

CO₂ 加氢甲烷化 CoCu/Al₂O₃ 催化剂中的 Mn 助剂效应研究

盛海兵, 李 瑛, 孙启文*

(上海究矿能源科技研发有限公司, 煤液化气化及高效低碳利用全国重点实验室, 上海 201203)

摘要:采用等体积浸渍法制备了不同 Mn 掺杂的 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂, 研究 Mn 助剂对催化剂的结构及其催化性能的影响。利用 XRD、XPS、SEM、BET、H₂-TPR 和 CO₂-TPD 等表征手段对该系列催化剂进行表征。结果表明, Mn 不仅起到了结构助剂的作用, 分散催化剂中其他金属活性组分, 而且催化剂表面的 Co 和 Mn 原子之间还存在电子的转移及相互作用。Mn 助剂有助于分散金属活性相, 增加中强酸和强酸性位点, 增加 CO₂ 分子的吸附和活化能力, 有效提高了催化活性。当 Mn 摩尔分数为 1 时, CoCuMn₁/Al₂O₃ 催化剂在 300℃、3 MPa、4 800 h⁻¹ 反应条件下, CO₂ 转化率为 46.9%, CO 选择性为 2.2%, CH₄ 选择性为 95.2%, 因此, 通过精确控制 Mn 的添加量可以有效调控催化剂结构, 进而实现 CO₂ 加氢甲烷化的优异催化活性。

关键词: CO₂ 加氢; Mn 助剂; 甲烷化; 吸附和活化

中图分类号: TQ016.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)05-0138-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.05.023

Study on effect of Mn additive in CoCu/Al₂O₃ catalysts for CO₂ hydrogenation methanation

SHENG Hai-bing, LI Ying, SUN Qi-wen*

(State Key Laboratory for Liquefaction, Gasification and Efficient Low Carbon Utilization of Coal, Shanghai Yankuang Energy Technology R&D Co., Ltd., Shanghai 201203, China)

Abstract: Different Mn doped CoCuMn_x/Al₂O₃ catalysts are prepared via an equal volume impregnation method, and the influences of Mn additive on the structure and catalytic performance of the catalysts are studied. The prepared catalysts are characterized by means of XRD, XPS, SEM, BET, H₂-TPR and CO₂-TPD. Results show that Mn acts as a structural aid to disperse other active metal components in the catalyst, and there exist electron transfer and interaction between Co and Mn atoms on the surface of the catalyst. Mn additive helps to disperse metal active phases, increase intermediate and strong acidic sites, increase CO₂ non dissociative adsorption sites, and effectively improve catalytic activity. Under reaction conditions such as 300℃, 3 MPa and 4 800 h⁻¹, CoCuMn₁/Al₂O₃ catalyst with a Mn molar ratio of 1 helps to achieve a CO₂ conversion rate of 46.9%, a CO selectivity of 2.2%, and a CH₄ selectivity of 95.2%. Therefore, the structure of the catalysts can be effectively regulated through precisely controlling the dosage of Mn additive, thereby achieving excellent catalytic activity for CO₂ hydrogenation methanation.

Key words: CO₂ hydrogenation; Mn additive; methanation; adsorption and activation

根据 BP 世界能源统计年鉴 2021 年数据, 到 2040 年天然气消费量预计将增长近 50%, 天然气消耗量平均年增长率为 1.7%, 到 2040 年预计将增长近 50%^[1]。天然气需求广泛且供应成本低, 随着全球天然气使用的日益普及, 天然气的生产受到越来越多的关注。在我国, 尽管煤炭制气等工业生成使得天然气产量大幅增长, 但需求增长仍然超过供应, 导致对进口的依赖度很高, 预计到 2040 年我国天然气缺口将上升到 40% 以上。CO₂ 甲烷化技术对缓解我国天然气市场短缺具有重要现实意义。

目前, 用于 CO₂ 甲烷化反应的催化剂主要分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两大类, 贵金属 Ru^[2]、Rh^[3] 和 Pd 等^[4] 催化剂表现出较为优异的

CO₂ 甲烷化性能, 但贵金属催化剂价格昂贵限制了其工业化应用, 因此非贵金属催化剂成为研究者重点研究的方向。CO₂ 甲烷化研究较少采用 Co 基催化剂, 与 Ni 基催化剂相比, 在 CO₂ 催化加氢甲烷化反应中具有优异的性能^[5-7]。Zhu 等^[8] 甲烷化反应用沉淀法制备粒径不同的 Co₃O₄, 发现颗粒较小的 Co₃O₄ 对催化剂表面 CO 的吸附更为有利, CH₄ 选择性可以达到 100%。另外, 由于 KIT-6 载体具有高度有序的双连续介孔结构, 因此通过比较多孔硅 KIT-6 和中孔 SiO₂ 载体对甲烷化反应的影响, 载体结构对 CO 基催化剂甲烷化有较大影响。CO/KIT-6 催化剂在 280℃ 显示出更高的 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性, 分别为 48.9% 和 100%^[9]。Li 等^[10] 通过等

收稿日期: 2024-06-13; 修回日期: 2025-03-05

基金项目: 国家重点研发计划(2023YFB4103200)

作者简介: 盛海兵(1989-), 男, 博士, 高级工程师, 研究方向 C1 化学, shenghaibing1234@163.com; 孙启文(1958-), 男, 博士, 研究员, 研究方向为煤液化及新型煤化工, 通讯联系人, yetech@ye-tech.com。

体积浸渍法制得的 Co/ZrO₂ 催化剂并用于 CO₂ 甲烷化反应,在反应温度为 400℃ 时 10% Co/ZrO₂ 催化剂 CO₂ 的转化率达到 92.5%,同时 CH₄ 选择性为 99.9%,甚至催化剂的稳定性可以保持 300 h 以上。

Habazaki 等^[11]发现 Ni/Zr_{0.9}Sm_{0.1}O_{1.95} 催化剂的 CO₂ 甲烷化性能明显优于 Ni/ZrO₂ 催化剂,证明 Sm 的添加对 CO₂ 甲烷化反应具有显著促进作用。Hodala 等^[12]分别将 La₂O₃ 和 Al₂O₃ 引入 ZrO₂ 为载体的 Ni 催化剂中,实验结果表明在 ZrO₂ 载体中添加 Al₂O₃ 可有效提高 ZrO₂ 载体的比表面积和 CO₂ 吸附量,从而使 Ni/ZrO₂ 催化剂表现出很高的催化活性。此外,Takano 等^[13]在载体 ZrO₂ 中掺杂不同量的 Ca²⁺后,所制备的 Ni 催化剂提高了其表面对 CO₂ 分子的吸附和活化能力,同时 Ca²⁺的掺杂促进了四面体形 ZrO₂ 的形成,进而有效催化 CO₂ 加氢选择性合成 CH₄。Abate 等^[14]以 γ-Al₂O₃:ZrO₂:TiO₂:CeO₂ 组成质量比为 11:3:3:3 制得的复合氧化物载体,然后负载金属 Ni,得到的 Ni 基催化剂用于 CO₂ 甲烷化反应,CH₄ 选择性可达到 81.4%,这可归因于在 γ-Al₂O₃ 载体中添加 Zr、Ti 和 Ce 等金属,减弱了载体与活性组分 Ni 之间相互作用力,提高了催化剂的可还原性能。

目前,CO₂ 甲烷化反应的机理主要有 2 种:一种是 CO₂ 直接加氢生成 CH₄^[16];另一种是 CO₂ 首先转化为 CO,然后加氢生成甲烷^[15]。Aziz 等^[17]研究并提出了 Ni/MSN 催化剂 CO₂ 甲烷化反应的可能机理,H₂ 在 Ni 活性位的吸附解离在 CO₂ 加氢反应中起到重要作用,首先,H₂ 与载体表面氧反应生成 H₂O 并生成氧空位,然后 CO₂ 将占据氧空位进一步解离生成 CO 中间体,CO 解离为 C 和 O 被认为是反应的速率控制步骤,进而与活性 H 原子反应生成甲烷。Ren 等^[18]考察了 CO₂ 分子在 Ni(111) 面的吸附情况,CO₂ 在 Ni(111) 面吸附解离为 CO,进而由 CO 解离为 C 物种和 O 物种,经计算,CO 解离需要的能垒为 237.4 kJ/mol,这些结果进一步支持了 CO 中间体的反应机理。

锰作为过渡金属,常在催化剂中作为催化剂的结构性助剂。王承学等^[19]发现 Mn 组分的添加可有效提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 甲烷化制 CH₄ 的催化活性。职国娟等^[20]发现在 Ni/SiC 催化剂上添加助剂 Mn 可有效提高 CO₂ 甲烷化性能,在 360℃ 时,CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性分别为 83.5% 和 99.4%。催化剂中金属 Ni 的分散度提高可以通过

XRD 和 TEM 清晰分辨。

因此,笔者通过等体积浸渍法制备了一系列 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂,通过 Mn 作为唯一变量考察其对 CoCu/Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 加氢甲烷化催化性能的影响,并研究其影响机制。

1 实验部分

1.1 实验试剂与原料

三水合硝酸铜、六水合硝酸钴、50%的硝酸锰溶液和 γ-Al₂O₃,均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氢气、二氧化碳和氩气,体积分数均为 99.99%,液化空气上海气体有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

采用等体积浸渍法合成 CoCuMn_x/Al₂O₃ (x 定义为:Mn 与 Cu 的摩尔比分别为 0,0.5,1,2,3) 催化剂。分别称取一定量的硝酸铜、硝酸钴和 50%硝酸锰溶液,然后加入一定量的 Al₂O₃ 粉末,超声 0.5 h,搅拌 0.5 h,浸渍过夜,110℃ 烘箱干燥过夜,然后放入 400℃ 马弗炉中焙烧 4 h,升温速率为 2℃/min,自然降至室温取出,随后过 20~40 目筛,得到的催化剂即为成型催化剂。

1.3 催化剂性能评价

催化剂性能测试在高压微通道固定床反应器(北京欣航盾仪器有限公司生产,管直 10 mm)上进行。反应前先在 100 mL/min 的 H₂ 气氛下还原,还原温度、压力、时间分别为 400℃、0.1 MPa 和 10 h,待还原结束,改用 Ar 气吹扫降温,吹扫气体流量为 200 mL/min,吹扫温度从 400℃ 降为 300℃,然后通入 V(H₂)/V(CO₂)/V(Ar)=6/2/1 混合气进行甲烷化反应,反应压力为 3 MPa,气体空速为 4 800 h⁻¹,催化剂填充量为 3 g。

用内标法定量分析尾气流量,内标气为 Ar;在 CO、CO₂ 和 CH₄ 的外部标准程序使用情况下,产物用 GC-MS 进行分析,催化剂的催化性能计算式如下:

CO₂ 转化率:

$$X_{\text{CO}_2} = [(V_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - V_{\text{CO}_2}^{\text{out}}) / V_{\text{CO}_2}^{\text{in}}] \times 100\% \quad (1)$$

反应过程中 CO 选择性:

$$X_{\text{CO}} = [V_{\text{CO}}^{\text{out}} / (V_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - V_{\text{CO}_2}^{\text{out}})] \times 100\% \quad (2)$$

CH₄ 选择性:

$$S_{\text{CH}_4} = [V_{\text{CH}_4}^{\text{out}} / (V_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - V_{\text{CO}_2}^{\text{out}} - V_{\text{CO}}^{\text{out}})] \times 100\% \quad (3)$$

C₂₋₄⁰ 烷烃选择性:

$$S_{\text{C}_{2-4}^0} = [V_{\text{C}_{2-4}}^{\text{out}} / (V_{\text{CO}_2}^{\text{in}} - V_{\text{CO}_2}^{\text{out}} - V_{\text{CO}}^{\text{out}})] \times 100\% \quad (4)$$

C₂₋₄⁻ 烯烃选择性:

$$S_{C_{2-4}} = [V_{C_{2-4}}^{out} / (V_{CO_2}^{in} - V_{CO_2}^{out} - V_{CO}^{out})] \times 100\% \quad (5)$$

式中: $V_{CO_2}^{in}$ 和 $V_{CO_2}^{out}$ 分别为进口气体和出口气体中 CO_2 的体积分数; V_{CO}^{out} 为出口气体中 CO 的体积分数; $V_{CH_4}^{out}$ 为出口气体中 CH_4 的体积分数; $V_{C_{2-4}}^{out}$ 为出口气体中 $C_2 \sim C_4$ 烷烃的体积分数; $V_{C_{2-4}}^{out}$ 为出口气体中 $C_2 \sim C_4$ 烯烃的体积分数。

1.4 催化性表征

采用电感耦合等离子体-质谱仪 (Agilent 7800 型, 美国安捷伦科技公司生产) 对催化剂进行 ICP 元素分析。

对催化剂进行 BET 表征分析, 采用物理吸附仪 (Quanta Chrome QDS-30) 对催化剂进行氮气吸/脱附等温曲线测定。在测试 U 型管中放入 150 mg 催化剂, 升温至 $200^\circ C$, 升温速率为 $2^\circ C/min$, 预处理 2 h, 然后放入液氮中对催化剂进行氮气吸/脱附测试, 催化剂的孔径和孔容采用 Barret - Joyner - Halenda 方程计算, 催化剂的比表面积采用 Brunauer - Emmet - Teller 方程计算。

利用多晶 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance, 德国布鲁克公司生产) 对催化剂进行 XRD 表征分析。采用 $Cu K\alpha$ 辐射, 工作电压为 40 kV, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$, 管电流为 15 mA, 扫描速率为 $2^\circ/min$, 扫描范围为 $10 \sim 80^\circ$ 。

利用型场发射电子显微镜 (Quanta 400 FEG) 对催化剂进行 SEM 表征分析, 制样步骤为: 将粉末的催化剂均匀分布在导电胶带上, 尽量将催化剂分散, 然后通过洗耳球吹去多余的粉末, 最后进行 SEM 观察。

利用赛默飞生产的 ESCALAB 250 型光谱仪并在真空条件下对催化剂进行 XPS 电子能谱表征分析, $Al K\alpha$ ($h\nu = 1486.6 \text{ eV}$) 为 X 射线源, 电流为 16 mA, 工作电压为 12.2 kV, $C 1s$ 峰 284.8 eV 作为校准结合能。

利用 Micromeritics AutoChem II 2920 化学吸附仪对催化剂进行 CO_2 -TPD 和 H_2 -TPR 表征。 CO_2 -TPD 操作条件: 首先称取催化剂 0.2 g, 在氮气气氛 (流速 30 mL/min) 下 $350^\circ C$ 预处理 2 h, 温度降至 $50^\circ C$ 后进行 1 h 的 CO_2 饱和吸附, 再经 N_2 吹扫 1 h 除去吸附过量的 CO_2 。通过程序升温至 $700^\circ C$, 升温速率为 $10^\circ C/min$, 通过内置 TCD 检测器检测脱附的 CO_2 脱附曲线。 H_2 -TPR 操作条件: 首先称取催化剂 0.2 g, 在 $350^\circ C$ 温度、氮气气氛下预处理 1 h, 氮气流速为 30 mL/min , 脱除催化剂的水分和杂质,

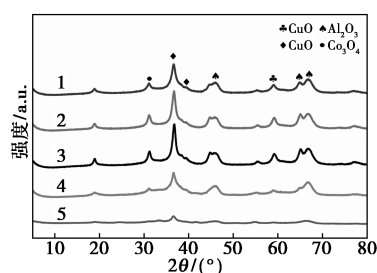
预处理完毕继续在通过氮气的气氛中降至室温, 通入 10% 的 H_2 -Ar 混合气, 流速为 30 mL/min , 以 $10^\circ C/min$ 升温速率升温至 $700^\circ C$, 升温期间记录氢气消耗量。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 表征

对不同 Mn 质量分数的 $CoCuMn_x/Al_2O_3$ 催化剂进行 XRD 分析, 结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 所有催化剂 XRD 衍射峰出峰位置非常类似, 说明 Mn 的添加对催化剂的晶型没有影响, 催化剂的基本成分保持一致。有 CuO 、 CoO 、 Co_3O_4 和 Al_2O_3 特征衍射峰, 然而, 并没有观察到明显的 Mn 物种的特征衍射峰。表明 Mn 以高度分散或是非晶态的形式存在于催化剂的晶格中, 这与其低含量或其他的形态存在有关。这种高度分散的状态对催化剂的性能和稳定性产生重要影响。通过 XRD 进一步分析可知, 2θ 在 37.3° 处为 CuO 的衍射峰, 当 Mn 摩尔分数为 1 时, $CoCuMn_1/Al_2O_3$ 催化剂中 CuO 的衍射峰变得更加尖锐且强度有明显增加。表面 Mn 助剂的加入有助于促进 CuO 晶体的生长, 进而影响 XRD 衍射峰的形貌和强度。然而, 当 Mn 摩尔分数为 2 和 3 时, 可以观察到各物相的衍射峰强度明显下降, 说明过多 Mn 的负载反而会破坏催化剂的晶型。



1— $CoCu/Al_2O_3$; 2— $CoCuMn_{0.5}/Al_2O_3$; 3— $CoCuMn_1/Al_2O_3$;
4— $CoCuMn_2/Al_2O_3$; 5— $CoCuMn_3/Al_2O_3$

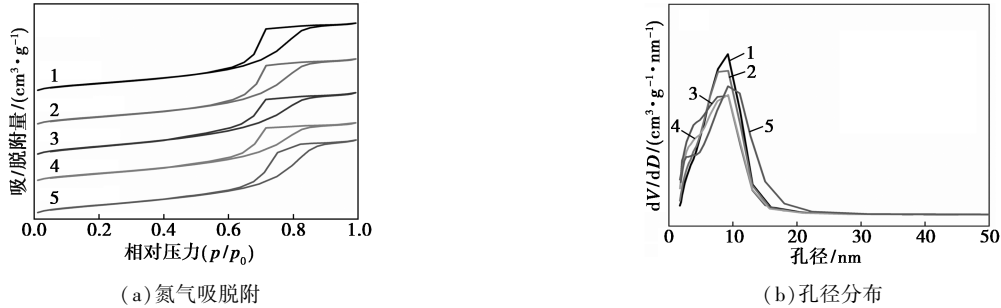
图 1 $CoCuMn_x/Al_2O_3$ 催化剂 XRD 图谱

2.1.2 BET 表征

通过添加 Mn 的 $CoCuMn_x/Al_2O_3$ 催化剂的氮气吸附-脱附曲线及孔径分布如图 2 所示。从图 2(a) 中可以看出, 催化剂的吸附等温线为 IV 型, 回滞环是 H3 型, 并且所有催化剂都表现这一特征, 说明添加 Mn 助剂对催化剂晶体结构不做改变, 仍然表现出介孔结构。从图 2(b) 中可以看出, $4 \sim 10 \text{ nm}$ 区间是

催化剂的主要孔径分布,这一范围内孔径分布较为均匀。相关的结构参数如表 1 所示。值得注意的是,随着 Mn 添加量的增加,催化剂的比表面积和孔

容的变化趋势为先升高后下降,说明适量 Mn 的添加有利于分散催化剂中的金属组分,从而增加催化剂的表面积和孔容。



1—CoCu/Al₂O₃; 2—CoCuMn_{0.5}/Al₂O₃; 3—CoCuMn₁/Al₂O₃; 4—CoCuMn₂/Al₂O₃; 5—CoCuMn₃/Al₂O₃

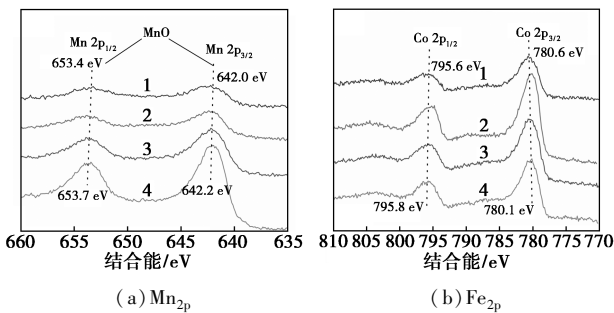
图 2 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂氮气吸脱附和孔径分布

表 1 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂的物理特性

催化剂	BET 比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (m ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm	ICP			
				w(Co)/%	w(Mn)/%	w(C)/%	w(Al)/%
CoCu/Al ₂ O ₃	138.66	0.27	7.82	8.57	0	4.91	12.38
CoCuMn _{0.5} /Al ₂ O ₃	135.98	0.26	7.52	8.29	1.95	4.69	11.27
CoCuMn ₁ /Al ₂ O ₃	145.59	0.25	6.74	8.06	3.83	4.57	13.93
CoCuMn ₂ /Al ₂ O ₃	132.40	0.24	6.92	7.92	7.09	4.35	11.17
CoCuMn ₃ /Al ₂ O ₃	135.23	0.29	7.84	8.12	11.82	4.70	12.18

2.1.3 XPS 表征

CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂的 Mn_{2p}、Fe_{2p} 的 XPS 图谱如图 3 所示。



1—CoCuMn_{0.5}/Al₂O₃; 2—CoCuMn₁/Al₂O₃; 3—CoCuMn₂/Al₂O₃; 4—CoCuMn₃/Al₂O₃

图 3 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂 Mn_{2p}、Fe_{2p} 的 XPS 图谱

从图 3(a)中可以看出,随着 Mn 摩尔分数的逐渐增加,Mn₂₊的 2p_{1/2}和 2p_{3/2}的电子结合能也相应地发生了变化,分别从 653.4 eV 升至 653.7 eV,以及从 642.0 eV 升至 642.2 eV。表明随着 Mn 摩尔分数的增加,催化剂表面 Mn 物种的电子结合能发生微小的改变,反映了 Mn 在催化剂表面的不同化学状态或配位环境。

从图 3(b)中可以看出,在引入 Mn 的过程中,

Co 2p_{1/2}和 Co 2p_{3/2}的电子结合能也发生了显著的变化,从 795.6 eV 升至 795.8 eV,以及从 780.6 eV 降至 780.1 eV。这些电子结合能的变化提示着在催化剂表面 Co 和 Mn 之间发生了电子的相互作用。此外,通过图 3(b)可以看出,随着 Co 2p_{3/2}电子减少,而 Mn₂₊的电子结合能增加,说明 Mn 与 Co 之间存在电子之间的重排或交换,影响了催化剂表面的电子结构,从而影响催化剂的化学活性。通过 XPS 表征手段可以看出 Mn 与 Co 金属元素之间的相互作用改变了金属元素电子环境,从而改变催化剂的化学性质,这是一个微观界面的复杂的电子相互作用。

2.1.4 SEM 和 EDS-mapping 表征

CoCu/Al₂O₃、CoCuMn₁/Al₂O₃ 和 CoCuMn₃/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图如图 4 所示。从图 4 中可以看出,适量添加 Mn 对金属颗粒大小产生显著影响。首先,在没有添加锰的情况下,金属氧化物呈现圆球状,大小在 60 μm 左右,当添加适量的 Mn 后,在 CoCuMn₁/Al₂O₃ 催化剂中显示金属氧化物颗粒大小为 30 μm 左右,并且更加地分散。当过量添加 Mn 后,在 CoCuMn₃/Al₂O₃ 催化剂中金属氧化物颗粒大部分都显示破损状态,说明过量 Mn 的添加对催化剂的晶型有一定的破坏,这与 XRD 结果一致。说明适量 Mn 的添加显著减少金属晶粒大小,分散金属

活性相,增加催化剂的比表面积,从而增加有效活性金属的数量,提高了催化活性。然而,当 Mn 的摩尔分数增加到 3 时,金属氧化物颗粒破损严重。CoCuMn₁/Al₂O₃ 催化剂 EDS-mapping 图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,球状催化剂中主要分布的金属有 Co、Cu、Mn、Al 和 O,并且均匀分散。

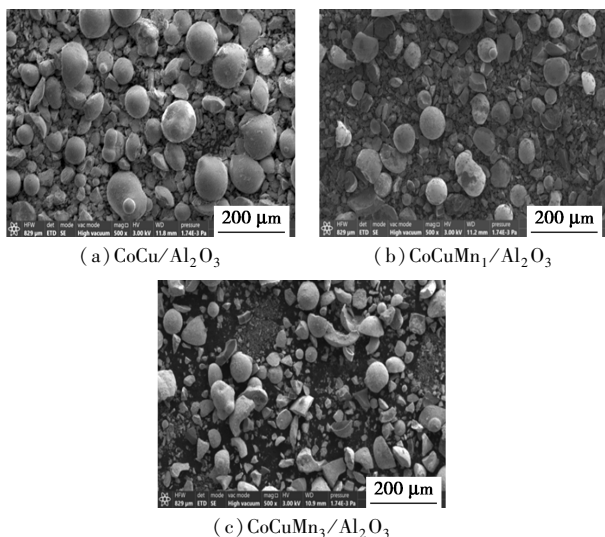


图 4 CoCu/Al₂O₃、CoCuMn₁/Al₂O₃ 和 CoCuMn₃/Al₂O₃ 催化剂的 SEM 图

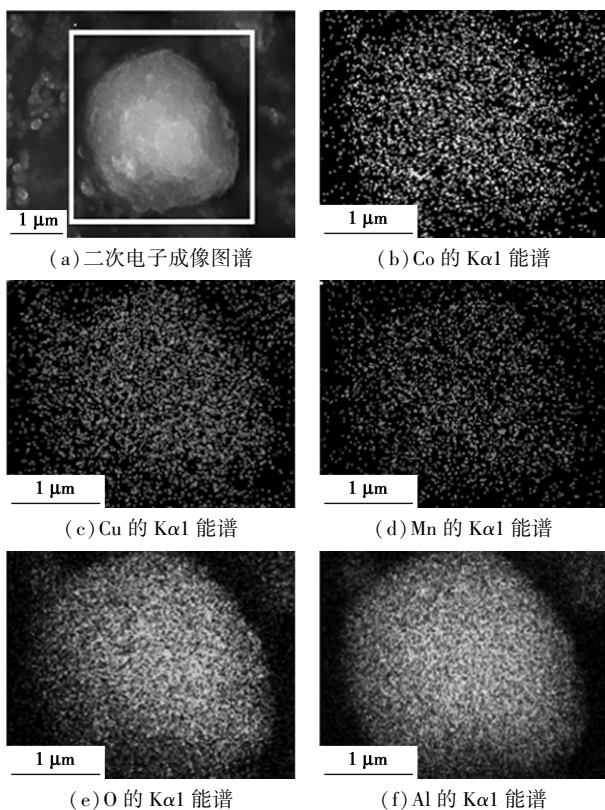
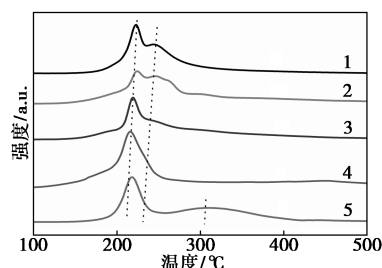


图 5 CoCuMn₁/Al₂O₃ 催化剂 EDS-mapping 图谱

2.1.5 H₂-TPR 表征

利用 H₂-TPR 对不同 Mn 摩尔分数的 CoCuMn_x/

Al₂O₃ 催化剂的还原性能进行分析,结果如图 6 所示。从图 6 中可以看出,氢气还原峰的出峰温度在 150~300℃ 之间。而 CuO 还原为 Cu 的还原温度在 200℃ 左右,而稍高温附近峰则归属于 Co₃O₄ 第 1 步还原夺氧形成 CoO 过程,随着 Mn 摩尔分数的增加,CuO→Cu 和 Co₃O₄→CoO 的还原过程往低温区移动,但是峰面积先减小后增加,说明适量 Mn 的加入可以调节金属氧化物的组分,金属 Mn 与 Co 和 Cu 存在相互作用形成复合金属氧化物。

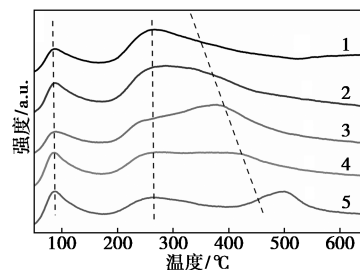


1—CoCu/Al₂O₃; 2—CoCuMn_{0.5}/Al₂O₃; 3—CoCuMn₁/Al₂O₃; 4—CoCuMn₂/Al₂O₃; 5—CoCuMn₃/Al₂O₃

图 6 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂 H₂-TPR 图谱

2.1.6 CO₂-TPD 表征

通过 CO₂-TPD 研究催化剂表面的碱性强度和分布,结果如图 7 所示,根据不同吸附温度来区别催化剂的碱性强弱,弱碱中心的解析峰位置在 50~200℃,中强碱中心的解析峰位置在 200~350℃,强碱中心的解析峰位置在 350~600℃。从图 7 中可以看出,弱碱、中强碱和强碱在没有添加 Mn 金属的 CoCu/Al₂O₃ 催化剂中的含量较少,随着 Mn 的添加量增加,中强碱和强碱的脱附峰先增多后减少,当 Mn 的摩尔比为 1 时,中强碱和强碱对应的脱附峰最强,说明 Mn 的摩尔比为 1 时,催化剂会产生大量的中强碱和强碱中心,而催化剂表面具有较多的碱性位有利于 CO₂ 吸附和活化,从而提高催化剂的催化活性;而当 Mn 摩尔比大于 1 时,催化剂表面中强碱



1—CoCu/Al₂O₃; 2—CoCuMn_{0.5}/Al₂O₃; 3—CoCuMn₁/Al₂O₃; 4—CoCuMn₂/Al₂O₃; 5—CoCuMn₃/Al₂O₃

图 7 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂 CO₂-TPD 图谱

和强碱的含量反而降低,原因是 Mn 的加入导致催化剂结构破坏、晶型坍塌,使得碱性活性中心减少。

2.2 催化剂性能评价

不同 Mn 摩尔分数的 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢甲烷化的反应性能如表 2 所示。由表 2 可知,随之 Mn 的添加量逐渐增加,CO₂ 转化率先升高后降低,在保证 CH₄ 高选择性前提下,锰的添加大幅度提升了 CO₂ 的转化率,并且 CO 选择性随 Mn 的添加减少非常明显,当 Mn 的摩尔比为 1 时,在 V(H₂)/V(CO₂)/V(Ar) = 6/2/1 混合气、反应压力为 3 MPa、气体空速为 4 800 h⁻¹ 条件下,CoCuMn₁/Al₂O₃ 催化剂的活性达到最佳,CO₂ 转化率达到 46.9%,CO 转化率为 2.2%,CH₄ 选择性为 95.2%,C₂₋₄ 烯烃和 C₂₋₄ 烷烃的选择性变化不大。从反应活性可以看出,适量 Mn 的添加可以明显增加 CO₂ 的转化率,减少 CO 的选择性,并且能够保持高的 CH₄ 选择性。

表 2 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂的考评数据

催化剂	CO ₂ 转化率/ %	产物选择性/%			
		CO	CH ₄	C ₂₋₄ ⁰	C ₂₋₄ ⁼
CoCu/Al ₂ O ₃	14.9	27.1	94.8	3.6	1.6
CoCuMn _{0.5} /Al ₂ O ₃	25.7	14.7	94.2	3.3	2.5
CoCuMn ₁ /Al ₂ O ₃	46.9	2.2	95.2	2.5	2.3
CoCuMn ₂ /Al ₂ O ₃	42.7	2.7	94.6	2.8	2.6
CoCuMn ₃ /Al ₂ O ₃	39.2	3.3	94.7	3.1	2.2

3 结论

通过等体积浸渍法制备了不同 Mn 掺杂量的 CoCuMn_x/Al₂O₃ 催化剂,通过单一变量 Mn 摩尔分数的变化,系统研究其对 CoCu/Al₂O₃ 催化剂在 CO₂ 加氢甲烷化催化性能影响。通过一系列表征对催化剂进行理化性质分析,推测 Mn 助剂在 CoCu/Al₂O₃ 催化剂体系中 CO₂ 加氢甲烷化的构效关系。

Mn 不仅充当结构助剂角色,减小晶体颗粒,使得金属活性组分在催化剂表面更加分散,并且促进催化剂表面 Co 和 Mn 原子之间的电子相互作用。Mn 助剂有助于分散金属活性相,增加中强酸和强酸性位点,增加 CO₂ 吸附和活化,有效提高了催化活性。当 Mn 摩尔分数为 1 时,CoCuMn₁/Al₂O₃ 催化剂在 300℃、3 MPa、4 800 h⁻¹ 反应条件下,CO₂ 转化率为 46.9%,CO 选择性为 2.2%,CH₄ 选择性为 95.2%,因此,通过精确控制 Mn 的添加量,可以有效调控催化剂的结构,进而实现 CO₂ 加氢甲烷化的优异催化活性。

参考文献

- [1] BP Plc, Looney B. Statistical review of world energy [R]. London: BP, 2021.
- [2] 郭艳, 许传芝, 王嘉, 等. RuNi 双活性组分负载型 TiO₂ 催化 CO₂ 甲烷化反应研究 [J]. 现代化工, 2021, 41(6): 110-118.
- [3] Beuls A, Swalus C, Jacquemin M, et al. Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst [J]. Appl Catal B: Environ, 2012, 113: 2-10.
- [4] Chen X D, Su X, Duan H M, et al. Catalytic performance of the Pt/TiO₂ catalysts in reverse water gas shift reaction: Controlled product selectivity and a mechanism study [J]. Catal Today, 2017, 281(2): 312-318.
- [5] 喻磊, 陈卫昌, 邢建东, 等. Ni-Co 双金属催化剂应用于 CO₂ 甲烷化的研究 [J]. 现代化工, 2016, 36(9): 126-130.
- [6] Li W H, Liu Y, Mu M C, et al. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation [J]. Appl Catal B, 2019, 254: 531-540.
- [7] Shin H H, Lu L, Yang Z, et al. Cobalt catalysts decorated with platinum atoms supported on barium zirconate provide enhanced activity and selectivity for CO₂ methanation [J]. Appl Catal B, 2016, 6: 2811-2818.
- [8] Zhu H, Razzaq R, Jiang L, et al. Low-temperature methanation of CO in coke over gas using single nanosized Co₃O₄ catalysts [J]. Catalysis Communications, 2012, 23: 43-47.
- [9] Zhou G, Wu T, Xie H, et al. Effects of structure on the carbon dioxide methanation performance of Co-based catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, 38(24): 10012-10018.
- [10] Li W H, Nie X W, Jiang X, et al. ZrO₂ support imparts superior activity and stability of Co catalysts for CO₂ methanation [J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 220: 397-408.
- [11] Habazaki H, Yamasaki M, Kawashima A, et al. Methanation of carbon dioxide on Ni/(Zr±Sm)O_x catalysts [J]. Appl Organometal Chem, 2000, 14: 803-808.
- [12] Hodala J L, Jung J, Yang E H, et al. Hydrogenation of CO₂ to synthetic natural gas oversupported nickel catalyst: Effect of support on methane selectivity [J]. Res Chem Intermed, 2017, 43: 2931-2943.
- [13] Takano H, Shinomiya H, Izumiya K, et al. CO₂ methanation of Ni catalysts supported on tetragonal ZrO₂ doped with Ca²⁺ and Ni²⁺ ions [J]. Int J Hydrogen Energy, 2015, 40: 8347-8355.
- [14] Abate S, Mebrahtu C, Giglio E, et al. Catalytic performance of γ-Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ composite oxide supported Ni-based catalysts for CO₂ methanation [J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(16): 4451-4460.
- [15] Lapidus A L, Gaidai N A, Nekrasov N V, et al. The mechanism of carbon dioxide hydrogenation on copper and nickel catalysts [J]. Petroleum Chemistry, 2007, 47(2): 75-82.
- [16] Schild C, Wokaun A, Baiker A. On the mechanism of CO and CO₂ hydrogenation reactions on zirconia-supported catalysts: A diffuse reflectance FT-IR study [J]. Journal of Molecular Catalysis, 1990, 63(2): 234-254.
- [17] Aziz M A A, Jalil A A, Triwahyono S, et al. Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2014, 147: 359-368.
- [18] Ren J, Guo H, Yang J, et al. Insights into the mechanisms of CO₂ methanation on Ni(111) surfaces by density functional theory [J]. Applied Surface Science, 2015, 351: 504-516.
- [19] 王承学, 龚杰. 二氧化碳加氢甲烷化镍锰基催化剂的研究 [J]. 天然气化工, 2011, 36(1): 4-6.
- [20] 职国娟, 王英勇, 靳国强, 等. 第二金属组分对 Ni/SiC 催化剂 CO₂ 甲烷化性能的影响 [J]. 天然气化工, 2016, 41(1): 24-28. ■