

Ni/W-Al₂O₃ 催化剂在富氢气体中 CO 选择性甲烷化的研究

夏勇辉, 沈卫华*, 王 杰, 方云进

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用等体积浸渍法在 Ni 基催化剂上添加 W 助剂制备 Ni/W-Al₂O₃ 催化剂, 探究 Ni 负载量、W 摩尔分数和焙烧温度对催化剂 CO 选择性甲烷化的影响。利用 XRD、N₂-物理吸附、H₂-TPR、NH₃-TPD、CO₂-TPD、TEM 等对催化剂进行表征。结果表明, 有 W 的催化剂在低温下活性很差, 不能提高活性。在 Ni 负载量为 20%、W 摩尔分数为 0.05、焙烧温度为 900℃、空速为 4 800 h⁻¹ 的条件下, 反应温度在 207~339℃ 范围内, 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂能使 CO 出口体积分数始终小于 10 μL/L, CH₄ 出口体积分数小于 2%。

关键词:CO 脱除; CO 选择性甲烷化; Ni 基催化剂; W 助剂; Al₂O₃ 载体

中图分类号: TQ032.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2023)06-0150-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.06.027

Selective methanation of CO over Ni/W-Al₂O₃ catalyst in hydrogen-rich gas

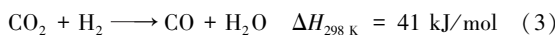
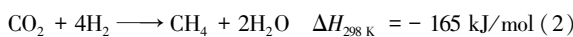
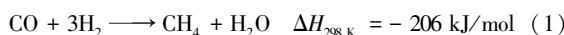
XIA Yong-hui, SHEN Wei-hua*, WANG Jie, FANG Yun-jin

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: Ni/W-Al₂O₃ catalyst is prepared through equal volume impregnation method with adding W additive onto Ni-based catalyst, and the effects of Ni loading, W content and calcination temperature on CO selective methanation of catalyst are investigated. The prepared catalyst is characterized by means of XRD, N₂-physical adsorption, H₂-TPR, NH₃-TPD, CO₂-TPD and TEM. Results show that the catalyst with W has poor activity at low temperature, so the activity cannot be improved. The 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ catalyst can always keep CO concentration at outlet less than 10 ppm and CH₄ concentration at outlet less than 2% when the loading amount of Ni is 20%, the molar fraction of W is 0.05, the calcination temperature of catalyst is at 900℃, the space velocity is 4 800 h⁻¹, and reaction temperature is in the range of 207-339℃.

Key words: CO removal; CO selective methanation; Ni based catalyst; W additive; Al₂O₃ carrier

质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 因其能源效率高、工作温度低、结构紧凑、操作方便、环境友好等特点, 可以解决主要的能源生产和消费问题^[1-3], 既可以作汽车的电源^[1], 同时也可以作固定式和便携式电源^[4-6]。然而, 家用燃料电池使用天然气制备的富氢气体作为燃料, 所用的富氢气体在水气变换反应出口含有 0.5%~1% 的 CO^[7], 当 CO 体积分数超过 10 μL/L 会使 PEMFC 的阳极 Pt 催化剂降解^[8-11]。CO 选择性甲烷化 (CO selective methanation, CO-SMET) 因不需要额外反应物、放出热量较少、反应温度易于控制和反应产物 (CH₄、H₂O) 对燃料电池电极无毒害作用, 被越来越多的人用于 CO 的深度脱除。在 CO 选择性甲烷化过程中, 主要发生以下反应:



在 CO-SMET 期间, CO₂ 会与 CO 竞争参与甲烷化, 且 CO 和 CO₂ 甲烷化的高放热引起的热失控也是一个主要问题。因此, 开发的新型 CO-SMET 催化剂应具有高的 CO 甲烷化活性和选择性, 而 CO₂ 甲烷化活性较低^[12]。据报道, 当 Ni 金属纳米颗粒通过原位金属离子掺入 Al₂O₃ 框架中会出现高分散性^[13-15], 活性中心往往彼此隔离。然而, 随着甲烷化反应的进行, 不可避免地会发生 Ni 的烧结和 Ni 表面的碳沉积^[16]。Yang 等^[17]发现 W 物种的添加显著提高了催化剂的反应活性、稳定性和抗结焦能力。笔者通过对 Ni/Al₂O₃ 催化剂进行改性, 采用浸

收稿日期: 2022-07-03; 修回日期: 2023-04-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (21576083)

作者简介: 夏勇辉 (1996-), 男, 硕士研究生, 研究方向为富氢气体中微量一氧化碳的脱除, Summeriyonghui@163.com; 沈卫华 (1977-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为绿色化工及催化工程, 通讯联系人, whshen@ecust.edu.cn。

渍法负载助剂 W, 探究 Ni/W-Al₂O₃ 催化剂在 CO 选择性甲烷化过程中的活性、选择性和耐高温性, 考察了 Ni 负载量、W 摩尔分数和焙烧温度对 Ni/W-Al₂O₃ 催化剂 CO 选择性甲烷化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法将配制的 Ni(NO₃)₂ 溶液加入到氧化铝载体(勃姆石 900℃焙烧制备)中搅拌均匀, 100℃下干燥, 然后在 500℃下焙烧 4 h, 得到 Ni 负载量为 20% 的催化剂前驱体, 记为 20% Ni/Al₂O₃。

采用等体积浸渍法将配制的偏钨酸铵溶液加入到氧化铝载体(勃姆石 900℃焙烧制备)中搅拌均匀, 100℃下干燥, 然后在 T℃下焙烧 4 h (T 分别为 550、700、900℃), 得到 W 与 Al 摩尔比分别为 0.03、0.05、0.07 的催化剂前驱体, 记为 nW-Al₂O₃-T。

采用等体积浸渍法将配制的 Ni(NO₃)₂ 溶液加入到 W-Al₂O₃ 载体中搅拌均匀, 100℃下干燥, 然后在 500℃下焙烧 4 h, 得到 Ni 负载量为 x 的催化剂(x 分别为 10%、20%、30%), 记为 xNi/nW-Al₂O₃-T。

1.2 催化剂表征方法

利用德国 AXS 公司生产的 X 射线多晶衍射仪(D8 Advance)对样品进行 XRD 表征分析, 工作电压为 40 kV, 工作电流为 40 mA, 扫描范围 10~80°, 步长为 0.02°, Cu Kα(γ=0.154 nm) 射线源。利用美国 Micromeritics 公司生产的全自动比表面积及孔隙度分析仪(麦克 2460)对样品进行 BET 表征分析, 采用 BET 法计算样品比表面积, 采用 BJH 法计算样品孔容和孔径分布。利用沃德公司生产的全自动多用吸附仪(VDsorb-911)对样品进行 H₂-TPR、CO₂/NH₃-TPD 表征分析。

1.3 催化剂性能测试

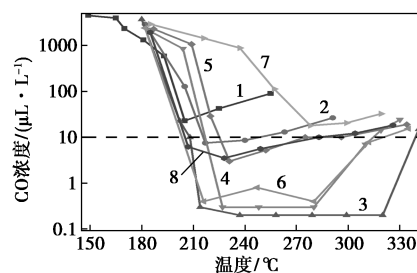
利用常压固定床石英管式反应器对催化剂的性能进行测试, 采用管式加热炉加热, 催化剂粉末经压片成型, 筛分为粒径 20~40 目并装入反应器的恒温段。在 H₂ 气氛下以 500℃还原 1 h。还原结束后通入原料气(体积分数): 0.5% CO、20% CO₂、79.5% H₂ 和 H₂O(g):CO(g)=34 的水蒸气, 空速为 4 800 h⁻¹。利用气相色谱仪(GC2060 型, 上海锐敏仪器有限公司生产)检测尾气中的 CH₄、H₂、CO 和 CO₂, 色谱配备 CO_x 甲烷化装置、热导池检测器(TCD)和氢火焰离子化检测器(FID), Ar 作载气, N₂ 为内标气体

(40 mL/min)。采用红外 CO 检测仪检测微量的 CO 含量。

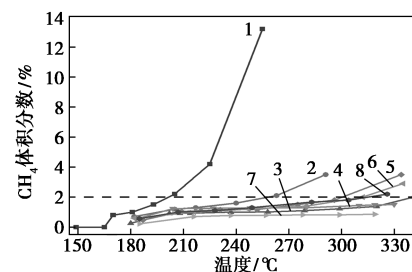
2 结果与讨论

2.1 催化剂性能

不同催化剂的催化性能如图 1 所示。从图 1(a)中可以看出, 未添加 W 助剂的 20% Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化活性最差, 在整个反应温度内都无法将 CO 体积分数降至 10 μL/L 以下。当向 20% Ni/Al₂O₃ 催化剂中添加 W 助剂后, 20% Ni/W-Al₂O₃ 催化剂的催化活性和耐高温性显著提高, 这是由于 W 物种的添加使得催化剂中 Ni 还原性增强和活性中心增加^[18], 进而显著提高了催化反应活性、稳定性和抗结焦能力^[17], 其中 W 摩尔分数为 0.05 的 20% Ni/0.05W-Al₂O₃ 催化剂有最佳的催化活性和最宽的操作温度区间。改变催化剂前驱体的焙烧温度可以显著影响催化剂的催化性能, 其中 900℃焙烧制备的 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂具有最佳的催化活性, 根据闫翔云等^[19]的报道, 拟薄水铝石经 500~800℃焙烧后, 只存在 γ-Al₂O₃ 晶体的衍射峰, 随着焙烧温度的提高, γ-Al₂O₃ 特征峰强度也在增强。在存在 γ-Al₂O₃ 晶体的情况下, 表面缺陷位置可以稳定小的金属团簇, 以抑制催化反应期



(a) CO 出口浓度随反应温度的变化曲线



(b) CH₄ 出口含量随反应温度的变化曲线

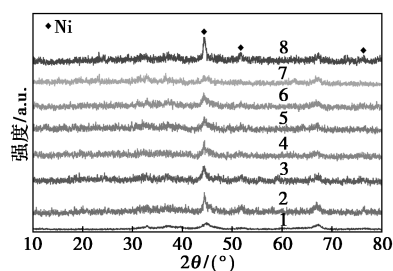
1—20% Ni/Al₂O₃; 2—20% Ni/0.03W-Al₂O₃-900℃; 3—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃; 4—20% Ni/0.07W-Al₂O₃-900℃; 5—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-550℃; 6—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-700℃; 7—10% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃; 8—30% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃

图 1 不同催化剂的催化性能

间的金属颗粒聚集^[20-21];当焙烧温度升至 900℃ 时,开始出现 δ - Al_2O_3 晶体,其催化活性和最佳操作温度区间都要优于 γ - Al_2O_3 晶体。当负载适量活性组分 Ni 时,催化剂的催化活性得到明显提高,当 Ni 负载量为 20% 时,催化剂活性最佳,能在 207~339℃ 内将 CO 体积分数降至 10 $\mu\text{L/L}$ 以下。然而,当 Ni 负载量增加到 30% 时,催化剂的催化活性反而降低,这主要是因为过高的 Ni 负载量不仅会堵塞催化剂部分孔道,还会导致活性组分 Ni 的团聚,因此,最佳的 Ni 负载量为 20%。从图 1(b) 中可以看出,添加 W 助剂的 Ni/ Al_2O_3 催化剂在较高温度范围内 CH_4 生成量小于 2%,说明 W 助剂能有效地抑制 CO_2 发生甲烷化反应。综上所述,20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -900℃ 催化剂具有最佳的催化活性。

2.2 XRD 表征

不同还原态催化剂的 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 中可以看出,所有催化剂都在 44.5、51.8° 和 76.3° 处出现 Ni 的特征衍射峰(JCPDS 87-0712),分别对应 Ni 的 (111)、(200) 和 (220) 晶面,表明 NiO 还原为 Ni。当向催化剂 20% Ni/ Al_2O_3 中加入助剂 W 后,Ni 的衍射峰强度增强、结晶度较高。由于催化剂中 W 物种的添加量极少,几乎无明显特征峰出现,表明 W 物种结晶度较低或分散性较好;当焙烧温度升高时,Ni 的衍射峰强度增加,Ni 晶粒尺寸逐渐增大,说明焙烧温度优于过程中 Ni 颗粒聚集长大;当 Ni 负载量逐渐增加,Ni 的衍射峰强度逐渐增强,但是过量的 Ni 负载会导致 Ni 的团聚,进而影响催化剂的催化活性。



1—20% Ni/ Al_2O_3 ; 2—20% Ni/0.03W- Al_2O_3 -900℃; 3—20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -900℃; 4—20% Ni/0.07W- Al_2O_3 -900℃; 5—20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -550℃; 6—20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -700℃; 7—10% Ni/0.05W- Al_2O_3 -900℃; 8—30% Ni/0.05W- Al_2O_3 -900℃

图 2 不同还原态催化剂的 XRD 谱图

2.3 BET 表征

不同焙烧温度下催化剂的 BET 分析结果如表 1

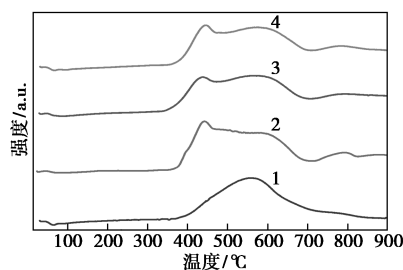
所示。从表 1 中可以看出,未添加 W 助剂的 20% Ni/ Al_2O_3 催化剂具有最小的 BET 比表面积和最小的孔容,当添加 $n(\text{W}):n(\text{Al})=0.05$ 的助剂 W 后,20% Ni/0.05W- Al_2O_3 催化剂的 BET 比表面积和孔容增大,这是由于 W 加入到 Al_2O_3 后,催化剂的表面结构发生改变,使得结构更粗糙或增加了活性金属 Ni 的分散性。当焙烧温度升高时,催化剂的 BET 比表面积、孔容和孔径逐渐降低,原因是焙烧温度的升高会使催化剂的部分孔结构坍塌,同时使催化剂中部分微孔闭合,从而使得催化剂 BET 比表面积、孔容有所降低。

表 1 不同焙烧温度下催化剂的 BET 分析结果

催化剂	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	孔径/nm
20% Ni/ Al_2O_3	60	0.26	13.8
20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -900℃	106	0.36	12.6
20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -700℃	112	0.50	14.1
20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -550℃	122	0.51	14.2

2.4 H_2 -TPR 表征

不同焙烧温度下催化剂的 H_2 -TPR 谱图如图 3 所示。从图 3 中可以看出,添加 W 助剂的催化剂还原峰向低温移动,说明 W 助剂的添加降低了低温区催化剂的还原温度。此外,随着还原温度的升高,添加 W 助剂的催化剂显示出较高温度的还原峰和较大的峰面积,表明活性金属与载体之间的相互作用得到加强,进而有利于抑制焙烧和还原过程中活性组分 Ni 的团聚和烧结,从而能够显著提升催化剂的稳定性。



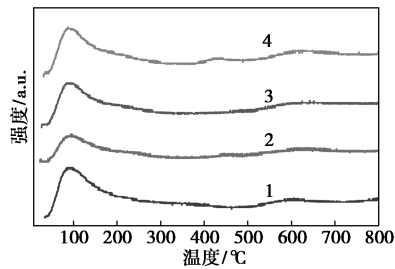
1—20% Ni/ Al_2O_3 ; 2—20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -900℃; 3—20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -700℃; 4—20% Ni/0.05W- Al_2O_3 -550℃

图 3 不同焙烧温度下催化剂的 H_2 -TPR 谱图

2.5 CO_2 -TPD 表征

不同焙烧温度下催化剂的 CO_2 -TPD 谱图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,4 种催化剂均有 1 个低温 CO_2 脱附峰和 1 个高温 CO_2 脱附峰,在 150℃ 下

的较大面积的脱附峰代表催化剂具有弱碱性,当温度高于 600℃ 时显示 1 个脱附峰,这是由于催化剂前驱体的解离造成的。在 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂上,CO₂ 弱脱附峰面积显著减少,导致催化剂中弱碱性位减少,从而使得催化剂中 CO₂ 的吸附受到抑制,进而抑制 CO₂ 参与竞争,提高 CO 选择性甲烷化。

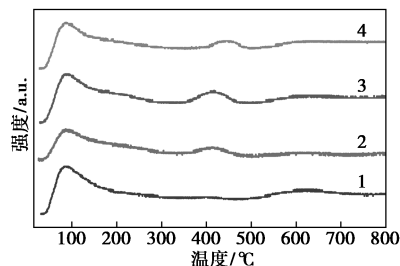


1—20% Ni/Al₂O₃; 2—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃; 3—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-700℃; 4—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-550℃

图 4 不同焙烧温度下催化剂的 CO₂-TPD 谱图

2.6 NH₃-TPD 表征

不同焙烧温度下催化剂的 NH₃-TPD 谱图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,材料的酸性强度可分为 3 类: 低于 200℃ 的 NH₃ 解吸显示弱酸性; 200~400℃ 之间的解吸表示中等酸度; 400℃ 以上的解吸表示强酸度^[22]。根据 Arslan Bozdogan 等^[23] 的报道, W 金属的加入减少了这些材料中弱酸的数量, 原因是 Al₂O₃ 酸中心被 Ni 和 W 所堵塞, Ni 的掺入通过与 Al₂O₃ 形成 NiAl₂O₄ 晶体, 导致酸位堵塞。其中, 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂的弱酸和中等酸度峰面积较小, 并且峰面积向低温移动, 表明该催化剂拥有更少的酸性位且酸性更低。



1—20% Ni/Al₂O₃; 2—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃; 3—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-700℃; 4—20% Ni/0.05W-Al₂O₃-550℃

图 5 不同焙烧温度下催化剂的 NH₃-TPD 谱图

2.7 TEM 表征

不同催化剂还原态的 TEM 图如图 6 所示。从图 6(a) 中可以看出, 20% Ni/Al₂O₃ 催化剂表面形

成了细长的管状结构, 并且部分 Ni 颗粒脱离载体在管的顶端聚集, 这是由于焙烧温度较高导致载体颗粒之间的团聚。向 20% Ni/Al₂O₃ 催化剂中浸渍助剂 W 后, 制备的 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂并无明显的团聚现象发生, Ni 颗粒的大小约为 12 nm, 表明助剂 W 的添加可以有效地提高 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂中活性组分 Ni 的分散性, 并能够减小 Ni 颗粒的大小。根据 Hongmei Ai 等^[18] 的报道, 由于 WO₃ 粒子与 Ni 粒子和载体骨架相比具有高分散性和低对比度, 因此无法观察到 WO₃ 物种, WO₃ 物种均匀分散在催化剂上, 加上 Ni 还原性的增强和活性中心的增加, 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂能够有效地抑制 Ni 烧结和结焦, 显著提高催化剂的活性。当 Ni 质量分数为 10% 时, Ni 颗粒具有良好的分散性, 但是 Ni 活性中心数量较少, 因此催化活性不佳; 当 Ni 质量分数增加到 30% 时, 30% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂显示出明显的团聚现象, 催化剂的催化性能严重降低, 因此, Ni 负载量为 20% 的 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂具有最佳的催化活性。

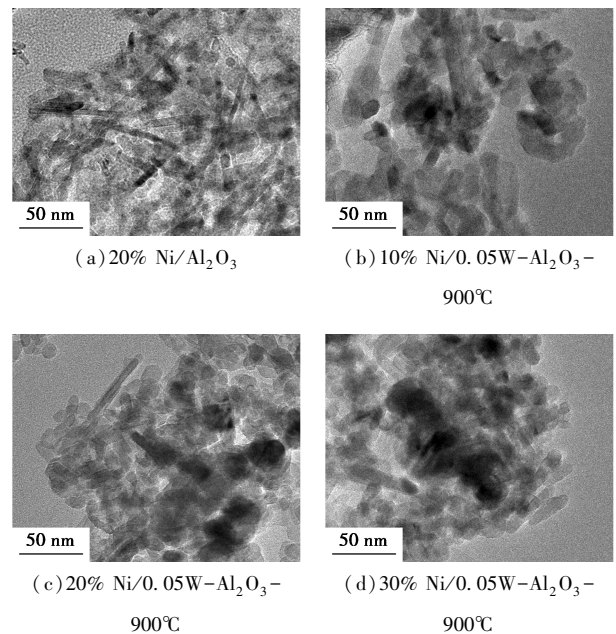


图 6 不同催化剂还原态的 TEM 图

3 结论

在 CO 入口体积分数为 0.5%、空速为 4 800 h⁻¹ 的条件下, 以焙烧温度为 900℃、W 摩尔分数为 0.05、Ni 负载量为 20% 的条件制备的 20% Ni/0.05W-Al₂O₃-900℃ 催化剂具备最佳的催化活性,

能在 207~339℃ 反应温度内将 CO 出口体积分数降至 10 $\mu\text{L/L}$ 以下, CH_4 出口体积分数小于 2%。由表征结果可知, 20% Ni 负载能有效抑制活性组分 Ni 的团聚和烧结, 助剂 W 的添加使得 Ni 的衍射峰强度增强、结晶度提高, 降低了低温区催化剂的还原温度、增大了高温区的还原峰面积, 900℃ 焙烧使得催化剂具有良好的孔径结构和较少的弱碱性位, 使得催化剂中 CO_2 的吸附受到抑制, 进而抑制 CO_2 参与甲烷化, 提高 CO 选择性甲烷化。

参考文献

- [1] Nguyen H L, Han J, Nguyen X L, *et al.* Review of the durability of polymer electrolyte membrane fuel cell in long-term operation: Main influencing parameters and testing protocols [J]. *Energies*, 2021, 14 (13): 4048.
- [2] Jiang S, Sun H, Wang H, *et al.* A Comprehensive review on the synthesis and applications of ion exchange membranes [J]. *Chemosphere*, 2021, 282: 130817.
- [3] Chen J, Ou Z, Chen H, *et al.* Recent developments of nanocarbon based supports for pemfcs electrocatalysts [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2021, 42(8): 1297-1326.
- [4] He Y, Chen K, Leung M K H, *et al.* Photocatalytic fuel cell-A review [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131074.
- [5] Zhang Y, Gao F, You H, *et al.* Recent advances in one-dimensional noble-metal-based catalysts with multiple structures for efficient fuel-cell electrocatalysis [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2022, 450: 214244.
- [6] Fan L, Tu Z, Chan S H. Recent development of hydrogen and fuel cell technologies: A review [J]. *Energy Reports*, 2021, 7: 8421-8446.
- [7] Djinovic P, Galletti C, Specchia S, *et al.* Ru-based catalysts for CO selective methanation reaction in H_2 -rich gases [J]. *Catalysis Today*, 2011, 164(1): 282-287.
- [8] Passalacqua E, Lufrano F, Squadrito G, *et al.* CO tolerance of Pt-W electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells [J]. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 2000, 3(2): 131-135.
- [9] Bowers B J, Zhao J L, Ruffo M, *et al.* On board fuel processor for PEM fuel cell vehicles [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(10-11): 1437-1442.
- [10] Cheng X, Shi Z, Glass N, *et al.* A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: impacts, mechanisms, and mitigation [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2): 739-756.
- [11] Garbis P, Kern C, Jess A. Kinetics and reactor design aspects of selective methanation of CO over a Ru/ Al_2O_3 catalyst in CO_2/H_2 rich gases [J]. *Energies*, 2019, 12(3): 469.
- [12] Shimoda N, Shoji D, Tani K, *et al.* Role of trace chlorine in Ni/ TiO_2 catalyst for CO selective methanation in reformate gas [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2015, 174: 486-495.
- [13] Cai W, Yu J, Anand C, *et al.* Facile synthesis of ordered mesoporous alumina and alumina-supported metal oxides with tailored adsorption and framework properties [J]. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(5): 1147-1157.
- [14] Li L, Niu S, Qu Y, *et al.* One-pot synthesis of uniform mesoporous rhodium oxide/alumina hybrid as high sensitivity and low power consumption methane catalytic combustion micro-sensor [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(18): 9263-9267.
- [15] Li Z X, Shi F B, Li L L, *et al.* A facile route to ordered mesoporous-alumina-supported catalysts, and their catalytic activities for CO oxidation [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(7): 2488-2491.
- [16] Miyao T, Tanaka J, Shen W, *et al.* Catalytic activity and durability of a mesoporous silica-coated Ni-alumina-based catalyst for selective CO methanation [J]. *Catalysis Today*, 2015, 251: 81-87.
- [17] Yan Y, Dai Y, He H, *et al.* A novel W-doped Ni-Mg mixed oxide catalyst for CO_2 methanation [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 196: 108-116.
- [18] Ai H, Liu Q, Yang H. W-doped ordered mesoporous Ni- Al_2O_3 catalyst for methanation of carbon monoxide [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(43): 23975-23982.
- [19] 闫翔云, 马波, 季洪海, 等. 焙烧温度对氧化铝物化性质及微观结构的影响 [J]. *当代化工*, 2011, 40(3): 248-251.
- [20] Kim Y H, Park E D. The effect of the crystalline phase of alumina on the selective CO oxidation in a hydrogen-rich stream over Ru/ Al_2O_3 [J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2010, 96(1-2): 41-50.
- [21] Park J E, Kim B B, Park E D. Propane combustion over Pt/ Al_2O_3 catalysts with different crystalline structures of alumina [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, 32(11): 2212-2219.
- [22] Cui W, Li W, Gao R, *et al.* Hydroprocessing of low-temperature coal tar for the production of clean fuel over fluorinated NiW/ Al_2O_3 - SiO_2 catalyst [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(4): 3768-3783.
- [23] Bozdag A A, Kaynar A D D, Dogu T, *et al.* Development of ceria and tungsten promoted nickel/alumina catalysts for steam reforming of diesel [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 377: 120274. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志, 邮发代号 82—67。