第 49 卷第 7 期
2021 年 7 月

硅 酸 盐 学 报
JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY

Vol. 49，No. 7
July，2021

http://www.gxyb.cbpt.cnki.net

DOI：10.14062/j.issn.0454-5648.20200949

Ni-Ru/TiO_2-凹凸棒石复合材料的制备及其 CO_2 甲烷化性能

颜再荣[1,2]，苗 超[1,2]，刘庆贺[1,2]，韩 菲[1,2]，欧阳静[1,2,3]

(1. 中南大学湖南省矿物材料与应用重点实验室，长沙 410083；2. 中南大学资源与生物工程学院无机材料系矿物材料中心，长沙 410083；3. 中国建筑材料行业创新平台黏土矿物功能材料重点实验室，长沙 410083)

摘 要：基于黏土矿物在催化剂制品中的广泛应用和因 CO_2 增长过快造成的全球温室效应，通过溶胶凝胶法在凹凸棒石(ATP)表面负载 TiO_2 并以其为载体，采用浸渍法制备了用于 CO_2 甲烷化的 Ni-Ru/TiO_2-ATP 催化剂。比较 Ru 和 Ni 负载量对催化性能的影响，重点考察了反应温度和空速对甲烷化过程的影响，并采用原位红外测试技术进一步揭示了其反应机理。结果表明：双金属催化剂具有优异的低温催化活性。制备的催化剂中 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 的催化效果最佳，在 350 ℃时 CO_2 转化率达到 47.9%，在 400 ℃时转化率最高，为 59.6%。比相同条件下制备的不含 Ru 的催化剂在 350 ℃时的转化率提高 31.8%，在 400 ℃时提高 26.5%。进气速率过大会导致气固相接触不充分，催化效果变差。原位红外分析发现该多元复合催化剂遵循一种以 CO* 基团为中间体的反应机理。

关键词：矿物基载体；二氧化碳甲烷化；镍-钌催化剂；二氧化钛；凹凸棒石
中图分类号：TQ171　　**文献标志码：**　　**文章编号：**0454–5648(2021)07–1377–08
网络出版时间：2021–06–25



Preparation of Ni-Ru/TiO_2-Attapulgite Composite and Its CO_2 Methanation Properties

YAN Zai Rong[1,2], *MIAO Chao*[1,2], *LIU Qing He*[1,2], *HAN Fei*[1,2], *OU YANG Jing*[1,2,3]

(1. Hunan Key Lab of Mineral Materials and Application, Central South University, Changsha 410083, China; 2 Centre for Mineral Materials, Department of Inorganic Materials, School of Resources and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China; 3 Key Lab of Clay Mineral Functional Materials in China Building Materials Industry, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Noting the extensive application of minerals in catalysts and the urgent solution to address the global greenhouse problem caused by the too fast release of CO_2, TiO_2-attapulgite (ATP) was prepared by using a sol-gel method, on which Ni-Ru catalyst was loaded through impregnation for CO_2 methanation. Performances of the samples with different contents of Ru and Ni were compared, while the influence of CO_2 intake rate was especially studied and the reaction mechanism was explored by using *in-situ* IR spectroscopy. It was found that the bimetallic catalyst had excellent low temperature activities, whereas the effect of Ru was more pronounced. Among the catalysts prepared, 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP has the best catalytic effect, with the CO_2 conversion rate reaching 47.9% at 350 ℃ and the highest (59.6%) at 400 ℃. Compared with the catalyst without Ru prepared under the same conditions, the conversion rate at 350 ℃ was increased by 31.8%, and at 400 ℃ by 26.5%. Excessive intake rate leads to insufficient gas-solid contact and poor catalytic effect. The composite catalyst followed a reaction path with CO* radicals as the intermediate.

Keywords: mineral-based supports; carbon dioxide methanation; nickel-ruthenium catalyst; titanium dioxide; attapulgite

CO_2 浓度的增长速度，将导致在较短时间内突破全球温度变暖的警戒线，对生态环境造成不可逆转的破坏[1]。事实上，CO_2 不仅仅是一种温室气体，还是宝贵的碳资源。因此，有效开发和利用 CO_2 资源对解决环境和能源问题具有非常重要的意义[2]。CO_2 甲烷化技术自提出以来就被认为是有效的方

收稿日期：2020–12–22。　修订日期：2021–01–15。
基金项目：国家自然科学基金(51774331)；中南大学研究生自主创新项目(1053320183283)资助。
第一作者：颜再荣(1996—)，女，硕士研究生。
通信作者：欧阳静(1980—)，博士，教授。

Received date: 2020–12–22.　**Revised date:** 2021–01–15.
First author: YAN Zairong (1996–), female, Master candidate.
E-mail: 534709674@qq.com
Correspondent author: OU YANG Jing (1980–), Ph.D., Professor.
E-mail: jingouyang@csu.edu.cn

法之一，具有广阔的应用前景[3–4]。而该技术的关键则是高性能催化剂的制备。

在 CO_2 甲烷化的研究中，常见催化剂是把 VIII 族金属负载在金属氧化物[5–6]、黏土矿物[7–8]、沸石[9]和分子筛[10]等载体上，一般认为 Ru 活性最佳，Ni 次之[11]。但高昂的价格限制了 Ru 的大量使用[12]。Ni 基催化剂在经济上廉价易得，且具有较好的催化活性，有很大的应用潜力，故具有较好的 CO_2 甲烷化工业应用前景[13]。但是，Ni 基催化剂存在低温下活性较差和高温下金属 Ni 纳米颗粒易烧结等问题。

在 Ni 基催化剂中添加极少量的 Ru 可促进金属 Ni 的分散，减小 Ni 晶粒尺寸，降低 NiO 的还原温度，提高催化剂的活性，同时，Ni-Ru 之间的协同作用还可抑制 Ni 晶粒的烧结，提高催化剂的稳定性[14]。选择合适的活性组分比例，使贵金属与非贵金属结合，不仅可以降低材料成本，而且由于协同作用和配体效应，可有效地提高催化性能[15–16]。载体材料也是影响负载型催化剂活性的重要因素[17]。TiO_2 是一种较好的 CO_2 甲烷化催化剂载体而被广泛研究，但纯 TiO_2 作为载体的催化剂有比表面积不高、高温结构不稳定、抗积炭能力不强等现象[18–20]。因此制备复合载体材料来改善 TiO_2 的性能，提高催化活性成为目前研究热点之一。

凹凸棒石(ATP)具有价格低廉、比表面积大、表面硅羟基丰富等特点，能减缓催化剂因团聚、中毒等原因的失活，从而提高催化反应的效率，被认为是良好的催化剂和催化剂载体[21]。它还有丰富的孔道结构，能提供大量 CO_2 的吸附活性位点[22]。范先媛等[23]选用 ATP 为载体，使纳米铁易氧化钝化和团聚的问题得到了改善，并得到复合材料比表面积增大后能提供更多吸附位点的结论。严向玉等[24]采用溶胶-凝胶法制备了用于催化氨还原脱硝的 $La_{1-x}Ce_xNiO_3$/ATP 复合材料，不仅增强了对气体分子的吸附，也加强了材料的稳定性。最近，矿物改性 TiO_2 作为催化剂的载体受到了众多研究学者的关注，选用具有较大比表面积的黏土矿物做载体对 Ni 基负载型催化剂具有明显促进作用[25]。

CO_2 甲烷化反应是典型的放热反应，高温下 CO_2 甲烷化反应会受热力学平衡的制约，因此，要实现低温 CO_2 甲烷化，高活性催化剂是关键。载体的分散作用和 Ni-Ru 之间的协同作用对甲烷化性能有较大影响。利用溶胶凝胶法制备了高比面积的 TiO_2-ATP 复合材料，再以其为载体通过浸渍法制备 Ru-Ni 双金属催化剂。考察了不同质量分数金属组成的催化剂的 CO_2 甲烷化性能，并采用原位红外光谱研究了 CO_2 在复合材料表面反应机理。

1 实验

1.1 材料

凹凸棒石黏土(江苏盱眙)，对使用的凹凸棒石做成分分析，发现其主要由 SiO_2、MgO、Al_2O_3 构成，分别占了 54.48%、16.66%和 8.96%，还有少量的 CaO、K_2O、TiO_2 和 Cl^-，相应的占比为 2.01%、1.35%、0.61%和 0.47%，其他的成分主要是 H_2O。实验使用的药品和试剂包括：分析纯的钛酸四丁酯(上海麦克林生化科技有限公司)，无水乙醇(湖南汇虹试剂有限公司)和冰醋酸，实验室自制的去离子水，六水合硝酸镍(99%，上海阿拉丁生化科技股份有限公司)，三水合氯化钌(99.8%，上海易势化工有限公司)，盐酸(湖南汇虹试剂有限公司)，光谱纯溴化钾(天津科密欧化学试剂有限公司)。

1.2 Ni-Ru-TiO_2-ATP 复合材料的制备

采用溶胶凝胶法，以钛酸四丁酯为前驱体，ATP 充当基体材料制备了 TiO_2-ATP 复合载体。取 80 mL 无水乙醇与 12 mL 钛酸四丁酯混合搅拌 0.5 h，加入 8.0 g ATP 继续搅拌 0.5 h，在搅拌过程中逐滴添加 8.0 mL 冰醋酸，并持续搅拌 0.5 h，将制备的悬浊液标记为 A。另一烧杯中依次加入 40 mL 无水乙醇和 40 mL 去离子水，用醋酸和氨水调节 pH 值使其稳定在 2.5，得到的溶液标记为 B。在持续搅拌的情况下利用分液漏斗将 B 液逐滴滴加到 A 液中，边滴加边搅拌，两溶液混合完毕后继续搅拌 2 h，然后于 60 ℃烘箱中静置 48 h。最后转移至马弗炉，在空气氛围下 500 ℃煅烧 4 h，升温速率为 10 ℃/min，将得到的复合载体命名为 TiO_2-ATP。

因为负载的 Ru 含量低，因此选用等体积浸渍法负载活性金属。先测算了复合载体的吸水量，1 g TiO_2-ATP 材料约能吸附 2 mL 的去离子水。再按表格 1 称取相应重量的六水合硝酸镍和三水合氯化钌固体，将他们溶于 1 mL 去离子水中，超声分散 30 min 后加入对应质量的复合载体，继续超声 2 h。将得到的泥糊状样品转移到 80 ℃烘箱干燥。干燥后的样品在马弗炉中 500 ℃煅烧 4 h，升温速率为 10 ℃/min。最后将煅烧后的样品研磨装袋，按表 1 命名。此时得到的样品中活性金属以氧化物的形式存在，在进行催化性能测试之前预先采用 H_2 进行还原。

表 1　制备样品所需要的前驱体和复合载体的使用量 *m* /g

Table 1　Dosage of precursor and composite carrier of the corresponding sample　　*m*/g

Sample NO.	$Ni(NO_3)_2·6H_2O$	$RuCl_3·3H_2O$	TiO_2-ATP
5Ni-0.2Ru-TiO_2-ATP	0.173 5	0.002 9	0.663 6
5Ni-0.5Ru-TiO_2-ATP	0.173 5	0.007 2	0.661 5
5Ni-1Ru-TiO_2-ATP	0.173 5	0.014 4	0.658 0
10Ni-0.5Ru-TiO_2-ATP	0.347 0	0.007 2	0.626 5
10Ni-1Ru-TiO_2-ATP	0.347 0	0.014 4	0.623 0

1.3　催化剂的性能测试

CO_2 甲烷化性能测试是在微型反应炉中进行，称量 50 mg 催化剂样品放入内径为 6 mm 的石英管中，程序升温设置为：以 10 ℃/min 的速率由室温升至 450 ℃，保温 4 h，此过程中通入含 10% H_2/N_2 混合气对样品进行预还原处理，气体流速为 100 mL/min，自然冷却至温度低于 200 ℃后程序升温，目标温度分别为 200、250、300、350 ℃和 400 ℃，此过程中以 2.5 mL/min 和 100 mL/min 的速率同时通入 CO_2 气体和 10%H_2+90%N_2 混合气，再用型号为 Thermo Scientific Trace 1300 的色谱检测各个温度下出口气体中物质的种类及含量。利用得到的浓度值数据根据计算 CO_2 转化率和 CH_4 选择性，计算公式如下：

$$X_{CO_2}=\frac{c(CO_2)_{in}-c(CO_2)_{out}}{c(CO_2)_{in}} \tag{1}$$

$$S_{CH_4}=\frac{c(CH_4)}{c(CH_4)+c(CO)} \tag{2}$$

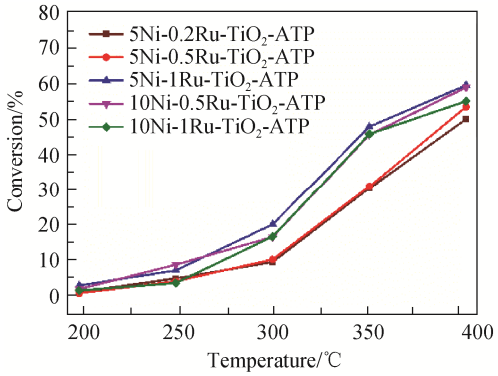
1.4　催化剂的表征测试

样品粉末的 X 射线衍射测试(XRD)在 DX-2700 型仪器上进行，扫描范围为 10°到 80°，工作电压和工作电流分别为 40 kV 和 100 mA。利用 N_2 吸附脱附测试来确定样品的孔道结构与比表面积特征，所用的仪器为美国产的 Micromeritics ASAP 2020 物理吸附仪。样品测试前，180 ℃条件下脱气处理 6 h，用 BET 公式计算比表面积。样品的形貌和颗粒尺寸使用型号为 MIRA3 的扫描电子显微镜(SEM)和美国 FEI 公司的 Titan2G 60–300 型球差矫正场发射透射电镜(TEM)来观察。样品的还原性能采用氢气程序控温还原(H_2-TPR)来表征，采用的仪器为 Finesorb 3010H 型全自动物理化学吸附仪。在还原反应发生之前，先在 300 ℃通入惰性气体去除水蒸气和其他杂质气体，待温度降为室温后，通入 10%H_2/N_2 混合气体，由室温升温到 800 ℃，升温速率为 10 ℃/min，用 TCD 检测还原信号。

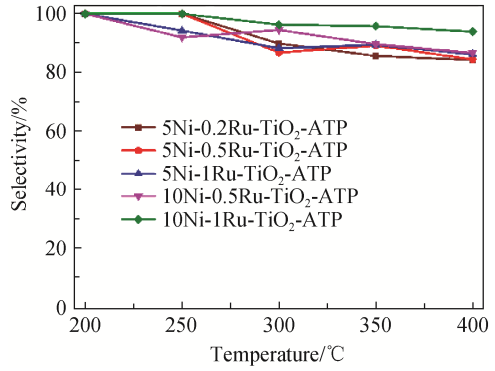
2　结果与讨论

2.1　催化剂的活性分析

对系列催化剂进行 CO_2 甲烷化催化性能测试，分析比较在 5Ni-TiO_2-ATP 和 10Ni-TiO_2-ATP 中添加少量 Ru 得到的双金属催化剂在 200~400 ℃之间的 CO_2 转化率和 CH_4 选择性，结果如图 1 所示。由图 1a 可见，随着反应温度的升高，催化剂的转化率都逐渐增加，在 400 ℃处达到最大值。5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 的催化效果最佳，在 350 ℃时达到了 47.9%，在 400 ℃时转化率最高，为 59.6%，比相同条件下制备的不含 Ru 的催化剂在 350 ℃时的转化率提高了 31.8%，在 400 ℃时提高了 26.5%。5Ni-0.2Ru-TiO_2-ATP 和 5Ni-0.5Ru-TiO_2-ATP 催化剂在各个测试温度下的转化率非常接近，10Ni-0.5Ru-TiO_2-ATP 和 10Ni-1Ru-TiO_2-ATP 也有相同的规律，故能得出 Ru 含量不是 CO_2 转化率提高的主要原因。5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 催化效果更佳的原因和催化剂的活性位点增多以及较适宜的催化剂粒径及分散度有关。图 1b 所示的是催化剂的 CH_4 选择性曲线，



(a) CO_2 conversion



(b) CH_4 selectivity

图 1　不同金属负载量催化剂在不同温度下的催化性能

Fig. 1　CO_2 conversion and CH_4 selectivity of the catalyst with different metal loads in different temperature

和转化率不同的是选择性曲线随着温度的升高呈下降趋势，这是因为温度升高，CO_2 加氢更容易生成副产物 CO。所制备的双金属催化剂的选择性能始终保持在 80%以上。

对比之前研究工作中的 5Ni-TiO_2-ATP 和 10Ni-TiO_2-ATP 样品的催化性能数据发现，加了 Ru 后的催化剂在各个测试温度的转化率和选择性都得到了一定的提高，说明加入微量 Ru 能起到提高催化剂的低温催化活性的作用[26]。

图 2 为 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 催化剂在 300 ℃和 350 ℃，CO_2 进气速率分别为 1、2、3 mL/min 和 4 mL/min 时的催化性能图。改变 CO_2 的流速，对 2 个温度下的 CH_4 选择性的影响不大，对反应温度为 300 ℃时的 CO_2 转化率影响较明显。当 CO_2 进气速率为 1 mL/min 的时候，催化剂的转化率和选择性都是最高的，表明高的进气速率不利于 CO_2 甲烷化，这是因为进气速率变大，使得气固相接触不充分，反应不完全，从而导致转化率降低。从图 2 还能清楚看出，随着温度的升高，CO_2 的转化率增强，但是 CH_4 选择性有所下降，这主要与温度对甲烷化和 RWGS 平衡的影响有关[27]。

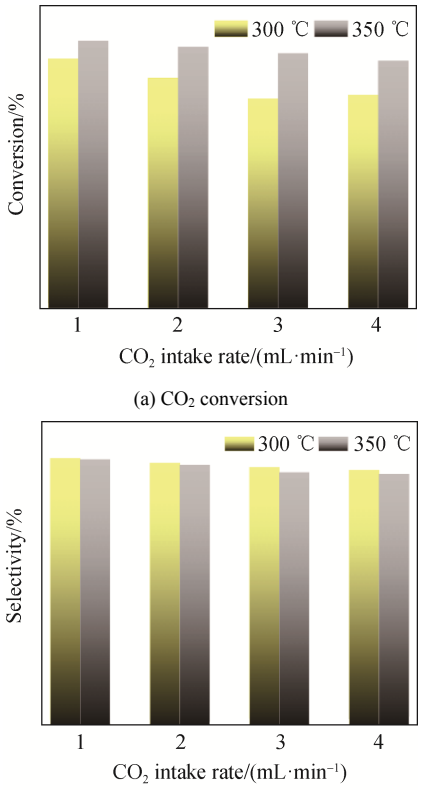


图2 不同CO_2进气速率下 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 催化剂的催化性能

Fig. 2 CO_2 conversion and CH_4 selectivity of 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP catalyst in different gas-intake ratios.

2.2 催化剂的表征分析

图 3 为不同含量 Ni 和 Ru 组成的催化剂的 XRD 谱。所有样品都有一个对应于锐钛矿型 TiO_2 (JCPDS 21-1272) 的衍射峰，NiO (JCPDS 4-835) 和 ATP (JCPDS 31-0783)的峰在图谱中也有所显示，但是没有观察到 Ru 物相的峰，这是因为 Ru 物种含量太少或者其高度分散，使得其粒径低于 XRD 衍射仪能检测到的极限。

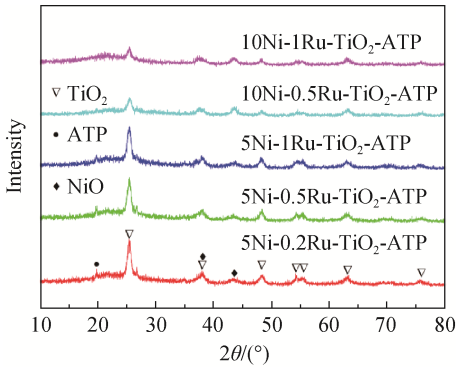


图 3 催化剂的 XRD 谱

Fig. 3 XRD patterns of the catalysts

图 4 为不同含量 Ni 和 Ru 组成的催化剂的 H_2-TPR 谱。TPR 曲线上 200 ℃左右的峰是由 Ru 物种还原导致的，500 ℃以上的峰则归因于 Ti^{4+}的还原，还原峰温度范围较广[28]。因为 Ni^{2+}还原成 Ni 原子不存在其它价态，故 300~500 ℃之间出现的消耗峰表示不同状态 Ni^{2+}物种被 H_2 还原。当 Ni 的质量分数为 5%时，增加 Ru 的含量，H_2 消耗峰往低温方向移动，说明此时催化剂更容易被还原，且催化剂在 Ru 含量为 1%时峰的面积最大，是因为该催化剂具有较多的活性金属颗粒。一般认为低的还原峰代表粒径大、与载体有较弱的相互作用力的颗粒的还原；高温峰代表高度分散、有较强的载体-金属相互作用力的颗粒的还原[29–30]。故 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 样品的催化性能最佳，可能是因为经过 450 ℃预还原后活性 Ni 数量多且具有较好的分散度和适宜的颗粒尺寸，而晶粒较小的 Ni 颗粒有利于氢溢流至载体表面促进 CO_2 的活化[31]。

表 2 汇总了 N_2-BET 表征的样品的多孔特性参数。当 Ni 负载量为 5%时，从 0.2%、0.5%到 1.0%增加 Ru 含量，样品的比表面积值、孔容基本不发生改变，说明 Ru 负载量的改变并没有使得材料的表面性质发生变化。而随着 Ni 含量的改变，产物的比表面积有所减少，这是因为部分金属氧化物进入载体的孔道或者高比面积的载体在催化剂中的占比

减少而导致。5Ni-*x*Ru-TiO_2-ATP 催化剂(*x*=0.2、0.5、1.0)，平均孔径保持不变，均维持在 1.04 nm，说明催化剂的孔道结构并未因少量 Ru 的负载而改变。当 Ni 的负载量增加至 10%时，样品的平均孔径增大，这是由于 Ni 和 Ru 纳米颗粒的生长增大了 ATP 表面粗糙度，从而扩大了孔径测量值[32]。

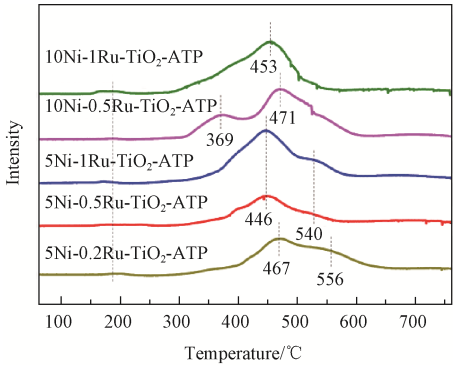


图 4　催化剂的 H_2-TPR 谱

Fig. 4　H_2-TPR spectra profiles of the catalysts

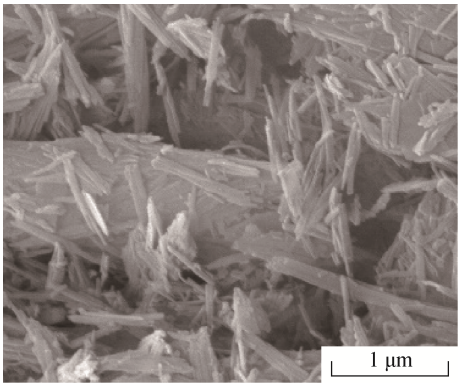
表 2　样品的表面参数

Table 2　Texture properties of the catalysts

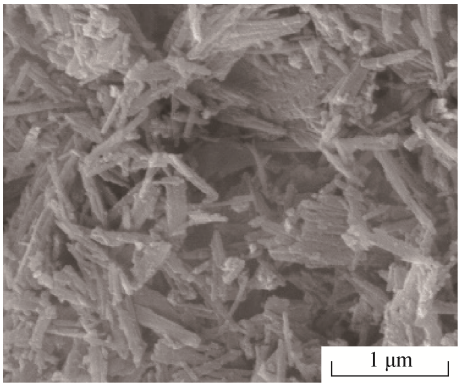
Sample	S_{BET} / ($m^2 \cdot g^{-1}$)	Pore volume / ($m^3 \cdot g^{-1}$)	Pore diameter / nm
5Ni-0.2Ru-TiO_2-ATP	135.9	0.33	1.04
5Ni-0.5Ru-TiO_2-ATP	136.7	0.31	1.04
5Ni-1Ru-TiO_2-ATP	134.8	0.33	1.04
10Ni-0.5Ru-TiO_2-ATP	122.6	0.29	3.80
10Ni-1Ru-TiO_2-ATP	120.8	0.29	3.80

图 5 为 ATP、TiO_2-ATP 和 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 样品的 SEM 照片。ATP 的形貌由纤维晶束聚集交织而成。负载了金属氧化物后，可以看到 ATP 表面变粗糙以及表面有负载物。制备的催化剂中 TiO_2 和 NiO 颗粒尺寸较小且分散较好，这是因为 ATP 对金属氧化物有较强的吸附作用力，抑制了催化剂在制备过程中颗粒的团聚长大，使固体产物具有更好的分散性。

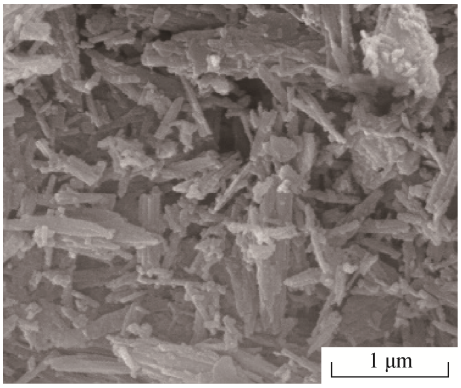
图 6 为 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 催化剂样品的 TEM 表征结果。由图 6 可以看出，纤维状 ATP 上均匀的分布着许多颗粒，从 HADDF 检测到的不同元素的扫描结果来看，这些小颗粒是由均匀分布的 TiO_2、NiO 和 RuO_2 一起构成的，且粒径较小。代表 Ru 元素分布的图中只有极少的信号点出现，这是因为 Ru 的负载量较少，也说明 Ru 成功的负载在载体上。



(a) ATP



(b) TiO_2-ATP



(c) 5Ni-1Ru- TiO_2-ATP

图 5　样品的 SEM 照片

Fig. 5　SEM images of the samples

2.3　催化剂的机理

CO_2 甲烷化主要有 2 种不同的机理。一种是在催化过程中 CO_2 首先转化为 CO，然后加氢形成甲烷；另一种则是 CO_2 直接加氢生成甲烷，而不生成 CO 中间体[33–35]。用原位红外技术对 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 的反应机理进行了探索，结果如图 7 所示。图 7a 表示样品预还原后，随通入 CO_2 时间的增加，样品表面吸附物种的变化情况。以完成预处理并降温

到 50 ℃、不通气体的条件测定背景基线。随着通入 CO_2 气体时间变长，样品表面出现了丰富的吸附物种，2 200～2 400 cm^{-1} 的波段属于气相 CO_2，位于 3 598 cm^{-1} 和 3 700 cm^{-1} 的峰对应于 CO_2 中的氧被氢还原产生的碎片状羟基(—OH)[8]。3 632 cm^{-1} 和 3 730 cm^{-1} 归属于碳酸氢根基团(—CO_3)上的羟基的伸缩振动[36]; 2 067 cm^{-1} 则表示 CO_2 吸附在金属表面形成的线性 CO*[15]。图 7b 中的曲线是在 50、100、150、200、250、300 ℃和 350 ℃温度进行 CO_2 甲烷化反应得到的红外光谱图。和 CO_2 吸附相关的峰强度随温度升高有变弱，说明对应的物质参与了还原反应在 2 067 cm^{-1} 位置处的 CO*的峰在 300 ℃时基本消失，说明 CO*作为中间体参与了反应。

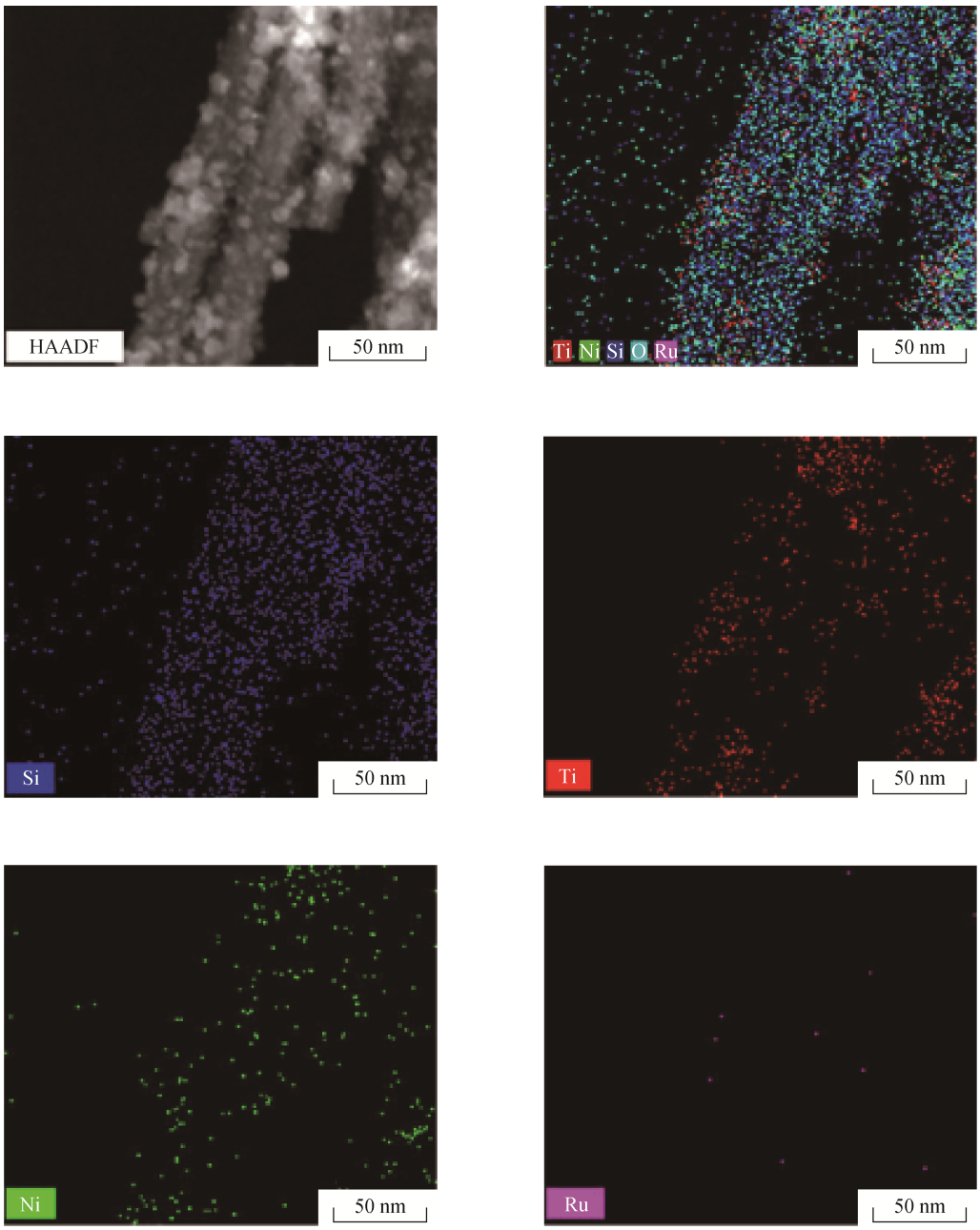
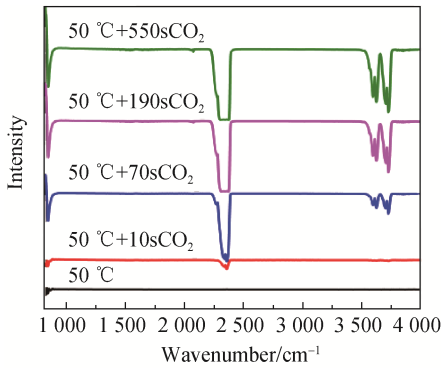
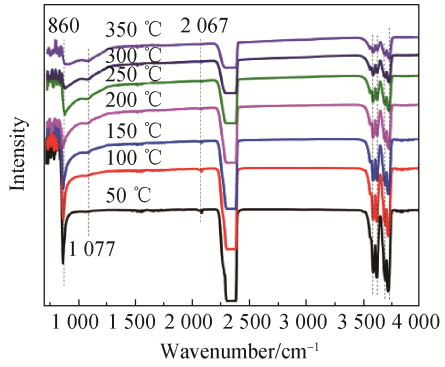


图 6 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 样品的 TEM 图及元素分布 EDS 图

Fig. 6 TEM and EDS images of the 5Ni-1Ru-TiO2-ATP sample



(a) Different CO_2 adsorption time



(b) Methanation of CO_2 at different reaction temperatures

图 7　不同反应条件下的红外光谱

Fig. 7　Operando DRIFT spectra under different conditions

图 8 为在 50 ℃通 CO_2 气体以及在 150、250 ℃和 350 ℃同时通 CO_2 和 H_2 条件下 1 000～ 2 200 cm^{-1} 范围内的红外放大图。在 50 ℃、只通 CO_2 时，在 1 470、1 507、1 521、1 650 cm^{-1} 和 1 680 cm^{-1} 出现的峰可归因于 CO_2 吸附在载体上形成的碳酸盐[35–36]，1 457、1 557 cm^{-1} 属于碳酸氢盐[33, 37]。同时通 2 种气体时，在 1 470、1 507、1 521、1 650、1 680 cm^{-1} 处碳酸盐物种的吸收峰强度随温度升高没有明显变化，只是位置稍有移动。但 1 320 cm^{-1} 处出现 1 个新的峰，和 1 341 cm^{-1}、1 360 cm^{-1} 一样，是属于甲酸盐的峰[35]。催化剂表面的 CO_2 甲烷化过程中，CO_2 被解离生成 CO，在 1 084 cm^{-1} 处有 1 个不明确的峰，再加上在 1 270 cm^{-1} 处有 1 个小肩峰，这可能与 1 个碳羟基(—COH)有关[36]。鉴于吸附态含氧酸根在升温反应过程中峰强不变化，说明它们不参与甲烷化反应，而含碳吸附态中的 CO*(2 078 cm^{-1})随着温度升高峰强度减少，因此 CO*作为中间态参与了甲烷化反应，即该催化剂体系下的 CO_2 加氢遵循一种 CO*为介质的反应路径。

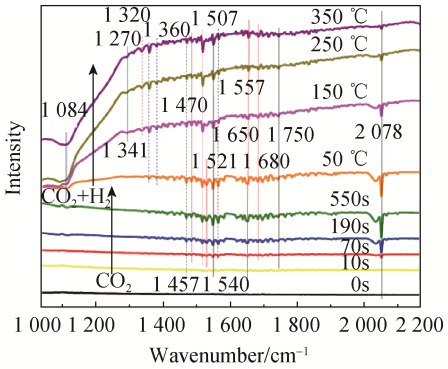


图 8　局部放大红外谱

Fig. 8　Partial enlarged spectra of operando DRIFT spectra

3　结论

1) 双金属基 TiO_2-ATP 复合催化剂比单 Ni 金属催化剂有更好的 CO_2 甲烷化活性，这离不开双金属与载体有更合适的相互作用力，能促进活性金属分散以及使金属间有较适宜的相互作用。

2) 5Ni-1Ru-TiO_2-ATP 催化剂在测试温度下的催化活性都最佳，在 350 ℃时达到了 47.9%，在 400 ℃时转化率最高，为 59.6%。主要与活性位的数量以及是否有较适宜的催化剂粒径及分散度有关。

3) 300 ℃时 CO_2 的进气速率对转化率的影响比在 350 ℃时的强，进气速率对产物的选择性影响不大。对转化率的影响主要体现在影响了气固相接触时长，使反应不完全，从而导致转化率降低，进气速率对产物的选择性影响不大。

4) 原位红外测试结果表明，CO*对应的峰强度随温度升高而逐渐减弱至消失，故认为 CO*基团作为重要的中间产物参与了 CO_2 甲烷化反应过程。

参考文献:

[1] ASHOK J, ANG M L, KAWI S. Enhanced activity of CO_2 methanation over Ni/CeO_2-ZrO_2 catalysts: Influence of preparation methods[J]. Catal Today, 2016, 281: 304–311.

[2] 职国娟, 王英勇, 靳国强, 等. 第二金属组分对 Ni/SiC 催化剂 CO_2 甲烷化性能的影响[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2016, 41: 24–28.
ZHI Guojuan, WANG Yingyong, JIN Guoqiang, et al. Nat Gas Chem Indus (in Chinese), 2016, 41: 24–28.

[3] 许宏图, 马宗燕, 王嘉明, 等. 铈锆固溶体担载的镍催化剂对 CO_2 甲烷化性能研究图[J]. 化学工业与工程, 2020: 37(06): 1–13.
XU Hongtu, MA Zongyan, WANG Jiaming, et al. Chem Indus and Eng (in Chinese), 2020, 37(06): 1–13.

[4] 于立冬, 窦表勇. 对二氧化碳催化甲烷化技术浅析[J]. 轻工科技, 2020, 36(1): 26–27.
YU Lidong, DOU Biaoyong. Light Industry Sci and Technology (in Chinese), 2020, 36(1): 26–27.

[5] WU H, YUAN M, HUANG J. CO_2 methanation over $Ru/12CaO{\cdot}7Al_2O_3$ catalysts: effect of encaged anions on catalytic mechanism[J]. Appl. Catal., A Gen, 2020, 595: 117474.

[6] VRIJBURGW L, MOIOLI E, CHEN W. Efficient base-metal $NiMn/TiO_2$ catalyst for CO_2 methanation[J]. ACS Cataly, 2019, 9(9): 7823–7839.

[7] 张荣斌, 徐校燕, 姚刘晶, 等. 酸化及碱化膨润土负载镍催化 CO_2 甲烷化反应[J]. 应用化学, 2011, 28(2): 203–208.
ZHANG Rongbin, XU Xiaoyan, YAO Liujing, et al. Chin J Appl Chem in(chinese), 2011, 28(2): 203–208.

[8] LIANG C F, GAO Z R, ZHANG S, et al. Impacts of metal loading in Ni/attapulgite on distribution of the alkalinity sites and reaction intermediates in CO_2 methanation reaction[J]. Inter j hydrogen energy, 2020, 45: 16153.

[9] YANG H, XU L, CHEN M, et al. Facilely fabricating highly dispersed Ni-based catalysts supported on mesoporous MFI nanosponge for CO_2 methanation[J]. Micropor and Mesopor Mater, 2020, 302; 110250–110260.

[10] BACARIZA M C, GRACA I, BEBIANO S, et al. Micro- and mesoporous supports for CO_2 methanation catalysts: A comparison between SBA-15, MCM-41 and USY zeolite[J]. Chem Eng Sci, 2018, 175: 72–83.

[11] WANG J, YUAN C, YAO N, et al. Effect of the nanostructure and the surface composition of bimetallic Ni-Ru nanoparticles on the performance of CO methanation[J]. Appl Surfe Sci, 2018, 441: 816–823.

[12] 黄明, 王珂, 潘玉恬, 等. $NiZrO_2$/CNTs 对 CO_2 甲烷化的催化性能[J]. 内江师范学院学报, 2018, 33(10): 70–75.
HUANG Ming, WANG Ke, PAN Yutian, et al. J Neijiang Normal Univ (in Chinese), 2018, 33(10): 70–75.

[13] CHEN Y, QIU B, LIU Y, et al. An active and stable nickel-based catalyst with embedment structure for CO_2 methanation[J]. Appl Catal, B, 2020, 269: 118801.

[14] CRISAFULLI C, SCIRE S, MINICO S, et al. Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO_2 reforming of methane[J]. Appl Catal A: Genl 2002, 225: 1–9.

[15] LUO L, WANG M, CUI Y, et al. Surface Iron Species in Palladium–Iron Intermetallic Nanocrystals that Promote and Stabilize CO_2 Methanation[J]. Angewandte Chem Int Ed, 2020, 59(34): 14434.

[16] 王玉玲, 宋敏, 孟凡跃. CeO_2-MnO_x/CF 对甲苯的催化氧化性能[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(1): 261–268.
WANG Yuling, SONG Min, MENG Fanyue. J Central South Univ (in Chinese), 2020, 51(1): 261–268.

[17] WANG Y, WANG C, CHEN M, et al. Hydrogen production from steam reforming ethanol over Ni/attapulgite catalysts - Part I: Effect of nickel content[J]. Fuel Proc Technol, 2019, 192: 227–238.

[18] KIM A, DEBECKER D P, DEVRED F, et al. CO_2 methanation on Ru/TiO_2 catalysts: on the effect of mixing anatase and rutile TiO_2 supports[J]. Appl. Catal., B, 2018, 220: 615–625.

[19] MEBRAHTU C, ABATE S, PERATHONER S. CO_2 methanation over Ni catalysts based on ternary and quaternary mixed oxide: a comparison and analysis of the structure-activity relationships[J]. Catal Today, 2018, 304: 181–189.

[20] LE T A, KIM M S, LEE S H. CO and CO_2 methanation over supported Ni catalyst[J]. Catal Today, 2017, 293-294: 89–96.

[21] 马志远, 邹雪华, 李宏伟, 等. 热处理白云石-凹凸棒石黏土催化裂解甲苯的性能[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(5): 731–738.
MA Zhiyuan, ZOU Xuehua, LI Hongwei, et al. J Chin Ceram Soc, 2018, 46(5): 731–738.

[22] OUYANG J, GU W, ZHANG Y. CO_2 capturing performances of millimeter scale beads made by tetraethylenepentamine loaded ultra-fine palygorskite powders from jet pulverization[J]. Cheml Eng J, 2018, 341: 432–440.

[23] 范先媛, 刘红, 龚璇, 等. 羧甲基纤维素改性凹凸棒石黏土负载纳米铁去除水中 Zn(Ⅱ)性能和机制[J]. 硅酸盐学报, 2019, 47(10): 1449–1457.
FAN Xianyuan, LIU Hong, GONG Xuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2019, 47(10): 1449–1457.

[24] 严向玉, 李霞章, 鲁光辉, 等. 光助钙钛矿-凹凸棒石纳米复合材料选择性催化氨还原脱硝[J]. 硅酸盐学报, 2017, 45(5): 1–6.
YAN Xiangyu, LI Xiazhang, LU Guanghui, et al. J Chin Ceram Soc, 2017, 45(5): 1–6.

[25] BOUNA L, RHOUTA B, AMJOUD M. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO_2 supported natural palygorskite microfibers[J]. Appl Clay Sci, 2011, 52(3): 301–311.

[26] YAN Z R, LIU Q H, LIANG L, et al. Surface hydroxyls mediated CO_2 methanation at ambient pressure over attapulgite-loaded Ni-TiO_2 composite catalysts with high activity and reuse ability[J]. J CO_2 Util, 2021, 47:101489.

[27] BRANCO J B, BRITO P E, FERREIRE A C. Methanation of CO_2 over nickel-lanthanide bimetallic oxides supported on silica[J]. Chem Eng J, 2020, 380: 1–7.

[28] GUO Y, MEI S, YUAN K, et al. Low-Temperature CO_2 Methanation over CeO_2-Supported Ru Single Atoms, Nanoclusters and Nanoparticles Competitively Tuned by Strong Metal-Support Interactions and H-Spillover Effect[J]. ACS Catal, 2018, 8(7): 6203–6215.

[29] VITA A, ITALIANO C, Pino L, et al. Activity and stability of powder and monolith-coated Ni/GDC catalysts for CO_2 methanation[J]. Appl. Catal., B, 2018, 226: 384–395.

[30] QUINDIMIL A, DE-LA-TORRE U, PEREDA-AYO B, et al. Ni catalysts with La as promoter supported over Y- and BETA- zeolites for CO_2 methanation[J]. Appl Catal B: Environ, 2018, 238: 393–403.

[31] YE R-P, GONG W B, SUN Z, et al. Enhanced stability of Ni SiO_2 catalyst for CO_2-methanation: Derived from nickel phyllosilicate with strong metal-support interactions[J]. Energy, 2019, 188(2019): 116059.

[32] JIANG Y, HUANG T, DONG L, et al. Ni/bentonite catalysts prepared by solution combustion method for CO_2 methanation[J]. Chin Chem Eng, 2018, 26(11): 2361–2367.

[33] LE T A, KIM J, KANG J K, et al. CO and CO_2 methanation over M (M Mn, Ce, Zr, Mg, K, Zn, or V)-promoted $Ni/Al@Al_2O_3$ catalysts[J]. Cataly Today, 2020, 348: 80–88.

[34] WANG X, SHI H, KWAK J H, et al. Mechanism of CO_2 Hydrogenation on Pd/Al_2O_3 Catalysts: Kinetics and Transient DRIFTS-MS Studies[J]. ACS Cataly, 2015, 5(11): 6337–6349.

[35] SOLIS GARCIA A, LOUVIER-HERNANDEZ J F, ALMENDAREZ-CAMARILLO A, et al. Participation of surface bicarbonate, formate and methoxy species in the carbon dioxide methanation catalyzed by ZrO_2-supported Ni[J]. Appl Catal B: Environ, 2017, 218: 611–620.

[36] HERNANDEZ LALINDE J A, ROONGRUANGSREE P, ILSEMANN J, et a. CO_2 methanation and reverse water gas shift reaction. kinetic study based on in situ spatially-resolved measurements[J]. Chem Eng Jl, 2020, 390: 124629.

[37] MATSUBU J C, ZHANG S, DERITA L, et al. Adsorbate-mediated strong metal–support interactions in oxide-supported Rh catalysts[J]. Nature Chemistry, 2016, 9(2): 120–127.