第 29 卷 第 10 期

Vol. 29 No. 10

文章编号:0253-9837(2008)10-1003-06

2008 年 10 月 October 2008

研究论文:1003~1008

# 负载型纳米 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体中 ZrO<sub>2</sub> 的负载量 对 Ni 基催化剂性能的影响

### 李凝

(桂林工学院材料与化学工程系,广西桂林 541004)

摘要:采用真空浸渍法在负载型纳米  $ZrO_2-Al_2O_3$  复合载体上负载 NiO,并用 X 射线衍射考察了 NiO 在复合载体上的分散阈 值.结果表明,该分散阈值与  $ZrO_2-Al_2O_3$  复合载体中  $ZrO_2$  的负载量有关,当  $ZrO_2$  的负载量为 0.60 g/g 时, NiO 的分散阈值 达到最高值 0.315 g/g. 热重-微分热重和程序升温脱附结果表明, NiO 在不同  $ZrO_2$  负载量的复合载体表面形成不同的相互 作用和分布状态,复合载体中  $ZrO_2$  的负载量影响催化剂表面活性中心的种类和对  $CO_2$  的吸附.同时考察了不同  $ZrO_2$  负载量 的复合载体 Ni 基催化剂在  $CO_2$  重整  $CH_4$  反应中的活性和稳定性.

关键词:二氧化锆;氧化铝;镍;纳米;复合载体;分散状态;二氧化碳;甲烷

中图分类号: O643 文献标识码: A

# Effect of ZrO<sub>2</sub> Content of the ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Support on Catalytic Properties of the Ni-Based Catalyst

#### LI Ning\*

(Department of Material and Chemical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China)

Abstract : A vacuum impregnation method was used to support NiO on a supported nano  $ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support. Dispersion threshold of NiO on the composite support was studied using X-ray diffraction. The results indicated that the dispersion threshold was significantly related to the  $ZrO_2$  content in the  $ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support. When the  $ZrO_2$  content was 0.60 g/g, the dispersion threshold of NiO reached the highest value of 0.315 g/g. These results were further studied by thermogravimetry-derivative thermogravimetry and temperature-programmed desorption. NiO on the support with different  $ZrO_2$  contents showed different interaction with the support and different dispersion states forming different active centers. The activity and stability of the NiO/ $ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst were studied in the CO<sub>2</sub> reforming with CH<sub>4</sub>.

Key words : zirconium dioxide ; alumina ; nickel ; nanometer ; composite support ; dispersion state ; carbon dioxide ; methane

随着现代工业的迅速发展,人类向大气中排放 的 CO<sub>2</sub> 正以每年4%的速度递增,CO<sub>2</sub> 在大气层中 的大量累积造成全球性的温室效应,使地球的平均 温度升高,气候恶化,给人类的生产和生活造成了严 重的影响<sup>[1]</sup>.限制 CO<sub>2</sub> 的排放在很大程度上影响着 现代工业和世界经济的发展,因此合理有效地利用 CO<sub>2</sub> 已成为一个越来越迫切的问题.CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 制合成气是 CO<sub>2</sub> 利用的有效途径之一,不仅对缓解 能源危机、改变某些化工产品的生产过程和原料路 线具有重大的现实意义,而且对于减少温室气体的 排放,减轻"温室效应"对全球造成的生态环境的破 坏具有深远的意义.  $CO_2$  重整  $CH_4$  制合成气的关键 问题是催化剂的开发,负载型贵金属催化剂(如 Rh, Ru, Pd 和 Pt 等<sup>[2~4]</sup>)对  $CO_2$  重整  $CH_4$  反应具有较 高的活性和稳定性,但价格昂贵,不利于工业应用. Ni 催化剂最有希望在  $CO_2$  重整  $CH_4$  反应中获得应 用,但大多数 Ni 催化剂容易因积炭而失活<sup>[5,6]</sup>,因 此寻找高活性和抗积炭的 Ni 基催化剂一直是  $CO_2$ 

收稿日期:2008-05-08.

联系人:李 凝. Tel: (0773)5663260; Fax: (0773)5896671; E-mail: lining@glite.edu.cn.

基金来源:广西科学基金项目(桂科自 0728217);广西科学研究与技术开发计划课题(桂科攻 0630004-1D).

重整  $CH_4$  反应研究的一个热点. 文献 7.8 ]所研究 的催化剂在  $CO_2$  重整  $CH_4$  反应中具有较高的活性 和稳定性 ; Pb/ZrO\_2 催化剂用于  $CO_2$  重整  $CH_4$  反应 时可稳定工作 500 h 不失活<sup>[9]</sup>, 在保持  $CH_4$  转化率 接近热力学平衡值时 ,用纳米  $ZrO_2$ -AS 载体制备的 Ni/ZrO\_2-AS 催化剂(Ni 含量 27.2%)对  $CO_2$  重整  $CH_4$  反应能连续工作 600 h 而不失活<sup>[10]</sup>.

本文通过真空浸渍法将 NiO 负载在不同 ZrO<sub>2</sub> 负载量的纳米 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体<sup>[11,12]</sup>上,并用 X 射线衍射( XRD )、热重-微分热重( TG-DTG )和程序 升温脱附( TPD )等技术,对 NiO 在复合载体上的分 散阈值、吸附和还原行为作了系统考察,同时对该 Ni 基催化剂在 CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 反应中的活性和稳定 性进行了探讨.

1 实验方法

- 1.1 样品的制备
- 1.1.1 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体的制备

将 1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 置于容器中并抽空至 0.01 MPa, 继续抽空 2 h 后加入 10%的十二烷基苯磺酸钠乙 醇溶液 10 ml,搅拌均匀后,按每克 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 0.24,0.5,0.6 和 0.8 g ZrO<sub>2</sub> 的计量比加入 1.0 mol/L ZrOCl<sub>2</sub> 溶液,连续搅拌,浸渍 4 h 后加入 10%氨水,调节 pH = 10,于 50 ℃温度下陈化 4 h, 过滤并洗涤除去 Cl<sup>-</sup>(用硝酸银溶液检验),然后于 微波炉中干燥 12 min,再在 650 ℃下焙烧 4 h,所 得样品标记为 xZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x 表示 1 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 负载 ZrO<sub>2</sub> 的质量).

#### 1.1.2 NiO/ZrO2-Al2O3 的制备

将负载型纳米 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体置于容器 中并抽空至 0.01 MPa,继续抽空 2 h 后加入 1.0 mol/L 的 Ni( NO<sub>3</sub> )<sub>2</sub> 溶液真空浸渍 4 h,将样品取 出,微波干燥 10 min,650 ℃焙烧 4 h. 所得样品标 记为 yNiO/xZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>( y 表示 NiO 的含量).

#### 1.2 样品的表征

XRD 分析采用日本理学 D/MAX-RA 型转靶 X 射线衍射仪,实验条件为 Cu K<sub>a</sub> 靶(波长 0.154 18 nm), 电压 30 kV, 电流 30 mA.

TG-DTG 采用德国耐兹公司的 STA-441 型热 综合分析仪,以 10 ℃/min 的升温速度从室温升至 800 ℃.

H<sub>2</sub>-TPD 和 CO<sub>2</sub>-TPD 在天津先权公司生产的

TP-5000 型多用吸附仪上进行.

1.3 催化剂活性和稳定性评价

活性评价在固定床流动反应装置上进行,将 0.200g催化剂(40~60目)置于U形反应器中,在 850℃于H<sub>2</sub>中还原1h.反应条件为:混合反应气 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=1,空速22900ml/(h·g),750℃,常 压.气相色谱在线分析,TDX-01柱,TCD检测.

### 2 结果与讨论

2.1 NiO 在 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体上的分散阈值

 $ZrO_2$ 负载量不同,  $ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体的结构和表面性能存在较大差异<sup>[11,12]</sup>, 并影响 NiO 在 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体上的分布.本文用 XRD 研究 NiO 在不同  $ZrO_2$  负载量的  $ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体上 的分散阈值(图略), 得出 NiO 在不同  $ZrO_2$  负载量 的  $ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体上的分散阈值如表 1. 结果 表明,当  $ZrO_2$  的负载量为 0.60 g/g 时, NiO 的分散 阈值达到最高值 0.315 g/g;  $ZrO_2$  的负载量低于 0.60 g/g 时, NiO 的分散阈值随  $ZrO_2$  负载量的增 加而提高;  $ZrO_2$ 的负载量高于 0.60 g/g 时, NiO 的 分散阈值明显下降.

表 1 NiO 在不同 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体上的分散阈值 Table 1 Dispersion capacity of NiO on various ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite supports

Support	Dispersion threshold of NiO( $g/g$ )
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.226
0.24ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.038
0.50ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.266
0.60ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.315
0.80ZrO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.208
t -ZrO <sub>2</sub>	0.034

文献 15,16 ]报道,NiO 在γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上的分 散阈值为 0.213 g/g,在 ZrO<sub>2</sub> 表面的分散阈值为 0.041 g/g,与本文的结果基本相符.NiO 在 0.24ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体上的分散阈值较低,因为 这时 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的八面体空位有四分之三左右被 Zr<sup>4+</sup>所占据,四分之一左右被这些 Zr<sup>4+</sup>伴随的氧离 子所屏蔽,仅有四面体空位可用于 NiO 的分散<sup>[17]</sup>, 导致其分散阈值从γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面上的 0.226 g/g 下降 到 0.24ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上的 0.038 g/g.随着 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体中 ZrO<sub>2</sub> 负载量的增加,NiO 的分散 阈值也随之提高.ZrO<sub>2</sub> 负载量增加时,ZrO<sub>2</sub> 除按 单分子层分散外,还存在一定量纳米 ZrO<sub>2</sub> 粒子, ZrO<sub>2</sub> 的负载量不大于 0.60 g/g 时 粒子的大小基本 保持在 4.1~4.2 nm 范围<sup>[11]</sup>,此时的纳米 ZrO<sub>2</sub> 粒 子单层分布在载体的表面,NiO 主要分布在纳米 ZrO<sub>2</sub> 粒子上,少量 NiO 分散在四面体空位上.当 ZrO<sub>2</sub> 的负载量大于 0.60 g/g,纳米 ZrO<sub>2</sub> 粒径增大, 并出现多层分布,一方面堵塞基载体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的部分 孔,另一方面较大的纳米 ZrO<sub>2</sub> 粒子表面积较小,屏 蔽作用加大,因此 ZrO<sub>2</sub> 的负载量继续增大,NiO 的 分散阈值相应减少.

2.2 NiO/ZrO2-Al2O3 催化剂的 H2 还原 TG-DTG

图 1 是 NiO 按照阈值负载在 *x*ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复 合载体上的 H<sub>2</sub> 还原的 TG-DTG 曲线. 从图 1( a )可 见 ,0.038NiO/0.24ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 DTG 曲线上 在 655 ℃只出现一个峰 ,其 TG 曲线有对应的失重 平台 ,对应于负载在 0.24ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载体中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面四面体上 NiO 的还原. 纯 NiO 的还原温 度为 360 ℃<sup>[18,19]</sup>. NiO 负载在 ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复合载 体上后 ,由于与载体形成了较强的相互作用 ,因此还 原温度升高. 图 1( b )为 0.315NiO/0.60ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 样品的 TG-DTG 曲线 , DTG 曲线分别在 512 和 660 ℃出现两个峰,其TG曲线有两个失重平台. 660 ℃的峰与样品 0.038NiO/0.24ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相 近,可归属为分散在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面四面体上NiO的还 原,在0.60ZrO2-Al2O3复合载体中,ZrO2除按阈值 分散外,表面还分布一层均匀分布的纳米 ZrO2 粒 子,NiO除了分散在Al<sub>2</sub>O3表面四面体空位外,大 部分分散在纳米 ZrO₂ 粒子的表面,512 ℃出现的 峰可归属于分散在纳米 ZrO2 粒子表面 NiO 的还 原. 样品 0.208NiO/0.80ZrO2-Al2O3 的 DTG 曲线 出现三个峰,对应的峰温分别为400,521和655 ℃, TG 曲线出现相应的失重平台. 521 和 655 ℃出 现的两个还原峰与 0.315NiO/0.60ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相 似,400℃出现的还原峰可归属为分散在复合载体 外层纳米 ZrO2 粒子表面 NiO 的还原,由于该部分  $ZrO_2$  纳米粒子尺寸较大 $[12\sim14]$ , 与 NiO 作用较弱, 所以 NiO 的还原温度较低. TG-DTG 结果表明,当 复合载体中 ZrO2 的负载量大于 0.60 g/g 时, NiO 的还原峰温不同是由于 NiO 与不同分布的纳米 ZrO<sub>2</sub>的相互作用不同.





Fig 1 TG-DTG curves of different NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts under hydrogen atmosphere ( a )  $0.038NiO/0.24ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,( b )  $0.315NiO/0.60ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ,( c )  $0.208NiO/0.80ZrO_2$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 2.3 TPD 结果

#### 2.3.1 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD

图 2 是 NiO 按照阈值分散的样品的 H<sub>2</sub>-TPD 谱. NiO/ZrO<sub>2</sub> 催化剂在 286 C 出现一个 H<sub>2</sub> 脱附 峰 均匀分散在 ZrO<sub>2</sub> 上的 NiO 还原后形成一种表 面活性中心. NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 180 和 367 C 出 现两个 H<sub>2</sub> 脱附峰,分别对应于吸附在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的 八面体和四面体活性中心上 H<sub>2</sub> 的脱附, NiO 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面分散时 Ni<sup>2+</sup>优先分散于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的八 面体空位<sup>[17]</sup>, 八面体空位占满后,进入  $Al_2O_3$  表面 的四面体空位,由于分散在  $Al_2O_3$  表面的八面体和 四面体上的 NiO 与载体的相互作用不同,因此还原 后 NiO/Al\_2O\_3 催化剂形成两类活性中心. ZrO\_2 按 阈值负载的复合载体中仅有  $Al_2O_3$  表面的四面体空 位可用于 NiO 的分散,因此 0.038NiO/0.24ZrO\_2- $Al_2O_3$  催化剂只在 367 ℃处出现一个  $H_2$  脱附峰,与 NiO/Al\_2O\_3 的高温峰相对应. 0.315NiO/0.60ZrO\_2-Al\_2O\_3 催化剂出现了两个  $H_2$  脱附峰,其峰温分别在



图 2 不同 NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂样品的 H<sub>2</sub>-TPD 谱 Fig 2 H<sub>2</sub>-TPD profiles of different NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (1) NiO/ZrO<sub>2</sub>,(2) NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,(3) 0.038NiO/0.24ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (4) 0.315NiO/0.60ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,(5) 0.208NiO/0.80ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

300 和 397 ℃, 300 ℃的脱附峰可归属于负载在纳 米 ZrO2 粒子表面上活性中心吸附的 H2 的脱附,其 脱附峰温高于 NiO/ZrO2 是受纳米粒子的小尺寸效 应和电子效应的影响,397℃的脱附峰可归属于  $Al_2O_3$  表面四面体上的活性中心吸附的  $H_2$  的脱附. 表明 NiO 按阈值分散在 0.60ZrO2-Al2O3 复合载体 上时,NiO优先分布在表面的纳米ZrO2粒子表面, 然后进入到尚未完全屏蔽的 Al<sub>2</sub>O3 表面的四面体, 低温峰的峰面积远大于高温峰,因为大部分 NiO 分 散在纳米 ZrO2 粒子表面, 少部分进入 Al2O3 表面的 四面体. 0.208NiO/0.80ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂的 H<sub>2</sub>-TPD 谱出现了三个脱附峰,其峰温分别为 253,298 和 397 ℃. 同 0.315NiO/0.60ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂相 比,253 ℃附近出现了一个新的H2 脱附峰,因为  $ZrO_2$  负载量提高后,纳米  $ZrO_2$  粒子在  $Al_2O_3$  上出 现了多层分布<sup>[13]</sup>, NiO优先分散在外层的纳米粒 子表面,然后分散于未被覆盖的内层纳米粒子表面, 最后进入尚未完全屏蔽的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的四面体,由 于与内外层纳米粒子的相互作用不同,导致活性中 心的脱附活化能发生变化,出现了三类不同的活性 中心.

2.3.2 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD

图 3 是 CO<sub>2</sub> 在 NiO 按阈值分散的催化剂样品 上的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱.结果表明, NiO/ZrO<sub>2</sub> 和 NiO/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂分别在 365 和 340 ℃出现 CO<sub>2</sub> 的脱附 峰, yNiO/xZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂出现两个 CO<sub>2</sub> 的脱 附峰,其低温峰峰温都比 NiO/ZrO<sub>2</sub> 和 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



图 3 不同 NiO/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂样品的 CO<sub>2</sub>-TPD 谱

 $\label{eq:gamma} \begin{array}{l} {\rm Fig} \ 3 \quad {\rm CO_2-TPD} \ profiles \ of \ different \ NiO/ZrO_2-Al_2O_3 \ catalysts \\ ( \ 1 \ ) \ NiO/ZrO_2 \ , ( \ 2 \ ) \ NiO/Al_2O_3 \ , ( \ 3 \ ) \ 0.038 \ NiO/0.24ZrO_2-Al_2O_3 \ , \\ ( \ 4 \ ) \ 0.315 \ NiO/0.60ZrO_2-Al_2O_3 \ , ( \ 5 \ ) \ 0.208 \ NiO/0.80ZrO_2-Al_2O_3 \end{array}$ 

催化剂高,并且随着 ZrO<sub>2</sub> 的负载量增大,高温和低 温脱附峰温有所下降.脱附峰温的高低反映催化剂 对 CO<sub>2</sub> 吸附能力的强弱.低温峰的形成主要是催化 剂的表面缺陷和羟基形成的弱碱中心与二氧化碳作 用的结果,较大的脱附峰面积反映了其表面存在大 量的缺陷和羟基结构<sup>[20]</sup>.高温脱附峰的形成是由 于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体引入了纳米 ZrO<sub>2</sub>,纳米 ZrO<sub>2</sub> 的加入 对调节 NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂表面酸碱性有显著的作 用,增加了强碱吸附中心数和强度,同时微波作用诱 导 ZrO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 之间产生新的强碱中心<sup>[21]</sup>,对提 高 CO<sub>2</sub> 吸附能力、阻止表面炭向体相扩散形成丝状 炭和向石墨炭的转化、增强消炭作用非常有益<sup>[22]</sup>.

2.4 CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 反应中催化剂的活性和稳定性

在  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  复合载体中,  $ZrO_2$  的负载量不 同可改变载体的表面性能和结构,从而影响 Ni 基催 化剂  $CO_2$  重整  $CH_4$  的反应性能. 0.053NiO/*x*  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  催化剂在 750 °C 温度下的  $CH_4$  转化率与时 间的 关系 如图 4 所示. 结果表明, 0.053NiO/ 0.24ZrO\_2- $Al_2O_3$  和 0.053NiO/0.80ZrO\_2- $Al_2O_3$  催化 剂的  $CH_4$  初始转化率均高于 0.053NiO/0.60ZrO\_2- $Al_2O_3$  催化剂. 0.053NiO/0.24ZrO\_2- $Al_2O_3$  ሞ 0.053NiO/0.80ZrO\_2- $Al_2O_3$  催化剂反应 60 h 后  $CH_4$  的转化率在 88% 和 90% 附近 波动. 虽然 0.053NiO/0.60ZrO\_2- $Al_2O_3$  催化剂的  $CH_4$  初始转化 率在 88% 和 90% 附近 波动. 虽然 0.053NiO/0.60ZrO\_2- $Al_2O_3$  催化剂的  $CH_4$  的转化 率在 88% 和 90% 附近 次动. 虽然



( 1 ) 0.053NiO/0.24ZrO\_2-Al\_2O\_3 ,( 2 ) 0.053NiO/0.60ZrO\_2-Al\_2O\_3 , ( 3 ) 0.053NiO/0.80ZrO\_2-Al\_2O\_3

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 0.053NiO/0.80ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂分别下 降了 7.3%和 3.2%.

0.053NiO/0.24ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中 NiO 的负载量 高于分散阈值,催化剂表面存在微晶或游离的 NiO 颗粒,该部分活性中心与载体的相互作用较弱,虽然 能提供较高的初活性,但在反应中容易发生迁移聚 集或烧结,导致活性下降. 0.053NiO/0.80ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O3 催化剂中由于 NiO 的负载量低于分散阈值, 活性组分主要分布在复合载体的外层纳米 ZrO2 表 面,相互之间的作用相对较弱,在反应过程中该部分 活性组分容易烧结,导致催化剂的活性下降.而 0.053NiO/0.60ZrO2-Al2O3 催化剂中 NiO 高度分散 在复合载体中纳米 ZrO2 表面并形成较强的相互作 用,产生较稳定的活性中心.同时 CO<sub>2</sub>-TPD 结果表 明,0.053NiO/0.60ZrO2-Al2O3吸附CO2的能力较 强,有利于消炭反应的进行.对于 CO2 重整 CH4 反 应体系,积炭主要是活化的 CH4 裂解生成 C 覆盖在 催化剂的表面,通过吸附的 CO<sub>2</sub> 活化与 C 反应生成 CO, 起到消炭作用.  $CH_4$  裂解生成的  $H_2$  能在  $Ni^0$ 上活化而发生解离,产生非常活跃的原子 H,使 ZrO<sub>2</sub> 部分还原, ZrO<sub>2</sub> 粒子越小其被还原的程度越 大,从而在 ZrO2 中产生一定数量的氧空位.氧空位 释放出的自由电子从 ZrO₂ 表面迁移到 Ni 与 ZrO₂ 的界面 提高  $Ni^0$  的 d 电子密度.  $Ni^0$  的 d 电子密 度的增加在一定程度上抑制了 CH4 分子 C-H 键中 的 $\sigma$ 电子向d轨道迁移,降低了裂解积炭,同时加

强了 Ni<sup>0</sup> 的 d 轨道向 CO<sub>2</sub> 空反键  $\pi$  轨道的电子迁 移 促进了 CO<sub>2</sub> 分子的活化 ,提高 CO<sub>2</sub> 的消炭活 性<sup>[20]</sup>.

### 3 结论

XRD, TG-DTG 和 TPD 结果表明,复合载体中 ZrO<sub>2</sub> 的负载量不同,复合载体的结构存在一定的差 异,当 ZrO<sub>2</sub> 的负载量为 0.60 g/g 时,复合载体中纳 米 ZrO<sub>2</sub> 分布均匀, NiO 的分散阈值较大,有利于活 性组分载量的提高.在活性组分低于分散阈值时, 活性组分能与复合载体形成强相互作用,得到稳定 的活性中心,同时形成较强的碱性中心,有利于 CO<sub>2</sub> 的吸附,在 CO<sub>2</sub> 重整 CH<sub>4</sub> 反应中具有较强的活性和 稳定性.

#### 参考文献

- 1 徐占林,毕颖丽,甄开吉. 化学进展(Xu Zh L, Bi Y L, Zhen K J. Progr Chem), 2000, 12(2):121
- 2 王锐,刘雪斌,陈燕馨,李文钊,徐恒泳.催化学报 (Wang R, Liu X B, Chen Y X, Li W Zh, Xu H Y. Chin J Catal), 2007, 28(10):865
- Bitter J H , Hally W , Seshan K , vanOmmen J G , Lercher J A. Catal Today , 1996 , 29(1-4): 349
- 4 Bitter J H , Seshan K , Lercher J A. J Catal , 1998 , 176 (1):93
- 5 姜洪涛,李会泉,张懿.催化学报(Jiang H T, Li H Q, Zhng Y. *Chin J Catal*), 2007, **28**(3): 193
- 6 刘水刚,李军平,赵宁,魏伟,孙予罕.催化学报(Liu Sh G,Li J P,Zhao N,Wei W,Sun Y H. Chin J Catal), 2007,28(11):1019
- 7 张美丽,季生福,胡林华,银凤翔,李成岳,刘辉.催化 学报(Zhang ML, Ji ShF, HuLH, Yin FX, Li ChY, Liu H. *Chin J Catal*), 2006, **27**(9):777
- 8 崔月华,徐恒泳,葛庆杰,毕亚东,王玉忠,侯守福,李 文钊.催化学报(Cui Y H, Xu H Y, Ge Q J, Bi Y D, Wang Y Zh, Hou Sh F, Li W Zh. *Chin J Catal*), 2006, 27(8):659
- 9 Xu B Q , Wei J M , Wang H Y , Sun K Q , Zhu Q M. Catal Today , 2001 , 68(1-3):217
- 10 叶青,徐柏庆.催化学报(YeQ,XuBQ.Chin J Catal),2006,27(2):151
- 11 魏俊梅,徐柏庆,孙科强,李晋鲁,朱起明. 高等学校 化学学报(WeiJM,XuBQ,SunKQ,LiJL,ZhuQ M. *Chem J Chin Univ*),2002,23(11):2106
- 12 李凝, 罗来涛. 分子催化. (Li N, Luo L T. J Mol Catal (China)), 2007, 21(5):406
- 13 李凝,罗来涛. 催化学报(LiN,LuoLT. Chin J

Catal ), 2007, 28(9): 773

- 14 李凝, 罗来涛, 欧阳燕. 催化学报(LiN, LuoLT, Ouyang Y. *Chin J Catal*), 2005, **26**(9): 775
- 15 Dias J A C , Assaf J M. J Power Sources , 2004 , 130(1-2):106
- Pozhidaeva O V , Korytkova E N , Drozdova I A , Gusarov
  W. Russ J Gen Chem , 1999 , 69(8):1219
- 17 陈懿. 复旦学报(自然科学版)(Chen Y. J Fudan Univ (Natur Sci)), 2002, 41(3): 251
- 18 李凝, 罗来涛. 化学研究与应用(LiN, LuoLT. Chem

Res Appl ), 2006, 18(6):693

- 19 Montoya J A , Romero-Pascual E , Gimon C , Del Angel P , Monzon A. Catal Today , 2000 , 63(1):71
- 20 李春林,伏义路,卞国柱.催化学报(LiChL,FuYL, Bian G Zh. *Chin J Catal*), 2003, **24**(3):187
- 21 李凝,罗来涛. 材料导报(LiN,LuoLT. Mater Rev), 2005,19(12):127
- 22 杨咏来,李文钊,徐恒泳.催化学报(Yang Y L, Li W Zh, Xu H Y. Chin J Catal), 2002, 23(6):517

## 《催化学报》主编林励吾院士和副主编张涛研究员分获 中国催化成就奖和中国催化青年奖

2008 年 10 月 14~18 日,第十四届全国催化学术会议在江苏南京召开.本次会议由中国化学会催化委员会主办、上海石化院协办、南京大学承办,是我国催化领域科技工作者的盛会.在 10 月 15 日上午举行的大会开幕式上,中国化学会催化委员会颁发了第二届"中国催化奖".《催化学报》主编林励吾院士因其为推动我国催化技术与科学发展所做出的卓越成就获得本届"中国催化成就奖"(冠名"张大煜奖"),《催化学报》副主编张涛研究员因其在扩展催化剂在航空航天领域中的应用所做出的突出成就获得本届"中国催化青年奖".



"中国催化奖"包括"中国催化成就奖"和"中国催化青年奖"."中国催化成就奖"是我国催化委员会颁 发的最高学术奖励,主要奖励近十年内所取得的成就."中国催化青年奖"是奖励在催化科学和技术研究中 做出创造性成果、为催化科学和催化应用的发展做出突出成绩的中国青年催化科学工作者."中国催化奖" 每两年评选一次(与全国催化大会召开年同步),由中国化学会催化委员会颁发荣誉证书及奖金.在 2006 年 兰州举行的第十三届全国催化学术会议上《催化学报》顾问中石化石油化工科学研究院闵恩泽院士获得了 首届"中国催化成就奖",《催化学报》编委清华大学徐柏庆教授和大连化学物理研究所刘中民研究员获得了 首届"中国催化青年奖".