研究,能够加强人们对中国传统文化中饮食文学与社会意义的认知。

(作者:马陝,男,南阳医学高等专科学校讲师)

(上接第 133 页)

- [13] 穆虹. 创意手绘在包装设计中的情感化表现与实践[J]. 湖南包装, 2021, 36(1): 37-39.
- [14] 武建林. 情感化设计在食品包装中的运用[J]. 包装工程, 2020, 41(2): 284-286, 290.
- [15] 向迪雅, 吴志军. 基于情感化理念的食品包装设计研究[J].

湖南包装, 2020, 35(3): 85-88.

- [16] 杨希楠. 包装造型设计中的情感设计表达研究[J]. 湖南包装, 2018, 33(3): 70-72.
- [17] 王瑞昌, 陈志华, 明新国. 船舶动力系统全生命周期绿色设计的评价方法[J]. 上海交通大学学报, 2020, 54(3): 256-264.

(上接第 159 页)

- [19] 张保才, 许斌, 李勇, 等. 镍基催化剂上乙醇水蒸气重整反应的研究[J]. 燃料化学学报, 2006, 34(4): 456-460.
- [20] 隗义琛, 蔡伟杰, 谭凤芝, 等. Ce 改性 Ni/KIT-6 催化剂上乙醇干气重整反应[J]. 化学工业与工程, 2020, 37(6):

10-17.

- [21] 魏文柯, 隗义琛, 赵子娇, 等. Ni/KIT-6 催化剂上乙醇自热干气重整反应研究[J]. 广州化工, 2018, 46(5): 85-87.
- [22] 曹东. 铜基催化剂上乙醇干气重整制合成气反应研究[D]. 大连: 大连工业大学, 2018: 5-45.