

MoO₃ 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响

杨霞, 秦绍东, 龙俊英, 孙守理

(北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209)

摘要:采用共浸渍法制备了 NiO-MoO₃/Al₂O₃ 催化剂, 利用 N₂ 物理吸附、XRD、H₂-TPR、H₂-TPD 和 TG 等手段对催化剂的结构和性质进行表征, 并考察了其在低 H₂/CO 摩尔比(约为 1)和微量硫(5 μg/g)的条件下进行 CO 甲烷化的催化性能。结果表明, MoO₃ 的引入能减弱 Ni 物种与载体间的强相互作用, 提高催化剂的还原性能, 增加 Ni 活性中心数。随着 MoO₃ 质量分数的增加, 催化剂的甲烷化性能先升高后降低, 在 MoO₃ 质量分数为 3% 时甲烷化性能最佳。积碳和硫中毒是催化剂失活的主要原因, 适量 MoO₃ 的添加能提高催化剂对 H₂ 的吸附能力, 增强催化剂的抗积碳性能, 同时还能缓解硫中毒引起的失活, 从而明显改善催化剂的稳定性。

关键词: 甲烷化; 镍; 氧化铝; 抗积碳; 抗硫

中图分类号: O643; TQ426

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)04-0072-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.017

Effect of MoO₃ on catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for CO methanation

YANG Xia, QIN Shao-dong, LONG Jun-ying, SUN Shou-li

(National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China)

Abstract: The NiO-MoO₃/Al₂O₃ catalysts are prepared by co-impregnation method and characterized by N₂ physisorption, XRD, H₂-TPR, H₂-TPD and TG techniques. The influence of MoO₃ loading on the catalytic activities of the catalysts for CO methanation with low H₂/CO ratio and trace H₂S has been investigated. The results show that the presence of MoO₃ reduces the interaction between nickel and Al₂O₃ support, resulting in higher Ni reducibility and more Ni⁰ active sites. With the increase of MoO₃ content, the catalytic activity of NiO-MoO₃/Al₂O₃ is firstly increased and then decreased. The catalyst with 3% of MoO₃ loading exhibits the best performance. Carbon deposition and sulfur poisoning are the two main factors of deactivation. The addition of appropriate amount of MoO₃ to Ni/Al₂O₃ may increase the adsorption capacity of hydrogen and minimize the sulfur poisoning of Ni active sites, leading to better coking resistance and higher catalytic stability.

Key words: methanation; nickel; molybdenum oxide; coke resistance; sulfur resistance

我国“富煤、缺油、少气”的能源结构决定了我国在可预见的未来一次能源消费仍要以煤为主, 近年来煤制天然气技术已成为国内外的关注热点^[1-3], 煤制天然气的热能有效利用率高达 53%^[1], 远高于煤发电、煤制甲醇和煤制油等。传统的煤制天然气路线主要包括煤气化、变换、合成气净化和甲烷化等工艺, 其中甲烷化工艺是煤制天然气的关键技术之一。

甲烷化催化剂是甲烷化技术的核心, 目前研究最为广泛的甲烷化催化剂为 Ni 基催化剂。Ni 基催化剂活性高、选择性好, 且价格相对便宜, 但易产生积碳和发生硫中毒。为了尽可能地避免催化剂的积碳失活和硫中毒, 原料气进入甲烷化装置前需预先进行水煤气变换来提高 H₂/CO 摩尔比, 并使用净化工艺进行深度脱硫。若能开发出一种在低 H₂/CO

摩尔比和低 H₂S 浓度的条件下仍能保持较好活性与稳定性的甲烷化催化剂, 则可以发展无需水煤气变换和深度脱硫工艺的煤制天然气技术, 这将在一定程度上简化工艺流程与系统设备, 降低投资成本。

γ-Al₂O₃ 是甲烷化催化剂最常用的载体, Al₂O₃ 具有比表面积大和价格低廉等优点, 但 NiO 与 Al₂O₃ 经焙烧后容易生成难于被还原的镍铝尖晶石 (NiAl₂O₄)^[4], 导致活性物种的有效利用率降低。添加助剂是最常用的调变催化剂性能的手段之一, 研究人员已尝试将碱土金属^[5-6]、过渡金属^[7-8]、稀土金属^[9-10] 等助剂用于 Ni 基甲烷化催化剂, 来提高催化剂的活性、选择性和稳定性。MoO₃ 是一种用途广泛的催化剂材料, 是很多工业催化剂的活性组分。Mo 基催化剂在加氢脱硫^[11]、酯交换反应^[12-13]、选择氧化^[14-15] 等多相催化反应中表现出

良好的催化性能, Mo 基催化剂优良的耐硫性能使其还可以用于耐硫甲烷化反应^[16], 因此可以考虑将 MoO₃ 用作助剂来提高 Ni 基甲烷化催化剂的抗硫性能。

笔者采用浸渍法制备了添加 MoO₃ 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 以低 H₂/CO 摩尔比和含有微量 H₂S 的合成气为原料, 在固定床微反装置上考察催化剂在甲烷化反应中的催化性能, 并利用 N₂ 物理吸附、XRD、H₂-TPR、H₂-TPD 和 TG 等表征手段探讨催化剂的构性关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O 和 (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O 溶解于适量的去离子水中, 加入 γ-Al₂O₃ (比表面积为 213 m²/g, 粒径为 0.2~0.5 mm) 载体后, 室温下剧烈搅拌 4 h。用旋转蒸发器于 60℃ 将水蒸干, 再于 110℃ 干燥 12 h, 然后在马弗炉中于 650℃ 焙烧 5 h, 即制得 NiO-MoO₃/Al₂O₃ 系列催化剂。其中, NiO 的质量分数为 17%。各催化剂根据 MoO₃ 质量分数不同分别标记为 Ni-xMo/Al, x 为 MoO₃ 的质量分数(x%)。采用相同方法分别制备了 NiO 质量分数为 17% 的 NiO/Al₂O₃ 和 MoO₃ 质量分数为 5% 的 MoO₃/Al₂O₃, 分别缩写为 Ni/Al 和 Mo/Al。

1.2 催化剂的活性评价

在固定床微型反应器上进行催化剂活性评价。反应器内径为 8 mm, 催化剂的填装量为 500 mg。反应评价前, 氧化态催化剂在 10% H₂/Ar 气氛下于 700℃ 还原预处理 2 h。反应原料为 H₂/CO 体积比为 1:1 的混合气, 其中 H₂S 质量分数为 5 μg/g, 空速 (GHSV) 为 24 000 mL/(g·h)。采用安捷伦 7890A 型气相色谱仪 (TCD 检测器, TDX-01 色谱柱, 柱长为 1 m) 对反应产物进行定量分析。

1.3 催化剂的表征

催化剂织构性质的测定采用氮气物理吸附法在 Micromeritics ASAP 2010C 型吸附仪上进行。催化剂晶相结构的测试在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行, 采用 Cu Kα 射线 (λ = 0.154 18 nm), 管电压为 40 kV, 管电流为 40 mA, 扫描范围 2θ 为 10~80°, 步长为 0.02°。程序升温还原 (H₂-TPR) 和程序升温脱附 (H₂-TPD) 在 Micromeritics Auto Chem II 2920 型化学吸附仪上进行, 样品先在 Ar 气 (20 mL/min) 中 200℃ 下预处理 30 min, 然后降至室温, 切换为还原气 (体积分数为 5% H₂/Ar, 流速为

40 mL/min), 以 10℃/min 升温至 950℃ 进行程序升温还原, 尾气经冷阱 (-85℃) 脱水后用 TCD 检测 H₂ 体积分数的变化。热重分析 (TG) 在 Mettler-Toledo TGA/SDTA 851° 热分析仪上进行, 采用空气气氛 (50 mL/min), 以 10℃/min 的升温速率将样品从室温升到 800℃。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

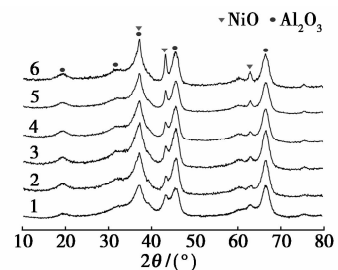
不同质量分数 MoO₃ 的 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的织构性质如表 1 所示。由表 1 可以看出, 随着 MoO₃ 质量分数的增加, 催化剂的比表面积呈先增大后减小的趋势, 但变化幅度较小, 表明添加适量的 MoO₃ 对催化剂的孔道结构影响不明显, 但过量 MoO₃ 的加入会导致部分孔道堵塞, 使得比表面积和孔容下降。

表 1 Ni-Mo/Al 催化剂的织构性质

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm	D _{NiO} / nm
Ni/Al	154.8	0.38	7.0	9.8
Ni-1Mo/Al	154.5	0.37	7.1	9.9
Ni-2Mo/Al	158.3	0.36	6.7	10.5
Ni-3Mo/Al	160.3	0.36	6.8	9.9
Ni-4Mo/Al	157.2	0.34	6.8	12.0
Ni-5Mo/Al	153.6	0.33	6.9	14.2

2.2 物相分析

Ni/Al 以及各 Ni-Mo/Al 催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出, 各样品在 37.1、46.5、66.6° 附近存在较强的特征衍射峰, 归属于 γ-Al₂O₃ (JCPDS 50-0741)。所有样品在 43.3° 和 62.9° 附近均能检测到清晰的 NiO 特征衍射峰 (JCPDS 44-1159), 说明部分 NiO 以聚集态的晶相形式存在。在所有添加 MoO₃ 的样品中并没有发现 MoO₃ 的特



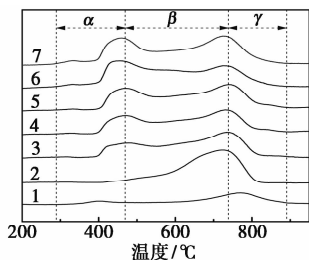
1—Ni/Al; 2—Ni-1Mo/Al; 3—Ni-2Mo/Al; 4—Ni-3Mo/Al; 5—Ni-4Mo/Al; 6—Ni-5Mo/Al

图 1 Ni-Mo/Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱图

征衍射峰,说明 MoO_3 在催化剂表面分散均匀。基于 XRD 结果,利用 Scherrer 公式在 $2\theta = 43.3^\circ$ 处的 NiO 衍射峰的半峰宽计算出各样品中 NiO 的平均晶粒尺寸(D_{NiO}),结果如表 1 所示。由表 1 可以看出, MoO_3 质量分数低于 3% 时, NiO 的晶粒尺寸变化不大;但 MoO_3 质量分数超过 3% 以后, NiO 晶相衍射峰强度明显增强,即 NiO 晶粒尺寸增大,这是由于部分 MoO_3 优先占据了 Al_2O_3 载体表面的不饱和空位,使得 NiO 在载体表面分散变差。

2.3 H_2 -TPR 分析

Mo/Al 、 Ni/Al 与各 $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图如图 2 所示。由图 2 可以看出, Mo/Al 的 H_2 -TPR 曲线中出现 2 个还原峰, 407°C 附近的低温峰归属于八面体 MoO_3 还原成 MoO_2 , 770°C 附近的高温峰则为 MoO_2 还原成 $\text{Mo}^{0[17]}$ 。未添加助剂的 Ni/Al 的还原峰从 450°C 左右开始,到 800°C 结束,还原峰的峰顶温度为 725°C 。添加 MoO_3 后,催化剂中出现了 2 个较为明显的还原峰,峰温分别位于 460°C 和 730°C 附近。 $\text{NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中主要以 β 型和 γ 型 NiO 存在,说明 NiO 与 Al_2O_3 载体间相互作用较强。添加 MoO_3 后,催化剂中开始出现 α 型 NiO,同时 β 型 NiO 所占比例有所增加, γ 型 NiO 所占比例明显降低,这说明 MoO_3 的添加使得 NiO 与载体间相互作用减弱, Ni 物种更加容易被还原。这是由于 MoO_3 的存在阻碍 Ni^{2+} 向 Al_2O_3 体相扩散,抑制了镍铝尖晶石的生成。此外,当 MoO_3 质量分数增加到 3% 以上,高温段还原峰所占比例有所增加,这是由于部分 MoO_3 还原所致。



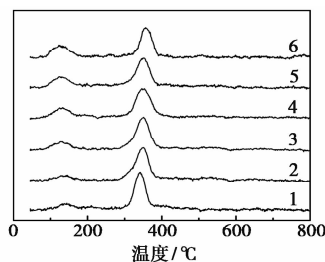
1— Mo/Al ; 2— Ni/Al ; 3— $\text{Ni}-1\text{Mo}/\text{Al}$; 4— $\text{Ni}-2\text{Mo}/\text{Al}$;
5— $\text{Ni}-3\text{Mo}/\text{Al}$; 6— $\text{Ni}-4\text{Mo}/\text{Al}$; 7— $\text{Ni}-5\text{Mo}/\text{Al}$

图 2 $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPR 谱图

2.4 H_2 -TPD 分析

各催化剂的 H_2 -TPD 谱图如图 3 所示。由图 3 可见,各催化剂的 TPD 曲线上均出现了 2 个氢脱附峰,分别位于 $90 \sim 180^\circ\text{C}$ 和 $280 \sim 400^\circ\text{C}$ 。脱附峰面积对应于催化剂的表面吸附中心数,脱附温度的高低反映了吸附的强弱^[18]。通过比较各催化剂的

TPD 曲线可以发现,随着 MoO_3 质量分数的增加,低温脱附峰峰面积逐渐增加,表明 MoO_3 的添加使得催化剂表面活性中心数有所增加, Ni 物种还原能力的提高使得暴露在催化剂表面的 Ni 活性位数目越多。通过对脱附峰面积进行定量计算, MoO_3 质量分数为 0、1%、2%、3%、4%、5% 时, H_2 脱附量分别为 0.146、0.147、0.149、0.154、0.152、0.144 mmol/g。结合 XRD 和 TPR 表征结果可知,适量 MoO_3 的添加有利于促进 NiO 的还原,从而提高还原后催化剂表面的活性中心数量,但过量 MoO_3 的添加会导致 NiO 的晶粒尺寸增大,分散变差,使催化剂表面的活性中心数减少。



1— Ni/Al ; 2— $\text{Ni}-1\text{Mo}/\text{Al}$; 3— $\text{Ni}-2\text{Mo}/\text{Al}$;
4— $\text{Ni}-3\text{Mo}/\text{Al}$; 5— $\text{Ni}-4\text{Mo}/\text{Al}$; 6— $\text{Ni}-5\text{Mo}/\text{Al}$

图 3 $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 H_2 -TPD 谱图

2.5 催化剂的性能评价

2.5.1 反应温度的影响

各催化剂在不同反应温度下进行 CO 甲烷化反应的结果如表 2 所示。本课题组的前期研究结果表明^[19],使用 Ni 基催化剂进行 H_2/CO 体积比为 1 的甲烷化反应时, CO 转化率随温度变化呈火山型曲线,在 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 温度区间活性较高。由表 2 可以看出,反应温度对催化剂的催化性能影响较大,各催化剂的 CO 转化率均在 450°C 时达到最大值, CH_4 选择性随反应温度升高而缓慢升高,逐渐趋近 50%。

表 2 $\text{Ni}-\text{Mo}/\text{Al}$ 催化剂的甲烷化性能

催化剂	350°C		450°C		550°C		650°C	
	X/%	S/%	X/%	S/%	X/%	S/%	X/%	S/%
Ni/Al	33.2	44.4	70.1	49.1	56.2	49.4	27.7	49.7
Ni-1Mo/Al	40.1	44.5	74.3	48.7	57.6	49.8	27.8	49.6
Ni-2Mo/Al	41.9	44.4	75.4	49.1	57.4	49.4	28.5	49.7
Ni-3Mo/Al	52.4	44.2	79.8	49.0	61.6	49.3	30.8	49.8
Ni-4Mo/A	48.3	44.4	76.9	49.2	58.9	49.1	25.6	49.4
Ni-5Mo/Al	38.2	44.2	74.3	48.9	57.2	49.6	22.3	49.7

注:反应条件:反应压力为 0.1 MPa, H_2/CO 摩尔比为 1, H_2S 质量分数为 $5 \mu\text{g}/\text{g}$, $\text{GHSV}(\text{CO} + \text{H}_2) = 24\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, X 为 CO 转化率, S 为甲烷选择性。

在各反应温度段,CO转化率随MoO₃质量分数的增加呈先升高后降低的趋势,在MoO₃质量分数为3%时达到最大值。结合催化剂的结构表征结果,适量添加MoO₃可以促进NiO的还原,有利于增加反应活性中心,特别是β型的NiO质量分数明显增加,这种Ni物种还原后主要形成小颗粒的Ni晶粒,有利于提高催化剂的催化性能。但随着MoO₃质量分数增加至3%以上,NiO在载体表面的分散变差,晶粒尺寸增加,导致催化剂的甲烷化活性下降。

2.5.2 催化剂的稳定性测试

为了进一步考察催化剂的稳定性和抗硫性能,在H₂/CO摩尔比为1,H₂S质量分数为5 μg/g,反应温度为450℃,空速为24 000 mL/(g·h)条件下,对Ni/Al和Ni-3Mo/Al催化剂进行了甲烷化稳定性测试,结果如图4所示。从图4中可以看到,Ni/Al催化剂的活性下降幅度较大,反应50 h后CO转化率由初始的70.1%下降至41.3%。虽然随着反应的进行,Ni-3Mo/Al催化剂也在逐渐失活,但其稳定性较Ni/Al催化剂明显提高,因此,MoO₃的添加确实有助于提高催化剂的稳定性和抗硫性能。从图4中还可以看到,Ni-3Mo/Al催化剂在反应初始阶段存在诱导期,CO转化率呈先增加后降低的趋势,这是由于催化剂中的Mo物种在H₂S存在下逐渐硫化成MoS₂,MoS₂本身对甲烷化反应也具有催化作用,从而提高了催化剂的反应活性。

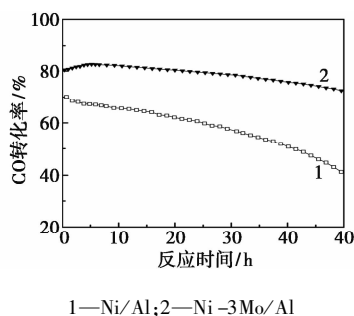


图4 催化剂的稳定性测试

2.5.3 反应后催化剂的表征

将经稳定性测试后的催化剂进行XRD表征,结果如图5所示。从图5中可以观察到,2个催化剂中除了Ni的衍射峰以外,均能明显检测到Ni₃S₂的特征衍射峰。Ni₃S₂的产生是由于活性Ni物种随着反应的进行逐渐被硫化的结果,虽然反应气氛中H₂S质量分数很低,但由于反应空速较高,分散于载体表面具有加氢活性的Ni物种被硫化的程度较大。表面Ni活性中心硫中毒是造成催化剂甲烷化活性快速降低的重要因素,同时还可以预期随着反应时

间的延长,催化剂表面以及体相的Ni物种逐渐会被硫化,导致催化剂活性大幅度降低。催化剂中添加Mo后,MoS₂活性位的存在有利于缓解Ni物种被硫化,减慢催化剂硫中毒失活。从图5中还可以看出,反应后Ni/Al中的Ni₃S₂和Ni的特征衍射峰都强于Ni-3Mo/Al,这表明适量添加MoO₃能在一定程度上减慢Ni晶粒在反应过程中的烧结长大。此外,将反应后催化剂进行热重分析,通过定量计算,反应后Ni/Al和Ni-3Mo/Al催化剂上积碳量分别为29.4%和12.4%,可见,添加MoO₃后催化剂的抗积碳能力有所增强。这是由于适量MoO₃的存在增强了对H₂的吸附与活化,从而提高了催化剂的消碳能力。

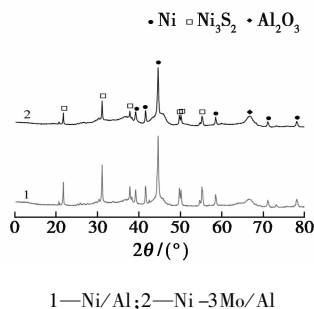


图5 反应后催化剂的XRD谱图

3 结论

MoO₃的加入可有效地抑制NiO与载体Al₂O₃间的强相互作用,减少难还原的尖晶石相,从而提高Ni物种的还原能力;适量MoO₃的添加还有利于增加催化剂表面活性中心数,提高催化剂对H₂的吸附能力,这对提高催化剂的CO甲烷化活性以及减少催化剂表面的碳沉积均有利。Ni基催化剂在微量硫和低H₂/CO摩尔比下进行甲烷化反应时,硫中毒和积碳是催化剂失活的主要原因。实验结果表明,适量添加MoO₃可有效地提高催化剂的抗硫能力和抗积碳性能。

参考文献

- [1] 汪家铭,蔡洁.煤制天然气技术发展概况与市场前景[J].天然气化工,2010,35(1):64-70.
- [2] Kopyseinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass-A technology review from 1950 to 2009[J]. Fuel, 2010, 89(8):1763-1783.
- [3] Liu Z, Chu B, Zhai X, et al. Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor[J]. Fuel, 2012, 95:599-602.

酸(IA),分析纯;液体石蜡,分析纯;Span 60,分析纯;Tween 80,分析纯;过硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$,分析纯;亚硫酸氢钠(NaHSO_3),分析纯;乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na),分析纯;无水乙醇,分析纯;丙酮,分析纯。

仪器:VECTOR-22型傅里叶红外光谱仪(KBr压片);乌氏黏度计(内径为0.5~0.6 mm);UV-2802PC/PCS型分光光度计。

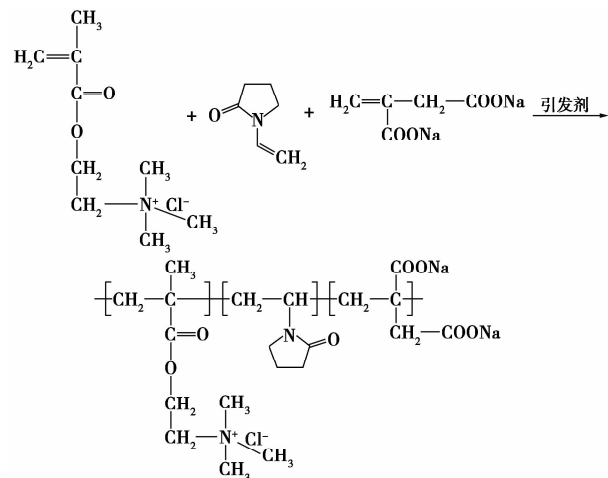
1.2 合成步骤

油相配制:量取一定体积的液体石蜡,加入到带有搅拌装置、冷凝管、通氮管、滴液漏斗的四口烧瓶中,再称取适量的乳化剂 Span60 加入到四口烧瓶中,在常温低速搅拌下使液体石蜡和 Span60 混合均匀。

水相配制:先称取适量的 IA 加入烧杯中,并用一定量的去离子水溶解,调节其 pH 为中性,再称取适量的 DMC、NVP、EDTA-2Na 和乳化剂 Tween 80 加入到烧杯中使其充分溶解。

乳化聚合:调节转速为 1 500 r/min 左右,将水相缓慢滴加到油相中,高速搅拌乳化 0.5 h;然后将转速减小到 200 r/min,继续通氮 0.5 h,水浴温度升至 45℃,将 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{NaHSO}_3$ 的水溶液缓慢滴加到四口瓶中,恒温反应 6 h,实验结束,得一白色乳液。冷却至室温,将白色乳液缓慢倒入盛有乙醇/丙酮(体积比为 2:1)的烧杯中,反复洗涤,直到洗出液

澄清为止,将得到的黏稠状产物于 40℃ 真空干燥至恒重,即为所需产物。反应方程式如下:



2 结果与讨论

采用特性黏度和产率为衡量指标考察各因素对聚合反应的影响。特性黏度的测定采用外推法^[11],产率为产物提纯烘干至恒重后的质量与反应前原料的总质量之比。

2.1 反应温度对聚合反应的影响

在 $V(\text{油}):V(\text{水})=1:1$, 单体质量分数为 40% (相对于水相质量), 乳化剂质量分数为 7% (相对于油相质量), 转速 200 r/min, pH = 7 的条件下, 考察反应温度对聚合反应的影响, 结果如图 1 所示。

(上接第 75 页)

- [4] 宋一兵,余林,孙长勇,等. 稀土 Ce 对制合成气用 Ce-Ni/Al₂O₃ 催化剂活性和稳定性的影响[J]. 催化学报, 2002, 23(3): 267-270.
- [5] Zhang H, Dong Y, Fang W, *et al.* Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation[J]. Chin J Catal, 2013, 34(2): 330-335.
- [6] Hu D, Gao J, Ping Y, *et al.* Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(13): 4875-4886.
- [7] 刘文燕,赵安民,张海涛,等. 制备条件对 Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂煤气甲烷化的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, 40(1): 86-92.
- [8] 孟凡会,常慧蓉,李忠. Ni-Mn/Al₂O₃ 催化剂在浆态床中 CO 甲烷化催化性能[J]. 化工学报, 2014, 65(8): 2997-3003.
- [9] 罗来涛,王敏伟,李凤仪. La₂O₃ 对 Ni-Mo/γ-Al₂O₃ 催化剂 CO 和 CO₂ 甲烷化的影响[J]. 中国稀土学报, 1999, 17(2): 120-123.
- [10] Liu H, Zou X, Wang X, *et al.* Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen[J]. J Nat Gas Chem, 2012, 21(6): 703-707.
- [11] 朱全力,赵旭涛,赵振兴,等. 加氢脱硫催化剂与反应机理的研究进展[J]. 分子催化, 2006, (4): 372-38.

- [12] 曹平,杨先贵,唐聪明,等. MoO₃ 催化碳酸二甲酯与乙酸苯酯合成碳酸二苯酯[J]. 催化学报, 2009, 30(9): 853-855.
- [13] 边丽,王胜平,潘发勇,等. 负载型 MoO₃/SiO₂ 催化剂催化酯交换合成草酸二苯酯的反应性能[J]. 石油学报(石油加工), 2007, (2): 88-92.
- [14] 葛欣,张惠良,范军. 钵钼氧化物对甲苯气相选择氧化制苯甲醛的催化性能[J]. 催化学报, 1998, 19(1): 42-46.
- [15] 张立岩,戴伟. 丙烯氧化合成丙烯酸工艺及催化剂的研究进展[J]. 石油化工, 2010, (7): 818-822.
- [16] Wang B, Ding G, Shang Y, *et al.* Effects of MoO₃ loading and calcination temperature on the activity of the sulphur-resistant methanation catalyst MoO₃/γ-Al₂O₃[J]. Appl Catal A, 2012, 431: 144-150.
- [17] Bhashar T, Reddy K, Kumar C, *et al.* Characterization and reactivity of molybdenum oxide catalysts supported on zirconia[J]. Appl Catal A, 2001, 211: 189-201.
- [18] Boudjahem A, Monteverdi S, Mercy M, *et al.* Study of nickel catalysts supported on silica of low surface area and prepared by reduction of nickel acetate in aqueous hydrazine[J]. J Catal, 2004, 221: 325-334.
- [19] 杨霞,郑文涛,汪国高,等. MgO 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响[J]. 现代化工, 2014, 34(1): 90-94. ■