

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20520131151640

UDC _____

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

尿素沉淀法制 $\text{NiM}_x/\text{SiO}_2$ 催化剂在 POM 中的失活与
稳定性研究

$\text{NiM}_x/\text{SiO}_2$ Prepared with Urea Precipitation : An
Investigation on the Deactivation and Stability in Partial
Oxidation of Methane (POM)

王 雅 莉

指导教师姓名: 夏文生 教 授

万惠霖 教 授

专 业 名 称: 物 理 化 学

论文提交日期: 2016 年 9 月

论文答辩时间: 2016 年 9 月

学位授予日期: 2016 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2016 年 9 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

() 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

() 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目录	
摘要.....	I
Abstract.....	II
第一章 绪论	1
1.1 研究甲烷部分氧化制合成气的背景和意义.....	1
1.2 甲烷部分氧化制合成气催化剂研究.....	2
1.3 甲烷部分氧化催化剂失活研究.....	2
1.3.1 催化剂中毒失活.....	2
1.3.2 催化剂的烧结和热失活.....	4
1.3.2.1 催化剂烧结失活.....	4
1.3.2.2 催化剂热失活.....	6
1.3.3 催化剂积炭失活.....	7
1.3.3.1 甲烷部分氧化 Ni 基催化剂积炭研究.....	7
1.3.3.2 甲烷部分氧化 Ni 基催化剂抗积炭研究进展.....	8
1.4 本论文的研究构想与主要工作.....	10
参考文献.....	11
第二章 实验部分	18
2.1 主要试剂及规格.....	18
2.2 催化剂的制备.....	19
2.3 催化剂反应性能评价和计算方法.....	19
2.3.1 催化剂反应性能评价.....	19
2.3.2 气体组分的分析计算方法.....	20
2.4 催化剂表征.....	21
2.4.1 X-射线粉末衍射表征 (XRD)	21
2.4.2 N ₂ 吸脱附表征 (BET)	22
2.4.3 透射电镜表征 (TEM)	22

2.4.4	程序升温还原反应 (H ₂ -TPR)	23
2.4.5	X 射线光电子能谱表征 (XPS)	23
2.4.6	元素分析 (EL)	24
	参考文献	24
第三章 SiO₂ 负载贵金属添加修饰的 Ni 基双金属催化剂上甲烷部分氧化反应性能及稳定性		
		25
3.1	不同贵金属添加对 Ni/SiO ₂ 催化剂甲烷部分氧化反应性能的影响	25
3.1.1	9NiM _{0.01} /SiO ₂ (M=Pt, Pd, Au, Ag) 催化剂的甲烷部分氧化反应稳定性及抗积炭性能	26
3.1.2	9NiM _{0.01} /SiO ₂ (M=Pt, Pd, Au, Ag) 催化剂的理化性质表征	29
3.2	9NiAu _x /SiO ₂ 催化剂的理化性质表征	31
3.2.1	BET 结果	31
3.2.2	XRD 表征结果	31
3.2.3	TEM 表征结果	33
3.2.4	H ₂ -TPR 表征结果	34
3.2.5	XPS 表征结果	35
3.3	9NiAu _x /SiO ₂ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应性能	36
3.3.1	9NiAu _x /SiO ₂ 催化剂上 POM 反应催化性能	36
3.3.2	9NiAu _x /SiO ₂ 催化剂上 POM 反应稳定性	37
3.4	反应后催化剂表征	39
3.4.1	反应后 XRD 和 TEM 表征	39
3.4.2	元素分析表征结果	42
3.5	本章小结	43
	参考文献	43
第四章 SiO₂ 负载过渡金属添加修饰的 Ni 基双金属催化剂上甲烷部分氧化反应性能及稳定性		
		46
4.1	不同过渡金属添加对 Ni/SiO ₂ 催化剂甲烷部分氧化反应性能的影响	46

4.1.1	9NiM _{0.01} /SiO ₂ (M=Mn, Cr, Zr, Fe, W, Zn, Cu, Co)催化剂的甲烷部分氧化反应稳定性及抗积炭性能.....	46
4.1.2	9NiM _{0.01} /SiO ₂ (M=Mn, Cr, Zr, Fe, W, Zn, Cu, Co)催化剂的理化性质表征.....	50
4.2	9NiW _x /SiO ₂ 催化剂的理化性质表征.....	52
4.2.1	BET 结果.....	52
4.2.2	XRD 表征结果.....	53
4.2.3	TEM 表征.....	54
4.2.4	H ₂ -TPR 表征.....	56
4.2.5	XPS 表征.....	56
4.3	9NiW _x /SiO ₂ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应性能.....	57
4.3.1	9NiW _x /SiO ₂ 催化剂上的 POM 反应催化性能.....	58
4.3.2	9NiW _x /SiO ₂ 催化剂上 POM 反应稳定性.....	59
4.4	反应后催化剂表征.....	61
4.4.1	反应后 XRD 和 TEM 表征.....	61
4.4.2	元素分析表征.....	64
4.5	本章小结.....	65
	参考文献.....	66
	附录：硕士期间发表论文目录.....	68
	致谢.....	69

Content

Abstract in Chinese	I
Abstract in English	II
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Research Background and Significance of POM	1
1.2 Catalysts on Partial Oxidation of Methane	2
1.3 Deactivation of Catalysts on Partial Oxidation of Methane	2
1.3.1 Poisoning Deactivation.....	2
1.3.2 Sintering and Heat Deactivation.....	4
1.3.2.1 Sintering Deactivation.....	4
1.3.2.2 Heat Deactivation.....	6
1.3.3 Carbon Deposition Deactivation.....	7
1.3.3.1 Deposition Research of Ni-based Catalysts on Partial Oxidation of Methane.....	7
1.3.3.2 Anti-coking Research of Ni-based Catalysts on Partial Oxidation of Methane.....	8
1.4 Concept and Purpose of the Thesis	10
References	11
Chapter 2 Experiment Section	18
2.1 Materials and Reagents	18
2.2 Preparation of Catalysts	19
2.3 Catalytic Performance and Data Processing method	19
2.3.1 Catalytic Performance.....	19
2.3.2 Data Processing method.....	20
2.4 Characterization of Catalysts	21
2.4.1 X-ray Powder Diffraction (XRD)	21
2.4.2 N ₂ Adsorption and Desorption Characterization (BET)	22
2.4.3 Transmission Electron Microscopy Characterization (TEM)	22

2.4.4	H ₂ Temperature-programmed Reduction (H ₂ -TPR)	23
2.4.5	X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)	23
2.4.6	Element Analysis (EL)	24
References		24

Chapter 3 POM Reaction Performance and Stability of

9NiM_{0.01}/SiO₂ Catalysts (M=Pt, Pd, Au, Ag)		25
3.1 POM Reaction Performance of 9NiM_{0.01}/SiO₂ Catalysts		25
3.1.1	POM Reaction Performance of 9NiM _{0.01} /SiO ₂ Catalysts.....	26
3.1.2	Physical and Chemical Properties Characterization of 9NiM _{0.01} /SiO ₂	29
3.2 Physical and Chemical Properties Characterization of 9NiAu_x/SiO₂		31
3.2.1	BET Results.....	31
3.2.2	XRD Characterization.....	31
3.2.3	TEM Characterization.....	33
3.2.4	H ₂ -TPR Characterization.....	34
3.2.5	XPS Characterization.....	35
3.3 POM Reaction Performance and Stability of 9NiAu_x/SiO₂ Catalysts		36
3.3.1	POM Reaction Performance of 9NiAu _x /SiO ₂ Catalysts.....	36
3.3.2	POM Reaction Stability of 9NiAu _x /SiO ₂ Catalysts.....	37
3.4 Characterization of used Catalysts		39
3.4.1	XRD Characterization and TEM Characterization.....	39
3.4.2	EL Characterization.....	42
3.5 Conclusions		43
References		43

Chapter 4 POM Reaction Performance and Stability of

9NiM_{0.01}/SiO₂ Catalysts (M=W, Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Zr, Zn)		46
4.1 POM Reaction Performance of 9NiM_{0.01}/SiO₂ Catalysts		46
4.1.1	POM Reaction Stability of 9NiM _{0.01} /SiO ₂ (M=Mn, Cr, Zr, Fe, W, Zn, Cu, Co) Catalysts.....	46

4.1.2 Physical and Chemical Properties Characterization of $9\text{NiM}_{0.01}/\text{SiO}_2$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Zr}, \text{Fe}, \text{W}, \text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}$).....	50
4.2 Physical and Chemical Properties Characterization of $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$.....	52
4.2.1 BET Results.....	52
4.2.2 XRD Characterization.....	53
4.2.3 TEM Characterization.....	54
4.2.4 H_2 -TPR Characterization.....	56
4.2.5 XPS Characterization.....	56
4.3 POM Reaction Performance and Stability of $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts.....	57
4.3.1 POM Reaction Performance of $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts.....	58
4.3.2 POM Reaction Stability of $9\text{NiW}_x/\text{SiO}_2$ Catalysts.....	59
4.4 Characterization of used Catalysts.....	61
4.4.1 XRD and TEM Characterization.....	61
4.4.2 EL Characterization.....	64
4.5 Conclusions.....	65
References.....	66
List of Publications.....	68
Acknowledgements.....	69

摘要

甲烷部分氧化 (POM) 制合成气是甲烷转化的有效途径, Ni 基催化剂因价格便宜、反应活性高 (反应活性与贵金属相当) 成为甲烷部分氧化反应中应用最广泛的催化剂。但 Ni 基催化剂常因烧结、积炭而失活, 尤以负载型 Ni/SiO₂ 催化剂为甚。因此, 解决催化剂的失活问题, 提高催化剂的抗积炭抗烧结性能, 是提高甲烷部分氧化催化剂反应活性和稳定性的关键。

本工作以贵金属、其它过渡金属氧化物添加为出发点, 采用尿素沉淀法制备了一系列 NiM_x/SiO₂ 催化剂, 结合 XRD、TEM、XPS、H₂-TPR 等表征手段, 考察了不同催化剂上甲烷部分氧化反应性能与催化剂理化性质之间的关系, 并探究了影响催化剂反应性能与抗积炭性能的因素。其主要研究结果如下:

(1) 贵金属 (Pt、Au、Ag、Pd) 修饰的 Ni/SiO₂ 催化剂: Ag、Pd 修饰催化剂在 POM 中失活的主要原因是活性组分 Ni 被氧化成 NiO, 而 Pt、Au 修饰催化剂失活的原因则是表面积炭, 且其抗积炭能力与活性组分的粒径大小密切相关。对 NiAu_x/SiO₂ 催化剂的系统研究表明, 适量 Au 的引入, 可以减小活性组分 Ni 的粒径, 提高催化剂的抗团聚、抗积炭能力, 改善催化剂在 POM 反应中稳定性。Ni、Au 间不存在电子相互作用, Au 主要起稀释、隔离活性组分 Ni 的作用。

(2) 过渡金属 (M=W、Cr、Cu、Co、Fe、Mn、Zr、Zn) 修饰的 Ni/SiO₂ 催化剂: Mn 修饰 Ni 基催化剂失活的主要原因是活性组分易被氧化; Cr、Fe 等修饰催化剂的反应稳定性与其抗积炭能力有关。金属 Ni-载体作用较弱时, Ni 颗粒易在 POM 中发生团聚而产生积炭。W 修饰催化剂在反应中具有较高的抗团聚、抗积炭能力, 其原因为适量 W 引入形成的 Ni₁₇W₃ 合金增强了载体与 Ni 间的相互作用, 减小了 Ni 的粒径, 改善了 Ni 在载体上的分散性, 且反应中形成的 WC_x 物相具有一定的消积炭作用。

(3) 通过比较研究 M (Zr、Zn、Co、W) 修饰的 Ni/SiO₂ 催化剂上的 POM 反应性能、积炭含量与金属亲氧能力之间的关系, 我们初步发现, 添加具有适中亲氧能力的金属有利于提高催化剂的抗积炭能力和 POM 反应稳定性, 金属亲氧能力过高或过低均不利于反应的稳定进行。

关键词: 甲烷部分氧化; Ni/SiO₂; 掺杂; 失活; 稳定性

Abstract

Partial oxidation of methane (POM) into syngas is an important approach to the utilization of methane. Ni as an active component of the catalysts for POM has attracted enormous attention due to its high activity, along with its low price when compared with noble metals. However, Ni-based catalysts may be deactivated as a result of sintering and carbon deposition on them, especially for Ni/SiO₂ catalysts. So improving the anti-coking and anti-sintering ability is the key to enhance the catalytic performance and stability in POM.

In this work, a series of NiM_x/SiO₂ (M: noble or transition metals) catalysts was prepared with urea precipitation method by adding small amount of metal precursors salt. In order to explore the relationship between catalytic performance for POM and the physical-chemical properties of NiM_x/SiO₂ catalysts, especially for the anti-coking ability of the catalysts, some techniques such as BET, XRD, TEM, XPS and H₂-TPR were used to characterize the catalysts. The main results obtained are summarized as follows,

(1) Noble metal (M = Pt, Au, Ag, Pd)-doped NiM_x/SiO₂ catalysts: the oxidation of Ni to NiO is the main reason of deactivation for 9NiM_{0.01}/SiO₂(M=Pd, Ag) catalyst; and the ability of resistant to carbon deposition for 9NiM_{0.01}/SiO₂ (M=Pt, Au)catalyst is closely related to the particle size of Ni. For 9NiAu_x/SiO₂ (x=0.01-0.10) catalysts, we find that the adding of Au is in favor of the decreasing of the Ni particle size, which improves the ability of resistance to sintering and carbon deposition, and enhances the catalytic performance and stability for POM. The characterization results shows that Au and Ni are existed in the form of elementary substance through POM, and there is no electronic interaction between Ni and Au.

(2) Transition metal(M = W, Cr, Cu, Co, Fe, Mn, Zr, Zn)-doped NiM_x/SiO₂ catalysts: the change of Ni chemical state is the main reason of deactivation for 9NiMn_{0.01}/SiO₂ catalyst. For 9NiM_{0.01}/SiO₂ (M = Cr, Fe and so on) catalysts, the reaction stability for POM was associated with the capacity of anti-coking. we also find that the Ni particle was easier to aggregate and produce deposited carbon when

the interaction between Ni and SiO₂ is weaker. For 9NiW_x/SiO₂ catalysts, It was found that they show good catalytic performance as well as higher stability in POM. The reasons are as follows: Ni was alloyed with W in forms of Ni₁₇W₃ alloy as W added, which strengthens the interaction between Ni and silica, decrease the size of Ni particles and make the dispersion of Ni on silica improved. Additionally, WC_x was formed on the catalyst surfaces, which played an active role in coke elimination.

(3) In comparison with 9NiM_{0.01}/SiO₂ (M = Zr, Zn, Co, W), It was found that there was some relationship between the content of carbon deposition and oxygen affinity ability of metals. The POM reaction stability and the ability of anti-coking were improved when added with metal with moderate oxytropic ability, not too high or too low.

Key words: partial oxidation of methane; Ni/SiO₂; doped; deactivation; stability.

第一章 绪论

1.1 研究甲烷部分氧化制合成气的背景和意义

自二十世纪 70 年代发生两次能源危机以来，以煤和石油为基础原料的化学工业受到了严峻的挑战，寻求一种新型能源成为亟待解决的问题。近年来，随着页岩气、可燃冰的发现，天然气的可探明储量不断增加^[1]，而天然气的主要成分是甲烷，氢碳比较煤和石油高，是清洁的能源和优质的化工原料——根据美国能源部能源信息署（EIA）提供的能源消费与 CO₂ 排放数据^[2]可知，单位能源消费量产生的二氧化碳排放量（百万公吨·10¹⁵Btu⁻¹）分别为：煤炭 94.71、石油 65.23、天然气 52.20。因此，在当今能源紧张，环境污染严重的时代，合理开发利用天然气资源具有非常重要的意义。

甲烷转化和利用^[3]的主要途径有直接转化和间接转化。直接转化是指将甲烷直接转化成其它化学品，如甲烷直接氧化制甲醇、甲醛，甲烷氧化偶联制乙烯等。但由于甲烷分子具有非常对称的正四面体结构，热力学性质稳定（C-H 键能为 435kJ·mol⁻¹），高温苛刻条件下才能使甲烷活化，而目标产物较甲烷活泼，选择性不高，短时期内难以实现工业化。甲烷间接转化是指先将甲烷转化成合成气（CO 和 H₂），再将合成气转化成如甲醇、二甲醚、液体燃料等化工产品，与直接转化相比，间接转化相对比较容易，因此甲烷间接转化制合成气成为甲烷化工转化的主要途径。

目前，甲烷间接转化制合成气^[4]的主要途径有水蒸气重整法、二氧化碳重整法、甲烷部分氧化法。其中，水蒸气重整法和二氧化碳重整法是强吸热反应，需要在高温条件下进行，对设备要求较高，且催化剂在高温条件下极易因发生团聚、烧结、积炭而失活；甲烷部分氧化(POM)是一个温和的放热反应，能耗低，反应产物 H₂/CO=2，适合甲醇合成、F-T 合成的后续转化，且反应体积小，速度快，效率高，可显著降低投资和设备成本，因而受到国内外研究的广泛关注，特别是有关催化剂的研究。

1.2 甲烷部分氧化制合成气催化剂研究

迄今为止,研究者已经对甲烷部分氧化制合成气催化剂进行了大量的研究。研究结果表明^[7],甲烷部分氧化催化剂主要有三种类型,Ru、Rh、Pt、Ir、Pd等贵金属催化剂;Ni、Co、Fe等第Ⅷ族非贵金属催化剂;其它金属氧化物和碳化物催化剂。

贵金属Ru、Rh、Pt、Ir、Pd是POM反应制合成气常见的活性组分^[5],其中Rh、Ru具有最优的POM反应活性和稳定性。但贵金属储量小,价格昂贵,其工业应用受到了很大的限制。

Ni、Co、Fe等非贵金属催化剂中^[6,7],Fe、Co基催化剂在高温富氧条件下极易被氧化成 Fe_2O_3 和 CoO ,更倾向于使甲烷发生完全氧化,因此表现出相对较差的POM反应性能;Ni基催化剂具有与贵金属相当的POM催化性能,且价格低廉,受到研究者的广泛关注,成为目前POM反应中应用最广、最具工业化前景的催化剂,但该催化剂易发生积炭、烧结等,导致催化剂严重失活。

Lee等^[8,9]研究发现具有钙钛矿结构的复合氧化物具有一定的甲烷部分氧化反应性能;Claridge等^[10,11]发现 MoC 、 WC 等碳化物可以催化甲烷部分氧化制合成气,且能维持较好的反应稳定性。

但三类催化剂均面临不同程度的失活,解决催化剂的失活问题是目前甲烷部分氧化的关键。

1.3 甲烷部分氧化催化剂失活研究

甲烷部分氧化制合成气因反应温度高,存在热点效应等,催化剂反应稳定性差,极易失活。据文献报道^[12,13],导致甲烷部分氧化催化剂失活的原因主要由中毒失活、烧结和热失活、积炭失活。

1.3.1 催化剂中毒失活

催化剂的活性由于某些有害杂质的影响而下降,称为催化剂中毒。这些有害杂质称为毒物,通常所说的毒物都是相对于特定的催化剂和特定的催化反应而言。对于甲烷部分氧化反应而言,原料气中的甲烷取自于天然气,但天然气中不

可避免的含有少量的硫化氢，硫化氢的存在会导致催化剂中毒失活。

镍基催化剂是甲烷部分氧化制合成气的主要催化剂，已有文献^[14]指出，过渡金属元素镍的价电子层为 $3d^84s^2$ ，有可利用的d轨道，含有孤对电子的 H_2S 可强烈地吸附在镍表面，形成配位键，破坏镍晶粒表面的活性中心，阻碍反应物的吸附，从而使金属组分失去催化活性。镍基催化剂的硫中毒对其性能影响巨大，在实际工业生产中，原料中 H_2S 是不可能完全消除的，因此需要在催化剂设计和工艺中减少催化剂因硫中毒导致的失活。为了解决Ni基催化剂上硫中毒失活的问题，研究者做出了很多努力。

Bartholomew等^[15]认为整体型催化剂比粉末的和颗粒的要更耐硫一些。高的活性组分镍含量和均匀的晶粒分散对催化剂的耐硫性有一定的提高。

Wang等^[16]采用还原-浸渍法制备了B、P修饰的Ni/SiO₂催化剂，并考察其环戊二烯加氢反应性能。结果表明，在S浓度为10ppm条件下，NiB/SiO₂催化剂表现出最优的抗硫性能，1000h内催化剂没有失活。这可以归因于B提供电子给Ni，而自身呈缺电子状态，优先吸附硫，有效抑制了S在Ni表面的吸附，从而提高了催化剂的抗硫性能。

Shashkova等^[17]考察了贵金属Pt、Pd、Rh对CuO-NiO/[YSZ-CeO₂]催化剂在甲烷选择性氧化反应中的抗硫性能的影响，并指出添加Pt后催化剂抗硫性提高的主要原因是Pt可较好的促进S的氧化，而添加Pd的催化剂上，主要是由于形成了PdO·SO₂，该复合氧化物可促进甲烷的活化，抑制硫对镍的毒化作用，提高催化剂的催化性能。

Yan等^[18]分别采用常规浸渍法和等离子体分解法制备了Ni/SiO₂催化剂，并考察其甲烷部分氧化制合成气反应性能，发现在等离子体分解法制备的催化剂上，金属Ni表面具有相对较少的电子缺陷位，有效抑制了S的吸附，从而表现出良好的抗硫性。

Misture等^[19]发现甲烷二氧化碳重整反应中，当 H_2S 浓度为20ppm时，Ni_{0.375}Co_{0.375}Mg_{0.25}Al₂O₄催化剂反应12 h后，甲烷转化率仅下降了4%，说明Ni/Co比为1:1时，催化剂的抗硫性最好，这与该催化剂上晶格缺陷有关。作者指出，尖晶石氧化物上的晶格缺陷可以提高催化剂的储/释氧能力，促进催化剂表面氧物种的迁移，使硫被氧化除去，从而提高催化剂的抗硫性。

除催化剂本身外，反应条件也会影响催化剂的抗硫性。Ashrafi等^[20]考察了Ni基催化剂的硫中毒失活问题，结果表明H₂S的浓度和反应温度对催化剂的抗硫性能具有明显的影响，900°C时，催化剂上H₂S对催化剂的毒化较弱，但在700°C时，少量H₂S的存在都会对催化剂产生毒化作用，催化剂失活严重。

综上所述，硫中毒失活是催化剂失活中不可忽略的问题，通过添加合适的助剂、改变制备方法、改变反应温度等，调节镍对H₂S的吸附的作用，可有效改善催化剂的抗硫性能。

1.3.2 催化剂的烧结和热失活

催化剂烧结和热失活是指在高温反应条件下，由于催化剂的结构、性质等发生变化引起催化剂稳定性下降甚至失活的现象。主要包括：（1）活性组分因团聚烧结而使粒子长大，分散度降低，最终导致活性下降，催化剂失活；（2）在高温条件下，催化剂结构坍塌，导致比表面积下降，催化剂活性组分被包埋，催化剂失去活性；（3）活性组分和载体之间相互作用生成新物相，活性组分或载体本身发生相变，活性组分流失等导致催化剂失活。（1）称为催化剂的烧结失活，（2）（3）统称为催化剂的热失活，催化剂的烧结和热失活是导致催化剂失活的重要原因之一。

1.3.2.1 催化剂烧结失活

催化剂表面的任何一种特定的固体物质都具有Tamman温度，也称为烧结开始的温度，高于Tamman温度时，烧结现象随温度的升高而加剧，低于Tamman温度时，烧结现象缓慢，可忽略不计。已有文献指出^[21]，对于直径为10-20nm的微观粒子来说，催化剂烧结主要表现为粒子的迁移团聚，当粒子因烧结而不断长大时，不仅不利于反应的进行，而且更容易产生积炭，从而导致催化剂的失活。因此，减小催化剂上活性组分的粒径，增强活性组分与载体间的相互作用可有效避免活性组分的团聚，从而改善催化剂的抗烧结能力，提高反应稳定性。

Zhu等^[22]考察了不同Mg前驱盐促进的Ni/SiO₂催化剂在二氧化碳重整反应中的催化性能，发现醋酸镁的添加有利于增强Ni物种与载体间的相互作用，形成Ni₂SiO₄或Mg₂SiO₄，从而抑制Ni的烧结团聚，促进催化剂的反应稳定性的提

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.