

# 烧绿石载体催化剂用于长链碳氢燃料水蒸气重整制氢

李 林<sup>1</sup>, 王昱瑞<sup>2</sup>, 李 爽<sup>1,2</sup>, 史翊翔<sup>1,2</sup>

(1.清华大学山西清洁能源研究院, 山西 太原 030032; 2.清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084)

**摘要:**通过柴油水蒸气重整制富氢合成气由于其有高 H<sub>2</sub>/CO 比和外部热源可用性, 备受关注。然而, 柴油中中长碳链及复杂组构成使催化剂存在氢气产率低、高温热烧结、积碳等技术难题。为了实现柴油高效重整制氢, 创新性地采用不同 A 位 (La<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>) 和 B 位为 Ce 元素构成的烧绿石作为载体并负载贵金属 Rh 制备催化剂, 由于其载体有良好的氧流动性从而提升了柴油重整性能和抗积碳性能。通过拉曼光谱和电子顺磁共振表征结果表明: 相比 Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和 CeO<sub>2</sub> 载体, La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 载体含有更多的氧空穴和超氧 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子, 此外 XPS、O<sub>2</sub>-TPD 表征结果表明: 质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂相比 Rh 负载其他载体催化剂含有更丰富且更活泼的表面吸附氧物种, 这与质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂在正十六烷水蒸气重整中性能最优有密切关系。质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂转化率最高达到 97.2%, 产物中氢气体积分数达到 70.2%, 副产物体积分数最低, 甲烷 (CH<sub>4</sub>) 体积分数仅为 0.03%, 且没有乙烯产生 (未达色谱检出线 0.000 01%), 此外 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 体积分数也只有 0.000 5%。将 Rh 含量进一步降低的质量分数 1%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂应用于真实柴油水蒸气重整制氢, 发现柴油重整性能相比正十六烷重整仅轻微下降, 转化率仍高达 97.5%, 产物氢气体积分数达 67.9%, 副产物 CH<sub>4</sub>、乙烯和 C<sub>2</sub>~C<sub>5</sub> 体积分数分别低至 0.15%、0.04% 和 0.07%。催化剂显示出较好的重整性能及抗积碳性能, 在工程实践中显示出巨大潜力。

**关键词:**重整制氢; 柴油重整制氢; 水蒸气重整; 烧绿石载体; 重整催化剂

中图分类号: TK91; O643.36 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)02-0103-09

## Hydrogen production from steam reforming of long chain hydrocarbon fuels using pyrochlore supported catalysts

LI Lin<sup>1</sup>, WANG Yurui<sup>2</sup>, LI Shuang<sup>1,2</sup>, SHI Yixiang<sup>1,2</sup>

(1. Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University, Taiyuan, 030032, China; 2. Department of Energy and Power Engineering, Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

**Abstract:** Hydrogen-rich syngas production via diesel steam reforming (DSR) is of great interest because of the high H<sub>2</sub>/CO ratio and the availability of external heat sources. However, due to the elongated carbon chains and intricate composition in diesel fuels, there are some technical challenges such as low hydrogen yield, hot sintering at high temperature and carbon deposition in the process of hydrogen production. In order to achieve efficient reforming of diesel for hydrogen production, an innovative catalyst using pyrochlore carriers with different A-site cations (La<sup>3+</sup>/Pr<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup>) and a B-site consisting of the Ce element as a carrier supported by precious metals Rh was synthesized. Because the carrier has a better oxygen mobility, the performance of diesel reforming is improved, and the occurrence of catalyst carbon deposition is alleviated. Raman and EPR results show, comparing Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and CeO<sub>2</sub> carriers, La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> carrier contains the highest amount of oxygen vacancies and superoxide ions (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Furthermore, XPS and O<sub>2</sub>-TPD results indicate, contrast with other Rh-supported catalysts, 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalyst formed more abundant and active surface adsorbed oxygen species, which is closely related to the best performance of 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalyst in n-hexadecane steam reforming. The 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

收稿日期: 2023-10-11; 策划编辑: 白娅娜; 责任编辑: 刘雅清 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.23101101

基金项目: 清华大学-丰田联合研究基金专项资助项目; 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (2022ZFJH04)

作者简介: 李 林 (1993—), 女, 山西太原人, 硕士。E-mail: lil@sice-tsinghua.org

通讯作者: 李 爽 (1989—), 男, 江苏南京人, 助理研究员, 博士。E-mail: shuangli@mail.tsinghua.edu.cn

引用格式: 李林, 王昱瑞, 李爽, 等. 烧绿石载体催化剂用于长链碳氢燃料水蒸气重整制氢 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(2): 103-111.

LI Lin, WANG Yurui, LI Shuang, et al. Hydrogen production from steam reforming of long chain hydrocarbon fuels using pyrochlore supported catalysts [J]. Clean Coal Technology, 2025, 31(2): 103-111.



catalyst exhibited the highest conversion rate reached up to 97.2%, the highest hydrogen volume content at 70.2% and the lowest by-product volume content. Specifically, the  $\text{CH}_4$  volume content was 0.03%,  $\text{C}_2\text{H}_4$  content was not been founded due to below the detection line 0.000 01%, and the volume content of  $\text{C}_2\text{-C}_5$  hydrocarbons was merely 0.000 5%. Notably, the 1%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalyst with further reduction of Rh content, when applied in the steam reforming of actual fuel diesel, the performance is only slightly worse than that of n-hexadecane reforming, the conversion rate still reached up to 97.2%, hydrogen volume content achieves 67.9%, with remarkably low by-product volume contents of 0.15% methane, 0.04% ethylene, and 0.07%  $\text{C}_2\text{-C}_5$  hydrocarbons. This catalyst exhibits outstanding reforming performance and demonstrates excellent resistance to carbon deposition, thereby showing a great potential in large-scale engineering application.

**Key words:** reforming for hydrogen production; hydrogen production via diesel reforming; steam reforming; pyrochlore carrier; reforming catalyst

## 0 引言

柴油具有燃烧热值和能量密度高、生产规模大、市场来源稳定、供应渠道广泛、存储和配送设施齐全等优点<sup>[1]</sup>,无论是军用、民用均能保障其大规模供给,因此,开发柴油重整制氢技术,具有实际应用场景和潜在商业价值。柴油主要由正构烷烃(20%~40%)、异链烷烃(5%~15%)、环烷烃(20%~30%)、芳香烃(15%~30%)等组成<sup>[2]</sup>。正十六烷( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ )作为柴油的典型替代物,受到了科学家广泛关注。碳氢燃料重整制氢包括水蒸气重整、部分氧化重整、自热重整、干重整等不同方式<sup>[3]</sup>。其中水蒸气重整制氢产物中氢气组分最高,重整过程中不引入空气,进行氢气分离提纯后尾气高浓度二氧化碳可用于碳捕集利用与封存(CCUS)<sup>[4]</sup>。由于水蒸气重整所具有的优势,本研究围绕水蒸气重整展开。

柴油由于成分较多(含十几种)、碳链较长( $\text{C}_{16}\sim\text{C}_{22}$ )、重整反应复杂、甚至含芳香烃等极易积碳的物质、重整温度高(600~900℃)、含硫,导致催化剂极易出现氢气产率低、高温热烧结、积碳等技术难题<sup>[5]</sup>。而高性能催化剂的设计和研发是其核心科学问题。目前柴油重整反应在催化剂的设计和研发方面国内外已进行了一定研究,主要工作包括催化剂组分的筛选和优化设计、反应工艺条件、反应器的优化、反应机理和动力学过程研究等。柴油重整催化剂体系主要是贵金属(Pd、Pt、Rh)和非贵金属(Ni、Fe、Co)活性组分负载于各种氧化物或氧化物的混合物上所制备的催化剂,通常来说,贵金属活性组分负载型催化剂相比非贵金属负载更能够抑制积碳。柴油水蒸气重整相比甲烷水蒸气重整由于其碳链更长、组分更复杂、含有芳香烃等原因,使得重整过程更容易生成碳。已有报道称,碳沉积的倾向与碳氢化合物的分子结构有关<sup>[6]</sup>。烯烃和芳香烃比烷烃更容易在催化剂上沉积碳<sup>[7]</sup>。大量研究表明,碳沉积与烯烃特别是乙烯密切相关。由于测积碳的难度较大,本文采用 $\text{C}_2\text{H}_4$ 含量来表示积碳

的难度。此外,载体对柴油重整反应的活性和抗积碳性起着非常关键的作用,它不仅是活性金属的物理支撑,还直接影响活性金属的分散度、抗烧结能力和催化剂的抗积碳性能<sup>[8]</sup>。为了提高重整活性及抗积碳性能,常在氧化物或其混合物载体中掺杂其他离子(常为稀土离子)以增加载体氧流动性和热稳定性从而达到提高催化活性和减少积碳的目的。XUE等<sup>[8]</sup>报道La掺杂到 $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体中制备的 $\text{Ni/Ce}_{0.75}\text{La}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂提升正十二烷水蒸气重整性能及抗积碳性能,主要因为La掺杂既增强了催化剂的储氧释氧能力,又增强Ni与 $\text{La}_2\text{O}_3$ 间相互作用,同时使得Ni在该载体上颗粒最小且分布均匀<sup>[9]</sup>。

$\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 烧绿石有良好的高温热稳定性、氧流动性和结构易于调变等特点<sup>[10]</sup>,A位多为离子半径为0.087~0.151 nm的+3价阳离子,如 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Y}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 等元素。而B位多为离子半径为0.040~0.078 nm的+4价阳离子,如 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ 等<sup>[11]</sup>。与常见的氧化物或钙钛矿等相比,烧绿石催化载体由于其氧流动性好的特点,有较大潜力。将烧绿石载体催化剂用于多燃料重整的研究目前较少,受关注的烧绿石通常为 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ <sup>[13]</sup>等,将其用作载体所制备的催化剂重整性能较差,氢气产率较低(40%~60%)、副产物含量较高(乙烯为0.1%~1%)且积碳严重。

本研究从调变催化剂载体结构角度出发,通过溶胶凝胶法制备了不同A位替代、B位均为Ce的烧绿石 $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ )载体,以及纯 $\text{CeO}_2$ 作为对比,以期通过形成不同类型的烧绿石结构获得氧流动性优良的载体,并负载铑制备 $\text{Rh/Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ )催化剂,从而探究载体氧流动性能对 $\text{Rh/Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ )催化剂用于长链碳氢燃料催化重整制氢性能的影响,最终获得产氢高且抗积碳的催化剂。

## 1 催化剂制备

### 1.1 烧绿石结构载体制备

将 A 源 化 合 物 ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 分别与 B 源化合物 ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 按照 Ln 与 Ce 的原子摩尔比例为 1 : 1 (Ln= $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 及络合剂柠檬酸溶于去离子水中混匀后, 调节 pH 为 2, 得到原料溶液; 将前述原料溶液于 130 °C 蒸干, 得到湿凝胶; 之后将湿凝胶干燥后所得干凝胶在电阻炉中于 400 °C 下快速引燃; 然后在马弗炉中以 5 °C/min 升温速率, 在 800 °C 的条件下于空气气氛焙烧 4 h, 制得  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  载体。

### 1.2 对照金属氧化物载体制备

将  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  及络合剂柠檬酸溶于去离子水中混匀后, 调节 pH 为 2, 得到原料溶液; 将前述原料溶液于 130 °C 蒸干, 得到湿凝胶; 之后将湿凝胶干燥后所得干凝胶在电阻炉中于 400 °C 下快速引燃; 然后在马弗炉中以 5 °C/min 升温速率, 在 800 °C 的条件下于空气气氛焙烧 4 h, 得到  $\text{CeO}_2$  载体。

### 1.3 贵金属负载催化剂制备

将上述不同载体分别浸渍于硝酸铑溶液中, 之后进行蒸干、干燥和焙烧, 得到不同载体的重整催化剂。分别为质量分数 3%Rh/ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、质量分数 3%Rh/ $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、质量分数 3%Rh/ $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、质量分数 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  催化剂。为验证在工程实践中更低成本的催化剂性能, 除质量分数 3%Rh 负载的催化剂外, 额外制备了质量分数 1%Rh/ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  催化剂。

## 2 催化剂评价与表征

### 2.1 催化剂评价

分别称取 100 mg 的催化剂前驱体  $\text{RhO}_x/\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  (Ln= $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 与 500 mg 石英砂充分混合后置于内径为 5 mm 的石英管反应器中, 两端用石英棉填充。在进行水蒸气重整反应前, 对各催化剂前驱体在 10%  $\text{H}_2$ +90%  $\text{N}_2$  的还原性气氛中 (流量为 40 mL/min) 于 760 °C 原位还原 2 h, 分别得到催化剂: 质量分数 3%Rh/ $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、质量分数 3%Rh/ $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、质量分数 3%Rh/ $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、质量分数 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  催化剂。

重整制氢催化剂评价装置实物图及流程图如图 1、图 2 所示。在还原进行到 1 h 时提前将水对应的预热炉 1 调至 350 °C, 将正十六烷/柴油和水对应的混合预热炉 2 调至 550 °C, 在还原 1.5 h 时提前将反应管道伴热带温度调至 450 °C, 保证炉温充分加热以便使重整反应的反应物得到蒸发。在预热炉内未发生正十六烷结焦堵塞的情况。还原 2 h 后停止通 10%  $\text{H}_2$ +90%  $\text{N}_2$ , 此时通过液体注射泵注入去离

子水使其经过预热炉 1 蒸发为水蒸气, 20 min 后用另一台注射泵 2 注入正十六烷或柴油, 使预热炉 1 出来的水蒸气与反应原料碳氢燃料液体共同进入预热炉 2 充分混合并蒸发, 从预热炉 2 出来的反应原料碳氢燃料蒸汽和水蒸气混合气通过置于反应炉中的石英管与催化剂反应。不同催化剂用于反应原料碳氢燃料水蒸气重整反应工况均相同, 具体为:  $\text{H}_2\text{O}$  与 C 的摩尔比为 5, 反应温度  $T=760$  °C, 空速为 20 000  $\text{h}^{-1}$ 。

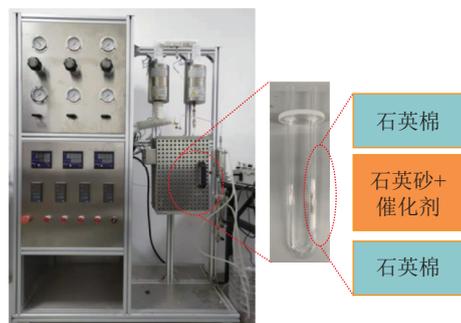


图 1 重整制氢催化剂评价装置实物

Fig. 1 Reforming catalyst for hydrogen production evaluation facility

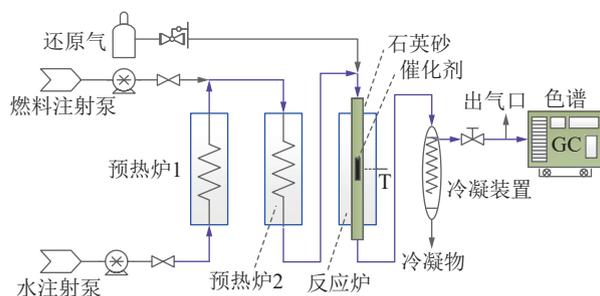


图 2 重整制氢催化剂评价装置流程

Fig. 2 Flow diagram of reforming catalyst for hydrogen production evaluation facility

反应产物通过冷凝装置后脱除过量的水和易冷凝的碳氢化合物, 干基气体每隔 1 h 用气袋接样, 并用气相色谱仪 (浙江福立 GC9720Plus) 对气袋气体进行检测, 通过 TCD 检测器检测无机组分  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  体积分数, 通过 FID 检测器检测  $\text{C}_2 \sim \text{C}_5$  有机组分含量, 具体包括以下 16 种代表性物质: 乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丙二烯、丙炔、正丁烷、异丁烷、正丁烯、异丁烯、顺丁烯、反丁烯、1,3-丁二烯、正戊烷、1-戊烯。每种催化剂均测试 6 h, 反应过程中每隔 1 h 用皂膜流量计测定产气流量。

### 2.2 催化剂表征

#### 2.2.1 X 射线衍射法测试 (XRD)

XRD 测试通过德国 D8Focus 型 (德国 Bruker

AXS公司)衍射仪测试。测试条件为: Cu K $\alpha$ 靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$ ,扫描速率  $5^\circ/\text{min}$ 。

### 2.2.2 拉曼光谱测试(Raman)

Raman 光谱测试在 Renishaw inVia 拉曼光谱仪上进行测试,测试条件为激发光为 532 nm 及激光功率为 5 mW。

### 2.2.3 顺磁共振测试(EPR)

EPR 测试通过德国 BrukerA300 仪器上进行。取相同质量的载体样品,在  $600^\circ\text{C}$  He 气中预处理半小时后降至室温,后通入一定气流的氧气,从室温升温到  $760^\circ\text{C}$  下吸附 30 min(升温速率:  $10^\circ/\text{min}$ )。吸附完后惰性气体气流吹扫 10 min。随后液氮骤冷至 77 K,惰性气体气流升温至室温,测试氧物种及空位顺次信号。微波频率为 9.3 GHz。

### 2.2.4 X-射线光电子能谱测试(XPS)

XPS 测试通过 Thermo ESCALAB 250Xi 测试, X 射线激发源为单色 Al K $\alpha$  (光子能量=1 486.6 eV),功率 150 W, X 射线束斑 500  $\mu\text{m}$ ,能量分析器固定透过能为: 30 eV。结合能用 C 1s 峰作为内标,对应的结合能为 284.5 eV。

### 2.2.5 程序升温脱附(O<sub>2</sub>-TPD)

O<sub>2</sub>-TPD 测试在美国麦克 AutoChem II 2920 仪器上进行。以高纯 He (99.999%) 为载气, O<sub>2</sub>/He (V<sub>O<sub>2</sub></sub> : V<sub>Ar</sub> = 3 : 97) 混合气为吸附气和氧化气,催化剂用量为 0.05 g。试验前催化剂先在 O<sub>2</sub>/He 混合气中  $200^\circ\text{C}$  处理 1 h,待温度降至  $50^\circ\text{C}$  后,在 30 mL/min 3%O<sub>2</sub> 气氛(He 平衡气)保持 1 h。随后在  $50^\circ\text{C}$  切入高纯 He(30 mL/min)吹扫 30 min,再从  $50^\circ\text{C}$  开始以  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率进行程序升温脱附,终止温度为  $1\ 000^\circ\text{C}$ 。热导检测器(TCD)和质谱用来检测信号。

## 3 结果与讨论

### 3.1 烧绿石结构载体催化剂表征结果及分析

#### 3.1.1 催化剂及载体 XRD 表征

如图 3 所示为烧绿石载体 Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 及氧化物载体 CeO<sub>2</sub> 的 XRD 谱图。通过 XRD 谱图可以看出, CeO<sub>2</sub> 显示出立方萤石的特征衍射峰结构<sup>[14]</sup>。文献报道对于 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 复合物,晶相结构是由  $r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$  半径比决定的,当  $r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$  半径比在 1.46 ~ 1.78 时,形成稳定的有序立方烧绿石结构。而半径小于 1.46 时初始的立方烧绿石晶相则变为缺陷的立方萤石结构<sup>[15]</sup>。对于 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, A 位 8 配位的 La<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 离子半径分别为  $1.16 \times 10^{-10}$ 、 $1.13 \times 10^{-10}$ 、 $1.08 \times$

$10^{-10}$  m,其中 B 位 6 配位的 Ce<sup>4+</sup>半径为  $0.87 \times 10^{-10}$  m,故 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中  $r_{A^{3+}}/r_{B^{4+}}$  半径比分别为 1.33、1.30、1.24,明显此值低于 1.46,故表明 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 均形成了缺陷的立方萤石结构。这与本文中 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 显示出和 CeO<sub>2</sub> 立方萤石类似的特征衍射峰结果较为一致,角度偏移可能是由于 La<sup>3+</sup>、Pr<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup> 融入 CeO<sub>2</sub> 的晶格中载体缺陷变多造成的。图 4 显示了 Rh 负载催化剂质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、质量分数 3%Rh/Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、质量分数 3%Rh/Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 的衍射峰,只有各自载体的衍射峰,并没有 RhO<sub>x</sub> 的衍射峰,这可能是由于 RhO<sub>x</sub> 质量分数较低且其在载体上分散较好导致的。

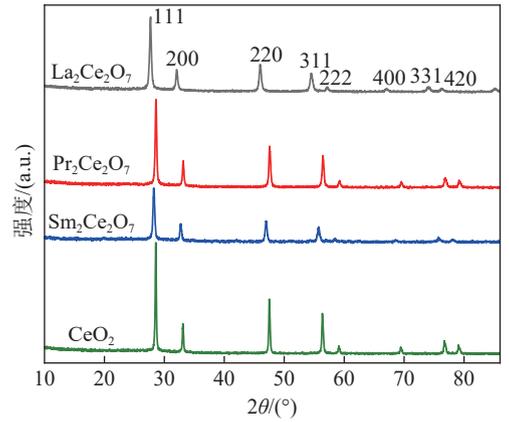


图 3 Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 和 CeO<sub>2</sub> 载体 XRD 谱图  
Fig. 3 XRD spectrogram of Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) and CeO<sub>2</sub> carriers

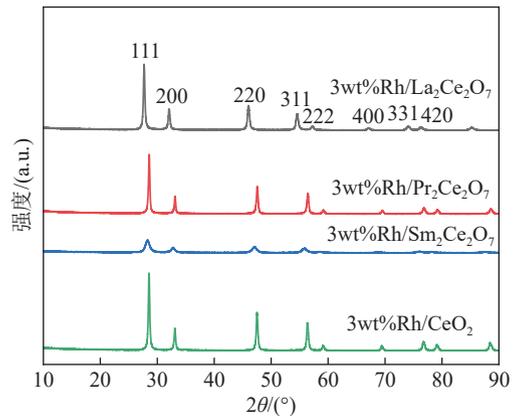


图 4 质量分数 3%Rh/Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 和质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 催化剂 XRD 谱图

Fig. 4 XRD spectrogram of 3%Rh/Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) and 3%Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts

#### 3.1.2 催化剂载体拉曼测试表征

如图 5 所示为烧绿石载体 Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>(Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 及氧化物载体 CeO<sub>2</sub> 的拉曼光谱图。通过

拉曼光谱探究催化剂的结构和氧空穴,  $465\text{ cm}^{-1}$  左右的峰归因于立方萤石  $F_{2g}$  振动<sup>[16]</sup>,  $570\text{ cm}^{-1}$  左右的峰归因于催化剂表面的氧空穴<sup>[17]</sup>。纯  $\text{CeO}_2$  只在  $465\text{ cm}^{-1}$  有一个  $F_{2g}$  峰, 形成烧绿石的 3 个载体  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ , 其  $F_{2g}$  峰明显变宽且峰有所偏移,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  烧绿石  $F_{2g}$  峰尤其明显, 表明 A 位离子  $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$  掺杂到立方萤石  $\text{CeO}_2$  晶格中, 与 XRD 结果一致。此外, 3 种催化剂载体在  $570\text{ cm}^{-1}$  处均有峰, 说明形成  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sm}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  烧绿石结构后氧空穴数目明显增加, 即使催化剂经过高温  $800\text{ }^\circ\text{C}$  焙烧, 氧空穴仍稳定存在, 表明烧绿石结构载体具有良好的热稳定性。

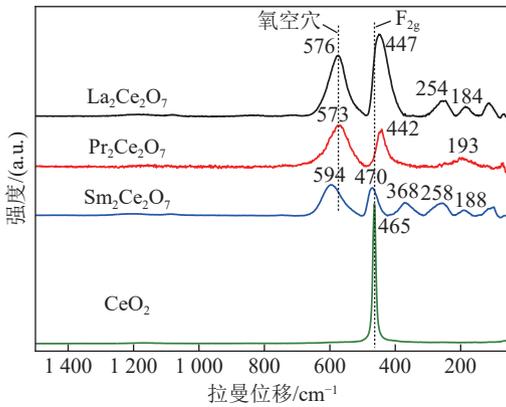


图 5  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和  $\text{CeO}_2$  载体拉曼光谱  
Fig. 5 Raman spectra of  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) and  $\text{CeO}_2$  carriers

### 3.1.3 催化剂载体顺磁共振测试表征

如图 6 所示为烧绿石载体  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 及氧化物载体  $\text{CeO}_2$  的顺磁共振 (EPR) 曲线图。可以看出, 不同的载体均在  $g=2.005$  和  $g=2.002$  出现 2 个不同强度的峰, 归属于超氧离子  $\text{O}_2^-$  峰, 其峰面积大小表明超氧离子数目多少<sup>[18]</sup>。通过 EPR 分析, 与对比样载体  $\text{CeO}_2$  相比,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Pr}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  载体的超氧离子  $\text{O}_2^-$  均增多, 其中,  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  中具有最多的超氧离子  $\text{O}_2^-$ , 间接证明该载体氧空穴数目最多。

### 3.1.4 催化剂的 XPS 表征

图 7 为质量分数 3%Rh/ $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和质量分数 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  新鲜催化剂的 Rh3d XPS 谱图。Rh3d<sub>3/2</sub> 和 Rh3d<sub>5/2</sub> 光谱的峰分别在 306 ~ 311 eV 和 311 ~ 317 eV。由于 306 ~ 311 eV 的峰强度高, 接下来主要讨论此峰。还原态 Rh ( $\text{Rh}^0$ ) 的结合能在 307.0 ~ 307.7 eV,  $\text{Rh}^{3+}$  的结合能在 308.3 ~ 310.5 eV。从图中可看出 4 个新鲜催化剂均在 308.5 ~ 309.3 eV 出现了峰, 归属于  $\text{Rh}^{3+}$  特征峰, 说明所有新鲜催化剂即未还原时 Rh 价态均为  $\text{Rh}_2\text{O}_3$

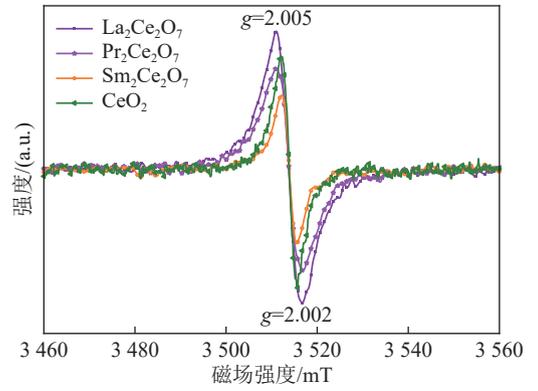


图 6  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和  $\text{CeO}_2$  载体 EPR 曲线  
Fig. 6 EPR curves of  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) and  $\text{CeO}_2$  carriers

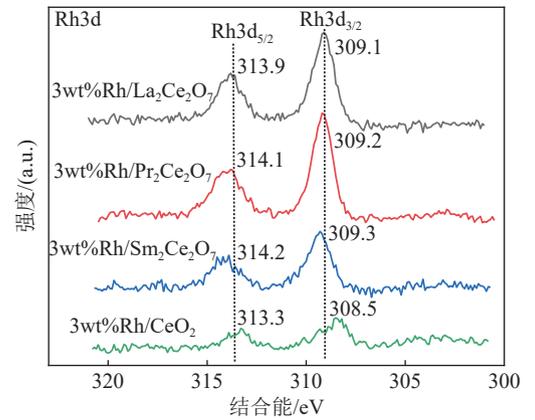


图 7 质量分数 3%Rh/ $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和质量分数 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  催化剂 Rh3d XPS 谱图  
Fig. 7 Rh3d XPS spectrogram of 3%Rh/ $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) and 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  catalysts

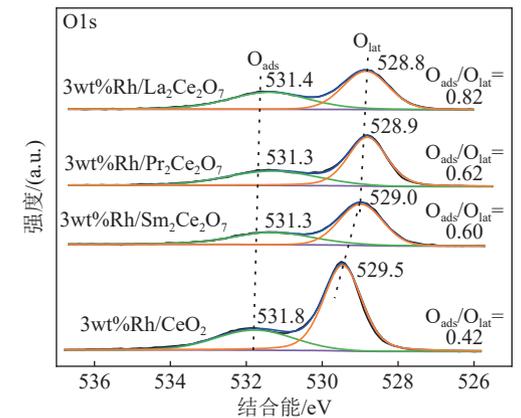


图 8 质量分数 3%Rh/ $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) 和质量分数 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  催化剂 O1s XPS 谱图  
Fig. 8 O1s XPS spectrogram of 3%Rh/ $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln}=\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ) and 3%Rh/ $\text{CeO}_2$  catalysts

氧化态<sup>[19]</sup>。

不同催化剂的 O1s XPS 谱图如图 8 所示, 对催化剂 XPS 图谱进行了分峰, 发现所有催化剂均出现了 2 个峰, 在 528.8 ~ 529.5 eV 出现的峰归属于表面

晶格氧  $O_{lat}$ , 在 531.3 ~ 531.8 eV 出现的峰归属于表面吸附氧  $O_{ads}$ <sup>[20]</sup>。此外列出表面吸附氧  $O_{ads}$  与表面晶格氧  $O_{lat}$  对应峰面积比值  $A_{O_{ads}}/A_{O_{lat}}$ , 发现质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂  $A_{O_{ads}}/A_{O_{lat}}$  值最大为 0.82, 表明其含有最多的表面吸附氧物种。质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 催化剂  $O_{ads}/O_{lat}$  值最小为 0.42。

### 3.1.5 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 表征

质量分数 3%Rh/Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 和质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 催化剂的 O<sub>2</sub>-TPD 结果如图 9 所示, 不同载体负载 Rh 催化剂的氧脱附温度及峰面积明显不同。由于催化反应温度为 760 °C, 因此主要讨论 760 °C 之前的脱附峰。质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂在 76、135 °C 处有较大且不对称的脱附峰, 表明不同种类氧物种的脱附, 对应脱附峰总面积最大为 4.4。3%Rh/Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 在 80 °C 有很小的脱附峰, 较大的脱附峰出现在高温 396 °C, 对应峰面积为 3.2, 小于质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂的脱附峰面积。此外质量分数 3%Rh/Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 催化剂脱附峰温度也较低, 脱附最高峰对应温度分别为 81、79 °C, 峰面积分别为 1.4 和 0.7, 峰面积相比质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和质量分数 3%Rh/Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂也逐渐降低。综上, 质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂的脱附峰温度较低, 且峰面积最高为 4.4, 说明该催化剂相比其他催化剂含有的氧物种更活泼且数量最多, 表明其储氧释氧能力最优<sup>[21]</sup>。这与 XPS 结果是一致的。

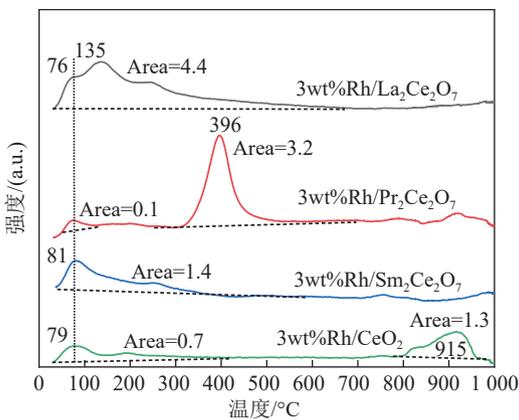


图 9 质量分数 3%Rh/Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 和质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 催化剂 O<sub>2</sub>-TPD 谱图

Fig. 9 O<sub>2</sub>-TPD spectrogram of 3%Rh/Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) and 3%Rh/CeO<sub>2</sub> catalysts

## 3.2 烧绿石结构载体催化剂重整性能

### 3.2.1 正十六烷水蒸气重整制氢结果及分析

控制反应空速为 20 000 h<sup>-1</sup>, 重整温度为 760 °C, 重整压力为 101 325 Pa, 水碳比为 5 : 1 以及催化剂总量保持不变的情况下, 通过如图 1 所示的重整制氢

催化剂评价装置, 分别测试质量分数 3%Rh/Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 及质量分数 3%Rh/CeO<sub>2</sub> 催化剂用于正十六烷 (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) 水蒸气重整反应的催化活性, 反应 6 h 后的产气结果组分占比对比如图 10 所示。测试结果可以看出, 3 种催化剂质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、质量分数 3%Rh/Pr<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、质量分数 3%Rh/Sm<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, 在正十六烷重整制氢中均表现出良好的催化制氢效果, 转化率达到 95% 以上, 产物中氢气体积分数达到 68% 以上, 副产物体积分数较低; 其中, 催化剂质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 的效果最佳, 转化率达到 97.2%, 产物中氢气体积分数达到 70.2%, 副产物含量最低, 甲烷 (CH<sub>4</sub>) 体积分数仅为 0.03%, 且没有乙烯产生 (未达色谱检出线 0.000 01%), 此外 C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> 体积分数也只有 0.000 5%。在重整过程中乙烯等烯烃类物质是诱导催化剂积碳形成的重要因素, 这也证明该催化剂除具有优良的氢气产率外还具有优良的抗积碳性能。La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 载体在表面氧空穴数量及表面超氧 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子数量均相较于其他载体更多, 且 XPS 和 O<sub>2</sub>-TPD 结果表明质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂相比其他催化剂表面吸附氧物种更多且更活泼, 这与质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂在正十六烷水蒸气重整制氢中表现出更突出的催化性能密切相关, 因此后续的研究中将重点研究 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 载体催化剂。

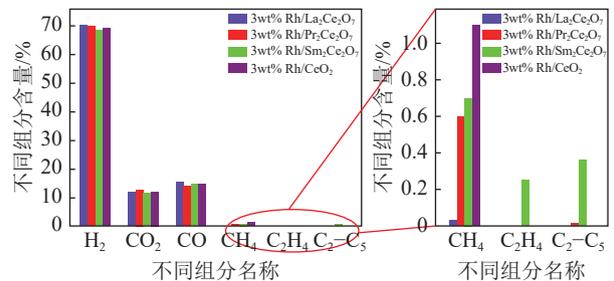


图 10 C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> 水蒸气重整反应组分体积分数对比 @H<sub>2</sub>O/C=5, T=760 °C, p=101 325 Pa, 空速=20 000 h<sup>-1</sup>;

Fig. 10 Component proportions in C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> steam reforming reaction @H<sub>2</sub>O/C=5, T=760 °C, p=101 325 Pa, GHSV=20 000 h<sup>-1</sup>

### 3.2.2 柴油替代物水蒸气重整制氢结果及分析

真实柴油具有较为复杂的组分构成, 其主要由正构烷烃 (20% ~ 40%)、异链烷烃 (5% ~ 15%)、环烷烃 (20% ~ 30%)、芳香烃 (15% ~ 30%) 等组成。为探究催化剂质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 能否应用于真实柴油的水蒸气重整制氢, 本研究在以正十六烷为反应原料的基础上, 分别探究在正十六烷加入体积比为 20% 的乙基环己烷为代表的单环烷烃、以乙苯为代表的单环芳香烃和以 1-甲基萘为代表的多环芳香烃模拟真实柴油重整性能。反应同样控制在反应

空速为  $20\,000\text{ h}^{-1}$ , 重整温度为  $760\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 重整压力为  $101\,325\text{ Pa}$ , 水碳比约  $5:1$ ,  $6\text{ h}$  过程中的产物组分占比随时间变化如图 11 所示。通过结果可看出 4 组不同柴油替代物的重整产物中, 氢气体积分数均较为稳定, 且与以单纯正十六烷为反应原料时产物氢气组分占比接近, 这表明该催化剂具有对真实柴油进行水蒸气重整制氢的潜质。

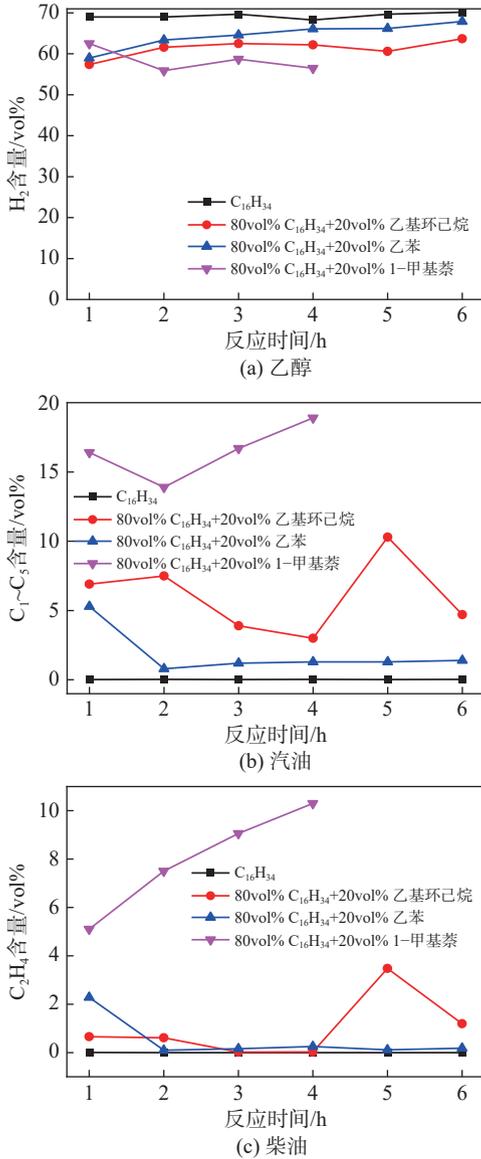


图 11 不同柴油替代物水蒸气重整反应组分体积分数对比  
Fig. 11 Component proportions in different diesel substitutes steam reforming reaction @ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=5$ ,  $T=760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=101\,325\text{ Pa}$ ,  $\text{GHSV}=20\,000\text{ h}^{-1}$

### 3.2.3 真实燃料水蒸气重整制氢结果及分析

在工程实践中, 较低的催化剂成本将会带来更高的经济收益, 为进一步探究  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  载体催化剂在工程实践中的可行性, 本研究将负载贵金属 Rh 的质量分数降低  $2/3$ , 得到质量分数  $1\%\text{Rh}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  催化剂, 以获得更低的催化剂生产成本。以该催化

剂, 探究以真实燃料为重整反应原料时的适应性, 分别测试了其用于乙醇、汽油、柴油水蒸气重整反应性能, 其中汽油为普通 92 号商品汽油, 柴油为普通 0 号商品柴油。测试工况与之前保持相同, 测试  $6\text{ h}$  后产气结果如图 12 所示。结果表明, 质量分数  $1\%\text{Rh}/\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  催化剂在柴油水蒸气重整连续试验  $6\text{ h}$  过程中重整性能平稳, 且产物氢气组分占比相比乙醇与汽油重整略高。柴油水蒸气重整产气流量最大为  $129.8\text{ mL}/\text{min}$ , 转化率最高为  $97.5\%$ , 产物中氢气体积分数最大达到  $67.9\%$ , 副产物体积分数明显最低, 其中甲烷体积分数仅为  $0.002\% \sim 0.150\%$ ,

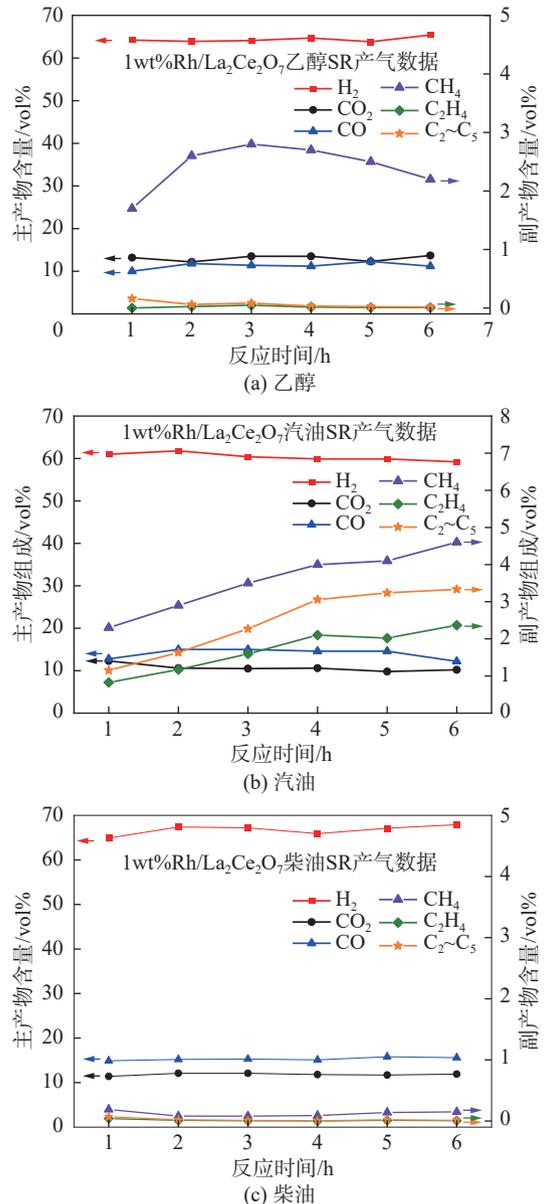


图 12 真实燃料水蒸气重整反应组分体积分数对比  
@ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=5$ ,  $T=760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=101\,325\text{ Pa}$ ,  
空速= $20\,000\text{ h}^{-1}$

Fig. 12 Component proportions in real fuel steam reforming reaction @ $\text{H}_2\text{O}/\text{C}=5$ ,  $T=760\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=101\,325\text{ Pa}$ ,  $\text{GHSV}=20\,000\text{ h}^{-1}$

乙烯体积分数为 0.004% ~ 0.040%, C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> 烃类体积分数为 0.004% ~ 0.070%, 且连续试验 6 h 性能不衰, 重整催化性能好, 烯烃产物较低也反应了本催化剂抗积碳性能较好。

## 4 结 论

1) 本研究制备了不同 A 位元素的 Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln=La<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>) 烧绿石结构催化剂载体, 浸渍 Rh 制备了重整催化剂, 其中 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 载体具有更高表面氧空穴数量和表面超氧 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子数量。在正十六烷水蒸气重整制氢中, 使用质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂反应 6 h 后, 转化率达到 97.2%, 产物中氢气体积分数达到 70.2%, 副产物中甲烷体积分数仅为 0.03%, 且乙烯体积分数小于 0.000 01%, 此外 C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> 体积分数为 0.000 5%。在正十六烷中分别加入乙基环己烷(单环烷烃)、乙苯(单环芳香烃)和 1-甲基萘(多环芳香烃)模拟真实柴油进行水蒸气重整制氢, 质量分数 3%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂依旧表现出高催化活性和抗积碳性能, 表明其具有在工程实践中应用的潜质。

2) 为进一步探究 Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂在工程实践中应用的可能性, 通过减少活性组分的含量降低成本, 制备质量分数 1%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂, 将其应用于商品乙醇、汽油、柴油的水蒸气重整。柴油水蒸气重整性能最优, 产气流量最大为 129.8 mL/min, 转化率最高为 97.5%, 重整产物中氢气体积分数最大达到 67.9%, 副产物中甲烷体积分数仅为 0.002% ~ 0.150%, 乙烯体积分数为 0.004% ~ 0.040%, C<sub>2</sub> ~ C<sub>5</sub> 烃类体积分数为 0.004% ~ 0.070%, 且连续 6 h 产物组分无明显变化, 显示出其较好的重整催化性能和抗积碳性能。

3) 通过反应机理研究认为 La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 载体更高的表面氧空穴数量和表面超氧 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 离子数量以及 Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 中丰富的活泼吸附氧物种及储氧释氧能力是使得 Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂性能较为突出的关键原因。本研究得到的质量分数 1%Rh/La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 催化剂可应用于大规模长链碳氢燃料的水蒸气重整制氢中, 为推动特殊场景下氢能及燃料电池的商业化应用奠定了基础。

## 参考文献 (References):

[1] PASEL J, SAMSUN R C, MEIßNER J, et al. Recent advances in diesel autothermal reformer design[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(3): 2279–2288.

[2] PITZ W J, MUELLER C J. Recent progress in the development of diesel surrogate fuels[J]. *Progress in Energy and Combustion*

*Science*, 2011, 37(3): 330–350.

- [3] ALVAREZ-GALVAN M C, NAVARRO R M, ROSA F, et al. Performance of La, Ce-modified alumina-supported Pt and Ni catalysts for the oxidative reforming of diesel hydrocarbons[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(2): 652–663.
- [4] XU X H, LI P W, SHEN Y S. Small-scale reforming of diesel and jet fuels to make hydrogen and syngas for fuel cells: A review[J]. *Applied Energy*, 2013, 108: 202–217.
- [5] 孙道安, 李春迎, 张伟, 等. 典型碳氢化合物水蒸气重整制氢研究进展[J]. *化工进展*, 2012, 31(4): 801–806.
- SUN Daoan, LI Chunying, ZHANG Wei, et al. Progress in hydrogen production from the steam reforming of typical hydrocarbons[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2012, 31(4): 801–806.
- [6] YOON S, KANG I, BAE J. Suppression of ethylene-induced carbon deposition in diesel autothermal reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(4): 1844–1851.
- [7] NAVARRO YERGA R M, ÁLVAREZ-GALVÁN M C, MOTA N, et al. Catalysts for hydrogen production from heavy hydrocarbons[J]. *ChemCatChem*, 2011, 3(3): 440–457.
- [8] XUE Q Q, YAN B H, CHEN M, et al. Hydrogen production via model diesel steam reforming over a high-performance Ni/Ce<sub>0.75</sub>La<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub>-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with oxygen vacancies[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2020, 59(34): 15188–15201.
- [9] GRANLUND M Z, JANSSON K, NILSSON M, et al. Evaluation of Co, La, and Mn promoted Rh catalysts for autothermal reforming of commercial diesel: Aging and characterization[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 172: 145–153.
- [10] XU J W, ZHANG Y, XU X L, et al. Constructing La<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (B = Ti, Zr, Ce) compounds with three typical crystalline phases for the oxidative coupling of methane: The effect of phase structures, superoxide anions, and alkalinity on the reactivity[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(5): 4030–4045.
- [11] ZHANG Y, XU J W, XU X L, et al. Tailoring La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> catalysts for low temperature oxidative coupling of methane by optimizing the preparation methods[J]. *Catalysis Today*, 2020, 355: 518–528.
- [12] HAYNES D J, BERRY D A, SHEKHAWAT D, et al. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane using pyrochloros: Effect of Rh and Sr substitution[J]. *Catalysis Today*, 2008, 136(3-4): 206–213.
- [13] KARATZAS X, JANSSON K, GONZÁLEZ A, et al. Autothermal reforming of low-sulfur diesel over bimetallic RhPt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, 106(3-4): 476–487.
- [14] LEE J H, JO D Y, CHOUNG J W, et al. Roles of noble metals (M = Ag, Au, Pd, Pt and Rh) on CeO<sub>2</sub> in enhancing activity toward soot oxidation: Active oxygen species and DFT calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 124085.
- [15] XU J W, PENG L, FANG X Z, et al. Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of methane: On the factors deciding the reaction performance of Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> with different rare earth A sites[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 552: 117–128.
- [16] HU H, NIU X F. A facile hydrothermal synthesis of large-scale

- skull-like CeO<sub>2</sub> nanostructures with many holes and their optical performances[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2017, 28(15): 11306–11310.
- [17] ZHANG F X, TRACY C L, LANG M, et al. Stability of fluorite-type La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> under extreme conditions[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 674: 168–173.
- [18] LECOMTE J J, GRANGER P, LECLERCQ L, et al. An EPR investigation on the reactivity of oxygen from ceria modified bimetallic Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the CO+NO reaction[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 158(1-2): 241–247.
- [19] CHEN Y S, FAN J, DENG J, et al. Synthesis of high stability nano-sized Rh/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> three-way automotive catalysts by Rh chemical state regulation[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2020, 93(6): 2325–2333.
- [20] NOSAKA Y, NOSAKA A Y. Generation and detection of reactive oxygen species in photocatalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(17): 11302–11336.
- [21] SHEKHAWAT D, GARDNER T H, BERRY D A, et al. Catalytic partial oxidation of n-tetradecane in the presence of sulfur or polynuclear aromatics: Effects of support and metal[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2006, 311: 8–16.