

沉淀剂对 Ni-Al₂O₃ 催化剂结构及基于浆态床的 CO 甲烷化性能的影响

高峰¹, 邹梦¹, 莫文龙^{1,2*}, 马凤云¹, 刘帅³, 杨桂花¹

(1. 煤炭清洁转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室, 新疆大学化学化工学院, 新疆乌鲁木齐 830046; 2. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 辽宁大连 116024; 3. 新疆天运化工有限公司, 新疆轮台 841600)

摘要: 利用行星式球磨机, 以 NH₄HCO₃、Na₂CO₃ 和 (NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂, 采用机械化学法制备 3 种负载型 Ni-Al₂O₃ 催化剂 (分别记为 Ni-NH₄HC、Ni-NaC 和 Ni-NH₄C)。利用 XRD、H₂-TPR、N₂ 吸附-脱附、SEM 和 TPH 等对催化剂进行表征, 考察沉淀剂对 Ni-Al₂O₃ 催化剂晶相结构、还原特征、孔道结构、表面形貌和浆态床 CO 甲烷化性能的影响。结果表明, 以 (NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂所制备的 Ni-NH₄C 催化剂比表面积较大; 活性组分晶粒尺寸较小。催化剂性能评价表明, CO 甲烷化的“初始段”约需 1 h, Ni-NH₄C 和 Ni-NH₄HC 试样在“稳定段”的 CO 转化率均较高, 约为 77%; 而 Ni-NH₄C 的 CH₄ 选择性更高, 在 90% 左右, 这与催化剂活性金属的“尺寸效应”有较大关联。

关键词: 甲烷化; Ni-Al₂O₃ 催化剂; 机械化学法; 沉淀剂

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)09-0154-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.09.031

Influence of precipitant on structure of Ni-Al₂O₃ catalyst and its catalytic performance in CO methanation based on slurry-bed reactor

GAO Feng¹, ZOU Meng¹, MO Wen-long^{1,2*}, MA Feng-yun¹, LIU Shuai³, YANG Gui-hua¹

(1. Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process of Xinjiang Uyghur Autonomous Region, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China; 2. State Key Laboratory of Fine Chemicals, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 3. Xinjiang Tianyun Chemical Co., Ltd., Luntai 841600, China)

Abstract: Taking NH₄HCO₃, Na₂CO₃ and (NH₄)₂CO₃ respectively as precipitants, three kinds of supported Ni-Al₂O₃ catalysts (labeled as Ni-NH₄C, Ni-NaC and Ni-NH₄HC) are prepared through mechanical chemical method based on planetary ball-milling machine. Crystal structure, reduction performance, pore structure and surface morphology of the catalysts are characterized via XRD, H₂-TPR, N₂ adsorption-desorption, SEM and TPH methods, and the effects of precipitants are studied. Catalytic performance of the catalysts for CO methanation is evaluated in a slurry bed. Results show that Ni-NH₄C catalyst presents a large specific surface area of 300.8 m²·g⁻¹ and a small active component Ni grain size of 6.00 nm. Evaluation results propose that the “initial stage” of CO methanation needs about 1 h. CO conversions over Ni-NH₄C and Ni-NH₄HC in the “stability stage” both are as high as 77%, while CH₄ selectivity over Ni-NH₄C can reach as high as 90%, which may be contributed to the “size effect” of the active component in the used catalyst.

Key words: methanation; Ni-Al₂O₃ catalyst; mechanical chemical method; precipitant

固定床甲烷化工艺存在绝热温升大、催化剂易因局部高温而烧结失活等问题^[1-2]。浆态床反应器以惰性液体为介质, 热容量大、导热性好、传热迅速, 可使反应系统维持在恒温状态, 既克服了固定床反应器温度较难控制的缺点, 又有利于提高系统的热稳定性。Ni 基催化剂因加氢活性高、廉价易得等特点受到研究者的广泛关注^[3-8]。然而, 活性组分 Ni 的分散性、表面形貌以及与载体的相互作用等均会

影响催化剂的加氢性能^[9]。

莫文龙等^[10]采用水解-沉积法, 以 NH₂(CH₂)₂OH 为沉淀剂所制备的催化剂 Ni-NH₂(CH₂)₂OH 具有良好的稳定性和抗积碳性能, CH₄ 和 CO₂ 转化率及 H₂ 收率分别可达 85.5%、63.0% 和 65.2%。胡贤辉等^[11]以 CO(NH₂)₂ 为沉淀剂所制备的催化剂表面积高达 223.55 m²/g, 表现出较佳的催化活性。王海龙等^[12]以 Na₂CO₃ 为沉淀剂, 采用共沉淀法制备的

收稿日期: 2019-11-08; 修回日期: 2020-07-11

基金项目: 大连理工大学精细化工国家重点实验室开放课题基金资助项目 (KF1904)

作者简介: 高峰 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为工业催化, 18096822032@163.com; 莫文龙 (1987-), 男, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, mowenlong@xju.edu.cn。

催化剂表现出良好的催化活性,其 CO 转化率和甲醇收率分别高达 40.45% 和 256.8 g/(kg·h)。笔者以 NH₄HCO₃、Na₂CO₃ 和 (NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂,采用机械化学法制备 3 种负载型 Ni-Al₂O₃ 催化剂,考察沉淀剂对催化剂结构、性能和表面积碳的影响。

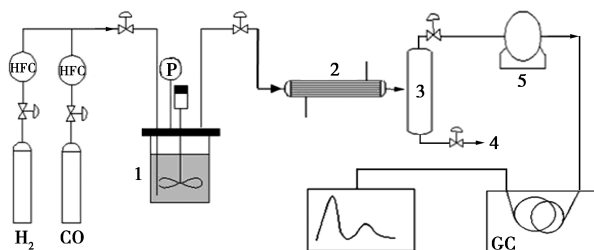
1 实验部分

1.1 催化剂制备

分别以 NH₄HCO₃、Na₂CO₃ 和 (NH₄)₂CO₃ 为沉淀剂,采用机械化学法制备 Ni 质量分数为 15% 的系列催化剂,球料质量比为 2:1,球磨 1 h,于 105℃ 恒温干燥 12 h,450℃ 焙烧 4 h,即得各催化剂试样,根据不同沉淀剂分别命名为 Ni-NH₄HC、Ni-NaC 和 Ni-NH₄C。

1.2 催化剂评价

催化剂评价实验的工艺流程如图 1 所示。



1—搅拌釜;2—冷凝器;3—分离器;4—甲醇;5—湿式流量计

图 1 浆态床 CO 甲烷化反应流程图

将 250 mL 液体石蜡和 5 g 催化剂加入 500 mL 反应釜,反应温度为 280℃,反应压力为 1.0 MPa,原料气 H₂ 和 CO 的摩尔比为 3.1,气体体积空速为 1 200 mL/(g·h),反应釜搅拌速率为 750 r/min。反应产物在 GC400 型气相色谱仪上进行在线分析。

1.3 催化剂表征

利用日本生产的 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 X 射线衍射分析 (XRD)。催化剂的还原 (H₂-TPR) 表征在康塔公司生产的 Chem-BET pulsar TPR/TPD 上进行。反应后催化剂的程序升温氢化 (TPH) 也在该仪器上进行测试。N₂ 低温物理吸附分析采用康塔公司的 Autosorb-2 型物理吸附仪,在 -196℃、N₂ 气氛下完成等温吸附-脱附测定。利用德国 LEO 公司生产的 LEO1530VP 型电子显微镜对样品进行形貌分析。

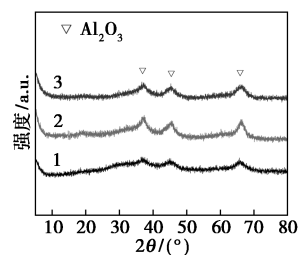
2 实验结果与讨论

2.1 催化剂表征与分析

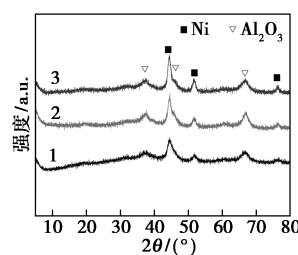
2.1.1 X 射线衍射分析

不同沉淀剂催化剂 (焙烧体和还原体) 的 XRD

谱图如图 2 所示。



(a) 焙烧体



(b) 还原体

1—Ni-NH₄C;2—Ni-NaC;3—Ni-NH₄HC

图 2 焙烧体和还原体试样 XRD 图

由图 2(a) 可知,各试样在 2θ 为 37.5°、45.5° 和 66.4° 左右均检测到 Al₂O₃ 的特征衍射峰,均未检测出 NiO 的特征峰,表明各试样中 NiO 物种呈无定型态或进入 Al₂O₃ 晶格而无法通过 XRD 检测出来。

从图 2(b) 可知,在 2θ 为 44.5°、51.8° 和 76.4° 处检测到活性组分 Ni 的特征衍射峰。其中, Ni-NH₄HC 试样中的 Ni 衍射峰强度较大,峰窄且尖锐, Ni-NH₄C 峰稍宽且较为弥散,说明 Ni-NH₄C 试样中活性组分 Ni 在载体 Al₂O₃ 上的分散性更好。由图 2(b) 还可以看出,还原后的催化剂试样在 2θ 为 37.5°、45.5° 和 66.4° 左右的 Al₂O₃ 特征峰仍然存在,说明 Al₂O₃ 载体在高温还原过程中 (700℃) 稳定性较好,晶体结构并没有被明显破坏。

此外,通过 Scherrer 公式计算了各催化剂中活性组分 Ni 的晶粒尺寸,如表 1 所示。由表 1 可知, Ni-NH₄C 的晶粒尺寸最小 (6.00 nm), Ni-NaC 次之 (7.48 nm), Ni-NH₄HC 最大 (7.72 nm)。

表 1 催化剂的比表面积、孔体积和平均孔径及活性组分晶粒尺寸

样品	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	D/nm	d_{Ni}/nm
Ni-NH ₄ C	301	0.50	6.7	6.00
Ni-NaC	291	0.52	7.1	7.48
Ni-NH ₄ HC	263	0.30	4.6	7.72

2.1.2 N₂ 吸附-脱附测试

不同沉淀剂焙烧体 N₂ 吸附-脱附表征结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出,各试样 N₂ 吸附-脱附曲线均为 IV 型等温线,其典型特征是等温线的吸附分支和脱附分支不一致,可以观察到明显的滞后环。从图 3(a)中可以看出,Ni-NH₄C 和 Ni-NaC 试样均存在 H3 型滞后环,说明该试样含有狭缝型孔道;而 Ni-NH₄HC 为 H2 型滞后环,主要以墨水瓶孔、管状孔的孔道结构存在,由较为均匀的一类球形颗粒聚集所得。

由图 3(b)可知,根据 N₂ 吸附-脱附等温线测试分析原理可知,孔径均在 2~15 nm 之间,表明所制备的催化剂均为典型的介孔材料。另外,各试样最可几孔径差异较大,试样 Ni-NaC 约为 7.5 nm, Ni-NH₄C 和 Ni-NH₄HC 约为 4.8 nm。

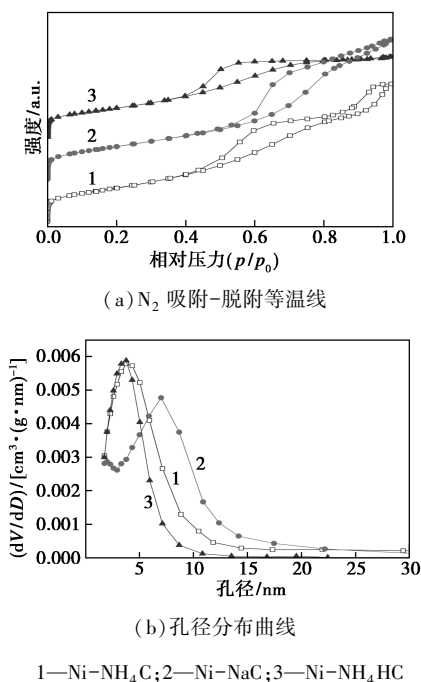


图 3 催化剂 N₂ 吸附-脱附等温线及其孔径分布

由表 1 可知,试样的比表面积在 260~300 m²/g 左右,孔容在 0.30~0.50 cm³/g 左右,平均孔径在 4~7 nm 之间。说明不同沉淀剂的加入对各催化剂的比表面积影响较大,其中试样 Ni-NH₄C 具有较大的比表面积和孔体积,分别为 301 m²/g 和 0.50 cm³/g,均大于其他 2 个试样。Ni-NaC 次之,为 291 m²/g。

2.1.3 H₂ 程序升温还原

不同沉淀剂所制备催化剂焙烧体的 H₂-TPR 谱图如图 4 所示。

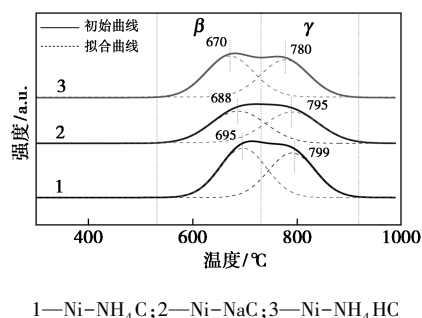


图 4 焙烧体试样的 H₂-TPR 谱图

由图 4 中可以看出,各试样均具有 2 种还原峰,即中温还原峰 β (700°C 左右) 和高温还原峰 γ (800°C 左右)。2 种还原峰分别对应不同存在状态的 NiO 物种。其中,中温还原峰 β 对应于载体表面上分散态 NiO 物种,归属于金属-载体间相互作用较强的 NiO 或晶态 NiO;高温还原峰 γ 归属于类似于镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的还原或归属于进入 Al₂O₃ 晶架结构的 NiO 物种,这类镍物种需在较高温度或较长时间下方能还原。与 Ni-NH₄C 试样相比, Ni-NH₄HC 和 Ni-NaC 试样峰向低温方向偏移,表明 NiO 与载体间的相互作用较弱。

为进一步研究沉淀剂对催化剂还原性能的影响,对图 4 进行 Peakfit 分峰拟合,结果如表 2 所示。

表 2 焙烧体试样 H₂-TPR 高斯拟合分析结果

样品	β (500~750°C)		γ (750~900°C)	
	$S_{\text{peak}}/\text{a. u.}$	$X_{\text{peak}}/\%$	$S_{\text{peak}}/\text{a. u.}$	$X_{\text{peak}}/\%$
Ni-NH ₄ HC	5354	52.39	4865	47.61
Ni-NaC	4825	51.30	4580	48.70
Ni-NH ₄ C	6250	53.36	5462	46.64

由表 2 中可以看出, Ni-NH₄C 试样的 β 还原峰面积所占比例较大,为 53.36%,而 Ni-NaC 和 Ni-NH₄HC 所占比例稍小。 γ 还原峰面积方面,三者所占比例相差不大,分别为 47.61%、48.70% 和 46.64%。 γ 还原峰是高温焙烧过程中所形成的 NiAl₂O₄ 尖晶石的还原峰,对于加氢性能几乎没有贡献,不利于反应的高效进行。

2.1.4 扫描电镜

不同沉淀剂所制备催化剂焙烧体试样 SEM 形貌图如图 5 所示。由图 5 可知,催化剂中所加入沉淀剂的不同,对催化剂本身的形貌特征有很大影响。其中,试样 Ni-NH₄HC 表面致密,存在较细小均匀的颗粒,而试样 Ni-NH₄C 和 Ni-NaC 表面呈现出蓬松的小颗粒。

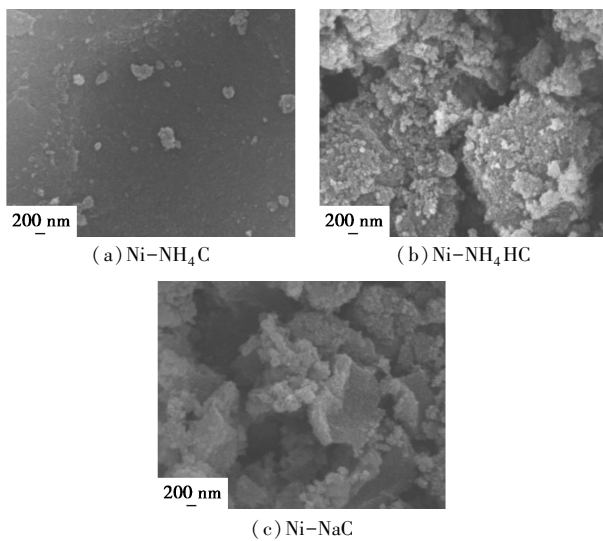


图5 焙烧体试样的 SEM 图

2.2 催化剂性能评价

沉淀剂对 Ni/Al₂O₃ 催化剂甲烷化性能的影响如图 6 所示。

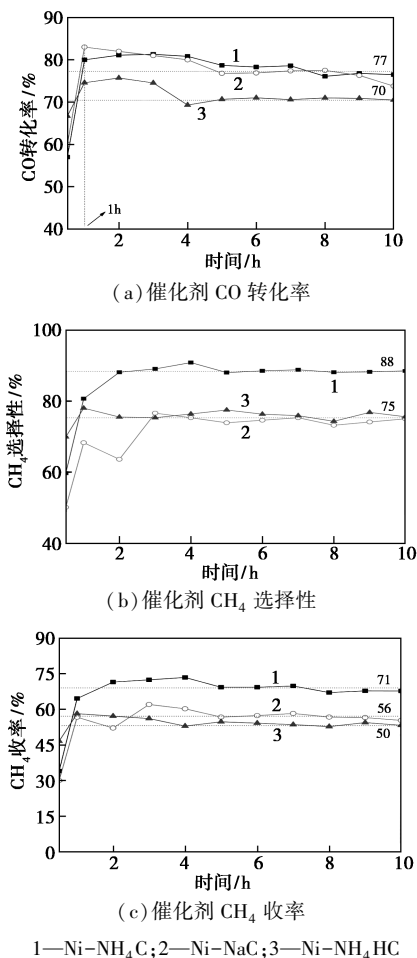


图6 催化剂的甲烷化性能比较

由图 6(a) 可知,对于 CO 转化率的变化情况,试样均包括初始段和稳定段 2 个阶段。CO 转化率

的初始段维持约 1 h,在该范围内,CO 转化率上升幅度在 20%左右;在稳定段,Ni-NH₄C 和 Ni-NaC 的 CO 转化率较为接近,约为 77%,而 Ni-NH₄HC 较小,低至 70%。由图 6(b) 可知,对于 CH₄ 选择性,试样 Ni-NH₄C 在稳定段始终保持在 90%左右。另外,由图 6(c) 可知,Ni-NH₄C 稳定段 CH₄ 收率较大,在 70%以上。各试样稳定段 CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率的时均值如表 3 所示。由表 3 可知,各试样的 CO 转化率大小为 Ni-NH₄C(78.8%)>Ni-NaC(76.8%)>Ni-NH₄HC(71.4%)。CH₄ 收率大小为 Ni-NH₄C(69.8%)>Ni-NaC(54.7%)>Ni-NH₄HC(54.0%)。由于 Ni-NH₄C 试样的比表面积在 3 种试样中最大,催化剂表面可以负载更多的活性组分 Ni,从而增强了催化剂的催化性能,拥有更高的甲烷化选择性。

表3 催化剂试样的甲烷化性能

样品	CO 转化率/%	CH ₄ 选择性/%	CH ₄ 收率/%
Ni-NH ₄ C	78.8	87.9	69.8
Ni-NaC	76.8	70.9	54.7
Ni-NH ₄ HC	71.4	75.6	54.0

2.3 反应后催化剂表征与分析

2.3.1 程序升温氢化

加氢反应后催化剂的 TPH 图如图 7 所示。由图 7 可以看出,各试样在 300℃ 之前出现第 1 个明显的耗氢峰归属于无定形碳,记为 C_α;300~750℃ 的中温氢化峰为 C_β,归属于丝状碳的氢化,其又可分为 C_{β1} 和 C_{β2},其中 C_{β1} 为活性较高的丝状碳氢化,C_{β2} 为活性较低的丝状碳氢化;750℃ 以上的高温耗氢峰为 C_γ 的氢化,归属于石墨碳,石墨碳可取代活性组分 Ni 附着在催化剂表面,抑制反应的进行,最终导致催化剂失活。与 Ni-NaC 和 Ni-NH₄C 相比,Ni-NH₄HC 的低温和高温耗氢峰强度较大,中温耗氢峰较小,表明试样 Ni-NH₄H 含有较多无定型炭和石墨炭。另外,Ni-NaC 和 Ni-NH₄C 的 C_β 耗氢峰强度较

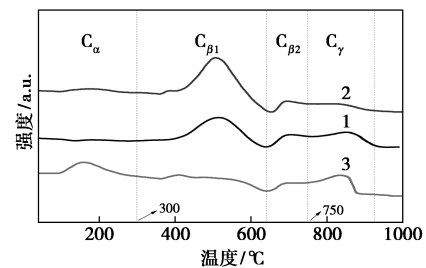
1—Ni-NH₄C;2—Ni-NaC;3—Ni-NH₄HC

图7 反应后试样的 TPH 图

大,说明二者表面有较多丝状碳的生成。

为进一步研究反应后催化剂表面的积碳情况,计算了各试样的积碳峰面积及积碳所占比例,结果表 4 所示。由表 4 可知,Ni-NH₄HC 试样的 C_α 比例较高,达 31.81%,表明其所积之碳更易通过消碳反应(C+2H₂ = CH₄)得以去除。此外,该催化剂的 C_γ 比例也较高,为 22.30%,而 C_β 比例低于其他 2 种催化剂。有研究显示,C_β 易在高温下长时间反应转化为 C_γ,即 Ni-NaC 和 Ni-NH₄C 在更高的温度或更长的时间下反应,可生成更多的石墨碳。

表 4 反应后试样 TPH 的高斯拟合分析

样品	C _α (~300℃)		C _{β1} (300~640℃)		C _{β2} (640~750℃)		C _γ (750℃~)	
	S _{peak} /	X _{peak} /	S _{peak} /	X _{peak} /	S _{peak} /	X _{peak} /	S _{peak} /	X _{peak} /
	a. u.	%	a. u.	%	a. u.	%	a. u.	%
Ni-NH ₄ HC	938	31.81	1209	41.01	144	4.88	657	22.30
Ni-NaC	282	6.57	3604	83.81	301	7.00	113	2.62
Ni-NH ₄ C	1162	22.60	3051	59.32	309	6.00	621	12.08

2.3.2 N₂-低温物理吸附

反应后各试样 N₂ 吸附-脱附表征结果如图 8 所示。由图 8 可知,试样等温吸附曲线仍为典型的 IV 型等温线,Ni-NaC 和 Ni-NH₄C 仍存在明显的 H3 型滞后环,Ni-NH₄HC 仍具有 H2 型滞后环,吸附等温线型和滞后环类型相对于反应前几乎没有变化,说明反应后各催化剂的孔结构类型未被明显破坏。

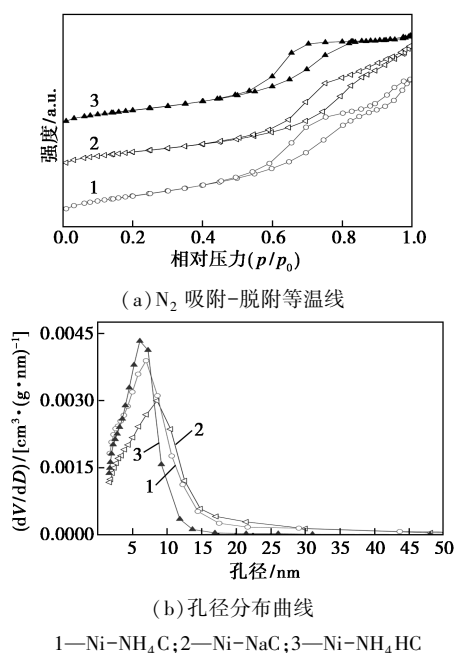


图 8 反应后试样 N₂ 吸附-脱附曲线及孔径分布

根据图 8 并同样采用 BET 法计算了各试样的比表面积,采用 BJH 法计算了各试样的孔体积和平均

孔径,结果如表 5 所示。由表 5 可知,与反应前相比,各试样的比表面积均减小。比表面积降低的原因在于两个方面:催化剂在长时间的高温条件下反应,活性组分流动性增强,发生烧结而改变催化剂的孔道结构;催化剂的表面积碳沉积在孔道内壁或堵塞催化剂孔道,而降低催化剂的比表面积,还会引起微孔的比例降低(比表面积降低),介孔的比例相对增加(平均孔径增加)。其中 Ni-NaC 的比表面积降低幅度最大,原因是催化剂在焙烧过程中,(NH₄)₂CO₃ 和 NH₄HCO₃ 受热完全分解产生 NH₃、CO₂ 和 H₂O 而几乎被完全除去;Na₂CO₃ 则分解产生 CO₂ 和 Na₂O,Na₂O 很难通过焙烧而完全除去,在本实验的高温状态下,Na₂O 可发生流动或迁移而堵塞催化剂孔道。

表 5 反应后试样孔结构参数

催化剂	S/ (m ² ·g ⁻¹)	V/ (cm ³ ·g ⁻¹)	D/nm	比表面积 降幅比例/%
Ni-NH ₄ C	227	0.44	7.7	24.6
Ni-NaC	152	0.37	9.7	47.8
Ni-NH ₄ HC	179	0.29	6.5	31.8

3 结论

利用行星式球磨机并采用机械化学法制备了 Ni-Al₂O₃ 系列催化剂,考察了沉淀剂对 Ni-Al₂O₃ 催化剂构-效的影响。结果表明,沉淀剂的选取对 NiO 与 Al₂O₃ 之间的相互作用具有重要影响,(NH₄)₂CO₃ 作沉淀剂时所制备的 Ni-NH₄C 试样比表面积(301 m²/g)较大,该催化剂表面形貌蓬松,且未发生团聚现象。催化剂性能评价结果表明,Ni-NH₄C 试样表现出较佳的催化性能,CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率的时均值分别为 78.8%、76.8%和 69.8%。

参考文献

[1] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas from coal and dry biomass—a technology review from 1950 to 2009[J]. Fuel, 2010, 89: 1763–1783.

[2] Thien An Le, Jong Kyu Kang, Eun Duck Park. Active Ni/SiO₂ catalysts with high Ni content for benzene hydrogenation and CO methanation[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 581: 67–73.

[3] Jia Gu, Zhong Xin, Miao Tao, et al. Effect of Si-modified zirconia on the properties of MoO₃/Si-ZrO₂ catalysts for sulfur-resistant CO methanation[J]. Applied Catalysis A: General, 2019, 575: 230–237.

(下转第 162 页)

由图 4 中谱线 1 可知,纯 ZSM-5 载体在 7.8、8.7、23.04° 处出现很明显的特征峰。由图 4 中谱线 2~6 可以看出,当 TPA 负载到 ZSM-5 后,除了出现 ZSM-5 的特征峰,还在 10.2、25.4、29.4° 和 53.3° 处出现 TPA 晶体的特征峰,并且随着 TPA 负载量的增大,衍射峰高度也越来越明显,这是由于分子筛载体拥有比较大的比表面积,而且大的孔道使得活性组分在载体上得到高度分散。

2.3.2 比表面积测定(BET)

催化剂的比表面测定结果如表 4 所示。

表 4 催化剂的比表面测定结果

样品名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔体积/(mL·g ⁻¹)	孔径/nm
ZSM-5	328.2	0.269	3.58
A	263.2	0.228	3.47
B	234.9	0.192	3.36
C	195.0	0.187	3.19
D	157.0	0.149	3.06
E	100.6	0.132	2.97

由表 4 可知,随着 TPA 负载量的增大,TPA-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔体积及孔径都减小,符合负载型固体酸的一般规律。催化剂的比表面积越大,TPA 在 ZSM-5 表面上分散性能越好,分散程度越高,形成的酸中心越多,有利于催化剂活性的发挥,但当负载量过大时会严重阻塞分子筛孔道,从而降低催化剂的催化性能。

3 结论

(1) 采用浸渍法制备的 TPA/ZSM-5 催化剂用于果糖脱水制 5-HMF,并表现出较好的催化活性。

(2) TPA/ZSM-5 催化果糖脱水制备 5-HMF 的反

应过程中表明:适宜的反应温度、反应时间及催化剂质量有利于果糖脱水制 5-HMF 反应的进行。

(3) 各因素对果糖脱水制备 5-HMF 反应影响的显著性依次为反应温度>催化剂质量>反应时间,最优的反应条件为:反应温度为 140℃,反应时间为 2 h,催化剂质量为 0.5 g,此时,5-HMF 的收率为 77.62%。

(4) 由 BET 表征可知,随着 TPA 负载量的增大,TPA-ZSM-5 催化剂的比表面积、孔体积及孔径均减小,符合负载型催化剂的规律。

参考文献

- [1] 罗应,李彦青,柏文俊.葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛工艺研究[J].应用化工,2018,47(9):1884-1891.
- [2] 王建刚,张云云,王勇.分级有序多孔磺化碳催化果糖转化制 5-羟甲基糠醛[J].燃料化学学报,2016,44(11):1341-1347.
- [3] 余开荣,庄军平,王兰英.固体酸催化果糖合成 5-羟甲基糠醛研究进展[J].应用化工,2017,46(9):1792-1800.
- [4] 黄萍珍,顾媛娟,王进兴.由果糖催化合成 5-羟甲基糠醛的研究进展[J].化学通报,2014,77(9):853-864.
- [5] Dou Youwei, Zhou Shuai, Claudio Oldani. 5-Hydroxymethylfurfural production from dehydration of fructose catalyzed by Aquivion@ silica solid acid[J]. Fuel, 2018, 214:45-54.
- [6] Yang Zhenzhen, Qi Wei. Functionalized silica nanoparticles for conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 296:209-216.
- [7] Filipe N D C Gomes, Fabiana M T Mendes. Synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from fructose catalyzed by phosphotungstic acid[J]. Catalysis Today, 2017, 279:296-304.
- [8] 刘彦丽,王福余,王崇等.固体酸 WO₃/ZrO₂ 催化果糖脱水合成 5-羟甲基糠醛[J].化工进展,2013,33(1):105-109.
- [9] 张玉军,张迎周,任亚辉,等.氧化锆负载磷钨酸催化果糖制备 5-羟甲基糠醛[J].精细石油化工,2013,30(3):16-20.
- [10] Qu Y S, Huang C P, Zhang J, et al. Efficient dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural catalyzed by a recyclable sulfonated organic heteropolyacid salt[J]. Bioresource Technology, 2012, 106:170-172. ■
- [11] (6):3252-3262.
- [8] 张加赢,辛忠,孟鑫,等.基于 MCM-41 的镍基甲烷化催化剂活性与稳定性[J].化工学报,2014,65(1):160-168.
- [9] 赵化龙,赵彬然,闫晓亮,等.介质阻挡放电等离子体处理载体对 CO 甲烷化 Ni-SiO₂ 催化性能的改进[J].化工学报,2013,64(1):283-288.
- [10] 莫文龙,马风云,刘月娥,等.焙烧温度对 CO₂-CH₄ 重整合成气 NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J].无机材料学报,2016,31(3):234-240.
- [11] 胡贤辉,王兴军,徐超,等.沉淀剂对镍基甲烷化催化剂性能的影响[J].燃料化学学报,2012,40(4):430-435.
- [12] 王海龙,马风云,莫文龙,等.沉淀剂对浆态床合成甲醇铜基催化剂性能的影响[J].天然气化工,2015,40(3):26-31. ■

(上接第 158 页)

- [4] Tada S, Shimizu T, Kameyama H. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37:5527-5531.
- [5] Yan Xiaoliang, Liu Yuan, Zhao Binran. Methanation over Ni/SiO₂: Effect of the catalyst preparation methodologies[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38:2283-2291.
- [6] Lu B, Kawamoto K. Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas[J]. Fuel, 2013, 103:699-704.
- [7] Thien An Le, Jong Kyu Kang, Sae Ha Lee, et al. CO and CO₂ methanation over Ni/γ-Al₂O₃ prepared by deposition-precipitation method[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2019, 19