

Ni 改性 $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 逆水气变换反应中的应用

吴 勇¹, 丁 巍^{1*}, 戴咏川^{1*}, 王宏浩¹, 徐 明², 宋官龙¹

(1. 辽宁石油化工大学 石油化工学院, 辽宁 抚顺 113001; 2. 辽宁宝来生物能源有限公司, 辽宁 盘锦 124119)

摘要: 以掺杂 Y 型分子筛的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为载体, 七钼酸铵 (AMT)、六次甲基四胺 (HMT) 为原料, $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为改性助剂, 通过共浸渍和程序升温炭化法制备了 $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MCAS) 和 Ni 改性的 $\text{Ni-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MNCAS) 催化剂。采用 XRD、ICP、 N_2 吸附-脱附、TEM 和 EDS 对其进行了表征, 考察了其在逆水气变换反应中的催化性能。结果表明, MNCAS 催化剂出现了 $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 的特征衍射峰, Ni 的加入有效改善了 Mo_2C 的聚集现象, 并且该催化剂具有良好的介孔结构。MCAS 催化剂对逆水气反应有较高的催化活性, 300 °C 时 CO 选择性为 93.87%, MNCAS-8 催化剂 [$n(\text{AMT}) : n(\text{HMT}) = 1 : 8$, Mo 和 Ni 的理论负载量分别为 30% 和 5%, 实际负载量分别为 28.52% 和 4.51%] 倾向于将 CO_2 转化成 CH_4 , 在低温段 CH_4 选择性达到 84.37%, 生成的 $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ 有利于提高 CH_4 的选择性。

关键词: 碳化钼; 氮化镍钼; 逆水气变换反应; 催化剂; 催化技术

中图分类号: X701; TQ426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 06-1190-07

Application of Ni modified $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst in reverse water-gas shift reaction

WU Yong¹, DING Wei^{1*}, DAI Yongchuan^{1*}, WANG Honghao¹, XU Ming², SONG Guanlong¹

(1. College of Petrochemical Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China; 2. Bora Bioenergy Co., Ltd., Panjin 124119, Liaoning, China)

Abstract: $\text{Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MCAS) and Ni modified $\text{Ni-Mo}_2\text{C}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MNCAS) catalysts were prepared via co-impregnation and temperature-programmed carbonization using $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ doped Y molecular sieve as carrier, ammonium heptadolybdate (AMT) and hexamethylenetetramine (HMT) as raw materials, and $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ as modifying agent. The synthesized catalysts were characterized by XRD, ICP, N_2 adsorption-desorption, TEM and EDS, and their catalytic performances in reverse water-gas shift reaction were further investigated. The analyses revealed that MNCAS catalysts displayed the characteristic diffraction peaks of $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ with a good mesoporous structure, in which aggregation caused by Mo_2C was effectively improved by the addition of Ni. Moreover, MCAS catalyst exhibited high catalytic activity for the reverse water-gas shift reaction at 300 °C with CO selectivity of 93.87%. Meanwhile, MNCAS-8 catalyst [$n(\text{AMT}) : n(\text{HMT}) = 1 : 8$, the theoretical and actual loading amount of Mo were 30% and 28.52% respectively, and those of Ni were 5%, and 4.51%, respectively] showed a conversion tendency of CO_2 into CH_4 , the CH_4 selectivity reached up to 84.37% at low temperature range, which could be attributed to $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$ generated after Ni addition.

Key words: Mo_2C ; $\text{Ni}_3\text{Mo}_3\text{N}$; reverse water-gas shift reaction; catalyst; catalysis technology

收稿日期: 2021-11-20; 定用日期: 2022-03-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211184

基金项目: 国家自然科学基金青年基金 (21802061); 中央引导地方科技发展专项基金 (2021JH6/10500154); 辽宁省教育厅重点攻关科研项目 (L2020001); 抚顺英才计划 (FSYC202101001)

作者简介: 吴 勇 (1996—), 男, 硕士生, E-mail: wuyong1996@126.com。联系人: 丁 巍 (1978—), 女, 副教授, E-mail: cicy1125@163.com; 戴咏川 (1968—), 女, 副教授, E-mail: ych_dasic@163.com。

CO₂ 对气候变化和全球变暖构成负面影响。逆水气变换 (RWGS) 反应可将 CO₂ 转化为甲烷^[1]、甲醇^[2-4]等物质,可以有效地利用 CO₂ 来缓解环境问题。目前, Mo₂C 催化剂更多地应用于 CO₂ 加氢反应^[5-7]。Mo₂C 催化剂中钼晶体结构中碳的掺杂及 *d* 带电子具有的贵金属 (如 Ru^[8]) 特性在加氢反应^[9-10]、NO 去除^[11]以及重整制氢^[12]等反应中表现出优异的催化性能。

近几年,研究人员以 γ-Al₂O₃ 为载体合成了一系列 Mo₂C/Al₂O₃ 催化剂,并用于加氢反应^[13]和甲烷重整^[14]等多个反应。研究发现, β-Mo₂C 和 γ-Al₂O₃ 在 Mo₂C/Al₂O₃ 催化剂中有较强的相互作用^[15]。Mo₂C 催化剂中同时存在酸性和碱性位点, γ-Al₂O₃ 具有的酸性会减弱 Mo₂C/Al₂O₃ 催化剂的碱性。黄江南等^[16]采用 Ni 改性助剂制备了双金属 NiMoC/γ-Al₂O₃ 催化剂, Ni 的引入不仅能有效地抗积炭,还有助于 Mo 的活化及炭化,从而使催化剂活性得到了提高^[17-20]。为避免由于炭积累或 Mo₂C 氧化导致的失活,应调节镍/钼物质的量比以匹配甲烷解离和 CO₂ 活化速率。此外, Mo₂C 作为一种双功能材料,可以通过打破碳氧键和离解 H₂ 分子来活化 CO₂, 使其成为 RWGS 反应中最有希望的候选材料之一^[21-25]。

目前, 甲烷化反应仍处于理论研究阶段, 常用的反应有 CO₂ 加氢反应和 CO 加氢反应两种路径, 其反应式如下:



从反应的焓变可以看出, 甲烷化反应为强放热反应, 低温有利于反应的进行。HUO 等^[26]制备的 Ni₃Mo₃N 催化剂, 在 400 °C、3 MPa 及 4100 h⁻¹ 的条件下, 得到较高的 CO 转化率, 为 92.51%, 但 CH₄ 选择性仅为 57.23%。而体系温度缓慢增加更有助于提高反应转化率和 CH₄ 选择性^[27]。

如何在温和的反应条件下, 提高 CH₄ 选择性, 本文拟采用程序升温炭化法来制备 Mo₂C/γ-Al₂O₃ (MCAS) 催化剂, 通过加入分子筛和 Ni 对催化剂进行改性来制备 Ni-Mo₂C/γ-Al₂O₃ (MNCAS) 催化剂, 以期实现催化剂的活性金属高分散性和高催化性能, 通过一系列分析手段对催化剂的结构和化学性质进行表征。在常压下进行 RWGS 反应, 考察不同催化剂的催化性能, 以期实现 CO₂ 高转化率和 CH₄ 高选择性的催化剂的开发。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

七钼酸铵 (AMT)、六次甲基四胺 (HMT)、碱

式碳酸镍 [NiCO₃•2Ni(OH)₂•4H₂O]、氨水 (质量分数为 15%), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; Y 型分子筛, 南开大学催化剂厂; γ-Al₂O₃ 实验室自制。

D-2500 型 X 射线衍射仪 (XRD), 日本理学公司; JSM-7200F 型热场发射扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; ASAP 2420 型自动物理吸附仪 (BET), 美国康塔仪器公司; GC 7900 气相色谱仪, 上海天美科学仪器公司; Optima 8000 电感耦合原子发射光谱仪 (ICP-AES), 美国赛默飞世尔科技公司; SU-8010 透射电子显微镜 (TEM) 及外加 EDS 能谱, 日本日立公司。

1.2 催化剂的制备

1.2.1 MCAS 催化剂的制备

称取 15.13 g (12 mmol) AMT 和 13.46 g (96 mmol) HMT, 按 $n(\text{AMT}) : n(\text{HMT}) = 1 : 8$ 溶于 90 mL 质量分数为 15% 的氨水中, 同时加入 4.28 g 载体 [$m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) : m(\text{Y 型分子筛}) = 3 : 2$]。将装有混合物的烧杯置于加热套中, 升温至 50 °C, 磁力搅拌 4 h。然后在 70 °C 下搅拌蒸干, 得到的黏稠混合物在 100 °C 下干燥 12 h, 即为前驱体。接着, 该前驱体在管式炉中, 以 10 °C/min 的速率升温至 700 °C, 同时以氩气进行保护, 通过焙烧 2 h 进行炭化。升温程序终止后, 冷却至室温, 在 $V(\text{O}_2) : V(\text{Ar}) = 1 : 100$ 混合气流量为 300 mL/min 下钝化 2 h 得到 Mo 理论负载量为 30% 的 Mo₂C/γ-Al₂O₃ 催化剂, 将其命名为 MCAS 催化剂, ICP 测得 Mo 的负载量为 28.58%。

1.2.2 MNCAS 催化剂的制备

称取 17.32 g (14 mmol) AMT 和 15.71 g (112 mmol) HMT, 按 $n(\text{AMT}) : n(\text{HMT}) = 1 : 8$ 溶于 90 mL 质量分数为 15% 的氨水中, 加入 4.28 g 载体 [$m(\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3) : m(\text{Y 型分子筛}) = 3 : 2$], 随后加入 5.84 g NiCO₃•2Ni(OH)₂•4H₂O [$m(\text{Mo}) : m(\text{Ni}) = 6 : 1$]。50 °C 持续搅拌 4 h。然后在 70 °C 下搅拌蒸干, 将黏稠的混合物在 100 °C 下干燥 12 h, 得到的前驱体按 1.2.1 节的实验条件进行处理, 得到 Mo 和 Ni 的理论负载量分别为 30% 和 5% 的 Ni-Mo₂C/γ-Al₂O₃ 催化剂, 将其命名为 MNCAS-8, ICP 测得 Mo 的负载量为 28.52%, Ni 的负载量为 4.51%。

其余产物的制备方法同上, 只需按 $n(\text{AMT}) : n(\text{HMT}) = 1 : 10$ 改变 HMT 的用量, 将制得的催化剂命名为 MNCAS-10, ICP 测得 Ni 的负载量为 4.48%。称取 0.99 g NiCO₃•2Ni(OH)₂•4H₂O 和 4.75 g γ-Al₂O₃ 制备 Ni 理论负载量为 5% 的参比催化剂 Ni/γ-Al₂O₃, 将其命名为 NA, ICP 测得 Ni 的负载量为 4.61%。

1.3 催化剂表征

XRD 测试:采用 Cu 靶 K_{α} 射线源,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描范围 $2\theta = 0^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。N₂ 吸附-脱附测试:在自动物理吸附仪上进行(77 K、N₂ 吸附),由脱附数据求得 BET 比表面积,由等温吸附曲线得到孔结构。TEM 测试:在透射电子显微镜上拍照,测试条件为 200 kV,室温。EDS 测试:采用透射电子显微镜的外加 EDS 能谱进行元素分析。SEM 测试:采用热场发射扫描电子显微镜,工作电压为 10 kV。ICP 测试:高频发生器(RF)功率 1.0 kW,等离子气体流量 15.0 L/min,辅助气体流量 1.50 L/min,雾化器流量 0.60 L/min。Mo 分析波长 202.032 nm, Ni 分析波长 231.604 nm。

1.4 催化剂反应性能的评价

CO₂ 微型加氢反应器为一根内径 8 mm、长度为 300 mm 的 U 型石英反应管,使用前无需进行预硫化。分别称取 0.4 g 20~40 目的 MCAS、MNCAS-8 及 MNCAS-10 催化剂,将其装入到反应管的加热段中,在 700 °C 下,通入 H₂ 活化催化剂 1 h。然后进行升温反应,调节 H₂/CO₂ 体积流量比为 2 : 1,随后降温至 300 °C,以 5 °C/min 的速率阶梯升温至 600 °C。每次取样间隔 50 °C,产物脱除水蒸气后,气体经气相色谱仪进行分析。通过反应物 CO₂ 的转化率和产物 CO、CH₄ 的选择性来评价催化剂的性能,并与 NA 进行比较。具体的计算按式(1)~(3)进行,反应体系流程示意图如图 1 所示。

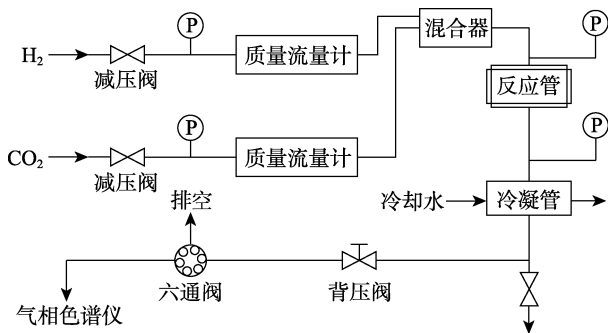


图 1 CO₂ 加氢反应流程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CO₂ hydrogenation unit

$$X / \% = \frac{c_{\text{CO}_2, \text{in}} - c_{\text{CO}_2, \text{out}}}{c_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100 \quad (1)$$

$$S_1 / \% = \frac{c_{\text{CO}, \text{out}}}{c_{\text{CO}_2, \text{in}} - c_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100 \quad (2)$$

$$S_2 / \% = \frac{c_{\text{CH}_4, \text{out}}}{c_{\text{CO}_2, \text{in}} - c_{\text{CO}_2, \text{out}}} \times 100 \quad (3)$$

式中: c_{in} 和 c_{out} 分别为反应器进口和出口气体的浓度, mol/L; X 为 CO₂ 的转化率, %; S_1 和 S_2 分别为 CO 和 CH₄ 的选择性, %。

1.5 催化剂的稳定性能评价

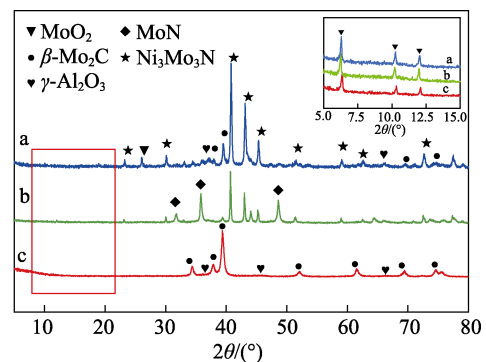
催化剂的稳定实验在内径 8 mm、长度为 300 mm 的 U 型石英反应管中进行,催化剂填装量为 0.4 g,反应条件为 H₂/CO₂ 体积流量比为 2 : 1,反应温度为 400 °C,质量空速(WSHV)为 6000 mL/(g·h)进入反应器进行反应。反应前,催化剂先在 H₂ 气氛下 700 °C 还原 1 h 以除去表面的氧化层,降至室温后切换为反应气,之后升至 400 °C 进行 720 min 反应,观察反应稳定性。

2 结果与讨论

2.1 催化剂表征

2.1.1 XRD 分析

通过负载活性金属 Ni 以及改变 AMT/HMT 物质的量比,制备了 3 种催化剂,进一步分析了催化剂的物相组成,进行了 XRD 表征,结果如图 2 所示。



a—MNCAS-10; b—MNCAS-8; c—MCAS 催化剂

图 2 3 种催化剂的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD patterns of three catalysts

由图 2 可以发现,对于 MCAS 催化剂,谱图中出现了 β -Mo₂C (JCPDS No. 35-0787) 的典型特征峰, $2\theta = 34.4^{\circ}$ 、 37.9° 、 39.4° 、 52.1° 、 61.6° 、 69.6° 和 74.7° 处的特征衍射峰归属于(100)、(002)、(101)、(102)、(110)、(103)和(200)晶面。此外,谱图中并未出现 MoO₂ 或者 MoN 的衍射峰,这说明在制备的 MCAS 催化剂中形成了纯度很好的 β -Mo₂C 晶相,并且分散均匀。在 MNCAS-8 和 MNCAS-10 中, $2\theta = 23.2^{\circ}$ 、 30.2° 、 40.8° 、 43.1° 、 45.4° 、 51.6° 、 59.6° 、 62.7° 和 72.7° 处均出现了 Ni₃Mo₃N (JCPDS No. 49-1366) 的典型特征峰。这可能是由于 Ni 助剂的加入加剧了六次甲基四胺的热分解速率,导致最终样品中含碳量不足,钼物种无法完全炭化,生成了 Ni₃Mo₃N。MNCAS-8 在 $2\theta = 31.9^{\circ}$ 、 35.9° 、 48.7° 处出现了 MoN 的特征衍射峰。而 MNCAS-10 在 $2\theta = 37.9^{\circ}$ 和 39.4° 处开始出现了 β -Mo₂C 的部分衍射峰,表明部分钼物种得到了进一步炭化,进而也验证了碳源不足的猜测。一些实验室在合成负载型催

化剂的过程中生成了 Co₃Mo₃N 和 Ni₃Mo₃N 这种新的物相^[26,28]。

2.1.2 BET 分析

为了进一步分析催化剂的性质, 通过 BET 对其孔结构进行了分析, 结果见表 1 和图 3。

表 1 催化剂的孔参数
Table 1 Pore properties of catalysts

样品	比表面积/ (m ² /g)	孔容/ (cm ³ /g)	平均 孔径/nm	最可几 孔径/nm
NA	217.72	0.43	7.90	38.22
MCAS	98.46	0.17	6.80	4.74
MNCAS-8	77.77	0.54	27.78	38.76
MNCAS-10	86.49	0.51	23.58	31.62

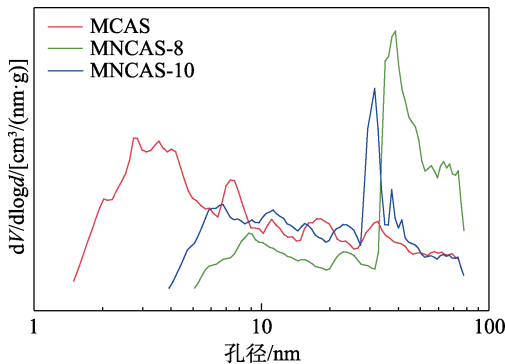


图 3 3 种催化剂的最可几孔径
Fig. 3 The most probable aperture of three catalysts

由表 1 可见, MCAS 催化剂在 Ni 改性后, 催化剂的比表面积下降到了 77.77 和 86.49 m²/g。结合 XRD 分析结果, 这可能是由 Ni 嵌入 Mo₂C 的结构中和镍-钼双金属氮化物的形成所导致的。这一变化与 CHENG 等^[29]的研究结果一致, Ni 作为结构促进剂存在于 Mo₂C 的晶格中。当 Ni/Mo 原子比>0.2 时, 比表面积减少, 可能是 Ni/Mo 原子比增加, 发生了更多的相分离。

由图 3 可以看出, 3 种催化剂均为介孔结构。其中, MCAS 的最可几孔径大约为 4.74 nm。然而, Ni 改性后, MNCAS-8 和 MNCAS-10 的最可几孔径变为 38.76 和 31.62 nm。Ni 的加入导致六次甲基四胺分解产生的有机碳源不足, 导致 MNCAS 催化剂未完全碳化, 生成了 Ni₃Mo₃N 这种新的物相^[25], 并没有完全占据载体的孔道, 使得 MNCAS 催化剂呈现出较大的介孔孔道。而 MNCAS-10 比 MNCAS-8 有更多的碳源, 因而孔径介于两种催化剂之间。

MCAS、MNCAS-8 和 MNCAS-10 催化剂的等温吸附曲线和孔分布见图 4。由图 4 可知, 3 种催化剂的等温吸附曲线均属于第 IV 类型^[30], 在低相对压力 (p/p_0) 区呈现缓慢的上升, 在 $p/p_0 = 0.5$ 处开始以较快的趋势上升。观察滞后环的形状可以看出,

MNCAS-8 和 MNCAS-10 的吸附量增多存在于 $p/p_0 > 0.7$ 的高压区, 说明催化剂的孔道多以大介孔的形式存在。MCAS 催化剂在 $p/p_0 = 0.45$ 处就开始出现滞后环, N₂ 吸附更多集中在 $p/p_0 = 0.5 \sim 0.8$ 区域内, 表明 MCAS 催化剂的孔道多以相对小的介孔存在。此时, N₂ 分子以多层吸附的形式存在于样品的内部, 而两种催化剂的孔径分布的范围也进一步验证了吸附曲线的结果。

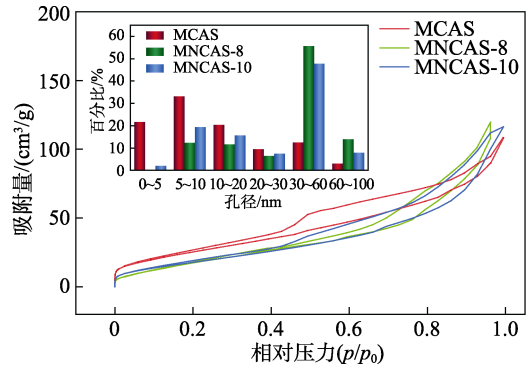
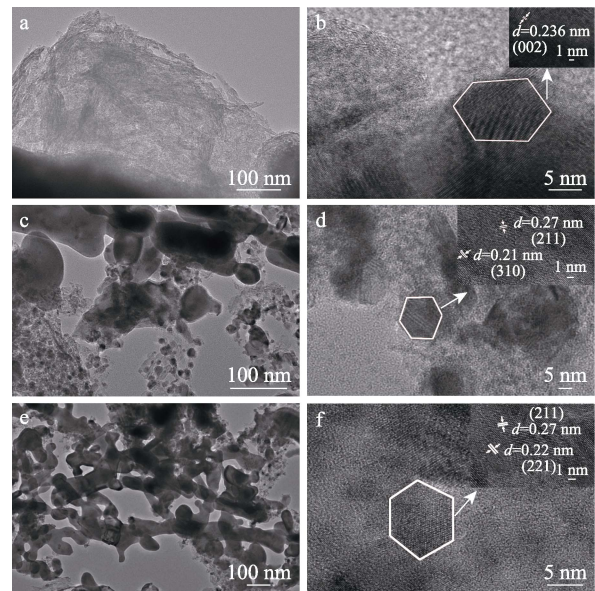


图 4 3 种催化剂的等温吸附曲线和孔径分布
Fig. 4 Isothermal adsorption curves and pore distribution of three catalysts

2.1.3 TEM 分析

为了进一步了解催化剂的微观形貌, 采用 TEM 对 MCAS、MNCAS-8 和 MNCAS-10 3 种催化剂进行测试, 结果如图 5 所示。



a—MCAS; c—MNCAS-8; e—MNCAS-10; b—MCAS 的 HRTEM 图; d—MNCAS-8 的 HRTEM 图; f—MNCAS-10 的 HRTEM 图

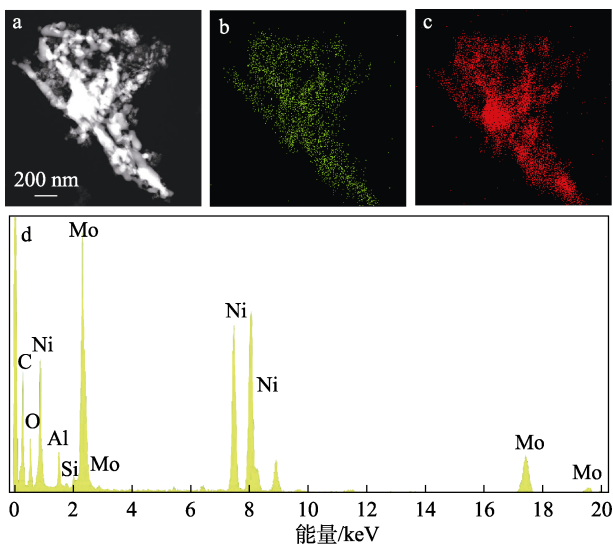
图 5 催化剂的 TEM 图

Fig. 5 TEM images of catalysts

由图 5 可以看出, 负载 Ni 前后的 3 种催化剂整体的形貌不同, 未负载 Ni 时, 出现大面积的聚集现象, 负载 Ni 后, 较好地改善了团聚的现象, 说明

Ni 的加入能够有效地改善 Mo₂C 聚集的现象。图 5 的 3 种催化剂中, 出现了相对规则的六边形结构, 可以认定是 Mo₂C 的形态。由图 5b 可知, 0.236 nm 的晶格间距可归属为 β-Mo₂C 的(002)晶面。在图 5d 和 f 中, 0.21、0.22 和 0.27 nm 可归属为 Ni₃Mo₃N 的(310)、(221)和(211)晶面。也进一步证明了 Ni₃Mo₃N 的生成, 这一点与 XRD 的结果一致。

图 6 为图 5f 中局部的 EDS 谱图。由图 6 可知, 表面 Mo 和 Ni 物种在 MCAS-10 上具有相对均匀的分散, 这可能是由于 Ni 的加入使 Mo₂C 和 Ni 通过协同作用在 γ-Al₂O₃ 上有更高的分散性。同时还可以发现, Mo 和 Ni 物种的颗粒聚集在同一区域, 表明 Mo 和 Ni 物种之间存在很强的相互作用, 可使 Ni 物种处于一种缺电子状态。图 6d 进一步证明了 MNCAS-10 中 C、O、Al、Si、Mo 和 Ni 元素的存在。



a—所选区域; b—Mo; c—Ni; d—元素分析

图 6 MNCAS-10 的 EDS 谱图

Fig. 6 EDS spectra of MnCAS-10

2.2 催化剂的性能评价

2.2.1 反应温度对转化率和选择性的影响

按 1.4 节的实验方法对 NA、MCAS、MNCAS-8 和 MNCAS-10 催化剂的性能进行了评价, 结果见图 7。从图 7 可以看到, 当反应温度为 300 °C 时, 催化剂对 CO₂ 的还原都有活性, 提高反应温度会增加 CO₂ 的转化率。当反应温度为 550 °C 时, MCAS 催化剂的 CO₂ 转化率达到 40.16%。与 MCAS 相比, 负载 Ni 的两种催化剂 MNCAS-8 和 MNCAS-10 均进一步提高了 CO₂ 的转化率。这可能是因为温度的升高使一些 Ni 物种被还原, 金属镍物种活性种类的增多有利于 CO₂ 的吸附, 加氢活性也增高^[31-32]。Ni 负载量为 5% 时, 两种 MNCAS 催化剂 (实际测得负载量 4.51% 和 4.48%) CO₂ 的转化率相比 NA 催化剂均出现了较大的提高, 这表明 Ni 和 Mo 之间存在明

显的相互作用, 这种相互作用可以使 Ni 物种处于缺电子状态, 从而促进 CO₂ 的转化^[33]。当温度为 550 °C 时, MNCAS-8 和 MNCAS-10 的 CO₂ 转化率分别为 44.81% 和 45.35%。

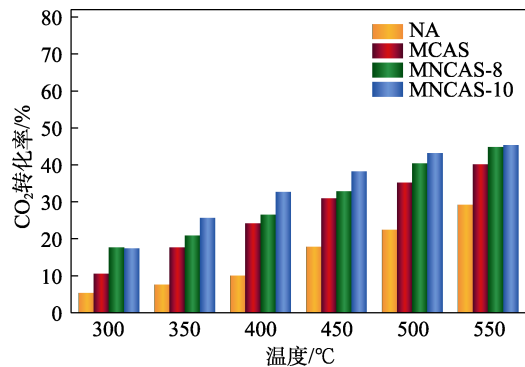


图 7 不同催化剂的 CO₂ 转化率

Fig. 7 CO₂ conversion rate of different catalysts

通过气相色谱仪检测到 CO 和 CH₄ 两种产物。图 8 给出了不同催化剂的 CO 和 CH₄ 的选择性。

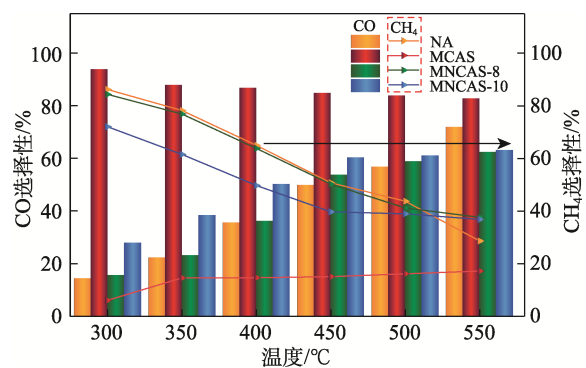


图 8 不同催化剂的产物选择性

Fig. 8 Product selectivity of different catalysts

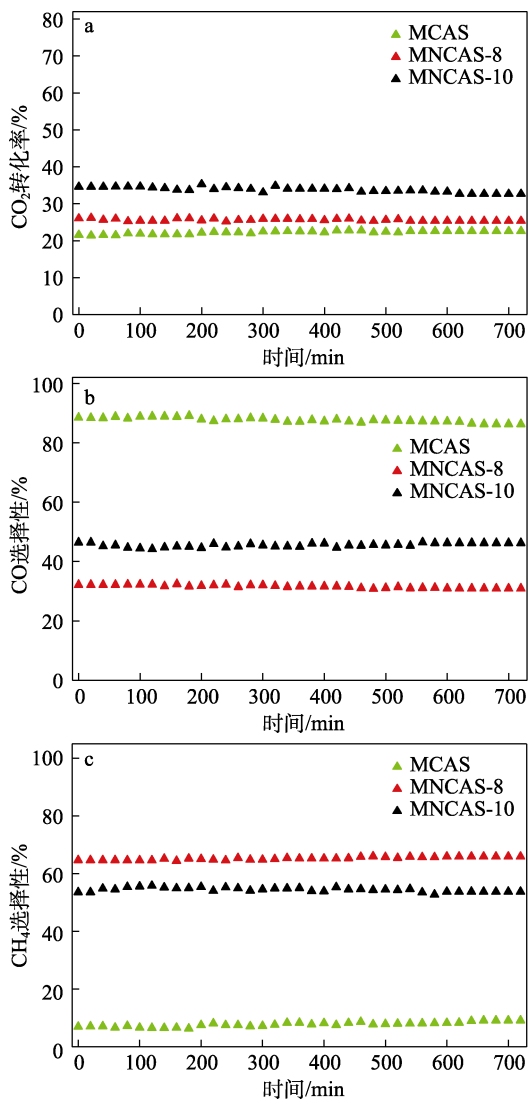
由图 8 可知, MCAS 催化剂在 300 °C 时 CO 的选择性为 93.87%, 随着温度的升高有所下降。300 °C 时 MNCAS-8 和 MNCAS-10 的 CO 选择性仅为 15.63% 和 27.95%, 随着温度的升高呈上升的趋势, 而 550 °C 时, 仅为 62.34%、63.15%, 说明负载 Ni 后催化剂对 CO 的选择性明显低于 MCAS 催化剂。这是因为, MCAS 催化剂中的活性成分 Mo₂C 对 CO 有较高的选择性^[34]。

虽然 MCAS 催化剂对 CH₄ 的选择性在 300 °C 时仅为 6.13%, 而负载 Ni 之后, CH₄ 的选择性出现了明显的提高, MNCAS-8 和 MNCAS-10 分别达到 84.37% 和 72.06%, 这可能归因于生成的 Ni₃Mo₃N 中 Ni 本身对于 CO₂ 加氢反应具有较高的 CH₄ 选择性。在 400 °C 下, 63.23% 的 CH₄ 选择性明显高于文献^[26]中报道的 57.23%。这是由于 γ-Al₂O₃ 载体的加入使催化剂的比表面积比文献^[26]报道的催化剂的比表面积 (6.49 m²/g) 更高, 以 Ni₃Mo₃N 形式的 Ni

物种分散性更好, 并提高了与 CO₂ 的接触面积进而提高了反应的活性。此外, 催化剂上由于 N 物种的存在, CO 中间物种相对较强地吸附在了碱性位点上, 通过进一步的氢化转化为 CH₄。450 °C 时, MNCAS-8 和 MNCAS-10 的 CH₄ 选择性分别比 400 °C 时下降了 13.54% 和 10.82%。与 NA 相比, MNCAS 催化剂的 CH₄ 选择性有所降低, 这是因为, Ni 表面带的正电荷也会在一定程度上促进 CO 的生成, 但在 550 °C 时, MNCAS 催化剂仍保持着较高的 CH₄ 选择性, 高于 NA 的 CH₄ 选择性。Ni 改性的后的 MNCAS 催化剂可以改善 H₂ 在 MCAS 催化剂上的吸附和解离。

2.2.2 不同催化剂的稳定性分析

按照 1.5 节的实验方法对 MCAS、MNCAS-8 和 MNCAS-10 催化剂进行了稳定性测试, 结果如图 9 所示。



a—CO₂ 转化率; b—CO 选择性; c—CH₄ 选择性

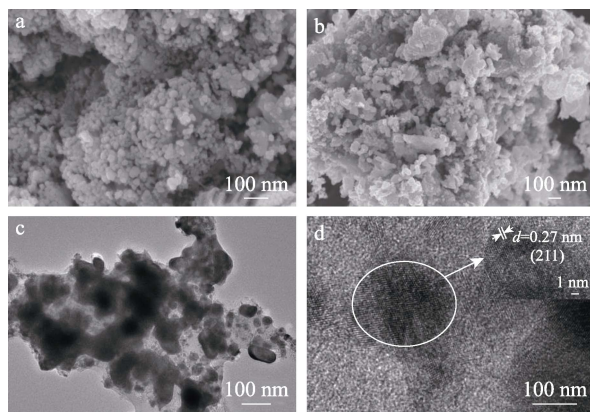
图 9 不同催化剂的稳定性

Fig. 9 Stability of different catalysts

由图 9 可见, MCAS 催化剂的 CO₂ 转化率稳定在 22.0% 左右, CO 选择性在 720 min 后从开始时的

88.69% 降为 86.09%, 有轻微的死活现象, 这可能是 MCAS 表面出现了积炭^[35-36]。Ni 改性后的 MNCAS 催化剂在 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性上具有很好的稳定性。其中, MNCAS-10 的 CO₂ 转化率在 33.0% 左右, CH₄ 选择性也保持在 54.0% 左右。MNCAS-8 的 CO₂ 转化率稳定在 25.6% 左右, 而 CH₄ 选择性从 63.23% 提高到了 66.17%, 说明 MNCAS 催化剂中 Ni₃Mo₃N 的活性组分更有利于甲烷化反应。

经过 720 min 的稳定实验后, MNCAS-8 (Ni 的实际负载量为 4.12%) 和 MNCAS-10 (Ni 的实际负载量为 3.94%) 两种催化剂仍表现出较好的催化剂活性和稳定性。对反应后的 MNCAS-8 催化剂进行了 SEM 和 TEM 的分析, 结果如图 10 所示。



a—反应前的 SEM 图; b、c—反应后的 SEM 和 TEM 图; d—HRTEM 图

图 10 反应后 MNCAS-8 的 SEM 和 TEM 图

Fig. 10 SEM and TEM images of MNCAS-8 after reaction

对比图 10a、b 可以看出, 经过 720 min 的稳定性实验后, 催化剂的结构稳定, 未发现颗粒烧结, 仍呈现出有规则的球形颗粒和少量的片状组织结构。同时, 如图 10c 所示, 从 TEM 图同样看到, Ni 物种以 25~40 nm 的纳米粒子形式分散在载体表面, 未出现团聚现象, 也无积炭出现。图 10d 同样出现了 Ni₃Mo₃N 的 0.27 nm 的晶格间距, 说明此催化剂具有良好的稳定性。

3 结论

通过简单的程序升温炭化法制备了 MCAS 及 MNCAS 催化剂, 此类催化剂的 CO₂ 转化率随反应温度的升高, 均呈现上升趋势。其中 MCAS 催化剂在反应温度为 550 °C 时 CO₂ 转化率最高, 达到了 40.16%。同时, 此催化剂在反应温度较低的 300 °C 时, 表现出较高的 CO 选择性, 达到 93.87%。经 Ni 改性后的催化剂 MNCAS 的 CO₂ 转化率和 CH₄ 选择性均有所提高, 而 CO 的选择性明显降低。其中 MNCAS-8 的 CO₂ 转化率为 44.81%, 300 °C 时

CH₄ 选择性达到 84.37%，CO 选择性仅为 15.63%。说明助剂 Ni 与 Mo 相互作用形成了 Ni₃Mo₃N 物种，使纳米粒子分散更加均匀，更有助于 CH₄ 的生成。稳定性实验表明，400 °C 的反应温度下，这类催化剂在 RWGS 反应中均具有良好的 CO₂ 转化率和稳定性。其中，MCAS 催化剂在低温下更易于向 CO 转化；而 MNCAS 催化剂更易于向 CH₄ 转化。这一结果有望为新型 CO₂ 加氢处理催化剂的制备提供一定理论依据。

参考文献：

- [1] ZHOU Y W (周郁文), SU T M (苏通明), JIANG Y X (蒋月秀), *et al.* Effect of Co loading amount on catalytic performance of Co/TiO₂ catalysts for CO₂ methanation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(1): 72-80.
- [2] LI J J (李静静), RONG Z M (荣泽明), LIU J X (刘家旭), *et al.* Low temperature CO₂ hydrogenation to CH₃OH over modified nanoporous cobalt catalyst[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(12): 2510-2517.
- [3] WANG Y (王彦), WANG X Y (王晓月), CAO R W (曹瑞文), *et al.* Research progress of reaction mechanism of carbon dioxide hydrogenation to methanol[J]. *Journal of Liaoning Petrochemical University (辽宁石油化工大学学报)*, 2020, 40(4): 11-20.
- [4] ZHANG W T, DING W, YAO Z W, *et al.* A simple glucose route to nickel and cobalt phosphide catalysts[J]. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 2021, 196(9): 826-831.
- [5] WANG B W, WANG C Y, YU W X. Effects of Mo₂C loading and H₂S concentration on Mo₂C/Al₂O₃ catalyst applied in sulfur-resistant methanation[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 33(11): 5208-5217.
- [6] MONDAL A, SINHA K, PAUL A, *et al.* Large scale synthesis of Mo₂C nanoparticle incorporated carbon nanosheet (Mo₂C-C) for enhanced hydrogen evolution reaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(37): 18623-18634.
- [7] HUO X D, WANG Z Q, HUANG J J, *et al.* Bulk Mo and Co-Mo carbides as catalysts for methanation[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 79(3): 39-44.
- [8] RANHOTRA G S, BELL A T, REIMER J A. Catalysis over molybdenum carbides and nitrides: II. Studies of CO hydrogenation and C₂H₆ hydrogenolysis[J]. *Journal of Catalysis*, 1987, 108(1): 40-49.
- [9] JIN G Z (靳广洲), ZHU J H (朱建华), JU H L (俱虎良), *et al.* Preparation of molybdenum carbide catalyst and its hydrodesulfurization performance for thiophene[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2006, 57(4): 799-804.
- [10] ZHANG X L (张香玲), MA Q X (马清祥), ZHAO T S (赵天生), *et al.* Progresses in the research for the catalytic hydrogenation of carbon dioxide to methanol[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2017, 46(5): 637-642.
- [11] YAO Z W, SHI C. Development of a catalytic cycle in molybdenum carbide catalyzed NO/CO reaction[J]. *Catalysis Letters*, 2009, 130(1/2): 239-245.
- [12] ZHANG L (张亮), LIAN J H (连晶红), YAN C F (闫常峰), *et al.* Preparation of Mo₂C/Al₂O₃ and its catalytic performance on steam reforming of dimethyl ether[J]. *Advances in New and Renewable Energy (新能源进展)*, 2018, 6(5): 365-370.
- [13] PERRET N, WANG X D, DELANNOY L, *et al.* Enhanced selective nitroarene hydrogenation over Au supported on β-Mo₂C and β-Mo₂C/Al₂O₃[J]. *Journal of Catalysis*, 2011, 286(10): 172-183.
- [14] CAMILA G S, FABIO B P, VICTOR T S. Influence of the support on the activity of a supported nickel-promoted molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane[J]. *Journal of Catalysis*, 2019, 375(5): 507-518.
- [15] FAN F (范峰), LING F X (凌凤香), WANG S J (王少军), *et al.* Study on surface alkalinity of alumina and molybdenum metal loading[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2020, 49(11): 1043-1048.
- [16] HUANG J N (黄江南), ZOU H B (邹汉波), CHEN S Z (陈胜洲), *et al.* NiMoC/γ-Al₂O₃ catalyst for tri-reforming of methane[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2012, 41(3): 254-259.
- [17] WANG Y H (王昱涵), BAI S Y (白思雨), CUI L J (崔丽杰), *et al.* Catalytic activity and sulfur-resistance stability of Ni-Mo-based catalysts for syngas methanation[J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2018, 69(5): 2063-2072.
- [18] ZHANG A J, ZHU A M, CHEN B B, *et al.* In-situ synthesis of nickel modified molybdenum carbide catalyst for dry reforming of methane[J]. *Catalysis Communications*, 2011, 12(9): 803-807.
- [19] YANG L, PASTOR-PEREZ L, GU S, *et al.* Highly efficient Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for CO₂ upgrading via reverse water-gas shift: Effect of selected transition metal promoters[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 232(3): 464-471.
- [20] CHEN X Y, DING W, YAO Z W, *et al.* Novel synthesis of a NiMoP phosphide catalyst via carbothermal reduction for dry reforming of methane[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(20): 6654-6658.
- [21] MARC D P, YANG X F, BOSCOBINIK J A, *et al.* Molybdenum carbide as alternative catalysts to precious metals for highly selective reduction of CO₂ to CO[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(26): 6705-6711.
- [22] GAO J J, WU Y, JIA C M, *et al.* Controllable synthesis of α-MoC_{1-x} and β-Mo₂C nanowires for highly selective CO₂ reduction to CO[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 84(6): 147-150.
- [23] POROSOFF M D, KATTEL S, LI W H, *et al.* Identifying trends and descriptors for selective CO₂ conversion to CO over transition metal carbides[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(32): 6988-6991.
- [24] LIU M J (刘孟杰), DING W (丁巍), DAI Y C (戴咏川), *et al.* Preparation of Au/β-Mo₂C catalyst with high thermal stability and its performance in the reverse water-gas shift[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology (燃料化学学报)*, 2020, 48(3): 349-356.
- [25] MA Y, GUO Z L, JIANG Q, *et al.* Molybdenum carbide clusters for thermal conversion of CO₂ to CO via reverse water-gas shift reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 50(11): 37-43.
- [26] HUO X D, WANG Z Q, HUANG J J, *et al.* One-step synthesis of bulk Mo and Ni-Mo carbides for methanation[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(29): 24353-24360.
- [27] LI Y, CHEN Y M, YU H P, *et al.* Bimetallic Ni-Co catalysts for co-production of methane and liquid fuels from syngas[J]. *Catalysis Today*, 2020, 36(5): 167-174.
- [28] CHEN Y K, YU J Y, JIA J, *et al.* Metallic Ni₃Mo₃N porous microrods with abundant catalytic sites as efficient electrocatalyst for large current density and superstability of hydrogen evolution reaction and water splitting[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 272: 118956-118964.
- [29] CHENG J M, HUANG W. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry-methane reforming[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(2): 185-193.
- [30] ZHANG Q (张强), DING W (丁巍), WANG D C (王鼎聪), *et al.* Preparation, characterization and catalytic hydrotreating performance of stepped presulfurized Mo-Ni/γ-Al₂O₃ catalyst[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section) (石油学报: 石油加工)*, 2017, 33(1): 32-41.
- [31] RANJBAR A, IRANKHAH A, AGHAMIRI S F. Catalytic activity of rare earth and alkali metal promoted (Ce, La, Mg, K) Ni/Al₂O₃ nanocatalysts in reverse water gas shift reaction[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45(10): 5124-5141.
- [32] DENG L D, AI X, XIE F Q, *et al.* Efficient Ni-based catalysts for low-temperature reverse water-gas shift (RWGS) reaction[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2021, 16(8): 949-958.
- [33] ABOLFAZL G K, AHMAD S, MOHAMMAD O. Development of Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst for reverse water gas shift (RWGS) reaction[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(9): 6841-6847.
- [34] ZHANG R Y, WEI A L, ZHU M, *et al.* Tuning reverse water gas shift and methanation reactions during CO₂ reduction on Ni catalysts via surface modification by MoO₃[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021, 52: 101678-101689.
- [35] PAWELEC B, DAMVANOVA S, ARISHTIROVA K, *et al.* Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 323: 188-201.
- [36] JOZWIAK W K, NOWOSIELSKA M, RYNKOWSKI J. Reforming of methane with carbon dioxide over supported bimetallic catalysts containing Ni and noble metal I. Characterization and activity of SiO₂ supported Ni-Rh catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 280(2): 233-244.