

文章编号: 0253-2409(2013)08-0966-06

## Zr 改性 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂用于浆态相合成气的低温甲烷化

张俊峰<sup>1</sup>, 白云星<sup>1,2</sup>, 张清德<sup>1</sup>, 解红娟<sup>1</sup>, 谭猗生<sup>1</sup>, 韩怡卓<sup>1</sup>

(1. 中国科学院山西煤炭化学研究所 煤转化国家重点实验室, 山西 太原 030001; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 采用浆态床反应器, 在低温(300~330 ℃)下进行合成气的甲烷化反应。实验中通过共浸渍法(包括含浸-旋蒸法)制备了锆(Zr)修饰的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂, 并考察其与单一 NiO、未掺杂 Zr 的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的催化性能差异。研究表明, 载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入能够明显地提高 CO 的转化率和甲烷的选择性, 而 Zr 的掺杂会进一步提升催化剂的催化活性。在 325 ℃, 空速为 4 200 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup> 时, CO 的转化率可以达到 86.41%, 甲烷选择性为 90.53%。催化剂的表征结果表明, Zr 的添加促进了 Ni 在催化剂表面的分散, 减弱了活性 Ni 与载体的相互作用, 抑制了低甲烷化活性的 NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 的生成, 使得催化剂的反应性能得到较大提高。

**关键词:** 合成气; 甲烷化; 天然气; 浆态床; 低温

**中图分类号:** O643 **文献标识码:** A

### Low temperature methanation of syngas in a slurry reactor over Zr-doped Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

ZHANG Jun-feng<sup>1</sup>, BAI Yun-xing<sup>1,2</sup>, ZHANG Qing-de<sup>1</sup>, XIE Hong-juan<sup>1</sup>, TAN Yi-sheng<sup>1</sup>, HAN Yi-zhuo<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Zr-doped Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst was prepared by co-impregnation of Ni and Zr on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; over it, the methanation of syngas at low temperature (300~330 ℃) in a slurry reactor was investigated. Compared with single NiO and Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the catalytic performance of the Zr-doped Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is greatly improved. Under optimized condition, a high CO conversion of 86.41% and a selectivity of 90.53% to CH<sub>4</sub> are achieved at a GHSV of 4 200 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>. XRD, TEM and H<sub>2</sub>-TPR results suggest that the doping of Zr promotes dispersion of Ni on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, weakens the interaction between Ni and the support and suppresses the formation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel with low methanation activity; all these may contribute to the excellent performance of the Zr-doped Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in syngas methanation.

**Key words:** syngas; methanation; natural gas; slurry reactor; low temperature

天然气(主要成分为 CH<sub>4</sub>)是一种清洁、高热值、安全的能源产品,其生产和利用越来越受到人们的青睐。“富煤、贫油、少气”是中国当前能源结构的特点<sup>[1]</sup>,因此,大力发展以煤基合成气和焦炉煤气为原料生产天然气的技术(SNG),对于缓解中国天然气能源供需矛盾,调整能源结构具有很重要的意义。合成气甲烷化是一个强放热反应,在传统的固定床反应器中,反应过程中放出大量的热如不能及时转移会造成催化剂床层局部温度过高,催化剂发生烧结现象,从而引起催化剂的快速失活,不利于长周期的工业运转<sup>[2]</sup>。研究者相继开发了列管式固定床反应器、循环流化床反应器、固定流化床反应器和浆态床反应器。其中,浆态床反应器对于合

成气甲烷化表现出更大的优势。在浆态床反应器中,由于催化剂悬浮于惰性的液体介质形成浆态液体,在反应过程中可以快速将反应生成的热转移,换热效率高,床层温度分布均匀<sup>[3]</sup>。因此,在浆态床反应器中进行甲烷化,可在高转化率下操作,同时,可以避免催化剂的过热失活。然而使用该反应器由于受到浆态介质操作温度的限制,需要在较低的反应温度下进行。传统的镍(Ni)基催化剂尽管在高温下显示了很高的活性<sup>[4~7]</sup>,然而在较低的温度下,CO的转化率和CH<sub>4</sub>的选择性均较低,需添加适量的金属助剂(如Fe、Co等)改进,有关这方面已有较多的文献报道<sup>[8~16]</sup>。低温活性较高的金属氧化物以铈(Ce)、锆(Zr)等稀土元素最为普遍<sup>[17~21]</sup>,这

收稿日期: 2013-05-31; 修回日期: 2013-06-17。

基金项目: 国际合作项目-荷兰壳牌公司合作项目。

联系作者: 韩怡卓, Tel: 0351-4049747, E-mail: hanyz@sxicc.ac.cn; 谭猗生, Tel: 0351-4044287, E-mail: tan@sxicc.ac.cn。

主要是由于它们不仅能够提高活性金属的分散度,提高催化剂的抗烧结性能,而且也能调节活性组分 Ni 与载体的相互作用,此类催化剂在其他的化学反应中被广泛应用<sup>[22,23]</sup>。因此,本工作采用共浸渍法制备了 Zr 修饰的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂,并在浆态床反应器上考察了其甲烷化催化性能,对反应参数进行了优化,同时对催化剂进行了表征,研究了催化剂结构形貌与催化反应性能的关系。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

工业级的氧化铝( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)经破碎,研磨至 250 目,在 500 °C 下焙烧 4 h,备用。按照计算好的 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O(国药集团化学品公司)比例加入到 25 mL 水中溶解,30 g 焙烧过的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(等体积浸渍法)加入到 Ni、Zr 的硝酸盐溶液中,制得 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂。更高 Ni 载量的催化剂则采用先浸渍后旋转蒸发的方法(简称为含浸-旋蒸法)制备(如 25% Ni、35% Ni),其中,负载量以活性组分或助剂占载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的质量分数计算。制备好的样品在马弗炉中于 550 °C 下焙烧 3 h。

NiO 纳米颗粒主要采用沉淀法制备<sup>[6]</sup>,具体为,称取一定量的醋酸镍溶解于 150 mL 乙二醇,在油浴中升至 120 °C,恒温 30 min,在强烈搅拌下滴加 0.2 mol/L Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液,母液老化 1 h,抽滤、并用蒸馏水、乙醇多次洗涤,滤饼在 100 °C 烘干,在 550 °C 下焙烧 4 h,即得 NiO 纳米颗粒。

### 1.2 催化剂的活性评价

催化剂评价在加压的连续流动浆态床搅拌釜反应器上进行,液体石蜡为浆态介质。反应器容量为 500 mL。催化剂经压片,破碎为 20~40 目的颗粒后,置于水平的管式石英管中,在 450 °C 下,纯 H<sub>2</sub> 流中(20 mL/min)还原 4 h,冷却至室温。然后还原的

催化剂在石蜡保护下研磨至 200 目以下后转移至浆态床反应器中。在氩气(Ar)保护下升温至反应温度(300~330 °C),然后切换成原料气(CO:H<sub>2</sub>=1:3),进行反应,搅拌转速控制在 1 000 r/min。尾气分别用 FID 和 TCD 检测器的气相色谱在线分析,并根据以下公式计算 CO 的转化率( $x_{CO}$ )和产物的选择性( $s_i$ )。

$$x_{CO} = \frac{(N_{CO,in} - N_{CO,out})}{N_{CO,in}} \times 100\% \quad (1)$$

$$s_i = \frac{N_{i,out}}{\sum N_{i,out}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $N_{CO,in}$ 为原料气中 CO 的摩尔数; $N_{CO,out}$ 为尾气中 CO 的摩尔数; $N_{i,out}$ 为尾气中产物  $i$  的摩尔数;

### 1.3 催化剂的表征

XRD 在德国 Bruker 公司 D8 Advance 型 X 射线衍射仪上测试,Cu K $\alpha$  为射线源,管电压 40 kV,管电流 40 mA。催化剂的形貌在 JEM-1010 型透射电子显微镜(TEM)下观察。在 Tristar 3000 自动吸附仪上使用低温液氮(77K)测定催化剂的比表面积、孔体积和孔径,催化剂在 300 °C 下脱气预处理。实验中采用 H<sub>2</sub>-TPR 技术测试 Ni 物种在催化剂表面的分散度(Ar 为载气,流量为 40 mL/min)。0.1 g 的样品在 450 °C 下脱水处理,降至 50 °C,然后切换为 H<sub>2</sub>/Ar 混合气(5% H<sub>2</sub>)(体积比),以 10 °C/min 的速率升温至 800 °C,TCD 检测器记录其出峰情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同类型催化剂的活性评价

实验制备了单一组分(NiO)和负载型(含 Zr 修饰)的 Ni 基催化剂,并对其甲烷化活性进行了评价,实验结果见表 1。

表 1 不同催化剂的反应性能

Table 1 Catalytic performance on NiO, 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectively

Catalyst	Conversion of CO $x$ /%	Selectivity $s_{C-mol}$ /%			
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>
NiO	66.98	71.97	23.51	3.18	0.52
15% Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88.99	84.62	13.96	0.88	0.13
15% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95.20	86.28	12.20	1.20	0.24

GHSV=2 100 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, temperature=325 °C, pressure=2.0 MPa, time on stream = 8 h

由表 1 可知,单一的 NiO 催化剂的活性较低,在 GHSV=2 100 mL·g<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>, $t$ =325 °C, $p$ =2.0 MPa

时,CO 的转化率为 66.98%,对应甲烷的选择性为 71.97%。随着载体  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的引入,CO 的转化率

和甲烷的选择性得到明显提高,  $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$  的选择性明显的下降。而 Zr 的添加能够进一步提高催化剂的活性, 同样的反应条件下, CO 的转化率高达 95.20%, 甲烷的选择性为 86.28%。

## 2.2 空速对催化活性的影响

实验以 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP) 为催化剂, 考察空速对其甲烷化反应的影响。表 2 为不同空速

表 2 不同空速下催化剂 15%Ni3%Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP) 的甲烷化活性

Table 2 Effect of GHSV on methanation performance over 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP)

GHSV/( $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ )	Conversion of CO $x$ /%	Selectivity of $s_{\text{C-mol}}/\%$					
		$\text{CH}_4$	$\text{CO}_2$	$\text{C}_2$	$\text{C}_3$	$\text{C}_4$	$\text{C}_{4+}$
1 680	96.05	87.19	11.35	1.17	0.14	0.13	0.03
2 100	95.20	86.28	12.20	1.20	0.24	0.07	0.00
2 800	92.67	85.19	11.87	1.98	0.61	0.15	0.21
4 200	87.90	87.72	10.05	1.58	0.46	0.12	0.07

temperature = 325  $^\circ\text{C}$ , pressure = 2.0 MPa, time on stream = 8 h

## 2.3 反应压力和反应温度对催化活性的影响

为了进一步了解反应操作参数对甲烷化反应性能的影响, 作者以 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP) 为催化剂, 在空速为 4 200  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ , 325  $^\circ\text{C}$  下考察了催化剂的活性, 具体见图 1。

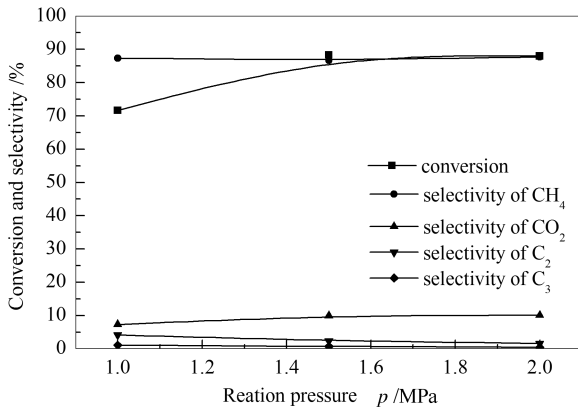


图 1 不同压力下催化剂 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP) 的甲烷化活性

Figure 1 Effect of reaction pressure on methanation performance over 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP)

GHSV = 4 200  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  
temperature = 325  $^\circ\text{C}$ , time on stream = 8 h

由图 1 可知, 反应操作压力在 1.0 ~ 2.0 MPa, CO 的转化率从 1.0 MPa 时的 71.6% 上升到 1.5 MPa 时的 88.24%, 而后随着压力增加, 转化率趋于不变。 $\text{CH}_4$  的选择性在所选的压力下几乎保持不变; 另一方面, 随着压力的升高,  $\text{CO}_2$  的选择性有略微的增加, 表明随着压力的增加 WGS 反应得到加强, 而  $\text{C}_2$ 、 $\text{C}_3$  等副产物会有下降。基于以上结

果, 作者选取在 1.5 MPa 压力下, 考察了不同反应温度下催化剂的甲烷化活性, 结果见图 2。由图 2 可知, 温度对 CO 的转化率有明显的影响, 随着温度的升高, CO 转化率从 315  $^\circ\text{C}$  时的 62% 左右上升到 325  $^\circ\text{C}$  时的 88%, 而后略有下降, 而  $\text{CH}_4$  的选择性在低于 325  $^\circ\text{C}$  之前基本保持不变 (约 85%)。随着温度进一步升高, 其选择性有所下降, 这主要是 WGS 反应得到加强所致, 这个可从图 2 中此时  $\text{CO}_2$  的选择性增加, 而其他低碳烃选择性下降的得以印证。

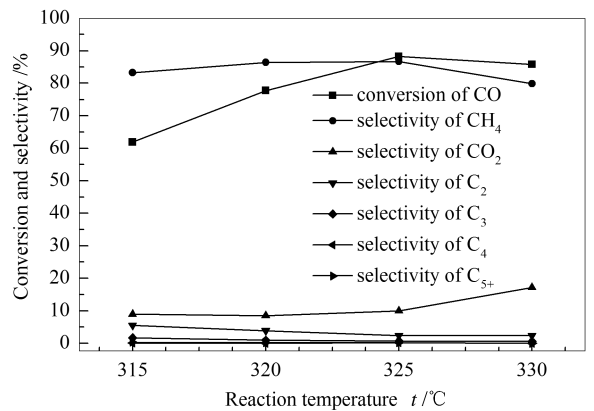


图 2 不同温度下催化剂 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP) 的甲烷化活性

Figure 2 Effect of reaction temperature on methanation performance over 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (IP)

GHSV = 4 200  $\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ,  
pressure = 1.5 MPa, time on stream = 8 h

在催化剂表面, 活性位数量的多少和活性组分的分散状态对催化剂的催化性能有着较大的影响。

对于 Ni 基催化剂的甲烷化反应来说,更小的 Ni 颗粒和高的分散度有利于提高反应性能。在本实验中,考察不同 Ni 载量的催化剂催化活性,结果见表 3。从三种不同 Ni 载量的催化剂的评价结果可以看出,随着载量的增加(15% ~ 35%),CO 的转化率有略微的下降。一般来说,活性组分 Ni 在载体表面的尺寸直接影响着其甲烷化活性。随着载量增加,活性中心数量会增加,有利于提高催化剂的甲烷化活性,但载量增加也会使表面的 NiO 粒子粒径增加,而较大尺寸的 NiO 颗粒不利于甲烷化反应。因而从整体趋势上看,活性随 Ni 含量的增加呈现略微

减小的趋势。然而从选择性来看,25% 的 Ni 载量下甲烷的选择性达到最大值 90.53%,而 CO<sub>2</sub> 的选择性有下降的趋势,这表明 Ni 载量的提高有利于抑制 WGS 反应。C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub> 选择性随着载量的增加而逐步增加。以上结果表明,25% 的 Ni 载量为甲烷化反应的最佳载量。前人的研究也表明<sup>[25]</sup>,当 Ni 在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面的负载量在 20% ~ 25%,Ni 以单层分散的状态存在于催化剂的表面,此时催化剂具有最大的效率,进一步增加载量对提高催化剂的性能效果不明显。

表 3 不同 Ni 负载量下催化剂的催化活性

Table 3 Effect of loading of Ni on catalytic performance

Catalyst	15% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
Conversion of CO $x$ /%	88.24	86.41	84.80	
	CH <sub>4</sub>	86.64	90.53	86.85
Selectivity	CO <sub>2</sub>	9.93	5.64	7.17
$s_{C-mol}$ /%	C <sub>2</sub>	2.38	2.94	4.32
	C <sub>3</sub>	0.72	0.65	1.16

temperature = 325 °C, pressure = 1.5 MPa, time on stream = 8 h

## 2.4 催化剂的表征

首先对所制备的催化剂进行 BET 测试。通过测试,单一的  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 比表面积为 143 m<sup>2</sup>/g, 25% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂的 BET 比表面积为 108 m<sup>2</sup>/g,在  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上引入 Ni、Zr 能引起载体比表面积一定程度的损失,可能对活性组分及助剂的分散产生影响。一般认为,大的比表面积有利于提高催化剂的催化性能,然而对于 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的

甲烷化反应来说,Guo 等<sup>[26]</sup>发现,催化剂的比表面积与其催化活性并没有直接的关系,比表面积不是引起催化剂催化活性优劣的主要因素。

实验中还采用 TEM 对催化剂的形貌进行了表征,具体见图 3。由图 3 可知,合成的 NiO 纳米粒子粒径均一,平均粒径约为 50 nm,当引入  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时,可得到粒径较小的 NiO 纳米粒子。Zr 的引入会提高 Ni 的分散度,得到更均一的纳米颗粒催化剂。

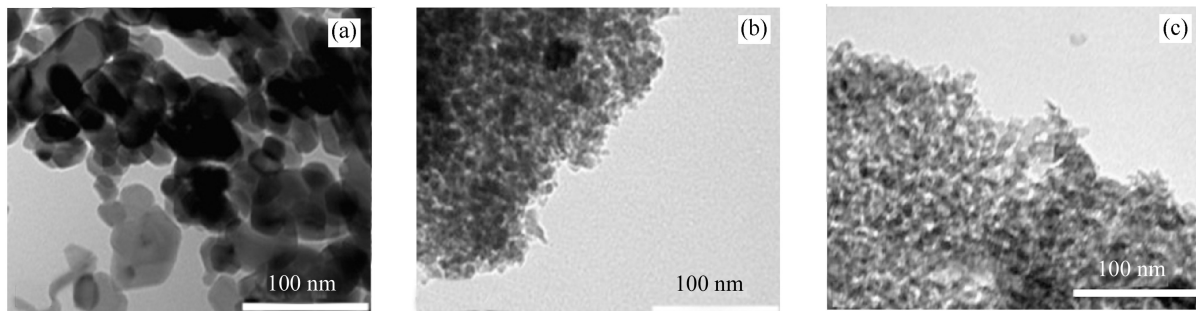


图 3 不同催化剂的 TEM 照片

Figure 3 TEM images of as-prepared catalysts

(a): NiO; (b): 15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; (c): 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

图 4 为催化剂的 XRD 衍射谱图。由图 4 可知,与单一的 NiO 相比,在负载型的催化剂(15% Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 15% Ni3% Zr/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)上,NiO 的衍射峰强度明显减弱。特别是掺杂 Zr 组分后,NiO 的衍射

峰强度进一步下降,表明  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 能使 Ni 以较小的颗粒分散在其表面,而 Zr 的添加会使这种分散得到进一步的提高<sup>[20]</sup>。这正好与前边 Zr 修饰的 Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂显示了高的反应活性相对应,表明分

散在催化剂表面尺寸更小的 Ni 纳米粒子有利于合成气的甲烷化;另一方面,在制备的催化剂上,未能观察到  $ZrO_2$  的衍射峰,表明  $ZrO_2$  能够高度的分散到催化剂的表面。由于  $\gamma-Al_2O_3$  与  $NiAl_2O_4$  衍射峰重叠,通过 XRD 谱图难以判断催化剂表面尖晶石的生成情况。

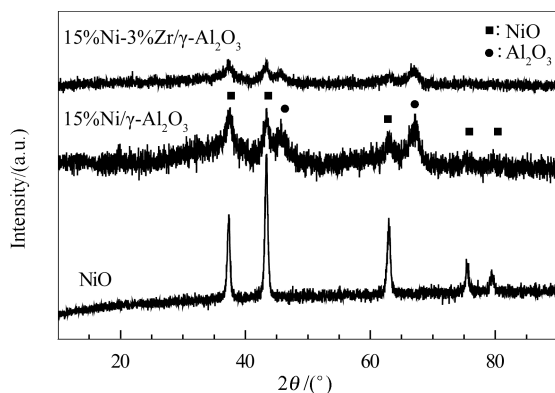


图4 合成催化剂的 XRD 谱图

Figure 4 XRD of as-prepared catalysts NiO and supported NiO

TEM 与 XRD 结果已经表明,催化剂的反应活性与 Ni 在载体表面的分散有很重要的关系,然而催化剂表面 Ni 的还原性也对催化活性有着较大的影响<sup>[12]</sup>。图 5 为实验所用催化剂的  $H_2$ -TPR 谱图。由图 5 可知,单一的 NiO 仅在约 400 °C 处有一个还原峰,但引入载体  $\gamma-Al_2O_3$  后,400 °C 处的还原峰有明显的减弱,同时在约 568 °C 时出现了一个较大的还原峰,此还原峰是由于 Ni 与载体的相互作用所致<sup>[25]</sup>, Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  和 Ni-Zr/ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂均在 400 °C 处出现还原峰,表明负载型催化剂的表面仍有一定量的孤立 NiO 存在,它们未与载体发生相互作用,这可能是由于催化剂制备过程中,浸渍不均匀所致;另一方面,Zr 的添加会减弱 568 °C 处的高温还原峰,表明 Zr 的添加可减弱部分 Ni 物种与载体

的相互作用,一些文献也报道过相似的结果。结合催化剂的反应性能可以推断,Zr 的添加除了能够提高 Ni 的分散度外,还可以减弱 Ni 活性组分与载体的相互作用,抑制  $NiAl_2O_4$  尖晶石的形成,导致表面形成更多可还原 Ni 物种,从而提高了催化剂的催化活性。

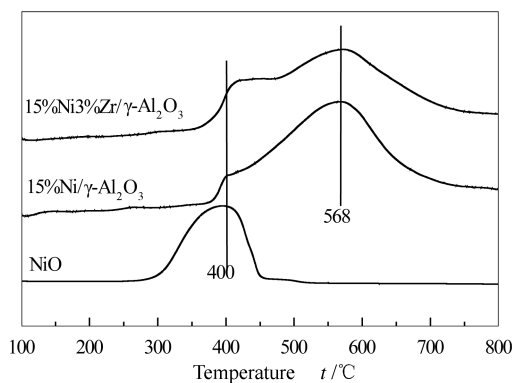


图5 合成催化剂的  $H_2$ -TPR 谱图

Figure 5  $H_2$ -TPR curves of as-prepared catalysts

### 3 结论

通过对单一组分 NiO 及负载型 Ni (Zr)/ $\gamma-Al_2O_3$  催化剂的催化活性考察可知,载体  $\gamma-Al_2O_3$  和助剂 Zr 的引入能够明显提高催化剂的 CO 转化率和甲烷选择性。通过优化实验操作参数(如压力、温度、载量空速等)发现,在反应温度为 325 °C,反应压力为 1.5 MPa,空速为 4 200  $mL \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$  时,CO 的转化率可以达到 86.41%,对应甲烷选择性为 90.53%。

催化剂的表征结果显示,浸渍法制备的 Ni/ $\gamma-Al_2O_3$  和 Ni-Zr/ $\gamma-Al_2O_3$  能够极大地促进小颗粒的 NiO 物种生成,而 Zr 的添加不仅有利于提高 Ni 在载体表面的分散度,而且还能减弱活性组分 Ni 与载体  $\gamma-Al_2O_3$  的相互作用,促进更多可还原 Ni 的生成,从而对甲烷化活性起到促进作用。

### 参考文献

- [1] 胡大成,高加俭,贾春苗,平原,贾丽华,王莹利,许光文,古芳娜,苏发兵. 甲烷化催化剂及反应机理的研究进展[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 880-893.  
(HU Da-cheng, GAO Jia-jian, JIA Chun-miao, PING Yuan, JIA Li-hua, WANG Ying-li, XU Guang-wen, GU Fang-na, SU Fa-bing. Research advances in methanation catalysts and their catalytic mechanisms[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 880-893.)
- [2] PAN Z Y, DONG M H, MENG X K, ZHANG X X, MU X H, ZONG B N. Integration of magnetically stabilized bed and amorphous nickel alloy catalyst for CO methanation[J]. Chem Eng Sci, 2007, 62(10): 2712-2717.
- [3] 谭猗生. 浆态床二甲醚合成催化剂制备化学的研究[D]. 太原: 中国科学院山西煤炭化学研究所, 2006.  
(TAN Yi-sheng. Study on the preparation chemistry of composite catalyst for slurry phase dimethyl ether synthesis[D]. Taiyuan: Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Science, 2006.)
- [4] ZHAO A M, YING W Y, ZHANG H T, MA H F, FANG D Y. Ni- $Al_2O_3$  catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation[J]. Catal Comm, 2012, 17: 34-38.
- [5] 谭静,王乃继,肖翠微,周建明,李婷,宋春燕. 煤制天然气镍基催化剂的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2011, 17(2): 43-45.

- ( TAN Jing, WANG Nai-ji, XIAO Cui-wei, ZHOU Jian-ming, LI Ting, SONG Chun-yan. Regression analysis of coal calorific value in Rujigou coalmine[J]. Clean Coal Technology, 2011, **17**(2): 43-45. )
- [6] 马胜利, 谭猗生, 张清德, 韩怡卓.  $\alpha$ -Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂催化一氧化碳甲烷化反应的研究[J]. 天然气化工, 2009, **34**(6): 1-3.  
( MA Sheng-li, TAN Yi-sheng, ZHANG Qing-de, HAN Yi-zhuo. Study on  $\alpha$ -Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation of carbon monoxide[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2009, **34**(6): 1-3. )
- [7] KOBAYASHI Y, HORIGUCHI J, KOBAYASHI S, YAMAZAKI Y, OMATA K, NAGAO D, KONNO M, YAMADA M. Effect of NiO content in mesoporous NiO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for high pressure partial oxidation of methane to syngas[J]. Appl Catal A: Gen, 2011, **395**(1): 129-137.
- [8] 詹吉山, 郭翠琴, 张俊涛, 张金利. TiO<sub>2</sub> 对 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂 CO 甲烷化性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2012, **40**(5): 589-593.  
( ZHAN Ji-shan, GUO Cui-li, ZHANG Jun-tao, ZHANG Jin-li. Effects of TiO<sub>2</sub> promoter on the catalytic performance of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in CO methanation[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2012, **40**(5): 589-593. )
- [9] 王宁. 焙烧温度对 Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂一氧化碳甲烷化性能的影响[J]. 科技情报开发与经济, 2010, **20**(18): 158-160.  
( WANG Ning. Discussion on the influences of the calcination temperature on CO methanation performance of Ni-Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Sci-Tech Information Development & Economy, 2010, **20**(18): 158-160. )
- [10] MA S L, TAN Y S, HAN Y Z. Water-gas shift coupling with methanation over MO<sub>x</sub> modified nanorod-NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts[J]. J Ind Eng Chem, 2011, **17**(4): 723-726.
- [11] CHENG Z X, WU Q L, LI J L, ZHU Q M. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Catal Today, 1996, **30**(1): 147-155.
- [12] LIU Q H, DONG X F, LIN W M. Highly selective CO methanation over amorphous Ni-Ru-/ZrO<sub>2</sub> catalyst[J]. Chin Chem Lett, 2009, **20**(8): 889-892.
- [13] CHEN A H, MIYAO T, HIGASHIYAMA K, YAMASHITA H. high catalytic performance of ruthenium-doped mesoporous nickel-aluminum oxides for selective CO methanation[J]. Angew Chem, 2010, **122**(51): 10091-10094.
- [14] ZHAO A M, YING W Y, ZHANG H T, MA H F, FANG D Y. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for syngas methanation: Effect of Mn promoter[J]. J Nat Gas Chem, 2012, **21**(2): 170-177.
- [15] 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): 42-52.
- [16] TAKENAKA S, SHIMIZU T, OTSUKA K. Complete removal of carbon monoxide in hydrogen-rich gas stream through methanation over supported metal catalysts[J]. Int J Hydrogen Energy, 2004, **29**(10): 1065-1073.
- [17] 莫欣满, 董新法, 刘其海, 林维明. 纳米 ZrO<sub>2</sub> 负载 Ni 催化剂催化 CO 选择性甲烷化[J]. 石油化工, 2009, **37**(7): 656-661.  
( MO Xin-man, DONG Xin-fa, LIU Qi-hai, LIN Wei-ming. Selectivity methanation of CO over Ni-based catalysts supported on Nano-ZrO<sub>2</sub> [J]. Petrochemical Technology, 2009, **37**(7): 656-661. )
- [18] DA SILVA D C D, LETICHEVSKY S, BORGES L E P, APPEL L G. The Ni/ZrO<sub>2</sub> catalyst and the methanation of CO and CO<sub>2</sub>[J]. Int J Hydrogen Energy, 2012, **37**(11): 8923-8928.
- [19] SENANAYAKE S D, EVANS J, AGNOLI S, BARRIO L, CHEN T L, HRBEK J, RODRIGUEZ J A. Water-gas shift and CO methanation reactions over Ni-CeO<sub>2</sub>(111) catalysts[J]. Top Catal, 2011, **54**(1): 34-41.
- [20] WANG Y Z, WU R F, ZHAO Y X. Effect of ZrO<sub>2</sub> promoter on structure and catalytic activity of the Ni/SiO<sub>2</sub> catalyst for CO methanation in hydrogen-rich gases[J]. Catal Today, 2010, **158**(3): 470-474.
- [21] XAVIER K, SREEKALA R, RASHID K, YUSUFF K, SEN B. Doping effects of cerium oxide on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for methanation[J]. Catal Today, 1999, **49**(1): 17-21.
- [22] WANG S, MAO D S, GUO X M, WU G S, LU G Z. Dimethyl ether synthesis via CO<sub>2</sub> hydrogenation over CuO-TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>/HZSM-5 bifunctional catalysts[J]. Catal Comm, 2009, **10**(10): 1367-1370.
- [23] LIU Y Y, MURATA K, INABA M, TAKAHARA I, OKABE K. Synthesis of ethanol from syngas over RhCe<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> catalysts[J]. Catal Today, 2011, **164**(1): 308-314.
- [24] LIANG H, YUAN H G, WEI F, ZHANG X W, LIU Y. Zirconia modified monolithic macroporous Pt/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst used for water-gas shift reaction[J]. J Rare Earths, 2011, **29**(8): 753-757.
- [25] HU D C, GAO J J, PING Y, JIA L H, GUNAWAN P, ZHONG Z Y, XU G W, GU F N, SU F B. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for synthetic natural gas production[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, **51**(13): 4875-4886.
- [26] GUO J J, LOU H, ZHAO H, CHAI D F, ZHENG X M. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels[J]. Appl Catal A: Gen, 2004, **273**(1): 75-82.