

文章编号: 0253-2409(2012)04-0418-06

## Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 催化剂的制备及甲烷部分氧化制合成气

余长林<sup>1</sup>, 胡久彪<sup>1</sup>, 翁维正<sup>2</sup>, 周晓春<sup>1</sup>, 陈喜蓉<sup>1</sup>

(1. 江西理工大学 冶金与化学工程学院, 江西 赣州 341000; 2. 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 利用共沉淀法制备了具有介孔结构的 Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 固溶体载体, 然后浸渍不同质量分数(10%、20%、30%) 的活性组分钴, 制备了系列 Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 催化剂。利用 N<sub>2</sub> 物理吸附(BET)、X 射线粉末衍射(XRD)、H<sub>2</sub>-程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、程序升温氧化(TPO)和热重(TG)等手段对制备和反应后的催化剂进行了表征, 研究了它们对甲烷部分氧化制合成气反应的催化性能。研究表明, 铈锆固溶体负载的钴比较容易被还原, 该系列催化剂具有较高的活性和对 H<sub>2</sub> 及 CO 的选择性, 且随 Co 含量的增加, 催化剂的活性和对 H<sub>2</sub> 和 CO 的选择性得到提高的同时, 也增强了催化剂的抗积炭性能。

**关键词:** Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> 固溶体; 钴; 甲烷部分氧化; 合成气

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

## Preparation of Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts and their catalytic performance in methane partial oxidation to produce synthesis gas

YU Chang-lin<sup>1</sup>, HU Jiu-biao<sup>1</sup>, WENG Wei-zheng<sup>2</sup>, ZHOU Xiao-chun<sup>1</sup>, CHEN Xi-rong<sup>1</sup>

(1. School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

**Abstract:** Porous Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> solid solution support was first prepared by a co-precipitation method. Then, different concentrations of Co (10%, 20%, and 30%) were loaded over Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> by impregnation process. The fresh catalysts were characterized by some physicochemical characterizations such as N<sub>2</sub> physical adsorption (BET), X-ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction of hydrogen (H<sub>2</sub>-TPR), scanning electron microscopy (SEM), and transmission electron microscopy (TEM). The amount of deposited carbon over used catalysts was analyzed by temperature-programmed oxidation of oxygen (O<sub>2</sub>-TPO) and thermogravimetry (TG). The catalytic performance of these Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts was evaluated by methane partial oxidation to produce synthesis gas. The results show that cobalt oxide is easy to be reduced to metal cobalt over Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. This series of Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> catalysts show high activity and selectivity to H<sub>2</sub> and CO. It was found that loading high concentration of Co could benefit the increase in catalytic activity and ability to resist the coke.

**Key words:** porous Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub> solid solution; cobalt; methane partial oxidation; syngas

中国具有丰富的天然气资源, 提高天然气的经济利用价值引起研究者的极大重视<sup>[1-3]</sup>。甲烷部分氧化(POM)制合成气反应为较温和的放热反应, 生成的合成气 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比约为 2, 可直接用于甲醇和费托(F-T)合成, 是甲烷利用的重要途径之一<sup>[4-7]</sup>。甲烷部分氧化使用的催化剂活性组分主要为 Ni、Co 和贵金属(Ru<sup>[8]</sup>、Rh<sup>[9]</sup>、Pt<sup>[10]</sup>等)。贵金属催化剂活性高, 但失活严重, 且价格高, 在商业运用中较少。Ni 基催化剂具有价格优势和活性高的优

点, 但在高温下易发生积炭、烧结、活性组分流失, 从而导致失活现象严重; 与 Ni 基相比, Co 基催化剂的 POM 反应活性较差, 而且 Co 基催化剂更倾向于将甲烷完全氧化, 导致 H<sub>2</sub> 和 CO 选择性下降, 但 Co 的熔点较高, 具有在高温下抗活性组分流失的优势<sup>[11]</sup>。因此提高 Co 基催化剂的活性和选择性非常重要。对于负载型 Co 基催化剂容易导致烷烃的完全氧化<sup>[12, 13]</sup>的问题, 可以通过添加能够促进钴氧化物物种还原的元素作为助剂提高 Co 催化剂在 POM 反

收稿日期: 2011-10-26; 修回日期: 2011-12-21。

基金项目: 国家自然科学基金(21067004); 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室开放基金(200906); 江西省自然科学基金(2010-GZH0048); 江西省教育厅科技项目(GJJ12344)。

联系作者: 余长林(1974-), 湖南炎陵人, 男, 博士后, 副教授, 主要从事纳米催化新材料研究, Tel: 0797-8312334; E-mail: yuchanglinjx@163.com。

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版(<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)。

应中的活性和选择性<sup>[14]</sup>。此外,Co基催化剂对甲烷部分氧化的性能还与载体的种类及载体和活性组分之间的相互作用有着密切的关系。目前,已研究的Co基催化剂的载体主要为 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>等。以CeO<sub>2</sub>为基础的材料具有特殊的物理和化学性质,在催化领域中常作为催化剂的载体和助剂使用。Noronha等<sup>[15]</sup>认为CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>作为载体能够改善表面氧的转移,使表面的积炭与氧充分接触,使金属表面更易消除积炭。

实验首先采用共沉淀法制备了具有介孔结构的Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>固溶体,然后以其作为载体,研究了负载不同含量的Co对甲烷部分氧化制合成气的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

首先利用共沉淀法制备孔结构的Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>固溶体载体。其基本步骤为,将化学计量的硝酸亚铈(Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O)和硝酸锆(Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)溶解于一定量的去离子水中。同时取一定量的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮(PVP)溶解在另一去离子水中,搅拌3h后,将两溶液混合,继续用磁力搅拌器搅拌1h。然后以氨水做沉淀剂,在磁力搅拌的同时,逐滴滴加氨水进行沉淀,调节混合液pH值至11.0后,在80℃恒温水浴中回流24h,对所得产物进行抽滤、洗涤、120℃干燥10h后,置于马弗炉中进行焙烧。焙烧时升温速率为5℃/min,焙烧温度为700℃,时间为4h,得到铈锆固溶体。

采用等体积浸渍法制备Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>催化剂。称取计量的Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解于一定的去离子水中制得硝酸钴溶液。将制备的铈锆固溶体浸渍在上述硝酸钴溶液中,室温搅拌24h,在100℃下干燥24h后于700℃下焙烧4h,得到Co/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>催化剂。浸渍钴的质量分数分别为10%、20%和30%。

### 1.2 催化性能评价

使用天津先权公司生产的WFSM-3060型催化剂评价装置对催化剂进行甲烷部分氧化的性能测试。甲烷部分氧化反应在连续流动石英反应管中进行,石英反应管外径8mm,内径6mm,催化剂装载量为0.15g。反应原料气CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>体积比为2:1,总空速为9000h<sup>-1</sup>。反应前催化剂进行还原,以20℃/min的速率从室温升至750℃,在升温的同时通纯氢,纯氢流量为11.28mL/min,在此温度下还原1h,然后切换为高纯氮气对系统进行吹扫,氮气流量为30mL/min,待反应系统的氢气吹扫干净后,通反应气体。反应10min后进行取样分

析,整个反应时间为3h。反应的尾气组成由六通阀联接配有热导检测器的GC2060型气相色谱仪在线采集数据,色谱柱为碳分子筛填充柱。反应尾气中H<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>利用热导池进行分析。CH<sub>4</sub>的转化率计算公式为:

$$x(\text{CH}_4) = \frac{S_{\text{CO}} \times F_{\text{CO}} + S_{\text{CO}_2} \times F_{\text{CO}_2}}{S_{\text{CO}} \times F_{\text{CO}} + S_{\text{CO}_2} \times F_{\text{CO}_2} + S_{\text{CH}_4} \times F_{\text{CH}_4}} \times 100\%;$$

H<sub>2</sub>的选择性计算公式为:

$$s(\text{H}_2) = \frac{S_{\text{H}_2} \times F_{\text{H}_2}}{(S_{\text{CO}} \times F_{\text{CO}} + S_{\text{CO}_2} \times F_{\text{CO}_2}) \times 2} \times 100\%;$$

CO的选择性计算公式为:

$$s(\text{CO}) = \frac{S_{\text{CO}} \times F_{\text{CO}}}{S_{\text{CO}} \times F_{\text{CO}} + S_{\text{CO}_2} \times F_{\text{CO}_2}} \times 100\%。$$

中S表色谱峰面积,F表示摩尔校正因子。

### 1.3 催化剂的表征

N<sub>2</sub>物理吸附。样品比表面积的测定在北京金埃谱科技有限公司生产的V-Sorb 2800P比表面积分析仪上进行。将样品在200℃下脱气处理3h后,以N<sub>2</sub>为吸附质于77K恒温吸附。比表面积由N<sub>2</sub>吸附等温线结合BET方程求得。

H<sub>2</sub>-TPR测试。在天津先权公司生产的TP-5080化学吸附仪进行氢气程序升温还原(TPR)测试。催化剂样品装载量为50mg,首先升温至300℃,用高纯氮吹扫0.5h,吹掉催化剂表面物理吸附的杂质,然后降至室温,切换流量为30mL/min的氮氢混合气(氢气的体积分数为10%)。待基线平稳后,开始程序升温还原,升温速率为10℃/min。

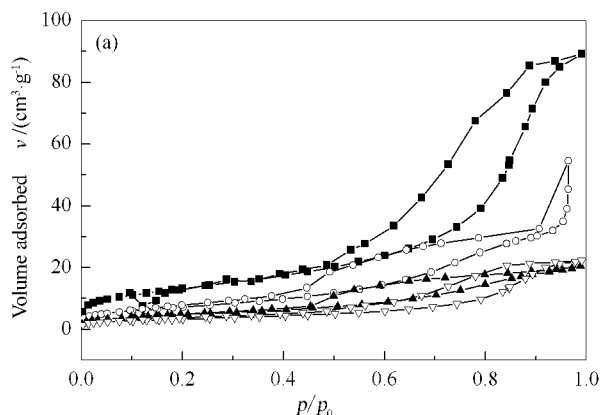
O<sub>2</sub>-TPO测试。取反应后的催化剂50mg,先用氮气于300℃吹扫0.5h,然后降至室温,切换流量为30mL/min的氮氧混合气(氧气的体积分数为10%)。待基线平稳后,开始程序升温氧化,升温速率为10℃/min。炭氧化生成的CO<sub>2</sub>同时用质谱(Agilent 6890N-5973i)确定。

TG测试。热重分析在Diamond TG/DTA 6000热重分析仪(美国PE)上进行。取反应后的催化剂45mg。测试气氛为空气,升温速率为10℃/min。

样品的X射线粉末衍射(XRD)分析在Bruker D8型X射线衍射仪(Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0.154178\text{ nm}$ )上进行,10°~80°扫描,管电压30kV,管电流15mA。用荷兰飞利浦XL30型扫描电子显微镜(SEM)观察样品的整体形貌。TEM在JEOL JEM-2000EX透射电子显微镜上测得,加速电压120kV。还原后的催化剂进行研磨后,置于无水乙醇中在超声波中进行分散,然后放置于铜网中干燥后,进行测试。

## 2 结果与讨论

**2.1 N<sub>2</sub>物理吸附分析** 利用 N<sub>2</sub>物理吸附对所制备的催化剂进行孔结构和比表面积的特征。图1给出 N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线及从脱附等温线按 BJH 法计算的孔径分布图。表1则列出了由 N<sub>2</sub>物理吸附测得 SBA-15 负载不同组分后的 BET 表面积、孔体积和孔径大小数据。从图1中可以看出,虽然 Co/CeZrO<sub>2</sub>样品体经过 700 °C 的高温焙烧,它们的 N<sub>2</sub>吸



附-脱附等温线表现出 Langmuir IV 型特征吸附曲线,为介孔固体的特征吸附曲线。孔结构的产生是由于 CeZrO<sub>2</sub>固溶体前驱体中的表面活性剂聚乙烯吡咯烷酮被燃烧脱除所形成。从图1和表1可以看出,负载钴后,催化剂的比表面积和孔体积都有所下降,且随 Co 含量的增加,催化剂的比表面积和孔体积都持续下降,平均孔径也减小,这是由于 CeZrO<sub>2</sub>固溶体中孔道内部被负载的 Co 所占据。

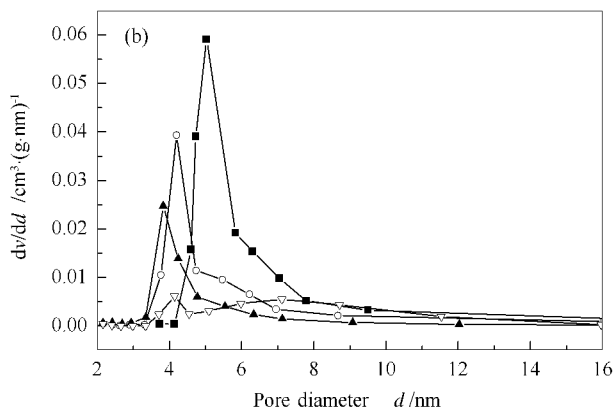


图1 N<sub>2</sub>吸附-脱附等温线及从脱附等温线计算的孔径分布

Figure 1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms (a) and pore size distributions derived from desorption branches of N<sub>2</sub> sorption isotherms (b) of support and catalysts

■: CeZrO<sub>2</sub>; ○: Co(10%) CeZrO<sub>2</sub>; ▲: Co(20%) CeZrO<sub>2</sub>; ▽: Co(30%) CeZrO<sub>2</sub>

表1 不同样品的 N<sub>2</sub>物理吸附性质

Table 1 Textural property of samples by N<sub>2</sub> adsorption

| Catalyst                   | Surface area <sup>a</sup><br>A/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Pore volume <sup>b</sup><br>v/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> ) | Average pore diameter <sup>c</sup><br>d/nm |
|----------------------------|---|---|--|
| CeZrO <sub>2</sub>         | 50.23   | 0.23  | 14.54                                      |
| Co(10%)/CeZrO <sub>2</sub> | 26.16   | 0.18  | 13.25                                      |
| Co(20%)/CeZrO <sub>2</sub> | 17.23   | 0.035   | 5.62                                       |
| Co(30%)/CeZrO <sub>2</sub> | 11.95   | 0.032   | 6.84                                       |

notes: <sup>a</sup>calculated from the linear portion of the BET plot;  
<sup>b</sup>calculated by means of total amount of adsorbed gas at  $p/p_0 = 0.98$ ;  
<sup>c</sup>determined by BJH method from desorption isotherms

**2.2 XRD 分析** 图2为各样品的 XRD 谱图,为了比较,同时提供了未负载钴的 CeZrO<sub>2</sub>和 CeO<sub>2</sub>的 XRD 谱。由图2可知,纯 CeO<sub>2</sub>在(111)、(200)、(220)和(311)晶面出现强而宽的衍射峰,表明 CeO<sub>2</sub>以面心立方萤石结构存在。在 CeZrO<sub>2</sub>和 Co/CeZrO<sub>2</sub>样品中都出现类似 CeO<sub>2</sub>的(111)、(200)、(220)和(311)晶面衍射峰。但是在 CeZrO<sub>2</sub>、Co(10%)/CeZrO<sub>2</sub>、Co(20%)/CeZrO<sub>2</sub>和 Co(30%)/CeZrO<sub>2</sub>的(111)晶面所对应的衍射角 2θ 分别是 29.7°、29.6°、29.8°和 29.2°,比纯 CeO<sub>2</sub>的 2θ 角

28.7°大。这说明在 CeZrO<sub>2</sub>中 Zr<sup>4+</sup>已经掺杂到 CeO<sub>2</sub>晶格中,引起晶型收缩,使晶格参数变小,晶胞体积减小且出现结构缺陷,形成了良好的固溶体。

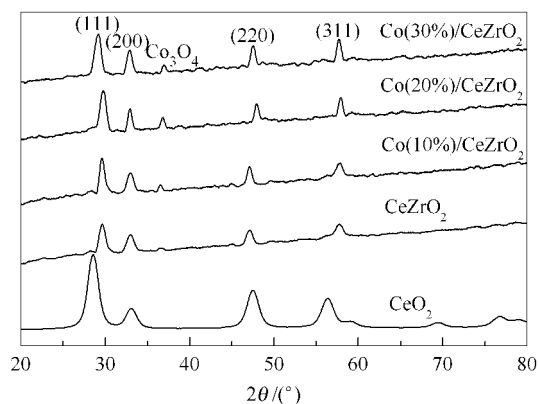


图2 样品的 XRD 谱图

Figure 2 XRD patterns of the samples

从图2中还可以看出,在 Co/CeZrO<sub>2</sub>的谱图中出现了微弱的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>衍射峰,衍射角分别为 32.9°、33.4°和 33.6°,表明 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>主要以六方密堆积的立方尖晶石结构分散存在 CeZrO<sub>2</sub>。

**2.3 TPR 分析** 图3为各催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图。由图3可见,载体 CeZrO<sub>2</sub>在 570 °C 左右有一个弱还

原峰,这主要是由于 CeZrO<sub>2</sub> 固溶体中的 Ce<sup>4+</sup> 被部分还原成 Ce<sup>3+</sup> 的耗氢所引起。负载活性组分 Co 后的催化剂均在更低的温度区间出现还原峰。Co (10%) /CeZrO<sub>2</sub> 在 170 ~ 255 °C 和 255 ~ 440 °C、Co (20%) /CeZrO<sub>2</sub> 在 162 ~ 245 °C 和 245 ~ 460 °C、Co (30%) /CeZrO<sub>2</sub> 在 150 ~ 260 °C 和 260 ~ 420 °C 各有一个耗氢峰。三个样品的还原峰均可以通过高斯拟合出两个还原峰,一个对应于低温还原峰,另一个对应于高温还原峰。低温还原峰归为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 被 H<sub>2</sub> 还原成 CoO 的耗氢峰,高温还原峰由 CoO 还原成 Co 所引起。另外还可以看出,随着负载 Co 含量的增加,催化剂的高温还原峰的峰面积逐渐增大,这是由于钴含量的增加导致耗氢量增大的缘故。在 CeO<sub>2</sub> 中添加的 Zr<sup>4+</sup> 可使 CeO<sub>2</sub> 体相氧空位增多,从而提高了其晶格氧的活动能力,可使 Co 更容易被还原。文献报道中以 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为载体负载 Co 的还原峰的峰温达到 650 °C 左右<sup>[16]</sup>, ZrO<sub>2</sub> 负载 Co 的高温还原峰的峰温达到 540 °C 左右<sup>[17]</sup>,而 CeO<sub>2</sub> 负载 Co 的高温还原峰的峰温达到 500 °C 左右<sup>[18]</sup>。Co 容易被还原

则更有利于甲烷部分氧化制取合成气反应的进行<sup>[14]</sup>。

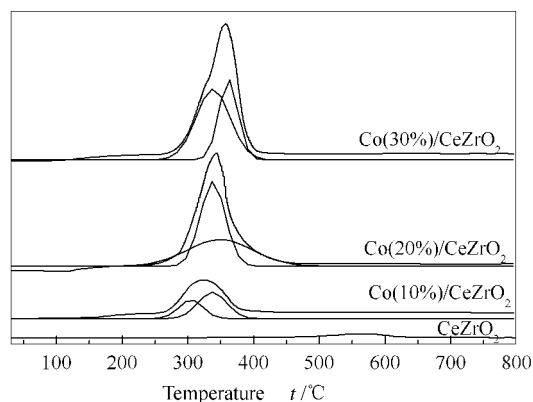


图3 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 谱图

Figure 3 H<sub>2</sub>-TPR profiles of the catalysts

**2.4 SEM 和 TEM 分析** 对典型样品 Co(30%) /CeZrO<sub>2</sub> 进行扫描电镜和透射电镜分析。图 4 为样品的 SEM 和 TEM 照片。从 SEM 照片可以看出,样品由团聚的小颗粒组成,整体形貌呈现出规则状态。TEM 照片则显示,Co(30%) /CeZrO<sub>2</sub> 的一次粒子的粒径在 7 ~ 10 nm。

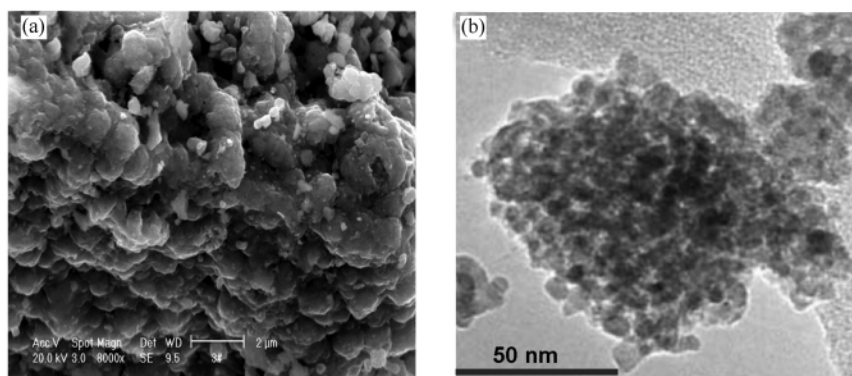


图4 Co(30%) /CeZrO<sub>2</sub> 催化剂的 SEM 和 TEM 照片

Figure 4 SEM (a) and TEM (b) images of the Co(30%) /CeZrO<sub>2</sub> catalyst

**2.5 TPO 和 TG 分析** 利用 TPO 和 TG 对反应后的催化上的积炭进行分析。图 5 为反应后催化剂的 TPO 谱图。由图 5 可以看出,从室温到 800 °C 的温度范围内,反应后的三个催化剂均有低温和高温耗氧峰,低温耗氧峰是由于钴被氧化所引起,高温耗氧峰则是积炭被氧化消耗大量的氧所致。从图 5 还可以看出,随 Co 含量的增加,积炭被氧化的温度逐渐往高温方向移动,且高温耗氧峰的峰面积明显增大,说明在高负载 Co 的催化剂上有更多的积炭生成。

图 6 为反应后 Co(30%) /CeZrO<sub>2</sub> 催化剂的 TG 和 DTG 谱。从图 6 可以看出,在温度达到 200 °C 左

右时,样品开始失重,在 400 °C 以上失重速率加剧。DTG 曲线则表明,失重速率最快发生在 570 °C 左右,表明此温度下炭被燃烧的速率最快,基本和 TPO 的高温峰的峰温对应。在 670 °C 时,失重基本完成。整个失重为 23% 左右,表明该催化上的积炭量的质量分数约为 23%,而在 Co(20%) /CeZrO<sub>2</sub> 和 Co(10%) /CeZrO<sub>2</sub> 上的积炭量的质量分数分别为 19% 和 15%。在高 Co 含量的催化剂上形成较多积炭的可能原因是,高含量的 Co 具有更多的活性中心,进行了更多的甲烷转化反应,因此产生了更多的积炭。

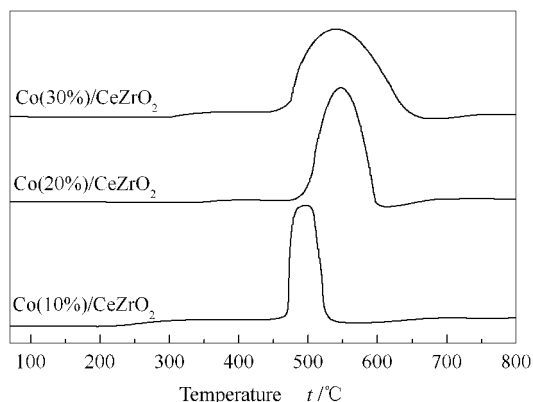


图5 催化剂的TPO谱图

Figure 5 O<sub>2</sub>-TPO profiles of the catalysts

根据热力学计算和大多数实验结果表明,在甲烷部分氧化中,积炭产生的原因主要有两种,一是CH<sub>4</sub>分解反应形成积炭,CH<sub>4</sub>分解反应是催化剂积炭的主要原因;另一种由CO的歧化产生积炭。在反应温度大于700℃时炭的生成以甲烷的裂解为主,裂解生成的碳累积生成积炭。而CO的歧化反应是一个强放热反应,高温不利于该反应的进行,因此,

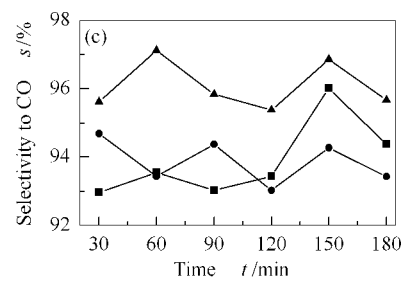
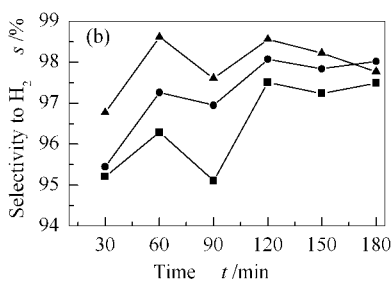
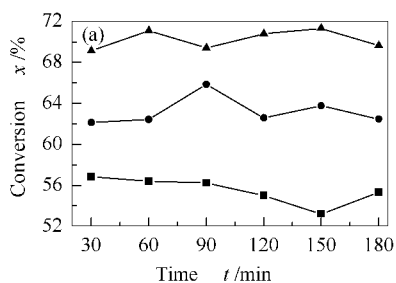


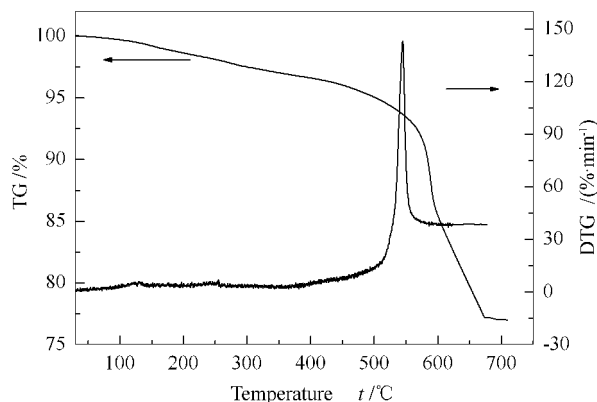
图7 不同催化剂对甲烷部分氧化的性能

Figure 7 Catalytic performance comparison of the catalysts in methane partial oxidation reaction

(a) conversion of methane; (b) selectivity to H<sub>2</sub>; (c) selectivity to CO■: Co(10%)/CeZrO<sub>2</sub>; ●: Co(20%)/CeZrO<sub>2</sub>; ▲: Co(30%)/CeZrO<sub>2</sub>;

从图7可以看出,在负载Co质量分数为10%的催化剂上的甲烷转化率最低,约为56%,而负载Co质量分数分别为20和30%的催化剂上甲烷转化率分别约为61和70%,说明甲烷的转化率随着负载Co质量分数的增加而提高。虽然Co含量的增加引起了比表面积和孔体积的减小,但没有表现出对催化剂活性的负面影响。其可能的原因是高含量的Co可以形成更多的活性中心。此外,在高Co含量的催化剂上形成了更多的积炭,但高含量的Co却表现了更高的活性,说明其具有更强的抗积炭性能。因此,为了获得比较高的甲烷转化率,在固溶体上负载比较高含量的钴是获得比较高的甲烷转化率

在反应温度低于600℃时歧化积炭则远远超过分解积炭。这里甲烷部分氧化的反应温度为750℃,因此,催化剂上的积炭可能主要由甲烷裂解产生。

图6 反应后的Co(30%)/CeZrO<sub>2</sub>催化剂的TG和DTG谱图Figure 6 TG and DTG profiles of the spent Co(30%)/CeZrO<sub>2</sub> catalyst after POM test

2.6 催化性能测试 图7为不同催化剂对甲烷部分氧化的性能。

所必需的。三种催化剂对H<sub>2</sub>和CO的选择性均比较稳定,H<sub>2</sub>的选择性基本维持在97%左右,CO的选择性大约为95%,且H<sub>2</sub>/CO的摩尔比接近2.0,可以直接用于甲醇及F-T合成。

### 3 结论

采用共沉淀法制备了具有孔结构的Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>固溶体。然后以其为载体负载了不同质量分数的Co作为甲烷部分氧化的活性组分。研究表明,铈锆固溶体负载的钴比较容易被还原。该系列催化剂在甲烷部分氧化中具有比较高的活性和选择性,且随Co含量的增加,催化剂的催化活性和选择性均有所提高。

## 参考文献

- [1] 杨爱军,黎先财,李水根,杨沂凤. Mg-Ni/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂上 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>重整反应研究[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(4): 468-472.  
(YANG Ai-jun, LI Xian-cai, LI Shui-gen, YANG Yi-feng. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming to syngas over Mg-Ni/BaTiO<sub>3</sub> catalyst[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(4): 468-472.)
- [2] 赵云莉,吕永康,常丽萍,鲍卫仁. 助剂 MgO、CaO 对甲烷水蒸气重整 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(2): 218-222.  
(ZHAO Yun-li, LV Yong-kang, CHANG Li-ping, BAO Wei-ren. Effects of MgO and CaO on properties of Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for the reforming of methane and steam[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(2): 218-222.)
- [3] 徐军科,任克威,周伟,王晓蕾,李兆静,潘相敏,马建新. 制备方法对甲烷干重整催化剂 Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 结构及性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2009, **37**(4): 474-478.  
(XU Jun-ke, REN Ke-wei, ZHOU Wei, WANG Xiao-lei, LI Zhao-jing, PAN Xiang-min, MA Jian-xin. Influence of preparation method on the properties and catalytic performance of Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for dry reforming of methane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2009, **37**(4): 474-478.)
- [4] WANG M, WENG W, ZHENG H, YI X, HUANG C, WAN H. Oscillations during partial oxidation of methane to synthesis gas over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. J Natural Gas Chem, 2009, **18**(3): 300-305.
- [5] YU C, WENG W, SHU Q, MENG X, ZHANG B, CHEN X, ZHOU X. Additive effects of alkaline-earth metals and nickel on the performance of Co/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in methane catalytic partial oxidation[J]. J Natural Gas Chem, 2011, **20**(2): 135 - 139.
- [6] LIU S, LI W, WANG Y, XU H. Catalytic partial oxidation of methane to syngas in a fixed-bed reactor with an O<sub>2</sub>-distributor: The axial temperature profile and species profile study[J]. Fuel Process Technol, 2008, **89**(12): 1345 -1350.
- [7] 翁维正,罗春容,李建梅,刘颖,林海强,黄传敬,万惠霖. Ir/SiO<sub>2</sub> 上甲烷部分氧化制合成气反应的原位时间分辨红外和原位 Raman 光谱表征[J]. 化学学报, 2004, **62**(18): 1853-1857  
(WENG Wei-zheng, LUO Chun-rong, LI Jian-mei, LIU Ying, LIN Hai-qiang, HUANG Chuan-jing, WAN Hui-lin. In situ time-resolved FTIR and Raman characterizations of the partial oxidation of methane to synthesis gas over Ir/SiO<sub>2</sub> Catalyst[J]. Acta Chimica Sinica, 2004, **62**(18): 1853-1857.)
- [8] 郑好转,王梅柳,华卫琦,翁维正,伊晓东,黄传敬,万惠霖. 焙烧气氛对 Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应性能的影响[J]. 催化学报, 2011, **32**(1): 93-99.  
(ZHENG Hao-zhuan, WANG Mei-liu, HUA Wei-qi, WENG Wei-zheng, YI Xiao-dong, HUANG Chuan-jing, WAN Hui-lin. Effect of calcination atmospheres on the performance of Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for partial oxidation of methane to syngas[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2011, **32**(1): 93-99.)
- [9] 丁石,阳宜洋,王琦,胡蓉蓉,王德峥,程易. Rh 负载的泡沫独石上甲烷部分氧化的基元反应动力学模拟[J]. 高等学校化学工程学报, 2011, **23**(2): 230-235.  
(DING Shi, YANG Yi-yang, WANG Qi, HU Rong-rong, WANG De-zheng, CHENG Yi. Simulation of partial oxidation of methane on the rhodium coated foam monolith based on the elementary kinetics[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2011, **23**(2): 230-235.)
- [10] SANTOS A C S F, DAMYANOVAS, TEIXEIRA G N R, MATTOS L V, NORONH F B, PASSOS F B, BUENO J M C. The effect of ceria content on the performance of Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the partial oxidation of methane[J]. Appl Catal A, 2005, **290**(1/2): 123 - 132.
- [11] 张诺伟,黄传敬,匡飞平,高晓晓,翁维正,万惠霖. Mg 助剂 Co/Mg/HZSM-5 催化剂结构及其催化甲烷部分氧化制合成气性能的影响[J]. 物理化学学报, 2008, **24**(12): 2165-2171.  
(ZHANG Nuo-wei, HUANG Chuan-jing, KUANG Fei-ping, GAO Xiao-xiao, WENG Wei-zheng, WAN Hui-lin. Effect of a Mg promoter on the structure and catalytic performance of a Co/Mg/HZSM-5 catalyst for the partial oxidation of methane to syngas[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2008, **24**(12): 2165-2171.)
- [12] SLAGTERN A, OLSBYE U. Partial oxidation of methane to synthesis gas using La-M-O catalysts[J]. Appl Catal A, 1994, **110**(1): 99-108.
- [13] CHOUDHARY V R, RAJPUT A M, PRABHAKAR B, MAMMAN A S. Partial oxidation of methane to CO and H<sub>2</sub> over nickel and/or cobalt containing ZrO<sub>2</sub>, ThO<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> catalysts[J]. Fuel, 1998, **77**(15): 1803-1807.
- [14] SLAGTERNS Å, SWAAN H M, OLSBYE U, DAH I M, MIRODATOS C. Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts[J]. Catal Today, 1998, **46**(2/3): 107-115.
- [15] NORONHA F B, FENDLEY E C, SOARES R R, ALVAREZ W E, RESASCO D E. Correlation between catalytic activity and support reducibility in the CO<sub>2</sub> reforming of methane over Pt/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. Chem Eng J, 2001, **82**(1/3): 21-31.
- [16] 侯朝鹏,孙霞,王倩,刘斌,吴玉,夏国富,李明丰,聂红,李大东. 氧化铝负载 Co 基 F-T 合成催化剂还原性能[J]. 分子催化, 2011, **25**(3): 238-239.  
(HOU Chao-peng, SUN Xia, WANG Qian, LIU Bin, WU Yu, XIA Guo-fu, LI Ming-feng, NIE Hong, LI Da-dong. Study on reduction property of cobalt based F-T synthesis catalyst supported on alumina[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2011, **25**(3): 238-239.)
- [17] 贾丽涛,李德宝,侯博,孙志强,刘斌,郭金刚,任润厚,孙予罕. 还原-氧化-还原过程对 Co-ZrO<sub>2</sub> 共沉淀催化剂结构及其费托合成反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2010, **38**(6): 710-715.  
(JIA Li-tao, LI De-bao, HOU Bo, SUN Zhi-qiang, LIU Bing, GUO jin-gang, REN Run-hou, SUN Yu-han. Influence of reduction - oxidation - reduction treatment on the structure and catalytic performance of Co-ZrO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch synthesis[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2010, **38**(6): 710-715.)
- [18] 张平,邵建军,唐幸福,申文杰. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> 材料的制备及低温氧化 CO 反应研究[J]. 装甲兵工程学院学报, 2007, **21**(4): 76-78.  
(ZHANG Ping, SHAO Jian-jun, TANG Xing-fu, SHEN Wen-jie. Studies on the preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/CeO<sub>2</sub> materials and their applications on CO oxidation at low-temperature[J]. Journal of Academy of Armored Force Engineering, 2007, **21**(4): 76-78.)