

# 载体粒径对合成气甲烷化镍基 催化剂性能的影响

何珍珍, 韩文锋\*, 刘化章

(浙江工业大学工业催化研究所, 浙江 杭州 310014)

**摘要:** 在前期开发的活性、稳定性、抗积碳性较好的甲烷化镍基催化剂基础上, 选用不同粒径(0.45~1, 1~2, 2~3, 3~4 mm) 的商业  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体, 采用等体积浸渍法制备 Ni-La/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂, 并考察了其催化性能。通过物理吸附、EDS、TPR、XRD、TG 等手段对催化剂进行了表征。结果表明, 催化剂的活性随着粒径的增大没有很大差异, 催化剂稳定性随着粒径的增大呈现规律性下降, 这是由于随着粒径增大, 积炭量增多, 胶质碳  $C_\beta$  增多, 导致催化剂失活。

**关键词:** 粒径; 催化性能; 表观活化能; 积碳

**中图分类号:** TQ426.6; O643.36

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2017)08-0140-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.08.032

## Effect of carrier pellet size on performance of Ni-based catalysts for syngas methanation

HE Zhen-zhen, HAN Wen-feng\*, LIU Hua-zhang

(Institute of Industrial Catalysis, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** On the basis of previously developed Ni-based catalysts with good activity, stability and anti-coking properties for methanation, Ni-La/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is prepared by incipient impregnation method and using commercial  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different pellet sizes (0.45-1, 1-2, 2-3, 3-4 mm, respectively) as carrier, and its catalytic performances are determined. Then the catalyst is characterized by physical adsorption, EDS, TPR, XRD and TG. The results show that with the increasing of pellet size, the catalyst's activity does not differ greatly, but its stability decreases regularly. This is due to that with the increasing of pellet size, carbon deposition increases and gum  $C_\beta$  increases, which leads to deactivation of the catalyst.

**Key words:** pellet size; catalytic performance; apparent activation energy; carbon deposition

天然气是一种优质高效的清洁能源。煤制天然气的核心技术是煤气化技术和甲烷化技术。甲烷化技术是煤制甲烷的关键环节, 而开发国内自主知识产权且具有较优性能的甲烷化催化剂是甲烷化技术的核心问题之一。Ni 催化剂具有相对较高的活性且价格低廉, 是目前国内外最常用的甲烷化催化剂<sup>[1-2]</sup>。好的甲烷化催化剂要求其低温活性好, 不易形成易挥发的羰基镍<sup>[3-4]</sup>, 且不易形成胶质碳<sup>[5]</sup>, 高温抗烧结能力强, 抗积碳能力高<sup>[6]</sup>, 机械强度高。

采用大颗粒的氧化铝为载体制备镍基催化剂时, 从理论上讲, 在固体催化剂表面进行的催化反应要经历内扩散、吸附、脱附及外扩散等步骤, 由于存在扩散阻力, 催化剂内表面的活性组分不能全部有效利用, 因此出现活性组分分布不均匀现象, 导致催化剂催化性能变差, 存在放大效应<sup>[7]</sup>。笔者研究了不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的甲烷化性能, 并对其结构进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂制备

淄博恒环商业氧化铝, 使用前在 110℃ 下干燥 4 h。

Ni-La/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂制备: 根据配方和原料分子式计算量称取  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  并置于烧杯中, 加入 4 mL 去离子水配制前驱体溶液, 将准确称取的氧化铝球在搅拌下加到溶液中, 室温下浸渍 12 h, 110℃ 干燥 6 h, 350℃ 焙烧 4 h, 冷却至室温后取出, 用筛子筛分后备用。

### 1.2 催化剂性能表征

物理吸附实验在 Quantachrome 公司生产的 Autosorp iQ3 型吸附仪上进行。样品在 200℃ 下脱气处理后, 由 BET 方程求得比表面积, BJH 法计算得孔径。

EDS 表面元素分析和线扫描分析在日本

收稿日期: 2017-01-20

作者简介: 何珍珍(1990-), 硕士生, 研究方向为甲烷化镍基催化剂的研究, hzz2111401085@163.com; 韩文锋(1977-), 男, 博士, 副研究员, 硕士生导师, 研究方向为氟氯化烃催化转化, 通讯联系人, hanwf@zjut.edu.cn。

Hitachi 公司生产的 Hitachi S-4700(II) 电子显微镜上进行。

催化剂还原性能测定使用  $H_2$ -TPR 装置,称取 0.10 g 催化剂于 200℃ 用 Ar 吹扫 60 min,后降至室温,通入 5%  $H_2$ -95% Ar 混合气(30 mL/min),以 10℃/min 从室温升至 850℃,TCD 检测耗氢量。

反应后催化剂积碳量在空气气氛下进行热重分析,称取反应后催化剂 10 mg 左右,在 NETZSCH-STA449C 热重分析仪上进行,空气流量为 30 mL/min,温度为 30~800℃,升温速率为 10℃/min。

利用  $H_2$ -TPSR-MS 分析反应后催化剂表面积碳类型,称取 50 mg 催化剂于 150℃ 用 Ar(30 mL/min)吹扫 60 min 后降至 60℃,通入  $H_2$ (30 mL/min),以 10℃/min 从 60℃ 升至 850℃,在线质谱进行同步检测产生甲烷量。

X 射线衍射(XRD)测定在瑞士 Thermo ARL 公司生产的 SCINTAG X'TRA 型 X 射线衍射仪上进行。Cu K $\alpha$  辐射源,管电流为 40 mA,管电压为 40 kV,扫描速度为 4.0°/min,扫描范围  $2\theta=10\sim 80^\circ$ 。

### 1.3 催化剂性能评价

催化剂性能评价在北京拓川四管固定床反应装置上进行(反应管内径 12 mm)。取不同粒径的催化剂,粉碎至 18~40 目。根据堆密度称取一定量的催化剂,装填体积为 0.5 mL,用同粒度石英砂按体积比 1:9 稀释,并置于反应器等温区。催化剂在 2.0 MPa、450℃ 下,用  $H_2$ (60 mL/min)还原 4 h。冷却至反应开始温度,通入合成气,催化剂性能评价条件为:0.1 MPa,350℃, $GHSV=9\ 600\ h^{-1}$ , $V(H_2):V(CO)=3.0$ 。尾气产物在 Agilent 公司生产的 7890A 气相色谱仪上进行,检测柱为 13X 柱、P-Q 柱、P-N 柱和 5A 柱等, $H_2$ 、CO、 $CO_2$ 、 $CH_4$  采用 TCD 在线检测分析,产物中的气相烃采用 FID 在线检测分析,外标法定量。催化剂活性指标计算式为:

$$X_{CO} = [(F_{CO,in} - F_{CO,out})/F_{CO,in}] \times 100\%$$

$$X_{H_2} = [(F_{H_2,in} - F_{H_2,out})/F_{H_2,in}] \times 100\%$$

$$S_{CH_4} = [F_{CH_4,out}/(F_{CO,in} - F_{CO,out})] \times 100\%$$

$$S_{CO_2} = [F_{CO_2,out}/(F_{CO,in} - F_{CO,out})] \times 100\%$$

催化剂 CO 甲烷化反应的反应速率和表观活化能测试于常压下用上述反应器评价,1 mL 催化剂(0.45~1 mm)用 9 mL 同粒度的石英砂稀释,还原后在温度为 220、230、240、250℃,流量为 75、100、200 mL/min 下进行甲烷化反应,反应速率计算式为:

$$Rate(r) = (F_{CO} \times X_{CO})/W = X_{CO}/(W/F_{CO}) \quad (1)$$

其中: $X_{CO}$ 为 CO 转化率; $W$ 为催化剂质量,g; $F_{CO}$ 为 CO 的摩尔流量,mol/s。

首先绘制不同流量下  $X_{CO}$  随  $W/F_{CO}$  的变化关系图,斜率即为  $Rate(r)$ ,然后绘制  $\ln(Rate(r))$  与  $1/T$  的变化关系图<sup>[8]</sup>,通过阿伦尼乌斯方程式计算活化能:

$$\ln(Rate(r)) = -(E_a/RT) + b \quad (2)$$

## 2 结果分析与讨论

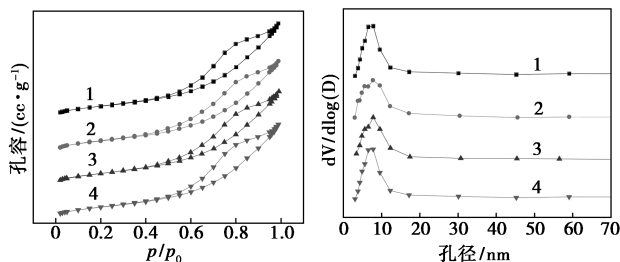
### 2.1 催化剂的表征

#### 2.1.1 物理吸附

不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  的组织信息及吸附-脱附等温线和孔径分布图分别如表 1 及图 1 所示。从表 1 可以看出,不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  比表面积、孔容、平均孔径相近。从图 1 可知,不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  显示了 IV 型等温线和  $H_4$  型回滞环,均是介孔,且孔分布均匀、集中。

表 1 不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  的组织信息

| 样品号 | 粒径/mm  | $S_{BET}/(m^2 \cdot g^{-1})$ | 孔容/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$ | 平均孔径/nm |
|-----|--------|------------------------------|---------------------------|---------|
| 1   | 0.45~1 | 163.0                        | 0.36                      | 8.8     |
| 2   | 1~2    | 161.7                        | 0.36                      | 8.9     |
| 3   | 2~3    | 189.4                        | 0.39                      | 8.2     |
| 4   | 3~4    | 150.4                        | 0.35                      | 9.3     |



(a) 吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布图

1—0.45~1 mm; 2—1~2 mm; 3—2~3 mm; 4—3~4 mm

图 1 不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  吸附-脱附等温线及孔径分布图

#### 2.1.2 EDS 元素分析和线扫描分析

将球形催化剂从中间切开,用 EDS 测量表面元素分布,并对最大粒径的催化剂沿着直径进行线扫描分析,结果如表 2、图 2 所示。由表 2 可以看出,4 个催化剂表面的 Ni 和 La 元素差别不大。由图 2 可以看出,3.6 mm 的催化剂颗粒内部 Ni 和 La 呈均匀分布,不存在因为载体粒径放大而导致活性组分分布不均匀的现象。但是 Ni 的含量随着粒径增大略有减少,这是因为粒径增大,活性组分不能充分分布在载体上。

表 2 不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 EDS 元素分析

| 样品 | 粒径/mm  | 元素质量分数/% |       |       |      |
|----|--------|----------|-------|-------|------|
|    |        | O        | Al    | Ni    | La   |
| 1  | 0.45~1 | 38.89    | 35.68 | 23.49 | 1.94 |
| 2  | 1~2    | 38.82    | 35.81 | 23.38 | 1.99 |
| 3  | 2~3    | 38.42    | 37.09 | 22.53 | 1.96 |
| 4  | 3~4    | 39.03    | 36.58 | 22.52 | 1.87 |

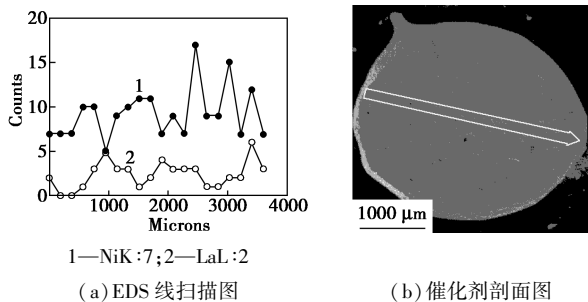


图 2 粒径为 3.6 mm Ni-La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 EDS 线扫描图和剖面图

2.1.3 H<sub>2</sub>-TPR 分析

不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,4 个催化剂的 NiO 还原峰温度相同,主要存在 2 类 NiO 的还原峰<sup>[9-10]</sup>:第 1 类是  $\alpha$ -NiO,即表面游离的氧化镍,与载体相互作用较弱,在 200~300℃ 左右被还原;第 2 类为  $\beta$ -NiO,有 2 种,第 1 种还原温度在 300~420℃,第 2 种还原温度在 420~570℃。 $\beta$ -NiO 是与载体相互作用较强的氧化镍,被还原后能够吸收更多 H<sub>2</sub>,低温具有活性,高温具有稳定性,且具有很强的抗积碳性<sup>[11]</sup>,有利于甲烷化反应。0.45~1 mm 的催化剂和其他相比,具有更多的  $\beta$ -NiO。

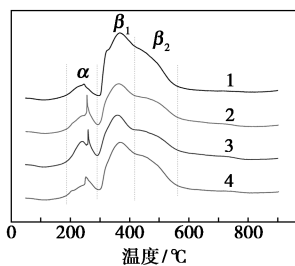


图 3 不同粒径的 Ni-La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 H<sub>2</sub>-TPR 图

2.1.4 XRD 分析

不同粒径的催化剂还原后的 XRD 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,在 2 $\theta$  为 44.3、51.6、76.3° 处出现 Ni 物种的衍射峰<sup>[11]</sup>,分别对应于 (111)、

(200)、(220) 晶面<sup>[12]</sup>,在 37.5、67.3° 处出现  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 物种的衍射峰,并没有发现 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的衍射峰,说明其量低于 XRD 检测限或者是高度分散在催化剂表面<sup>[13]</sup>。用谢乐公式计算 Ni 晶粒尺寸和分散度,结果如表 3 所示。由表 3 可以看出,不同粒径的催化剂 Ni-La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 还原后的 Ni 晶粒及其分散度差别不大,说明粒径大小对催化剂物相结构影响不大。

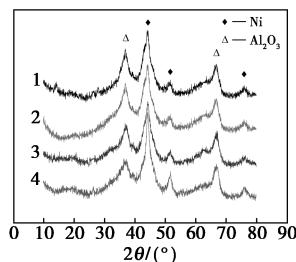


图 4 不同粒径的催化剂还原后的 XRD 图

表 3 不同粒径的催化剂还原后的 Ni 晶粒尺寸和分散度

| 样品号 | 粒径/mm  | Ni 晶粒尺寸/nm <sup>①</sup> | 分散度/% |
|-----|--------|-------------------------|-------|
| 1   | 0.45-1 | 10.6                    | 9.4   |
| 2   | 1-2    | 10.8                    | 9.3   |
| 3   | 2-3    | 10.0                    | 10.0  |
| 4   | 3-4    | 10.8                    | 9.2   |

注:①根据谢乐公式计算 Ni(111)晶面的晶粒尺寸。

2.2 催化剂的性能

2.2.1 甲烷化活性随温度的变化

CO 甲烷化活性评价是在 0.1 MPa, 250~450℃, 9 600 h<sup>-1</sup>, V(H<sub>2</sub>):V(CO)=3 条件下进行的,由图 5 评价结果可得:CO 转化率随着温度升高而增大,CH<sub>4</sub> 选择性随着温度升高先增加后略微减小,在 310℃,4 个催化剂的 CO 转化率都接近 100%,再升高温度,CO 转化率变化很小。随着催化剂粒径的增加,CO 的转化率及 CH<sub>4</sub> 的选择性呈现略微下降,活性受粒径影响不大。

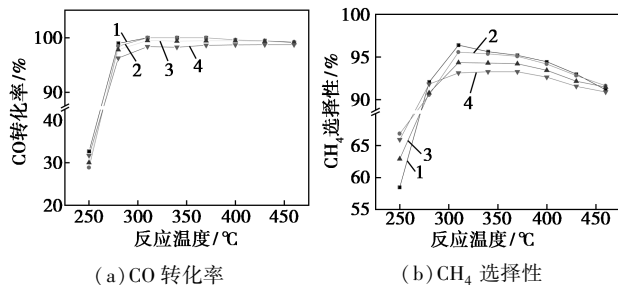
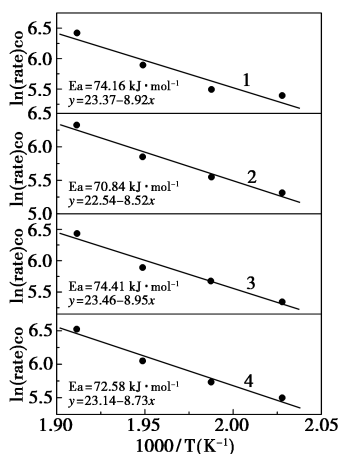


图 5 不同粒径的催化剂性能在 0.1 MPa、9 600 h<sup>-1</sup> 下随温度的变化情况

### 2.2.2 表观活化能计算

对于Ni基催化剂,文献[14-15]中,甲烷化反应的速率控制步骤是表面 $\text{CH}_x$ 物种加氢;为了提高催化剂活性,通过表面解离的氢快速移除表面 $\text{CH}_x$ 物种至关重要。有较小Ni晶粒的催化剂具有更多的表面缺陷,能够作为表面氢的捕获陷阱,降低了氢解离的活化能<sup>[16]</sup>。通过图6计算4个催化剂的活化能分别为74.16、70.84、74.41、72.58 kJ/mol,没有很大的差异,说明催化剂的活化能大小与粒径无关。这和表3中不同粒径催化剂的Ni晶粒差别不大的结果一致,同时,4个催化剂的活化能大小也解释了图5中4个催化剂的活性差别不大的原因。

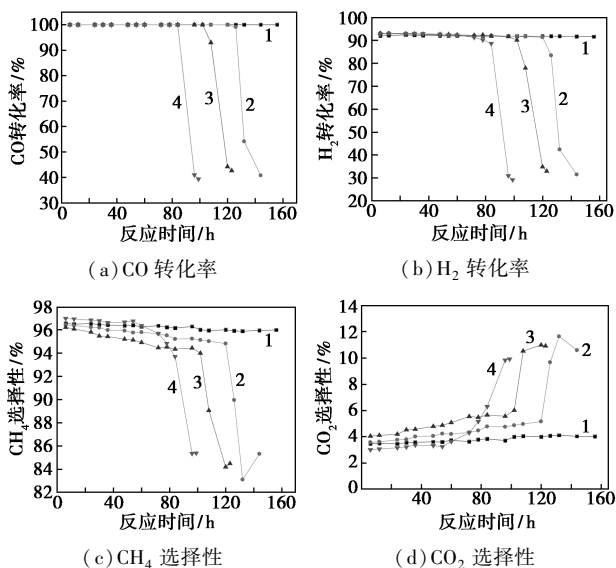


1—0.45~1 mm; 2—1~2 mm; 3—2~3 mm; 4—3~4 mm

图6 不同粒径的催化剂 Arrhenius 线

### 2.3 催化剂的稳定性

催化剂的稳定性实验结果如图7所示。由图7



1—0.45~1 mm; 2—1~2 mm; 3—2~3 mm; 4—3~4 mm

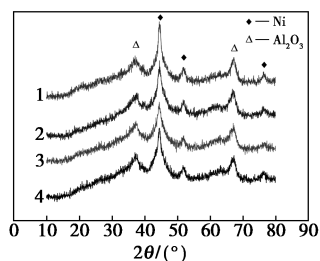
图7 不同粒径的催化剂的稳定性

可以看出,在 $350^\circ\text{C}$ , $0.1\text{ MPa}$ , $9\ 600\text{ h}^{-1}$ , $V(\text{H}_2):V(\text{CO})=3$ 下评价下156 h。随着催化剂粒径的增大,稳定时间依次递减;CO和 $\text{H}_2$ 的转化率及 $\text{CH}_4$ 的选择性也呈现相同规律。催化剂颗粒大小影响催化剂的稳定性。

### 2.4 使用后的催化剂表征

#### 2.4.1 XRD 分析

不同粒径的催化剂反应后的XRD图如图8所示。从图8中可以看出,在 $2\theta$ 为 $44.3^\circ$ 、 $51.6^\circ$ 、 $76.3^\circ$ 处出现Ni物种的衍射峰,在 $37.5^\circ$ 、 $67.3^\circ$ 处出现 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 物种的衍射峰,并没有发现碳的衍射峰,这是因为积碳高度分散在催化剂表面或者为无定形碳。用谢乐公式对反应后的催化剂Ni晶粒尺寸进行计算,结果如表4所示。由表4可以看出,不同粒径的催化剂Ni-La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 反应后的Ni晶粒及分散度差别不大,和还原后的催化剂相比,反应前后Ni晶粒及分散度变化不大,说明反应过程中镍没有烧结。这是因为反应温度为 $350^\circ\text{C}$ ,远低于镍的塔曼温度( $T_i=0.5T_m\approx 590^\circ\text{C}$ ),镍的烧结速度慢<sup>[17]</sup>。



1—0.45~1 mm; 2—1~2 mm; 3—2~3 mm; 4—3~4 mm

图8 不同粒径的催化剂反应后的XRD图

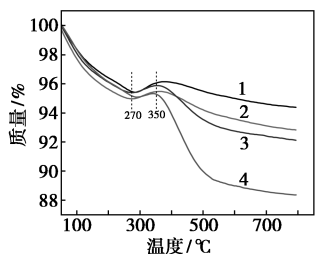
表4 不同粒径的催化剂反应后的Ni晶粒尺寸和分散度

| 样品号 | 粒径/mm  | Ni晶粒尺寸/nm | 分散度/% |
|-----|--------|-----------|-------|
| 1   | 0.45~1 | 10.3      | 9.7   |
| 2   | 1~2    | 10.7      | 9.4   |
| 3   | 2~3    | 11.6      | 8.7   |
| 4   | 3~4    | 12.3      | 8.1   |

#### 2.4.2 TG 分析

不同粒径的催化剂反应后于空气气氛下的热重图如图9所示。由图9可以看出,在低于 $270^\circ\text{C}$ 的失重峰为催化剂表面的失水峰;在 $270\sim 350^\circ\text{C}$ 的增重峰为单质Ni被氧化的增重峰; $350\sim 800^\circ\text{C}$ 的失重峰为催化剂表面积碳被氧化的失重峰。随着粒径增加,反应后催化剂的积炭量增加,分别为1.8%、2.6%、3.7%、6.8%。TG分析和稳定性实验结果一致,积碳量越大,催化剂稳定性越差。催化剂稳定性

降低是由积碳造成的。

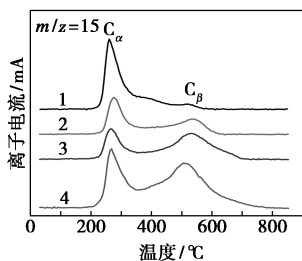


1—0.45~1 mm; 2—1~2 mm; 3—2~3 mm; 4—3~4 mm

图 9 不同粒径的催化剂反应后的空气气氛下的 TG 图

### 2.4.3 H<sub>2</sub>-TPSR-MS 分析

不同粒径的催化剂反应后催化剂的 H<sub>2</sub>-TPSR-MS 如图 10 所示。由图 10 可以看出,催化剂反应后存在 2 种类型的积碳,分别归属为 C<sub>α</sub> 和 C<sub>β</sub>。峰温在 280℃ 的 C<sub>α</sub> 是一种吸附型碳原子,活性很高,能够和氢气反应生成甲烷;峰温在 530℃ 的 C<sub>β</sub> 是 1 种包覆型的胶质碳<sup>[18-19]</sup>,覆盖催化剂表面活性中心,使催化剂失活。催化剂粒径增大,C<sub>α</sub> 减少,胶质碳 C<sub>β</sub> 的量逐渐增多,这是导致催化剂失活的原因。



1—0.45~1 mm; 2—1~2 mm; 3—2~3 mm; 4—3~4 mm

图 10 不同粒径的催化剂反应后的 H<sub>2</sub>-TPSR-MS 图

## 3 结论

考察了用不同粒径的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体制备的催化剂的甲烷化性能,结果表明,催化剂内部活性组分分布均匀,不存在催化剂制备时的粒度效应。催化剂活性差别不大,稳定性随着催化剂颗粒增大而降低。通过 XRD、TG、H<sub>2</sub>-TPSR-MS 分析可知,催化剂粒径增大,Ni 晶粒尺寸没有变化,积碳量增加,胶质碳 C<sub>β</sub> 增多,颗粒放大对催化剂性能存在一定的放大效应。

### 参考文献

[1] Kopyseinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass-A technology review from 1950 to 2009[J]. Fuel, 2010, 89(8): 1763-1783.

[2] Rostrup-Nielsen J R, Pedersen K, Sehested J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity [J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 330: 134-138.

[3] Munnik P, Velthoen M E Z, De Jongh P E, et al. Nanoparticle growth in supported nickel catalysts during methanation reaction—Larger is better [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(36): 9493-9497.

[4] Bartholomew C H. Mechanisms of catalyst deactivation [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1): 17-60.

[5] Nguyen T T M, Wissing L, Skjøth-Rasmussen M S. High temperature methanation: Catalyst considerations [J]. Catalysis Today, 2013, 215: 233-238.

[6] Liu Q, Gao J, Gu F, et al. One-pot synthesis of ordered mesoporous Ni-V-Al catalysts for CO methanation [J]. Journal of Catalysis, 2015, 326: 127-138.

[7] 朱洪法, 刘丽芝. 催化剂制备及应用技术 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2011: 122-135.

[8] 刘庆. 镍基甲烷化催化剂的制备及催化性能研究 [D]. 北京: 中国科学院研究生院(过程工程研究所), 2015.

[9] Gao J, Jia C, Li J, et al. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures [J]. Journal of Energy Chemistry, 2013, 22(6): 919-927.

[10] Liu Y, Gao J, Liu Q, et al. Preparation of high-surface-area Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for improved CO methanation [J]. Rsc Advances, 2014, 5(10): 7539-7546.

[11] Hu D, Gao J, Ping Y, et al. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for synthetic natural gas production [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(13): 1254-1262.

[12] Jin G, Gu F, Liu Q, et al. Highly stable Ni/SiC catalyst modified by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO methanation reaction [J]. Rsc Advances, 2016, 6(12): 9631-9639.

[13] Xie Y C, Tang Y Q. Spontaneous monolayer dispersion of oxides and salts onto surfaces of supports: Applications to heterogeneous catalysis [J]. Advances in Catalysis, 1990, 37: 1-43.

[14] Happel J, Suzuki I, Kokayeff P, et al. Multiple isotope tracing of methanation over nickel catalyst [J]. Journal of Catalysis, 1980, 65(1): 59-77.

[15] Stockwell D M, Chung J S, Bennett C O. A transient infrared and isotopic study of methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [J]. Journal of Catalysis, 1988, 112(1): 135-144.

[16] Liu J, Li C, Wang F, et al. Enhanced low-temperature activity of CO<sub>2</sub> methanation over highly-dispersed Ni/TiO<sub>2</sub> catalyst [J]. Catalysis Science & Technology, 2013, 3(10): 2627-2633.

[17] Moullijn J A, Van Diepen A E, Kapteijn F. Catalyst deactivation: Is it predictable? What to do? [J]. Applied Catalysis A: General, 2001, 212(1): 3-16.

[18] Zhao A, Ying W, Zhang H, et al. La promoted Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for syngas methanation [J]. World Academy of Science, Engineering and Technology, 2011, 5(11): 1939-1942.

[19] Liu Q, Gao J, Zhang M, et al. Highly active and stable Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts selectively deposited with CeO<sub>2</sub> for CO methanation [J]. RSC Advances, 2014, 4(31): 16094-16103. ■