

助剂类型对 CO 甲烷化 Ni-Al₂O₃ 催化剂结构、性能和表面积碳的影响

胡小波^{1,2}, 莫文龙^{1,2*}, 马亚亚^{2,3}, 王 锋³, 杨晓勤³

(1. 新疆科技学院化工与纺织工程学院, 新疆 库尔勒 841000;

2. 新疆大学化工学院, 省部共建碳基能源资源化学与利用国家重点实验室, 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 乌鲁木齐 830017;

3. 新疆宜化化工有限公司, 新疆 昌吉 831700)

摘要:采用机械化学法制备了 Co、Fe、Ce、Zn 等助剂改性的 Ni-Al₂O₃ 催化剂, 考察了助剂对 Ni-Al₂O₃ 催化剂结构、CO 甲烷化性能和表面积碳行为的影响。通过 X 射线衍射 (XRD)、H₂-程序升温还原 (H₂-TPR)、N₂-低温物理吸附 (BET) 和热重分析 (TG-DTG) 等表征方法, 对反应前后催化剂进行了组成、结构和表面特征解析。结果表明, 负载 Fe 助剂可以促进催化剂活性组分 Ni 在载体 Al₂O₃ 表面的分散, 改善镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的存在形式, 强化活性组分与载体的相互作用。该催化剂表现出更为优异的活性和选择性, 其 CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率分别为 96.03%、89.05% 和 82.6%。基于反应后催化剂的 XRD 分析和氧化性气氛下 TG-DTG 积碳烧失测试发现, 负载 Fe 助剂的催化剂具有更好的抗烧结能力和抗积碳性能。

关键词: CO 甲烷化; Ni-Al₂O₃ 催化剂; 助剂; 积碳

中图分类号: O634.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0186-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.034

Effect of promoters on structure, performance and carbon deposition of Ni-Al₂O₃ catalyst for CO methanation

HU Xiao-bo^{1,2}, MO Wen-long^{1,2*}, MA Ya-ya^{2,3}, WANG Feng³, YANG Xiao-qin³

(1. School of Chemical and Textile Engineering, Xinjiang College of Science & Technology, Korla 841000, China;

2. State Key Laboratory of Chemistry and Utilization of Carbon Based Energy Resources, Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process (Xinjiang Uyghur Autonomous Region), School of Chemical Engineering and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830017, China; 3. Xinjiang Yihua Chemical Industry Co., Ltd., Changji 831700, China)

Abstract: Mechanochemical method is utilized to prepare Ni-Al₂O₃ catalysts modified with Co, Fe, Ce and Zn promoters, respectively, and the impact of promoter on the structure, CO methanation performance, and surface carbon deposition of Ni-Al₂O₃ catalysts is investigated. The composition, structure, and surface characteristics of the catalysts before and after the reaction are analyzed by means of characterization methods such as X-ray diffraction (XRD), H₂ temperature-programmed reduction (H₂-TPR), N₂ low-temperature physical adsorption (BET), and thermogravimetric analysis (TG-DTG). Results show that the loading of Fe promoter can promote active component Ni to disperse on the surface of the Al₂O₃ support, improving the existence form of nickel aluminum spinel (NiAl₂O₄), and enhancing the interaction between the active component and the support. This catalyst exhibits better activity and selectivity, with CO conversion, CH₄ selectivity, and CH₄ yield of 96.03%, 89.05%, and 82.6%, respectively. Based on XRD analysis of the catalyst after reaction and TG-DTG carbon deposition loss test under oxidizing atmosphere, it is found that the catalyst modified with Fe promoter presents better anti-sintering ability and anti-carbon deposition performance.

Key words: CO methanation; Ni-Al₂O₃ catalyst; promoter; carbon deposition

煤制成天然气是实现煤炭清洁、高效利用的重要途径之一, 其中甲烷化技术是煤制天然气的中心环节, 也是实现微量 CO/CO₂ 脱除工艺 (如醇烃化工艺) 的重要技术, 而催化剂性能是甲烷化技术的关键^[1-4]。研究表明, 甲烷化反应为强放热反应

(CO+3H₂ ⇌ CH₄+H₂O, ΔH_{298K} = -206 kJ/mol), 其副反应 (2CO ⇌ C+CO₂, ΔH_{298K} = -173 kJ/mol; CH₄ ⇌ C+2H₂, ΔH_{298K} = -74.81 kJ/mol) 会造成催化剂床层和反应器积碳。因此, 甲烷化催化剂应该具有良好的耐热稳定性和抗积碳性能^[5-6]。

收稿日期: 2025-04-14; 修回日期: 2025-07-29

基金项目: 中央引导地方科技发展专项 (ZYD2022C16); 新疆维吾尔自治区自然科学基金 (2022D01C23); 昌吉州科技支撑产业高质量发展专项 (2022Z04)

作者简介: 胡小波 (1995-), 男, 硕士, 研究方向为煤制天然气, 1142744208@qq.com; 莫文龙 (1987-), 男, 博士, 教授, 研究方向为工业催化, 通讯联系人, mowenlong@xju.edu.cn。

固定床反应器因其反应速率快、催化剂用量少且不易磨损,被广泛应用于甲烷化催化剂评价^[7]。目前,Ni基催化剂因其低成本、高活性和高选择性而被广泛研究和应用^[8-12]。Al₂O₃因其较好的低温活性、耐热性能及机械强度,且比表面积较大被广泛应用于工业催化剂载体^[13]。助剂对甲烷化催化剂的结构和性能有重要影响。助剂按其种类可分为碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属等,按其作用可分为结构助剂、电子助剂和晶格缺陷助剂等^[14-17]。王煜炎^[18]采用浸渍法制备了系列Ni负载量为20%的催化剂,并分别添加助剂Ca、Mg、Mn、La、Ce对催化剂进行改性,分析了助剂类型对Ni基催化剂结构和性能的影响。结果表明,添加助剂后催化剂的CH₄选择性和寿命得到了提高和延长,并不同程度的促进了活性组分Ni的分散,减小了催化剂的晶粒尺寸,其中La助剂表现较好,其平均CO转化率达99.9%,CH₄选择性达84.3%。崔晓曦等^[19]采用等体积浸渍法制备了添加不同金属助剂改性的Ni基催化剂。结果表明,添加Zr、Co、Ce、Zn、La助剂后对催化剂的甲烷化性能均产生了积极的影响,并降低了催化剂的还原温度,其中La助剂的表征分析结果及性能评价最优。通过对La助剂添加量进一步考察后发现,当La的添加为8%时其催化性能最好,而添加Mg助剂后使得催化剂的还原温度升高,导致其催化活性降低。因此,在甲烷化催化剂的制备过程中,添加助剂类型的不同,对催化剂的结构及性能影响较大。机械化学法是借助剧烈的球磨运动使物料之间发生强相互作用最终形成超细粉体的方法。通过机械化学法处理的物料具有比表面积大、均匀化程度高等优点,且在制备宏观、微观复合材料时操作简便。因此,机械化学法有着独特的发展和前景^[20-21]。邹梦等^[22]采用机械化学一步法、浸渍法、机械化学-浸渍两步法分别制备了甲烷化Ni/Al₂O₃催化剂,并对其催化性能进行了研究。结果表明,采用机械化学一步法制备的催化剂具有较好的Ni分散性和较大的比表面积,且当空速为1 200 mL/(g_{cat}·h)、反应压力为1.0 MPa、反应温度为300℃、H₂:CO=3.1:1时,其CO转化率、CH₄选择性和收率均高于其他两种方法制备的催化剂,分别为98.6%、96.0%和94.7%。

本文以Ni为活性组分,Al₂O₃为载体,采用机械化学法制备Ni基负载型催化剂,结合固定床CO甲烷化活性评价,以及X射线衍射(XRD)、H₂-程序升温还原(H₂-TPR)、N₂-低温物理吸附(BET)和热

重分析(TG-DTG)的表征方法,考察Co、Zn、Fe、Ce4种金属助剂对Ni/Al₂O₃催化剂结构及固定床CO甲烷化性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂均采用机械化学法制备,其中Ni的添加量为20%,助剂的添加量为2%。制备过程如下:称取一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O、Na₂CO₃置于4个球磨罐中,分别向球磨罐中加入一定量的Co(NO₃)₂·6H₂O、Zn(NO₃)₂·6H₂O、Fe(NO₃)₃·9H₂O和Ce(NO₃)₃·6H₂O。将上述物料在行星式球磨机中正反交替球磨90 min,在110℃下干燥10 h、800℃下焙烧3 h、500℃下还原3 h,即得所制备的催化剂,分别命名为Ni/Co、Ni/Zn、Ni/Fe、Ni/Ce,表现形貌如图1所示。由图可知,不同助剂所制备的催化剂颜色差异较大,Ni/Fe、Ni/Co、Ni/Zn和Ni/Ce的颜色分别为棕色、蓝色、青色和绿色。

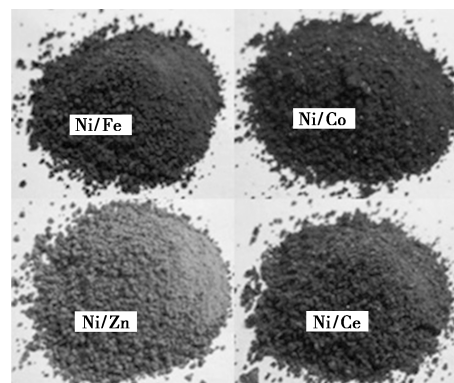
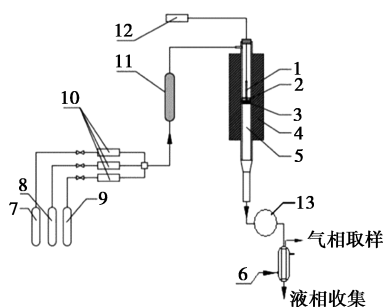


图1 不同助剂制备的催化剂照片

1.2 催化剂性能评价及产物分析方法

1.2.1 催化剂评价装置

本实验所采用的催化剂评价装置为固定床甲烷化流程,其基本结构如图2所示。催化剂在进行评价前,于500℃、50 mL/min的H₂气氛中还原3 h。将1.0 g还原后的催化剂加入耐高温石英反应管中,设置反应温度为400℃,空速为1 200 mL/(g·h),原料气H₂和CO的体积比为3:1。反应气体分别经过质量流量计和气体混合器后在反应管中进行反应。反应产物及未反应气体通过气液分离器,液相从分离器底部收集,气相从分离器上部送出,并通过装填有变色硅胶的U型管除水后,采用北京东西分析仪器有限公司生产的GC 7800型气相色谱对CO、CH₄和H₂的含量进行在线检测。



1—热电偶;2—催化剂床层;3—石英砂床层;4—加热炉;
5—反应管;6—气液分离器;7—CH₄ 钢瓶;8—H₂ 钢瓶;
9—CO 钢瓶;10—质量流量计;11—混合器;12—控温仪;
13—背压阀

图 2 催化剂评价装置图

1.2.2 反应物及产物分析与计算

以 CO 转化率、CH₄ 选择性、CH₄ 收率作为催化性能的评价指标。计算式如式(1)~(3):

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

$$S_{\text{CH}_4} = [V_{\text{CH}_4} / (V_{\text{CO},\text{in}} - V_{\text{CO},\text{out}})] \times 100\% \quad (2)$$

$$Y_{\text{CH}_4} = X_{\text{CO}} \times S_{\text{CH}_4} \quad (3)$$

其中, X_{CO} 为 CO 转化率, %; S_{CH_4} 为 CH₄ 选择性, %; Y_{CH_4} 为 CH₄ 收率, %; $V_{\text{CO},\text{in}}$ 和 $V_{\text{CO},\text{out}}$ 分别为原料气中 CO 的体积流量和尾气中 CO 的体积流量, mL/min。

1.3 催化剂表征

采用日本 Rigaku 公司 D/max2500 型 XRD 测定催化剂的晶相结构, 辐射源为 Cu K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 工作电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA, 扫描步长和扫描范围分别为 0.01° 和 $5 \sim 85^\circ$ 。采用美国康塔公司生产的 Autosorb-2 型物理吸附仪在液氮温度为 77 K 时进行吸附脱附实验, 分别采用 BET 法和 BJH 法计算样品的比表面积和孔径及其分布。H₂-TPR 测试在康塔公司生产的 Chem-BET pulsar TPR/TPD 上进行。采用美国 TA 仪器公司生产的 SDTQ-600 型 TG-DTG 测定催化剂的积碳量和积碳类型。

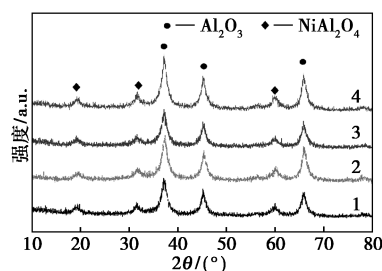
2 结果与讨论

2.1 表征与分析

2.1.1 XRD 分析

图 3 为负载不同助剂后所制备催化剂还原后的 XRD 谱图。

由图 3 可知, 在 $2\theta = 37.3^\circ$ 、 45.5° 和 66.5° 处, 存在归属于 Al₂O₃ 的特征衍射峰, 在 $2\theta = 19.5^\circ$ 、 32.5° 和 60.5° 处存在归属于镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的特征衍射峰。添加不同助剂的催化剂, 载体 Al₂O₃ 和镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的出峰位置没有明显改变, 表明



1—Ni/Ce;2—Ni/Fe;3—Ni/Zn;4—Ni/Co

图 3 催化剂还原后 XRD 图

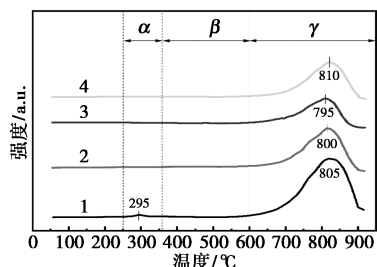
负载 Co、Fe、Ce、Zn 助剂对催化剂的晶相结构无明显影响, 而镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的存在是因为活性组分和载体之间的强相互作用, 该尖晶石在 500℃ 以下难以被还原。图 3 未检测到归属于 Ni 的特征衍射峰, 说明 Ni 呈无定形态或高度均匀分散在 Al₂O₃ 的表面。同样, 未发现明显的助剂物种的衍射峰, 说明助剂在 Al₂O₃ 载体表面上没有聚集形成晶体, 可能是由于助剂的负载量较小, 或是进入 Al₂O₃ 载体晶格中高度分散无法检测到其晶粒。因此, 本文采用水热-沉积法制备催化剂, 通过改变焙烧温度考察催化剂的性能。结果表明, 当焙烧温度高于 700℃ 时, 催化剂几乎没有 NiO 的特征衍射峰, 但形成了较为完整的 NiAl₂O₄ 尖晶石相, 该尖晶石在还原后 Ni 和 Al₂O₃ 之间具有强相互作用, 可以阻止催化剂因烧结而失活, 有利于提高催化剂的稳定性^[3]。

从各催化剂峰的强度和宽度来看, 由于负载类型的不同, 对 Al₂O₃ 载体的晶格和数量有着不同程度的影响。催化剂 Ni/Co、Ni/Zn 和 Ni/Ce 的镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 衍射峰的强度比催化剂 Ni/Fe 大, 表明 Co、Zn 和 Ce 助剂与 Fe 助剂相比, 在促进 Ni 的分散性方面稍显逊色。

2.1.2 H₂-TPR 分析

为探讨焙烧后催化剂的氧化还原性能和活性组分与载体之间的相互作用, 图 4 给出了负载不同助剂制备的甲烷化催化剂的 H₂-TPR 图。结合高斯分峰拟合分析, 催化剂还原峰按照 NiO 的存在状态一般分为 α 类型的低温还原峰、 β 类型的中温还原峰和 γ 类型的高温还原峰。其中, α 类型的低温还原峰处于 200~360℃, 归属于自由态 Ni, 与 Al₂O₃ 载体相互作用较弱, 在高温反应过程中容易发生烧结现象。一般认为, β 类型还原峰中的活性物种有利于 CO 甲烷化的进行。该峰处于 360~600℃, 可分为 β_1 类型和 β_2 类型两种还原峰, 与 Al₂O₃ 载体存在一定的相互作用, 归属于分散态 NiO 的还原峰, β_1 类

型还原峰富集于载体外表面,β₂ 类型还原峰富集于载体内表面。γ 类型的高温还原峰处于 600~900℃,归属于镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的还原^[23-25]。



1—Ni/Ce; 2—Ni/Fe; 3—Ni/Zn; 4—Ni/Co

图 4 焙烧后催化剂的 H₂-TPR 图

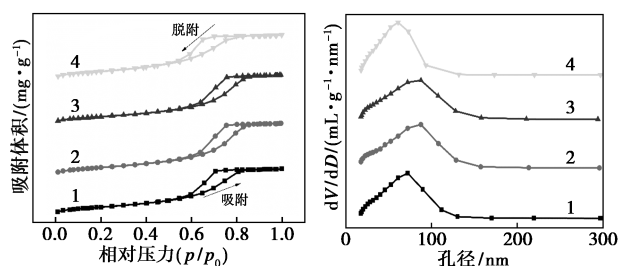
由图 4 可知,各催化剂的还原峰集中于 750~850℃,归属于镍铝尖晶石 NiAl₂O₄。另外,负载不同助剂所得催化剂还原峰的面积和强度有所差异,表明不同助剂对 NiO 与 Al₂O₃ 的相互作用影响不同,因而催化剂的还原行为也有所差异。其中,Ni/Co 催化剂的还原面积和强度高于 Ni/Zn、Ni/Fe 和 Ni/Ce 催化剂,说明 Ni/Co 中含有较多的镍铝尖晶石 NiAl₂O₄,需要在较高温度的下方还原。

从图 4 中还可以看出,在负载 Co、Fe、Ce、Zn 助剂的催化剂中,α 类型低温还原峰和 β 类型中温还原峰几乎消失,说明负载的助剂被当做间隔体,促进了活性组分 Ni 与载体 Al₂O₃ 之间的相互作用,进而促进了活性组分在载体表面的分散性^[19]。有研究显示,当焙烧温度大于 800℃,金属与载体之间的相互作用增强,更容易形成镍铝尖晶石 NiAl₂O₄,这种 Ni 物种还原后活性组分更为稳定^[26]。相对而言,Ni/Fe 催化剂的还原峰向低温方向移动,表明活性组分与载体的相互作用减弱,这种更优的可还原性能够增加氧空位,促进 CO 的解离,提高催化活性和选择性。

2.1.3 N₂ 吸附-脱附分析

图 5 为负载不同助剂所制备催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线和孔径分布曲线。

由图 5(a)可知,各催化剂的吸附-脱附等温线类似,当相对压力 P/P_0 处于 0.05~0.35 时催化剂主要发生单层吸附,结合此单层吸附可以计算各催化剂的比表面积;当相对压力 P/P_0 不断增大至饱和蒸气压,N₂ 在催化剂表面发生多层吸附直至吸附饱和;当相对压力 P/P_0 从饱和蒸气压开始减小,催化剂孔道内的 N₂ 发生脱附并出现滞后环。根据 IUPAC 分类,负载 Co、Zn、Fe 和 Ce 助剂的催化剂吸



(a) N₂ 吸附-脱附等温线

(b) 孔径分布曲线

1—Ni/Ce; 2—Ni/Fe; 3—Ni/Zn; 4—Ni/Co

图 5 催化剂焙烧后的 N₂ 吸附-脱附等温线和孔径分布曲线

附-脱附等温线均属于典型的 IV 型等温线,说明催化剂为介孔材料。催化剂的回滞环均为 H2 型滞后环,表明催化剂中存在大量的墨水瓶型孔结构。

由图 5(a)可以看出,催化剂 Ni/Ce 和 Ni/Co 在脱附曲线上的拐点比其他两种催化剂相对压力低,说明二者具有更小的孔径。当然,负载不同助剂的催化剂具有相近的孔径分布,其范围在 10~100 nm 之间,属于典型的介孔-大孔材料。所有催化剂的孔径分布均呈单峰分布,Ni/Ce 和 Ni/Co 催化剂的最可几孔径(平均孔径)相对较小,在 80 nm 左右(大孔段)。

根据图 5,采用 BET 法计算催化剂的比表面积、BJH 法计算催化剂的孔容和平均孔径,结果见表 1。从表 1 可知,负载不同助剂的催化剂比表面积为 195~240 m²/g、孔容为 0.29~0.34 cm³/g、平均孔径为 2~6.5 nm。负载不同助剂的催化剂比表面积顺序为: Ni/Ce>Ni/Zn>Ni/Co>Ni/Fe。催化剂 Ni/Fe 的比表面和孔体积较小,而平均孔径最大,为 6.311 nm,有利于甲烷化过程反应物和产物的进入和离开,同时也有助于热量的转移,不易造成催化剂中活性组分的团聚和烧结,进一步提升催化剂的稳定性。根据 XRD 和 H₂-TPR 分析,由于负载不同助剂对催化剂活性组分和载体之间的相互作用影响不同,进而对催化剂结构和活性产生不同的效果。

表 1 催化剂比表面积、孔体积和平均孔径

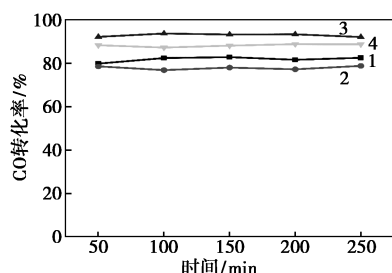
名称	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/nm
Ni/Co	212.204	0.296	5.610
Ni/Fe	197.623	0.310	6.311
Ni/Zn	213.780	0.330	6.205
Ni/Ce	233.874	0.293	5.035

2.2 助剂类型对催化剂性能的影响

2.2.1 CO 转化率

图 6 给出了负载不同助剂的催化剂在 300 min

反应时间内的活性(CO 转化率)变化情况。由图 6 可知,随着反应时间的延续,所有催化剂的 CO 转化率均高于 75%,且活性无明显变化,说明机械化学法制备的催化剂具有较高的稳定性。其中,Ni/Fe 催化剂的 CO 转化率最高,在 93%左右,这是由于 Fe 助剂在一定程度上促进了活性组分前驱体 NiAl_2O_4 的还原,产生更多的活性位点均匀分散在载体表面,提升活性组分 Ni 的分散性和稳定性,表现出较高的催化活性,促进了 CO 甲烷化反应。

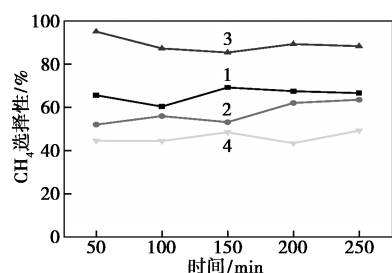


1—Ni/Ce;2—Ni/Fe;3—Ni/Zn;4—Ni/Co

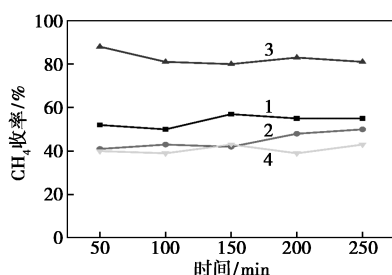
图 6 催化剂活性评价结果

2.2.2 CH_4 选择性和收率

由图 7 可知,负载不同助剂的催化剂对 CH_4 的选择性和收率影响较大。由图 7(a)可知,催化剂对 CH_4 的选择性顺序为: Ni/Fe>Ni/Co>Ni/Zn>Ni/Ce; 由图 7(b)可知,催化剂对 CH_4 的收率顺序亦为: Ni/Fe>Ni/Co>Ni/Zn>Ni/Ce,说明不同助剂对催化剂的组成和结构有不同的作用,进而产生不同的催化效果。随着反应时间的延长,Ni/Fe 催化剂的 CH_4 选



(a) CH_4 选择性



(b) CH_4 收率

1—Ni/Ce;2—Ni/Fe;3—Ni/Zn;4—Ni/Co

图 7 助剂类型对催化剂甲烷化性能的影响

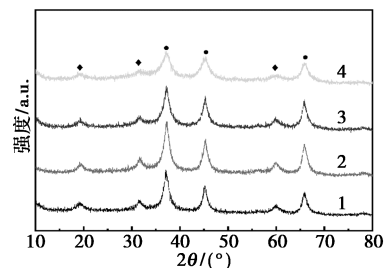
择性和收率稍有减小,可能是因为 CO 甲烷化是强放热反应,活性组分颗粒在反应过程中存在不可避免的聚集或者烧结。

结合图 6 和图 7,计算了各催化剂的 CO 转化率、 CH_4 选择性和收率在 300 min 反应时间内的平均值,分别为 96.03%、89.05%和 82.6%,进一步证明催化剂 Ni/Fe 的性能最好。因为负载 Fe 助剂后,Ni 和 Fe 之间发生了较为强烈的相互作用,还原后形成了镍铁合金,促进了反应气体 H_2 和 CO 的吸附,显著降低 CO 的解离能,表现出更高的催化活性^[27]。但在 XRD 测试中并未观察到 Ni/Fe 及镍铁合金物种,这是由于其负载量较小且高度分散,未形成可检测到的晶粒。负载 Fe 助剂后的催化剂与负载 Co、Ce、Zn 制备的催化剂相比,Fe 助剂在 CO 甲烷化中有着更好的 CO 转化率和 CH_4 选择性^[28-30]。

2.3 反应后催化剂的表征

2.3.1 XRD 分析

图 8 为负载不同助剂催化剂反应后的 XRD 谱图。由图 8 可知,负载 Co、Fe、Ce、Zn 助剂的催化剂在反应后仍具有明显的 Al_2O_3 特征衍射峰,表明催化剂结构较稳定,晶型未发生明显破坏。同时,催化剂的特征衍射峰强度和位置并未出现明显增大和偏移现象,说明活性组分在高温连续反应下分散性好,不易烧结,进一步说明了催化剂具有较强的稳定性。从图 8 中还可以看出,在 $2\theta = 37.3^\circ$ 、 45.5° 和 66.5° 处,相较于催化剂 Ni/Ce、Ni/Co 和 Ni/Zn,Ni/Fe 的 Al_2O_3 特征衍射峰的强度更大,峰形更尖锐,推测在催化剂中负载 Fe 助剂可使 Al_2O_3 晶体更具完整性;在 $2\theta = 19.5^\circ$ 、 32.5° 和 60.5° 处,催化剂 Ni/Ce 和 Ni/Fe 的镍铝尖晶石 NiAl_2O_4 特征衍射峰较弱,说明反应后二者尖晶石 NiAl_2O_4 减少或晶型被破坏,还可能在反应条件下得以部分还原,产生更多的 Ni 物种作为活性组分促进甲烷化反应^[21]。



1—Ni/Ce;2—Ni/Fe;3—Ni/Zn;4—Ni/Co

图 8 催化剂反应后的 XRD 图

2.3.2 热重分析

将反应后的催化剂进行热重分析,考察负载不

助剂对催化剂抗积碳性能的影响,结果如图 9 所示。随着温度的增加,催化剂在室温-200℃存在明显的失重过程,主要是催化剂表面和内部非结合水以及所吸附小分子的脱除;在 200~400℃的失重过程主要是催化剂中结合水和硝酸盐的分解。在 400~700℃的失重过程是因为催化剂积碳的氧化消除,归属于具有一定活性的积碳物种,或者聚集在催化剂表面,或者沉积在催化剂孔道中,较难直接清除,是导致催化剂积碳失活的重要原因。在 700℃以后, TG 和 DTG 曲线均相对平稳,是催化剂恒重阶段,失重行为基本结束。从图 9 中可以看出,随着温度的升高,负载不同助剂的催化剂都发生了明显的失重现象,主要归结于表面积碳的氧化失重($C+O_2=CO_2$)。其中,催化剂的总失重率大小为: Ni/Zn (7.9%) > Ni/Ce (6.2%) > Ni/Co (6.05%) > Ni/Fe (4.2%),即 Ni/Fe 催化剂的失重率最小,说明 Ni/Fe 催化剂具有更好的抗积碳性能。

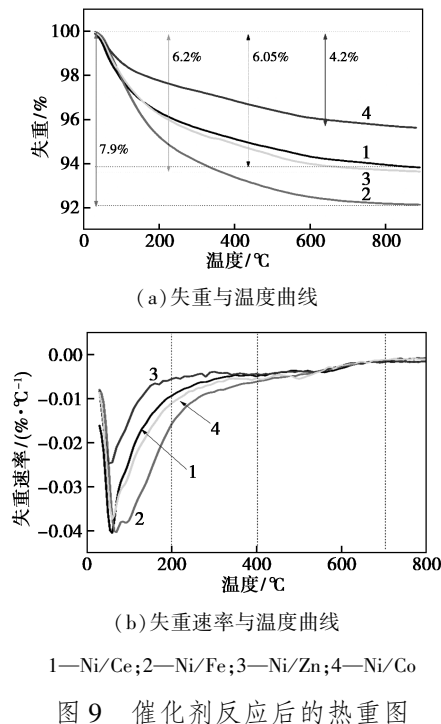


图 9 催化剂反应后的热重图

3 结论

本文采用机械化学法制备了不同助剂改性的 CO 甲烷化 Ni-Al₂O₃ 催化剂,考察了助剂类型对 Ni-Al₂O₃ 催化剂结构、性能和表面积碳的影响。结果表明,助剂类型对催化剂活性组分与载体之间的相互作用具有重要影响。其中, Ni/Fe 催化剂可以更好地抑制 NiAl₂O₄ 的形成,促进活性组分在载体表面的分散。CO 甲烷化催化活性显示,负载 Fe 助

剂后催化剂的性能表现更佳,其 CO 转化率、CH₄ 的选择性和收率分别为 96.03%、89.05% 和 82.6%,具有更好的结构稳定性和抗积碳性能。

参考文献

- [1] Huang X, Mo W, Zou M, *et al.* Effect of MgO promoter on the structure, performance and carbon deposition of Ni-Al₂O₃ catalyst for CO methanation based-on slurry-bed reactor[J]. *Chemistry Select*, 2022, 7(9): 1-10.
- [2] Bravo P, Jiménez M, Devred F, *et al.* Kinetics of CO methanation using a Fe-bearing catalyst from a blast furnace sludge[J]. *Fuel*, 2020, 276: 118045.
- [3] 杨霞, 田大勇, 孙守理, 等. CeO₂ 助剂对 Ni 基催化剂甲烷化性能的影响[J]. *工业催化*, 2014, 22(2): 137-143.
- [4] 莫文龙, 肖艳, 马风云, 等. 焙烧条件对浆态床 CO 甲烷化 Ni-Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(1): 84-91.
- [5] 闫宁, 周安宁, 张亚刚, 等. CeO₂ 的形貌特征对 Ni/CeO₂ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2020, 48(4): 466-475.
- [6] 林俊伟. 碱土金属氧化物改性镍基甲烷化催化剂的稳定性研究[D]. 福州: 福州大学, 2017.
- [7] Mo W, Ma F, Ma Y, *et al.* The optimization of Ni-Al₂O₃ catalyst with the addition of La₂O₃ for CO₂-CH₄ reforming to produce syngas[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(45): 24510-24524.
- [8] Lin Y, Li P, Cui T, *et al.* Modulating the CO methanation activity of Ni catalyst by nitrogen doped carbon[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2018, 27(3): 898-902.
- [9] Wang H, Mo W, He X, *et al.* Effect of Ca promoter on the structure, performance and carbon deposition of Ni-Al₂O₃ catalyst for CO₂-CH₄ reforming[J]. *ACS omega*, 2020, 5(45): 28955-28964.
- [10] Liu Y, He X, Mo W, *et al.* Effect of nickel source on the structure, performance and carbon deposition of Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂-CH₄ reforming[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(42): 27668-27675.
- [11] Ren Y, Ma Y, Mo W, *et al.* Research progress of carbon deposition on Ni-based catalyst for CO₂-CH₄ reforming[J]. *Catalysts*, 2023, 13(4): 647.
- [12] Mo W, Ren Y, Ma Y, *et al.* Structure characteristics and removal behavior of the deposited carbon on Ni-Al₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄[J]. *Processes*, 2023, 11(10): 2968.
- [13] Zhao A, Ying W, Zhang H, *et al.* Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 17: 34-38.
- [14] Yan X, Liu Y, Zhao B. Methanation over Ni/SiO₂: Effect of the catalyst preparation methodologies[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(5): 2283-2291.
- [15] Lu B, Kawamoto K. Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas[J]. *Fuel*, 2013, 103(1): 699-704.

(下转第 197 页)

参考文献

- [1] Kohli K, Prajapati R, Sharma B K. Bio-based chemicals from renewable biomass for integrated biorefineries [J]. *Energies*, 2019, 12(2): 233.
- [2] Fiorentino G, Ripa M, Ulgiati S. Chemicals from biomass: Technological versus environmental feasibility. A review [J]. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2017, 11(1): 195–214.
- [3] Brun N, Hesemann P, Esposito D. Expanding the biomass derived chemical space [J]. *Chemical Science*, 2017, 8(7): 4724–4738.
- [4] Bai Y, Niu X, Du Y E, *et al.* Conversion of methanol to para-xylene over ZSM-5 zeolites modified by zinc and phosphorus [J]. *Molecules*, 2023, 28(13): 4890.
- [5] Zhao R, Wu L, Sun X, *et al.* Renewable p-xylene synthesis via biomass-derived 2,5-dimethylfuran and ethanol by phosphorous modified H-Beta zeolite [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 334: 111787.
- [6] Chu H, Feng X, Wu X, *et al.* 2,5-Hexanedione: The bridge for p-xylene production from lignocellulosic biomass via a brand new two-step route [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 11(1): 177–186.
- [7] Ma D, Li X, Liu C, *et al.* SCM-36 zeolite nanosheets applied in the production of renewable p-xylene from ethylene and 2,5-dimethylfuran [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2023, 47: 200–213.
- [8] Wang D, Osmundsen C M, Taarning E, *et al.* Selective production of aromatics from alkylfurans over solid acid catalysts [J]. *ChemCatChem*, 2013, 5(7): 2044–2050.
- [9] Zhao Y, Wang K Z, Sun Z H, *et al.* Niobium grafted mesoporous silica for the production of biorenewable p-xylene from concentrated 2,5-dimethylfuran [J]. *Green Chemistry*, 2022, 24(10): 4095–4107.
- [10] Wang Z, Lu P, Li S, *et al.* A surface modification strategy to prepare hierarchical Beta molecular sieves for glucose dehydration [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(38): 13507–13516.
- [11] Xue B, Li Y, Deng L. Selective synthesis of p-xylene by alkylation of toluene with dimethyl carbonate over MgO-modified MCM-22 [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(12): 1609–1614.
- [12] Zhang J, Cao P, Yan H, *et al.* Synthesis of hierarchical zeolite Beta with low organic template content via the steam-assisted conversion method [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 291: 82–93.
- [13] Paul M, Pal N, Rana B S, *et al.* New mesoporous titanium-phosphorus mixed oxides having bifunctional catalytic activity [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(15): 2041–2045.
- [14] Ordonsky V V, Sushkevich V L, Schouten J C, *et al.* Glucose dehydration to 5-hydroxymethylfurfural over phosphate catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 300: 37–46.
- [15] 冯心强. 固体酸催化 2,5-二甲基呋喃/2,5-己二酮和乙烯制备对二甲苯 [D]. 北京: 北京化工大学, 2021.
- [16] Xing S, Lv P, Fu J, *et al.* Direct synthesis and characterization of pore-broadened Al-SBA-15 [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 239: 316–327.
- [17] Ketzner F, Celante D, de Castilhos F. Catalytic performance and ultrasonic-assisted impregnation effects on WO₃/USY zeolites in esterification of oleic acid with methyl acetate [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 291: 109704.
- [18] Cañón J, Teplakov A V. XPS characterization of cobalt impregnated SiO₂ and γ -Al₂O₃ [J]. *Surface and Interface Analysis*, 2021, 53(5): 475–481.
- [19] Bao S, Guo M, Liu B, *et al.* Effect of P sources on the phosphorus modified MCM-22 for n-hexane catalytic cracking [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2021, 132: 431–447.
- [20] Zhu P, Sun X, Wang Y, *et al.* Multifunctional oxygen vacancies in WO_{3-x} for catalytic alkylation of C—H by alcohols under red-light [J]. *Journal of Catalysis*, 2021, 402: 208–217.
- [21] Cho H J, Ren L, Vattipalli V, *et al.* Renewable p-xylene from 2,5-dimethylfuran and ethylene using phosphorus-containing zeolite catalysts [J]. *ChemCatChem*, 2017, 9(3): 398–402. ■
- (上接第 191 页)
- [16] Gu J, Xin Z, Tao M, *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.
- [17] 张旭, 王子宗, 陈建峰. 二氧化碳甲烷化用镍基催化剂助剂改性研究进展 [J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2015, 40(4): 97–102.
- [18] 王煜炎. 载体及助剂对 Ni 基 CO 甲烷化催化剂的影响 [D]. 呼和浩特: 内蒙古科技大学, 2017.
- [19] 崔晓曦, 孟凡会, 何忠, 等. 助剂对 Ni 基催化剂结构及甲烷化性能的影响 [J]. *无机化学学报*, 2014, 30(2): 277–283.
- [20] 杨华明, 欧阳静, 张科, 等. 机械化学合成纳米材料的研究进展 [J]. *化工进展*, 2005, 24(3): 239–244.
- [21] Jirátoř K, Spojákina A, Kaluža L, *et al.* Hydrodesulfurization activities of NiMo catalysts supported on mechanochemically prepared Al-Ce mixed oxides [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, 37(2): 258–267.
- [22] 邹梦, 马凤云, 莫文龙, 等. 机械化学法制备甲烷化 Ni/Al₂O₃ 催化剂性能研究 [J]. *应用化工*, 2017, 46(12): 2314–2319.
- [23] Le T, Kim J, Kang J, *et al.* CO and CO₂ methanation over M (M = Mn, Ce, Zr, Mg, K, Zn, or V)-promoted Ni/Al@Al₂O₃ catalysts [J]. *Catalysis Today*, 2020, 348: 80–88.
- [24] Lv Y, Xin Z, Meng X, *et al.* Effect of La, Mg and Mo additives on dispersion and thermostability of Ni species on KIT-6 for CO methanation [J]. *Applied Catalysis A, General*, 2017, 543: 125–132.
- [25] Hu F, Tong S, Lu K, *et al.* Reduced graphene oxide supported Ni-Ce catalysts for CO₂ methanation: The support and ceria promotion effects [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 34: 676–687.
- [26] 莫文龙, 马凤云, 刘月娥, 等. 焙烧温度对 CO₂-CH₄ 重整制合成气 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响 [J]. *无机材料学报*, 2016, 31(3): 234–240.
- [27] 王宁, 孙自瑾, 王永钊, 等. Ni-Fe/ γ -Al₂O₃ 双金属催化剂的制备及其 CO 甲烷化性能研究 [J]. *燃料化学学报*, 2011, 39(3): 219–223.
- [28] Kirchner J, Zambrzycki C, Kureti S, *et al.* CO₂ methanation on Fe catalysts using different structural concepts [J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2020, 92(5): 603–607.
- [29] Moghaddam S, Rezaei M, Meshkani F, *et al.* Carbon dioxide methanation over Ni-M/Al₂O₃ (M: Fe, CO, Zr, La and Cu) catalysts synthesized using the one-pot sol-gel synthesis method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(34): 16522–16533.
- [30] Tang H, Li S, Gong D, *et al.* Bimetallic Ni-Fe catalysts derived from layered double hydroxides for CO methanation from syngas [J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2017, 11(4): 613–623. ■