

一种复合载体催化剂、制备方法及应用

技术领域

本发明属于新型的催化剂技术领域，尤其涉及一种复合载体催化剂、制备方法及应用。

背景技术

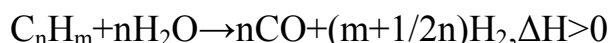
目前，随着社会的发展，能源和环境的问题受到越来越多的关注，氢能作为一种清洁高效的能源具有广阔的应用前景，比如燃料电池。燃料电池突破了卡诺循环的限制，将化学能直接转化为电能，能源利用效率高，而且其产物排放是水，对环境非常友好。燃料电池技术清洁、高效，是未来应用于车载和分布式发电的潜在的供能装置。目前，由于氢气的储存和运输存在困难，燃料电池的瓶颈在于氢能的供应。燃料电池主要有质子交换膜燃料电池（PEMFC）和固体氧化物燃料电池（SOFC），其中，PEMFC被广泛应用于示范移动电源中，但是其对氢气的纯度要求极高，因而对氢气的生产、储存、运输都提出了极高的要求，给燃料电池的应用带来了更高的成本。

固体氧化物燃料电池（SOFC）对氢气的纯度要求不高，气体中所含的 CO_2 对发电过程几乎没有影响，而 CO 、 CH_4 等低碳烷烃进入 SOFC 中，在长期使用中可能会产生少量积碳，但其影响也可以忽略。因此，SOFC 可采用更广泛的原料进行原位供氢。在众多制氢方式中，液体燃料水蒸气重整制氢具有许多优点。液体燃料（比如汽油、柴油、煤油、生物质油等）具有高能量密度，分布广泛，易于存储运输；其中，汽油、柴油、航空煤油等液体燃料作为目前车载的原料，已有成熟的基础设施（如加油站等）。

液体燃料制氢方法有水蒸气重整、自热重整、部分氧化重整，其中，自热重整和部分氧化重整需引入氧气，给系统带来了一定的不稳定性 and 安全隐患。而水蒸气重整制氢过程安全稳定，适用于移动式、分布式发电，且水中的氢亦

说明书

可变为氢气为燃料电池使用，其反应式如下：



采用以上方便、易获取的液体燃料，通过燃料电池前端串联的重整装置，将其转化为富氢气体，应用于燃料电池，可解决高纯氢气生产成本昂贵、氢气储运困难等问题。

然而，以上原料中都不可避免含有硫，如国 VI 标准汽油中含有 10 ppm 的硫，即使 ppm 级别的硫都会严重加剧重整反应中的积碳，加速催化剂失活。反应过程所产生的的积碳会覆盖催化剂的活性位点，降低催化剂活性和寿命，并在重整管路中生成碳粉、碳管、碳片等碳材料，分布在催化剂空隙之间，严重堵塞管路。而深度脱硫过程成本高、过程复杂，会额外增加系统成本。因此，开发抗硫性能的催化剂对液体燃料制氢过程极其重要。

工业上用于甲烷重整的 $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在液体燃料重整过程中，抗积碳和抗硫中毒性能方面非常差。液体燃料重整过程与甲烷重整过程差别显著，甲烷分子只含有一个碳原子，而液体燃料通常含有 6-20 个碳原子。在液体燃料重整过程中，长链碳氢化合物在水分子的存在下发生裂解反应和重整反应，裂解反应所产生的碳沉积前驱体丙烯、乙烯等生成高聚物堵塞孔道，引起催化剂活性表面积减少；同时碳氢化合物在脱氢过程中也会产生石墨碳和无定形碳，分散在催化剂床层，引起床层堵塞。此外，液体燃料中所含的硫以有机物形式存在，如硫醚、硫醇、噻吩、苯并噻吩等，而天然气中的硫主要以 H_2S 和 COS 等简单化合物存在；不同的含硫组分在反应过程中的影响机理不同，液体燃料中硫中毒过程为，含硫化合物在金属位置上吸附并发生表面反应生成硫化氢，硫化氢进一步与活性金属反应，生成稳定的金属硫化物，阻碍反应物在活性金属位点上吸附。因此，针对液体燃料重整过程，需设计开发高活性、高稳定性的抗硫催化剂。

镍基催化剂活性高成本低，但是在液体燃料水蒸气重整中积碳严重、抗硫能力差，稳定性差，改进方法主要集中在添加另外一种活性金属，通过双金属

说明书

协同效应改善重整催化剂的催化性能。贵金属基催化剂比如 Rh, Ru, Pt, Pd 等在水蒸气重整中活性高, 氢气选择性高, 被广泛研究。载体在液体燃料水蒸气重整活性和稳定性也起着重要作用, 研究发现由于铈具有优异的储氧释氧能力, 将铈添加在 Al_2O_3 载体上能够减缓在催化剂表面上沉积碳的速率。然而目前对液体燃料重整催化剂抗硫能力的研究尚不全面。

中国专利 CN102935372B 公布了一种应用于甲烷水蒸气重整的镍-稀土元素-三氧化二铝复合膜的制备方法, 利用阳极氧化铝膜具有孔的高度有序性、比表面积大的特点, 采用电镀法在多孔阳极氧化铝膜电镀上镍-稀土元素膜, 其中镍-稀土元素的质量比为 1:0.001~0.4, 在甲烷水蒸气重整制氢过程中, 甲烷的转化率大于 99.7%。

中国专利 CN103406125A 公布了一种还原氧化性能的水蒸气重整制氢纳米 $\text{NiO-CeO-Al}_2\text{O}_3$ 载氧催化剂, NiO 质量分数为 10~30%, CeO 质量分数为 5~10%, Al_2O_3 质量分数为 60~85%。 $\text{NiO-CeO-Al}_2\text{O}_3$ 具有较好还原氧化性能和热稳定性, 充分发挥了表面多活性中心的协同作用, 具有较高比表面积, 较好的还原氧化性、较高的产氢率, 能有效抑制碳沉积。

中国专利 CN103752319B 公布了抗积碳 Ni 基甲烷水蒸气重整制氢催化剂及其制备方法, 利用烧绿石氧化铝复合氧化物做为载体可以极大的提高催化剂的反应活性和抗积碳性能。采用硝酸镧、硝酸锆、硝酸钆、硝酸铈和硝酸铈、碳酸锆、氧氯化锆等为前驱体, 以氨水为沉淀剂, 通过共沉淀方法制备烧绿石复合氧化物, 然后利用机械混合的方法与氧化铝结合制得烧绿石氧化铝复合载体。以硝酸镍、氯化镍、硫酸镍、草酸镍等为镍源, 直接浸渍负载到烧绿石氧化铝复合载体上。催化剂中镍的负载量为催化剂重量的 5~30%, 烧绿石的含量为催化剂的 5~50%, 氧化铝的含量为催化剂的比例为 20~90%。

通过上述分析, 现有技术存在的问题及缺陷为:

(1) 现有技术所报道的重整催化剂主要是应用于甲烷重整和不含硫液体燃料重整, 在实际应用中, 液体燃料通常含有硫化物, 对催化剂的活性和稳定性非

说明书

常不利，而且现有技术提供的催化剂体系不能有效解决液体燃料水蒸气重整的易积碳和易硫中毒的问题。

(2) 现有技术 Energy Fuels 2018, 32, 7054–7065 报道了采用镧系金属 (La、Ce、Eu、Pr、Gd) 修饰 12%Ni/ γ -Al₂O₃，在含有 6ppm 的柴油原料重整反应中，Pr-Ni/ γ -Al₂O₃ 表现出最高的产氢率，但其稳定性不佳。

解决以上问题及缺陷的难度以及解决以上问题及缺陷的意义为：液体燃料水蒸气重整催化剂领域取得了显著进展，但是仍面临着各种挑战，主要是活性和稳定性。过渡金属和贵金属常用作液体燃料水蒸气重整催化剂的活性金属，贵金属虽然比过渡金属在抗积碳和抗硫中毒性能方面表现优异，但是成本高。本发明基于移动式、分布式燃料电池的需求，提出一种高活性、高抗硫能力的非贵金属催化剂。

双金属的协同效应是提高催化剂活性及保持稳定性的有效方法，镍基催化剂成本低，但它们很容易失活，稀土元素与 Ni 形成协同作用，表面产生电子重新分布，改变催化剂表面的氧化还原性质，并调变表面失活-再生路径，因此，本发明将金属稀土元素-镍作双活性金属体系；采用 CeO₂ 对 Al₂O₃ 进行修饰，既可保持氧化铝的高比表面积，又可引入储氧载体，为碳沉积的移除提供快速再生途径 (Applied Catalysis B: Environmental 239 (2018) 502–512)，同时，反应过程生成的 CeOS 体系也可以提高容硫能力，提高催化剂的抗硫性能。本发明提出负载较高含量的 CeO₂，不仅提供了足够的储氧位点，也对氧化铝进行表面覆盖，降低催化剂酸性，抑制酸性位点催化裂解所形成的积碳。在含硫液体燃料重整过程中，活性金属和活性金属之间，载体与载体之间，活性金属与载体之间的相互作用能够提高其在载体表面的分散度、高稳定性，能抑制硫中毒，维持催化活性。

发明内容

针对现有技术存在的问题，本发明提供了一种复合载体催化剂、制备方法

说明书

及应用。具体涉及一种稀土元素（镧，铈，镨）-镍双活性金属/二氧化铈-三氧化二铝复合载体的催化剂，此新型的催化剂体系在能够应用于液体燃料水蒸气重整领域。

本发明是这样实现的，一种复合载体催化剂，所述复合载体催化剂由活性组分稀土元素、镍和复合载体组成；

所述复合载体由二氧化铈和三氧化二铝组成；所述三氧化二铝含量为催化剂总量质量的 55~70%；所述二氧化铈含量为催化剂总量质量的 10~30%；

所述镍的含量为催化剂总量质量的 5~15%；

稀土元素的含量为催化剂总量质量的 1~5%。

进一步，所述稀土元素为 La，Yb，Pr；

稀土元素/镍质量比为 0.1~0.5；

二氧化铈/三氧化铝质量比为 0.1~0.4。

进一步，所述复合载体的三氧化二铝经过高温预处理，比表面积为 100~1000m²/g。

本发明的另一目的在于提供一种复合载体催化剂的制备方法包括：

采用浸渍法将硝酸铈附着在三氧化二铝载体上，通过煅烧形成二氧化铈-三氧化二铝复合载体，并在所述复合载体上负载镍和稀土元素形成双活性金属，即复合载体催化剂。

进一步，所述复合载体的制备方法采用等体积浸渍法，包括：

(a) 将硝酸铈溶液浸渍在三氧化二铝载体上；

(b) 在室温下静置 6~12h 陈化，然后在 120℃烘箱中干燥 6~12h；

(c) 将(b)所得产物在 450~650℃煅烧 3~6h。

进一步，所述复合载体的基础上分别负载镍和稀土元素形成双活性金属的制备方法采用共浸渍法制备，具体包括：

第一步，将镍的前驱体和稀土元素元素的前驱体混合溶液浸渍在含铈复合载体上；

说明书

第二步，在室温下静置 6~12h 陈化，然后在 120℃烘箱中干燥 6~12h，

第三步，将第二步所得产物在 450~650℃煅烧 3~6h。

进一步，所述复合载体的基础上分别负载镍和稀土元素形成双活性金属的制备方法采用分步浸渍法制备，具体的过程为：

步骤 1，将稀土元素的前驱体配置成溶液浸渍在含铈复合载体上；

步骤 2，在室温下静置 6~12h 陈化，然后在 120℃烘箱中干燥 6~12h；

步骤 3，将步骤 2 所得产物在 450~650℃煅烧 3~6h；

步骤 4，将镍的前驱体配置成溶液浸渍在步骤 3 产物上；

步骤 5，在室温下静置 6~12h 陈化，然后在 120℃烘箱中干燥 6~12h；

步骤 6，将步骤 2 所得产物在 450~650℃煅烧 3~6h。

进一步，所述镍的前驱体为硝酸镍、氯化镍、醋酸镍、乙酰丙酮镍中的一种或两种以上组成的混合物；所述稀土元素前驱体为稀土元素硝酸盐、稀土元素氯化物、稀土元素醋酸盐、稀土元素乙酰丙酮盐的一种或两种以上组成的混合物。

本发明的另一目的在于提供一种利用所述复合载体催化剂从液体燃料制备富氢气体的水蒸气重整装置。

所述液体燃料为汽油，柴油，煤油的一种或多种；

所述水蒸气重整的反应条件为：反应温度 400~850℃，优选 500-800℃；压力为 0~0.2 MPa，优选常压；空速 WHSV 为 1-20h⁻¹，优选空速 1-8h⁻¹；水蒸气和碳的摩尔比为 1~5，优选 2-4。

本发明的另一目的在于提供一种前端串联所述重整装置的燃料电池。

结合上述的所有技术方案，本发明所具备的优点及积极效果为： 本发明提供的稀土元素（镧，铈，镨）-镍双活性金属/二氧化铈-三氧化二铝复合载体的催化剂，采用浸渍法将硝酸铈附着在三氧化二铝载体上，通过煅烧形成二氧化铈-三氧化二铝复合载体，并在此载体上负载镍和稀土元素形成双活性金属，新型的催化剂体系能够应用于液体燃料水蒸气重整领域，在抗积碳和抗硫性能方面表现优异。

说明书

本发明与现有技术相比，还具有以下优点：镍、稀土元素与含铈复合载体相互作用改变了含硫中间体和积碳前体的吸附性能，进而改善了催化剂的活性和稳定性，减少了催化剂表面积碳、抑制硫中毒。催化剂制备过程简单易行，易在实际工业中应用。催化剂为非贵金属催化剂，成本低。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图做简单的介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本发明实施例提供的复合载体催化剂的制备方法流程图。

图 2 是本发明实施例提供的分步浸渍法制备的 Ni/CeAl, La-Ni/CeAl, Yb-Ni/CeAl, Pr-Ni-/CeAl 的 XRD 图。

图 3 是本发明实施中提供的分步浸渍法制备的 Ni/CeAl, La-Ni/CeAl, Yb-Ni/CeAl, Pr-Ni-/CeAl 在含硫 30ppm 原料进料条件下的转化率图。

图 4 是本发明实施中提供的分步浸渍法制备的 Ni/CeAl, La-Ni/CeAl, Yb-Ni/CeAl, Pr-Ni-/CeAl 的在含硫 30ppm 原料进料条件下反应 30h 的热重图(反应后催化剂失重曲线)。

图 5 是本发明实施例提供的一种采用含硫液体燃料为原料的燃料电池系统，其特征为，可采用重整器所制氢气为吸附脱硫器在线供氢。

图 6 是本发明实施例提供的一种采用含硫液体燃料为原料的燃料电池系统，其特征为，可在吸附脱硫器中实现原位产氢。

图 7 是本发明实施例提供的一种采用含硫液体燃料为原料的燃料电池系统，其特征为，可在吸附脱硫器中实现原位产氢。

具体实施方式

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合实施例，

说明书

对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

针对现有技术存在的问题，本发明提供了一种复合载体催化剂、制备方法及应用，下面结合附图对本发明作详细的描述。

本发明提供一种复合载体催化剂，所述复合载体催化剂由活性组分稀土元素、镍和复合载体组成；

所述复合载体由二氧化铈和三氧化二铝组成；所述二氧化铈含量为催化剂总量质量的 10~30%；

所述镍的含量为催化剂总量质量的 5~15%；

稀土元素的含量为催化剂总量质量的 1~5%。

所述稀土元素为 La, Yb, Pr；

稀土元素/镍质量比为 0.1~0.5；

二氧化铈/三氧化铝质量比为 0.1~0.4。

所述复合载体的三氧化二铝经过高温预处理焙烧研磨，选用目数为 20-60 目，比表面积为 $100\sim 1000\text{m}^2/\text{g}$ 。

如图 1 所示，本发明提供一种复合载体催化剂的制备方法包括：

S101，采用浸渍法将硝酸铈附着在三氧化二铝载体上，通过煅烧形成二氧化铈-三氧化二铝复合载体。

S102，在所述复合载体分别负载镍和稀土元素形成双活性金属，即复合载体催化剂。

本发明提供的复合载体催化剂的制备方法，业内的普通技术人员还可以采用其他的步骤实施，图 1 的本发明提供的仅仅是一个具体实施例而已。

下面结合具体实施例对本发明作进一步描述。

实施例 1

采用浸渍法制备 $10\%\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 复合载体，所述氧化铝载体为 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，其比表面积为 $142\text{m}^2/\text{g}$ ，具体步骤如下：

说明书

(a) 计算相应的前驱体硝酸铈的用量，根据三氧化二铝载体完全被浸湿所需要的蒸馏水体积，等体积浸渍相应的硝酸铈溶液。

(b) 将硝酸铈溶液逐渐滴加在三氧化二铝载体上，搅拌使其均匀负载在载体上，静置 6h，使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 10%CeO₂-Al₂O₃。

实施例 2

采用浸渍法制备 15%CeO₂-Al₂O₃ 复合载体，所述氧化铝载体为 γ -Al₂O₃，其比表面积为 142m²/g，具体步骤如下：

(a) 计算相应的前驱体硝酸铈的用量，根据三氧化二铝载体完全被浸湿所需要的蒸馏水体积，等体积浸渍相应的硝酸铈溶液。

(b) 将硝酸铈溶液逐渐滴加在三氧化二铝载体上，搅拌使其均匀负载在载体上，静置 6h，使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 15%CeO₂-Al₂O₃。

实施例 3

采用浸渍法制备 10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃ 重整催化剂，所述 15%CeO₂-Al₂O₃ 为实施例 2 所制含铈复合载体，其比表面积为 115m²/g，具体步骤如下：

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镍的用量，利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镍溶液。

(b) 将硝酸镍溶液逐渐滴加在 15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上，搅拌使其均匀负载在复合载体上，静置 6h，使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃。

在固定床反应器中进行含硫 30ppm 异辛烷重整制氢实验，在 700℃，空速 5.1h⁻¹，H₂O/C=3 的条件下，H₂ 的产率为 60ml/min，CO 的产率为 18ml/min，CO₂

说明书

的产率为 10ml/min, CH₄ 的产率为 2ml/min, 在前 18h 转化率维持在 80%以上, 反应 30 小时后, 碳沉积量为 0.327 克碳/克催化剂。

实施例 4-6 为说明本发明的分步浸渍重整催化剂的制备方法

实施例 4

采用分步浸渍法制备 3%La-10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃ 重整催化剂, 具体步骤如下:

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镧的用量, 利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镧溶液。

(b) 将硝酸镧溶液逐渐滴加在 15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上, 搅拌使其均匀负载在复合载体上, 静置 6h, 使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 3%La/15%CeO₂-Al₂O₃。

(e) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镍的用量, 利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镍溶液, 将硝酸镧溶液逐渐滴加在 3%La/15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上, 静置 6h, 使溶液完全吸收。

(f) 将 (e) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(g) 将 (f) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 3%La-10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃。

在固定床反应器中进行含硫 30ppm 异辛烷重整制氢实验, 在 700℃, 空速 5.1h⁻¹, H₂O/C=3 的条件下, H₂ 的产率为 60ml/min, CO 的产率为 18ml/min, CO₂ 的产率为 10ml/min, CH₄ 的产率为 2ml/min, 在前 28h 转化率维持在 80%以上, 反应 30 小时后, 碳沉积量为 0.256 克碳/克催化剂。

实施例 5

采用分步浸渍法制备 3%Pr-10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃ 重整催化剂, 具体步骤如下:

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镨的用量, 利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镨溶液。

说明书

(b) 将硝酸镨溶液逐渐滴加在 15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上, 搅拌使其均匀负载在复合载体上, 静置 6h, 使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 3%Pr/15%CeO₂-Al₂O₃。

(e) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镍的用量, 利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镍溶液, 将硝酸镨溶液逐渐滴加在 3%Pr/15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上, 静置 6h, 使溶液完全吸收。

(f) 将 (e) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(g) 将 (f) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 3%Pr-10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃。

在固定床反应器中进行含硫 30ppm 异辛烷重整制氢实验, 在 700℃, 空速 5.1h⁻¹, H₂O/C=3 的条件下, H₂ 的产率为 60ml/min, CO 的产率为 18ml/min, CO₂ 的产率为 10ml/min, CH₄ 的产率为 2ml/min, 在前 29h 转化率维持在 80%以上, 反应 30 小时后, 碳沉积量为 0.148 克碳/克催化剂。

实施例 6

采用分步浸渍法制备 3%Yb-10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃ 重整催化剂, 具体步骤如下:

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镱的用量, 利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镱溶液。

(b) 将硝酸镱溶液逐渐滴加在 15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上, 搅拌使其均匀负载在复合载体上, 静置 6h, 使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 3%Yb/15%CeO₂-Al₂O₃。

(e) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镍的用量, 利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镍溶液, 将硝酸镱溶液逐渐滴加在 3%Yb/15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上, 静置 6h, 使溶液完全吸收。

(f) 将 (e) 在 120℃烘箱中干燥 12h。

说明书

(g) 将 (f) 在 550℃ 烘箱焙烧 6h 制得 3%Yb-10%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃。

在固定床反应器中进行含硫 30ppm 异辛烷重整制氢实验，在 700℃，空速 5.1h⁻¹，H₂O/C=3 的条件下，H₂ 的产率为 60ml/min，CO 的产率为 18ml/min，CO₂ 的产率为 10ml/min，CH₄ 的产率为 2ml/min，在前 30h 转化率维持在 80%以上，反应 30 小时后，碳沉积量为 0.113 克碳/克催化剂。

实施例 7-实施例 9 为说明本发明所说的共浸渍重整催化剂的制备方法。

实施例 7

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镧和硝酸镍的用量，配成混合溶液，利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镧和硝酸镍溶液。

(b) 将混合溶液逐渐滴加在 15%CeO₂-Al₂O₃ 载体上，搅拌使其均匀负载在复合载体上，静置 6h，使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃ 烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃ 烘箱焙烧 6h 制得 3%La-15%Ni/15%CeO₂-Al₂O₃。

实施例 8

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镧和硝酸镍的用量，配成混合溶液，利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镧和硝酸镍溶液。

(b) 将混合溶液逐渐滴加在 20%CeO₂-Al₂O₃ 载体上，搅拌使其均匀负载在复合载体上，静置 6h，使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃ 烘箱中干燥 12h。

(d) 将 (c) 在 550℃ 烘箱焙烧 6h 制得 3%Yb-15%Ni/20%CeO₂-Al₂O₃。

实施例 9

(a) 计算相应的活性金属前驱体硝酸镧和硝酸镍的用量，配成混合溶液，利用等体积浸渍法浸渍相应的硝酸镧和硝酸镍溶液。

(b) 将混合溶液逐渐滴加在 20%CeO₂-Al₂O₃ 载体上，搅拌使其均匀负载在复合载体上，静置 6h，使溶液完全吸收。

(c) 将 (b) 在 120℃ 烘箱中干燥 12h。

说明书

(d) 将 (c) 在 550℃烘箱焙烧 6h 制得 3%Pr-15%Ni/20%CeO₂-Al₂O₃。

下面结合具体应用对本发明作进一步描述。

本发明拟应用于（不限于）以下燃料电池系统，可降低吸附脱硫器的脱硫负荷，降低脱硫器操作成本和脱硫剂的成本；对于高质量液体燃料，可将吸附脱硫器省去，降低成本。应用场景如图 5-图 7。

下面结合具体与现有技术实验数据对比对本发明作进一步描述。

本发明与现有技术文献的对比数据如下：

催化剂及其组成	S/ C	温 度 (℃)	体 积 空 速 或 重 时 空 速 (h ⁻¹)	抗 硫 性 能 mg C/ g _{catalys} t	参考文献	原料 含硫 量 (ppmw)
10 wt% Ni/CZO	3	750	20000 0	61.0 5	J Catal 271 (2010) 140–152	2.86
5%Pr–12%Ni/ γ-Al ₂ O ₃	3	620	5800	0.47 5	Energ Fuel 32 (2018) 7054–7065	6
2 wt % Rh/CeO ₂	3	800	5.1	1.82	ACS Catal 2 (2012) 1127–1137	350
0.6wt.% Rh/CeO ₂	2.5	800	16000	27.7 2	Appl Catal B-Environ 218 (2017) 317–326	100
2wt.%Rh/ 20%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	3	800	5.1	2.73	Appl CatalA-Gen 390 (2010) 210–218	350
3%Rh-1%Pt/ZrO ₂ -SiO ₂	1.8	690	40910	(碳 沉 积 尺 寸	Appl Catal B-Environ160-161(2014)52 5-533	74

说明书

				5μm)		
15wt.%Ni/(3%La-10%Ba)-Al ₂ O ₃	2.6 7	795	20000	含硫条件下活性下降10%	Catalysts 6(1) (2016) 11	10
10wt.%Ni/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	3	700	5.1	0.32 7	实施例 3	30
3wt.%La-10wt.%Ni/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	3	700	5.1	0.25 6	实施例 4	30
3wt.%Pr-10wt.%Ni/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	3	700	5.1	0.14 8	实施例 5	30
3wt.%Yb-10wt.%Ni/15%CeO ₂ -Al ₂ O ₃	3	700	5.1	0.11 3	实施例 6	30

以上所述，仅为本发明的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，都应涵盖在本发明的保护范围之内。