

述 评

甲烷二氧化碳重整镍基催化剂的研究进展

吴兴亮¹, 吕凌辉¹, 马清祥¹, 曾春阳², 赵天生¹

(1. 宁夏大学 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021; 2. 中国石油和化学工业联合会, 北京 100723)

摘 要: 甲烷二氧化碳重整制合成气是对甲烷、二氧化碳这 2 种温室气体资源化利用的有效途径。近年来, 研究最多的领域是关于该反应催化剂的开发, 其中镍基催化剂的研究最广泛。为了全面了解甲烷二氧化碳重整反应及镍基催化剂的应用, 介绍了甲烷二氧化碳重整反应的热力学研究及机理; 分析了镍基催化剂的积碳原因及消碳途径; 论述了镍基催化剂的载体、助剂、制备方法对催化剂催化性能的影响; 最后对镍基催化剂未来的研究方向进行了展望。热力学研究结果显示, 高温低压有利于甲烷二氧化碳重整反应的进行; 针对甲烷二氧化碳重整反应的机理尚没有统一的定论, 不同催化剂应用于该反应, 作用机理也不同; 镍基催化剂积碳主要由甲烷裂解反应、一氧化碳歧化反应及一氧化碳氧化还原反应产生, 为解决积碳问题, 从催化剂方面着手, 通过调控催化剂性质抑制积碳; 载体性质、助剂类型、制备方法不同会对镍基催化剂产生不同作用; 镍基催化剂距离工业化应用还有一段距离, 在未来发展中可优化催化剂制备条件, 深入探究催化剂的积碳机理, 理论与实践相结合, 进一步探究镍基催化剂的性能。

关键词: 甲烷; 二氧化碳; 重整; 镍基催化剂; 积碳

中图分类号: TQ53

文献标志码: A

文章编号: 1006-6772(2021)03-0129-09

Research progress of nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane

WU Xingliang¹, LYU Linghui¹, MA Qingxiang¹, ZENG Chunyang², ZHAO Tiansheng¹

(1. State Key Laboratory of High-efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China. 2. China petroleum and Chemical Industry Federation, Beijing 100723)

Abstract: Carbon dioxide reforming of methane is an effective way for the resource utilization of green house gases such as carbon dioxide and methane. In recent years, there has been an increasing interest in the development of the reaction catalysts, especially for nickel-based catalysts. In order to understand the utilization of the reaction and the nickel-based catalysts comprehensively, the thermodynamic research and mechanism of this reaction were introduced; the causes of the carbon deposition and ways of carbon elimination on nickel-based catalysts were analyzed; the influence of supports, promoters and preparation methods of nickel based catalysts on the catalytic performance were discussed. Finally, the prospects for the future research directions of nickel-based catalysts were finally proposed. The thermodynamic results show that high temperature and low pressure are beneficial to the reaction; there is no uniform conclusion on the mechanism of the carbon dioxide reforming of methane, since the mechanisms are also different with different catalysts; the coke deposition over the nickel-based catalysts is mainly produced by methane decomposition, CO disproportionation reaction and CO redox reaction, and carbon deposition can be inhibited by adjusting the properties of catalyst in the reaction; the various properties of support, the type of promoter, and the preparation method have different effects on the nickel-based catalysts; there is still a long way for industrial applications of nickel-based catalysts, and in the future development, the preparation conditions of catalyst can be optimized; the carbon deposition mechanism can be deeply explored; theory and practice can be combined to further explore the performance of nickel-based catalysts.

Key words: methane; carbon dioxide; reforming; nickel-based catalysts; carbon deposition

收稿日期: 2020-11-15; 责任编辑: 白娅娜 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.CE20111501

基金项目: 宁夏自然科学基金资助项目(2020AAC03023)

作者简介: 吴兴亮(1994—), 女, 重庆人, 硕士研究生, 研究方向为煤基应用催化。E-mail: wxl13895310357@163.com。通讯

作者: 马清祥, 副教授, 硕士生导师, 从事煤化工、工业催化方面的研究。E-mail: maqx@nxu.edu.cn

引用格式: 吴兴亮, 吕凌辉, 马清祥, 等. 甲烷二氧化碳重整镍基催化剂的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021, 27(3): 129-137.

WU Xingliang, LYU Linghui, MA Qingxiang, et al. Research progress of nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane[J]. Clean Coal Technology, 2021, 27(3): 129-137.



移动阅读

0 引言

天然气不仅是一种优质的清洁能源,也是重要的化工原料^[1]。在环境问题日益严峻的情况下,相比于煤、石油2种化石能源,洁净环保的天然气备受关注。天然气的主要成分是甲烷,甲烷作为一种温室气体,化学性质非常稳定。甲烷的化学利用方式可分为直接转化与间接转化,前者是将甲烷直接转化为乙烯、苯、甲醇等化工产品,但由于甲烷化学性质的稳定性,在实际生产中直接转化存在一定困难^[2]。后者将甲烷先转化成合成气,再合成一系列化工产品,如通过甲烷间接转化为合成气,合成气可进一步转化为液态烃等碳氢化合物^[3]。相比直接转化,甲烷间接转化具有一定优势,受到广泛关注。

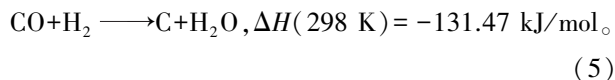
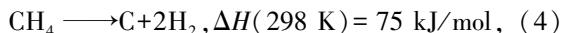
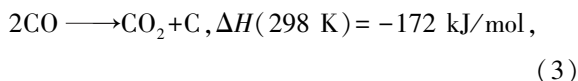
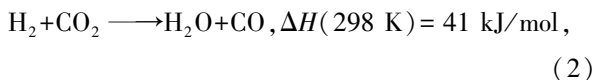
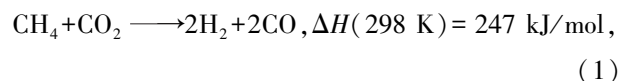
甲烷间接转化制合成气有3种途径:甲烷水蒸气重整、甲烷部分氧化以及甲烷二氧化碳重整^[4]。相比于其他2种反应,甲烷二氧化碳重整具有如下优点:①同时利用了2种温室气体,有效缓解环境问题;②该反应产物 H_2/CO 的摩尔比接近1,可直接作为F-T合成反应的原料,更有利于工业化应用。

对于甲烷二氧化碳重整反应,大量报道集中于催化剂的研究,包括镍、钴等非贵金属催化剂、贵金属催化剂、碳化物催化剂等。镍基催化剂活性及稳定性都较好,成本低;钴基催化剂稳定性较好,但催化活性不及镍基催化剂;贵金属催化剂各方面性能突出,尤其是不易积碳,但贵金属价格昂贵、资源稀缺,不适合大规模开发应用。碳化物催化剂因与贵金属催化剂有着相似的吸附性能和催化性能而引起广泛关注,目前也有许多研究,但在常压条件下,碳化物极易被二氧化碳氧化,导致催化剂失活^[5-7]。综合考虑各方面因素,镍基催化剂的研究最为广泛,其活性可与贵金属催化剂匹敌,但缺点在于催化剂易积碳且在高温下易烧结。提高镍基催化剂的性能,尤其是抗积碳性能,对于镍基催化剂工业化应用具有重要意义。

本文研究了甲烷二氧化碳重整反应的热力学及机理,介绍了镍基催化剂积碳成因及消碳措施,并探讨了影响镍基催化剂催化性能的各因素,最后对镍基催化剂未来研究进行了展望。

1 甲烷二氧化碳重整热力学研究

甲烷二氧化碳重整包含的反应有:



由主反应的吉布斯焓变可知,甲烷二氧化碳重整是一个典型的吸热反应,故用于该反应的催化剂需具有较强的热稳定性。副反应分别为逆水煤气反应、一氧化碳歧化反应、甲烷裂解反应及一氧化碳氧化还原反应。反应产物 H_2/CO 比值在理论上应等于1,但由于逆水煤气反应的存在使实际反应中 $H_2/CO < 1$ 。Shah等^[8]用热力学软件HSC Chemistry计算出了甲烷二氧化碳重整的产物分布及成碳特性。在压力100 kPa、 $CH_4/CO_2 = 1:1$ 条件下,随温度升高,产物收率增加, H_2/CO 减小,积碳含量减少;在900℃、 $CH_4/CO_2 = 1:1$ 时,随压力增大, H_2/CO 、 H_2O/CO_2 值均减小;表明高温低压对反应有利。林小荣^[9]由热力学曲线得出甲烷裂解与一氧化碳歧化反应生成了一部分 H_2 且消耗了一部分CO,温度低于900℃时 H_2/CO 比值较大;温度大于900℃时,积碳受到抑制, H_2/CO 比值有所降低,热力学平衡如图1所示(假设有积碳生成)。说明温度对产物收率和催化剂的抗积碳性能影响较大。总之,对甲烷二氧化碳重整反应而言,高温低压有利于反应的进行。

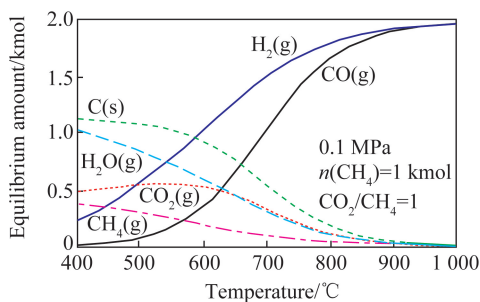


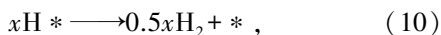
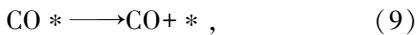
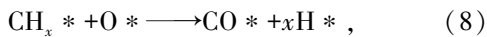
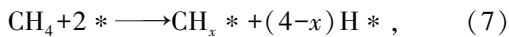
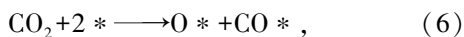
图1 甲烷二氧化碳重整反应的热力学平衡组分^[9]

Fig.1 Thermodynamic equilibrium plots of carbon dioxide reforming of methane^[9]

2 甲烷二氧化碳重整机理

甲烷二氧化碳重整反应的机理与催化剂密切相关,催化剂组成不同,甲烷二氧化碳重整反应机理也不同。目前对甲烷二氧化碳重整的反应机理没有统一论。众多研究者针对不同催化剂探究了相应的机理。

Bradford 等^[10]认为甲烷二氧化碳重整反应遵循 CO_2 解离机理,具体过程如下:



式中, * 为活性位点。

此机理表明甲烷与二氧化碳在活性中心上分别解离,解离的中间物种继续重整得到产物一氧化碳和氢气。

Verykios 等^[11]制备了 $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$ 催化剂,探究了该催化剂的反应机理。得出反应的速率控制步骤为甲烷在镍活性位点上的裂解反应及沉积的碳与碳酸盐物种的反应。基于此反应机理进行了动力学研

究,验证了该机理的正确性。Sagar 等^[12]研究了 MnO_x 掺杂的 $\text{Ni}/6\text{MnO}_x - \text{CeO}_2$ 反应机理,指出该催化剂反应机理经历路径 1 和路径 2,如图 2 所示,其中路径 1 中 CO_2 首先与甲烷裂解的 H_x 反应生成 OHCO 物种,甲烷裂解的 CH_x 继续裂解为 $\text{Ni}-\text{C}$ 、 H_2 和 H_x , OHCO 与 H_x 反应生成 CO , $\text{Ni}-\text{C}$ 最后被流动的氧物种氧化;路径 2 甲烷可直接与表面氧物种反应生成 CH_xO , CH_xO 分解为 CH_x 和 OH , CH_x 可继续分解为 C 和 H_2 或 H_x , 生成的 C 可被路径 1 中流动的氧氧化。Qian 等^[13]探究了 La 掺杂的 $\text{Ni}/\text{SBA}-15$ 催化剂的反应机理,首先二氧化碳强烈吸附在铜物种上,甲烷吸附在活性金属镍表面上;然后二氧化碳分解的氧原子与吸附的甲烷物种相互作用产生中间体;最后中间体脱附生成产物一氧化碳和氢气。

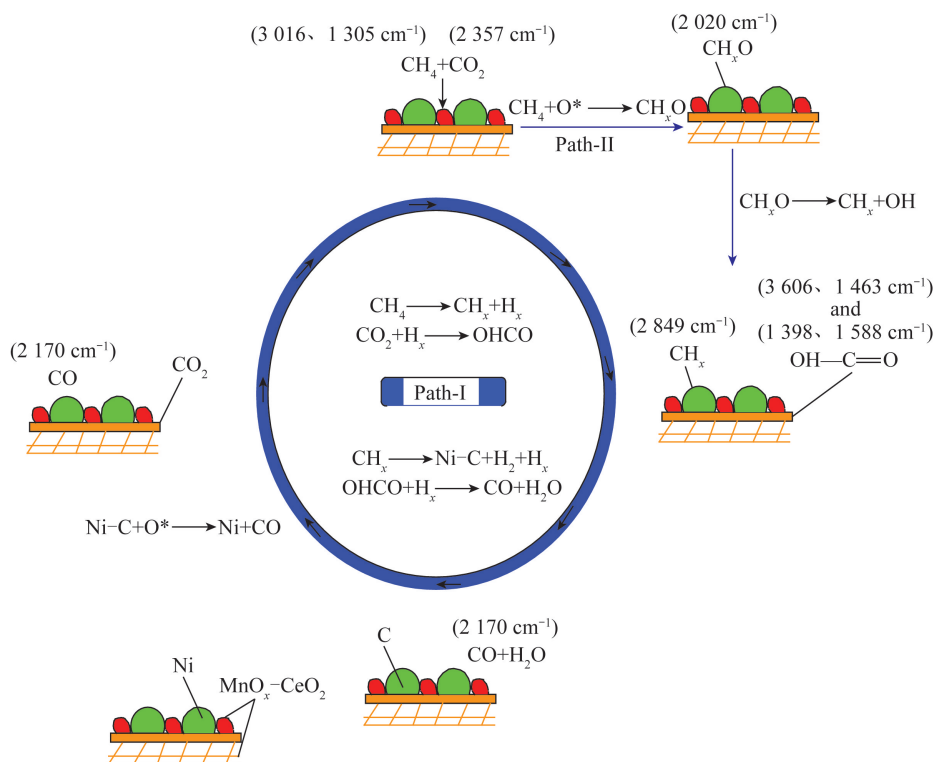


图 2 用于甲烷二氧化碳重整催化剂的反应机理^[12]

Fig.2 Proposed reaction mechanism for carbon dioxide reforming of methane^[12]

3 镍基催化剂的积碳研究

3.1 积碳原因

积碳是镍基催化剂失活的主要原因。催化剂表面的积碳可覆盖催化活性中心,使催化剂失活;积碳可使反应器堵塞,导致催化床层的压力增加,随着积碳量的增加,催化床层压力逐渐加大,最终使催化剂的结构坍塌^[14]。

镍基催化剂表面的积碳主要来自甲烷裂解反

应、一氧化碳歧化反应、一氧化碳氧化还原反应。从热力学上可知甲烷裂解反应是吸热反应,另 2 个为放热反应,故在高温下,积碳主要来自甲烷裂解反应。根据形貌可知镍基催化剂积碳的主要类型有无定型碳和石墨碳^[15]。不同类型的积碳具有不同的活性:无定型碳较活泼,可通过氧化的方式减少;石墨碳活性较低,是造成催化剂失活的主要原因。研究表明,积碳的产生往往发生在以下 2 种情况:① 金属团簇尺寸大于临界尺寸;② 载体呈酸性时

更易发生^[16]。故控制金属尺寸、选择具有适宜酸度的载体或调控载体表面酸性可减少催化剂的积碳量。

3.2 抑制及消碳途径

甲烷二氧化碳重整反应中催化剂积碳不可避免。积碳速率通常取决于碳物种的生成速率与氧化消除速率,当积碳的氧化消除速率大于积碳的生成速率,积碳可得到抑制^[17]。硫钝化法作为工业化抑制镍基催化剂积碳的方法是通过控制催化剂尺寸来减少积碳,但硫钝化法的不足在于活性部位易硫中毒,导致催化活性较低^[18]。根据甲烷二氧化碳重整反应积碳的原因,抑制积碳可从工艺条件及催化剂两方面进行。从热力学角度,高温低压、增大 CO_2/CH_4 比例等措施有利于减少积碳;催化剂方面,减小催化剂的尺寸可减少积碳的产生、调变催化剂的表面酸碱性可影响催化剂的消碳速率。因此,对于镍基催化剂,通过以上方式减少积碳尤为重要。

3.2.1 镍金属颗粒尺寸减小

减小镍金属颗粒尺寸可使催化剂的比表面积及晶格缺陷增加,从而减少催化剂表面的积碳。可通过增强金属与载体间的相互作用、利用催化剂的结构等方式达到减小镍金属颗粒尺寸的目的。

通过加强活性组分与载体间的相互作用,使镍金属颗粒不易被还原,被还原的金属颗粒粒径较小,远低于临界尺寸。Li等^[19]制备了 $\text{Ni}/\text{MoCeZr}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ 催化剂,指出因 MgAl_2O_4 尖晶石、 MgO-NiO 固溶体的存在,金属与载体间的相互作用增强,催化剂表面的积碳不明显。Zanganeh等^[20]将固溶体催化剂 NiO-MgO 用于甲烷二氧化碳重整反应,指出活性金属与载体间的协同作用使被还原的镍金属颗粒在载体上高度分散,一系列表征结果显示此固溶体催化剂具有较好的抗积碳性能。

利用催化剂的孔道结构如介孔结构对镍金属粒子具有限域作用,限制镍金属粒子的迁移与烧结,从而抑制碳物种的产生。Wang等^[21]探究了介孔 Ni-CaO-ZrO_2 催化剂的催化性能,催化剂活性组分高度分散在介孔孔道中,活性金属粒径极小,催化剂的抗积碳性能明显增强。Liu等^[22]制备了 Ni-KIT-6 介孔催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应,指出载体上的镍颗粒尺寸小于5 nm。表明该结构有利于抑制积碳。

3.2.2 消碳速率的加快

因酸性载体更易使催化剂产生积碳,选用碱性载体或添加助剂降低催化剂表面的酸度,可提高催化剂活性组分的分散性及抗烧结能力,加快催化剂

表面积碳的消除速率。Wu等^[23]以 CaO 为载体,理论计算指出, CaO 的存在吸附了更多的 CO_2 参与甲烷二氧化碳重整反应, CO_2 在 Ni 与 CaO 的界面进行解离,解离产生的氧物种与催化剂表面的积碳作用,延长了催化剂的寿命。此外,添加助剂也可改变催化剂表面的酸性。如氧化铝作为甲烷二氧化碳重整的常用载体,通常以氧化铝为载体的催化剂具有较高的活性,但积碳问题较严重,通过引入助剂可调变催化剂的催化性能。Son等^[24]用蒸汽预处理 $\text{NiCo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,将不稳定的铝移出,同时引入 MgO ,制成 $\text{NiCoMg}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。结果表明, MgO 引入后提高了金属的分散度,增加了催化剂的碱度,在850℃条件下,反应3 000 h催化剂稳定性较好,没有观察到积碳。Li等^[25]指出 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 为助剂可覆盖 Al_2O_3 的酸性位点,增加催化剂的碱度,气化沉积的碳。

抑制积碳的方式还有:利用双金属催化剂的性质,如 Ni-Co 双金属催化剂、 Ni-Fe 双金属催化剂,通过形成镍钴合金、镍铁合金抑制积碳成核;改善催化剂的制备方法等。总之,通过调节镍基催化剂的性能可控制积碳,因此探究影响镍基催化剂性能的因素尤为关键。

4 镍基催化剂性能的影响因素

4.1 载体

载体作为负载型催化剂的重要组成部分。在实际反应过程中,不仅作为活性组分的支撑体,还可能与金属发生相互作用,影响着催化剂的结构和性能。对镍基催化剂而言,载体的热稳定性、比表面积、酸碱性等性质对提高催化剂活性起着至关重要的作用^[26]。

镍基催化剂的载体种类繁多,对应的催化剂性质各异,载体类型可分为尖晶石型、钙钛矿型等。Wang等^[27]以镁铝尖晶石作为镍基催化剂载体,在高温高空速下探究了催化剂的性能。结果表明,这种特殊的结构使催化剂表现出较好的活性,900℃时甲烷与二氧化碳转化率达90%、97%。Nair等^[28]指出传统的钙钛矿型催化剂($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$)具有如下特点:可使活性金属迁移到催化剂表面,分布更均匀,金属与载体间的相互作用加强,稳定性增强;但催化剂制备过程中经过多次热处理使催化剂比表面积较低。基于催化剂的不足,以 SBA-15 为模板剂制备出了高比表面积的钙钛矿型催化剂($\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$),研究表明,该催化剂的活性、稳定性均提高,催化剂经过48 h稳定性评价后进行热重表征,

结果显示,催化剂没有失重,表明没有积碳产生。此外,其他类型的载体应用也较广泛。Dou 等^[29]制备出三明治型核壳结构 $\text{SiO}_2 @ \text{Ni} @ \text{ZrO}_2$ 催化剂,该结构抑制了镍金属颗粒迁移与聚集,催化剂表现出较好的抗积碳性能,700 °C 反应 20 h 后催化剂表面未检测到积碳;理论计算指出 ZrO_2 稳定的 Ni 团簇将 CH_4 和 CO_2 的最高离解能垒分别降低了 1.37 和 2.56 eV,从而提高了 $\text{SiO}_2 @ \text{Ni} @ \text{ZrO}_2$ 催化剂的活性。Figueira 等^[30]将碳纳米管结构催化剂应用于甲烷二氧化碳重整反应,指出碳纳米管结构对金属粒子具有有限域作用,可包覆金属粒子,抑制其在高温下烧结,且催化剂具有较高的活性。

载体本身性质对催化剂的性能影响很大。性质不同,催化剂的催化效果也不相同。

4.1.1 载体的酸碱性

载体的酸碱性影响镍基催化剂的抗积碳性能。载体具有酸性有助于 CH_4 在金属与载体的界面解离,但酸性越强,催化剂越易积碳^[31]。载体具有 Lewis 碱增加了催化剂的碱度,促进了 CO_2 的吸附与解离,消除反应过程中的积碳,同时载体的碱性可抑制镍金属颗粒在高温下生长,从而增强催化剂的活性、稳定性及抗积碳性能^[32]。Jafarbegloo 等^[33]采用一步法制备了 NiO-MgO 催化剂,探究了催化剂的性能,因氧化镁的强 Lewis 碱吸附了大量二氧化碳,使二氧化碳转化率提高,同时大量消除了催化剂表面沉积的碳。Charisiou 等^[34]研究了具有不同酸碱性的载体(ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SiO_2)对镍基催化剂性能的影响,表明反应后催化剂表面的积碳氧化顺序为 $\text{Ni}/\text{ZrO}_2 > \text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\text{SiO}_2$,故具有 Lewis 碱的催化剂表面沉积的碳更易清除。

4.1.2 载体与金属间的强相互作用(SMSI)

SMSI 通过影响活性组分的分散度进而影响催化剂的性能。载体与金属间相互作用越强,催化剂越不易被还原,且被还原的金属颗粒越小,金属分散越好。He 等^[35]以双金属 Mg-Al、Mg-La、Mg-Fe 氧化物作为载体,制得 Ni/Mg-Al、Ni/Mg-La、Ni/Mg-Fe 催化剂。TEM 表明 Ni/Mg-Al 中铝离子可以很好地结合到 MgO 晶格中,形成均匀的 Mg-Al 氧化物;在 Mg-La 和 Mg-Fe 二元体系中,可分别观察到分离的镧系氧化物和铁系氧化物,因此载体与活性金属间相互作用较弱,Ni/Mg-La、Ni/Mg-Fe 催化剂即使在反应条件 800 °C 下,甲烷与二氧化碳的转化率也并不高。Zhang 等^[36]制备了核壳结构 $\text{Ni} @ \text{SiO}_2$ 催化剂,探究了金属与载体间相互作用对催化剂性能的影响。指出金属与载体间的相互作用与金属粒

径相互关联,当金属与载体间具有适中的相互作用时,镍纳米颗粒保持最小尺寸,此时催化剂抗积碳性能最好。Li 等^[37]以纳米棒状 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ 为载体的前驱体制备了 Ni/ La_2O_3 催化剂,XRD 显示焙烧后的催化剂出现了明显的 $\text{NiLaO}_{2.5}$ 衍射峰,表明 Ni 与 La_2O_3 间具有较强的相互作用,镍金属的分散度较高,程序升温氧化(TPO)表明催化剂具有较好的抗积碳性能,揭示出 SMSI 对整个催化剂的重要性。

4.1.3 载体的比表面积

载体的比表面积越大,反应物分子接触面积越大,催化剂的活性越好。Xu 等^[38]分别制备了有序介孔载体 OM- $x\text{MgyAl}$ 、无介孔载体 NP- $x\text{MgyAl}$,分别浸渍镍后应用于甲烷二氧化碳重整反应。结果表明,具有介孔结构的催化剂的比表面积比无介孔结构的催化剂大很多,且前者的镍金属颗粒分散更均匀,催化剂活性较高。Zhang 等^[39]制备了 3 种不同比表面积的 MgO 载体:MgO(HA)、MgO(CA)、MgO(LA),考察其性能差异。研究发现,比表面积最大的 Ni/MgO(HA)催化剂中活性金属分散度最高,催化剂的初始活性最好。

4.1.4 载体的孔道结构

载体的孔道结构对催化剂的性能有很大影响,对活性组分具有有限域效应。研究表明,微孔(<2 nm)不利于金属颗粒的分散;介孔结构(2~50 nm)可使催化剂具有较大的比表面积;大孔孔道(>50 nm)则促进了反应物及产物分子的扩散,使气体分子与催化剂充分接触,可增加暴露的 Ni 活性位点数目^[40-41]。双孔结构的催化剂因增加了孔道,提高了催化剂的容碳能力,故降低了催化剂因积碳失活的速率^[41-43]。

基于单一孔径催化剂的优缺点,制备出同时具有 2 种孔道结构的催化剂,并应用于甲烷二氧化碳重整反应。林小荣^[9]考察了不同孔道结构催化剂的性能差异,采取一步法在制备过程中用不同碱处理分别制得无孔、介孔、双孔催化剂,研究表明,双孔催化剂孔径分别为 3.1、29 nm,相比于无孔与介孔催化剂,双孔催化剂因结构的空促进效应使其具有较大的比表面积、孔容和平均孔径,在甲烷二氧化碳重整反应中表现出更高的活性及稳定性,24 h 后未出现积碳。Bao 等^[44]通过回流共沉淀法制备了 NiCeMgAl 双孔催化剂,与相同组成的介孔催化剂相比双孔催化剂的稳定性更好。当空速低于 96 000 h^{-1} 时,大孔为反应物及产物分子提供快速运输的通道;热重分析表明,反应后的双孔催化剂失重 7.8%,且沉积的碳呈纳米管形状,碳纳米管可充当活性组

分的载体,使反应继续进行,催化剂不易失活。Lyu等^[45]采用浸渍法制备了双孔催化剂 8% Ni/M100-MA,该催化剂具有孔径均一的介孔(约 6 nm)及大孔(约 60 nm),同时指出双孔结构的催化剂具有良好的催化活性及稳定性,100 h 反应后 CH₄、CO₂ 转化率达到 69.1%、79.8%;积碳量为 8.3%,远低于介孔结构催化剂 8% Ni-MA (21.6%)。充分说明了大孔孔道的引入对催化剂的抗积碳性能有重要作用。

4.2 助剂

助剂通过改变催化剂的孔结构、化学组成、机械强度等提高催化剂的活性、选择性及稳定性。助剂按作用机理不同分为结构型助剂和电子型助剂两类^[46]。结构型助剂主要用来提高活性组分的分散性和热稳定性;电子型助剂的作用则是改变主催化剂的电子结构,提高催化活性及选择性。甲烷二氧化碳重整反应常用的助剂有碱金属^[47]、碱土金属氧化物^[48-49]及稀土金属氧化物^[50]。

碱金属及碱土金属氧化物作为结构型助剂通过增加催化剂的表面碱度,对沉积的碳进行处理,增强催化剂的活性及寿命。Rezaei 等^[51]探究了 K₂O 助剂对 Ni/ZrO₂ 活性和稳定性的影响,说明 K₂O 含量(1%、3%、4%)越多,催化剂碱性越强,其吸附二氧化碳能力越强,抗积碳能力也越强。TPO 进一步表明,含 4% K₂O 催化剂的积碳量最少。Singha 等^[52]采用水热法制备了以氧化镁为助剂的 Ni-MgO/ZnO 催化剂。与氧化镁作为载体的催化剂相比,镍负载量为 2.3%时,800 °C 反应中甲烷二氧化碳转化率分别达到了 98.8%、98.9%。100 h 稳定性测试后,催化剂活性基本没有下降;热重分析(TG)表明,评价后以氧化镁为助剂的催化剂的积碳量仅为 0.2%,而同等条件下不掺氧化镁的催化剂积碳量高达 13%。Alipour 等^[53]将碱土金属氧化物(MgO、CaO、BaO)作为 Ni/Al₂O₃ 的助剂,研究表明,加入助剂后催化剂比表面积降低;通过比较得知 MgO 作为助剂时催化剂表面形成了镁铝尖晶石,表现出较高的活性;TPO 进一步表明 MgO 作为助剂时催化剂表面活性炭物种最少。Jeong 等^[54]对比了不同助剂对 Ni/HY 催化剂性能的影响。其中 Mg 作为助剂时催化剂活性最好,720 h 运行中该催化剂的活性基本不变。FT-IR 表明,氧化镁表面可形成一种活性碳酸盐类的物质,该物质对抑制催化剂表面的积碳有重要作用。

稀土金属氧化物二氧化铈具有较好的储氧能力,可促使积碳转化,提高催化剂的稳定性;氧化镧

同时具有碱性及高储氧能力,可吸附与活化二氧化碳,进而消除催化剂表面的积碳^[55]。Lu 等^[56]通过添加助剂 Ce、Zr 于 NiO-MgO(111) 固溶体催化剂,探究助剂对催化剂性能的影响,结果表明加入助剂 Ce、Zr 增强了催化剂的活性及抗积碳性能。经过 700 °C、100 h 稳定性测试得到 Ce 掺杂的催化剂甲烷二氧化碳转化率分别为 77%、80%,接近平衡转化率。TG 结果显示该催化剂积碳量仅为 2.3%,远低于 Ni-MgO(111) 催化剂的积碳量。Wang 等^[57]将 Ce 引入到 Ni/SBA-15 催化剂中,发现 Ce/Si = 0.4 时,催化剂活性较好,在 800 °C 反应条件下甲烷二氧化碳转化率分别为 95%、92%。这是由于助剂 Ce 成功嵌入到 SBA-15 骨架中,促进了镍物种的分散。Rezaei 等^[58]将 CeO₂、ZrO₂、La₂O₃ 作为 Ni/MgAl₂O₄ 助剂,由于 CeO₂ 加入后释放出大量氧,使催化剂表面的碳物种被氧化,相较于其他助剂,其修饰的催化剂活性及稳定性较好。

总之,助剂的引入通过调变催化剂的表面性质,活化二氧化碳分子,改变催化剂结构及金属周围的电子云密度等方面可对催化剂的活性、稳定性及抗积碳性能进行优化。

4.3 制备方法

催化剂制备方法不同,其性能也有所差异。对于镍基催化剂,不同制备方法对活性组分的分散度,催化剂的比表面积、孔结构、催化剂形态等都有影响。甲烷二氧化碳重整反应催化剂常用的制备方法有浸渍法、溶胶-凝胶法、沉淀法等。此外应用于镍基催化剂的特殊制备方法还有阳离子-阴离子双重水解法^[59]、环六亚甲基四胺协助水热合成法^[60]等。

浸渍法是制备镍基催化剂最传统的方法,优点在于操作较简单、耗时短、成本低。浸渍法分为过量浸渍法、等体积浸渍法、多次浸渍法与蒸汽浸渍法。对于镍基催化剂,等体积浸渍法使用最多。Therdthianwong 等^[61]采用不同浸渍法制备了 ZrO₂ 掺杂的 Ni/Al₂O₃ 催化剂,指出不同浸渍方式通过影响 ZrO₂-Al₂O₃ 复合氧化物的形成及 ZrO₂ 对 Al₂O₃ 孔的堵塞程度导致催化剂的结构不同,各方面性质也有所差异。与连续浸渍法相比,共浸渍法制得的 15Ni/10% ZrO₂/Al₂O₃ 催化剂具有更大的表面积和更高的活性。

溶胶-凝胶法因具有合成温度低、易进行、短时间内将前驱体溶液均匀混合等特点而被广泛应用。Chen 等^[62]分别用溶胶-凝胶法及超临界技术对催化剂进行干燥得到 aNCA(气凝胶)、xNCA(干凝胶)催化剂。2 种催化剂的催化性能差异很大,凝胶的

形态影响催化剂的性能,aNCA 催化剂具有更大的比表面积及孔径,更低的容积密度,更高的热稳定性、分散性、均匀性和更强的抗积碳性能。

沉淀法是在调节溶液 pH 值的条件下,将含有 2 种以上金属离子的混合溶液与一定沉淀剂作用,同时形成含有几种金属组分的沉淀物的方法。张培彬等^[63]采用沉积沉淀法、共沉淀法和共浸渍法制备了 NiCo/MgO 催化剂,其中沉积沉淀法制备的催化剂具有良好的还原性、较小的颗粒粒径(9.7 nm)、良好的 Ni/Co 分散性(10.4%)和高比表面积(68.1 m²/g);此外采用沉积沉淀法制备的催化剂甲烷二氧化碳转化率、产物收率均比另外 2 种方法制备的催化剂高。Zhang 等^[64]用共沉淀/回流法、共沉淀法、浸渍法 3 种方法制备了 Ni-ZrO₂ 催化剂,研究发现,相比于其他 2 种方法,共沉淀/回流法制备的催化剂的催化性能最佳。XRD 表明共沉淀/回流法制备的催化剂上存在无定形氧化锆,而另外 2 种催化剂上的氧化锆为单斜晶相和正方晶相;TEM 进一步表明共沉淀/回流法制备的催化剂镍颗粒分布更均匀;氨气程序升温脱附(NH₃-TPD)则表明共沉淀/回流法制备的催化剂酸性位点最少,因此不易形成积碳与聚合物。

综上所述,镍基催化剂的载体、助剂、制备方法等方面对催化剂的性能有重要影响,调节影响催化剂的各参数,优化催化剂性能至关重要。

5 结语及展望

针对甲烷二氧化碳重整反应,热力学研究显示,高温低压有利于该反应。其反应机理截止目前没有统一论。该反应进行的关键在于催化剂的选用,镍基催化剂作为该反应的优选催化剂主要问题是如何控制积碳。针对镍基催化剂,积碳受催化剂性能的影响很大,探究影响催化剂性能的因素尤为关键。载体的酸碱性、载体与金属间的相互作用、载体的比表面积、载体的孔道结构影响催化剂的催化性能;助剂往往可调变催化剂的表面性质;制备方法条件通常影响催化剂活性组分的分散度、催化剂比表面积及结构等。通过对催化剂性能的研究取得了较好研究成果,未来可从以下方面进行研究:

1) 可结合各反应条件探索制备方法,利用更先进的表征手段,推动镍基催化剂的发展。

2) 目前镍基催化剂亟待解决的是积碳问题,可采用更先进的技术手段对积碳的反应机理进行研究,探索积碳反应的速率控制步骤,从根源上减少积碳。

3) 将理论计算与试验结合,更深层次地探究镍基催化剂的性能。

参考文献(References):

- [1] 李正清. 国外天然气化工概况及科技开发趋势[J]. 天然气工业,1991(5):71-77.
LI Zhengqing. General situation of foreign natural gas chemical industry and trends in technological development [J]. Natural gas industry,1991(05):71-77.
- [2] 苏永庆,王萍,任年军,等. 甲烷直接转化的研究现状与展望[J]. 云南化工,2009,36(4):1-6.
SU Yongqing, WANG Ping, REN Nianjun, et al. Research status and prospect of methane direct conversion [J]. Yunnan Chemical Industry,2009,36(4):1-6.
- [3] LU P, XING C, LI H, et al. An in-situ synthesis of low-cost meso-structured nickel nanoparticles embedded carbon/silica composite via a solid-liquid grinding route and its application for the carbon dioxide reforming of methane [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2016,41(25):10680-10687.
- [4] 吴海铭,吴红军,苑丹丹,等. 天然气转化制备合成气研究进展[J]. 化学工业与工程技术,2014,35(3):9-13.
WU Haiming, WU Hongjun, YUAN Dandan, et al. Research progress of natural gas reforming to syngas [J]. Chemical Industry and Engineering Technology,2014,35(3):9-13.
- [5] SILVA C G, PASSOS F B, DA SILVA V T. Influence of the support on the activity of a supported nickel-promoted molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane [J]. Journal of Catalysis,2019,375:507-518.
- [6] ROBLERO J G, POLA-ALBORES F, VALENZUELA M A, et al. Ni and Ni₃C catalysts supported on mesoporous silica for dry reforming of methane [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2019,44(21):10473-10483.
- [7] ZOU J, MU X, ZHAO W, et al. Improved catalytic activity of SiC supported Ni catalysts for CO₂ reforming of methane via surface functionalizations [J]. Catalysis Communications,2016,84:116-119.
- [8] SHAH Y T, GARDNER T H. Dry Reforming of Hydrocarbon Feedstocks [J]. Catalysis Reviews: Science and Engineering,2014,56(4):476-536.
- [9] 林小荣. 高效双孔镍基催化剂的构建及在甲烷二氧化碳重整反应中的催化性能研究[D]. 广州:华南理工大学,2018
LIN Xiaorong. Design of highly active nickel-based catalysts with bimodal porous structure and their performance in methane reforming with CO₂ [D]. Guangzhou: South China University of Technology,2018.
- [10] BRAFORD M C J, VANNICE M A. Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts II. Reaction kinetics [J]. Applied Catalysis A General,1996,142(1):97-122.
- [11] VERYKIOS X E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2003,28(10):1045-1063.
- [12] SAGAR V T, PINTAR A. Enhanced surface properties of CeO₂ by MnO doping and their role in mechanism of methane dry reforming [J]. Catalysis Communications,2018,84:116-119.

- ming deduced by means of in-situ DRIFTS [J]. Applied Catalysis A: General, 2020, 599: 117603.
- [13] QIAN L, MA Z, REN Y, et al. Investigation of La promotion mechanism on Ni/SBA-15 catalysts in CH₄ reforming with CO₂ [J]. Fuel, 2014, 122: 47-53.
- [14] MURAZA O, GALADIMA A. A review on coke management during dry reforming of methane [J]. International Journal of Energy Research, 2015, 39(9): 1196-1216.
- [15] 史克英, 徐恒泳, 范业梅, 等. 天然气和二氧化碳转化制合成气的研究① V. 甲烷脱氢积炭反应特征 [J]. 分子催化, 1996(1): 41-47.
- SHI Keying, XU Hengyong, FAN Yemei, et al. Research on the conversion of natural gas and carbon dioxide to syngas① V. Reaction characteristics of coke deposition in methane dehydrogenation [J]. Molecular Catalysis, 1996(1): 41-47.
- [16] AKBARI E, ALAVI S M, REZAEI M. CeO₂ Promoted Ni-MgO-Al₂O₃ nanocatalysts for carbon dioxide reforming of methane [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 24: 128-138.
- [17] RUCKENSTEIN E, WANG H Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ catalysts [J]. Journal of Catalysis, 2002, 205(2): 289-293.
- [18] LI Z, LIN Q, LI M, et al. Recent advances in process and catalyst for CO₂ reforming of methane [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2020, 134: 110312.
- [19] LI X, HUANG Y, ZHANG Q, et al. Highly stable and anti-coking Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO complex support catalysts for CO₂ reforming of CH₄: Effect of the calcination temperature [J]. Energy Conversion and Management, 2019, 179: 166-177.
- [20] ZANGANEH R, REZAEI M, ZAMANIYAN A. Dry reforming of methane to synthesis gas on NiO-MgO nanocrystalline solid solution catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(7): 3012-3018.
- [21] WANG C, SI L, LI H, et al. Template-free one-pot synthesis of mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ catalyst and its application in CH₄-CO₂ reforming [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, 41(10): 1204-1209.
- [22] LIU Z, ZHOU J, CAO K, et al. Highly dispersed nickel loaded on mesoporous silica: One-spot synthesis strategy and high performance as catalysts for methane reforming with carbon dioxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2012, 125: 324-330.
- [23] WU P, TAO Y, LING H, et al. Cooperation of Ni and CaO at interface for CO₂ reforming of CH₄: A combined theoretical and experimental study [J]. ACS Catalysis, 2019, 9(11): 10060-10069.
- [24] SON I H, KWON S, PARK J H, et al. High coke-resistance MgAl₂O₄ islands decorated catalyst with minimizing sintering in carbon dioxide reforming of methane [J]. Nano Energy, 2016, 19: 58-67.
- [25] LI K, PEI C, LI X, et al. Dry reforming of methane over La₂O₂CO₃-modified Ni/Al₂O₃ catalysts with moderate metal support interaction [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 264: 118448.
- [26] DE JESUS A S, MALONCY M L, BATISTA M S. Effect of MgO loading over zeolite-supported Ni catalysts in methane reforming with carbon dioxide for synthesis gas production [J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2017, 122(1): 501-511.
- [27] WANG X, FAN M, HUANG X, et al. High-performance nano-structured Ni based catalysts for high-temperature CO₂-CH₄ reforming-Greenhouse gases to syngas [J]. Catalysis Today, 2020, 339: 344-351.
- [28] NAIR M M, KALIAGUINE S, KLEITZ F. Nanocast LaNiO₃ perovskites as precursors for the preparation of coke-resistant dry reforming catalysts [J]. ACS Catalysis, 2014, 4(11): 3837-3846.
- [29] DOU J, ZHANG R, HAO X, et al. Sandwiched SiO₂@Ni@ZrO₂ as a coke resistant nanocatalyst for dry reforming of methane [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2019, 254: 612-623.
- [30] FIGUEIRA C E, MOREIRA P F, GIUDICI R, et al. Nanoparticles of Ce, Sr, Co in and out the multi-walled carbon nanotubes applied for dry reforming of methane [J]. Applied Catalysis A: General, 2018, 550: 297-307.
- [31] DAS S, SENGUPTA M, PATEL J, et al. A study of the synergy between support surface properties and catalyst deactivation for CO₂ reforming over supported Ni nanoparticles [J]. Applied Catalysis A: General, 2017, 545: 113-126.
- [32] LIU S, GUAN L, LI J, et al. CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ composites [J]. Fuel, 2008, 87(12): 2477-2481.
- [33] JAFARBEGLOO M, TARLANI A, MESBAH A W, et al. One-pot synthesis of NiO-MgO nanocatalysts for CO₂ reforming of methane: The influence of active metal content on catalytic performance [J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015, 27: 1165-1173.
- [34] CHARISIOU N, DOUVARTZIDES S, SIAKAVELAS G, et al. The relationship between reaction temperature and carbon deposition on nickel catalysts based on Al₂O₃, ZrO₂ or SiO₂ supports during the biogas dry reforming reaction [J]. Catalysts, 2019, 9(8): 676.
- [35] HE D, LUO Y, TAO Y, et al. Promoter effects on nickel-supported magnesium oxide catalysts for the carbon dioxide reforming of methane [J]. Energy & Fuels, 2017, 31(3): 2353-2359.
- [36] ZHANG L, WANG F, ZHU J, et al. CO₂ reforming with methane reaction over Ni@SiO₂ catalysts coupled by size effect and metal-support interaction [J]. Fuel, 2019, 256: 115954.
- [37] LI X, LI D, TIAN H, et al. Dry reforming of methane over Ni/La₂O₃ nanorod catalysts with stabilized Ni nanoparticles [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2017, 202: 683-694.
- [38] XU L, SONG H, CHOU L. Ordered mesoporous MgO-Al₂O₃ composite oxides supported Ni based catalysts for CO₂ reforming of CH₄: Effects of basic modifier and mesopore structure [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(18): 7307-7325.
- [39] ZHANG L, LI L, ZHANG Y, et al. Nickel catalysts supported on MgO with different specific surface area for carbon dioxide reforming of methane [J]. Journal of Energy Chemistry, 2014, 23(1): 66-72.
- [40] TAO K, ZHANG Y, TERAU S, et al. Chemical and spatial promotional effects of bimodal pore catalysts for methane dry reforming

- [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 170(1): 258–263.
- [41] AMIN M H, SUDARSANAM P, FIELD M R, et al. Effect of a swelling agent on the performance of Ni/porous silica catalyst for CH_4 – CO_2 reforming [J]. Langmuir, 2017, 33(40): 10632–10644.
- [42] TANGGARNJANAVALUKUL C, DONPHAI W, WITOON T, et al. Deactivation of nickel catalysts in methane cracking reaction: Effect of bimodal meso-macropore structure of silica support[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 364–371.
- [43] TAKENAKA S, OGIHARA H, YAMANAKA I, et al. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime[J]. Applied catalysis A: General, 2001, 217(1): 101–110.
- [44] BAO Z, LU Y, HAN J, et al. Highly active and stable Ni-based bimodal pore catalyst for dry reforming of methane [J]. Applied Catalysis A: General, 2015, 491: 116–126.
- [45] LYU L, HAN Y, MA Q, et al. Fabrication of Ni-based bimodal porous catalyst for dry reforming of methane[J]. Catalysts, 2020, 10: 1220.
- [46] TRAN N T, Van LE Q, Van CUONG N, et al. La-doped cobalt supported on mesoporous alumina catalysts for improved methane dry reforming and coke mitigation [J]. Journal of the Energy Institute, 2020, 93(4): 1571–1580.
- [47] SAN JOSÉ-ALONSO D, ILLÁN-GÓMEZ M J, ROMÁN-MARTÍNEZ M C. K and Sr promoted Co alumina supported catalysts for the CO_2 reforming of methane [J]. Catalysis Today, 2011, 176(1): 187–190.
- [48] CHEN Q, ZHANG J, PAN B, et al. Temperature-dependent anti-cooking behaviors of highly stable Ni–CaO– ZrO_2 nanocomposite catalysts for CO_2 reforming of methane [J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 320: 63–73.
- [49] SENGUPTA S, DEO G. Modifying alumina with CaO or MgO in supported Ni and Ni–Co catalysts and its effect on dry reforming of CH_4 [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2015, 10: 67–77.
- [50] CHEN C, WANG X, ZHANG L, et al. Synthesis of mesoporous Ni– La_2O_3 /SiO₂ by poly(ethylene glycol)-assisted sol-gel route as highly efficient catalysts for dry reforming of methane with a H_2 /CO ratio of unity [J]. Catalysis Communications, 2017, 94: 38–41.
- [51] REZAEI M, ALAVI S M, SAHEBDELFAR S, et al. Effects of CO_2 content on the activity and stability of nickel catalyst supported on mesoporous nanocrystalline zirconia [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2008, 17(3): 278–282.
- [52] SINGHA R K, YADAV A, AGRAWAL A, et al. Synthesis of highly coke resistant Ni nanoparticles supported MgO/ZnO catalyst for reforming of methane with carbon dioxide [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2016, 191: 165–178.
- [53] ALIPOUR Z, REZAEI M, MESHKANI F. Effect of alkaline earth promoters (MgO, CaO, and BaO) on the activity and coke formation of Ni catalysts supported on nanocrystalline Al_2O_3 in dry reforming of methane [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014, 20(5): 2858–2863.
- [54] JEONG H, KIM K I, KIM D, et al. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, 246(1/2): 43–48.
- [55] YU X, WANG N, CHU W, et al. Carbon dioxide reforming of methane for syngas production over La-promoted NiMgAl catalysts derived from hydrotalcites [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 209: 623–632.
- [56] LU Y, JIANG S, WANG S, et al. Effect of the addition of Ce and Zr over a flower-like NiO–MgO(111) solid solution for CO_2 reforming of methane [J]. Journal of CO_2 Utilization, 2018, 26: 123–132.
- [57] WANG N, CHU W, ZHANG T, et al. Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce–SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(1): 19–30.
- [58] REZAEI M, ALAVI S M. Dry reforming over mesoporous nanocrystalline 5% Ni/M–MgAl₂O₄ (M: CeO₂, ZrO₂, La₂O₃) catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(31): 16516–16525.
- [59] GUO Y, LI Y, NING Y, et al. CO_2 reforming of methane over a highly dispersed Ni/Mg–Al–O catalyst prepared by a facile and green method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(35): 15506–15514.
- [60] LI X, HUANG Y, ZHANG Q, et al. Hexamethylenetetramine-assisted hydrothermal synthesis of efficient and stable Ni–MoCeZr–MgAl(O) catalysts for dry reforming of CH_4 : Effect of Ni content [J]. Fuel, 2019, 254: 115562.
- [61] THERDTHIANWONG S, SIANGCHIN C, THERDTHIANWONG A. Improvement of coke resistance of Ni/ Al_2O_3 catalyst in CH_4 /CO₂ reforming by ZrO_2 addition [J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(2): 160–168.
- [62] CHEN J, WANG R, ZHANG J, et al. Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO₂– Al_2O_3 catalysts for methane reforming with carbon dioxide [J]. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2005, 235(1/2): 302–310.
- [63] 张培彬, 荆洁颖, 李婷玉, 等. 制备方法对 NiCo/MgO 催化剂结构及其甲烷二氧化碳重整反应性能的影响 [J]. 燃料化学学报, 2017, 45(7): 846–853.
- ZHANG Yubin, JING Jieying, LI Yuting, et al. Influence of preparation method on the structure of NiCo/MgO catalyst and its performance in the reforming of CH_4 with CO_2 [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(7): 846–853.
- [64] ZHANG X, ZHANG Q, TSUBAKI N, et al. Carbon dioxide reforming of methane over Ni nanoparticles incorporated into mesoporous amorphous ZrO_2 matrix [J]. Fuel, 2015, 147: 243–252.