

W 基分子筛催化 2,5-二甲基呋喃 制备对二甲苯

庞宁科, 于毅, 臧周轩, 杨幸川, 徐丽*, 刘国际
(郑州大学化工学院, 河南 郑州 450001)

摘要:采用等体积浸渍法在 H β 分子筛上负载 WO₃, 制备 W 基分子筛催化剂, 应用于 2,5-二甲基呋喃和乙烯反应制备对二甲苯。当 WO₃ 负载量为 8% 时催化剂 8W/H β 具有较好的催化性能, 采用一系列表征方法对催化剂进行分析。结果表明, 该催化剂的高活性归因于较高的中强酸性和适宜的孔道结构。进一步优化工艺条件, 当催化剂焙烧温度 650 $^{\circ}$ C、反应温度 280 $^{\circ}$ C、初始压力 3 MPa、反应时间 4 h 时, 2,5-二甲基呋喃的转化率达到 95.5%, 对二甲苯的收率达到 92.4%, 且催化剂具有较好的循环稳定性。

关键词:2,5-二甲基呋喃; Diels-Alder 反应; H β 分子筛; 过渡金属氧化物; 浸渍法

中图分类号: TQ426.6

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2025)S2-0192-06

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.035

W-based zeolite for catalytic preparation of para-xylene by 2,5-dimethylfuran

PANG Ning-ke, YU Yi, ZANG Zhou-xuan, YANG Xing-chuan, XU Li*, LIU Guo-ji

(School of Chemical Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: WO₃ is loaded onto H β zeolite via using an equal-volume impregnation method to prepare W-based zeolite catalysts, which are applied in the reaction between 2,5-dimethylfuran and ethylene to produce para-xylene. The catalyst 8W/H β , with a WO₃ loading amount of 8%, exhibits good catalytic performance. The prepared catalysts are characterized by means of XRD, BET, NH₃-TPD, FT-IR, XPS, and SEM. It is indicated that the high activity of 8W/H β catalyst is attributed to its higher medium-strength acidity and suitable pore structure. Furthermore, the process conditions are optimized, and the best reaction conditions are obtained as follows: the calcination temperature for the catalyst is 650 $^{\circ}$ C, the reaction temperature is 280 $^{\circ}$ C, the initial pressure is 3 MPa, and the reaction lasts for 4 hours, under which the conversion rate of 2,5-dimethylfuran reaches 95.5%, and the yield of para-xylene reaches 92.4%. In addition, the catalyst exhibits a good cyclic stability.

Key words: 2,5-dimethylfuran; Diels-Alder reaction; H β zeolite; transition metal oxides; impregnation

从可再生资源中高效生产化工原料和燃料是近年来的研究热点。对二甲苯(PX)是石化产业链中重要的中游产品,其需求量近年来持续增长,石油基PX工艺虽已完善成熟,但其依赖不可再生的石油为原料,石油资源日益紧张且价格不稳,由生物质资源制备PX研究兴起。生物质资源被视为一种重要的可再生原料,它不仅有助于减少对化石能源的依赖,还能减轻环境污染,提高资源的循环利用率^[1-3]。目前已报道了多条生物基PX合成路径^[4-7],包括葡萄糖转化法、木质纤维素催化转化法、生物质中间产物转化法、直接热解法。其中最常见路径是通过两步反应:2,5-二甲基呋喃(DMF)先和乙烯进行Diels-Alder(D-A)环加成反应,加成产物脱水生成

PX^[8-9]。具体过程如图1所示。

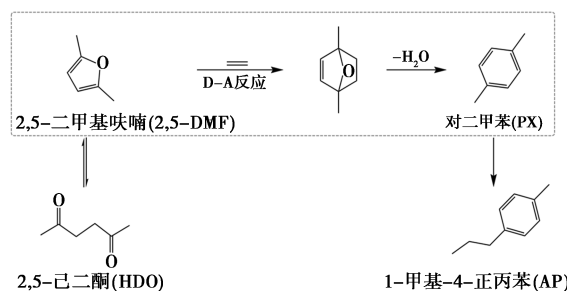


图1 2,5-二甲基呋喃合成对二甲苯路径

本文通过在 H β 分子筛上负载氧化钨, 以提高 DMF 和乙烯之间 D-A 反应的活性, 从而实现生物质到 PX 的高效转化。采用 X 射线衍射仪(XRD)、

收稿日期: 2025-02-21; 修回日期: 2025-07-27

基金项目: 2024 河南省重点研发专项(241111321800)

作者简介: 庞宁科(1999-), 男, 硕士生, 研究方向为催化工程, 15538702886@163.com; 徐丽(1981-), 女, 博士, 教授, 研究方向为新型催化材料的开发及应用, 通讯联系人, xuli@zzu.edu.cn。

X 射线光电子能谱仪(XPS)、全自动比表面积和孔径分布分析仪(BET)、程序升温化学吸附分析仪(NH_3 -TPD)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、扫描电子显微镜(SEM)等测试对催化剂孔道结构、表面酸性、晶体结构、成键情况以及活性位点电子结构等进行了表征以揭示催化剂的构效关系,同时进一步考察了不同反应条件对催化活性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

DMF、偏钨酸氨水合物($\text{H}_{28}\text{N}_6\text{O}_{41}\text{W}_{12}$)、正庚烷,均购于麦克林试剂有限公司;H β 分子筛(Si/Al = 25)购于南开催化剂厂;高纯乙烯(体积分数 99.9%)、高纯氮气(体积分数 99.99%)购于郑州泽中气体有限公司。

1.2 催化剂制备

采用等体积浸渍法在 H β 分子筛负载 WO_3 流程如下:称取一定量的偏钨酸铵水合物,加入少量去离子水充分溶解,在烧杯中加入适量 H β 分子筛,逐滴加入偏钨酸铵水溶液,使溶液呈均匀糊状后,放入数控超声波清洗器中,超声 1 h。超声结束后静置 12 h,然后将样品置于真空干燥箱,在 110℃ 下真空干燥 12 h 后在马弗炉中 600℃ 焙烧 6 h,得到 $x\text{W}/\text{H}\beta$ 催化剂(x 表示负载 WO_3 的质量百分数)。

1.3 催化剂表征

采用美国康塔公司的物理吸附仪 Autosorb IQ2 对催化剂的吸脱附曲线和孔道结构参数(BET)进行测试分析;采用美国赛默飞公司的光电子能谱仪 Thermo escalab 250Xi 进行 XPS 测试;采用日本日立公司的 Hitachi Regulus8100 场发射型 SEM 观察分子筛材料的形貌特点;由美国赛默飞公司的傅里叶变换红外光谱仪 Nicolet iS50 测试分子筛样品获得 FT-IR,扫描区间为 400~4 000 cm^{-1} 。采用德国布鲁克公司的 D8 Advance 进行 XRD 测试,扫描范围 5°~80°。通过天津先权公司的化学吸附仪 TP-5080B 的 NH_3 -TPD 测试催化剂材料的酸性特征。

1.4 催化剂活性评价

催化剂评价实验在 50 mL 不锈钢高压反应釜中进行,实验步骤如下:在高压反应釜中加入 15 g、1 mol/L 的 DMF 与正庚烷混合溶液,之后加入 0.4 g 催化剂,设置反应釜的反应压强和温度,随后以 700 r/min 的搅拌速率开始反应;反应结束,待反应釜冷却至室温,泄压后打开高压反应釜收集产物,

使用气相色谱仪进行定量分析。反应物转化率、产物的收率和选择性计算公式如式(1)~(3):

$$\text{转化率} = (\text{反应物转化的物质的量} / \text{反应物起始的物质的量}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{选择性} = (\text{转化为目的产物所消耗的量} / \text{反应转化的总量}) \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{收率} = \text{选择性} \times \text{转化率} \quad (3)$$

2 结果与讨论

采用等体积浸渍法制备了一系列不同负载量的 W/H β 分子筛催化剂,在反应温度 250℃、反应压力 3 MPa、反应时间 4 h 时比较其催化性能,结果如图 2 所示。随着负载量的增加,催化剂的催化活性呈现出显著差异,5W/H β 和 8W/H β 的转化率显著高于 10W/H β 和 12W/H β ,其中 8W/H β 具有最佳活性,转化率和选择性达到 87.3% 和 88.9%,12W/H β 的活性最低,转化率仅为 48.5%。为探究产生这种差异的原因,进一步对不同负载量的 W 基催化剂进行表征。

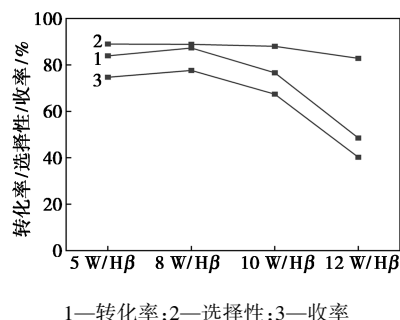
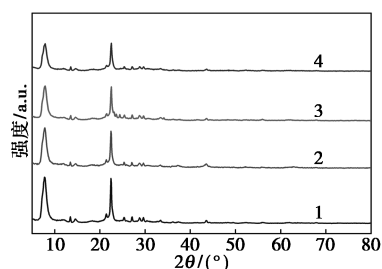


图 2 不同负载量催化剂的催化活性

2.1 XRD 表征

XRD 表征结果如图 3 所示,所有样品均表现出典型的 BEA 结构特点。在 7~10° 和 22~25° 范围内出现了明显的特征衍射峰,表明分子筛高度有序的晶体结构^[10]。负载 WO_3 后衍射峰强度降低,分子筛的结晶度有所下降^[11]。在 XRD 谱图中并未观察到明显的 W 物种特征衍射峰,表明 WO_3 分散均匀或者负载量较低。

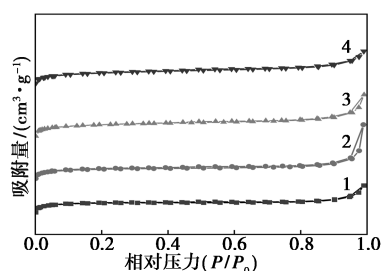


1—5%;2—8%;3—10%;4—12%

图 3 不同负载量催化剂的 XRD 图

2.2 BET 表征

BET 表征结果如图 4 所示,所有曲线均是典型的 IV 型等温线特征,表明不同 WO_3 负载量下催化剂主要为介孔结构^[12]。不同催化剂的孔结构参数如表 1 所示。催化剂比表面积随负载量的增加呈下降趋势,5W/Hβ 的比表面积从 522.5 m^2/g 减少至 12W/Hβ 的 484.4 m^2/g ,表明部分 WO_3 覆盖在催化剂表面和孔道内,导致比表面积下降。催化剂孔容和孔径无明显变化。



1—5%;2—8%;3—10%;4—12%

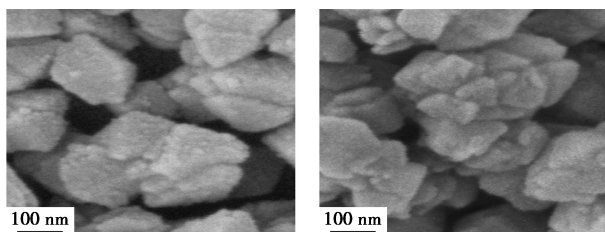
图 4 不同负载量催化剂的吸附等温线

表 1 催化剂的孔结构参数

催化剂	比表面积/ $(m^2 \cdot g^{-1})$	孔容/ $(cm^3 \cdot g^{-1})$	平均孔径/nm
5W/Hβ	522.5	0.43	3.52
8W/Hβ	520.2	0.43	3.66
10W/Hβ	519.7	0.45	3.47
12W/Hβ	484.4	0.43	3.72

2.3 SEM 表征

SEM 测试结果如图 5 所示。图 5(a) 显示了 Hβ 分子筛呈规则的多面体颗粒,形态均匀具有清晰的



(a) Hβ

(b) 8W/Hβ

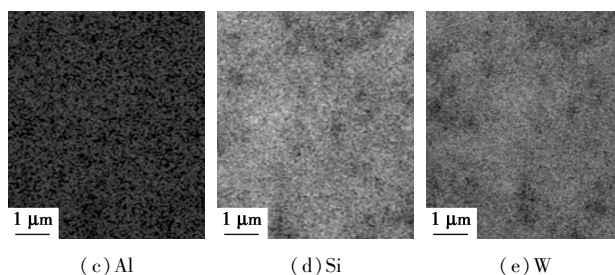
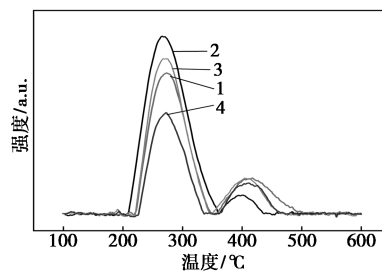


图 5 Hβ 和 8W/Hβ 催化剂 SEM 及 EDS 分析图

颗粒边界,表明初始催化剂结晶度较高。图 5(b) 为 8W/Hβ 分子筛的 SEM 图,从形貌上看催化剂颗粒表面粗糙,形态保持了 Hβ 分子筛原有的规则多面体特征,表明负载后未破坏分子筛骨架结构,这与 XRD 测试结果一致。图 5(c)~(e) 分别代表 Al、Si 和 W 元素的能谱分析图(EDS),表明 WO_3 均匀分散在 Hβ 分子筛表面,这与 XRD 表征结果一致。

2.4 NH_3 -TPD 表征

NH_3 -TPD 表征结果如图 6 所示,不同 WO_3 负载量催化剂的酸性有显著差异。在 200~350℃ 范围内所有样品均出现明显脱附峰,表明催化剂含有中强酸位点^[13-14]。脱附峰强度随负载量的增加先升高后下降,其中 8W/Hβ 的脱附峰强度最大,表明 8W/Hβ 具有最多的中强酸性位点,12W/Hβ 脱附峰最低,酸性最弱。中强酸性位点有利于提高 D-A 反应活性^[15],因此 8W/Hβ 具有最优的催化性能,转化率和收率高于其他催化剂。



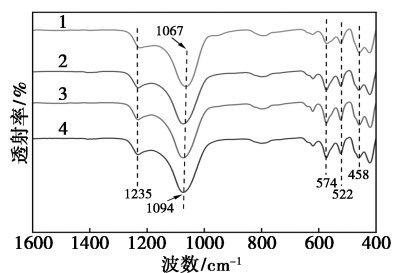
1—5%;2—8%;3—10%;4—12%

图 6 不同负载量催化剂的 NH_3 -TPD 谱图

2.5 FT-IR 表征

FT-IR 表征结果如图 7 所示。Hβ 分子筛在 1 235 cm^{-1} 和 1 067 cm^{-1} 处表现出明显的特征峰,分别对应分子筛骨架中 Si-O-Si 和 Si-O-Al 的拉伸振动^[16]。负载 WO_3 后这些峰出现了轻微的红移,随负载量的增加峰位红移至 1 094 cm^{-1} ,表明 W 原子

与催化剂相互作用形成了新的 W—O—Si 键^[17], 导



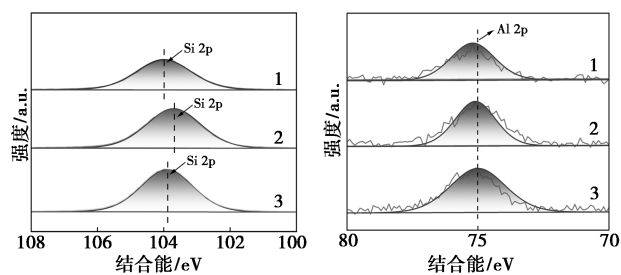
1—H β ; 2—5%; 3—8%; 4—12%

图 7 不同负载量催化剂的 FT-IR 谱图

致分子筛骨架结构局部调整。在图中未发现 W—O—W 的伸缩振动吸收峰,可能是由于 WO₃ 分散均匀或负载量较低。

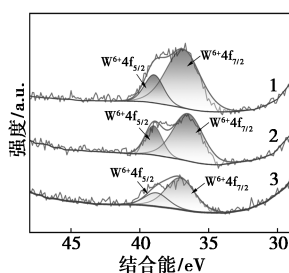
2.6 XPS 表征

为了进一步解释不同负载量催化剂的表面性质及负载金属元素价态和组成,利用 XPS 对不同材料进行了表征,测试结果如图 8 所示,分别显示了 Si 2p、Al 2p 和 W 4f 的光谱图。



(a) Si 2p

(b) Al 2p



(c) W 4f

1—5%; 2—8%; 3—12%

图 8 不同负载量催化剂的 XPS 图

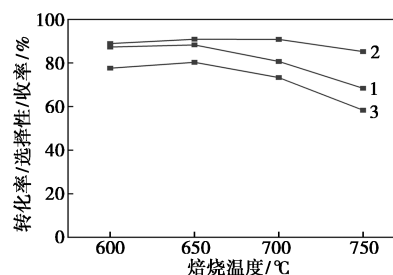
如图 8(a) 所示, Si 2p 的峰位于 103.8 eV 左右, 表明 Si 原子主要以 SiO₂ 的形式存在。对于 8W/H β 催化剂, Si 2p 峰向较低结合能方向移动, 这种变化可能是由于 Si 与 W 原子之间形成了新的 W—O—Si 键^[18], 导致 Si 原子的电子环境发生了改变, 引起峰位发生偏移, 这与 FT-IR 表征结果一致。图 8(b) 中 Al 2p 峰位于 75 eV 左右, 表明 Al 原子主要

以 Al₂O₃ 的形式存在^[19]。在图 8(c) 的 W 4f 光谱中, 峰位置出现在 36.6 eV 和 38.7 eV, 分别对应 W 4f_{7/2} 和 W 4f_{5/2} 核心能级, 表明 W 原子主要以 +6 价态的 WO₃ 形式存在^[20], 峰的强度随着 WO₃ 负载量的增加而增加。

3 工艺条件优化

3.1 焙烧温度的影响

考察催化剂焙烧温度对催化剂性能的影响, 反应温度 250℃、反应初始压力 3 MPa、反应时间 4 h, 结果如图 9 所示。从图中可以看出, 催化剂的活性随焙烧温度的增加先升高后下降。当焙烧温度为 650℃ 时, 催化剂表现出最佳活性, 转化率和收率达到 88.3% 和 79.0%。当焙烧温度进一步升高至 750℃ 时, 催化剂活性显著下降, 因此选择 650℃ 为最佳焙烧温度。



1—转化率; 2—选择性; 3—收率

图 9 焙烧温度的影响

3.2 反应压力的影响

考察反应初始压力对催化剂性能的影响, 反应温度 250℃、反应时间 4 h, 结果如图 10(a) 所示。随着压力的增加, 催化剂活性逐渐上升。在 3 MPa 时, 催化剂表现出最佳性能, 转化率为 88.3%, 选择性为 90.9%, 收率达到 79.0%。当压力进一步增加至 4 MPa 时, 催化剂催化活性趋于稳定。综合考虑催化性能和经济性, 选择 3 MPa 为最佳反应压力条件。

3.3 反应温度的影响

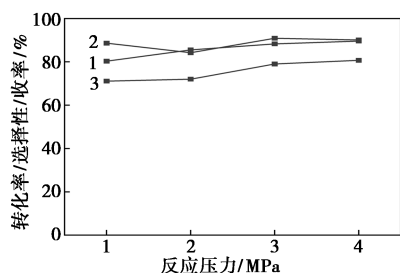
考察反应温度对催化剂性能的影响, 反应压力 3 MPa、反应时间 4 h 时, 结果如图 10(b) 所示。催化剂的活性随反应温度的升高先上升后下降。当反应温度为 280℃ 时催化性能最佳, 转化率和收率达到 92.0% 和 87.7%。当反应温度升高至 290℃ 催化剂活性下降, 主要是由于高温加剧了副反应的发生^[21]。因此选择 280℃ 为最佳反应温度。

3.4 反应物浓度的影响

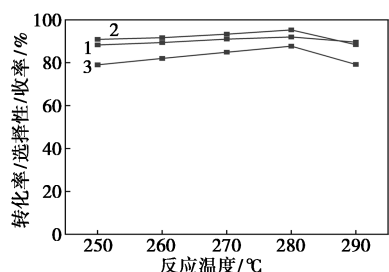
考察反应物浓度对催化剂性能的影响,反应温度 280℃、反应初始压力 3 MPa、反应时间 4 h 时,结果如图 10(c) 所示。随着浓度增加,催化剂活性逐渐提升。当浓度为 1.4 mol/L 时,催化剂表现出最佳性能,收率达到 92.4%。因此选择 1.4 mol/L 为最佳反应物浓度。

3.5 反应时间的影响

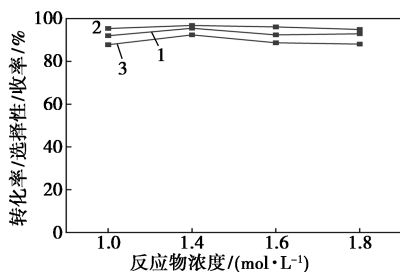
考察反应时间对催化剂性能的影响,反应温度 280℃、反应压力 3 MPa、反应物浓度为 1.4 mol/L 时,结果如图 10(d) 所示。随着反应时间增加,PX 收率逐渐升高,当反应时间为 4 h 时,PX 收率达到 92.4%。继续增加反应时间 PX 收率保持稳定,表明反应 4 h 已达到平衡状态。因此选择 4 h 为最佳反应时间。



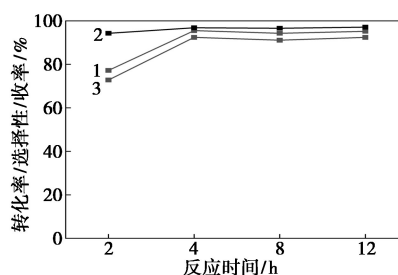
(a) 反应压力



(b) 反应温度



(c) 反应物浓度



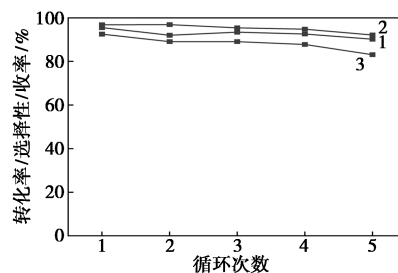
(d) 反应时间

1—转化率;2—选择性;3—收率

图 10 反应条件的影响

3.6 催化剂循环稳定性

为了研究催化剂的稳定性,将使用过的催化剂经洗涤、干燥、焙烧后重新进行实验。在反应温度为 280℃、反应压力为 3 MPa、反应物浓度为 1.4 mol/L、反应时间为 4 h 条件下,循环测试结果如图 11 所示。8W/H β 催化剂在多次循环使用中表面积碳和酸性位点的流失是导致催化活性下降的主要原因,在 5 次循环后,转化率和选择性仍保持在 90% 以上,表明其具有良好的催化活性和稳定性。



1—转化率;2—选择性;3—收率

图 11 循环性能测试

4 结论

采用等体积浸渍法制备了不同 WO_3 负载量的 W/H β 催化剂,并在高压反应釜中评价了催化剂性能,实验结果表明 WO_3 负载量为 8% 的 8W/H β 具有最佳性能。催化剂表征结果表明,8W/H β 催化剂具有较大的比表面积和适宜的孔道结构, WO_3 均匀分布在催化剂表面,且具有较多的中强酸性位点,能够高效催化 DMF 转化为 PX。对反应工艺条件进行优化,得到最佳工艺条件:催化剂焙烧温度 650℃,反应温度 280℃、压力 3 MPa、反应时间 4 h,在该条件下催化剂表现出最高的活性,DMF 转化率和 PX 收率达到 95.5% 和 92.4%。循环稳定性测试表明,在 5 次循环使用后,8W/H β 催化剂依然保持良好的催化活性和稳定性。

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] Jiráková K, Spojakina 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. ■