

# Mn、Ce 助剂对 Ni 基催化剂甲烷化性能的影响

杨帆<sup>1</sup>, 张玉黎<sup>2</sup>, 肖睿<sup>1\*</sup>

(1. 东南大学能源与环境学院, 江苏南京 210096; 2. 河海大学能源与电气学院, 江苏南京 210098)

**摘要:**采用等体积浸渍法制备了 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2Mn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。利用 XRD、H<sub>2</sub>-TPR、BET、H<sub>2</sub>-化学吸附、CO<sub>2</sub>-TPD 等对催化剂进行表征。结果表明, Mn 和 Ce 作为双金属助剂具有协同效应, 显著减弱 Ni 与载体的相互作用, 提高活性金属的分散度和表面积, 增加对 CO<sub>2</sub> 的吸附, 降低反应温度。CO<sub>2</sub> 甲烷化活性测试结果表明, Mn 和 Ce 及 Mn-Ce 助剂的掺入提高了催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性, 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂性能最佳, 在较低温度就表现出高活性。2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在 600℃ 耐热后活性保持不变, 具有良好的耐热性能。当反应温度为 300℃、压力为 0.75 MPa、空速为 6 000 mL/(g·h) 时, CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性分别达到 96.2% 和 99.6%。

**关键词:**电转天然气; 二氧化碳; 甲烷; Mn-Ce 助剂; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂

中图分类号: TQ110.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2021)02-0161-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2021.02.031

## Effect of Mn and Ce based promoters on methanation performance of Ni-based catalysts

YANG Fan<sup>1</sup>, ZHANG Yu-li<sup>2</sup>, XIAO Rui<sup>1\*</sup>

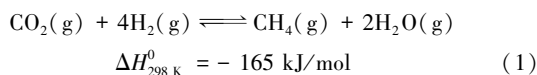
(1. School of Energy & Environment, Southeast University, Nanjing 210096, China;

2. College of Energy and Electrical Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

**Abstract:** Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2Mn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts are prepared by the co-impregnation method. Characterization analysis on these catalysts shows that Mn and Ce have synergistic effects as bimetallic promoter, significantly reducing the interaction between Ni species and the support, increasing the dispersion and surface area of active metals, increasing the adsorption amount to CO<sub>2</sub>, and lowering the reaction temperature. Test results for CO<sub>2</sub> methanation activity show that the addition of Mn, Ce, and Mn-Ce promoters improves CO<sub>2</sub> conversion rate and CH<sub>4</sub> selectivity over the catalyst. 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst has the best performance among these catalysts, showing a high activity even at a lower temperature. 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst has a good heat resistance, its activity remains unchanged after heat resistance at 600℃. Higher pressure is helpful to promote methanation reaction. CO<sub>2</sub> conversion and CH<sub>4</sub> selectivity reach 96.2% and 99.6%, respectively when reaction temperature is at 300℃, pressure is 0.75 MPa, and space velocity is 6 000 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>.

**Key words:** power to gas; carbon dioxide; methane; Mn and Ce based promoters; Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

电转气 (power to gas, P2G) 技术通过将富余的电能转换为与当前基础设施兼容的天然气并使电网与燃气网互联, 可以大幅提高清洁能源的比例, 为解决数量巨大的弃风和弃水提供一个可行的解决方案<sup>[1-3]</sup>。P2G 技术的核心是二氧化碳加氢甲烷化。二氧化碳加氢甲烷化是一个强放热反应, 其反应式为:



为了使反应器内温度易于控制, 反应通常在较低温度 (250~350℃) 和压力 (0.1~0.25 Pa) 下进行。而为了克服动力学限制, 使反应在低温仍然具备适当的反应速率和高 CH<sub>4</sub> 选择性, 低温高活性催

化剂的开发尤为关键<sup>[4-5]</sup>。

目前 Ni 基催化剂不仅表现出高活性和选择性, 而且 Ni 比贵金属便宜, 具有更大的潜在价值<sup>[6-12]</sup>。但是, Ni 基催化剂的低温活性较低, 且易于聚集和烧结。基于此, 研究人员尝试对催化剂进行改性, CeO<sub>2</sub> 等碱金属为助剂可以增强 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附, 提高活性金属的分散度, 减少催化剂表面积碳<sup>[13-14]</sup>。Mn 作为助剂能有效提高金属分散度, 降低还原温度<sup>[15]</sup>。但是 Mn 作为单一助剂对催化剂的活性改善有限, Mn 助剂过多会导致催化剂活性位被覆盖而降低活性<sup>[16]</sup>。Susilawati Toemen 等<sup>[17]</sup>利用 Ce 改性 Ru-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于二氧化碳甲烷化研究, 结果发现 Mn 和 Ce 的协同作用增加

收稿日期: 2020-03-24; 修回日期: 2020-12-13

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (51806059)

作者简介: 杨帆 (1995-), 男, 硕士研究生, 研究方向为 CO<sub>2</sub> 加氢甲烷化工艺, 947889697@qq.com; 肖睿 (1971-), 男, 博士, 教授, 研究方向为煤清洁燃烧与气化、生物质高值化利用, 通讯联系人 ruixiao@seu.edu.cn。

了催化剂的表面碱度,促进活性金属还原,降低了反应温度,但是由于 Ru 价格昂贵,其工业推广较为困难。

在笔者之前的工作中发现,Ni 负载量低于 12% 时,催化剂活性较差。因此 Ni 的负载量固定为 12%。将助剂的质量分数固定为 2%,这是因为添加大量的助剂会使活性位点封闭而导致催化活性降低<sup>[16]</sup>。因此,笔者采用等体积浸渍法制备了以 Mn 或 Ce 为助催化剂的 Ni 基催化剂,并通过二氧化碳加氢甲烷化研究了其催化性能,通过表征对催化剂活化机理进行了探究。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备甲烷化催化剂,所需试剂如表 1 所示。首先将活性 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒置于马弗炉中,在 700℃ 条件下焙烧 8 h 以去除吸附杂质和稳定载体结构;然后根据目标催化剂中金属质量与氧化铝的质量比,称取各试剂化合物所需质量溶于离子水中,采用磁力搅拌 1 h 使各组分充分均匀溶解;按照对应比例称取粒径为 75~100 μm 的氧化铝颗粒,将其浸渍于母液中;将浸渍容器密封,常温静置 12 h,然后在 120℃ 条件下干燥 12 h;将干燥后的样品置于马弗炉中,采用程序升温焙烧,从常温以 1℃/min 的升温速率程序升温到 550℃,最后保持 550℃ 恒温 3 h。催化剂命名方式为 xM-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其中 M 表示助剂,x 表示助剂 M 的质量分数。

表 1 制备催化剂所需材料

试剂名称	分子式	规格	生产厂家
氧化铝	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	山东龙骧有限公司
硝酸镍	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	500 g,AR	南京晚晴化玻有限公司
硝酸铈	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	25 g,AR	南京晚晴化玻有限公司
硝酸锰	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	500 mL (50 wt%),AR	南京晚晴化玻有限公司
去离子水	H <sub>2</sub> O	1000 mL,AR	南京晚晴化玻有限公司

### 1.2 催化剂的表征

利用日本理学 Rigaku Smartlab9 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 表征,CuKα 射线,电压为 40 kV,电流为 150 mA,扫描范围 10~85°。

利用浙江泛泰仪器有限公司生产的 FINESORB-3010 化学吸附仪对催化剂进行程序升温还原(H<sub>2</sub>-TPR)分析。待基线稳定后,以 5℃/min 的升温速率升温至 800℃,氢消耗信号采用 TCD 检测。

利用北京精微高博公司生产的 JW-BK224 型吸附仪对催化剂进行 N<sub>2</sub>-吸附脱附(BET)表征。样品在 200℃ 真空中处理 30 min,250℃ 真空处理 200 min 后在液氮条件下进行 N<sub>2</sub> 吸附-脱附测定。

利用 Quantachrome 公司生产的自动程序升温化学吸附仪对催化剂进行 H<sub>2</sub>-化学吸附分析。取还原后的样品 200 mg,在纯 H<sub>2</sub> 气流中由室温升至 50℃,待 TCD 基线稳定后,开始记录数据。

利用浙江泛泰仪器有限公司生产的 FINESORB-3010 化学吸附仪对催化剂进行程序升温脱附(CO<sub>2</sub>-TPD)表征。催化剂在 400℃ 充分还原后,氩气气氛下降至常温开始实验。

### 1.3 催化剂的反应性能评价

配标准气(H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 摩尔比为 4:1:10),借助皂泡流量计对质量流量计进行标定。将 1 g 催化剂与 1 g 焙烧后的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 颗粒混合均匀,装填于微型固定床反应器中,安置 1 个 K 型热电偶于床层中心位置。通入 N<sub>2</sub>,以升温速率 5℃/min 升温至 400℃,使床层温度维持在 400℃,之后切断 N<sub>2</sub>,通入体积分数为 20% 的 H<sub>2</sub>,还原 4 h。待催化剂充分还原后,切断 H<sub>2</sub> 通入 N<sub>2</sub>,并将装置降温到目标温度,然后切断 N<sub>2</sub>,通入所配的标准气。利用 Agilent 7890A 气相色谱仪分析反应装置出口气体,色谱仪中安装 2 根色谱柱,利用 TCD 和 FID 2 个检测器分别分析尾气。由于二氧化碳加氢甲烷化反应有生成 C<sub>0</sub> 和 C<sub>2</sub> 烃类的副反应,因此除了考察催化剂的催化活性外还应考察催化剂的 CH<sub>4</sub> 选择性,计算 CO<sub>2</sub> 转化率(X<sub>CO<sub>2</sub></sub>)和 CH<sub>4</sub> 选择性(S<sub>CH<sub>4</sub></sub>):

$$X_{\text{CO}_2} = [1 - (F_{\text{CO}_2,\text{out}}/F_{\text{CO}_2,\text{in}})] \times 100$$

$$S_{\text{CH}_4} = [F_{\text{CH}_4,\text{out}}/(F_{\text{CH}_4,\text{out}} + F_{\text{CO}_2,\text{out}} + 2 \times F_{\text{C}_2,\text{out}})] \times 100$$

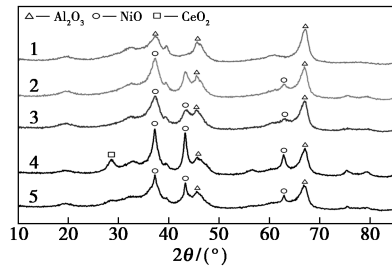
式中:F 为采用外标法测定的组分摩尔分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂的 XRD 表征

焙烧后催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,催化剂样品中均能检测到清晰的立方氧化镍的特征峰(2θ 为 37.2、43.3、62.9°)和 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的特征衍射峰(2θ 为 37.6、45.8、66.5°),表明 NiO 在催化剂上均以较完好的结晶态存在。与 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂相比,2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 NiO 衍射峰更加尖锐,说明添加 Ce 助剂导致载体孔道发生堵塞,催化剂中活性组分的团聚更加严重。2Mn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂上 NiO 衍射峰强度出现不同程度的减弱,峰型宽化,说明 Mn 助

剂的掺入使得 Ni 基催化剂中 NiO 的晶粒尺寸减小, 分散度提高, Mn-Ce 混合助剂也使得 NiO 的晶粒尺寸小幅降低。

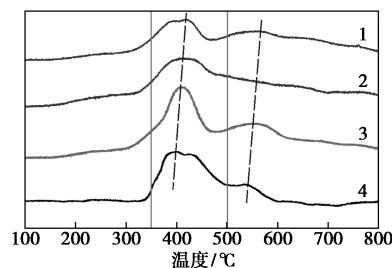


1— $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3— $2\text{Mn}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
4— $2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 5— $2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

图1 焙烧后催化剂和载体的 XRD 谱图

## 2.2 催化剂的 $\text{H}_2$ -TPR 表征

催化剂的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图如图 2 所示。由图 2 中可以看出, 催化剂中 NiO 还原为 Ni 的温度在  $300\sim 600^\circ\text{C}$  范围内, 说明催化剂中没有镍铝尖晶石  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  形成 (镍铝尖晶石还原温度大于  $700^\circ\text{C}$ )。所有催化剂在低温区域均没有出现耗氢峰。位于中温区域 ( $350\sim 500^\circ\text{C}$ ) 的耗氢峰归因于  $\beta$ -NiO 的还原,  $\beta$ -NiO 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体发生弱相互作用, 这也是 Ni 基催化剂活性的主要来源。4 种催化剂中的镍大多数以  $\beta$ -NiO 的形式存在, 助剂的添加使得催化剂的主还原峰向低温方向偏移, 这主要是因为 Mn 和 Ce 助剂的添加使得催化剂中 Ni 与载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的相互作用减弱。4 种催化剂在高温区域均出现了耗氢峰, 其中  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  的高温耗氢峰温度最高, 峰面积占比最大, 说明  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  相较于有助剂掺入的催化剂, Ni 与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体之间的相互作用最强; 不同助剂的掺入均使高温耗氢峰温度向低温方向偏移, 强度减弱, 其中 Mn 助剂的掺入使得高温耗氢峰以肩峰的形式出现在  $500^\circ\text{C}$ , 说明 Mn 助剂起到减弱 Ni 与载体  $\text{Al}_2\text{O}_3$  之间相互作用的效果。



1— $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2— $2\text{Mn}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 3— $2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  
4— $2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

图2 催化剂样品的  $\text{H}_2$ -TPR 谱图

## 2.3 催化剂的 BET 表征

$\text{Al}_2\text{O}_3$  载体和催化剂的织构参数如表 2 所示。由表 2 中可以看出,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂与载体相比具有更小的比表面积、孔容和平均孔径, 这是因为在浸渍和焙烧过程中, 金属氧化物颗粒会进入载体孔道内引起孔道堵塞。2% Ce 的掺入使得催化剂的比表面积减少了 10%, 孔容减小了 56%, 平均孔径减小 42%, 这是因为添加 Ce 后, 催化剂孔道发生堵塞。虽然  $2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  样品的平均孔径和孔容同样有减小趋势, 但比表面积却增大了 7%, 这是因为助剂金属颗粒提供了额外的表面积, 并且促进了活性组分 Ni 在载体表面的分散, 减少了 NiO 对载体孔道的堵塞, 但没有贡献额外的孔体积。

表2 催化剂样品的织构参数

样品名称	BET 比表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	孔体积/ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	平均孔径/ nm
载体 $\text{Al}_2\text{O}_3$	98	2.32	62
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	88	2.21	57
$2\text{Mn}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	89	2.16	56
$2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	79	0.96	33
$2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	94	1.57	41

## 2.4 催化剂的 $\text{H}_2$ -化学吸附表征

为了确定催化剂样品的活性金属表面积和分散度, 对催化剂样品进行了  $\text{H}_2$ -化学吸附表征, 结果如表 3 所示。由表 3 中可以看出, 加入 Mn、Ce 以及 Mn-Ce 复合助剂后, 活性金属比表面积和分散度显著提高, 这是由于  $400^\circ\text{C}$  的还原温度下,  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂表面的 NiO 难以被完全还原。其中, 金属 Ni 的分散度与其表面积变化规律相一致。

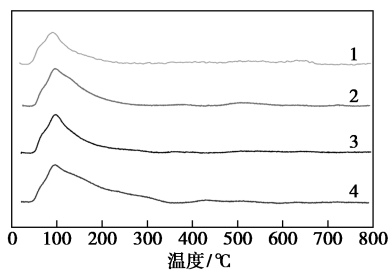
表3 不同催化剂的  $\text{H}_2$ -化学吸附

催化剂	活性金属表面积/ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 催化剂)	活性金属 分散度/%
$\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.4908	0.073
$2\text{Mn}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.378	0.507
$2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.129	0.477
$2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$	3.838	0.576

## 2.5 催化剂的 $\text{CO}_2$ -TPD 表征

对催化剂样品进行  $\text{CO}_2$ -TPD 表征, 评估催化剂碱性位点的数量和强度, 结果如图 3 所示。由图 3 中可以看出, 对于所有催化剂样品, 吸附到催化剂上的  $\text{CO}_2$  在  $100^\circ\text{C}$  左右时解析, 说明大多数  $\text{CO}_2$  分子

被吸附在弱碱性位上。进一步比较催化剂的 CO<sub>2</sub> 脱附峰面积,添加助剂的催化剂峰面积均大于 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 峰面积最大,说明助剂的掺入使催化剂表面 CO<sub>2</sub> 吸附中心的数目增多。

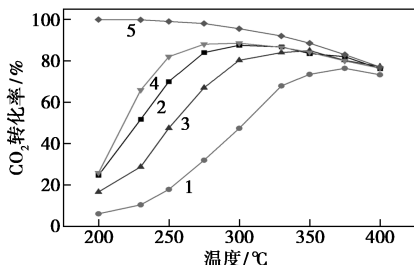


1—Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—2Mn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 3 催化剂的 CO<sub>2</sub>-TPD 图

### 2.6 反应温度对催化剂甲烷化性能的影响

在压力为 0.1 MPa、反应空速为 6 000 mL/(g·h) 的条件下, Ni 基及掺入金属助剂的 Ni 基催化剂的 CO<sub>2</sub> 催化活性测试结果如图 4 所示, 其中热力学平衡曲线是利用 Aspen Plus 模拟实验工况(反应器为 RGibbs)计算出的反应的热力学限度。2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂在低温表现出最高的活性。从 H<sub>2</sub>-化学吸附结果来看, 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的活性金属表面积最大, 这为反应中间物的氢化提供了较多的 H, 这是决定反应速率的关键步骤。温度对催化剂 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应中 CH<sub>4</sub> 选择性的影响如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 助剂的掺入显著提高了 CH<sub>4</sub> 的选择性, 在 300 °C 之后选择性高于 97%。表明金属助剂的掺入使得催化剂中 NiO 还原温度降低, 易于还原, 抑制 Ni 晶粒的烧结, 提高了 Ni 晶粒的分散度及比表面积, 为 CO<sub>2</sub> 在催化剂表面的吸附提供了更多的活性位, 从而明显提高了催化剂的催化活性和选择性。

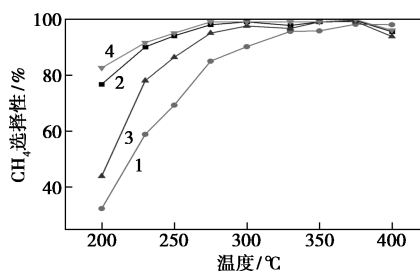


1—Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—2Mn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 5—热力学平衡

图 4 反应温度对催化剂活性的影响

注:  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{N}_2) = 4 : 1 : 10$ ,  $GHSV = 24\ 000\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,

$p = 0.1\ \text{MPa}$ 。



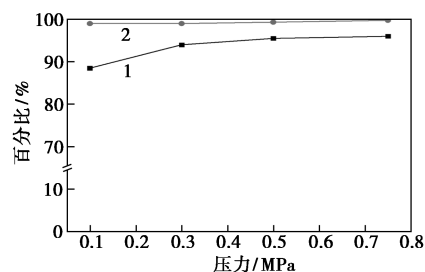
1—Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2—2Mn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 3—2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4—2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 5 反应温度对催化剂甲烷选择性的影响

注:  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{N}_2) = 4 : 1 : 10$ ,  $GHSV = 24\ 000\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  $p = 0.1\ \text{MPa}$ 。

### 2.7 反应压力对催化剂甲烷化性能的影响

选择低温催化活性最好的 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂进行反应压力的考察, 在反应温度为 300 °C 和反应空速为 6 000 mL/(g·h) 的条件下, 压力对 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂样品甲烷化性能的影响如图 6 所示。当反应压力为 0.1 MPa 时, CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性分别为 88.5% 和 99%, 随着反应压力的升高, CO<sub>2</sub> 转化率呈上升趋势, 并且保持高 CH<sub>4</sub> 选择性, 这是因为 CO<sub>2</sub> 甲烷化反应是一个体积缩小的反应, 增大压力有利于反应的正向进行。



1—CO<sub>2</sub> 转化率; 2—CH<sub>4</sub> 选择性

图 6 压力对催化剂甲烷化性能的影响

注:  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{N}_2) = 4 : 1 : 10$ ,  $GHSV = 24\ 000\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ ,  $T = 300\ \text{°C}$ 。

### 2.8 催化剂的耐热稳定性测试

对 2Mn-2Ce-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的耐热稳定性进行了考察。在  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{N}_2) = 4 : 1 : 10$ 、空速  $GHSV = 6\ 000\ \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、压力  $p = 0.1\ \text{MPa}$  条件下, 待催化剂反应稳定后测试催化剂初始性能, 然后缓慢升温至 600 °C 并稳定 1 h, 降温至反应温度测试催化剂耐热后性能, 结果如表 4 所示。耐热后催化剂活性基本保持不变, 这是因为 Mn 和 Ce 助剂的掺入起到良好的空间阻隔作用, 使得活性金属 Ni 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体中高度分散, 抑制了较高温度下活性金属 Ni 的团聚烧结或流失, 从而表现出良好的耐热稳定性。

表4 催化剂初始活性及 600℃耐热后活性

反应温度/ ℃	CO <sub>2</sub> 转化率/%		CH <sub>4</sub> 选择性/%	
	初始	耐热后	初始	耐热后
250	82.1	83.2	95.0	96.2
275	88.0	89.4	98.9	99.1
300	88.5	88.5	99.0	99.0
325	86.5	85.3	99.2	99.1
350	84.1	84.5	99.2	99.2

注:  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{N}_2) = 4 : 1 : 10$ ,  $GHSV = 6\ 000\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ,  $p = 0.1\ \text{MPa}$ 。

## 2.9 催化剂稳定性测试

在空速  $GHSV = 24\ 000\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 、温度  $T = 275\ ^\circ\text{C}$  条件下,选取活性最高的  $2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  进行 100 h 的二氧化碳加氢甲烷化反应的稳定性测试,结果如图 7 所示。在反应进行 100 h 之内,CO<sub>2</sub> 转化率基本保持不变,始终维持在 84% 左右,这是因为助剂的掺入促进了镍的还原和分散,使得催化剂在反应过程中没有因为镍的聚集而出现烧结<sup>[9]</sup>。

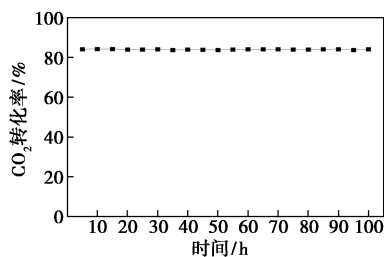


图7 催化剂长时间反应稳定性测试

注:  $T = 275\ ^\circ\text{C}$ ,  $n(\text{H}_2) : n(\text{CO}_2) : n(\text{N}_2) = 4 : 1 : 10$ ,  $GHSV = 24\ 000\ \text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ ,  $p = 0.1\ \text{MPa}$ 。

## 3 结论

通过向  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  甲烷化催化剂中引入 Mn 和 Ce 助剂,能够有效改善催化剂结构和反应活性。Mn 和 Ce 作为双金属助剂具有协同效应,显著减弱 Ni 物种与载体的相互作用,提高活性金属的分散度和表面积,增加 CO<sub>2</sub> 的吸附数目,降低反应温度。CO<sub>2</sub> 甲烷化活性测试结果表明,Mn 和 Ce 及 Mn-Ce 助剂的掺入提高了催化剂的 CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性,  $2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂性能最佳,在较低温度就表现出了高活性(275℃、0.1 MPa、6 000 mL/(g·h) 时,CO<sub>2</sub> 转化率和 CH<sub>4</sub> 选择性分别为 88.66% 和 99.2%,并且在 100 h 内活性保持稳定)。考察了高温和压力对  $2\text{Mn}-2\text{Ce}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂的影响,催化剂经过 600℃ 高温耐热后活性基本保持不变,具有良好的热稳定性;当反应温度为 300℃、

压力为 0.75 MPa、空速为 6 000 mL/(g·h) 时,CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 选择性分别达到 96.2% 和 99.6%。

## 参考文献

- [1] Gamsiri S, Rosen M A, Smith G R. Integration of wind energy, hydrogen and natural gas pipeline systems to meet community and transportation energy needs: A parametric study [J]. Sustainability, 2014, 6(5): 2506-2526.
- [2] Ling Z, Yang X, Li Z L. Optimal dispatch of multi energy system using power-to-gas technology considering flexible load on user side [J]. Frontiers in Energy, 2018, 12(4): 569-581.
- [3] Lee B, Lee H, Heo J, et al. Stochastic techno-economic analysis of H-2 production from power-to-gas using a high-pressure PEM water electrolyzer for a small-scale H-2 fueling station [J]. Sustainable Energy & Fuels, 2019, 3(9): 2521-2529.
- [4] Sreedhar I, Varun Y, Singh S A, et al. Developmental trends in CO<sub>2</sub> methanation using various catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2019, 9(17): 4478-4504.
- [5] Frontera P, Macario A, Ferraro M, et al. Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: A review [J]. Catalysts, 2017, 7(2): 59.
- [6] Aziz M A A, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 359-368.
- [7] Tada S, Shimizu T, Kameyama H, et al. Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts with high CO<sub>2</sub> methanation activity and high CH<sub>4</sub> selectivity at low temperatures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(7): 5527-5531.
- [8] Zeng Y, Ma H, Zhang H, et al. Impact of heating rate and solvent on Ni-based catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation [J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2014, 16(4): 95-100.
- [9] Zhao A, Ying W, Zhang H, et al. Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation [J]. Catalysis Communications, 2012, 17: 34-38.
- [10] Bakar W A W A, Ali R, Toemen S. Catalytic methanation reaction over supported nickel-ruthenium oxide base for purification of simulated natural gas [J]. Scientia Iranica, 2012, 19(3): 525-534.
- [11] Xavier K O, Sreekala R, Rashid K K A. Doping effects of cerium oxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation [J]. Catalysis Today, 1999, 49(1-3): 17-21.
- [12] Le T A, Kim M S, Lee S H. CO and CO<sub>2</sub> methanation over supported Ni catalysts [J]. Catalysis Today, 2017, 293: 89-96.
- [13] Deraz N A M. Physicochemical, surface, and catalytic properties of pure and ceria-doped manganese/alumina catalysts [J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(8): 687-695.
- [14] Oesachoque M, Pompeo F, Gonzalez G. Rh-Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methane dry reforming [J]. Catalysis Today, 2011, 172(1): 226-231.
- [15] 高晓庆. Ni-Mn/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的制备、表征及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化研究 [D]. 太原: 山西大学, 2011.
- [16] Zhao A M, Ying W Y, Fang D Y. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter [J]. Journal of Natural Gas Chemistry, 2012, 21(2): 170-177.
- [17] Toemen S, Rosid S J M, Bakar W A W A, et al. Methanation of carbon dioxide over Ru/Mn/CeAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: In-depth of surface optimization, regeneration and reactor scale [J]. Renewable Energy, 2018, 127: 863-870. ■