

组合助剂对 CO₂ 甲烷化 Ni 基催化剂性能的影响

刘茜桐¹, 刘万洲², 王伟杰¹, 王伦韬¹, 霍秀春¹, 胡新瑞¹, 连奕新^{1*}

(1. 厦门大学化学化工学院, 醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361102;

2. 宁夏宝丰能源集团股份有限公司, 宁夏 银川 750000)

摘要: 以 TiO₂ 和 ZrO₂ 复合氧化物为载体, 采用混合法制备了 Ni/TiO₂-ZrO₂ 复合载体催化剂, 并利用分步浸渍法添加不同的 Mn、La 和 Ce 组合助剂, 制备了一系列催化剂。将改性后的催化剂应用于 CO₂ 甲烷化反应中考察其催化性能, 同时通过表征手段分析了不同金属助剂与活性组分之间的相互作用, 研究不同组合助剂的添加对催化剂活性组分的分散度以及催化性能的影响。实验结果表明: 添加不同的 Mn、La 和 Ce 组合助剂, 可以提高催化剂的低温催化活性。其中 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce 催化剂的性能最优, 在反应压力 1 MPa、进料空速 5 000 h⁻¹、反应温度 250~400 °C、进料气组成 V(H₂):V(CO₂):V(N₂)=30:5:65 的条件下, CO₂ 转化率达到 99%, CH₄ 选择性接近 100%。

关键词: Ni 基催化剂; CO₂ 甲烷化; 钛锆复合载体; 组合助剂

中图分类号: TQ 426 **文献标志码:** A

CO₂ 等温室气体的无序排放已对全球生态构成了严重的威胁^[1-2]。因此如何减少 CO₂ 排放和综合利用已引起国内外极大的关注^[3-4]。目前, CO₂ 的利用研究主要集中于 CO₂ 转化为甲醇、甲烷、二甲醚和乙烯等化学品^[5-8]。其中, 从热力学分析, CO₂ 进行甲烷化最容易进行, 最核心因素在于催化剂的选择。

Ni 基催化剂是甲烷化反应研究中最常用的材料, 具有较高的催化活性和甲烷选择性且制备简单成本低, 具有良好的应用前景^[9-14]。目前, Ni 基甲烷化催化剂中常用的载体包括 TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, CeO₂, MgO 和 ZrO₂ 等^[3]。通常, 载体的选择需要考虑金属与载体的相互作用强弱、适度的碱性位点、独特的氧化还原性能以及高的氧迁移率等因素。例如, TiO₂ 是一种 n 型半导体材料, 可以与负载在其表面的金属产生电子相互作用进而改善催化剂催化性能^[15]; 而 ZrO₂ 是一种 p 型半导体, 同时具有酸碱性和氧化还原性能, 易产生氧空穴^[16]。近年来, 多组分复合氧化物载体以其良好的催化性能成为研究热点, 但目前的研究

结果表明 CO_2 的转化率和 CH_4 选择性仍有待提高。T. Burger^[17]等制备了 Ni-Mn / Al_2O_3 催化剂的中, Mn 的引入使得碱性位点数量增加, 从而提升 CO_2 吸附能力。Aldana^[18]等选择 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 作为载体合成镍基甲烷化反应催化剂, 研究发现, H_2 在活性 Ni 物种表面解离, CO_2 在 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 载体上活化, 该催化剂表现出较高的活性。金属助剂 La 具有较高的氧迁移率, 可以充当电子给予体的作用, 改善催化剂活性^[19,20]。本文在前期研究以制备 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 复合氧化物为载体的 Ni 基催化剂的基础上^[21], 利用 Mn、La 和 Ce 助剂对催化的显著影响作用, 制备了适宜含量的含有不同组合助剂的复合载体催化剂, 进一步显著提升了催化剂的催化性能。为充分利用碳资源, 减少积碳和副反应的发生, 选择在富氢状态下 ($V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2)=5:1$) 进行 CO_2 甲烷化反应催化剂性能的测试, 并通过谱学表征与催化活性的关联研究添加的 Mn、La 和 Ce 的不同组合助剂对催化剂性能的影响。

1 材料和方法

1.1 材料

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 50% 硝酸锰溶液均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; TiO_2 (LR-996)和 ZrO_2 (工业级), 四川龙蟒钛业股份有限公司; CO_2 甲烷化反应还原气 $V(\text{H}_2):V(\text{N}_2)=10:90$, 反应气 $V(\text{H}_2):V(\text{CO}_2):V(\text{N}_2)=30:5:65$, 空气 ($V(\text{O}_2):V(\text{N}_2)=21:79$), 福州新航气体有限公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 复合氧化物载体的制备

先将 10 g 植物胶和 250 mL 去离子水制成胶黏剂, 再把胶黏剂与 80% (质量分数) 的 TiO_2 和 20% (质量分数) 的 $\text{Zr}(\text{OH})_4$ 粉体混合制成复合氧化物载体前驱物 (标记为载体 1: 80Ti-20Zr)。分别利用等体积浸渍法把载体 1 浸渍在配制的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 得到掺杂 2% (质量分数) La_2O_3 的载体前驱物 (标记为载体 2: 80Ti-20Zr-2La), 进一步把载体 2 浸渍在配制的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 溶液, 得到掺杂 5% (质量分数) CeO_2 的载体前驱物 (记为载体 3: 80Ti-20Zr-2La-5Ce)。3 种不同载体前驱物分别经机械捏合与挤条成型后, 在烘箱 110 °C 烘干 2 h; 然后在马弗炉中程序升温到 450 °C, 在空气气氛下焙烧 4 h 制得 3 种不同复合氧化物, 破碎过筛得到粒度为 20~40 目的复合氧化物载体。

1.2.2 催化剂的制备

利用等体积和分步浸渍法, 分别把不同复合氧化物载体浸渍在按计量的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 50% 硝酸锰溶液制成的浸渍液中。具体过程如下: 将载体 1 浸渍在仅用 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制的浸渍液中, 制得催化剂前驱体, 其中 NiO 质量分数为 15%, 标记为 15Ni/80Ti-20Zr; 将载体 1、2 和 3 分别浸渍在 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 50% 硝酸锰溶液配制的浸渍液中, 制得催化剂前驱体, 其中 NiO 的质量分数为 15%、 MnO_2 的质量分数为 4%, 分别标记为 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr、15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La 和 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce。4 种

复合氧化物分别浸渍时间 12 h，再放入烘箱中 110 °C 下烘干 8 h，最后放入马弗炉中 450 °C 下焙烧 4 h，程序升温速率为 2 °C/min。

1.3 催化剂活性评价与表征

1.3.1 催化剂活性评价

采用固定床微型反应器(厦门百得沃智能科技有限公司生产)进行甲烷化反应的催化活性评价。催化剂填充量为 1 mL，反应管为内径 6 mm，外径 8 mm 的石英管，并在催化床层上下各填充适量石英砂。在评价反应前，首先对催化剂进行还原预处理：通入甲烷化还原气按 5 °C/h 程序升温还原，还原终点温度 400 °C，还原时间 2 h，还原压力 1 MPa，还原气空速 3000 h⁻¹。还原结束后，通入反应气，反应压力 1 MPa，反应温度区间 200~400 °C，空速 5000 h⁻¹，反应产物与水分离后进入 GC2060 气相色谱在线采样进行组成分析。反应物转化率和产物的选择性计算方法如下：

CO₂ 转化率 (X_{CO₂}) 采用 N₂ 内标法计算：

$$X_{CO_2} = 1 - \frac{F_{out} W_{CO_2}^{out}}{F_{in} W_{CO_2}^{in}} = 1 - \frac{W_{CO_2}^{out} / W_{N_2}^{out}}{W_{CO_2}^{in} / W_{N_2}^{in}} = 1 - \frac{A_{CO_2}^{out} / A_{N_2}^{out}}{A_{CO_2}^{in} / A_{N_2}^{in}} \quad (1)$$

CH₄ 选择性 (S_{CH₄}) 计算式为：

$$S_{CH_4} = \frac{N_{CH_4}^{out}}{N_{CO_2}^{in} - N_{CO_2}^{out}} = \frac{F_{out} W_{CH_4}^{out}}{F_{in} W_{CO_2}^{in} - F_{out} W_{CO_2}^{out}} \quad (2)$$

其中：F_{in} 为反应器进口处气体流量，mL/min；F_{out} 为反应器出口处气体流量，mL/min；w_{CO₂}ⁱⁿ 为二氧化碳输入的体积浓度；w_{CO₂}^{out} 为二氧化碳输出的体积浓度；w_{N₂}ⁱⁿ 为氮气输出的体积浓度；w_{N₂}^{out} 为氮气输出的体积浓度；A_{N₂}ⁱⁿ 为氮气输入的色谱峰的面积，μV·s；A_{N₂}^{out} 为氮气输出的色谱峰的面积，μV·s；A_{CO₂}ⁱⁿ 为二氧化碳输入的色谱峰的面积，μV·s；A_{CO₂}^{out} 为二氧化碳输出的色谱峰的面积，μV·s；N_{CO₂}ⁱⁿ 为二氧化碳输入的物质，mol；N_{CO₂}^{out} 为二氧化碳输出的物质，mol；N_{CH₄}^{out} 为甲烷输出的物质，mol。

1.3.2 催化剂的表征

程序升温还原 (H₂-TPR) 在微型程序升温还原装置(厦门百得沃智能科技有限公司生产)上进行表征，

准确称取 100 mg 样品于石英管反应器内，首先使用 30 mL/min 氩气吹扫样品，在室温下以 10 °C/min 的升温速率升温至 300 °C，维持该温度预处理 1 h，冷却至 50 °C 后，将气路切换为流速 30 mL/min 的 H₂:Ar（体积比）为 5:95，随后以 10 °C/min 的加热速率升温至 800 °C，尾气经冷阱脱水后通过热导检测器（TCD）检测 H₂ 的消耗量。

X 射线衍射（XRD）谱采用日本 Rigaku-Ultima-IV 型多晶 XRD 仪进行表征，采用 Cu K α 射线（ $\lambda = 0.15406$ nm），管电压 40 kV，管电流 30 mA，步长 0.02 °的条件对样品进行测试，扫描范围为 $2\theta=10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ ，扫描速度为 20 (°)/min。利用 Scherrer 公式计算晶粒尺寸 D_x ：

$$D_x = \frac{0.89\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

其中， λ 为 X 射线波长（ $\lambda=0.15406$ nm）， β 为衍射峰半高宽。

X 射线光电子能谱(XPS)采用 X 射线电子能谱仪（美国 Thermo Science K-Alpha）进行测试。其中，激光光源采用 Al K α 射线（ $h\nu=1486.6$ eV），工作电压 12 kV，灯丝电流 6 mA，测试通能全谱为 100 eV，步长 1 eV，以 C 1s 的结合能（284.80 eV）为能量标准进行电荷校正。

2 结果与讨论

2.1 不同组合助剂对甲烷化催化活性的影响

图 1 为添加不同组合助剂的催化剂在不同温度下（200~400 °C）的催化活性评价结果。从图 1 中可以看出，4 种催化剂在 200 °C 时基本无催化活性，随着温度升高其 CO₂ 转化率都不同程度升高，当反应温度为 400 °C 时 CO₂ 转化率都接近 100%。其中，15Ni/80Ti-20Zr 催化剂在反应温度低于 250 °C 时基本没有催化活性，随着温度升高其 CO₂ 转化率缓慢升高。在添加助剂 Mn 后，15Ni-4Mn/80Ti-20Zr 催化剂的 CO₂ 转化率提升较显著，反应温度在 250 和 300 °C 时，CO₂ 转化率分别提高到 62% 和 94%。随着载体功能性助剂 La 和 Ce 的添加，催化剂的活性有了较大变化。15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La 和 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce 催化剂在 250 °C 时的 CO₂ 转化率分别提高到 90% 和 99%。特别是 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce 催化剂在反应温度超过 250 °C 后，CO₂ 转化率一直维持在 99%。由此可见，不同助剂的添加对 CO₂ 甲烷化反应的催化剂的催化活性有较大的影响。在本实验室目前使用的色谱条件下进行测试，最终反应产物为 CH₄，未检测出其他可能存在的微量物质，所以在本文中 CH₄ 的选择性不再进行讨论。

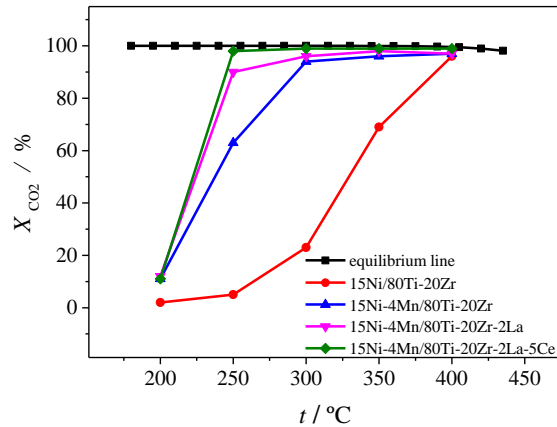


图 1 添加不同组合助剂的催化剂在不同反应温度下的 CO_2 转化率

Fig. 1 The CO_2 conversion rate of the catalyst with different combinations of promoters at different reaction temperatures

2.2 XRD 分析

图 2 为添加不同组合助剂的氧化态催化剂和还原态催化剂的 XRD 谱图。在图 2(a)中, 不同氧化态催化剂的谱线上并未发现 Mn、La、Ce 金属氧化物的特征峰, 说明所添加的 Mn、La、Ce 金属氧化物的晶粒较小且分散性较好。在 15Ni/80Ti-20Zr 催化剂的谱图中, $2\theta=37.2^\circ$ 和 43.2° 处的衍射峰归属于 NiO 的特征峰 (PDF#01-073-1523), $2\theta=30.3^\circ$ 和 50.8° 处的衍射峰归属于 ZrO_2 的特征峰 (PDF#01-078-0047), $2\theta=27.4^\circ$ 和 36.1° , 41.2° 和 54.3° 处的衍射峰归属于 TiO_2 的特征峰 (PDF#01-072-1148), 说明 15Ni/80Ti-20Zr 催化剂中的 NiO、 ZrO_2 和 TiO_2 以聚集态晶相存在。添加助剂 Mn 的 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr 催化剂, 其 XRD 谱图中 TiO_2 和 NiO 的特征峰强度明显减弱, 且未能观察到 ZrO_2 的特征峰, 说明 Mn 的添加能够在一定程度上抑制催化剂高温烧结, 且抑制了 NiO、 ZrO_2 和 TiO_2 的晶粒的生长。进一步添加助剂 La 和 Ce 后, 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La 和 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce 催化剂谱图上的 TiO_2 衍射峰强度进一步降低, 较难观察到 NiO、 ZrO_2 的特征峰, 表明 La 和 Ce 助剂的添加, 进一步抑制活性 Ni 物种的生长和聚集, 促进活性 Ni 物种的分散。在图 2(b)中, 添加不同组合助剂的还原态催化剂的谱图与图 2(a)的变化规律相似, 说明催化剂经还原和甲烷化反应后, 催化剂中各组分的晶型结构和晶粒大小没有发生大的变化。

进一步通过 Scherrer 公式计算氧化态和还原态催化剂中的 Ni 物种晶粒尺寸, 结果分别如表 1 和 2 所示。由表 1 可以看出, 相对于 15Ni/80Ti-20Zr 催化剂, 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr 催化剂中 NiO 的平均粒径由 43.7 nm 减小为 36.2 nm。这是因为过渡金属 Mn 具有可调节的 d 电子结构的特性, 可以改善活性金属的分散性, 减小活性金属的粒径尺寸^[22]。当在 TiO_2 - ZrO_2 复合氧化物载体上添加助剂 La 后, 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La 催化剂中 NiO 的粒径进一步减小为 18.7 nm; 进一步添加助剂 Ce 后, 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce 催化剂中 NiO 的粒径进一步减小至 13.1 nm, 这一计算结果与图 2 (a) 中谱线中氧化态催化剂的 NiO

的特征峰逐渐减弱现象一致。由此说明 Mn、La 和 Ce 助剂的加入，对活性 Ni 物种进行了有效的隔离，从而抑制 Ni 颗粒的烧结并获得更小的 NiO 纳米颗粒。同样由表 2 所示还原态催化剂的 Ni 晶粒尺寸的计算结果可以看出，活性 Ni 物种晶粒尺寸变化规律与表 1 变化规律相似，随着助剂 Mn、La 和 Ce 的添加，活性 Ni 物种晶粒尺寸逐渐减小。结合图 1 显示的催化活性规律，说明活性 Ni 物种分散度越大、晶粒尺寸越小，催化剂的性能越好，进一步说明了活性金属的分散度、粒子尺寸与催化性能密切相关。

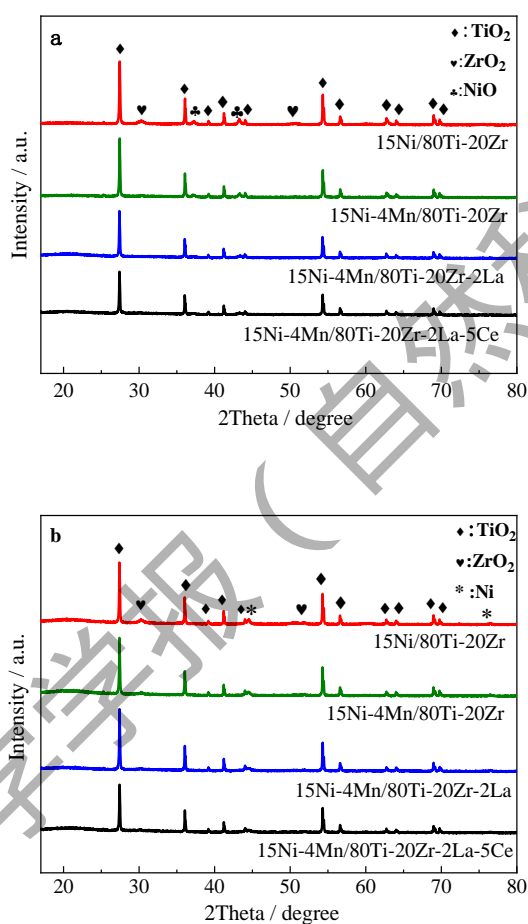


图 2 氧化态 (a) 和还原态 (b) 添加不同组合助剂的催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of catalysts in oxidation state (a) and reduction state (b) with different combinations of additives

表 1 氧化态/还原态添加不同组合助剂的催化剂中 NiO/Ni 物质的平均晶粒尺寸

Tab.1 The average grain size of NiO/Ni in the oxidation state/reduction state of catalysts with different combinations of promoters

| 催化剂 | NiO 粒径 / nm | Ni 粒径 / nm |
|------------------------------|-------------|------------|
| 15Ni / 80Ti-20Zr | 43.7 | 41.4 |
| 15Ni-4Mn / 80Ti-20Zr | 36.2 | 37.7 |
| 15Ni-4Mn / 80Ti-20Zr-2La | 18.7 | 18.5 |
| 15Ni-4Mn / 80Ti-20Zr-2La-5Ce | 13.1 | 11.3 |

2.3 H₂-TPR 分析

为了进一步探究添加不同组合助剂的催化剂还原状态以及金属与载体的相互作用，进行了 H₂-TPR 分析，表征结果见图 3。通常 NiO 在低温或高温下的还原程度取决于其尺寸大小和与载体的相互作用程度^[23]。与载体之间存在强相互作用的高度分散的 Ni 颗粒通常会在较高温度下被还原^[24]，低温还原峰对应 TiO₂ 表面游离 Ni 物种的还原^[25]。从图 3 可以看出，添加不同助剂的组合形式对催化剂中的 NiO 物种的还原性能产生相当明显的影响。15Ni/80Ti-20Zr 催化剂的谱图出现了两个明显的还原峰，对应的峰温分别为 437 和 518 °C，表明催化剂表面存在不同形态的 NiO。437 °C 附近还原峰归属于与载体有较弱的相互作用的 NiO 的还原。518 °C 附近的还原峰应归属于与载体有较强的相互作用的 NiO 物种的还原，也可能与 NiTiO₃ 有关，形成了难还原物种。在添加 Mn 助剂后，15Ni-4Mn/80Ti-20Zr 催化剂的谱图出现了 3 个还原峰，峰温分别是 285，414 和 503 °C，其中 285 °C 附近是新出现的小肩峰，可能是由于助剂氧化物还原产生的微弱信号^[26]。归属于与载体有较弱的相互作用 NiO 物种的还原峰的峰高降低且还原温度降低到 414 °C 附近，而归属于与载体有较强的相互作用 NiO 物种的还原峰高明显降低，还原峰前移到 503 °C 附近。继续添加助剂 La 和 Ce 后，归属于与载体有较弱的相互作用 NiO 物种的还原温度继续降低。

与 15Ni/80Ti-20Zr 催化剂相比，Mn 的引入减弱了金属-载体之间的相互作用力，使得 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr 催化剂中 NiO 更容易被还原。助剂 La 和 Ce 的加入使游离态的 NiO 物种增多，从而进一步提升了催化剂的还原性能。这可能是因为 La 和 Ce 作为稀土金属，其外围电子层排布的 d 电子轨道未充满，当活性 Ni 物种与载体发生相互作用后，La 和 Ce 充当电子给予体的作用，表面的电子可以转移到 Ni 表面来缓解活性 Ni 物种表面缺电子的情况。

此外，Mn、La 及 Ce 的添加使还原峰温向低温方向移动，说明更多的 NiO 物种在较低温度下即可被还原成活性 Ni 物种，较低的还原温度将有利于抑制 H₂ 还原形成的 Ni_x⁰ 晶体的聚集，有利于增加活性 Ni 物种的暴露面积，从而提高 CO₂ 甲烷化反应的活性。一般来说，催化剂还原后，Ni 活性位可以吸附 H₂ 并将其分解为 H 原子，这些 H 原子会发生移动并与氧化性物质发生反应。组合金属助剂的添加使得 H₂ 更易

被活化, NiO 更易被还原, 同时降低还原温度, 催化剂催化性能得到提高, 这与催化剂的甲烷化反应评价结果一致。

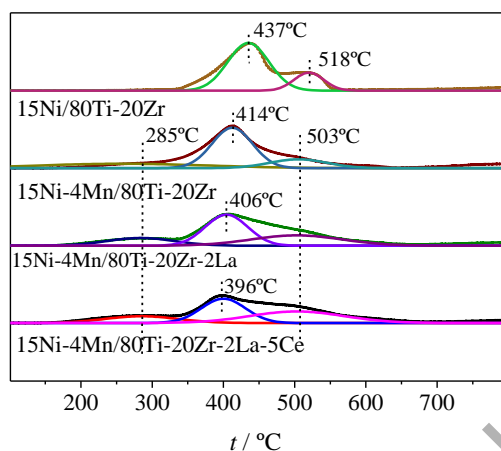


图 3 添加不同组合助剂的催化剂 H₂-TPR 曲线

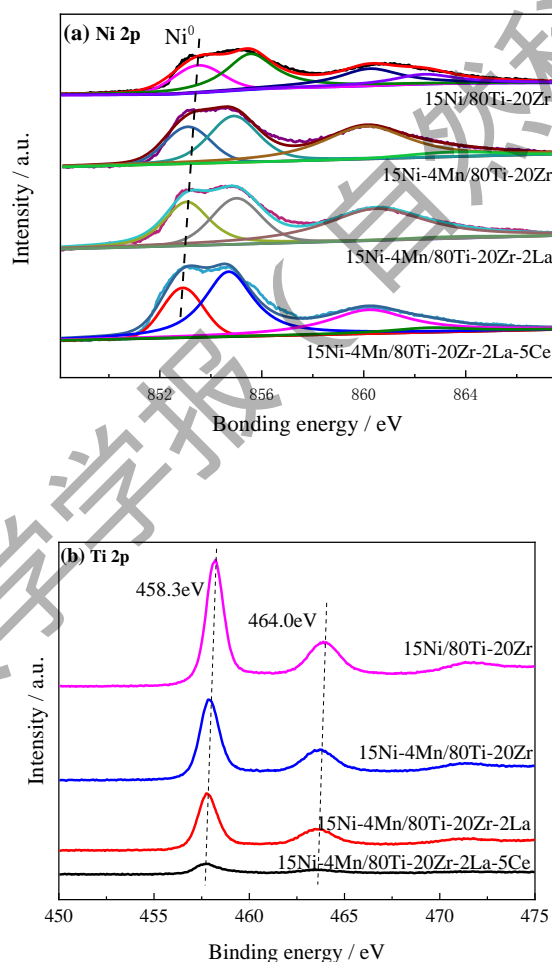
Fig. 3 H₂-TPR profiles of catalysts with different combinations of promoters

2.4 XPS 分析

为进一步分析不同组合助剂改性对催化剂表面元素化学状态的影响, 对还原态催化剂进行 XPS 表征, 结果如图 4 所示。图 4(a)为添加不同组合助剂的催化剂经 400 °C 还原 2 h 后 Ni 2p 的 XPS 谱图。由于键能的不同, 可以观察到 Ni⁰ 和 NiO 的 Ni 2p_{3/2} 结合能分别为 853.3, 855.5 和 861.3 eV 的卫星峰; 与 15Ni/80Ti-20Zr 相比, 金属助剂的引入使得 Ni⁰ 2p 峰的强度和峰面积均明显增强, 证明添加助剂的还原态催化剂表面上 Ni 物种的浓度增加。金属 Mn、La 和 Ce 的引入使 Ni 的分散度提高, 促进 Ni 物种更趋向于在催化剂表面富集, 这与 XRD 表征结果一致; 同时不同组合助剂的添加, 减少了活性 Ni 物种向载体相的扩散, 抑制难还原物质的生成, 提高 NiO 的可还原性, 与 H₂-TPR 表征结果相吻合。Ni⁰ 峰的结合能随着 Mn、La 和 Ce 的引入呈现逐渐降低的趋势, 说明载体对活性 Ni 物种相互作用降低, 使得 Ni 的电子云密度增加。Mn 的添加提高了表面 Ni 的浓度, 使得 Ni 组分电子云密度增大, 这可能因为 Mn 的添加增加了电子接受位的数量^[27], 从而提高催化剂催化性能。继续加入载体助剂 La 后, La₂O₃ 可以被还原为 La₂O_x (x<3), La₂O_x 充当电子给予体, 将部分电子转移到 Ni⁰ 的表面, 增加 Ni 的 d 电子密度^[28]。进一步加入载体助剂 Ce 后, 在氢溢流的作用下 CeO₂ 发生化合价的变化, 由 Ce⁴⁺变为 Ce³⁺, 形成了氧空位, 释放出自由电子, 使得更多电子云靠近 Ni 物种, 增强了 Ni-载体界面的上的 Ni 电子密度, 提供了更多的 Ni 活性位, 提高 CO₂ 的解离吸附能力, 进而提升了催化剂性能。

图 4 (b) 为添加不同组合助剂的还原态催化剂 Ti 2p 的 XPS 谱图, 其中 Ti 2p_{3/2} 和 Ti 2p_{1/2} 的结合能分别为 458.3 和 464.0 eV。可以看出, 随着助剂 Mn、La 和 Ce 的加入, 峰强度和峰面积均逐渐减小, 说明催

催化剂表面的 TiO_2 的含量减少，可能被分散的 Ni 所覆盖，这与图 2 的 XRD 表征结果一致。同时 Ti $2p_{3/2}$ 和 Ti $2p_{1/2}$ 峰的位置发生负位移，说明添加适宜的金属助剂能够改善载体与活性组分间的相互作用，有利于 Ni 在催化剂表面的分散或富聚。由图 4 (c) 可以观察到 15Ni/80Ti-20Zr 催化剂的结合能为 182.1 eV，当引入金属 Mn、La 和 Ce 后，Zr $3d_{5/2}$ 的结合能降低，低于标准 ZrO_2 中的 Zr $3d_{5/2}$ 结合能，说明 Zr $3d_{5/2}$ 电子云密度增大。这可能是由于 ZrO_2 中的氧空穴引起的^[29]。随着 Mn、La 和 Ce 的引入，锆离子由四价还原为三价过程中产生氧空穴，对 CO_2 的解离和吸附有促进作用，进而使催化剂性能得到提升。同样可以看到，当引入金属 Mn、La 和 Ce 后，Zr $3d_{5/2}$ 的峰强度和峰面积逐渐减小，进一步说明添加组合金属助剂后，有利于活性 Ni 物种在催化剂的表面分散。



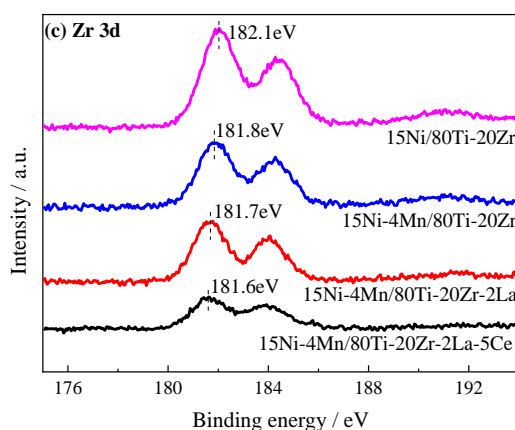


图4 添加不同组合助剂催化剂的 XPS 谱图

Fig. 4 XPS spectra of catalysts with different combinations of promoters

3 结论

以TiO₂-ZrO₂复合氧化物为载体,通过分步浸渍法添加了Mn、La和Ce的不同组合助剂,制备了15Ni/80Ti-20Zr、15Ni-4Mn/80Ti-20Zr、15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La和15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce催化剂,并应用于CO₂甲烷化反应中。由催化剂的评价结果可知,组合助剂的添加明显提升了催化剂的低温催化性能。其中以催化剂15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce催化效果最好,在还原温度400 °C、反应压力1 MPa、进料空速5000 h⁻¹,反应温度250~400 °C,进料气组成 V(H₂):V(CO₂):V(N₂)=30:5:65的条件下,CO₂转化率达到99%,CH₄选择性接近100%。结合XRD、H₂-TPR和XPS等表征结果可知,Mn、La和Ce的组合助剂添加,可以减小活性Ni物种的晶粒尺寸并降低Ni物种与TiO₂-ZrO₂复合氧化物载体的相互作用,从而改善表面的Ni物种分散性,有利于提高活性Ni物种的还原性能。因此,添加了Mn、La和Ce的组合助剂的催化剂具有较好的低温活性。这个研究结果对于CO₂的循环利用和减少碳排放措施具有重要参考价值。

参考文献

- [1] DELL'AMICO D B, CALDERAZZO F, LABELLA L, et al. Converting carbon dioxide into carbamate derivatives [J]. Chemical Reviews, 2003, 103(10): 3857-3898.
- [2] JIANG X, NIE X, GUO X, et al. Recent advances in carbon dioxide hydrogenation to methanol via heterogeneous catalysis[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7984-8034.
- [3] KIM A, DEBECKER D P, DEVRED F, et al. CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: on the effect of mixing anatase and rutile TiO₂ supports[J]. Applied Catalysis B:Environmental, 2018, 220: 615-625.

- [4] LI Y, CHAN S H, SUN Q. Heterogeneous catalytic conversion of CO₂: a comprehensive theoretical review[J]. *Nanoscale*, 2015, 7(19): 8663-8683.
- [5] SI B T T, CHOI H, OH S, et al. Influence of support acidity of Pt/Nb₂O₅ catalysts on selectivity of CO₂ hydrogenation[J]. *Catalysis Letters*, 2019, 149(10): 2823-2835.
- [6] KOTHANDARAMAN J, GOEPPERT A, CZAUN M, et al. Conversion of CO₂ from air into methanol using a polyamine and a homogeneous ruthenium catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(3): 778-781.
- [7] ZHANG T, LIU Q. Mesoporous cellular foam silica supported bimetallic LaNi_{1-x}Co_xO₃ catalyst for CO₂ methanation[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(7): 4417-4426.
- [8] VOGT C, GROENEVELD E, KAMSMA G, et al. Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 127-134.
- [9] KAWI S, ASHOK J, WAI M H. Nickel-based catalysts for high-temperature water gas shift reaction-methane suppression: a review[J]. *ChemCatChem*, 2018, 10(18):3927-3942.
- [10] SUN J, WANG Y, ZOU H, et al. Ni catalysts supported on nanosheet and nanoplate γ -Al₂O₃ for carbon dioxide methanation[J]. *Journal of Energy Chemistry*. 2019, 29: 3-7.
- [11] FRONTERA P, MACARIO A, Ferraro M, et al. Supported catalysts for CO₂ methanation: a review[J]. *Catalysts*, 2017, 7(12): 59.
- [12] WANG Y, XU Y, LIU Q, et al. Enhanced low - temperature activity for CO₂ methanation over NiMgAl/SiC composite catalysts[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2019, 94(12): 3780-3786.
- [13] VOGT C, GROENEVELD E, KAMSMA G, et al. Unravelling structure sensitivity in CO₂ hydrogenation over nickel[J]. *Nature Catalysis*, 2018, 1(2): 127-134.
- [14] ZHOU G, LIU H, CUI K, et al. Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: effects of support CeO₂ structure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(25): 16108-16117.
- [15] LIU J, LI C, WANG F, et al. Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst[J]. *Catalysis science & technology*, 2013, 3(10): 2627.
- [16] 李文, 殷元骐, 高润雄, 等. 单斜及四方晶相ZrO₂催化CO加氢反应性能的比较[J]. *分子催化*, 1999(3): 27-33.
- [17] BURGER T, KOSCHANY F, THOMYS O, et al. CO₂ methanation over Fe- and Mn-promoted co-precipitated Ni-Al catalysts: synthesis, characterization and catalysis study[J]. *Applied Catalysis A:General*, 2018, 558: 44-54.
- [18] ALDANA P A U, OCAMPO F, KOBL K, et al. Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy[J]. *Catalysis Today*, 2013, 215: 201-207.
- [19] BRANCO J B, BRITO P E, FERREIRA A C. Methanation of CO₂ over nickel-lanthanide bimetallic oxides supported on silica[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122465.

- [20] LIU Q, SUN J, FENG Q, et al. A La-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalyst with superior methanation performance for the production of synthetic natural gas[J]. *Catalysis Today*. 2020, 339:127-134.
- [21] 霍秀春. 钛锆复合氧化物为载体的镍基催化剂的CO&CO₂共甲烷化研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2020: 32-68.
- [22] SONG H, HU F, PENG Y, et al. Non-thermal plasma catalysis for chlorobenzene removal over CoMn/TiO₂ and CeMn/TiO₂: synergistic effect of chemical catalysis and dielectric constant[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347: 447-454.
- [23] JIA X, ZHANG X, RUI N, et al. Structural effect of Ni/ZrO₂ catalyst on CO₂ methanation with enhanced activity[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 159-169.
- [24] VITA A, ITALIANO C, PINO L, et al. Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO₂ methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 226: 384-395.
- [25] XIONG J, CHEN J, ZHANG J. Liquid-phase hydrogenation of o-chloronitrobenzene over supported nickel catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(3): 345-350.
- [26] ZHENG W, ZHANG J, GE Q, et al. Effects of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for the reaction of ammonia decomposition to hydrogen[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2008, 80(1-2): 98-105.
- [27] SHADRAVAN V, KENNEDY E, STOCKENHUBER M. An experimental investigation on the effects of adding a transition metal to Ni/Al₂O₃ for catalytic hydrogenation of CO and CO₂ in presence of light alkanes and alkenes[J]. *Catalysis Today*, 2018, 307: 277-285.
- [28] ZHANG T, LIU Q. Lanthanum-modified MCF-derived nickel phyllosilicate catalyst for enhanced CO₂ methanation: a comprehensive study[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(17): 19587-19600.
- [29] GAO J, JIA C, ZHANG M, et al. Effect of nickel nanoparticle size in Ni/ α -Al₂O₃ on CO methanation reaction for the production of synthetic natural gas[J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3(8): 2009-2015.

Effects of combined promoters on the performance of Ni-based catalysts in CO₂ methanation

LIU Xitong¹, LIU Wanzhou², WANG Weijie¹, WANG Luntao¹, HUO Xiuchun¹,

HU Xinrui, LIAN Yixin^{1*}

(1. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361102, China; 2. Ningxia Baofeng Energy Group Company Limited by Shares, Yinchuan 750000, China)

Abstract: Using TiO₂ and ZrO₂ composite oxide as a supporter, a hybrid method was used to prepare a Ni/TiO₂-ZrO₂ composite supporter catalyst, and several different combination promoters of Mn, La, and Ce were added with wet impregnation to prepare a series of catalysts. The modified catalyst was used in the CO₂ methanation reaction to investigate its catalytic performance. At the same time, the interaction between different metal promoters and active components was analyzed by means of characterization, and the influence of the introduction of different metal promoters on the dispersion of catalytic active components and catalytic performance was explored. The experimental results showed that the addition of different combination promoters of Mn, La, and Ce improved the catalytic activity of the catalyst at low temperatures. The study found that the performance of 15Ni-4Mn/80Ti-20Zr-2La-5Ce catalyst was the best, with a CO₂ conversion rate of 99% and a CH₄ selectivity close to 100% under a pressure of 1 MPa, a feed space velocity of 5 000 h⁻¹, a reaction temperature of 250-400 °C, and a feed gas composition of V(H₂):V(CO₂):V(N₂) = 30:5:65.

Keywords: nickel-based catalyst; CO₂ methanation; titanium-zirconium composite support; combination additives