

文章编号: 0253-2409(2014)02-0231-07

Ce 含量对 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂结构及浆态床 CO 甲烷化性能的影响

孟凡会, 刘 军, 李 忠, 钟朋展, 郑华艳

(太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原 030024)

摘要: 以 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用等体积浸渍法制备了不同 Ce 含量的 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂, 并考察了其浆态床 CO 甲烷化反应性能。借助 XRD、BET、H₂-TPR 及 CO-TPD 等对催化剂进行了表征分析, 研究了催化剂的微观结构与甲烷化性能之间的关系。结果表明, 助剂 Ce 的引入能够加强 Ni 物种与载体之间的相互作用、增强活性组分 Ni 对 CO 的吸附能力。随着 Ce 含量的升高, Ni 物种在载体表面的分散度提高、Ni 晶粒粒径减小, 催化剂的比表面积及与载体相互作用较强的 β -NiO 相对含量先升后降。催化剂的浆态床甲烷化活性随 Ce 含量的升高呈现规律性的变化, CO 转化率和 CH₄ 时空收率先增加后略有下降, 当 Ce 含量为 4% (质量分数) 时, 催化剂甲烷化活性最佳。

关键词: 浆态床反应器; CO 甲烷化; Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂; 铈; 氧化铝

中图分类号: O643 **文献标识码:** A

Effect of Ce content of Ni-Ce/Al₂O₃ catalyst on structure and CO methanation in slurry-bed reactor

MENG Fan-hui, LIU Jun, LI Zhong, ZHONG Peng-zhan, ZHENG Hua-yan

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education
and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts with different Ce contents were prepared by wet impregnation method using γ -Al₂O₃ as support, and their catalytic performance of CO methanation in slurry-bed reactor were evaluated. The catalysts were characterized with XRD, BET, H₂-TPR, CO-TPD, and the relationship between the microstructural properties of catalysts and CO methanation in slurry-bed reactor was investigated. The results indicated that the addition of Ce into Ni/Al₂O₃ catalyst strengthened the interaction between Ni species and the support and enhanced the CO adsorption. With the increase of Ce content, the dispersion of Ni species on support was improved, the particle size of nickel decreased, the specific surface area and the relative content of β -NiO with stronger interaction with support increased firstly and then decreased. The catalytic performance of CO methanation in slurry-bed changed regularly with the increase of Ce content, the conversion of CO and the space-time yield (STY) of CH₄ were all increased firstly and then decreased slightly. When the content of Ce reached 4%, the catalyst exhibited the best catalytic performance.

Key words: slurry-bed reactor; CO methanation; Ni-Ce/Al₂O₃ catalyst; cerium; alumina

煤制天然气是煤炭清洁高效利用的重要途径之一, 该过程中甲烷化技术是关键, 包括甲烷化工艺设计和催化剂开发^[1]。目前, 工业甲烷化均采用固定床工艺, 由于甲烷化是强放热反应, 体系反应温度较高且反应热难以转移, 容易导致催化剂的烧结和积炭^[1,2]。浆态床工艺采用液体石蜡为惰性介质, 可及时移走反应热, 反应温度均匀, 且浆态床反应温度低, 有利于 CO 平衡转化率的提高并可避免催化剂的烧结和积炭^[3,4]。

固定床甲烷化催化剂中研究较多的是负载型 Ni 基催化剂^[5~8], 一般以 Al₂O₃ 为载体, 并掺杂不

同的助剂制备而成^[9]。CeO₂ 因具有独特的电子效应和表面结构, 能明显提高催化剂活性^[10~15]。Xavier 等^[11]发现, 掺杂 1.5% 的 Ce 可促进活性组分 Ni 的分散, 提高 Ni/Al₂O₃ 催化剂的还原性, 并能够降低固定床 CO 甲烷化的反应温度。费金华等^[12]通过原位漫反射红外光谱研究发现, 添加 CeO₂ 可通过在较低温度时形成较多的表面甲酸盐来提高 CO₂ 的甲烷化活性, 进而提高甲烷收率。Ocampo 等^[13]发现, 随着 Ce 含量的增加, Ni/Ce_xZr_{1-x}O₂ 催化剂固定床 CO₂ 甲烷化活性先升高后降低, 当 Ce 含量为 60% 时, Ni²⁺/Ni⁰ 最优, 甲烷

收稿日期: 2013-07-03; 修回日期: 2013-10-07。

基金项目: 国家重点基础研究发展规划(973 计划, 2012CB723105); 山西省青年科技研究基金(2013021007-4); 中国博士后科学研究基金(2013M541210); 太原理工大学校青年基金(2012L040)。

联系作者: 李忠, E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; Tel/Fax: 0351-6018526。

化活性最高, CO_2 转化率接近于热力学平衡值 89.8%, CH_4 选择性达到 98%。李凤梅等^[14]研究发现, 少量 Ce 的添加可促进 Ni 物种在 SiO_2 载体表面的分散, 使催化剂表面产生新的中等强度的 CO 吸附中心, 提高催化剂的 CO 甲烷化活性, 并可使 CO 完全转化温度降低 80 °C。Liu 等^[15]研究发现, $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂固定床 CO_2 甲烷化反应活性取决于 Ce 的含量, 当 Ce 含量达到 2% 时, 可使 CO_2 转化率从 45% 提高到 71%。

目前, 掺杂 Ce 制备的 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在浆态床 CO 甲烷化反应中的研究报道还极少。实验采用等体积浸渍法制备了不同 Ce 含量的 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 考察了其浆态床 CO 甲烷化反应性能, 结合催化剂的 XRD、BET、 H_2 -TPR、CO-TPD 等表征, 探讨了催化剂的微观结构与甲烷化反应性能之间的关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

采用等体积浸渍法制备 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 首先将一定量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司) 溶于去离子水中配置成混合溶液, 然后缓慢加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体 (100 目以上, 山东铝业公司) 并在室温下连续搅拌 24 h, 过夜干燥后于 450 °C 焙烧 4 h, 550 °C 还原 6 h 制得负载型 $\text{Ni-Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂, 记为 $16\text{Ni}_x\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 其中, 16 和 x 分别代表 Ni 和 Ce 的质量分数。

商业甲烷化催化剂 J108-2Q (四川蜀泰华工科技有限公司) 作为对比, 其主要成分为 18% NiO、4% 助剂, 其余为 Al_2O_3 。

1.2 催化剂的性能评价

采用浆态床反应装置评价催化剂活性, 将 2 g 催化剂和 120 mL 液体石蜡 (沸点大于 350 °C) 加入到 250 mL 高压釜中, 反应温度 280 °C, 反应压力 1.0 MPa, 原料气 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3$, 气体体积空速 3 000 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 反应釜搅拌转速 750 r/min 。产物经冷凝和气液分离器分离后, 气体在配备三阀四柱的 Agilent 7 980 A 气相色谱仪上进行在线分析, 以 He 为载气。FID 检测器采用毛细管柱 HP-AL/S (30 $\text{m} \times 530 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$) 分析 C_{1-4} 烃类, 检测器温度 300 °C; TCD 检测器以填充柱 PORAPAK Q 为预分离柱, 采用毛细管柱 HP-PLOT/Q (30 $\text{m} \times 530 \mu\text{m} \times 40 \mu\text{m}$) 和 HP-MOLESIEVE (30 $\text{m} \times 530 \mu\text{m} \times$

25 μm) 串联分析 CO 、 CO_2 、 N_2 等气体, 检测器温度 250 °C, 采用外标法定量分析。

1.3 催化剂的表征

XRD 表征在日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪上进行, $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.154\,056 \text{ nm}$), 管电压和管电流分别为 40 kV 和 30 mA, 扫描速率 4 °/min, 10° ~ 85° 扫描。

催化剂的比表面积及孔结构测定采用美国 Micromeritics 公司的 ASAP 2020 型吸附仪, 在液氮条件下进行 N_2 的吸脱附测定, 吸附前催化剂于 250 °C 的真空条件下脱气处理 3 h。

H_2 -TPR 表征在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行。催化剂用量约 20 mg, 将催化剂置于 U 型石英管中, Ar 作载气, 流量 50 mL/min , 以 10 °C/min 升温至 350 °C, 恒温吹扫 40 min, 降温至 100 °C, 切换为 10% H_2 /90% Ar 混合气体, 流量 50 mL/min , 待基线稳定后, 以 10 °C/min 升温至 800 °C, 氢消耗信号用 TCD 检测。

CO-TPD 表征在美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行。催化剂用量约 40 mg, He 作载气, 流量 50 mL/min , 将催化剂置于 U 型石英管中, 在 550 °C 的 H_2 气流中还原 1 h 后降至 50 °C, 切换成 He 恒温吹扫 30 min, 然后切换至 10% CO /90% He 混合气体, 流量为 30 mL/min , 吸附饱和后切换为 He, 待基线稳定后, 以 10 °C/min 升至 800 °C 后脱附, 用 TCD 检测器检测脱附 CO。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的活性评价

助剂 Ce 对 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂催化 CO 浆态床甲烷化反应性能的影响见表 1。由表 1 可知, 不含 Ce 的 $16\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO 转化率和 CH_4 时空收率 (STY) 仅为 82.5% 和 541.0 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 掺杂 1% 的 Ce 后催化剂的甲烷化活性明显增加; 当 Ce 含量达到 4% 时, $16\text{Ni}_4\text{Ce}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO 转化率和 CH_4 时空收率分别达到 94.1% 和 620.1 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$, 比未掺杂 Ce 的 $16\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 CO 转化率和 CH_4 时空收率分别提高了 14.1% 和 14.6%, 且副产物 C_{2-4} 选择性明显降低, 由 7.8% 降到 1.3%, CO_2 选择性则由 4.8% 增加到 10.8%; 当 Ce 的含量进一步增加到 8% 时, 催化剂的甲烷化性能基本保持不变; Ce 含量达到 10% 时, 活性组分 Ni 被 Ce 覆盖, 活性位减少, 导致 CO 转化率下降为 93.1%, CH_4 时空收率下降为 610.6 $\text{mL}/(\text{g} \cdot \text{h})$ 。这

表明 Ni/Al₂O₃ 催化剂中掺杂适量 Ce 助剂可提高浆态床甲烷化反应 CO 转化率,降低 C_{2~4} 的选择性,但掺杂 Ce 对 CH₄ 的选择性影响不大。由表 1 还可以看出,Ce 助剂的引入导致副产物 CO₂ 选择性升高,文献^[16~18]研究表明,CeO₂ 的储放氧能力能够加剧

CO 的水煤气变换反应,致使 CO₂ 含量升高。
与商业甲烷化催化剂 J108-2Q 相比,16Ni4Ce/Al₂O₃ 催化剂的 CO 转化率、CH₄ 时空收率分别提高了 5.8% 和 12.4%。

表 1 Ce 含量对 Ni/Al₂O₃ 催化 CO 浆态床甲烷化活性的影响

Table 1 Effect of Ce content on Ni/Al₂O₃ catalyst for CO methanation in slurry reactor

Catalyst	<i>x</i> _{CO} /%	Selectivity <i>s</i> /%			STY _{CH₄} /(mL·g ⁻¹ ·h ⁻¹)
		CH ₄	C _{2~4}	CO ₂	
16Ni/Al ₂ O ₃	82.5	87.4	7.8	4.8	541.0
16Ni1Ce/Al ₂ O ₃	86.5	86.8	3.7	9.5	563.3
16Ni2Ce/Al ₂ O ₃	93.3	87.5	1.4	11.1	612.0
16Ni4Ce/Al ₂ O ₃	94.1	87.9	1.3	10.8	620.1
16Ni6Ce/Al ₂ O ₃	94.2	87.8	1.2	10.9	620.2
16Ni8Ce/Al ₂ O ₃	94.3	87.9	1.2	10.9	621.5
16Ni10Ce/Al ₂ O ₃	93.1	87.4	1.9	10.7	610.6
J108-2Q	88.9	82.7	3.4	13.9	551.5

2.2 催化剂的 XRD 表征

Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂焙烧后的 XRD 谱图见图 1,由图 1 可知,37.4°、46.0°、68.8°处出现的衍射峰为 γ-Al₂O₃ 的特征衍射峰,37.3°、43.3°和 62.9°处出现的衍射峰为 NiO 的特征衍射峰(JCPDS No. 65-5745),28.5°、33.1°和 56.3°处出现的衍射峰为 CeO₂ 晶面的特征衍射峰(JCPDS No. 34-0394)。

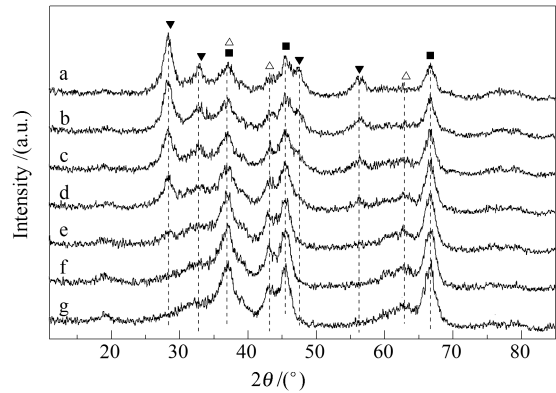


图 1 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂焙烧后的 XRD 谱图
Figure 1 XRD patterns of calcined Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts
■: γ-Al₂O₃; △: NiO; ▼: CeO₂
a: 16Ni10Ce/Al₂O₃; b: 16Ni8Ce/Al₂O₃;
c: 16Ni6Ce/Al₂O₃; d: 16Ni4Ce/Al₂O₃;
e: 16Ni2Ce/Al₂O₃; f: 16Ni1Ce/Al₂O₃; g: 16Ni/Al₂O₃

由图 1 还可以看出,随着 Ce 含量的增加,Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的 NiO 特征衍射峰强度逐渐降低且趋于弥散,CeO₂ 的特征衍射峰则越来越强,这表明焙烧后催化剂上的 Ce 以 CeO₂ 的形式存在,且 Ce

的引入有效促进了 NiO 在 γ-Al₂O₃ 载体表面的分散^[11,19]。

Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂还原后的 XRD 谱图见图 2。由图 2 可知,44.5°、51.8°和 76.4°处出现的衍射峰为金属 Ni 的特征衍射峰(JCPDS No. 65-2865)。随着 Ce 含量的增加,Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂金属 Ni 的特征衍射峰强度逐渐降低且趋于弥散,这表明 Ce 的引入促进了还原后催化剂表面上活性组分 Ni 的分散,当 Ce 的含量超过 8% 时,单质 Ni 的衍射峰几乎观察不到,这是由于部分活性组分 Ni 被 Ce 覆盖所致。

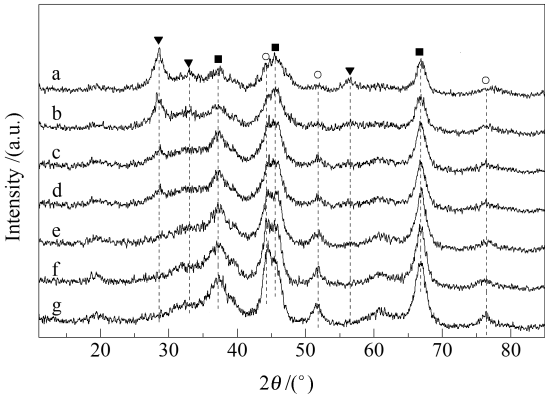


图 2 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂还原后的 XRD 谱图
Figure 2 XRD patterns of reduced Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts
■: γ-Al₂O₃; ○: Ni; ▼: CeO₂
a: 16Ni10Ce/Al₂O₃; b: 16Ni8Ce/Al₂O₃;
c: 16Ni6Ce/Al₂O₃; d: 16Ni4Ce/Al₂O₃;
e: 16Ni2Ce/Al₂O₃; f: 16Ni1Ce/Al₂O₃; g: 16Ni/Al₂O₃

利用谢乐公式对 51.8° 处的 Ni 晶粒粒径进行了计算,结果见表 2。由表 2 可知,16Ni/Al₂O₃ 催化剂的晶粒粒径为 11.7 nm,掺杂不同 Ce 含量制备的 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的 Ni 晶粒逐渐减小到 7.7~9.4 nm。与焙烧后催化剂的 XRD 谱图相比,

还原后催化剂的 CeO₂ 衍射峰强度明显降低,这是由于部分 CeO₂ 在此条件下还原为 Ce₂O₃ [20,21],但由于生成的 Ce₂O₃ 量少且处于高度分散状态,所以观察不到其特征衍射峰。

表 2 载体及催化剂的织构参数
Table 2 Textural properties of support and catalysts

Catalyst	$A_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore $v/(\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore d_{m}/nm	Ni particle size ^a d/nm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	191	0.376	5.81	—
16Ni/Al ₂ O ₃	148	0.283	5.50	11.7
16Ni1Ce/Al ₂ O ₃	163	0.293	5.49	9.4
16Ni2Ce/Al ₂ O ₃	164	0.288	5.47	9.0
16Ni4Ce/Al ₂ O ₃	169	0.294	5.30	8.3
16Ni8Ce/Al ₂ O ₃	165	0.290	5.31	7.7
16Ni10Ce/Al ₂ O ₃	154	0.259	5.21	—

^a calculated by Scherrer's formula at 2 θ of 51.8°

2.3 催化剂的 BET 表征

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 载体、16Ni/Al₂O₃ 及掺杂 Ce 助剂制备的 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的织构参数见表 2。由表 2 可知,载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的比表面积为 191 m²/g,孔容和孔径分别为 0.376 cm³/g 和 5.81 nm。负载 Ni 后制备的 16Ni/Al₂O₃ 催化剂比表面积、孔容和孔径均明显下降,分别为 148 m²/g、0.283 cm³/g 和 5.50 nm,这是由于负载的 NiO 与载体相互作用或 NiO 沉积在载体上,堵塞了载体的部分孔道,减小了催化剂的比表面积[22]。掺杂 1% 的 Ce 助剂后,16Ni1Ce/Al₂O₃ 催化剂的比表面积明显增加,达到 163 m²/g,且随着 Ce 含量的增加催化剂的比表面积先增加后降低,孔径则逐渐下降,Ce 含量为 4% 时催化剂比表面积最大,孔容和孔径分别为 0.294 cm³/g 和 5.30 nm;当 Ce 含量为 10% 时催化剂比表面积已降为 154 m²/g,孔容和孔径则分别降为 0.259 cm³/g 和 5.21 nm。结合 XRD 表征结果可知,Ce 的引入促进了 NiO 在载体表面的分散,减少了 NiO 对载体孔道的堵塞[19,23],但过量的 Ce 导致部分活性组分 Ni 被覆盖,催化剂比表面积下降,因而甲烷化活性下降。

2.4 催化剂的 H₂-TPR 表征

Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图见图 3。图 3 中 10Ce/Al₂O₃ 催化剂作为参比,在 350~600 °C 出现的还原峰 peak I 归属于表面 CeO₂ 还原为 Ce₂O₃,650~750 °C 出现的小还原峰 peak II 归属于体相 CeO₂ 的还原或少量 CeAlO₃ 类尖晶石的还原[20,24]。

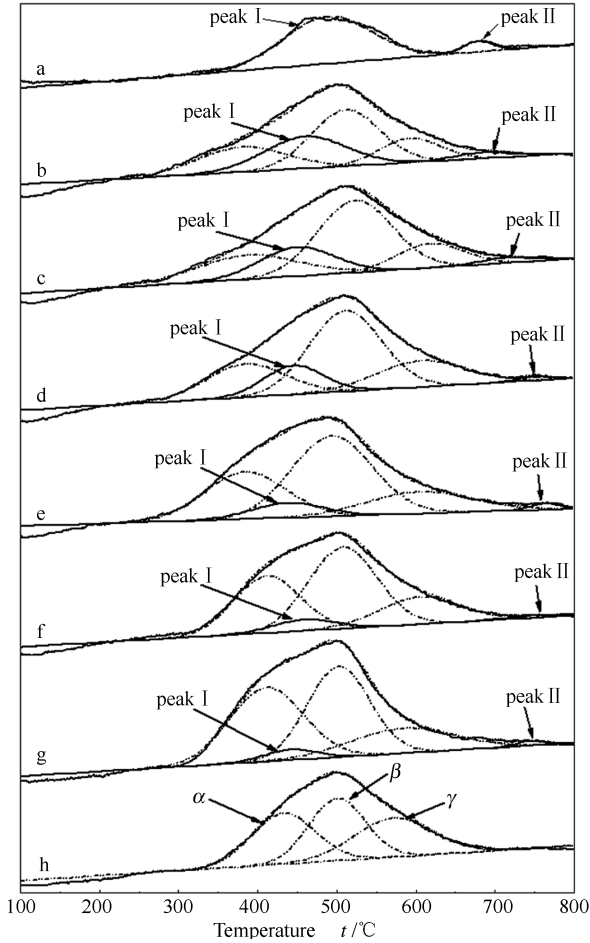


图 3 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 3 H₂-TPR profiles of Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts

a: 10Ce/Al₂O₃; b: 16Ni10Ce/Al₂O₃; c: 16Ni8Ce/Al₂O₃; d: 16Ni6Ce/Al₂O₃; e: 16Ni4Ce/Al₂O₃; f: 16Ni2Ce/Al₂O₃; g: 16Ni1Ce/Al₂O₃; h: 16Ni/Al₂O₃

由图 3 可知,16Ni/Al₂O₃ 催化剂出现了 3 个 Ni

物种的还原峰,其中,低温还原峰 α (200 ~ 440 $^{\circ}\text{C}$) 归属于表面自由态 NiO 或与载体相互作用较弱的 NiO 的还原,中温还原峰 β (400 ~ 600 $^{\circ}\text{C}$) 归属为与载体相互作用较强的分散态 NiO 的还原,高峰还原峰 γ (500 ~ 750 $^{\circ}\text{C}$) 归属为镍铝尖晶石的还原^[25,26]。为了探明 Ce 含量对催化剂中 Ni 物种还原性的影响,对谱图进行了高斯拟合并将 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的还原峰峰面积减去相应 Ce 含量的还原峰峰面积,最后得到 Ni 物种的还原峰峰面积,结果见表 3。由表 3 可以看出,16Ni/Al₂O₃ 催化剂的 α 还原峰峰面积为 33.0%,峰温为 432.4 $^{\circ}\text{C}$,掺杂助剂 Ce 且随着 Ce 含量的增加, β 还原峰峰面积逐渐增加,当 Ce

含量为 4% ~ 8% 时, β 还原峰峰面积最大,且保持在 45.5% 左右。研究表明,分散态的 β -NiO 还原后的 Ni 晶粒粒径比自由态 α -NiO 还原后的 Ni 晶粒粒径要小^[6,27,28]。这些结果表明,Ce 的引入促进了 Ni 物种的分散,减少了自由态 Ni 的量,从而使还原后的 Ni 晶粒粒径减小。同时,Ce 作为一种“间隔体”,阻止了 Ni 晶粒在还原过程中聚集长大,且随着 Ce 含量的增加,间隔作用越来越明显^[29]。XRD 表征也证实了这一点。进一步分析发现, β -NiO 相对含量与 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂活性评价结果的变化规律相一致,说明在 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂催化 CO 甲烷化反应中, β -NiO 对催化活性的提高起主要作用。

表 3 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的 H₂-TPR 高斯拟合分析
Table 3 Gaussian fitting analysis of H₂-TPR profiles of Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts

Catalyst	H ₂ -consumption		Relative content w/% (reduction temperature $t/^{\circ}\text{C}$)				
	total	reduced Ce ^a	α	β	γ	peak I	peak II
16Ni/Al ₂ O ₃	2.04	—	33.0 (432.4)	35.8 (500.5)	32.1 (570.9)	—	—
16Ni1Ce/Al ₂ O ₃	1.95	0.06	37.9 (411.2)	39.3 (502.4)	19.4 (582.5)	2.4 (441.0)	0.9 (744.7)
16Ni2Ce/Al ₂ O ₃	2.02	0.12	32.6 (411.5)	44.2 (507.6)	17.7 (604.2)	4.6 (458.6)	1.0 (757.2)
16Ni4Ce/Al ₂ O ₃	2.09	0.23	26.6 (384.2)	45.9 (509.8)	16.6 (604.3)	9.6 (437.8)	1.3 (763.1)
16Ni6Ce/Al ₂ O ₃	2.11	0.35	20.9 (384.5)	45.5 (511.0)	18.2 (605.5)	14.3 (445.3)	1.1 (750.5)
16Ni8Ce/Al ₂ O ₃	2.04	0.46	19.7 (385.7)	45.2 (523.1)	13.6 (617.6)	19.2 (449.6)	2.3 (714.7)
16Ni10Ce/Al ₂ O ₃	1.95	0.58	20.0 (379.4)	36.7 (511.0)	14.1 (597.8)	25.6 (460.0)	3.6 (688.6)
10Ce/Al ₂ O ₃	0.58	0.58	—	—	—	90.0 (488.2)	10.0 (678.4)

^a calculated by different Ce content based on the H₂-consumption of 10Ce/Al₂O₃ catalyst

2.5 催化剂的 CO-TPD 表征

催化剂 Ni-Ce/Al₂O₃ 的 CO-TPD 谱图见图 4。由图 4 可知,Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂在 95 ~ 180 $^{\circ}\text{C}$ 均出现了低温脱附峰,在 278 $^{\circ}\text{C}$ 均出现了微弱的中温脱附峰。与 16Ni/Al₂O₃ 催化剂相比,16Ni1Ce/Al₂O₃ 催化剂的低温脱附峰温降至 160 $^{\circ}\text{C}$,当 Ce 含量超过 2% 时,Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂的低温脱附峰温下降至 133 $^{\circ}\text{C}$ 以下,且 CO 的脱附量明显增大。中温脱附峰峰面积随 Ce 含量的增加略有增大。Luo 等^[30] 研究发现,纯的 CeO₂ 颗粒表面上几乎没有 CO 的吸附。可见,Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂上 CO 的吸附主要是活性组分 Ni 对 CO 的化学吸附,随 Ce 的加入而增加的 CO 的脱附归因于 Ce 对活性组分 Ni 的相互作用。前述 XRD、BET 及 H₂-TPR 结果已表明,Ce 的引入提高了活性组分 Ni 在载体表面的分散度和比表面积,减小了 Ni 的晶粒粒径,提高了活性中心的数量,有利于吸附更多的 CO,同时,Ce 与 Ni 的相互作用,还降低了活性组分 Ni 对 CO 的化学吸附的低温脱附温度,对提高催化剂的甲烷化活性也有促进

作用。

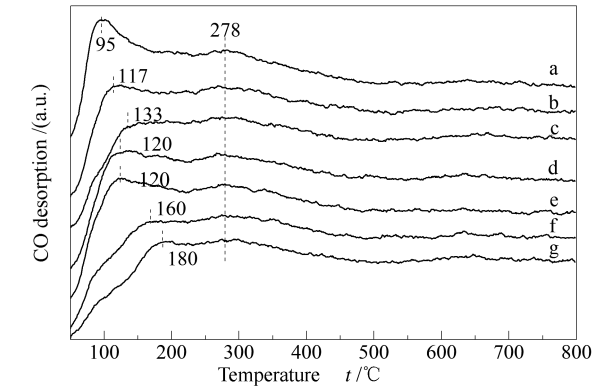


图 4 Ni-Ce/Al₂O₃ 催化剂还原后的 CO-TPD 谱图
Figure 4 CO-TPD profiles of reduced Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts
a: 16Ni10Ce/Al₂O₃; b: 16Ni8Ce/Al₂O₃; c: 16Ni6Ce/Al₂O₃; d: 16Ni4Ce/Al₂O₃; e: 16Ni2Ce/Al₂O₃; f: 16Ni1Ce/Al₂O₃; g: 16Ni/Al₂O₃

3 结 论

Ni/Al₂O₃ 催化剂中引入 Ce 助剂能够加强 Ni 物种与载体之间的相互作用,增强金属 Ni 对反应物 CO

的吸附能力。随着催化剂中 Ce 含量的增加, Ni 物种在载体表面的分散度提高, Ni 晶粒粒径减小, 催化剂的比表面积及与载体相互作用较强的 β -NiO 的相对含量先升高后降低。催化剂的浆态床甲烷化活性随

Ce 含量的升高呈现有规律的变化, CO 转化率和 CH_4 时空收率先增加后略有下降, 当 Ce 含量为 4% (质量分数) 时, 催化剂的甲烷化活性最佳。

参考文献

- [1] KOPYSCINSKI 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.
- [2] GAO J, WANG Y, PING Y, HU D, XU G, GU F, SU F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas[J]. RSC Adv, 2012, **2**(6): 2358-2368.
- [3] 何忠, 崔晓曦, 范辉, 常瑜, 李忠. 煤制天然气工艺技术和催化剂的研究进展[J]. 化工进展, 2011, **30**(S1): 388-392. (HE Zhong, CUI Xiao-xi, FAN Hui, CHANG Yu, LI Zhong. Research of coal-to-synthesis natural gas technology and catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, **30**(S1): 388-392.)
- [4] 贺龙, 王永刚, 公维博, 杨芳芳, 许德平, 张海永. 煤制天然气浆态床甲烷化催化剂的研究[J]. 化工进展, 2012, **31**(S1): 311-314. (HE Long, WANG Yong-gang, GONG Wei-bo, YANG Fang-fang, XU De-ping, ZHANG Hai-yong. Research of the catalysts for methanation in slurry bed reactor[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2012, **31**(S1): 311-314.)
- [5] 马胜利, 谭筠生, 张清德, 韩怡卓. 不同形貌 Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂催化 CO 甲烷化反应的研究[J]. 燃料化学学报, 2011, **39**(3): 224-228. (MA Sheng-li, TAN Yi-sheng, ZHANG Qing-de, HAN Yi-zhuo. CO methanation over Ni/ γ - Al_2O_3 catalysts with different morphologies[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2011, **39**(3): 224-228.)
- [6] HU D, GAO J, PING Y, JIA L, GUNAWAN P, ZHONG Z, XU G, GU F, SU F. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/ Al_2O_3 catalysts for synthetic natural gas production[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, **51**(13): 4875-4886.
- [7] YAN X, LIU Y, ZHAO B, WANG Z, WANG Y, LIU C. Methanation over Ni/ SiO_2 : Effect of the catalyst preparation methodologies[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, **38**(5): 2283-2291.
- [8] 张旭, 孙文晶, 储伟. 等离子体技术对 CO_2 甲烷化用 Ni/ SiO_2 催化剂的改性作用[J]. 燃料化学学报, 2013, **41**(1): 96-101. (ZHANG Xu, SUN Wen-jing, CHU Wei. Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/ SiO_2 catalyst in CO_2 methanation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2013, **41**(1): 96-101.)
- [9] KRÄMER M, STÖWE K, DUISBERG M, MÜLLER F, REISER M, STICHER S, MAIER W F. The impact of dopants on the activity and selectivity of a Ni-based methanation catalyst[J]. Appl Catal A: Gen, 2009, **369**(1/2): 42-52.
- [10] LU Y, LI S, GUO L, ZHANG X. Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water over Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and Ni/ CeO_2 - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, **35**(13): 7161-7168.
- [11] XAVIER K O, SREEKALA R, RASHID K K A, YUSUFF K K M, SEN B. Doping effects of cerium oxide on Ni/ Al_2O_3 catalysts for methanation[J]. Catal Today, 1999, **49**(1/3): 17-21.
- [12] 费金华, 侯昭胤, 齐共新, 郑小明. Al_2O_3 负载镍基催化剂上 CO_2 氢甲烷化研究[J]. 高等学校化学学报, 2002, **23**(3): 457-460. (FEI Jin-hua, HOU Zhao-yin, QI Gong-xin, ZHENG Xiao-ming. Methanation of carbon dioxide by hydrogenating over Ni supported on Al_2O_3 catalysts[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2002, **23**(3): 457-460.)
- [13] OCAMPO F, LOUIS B, KIWI-MINSKER L, ROGER A-C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ catalysts for carbon dioxide methanation[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, **392**(1/2): 36-44.
- [14] 李凤梅, 王永钊, 张卓, 武瑞芳, 赵永祥. Ce 助剂对 Ni/ SiO_2 催化剂 CO 甲烷化活性的促进作用[J]. 工业催化, 2011, **19**(11): 70-74. (LI Feng-mei, WANG Yong-zhao, ZHANG Zhuo, WU Rui-fang, ZHAO Yong-xiang. Promoting effects of Ce promoter on catalytic activity of Ni/ SiO_2 catalyst for CO methanation[J]. Industry Catalysis, 2011, **19**(11): 70-74.)
- [15] LIU H, ZOU X, WANG X, LU X, DING W. Effect of CeO_2 addition on Ni/ Al_2O_3 catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen[J]. J Nat Gas Chem, 2012, **21**(6): 703-707.
- [16] BUNLUESIN T, GORTE R J, GRAHAM G W. Studies of the water-gas-shift reaction on ceria-supported Pt, Pd, and Rh: Implications for oxygen-storage properties[J]. Appl Catal B: Environ, 1998, **15**(1/2): 107-114.
- [17] HILAIRE S, WANG X, LUO T, GORTE R J, WAGNER J. A comparative study of water-gas-shift reaction over ceria supported metallic catalysts[J]. Appl Catal A: Gen, 2001, **215**(1/2): 271-278.
- [18] GORTE R J, ZHAO S. Studies of the water-gas-shift reaction with ceria-supported precious metals[J]. Catal Today, 2005, **104**(1): 18-24.
- [19] KOO K Y, ROH H-S, JUNG U H, YOON W L. Combined H_2O and CO_2 reforming of CH_4 over Ce-promoted Ni/ Al_2O_3 catalyst for gas to liquid (GTL) process: Enhancement of Ni-CeO₂ interaction[J]. Catal Today, 2012, **185**(1): 126-130.
- [20] IRIONDO A, BARRIO V L, CAMBRA J F, ARIAS P L, GUEMEZ M B, SANCHEZ-SANCHEZ M C, NAVARRO R M, FIERRO J L G. Glycerol steam reforming over Ni catalysts supported on ceria and ceria-promoted alumina[J]. Int J Hydrogen Energy, 2010, **35**(20): 11622-11633.
- [21] LI B, XU X, ZHANG S. Synthesis gas production in the combined CO_2 reforming with partial oxidation of methane over Ce-promoted Ni/ SiO_2 catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2013, **38**(2): 890-900.
- [22] ZHAO A, YING W, ZHANG H, MA H, FANG D. Ni/ Al_2O_3 catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter[J]. J Nat Gas Chem, 2012, **21**(2): 170-177.
- [23] LU Y, LI S, GUO L. Hydrogen production by supercritical water gasification of glucose with Ni/ CeO_2 / Al_2O_3 : Effect of Ce loading[J]. Fuel, 2013, **103**: 193-199.

- [24] YU C, GE Q, XU H, LI W. Effects of Ce addition on the Pt-Sn/ γ -Al₂O₃ catalyst for propane dehydrogenation to propylene[J]. Appl Catal A: Gen, 2006, **315**: 58-67.
- [25] PATCAS F, HÖNICKE D. Effect of alkali doping on catalytic properties of alumina-supported nickel oxide in the selective oxidehydrogenation of cyclohexane[J]. Catal Commun, 2005, **6**(1): 23-27.
- [26] SÁNCHEZ-SÁNCHEZ M C, NAVARRO R M, FIERRO J L G. Ethanol steam reforming over Ni/M_xO_y-Al₂O₃ (M=Ce, La, Zr and Mg) catalysts: Influence of support on the hydrogen production[J]. Int J Hydrogen Energy, 2007, **32**(10/11): 1462-1471.
- [27] 张玉红, 熊国兴, 盛世善, 刘盛林, 杨维慎. NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用[J]. 物理化学学报, 1999, **15**(8): 735-741.
(ZHANG Yu-hong, XIONG Guo-xing, SHENG Shi-shan, LIU Sheng-lin, YANG Wei-shen. Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ supporter of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 1999, **15**(8): 735-741.)
- [28] ZHANG J, XU H, JIN X, GE Q, LI W. Characterizations and activities of the nano-sized Ni/Al₂O₃ and Ni/La-Al₂O₃ catalysts for NH₃ decomposition[J]. Appl Catal A: Gen, 2005, **290**(1/2): 87-96.
- [29] NATESAKHAWAT S, WATSON R B, WANG X, OZKAN U S. Deactivation characteristics of lanthanide-promoted sol-gel Ni/Al₂O₃ catalysts in propane steam reforming[J]. J Catal, 2005, **234**(2): 496-508.
- [30] LUO M F, ZHONG Y J, YUAN X X, ZHENG X M. TPR and TPD studies of CuO/CeO₂ catalysts for low temperature CO oxidation[J]. Appl Catal A: Gen, 1997, **162**(1/2): 121-131.

《燃料化学学报》征稿简则

《燃料化学学报》是由中国科学院主管、中国化学会和中国科学院山西煤炭化学研究所主办。刊载国内外燃料化学基础研究及其相关领域的最新研究成果和进展,涵盖煤炭、石油、油页岩、天然气、生物质,以及与此相关的环境保护和应用催化等方面的内容。

栏目设置

研究论文 报道学术价值显著、实验数据完整的研究成果,全文一般不超过 6000 字;
研究快报 迅速报道学术价值显著的最新进展,全文一般不超过 4000 字;
研究简报 报道研究工作中的部分或阶段性的研究成果,全文一般不超过 4000 字;
综合评述 一般为预约稿(不超过 8000 字)。

投 稿

1. 本刊热忱欢迎国内外学者投稿,中英文稿件均可,请登陆本刊网站(<http://rlhxxb.sxicc.ac.cn>)注册投稿;
2. 来稿请邮寄单位推荐信,说明文稿无泄密和一稿多投等内容。

稿件及出版

- (1) 审理结果一般在 3 个月内通知作者,对不宜采用的稿件会尽快通知。不刊用的稿件恕不退还;
- (2) 刊出的稿件通知作者交论文发表费和审稿费。期刊印出后酌致稿酬,并赠期刊 2 份和分装本 10 份;
- (3) 从 2000 年起本刊已入编中国学术期刊光盘版、网络版,均不再另外通知和另付稿酬。凡不愿加入者,请投稿时说明。

联系方式:

通讯地址: 山西省太原市桃园南路 27 号《燃料化学学报》编辑部 邮编: 030001
联系电话: 0351- 2025214 4066044 传真: 0351- 2025214
E-mail: rlhx@sxicc.ac.cn