

DOI:10.11784/tdxbz202401020

负载于 SiO₂ 表面的 NiO/MgO 催化剂 用于 CO₂ 甲烷化反应

刘 源¹, 范鑫强¹, 姜雅楠¹, 张 弦²

(1. 天津大学化工学院, 天津 300350; 2. 鄂尔多斯市碳中和研究应用有限公司, 鄂尔多斯 017000)

摘要: CO₂ 甲烷化反应被认为是解决 CO₂ 利用难题的重要手段之一, 其中 NiO/MgO 催化剂具有广阔的应用前景, 如何提高 NiO/MgO 催化剂的比表面积成为其实际应用的关键. 本文通过沉积-沉淀法在高比表面积的 SiO₂ 载体上负载 NiO/MgO 催化剂, 制备出了 NiO/MgO/SiO₂ 催化剂. 研究了 MgO 含量、催化剂煅烧温度和还原温度对催化剂结构和甲烷化性能的影响. 采用 X 射线衍射、程序升温还原、N₂ 吸附-脱附等温线、程序升温脱附、X 射线光电子能谱和场发射透射电子显微镜等技术手段对催化剂进行了表征. 结果表明, 合适的 MgO 含量既能够对 SiO₂ 形成较好的阻隔以避免 NiO 与 SiO₂ 的反应, 又可与 NiO 形成对甲烷化有利的 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体. 适当的煅烧温度能够在形成 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体的同时避免对反应不利的 NiMgSiO₄ 的形成. 此外, 通过调控还原温度还能够调变 Ni⁰ 和 Ni_{1-x}Mg_xO 的比例, 从而使二者在催化体系中起到协同作用, 促进 CO₂ 甲烷化反应. 30% MgO 含量、550 °C 煅烧、550 °C 还原后的 Ni30MgSi-550-550R 催化剂在 CO₂ 甲烷化反应催化剂性能测试中表现出最佳的催化活性, 且在 350 °C、30 000 mL/(g·h) 空速的测试条件下展现出 200 h 的稳定性, 这是由于在催化剂表面具有适当的 Ni⁰/Ni_{1-x}Mg_xO 比例和对应的充足的 H₂ 和 CO₂ 活化位点. 在高比表面积的 SiO₂ 上负载 NiO/MgO 催化剂、在 SiO₂ 表面进行固相反应和通过还原温度调控 Ni⁰-Ni_{1-x}Mg_xO 活性对的策略为用于 CO₂ 甲烷化反应的催化剂设计提供了一种新思路.

关键词: CO₂ 甲烷化反应; Ni 基催化剂; MgO; SiO₂

中图分类号: TQ426.8

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2025)02-0122-09

NiO/MgO Catalysts Loaded onto a SiO₂ Surface for CO₂ Methanation

Liu Yuan¹, Fan Xinqiang¹, Jiang Yanan¹, Zhang Xian²

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China;

2. Ordos Carbon Neutral Research and Application Co., Ltd., Ordos 017000, China)

Abstract: CO₂ methanation is a potential approach for CO₂ utilization. The NiO/MgO catalyst is a promising catalyst for this reaction, but achieving an adequate specific surface area remains a challenge. Herein, NiO/MgO/SiO₂ catalysts were prepared by loading NiO/MgO catalysts on the support of SiO₂ with a high specific surface area according to the deposition-precipitation method. The effects of MgO content, calcination temperature, and reduction temperature on the structure and methanation performance were systematically investigated. The catalysts were characterized using X-ray diffraction, temperature-programmed reduction, N₂ adsorption-desorption isotherms, temperature-programmed desorption, X-ray photoelectron spectroscopy, and transmission electron microscopy. The results showed that the appropriate MgO content could not only inhibit the reaction between NiO and SiO₂, but also form a solid solution of Ni_{1-x}Mg_xO. In the catalyst calcined at a suitable temperature, the solid solution of Ni_{1-x}Mg_xO was

收稿日期: 2024-01-24; 修回日期: 2024-04-01.

作者简介: 刘 源 (1964—), 男, 博士, 教授.

通信作者: 刘 源, yuanliu@tju.edu.cn.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21872101, 21962014); 鄂尔多斯市重点研发计划资助项目(YF20232313); 鄂尔多斯市产业创新人才团队和山西省区域合作项目(202204041101029).

Supported by the National Natural Science Foundation of China(No. 21872101, No. 21962014), the Key Research and Development Program of Ordos, China(No. YF20232313), the Ordos Industrial Innovation Talent Team and the Regional Cooperation Program of Shanxi Province, China(No. 202204041101029).

formed while avoiding the formation of NiMgSiO₄, which is unfavorable for CO₂ methanation. Furthermore, the relative contents of Ni⁰ and Ni_{1-x}Mg_xO could be tailored via the reduction temperature. The catalyst showed a suitable Ni⁰-Ni_{1-x}Mg_xO ratio, which allowed it to play a synergistic role in the catalytic system for CO₂ methanation. The Ni30MgSi-550-550R catalyst, which was calcined at 550°C, reduced at 550°C, and set at 30% MgO content, exhibited the best catalytic activity for CO₂ methanation and maintained stable operation for 200 h during a stability test under the conditions of 350 °C and 30 000 mL/(g · h) via the moderate surface Ni⁰/Ni_{1-x}Mg_xO ratio and a sufficient number of activation sites for H₂ and CO₂. The strategy for loading NiO/MgO catalysts on SiO₂ with a high specific surface area, solid-phase reaction on SiO₂, and modulation of Ni⁰-Ni_{1-x}Mg_xO activation pairs via the reduction temperature provides a new approach for CO₂ methanation.

Keywords: CO₂ methanation; nickel-based catalyst; MgO; SiO₂

CO₂ 甲烷化反应是通过将捕集的 CO₂ 与可再生能源电解水产生的绿氢反应,既可以实现 CO₂ 的资源化利用,又解决了可再生能源不稳定和 H₂ 不易存储的难题^[1-2],同时产物 CH₄ 可以借助现有的西气东输管道进行运输存储,因此被认为是减少 CO₂ 排放、解决 CO₂ 利用难题的重要手段之一^[3-4]. 催化剂是实现该反应的关键. 经过百余年的发展,研究人员开发了各种催化剂. 贵金属催化剂如 Ru^[5]、Rh^[6]、Pd^[7] 等具有优越催化活性和选择性,但是由于成本限制,这类催化剂无法大规模实际应用. 非贵金属催化剂如 Fe^[8]、Co^[9]、Ni^[10] 等也具有较好催化活性. 其中, Ni 因为成本低廉、容易获取、催化活性高等优点,是 CO₂ 甲烷化反应中除贵金属外最常用的活性组分^[11-12].

碱性 MgO 对 CO₂ 具有良好的吸附能力,因此在如 CO₂ 甲烷化、CH₄ 干重整等反应中具有重要作用^[13-14]. Hongmanorom 等^[15]通过氨蒸发法制备了 Ni-SAB-15-AE 和 Ni-5Mg-SAB-15-AE 催化剂,发现 Mg 助剂可提高催化剂的表面碱性和稳定 Ni 颗粒,有利于提高甲烷化催化性能和稳定性. Loder 等^[16]将 Ni 直接负载在 MgO 上,通过增加催化剂中的镍负载量提高反应活性,制备了含 Ni 27% (质量分数) 的 NiO/MgO 催化剂,在 3 700 mL/(g · h) 和 325 °C 的条件下获得了 87% 的 CO₂ 转化率. 因此 MgO 在 Ni 基催化剂中具有良好应用前景,但以纯 MgO 为载体的 Ni 基催化剂比表面积小^[12,16],导致催化剂只能在高 Ni 负载、低空速下达到较高的 CO₂ 转化率,限制了 NiO/MgO 催化剂的工业化应用.

调控 MgO 制备方法可提高 MgO 的比表面积. Xu 等^[17]通过在流动氮气气氛中对 Mg(OH)₂ 醇凝胶进行热处理,得到了 MgO 纳米晶. 尽管简化了醇凝胶的处理步骤,但制备方法仍较为复杂,催化剂的表面积从 24 m²/g 仅提高到了 45 m²/g. 鉴于此,本工作通过向 NiO/MgO 中引入高比表面积的情性载体 SiO₂ 增加催化剂的比表面积,稳定 MgO. 通过沉积-

沉淀法在 SiO₂ 表面负载 NiO/MgO 催化剂,制备了 NiO/MgO/SiO₂ 系列催化剂,系统研究了 MgO 含量、煅烧温度和还原温度对催化剂结构和 CO₂ 甲烷化性能的影响,探讨了 Ni⁰-Ni_{1-x}Mg_xO 体系在 CO₂ 甲烷化反应中的作用.

1 实验

1.1 NiO/MgO/SiO₂ 催化剂的制备

NiO/MgO/SiO₂ 系列催化剂均采用沉积-沉淀法制备,通过不同 MgO 含量调控 MgO-SiO₂ 比例. 首先称取 1.500 g 的 SiO₂ (德国赛气相 SiO₂ A200) 于烧杯中,加入 100 mL 去离子水,超声振荡使 SiO₂ 充分分散. 向其中加入 1.462 g Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (天津市大茂化学试剂厂,分析纯) 和 1.273 g Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (天津市大茂化学试剂厂,分析纯),充分搅拌使其溶解. 然后向烧杯中加入一定量 NaOH (上海麦克林生化科技有限公司,98%). 超声振荡 30 min 并充分搅拌 3 h,之后将前驱体抽滤、洗涤,在 120 °C 下干燥 12 h. 最后在 350 °C 下煅烧 2 h,再升温至 550 °C 煅烧 3 h. 将得到的粉末经过研磨、压片、粉碎,得到 40 ~ 60 目的负载 15% (质量分数) Ni、10% (质量分数) MgO 的 NiO/MgO/SiO₂ 催化剂. 用同样的方法制备出固定负载 15% (质量分数) Ni, 分别负载 20%、30%、40% (质量分数) MgO 的催化剂,将催化剂命名为 Ni_xMg_ySi (x = 10, 20, 30, 40). 反应前,催化剂统一在 550 °C 还原 2 h (30 mL/min H₂).

将 Ni30MgSi 催化剂先在 350 °C 下煅烧 2 h, 然后分别在 450 °C、550 °C、650 °C、750 °C 的温度下煅烧 3 h, 得到的催化剂命名为 Ni30MgSi-y 催化剂 (y = 450, 550, 650, 750). 反应前,催化剂分别在 500 °C、550 °C、650 °C、750 °C 还原 2 h (30 mL/min H₂).

将 550 °C 煅烧的 Ni30MgSi 分别在 510 °C、550 °C、600 °C、670 °C 还原 2 h (30 mL/min H₂), 将还原后

的催化剂命名为 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂 ($z = 510, 550, 600, 670$).

1.2 催化剂表征

X 射线衍射 (XRD) 通过 Bruker D8 Focus 型 X 射线衍射仪测试. 测试采用 Cu-K α 靶, 扫描速率为 8°/min. 估算 Ni 晶粒尺寸 (d_{Ni}) 的 Scherrer 公式为

$$d_{Ni} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

式中: k 为 Scherrer 常数, $k = 0.89$; λ 为 X 射线的波长; β 为衍射峰半峰宽; θ 为衍射角.

氢气程序升温还原 (H₂-TPR) 通过 Thermo-Finnigan 全自动吸附仪测试. 以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 900 °C, 用热导池检测器 (TCD) 检测耗氢量.

N₂ 吸附-脱附曲线通过 Trwastar 3000 Micromeritics 测微仪测试. 通过 BET 多点法计算比表面积, BJH 法计算孔径.

H₂/CO₂/CO 程序升温脱附 (TPD) 通过 Auto Chem II 2910 Micromeritics 全自动吸附仪测试. TPD 测试前对样品用惰性气体 He 在 300 °C 下进行吹扫, 降温至室温后吸附待测气体至饱和, 以 10 °C/min 的速率从 30 °C 升温至 500 °C, 用 TCD 检测脱附信号. 根据 H₂-TPD 结果, 能够计算 Ni 的分散度 (D_{Ni}) 和比表面积 (S_{Ni}), 具体公式为

$$D_{Ni} = \frac{2V_{ad}M \cdot SF}{mPR_{Ni}} \times 100\% \quad (2)$$

$$S_{Ni} = \frac{2V_{ad}N_A \delta_{Ni}}{m} \quad (3)$$

式中: V_{ad} 为由 H₂-TPD 结果得到的催化剂中化学吸附的 H₂ 的量, mmol; M 为 Ni 的摩尔质量; SF 为化学计量因子, $SF = 1$; m 为样品质量; P 为催化剂中 Ni 的理论质量分数; R_{Ni} 为 Ni 的还原度; N_A 为阿伏加德罗常数, $N_A = 6.02 \times 10^{23}$; δ_{Ni} 为 Ni 原子的横截面积, $\delta_{Ni} = 6.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$.

X 射线光电子能谱 (XPS) 通过 Thermo Fisher Scientific (K-Alpha+) 光电子能谱仪测试. 采用 C 1s 峰 (284.8 eV) 进行校准.

场发射透射电子显微镜 (TEM) 通过 JEOL JEM-2100F 测试. 测试前, 将催化剂经研磨后在无水乙醇中超声分散, 然后将悬液滴在超薄碳膜上制得测试样品.

1.3 CO₂ 甲烷化反应性能评价

CO₂ 甲烷化反应活性和稳定性测试均在固定床反应器上进行. 将 0.200 g 催化剂与 0.200 g 石英砂均匀混合, 用石英棉固定在反应管中. 活性测试中, 调

节混合气体流量为 50 mL/min, 即空速为 15 000 mL/(g · h), 其中 H₂、CO₂、N₂ 的摩尔比为 24 : 6 : 1. 测试温度范围为 200 ~ 500 °C, 每 50 °C 采点 1 次, 每个温度点稳定 4 h. 200 h 稳定性在 350 °C 下测试, 混合气流量增加到 100 mL/min, 即空速为 30 000 mL/(g · h). CO₂ 转化率 (X_{CO_2}) 和 CH₄ 选择性 (S_{CH_4}) 的计算式分别为

$$X_{CO_2} = \frac{[CO_2]_{in} - [CO_2]_{out}}{[CO_2]_{in}} \times 100\% \quad (4)$$

$$S_{CH_4} = \frac{[CH_4]_{out}}{[CH_4]_{out} + [CO]_{out}} \times 100\% \quad (5)$$

式中: $[i]$ 表示物质 i 的浓度; 下标 in 和 out 分别代表进口和出口.

2 结果和讨论

2.1 MgO 含量的影响

通过 XRD 谱图表征不同 MgO 含量的 Ni_xMgSi 催化剂 (图 1(a)). 在 37°、43°、63° 附近有 Ni_{1-x}Mg_xO 的衍射峰, 且随着 MgO 含量增加, 衍射峰向小角度偏移, 这是由于较大离子半径的 Mg²⁺ 固溶体进入 NiO 晶格中. 当 MgO 含量较少时, 过量 SiO₂ 可与 Ni 形成层状硅酸盐 (Ni-phyllsilicate); 当 MgO 含量增多时, Mg 与适量 SiO₂ 形成层状硅酸盐 (Mg-phyllsilicate), 将抑制 NiO 与 SiO₂ 反应^[15], 从而有利于提高活性. 当 MgO 含量过高时, MgO 将与 SiO₂ 形成硅酸盐, 因此在 Ni₄₀MgSi 中可检测到 Mg₂SiO₄.

图 1(b) 为 Ni_xMgSi 的 H₂-TPR 谱图. 在 500 ~ 800 °C 内有一个较宽的还原峰, 对应 Ni_{1-x}Mg_xO 的还原^[18]. 随着 MgO 含量增加, Ni 物种的还原峰逐渐向高温移动, 表明提高 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体中的 MgO 比例会使 Ni 更难还原, 从而促进 Ni 的分散. 当 MgO 含量进一步提高时, MgO 参与形成 Mg₂SiO₄, 与 NiO 作用减少. 因此 Ni₄₀MgSi 催化剂中易被还原的 NiO 增多, 其还原对应约 450 °C 的还原峰.

对 Ni_xMgSi 催化剂进行 CO₂ 甲烷化活性测试 (图 1(c)), CO₂ 转化率随温度升高 (200 ~ 300 °C) 迅速增大, 这是由于 CO₂ 甲烷化本身是一个放热反应, 当达到起燃温度后, 反应自身放出的热量会促进 CO₂ 在催化剂中以更快的速率转化^[19]. 当温度进一步升高时, 由于热力学限制, CO₂ 转化率增速明显变缓甚至略降低. Ni_xMgSi 通常在 400 °C 表现出最高的 CO₂ 转化率. 在整个温度范围, 所有催化剂的 CH₄ 选择性

接近 100%。随 MgO 含量增加, Ni_xMgSi 催化剂的 CO₂ 转化率先增加后降低, Ni₃₀MgSi 的转化率最高, 而 Ni₄₀MgSi 的 CO₂ 转化率最低, 300 °C 时分别为 89.7% 和 70.0%。适量 MgO 可以抑制 Ni 物种与 SiO₂ 反应, 同时与 NiO 形成 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体, 有效促进 Ni 的分散, 从而提高 Ni_xMgSi 的催化活性, 因此 Ni₃₀MgSi 催化剂具有最佳的 CO₂ 转化率。但当 MgO 过量时, Mg₂SiO₄ 的形成削弱了 NiO 与 MgO 的相互作用, 导致 Ni 颗粒团聚, 从而降低了催化活性。基于以上结果, 选择 Ni₃₀MgSi 为研究对象, 进一步考察煅烧温度和还原温度对催化剂性能的影响。

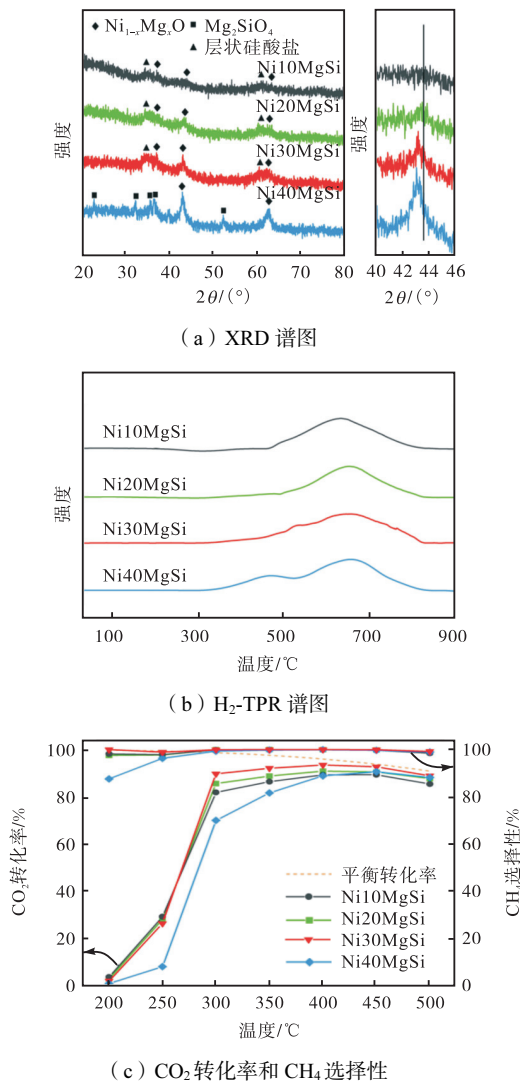


图 1 550 °C 煅烧得到的 Ni_xMgSi 催化剂的性能

Fig.1 Properties of Ni_xMgSi catalysts calcined at 550 °C

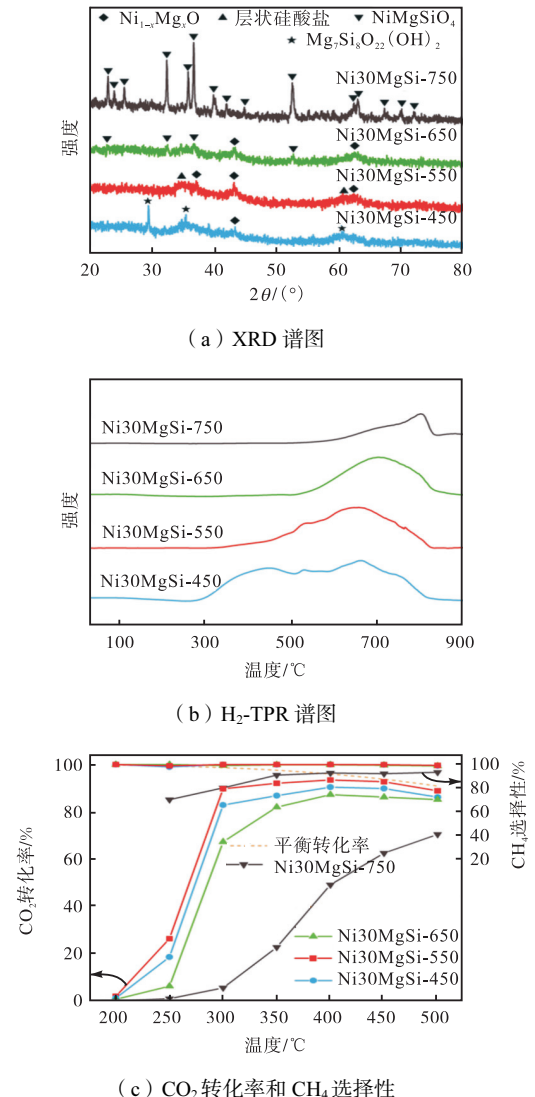
2.2 煅烧温度的影响

将 Ni₃₀MgSi 在不同温度 (450 ~ 750 °C) 煅烧, 其组成如图 2(a) 所示。Ni₃₀MgSi-450 催化剂 30° 附近出现 Mg₇Si₈O₂₂(OH)₂ 的衍射峰。随着煅烧温度提高, Ni_{1-x}Mg_xO 以及层状硅酸盐的衍射峰逐渐增强,

但当温度 ≥ 650 °C 时, Ni、Mg 物种与 SiO₂ 反应加剧生成 NiMgSiO₄, 750 °C 煅烧后 Ni₃₀MgSi 的物相主要是 NiMgSiO₄, Ni_{1-x}Mg_xO 的衍射峰几乎消失。

采用 H₂-TPR 考察煅烧温度对 Ni₃₀MgSi 中 Ni 物种还原活性的影响 (图 2(b)), 在 Ni₃₀MgSi-450 催化剂中仍有较多的大颗粒 NiO 对应的还原峰 (300 ~ 450 °C)。提高煅烧温度, 随着 Ni_{1-x}Mg_xO 的形成, Ni 物种的还原向高温方向移动。但当煅烧温度提高到 ≥ 650 °C 时, 虽然还原峰继续向高温移动, 但由于生成了难以还原的 NiMgSiO₄, 还原峰面积显著减小。

进一步考察了煅烧温度对 Ni₃₀MgSi 催化活性的影响 (图 2(c))。随着煅烧温度升高, 催化剂的 CO₂ 转化率呈先升高后降低的趋势, Ni₃₀MgSi-550 具有最高的 CO₂ 转化率且其 CH₄ 选择性接近 100%。当煅烧温度较低时, 由于存在部分大颗粒 Ni, CO₂ 转化率



(c) CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性

图 2 煅烧温度对 Ni₃₀MgSi-y 性能的影响

Fig.2 Properties of Ni₃₀MgSi-y calcined at different temperatures

和 CH₄ 选择性都较低. 提高煅烧温度, 有利于形成 Ni_{1-x}Mg_xO, 促进 Ni 的分散, 从而提高催化活性 (Ni30MgSi-550). 但进一步提高煅烧温度 (≥650 °C) 后, NiMgSiO₄ 物相的形成不仅消耗了 Ni 物种, 而且导致 Ni 物种难以还原, 因此催化活性降低, Ni30MgSi-750 催化剂的 CH₄ 选择性也明显下降. 基于以上结果, 选择 550 °C 煅烧的 Ni30MgSi 继续进行研究.

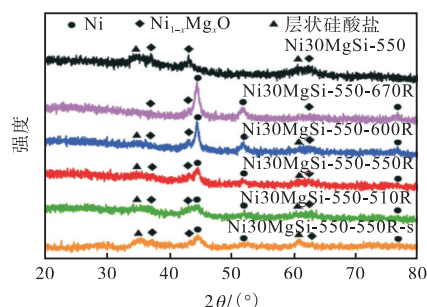
2.3 还原温度的影响

将 550 °C 煅烧的 Ni30MgSi 在不同温度还原, 还原后的物相组成如图 3(a) 所示. 随着还原温度升高, Ni_{1-x}Mg_xO 逐渐消失, 同时 Ni 衍射峰出现且峰强度逐渐增强, 表明还原出的 Ni 逐渐增多, 同时晶粒尺寸增大. 根据 Scherrer 公式估算了 Ni 颗粒尺寸 (d_{Ni}), 结果列在表 1 中.

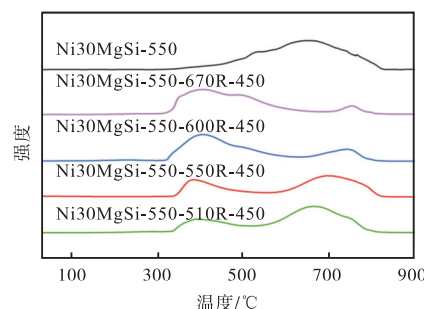
对 Ni30MgSi-550-zR 催化剂在 450 °C、空气条件下重新煅烧 2 h, 再进行 H₂-TPR 测试, 结果如图 3(b) 所示. H₂-TPR 谱图中有两类还原峰, 较低温度的还原峰对应 450 °C 空气煅烧将 Ni30MgSi-550-zR 催化剂中的 Ni 重新氧化形成 Ni 物种的还原; 较高温度的还原峰对应 Ni30MgSi-550-zR 催化剂中未被还原的 Ni_{1-x}Mg_xO 和层状硅酸盐中的 Ni 物种. 随着还原温度的增加, 低温还原峰面积逐渐增大, 还原出的 Ni 逐渐增多, 催化剂的还原度 (R_{Ni}) 逐渐增大(表 1).

催化剂不同温度还原后的催化性能如图 3(c) 所示. Ni30MgSi-550-zR 催化剂的 CO₂ 转化率先上升后下降. 当还原温度较低 (510 °C) 时, 还原出的 Ni 较少, Ni 主要存在于 Ni_{1-x}Mg_xO 和层状硅酸盐中, 因此 CO₂ 转化率较低, 同时 CH₄ 选择性也较低. 提高还原温度可提高 R_{Ni}, 且 Ni 颗粒分散良好, 有利于提高催化活性和选择性, Ni30MgSi-550-550R 在 300 °C 时的 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性分别高达 89.7% 和 100%.

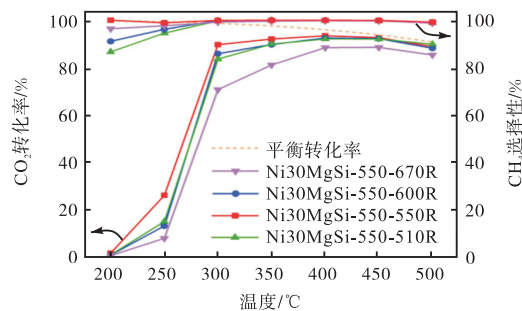
当还原温度升至 670 °C 时, 虽然 R_{Ni} 进一步增加, 但 Ni 晶粒明显长大导致转化率明显降低.



(a) XRD 谱图



(b) H₂-TPR 谱图



(c) CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性

图 3 还原温度对 Ni30MgSi-550-zR 性能的影响
Fig.3 Properties of Ni30MgSi-550-zR reduced at different temperatures

表 1 Ni30MgSi-550-zR 催化剂的理化性质

Tab.1 Physicochemical properties of the Ni30MgSi-550-zR catalysts

样品	R _{Ni} /%	D _{Ni} /%	S _{Ni} /(m ² /g)	d _{Ni} /nm	S _{BET} /(m ² /g)	平均孔径/nm	表面元素质量分数/%		
							Ni	Mg	Si
Ni30MgSi-550-510R	40.5	47.8	1.9	6.5 (5.2)	188	8.7	8.9	32.9	58.2
Ni30MgSi-550-550R	52.5	46.1	2.4	7.3 (7.1)	203	8.9	7.7	33.5	58.8
Ni30MgSi-550-600R	82.1	20.9	1.7	9.3 (8.9)	196	8.1	6.5	36.1	57.4
Ni30MgSi-550-670R	92.9	17.1	1.6	10.2 (9.9)	42	14.4	3.5	33.7	62.8
Ni30MgSi-550-550R-s	—	—	—	7.2 (7.0)	—	—	1.5	41.4	57.1

注: 表面元素质量分数指 Ni、Mg 和 Si 中的某一种元素质量与 3 种元素质量之和的比值; d_{Ni} 为 Ni 颗粒尺寸, 括号外为通过 Scherrer 公式估算得到的结果, 括号内为根据 TEM 图像统计的结果; Ni30MgSi-550-550R-s 中 s 表示经过 200 h 稳定性测试.

为了进一步分析还原温度对 Ni30MgSi-550-zR 催化活性和选择性影响的原因, 对催化剂的性能进行了深入研究.

首先, 通过 TEM 对 Ni30MgSi-550-zR 催化剂表征来直接观测催化剂的形貌(图 4)和统计催化剂表面的 Ni⁰ 晶粒尺寸(表 1). 将催化剂按 Ni⁰ 颗粒尺寸

由小到大依次排序: Ni30MgSi-550-510R < Ni30MgSi-550-550R < Ni30MgSi-550-600R < Ni30MgSi-550-670R. 统计结果与通过 Scherrer 公式估算的 Ni⁰ 颗粒尺寸相近. 随着还原温度的增加, Ni30MgSi-550-zR 催化剂中还原出的 Ni⁰ 颗粒逐渐团聚长大, 其中 Ni30MgSi-550-670R 催化剂表面的 Ni⁰ 烧结最为严重. 在 200 h 稳定性测试后的 Ni30MgSi-550-550R-s 催化剂中, Ni⁰ 颗粒尺寸无明显增长(图

4(e)). 在 TEM 图像中均可以观察到无定形的 SiO₂ 载体.

采用 N₂ 吸脱附对催化剂比表面积(S_{BET})进行了分析(表 1), Ni30MgSi-550-zR 催化剂在还原温度 < 600 °C 时具有较高的比表面积和丰富的介孔结构; 当还原温度过高时, 催化剂的比表面积明显下降, 过高还原温度(670 °C)导致催化剂的烧结, 还原出的 Ni 颗粒尺寸增大, 从而导致催化剂的比表面积明显下降.

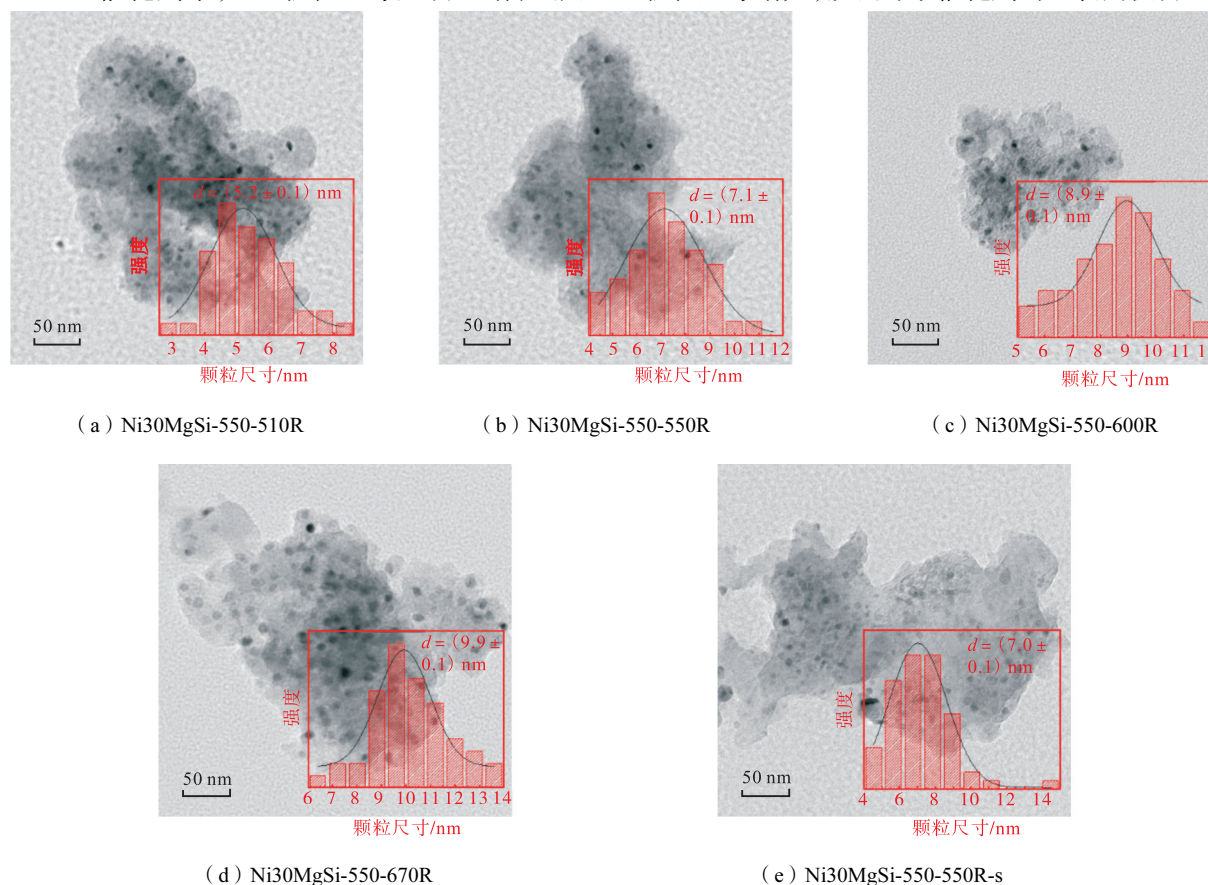


图 4 Ni30MgSi-550-zR 催化剂的 TEM 图

Fig.4 TEM images of Ni30MgSi-550-zR catalysts

其次利用 XPS 研究 Ni30MgSi-550-zR 催化剂表面元素的化学状态. 基于 XPS 全谱分析得到的元素组成比例(表 1), 随着还原温度提高, Ni30MgSi-550-zR 催化剂表面的 Ni 物种含量逐渐下降, 说明还原出的 Ni 颗粒逐渐长大. Ni 2p 的高分辨 XPS 谱图如图 5 所示. 位于 852.6 eV 处的峰对应金属 Ni, 856 eV 附近的峰对应 Ni_{1-x}Mg_xO 中的 Ni²⁺和样品测试转移过程中少量 Ni 氧化生成的 NiO. 随还原温度升高, Ni⁰/Ni²⁺的比例逐渐增加, 表明 Ni 的还原度逐渐增加. Mg 的金属活泼性强于 Ni, 对应的 Ni²⁺的得电子能力强于 Mg²⁺. 随着还原温度升高, 还原出的 Ni 逐渐增多. 剩余固溶体中的 Ni²⁺得电子更多, 因此 Ni²⁺的峰向低结合能轻微偏移.

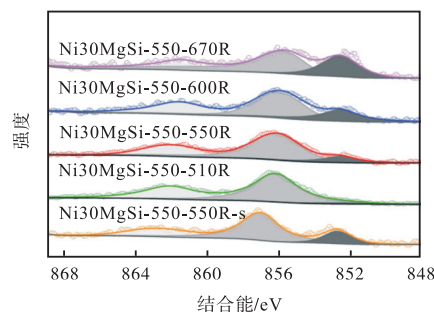


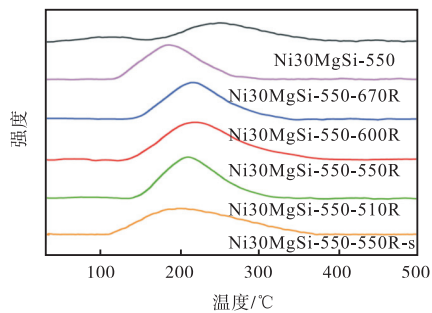
图 5 Ni30MgSi-550-zR 催化剂的 Ni 2p 的 XPS 谱图

Fig.5 Ni 2p XPS spectra of the Ni30MgSi-550-zR catalysts

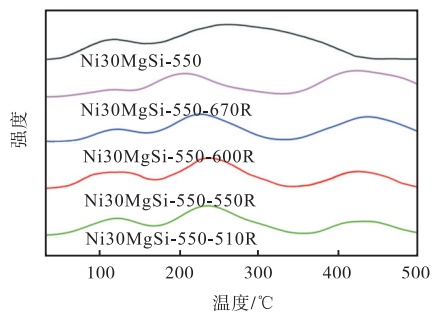
图 6(a) 是 Ni30MgSi-550-zR 催化剂的 H₂-TPD 谱图, 在 100 ~ 300 °C 范围有一个主要的 H₂ 脱附

峰. 随着还原温度升高, H₂ 脱附峰的面积先增大后减小, Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂具有最高的 H₂ 脱附量. 在较高的还原温度下, 虽然有更多的 Ni 被还原出来, 但高温也导致 Ni 颗粒烧结. 根据 H₂-TPD 计算了 Ni 的分散度 (D_{Ni}) 和比表面积 (S_{Ni}), 结果列在表 1 中.

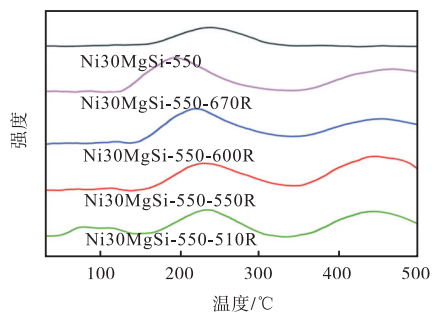
图 6(b) 给出了 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂的 CO₂-TPD 谱图. CO₂ 的吸附位点分为弱、中等和强碱性吸附位点. 在 CO₂ 甲烷化反应中, 通常认为中等碱性的吸附位点有利于 CO₂ 的吸附活化, 而强碱性吸附位点上过强的吸附会导致 CO₂ 难以脱附从而不利于甲烷化反应^[20]. 对于 Ni₃₀MgSi-550 催化剂, 中等碱性吸附位点对应 CO₂ 在 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体上的吸附 (150 ~ 350 °C). 随着还原温度升高, Ni 逐渐从 Ni_{1-x}Mg_xO 中还原出, 对应剩余 Ni_{1-x}Mg_xO 的中等碱



(a) H₂-TPD 谱图



(b) CO₂-TPD 谱图



(c) CO-TPD 谱图

图 6 还原温度对 Ni₃₀MgSi-550-zR 性能的影响

Fig.6 Properties of Ni₃₀MgSi-550-zR reduced at different temperatures

性吸附位点减少; 还原出 Ni 后的 MgO 对 CO₂ 吸附增强, 对应 MgO 的强碱性吸附位点增加 (表 2).

CO 的解离吸附对 CO₂ 甲烷化反应至关重要, Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂的 CO-TPD 谱图见图 6(c). 350 °C 之前的峰对应 CO 在载体和 Ni 上的弱吸附和非解离吸附, 350 ~ 500 °C 处峰对应 CO 在 Ni 上的解离吸附^[21]. 随着还原温度升高, 在 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂中 CO 的解离吸附位点数量先增加后减少. 较低的还原温度还原出的 Ni⁰ 较少, 导致 CO 的解离吸附位点不足; 过高的还原温度导致的 Ni⁰ 颗粒烧结, 对 CO 解离吸附不利. Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂在合适的温度下还原出较多的 Ni⁰, 同时 Ni⁰ 未烧结, 因此具有最多的 CO 解离吸附位点 (表 2).

表 2 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂的 TPD 脱附面积结果

Tab.2 Properties of the Ni₃₀MgSi-550-zR based on TPD results

样品	H ₂ 脱附面积	中等碱性吸附位点面积	强碱性吸附位点面积	解离 CO 脱附面积
Ni ₃₀ MgSi-550-510R	116	59	24	81
Ni ₃₀ MgSi-550-550R	145	62	33	107
Ni ₃₀ MgSi-550-600R	103	51	51	84
Ni ₃₀ MgSi-550-670R	95	46	59	65
Ni ₃₀ MgSi-550-550R-s	117	—	—	—

CO₂ 甲烷化反应的催化机理包括 CO 路径和甲酸盐路径^[22-24]. 在本文中, 甲烷化反应被认为在 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂中遵循 CO 路径, 因为在催化测试时发现 Ni⁰ 的不足或烧结常伴随着 CO 副产物选择性高的现象. 在 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂中, 适当的还原温度能够还原出足够的 Ni⁰ 与 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体产生协同作用, 在 Ni⁰ 上吸附活化 H₂, 在 Ni_{1-x}Mg_xO 上吸附活化 CO₂; 活化的 CO₂ 与溢流 H^{*} 生成的 CO^{*} 中间体吸附在 Ni⁰ 表面, 通过 CO^{*} 与 H^{*} 的进一步反应生成 CH₄. 低还原温度下少量的 Ni⁰ 匹配过量的 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体和高温还原温度下烧结的 Ni⁰ 匹配少量的 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体都不利于协同作用的发挥. 具体示意如图 7 所示.

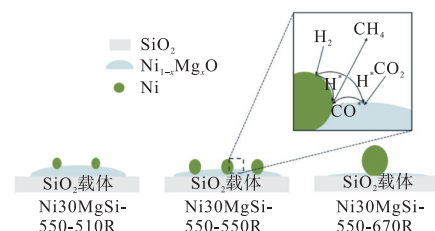


图 7 Ni₃₀MgSi-550-zR 催化剂的 CO₂ 甲烷化机理

Fig.7 Mechanism of the CO₂ methanation on Ni₃₀MgSi-550-zR catalysts

2.4 Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂的稳定性测试

在 350 °C、3 MPa 的条件下, 将混合气体流量提高至 100 mL/min, 对 Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂进行了 200 h 的稳定性测试(图 8). 在 200 h 稳定性测试中, Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂的 CH₄ 选择性始终维持在 100% 左右, CO₂ 转化率也维持在约 90%, 仅下降 2.9%. 该性能优于文献报道的大多数催化剂, 如 Ni/SiO₂-c 在 310 °C、20 000 mL/(g·h)、52 h 的稳定性测试中 77.2% 的 CO₂ 转化率^[10], Ni/CeO₂-Al₂O₃ 在 350 °C、15 000 mL/(g·h)、120 h 的稳定性测试中 71% 的 CO₂ 转化率^[25], 以及 Co/ZrO₂ 在 400 °C、7 200 mL/(g·h)、300 h 的稳定性测试中 85% 的 CO₂ 转化率^[26].

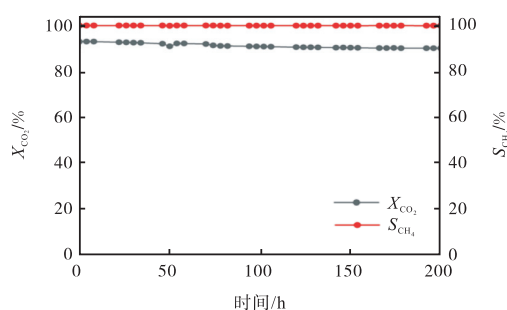


图 8 Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂的 CO₂ 甲烷化反应稳定性测试

Fig.8 Stability test of the Ni₃₀MgSi-550-550R catalysts for CO₂ methanation

根据对反应后催化剂的分析, 稳定性测试后的 Ni₃₀MgSi-550-550R-s 在 XRD 中 Ni 衍射峰强度无明显增加(图 3(a)), 表明 200 h 稳定性中 Ni⁰ 颗粒无明显烧结; H₂-TPD(图 6(a)) 表明稳定性测试后的催化剂对 H₂ 的吸附量小于新鲜样品, 结合 XPS 表面元素含量分布结果(表 1), 稳定性测试后样品表面 Ni 含量下降, Mg 含量上升. 因此, 将稳定性中活性的轻微衰减归因于在反应中 Mg 物种通过强金属-载体相互作用(SMSI) 吸附部分 Ni⁰ 表面^[27], 导致暴露的活性 Ni⁰ 表面损失, 进而造成活性的损失.

3 结 语

本工作通过沉积-沉淀法制备了一系列负载在 SiO₂ 表面的 NiO/MgO 催化剂, 用于 CO₂ 甲烷化反应. 通过改变 MgO 含量调控 MgO 和 SiO₂ 的比例, 合适的 MgO 含量能够对 SiO₂ 形成较好的阻隔作用, 避免 NiO 和 SiO₂ 反应, 同时 MgO 与 NiO 能够形成 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体促进甲烷化反应. 煅烧温度决定催化剂中的物质组成, 适当的煅烧温度下催化剂中能够

形成 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体, 而过高的煅烧温度会导致 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体与 SiO₂ 进一步形成难还原的 NiMgSiO₄. 此外, 通过还原温度能够调控 Ni⁰ 和 Ni_{1-x}Mg_xO 固溶体的比例, 合适的 Ni⁰-Ni_{1-x}Mg_xO 体系在甲烷化反应中发挥协同作用, Ni⁰ 上吸附活化的 H^{*} 溢流至固溶体表面, 与 Ni_{1-x}Mg_xO 活化的 CO₂ 生成的 CO^{*} 中间体; 随后在 Ni⁰ 表面, 通过 CO^{*} 与 H^{*} 的进一步氢化促进 CH₄ 的生成. 因此, 30% MgO 含量、550 °C 煅烧、550 °C 还原后的 Ni₃₀MgSi-550-550R 催化剂在 350 °C、200 h、30 000 mL/(g·h) 空速下表现出优异的稳定性, CO₂ 转化率保持在 90% 左右, CH₄ 选择性保持在 100%.

参考文献:

- [1] Vogt C, Monai M, Kramer G J, et al. The renaissance of the Sabatier reaction and its applications on Earth and in space[J]. *Nature Catalysis*, 2019, 2: 188-197.
- [2] Varvoutis G, Lampropoulos A, Oikonomou P, et al. Fabrication of highly active and stable Ni/CeO₂-nanorods wash-coated on ceramic NZP structured catalysts for scaled-up CO₂ methanation[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 70: 102425.
- [3] Varvoutis G, Karakoulia S A, Lykaki M, et al. Support-induced modifications on the CO₂ hydrogenation performance of Ni/CeO₂: The effect of ZnO doping on CeO₂ nanorods[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 61: 102057.
- [4] Memon M A, Jiang Y, Hassan M A, et al. Heterogeneous catalysts for carbon dioxide methanation: A view on catalytic performance[J]. *Catalysts*, 2023, 13: 1514.
- [5] Wang C F, Lu Y L, Zhang Y, et al. Ru-based catalysts for efficient CO₂ methanation: Synergistic catalysis between oxygen vacancies and basic sites[J]. *Nano Research*, 2023, 16: 12153-12164.
- [6] Jiang Y Y, Lang J Y, Wu X C, et al. Electronic structure modulating for supported Rh catalysts toward CO₂ methanation[J]. *Catalysis Today*, 2020, 356: 570-578.
- [7] Jiang H X, Gao Q, Wang S T, et al. The synergistic effect of Pd NPs and UiO-66 for enhanced activity of carbon dioxide methanation[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2019, 31: 167-172.
- [8] Ischenko O V, Dyachenko A G, Saldan I, et al. Methanation of CO₂ on bulk Co-Fe catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46: 37860-37871.

- [9] Li W H, Liu Y, Mu M C, et al. Organic acid assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 531-540.
- [10] Ye R P, Liao L, Reina T R, et al. Engineering Ni/SiO₂ catalysts for enhanced CO₂ methanation[J]. *Fuel*, 2021, 285: 119151.
- [11] Quindimil A, De-La-Torre U, Pereda-Ayo B, et al. Effect of metal loading on the CO₂ methanation: A comparison between alumina supported Ni and Ru catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2020, 365: 419-432.
- [12] Wang K, Men Y, Liu S, et al. Decoupling the size and support/metal loadings effect of Ni/SiO₂ catalysts for CO₂ methanation[J]. *Fuel*, 2021, 304: 121388.
- [13] Wang Y H, Liu H M, Xu B Q. Durable Ni/MgO catalysts for CO₂ reforming of methane: Activity and metal support interaction[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2009, 299(1): 44-52.
- [14] Guo M, Lu G X. The effect of impregnation strategy on structural characters and CO₂ methanation properties over MgO modified Ni/SiO₂ catalysts[J]. *Catalysis Communications*, 2014, 54: 55-60.
- [15] Hongmanorom P, Ashok J, Zhang G, et al. Enhanced performance and selectivity of CO₂ methanation over phyllosilicate structure derived Ni-Mg/SBA-15 catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 282: 119564.
- [16] Loder A, Siebenhofer M, Lux S. The reaction kinetics of CO₂ methanation on a bifunctional Ni/MgO catalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2020, 85: 196-207.
- [17] Xu B Q, Wei J M, Wang H Y, et al. Nano-MgO: Novel preparation and application as support of Ni catalyst for CO₂ reforming of methane[J]. *Catalysis Today*, 2001, 68: 217-225.
- [18] Parmaliana A, Arena F, Frusteri F, et al. Temperature-programmed reduction study of NiO-MgO interactions in magnesia-supported Ni catalysts and NiO-MgO physical mixture[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 1990, 86(14): 2663-2669.
- [19] Lustemberg P G, Feria L, Ganduglia-Pirovano M V. Single Ni sites supported on CeO₂(111) reveal cooperative effects in the water-gas shift reaction[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(13): 7749-7775.
- [20] Shen L, Xu J, Zhu M H, et al. Essential role of the support for nickel-based CO₂ methanation catalysts[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(24): 14581-14591.
- [21] Hu Y H, Ruckenstein E. Temperature-programmed desorption of CO adsorbed on NiO/MgO[J]. *Journal of Catalysis*, 1996, 163: 306-311.
- [22] Dreyer J A H, Li P, Zhang L H, et al. Influence of the oxide support reducibility on the CO₂ methanation over Ru-based catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, 219: 715-726.
- [23] Cardenas-Arenas A, Quindimil A, Davo-Quinonero A, et al. Isotopic and in situ DRIFTS study of the CO₂ methanation mechanism using Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 265: 118538.
- [24] Serrer M A, Gaur A, Jelic J, et al. Structural dynamics in Ni-Fe catalysts during CO₂ methanation-role of iron oxide clusters[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(22): 7542.
- [25] Kim M J, Youn J R, Kim H J, et al. Effect of surface properties controlled by Ce addition on CO₂ methanation over Ni/Ce/Al₂O₃ catalyst[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45: 24595-24603.
- [26] Li W H, Liu Y, Mu M C, et al. Organic acid-assisted preparation of highly dispersed Co/ZrO₂ catalysts with superior activity for CO₂ methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 254: 531-540.
- [27] Luo Z X, Zhao G Q, Pan H G, et al. Strong metal-support interaction in heterogeneous catalysts[J]. *Advanced Energy Materials*, 2022, 12: 2201395.

(责任编辑: 田 军)