

助剂对 Ni 基催化剂结构及甲烷化性能的影响

崔晓曦^{1,2} 孟凡会¹ 何 忠¹ 李 忠^{*,1} 郑华艳¹

(¹ 太原理工大学煤化工研究所, 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

(² 赛鼎工程有限公司, 太原 030032)

摘要: 本文采用等体积浸渍制备了掺杂不同金属助剂改性的 Ni 基催化剂, 考察了其催化浆态床 CO 甲烷化的性能。通过 XRD、H₂-TPR、HR-TEM 等表征对催化剂进行了分析, 结果表明, 掺杂 Zr、Co、Ce、Zn、La 助剂促进了 Ni 物种在载体表面的分散, 减小了 Ni 的晶粒尺寸, 降低了催化剂的还原温度; 掺杂 Mg 助剂则导致催化剂的还原温度升高。浆态床活性评价结果表明, 掺杂 Zr、Co、Ce、Zn、La 助剂提高了催化剂的甲烷化性能, 其中以 La 助剂的效果最明显, 通过对 La 负载量进一步优化后发现, 当 La 负载量为 8% 时, 催化剂的甲烷化催化性能最优, CO 转化率、CH₄ 选择性和时空收率分别达到 96.3%、87.1% 和 179.6 g·kg⁻¹·h⁻¹; 掺杂 Mg 助剂则降低了催化剂的甲烷化活性。

关键字: 浆态床反应器; CO 甲烷化; Ni 基催化剂; 金属助剂

中图分类号: O614; O643.3

文献标志码: A

文章编号: 1001-4861(2013)02-0277-07

DOI: 10.11862/CJIC.2014.021

Effects of Additives on Structure and Methanation Performance of Ni-Based Catalysts

CUI Xiao-Xi^{1,2} MENG Fan-Hui¹ HE Zhong¹ LI Zhong^{*,1} Zheng Hua-Yan¹

(¹Key Laboratory of Coal Science and Technology of Ministry of Education and Shanxi Province,

Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(²Sedin Engineering Company Limited, Taiyuan 030032, China)

Abstract: Nickel-based catalysts were prepared with different metal promoters by incipient impregnation method, and the catalytic performance of CO methanation were studied in slurry-bed reactor. XRD, H₂-TPR, and HR-TEM were used to characterize the catalysts, the results show that additives of Zr, Co, Ce, Zn, La improved the dispersion of Nickel species on support, and decreased the particle size of Ni and reduced the reduction temperature of catalyst, while the additive of Mg increased the reduction temperature. The catalytic results show that additives of Zr, Co, Ce, Zn, La improved the catalytic performance of CO methanation in slurry-bed reactor, especially the catalyst with La additive. Further investigation shows that when the loading of La reached 8%, the catalyst exhibited the best catalytic performance, with the conversion of CO of 96.3%, the selectivity and space-time yield (STY) of CH₄ of 87.1% and 179.6 g·kg⁻¹·h⁻¹, respectively. While the catalyst doped with Mg additive decreased the catalytic performance.

Key words: slurry-bed reactor; CO methanation; nickel-based catalyst; metal additives

煤气化制天然气是煤炭清洁高效利用的重要发展方向之一, 其中甲烷化技术是核心技术^[1-2]。目前, 甲烷化技术需要解决的关键问题是甲烷化反应器和催化剂。热力学研究^[3-4]表明, CO 甲烷化反应属强放

热反应, 反应热的传递与转移是工业固定床甲烷化发展的一个难题。浆态床反应器以液体石蜡为惰性载体, 可及时移出反应热, 有利于强放热反应的工业应用^[5-7]。

收稿日期: 2013-05-04。收修改稿日期: 2013-07-26。

国家“973”计划(No.2012CB723105)、山西省青年基金(No.2013021007-4)和太原理工大学校青年基金(No.2012L040)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: lizhong@tyut.edu.cn; Tel./Fax: 0351-6018526

固定床甲烷化催化剂的研究较多,其中 Ni 基催化剂因具有较高的活性与选择性,且价格低廉,成为甲烷化催化剂的研究重点^[8-11],采用的制备方法是将活性组分 Ni 浸渍负载在载体 Al_2O_3 上^[2,12-13]。Ni 基催化剂中活性组分 Ni 的晶粒大小和增长速率是影响甲烷化催化性能的重要因素,为了改善其甲烷化性能,人们尝试加入多种助剂,如 Zr、Co、Fe、Ce、Mg、La 等以提高其催化性能^[8,14-16]。Wang 等^[17]通过浸渍法掺杂 ZrO_2 助剂制备的 Ni 基催化剂,提高了 Ni 物种的分散度,减小了 Ni 晶粒大小,进而提高了甲烷化活性。Tian 等^[18]研究发现,Ni、Fe 之间产生的相互作用可使 Ni-Fe/ Al_2O_3 催化剂形成 Ni-Fe 合金,从而促进固定床 CO 甲烷化反应的进行。Liu 等^[19]发现 CeO_2 可降低 Ni- $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的还原温度,提高 CO_2 甲烷化活性。Zhi 等^[20]研究发现, La_2O_3 可有效阻止 NiO 晶粒长大,促进 NiO 在载体 SiC 上的分散,提高 CO_2 甲烷化的活性和稳定性。

目前,仅见以 SiO_2 为载体制备的 Ni 基催化剂在浆态床甲烷化反应中的研究^[5]。本文以 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体制备负载型 Ni 基催化剂,并在制备过程中加入 Mg、Zr、Co、Ce、Zn、La 等常见助剂,结合催化剂的 XRD、 H_2 -TPR、TEM 等表征及浆态床甲烷化活性评价,研究了不同助剂对 Ni 基催化剂结构及甲烷化催化性能的影响,筛选出了对甲烷化催化性能具有明显促进作用的 La 助剂,并优化了 La 助剂的负载量。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

采用等体积浸渍法将一定量的硝酸镍和可溶性硝酸盐助剂共浸渍到载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (山东铝业,比表面积 $191\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) 上,连续搅拌 24 h 后于 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下过夜干燥后经 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 4 h、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 还原 6 h 制得 Ni 基催化剂,标记为 $12\text{Ni}_x\text{M}/\text{Al}$ 催化剂,其中 Ni 的负载量为 12% (质量分数), x 代表金属助剂 M 的负载量 (质量分数),Al 代表载体 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 采用日本理学 Rigaku D/max 2500 型 X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 射线 ($\lambda=0.154\ 056\text{ nm}$), Ni 滤波,石墨单色管,管电压和电流分别为 40 kV 和 100 mA 扫描速度 $8^\circ\cdot\text{min}^{-1}$, 扫描范围 $5^\circ\sim 85^\circ$ 。程序升温还原 H_2 -TPR 采用美国 Micromeritics 公司 Autochem II 2920 型全自动程序升温化学吸附仪进行分析,样品用量约 20 mg ,将样品置于 U 型石英管

中,Ar 气流速为 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $350\text{ }^\circ\text{C}$,恒温吹扫 40 min ,降温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$,切换为 $10\%\text{H}_2/90\%\text{Ar}$ 混合气体,流速 $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,待基线稳定后,以 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,氢气的消耗用 TCD 检测。

透射电镜 HR-TEM 采用日本 JEOL 公司生产的 GG314-JEM-2100F 场发射透射电子显微镜,加速电压 200 kV ,将样品分散在乙醇中超声 10 min 后,将悬浮液滴在铜网上制样。

1.3 催化剂评价

采用浆态床高压搅拌反应装置进行催化剂活性评价。将 250 mL 液体石蜡、 5 g 催化剂加入到 500 mL 反应釜中,反应温度 $280\text{ }^\circ\text{C}$,反应压力 1.0 MPa ,原料气为 $V_{\text{H}_2}:V_{\text{CO}}=3.5:1$,气体体积空速为 $1\ 200\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,反应釜搅拌速率为 $750\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 。产物在 GC9610 型气相色谱仪上进行分析,热导池检测器 (TCD) 采用 TDX201 色谱柱 ($\Phi 3\text{ mm}\times 0.5\text{ mm}\times 2\text{ m}$) 分析 CH_4 、 CO_2 及未反应的 CO 、 H_2 ,采用 Porapak-Q 色谱柱分析液相产物中的水含量;氢火焰离子检测器 (FID) 采用 PEG20M 毛细管柱 ($\Phi 0.32\text{ mm}\times 0.33\text{ }\mu\text{m}\times 30\text{ m}$) 分析产物中其它烷烃,采用外标法定量分析计算。

2 结果与讨论

2.1 不同助剂对催化剂结构及甲烷化性能的影响

2.1.1 催化剂 XRD 表征

图 1 为掺杂不同助剂制备的 Ni 基催化剂还原前的 XRD 谱图,从图中可以看出,所有催化剂在 $2\theta=37.3^\circ$ 、 43.3° 和 62.9° 处均出现了 NiO 的特征衍射

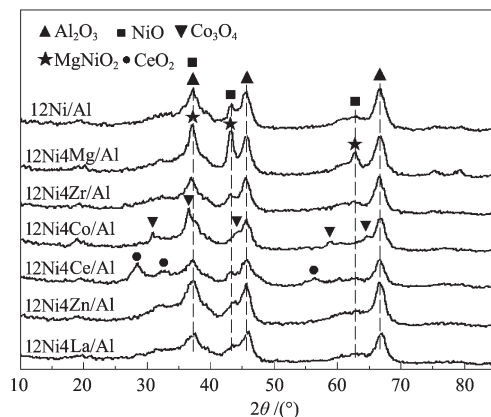


图1 不同助剂制备 Ni 基催化剂还原前的 XRD 谱图
Fig.1 XRD patterns of nickel-based catalysts with different additives before reduction

峰,对应于NiO(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS No. 73-1519)^[21]。与未掺杂助剂的12Ni/Al催化剂相比,掺杂Mg助剂后,XRD谱图上分别出现了NiO与MgO相互作用形成的MgNiO₂固溶体衍射峰(JCPDS 24-0712);掺杂Co和Ce助剂后出现的新的衍射峰分别对应于Co₃O₄(JCPDS No. 42-1467)和CeO₂(JCPDS No. 43-1002)的特征衍射峰,Co和Ce助剂的引入均降低了NiO的衍射峰强度;从谱图上还可以看出,引入Zr、Zn、La助剂促进了NiO在载体表面的分散,且这些金属助剂在载体表面分散均匀,没有形成XRD可检测到的晶粒。

图2为掺杂不同助剂制备的Ni基催化剂还原后的XRD谱图,由图可见,所有还原后的催化剂在 $2\theta=44.3^\circ$ 、 51.8° 和 76.3° 处均出现单质Ni的特征衍射峰,对应于Ni(111)、(200)和(220)晶面(JCPDS No. 87-0712)^[21]。与12Ni/Al催化剂相比,掺杂不同助剂制备的催化剂的Ni衍射峰强度均出现不同程度降低,其中掺杂Mg助剂制备的催化剂还原后的谱图上仍出现了MgNiO₂固溶体的衍射峰,表明MgNiO₂在550℃下不能被还原^[22];与掺杂其他助剂的催化剂相比,掺杂Co和Zn助剂还原后的催化剂在 $2\theta=44.3^\circ$ 处的衍射峰强度仍较强,这表明掺杂Co和Zn助剂未能很好地促进Ni的分散;掺杂Ce助剂还原后的催化剂中已不存在CeO₂的衍射峰,表明在该还原条件下CeO₂已被还原;掺杂Zr、La助剂还原后的催化剂,单质Ni的衍射峰强度均明显降低。结合表1中谢乐公式计算出的Ni晶粒大小可知,12Ni/Al催化剂的Ni晶粒大小为15.1 nm,掺杂不同助剂后制备的Ni基催化剂的Ni晶粒尺寸均减小,其中以

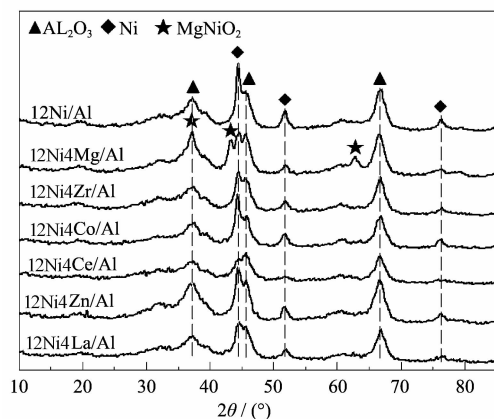


图2 不同助剂制备Ni基催化剂还原后的XRD谱图
Fig.2 XRD patterns of nickel-based catalysts with different additives after reduction

掺杂La和Ce助剂的Ni晶粒尺寸较小。大量研究^[23-24]也表明,金属La或Ce能有效提高Ni物种在载体Al₂O₃表面的分散度,并减小Ni的晶粒尺寸。

2.1.2 催化剂H₂-TPR表征

图3为掺杂不同助剂制备的Ni基催化剂的H₂-TPR谱图。通过分峰拟合可以看出,催化剂出现了3类还原峰:低温还原峰 α 、中温还原峰 β 、高温还原峰 γ ^[25]。这3种还原峰分别对应3种不同存在状态的NiO物种,其中低温还原峰 α 归属于自由态NiO的还原;中温还原峰 β 在整个还原峰中占主导优势,对应于载体表面上分散态的NiO物种,且 β 还原峰可划分为 β_1 (300~500℃)和 β_2 (400~600℃),其中 β_1 对应于与载体间相互作用较弱的NiO的还原峰, β_2 对应与载体间相互作用较强的NiO的还原峰^[25];高峰还原峰 γ 对应类镍铝尖晶石的还原峰^[25-26]。

表1为催化剂H₂-TPR谱图高斯拟合分析,从

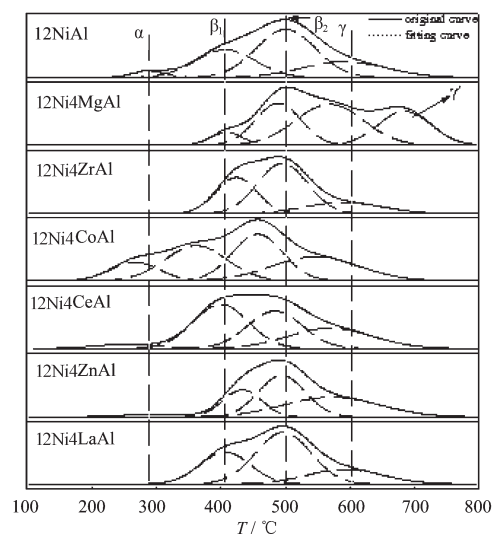


图3 不同助剂制备的Ni基催化剂的H₂-TPR谱图
Fig.3 H₂-TPR profiles of nickel-based catalysts with different additives

图3和表1中可以看出,掺杂Mg助剂后,催化剂的还原峰明显升高,且在680℃附近出现了一个新的还原峰 γ' ,对应着MgO与NiO相互作用形成的MgNiO₂固溶体的还原峰,该峰的出现表明催化剂中活性组分Ni的减少,将导致甲烷化活性降低;掺杂Co助剂明显降低了催化剂的还原温度,且 α 还原峰的峰面积明显增加,这归因于载体表面自由态NiO的增加。从图中还可以看出,掺杂Zr、Ce、Zn、La助剂后,催化剂的低温还原峰峰面积 α 减小或消失,表明助剂作为一种“间隔体”,促进了NiO在载体表面

表 1 不同助剂制备 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 高斯拟合分析Table 1 Gaussian fitting analysis of H₂-TPR profiles of nickel-based catalysts with different additives

Catalyst	Ni particle size ^a / nm	Reduction temperature / °C				Relative content / %			
		α	β_1	β_2	γ	α	β_1	β_2	γ
12Ni/Al	15.1	288.6	407.8	500.6	588.1	3.5	28.1	45.5	22.9
12Ni4Mg/Al	10.3	408.5	488.5	567.8	684.2	6.0	27.6	40.4	26.0
12Ni4Zr/Al	10.7	/	424.1	495.3	589.9	/	30.5	51.7	17.9
12Ni ₄ Co/Al	12.5	266.9	361.2	456.8	545.8	11.9	28.9	31.4	27.8
12Ni4Ce/Al	7.2	252.1	399.8	483.8	569.2	4.0	37.7	32.0	26.4
12Ni4Zn/Al	9.7	298.7	432.8	494.3	571.4	3.9	20.6	38.0	37.5
12Ni4La/Al	8.9	/	406.4	496.4	591.7	/	28.9	51.2	19.9

^a Calculated by Scherrers formula at a 2θ of 51.8°.

的分散,加强了 NiO 与载体之间的相互作用,减少了游离态 NiO 的量,并阻止了 Ni 晶粒在还原过程中长大^[27-28]。

2.1.3 助剂对催化剂浆态床甲烷化性能的影响

不同助剂制备的 Ni 基催化剂的浆态床甲烷化活性评价结果见表 2,可以看出,当 Ni 负载量为 12%且不含助剂时,12Ni/Al 催化剂的 CO 转化率为 79.4%、CH₄ 选择性和时空收率(STY)分别为 65.1%和 110.1 g·kg⁻¹·h⁻¹。掺杂负载量为 4%的不同助剂制备的 Ni 基催化剂浆态床甲烷化催化性能差别较大。掺杂 Mg 助剂后,甲烷化活性明显降低,这主要是由于催化剂焙烧过程中 MgO 与 NiO 相互作用形成 MgNiO₂ 固溶体使活性组分 Ni 减少所致;掺杂 Zr 助

剂后,CO 转化率虽有下降,但 CH₄ 选择性明显上升;掺杂 Co、Ce、Zn、La 助剂制备的催化剂,其 CO 转化率和 CH₄ 选择性均得到明显提升。催化剂的 XRD、H₂-TPR 表征结果也说明,Co、Ce、Zn、La 助剂的引入提高了活性组分 Ni 在 γ -Al₂O₃ 载体表面的分散度,促进了催化剂的还原,进而提高了催化剂的甲烷化性能。12Ni4La/Al 催化剂因 Ni 晶粒小,活性组分分散度高,因而甲烷化活性最高,CO 转化率达到 96.7%,CH₄ 选择性和时空收率分别达到 80.6%和 167.0 g·kg⁻¹·h⁻¹,因此有必要对 La 助剂的负载量进一步优化。

2.2 La 负载量对催化剂结构及甲烷化性能的影响

表 2 不同助剂对 Ni 基催化剂浆态床甲烷化性能的影响

Table 2 Effects of different additives on Nickel-based catalysts for slurry CO methanation

Catalyst	Con-CO / %	Sel-CH ₄ / %	STY-CH ₄ / (g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹)
12Ni/Al	79.4	65.1	110.1
12Ni4Mg/Al	57.1	62.7	76.7
12Ni4Zr/Al	69.7	74.7	111.6
12Ni4Co/Al	84.0	74.8	134.7
12Ni4Ce/Al	89.6	76.3	146.9
12Ni4Zn/Al	89.9	82.6	159.1
12Ni4La/Al	96.7	80.6	167.0

2.2.1 催化剂 XRD 表征

不同 La 负载量制备的 Ni 基催化剂还原前的 XRD 谱图如图 4 所示,从图中可以看出,未掺杂 La 助剂制备的 12Ni/Al 催化剂在 $2\theta=37.4^\circ$ 、 43.3° 和 62.9° 出现了较明显的 NiO 特征衍射峰。掺杂 2%的 La 助剂后,催化剂在 2θ 为 43.3° 处的 NiO 衍射峰强度明显减弱,随着 La 负载量的增加,NiO 的特征衍

射峰强度逐渐降低,且没有观察到 La₂O₃ 的衍射峰。

不同 La 负载量制备的 Ni 基催化剂还原后的 XRD 谱图见图 5,可以看出,未掺杂 La 助剂制备的 12Ni/Al 催化剂还原后在 $2\theta=44.3^\circ$ 、 51.8° 和 76.4° 处出现了明显的 Ni 特征衍射峰。掺杂 La 助剂还原后催化剂的单质 Ni 衍射峰强度随着 La 负载量的增加而逐渐减弱,且单质 Ni 的晶粒尺寸逐渐减小,从

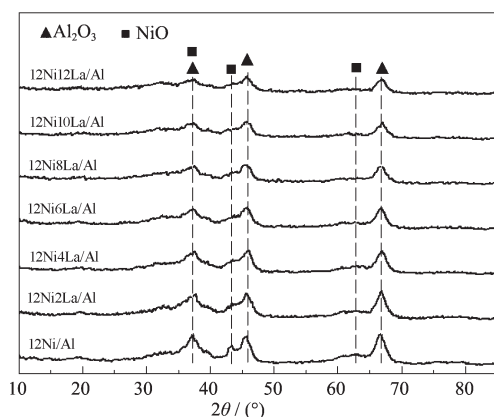


图 4 不同 La 负载量制备 Ni 基催化剂还原前的 XRD 谱图

Fig.4 XRD patterns of different La content of Ni-based catalysts before reduction

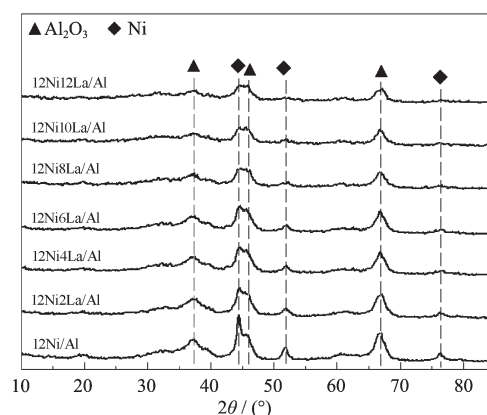


图 5 不同 La 负载量制备 Ni 基催化剂还原后的 XRD 谱图

Fig.5 XRD patterns of different La content of Ni-based catalysts after reduction

10.3 nm 减小到 3.8 nm(见表 3),这表明 La 助剂在催化剂的还原过程中能有效抑制 Ni 晶粒的团聚。当 La 负载量达到 8%时,12Ni8La/Al 催化剂在 $2\theta =$

44.3°和 51.8°处的单质 Ni 的衍射峰强度明显减弱,且谱图中没有出现 La 的衍射峰。

表 3 不同 La 负载量制备 Ni 基催化剂的 H_2 -TPR 高斯拟合分析

Table 3 Gaussian fitting analysis of H_2 -TPR profiles of nickel-based catalysts with different La loading

Catalyst	Ni particle size / nm	Reduction temperature / °C				Relative content / %			
		α	β_1	β_2	γ	α	β_1	β_2	γ
12Ni/Al	15.1	288.6	407.8	500.6	588.1	3.5	28.1	45.5	22.9
12Ni2La/Al	10.3	288.1	409.71	502.2	611.7	4.6	29.4	52.1	14.0
12Ni4La/Al	8.9	/	406.4	496.4	591.7	/	28.9	51.2	19.9
12Ni6La/Al	8.0	/	381.7	491.5	604.3	/	30.9	54.8	14.3
12Ni8La/Al	4.2	/	374.9	476.4	599.0	/	26.4	59.5	14.1
12Ni10La/Al	3.8	/	365.9	466.6	585.6	/	28.1	54.7	17.2
12Ni12La/Al	/	/	376.6	465.7	579.6	/	28.3	53.6	18.0

2.2.2 催化剂的 H_2 -TPR 表征

图 6 为不同 La 负载量制备的 Ni 基催化剂的 H_2 -TPR 谱图。经拟合分析可知,未掺杂 La 助剂时,12Ni/Al 催化剂出现的低温还原峰 α 归属于游离态 NiO 的还原,掺杂 La 助剂后该还原峰明显减弱且当 La 含量超过 4%时该还原峰消失,这表明掺杂 La 助剂可明显促进载体表面 Ni 物种的还原,减少游离态 NiO 的量。从图中拟合结果并结合表 3 可以看出,随着 La 负载量的增加,与载体相互作用的 NiO 的还原峰 β_1 和 β_2 向低温方向偏移,且 β_1 和 β_2 还原峰的峰面积之和逐步增大,并在 La 含量超过 8%后变化不大。这表明 La 助剂的掺杂促进了 Ni 物种在载体表面的分散,降低了催化剂的还原温度。

2.2.3 催化剂的 TEM 表征

对不同 La 负载量制备的 Ni 基催化剂进行了 HR-TEM 表征,见图 7。从图中可以看出,未掺杂 La 助剂时,12Ni/Al 催化剂表面上的 NiO 分散不均匀,颗粒出现团聚且晶粒尺寸较大。掺杂 8%La 助剂制备的 12Ni8La/Al 催化剂表面的 NiO 分散性较好,颗粒较小。这表明 La 助剂能够促进 NiO 在载体 γ - Al_2O_3 表面上的分散。

2.2.4 La 负载量对浆态床甲烷化活性的影响

不同 La 负载量对 Ni 基催化剂浆态床 CO 甲烷化性能的影响见表 4。可以看出,La 助剂的负载量对甲烷化性能的影响较大,未掺杂 La 助剂时,催化剂的甲烷化活性较低,掺杂 2%的 La 助剂时,CO 转化

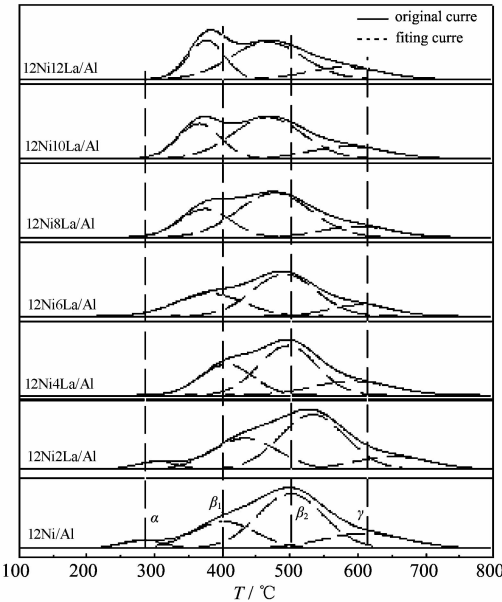


图 6 不同 La 负载量制备 Ni 基催化剂的 H₂-TPR 谱图
Fig.6 H₂-TPR profiles of Ni-based catalysts with different La content

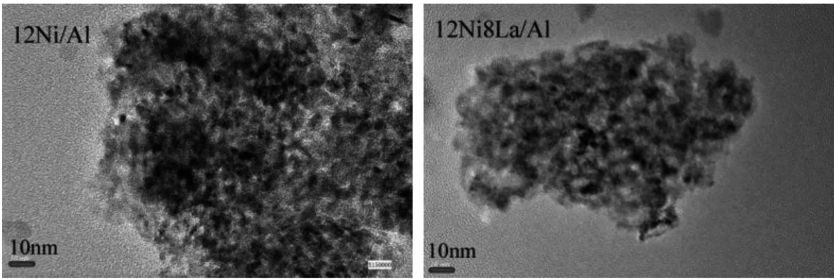


图 7 Ni 基催化剂的 HR-TEM 图
Fig.7 TEM images of Nickel-based catalysts

表 4 La 负载量对 Ni 基催化剂浆态床甲烷化催化性能的影响
Table 4 Effects of La contents on Nickel-based catalysts for slurry CO methanation

Catalyst	Con-CO / %	Sel-CH ₄ / %	STY-CH ₄ / (g·kg ⁻¹ ·h ⁻¹)
12Ni/Al	79.4	65.1	110.1
12Ni2La/Al	95.4	81.2	165.9
12Ni4La/Al	96.7	80.6	167.0
12Ni6La/Al	95.1	87.0	177.3
12Ni8La/Al	96.3	87.1	179.6
12Ni10La/Al	95.8	86.3	177.1
12Ni12La/Al	94.6	86.3	174.8

率增加到 95.4%、CH₄ 选择性和时空收率分别达到 81.2%和 165.9 g·kg⁻¹·h⁻¹。随着 La 负载量的增大, CO 转化率、CH₄ 选择性和时空收率均出现先升高后降低的趋势, 当 La 负载量达到 8%时催化性能最优, CO 转化率、CH₄ 选择性和时空收率分别为

96.3%、87.1%和 179.6 g·kg⁻¹·h⁻¹。

3 结 论

掺杂不同的金属助剂可调控 Ni 基催化剂的表面结构, 掺杂 Mg 助剂使 Mg 与 Ni 相互作用生成固

溶体,催化剂的还原温度升高,减少了活性组分Ni的量,掺杂Zr、Co、Ce、La助剂则促进了NiO在载体表面上的分散,减小了活性组分Ni的晶粒尺寸,并降低了催化剂的还原温度。浆态床CO甲烷化活性评价结果表明,掺杂Mg助剂降低了催化剂的甲烷化活性,而Zr、Co、Ce、Zn、La助剂提高了催化剂的CO甲烷化性能,其中以La助剂的效果最明显,通过对La负载量的进一步优化后发现,当La负载量为8%时,催化剂的甲烷化催化性能最佳,CO转化率为96.3%,CH₄选择性和时空收率分别达到87.1%和179.6 g·kg⁻¹·h⁻¹。

参考文献:

- [1] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. *Fuel*, **2010**,**89** (8):1763-1783
- [2] HE Zhong(何忠), CUI Xiao-Xi(崔晓曦), FAN Hui(范辉), et al. *Chem. Ind. Eng. Progress* (化工进展), **2011**,**30** (S1):388-392
- [3] CUI Xiao-Xi(崔晓曦), CAO Hui-Bo(曹会博), MENG Fan-Hui(孟凡会), et al. *Nat. Gas Chem. Ind.*(天然气化工), **2012**,**37**(5):15-19
- [4] Gao J, Wang Y, Ping Y, et al. *RSC Adv*, **2012**,**2**(6):2358-2368
- [5] HE Long(贺龙), WANG Yong-Gang(王永刚), GONG Wei-Bo(公维博), et al. *Chem. Ind. Eng. Progress* (化工进展), **2012**,**31**(S1):311-314
- [6] CUI Xiao-Xi(崔晓曦), FAN Hui(范辉), ZHENG Hua-Yan(郑华艳), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2012**,**28**(3):495-502
- [7] LUO Wei(罗伟), XU Zhen-Gang(徐振刚), WANG Nai-Ji(王乃继), et al. *Coal Chem. Ind.*(煤化工), **2008** (5): 17-20
- [8] HU Da-Cheng(胡大成), GAO Jia-Jian(高加俭), JIA Chu-Miao(贾春苗), et al. *Chinese J. Process Eng.*(过程工程学报), **2011**,**11**(5):880-893
- [9] Yan X, Liu Y, Zhao B, et al. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2013**,**38**(5):2283-2291
- [10] Zhao A, Ying W, Zhang H, et al. *Catal. Commun.*, **2012**,**17**: 34-38
- [11] da Silva D C D, Letichevsky S, Borges L E P, et al. *Int. J. Hydrogen Energ.*, **2012**,**37**(11):8923-8928
- [12] Hwang S, Lee J, Hong U G, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2011**,**17**(1):154-157
- [13] Li J, Zhou L, Li P, et al. *Chem. Eng. J.*, **2013**,**219**(0):183-189
- [14] Hwang S, Lee J, Hong U G, et al. *J. Ind. Eng. Chem.*, **2012**,**18**(1):243-248
- [15] Liu J, Shen W, Cui D, et al. *Catal. Commun.*, **2013**,**38**(0):35-39
- [16] Yu Y, Jin G, Wang Y, Guo X. *Catal. Commun.*, **2013**,**31**(0): 5-10
- [17] Wang Y, Wu R, Zhao Y. *Catal. Today*, **2010**,**158** (3/4): 470-474
- [18] Tian D, Liu Z, Li D, et al. *Fuel*, **2013**,**104**:224-229
- [19] Liu H, Zou X, Wang X, et al. *J. Nat. Gas Chem.*, **2012**,**21** (6):703-707
- [20] Zhi G, Guo X, Wang Y, et al. *Catal. Commun.*, **2011**,**16**(1): 56-59
- [21] Krmer M, Stwe K, Duisberg M, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2009**,**369**(1/2):42-52
- [22] Hu D, Gao J, Ping Y, et al. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**,**51** (13):4875-4886
- [23] Xie Y, Tang Y. *Adv. Catal.*, **1990**,**37**:1-43
- [24] Ocampo F, Louis B, Kiwi-Minsker L, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2011**,**392**(1/2):36-44
- [25] Zhang J, Xu H, Jin X, et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2005**,**290** (1/2):87-96
- [26] ZHANG Yu-Hong(张玉红), XIONG Guo-Xing(熊国兴), SHENG Shi-Shan(盛世善), et al. *Acta Phys.-Chem. Sin.*(物理化学学报), **1999**,**15**(8):735-741
- [27] REN Shi-Biao(任世彪), QIU Jin-Heng(邱金恒), WANG Chun-Yan(王春燕), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2007**,**23**(6):1021-1028
- [28] Iriondo A, Barrio V, Cambra J, et al. *Top. Catal.*, **2008**,**49** (1):46-58