

Mn 助剂对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 CO₂ 甲烷化性能的影响

高晓庆, 王永钊, 李海涛, 赵永祥¹⁾

(山西大学 化学化工学院 精细化学品教育部工程研究中心, 山西 太原 030006)

摘 要: 采用等体积浸渍法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 在连续流动微反装置上考察了催化剂的 CO₂ 甲烷化催化活性. 借助 N₂ 物理吸附、XRD、TEM、H₂-TPR、TPD 及 TPSR 手段对催化剂的结构和性质进行表征. 结果表明, Ni/ γ -Al₂O₃ 中 Mn 的添加促进了镍物种的分散, 同时降低了催化剂的还原温度, 还原后催化剂上中等强度 CO₂ 吸附位增多, 活性比表面增加, 使 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂表现出高的 CO₂ 甲烷化催化活性. 在 V(CO₂)/V(H₂) = 1/4、空速 5 000 h⁻¹、常压的反应条件下, Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 在 270 °C 时可将 CO₂ 完全转化为甲烷, 比 Ni/ γ -Al₂O₃ 上 CO₂ 完全转化温度降低了 60 °C.

关 键 词: 二氧化碳; 甲烷化; Ni/ γ -Al₂O₃; Mn 助剂

中图分类号: O643.38

文献标识码: A

随着经济社会的发展, 二氧化碳的排放量日益增多. 大量二氧化碳的排放不仅污染环境, 而且还造成碳资源的极大浪费. CO₂ 作为地球上储量最丰富的碳源之一, 如何将其转化为有益的产物, 引起了人们广泛的重视. CO₂ 催化加氢反应是实现这一过程的重要途径. 1902 年由法国化学家 Paul Sabatier 提出 CO₂ 加氢甲烷化技术, 该反应对化学固定 CO₂ 不仅具有热力学优势, 而且比生成其他碳氢化合物或醇类物质的反应速度快^[1], 因其具有良好的应用前景而成为一个颇为引人注目的课题^[2-4].

镍基催化剂作为活性最高的非贵金属类甲烷化催化剂得到了广泛的研究^[5-8]. 为了进一步改善镍基催化剂的性能, 人们尝试添加各种助剂. 如邓庚凤^[9]等在 Ni/Sepiolite 催化剂中添加稀土元素 (La、Ce、Sm、Dy、Tm、Yb) 后均提高了其 CO₂ 甲烷化活性, 其中 La、Sm 提高幅度最大. 稀土的引入不仅能增强催化剂对 CO₂ 以及中间物种的吸附, 还能促进 H₂ 在催化剂表面发生离解和吸附, 两者共同作用提高了 CO₂ 转化率及甲烷选择性. A. Erhan Aksoy-lu^[10]等研究发现 Mo 改变了 Ni/Al₂O₃ 催化剂的表面性质和 CO₂ 甲烷化活性, Ni 与 MoO_x 物种之间存在协同效应, 并且 Ni-Mo 相互作用的本质随着 Ni 和 Mo 负载量的变化而改变. 韦世强^[11]等研究 Ni-Fe

负载催化剂结构及其与 CO₂ 加氢甲烷化活性的关系时发现, Ni-Fe 双金属催化剂形成镍铁合金晶粒, bcc (体心立方) 结构 α -Fe 的 CO₂ 加氢甲烷化活性很低, 而 fcc (面心立方) 结构 Fe 的活性较高.

由于过渡金属 Mn 元素具有多种可变的 d 电子结构, 使其对加氢反应表现出特殊的影响. 如林明桂^[12]等在 Cu/ZrO₂ 合成甲醇催化剂中引入锰、镧助剂, 结果表明锰的加入可使催化剂各组分的相互作用增强, 特别是铜锰复合物的形成可有效地促进活性组分的分散, 防止催化剂烧结, 从而有效地提高了催化剂的活性. Nandini^[13]等研究 K、CeO₂ 和 Mn 对二氧化碳重整甲烷 Ni/Al₂O₃ 催化剂改性作用时发现, MnO 的添加减小了镍粒径, 增加了镍的分散度, 并由于助剂对镍表面的部分覆盖和对 CO₂ 吸附量的增多, 形成活性碳酸盐物种从而减少了表面积炭.

目前在镍基催化剂体系中引入 Mn 助剂用于 CO₂ 甲烷化反应的报道较少. 李丽波^[14]等用并流共沉淀法制备了一系列镍基双金属 (Ni-X/ZrO₂, X = Fe、Co、Cr、Mn、Cu、Zn) 催化剂, 发现由于 MnNi₂O₄ 的生成使 Ni-Mn/ZrO₂ 催化剂表现出高的甲烷化活性; 江琦^[15]也指出 Mn 的添加可以提高镍基催化剂的 CO₂ 甲烷化活性, 解释为锰离子在焙烧过程中可与镍离子形成含氧酸盐, 对难以还原的镍铝尖晶

收稿日期: 2010-12-22; 修回日期: 2011-01-28.

基金项目: 山西省青年科技研究基金 (2010021008-3).

作者简介: 高晓庆, 女, 生于 1985 年, 硕士生.

1) 通讯联系人: Tel: 0351-7011587; E-mail: yxzha@sxu.edu.cn.

石的形成起到一定程度的抑制作用. 然而到目前为止, 在镍基催化剂中添加锰助剂后对甲烷化反应物和产物分子吸脱附行为的研究鲜见报道. 基于此, 本工作采用等体积浸渍法制备了 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 通过 N₂ 物理吸附、XRD、TEM、H₂-TPR、H₂-TPD、CO₂-TPD 以及 TPSR 表征, 对比研究了催化剂的结构和织构性质, 并深入探讨了 Mn 助剂的引入对催化剂上甲烷化反应物和产物分子吸脱附行为的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

催化剂采用等体积浸渍法制备, 分别将一定浓度的硝酸镍溶液、硝酸锰溶液或硝酸镍与硝酸锰混合溶液浸渍于 γ -Al₂O₃ 载体(粒径 0.28 ~ 0.45 mm, BET 比表面积 250 m²/g)上, 80 °C 干燥 2 h, 120 °C 干燥 3 h, 空气气氛下 400 °C 焙烧 3 h, 制得 Ni/ γ -Al₂O₃、Mn/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃. 催化剂中 Ni 负载量均为 10 %, Mn 的负载量均为 2.5 %.

1.2 催化剂的活性评价

CO₂ 甲烷化活性评价在连续流动的微反装置上进行. 催化剂(0.2 g)在 H₂ 气氛下(30 mL/min)于 400 °C 原位还原 3 h, 然后通入 CO₂ 与 H₂ 混合气(V_{CO₂}/V_{H₂} = 1/4)进行反应. 反应条件: 空速 5 000 h⁻¹, 常压, 反应温度 100 ~ 400 °C; 采用 GC-930 型气相色谱仪(碳分子筛柱, FID 检测器)在线分析反应前后各组分含量. 催化剂的活性用 CO₂ 的转化率来评价, 按下式计算:

$$x = \left(1 - \frac{S'_{CO_2}}{S_{CO_2}}\right) \times 100\%$$

式中: x 为 CO₂ 转化率, S'_{CO_2} 为反应后剩余 CO₂ 的峰面积, S_{CO_2} 为原料气中 CO₂ 的峰面积.

1.3 催化剂的表征

低温 N₂ 物理吸附测定在美国 Micromeritics ASAP 2020 型自动物理吸附仪上进行. 样品预先在 150 °C 高真空脱气处理 5 h, 然后在液氮浴条件下进行 N₂ 的吸脱附测定, 用 BET 公式和 BJH 模型计算样品的比表面积和孔径分布.

XRD 测定在 Bruker D8-Advance 型 X 射线粉末衍射仪上进行, 使用 Cu K α 辐射($\lambda = 0.15418$ nm), Ni 滤波, 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, 扫描范围 2θ 为 10° ~ 80°, 步长 0.02°, 扫描速度 6 °/min.

样品的 TEM 照片在 Jeol JEM-2100 型透射电镜上观测. 加速电压 200 kV, 样品于乙醇中超声分散后支撑于铜网上, 干燥后测定.

H₂-TPR 分析在自制程序升温装置上进行, 将 30 mg 催化剂置于石英管中, 通入 5% H₂/N₂ 混合气, 流量 20 mL/min, 待基线平稳后, 以 10 °C/min 速率程序升温至 700 °C, 用热导池检测器(TCD)检测耗氢量.

TPD 及 TPSR 表征在美国 Micromeritics Autochem II 2920 型化学吸附仪上进行. 将 100 mg 催化剂置于反应管中, 在 H₂ 流中 400 °C 原位还原 3 h 后降至 50 °C 切换 H₂ 吸附 2 h (或切换 CO₂ 吸附 0.5 h), 然后切换为 Ar 气吹扫至基线平稳, 程序升温至 700 °C 脱附, 升温速率 10 °C/min, 流量 20 mL/min, 用 Hiden HPR-20 QIC 型质谱仪在线检测记录 H₂ (或 CO₂) 脱附信号, 得到 H₂-TPD (或 CO₂-TPD) 图. TPSR 表征与 CO₂-TPD 基本相似, 催化剂经预处理并在 50 °C 下吸附 CO₂ 后, 以 H₂ 代替 Ar 脱附气程序升温, 采用质谱检测 CO₂ 及 CH₄ 信号, 得到 TPSR 图.

2 结果与讨论

2.1 反应温度对催化活性的影响

不同温度时催化剂的 CO₂ 甲烷化活性评价结果示于图 1. 可以看出, Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上发生甲烷化反应的起始温度均为 150 °C. 在 150 ~ 270 °C, 随着反应温度的升高, 两催化剂上 CO₂ 的转化率均呈明显的上升趋势, 但相同温度

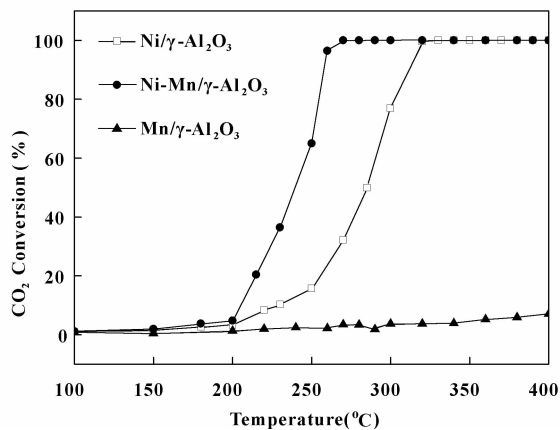


图 1 反应温度对催化活性的影响

Fig. 1 Effect of reaction temperature on activity of catalysts
Reaction Conditions: V(CO₂)/V(H₂) = 1/4,
GHSV 5 000 h⁻¹, atmosphere pressure

下 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 转化率明显比 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上的要高. 270 ℃ 时 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂可将 CO₂ 完全转化, 而相同的反应条件下 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 的转化率仅为 35%, 直至 330 ℃ 时方可将 CO₂ 完全转化. 经质谱在线检测, Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 CO₂ 加氢只生成 CH₄. 可见, Mn 的添加明显提高了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 CO₂ 甲烷化催化活性. 图 1 还列出了 Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂的活性评价结果, 可以看出, 该催化剂上 CO₂ 转化率极低, 而且经质谱检测其加氢产物为 CO. 这一结果表明, Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂不具有 CO₂ 甲烷化活性, Mn 只是作为一种催化助剂存在.

2.2 催化剂的织构性质

表 1 列出了 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂的比表面积、孔容和平均孔径数据. 由表可知, 两种催化剂织构参数相近, 说明助剂 Mn 的添加并未引起催化剂织构性质的变化.

表 1 不同催化剂的织构性质

Table 1 Textural properties of different catalysts			
Catalyst	A _{BET} /(m ² /g)	V _p /(cm ³ /g)	D _p /nm
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	163	0.52	12.7
Ni-Mn/ γ -Al ₂ O ₃	162	0.49	12.1

2.3 催化剂的物相分析

图 2 为焙烧后 Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂的 XRD 谱. 由图可见, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂出现

γ -Al₂O₃ ($2\theta = 37.2^\circ$ 、 45.8° 和 66.7°) 与 NiO ($2\theta = 43.3^\circ$ 和 62.9°) 的特征衍射峰^[16], 而 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂中仅出现 γ -Al₂O₃ 特征衍射峰, 未观察到锰氧化物 ($2\theta = 29^\circ$ 、 37° 和 57°)^[17] 及 NiO 的特征衍射峰, 表明催化剂中锰氧化物与 NiO 均以无定形态存在. 这说明 Mn 的添加促进了镍物种在载体 γ -Al₂O₃ 表面的分散.

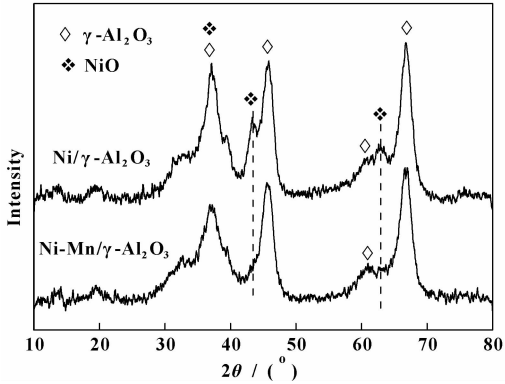


图 2 催化剂的 XRD 谱

Fig. 2 XRD patterns of catalysts

2.4 催化剂的 TEM 分析

图 3 为还原后催化剂的 TEM 照片. 由图可见, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂上 Ni 颗粒发生了部分团聚, 且分布不均匀, 其粒径大约在 7 nm 左右; Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上颗粒较小且分布均一, 粒径约在 1 nm 左右. 表明 Mn 助剂的引入促进了活性组分 Ni 在载体 γ -Al₂O₃ 表面的分散, 这与 XRD 分析结果一致.

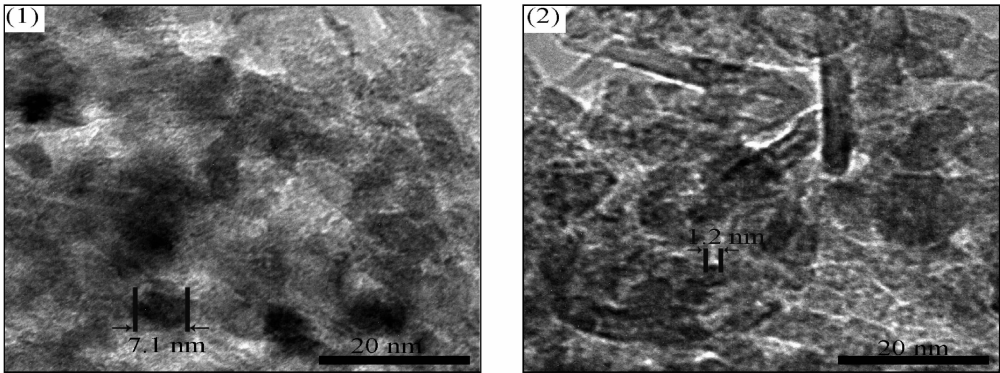


图 3 还原后催化剂的 TEM 照片

Fig. 3 TEM images of catalysts after reduction

(1) Ni/ γ -Al₂O₃; (2) Ni-Mn/ γ -Al₂O₃

2.5 催化剂的 H₂-TPR 分析

H₂-TPR 图上不同温度的耗氢峰归属为与载体间具有不同相互作用的 NiO 物种的还原, 与载体间无相互作用的体相 NiO 的 H₂-TPR 还原峰约在 350

~ 400 ℃ 间, 而高度分散于 Al₂O₃ 载体表面, 并与载体间具有较强相互作用的 NiO 物种的还原峰则出现在大于 500 ℃ 的区域^[18-20]. 从图 4 列出的 H₂-TPR 图中看出, Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在 360 ~ 700 ℃ 间

出现宽化的耗氢峰,由峰顶温度在 560 °C 的主耗氢峰及 460 °C 的搭肩峰组成,其中 460 °C 的还原峰归属为与载体间具有弱相互作用的微晶态 NiO 物种的还原,560 °C 的还原峰则归属为分散的、与载体间具有较强相互作用的 NiO 物种的还原. 与 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂的耗氢峰位置向低温区位移,且峰形更加宽化,在 310 ~ 700 °C 间,出现峰顶温度 530 °C 的主耗氢峰及 410 °C 的搭肩峰. 这说明 Mn 的添加使活性组分与载体间相互作用减弱,活性镍物种的还原能力提高. 对于 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂而言,分散度提高,相应地还原温度也应该提高,而在引入 Mn 之后却表现出相反的还原行为,结合文献[21],这可能是由于 Mn 的添加阻碍了 Ni²⁺ 进入 Al₂O₃ 表面的四面体与八面体空穴,从而使催化剂表现出弱的金属-载体相互作用,还原温度明显下降.

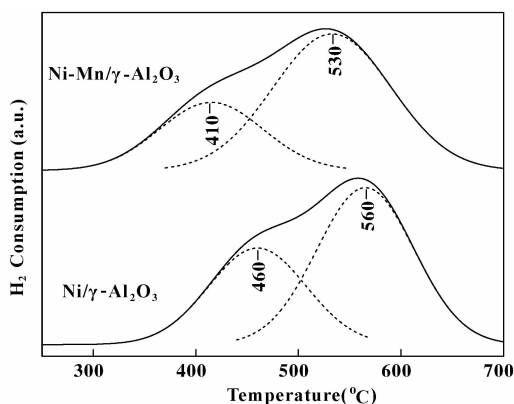


图4 催化剂的 H₂-TPR 谱

Fig. 4 H₂-TPR profiles of catalysts

2.6 催化剂的 H₂-TPD 结果

为了进一步研究 Mn 的添加对镍基催化剂金属分散度及活性比表面的影响,对还原后的催化剂进行了 H₂-TPD 分析,结果如图 5 所示. 可以看出,两种催化剂均出现两个氢脱附峰,低于 350 °C 的脱附峰对应于活性金属表面吸附 H₂ 的脱附,其峰面积大小反映了催化剂活性比表面的高低;而高于 430 °C 的小的脱附峰对应于吸附于金属次表层或溢流 H₂ 的脱附^[22]. Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上氢的低温脱附峰面积明显大于 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂,表明 Mn 的添加显著提高了催化剂的活性比表面. 这是由于 Mn 的加入促进了活性组分在载体表面的分散,催化剂经还原后表面产生的活性中心数量增加所致.

2.7 催化剂的 CO₂-TPD 结果

图 6 为催化剂的 CO₂-TPD 谱. 由图可见,

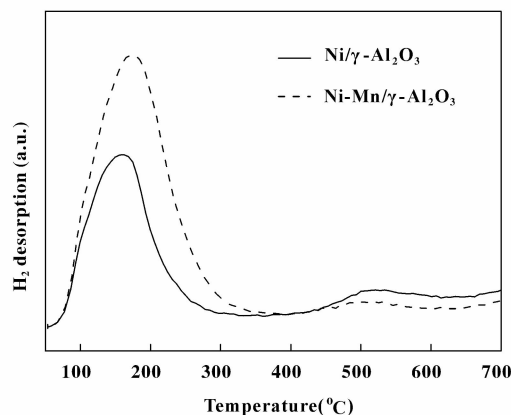


图5 催化剂的 H₂-TPD 谱

Fig. 5 H₂-TPD profiles of catalysts

Ni/ γ -Al₂O₃ 和 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂均在 120 °C、180 °C 和 290 °C 出现 3 个 CO₂ 脱附峰,分别归属为催化剂表面弱、中强及强吸附 CO₂ 的脱除. 两催化剂的 CO₂ 脱附峰峰形相似,出峰位置相近,这说明 Mn 的添加并未改变催化剂的吸附中心类型或产生新的吸附中心. 进一步比较这两种催化剂的 CO₂ 脱附峰面积可知, Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂 CO₂ 脱附峰面积明显增大,表明该催化剂表面 CO₂ 吸附中心的数目增多. 这是由活性组分分散度提高,活性比表面增加引起的.

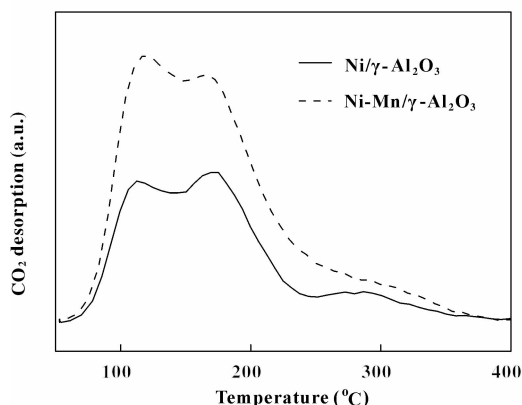


图6 催化剂的 CO₂-TPD 谱

Fig. 6 CO₂-TPD profiles of catalysts

2.8 催化剂的 CO₂/H₂-TPSR 结果

图 7 为催化剂的 TPSR 谱. 可以看出,两种催化剂均在 120 °C 出现 CO₂ 的脱附峰,在 180 °C 左右出现 CH₄ 的脱附峰. 结合 CO₂-TPD 结果,120 °C 的 CO₂ 脱附峰为弱吸附 CO₂ 的脱除,此时没有出现 CH₄ 峰,因此推测这种弱吸附的 CO₂ 没有参与甲烷化反应,弱 CO₂ 吸附中心并非甲烷化活性中心.

120 ℃ 以后开始出现 CH₄ 峰, 至 180 ℃ 达到最大值, 对应于 CO₂-TPD 图中的中等强度 CO₂ 的脱除. 可以推测 Ni/ γ -Al₂O₃ 及 Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上这种中等强度 CO₂ 的吸附中心是主要的甲烷化活性中心. 而在 CO₂-TPD 图中的强吸附 CO₂ 数量较少, 需要较高的反应温度, 对 CO₂ 甲烷化活性贡献不大.

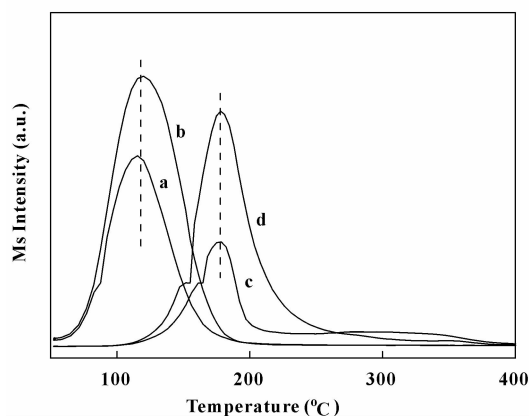


图7 催化剂的 CO₂/H₂-TPSR 谱

Fig. 7 CO₂/H₂-TPSR profiles of catalysts

- a. CO₂-Ni/ γ -Al₂O₃ b. CO₂-Ni-Mn/ γ -Al₂O₃
c. CH₄-Ni/ γ -Al₂O₃ d. CH₄-Ni-Mn/ γ -Al₂O₃

Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂与 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂相比, 相应 CO₂ 和 CH₄ 的脱附峰峰形和出峰位置基本相同, 说明 Mn 的加入并未改变催化剂表面活性中心的类型, 也没有新的反应活性位出现, 推测甲烷化反应的途径可能未发生改变. 但由于金属分散度的提高与还原温度的降低, 使催化剂中等强度 CO₂ 吸附位增多, 活性比表面增加, 是催化剂甲烷化活性提高的根本原因.

3 结 论

Mn 助剂的引入对 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂表面性质和 CO₂ 甲烷化性能产生了明显的影响. Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂中活性镍物种的分散程度明显提高, 金属-载体相互作用减弱, 活性比表面增加; Mn 的加入并未改变催化剂表面活性中心的类型, CO₂ 脱附温度在 180 ℃ 左右的中等吸附强度的吸附位是 CO₂ 的甲烷化活性中心, Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ 催化剂上具有中等吸附强度的 CO₂ 吸附位增多, CO₂ 甲烷化活性显著提高.

参考文献:

[1] Inui T, Takeguchi T. *Catal. Today* [J], 1991, **10**: 95

- 106

- [2] Park J N, McFarland E W. *J. Catal.* [J], 2009, **266**: 92 - 97
- [3] Ocampo F, Louis B, Kiwi-Minsker L, et al. *Appl. Catal. A: General*. [J], 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.10.025
- [4] Abe T, Tanizawa M, Watanabe K, et al. *Energy Environ. Sci.* [J], 2009, **2**: 315 - 321
- [5] a. Zhang Cheng (张 成). *Chem. Ind. Eng. Progr.* (化工进展) [J], 2007, **26**: 1 269 - 1 273
b. Mu Xin-yuan (慕新元), Hu Bin (胡 斌), Piao Dong-he (朴东鹤), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(6): 493 - 498
c. Yu Fei-fei (于菲非), Liu Yun-qi (柳云骐), Liu Chun-ying (刘春英), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2009, **23**(3): 159 - 202
- [6] a. Du G A, Lim S Y, Yang Y H, et al. *J. Catal.* [J], 2007, **249**: 370 - 379
b. Li Hai-tao (李海涛), Zhang Hong-xi (张鸿喜), Chen Hao-rao (陈昊然), et al. *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2010, **24**(5): 411 - 416
- [7] Song Huan-ling (宋焕玲), Yang Jian (杨 建), Zhao Jun (赵 军), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报) [J], 2010, **31**: 21 - 23
- [8] Perkasi N, Amirian G, Zhong Z, et al. *Catal. Lett.* [J], 2009, **130**: 455 - 462
- [9] Deng Geng-feng (邓庚凤), Guo Nian-xiang (郭年祥), Luo Lai-tao (罗来涛), et al. *Rare Earths (China)* (稀土) [J], 2002, **23**: 18 - 21
- [10] Aksoylu A E, Misirli Z, Önsan Z İ. *Appl. Catal. A: General* [J], 1998, **168**: 385 - 397
- [11] Wei Shi-qiang (韦世强), Huang Min-ming (黄敏明), Chen Shan-you (陈三佑). et al. *J. Chem. Physics. (China)* (化学物理学报) [J], 1991, **4**: 302 - 308
- [12] Lin Ming-gui (林明桂), Yang Cheng (杨 成), Wu Gui-sheng (吴贵升). et al. *Chin. J. Catal* (催化学报) [J], 2004, **25**: 591 - 595
- [13] Nandini A, Pant K K, Dhingra S C. *Appl. Catal. A: General* [J], 2005, **290**: 166 - 174
- [14] Li Li-Bo (李丽波), Wei Shu-quan (魏树权), Xu Guo-lin (徐国林). *Nas Gas Chem. Ind. (China)* (天然气化工) [J], 2004, **29**: 27 - 31
- [15] Jiang Qi (江 琦). *Nas Gas Chem. Ind. (China)* (天然气化工) [J], 2000, **25**: 9 - 11
- [16] Zhang Li-feng (张利峰), Wang Yi-ping (王一平), Huang Qun-wu (黄群武). *J. Mol. Catal. (China)* (分子催化) [J], 2008, **22**: 385 - 391

- [17] Tang Q H, Huang X N, Wu C M, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2009, **306**: 48 – 53 doi: 10.1016/j.j.cattod.2010.07.015
- [18] Chary K V R, Rao P V R, Rao V V. *Catal Commun* [J], 2008, **9**: 886 – 893
- [19] Zhang L Z, Wang X Q, Tan B, *et al.* *J. Mol. Catal. A: Chem.* [J], 2009, **297**: 26 – 34
- [20] Li H T, Xu Y L, Gao C G, *et al.* *Catal. Today*, 2010, **177**: 803 – 811
- [21] Tang Bo(唐 波), Jiang Qi(江 琦), He Xi-wen(何锡文), *et al.* *Spectrosc. Spect. Anal.* (China)(光谱学与光谱分析)[J], 1999, **19**: 98 – 101
- [22] Velu S, Gangwal S K. *Solid State Ionics* [J], 2006, **177**: 803 – 811

Effect of Manganese Promoter on the Catalytic Performance of Ni/ γ -Al₂O₃ Catalyst for CO₂ Methanation

GAO Xiao-qing, WANG Yong-zhao, LI Hai-tao, ZHAO Yong-xiang

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Engineering Research Center for Fine Chemicals of Ministry of Education, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: The Ni/ γ -Al₂O₃ and Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalysts were prepared by incipient-wetness impregnation method. The catalytic activities of the catalysts were carried out in a fixed-bed continuous flow operating system. The catalysts were investigated via the N₂ physisorption, XRD, TEM, H₂-TPR, TPD and TPSR characterizations. The results indicated that addition of manganese promoter increased nickel species dispersion and decreased the reduce temperature. After reduction, the amounts of moderate intensity CO₂ adsorption site and active surface area both increased on the Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst. As a result, the Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst showed higher catalytic activity for CO₂ methanation. Under the reaction conditions: V(CO₂)/V(H₂) = 1/4, GHSV 5 000 h⁻¹ and atmosphere pressure, the Ni-Mn/ γ -Al₂O₃ catalyst can make CO₂ completely convert into methane at 270 °C, which is 60 °C lower than Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst.

Key words: carbon dioxide; methanation; Ni/ γ -Al₂O₃; manganese promoter