

Ni 基催化剂上甲烷部分氧化制合成气

物理化学专业

研究生 梅大江

指导教师 龚茂初

本文考查了整体式 Ni/Al₂O₃ 催化剂经中高温焙烧 (300-800℃) 后对于甲烷部分氧化反应的催化活性, 并对催化剂进行了 XRD, TPR 表征。实验结果表明, 在 300-500℃ 范围内, 随着焙烧温度的升高, 活性组分同载体间相互作用的增强, 这有助于提高活性组分的分散性, 从而使得催化剂的活性随焙烧温度的升高而有所提高。但当焙烧温度在 500-800℃ 范围时, 焙烧温度的升高使得催化剂越来越难被还原, 从而使得催化剂活性随着焙烧温度的升高而依次降低。故而 500℃ 焙烧催化剂催化活性最佳。

本文对 Ni/Al₂O₃ 催化剂进行了超高温焙烧 (1200-1400℃), 考查了还原温度以及焙烧温度对催化剂催化活性的影响, 并对催化剂进行了 XRD 表征。实验结果表明, 催化剂经 1200℃ 焙烧后, 催化剂中的 Ni 物种基本上是以 NiAl₂O₄ 形式存在, 还原温度低于 800℃, NiAl₂O₄ 不能被还原, 催化剂活性很差, 当还原温度达到 800℃ 时, 有部分 NiAl₂O₄ 被还原为 Ni⁰, 催化剂具有较高活性, 当还原温度为 900℃, NiAl₂O₄ 完全被还原, 故而催化剂活性最佳。当焙烧温度在 1200-1400℃ 范围内, 随着焙烧温度的升高, NiAl₂O₄ 晶粒逐渐增大, 使得 NiAl₂O₄ 越来越难被还原。故催化剂在 900℃ 还原后, 其催化活性随焙烧温度的升高而依次下降。同时发现在 Ni/Al₂O₃ 催化剂中添加 La 助剂后, 可以抑制 1200℃ 焙烧过程中 NiAl₂O₄ 晶粒的长大, 从而有效提高了催化剂的催化活性。

本文考查了 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 系列催化剂的催化活性及抗积碳性能, 并对催化剂进行了 BET, XRD, TPR, XPS 表征。实验结果表明, 由于 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂具有良好的 Ni 物种分散性以及大的比表面, 从而对于甲烷部分氧化反应表现出良好的催化活性和抗积碳性能。随着 Al 含量的增加, 催化

剂中 Ni 物种同载体之间的相互作用逐渐增强,从而使得催化剂的抗积碳性能依次增强。

关键词: 甲烷部分氧化, Ni/Al₂O₃, 合成气, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, 高温焙烧, 积碳

Partial Oxidation of Methane to Syngas over Ni-based Catalysts

Major: physical chemistry

Postgraduate: Mei Dajiang

Supervisor: Gong Maochu

The monolithic Ni/Al₂O₃ catalysts with the calcination temperature varied from 300°C to 800°C were investigated for partial oxidation of methane to syngas and the catalysts were characterized by XRD and TPR methods. The results show that when the calcination temperature is in the range of 300-500°C, the dispersion of the active site increases with the increasing of the calcination temperature. The activity of the catalysts enhances with the increasing of the calcination temperature. When the calcination temperature in the range of 500-800°C, the reduction of the catalyst becomes harder and harder with the increasing of the calcination temperature. The activity of the catalysts decreases with the increase of the calcination temperature. The catalyst calcined at 500°C shows the best activity.

The influence of the reduction temperature and calcination temperature on the activity of Ni/Al₂O₃ catalyst calcined from 1200 to 1400°C were also investigated. The catalysts were characterized by XRD. The results show that NiAl₂O₄ forms when the catalyst was calcined at 1200 °C. When the reduction temperature is below 800°C, the catalyst exhibits poor activity because NiAl₂O₄ could not be reduced at that temperature. When the reduction temperature is 800°C, some NiAl₂O₄ could be reduced to Ni⁰ and the catalyst become more active for partial oxidation of methane. The catalyst exhibits the best activity when the reduction temperature is 900°C because all the NiAl₂O₄ could be reduced to Ni⁰. When the calcination is in the range

of 1200 to 1400°C, the crystal size of NiAl_2O_4 increases with the increasing of the calcination temperature, thus NiAl_2O_4 becomes more and more harder to reduce. So the activity of the catalyst decreases with the increasing of the calcination temperature. When La was added to $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst, $\text{La-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ exhibits better activity for partial oxidation of methane, it is plausible that La can effectively inhibit the increasing of the NiAl_2O_4 crystal size.

$\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for partial oxidation of methane were successfully prepared and the catalysts were characterized by XRD, BET, TPR and XPS methods. The catalytic performance and carbon deposition over the catalysts were investigated in partial oxidation of methane as well. The results show that $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts have large BET area, excellent NiO dispersion which notably inhibits carbon deposition over the catalysts. All of these factors make the catalysts display high activity and good coking resistance and maintain long-time stability in partial oxidation of methane. The coking resistant of $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ increases with the increasing of the Al content which can strengthen the interaction between the active site and the support.

Keywords : partial oxidation of methane, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, syngas, $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, high temperature calcination, carbon deposition

声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师的指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

学生签名

梅大江

指导教师签名

龚茂初

第一章 文献综述

1.1 前言

能源是一个国家的生命线，目前能源问题在我国乃至全世界都上升到一个前所未有的高度。现在能源已对我国经济的发展，社会的进步提出了巨大的挑战。而天然气作为一种高效能源，具有能源效率高，洁净（二氧化硫、粉尘的排放量接近为零），使用方便，用途广泛等特点，因而其开发利用成为了世界能源发展的重要方向。世界各发达国家都抓紧了对天然气的开发利用。

天然气的主要成分是甲烷，甲烷所占比例高达 92%以上，所以天然气化工的发展主要是甲烷的转化和利用。甲烷的转化可分为直接转化和间接转化两种基本途径：1. 直接转化法，如甲烷偶联制乙烯；2. 间接转化法，即先将 CH_4 转化为合成气 ($\text{CO}+\text{H}_2$)，然后：(1) 通过 F-T 合成制得各种液体燃料，如甲醇等一系列重要得化学产品。(2) 利用其中的 CO 再合成一系列的精细化工产品。(3) 利用其中的 H_2 作为合成氨工业的原料^[1]。

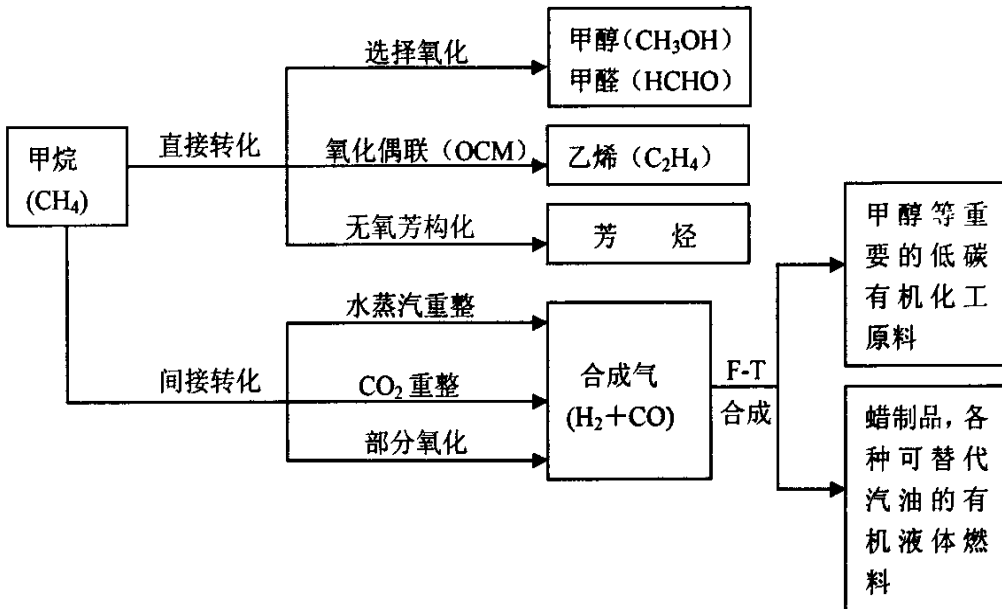
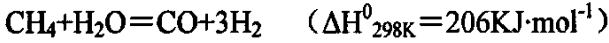


图 1-1 甲烷转化简图^[1]

现在主要利用的是甲烷的间接转化。因此由天然气制合成气是天然气化工的关键步骤。现在合成气制备工艺中，最常见的是甲烷的水热重整反应。



有关此反应的最早研究始于 1924 年^[2]，当时人们发现 Ni, Co, Ir, Pt 等金属对该反应都有很好的活性^[3,4]。而 Ni 催化剂由于其催化性能稳定，价格低廉被认为是最有可能应用于工业化的催化剂。当时存在的最大技术问题是在反应中催化剂上会有大量碳沉积，从而堵塞催化剂管道。后来人们发现只要在反应体系中加入过量的水，让反应温度达到 1073K，从热力学角度而言，在这种反应条件下，碳就不易生成。同时没有反应完全的水可以从合成气中分离，循环使用。20 世纪 30 年代该反应很快就应用于工业化，并得到蓬勃的发展^[5]。但是这个反应也存在许多问题，一：没有反应完的过热水会带走很多热量，从而造成能量的浪费。二：该反应会产生大量的 CO₂。三：产生的 H₂/CO (=3) 太高，不利于合成气利用的下一步 F-T 合成。而甲烷部分氧化反应制合成气与甲烷的水热重整相比具有以下优势：

(1) 制得的 H₂ 和 CO 之比的理论值是 2.0，恰好是 F-T 合成所需的最佳值，仅此一项，就节省了许多繁琐的分离步骤，可直接用于 F-T 合成，由此大大减小了设备规模，降低了投资和生产成本。

(2) 反应接触时间短 (10⁻² 秒)，可在高空速下进行，这样可提高单位时间内的产率。

(3) 是温和的放热反应，自身反应热可提供一部份能量，能耗比前两者低很多。

(4) 在一定条件下，甲烷的转化率和 CO、H₂ 的选择性都可保持在一个很高水平，天然气的利用效率高^[1]。

甲烷部分氧化反应是最有可能取代甲烷的水热重整反应的。

1.2 甲烷部分氧化制合成气的研究

1.2.1 发展概况

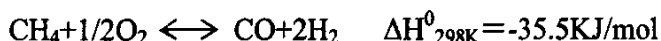
1946 年，Prettre 和 Eichner 等^[6]将 CH₄ 和 O₂ 的混合气体通入装有 10wt% Ni/Al₂O₃ 的催化剂容器内，首次制得了 CO 和 H₂ 的混合气体。其采用的反应条

件是：常压， $\text{CH}_4/\text{O}_2=1.3\sim 2.0$ ，反应温度为 $923\sim 1323\text{K}$ ， CH_4 的转化率为 68% 左右。Prettre 等人认为，反应分两步进行，即 CH_4 首先发生完全氧化生成 CO_2 和 H_2O ，然后未反应的甲烷与生成的 CO_2 和 H_2O 再发生重整反应生成 CO 和 H_2 。但随后发现该反应存在很严重的积碳，而且这个问题很不易解决。另外在甲烷部分氧化反应中需要用到纯的 O_2 ，而当时的空气分离技术还不是很成熟和普及，如果要推广还比较困难。为此种种原因，甲烷部分氧化反应的研究差不多中断了 50 年。二十世纪九十年代，能源短缺问题日益严重，石油危机迫使人们寻找新的替代能源。 C_1 化学（即研究甲烷、甲醇等分子中仅含有一个 C 原子物质转化）逐渐兴起，这一切使得甲烷催化部分氧化制合成气重新成为研究热点。

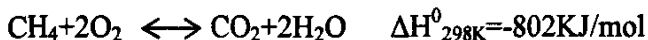
1990 年，Green 等发现在实验室条件下，使用一些贵金属催化剂催化甲烷部分氧化反应可以得到热力学平衡产物，并且催化剂上积碳很少或者基本上没有积碳^[7,8]。这一研究结果很快引起了广大学术界和工业界的兴趣，从此对于甲烷部分氧化反应的研究再次成为热点。

1.2.2 CH_4+O_2 体系中存在的反应及其热力学分析

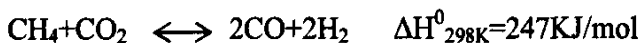
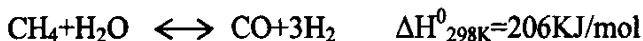
甲烷部分氧化（POM）制合成气的总反应式为：



但实际反应过程是很复杂的，往往可能还有其它副反应发生，其中包括完全氧化反应（燃烧反应，CR），水蒸汽重整反应（SR）， CO_2 重整反应（CR），水汽变换反应（WGS），以及积炭反应或消炭反应等。完全氧化反应：



重整反应：



水汽变换反应:



积炭和消炭反应:



表 1-1 是甲烷部分氧化制合成气反应的平衡常数^[9]。从表中可看出,反应的平衡常数随温度升高而有所降低。

表 1-1 $\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$ 的平衡常数 ($K_p = \frac{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}^{1/2}}$)

| Temperature/°C | K _p | Temperature/°C | K _p |
|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|
| 600 | 2.1691×10 ¹² | 1000 | 3.0557×10 ¹¹ |
| 700 | 1.0296×10 ¹² | 1200 | 1.9547×10 ¹¹ |
| 800 | 6.0475×10 ¹¹ | 1400 | 1.4236×10 ¹¹ |
| 900 | 4.1081×10 ¹¹ | 1600 | 1.0281×10 ¹¹ |

但在实际反应中,当温度升高时,甲烷部分氧化的产物中残余甲烷不是升高而是降低,这是由于反应的平衡常数非常大,故其可以看作主要由动力学控制。

1.2.3 反应器类型

迄今为止,大致有三种反应器被用于甲烷部分氧化制合成气反应中。

1.2.3.1 固定床反应器

目前文献报道的甲烷部分氧化制合成气反应大多在微型固定床石英反应器上进行。

(1) 颗粒式催化剂

一般催化剂颗粒为 20~60 目。由于甲烷部分氧化反应是中等放热反应，使用颗粒式催化剂容易导致催化剂床层存在热点，会造成活性组分的流失和烧结。另外，颗粒式催化剂易积炭，这也会导致催化剂活性下降。因此，寻求一种高效实用型反应器已成为甲烷部分氧化反应能否实现工业化的一个瓶颈。

(2) 整体式催化剂

马迪等^[1,10]等将粉末催化剂涂覆在堇青石上，制得整体式催化剂。该整体式催化剂对于甲烷部分氧化反应表现出优异的催化活性。

Schimidt 等^[11]研究了含 Rh、Pt、Pd、Ru、Ir、Ni、Fe 和 Co 的堇青石催化剂对于甲烷部分氧化反应的催化活性。催化剂活性顺序为 Rh~Ni>Pt, Ir>Pd>Co>Ru, Fe。Ni 催化活性与 Rh 相近，但易缓慢氧化为 NiO。Pt、Ir 稳定性较好但活性和选择性较差，Pd 易积炭，容易失活，Ru、Fe 对生成合成气活性很差。

1.2.3.2 流化床反应器

流化床由于催化剂颗粒循环运动，容易带走热量，利于消除床层热点，当反应在较适宜的温度下进行，可以有效减少催化剂积炭。

Schimidt 等^[12]采用石英绝热流化床反应器进行甲烷部分氧化反应。当反应温度为 850℃时，Ni、Rh 催化剂上甲烷转化率和合成气选择性均可达到热力学平衡值。Pt 催化剂的活性和选择性都较差，且有较多的水生成。反应持续 10 小时后，Rh、Pt 催化剂的反应性能没有下降，而 Ni 催化剂由于活性组分发生相变而失活，但反应后催化剂和反应器壁上均未发现积炭。

Santos^[13] 等研究发现, 在 8cm 高的催化剂流化区基本实现等温分布, 而且反应性能接近热力学平衡值, 催化剂积炭也明显减少。但出口处由于发生了甲烷化反应导致催化性能明显下降。

1.2.3.3 膜反应器

Eltron 公司^[14]开发了一种新型反应器, 用空气取代纯氧进行甲烷部分氧化制合成气反应, 可以省去空气分离投资设备, 从而降低了造气成本, 表现出良好的经济前景。

Tsai 等^[15]研究了 $\text{La}_{0.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-6}$ 陶瓷膜反应器上甲烷部分氧化反应。在 850℃下, 甲烷转化率首先随着反应时间的增加而增加, 经过 500h 后, 甲烷转化率由开始的 17% 增加至 80%, 然后甲烷转化率出现缓慢下降。反应共进行了 850h, 最后甲烷转化率为 78%。

Balachandran 等^[16]开发了一种新型的一类钙钛矿型透氧膜材料 $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{3.25}$, 并制成管状膜反应器进行甲烷部分氧化反应的研究, 发现甲烷转化率可以达到 99% 以上, CO 选择性可以达到 90% 以上。

1.2.4 催化剂的研究

催化剂是甲烷部分氧化研究体系中的核心部份, 大量研究结果表明, 甲烷部分氧化催化剂的活性组分有贵金属元素和Ⅷ族金属元素, 也有少量一些涉及过渡金属氧化物的研究。这些物质具有优异的解离活化甲烷的能力, 并能迅速将气相 O_2 转化为 O_2^- , 降低亲电氧物种在催化剂表面的浓度, 从而减少 CH_x 、C、H 等物种的深度氧化。根据其主要活性组分, 大致可将这些催化剂分为两大类: 第一类是以 Rh、Ru、Pd、Pt、Ir 等贵金属为活性组分的纯贵金属网或负载型贵金属催化剂; 第二类为 Ni、Co、Fe 等过渡金属的负载型催化剂。

1.2.4.1 贵金属催化剂

贵金属催化剂在甲烷部分氧化制合成气中具有目标产物的转化率和选择性较高, 催化剂抗积炭性能较好等优点, 其不足之处是贵金属及其相应的前驱体

制

备价格昂贵，且催化剂的制备工艺较为复杂。

Green 等发现几乎所有的贵金属对于甲烷部分氧化制合成气都有很高的活性。在反应条件为 1050K，压力为 1bar 的条件下，甲烷的转化率可以达到 94%，CO 和 H₂ 的选择性分别达到 97% 和 99%，O₂ 的转化率为 100%^[7,8,17,18]。Claridge 发现在 Ni，Pd 催化剂上比较容易积碳，而在 Rh，Ru，Ir，Pt 等催化剂上则基本上没有发现积碳（如图 1-2.所示）^[19]。

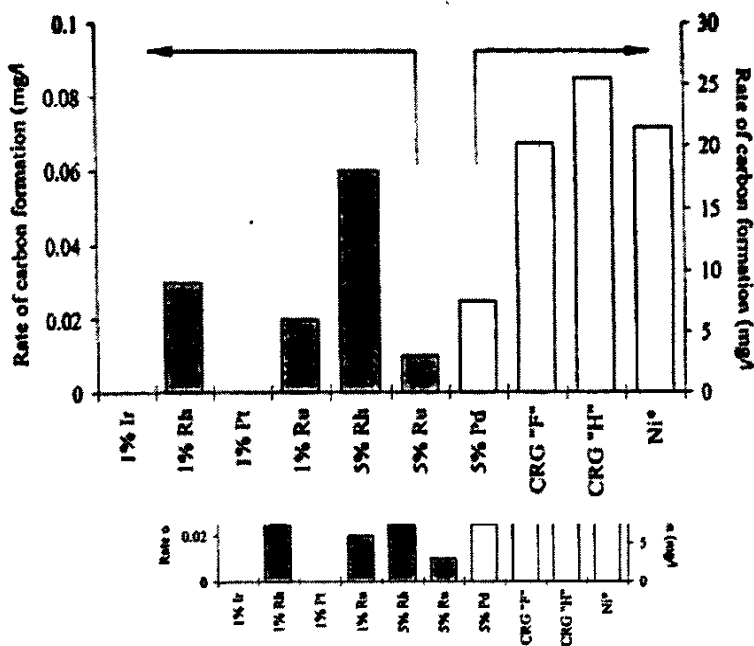


Figure 5 Carbon formation over catalysts after stoichiometric methane partial oxidation at 1 atm and 1050 K (Ni* - Ni (Harshaw) catalyst, all experiments were run for 24h except the Ni catalysts: CRG "F", CRG "H" and Ni* were run for 150, 80 and 60 mins. respectively).

Hochmuth^[20], Hickman 以及 Schmidt^[21-25]等分别对整体式贵金属催化剂对甲烷部分氧化反应的催化性能进行了研究。Hochmuth的研究结果表明Pt-Pd催化剂在反应气空速很高的条件下对于合成气的产生具有较高活性，并且他们总结出在催化剂床层的入口首先发生的是放热的甲烷完全氧化反应，而紧接着发生的是甲烷重整反应。Hickman 以及 Schmidt等的研究结果也表明，在高空速的

条件 (10^{-4} - 10^{-2} s) 下, 在Rh和Pt催化剂上, 合成气的产率可以达到90%。

Basini^[26]等曾以阴离子粘土作为前驱体制备了贵金属催化剂。他们发现不同的贵金属对于甲烷部分氧化的活性次序依次为Rh > Ru ~ Ir >> Pt > Pd。1% Rh (原子比) 催化剂活性最佳, Rh的含量超过1%, 催化剂的活性保持不变。在甲烷部分氧化反应中, 对于负载型的Ir催化剂^[27], 随载体的改变, 其催化活性的次序分别为 $\text{TiO}_2 \leq \text{ZrO}_2 \leq \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \leq \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ 。

Choudhary^[28]等比较了一系列以稀土金属氧化物为载体的贵金属催化剂的催化活性。他们发现对于含Pt- 和含Pd-的催化剂, Pt/Gd₂O₃ 和Pd/Sm₂O₃的催化活性最佳。这些催化剂对于CO的选择性很高, 但是对于H₂的选择性却比较低。他们认为碱金属以及稀土金属氧化物不仅仅是作为载体将贵金属分散开, 它们对于Pt- 和 Pd-催化剂的活性和选择性也起到了很重要作用。

Ruckenstein^[29-31]等研究了MgO, 稀土氧化物以及其它稳定的载体对于Rh催化剂对于甲烷部分反应催化性能的影响。他们发现能否在Rh和载体之间形成稳定的化合物取决于载体的性质和焙烧温度。以Al₂O₃ 和 SiO₂为载体的催化剂很难形成该类化合物, 但是当Rh负载在La₂O₃;MgO;Y₂O₃这些载体上时, 只要在合适的焙烧温度下就可以形成诸如LaRhO₃;MgRh₂O₄; YRhO₃ 和 RhTaO₄等化合物。而以La₂O₃ 和 MgO 为载体的催化剂, 其活性和选择性都比以Y₂O₃ 和 Ta₂O₅为载体的催化剂要稳定。而这些金属和载体之间的强相互作用有助于增强催化剂高温反应时的稳定性。以Al₂O₃; La₂O₃ 和 MgO为载体的Rh催化剂反应100h后, 其活性次序为La₂O₃ < Al₂O₃ ≤ MgO, 对于以不同的前驱体制备的Rh/MgO催化剂, 没有发现前驱体对催化剂活性有显著影响, 但是发现在该催化剂中存在三种Rh物种, Rh₂O₃; 与载体发生相互作用的Rh₂O₃以及MgRh₂O₄。Rh和MgO之间的强相互作用确保了催化剂的稳定性。他们^[32]还研究了Rh的含量对Rh/Al₂O₃催化剂活性和选择性的影响, 当Rh的含量在0.5 和 5.0wt%之间时, 其活性相当。

最近贵金属膜催化剂和反应器也引起了人们的广泛关注, 这些催化剂和反应器可以使得甲烷部分氧化反应在比较低的反应温度下获得比较高的CO, H₂选择性。Kikuchi^[33]发现在氧气不足的条件下可以通过贵金属膜反应器使得甲烷部分氧化反应在773K下进行。同时可以通过将H₂ 从反应体系中分离而有效提高甲烷转化率和CO, H₂选择性。而在膜反应器中, 人们发现只有当水完全消耗

以后,碳才有可能沉积,所以可以通过向反应体系中通入水蒸气来抑制积碳和提高 H_2 的收率。

与膜反应器类似,整体式反应器以及整体式贵金属催化剂对于甲烷部分氧化反应也得到了广泛研究^[34,35]。负载在陶瓷上的Rh整体式催化剂作用于甲烷部分氧化反应,可以得到超过90%的合成气选择性和超过90%的甲烷转化率以及100% O_2 转化率。而在相同条件下,Pt催化剂,其选择性则降至70%,而Pd催化剂则很容易积碳。

P.D. Battle等制备了Ru钙钛矿氧化物催化剂 $Ba_3NiRuTaO_9$ ^[36]。对于甲烷部分氧化反应,1173 K时,在该催化剂上可以获得95%甲烷转化率以及98%的合成气选择性。在反应过程中,钙钛矿催化剂的结构都没有发生变化,同时没有发现积碳。

1.2.4.2 Ni 基催化剂

Ni 基催化剂由于其具有价格低廉,对于甲烷部分氧化反应具有与贵金属催化活性相当等特点而一直备受关注。但Ni基催化剂最大的问题就是易积碳,故而对于抑制Ni基催化剂积碳的研究则显得尤为重要。在这里我们主要关注一下有Ni基催化剂抗积碳方面的研究。

Ann M等^[37]发现对于Ni/MgO/ Al_2O_3 催化剂,在甲烷部分氧化反应中,反应条件对催化剂的积碳性能有很大影响。当催化剂床层入口温度比较高,及催化剂床层压力比较大时,催化剂上总的积碳量明显减少,并且当使用纯的 O_2 为氧化剂时,催化剂上的总积碳量比使用空气为氧化剂时有所减少。当反应体系中有 H_2O 加入时,催化上的总的积碳量有所增加,这是因为 H_2O 的加入使得 O_2 的浓度有所降低,而 H_2O 的氧化能力比 O_2 要弱得多的缘故。

Yong Lu等^[38]制备了Ni/ $CaAl_2O_4-Al_2O_3$ 催化剂,他们发现当Ni和 Al_2O_3 之间有 $CaAl_2O_4$ 尖晶石相存在时,可以有效抑制催化剂积碳。Nora N等在Ni/ Al_2O_3 催化剂中添加了助剂Sn,他们发现SnNi催化剂对于甲烷部分氧化反应具有良好的抗积碳性能^[39]。当Sn/Ni的原子比小于0.025时,Ni物种易于将 CH_4 解离为中间产物 CH_x ($x=2,3$)。而这种中间产物有助于合成气的产生而不利于C物种的形成。

而V.L. Barrio 等^[40]通过向Ni/ α -Al₂O₃催化剂中添加助剂Ca和Mg, 有效提高了催化剂的Ni的分散性和抗积碳能力。

Hiroyuki Morioka等^[41]用固相结晶方法制备了以Ni-Ca/Al-LDH (layered double hydroxide)为前驱体的Ni基催化剂, 该类催化剂在反应中被还原为分散性良好的金属Ni颗粒, 从而使得其对于甲烷部分氧化反应具有良好的活性及抗积碳性能。同时由于催化剂中的Ca-Al氧化物具有碱性, 进一步抑制了反应中碳的产生。

Tatsuya Takeguchi 等^[42]以高比表面的Ce-Zr固溶体为载体, 制备了NiO/CeO₂-ZrO₂催化剂, 他们发现该类催化剂对于甲烷部分氧化反应, 其催化活性与载体的储氧性能密切相关, 载体的储氧性能越强, 催化剂活性越高。而NiO颗粒与载体之间的相互作用的强弱又与催化剂的抗积碳性能相关, 相互作用越弱, 催化剂越易积碳。Tatsuya Takeguchi等^[43]又进一步制备了Ni/CaO-ZrO₂和 Ni/CaO-CeO₂-ZrO₂催化剂。他们发现当CaO进入到ZrO₂的晶格中以后, 催化剂中NiO更难于被还原, 从而其抗积碳性能更佳。Ni/CaO-CeO₂-ZrO₂催化剂与Ni/CeO₂-ZrO₂催化剂相比, NiO同载体之间的相互作用更强, 其抗积碳能力随之增强。

Vissanu Meeyoo等^[44]分别采用浸渍法和溶胶浸渍法制备了Ni/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (x = 0, 0.25, 和1.0)催化剂。他们发现浸渍法制得的催化剂比溶胶浸渍法制得的催化剂活性要高。而其中的Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂催化剂具有很高的金属分散性和良好的表面氧物种移动性, 从而对于甲烷部分氧化反应具有用良好的抗积碳性能。另外TPO显示催化剂积碳主要是甲烷裂解所致, 因积碳失活的催化剂在氧化性气氛中, 催化活性可以得到恢复。

王晓来等^[45]分别采用浸渍法, 溶胶凝胶法和微乳法制备了Ni/Al₂O₃催化剂, 他们发现采用微乳法制备的催化剂的比表面最大, Ni物种和载体之间的相互作用最强, 其抗积碳性能也最佳。

诸如LaNiO₃, La_{0.8}Ca (或Sr)_{0.2}NiO₃, LaNi_{1-x}Co_xO₃ (X = 0.2-1.0), Ni_{0.2}/ATiO₃ (A:Ca, Sr or Ba), La₂NiO₄等钙钛矿型结构催化剂被报道对于POM反应具有良好的催化活性和抗积碳能力^[46-48]。

L. Chen等通过制备低含量Ni催化剂 (1 wt% Ni) 来达到抑制催化剂积碳目的, 同时通过添加Ca和B等助剂来提高催化剂的活性, 避免催化剂因为活性组

分Ni含量的减少而导致活性下降^[49]。

Luwei Chen等^[50]制备了以CaAl₂O₄/Al₂O₃为载体的Ni_xCo_y (x, y = 0, 1, 2 或 3 wt.%; x+y=3)催化剂。他们发现Ni₂Co的催化活性和抗积碳能力都比Ni₃要好。

1.2.5 反应机理

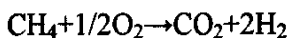
甲烷部分氧化制合成气的机理比较复杂，至今尚未研究清楚，主要有两种不同的观点：

一、 完全氧化 - 重整机理

完全氧化—重整机理认为甲烷部分氧化反应按两步发生，即甲烷首先完全氧化生成二氧化碳和水，然后生成的二氧化碳和水再分别与剩余的甲烷发生重整反应，生成一氧化碳和氢气。反应方程式表示如下：



总的反应结果为：

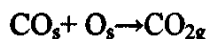
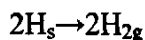
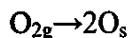
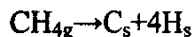


这种机理最先由Prettre^[6]提出的。Vermeiren^[51]重复了Prettre的实验后进一步指出催化剂床层的温度分布是不均一的。床层的前段温度比后段温度要高。另外York^[52], Choudary^[53]等人采用高空速的反应气流通过Ni/MgO催化剂床层，希望实现非平衡态的产物分布。发现在催化剂床层的前段存在热点，这些研究表明最初发生的是放热反应，紧接着发生吸热反应。反应的历程是部分甲烷先与氧气反应生成CO₂和H₂O，这些产生的CO₂和H₂O再和剩下的甲烷反应生成最终产物。在这个反应过程中合成气是二级产物。后来Green等研究了反应条件对于甲烷部分氧化反应产物分布的影响^[8]。反应现象再一次与完全氧化—重整

机理相吻合。随着反应空速的升高，CO₂和H₂O的选择性随之增大，这再一次反映了合成气是二级产物。

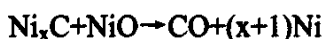
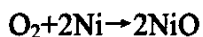
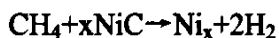
二 直接氧化机理

Schmidt 等^[21,22,54-57]研究独石催化剂上甲烷部分氧化反应，发现在催化剂入口很小的区域内（1mm）可以得到接近 100%的甲烷转化率和 100%的氧气转化率。通过用 Pt-10%Rh 网代替独石催化剂进行研究发现，甲烷转化率和合成气选择性随空速增加而增加。由此，提出甲烷和氧气反应生成合成气的表面催化反应机理：



Au 等^[58]利用脉冲技术研究了负载在二氧化硅上的镍和铜催化剂对于甲烷的解离活性以及部分氧化活性，发现 CO 和 H₂ 的生成符合直接氧化机理，并且认为甲烷的解离是反应的关键步骤。

沈师孔等^[59]用瞬变应答/质谱在线检测技术研究了 Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应，发现脉冲甲烷/氧气/氩气/氙气（摩尔比为 10/5/84/1）后，氢气、一氧化碳和惰性示踪剂氙气同时出现，说明氢气和一氧化碳是甲烷部分氧化的一次产物。相应的二氧化碳生成量较少，且较一氧化碳滞后一秒，这可能是表面氧化镍要达到较高浓度才有利于二氧化碳生成的缘故。其主要反应如下：



Lu 等^[60]将脉冲反应、XPS、TPR 相结合对 Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化机理进行研究,发现反应中催化剂表面既有还原态的镍,又有氧化镍物种存在。并根据实验事实进一步指出,在甲烷解离为表面碳和氢气过程中,还原态的镍在起作用,同时表面碳和氧化镍的氧原子反应直接生成一氧化碳,从而提出与沈师孔等人相似的结论。

Lapszewics^[61]等用同位素标记的瞬变应答技术对直接氧化和重整反应机理进行了比较,发现直接氧化生成 CO 的速率比重整反应快得多。

Au 等^[58,62]运用脉冲反应对催化剂上甲烷部分氧化反应机理进行研究,指出甲烷直接氧化生成一氧化碳的比例由催化剂表面的 Ni⁰/Ni²⁺之比决定,而 Ni⁰/Ni²⁺比随着反应温度的升高而增加。这表明甲烷部分氧化制合成气的反应途径受催化剂还原度的影响很大。而按照氧化-还原机理,首先甲烷在 Ni⁰上解离生成表面碳物种 C_s和 H_s,部分 C_s被 O-Ni 氧化生成二氧化碳,剩余的 C_s则和二氧化碳反应生成一氧化碳。考虑到表面吸附物种分布的高度结构敏感性,催化剂表面的最佳还原度有一个很窄的范围。高表面金属还原度对于合成气的选择性有着重要影响。

1.2.6 论文构想

Ni 基催化剂由于价格低廉,对甲烷部分氧化制合成气反应催化活性高一直是大家研究的一个热点。而根据甲烷部分氧化制合成气的完全氧化-重整机理,该反应第一步将发生完全氧化反应,会发出大量的热,从而会导致催化剂烧结失活^[63]。针对此问题,我们对 Ni/Al₂O₃进行了中高温(300-800℃)以及超高温(1200-1400℃)焙烧,考查了高温对催化剂性能的影响。而 Ni 催化剂存在的另外一个主要问题就是易积碳,前面 1.2.4.2 Ni 基催化剂这一节已对 Ni 催化剂的积碳研究进展进行了阐述。有关文献报道 Ni/CeO₂-ZrO₂催化剂对于甲烷部分氧化制合成气反应有很好的抗积碳性能^[73]。而 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃是在 CeO₂-ZrO₂

的基础上制备的，并被应用到甲烷完全氧化反应，作为催化剂载体表现出良好的性能^[64]。对此，我们采用共沉淀法合成了 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 材料，以此为载体，制备了 $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂，应用到甲烷部分氧化反应，考查了该催化剂的催化性能及抗积碳性能。

第二章 实验总述

2.1 催化剂样品的制备

2.1.1 原料与试剂

硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR) 成都化学试剂厂
 硝酸镧 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (AR) 上海跃龙有色金属有限公司
 氧化铝 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 山东铝业集团公司
 堇青石 (蜂窝陶瓷、成份为 $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$) 江苏宜兴非金属化工机械厂
 碳酸氧锆 $\text{ZrO}(\text{CO}_3)$: 化学纯, 江苏宜兴新兴铝业公司
 硝酸铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$: 化学纯, 四川乐山五通桥东风化工厂
 硝酸钇 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$: 化学纯, 山东淄博市吉利浮选厂
 氨水: 分析纯, 成都露橙化工试剂厂
 浓硝酸: 分析纯, 成都市联合化工实验厂

2.1.2 制备方法

整体式 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂

采用浸渍法制得 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂粉末, 将其涂覆于堇青石上, 制得整体式催化剂。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 通过共沉淀法制备并在 $800\text{ }^\circ\text{C}$. 下焙烧。

$\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 催化剂均采用浸渍法制得, $500\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧。

2.2 催化剂性能的评价

2.2.1 气体

| | | | |
|---|-------------------------|---------|---------|
| 甲 | 烷 (CH_4): | >99.99% | 西南化工研究院 |
| 氧 | 气 (O_2): | >99.99% | 西南化工研究院 |
| 氢 | 气 (H_2): | >99.99% | 西南化工研究院 |
| 氩 | 气 (Ar): | >99.99% | 西南化工研究院 |
| | 二氧化碳 (CO_2): | >99.99% | 西南化工研究院 |

2.2.2 反应装置

催化剂性能的测试在固定床连续流动微反应装置上进行。反应尾气经 102GC 型气相色谱仪检测，由 CDMC-1EX 型色谱数据处理机进行在线分析。

2.2.3 积碳测试

当催化剂反应 20 h 或 25h 后，将催化剂迅速冷却，称量催化剂反应前后变化，用重量法来测定碳的量。

2.3 相关数据的处理

根据化学计量学的观点，甲烷部分氧化过程存在以下四个反应：



其中 (1) 为主反应，即甲烷的部分氧化，(2)，(3)，(4) 均为副反应，反应 (2) 即为甲烷的完全氧化。(3) 为增加 CO 选择性而减少 H₂ 选择性的副反应，(4) 为增加 H₂ 选择性而减少 CO 选择性的副反应。

根据物料平衡可得出：

$$\text{CH}_4 \text{ 的转化率: } x_{\text{CH}_4} (\%) = (\text{F}_{\text{CO}} + \text{F}_{\text{CO}_2}) / (\text{F}_{\text{CO}} + \text{F}_{\text{CO}_2} + \text{F}_{\text{CH}_4}) \times 100\%$$

$$\text{H}_2 \text{ 的选择性: } S_{\text{H}_2} (\%) = \text{F}_{\text{H}_2} / 2 (\text{F}_{\text{CO}} + \text{F}_{\text{CO}_2}) \times 100\%$$

$$\text{CO 的选择性: } S_{\text{CO}} (\%) = \text{F}_{\text{CO}} / (\text{F}_{\text{CO}} + \text{F}_{\text{CO}_2}) \times 100\%$$

$$\text{H}_2 \text{ 和 CO 的比值: } \text{H}_2/\text{CO} = \text{F}_{\text{H}_2} / \text{F}_{\text{CO}} = 2 S_{\text{H}_2} / S_{\text{CO}}$$

由化学计量学可得出各反应所占百分率和反应后各产物摩尔百分比的关系如下：

当反应产物中 $H_2/CO > 2$ 时, 主要考虑反应 (1)、(2)、(4), 各反应所占百分率为:

$$X_1 (\%) = F_{CO} / (F_{CO} + F_{CO_2}) \times 100\% = S_{CO}$$

$$X_2 (\%) = (F_{CO} + F_{CO_2} - F_{H_2}/2) / (F_{CO} + F_{CO_2}) \times 100\% = 1 - S_{H_2}$$

$$X_4 (\%) = (F_{H_2}/2 - F_{CO}) / (F_{CO} + F_{CO_2}) \times 100\% = S_{H_2} - S_{CO}$$

当反应产物中 $H_2/CO < 2$ 时, 主要考虑反应 (1)、(2)、(3), 各反应所占百分率为:

$$X_1 (\%) = F_{H_2}/2 (F_{CO} + F_{CO_2}) \times 100\% = S_{H_2}$$

$$X_2 (\%) = F_{CO_2} / (F_{CO} + F_{CO_2}) \times 100\% = S_{CO_2} = 1 - S_{CO}$$

$$X_3 (\%) = (F_{CO} - F_{H_2}/2) / (F_{CO} + F_{CO_2}) \times 100\% = S_{CO} - S_{H_2}$$

其中 F_i 为反应后各产物所占的摩尔百分比, 由色谱数据处理机计算得到。

2.4 催化剂的表征

1. 载体比表面与孔结构的测定 (BET)

样品 BET 比表面和孔性质的测定在西北化工研究院设计生产的 ZXF-05 型自动吸附仪上进行。先将样品在 200℃ 下抽真空脱气处理, 以高纯氮气作为吸附质, 在 77.35K 的温度下进行测定。

2. X 射线衍射 (XRD)

用日本理学 D/max-γA 旋转阳极 X 射线衍射仪, CuKα 辐射, 石墨单色器, Ni 滤波片, 管电压: 40KV, 管电流: 50-100mA, 衍射强度: 2K-4Kcps, 扫描范围: $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ 。

3. X 光电子能谱 (XPS)

在 XSMA800 型电子能谱仪上测定催化剂表面的元素组成和状态, 激发源为 MgK_{α} , 阴极电压和电流分别为 13KV 和 20mA。电子结合能采用 $C1s(284eV)$ 定标。

4. 程序升温还原 (TPR)

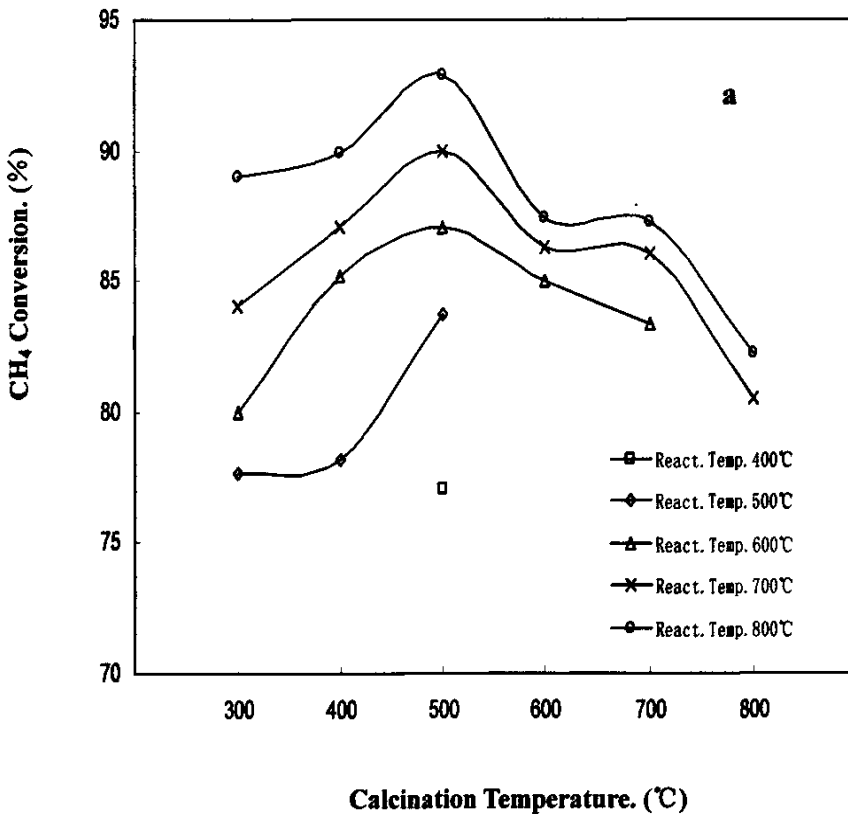
在本实验室自制的 TPR 装置上进行。称取一定量样品, 置于 U 型石英反应管中。在 $400^{\circ}C$, N_2 气氛下预处理, 冷却至室温后, 切换成 N_2-H_2 混合气, 待色谱基线平直后, 以 $10^{\circ}C/min$ 的升温速率进行程序升温还原, TCD 检测。

第三章 中高温焙烧对整体式 Ni/Al₂O₃ 催化剂性能的影响

催化剂的制备条件，尤其是焙烧温度对反应性能的影响至关重要，本文中我们首先考查了中高温焙烧(300-800℃)对整体式 Ni/Al₂O₃ 催化剂性能的影响，制备的催化剂在 600℃通 H₂ 活化 2h 后测得其催化活性。(反应条件 CH₄/O₂=2.00, GHSV=100,000 h⁻¹)

3.1 焙烧温度对催化剂性能的影响

不同焙烧温度下制得的催化剂在各个反应温度下催化活性（甲烷转化率，CO，H₂ 选择性）如图 3-1(a-c)所示。对于考查的 5 个反应温度点，随着焙烧温度的升高，甲烷转化率，CO，H₂ 选择性的值都是先上升后下降，都于 500℃时达到最高值。因此，当焙烧温度为 500℃时，所制备的催化剂活性最佳。



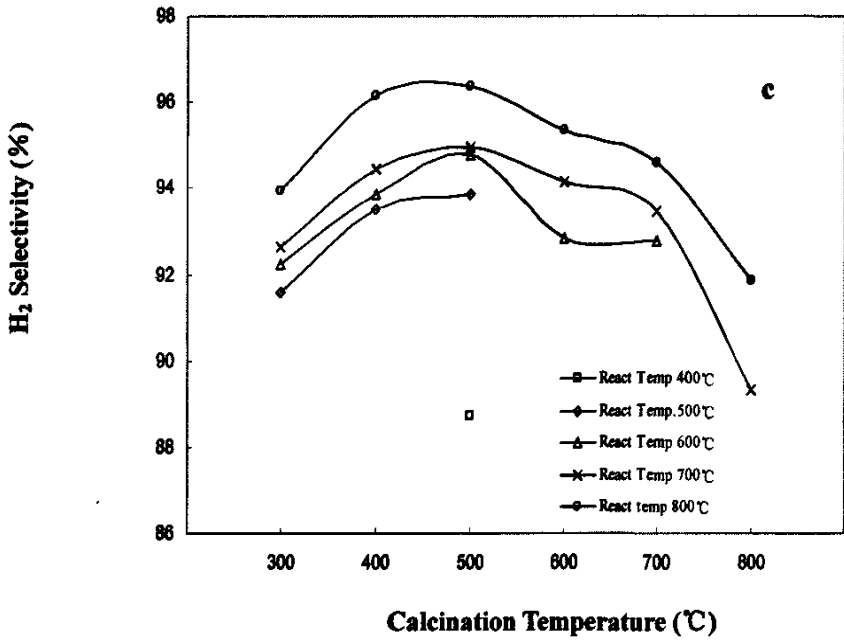
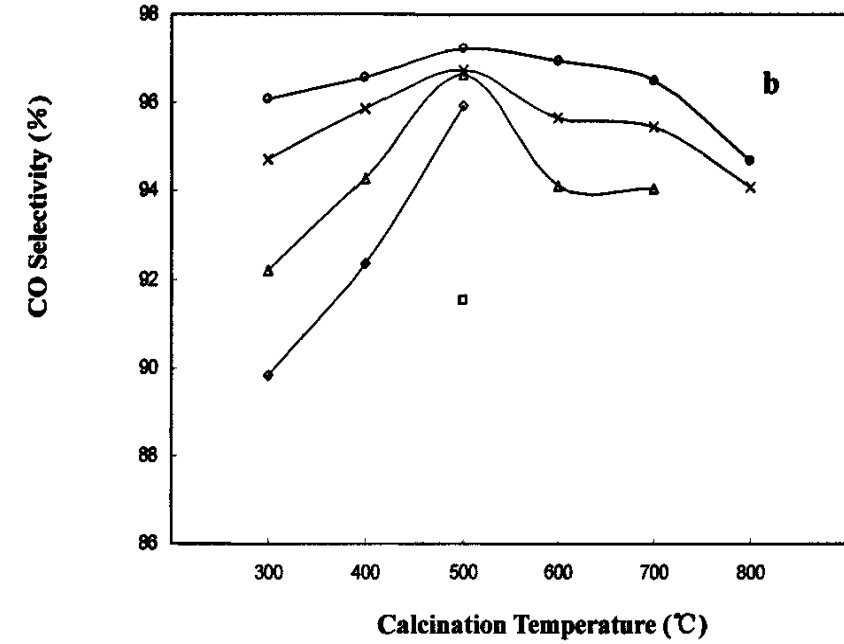


图 3-1 (a-c) 不同反应温度下焙烧温度对催化剂性能的影响

3.2 焙烧温度对催化剂物相的影响

不同焙烧温度所制备的催化剂 XRD 谱图如图 3-2 所示。焙烧温度为 400℃-800℃的催化剂样品的 XRD 谱图上出现了类 NiAl_2O_4 相 (37° 附近), 这是活性组分与载体发生强相互作用而最终形成的具有尖晶石结构的晶体^[65], 因此, 随着焙烧温度的升高, 类 NiAl_2O_4 相逐渐趋于完整, 峰的形状也逐渐变得尖锐, 这表明随着焙烧温度的升高, 活性组分与载体之间的相互作用逐渐增强。而焙烧温度在 300℃时, 催化剂 XRD 谱图上没有发现明显的类 NiAl_2O_4 相衍射峰, 但有一弱的 NiO 峰, 这是由于 Ni 与载体发生弱的相互作用的产物。

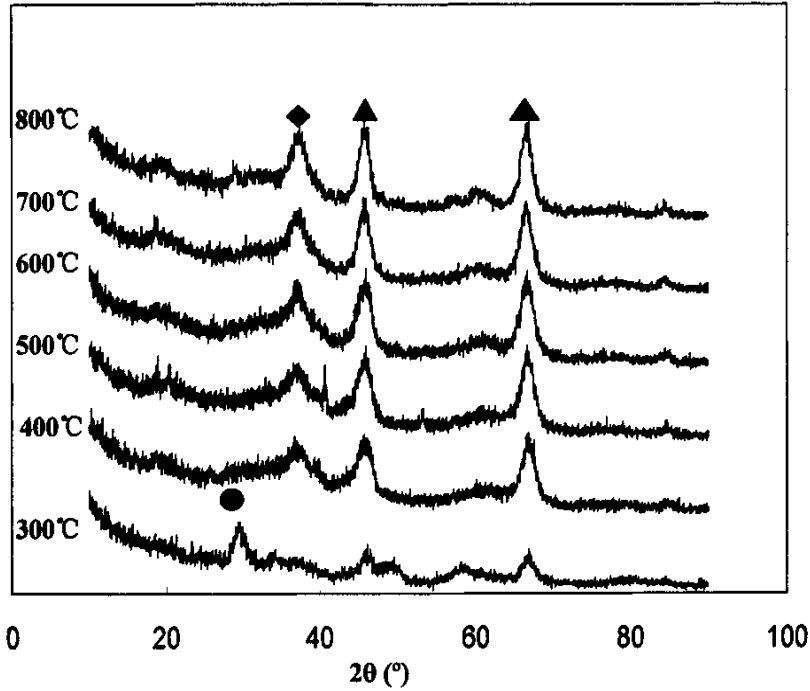
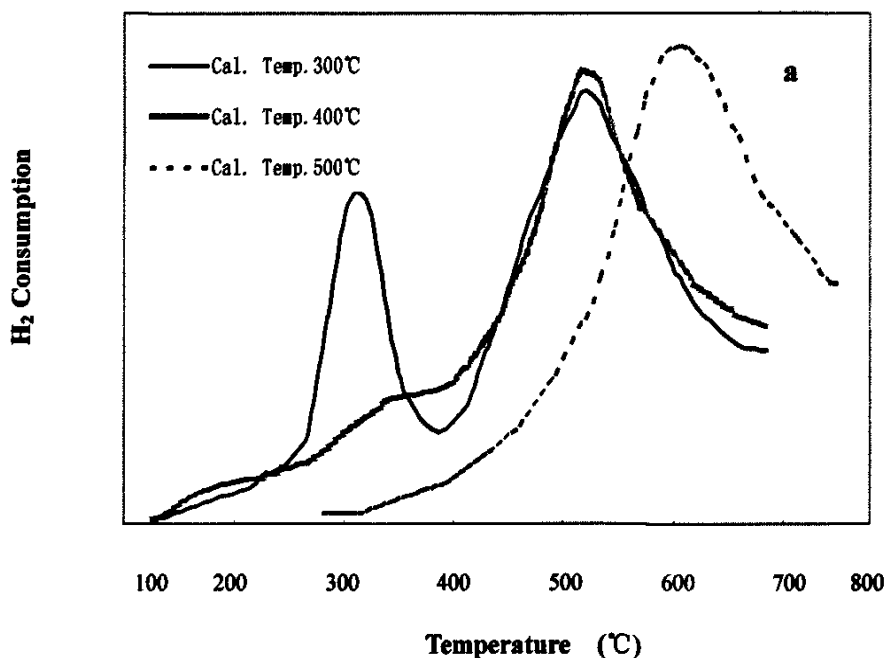


图 3-2 不同焙烧温度处理后的催化剂样品的 XRD 谱图

▲: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ◆ : 类 NiAl_2O_4 相 ● : 与载体弱相互作用的 NiO 相

3.3 焙烧温度对催化剂还原性能的影响

催化剂的TPR谱图如图3-3(a-b)所示。由图可知，总的说来，随着催化剂焙烧温度的升高，还原峰所处的位置也不断向高温方向移动。据文献报道^[66,67]Ni物种可以根据其H₂还原峰所处的温度范围而分为三类：低温还原峰(200–500 °C)，中温还原峰(500–800 °C)，和高温还原峰(>800 °C)。而这三类Ni物种分别对应分散性差的NiO，分散性良好的NiO，以及NiAl₂O₄。实验发现300 °C焙烧催化剂的还原峰有很大一部分在200–500 °C范围内。而400 °C焙烧催化剂的还原峰也有一小部分在200–500 °C范围内。500 °C焙烧催化剂的还原峰都在500–800 °C范围内，而600 °C，700 °C，800 °C焙烧催化剂其还原峰有一部分在500–800 °C范围内，另外有一部份所处的位置> 800 °C。所以当焙烧温度在300–500 °C时，随着焙烧温度的升高，活性组分与载体间的相互作用逐渐增强，这有利于活性组分更好的分散，所以催化剂的催化活性随焙烧温度的升高而逐渐提高。而在焙烧温度在500–800 °C时，随着焙烧温度的进一步升高，根据XRD结果，催化剂中的类NiAl₂O₄相逐渐变得完整，从而使得活性组分变得难于被还原，催化剂的活性依次降低。



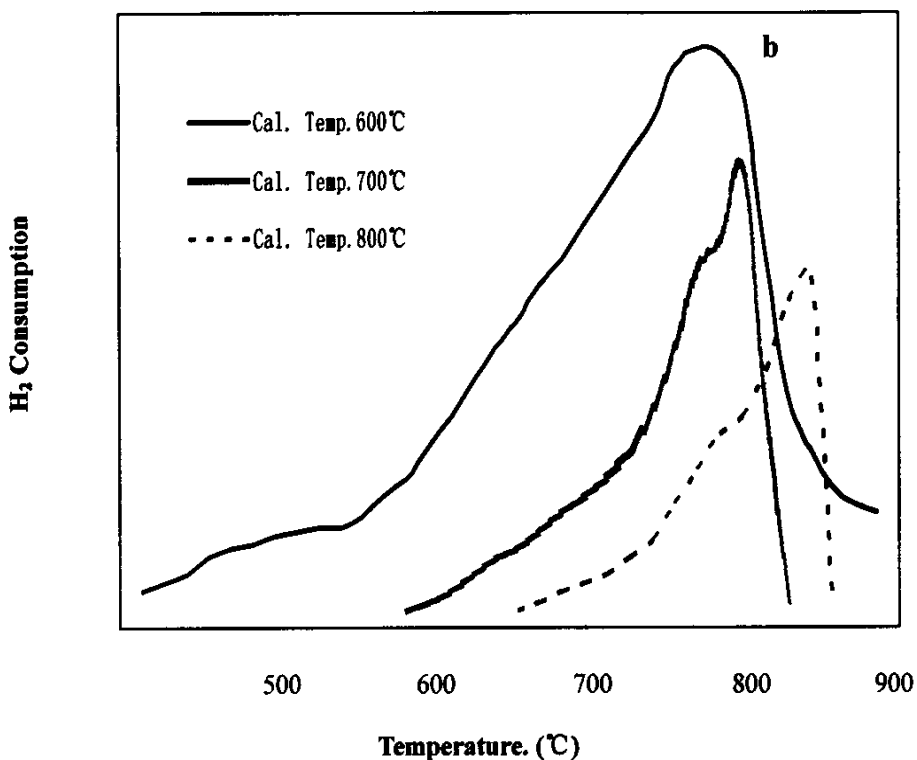


图 3-3(a,b)不同焙烧温度处理后催化剂样品的 TPR 图谱

3.4 小结

1. 整体式 Ni/ Al₂O₃ 催化剂的催化活性随焙烧温度的升高呈火山型分布，500°C 焙烧的催化剂总体性能最佳。
2. 各催化剂的 TPR 谱图显示随着焙烧温度的升高，催化剂中的 Ni 物种越来越难于被还原，同时催化剂的 XRD 谱图显示随着焙烧温度的升高，催化剂中的类 NiAl₂O₄ 尖晶石结构越来越完整，从而使得催化剂难于被还原。
3. 在焙烧温度为 300-500°C 范围内，随着焙烧温度的升高，活性组分同载体间的相互作用增强，同时催化剂中 Ni 物种的分散性提高，催化剂的活性随之提高。而在 500-800°C 范围内，随着焙烧温度升高，催化剂越来越难于被还原，从而导致催化剂活性下降。

第四章 超高温焙烧对 Ni/Al₂O₃ 催化剂性能的影响

甲烷部分氧化反应的主反应 ($\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2 + 5.4 \text{ kcal mol}^{-1}$) 和副反应 ($\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 191.8 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + 124.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) 均为放热反应, 当空速和甲烷转化率都很高时, 该反应会放出大量热量, 使催化剂床层急剧升温 (甚至超过 1200°C), 从而导致催化剂烧结, 甚至失活。因此, 研究 Ni/Al₂O₃ 催化剂的高温稳定性具有重要意义。但是通常认为高温下 Ni 与载体 Al₂O₃ 发生强相互作用生成难还原物质 NiAl₂O₄ 导致活性组分减少, 造成催化剂活性下降甚至失活。在本论文第三章就提到对于 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 随着焙烧温度的升高, 类 NiAl₂O₄ 晶型不断完善, 从而导致催化剂活性下降。V. R. Choudhary 以 SA-5505 (86.1wt% Al₂O₃, 11.8wt% SiO₂) 为载体制备的 NiO/MgO/SA-5505 催化剂经 1050°C 焙烧后对于甲烷部分氧化反应具有较高的活性, 但经 1200°C 焙烧后却因为生成了难还原物质而导致催化剂完全失活^[68]。然而有报道指出, 针对 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 当焙烧温度在 1000°C 及其以下时, 在高温下对催化剂进行 H₂ 还原活化可以使催化剂恢复至较高的活性^[63,69]。尽管如此, 针对催化剂经超高温 (1200°C 以上) 焙烧后生成的 NiAl₂O₄ 的结构特点, 以及高温 H₂ 还原活化后催化剂的活性规律, 相关研究甚少。对此, 本文对 8wt%Ni/Al₂O₃ 催化剂经 1200°C、1300°C、1400°C 超高温焙烧, 高温 H₂ 还原后对于甲烷部分氧化反应的催化性能进行了研究。

4.1 还原温度的影响

4.1.1 还原温度对催化剂活性影响

通常认为在高温下 Ni 与载体 Al₂O₃ 会发生强相互作用生成难还原的 NiAl₂O₄, 导致活性组分减少, 造成催化剂活性下降。但是是否对催化剂在反应前进行高温还原, 就会提高催化剂的活性, 消除所产生的 NiAl₂O₄ 造成的不利影响, 对此文献报道不多。所以我们对 Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧) 进行了不同温度的还原, 考查催化剂活性随还原温度的变化, 以便确定超高温焙烧催化剂最佳还原温度。不同还原温度下催化剂活性随反应温度的变化如图 4.1 所示, 由图 4.1 可以发现, 随着还原温度的升高, 催化剂活性逐渐上升。未经还原的 Ni/Al₂O₃ 催化剂活性很差, 到 850°C 才起燃。并且在 850°C 和 900°C 的甲烷转化率都很低。

催化剂经700°C还原后，活性略有提高，起燃温度下降为800°C。经800°C还原后，催化剂的活性有了大幅度的提高，起燃温度降为470°C，900°C时的甲烷转化率上升到90%。催化剂900°C还原后活性最佳，起燃温度为460°C，900°C时的甲烷转换率为92%。以上实验结果充分表明，高温还原可有效提高超高温焙烧催化剂的催化活性。Ni/Al₂O₃催化剂超高温焙烧后所产生的NiAl₂O₄，在催化剂未经H₂还原或者还原温度较低时（低于800°C），会使得催化剂活性下降乃至失活，但经高温（800°C以上）还原后，产生的NiAl₂O₄造成的不利影响就很小，Ni/Al₂O₃催化剂仍可具有较高活性。

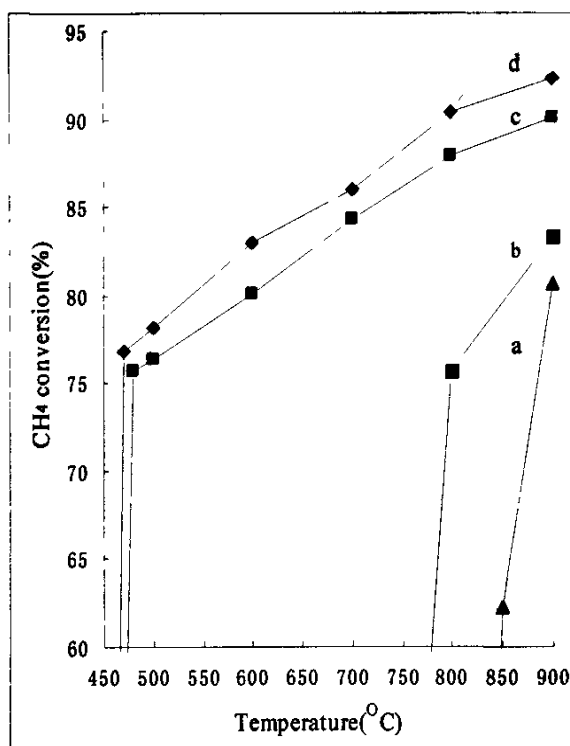


图 4.1 不同还原温度催化剂活性随反应温度的变化

a. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 未还原) b. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 700°C 还原 3h)
 c. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 800°C 还原 3h) d. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 900°C 还原 3h)
 (GHSV=600000 mlg⁻¹h⁻¹; feed gas, CH₄/O₂=2.00)

4.1.2 不同温度还原后催化剂 XRD 表征

Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧) 在不同温度还原后的 XRD 谱图如图 4.2 所示, 对图 4.2 所做的物相分析列于表 4.1 中。

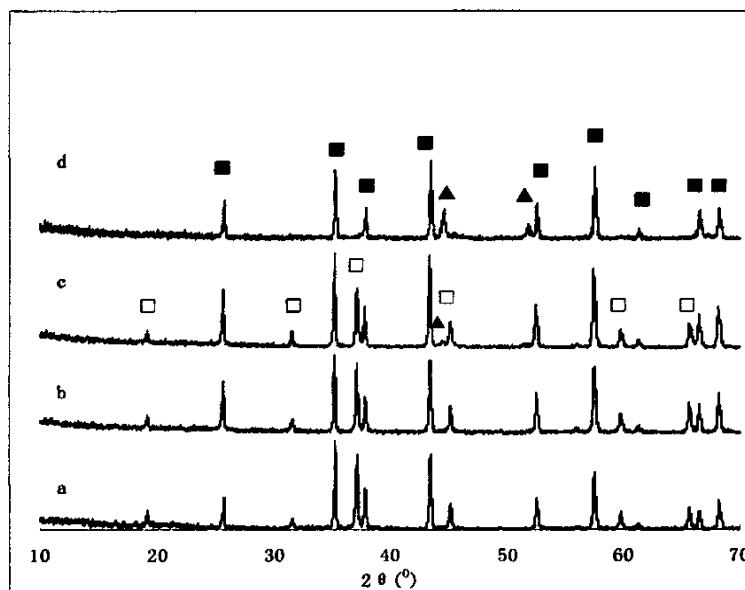


图 4.2 不同温度还原后 Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧) XRD 谱图

- a. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 未还原) b. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 700°C 还原 3h)
 a. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 800°C 还原 3h) d. Ni/Al₂O₃ 催化剂 (1200°C 焙烧, 900°C 还原 3h) ■. α-Al₂O₃ ▲. Ni □. NiAl₂O₄

从图 4.2, 表 4.1 可发现, Ni/Al₂O₃ 催化剂经 1200°C 焙烧后, 未还原以及 700°C 还原后, Ni 物种都是以 NiAl₂O₄ 形式存在。而 Ni/Al₂O₃ 催化剂在甲烷部分氧化反应中的活性相为 Ni^{0[1]}, NiAl₂O₄ 不能起到催化作用, 从而造成催化剂在未还原以及 700°C 还原后的活性都很差, 这个结果与 NiAl₂O₄ 的产生造成 Ni/Al₂O₃ 催化剂活性下降这一事实相吻合。而所产生的 NiAl₂O₄ 在反应气氛下在 800°C

以上才会逐渐被还原，从而发挥催化作用。700 度还原后 NiAl_2O_4 的晶粒度有所减小，使得 NiAl_2O_4 的还原温度有所降低从而使得催化剂的起燃温度有所降低。催化剂经 800°C 还原后，其 XRD 谱图上有 Ni 的衍射峰出现，同时 NiAl_2O_4 的量由还原前的 23.7688wt% 下降为 14.6400wt%。这表明有部分 NiAl_2O_4 被还原为 Ni^0 ，使得催化剂活性位增加，催化活性提高。催化剂经 900°C 还原后，XRD 谱图上未发现 NiAl_2O_4 的相，说明 NiAl_2O_4 已经完全被还原。故而 900°C 还原后催化剂活性最佳。

表 4.1. 不同温度还原后 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 (1200°C 焙烧) 物相分析

| 催化剂 | 晶相组成 | 晶胞参数 | 晶粒度 (nm) | 相含量 (wt%) |
|--|--------------------------------|--|-------------|-----------|
| $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200°C 焙 烧, 未还原) | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $a=b=4.7590$ (埃), $c=12.9965$ (埃), $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ | 179 | 77.6100 |
| | NiAl_2O_4 | $a=b=c=8.0493$ (埃), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | 83 | 22.3900 |
| $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200°C 焙烧 700°C 还原 3h) | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $a=b=4.7580$ (埃), $c=12.9910$ (埃) $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ | 175 | 77.8543 |
| | NiAl_2O_4 | $a=b=c=8.048$ (埃), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | 70 | 22.1457 |
| $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200°C 焙烧 800°C 还原 3h) | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $a=b=4.7583$ (埃), $c=12.9914$ (埃) $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ | 169 | 85.3600 |
| | NiAl_2O_4 | $a=b=c=8.048$ (埃), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | 75 | 14.6400 |
| $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1200°C 焙烧 900°C 还原 3h) | Ni | $a=b=c=3.5240$ (埃), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | — | — |
| | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | $a=b=4.7540$ (埃), $c=12.9900$ $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ | 177 | — |
| | Ni | $a=b=c=3.5238$ (埃), $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ | — | — |

4.2 焙烧温度的影响

4.2.1 焙烧温度对催化剂活性影响

在确定超高温焙烧催化剂反应前还原温度为 900°C 后，我们对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1300°C 乃至 1400°C 焙烧后的催化活性进行了进一步的研究。各温度焙烧的催化剂活性随反应温度变化如图 4.3 所示，由图 4.3 可发现 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1400°C 焙烧后仍具有较高活性，在反应温度为 900°C 时，甲烷转化率仍然达到 84%。而据报道，V.R. Choudhary 所制备的 $\text{NiO}/\text{MgO}/\text{SA-5505}$ (Al_2O_3 86.1wt%， SiO_2 11.8wt%) 催化剂在 1200°C 就完全失活^[68]。这可能是当时催化剂未经 H_2 高温还原所致。

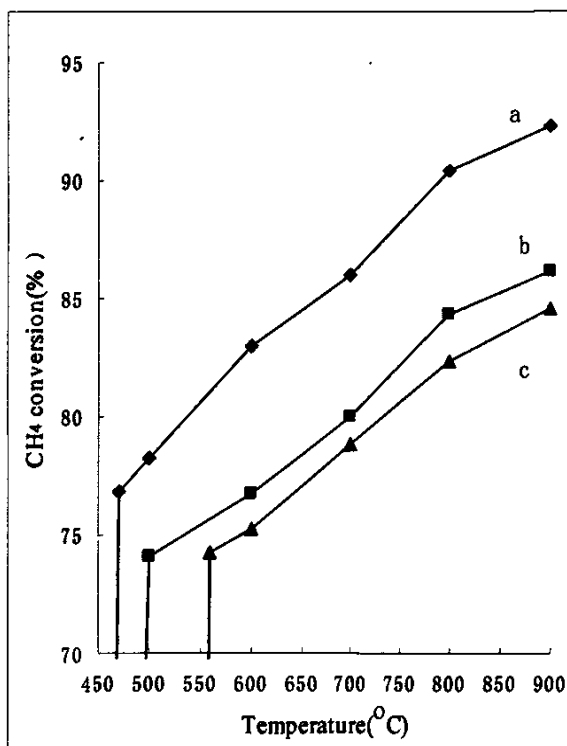


图 4.3 不同焙烧温度催化剂活性随反应温度的变化

- a. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 1200°C 焙烧 b. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 1300°C 焙烧
 c. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 1400°C 焙烧 (GHSV= $600000 \text{ mlg}^{-1}\text{h}^{-1}$; feed gas, $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.00$)

4.2.2.不同温度焙烧催化剂 XRD 表征

不同温度焙烧 Ni/Al₂O₃ 催化剂 XRD 谱图如图 4.4 所示,对图 4.4 所做物相分析列于表 4.2 中。从图 4.4,表 4.2 中可发现,催化剂分别经 1200°C, 1300°C, 1400°C 焙烧后,其晶相组成比较相似,均为 α -Al₂O₃ 相和 NiAl₂O₄ 相。催化剂的焙烧温度从 1200°C 到 1400°C 时, α -Al₂O₃ 的晶胞参数和晶粒度随温度升高所改变的幅度都很小,这是由 α -Al₂O₃ 自身所具有的高温稳定性决定的。在催化剂中 α -Al₂O₃ 占了 70%(wt%)以上,它是整个催化剂的骨架, α -Al₂O₃ 的高温稳定性保证了催化剂结构的稳定,这应该是催化剂在经超高温焙烧后仍具有较高活性的重要原因。而 NiAl₂O₄ 晶相随着焙烧温度的上升有所变化,其晶粒度从 1200°C 焙烧后的 83nm 长到 1400°C 焙烧后的 140nm,其晶胞参数变化不大。

不同温度焙烧催化剂还原后的 XRD 谱图如图 4.5 所示,对图 4.5 所做物相分析列于表 4.3 中,由图 4.5,表 4.3 可发现 1200°C 焙烧催化剂还原后的物相中 Ni 物种基本上是以 Ni⁰ 的相,没有发现 NiAl₂O₄ 的相,说明 NiAl₂O₄ 已经完全被还原为 Ni⁰。1300°C 焙烧催化剂还原后 XRD 谱图上 Ni⁰, NiAl₂O₄ 的相都存在,这表明有一部分 NiAl₂O₄ 被还原为 Ni⁰,还有一部分没有被还原。1400°C 焙烧催化剂还原后 XRD 谱图上除 α -Al₂O₃, Ni⁰, NiAl₂O₄ 这三相外,还存在其它未知相,这些未知相很难确定它的物相,这可能是 1400°C 焙烧催化剂中有些 NiAl₂O₄ 部分被还原,使得 Ni 原子进入 Al₂O₃ 晶格生成了一些新的物相。对于这些物相的详细结构,我们在下一步的工作中将对此进行深入研究。以上结果表明随着焙烧温度的上升,生成的 NiAl₂O₄ 越来越难被还原。同时可发现随着焙烧温度的升高,各催化剂还原后 Ni⁰ 的晶粒度也在依次增大。这应该是由还原前 NiAl₂O₄ 晶粒度决定的。NiAl₂O₄ 晶粒度随焙烧温度的升高而增大使得 NiAl₂O₄ 难于被还原,同时造成催化剂还原后 Ni⁰ 晶粒度增大,这些都是催化剂活性随焙烧温度升高而下降的重要原因。

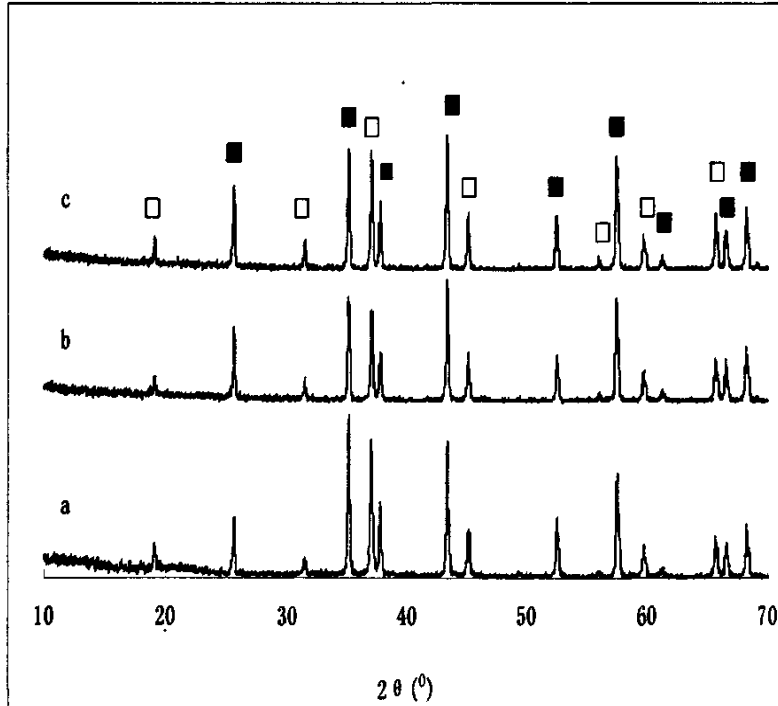


图 4.4 不同温度焙烧 Ni/Al₂O₃ 催化剂 XRD 谱图

a. Ni/Al₂O₃ 催化剂 1200°C 焙烧 b. Ni/Al₂O₃ 催化剂 1300°C 焙烧
c. Ni/Al₂O₃ 催化剂 1400°C 焙烧 ■. α-Al₂O₃ □. NiAl₂O₄

表 4.2 不同温度焙烧 Ni/Al₂O₃ 催化剂物相分析

| 催化剂 | 晶相组成 | 晶胞参数 | 晶粒度 (nm) |
|--|----------------------------------|---|-------------|
| Ni/Al ₂ O ₃ (1200°焙烧) | α-Al ₂ O ₃ | a=b=4.7590 (埃), c=12.9965 (埃), α=β=90°, γ=120° | 179 |
| | NiAl ₂ O ₄ | a=b=c=8.0493 (埃), α=β=γ=90° | 83 |
| Ni/Al ₂ O ₃ (1300°焙烧) | α-Al ₂ O ₃ | a=b=4.7606 (埃), c=12.9940 (埃) α=β=90°, γ=120° | 178 |
| | NiAl ₂ O ₄ | a=b=c=8.0513 (埃), α=β=γ=90° | 133 |
| Ni/Al ₂ O ₃ (1400°焙烧) | α-Al ₂ O ₃ | a=b=4.7640 (埃), c=13.0091 (埃) α=β=90°, γ=120° | 173 |
| | NiAl ₂ O ₄ | a=b=c=8.0518 (埃), α=β=γ=90° | 144 |

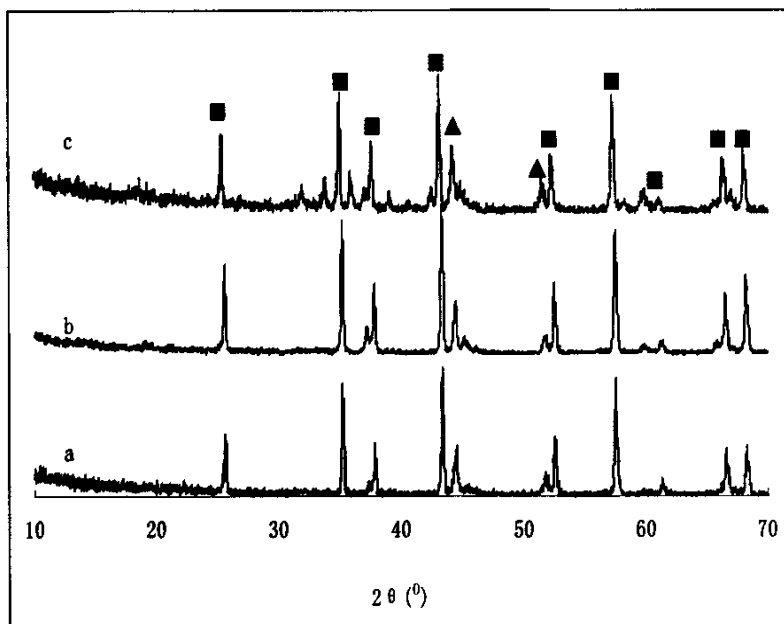


图 4.5 不同温度焙烧 Ni/Al₂O₃ 催化剂还原后 XRD 谱图

a.Ni/Al₂O₃ 催化剂 1200°C 焙烧, 900°C 还原 3h.

b.Ni/Al₂O₃ 催化剂 1300°C 焙烧, 900°C 还原 3h

c.Ni/Al₂O₃ 催化剂 1400°C 焙烧, 900°C 还原 3h

■. α-Al₂O₃ ▲.Ni

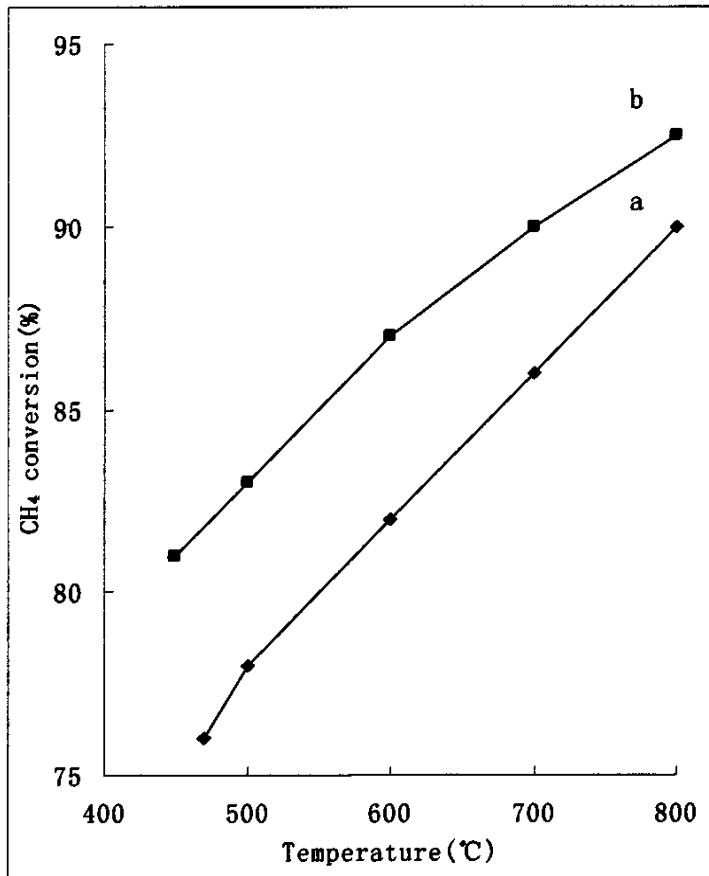
表 4.3 不同温度焙烧 Ni/Al₂O₃ 催化剂还原后物相分析

| 催化剂 | 晶相组成 | 晶胞参数 | 晶粒度 (nm) |
|---|----------------------------------|---|----------|
| Ni/Al ₂ O ₃ (1200°C 焙烧 900°C 还原 3h) | α-Al ₂ O ₃ | a=b=4.7540 (埃), c=12.9900 α=β=90°, γ=120° | 177 |
| | Ni | — | 33 |
| Ni/Al ₂ O ₃ (1300°C 焙烧 900°C 还原 3h) | α-Al ₂ O ₃ | a=b=4.7597(埃), c= 12.9930(埃) α=β=90°, γ=120° | 179 |
| | Ni | — | 59 |
| | NiAl ₂ O ₄ | — | — |
| Ni/Al ₂ O ₃ (1400°C 焙烧 900°C 还原 3h) | α-Al ₂ O ₃ | a=b=4.7657(埃), c=13.0100(埃) α=β=90°, γ=120° | 175 |
| | Ni | — | 74 |
| | NiAl ₂ O ₄ | — | — |
| | 未知相 | — | — |

4.3 超高温焙烧 La 助剂的添加对 Ni/Al₂O₃ 催化剂性能影响

4.3.1 催化剂活性测试

Ni/Al₂O₃ 催化剂和 Ni-La/Al₂O₃ 催化剂的催化活性（甲烷转化率，CO 选择性以及 H₂ 选择性）随温度变化如图 4.6 所示。（催化剂焙烧温度为 1200°C，反应前 900°C 还原 3h。）可以发现，总体上来说，Ni-La/Al₂O₃ 的催化活性比 Ni/Al₂O₃ 的催化活性要高。这说明 La 助剂的添加，有利于提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂超高温焙烧后的催化活性。



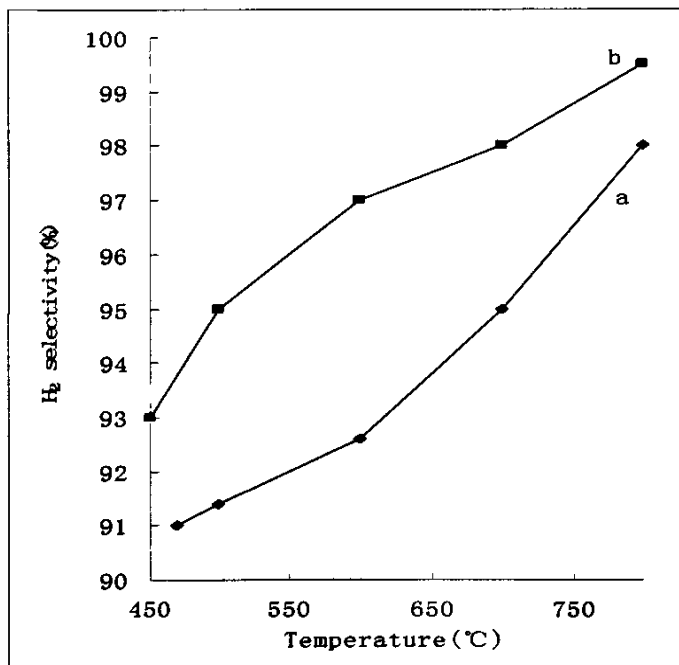
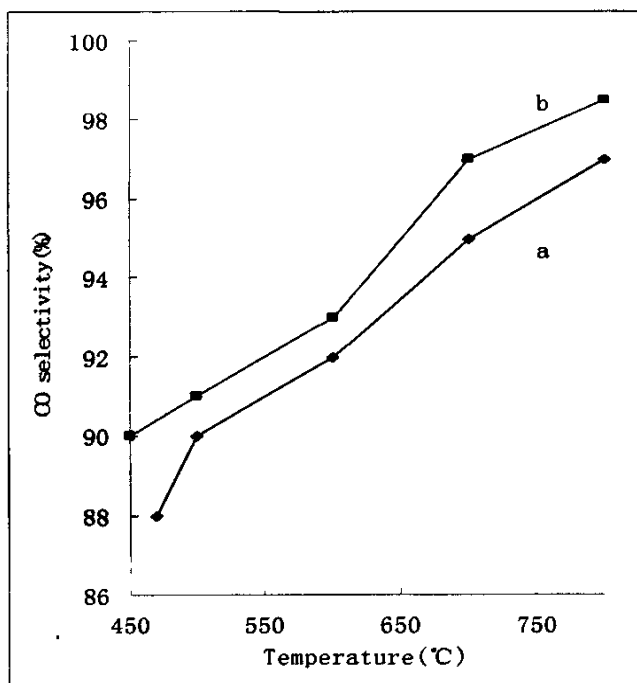


图4.6. 催化剂催化活性随反应温度的变化

a Ni/Al₂O₃ b Ni-La/Al₂O₃

(GHSV=600000 mlg⁻¹h⁻¹; feed gas, CH₄/O₂=2.00)

4.3.2 催化剂 XRD 表征

Ni/Al₂O₃ 和 Ni-La/Al₂O₃ 催化剂还原前后的 XRD 谱图如图 4.7 所示, 对催化剂 XRD 谱图所做的物相分析列于表 4.4 中。

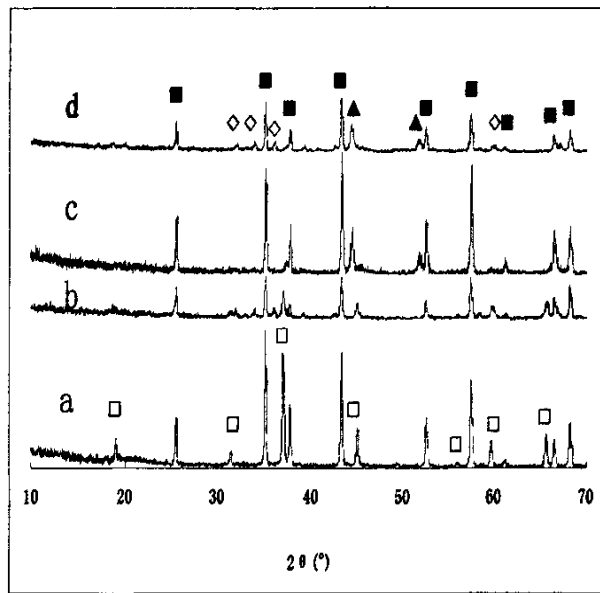


图 4.7 催化剂 XRD 谱图

a. Ni/Al₂O₃ 催化剂 1200°C 焙烧, b Ni-La/Al₂O₃ 催化剂 1200°C 焙烧
 c. Ni/Al₂O₃ 催化剂 1200°C 焙烧, 900°C 还原 3h d Ni-La/Al₂O₃ 催化剂 1200°C 焙烧, 900°C 还原 3h
 ■. α-Al₂O₃ ▲.Ni □.NiAl₂O₄ ◇. LaNiAl₁₁O₁₉

表 4.4 催化剂物相分析参数

| 催化剂 | 物相组成 | 晶粒大小 (nm) |
|--|--------------------------------------|-----------|
| Ni/Al ₂ O ₃ | α-Al ₂ O ₃ | — |
| | NiAl ₂ O ₄ | 83 |
| Ni/Al ₂ O ₃ (还原后) | α-Al ₂ O ₃ | — |
| | Ni | 34 |
| Ni-La/Al ₂ O ₃ | α-Al ₂ O ₃ | — |
| | NiAl ₂ O ₄ | 37 |
| | LaNiAl ₁₁ O ₁₉ | — |
| Ni-La/Al ₂ O ₃ (还原后) | α-Al ₂ O ₃ | — |
| | Ni | 25 |
| | LaNiAl ₁₁ O ₁₉ | — |

从图 4.7 和表 4.4 中, 我们可以发现: 还原前 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 XRD 谱图上只有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 这两相存在, 而对于还原前的 $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 其 XRD 谱图上, 除了 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiAl_2O_4 这两相外, 还有 $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ 相。说明 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 1200°C 焙烧后, Ni 物种全部转变为 NiAl_2O_4 , 而 $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂 1200°C 焙烧后, 一部分 Ni 物种转变为 NiAl_2O_4 , 另外一部分转变为 $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ 。同时可发现, $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 NiAl_2O_4 的晶粒大小只有 37nm , 比 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中的 NiAl_2O_4 的晶粒 (83nm) 要小得多。再从还原后所产生的 Ni^0 晶粒来看, 对于 $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, Ni^0 晶粒为 25nm , 而 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上的 Ni^0 晶粒为 34nm 。这说明 La 助剂的加入, 抑制了 NiAl_2O_4 晶粒的长大, 从而使得 NiAl_2O_4 易于被还原, 还原出晶粒较小的 Ni^0 颗粒。而 Ni^0 的晶粒越小, 其分散性越好, 故而催化剂催化活性越高。但是 $\text{Ni-La}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂经 900°C 还原后, $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ 相依然存在, 而且其衍射峰强度与还原前相比, 基本上没有降低, 这说明 $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$ 与 NiAl_2O_4 相比, 更难被还原。这在一定程度上减少了可以发生催化作用的活性组分的量, 对催化剂的活性有所削弱。故而 La 助剂的加入一方面有助于抑制 NiAl_2O_4 生长, 使得 NiAl_2O_4 易于被还原, 从而提高催化剂的活性, 另外一方面有可能生成更难被还原的 $\text{LaNiAl}_{11}\text{O}_{19}$, 从而对催化剂的活性造成不利影响。但总的来说 La 助剂加入后, 催化剂的催化活性还是得到了提高。所以下一步的工作, 希望通过添加其他助剂, 既能抑制 NiAl_2O_4 的晶粒长大, 又能避免其它难还原相的生成, 从而更好的提高催化剂的活性。

4.4 小结

1. $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1200°C 焙烧后, 其对于甲烷部分氧化反应的活性受催化剂反应前还原温度的影响很大。催化剂在未还原及 700°C 还原后的活性都很差。催化剂 800°C 还原后表现出较高活性, 900°C 还原后, 活性最佳。催化剂还原前后的 XRD 结果显示, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 1200°C 焙烧后, Ni 物种基本上以 NiAl_2O_4 形式存在, NiAl_2O_4 在 700°C 不能被还原为 Ni^0 , 800°C 部分 NiAl_2O_4 被还原, 900°C NiAl_2O_4 完全被还原。而 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在甲烷部分氧化反应中的活性相是 Ni^0 , 不同的还原温度还原出 Ni^0 的量上的差异导致了催化剂活性上的巨大差异。催化剂 900°C 还原后的 Ni^0 的量最多, 活性相也最多, 故而活性最佳。

2. Ni/Al₂O₃ 催化剂在 1200 °C, 1300 °C, 1400 °C 焙烧后, 催化剂的活性随焙烧温度的升高而下降, 但催化剂在 1400 °C 焙烧后仍具有较高活性, 这反映出 Ni/Al₂O₃ 催化剂具有很强的耐高温稳定性。Ni/Al₂O₃ 催化剂高温焙烧后稳定性取决于两个方面的原因: 一, Ni/Al₂O₃ 催化剂超高温焙烧后载体 Al₂O₃ 是以 α -Al₂O₃ 形式存在, α -Al₂O₃ 的高温稳定性很强, 从而保证了催化剂载体的稳定性。二, 催化剂即使是 1400 °C 焙烧, 所生成的 NiAl₂O₄ 仍可被还原为 Ni⁰ 从而发挥催化作用。而催化剂随焙烧温度上升而下降的主要原因是随着焙烧温度升高, NiAl₂O₄ 越来越难于被还原并且还原出的 Ni⁰ 晶粒度逐渐增大, 分散性变差, 导致活性下降。

3. 在 Ni/Al₂O₃ 催化剂中添加助剂 La 后, 发现催化剂经 1200 °C 焙烧后, 催化剂活性有所提高。催化剂还原前后 XRD 谱图显示, La 的加入有助于抑制 NiAl₂O₄ 晶粒生长, 使得生成的 NiAl₂O₄ 易于被还原为小晶粒的 Ni⁰, 从而有利于催化剂活性提高。

第五章 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 催化性能及抗积碳性能研究

在第一章前言中已经谈到 Ni 基催化剂积碳问题,而对此问题人们一直在进行深入的研究。人们发现 Ni/MgO^[68,70,71], Ni/CeO₂^[72] 以及 Ni/CeO₂-ZrO₂^[73] 对于甲烷部分氧化反应具有很高的抗积碳能力和良好的活性。这些结果显示载体材料很大程度上影响了催化剂的催化性能。具有大比表面,大孔容的 CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 曾被用做甲烷催化燃烧催化剂载体^[64]。但是, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 对于甲烷部分氧化反应的催化性能研究却鲜见报道。本文中,我们将 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 用于甲烷部分氧化反应,对其催化活性和抗积碳性能进行了测试,并对催化剂的结构性质以及载体与活性组分之间相互作用进行了研究。

5.1 Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/Al₂O₃,三者催化性能及抗积碳性能的比较

5.1.1 Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/Al₂O₃催化活性及积碳测试

图5.1表示的是各催化剂在反应气摩尔比为CH₄/O₂=2.00条件下, CH₄转化率以及CO选择性随反应温度的变化。对于各催化剂, CH₄转化率以及CO选择性都是随着反应温度的上升而升高。这是由于高温有利于CH₄在活性中心上吸附,从而使得CH₄的转化率随温度的上升而提高。同时高温有利于CO的脱附,降低了CO₂的生成几率,从而使得CO选择性随温度的上升而升高^[74]。对应各反应温度点(500-800℃), Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的CH₄的转化率以及CO选择性都最高,而Ni/CeO₂-ZrO₂的CH₄的转化率以及CO选择性都最低。图5.2表示的是各催化剂在反应温度为700℃,反应气摩尔比为CH₄/O₂=2.00条件下, CH₄的转化率随时间变化。由图可知在前20h, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/Al₂O₃的CH₄转化率基本上都保持不变, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/Al₂O₃的CH₄的转化率比Ni/CeO₂-ZrO₂高, Ni/CeO₂-ZrO₂的甲烷转化率仅有80%,而Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/Al₂O₃的甲烷转化率分别达到89%, 84%。Ni/Al₂O₃从21h开始失活,到25h甲烷转化率下降为81%。而Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃在整个25h反应过程中, CH₄的转化率都未发生明显变化, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃表现出最

佳活性及良好的稳定性。

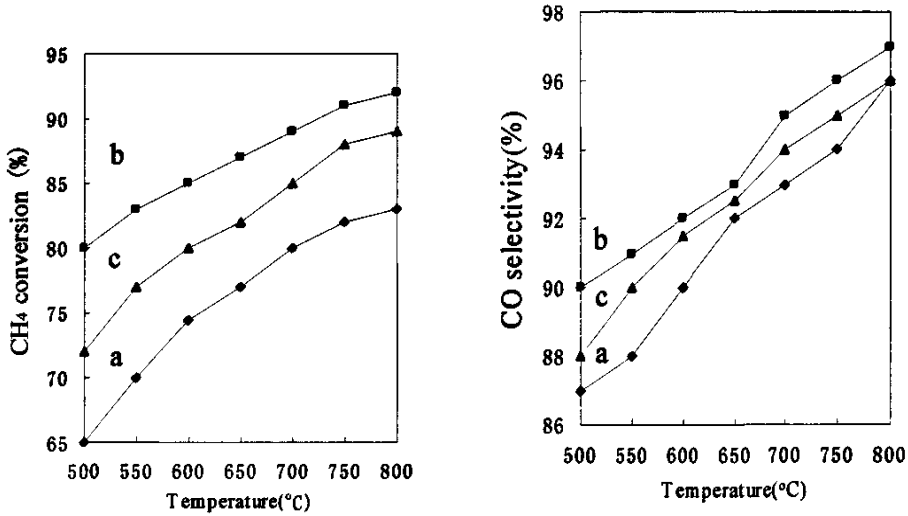


图5.1. 催化剂催化活性随反应温度的变化, 反应条件: CH₄/O₂=2.00, GHSV=200,000 mlg⁻¹h⁻¹ a Ni/CeO₂-ZrO₂, b Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, c Ni/Al₂O₃

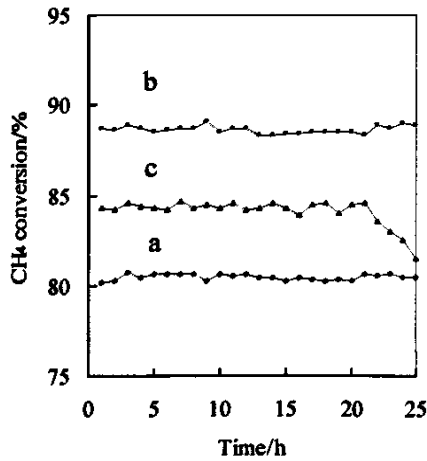


图5.2. 甲烷转化率随反应时间变化. 反应条件: 700°C, CH₄/O₂=2.00, GHSV=200,000 mlg⁻¹h⁻¹

a Ni/CeO₂-ZrO₂, b Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, c Ni/Al₂O₃

对于甲烷部分氧化反应，积碳的形成将导致Ni催化剂的失活^[73]。25h反应过程中各催化剂平均积碳量于表5.1所示，从表5.1可以发现，在三个催化剂中Ni/Al₂O₃上碳沉积量最大。与Ni/Al₂O₃相比，Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃和Ni/CeO₂-ZrO₂的积碳量少得多，Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的积碳量仅为Ni/Al₂O₃积碳量的15%，在Ni/Al₂O₃上，大量的积碳有可能会覆盖活性位，从而导致催化剂在21h后就开始失活，而积碳量少的Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃和Ni/CeO₂-ZrO₂在25h反应过程中，催化剂都未见失活。

表5.1 25h反应过程中各催化剂平均积碳量 (GHSV=200000 mlg⁻¹h⁻¹; feed gas, CH₄/O₂=2.00)

| Catalyst | Average coking rate (g (carbon)g (cat.) ⁻¹ h ⁻¹) |
|---|---|
| Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ | 0.012 |
| Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ | 0.004 |
| Ni/Al ₂ O ₃ | 0.027 |

5.1.2. Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/Al₂O₃ XRD及BET表征

三个催化剂的XRD谱图于图5.3所示，从图中发现Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃和Ni/CeO₂-ZrO₂催化剂都具有萤石型结构，没有发现单独的ZrO₂, Al₂O₃相，这是由于CeO₂具有萤石型结构，Ce, Zr, Al和Ce, Zr分别形成了CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂固溶体，从而保持了CeO₂的萤石型结构。而在形成固溶体的过程中，Zr, Al离子对Ce离子的部分取代容易产生晶格缺陷。由于Ce是变价元素，具有良好的储氧和释氧能力，以及催化剂的萤石型结构产生的晶格缺陷有利于氧离子的移动，使得由此种载体制备的催化剂能有效地抑制反应过程中碳的生成。正是由于Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/CeO₂-ZrO₂同Ni/Al₂O₃催化剂在结构上的巨大差异，从而使得Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃和Ni/CeO₂-ZrO₂的抗积碳能力比Ni/Al₂O₃要强。

同时在Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的XRD谱图上没有发现NiO的相，而在

Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/Al₂O₃的XRD谱图上都出现了NiO的相。而从表5.2各催化剂的组成及其比表面积中可发现：Ni/ CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的比表面远高于Ni/ CeO₂-ZrO₂，并且在三个催化剂中它的比表面积是最大的。催化剂比表面大使得NiO很好地分散在载体上形成了NiO纳米颗粒，以致XRD检测不到NiO的相。

(XRD仅能检测出粒径大于 2~5 nm 的晶粒^[75])。而Ni/ CeO₂-ZrO₂比表面小，NiO在载体上的分散性差，形成了大的NiO颗粒而被检测出。Al₂O₃的比表面同样很大，而XRD却检测到了Ni/Al₂O₃上的NiO。这可能是Ni/Al₂O₃和Ni/CeO₂-ZrO₂- Al₂O₃的结构差异造成的。在比表面和Ni担载量相同的条件下，Ni在Al₂O₃载体上比在CeO₂-ZrO₂- Al₂O₃载体上更容易聚集成粒。

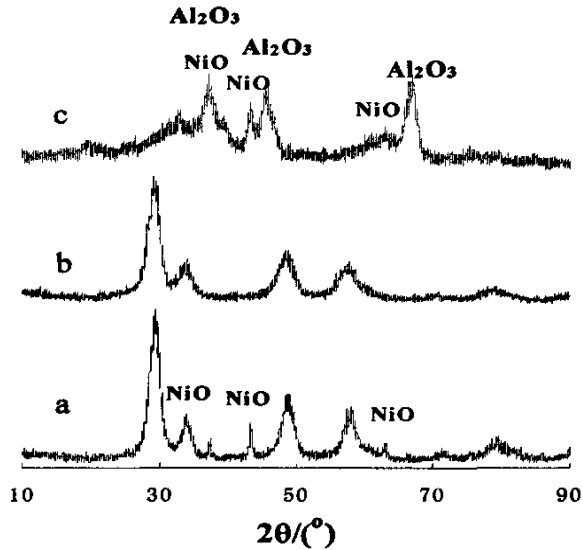


图5.3. 催化剂XRD谱图

a Ni/CeO₂-ZrO₂, b Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, c Ni/ Al₂O₃

表5.2 催化剂组成及催化剂比表面积

| Catalyst | Ni loading | m(Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂): m(Al ₂ O ₃) | BET areas (m ² ·g ⁻¹) |
|----------|------------|--|--|
| 1 | 8wt% | 3:0 | 25.8 |
| 2 | 8wt% | 1:2 | 183.5 |
| 3 | 8wt% | 0:3 | 156.3 |

5.1.3. Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃ TPR和XPS表征

三个催化剂的TPR曲线如图5.4所示。从图5.4可以看到, Ni/Al₂O₃有两个还原峰, 分别在360℃ 出了一个小峰和在 600℃出了一个大峰, 这两个都应是NiO的还原峰。Ni/CeO₂-ZrO₂分别在369℃, 430℃出了一个大还原峰, 这两个峰都应是NiO的还原峰, 又在720℃出了一个小还原峰, 根据文献报道^[73], 这个峰应是CeO₂的还原峰。Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃的还原峰与Ni/Al₂O₃的还原峰类似, 分别在420℃ 出了一个小峰和在680℃出了一个大峰。这些都是NiO的还原峰。

而Ni/ CeO₂-ZrO₂, Ni/ CeO₂-ZrO₂ - Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃的XPS谱图于图5.5所示。由图5.5可以看出Ni/ CeO₂-ZrO₂, Ni/ CeO₂-ZrO₂ - Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃催化剂的Ni (2p) 结合能分别为855.5, 856.2, 856.2eV。这表明与Ni/ CeO₂-ZrO₂ - Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃相比, Ni/ CeO₂-ZrO₂表面Ni物种与载体之间的相互作用要弱一些。同时从图5.4可发现, 对于Ni/ CeO₂-ZrO₂, NiO的还原峰主要分布在300℃-500℃, 而对于Ni/ CeO₂-ZrO₂ - Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃, NiO的还原峰主要分布在500℃-800℃。这个结果与XPS的结果是一致的, 与Ni/ CeO₂-ZrO₂相比, Ni/ CeO₂-ZrO₂ - Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃上NiO与载体间的相互作用要强一些, 所以还原峰所处的温度要高。同时, 根据文献报道^[66, 67], 300-500℃所出的还原峰对应于分散性差的NiO, 而500-800℃所出的还原峰对应于分散性良好的NiO。由此可知, Ni/ CeO₂-ZrO₂上NiO的分散性最差, 这应是Ni/ CeO₂-ZrO₂的催化活性比Ni/ Al₂O₃, Ni/CeO₂-ZrO₂ - Al₂O₃要差的主要原因。

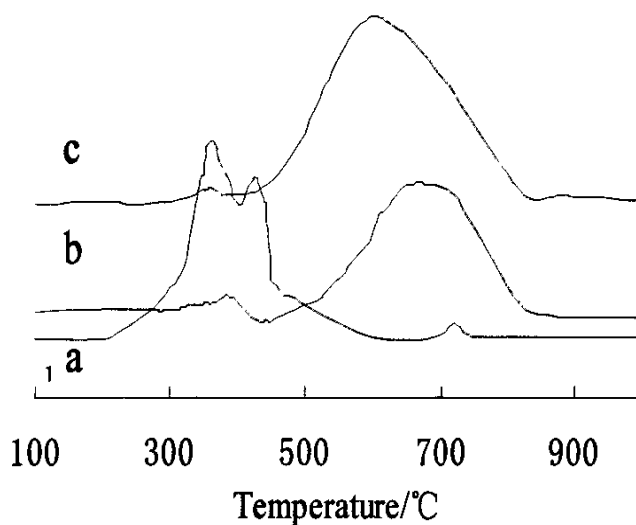


图5.4. Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃ TPR谱图

a Ni/CeO₂-ZrO₂, b Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, c Ni/ Al₂O₃

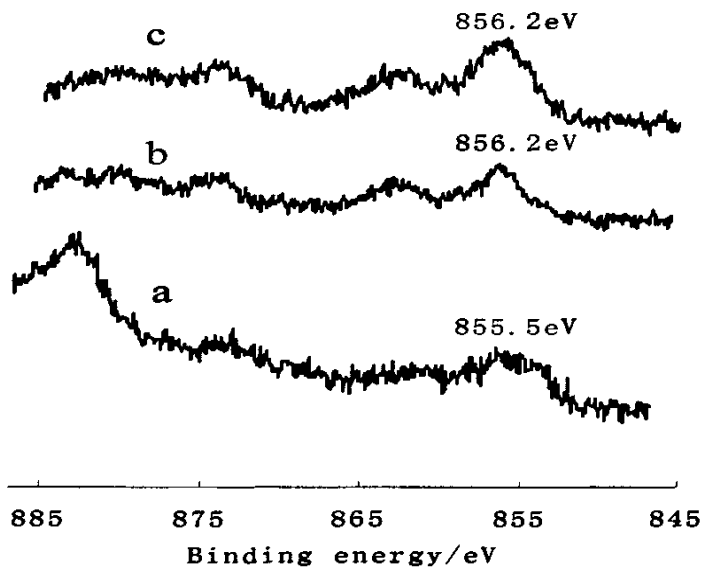


图 5.5. Ni/CeO₂-ZrO₂, Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, Ni/ Al₂O₃ XPS 谱图

a Ni/CeO₂-ZrO₂, b Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃, c Ni/ Al₂O₃

5.2 Al 含量对于 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂催化性能及抗积碳性能影响

5.2.1 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃ 催化剂组成及比表面测定

表 5.3 催化剂组成及催化剂比表面积

| Catalyst | Ni loading | m(Ce _{0.6} Zr _{0.4} O ₂): m(Al ₂ O ₃) | BET areas (m ² ·g ⁻¹) |
|----------|------------|--|--|
| 1# | 8wt% | 1:1 | 152.5 |
| 2# | 8wt% | 1:2 | 165.3 |
| 3# | 8wt% | 1:3 | 183.5 |

1#，2#，3#催化剂的组成及各催化剂的比表面积如表5.3所示。从表中可以发现，对于Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃系列催化剂，随着Al含量的增加，催化剂的比表面积在逐渐增大。

5.2.2 Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃催化剂活性及积碳测试

各催化剂催化活性随反应温度的变化如图5.6所示，各催化剂的反应活性（甲烷转化率和CO选择性）随温度升高而逐渐提高。总体来说，反应温度越低，各催化剂的反应活性差异越显著，随着反应温度的升高，各催化剂的催化活性逐渐趋于一致。而基本上对应各反应温度点，特别是在中温下(500-600℃)，2#催化剂的催化活性最佳，3#次之，1#最差。而对应各催化剂，在反应过程中，其甲烷转化率随时间的变化如图5.7所示。在20h的反应过程中，各催化剂的催化活性基本上保持不变，未见明显失活。

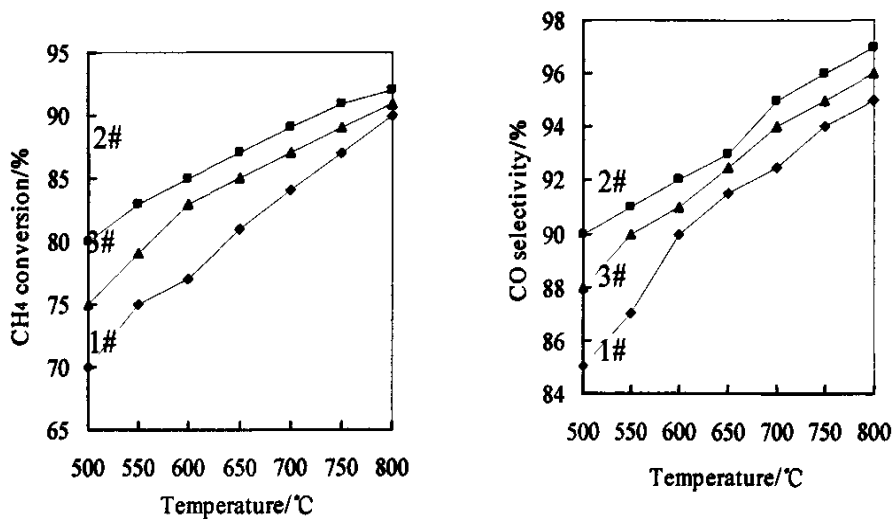


图5.6. 催化剂催化活性随反应温度的变化, 反应条件: $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.00$, $\text{GHSV}=200,000 \text{ mlg}^{-1}\text{h}^{-1}$

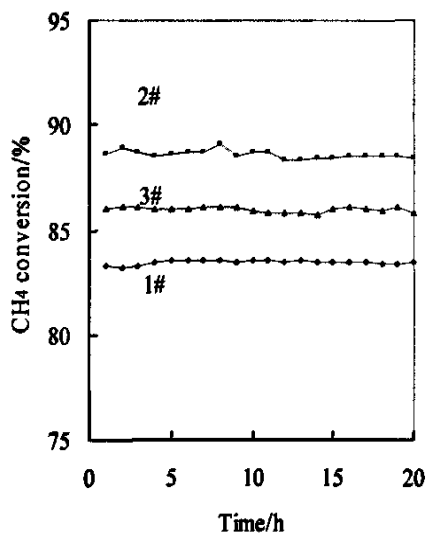


图5.7 甲烷转化率随反应时间变化. 反应条件: 700°C , $\text{CH}_4/\text{O}_2=2.00$, $\text{GHSV}=200,000 \text{ mlg}^{-1}\text{h}^{-1}$

20h反应过程中各催化剂平均积碳量如表5.4所示, 由表可见, 3#催化剂的抗积碳能力最强, 2#次之, 1#最差。这表明了Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃催化剂其抗积

碳能力随Al含量的升高而依次提高。

表5.4 20h反应过程中各催化剂平均积碳量 (GHSV=200000 mlg⁻¹h⁻¹; feed gas, CH₄/O₂=2.00)

| Catalyst | Average coking rate (g(carbon)g(cat.) ⁻¹ h ⁻¹) |
|----------|---|
| 1# | 0.007 |
| 2# | 0.004 |
| 3# | 0.002 |

5.2.3. Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃催化剂XRD及TPR表征

各催化剂的XRD谱图和TPR谱图分别如图5.8和图5.9所示。由XRD谱图可知，对于Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃系列催化剂，其晶相基本上是CeO₂的萤石型晶相，未见Al₂O₃以及NiO衍射峰。这说明Al₂O₃与CeO₂-ZrO₂之间以及活性组分和载体之间都是以非常紧密的形式结合。另外由图5.9可发现，三个催化剂的TPR谱图很相似，都是在300C -500 °C的温度范围内出了一个小的还原峰，以及在500 -800 °C的温度范围内出了一个大的还原峰。这些基本上都应属于Ni物种的还原峰。但是对于1#，2#，3#催化剂，随着Al含量的增加，H₂还原峰所对应的温度依次向高温偏移，这说明Ni物种与载体之间的相互作用依次增强，从而难于被还原。在第三章已经谈到，活性组分与载体间的相互作用太强，使得活性组分难于被还原，对于催化剂的活性不利。而同时随着Al含量的增加，催化剂的比表面依次增大，大得比表面有利于活性组分的分散，有助于提高催化剂的催化活性。综合这两方面因素，具有合适的相互作用及较大比表面的2#催化剂表现出了最佳活性。而据相关文献报道^[42, 43, 69]，只有当活性组分聚集到较大颗粒的时候，碳才能在催化剂的表面沉积。而活性组分与载体之间的相互作用增强，不利于Ni²⁺的流动性，使得Ni晶粒的生长速度变慢，从而有效的抑制了积碳。而对于3#催化剂，其活性组分与载体间的相互作用最强，从而其抗积碳性能最

佳，这与表5.4所测得的数据相吻合。

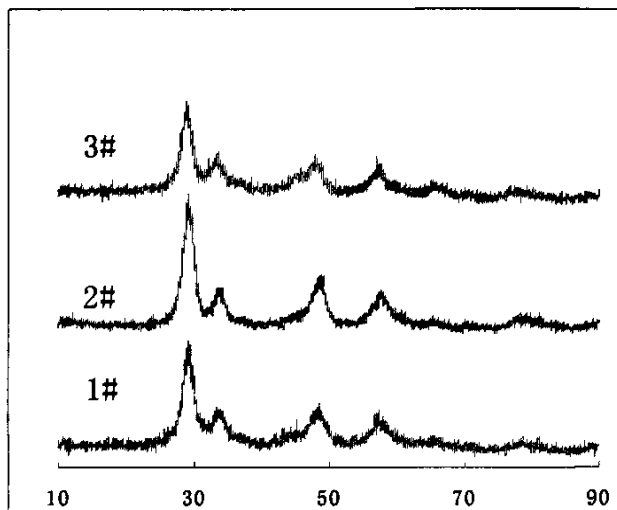


图5.8. 催化剂XRD谱图

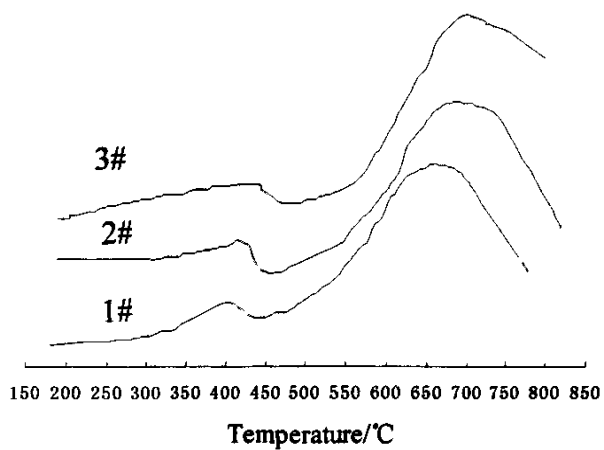


图5.9.催化剂TPR谱图

5.3小结

1. 对于甲烷部分氧化反应, $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 由于其比表面小, Ni 物种的分散性差从而导致催化剂活性很低。而 $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ 由于易积碳从而使得催化剂易失活。与前两者相比, $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 具有最佳的催化活性和最佳的抗积碳能力及良好的稳定性。大比表面, 良好的 NiO 分散性有效提高了 $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在甲烷催化部分氧化反应中的催化活性。 $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中, Zr, Al 离子对 Ce 离子的取代所产生的晶格缺陷以及 Ce 的储氧释氧性能有利于氧离子的移动, 从而能有效抑制反应过程中碳的生成, 确保了催化剂的稳定性。

2. 对于 $\text{Ni/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系列催化剂, Al 含量适中的时候 ($m(\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.4}\text{O}_2) : m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1:2$), 催化剂活性最佳, 而随着 Al 含量的增加, 活性组分与载体之间的相互作用增强, 催化剂的抗积碳能力也随之增强。

第六章 结论

1. 对整体式Ni/Al₂O₃催化剂进行中高温（300-800°C）焙烧，发现随着焙烧温度的升高，活性组分同载体间的相互作用增强，在焙烧温度为300-500°C温度范围内，相互作用增强有助于提高Ni物种的分散性，从而提高催化剂催化活性，而当焙烧温度超过500°C，相互作用增强使得Ni物种难于被还原，导致催化剂活性降低，故而500°C焙烧催化剂活性最佳。

2. 对Ni/Al₂O₃催化剂进行1200°C超高温焙烧，发现H₂还原温度对催化剂活性影响很大。只有当催化剂的还原温度≥800°C时，催化剂才表现出良好活性。而还原温度为900°C时，催化剂活性最佳。

3. 对Ni/Al₂O₃催化剂进行1200,1300,1400°C超高温焙烧，发现虽然催化剂催化活性随焙烧温度的升高而有所下降，但即使焙烧温度高达1400°C，催化剂经900°C还原后仍表现出较高活性。这反映了Ni/Al₂O₃催化剂具有很强的超高温稳定性。

4. Ni/Al₂O₃催化剂还原前后的XRD结果表明，即使焙烧温度高达1400°C，所生成的NiAl₂O₄仍可被还原为Ni⁰，NiAl₂O₄的可被还原性以及载体Al₂O₃的高温稳定性保证了催化剂的高温稳定性。

5. La助剂的添加明显提高了Ni/Al₂O₃催化剂1200°C超高温焙烧后的催化活性，而催化剂的XRD结果表明，La的加入有效抑制了NiAl₂O₄晶粒的长大，使得催化剂还原后Ni⁰晶粒度减小，从而对催化剂的催化活性有所提高。

6. Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃系列催化剂对于甲烷部分氧化反应具有良好的催化性能及抗积碳性能。另外发现对于Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃系列催化剂，随着Al含量的增加，催化剂的抗积碳性能增强，而催化剂的TPR谱图显示，随着Al含量的增加，催化剂中活性组分同载体间的相互作用增强，从而使得催化剂抗积碳性能提高。

参考文献

- [1] 马迪 《Ni 基整体式催化剂上甲烷部分氧化制合成气的研究》，四川大学博士学位论文，2006。
- [2] B. Neumann and K. Jacob, *Z. Elektrochem.*, 30 (1924) 557.
- [3] US Patent. US 1934 836.1927.
- [4] J.R. Rostrup-Nielsen, in J.R. Anderson and M. Boudart(Editors), *Catalysis, Science and Technology*, Vol. 5, Springer, Berlin, 1984, 1-1 17.
- [5] P.J. Byrne, R.J. Gohr, R.T. Haslam, *Ind. Eng. Chem.*, 24(1932) 1129.
- [6] Prettre, M., Eichner, C., Perrin, M., *Trans. Faraday. Soc.*, 1946, 43, 335.
- [7] A.T. Ashcroft, A.K. Cheetham, J.S.Foord.M.L.H. Green, C.P.Grey, A.J. Murrell and P.D.F. Vernon, *Nature*, 344 (1990)319.
- [8] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham and A.T.Ashcroft, *Catal. Lett.*, 6 (1990) 181.
- [9] 姜圣介等, 《合成氨工业第一卷》(第二版), 石油化学工业出版社, 北京, 1978。
- [10] Ma Di , Mei Dajiang , Li Xuan , Gong Maochu , Chen Yaoqiang. *Journal of Rare Earths*, 2006, 24(4): 451.
- [11] Dietz, A., Schmidt, L., *Catal. Lett.*, 1995, 33, 15.
- [12] Bharadwaj, U., Schmidt, L., *J. Catal.*, 1994, 146, 11.
- [13] Santos, A., Menendez, M., *Catal. Today*, 1994, 21, 481.
- [14] Kane, L., Romanow, G., Nakamura, D., *Hydrocarbon Processing*, 1995, 8, 33.
- [15] Tsai, C., Ma, Y., Moser, W., Dixon, A., *Chem. Eng. Commun.*, 1995, 134, 107.
- [16] Balachandran, U., Dusek, J., Maiya, P., Mieville, R., Kleefisch, M., Udovich, A., *Catal. Today*, 1997, 36, 265
- [17] P.D.F. Vernon, M.L.H. Green, A.K. Cheetham and A.T.Ashcroft, *Catal. Today* 13 (1992) 17.
- [18] S.C. Tsang, J.B. Claridge and M.L.H. Green, *Catal. Today* 23(1995) 3.
- [19] J.B. Claridge, M.L.H. Green, S.C. Tsang, A.P.E. York, A.T.Ashcroft and P.D. Battle, *Catal. Lett.* 22 (1993) 299.

- [20] J.K. Hochmuth, *Appl. Catal. B: Environ.* 1 (1992) 89.
- [21] D.A. Hickmann and L.D. Schmidt, *J. Catal.* 138 (1992) 267.
- [22] D.A. Hickmann and L.D. Schmidt, *Science* 259 (1993) 343.
- [23] D.A. Hickmann and L.D. Schmidt, in: *Synthesis Gas Formation by Direct Oxidation of Methane over Monoliths*, eds. S.T. Oyama and J.W. Hightower, ACS, 523 (1993) 416.
- [24] D.A. Hickmann, E.A. Hauptfear and L.D. Schmidt, *Catal. Lett.* 17 (1993) 223.
- [25] D.A. Hickmann and L.D. Schmidt, *AIChE J.* 39 (1993) 1164.
- [26] F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, M. Gazzano, F. Trifiro and A. Vaccari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 118 (1998) 31.
- [27] K. Nakagawa, K. Anzai, N. Matsui, N. Ikenaga, T. Suzuki, Y. Teng, T. obayashi and M. Haruta, *Catal. Lett.* 51 (1998) 163.
- [28] V.R. Choudhary, B. Prabhakar, A.M. Rajput and A. Mamman, *Fuel* 77 (1998) 1477.
- [29] E. Ruckenstein and H.Y. Wang, *Appl. Catal. A Gen.* 198 (2000)33.
- [30] E. Ruckenstein and H. Y. Wang, *J. Catal.* 190 (2000) 32.
- [31] E. Ruckenstein and H. Y. Wang, *J. Catal.* 187 (1999) 151.
- [32] H.Y. Wang and E. Ruckenstein, *Catal. Lett.* 59 (1999) 121.
- [33] E. Kikuchi and Y. Chen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119 (1998)441.
- [34] K. Heitnes, S. Lindberg, O.A. Rokstad and A. Holmen, *Catal.Today* 21 (1994) 471.
- [35] L.D. Schmidt and M. Huff, *Catal. Today* 21 (1994) 443.
- [36] P.D. Battle, J.B. Claridge, F.A. Copplestone, S.W. Carr and S.C.Tsang, *Appl. Catal. A: Gen.* 118 (1994) 217.
- [37] Ann M. De Groote, Gilbert F. Froment, *Catalysis Today* , 1997,37,309-329 .
- [38] Yong Lu, Yu Liu, and Shikong Shen, *J.Catal.*, 1998,177, 386.
- [39] Nora N. Nichio , Mónica L. Casella , Gerardo F. Santori , Esther N. Ponzi , Osmar A. Ferretti , *Catalysis Today* , 2000, 62, 231.
- [40] J. Requies , M.A. Cabrero , V.L. Barrio, J.F. Cambra , *Catalysis Today* , 2006, 116, 304.

- [41] Hiroyuki Morioka, Yoshinori Shimizu, Masanori Sukenobu, Kouichi Ito, Eishi Tanabe, Tetsuya Shishido, Katsuomi Takehira, *Applied Catalysis A: General*, 2001, 215, 11..
- [42] Tatsuya Takeguchi, Shin-nosuke Furukawa, and Masashi Inoue, *J Catal*, 2001, 202, 14.
- [43] Tatsuya Takeguchi, Shin-Nosuke Furukawa, Masashi Inoue, Koichi Eguchi, *Applied Catalysis A: General*, 2003, 240, 223.
- [44] Sitthiphong Pengpanich, Vissanu Meeyoo, Thirasak Rirksomboon, *Catalysis Today*, 2004, 93–95, 95.
- [45] Shan Xu, Rui Zhao, Xiaolai Wang. Highly coking resistant and stable Ni/Al₂O₃ catalysts prepared by W/O microemulsion for partial oxidation of methane. *Fuel processing technology* 2004;86:123.
- [46] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.A. Belhekar, *J. Catal.* 163 (1996)312.
- [47] K. Takehira, T. Shishido, M. Kondo, *J. Catal.* 207 (2002) 307.
- [48] Cuili Guo, Xiaoling Zhang, Jinli Zhang, Yiping Wang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 269, 254.
- [49] L. Chen, Y. Lu, Q. Hong, J. Lin, F.M. Dautzenberg, *Applied Catalysis A: General*, 2005, 292, 295.
- [50] Alaric C.W. Koh, Luwei Chen, Weng Kee Leong, Brian F.G. Johnson, Tetyana Khimyak, Jianyi Lin, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32, 725.
- [51] W.J.M. Vermeiren, E. Blomsma and P.A. Jacobs, *Catal. Today*, 13 (1992) 427.
- [52] A.P.E. York, D.Phil. Thesis, University of Oxford, 1993.
- [53] V.R. Choudhary, A.S. Mamman and S.D. Sansare, *Angew.Chem., Int. Ed. Engl.* 31 (1992) 1189.
- [54] Dissanayake, D., Rosynek, et al. *J. Phys. Chem.*, 1993, 97, 3644.
- [55] Van Looij, F., Van Cheetham, J., *Nature*, 1994, 21, 495.
- [56] Heitnes, H., Lindberg, et al. *Catal. Today*, 1995, 24, 211.
- [57] Goula, M., Lemonidou, A., et al. *Catal. Today*, 1996, 32, 149.
- [58] Au, C., Wang, Y., Wan, H., *J. Catal.*, 1996, 158, 343.

- [59] 沈师孔, 李春义, 余长春, 催化学报, 1998, 19, 309.
- [60] Lu, Y., Xue, J., et al. *Appl. Catal. A*, 1998, 174, 121.
- [61] Lapszewics, J., Jiang, X., *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 37, 252.
- [62] Au, C., Wang, Y., Wan, H., *Catal. Lett.*, 1994, 27, 199.
- [63] 宫立倩, 陈吉祥, 邱业君, 张继炎, 燃料化学学报, 2005, 33, 224.
- [64] 陈清泉, 张丽娟, 陈耀强, 王敏, 龚茂初, 高等学校化学学报, 2005, 26, 1704.
- [65] Andrew, S., *Preparation of Catalysts*, P429~444, Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [66] W. Chu, W. Yang, L. Lin, *Catal. Lett.* 74 (2001) 139.
- [67] Shuwu Yang, Junko N. Kondo, Katsuro Hayashi, Masahiro Hirano, Kazunari Domen, Hideo Hosono, *Applied Catalysis A: General*, 2004, 277, 239.
- [68] V. R. Choudhary, B. S. Uphade, and A. S. Mamman *J. Catal.* 1997, 172: 281.
- [69] 吴廷华, 李少斌, 严前古. 催化学报. 2001, 22: 501 .
- [70] Ruckenstein E, Hu Y H. Methane partial oxidation over NiO/MgO solid solution catalysts [J]. *Appl. Catal. A.*, 1999, 183: 85.
- [71] Tang S, Lin J, Tan K L. Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂ [J]. *Catal. Lett.*, 1998, 51: 69.
- [72] Zhu T L, Flytzani-Stephanopoulos M. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni-CeO₂ [J]. *Appl. Catal. A.*, 2001, 208: 403.
- [73] Xu Shan, Wang Xiaolai. Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane [J]. *Fuel.*, 2005, 84: 563.
- [74] Ma Di, Mei Dajiang, Li Xuan, et al. Partial oxidation of methane to syngas over monolithic Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst— effects of rare earths and other basic promoters [J]. *Journal of Rare Earths.*, 2006, 24: 451.
- [75] Poncelet G, Centeno M, Molina R. Characterization of reduced α -alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements [J]. *Appl. Catal. A.*, 2005, 288: 232.

致谢

本论文是在导师龚茂初教授的精心指导下完成的。龚老师不仅在学术上有着深厚的造诣和渊博的知识，而且他一丝不苟的学术作风，谦和宽厚的师长风范更给了我深深的影响，也将使我受益终生，同时龚老师还在生活上给了我很多的关心。

陈耀强教授在三年中对我各方面都给予了诸多的指导和关心，在此对陈老师表示衷心的感谢。

本论文的部分工作是马迪博士和我共同研究的，在实验过程中，他给予了我许多帮助和支持，在此对他表示诚挚的谢意！

另外感谢本实验室的史忠华，赵明，林涛（女）等各位老师。

感谢钟俊波，王健礼，袁书华，李硕，郭家秀，张丽娟，毛小波诸位师兄师姐。

感谢刘志敏，魏振玲，沈美，喻瑶，张晓玉，林涛（男）各位同学。

感谢李红梅，闫生辉，张磊，蔡黎，皮展，王唯诚，董文萍，潘依浪，温怡芸，王磊，陈永东，余全伟，吴冬冬，曹红岩，李伟等各位师弟师妹。

感谢你们的帮助和对我进行的有益的探讨，使我受益匪浅，很高兴与你们一同度过了愉快而难忘的研究生的生活。

特别要感谢我的父母以及我的女友梁锦平，感谢他们多年来给我的理解、关爱和支持！向所有曾经给我帮助、一直关心我的朋友表示感谢！

硕士期间论文发表情况:

1. Mei Dajiang, Chen Yaoqiang, Zhong Junbo, Wei Zhenling, Ma Di, Gong Maochu. Catalytic partial oxidation of methane over Ni/CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃. Journal of Rare Earths. 2007, 25(3): 311-315. (SCI)
2. Ma Di, Mei Dajiang, Li Xuan, Gong Maochu, Chen Yaoqiang. Partial oxidation of methane to syngas over monolithic Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst—— effects of rare earths and other basic promoters. Journal of Rare Earths, 2006, 24(4): 451-455. (SCI)
3. 马迪, 梅大江, 李璇, 龚茂初, 陈耀强。稀土等碱性助剂对甲烷部分氧化制合成气整体式Ni/ γ -Al₂O₃催化剂性能的影响. 中国稀土学报, 2006, 24(3): 293-297。
(中文核心期刊)
4. 梅大江, 陈耀强, 魏振玲, 钟俊波, 龚茂初。甲烷在Ni-CeO₂-ZrO₂-Al₂O₃催化剂上的部分氧化反应, 第十三届全国催化会议论文。