

球磨时间对浆态床 CO 甲烷化 Ni-Al₂O₃ 催化剂性能的影响

莫文龙, 肖艳, 马风云*, 钟梅, 刘景梅, 艾沙·努拉洪

(煤炭洁净转化与化工过程新疆维吾尔自治区重点实验室 新疆大学化学化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046)

摘要: 结合行星式球磨机, 采用低温固相法制备 Ni-Al₂O₃ 催化剂, 考察了球磨时间对 Ni-Al₂O₃ 催化剂晶相结构 (XRD)、还原特征 (H₂-TPR)、孔道结构 (BET)、粒径分布 (PSD)、表面形貌 (SEM) 和浆态床 CO 甲烷化性能的影响。结果表明, 球磨时间为 60 min, 催化剂 (CT-60) 平均粒径最小, 为 141 nm; 比表面积最大, 为 329 m²/g。随球磨时间延长, Ni-Al₂O₃ 催化剂的甲烷化性能 (CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率) 均先增加后减少。其中, 球磨时间为 60 min 制备的催化剂 (CT-60) 甲烷化性能最佳, 其 CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率分别达 87.9%、86.8% 和 74.3%。结合催化剂表征可知, CT-60 优异的性能与其具有较小的颗粒尺寸 (141 nm) 和较大的比表面积 (329 m² · g⁻¹) 有很大的关联。即, 催化剂颗粒尺寸越小, 比表面积越大, 其性能越好。

关键词: 甲烷化; Ni-Al₂O₃ 催化剂; 低温固相法; 浆态床

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

随着经济的发展, 天然气作为一种优质的清洁燃料, 人们对其需求越来越大。资料显示, 合成气甲烷化技术是煤制天然气的中心环节, 目前已实现工业化^[1]。但工业化运行中, 甲烷化反应是一个强放热反应, 绝热温升大, 常导致固定床反应器中催化剂因局部高温而烧结失活。目前, 主要采取控制原料气浓度和添加多级热交换等措施来控制反应温度, 但工艺复杂, 且成本较高。研究表明, 浆态床反应器以惰性液体为介质, 热容量大、导热系数高、传热迅速, 反应系统可维持在近似恒温的状态, 克服了固定床反应器温度控制较难的缺陷, 有利于提高系统的热稳定性。

文献报道, Ni 基催化剂因加氢活性高、廉价易得而备受研究者的关注。目前, 甲烷化催化剂仍然以 Ni 基催化剂为主^[2-8]。Ni 基催化剂的制备方法较多, 不同方法制备的催化剂性能存在明显差异。Meng 等^[2]采用浸渍法合成了 Fe 修饰的 Ni 基甲烷化催化剂。当 Fe 质量分数为 4% 时, 甲烷化活性最优, CO 转化率和 CH₄ 收率分别达到 97.2% 和

84.9%。赵化龙等^[3]以经介质阻挡放电等离子体处理的 SiO₂ 为载体, 用浸渍法制备了 Ni/SiO₂ 甲烷化催化剂。与载体未经处理的常规 Ni/SiO₂ 催化剂相比, CO 与 H₂ 转化率均提高了约 6%。XRD、TEM 和 H₂-TPR 结果表明, 载体经处理的催化剂, Ni 颗粒粒径更小、粒径分布更集中, Ni 与 SiO₂ 之间的相互作用更强。Zhao 等^[4]采用溶液燃烧法制备了 Ni 含量从 10% 到 50% 的甲烷化催化剂, 结果发现, Ni 含量在 20% 左右的催化剂在高温下具有较高稳定性, 也与其具有较小的活性组分颗粒尺寸有关。以上研究表明, 活性组分的分散性、表面状态和形貌, 以及与载体的相互作用等均会影响催化剂的反应性能^[9-10]。同时, 催化剂的颗粒大小对其在液相中的分散情况影响较大, 进而影响其反应性能。

近年来, 低温固相法因流程简单, 操作方便, 受到了很多研究者的关注, 但其在催化剂, 特别是工业催化剂的制备方面应用很少。殷海荣等^[11]采用湿法球磨工艺, 以水为介质, 研究了球磨时间对 BaTiO₂ 的粒径影响。结果表明, 球磨 12 h 颗粒已经

收稿日期: 2017-07-16; **修回日期:** 2017-07-20.

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2015AA050502); 新疆大学自然科学基金项目 (BS160221). (Project of national high technology research and development program of China (No. 2015AA050502); Xinjiang University Natural Science Foundation Project (BS160221)).

作者简介: 莫文龙 (1987-), 男, 博士, 讲师。研究方向: 工业催化 (First Author: Mo Wen-long (1987-), male, Ph. D., lecturer. Research direction: Industrial catalysis).

* 通讯联系人, 马风云 (1955-), 女, 博导, 邮箱: ma_fy@126.com.

细化，再增加球磨时间，粉体粒径无太大变化。尤金发^[12]以 Ba(OH)₂ · 8H₂O 和 TiO₂ 为原料合成 BaTiO₃，随着机械激活时间的增加，Ba(OH)₂ 和 TiO₂ 的衍射峰逐渐降低。吴雪梅等^[13]以 Ba(OH)₂ · 8H₂O 和 TiO₂ 为原料，采用高能球磨的方法合成了 BaTiO₃ 前驱体，结果表明，球磨 4 h 后，BaTiO₃ 的衍射峰初步形成；球磨 6 h 后，BaTiO₃ 的衍射峰更加明显；球磨 8 h 后，Ba(OH)₂ 和 TiO₂ 开始呈无定形，且 BaTiO₃ 的衍射峰进一步加强。因此，低温固相法可改变催化剂的粒度和晶相结构。但迄今为止，采用该法制备用于合成气甲烷化的 Ni 基催化材料尚未见报道。

我们结合行星式球磨机，采用低温固相法制备 Ni-Al₂O₃ 催化剂，用于浆态床合成气甲烷化反应，通过 XRD、H₂-TPR、BET、PSD、SEM 和 TPH 等表征，重点考察催化剂结构对其性能的影响。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

以 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O、Al(NO₃)₃ · 9H₂O、

Na₂CO₃(分析纯，天津市盛奥化学试剂有限公司)为原料，结合行星式球磨机(型号：ND7-2L，南京莱步仪器有限公司)，采用低温固相法，通过改变球磨时间为 30、50、60、70 和 90 min，制备 Ni 负载量为 20% 的系列催化剂。球磨后的催化剂前体于 110 ℃ 下干燥 12 h，450 ℃ 下焙烧 4 h，最后在 600 ℃ (甲烷化负载型 Ni 基催化剂的还原温度大多在 400 ℃ 左右，而本法是一步合成，为了保证催化剂能被充分还原，将还原温度提高到了 600 ℃。实际上，不同方法制备的催化剂，其还原温度存在较大差异，后期研究工作将通过甲烷化试验，进一步优化并明确低温固相法制备催化剂的适宜的还原温度。)下还原 6 h 即可制得活化后的 Ni 基催化剂。催化剂命名为 CT-*t*(*t* 代表球磨时间，如球磨 30 min，命名为 CT-30)。

1.2 催化剂评价

图 1 给出了催化剂评价实验的工艺流程图。将 250 mL 液体石蜡(分析纯，上海山浦化工有限公司)和 5 g 催化剂加入到 500 mL 反应釜中，反应温度 280 ℃，反应压力 *P* = 1.0 MPa，原料气 H₂ 和 CO

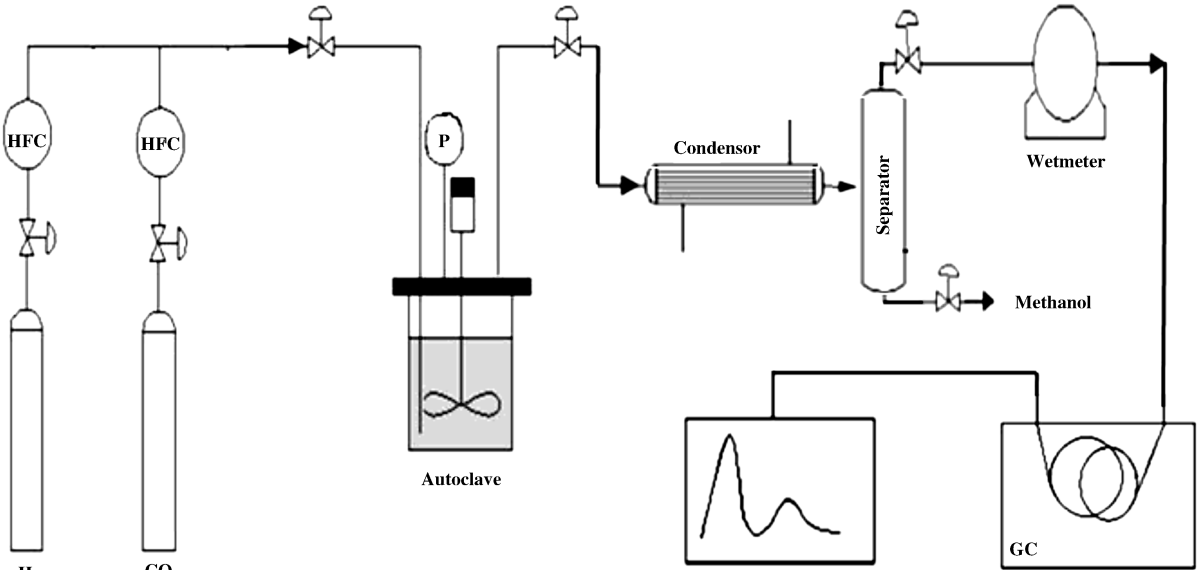


图 1 浆态床反应流程图

Fig. 1 Schematic diagram of catalyst evaluation device

(99.999%，新疆鑫天意钢瓶气有限公司)摩尔比为 3.1，气体体积空速为 1 200 mL · g⁻¹ · h⁻¹，反应釜搅拌速率为 750 r · min⁻¹，反应产物在 GC400 型气相色谱仪上进行在线分析。采用 TDX201 色谱柱通

过热导池检测器(TCD)分析 CH₄、CO₂ 及未反应的 CO 和 H₂；采用 KB-Al₂O₃/Na₂SO₄ 毛细管柱通过氢离子火焰检测器(FID)分析产物中 C₁ ~ C₄ 的烷烃。外标法定量分析计算反应的转化率和选择性。

以 CO 转化率、CH₄ 收率和选择性作为催化剂性能评价指标. 计算公式如下:

$$X_{CO} = \frac{V_{CO, in} - V_{out} \cdot y_{CO, out}}{V_{CO, in}}$$

$$Y_{CH_4} = \frac{V_{out} \cdot y_{CH_4, out}}{CO_{in} - CO_{out}}$$

$$S_{CH_4} = \frac{Y_{CH_4}}{X_{CO}}$$

其中, X_{CO}-CO 转化率/%; Y_{CH₄}-CH₄ 收率/%; S_{CH₄}-CH₄ 选择性/%;

V_{CO, in}-原料气中 CO 的体积/mL; V_{out}-尾气体积/mL;

y_{CH₄, out}-尾气中甲烷的含量/%; y_{CO}-尾气中 CO 的含量/%.

1.3 催化剂表征

采用日本 Rigaku D/max2500 型 X 射线衍射仪对催化剂进行 XRD 表征, Cu 靶 K α 射线 ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), Ni 滤波, 扫描速度 $8^\circ/\text{min}$, 步长 0.01° , 扫描范围 $5^\circ \sim 85^\circ$. 采用激光粒度仪 Nano-S90 (Malvern) 仪对催化剂粒径大小及分布 (PSD) 进行测定, 采用水做为分散系统的分散剂. 采用日本日立 H-600 型扫描电子显微镜表征催化剂的形貌和结构信息, 加速电压为 100 kV. 样品的比表面积、孔径和孔径分布采用康塔公司的 Autosorb-2 型物理吸附仪, N₂ 做为吸附质, 在液氮温度 (77 K) 下进行吸附脱附测定. 催化剂的程序升温还原 (H₂-TPR) 表征在康塔公司 Chem-BET pulsar TPR/TPD 上进行. 氦气流中 473 K 下处理 1 h 脱除吸附水等杂质, 再切换成 100 mL/min 5% H₂+95% Ar 混合气进行实验, 以升温速率 10 K/min 升温至 1 273 K. 反应后催化剂的程序升温氧化 (TPH) 也在该仪器上测试. 采用美国 TA 仪器公司 SDTQ-600 型热分析仪, 测定催化剂的 TG-DTG 性能. 样品质量 $8 \pm 1 \text{ mg}$, 空气流速 100 mL/min, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

2 结果与讨论

2.1 XRD 表征

图 2 给出了不同球磨时间制备催化剂焙烧后的 XRD 图. 从图 2 可以看出, 随着球磨时间的延长, 焙烧体衍射峰出峰位置不变, 在 $2\theta = 37.5^\circ$ 、 45.5° 和 67.1° 处均出现了明显的归属于 Al₂O₃ 的特征衍射峰. 且各催化剂试样出峰强度相差不大, 说明球磨时间对催化剂活性组分和载体的晶相结构几乎没

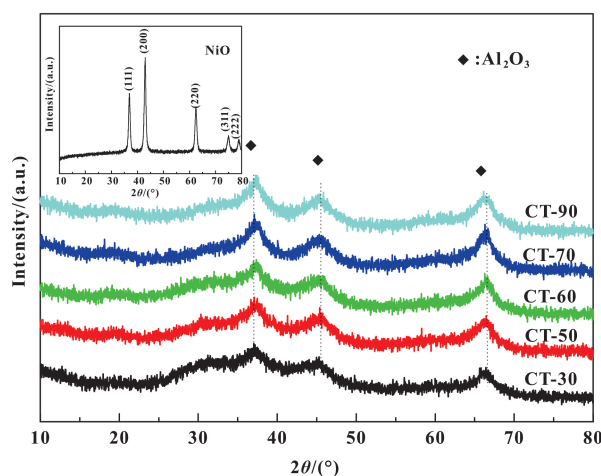


图 2 不同球磨时间催化剂焙烧后的 XRD 图

Fig. 2 The XRD patterns of the catalysts after calcination

有影响. 从图中还可以看出, 在相同条件下制备的作为对比试样的 NiO 在 $2\theta = 37.1^\circ$ 、 43.2° 、 62.8° 和 74.9° 处有很明显的特征峰, 但是当制备复合 NiO/Al₂O₃ 催化剂时, NiO 的上述特征衍射峰消失, 说明 NiO 在 Al₂O₃ 上高度分散, 或者进入 Al₂O₃ 的晶格中, 未形成明显的 NiO 晶状体, 故而 XRD 检测不到 NiO 的特征峰.

2.2 H₂-TPR 分析

不同球磨时间下催化剂试样的 H₂-TPR 结果如图 3 所示. 由图可知, 5 个催化剂均在 400 °C 以后

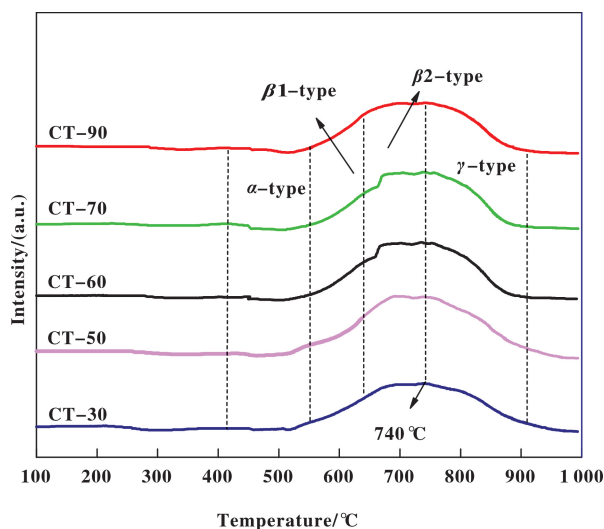


图 3 不同球磨时间制得试样的 H₂-TPR 图

Fig. 3 H₂-TPR profiles of the catalysts

开始还原. 根据 NiO 与 Al₂O₃ 相互作用的强弱, H₂-TPR 图可划分为 3 个区域^[14]. 410 ~ 580 °C 为 α-

NiO 的还原峰, NiO 与 Al₂O₃ 间的相互作用较弱, 易被还原. 580 ~ 740 °C 为 β -NiO 的还原峰, NiO 与载体之间的作用较 α -NiO 强, 其中, 580 ~ 640 °C 范围内为 β 1-NiO 的还原峰, 640 ~ 740 °C 范围内为 β 2-NiO 的还原峰, 后者与载体的作用力比前者更强, 不易被还原. 而 790 ~ 850 °C 高温区则归属为 γ -NiO 的还原, 即为一种 NiO 与 Al₂O₃ 形成的类似于 NiAl₂O₄ 的尖晶石物种.

从图 3 还可以看出, CT-30 ~ CT-90 试样的还原峰峰型相似, 均存在 α -NiO、 β -NiO 和 γ -NiO 3 种类型的还原峰, 且峰温均位于 740 °C 附近, 说明球磨时间对活性组分与载体间的相互作用影响甚小. 另一方面, 5 个催化剂还原峰均以 β 峰为主, γ 峰次之, α 峰最少. 说明还原后催化剂表面的活性组分

Ni 与载体具有强的相互作用力, 这种作用力有利于提高 Ni 的分散性和稳定性, 可有效防止活性组分在高温反应条件下的烧结和长大. 此外, 各试样 γ -NiO 还原峰面积较大, 归属于与载体具有强烈相互作用的 Ni 物种, 有文献表明这是一种镍铝尖晶石结构的物相, 即 NiAl₂O₄, 而结合 XRD 表征可以发现, 所制备的试样中并无此物相的衍射峰, 说明催化剂中不含有 NiAl₂O₄ 物种, 只是 NiO 可能进入载体 Al₂O₃ 的晶格内部, 形成更强的相互作用力, 导致其还原温度大幅度提高.

2.3 试样 BET 结果

图 4 为不同球磨时间下 NiO/Al₂O₃ 催化剂的 N₂ 吸附-脱附表征结果. 根据 IUPAC 分类标准, 由图 4(a) 可知, 所有催化剂的吸附脱附等温线均为

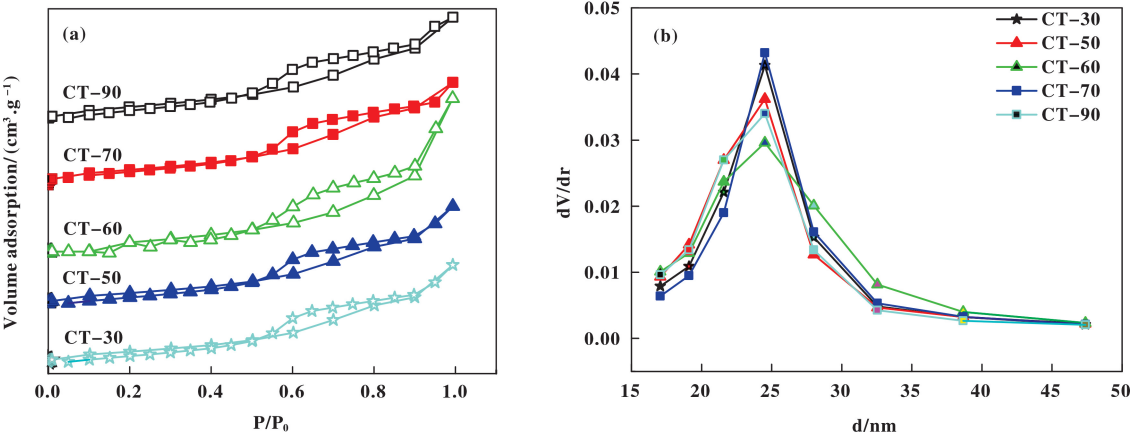


图 4 不同球磨时间 N₂ 吸附-脱附结果和孔径分布曲线

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of the catalysts

IV型等温线, 该类脱附线具有典型的介孔材料特征. 在 $P/P_0=0.5 \sim 0.9$ 范围内, 试样均存在明显的 N₂ 吸附-脱附回滞环, 可归属为 H4 型回滞环, 表明该类材料孔道具有狭缝结构, 有利于反应物和产物的内扩散.

图 4(b) 给出了试样的孔径分布曲线. 试样孔径范围均在 17 ~ 35 nm 之间, 孔径分布较宽, 属于典型的介孔结构, 与图 4(a) 的结果一致.

根据图 4, 采用 BET 法计算了试样的比表面积, 采用 BJH 法计算了试样的总体积和平均孔径, 结果见表 1. 由表 1 可知, 随着球磨时间的增加, 试样的比表面积先增大后减小. 当球磨时间为 60 min 时, 即 CT-60 试样比表面积最大, 为 329 m²/g. 这可能是因为, 球磨时间短, 催化剂前驱体未得到充分的研磨, 导致试样颗粒较大; 球磨时间过长, 太

表 1 试样比表面积、孔体积和平均孔径

Table 1 Surface area, pore volume and average pore diameter of the catalysts

Samples	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V/(\text{m}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	d/nm
CT-30	300	0.54	2.45
CT-50	305	0.57	2.44
CT-60	329	0.74	2.45
CT-70	295	0.50	2.45
CT-90	294	0.51	2.45

细的颗粒又会发生团聚, 这两种情况均不利于比表面积的增大. 为了进一步说明球磨时间对颗粒大小及比表面积的影响, 对催化剂试样进行了粒度分析和 SEM 分析.

2.4 球磨时间对催化剂粒度的影响

图5为不同球磨时间制备催化剂颗粒的粒度分布图(图5(a)–5(d)均为相同纵坐标,分开给出是为了便于比较分析).由图5可知,球磨时间对试样粒度具有较大影响.随着球磨时间增加,试样最可几粒度(可代表平均粒度)先减小后增大.球磨60 min 所得的 CT-60 试样平均尺寸最小,为

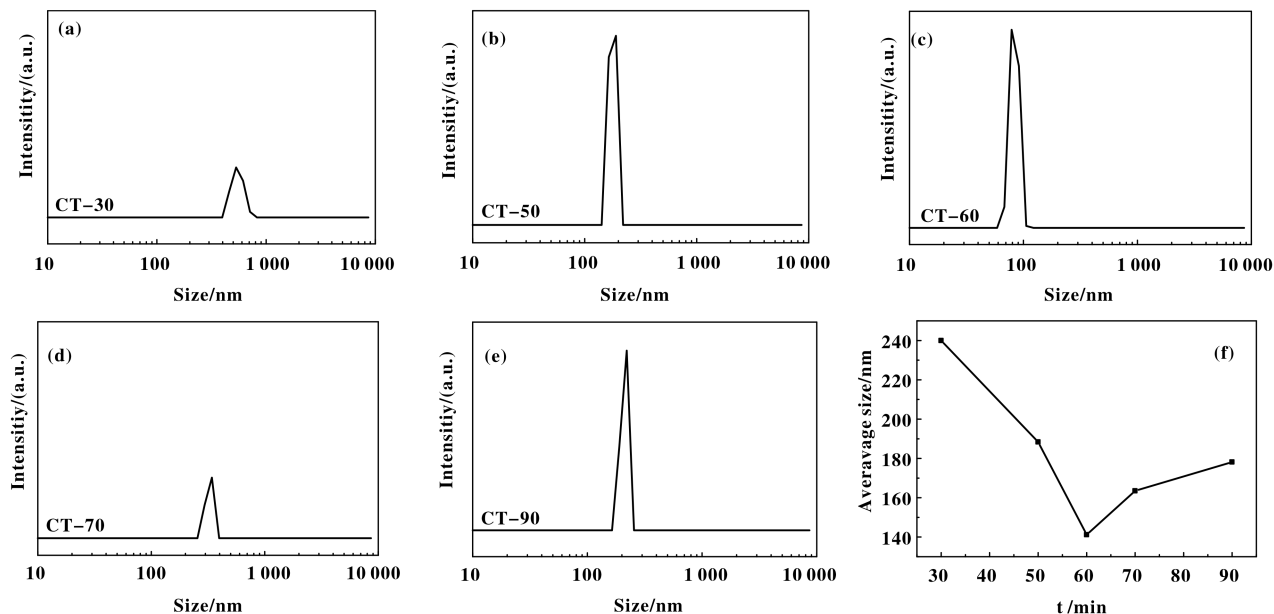


图5 球磨时间与颗粒尺寸的关系

Fig. 5 Relation of milling time and particle size for the prepared catalysts

2.5 SEM 结果与分析

图6给出了不同球磨时间下,催化剂试样在放大50 000 倍的SEM 形貌图.从图6可以看出,随球磨时间的延长,催化剂颗粒大小呈先减小后增大的趋势.其中,催化剂 CT-60 颗粒最细,且分布更为均匀.说明球磨时间对催化剂颗粒大小的影响有一个最优值.另外,球磨时间越长,并不代表催化剂颗粒最细,这可能是由于随球磨时间的延长,试样颗粒得以细化,超过最佳球磨时间后,催化剂开始发生团聚现象.这与粒度分析结果一致(见图5(f)).

2.6 球磨时间对催化剂甲烷化性能的影响

图7给出了不同球磨时间 CO 转化率、CH₄ 选择性和收率随时间的变化.由图7(a)可看出,随着球磨时间延长,CO 转化率先增加后减少,球磨 t = 60 min 制备的 CT-60 催化剂 CO 转化率最高,为 87.9%;当球磨时间大于 60 min,CO 转化率开始下降.由图7(b)可知,球磨时间不同,催化剂甲烷选

择性也有差异,且球磨时间为 60 min 制备的 CT-60 试样选择性最高,为 86.8%.由图7(c)可知,CT-60 试样 CH₄ 的平均收率高达 74.3%.

图7(d)给出了 CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率随球磨时间的变化.由图7(d)可知,随着球磨时间的延长,上述 3 个指标均先增加后降低,于球磨时间为 60 min(CT-60 催化剂)时取得最大值,其 CO 转化率、CH₄ 选择性和 CH₄ 收率分别达 87.9%、86.8% 和 74.3%.结合催化剂表征可知,CT-60 之所以表现出较为优异的性能,与其具有较小的颗粒尺寸(粒度分析和 SEM 表征,141.2 nm)和较大的比表面积(BET 表征,329 m²/g)有很大的关联.即,催化剂颗粒尺寸越小,比表面积越大,催化剂的性能越好.

结合浆态床反应特征,引起上述差异的原因还可能是,球磨时间短,玛瑙磨球与催化剂前体接触碰撞并不充分,因而催化剂颗粒较大,在惰性介质液体石蜡中的分散性差,导致催化剂的性能较差.

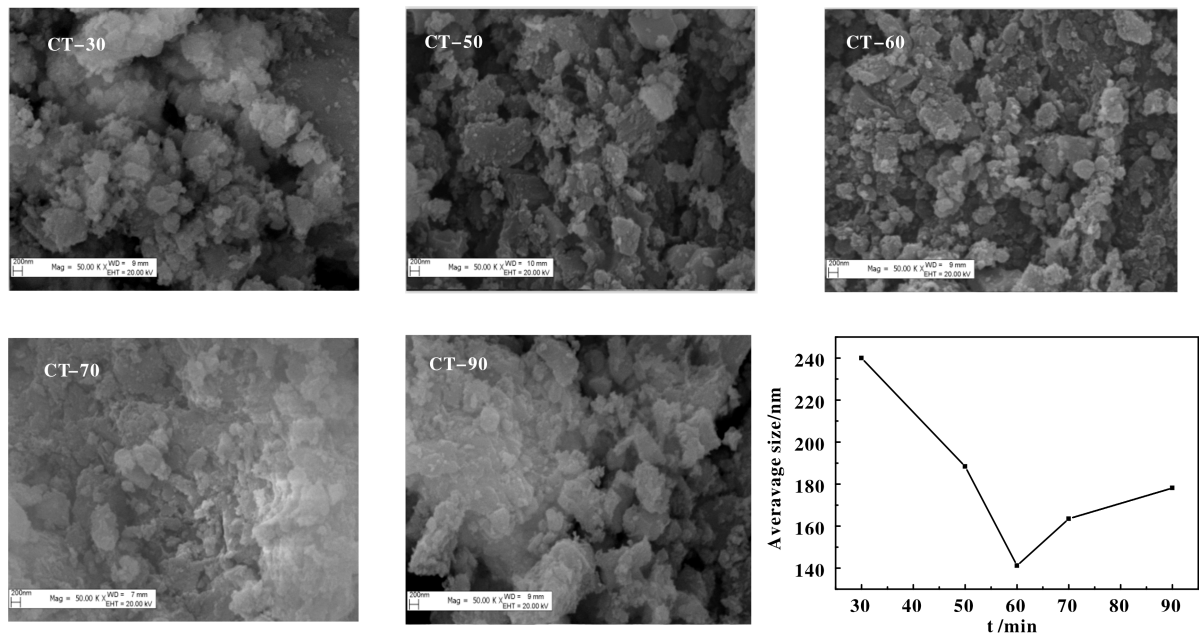


图 6 不同球磨时间催化剂的 SEM 图
Fig. 6 SEM of the catalysts by different milling time

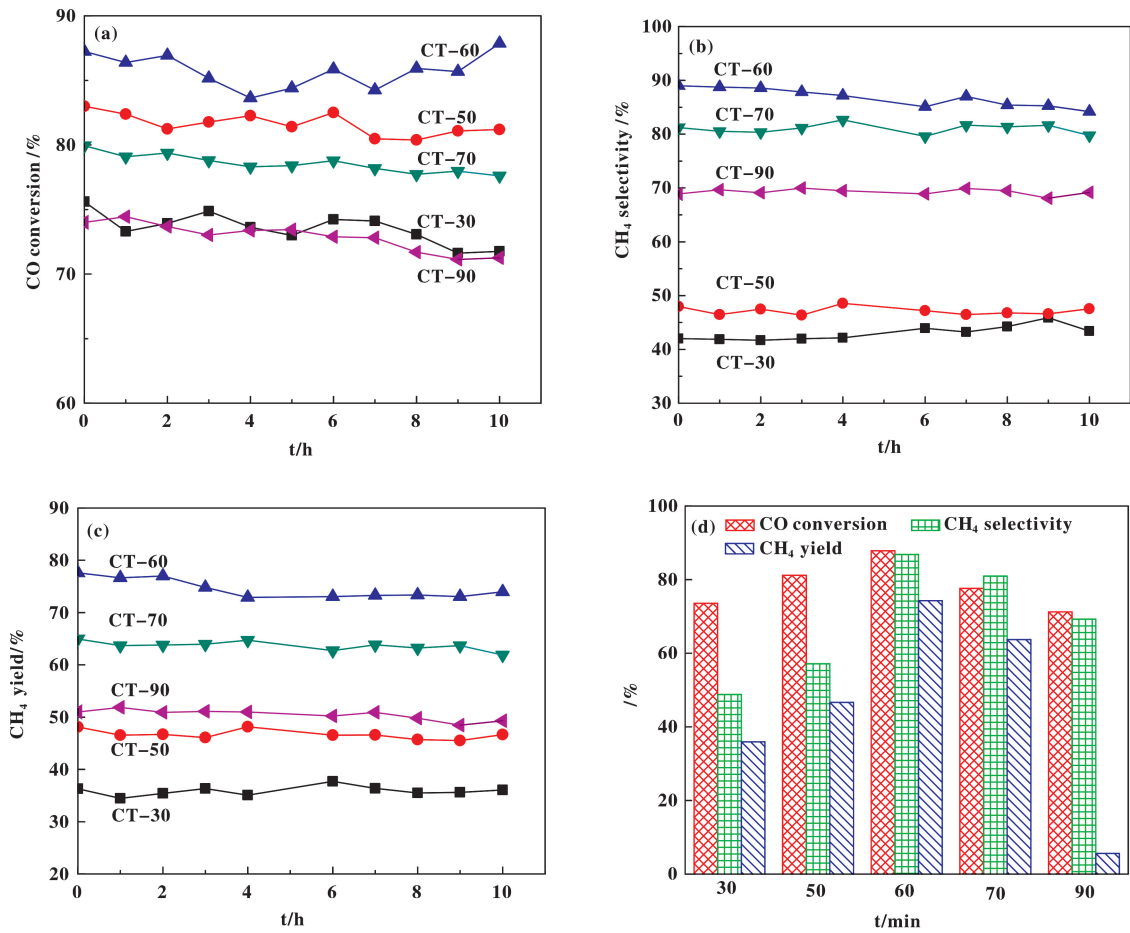


图 7 不同球磨时间催化剂性能随时间的变化
Fig. 7 Performance of the catalysts with time

球磨时间增加,磨球不断对催化剂前体产生强烈撞击,使颗粒进一步细化,颗粒越小在液体石蜡中的分散性就越好,与反应气接触机会增多,相应 CO 转化率也会增加.若球磨时间进一步延长,细小的颗粒会发生团聚,使试样尺寸复又增大,不利于其在石蜡中的分散.综合以上表征分析和评价结果,球磨时间 $t = 60\text{ min}$ 时制备的 CT-60 催化剂性能更好.

文献[15]报道了采用柠檬酸凝胶法制备不同温度焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂.结果表明,450 ℃焙烧的 Ni-ZrO₂ 催化剂在 260 ℃、1.0 MPa 和 H₂/CO 摩尔比为 3 的条件下(反应温度 280 ℃,压力 1.0 MPa, H₂ 和 CO 摩尔比为 3.1,与文献[15]相差不多),CO 转化率仅为 61.6%.与该文献相比,本文采用低温固相法制备的 CT-60 催化剂表现出了更加优异的催化性能.

2.7 反应后催化剂的表征

为了研究低温固相法不同球磨时间制备催化剂在浆态床体系中反应后的结构稳定性和积炭情况,对反应 10 h 后的催化剂进行了 XRD 表征和 TPH 分析.

2.7.1 XRD 表征 图 8 给出了催化剂反应后的 XRD 图.由图可知,所有试样反应后均在 $2\theta = 37.5^\circ$ 、

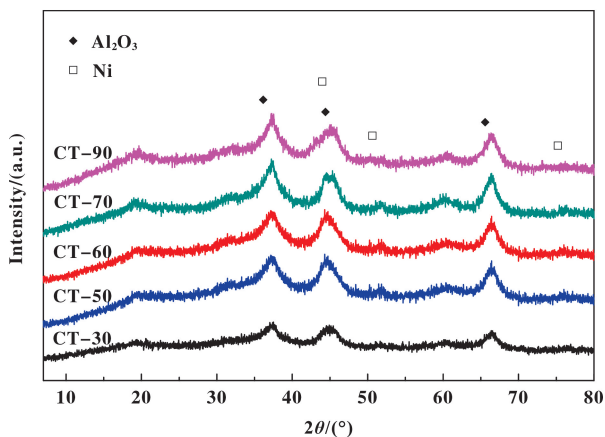


图 8 不同球磨时间反应后催化剂 XRD 图
Fig. 8 XRD patterns of the used catalysts

45.5° 和 67.1° 处出现了明显的 Al₂O₃ 的特征峰,出峰位置与焙烧后一致(见图 3),表明该 Al₂O₃ 在反应过程中结构未发生明显变化,热稳定性好.而在 $2\theta = 44.9^\circ$ 、 52.1° 和 77.2° 处仅出现了微弱的归属为活性金属 Ni 的特征衍射峰,表明所制备催化剂活性组分反应后发生了轻度晶化,部分高度分散

的无定型金属 Ni 转变成具有一定晶体特征的晶状 Ni^[16].关于活性金属的晶型变化及其对催化剂性能的影响,将在后续工作中进行深入研究.

2.7.2 TPH 表征 采用程序升温氢化技术对反应后试样进行了 TPH 表征,结果见图 9.由图可知,

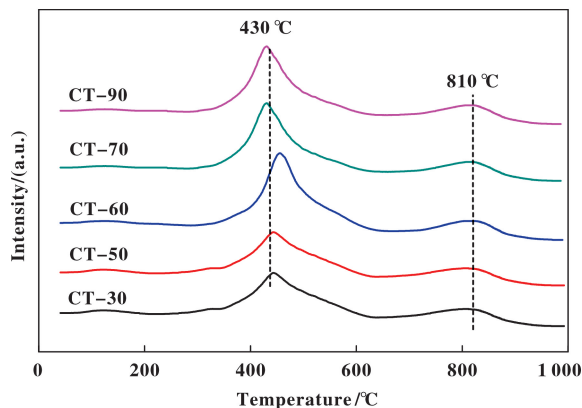


图 9 不同球磨时间反应后催化剂 TPH 图
Fig. 9 TPH profiles of the used catalysts

各试样均存在两个较为明显的氢化峰.430 ℃左右的氢化峰归属为 α 无定型碳物种的特征峰,该物种活性较高,其很可能是生成 CH₄ 的中间物种($C \cdot + H \cdot = CH \cdot$);800 ℃左右氢化峰归属于石墨碳物种(γ 碳),系一种典型的惰性积炭,是导致催化剂失活的重要原因.从图 9 还可以看出,与 γ 氢化峰相比,各试样反应后 α 氢化峰强度高,峰型宽,表明反应后催化剂表面具有更多的无定型碳物种^[17].

2.8 CT-60 催化剂的寿命实验

图 10 为 CT-60 催化剂的寿命实验.该实验进

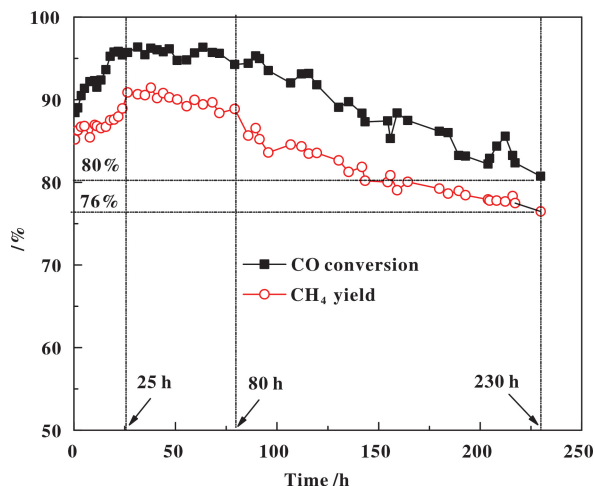


图 10 CT-60 催化剂寿命实验
Fig. 10 Long term stability test over the CT-60 catalyst

行了 230 h. 分析该图, 可将催化剂活性评价结果分为 3 个阶段, 即 0~25 h、25~80 h 和 80~230 h. 在最初的 25 h, 催化剂活性呈上升趋势, CO 转化率从 85% 左右上升到约 95%, 这是反应的“诱导期”; 在 25~80 h, 为反应的“稳定期”, CO 转化率维持在 95% 以上, CH₄ 收率稳定在 90% 左右; 当反应时间超过 80 h, 为反应性能的“衰退期”, 催化剂活性从 95% 下降到 81%, 下降了约 15%. 下降的原因可能有 3 个, 一则浆态床反应过程中, 催化剂在长时间的搅拌下, 不断碰撞, 发生了磨损, 或者团聚长大. 二则长时间反应后催化剂孔道被堵塞, 导致试样的比表面积下降, 最终影响催化剂的活性. 再者, 催化剂表面积炭也是影响其性能的重要因素.

综上所述, 就浆态床 CO 甲烷化反应而言, 延长催化剂的使用寿命, 关键在于增加“稳定期”, 抑制“衰退期”. 这就涉及到催化剂的失活与再生问题, 也是浆态床甲烷化领域相关工作的重点和难点.

3 结论

通过改变球磨时间, 采用低温固相法制备了系列 Ni 含量约为 20% 的 Ni-Al₂O₃ 催化剂. 表征发现, 球磨时间对催化剂试样的晶相结构和还原性能影响较小. 随球磨时间的延长, 催化剂比表面积和孔体积先增加后降低, 在球磨时间为 60 min 时, 比表面积高达 329 m²·g⁻¹. 粒径分析显示, 催化剂前驱体颗粒大小随球磨时间先减小后增大, 并在 60 min 时可获得平均粒径为 141 nm 的纳米级物料. 评价结果表明, 球磨 60 min 制备的 CT-60 催化剂性能最好, 其 CO 转化率和 CH₄ 选择性均接近 90%, 这与其具有较大的比表面积和较小的颗粒尺寸有很大的关联. 另外, 就浆态床 CO 甲烷化反应而言, 催化剂寿命的提高关键还在于延长催化反应的“稳定期”, 抑制“衰退期”.

参考文献:

[1] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M A. Production of synthetic natural gas from coal and dry biomass—a technology review from 1950 to 2009 [J]. *Fuel*, 2010, **89**(8): 1763–1783.

[2] Meng F, Zhong P, Li Z, *et al.* Surface structure and catalytic performance of Ni-Fe catalyst for low-temperature

CO hydrogenation[J]. *J Chem*, 2014, **2014**(5): 1–7.

[3] Zhao A M, Ymg W Y, Zhang H T, *et al.* Ni-Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation[J]. *Catal. Commun.*, 2012, **17**(1): 34–38.

[4] Zhao Hua-long(赵化龙), Zhao Bin-ran(赵彬然), Yan Xiao-liang(闫晓亮), *et al.* Ni/SiO₂ catalyst for CO methanation with support treated by dielectric barrier discharge plasma (介电阻挡放电等离子体处理载体对 CO 甲烷化 Ni-SiO₂ 催化剂性能的改进) [J]. *CIESC J*(化工学报), 2013, **64**(1): 283–288.

[5] Tada S, Shimizu T, Kameyama H. Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2012, **37**(7): 5527–5531.

[6] Yan Xiaoliang, Liu Yuan, Zhao Binran. Methanation over Ni/SiO₂: Effect of the catalyst preparation methodologies [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2013, **38**(5): 2283–2291.

[7] Lu B, Kawamoto K. Preparation of the highly loaded and well-dispersed NiO/SBA-15 for methanation of producer gas [J]. *Fuel*, 2013, **103**(1): 699–704.

[8] Zhang Jia-ying(张加赢), Xin Zhong(辛忠), Meng xin(孟鑫), *et al.* Activity and stability of nickel based MCM-41 methanation catalysts for production of synthetic natural gas(基于 MCM-41 的镍基甲烷化催化剂活性与稳定性) [J]. *CIESC J*(化工学报), 2014, **65**(1): 160–168.

[9] Guo Fang(郭芳), Chu Wei(储伟), Xu Hui-yuan(徐慧远), *et al.* Glow discharge plasma-enhanced preparation of nickel-based catalyst for CO₂ methanation(采用等离子体强化制备 CO₂ 甲烷化用镍基催化剂) [J]. *Chin J Catal*(催化学报), 2007, **28**(05): 429–434.

[10] Seo J G, Youn M H, Jung J C, *et al.* Effect of preparation method of mesoporous Ni-Al₂O₃ catalysts on their catalytic activity for hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas [J]. *Inter J Hydro Ener*, 2009, **34**(13): 5409–5416.

[11] Yin Hai-rong(殷海荣), Wang Ming-hua(王明华), Zhang Chun-xiang(章春香). Influence of milling time on dielectric properties of barium titanate (球磨时间对钛酸钡介电性能的影响) [J]. *Chin Cera*(中国陶瓷), 2007, **43**(2): 47–49+55.

[12] You Jin-fa(尤金发). Barium titanate with anisotropic growth prepared by mechanical activation precursor method(机械激活前驱体法制备异向生长的钛酸钡) [D]. 华侨大学. 2013.

- [13] Wu Xue-mei (吴雪梅), Tao Zhen-dong (陶珍东), Huang Zhi-wen (黄志文), *et al.* Preparation of BaTiO₃ ceramics by high energy ball milling method and its doping modification (高能球磨法制备钛酸钡陶瓷及其掺杂改性) [J]. *J Southwest Univer Sci Technol* (西南科技大学学报), 2008, **23**(1): 66–70.
- [14] Mo Wen-long (莫文龙), Ma Feng-yun (马凤云), Liu Yue-e (刘月娥), *et al.* Effect of preparation methods on the catalytic performance of Ni-Al₂O₃ for CO₂-CH₄ reforming (制备方法对 Ni-Al₂O₃ 催化剂在 CO₂-CH₄ 重整反应中催化性能的影响) [J]. *J Fuel Chem Technol* (燃料化学学报), 2015, **43**(09): 1083–1091.
- [15] Song Yan (宋燕), Meng Fan-hui (孟凡会), Li Zhong (李忠), *et al.* Ni-ZrO₂ catalysts prepared by citric-gel method for low-temperature slurry phase methanation of carbon monoxide (柠檬酸凝胶法合成 Ni-ZrO₂ 催化剂及其低温浆态床甲烷化性能研究) [J]. *J Mol Catal (China)* (分子催化), 2016, **30**(3): 243–252.
- [16] Mo Wen-long (莫文龙), Ma Feng-yun (马凤云), Liu Yue-e (刘月娥), *et al.* Influence of calcination temperature on performance of NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst for CO₂-CH₄ reforming to produce syngas (焙烧温度对 CO₂-CH₄ 重整制合成气 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响) [J]. *J Inorg Mat* (无机材料学报), 2016, **31**(03): 234–240.
- [17] Mo Wen-long (莫文龙), Ma Feng-yun (马凤云), Liu Yue-e (刘月娥), *et al.* Preparation of Ni-Al₂O₃ catalysts by solution combustion method for CO₂ reforming of CH₄ (溶液燃烧法制备 Ni-Al₂O₃ 催化剂用于 CO₂-CH₄ 重整研究) [J]. *J Inorg Mat* (无机材料学报), 2016, **31**(05): 485–491.

Influence of Milling Time on the Performance of Ni-Al₂O₃ Catalyst for CO Methanation Based on Slurry-bed Reactor

MO Wen-long, XIAO Yan, MA Feng-yun*, ZHONG Mei, LIU Jing-mei, AISHA · Nulahong
(Key Laboratory of Coal Clean Conversion & Chemical Engineering Process (Xinjiang Uyghur Autonomous Region),
College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

Abstract: With planetary ball mill, the low temperature solid-state reaction method was used to prepare catalyst. The influence of milling time on the crystal structure (XRD), reduction performance (H₂-TPR), pore structure (BET), particle size distribution (PSD), surface morphology (SEM) and CO methanation performance in slurry bed was investigated in this paper. Results showed that, at the milling time of 60 min, the average particle size of the catalyst (CT-60) was only about 141 nm, and the specific surface area was up to 329 m²/g. With the extension of milling time, the methanation performance (CO conversion, CH₄ selectivity and CH₄ yield) of the Ni-Al₂O₃ catalyst (CT-60) was increased firstly and then decreased as the milling time over 60 min. That is, the CT-60 catalyst prepared at the milling time of 60 min presented the best methanation performance, with CO conversion, CH₄ selectivity and CH₄ yield of 87.9%, 86.8% and 74.3% respectively. The excellent performance of CT-60 was strongly correlated with its small particle size (141 nm) and its specific surface area (329 m² · g⁻¹). That is, the smaller the particle size of the catalyst, the larger the specific surface area, the better the performance.

Key words: methanation; Ni-Al₂O₃; low temperature solid-state reaction; slurry-bed reactor