

文章编号: 1001-3555(2013)06-0539-09

Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂制备及其 甲烷部分氧化/CH₄-CO₂ 重整耦合制合成气反应性能

师少飞^{1,2}, 王玉琪^{1,2*}, 马进成^{1,2}, 郑 岚^{1,2}, 姚瑞清^{1,2}, 周立发²

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 陕西省能源化工研究院, 陕西 西安 710069)

摘要: 通过共沉淀法制备铈锆固溶体作为载体, 采用等体积、分步浸渍的方法制备了一系列 10% Ni-3% La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 催化剂, 并将其应用到甲烷部分氧化和甲烷二氧化碳重整耦合制合成气的反应中. 对不同 Ce/Zr 比的催化剂性能展开研究, 采用 BET、XRD、H₂-TPR、SEM、TG-DSC 手段对载体及催化剂进行了表征. 结果表明, 铈锆固溶体的形成不仅提高了催化剂表面活性组分的分散度, 使催化剂表面 NiO 晶粒尺寸从 26.5 nm 减到 13.7 nm; 而且能够加强活性组分与载体之间的相互作用, 提高催化剂的热稳定性能; 随着 Ce/Zr 比的增加, 催化剂的转化率、选择性及稳定性随之增高, 其顺序为: Ni-La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ > Ni-La/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ > Ni-La/Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂.

关键词: 铈锆固溶体; 甲烷部分氧化; 甲烷二氧化碳重整; 镍-镧催化剂; 催化性能

中图分类号: O643.32 **文献标志码:** A

天然气、页岩气作为重要的战略资源, 其主要成分是以甲烷为主的混合低碳烷烃、二氧化碳等, 因此其开发利用的关键便是对甲烷的转化利用. 现阶段 CH₄ 利用主要采用间接转化法, 是由甲烷先转化成合成气, 再由合成气转化成其它化工产品. 由于该方法独特的工艺优势及经济可行性, 成为甲烷利用的最有效途径之一^[1]. 甲烷部分氧化(POM)与甲烷二氧化碳重整(CDR)耦合制合成气, 是将放热反应的 POM 与吸热反应的 CDR 相耦合, 不仅能够达到工业节能的目的, 且具有适宜调节的 H₂/CO 比; 在工艺上不但降低了 POM 催化床层热点效应与操作危险性, 而且 O₂ 的加入理论上也能抑制积炭发生; 本耦合工艺可实现 CH₄ 与 CO₂ 两种温室气体作为含碳原料气的充分利用, 具有广阔的应用前景.

在甲烷制合成气催化剂的研究中, 贵金属催化剂虽然具有很好的催化效率及稳定性, 但是由于成本过高而降低了其适用性; 而 Ni、Co 催化剂由于其廉价、高活性等特点引起了人们浓厚的兴趣. Yu 等^[2]报道了以 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 为载体的 Co 基催化剂对

于甲烷部分氧化(POM)制合成气催化性能, 结果表明, 在 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 载体上 CoO 更易还原为金属 Co; 在 POM 制合成气反应中 Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 不仅表现出高的催化活性, 同时对 H₂ 和 CO 具有较高的选择性; 随着 Co 负载量增大, 反应催化活性进一步增大, 催化剂的抗积碳能力也进一步加强. 实验表明, Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的氧化还原能力及氧迁移能力, 使 Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 具有更好的抗积碳性能. Prashant Kumar 等^[3]研究表明, 5% Ni/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ 在 CDR 过程中具有最好的催化活性, 并且在 650 ~ 700 °C 之间能保持 100 h 不失活, 在 800 °C 催化稳定性更是大于 200 h. Potdar 等^[4]考察了共沉淀制备的 Ni-Ce-ZrO₂ 催化剂, 在 800 °C 下 CDR 反应, 研究发现, 在一定空速下, 负载量 15% Ni(W/W) 催化剂具有高的活性(CH₄ 和 CO₂ 转化率接近 90%) 及稳定性(100 h 左右). Gao 等^[5]发现在甲烷 CDR 反应过程中, 加入 La 助剂以后, 重整速率大幅提高. 姜蓬勃等^[6]研究了甲烷在 La₂O₃ 修饰的催化剂上的解离, 发现添加 La₂O₃, 能够更好的促进甲烷的解离. 研究发现, 对于 Ce/Zr 固溶体来说, 活性

收稿日期: 2013-09-29; 修回日期: 2013-11-12.

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21276209); 陕西省重大科技创新项目(2012ZKC03-1); 陕西省教育厅专项科研项目(12JK0588).

作者简介: 师少飞(1988-), 男, 硕士生.

* 通讯联系人, E-mail: wangyuqi@nwu.edu.cn.

金属相的高分散度是活性组分与金属载体更好相互作用的前提,活性金属表面溢出氧而形成的高的氧活动能力是氧化消除积炭最广泛、有效的途径^[7-9].

虽然近年来也有 Ce/Zr 固溶体对 POM 或 CDR 制合成气方面的研究工作报道,但是系统性研究 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化反应的差异性,且将其应用到 POM 和 CDR 耦合反应体系中的相关研究很少.

我们以共沉淀法制备的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 固溶体为载体,采用等体积、分步浸渍的方法制备了一系列 Ni-La/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 催化剂,将其应用到 POM 和 CDR 耦合制合成气的反应中,并对不同 Ce/Zr 比的系列催化剂性能进行研究.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用共沉淀法制备 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$, x 为铈金属离子所占的摩尔分数)不同比例的载体.按一定的化学计量比称取硝酸锆 ($Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$) (A. R, 天津市福晨化学试剂厂)和硝酸铈 ($Ce(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) (A. R, 成都市科龙化学试剂厂),用 40% 的乙醇水溶液将其溶解,配置成金属离子总浓度为 0.18 mol/L 混合溶液.待硝酸盐完全溶解后,以 2.2 mol/L 的氨水为沉淀剂,将硝酸盐溶液缓慢地滴加到 pH=10 的 40% 乙醇水溶液中,控制滴加速度,在 80 °C 下剧烈搅拌,同时滴加适量氨水维持溶液的 pH=10, 所获得的悬浮液在 80 °C 下继续搅拌 24 h, 将得到的沉淀物经过滤,洗涤后于 120 °C 干燥 12 h, 再于 800 °C 焙烧 4 h 即得到催化剂载体.

采用等体积、分步浸渍法制备 Ni-La/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化剂,首先称取一定量的 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 作为载体,用定量的硝酸镧 ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) (A. R, 成都市科龙化学试剂厂)溶液进行等体积浸渍(溶液同样选取 40% 的乙醇水溶液),超声振荡 1 h 后,在 120 °C 条件下干燥 12 h, 移至马弗炉中,在 800 °C、空气气氛下恒温焙烧 4 h, 自然冷却;将预处理过的催化剂按上述步骤在定量硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) (A. R, 天津永晟精细化工有限公司)的乙醇水溶液中浸渍、超声震荡、干燥、焙烧,即得到 Ni-La/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 催化剂,筛分取粒径 0.90 ~ 0.45 mm 的颗粒备用.用以上方法分别制备出 Ni-La/ ZrO_2 、Ni-La/ $Ce_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ 、Ni-La/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ 、Ni-La/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ 、Ni-La/ CeO_2 催

剂,其中 Ni 的负载量均为 10%, La 的负载量均为 3%.

1.2 催化剂表征

催化剂表面结构信息通过德国 ZEISS 扫描电子显微镜进行 SEM 表征分析.氢气程序升温还原 (H_2 -TPR),将 0.1 g 样品装在石英管中,首先在 N_2 气流 (50 mL/min) 中程序升温 (10 °C/min) 至 200 °C,吹扫活化 2 h 后,降至室温,将气路切换到混合还原气体 (5 mL/min H_2 和 45 mL/min N_2),保持流速,待热导池检测器 (TCD) 基线稳定后,进行程序升温还原反应,升温速率 10 °C/min,升至 800 °C 并记录图谱.粉末样品 XRD 测试在日本理学 D/max-III C 型 X-射线衍射仪上进行, Cu 靶 $K\alpha$ 辐射, $\lambda=0.154056$ nm,管电压 35 kV,管电流 40 mA,扫描范围 10 ~ 90°,通过谢乐公式计算金属晶粒大小.

$$d=(0.89\lambda)/(B(2\theta)\cdot\cos\theta) \quad (1)$$

d : 金属的晶粒尺寸 (nm), λ : X 射线波长 (0.154056 nm), B : 积分半峰宽度, θ : 衍射角.

1.3 催化剂活性评价

催化剂活性评价采用微反-GC 在线检测反应装置,产物利用 TCD 和氢火焰离子化检测 (FID) 联合在线分析,填充柱选用 TDX-01 及 5 Å 分子筛柱.微分反应器为常压固定床石英管反应器,反应管内径 8 mm,催化剂装填量为 0.3 g.反应气流量由北京七星公司 D07-7C 质量流量计控制,各组份气体经混合器混合后,进入催化剂床层,产物气经冷凝干燥后,进入 GC 2060 气相色谱进行检测分析.评价的反应条件:反应气组成 $CH_4/CO_2/O_2/N_2=50:20:17:40$ (体积比);空速: 2.54×10^4 mL/(h · g cat);反应温度:800 °C.催化剂在进行活性评价前,在流量为 30 mL/min 的混合气 (10 mL/min H_2 和 20 mL/min N_2) 中,程序升温 (10 °C/min) 至 700 °C,保温还原 1 h.然后调温到反应所需要的温度 (800 °C),切换原料气进行反应,待反应稳定后 (30 min),取样进行分析.

各反应物的转化率及产物的选择性具体计算公式如下:

$$X_{CH_4}\%=(F_{CH_4,in}-F_{CH_4,out})/(F_{CH_4,in})\times 100\% \quad (2)$$

$$X_{CO_2}\%=(F_{CO_2,in}-F_{CO_2,out})/(F_{CO_2,in})\times 100\% \quad (3)$$

$$S_{H_2}\%=F_{H_2,out}/(2\times(F_{CH_4,in}-F_{CH_4,out}))\times 100\% \quad (4)$$

$$S_{CO}\%=F_{CO,out}/((F_{CH_4,in}-F_{CH_4,out})+(F_{CO_2,in}-F_{CO_2,out}))\times 100\% \quad (5)$$

X : 转化率, S : 选择性, F : 体积流量 (mL/min),

下标 in 表示原料气反应之前, out 表示原料气反应之后.

2 结果与讨论

2.1 Ce_xZr_{1-x}O₂ 固溶体的 N₂ 吸附-脱附

催化剂的比表面积及孔结构通过 N₂ 物理吸附法测定, 从图可以看出, 载体经过 800 °C 的高温焙烧后, 5 种载体均为 IV 型吸附等温线, 且均具有明显的介孔结构, 孔径主要分布在 2 ~ 50 nm 之间. 载

体的孔结构参数如表 1 所示, CeO₂ 与 ZrO₂ 的比表面积分别为 13.13 与 27.57 m² · g⁻¹, 而在 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.16、0.5、0.75) 中, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 具有最大的比表面积 43.10 m² · g⁻¹, 其次是 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的 26.30 m² · g⁻¹ 及 Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂ 的 21.10 m² · g⁻¹. 可以看出随着 Ce/Zr 比的不同, 催化剂的比表面积及孔径有很大差异. 而 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 大的比表面积能够使活性组分充分分散, 增强催化剂的催化活性.

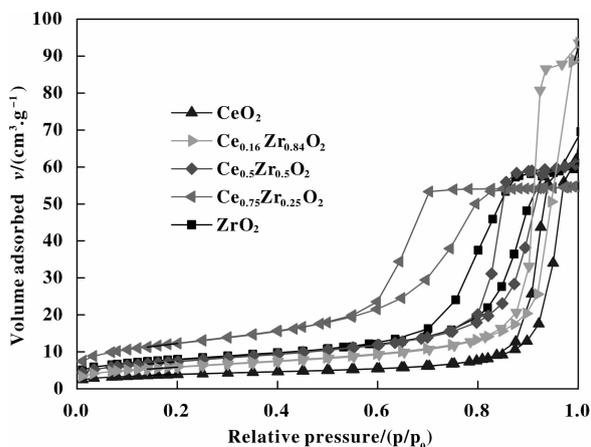


图 1 800 °C 焙烧下 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0、0.16、0.5、0.75、1) 载体的 N₂-吸附脱附曲线图及孔径分布图

Fig. 1 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of supports calcined at 800 °C

表 1 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0、0.16、0.5、0.75、1) 载体的孔结构参数

Table 1 Textural properties of Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0、0.16、0.5、0.75、1) supports

Sample	Surface area A/(m ² · g ⁻¹)	Pore volume V/(cm ³ · g ⁻¹)	Average pore diameter d/nm
CeO ₂	13.13	0.086	26.34
ZrO ₂	27.57	0.092	13.36
Ce _{0.16} Zr _{0.84} O ₂	21.10	0.137	25.91
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	26.30	0.094	14.27
Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	43.10	0.084	7.82

2.2 Ce_xZr_{1-x}O₂ 固溶体的物化性质

图 2 是 Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0、0.16、0.5、0.75、1) 载体在 800 °C 下焙烧的 XRD 衍射谱图, 并通过 JCPDS 标准卡片对结晶相进行对比分析. 纯 ZrO₂ 载体分别在 2θ = 24.1°、28.2°、31.5°、55.6° 和 30.5°、50.9°、60.9° 处出现了单斜相 ZrO₂ (JCPDS 65-1022) 和正交晶相 ZrO₂ (JCPDS 34-1084) 的特征

衍射峰, 说明在 800 °C 高温的焙烧下, 样品是由两种晶相组成的 ZrO₂; 纯的 CeO₂ (JCPDS 34-0394) 以立方相结构存在. 随着 Ce/Zr 比的变化, Ce_xZr_{1-x}O₂ (x=0.16、0.5、0.75) 混合氧化物的特征峰角度相对于立方相 CeO₂ 明显右移, 这主要是因为 Zr⁴⁺ 进入了 CeO₂ 晶格当中 (Zr⁴⁺ 半径 (0.084 nm) 小于 Ce⁴⁺ 半径 (0.097 nm)), 占据了 Ce⁴⁺ 的格位, 部分取代

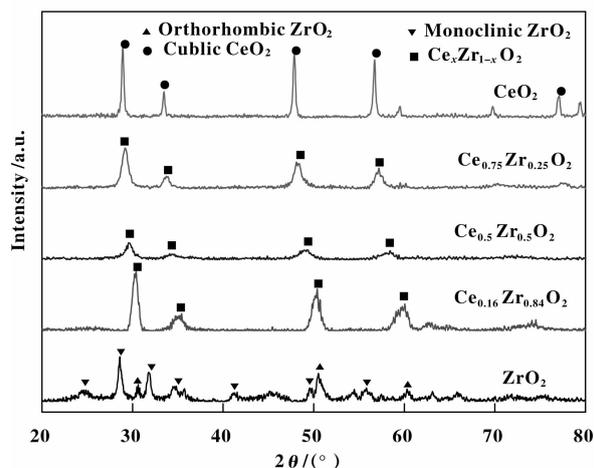


图 2 800 °C 焙烧下 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 载体的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) supports calcined at 800 °C

Ce^{4+} 而引起 CeO_2 晶格畸变收缩, 致使 d 值减小, 2θ 角增大^[5,10-11]. 另外, 没有发现单独的 CeO_2 或者 ZrO_2 相, 这也就意味着形成了铈锆固溶体; 而随着 Zr 比例的增大, 右移现象越明显, 说明有更多的

Zr^{4+} 占据了 CeO_2 晶格格位. 另外, 随着 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 中 Ce/Zr 比不同, 粉末样品的 XRD 的特征峰及晶相也发生了变化, 由 XRD 分析结果可知, 晶面 (101)、(110)、(112)、(211) 对应四方相 $Ce_{0.16}Zr_{0.84}O_2$ (JCPDS 38-1437) 固溶体的主峰, 晶面 (101)、(110)、(200)、(211) 对应的是四方相 $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ (JCPDS 38-1436) 固溶体的主峰, 晶面 (111)、(200)、(220)、(311) 对应的是立方相 $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (JCPDS 28-0271) 固溶体的主峰, 各相均形成单相物质, 并没有其它相析出; 同时 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0.16, 0.5, 0.75$) 各特征峰强度也有所减弱.

由图 3 的粉末电镜图片可以看出, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 载体在 800 °C 高温焙烧下, 其表面仍存在较多的孔隙, 这主要是因为 CeO_2 的加入, 提高了 ZrO_2 的热稳定性能. 而由 Ni-La/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 催化剂的一组 SEM 图片可以看出, Ni 及 La 的加入使 $Ce_xZr_{1-x}O_2$ 载体的孔隙增多, 同时随着 Ce 含量的增加, Ni-La/ $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75$) 催化剂颗粒形状越来越呈均匀、规则状.

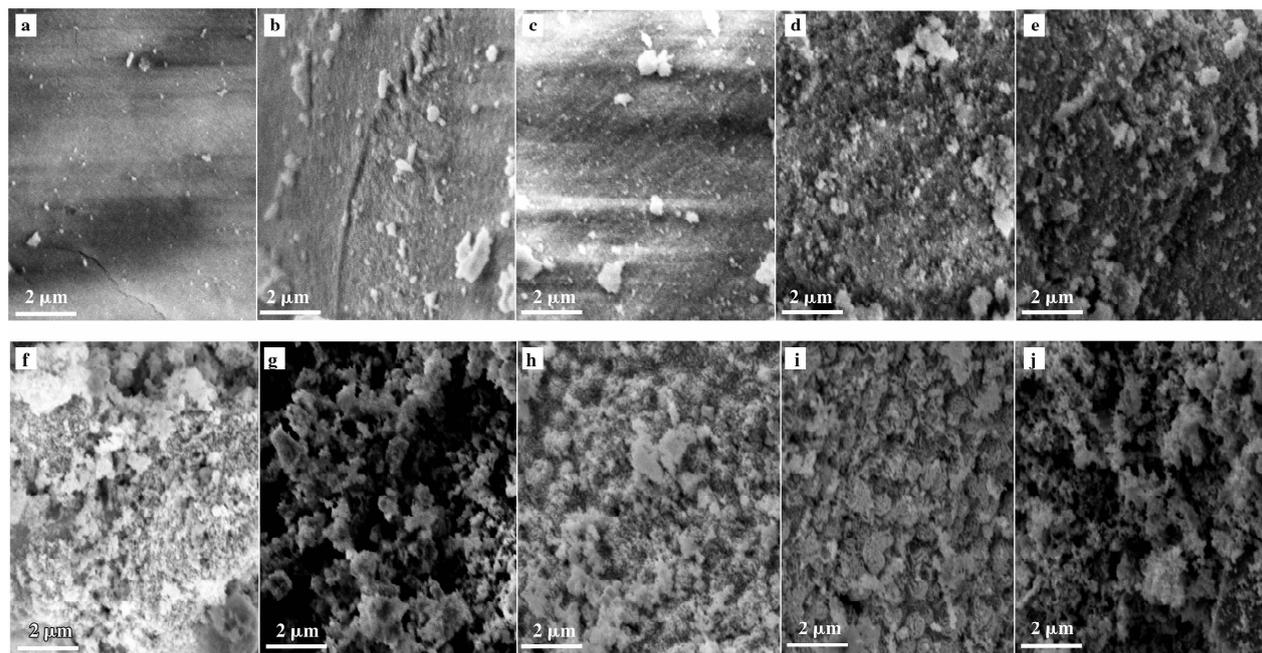


图 3 催化剂负载前后的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of catalysts before and after the loading

(a) ZrO_2 ; (b) $Ce_{0.16}Zr_{0.84}O_2$; (c) $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$; (d) $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$; (e) CeO_2 ; (f) Ni-La/ ZrO_2 ; (g) Ni-La/ $Ce_{0.16}Zr_{0.84}O_2$; (h) Ni-La/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$; (i) Ni-La/ $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$; (j) Ni-La/ CeO_2

2.3 Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 结构特性

图4是在800℃下焙烧的Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 催化剂的XRD谱图,从图中可以看出,在各催化剂上均有NiO(111)、(200)、(220)晶面的特征衍射峰,并没有发现其它形态的镍物种.对比各NiO特征峰的强度能够发现,在Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂上的NiO的特征峰强度随着Ce/Zr摩尔比的增加而逐渐减弱、峰形变宽,说明NiO随之分散的更加均匀,NiO晶粒尺寸变的更小,这是因为Ni²⁺和Zr⁴⁺能够竞相进入CeO₂和铈锆固溶体中,随着Zr⁴⁺含量的减小,更多的Ni²⁺进入了CeO₂和铈锆固溶体结构中,从而使部分Ni以NiO的形式更好的分散在催化剂表面上^[12-15];另外,由于稀土金属Ce、La高度分散于NiO晶粒的周围,降低了NiO的表面自由能,阻止了由于表面扩散引起的NiO晶粒的长大.依据谢乐公式由XRD估算出NiO各晶面对应晶粒尺寸的平均值(见表2),可直接看出Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$)表面NiO晶粒尺寸随着Ce含量的增加而减小(26.5 nm减到13.7 nm),然而在Ni-La/CeO₂催化剂上由于CeO₂晶体的形成Ni物种的晶粒尺寸略微增大.综上可见,铈锆固溶体的形成能够提高活性组分的分散度.

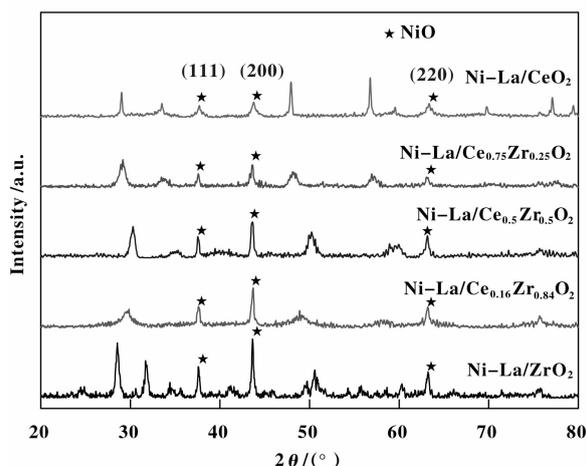


图4 Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) 催化剂的XRD谱图

Fig. 4 XRD patterns of Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) catalysts

为进一步研究助剂La的作用,采用1.1催化剂的制备方法,制成Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂及Ni/CeO₂催化剂,通过XRD分析,同样依据谢乐公式计算出

NiO各晶面对应晶粒尺寸的平均值(见表2),对比添加La前后的催化剂NiO平均晶粒尺寸,可以看出添加La后催化剂表面NiO晶粒尺寸明显变小,从而说明La的添加有助于NiO晶粒的分散.

表2 催化剂的NiO晶粒尺寸计算值

Table 2 Calculated values of NiO crystals size in the catalysts

Catalysts	NiO crystals size/nm
Ni-La/ZrO ₂	26.5
Ni-La/Ce _{0.16} Zr _{0.84} O ₂	21.5
Ni-La/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	20.9
Ni-La/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	13.7
Ni/Ce _{0.75} Zr _{0.25} O ₂	20.1
Ni-La/CeO ₂	14.1
Ni/CeO ₂	21.2

2.4 Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 的H₂-TPR分析

为了研究活性组分与载体之间的相互作用,利用H₂-TPR对Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$)的还原能力进行测定.由图5可以看出,Ni-La/ZrO₂上出现两个还原峰,分别在357和375℃处,前者可以归结为ZrO₂载体表面NiO的还原峰,后者则是由于体相NiO与ZrO₂的微弱的相互作用引起的还原峰.Ni-La/CeO₂催化剂在373℃和415℃,也出现了明显的表面NiO的还原峰和体相NiO的还原峰.随着铈锆固溶体的形成,Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0.16, 0.5, 0.75$)均出现了两个明显的还原峰,第一个还原峰的还原温度基本介于357与373℃之间,第二个还原峰的还原温度相对于纯载体的ZrO₂、CeO₂的还原温度明显向高温区移动,这说明了活性组分与铈锆固溶体两者之间的相互作用加强,致使还原变的困难.Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0.16, 0.5$)催化剂在相对较高的温度出现还原峰,这是因为,Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0.16, 0.5$)是四方相固溶体,而Ni-La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂是立方相(图2 XRD),而NiO物种与四方相载体的相互作用要大于立方相载体^[16-17],因此导致低铈含量催化剂还原温度大于Ni-La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂.另外,由Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ ($x=0.16, 0.5, 0.75$)第1个还原峰与第2个还原峰的耗氢量可以看出,随着Ce/Zr比的增

大,第1个还原峰的耗氢量逐渐减小,相反第2个还原峰的耗氢量逐渐增大,这表明有更多的 Ni^{2+} 与载体之间发生了强相互作用.整个TPR谱图中并没有发现La物种的还原峰.总之,铈锆固溶体的形成能够加强活性组分与载体之间相互作用力.

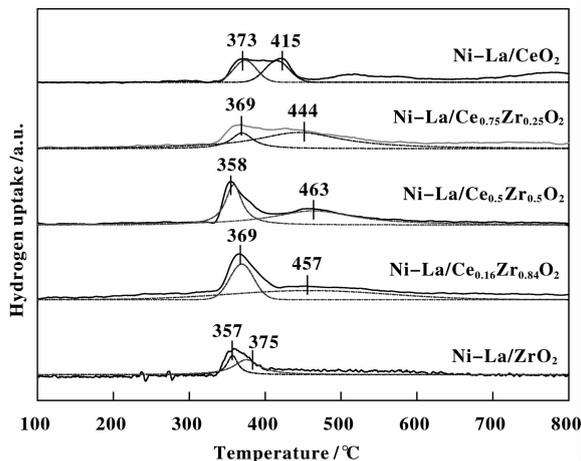


图5 Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$)

催化剂的 H_2 程序升温还原谱图

Fig. 5 TPR profiles of Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$) catalysts

2.5 Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的催化性能

在800 °C下,进行POM与CDR耦合反应,对Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$)的催化剂性能随时间的变化进行考察.由图6(a)(b)(c)(d)可以看出随着Ce/Zr比的变化,Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0, 0.16, 0.5, 0.75, 1$)的催化活性有明显的差异.Ni-La/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 的转化率和选择性分别维持在 $X_{\text{CH}_4}=76\%$ 、 $X_{\text{CO}_2}=81\%$ 和 $S_{\text{H}_2}=90\%$ 、 $S_{\text{CO}}=95.77\%$ 、 $\text{H}_2/\text{CO}=1.40$ 具有最好的催化性能,其次是Ni-La/ $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$,均高于纯的 CeO_2 和 ZrO_2 为载体的催化剂.究其原因,一方面是由于 CeO_2 的加入能够提高活性组分的分散度及抗烧结能力,增强活性金属组分与载体的相互作用,这与图3 XRD表征结果相一致;另一方面,现在研究人员普遍认为POM的反应机理是, CH_4 和 O_2 首先在催化剂活性位上活化分解,生成的 CH_x 物种被氧化生成CO,氢继续脱附生成 H_2 ,而 CH_4 的分解则是该反应的速率控制步骤;CDR的反应机理为: CH_4 和 CO_2 吸附在催化剂上,在活性位的作用下, CH_4 分解为 CH_x 物种和 H_2 , CO_2 分解为CO和氧物种,接下来 CH_x 物种继续与氧物种作用形成

CO和 H_2 ^[18].由于 CeO_2 其自身具有储氧能力和 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 的氧化还原能力,在形成铈锆固溶体的同时,又引起晶格高度畸变和缺陷,增强了氧空位的迁移能力,而氧空位正是 CO_2 解离吸附的活性位^[7-8],在反应形成氧空位后, CO_2 能够更加迅速地吸附解离生成CO和氧物种,而氧物种形成对于甲烷的活化分解具有有效的促进作用,从而促进了整个催化反应活性的提高.也正是由于氧空位的形成,导致Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.16, 0.5, 0.75, 1$)对二氧化碳的转化能力要大于Ni-La/ ZrO_2 (图b).

由图6(b),Ni-La/ ZrO_2 相对纯 CeO_2 作为载体,其二氧化碳的转化率最低.这是由于在耦合反应中Ni-La/ CeO_2 有利于逆水煤气反应的进行($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$),这一点从图6(c)中Ni-La/ ZrO_2 的 H_2 选择性大于Ni-La/ CeO_2 的 H_2 选择性、以及反应后Ni-La/ CeO_2 的水量明显增多可以看出.而随着Ce/Zr比的变化, H_2/CO 比维持在1.40~1.45之间.

从图6(a)(b)可以看出,在800 °C,经过6 h的反应后,Zr含量较低的Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.75$)催化剂的 CH_4 和 CO_2 转化率随着反应时间的进行一直比较稳定,而Ni-La/ ZrO_2 则出现了下降趋势,这是因为 ZrO_2 的热稳定性较差, ZrO_2 中掺杂Ce形成的铈锆固溶体能很好增强单纯一种物质的热稳定性^[19],在改变晶体结构的同时,增强了催化剂的稳定性能;另外由于 $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ($x=0.5, 0.75$)上活性金属表面溢出氧物种,形成高的氧迁移率,氧化消除了由于甲烷裂解($\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$)和一氧化碳歧化($2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$)产生的积炭,增强了催化剂的稳定性,反应介质中 O_2 的加入在一定程度上也能抑制积炭的产生.总的来说,铈锆固溶体能够促进该反应的催化活性及反应稳定性.

2.6 Ni-La/ $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ 的催化稳定性分析

对于催化性能表现最好的Ni-La/ $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ 催化剂,在其它实验条件不变的基础上进行了60 h的稳定性测试.实验结果如图7所示:在800 °C高温下,30 h以前催化剂保持良好的催化性能,甲烷转化率一直大于74%,二氧化碳转化率大于78%;继续反应,甲烷、二氧化碳的转化率均出现较低程度的下降,直到60 h结束,甲烷的转化率降到68.0%,二氧化碳的转化率降到70.1%.总的来说,经过长时间的高温反应,两者转化率的下降幅度不是很大.

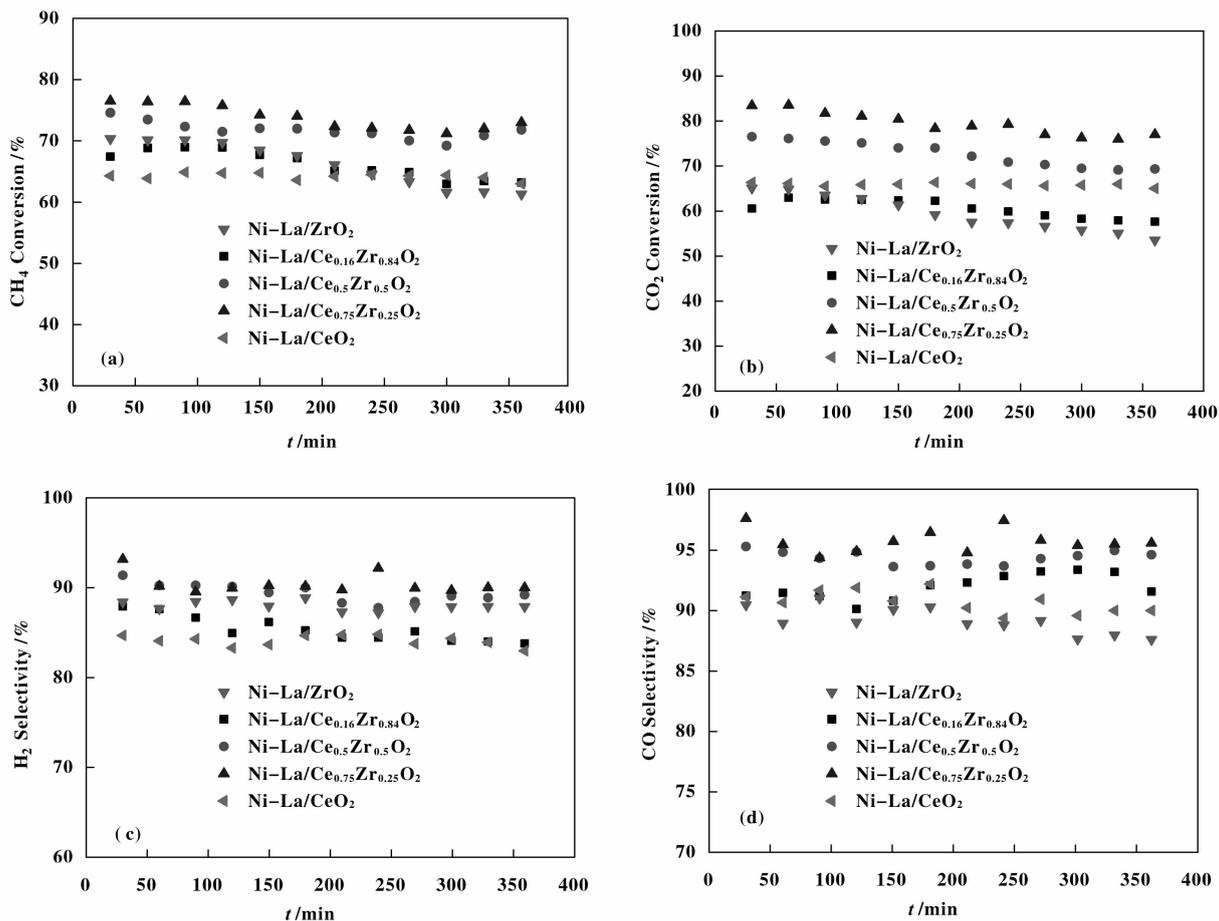


图6 转化率及选择性随时间的变化曲线

Fig. 6 (a) CH₄ conversion, (b) CO₂ conversion, (c) H₂ selectivity, (d) CO selectivity over the catalysts for different time

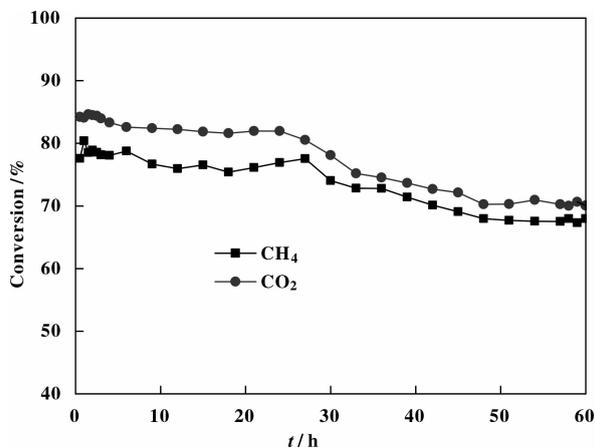


图7 催化剂的稳定性试验

Fig. 7 Reaction stability of the catalyst

对上述反应后的催化剂进行 TG-DSC 及 XRD 分析, 测试其积炭情况和反应后 Ni 尺寸的变化情况. 使用德国 NETZSCH 公司 STA-449C 进行热重-

差式扫描量热分析, 温度从室温升至 1 000 °C, 升温速率 10 °C/min, 积炭量取室温 ~800 °C 之间的重量损失. 从图 8(a) 图谱分析可得: 反应后的催化剂在 350 ~400 °C 之间重量迅速下降, 之后慢慢趋于平缓, 这归结为反应后催化的积炭失重所致, 从 DSC 曲线中也可以看出在该温度范围内有一个放热峰, 这是由于碳物种燃烧引起的, 两者相互对应, 在整个温度范围内催化剂的积炭量 7%. 图 8(b) 是催化剂反应前后的 XRD 图谱, 可以看出两个催化剂上均有活性组分 Ni 的特征衍射峰, 且反应后催化剂的 Ni 特征峰相对于反应前稍有加强, 说明在高温反应过程中 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 载体起到了一定的抗烧结作用. 综上, Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 作为催化剂载体, 能有效降低催化剂的积炭量, 提高在高温条件下催化剂的抗烧结能力, 但是经过长时间的反应, 催化活性还是略有下降, 这可能是由于少量积炭和烧结现象共同引起的.

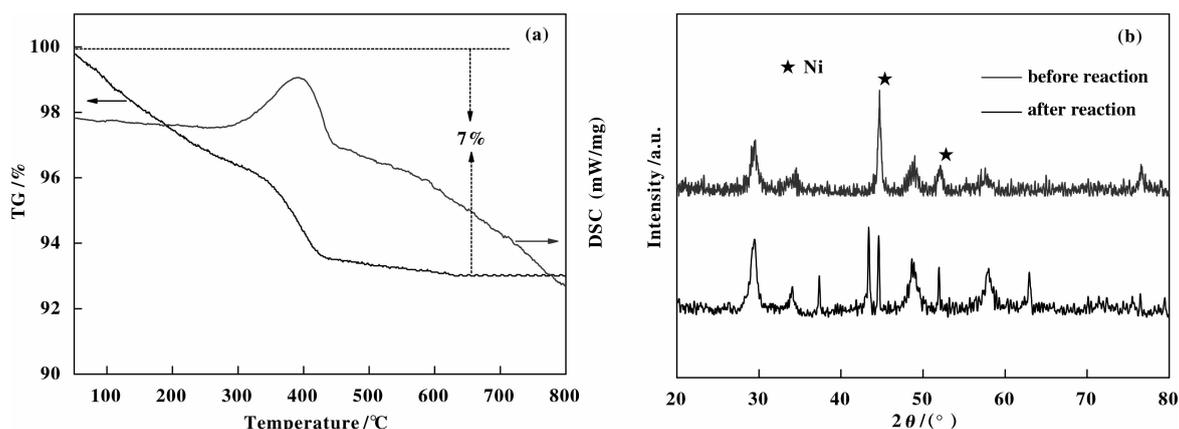


图8 反应后 Ni-La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂的 TG-DSC 及 XRD 谱图

Fig.8 TG-DSC profiles of the used catalyst and XRD patterns of before and after reaction catalyst

3 结 论

3.1 通过 XRD、SEM、H₂-TPR 手段表征分析得出:Zr⁴⁺能进入 CeO₂ 晶格间并部分取代 Ce⁴⁺ 的格位,引起 CeO₂ 晶格畸变后形成铈锆固溶体;Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂上 NiO 的 XRD 粉末特征峰强度随着 Ce/Zr 摩尔比的增加而逐渐减弱、峰形变宽;随着 Ce 含量的增加,催化剂表面 NiO 晶粒尺寸从 26.5 减到 13.7 nm;另外,Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ (x = 0.16、0.5、0.75) 的 TPR 还原峰相对于纯 ZrO₂ 的还原峰,明显向高温区移动。由此可见,铈锆固溶体的形成能够提高催化剂表面活性组分的分散度,加强活性组分与载体之间的相互作用。

3.2 对 POM 和 CDR 耦合制合成气的反应体系,从综合催化性能来看,随着 Ce/Zr 比的增加,催化剂的转化率和选择性明显升高,符合 Ni-La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ > Ni-La/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ > Ni-La/Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂ 规律;对 Ni-La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 催化剂进行了 60 h 的稳定性测试,结果表明:甲烷的转化率大于 68.0%,二氧化碳的转化率大于 70.1%,转化率降幅较小;对反应后催化剂进行 TG-DSC 及 XRD 表征,发现 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 作为载体能够在一定程度上降低催化剂的积炭量,增强在高温条件下催化剂的抗烧结能力。

参考文献:

[1] a. Aguiar P, Lapenia Rey N, Chadwick D, *et al.* Improving catalyst structures and reactor configurations for autothermal reaction systems; application to solid oxide fuel cells [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, **56**:651-658.

b. Zhang A, Ding T, Liu Y, Shi C. Synergistic effect of CO₂ reforming of methane over a combined system of dielectric-barrier discharge plasma and Cu-Ni/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2011, **25** (1): 11-16.

- [2] Yu Chang-lin, Hu Jiu-biao, Weng Wei-zheng, *et al.* Preparation of Co/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ catalysts and their catalytic performance in methane partial oxidation to produce synthesis gas [J]. *Journal of Fuel Chemistry And Technology*, 2012, **40**(4):418-423.
- [3] Prashant Kumar, Yanping Sun, Raphael O Idem. Comparative study of Ni-based mixed oxide catalyst for carbon dioxide reforming of methane [J]. *Energy & Fuels*, 2008, **22**:3575-3582.
- [4] Potdar H S, Roh H S, Jun K W. Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-Ce-ZrO₂ catalysts [J]. *Catal Lett*, 2002, **84** (1/2):95-100.
- [5] Gao J, Hou Z Y, Guo J Z, *et al.* Catalytic conversion of methane and CO₂ to synthesis gas over a La₂O₃-modified SiO₂ supported Ni catalyst in fluidized-bed reactor [J]. *Catalysis Today*, 2008, **131**:278-284
- [6] Jiang peng-bo (姜蓬勃), Shang yong-chen (商永臣), Shi ke (史克). *et al.* 甲烷在稀土助剂修饰的 Ni/Al₂O₃ 催化剂上的解离 [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2002, **16**(6):423-427.
- [7] Liu Xin-mei, Wu Shao-liang, Yan Zi-feng. 铈锆固溶体的合成及其在 CH₄ 和 CO 催化燃烧反应中的应用 [J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)* (分子催化), 2010, **24**(4):344-350.
- [8] Rezaei M, Alavi S M, Sahebdehfar S, *et al.* Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal catalysts [J]. *Applied Catalysis B*, 2008, **77**:

- 346-354.
- [9] Horváth A, Stefler G, Geszti O, *et al.* Methane dry reforming with CO₂ on CeZr-oxide supported Ni, NiRh and NiCo catalysts prepared by sol-gel technique: Relationship between activity and coke formation[J]. *Catalysis Today*, 2011, **169**: 102-111.
- [10] Liu bing(刘冰), Li wen-zhao(李文钊), Xu heng-yong(徐恒泳). Pt/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂在含硫合成气中催化水煤气变换反应活性[J]. *Chinese Journal of Catalysis*(催化学报), 2010, **31**(10):1247-1252.
- [11] Xu S, Wang X. Highly active and coking resistant Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst for partial oxidation of methane. *Fuel*, 2005, **84**(5):563-567.
- [12] Ocampo F, Roger A C, Louis B. CO₂ methanation over Ni-Ceria-Zirconia catalysts: effect of preparation and operating conditions [J]. *Appl Catal A*, 2009, **369**: 90-96.
- [13] Nedyalkova R, Niznansky D, Roger A C. Iron-ceria-zirconia fluorite catalysts for methane selective oxidation to formaldehyde[J]. *Catal Commun*, 2009, **10**:1875-1880.
- [14] Ambroise E, Courson C, Kiennemann A, *et al.* On-board hydrogen production through catalytic exhaust-gas reforming of isooctane: efficiency of mixed Ce₂Zr_{1.5}Me_{0.5}O₈(Me = Co, Rh or Co-noble metal) [J]. *Topic Catal*, 2009, **52**: 2101-2107.
- [15] Liu Xin-mei(刘欣梅), Wu Shao-liang(吴韶亮), Yan Zi-feng(阎子峰). 铈锆固溶体的合成及其在 CH₄ 和 CO 催化燃烧反应中的应用[J]. *Journal of Molecular Catalysis (China)*(分子催化), 2010, **24**(4):344-350.
- [16] Fornasiero P, Dimonte R, Rao G R, *et al.* Rh-loaded CeO₂-ZrO₂ solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties[J]. *J Catal*, 1995, **151**(1):168-177.
- [17] Montoya J A, Romero-Pascual E, Gimón C, *et al.* Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel[J]. *Catal Today*, 2000, **63**(1):71-85.
- [18] Petar Djinovic, Ilja Gasan Osojnik Crniveca, Bostjan Erjavec, *et al.* Influence of active metal loading and oxygen mobility on coke-free dry reforming of Ni-Co bimetallic catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, **125**:259-270.
- [19] Roh H S, Potdar H S, Jun K W. Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni-CeO₂, Ni-ZrO₂ and Ni-Ce-ZrO₂ catalysts[J]. *Catal Today*, 2004, **93/95**:39-44.

The Preparation and Performance of Ni-La/Ce_xZr_{1-x}O₂ Catalysts for Coupled Methane Partial Oxidation/CH₄-CO₂ Reforming to Syngas

SHI Shao-fei^{1,2}, WANG Yu-qi^{1,2*}, MA Jin-cheng^{1,2}, ZHENG Lan^{1,2},
YAO Rui-qing^{1,2}, ZHOU Li-fa²

(1. School of chemical engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Shaanxi provincial institute of energy resources & chemical engineering, Xi'an 710069, China)

Abstract: Ce_xZr_{1-x}O₂ supports were prepared by coprecipitation method. 10% Ni-3% La catalysts supported on Ce_xZr_{1-x}O₂ were produced by an fractional wetness impregnation method and applied in syngas production, using coupled methane partial oxidation and CH₄/CO₂ reforming. The series of 10% Ni-3% La/Ce_xZr_{1-x}O₂(x=0、0.16、0.5、0.75、1) catalysts were characterized by X-ray diffraction, H₂ temperature-programmed reduction, scanning electron microscope etc. Experimental results show that Ce/Zr solid solution can improve the dispersion of active components on catalyst surface, reduce the NiO crystalline size from 26.5 nm to 13.5 nm. Moreover, it can strengthen the interaction between active metal and supports, boost the thermal stability of the catalysts. The conversion, selectivity and stability of the catalysts were enhanced with the increase of Ce/Zr ratio as follows, Ni La/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂>Ni La/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂>Ni La/Ce_{0.16}Zr_{0.84}O₂.

Key words: Ce/Zr solid solution; methane partial oxidation; CO₂ reforming of methane; Ni-La catalyst; catalytic performance