

锰掺杂提升镍基 CO₂ 甲烷化催化剂抗硫中毒的性能与机理研究

申 瑛^{1,2}, 许紫阳^{1,2}, 陈 亮^{1,2}, 王春波^{1,2,*}

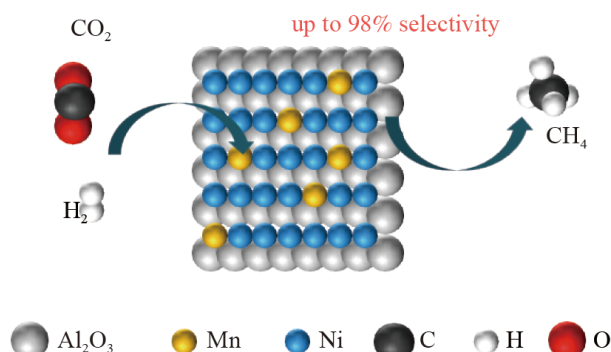
(1. 华北电力大学 动力工程系, 河北 保定 071003; 2. 华北电力大学 河北省低碳高效发电技术重点实验室, 河北 保定 071003)

摘 要: 燃煤电厂作为 CO₂ 主要排放源, 其碳减排在“双碳”目标下备受关注。CO₂ 甲烷化被认为是实现碳循环利用最实用有效的途径, 但当前 CO₂ 甲烷化领域最广泛采用的镍基催化剂, 易因烟气中的 SO₂ 发生硫中毒而失活。本研究采用湿浸渍法制备了一系列 Mn 改性 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂, 该催化剂具有抗硫中毒性能。通过 XRD、XPS、CO₂-TPD、SO₂-TPD 和 H₂-TPR 等多种方法对催化剂结构和物理化学性质进行研究, 阐明了其保持高反应活性的同时具备抗硫性质的机理。结果表明, 4Mn-Ni/Al₂O₃ 具有最佳的催化性能和抗硫性能, CO₂ 转化率最高达到 88.27%, SO₂ 通入 3 h 后, CO₂ 转化率仅下降 11.32%。机理研究表明, Mn 可作为牺牲位点保护 Ni 位点免受硫中毒, 同时 Ni-Mn 之间相互作用抑制了 SO₂ 在催化剂表面的吸附, 进而提升抗硫性能。该研究为燃煤含 SO₂ 烟气的 CO₂ 直接甲烷化利用提供了一条可行性方案。

关键词: 催化活性; 催化剂; 抗硫性能; 活性位点; 甲烷

中图分类号: TQ426.6

文献标识码: A



Manganese doping improves the sulfur resistance of nickel-based catalysts for CO₂ methanation

SHEN Ying^{1,2}, XU Ziyang^{1,2}, CHEN Liang^{1,2}, WANG Chunbo^{1,2,*}

¹ School of Energy Power and Mechanical Engineering, North China Electric Power University, Baoding 071003, China;

² Hebei Key Laboratory of Low Carbon and High Efficiency Power Generation Technology, North China Electric Power University, Baoding 071003, China

Abstract: Coal-fired power plants, as the primary source of CO₂ emissions, have garnered significant attention for carbon reduction under the “dual carbon” goals. CO₂ methanation is considered to be the most practical and effective way to achieve carbon recycling, however, the most widely used nickel-based catalysts in CO₂ methanation are prone to sulfur poisoning deactivation due to SO₂ in the flue gas. In this paper, a series of Mn-modified Ni/ γ -Al₂O₃ were prepared by wet impregnation method, which had anti-sulfur poisoning properties. The structure and physicochemical properties of the catalysts were investigated using various methods such as XRD, XPS, CO₂-TPD, SO₂-TPD and H₂-TPR, and the mechanism by which the maintain high catalytic activity while possessing sulfur resistance was elucidated. The results show that 4Mn-Ni/Al₂O₃ exhibits the best catalytic performance and sulfur resistance, with a maximum CO₂ conversion rate of 88.27%. After 3 h of SO₂ exposure, the CO₂ conversion rate only decreased by 11.32%. Mechanistic studies indicate that Mn can serve as a sacrificial site to protect Ni sites from sulfur poisoning, while the interaction between Ni and Mn suppresses the adsorption of SO₂ on the catalyst surface, thereby enhancing sulfur resistance. This research provides a feasible solution for the direct methanation of CO₂ from coal-fired SO₂ flue gas.

Key words: catalytic activity; catalyst; sulfur resistance; active site; methane

Received: 2025-06-09; Revised: 2025-07-14

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (52306135) and Natural Science Foundation of Hebei Province (E2024502035).

国家自然科学基金(52306135)和河北省自然科学基金(E2024502035)资助

*Corresponding author. E-mail: hdwchb@126.com.

DOI: 10.3724/2097-213X.2025.JFCT.0018 CSTR: 32157.14.2097-213X.2025.JFCT.0132

CO₂ 作为温室效应的主要原因引起的一系列生态环境问题日益凸显^[1]。中国积极倡导实现碳达峰、碳中和的“双碳”目标^[2]。CO₂ 捕集、利用与封存技术(CCUS)成为实现这一目标的关键途径^[3]。其中, CO₂ 利用技术不仅成本低, 而且产生的化学物质能再次被利用, 具有更高的经济效益和可持续性^[4]。甲烷作为重要的化工原料, 也是天然气的主要成分, CO₂ 甲烷化不仅减少了 CO₂ 排放量, 同时缓解了对化石能源的依赖^[5]。CO₂ 甲烷化因其可以利用可再生绿氢作为反应物, 同时生成的甲烷可以利用已成熟的天然气管道网络运输并利用, 因此, 受到了广泛的关注^[6]。针对 CO₂ 甲烷化反应, 贵金属 Ru、Pd 掺杂的催化剂对甲烷有很高的催化活性和稳定性, 但由于成本较高难以工业应用^[7-9]。Ni 基催化剂来源广泛, 价格低廉, 对甲烷选择性高, 被广泛应用于 CO₂ 甲烷化反应^[10-14]。

CO₂ 甲烷化研究报道大多数针对纯 CO₂, 燃煤发电是 CO₂ 排放的主要来源, 其产生的烟气中 CO₂ 含量为 13%~15%^[15]。低浓度 CO₂ 的直接甲烷化利用能够减除 CO₂ 浓缩产生的高能耗成本。但是, 燃煤烟气含有 SO₂ 等有毒气体, 即使经过烟气脱硫处理后仍然有少部分 SO₂ 残留, 这部分残留足以让 Ni 基催化剂在短时间内失去活性^[16-17], 所以, 研究具有抗硫特性的 Ni 基催化剂对 CO₂ 甲烷化在含硫环境中的应用具有重要意义。催化剂抗硫性在 CO₂ 甲烷化方面的研究报道还比较少, 目前, 主要集中在 SCR 脱硝催化剂上。催化剂 SO₂ 中毒失活主要包括三个阶段: SO₂ 的吸附、硫酸盐的沉积、活性成分的硫酸盐化。因此, 提高催化剂耐硫性可以从三个方向考虑: 构建牺牲位点来保护活性位点、促进硫酸盐的分解、研制活性高且抗 SO₂ 性能好的化合物。

研究发现, 过渡金属掺杂改性能有效提高 SCR 催化剂的抗硫性能, 特别是添加 Mn 助剂的催化剂因其优异的抗硫中毒能力被广泛研究。如 Garcíabordeje 等^[18-19]使用共沉淀法制备的 Mn-HAP 低温脱硝催化剂, Mn⁴⁺是提高脱硝活性的主要成分, 硫化催化剂生成硫酸锰, Mn⁴⁺/Mn 比例显著降低, 直接影响了酸位点数量和氧化还原性能。Wei 等^[20]对菱铁矿掺杂锰铈进行改性, 锰铈元素保护活性位点不被 SO₂ 破坏, 降低硫酸铵的稳定性, 促进了硫酸盐的分解。因此, Mn 可能具有提升 CO₂ 甲烷化催化剂抗硫中毒的潜力。

目前, CO₂ 甲烷化抗硫中毒的研究报道较少。借鉴 Mn 助剂增强 SCR 催化剂的抗硫性能特性, 本研究制备了一系列掺杂 Mn 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 用于含 SO₂ 环境下的 CO₂ 甲烷化反应。实验结果表明, 掺杂 Mn 的 Ni/Al₂O₃ 催化剂比 Ni/Al₂O₃ 催化剂具有更好的催化性能和抗硫性能。4Mn-Ni/Al₂O₃ 在 260 °C 时 CO₂ 转化率达到 88.27%, 抗硫效果最好, 在 0.005% SO₂ 存在时 CO₂ 转化率仅下降 11.32%。通过 X 射线衍射(XRD)、X 射线光电子能谱(XPS)、SO₂ 程序升温脱附(SO₂-TPD)、SO₂ 穿透实验、密度泛函(DFT)计算等方法对 Mn 提高催化剂活性和抗 SO₂ 中毒性能的机理进行了探究。该研究为 Ni 基催化剂 CO₂ 甲烷化反应的 SO₂ 中毒问题提供了解决方法, 为 Ni 基催化剂在燃煤烟气 CO₂ 转化的广泛工业应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

催化剂样品采用湿浸渍法制备。首先, 将硝酸镍(Ni(NO₃)₂·6H₂O)和硝酸锰(Mn(NO₃)₂·4H₂O)溶于 10 mL 去离子水中, 搅拌 0.5 h。向溶液中添加 γ-Al₂O₃ 粉末, 在 30 °C 下搅拌 6 h, 使溶液充分混合后, 放入干燥箱 100 °C 干燥 12 h。将样品放入马弗炉内以 500 °C 煅烧 3 h。催化剂标记为 xMn-Ni/Al₂O₃(其中, x 表示 Mn 的质量分数, Ni 的质量分数为 15%)。

1.2 催化剂表征

催化剂样品 X 射线衍射测试(XRD)在 X 射线衍射仪(型号: X'Pert3, 荷兰 PANalytical 公司)上进行。样品 2θ 扫描为 5°~90°, 扫描速率为 5(°)/min。X 射线光电子能谱测试(XPS)在 X 射线光电子能谱仪(型号: K-alpha, 美国赛默飞公司)上进行, 采用单色 Al Kα 作为辐射源, C 1s 结合能进行电荷校正。CO₂ 程序升温脱附(CO₂-TPD)测试在全自动化学吸附仪(型号: AutoChem II 2920, 美国 Micromeritics 公司)上进行, 用以测试催化剂碱性活性位点的分布和强度。将适量样品放入石英管, 在 H₂ 流中升温至 450 °C, 还原样品 2 h, 将温度降到室温。在室温下持续通入 CO₂ 达到饱和后, 用 He 吹扫, 开始程序升温脱附, 升温速率 10 °C/min, 温度从 50 °C 升到 750 °C。H₂ 程序升温还原(H₂-TPR)测试同样是在全自动化学吸附仪(型号: AutoChem II 2920, 美国 Micromeritics 公司)上进行, 用以测试催化剂还原性能。取适量样品放入

石英管, 在 He 气流中升温至 200 °C 保持 1 h, 冷却至室温。通入 H₂ 开始程序升温吸附, 气体流量 30 mL/min。SO₂ 穿透实验在 SO₂ 分析仪(型号: Model T100, 美国 Teledyne API 公司)上进行, 将 SO₂ 混合 N₂ 通入, 流量为 500 mL/min, 用来测试催化剂样品的 SO₂ 吸收情况。SO₂-TPD 测试也在全自动化学吸附仪(型号: AutoChem II 2920, 美国 Micromeritics 公司)上进行, 用以测试催化剂 SO₂ 脱附性能。将适量样品放入石英管, 在 H₂ 流中升温至 450 °C, 还原样品 2 h, 将温度降到室温。在室温下持续通入 SO₂ 达到饱和后, 用 He 吹扫, 开始程序升温脱附, 升温速率 10 °C/min, 温度从 50 °C 升到 750 °C。

1.3 催化剂活性和抗硫性评价

在内径为 10 mm 的固定床反应器中评价催化活性, 在反应器内装入石英砂(250–425 μm)和催化剂样品(250–425 μm)的混合物。在 N₂ 气氛下升温到 500 °C, 通入氢气还原 2 h。还原结束后, 将反应器降温至反应温度。H₂、CO₂、N₂ 以体积分数为 4:1:5 的比例混合, 作为反应气体进行实验, 反应温度为 200–300 °C。

在抗 SO₂ 实验中将 0.005% 体积分数的 SO₂ 作为附加气体混合到反应气中。实验在不通 SO₂ 的情况下进行 1 h, 通入 SO₂ 进行 3 h 实验。停止通入 SO₂, 继续进行 1 h 实验。在整个 5 h 实验过程中, 以 10 min 为间隔收集 CO₂ 转化数据进行记录, 使用气体分析仪分析最终产物。根据反应体系中的碳平衡, 催化剂性能评价指标的计算公式如下:

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

$$s_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{c_{\text{CH}_4, \text{out}}}{c_{\text{CH}_4, \text{out}} + c_{\text{CO}, \text{out}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$s_{\text{CO}}(\%) = \frac{c_{\text{CO}, \text{out}}}{c_{\text{CH}_4, \text{out}} + c_{\text{CO}, \text{out}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: x 表示 CO₂ 转化率, s 表示产物选择性, $c_{\text{CO}_2, \text{in}}$ 和 $c_{\text{CO}_2, \text{out}}$ 分别表示 CO₂ 进口和出口体积分数(%), $c_{\text{CH}_4, \text{out}}$ 和 $c_{\text{CO}, \text{out}}$ 分别表示出口 CH₄ 和 CO 体积分数(%)。

1.4 DFT 计算方法

本文理论计算的交换关联势选用广义梯度近似 GGA 和 PBE, 使用 VASP 进行 DFT 计算^[21–22]。由于反应体系中存在镍和锰元素, 计算开启自旋极化^[23]。收敛标准设置为: 收敛能量 1×10^{-5} eV, 最大受力 0.02 eV/Å^[24]; 电子自洽循环参数: 平面波基组截断能为 400 eV, 倒空间 k 点个数为 $3 \times$

3×1 。对于态密度(PDOS), 采用 $9 \times 9 \times 3$ 的 k 点进行计算^[25]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的催化活性和抗硫性能

首先探究了不含 SO₂ 环境下的不同 Mn 掺杂量催化剂对 CO₂ 甲烷化反应的催化活性。制备了 Mn 掺杂量为 1%、2%、4%、6% 的催化剂, 对不同 Mn 负载量的 Ni 催化剂在 200–300 °C 开展了活性测试实验, 结果如图 1(a)。Ni/Al₂O₃ 催化剂的催化性能随温度升高而增强, 在 300 °C 时达到最高转化率 76.7%。与 Ni/Al₂O₃ 相比, 含 Mn 催化剂在各个温度的 CO₂ 转化率都显著提高, 4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂有最大的 CO₂ 转化率, 在 260 °C 时转化率最高, 达到 88.27%。而且, 含 Mn 催化剂在较低温度下达到最高的 CO₂ 转化率(Ni/Al₂O₃ 为 300 °C, 而 $x\text{Mn-Ni/Al}_2\text{O}_3$ 为 260 °C), 表明 Mn 能够增强 Ni 基催化剂的 CO₂ 甲烷化活性^[26–28]。此外, Mn 掺杂量从 0 增加到 4% 时, 催化剂的催化性能显著提升, 260 °C 时, CO₂ 转化率从 66.4% 增加到 88.27%。而当 Mn 含量增加到 6% 时, 260 °C 时催化剂的 CO₂ 转化率下降到 85.06%。这种现象可能是由于 Mn 含量过高占据一部分活性镍位点导致。不同 Mn 掺杂量催化剂对反应的产物选择性影响如图 1(b), 结果表明, 添加 Mn 元素能提高对 CH₄ 的选择性, 减少副产物 CO 的产生。综上, 与 Ni 基催化剂相比, 添加适量 Mn 的 Ni-Mn 催化剂表现出更高的 CO₂ 甲烷化活性。

由催化活性测试结果得到, 4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂在 260 °C 时 CO₂ 转化率最大, 且其他 Mn 含量催化剂在此温度下催化效果比较理想, 因此, 260 °C 条件下进行耐硫性实验, 结果如图 1(c) 所示。所有催化剂在不存在 SO₂ 的情况下均表现出稳定的活性。SO₂ 存在的情况下, 对于 Ni/Al₂O₃ 催化剂, CO₂ 转化率迅速下降, 通硫 3 h 内 CO₂ 转化率从 75.12% 下降至 9.41%, 催化剂显著失活。相反, 对于掺杂 Mn 的 Ni 催化剂失活现象明显减轻, 4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂抗硫性能最好, 通硫 3 h 后 CO₂ 转化率仅下降 11.32%。实验结果表明, Mn 掺杂到 Ni 基催化剂中不仅提高了催化剂的催化活性, 而且提高了催化剂的抗硫性能。为了进一步评估 4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂耐硫稳定性, 在 260 °C 对其进行不同 SO₂ 体积分数下耐硫测试(0.005%–0.02%), 结果如图 1(d), 在通硫 3 h 后 CO₂ 转化率

分别降低到 83.69%、82.71% 和 72.33%, 表明 4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂在较高浓度 SO_2 环境下仍能保持

较高的活性, 表明 4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂具有较好的抗硫性能。

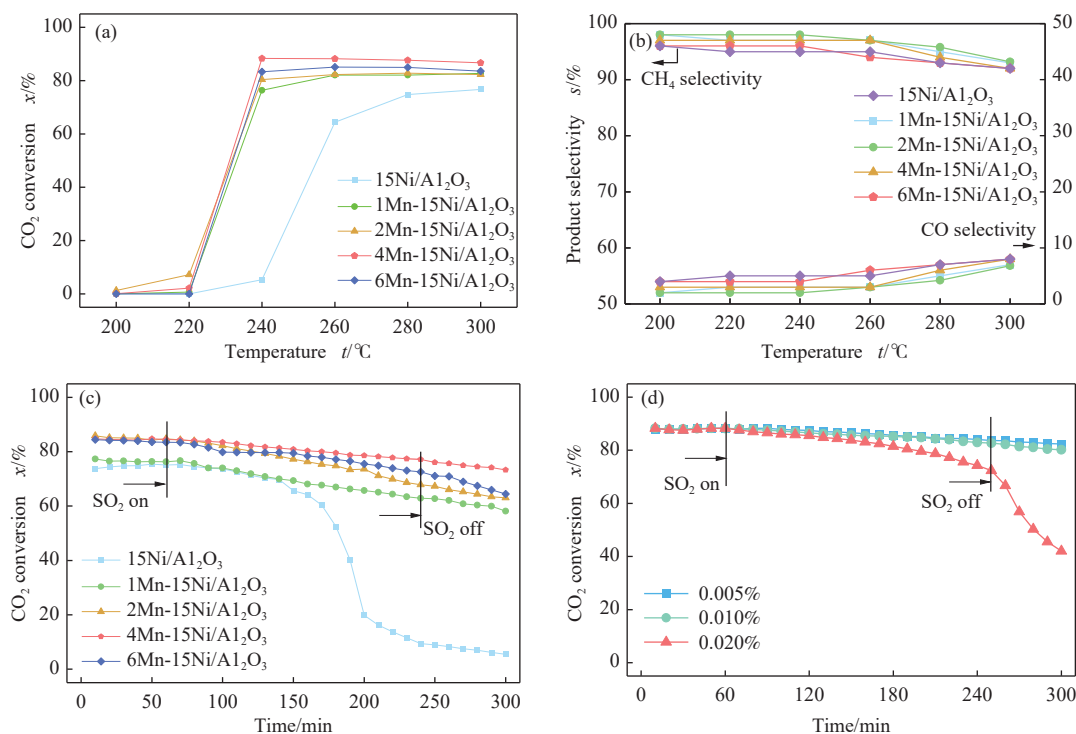


图1 (a)不同 Mn 掺杂量对催化剂催化活性的影响, (b) CH_4/CO 选择性, (c)、(d)不同 Mn 掺杂量催化剂抗硫效果(SO_2 on 表示 SO_2 开始通入, SO_2 off 表示 SO_2 停止通入)

Fig. 1 (a) Effect of Mn doping amount on the catalytic activity of catalysts, (b) CH_4/CO selectivity, (c) and (d) anti-sulfur effect of catalysts with different Mn doping amounts

2.2 催化剂活性提高机理分析

为进一步解析 Mn 掺杂提升 Ni 基催化剂 CO_2 甲烷化催化活性的机理, 对催化剂的表面碱度进行分析, 采用 CO_2 -TPD 对 Ni/ Al_2O_3 和 4Mn-Ni/ Al_2O_3 样品表面进行表征, 结果如图 2(a) 所示。

催化剂表面的碱性位点能够吸附并活化 CO_2 分子, 是影响 CO_2 甲烷化关键。两种催化剂对应的两条脱附曲线有相似的趋势, 表明两者有相似的碱性位点分布规律。不同的 CO_2 脱附温度区间对应不同碱性强度, 催化剂的 CO_2 -TPD 谱图在 50–150、150–450 和 450–750 $^\circ\text{C}$ 分别对应于弱碱性、中碱性和强碱性区域^[29]。弱碱和中碱性位点有利于 CO_2 吸附和甲烷化, 而强碱性位点在 CO_2 甲烷化过程中作用较小。通过对不同碱性区域 CO_2 -TPD 峰面积积分可得, 4Mn-Ni/ Al_2O_3 和 Ni/ Al_2O_3 催化剂在中碱性区域的 CO_2 吸附量分别为 8 和 5 $\mu\text{mol/g}$, 表明中碱性区域碱性位点数略微增加, CO_2 吸附量变化不明显; 同时, 弱碱性区域峰强度增强, 4Mn-Ni/ Al_2O_3 和 Ni/ Al_2O_3 催化剂在弱碱

性区域的 CO_2 吸附量分别为 107.3 和 80.2 $\mu\text{mol/g}$, 表明催化剂碱性提高, CO_2 吸附量显著增大。因此, 4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂更利于 CO_2 在较低温度下的吸附和甲烷化, 进而提高甲烷产率, 这与催化剂活性测试结果相吻合。

复合催化剂中金属-载体的强相互作用直接影响催化剂的活性、选择性和稳定性, 采用 H_2 -TPR 对样品进行表征分析, 结果如图 2(b) 所示。研究表明, 活性组分 Ni 与 γ - Al_2O_3 的相互作用不同, 对应的 Ni 物相可分为 α 型 NiO(还原峰温度 400–510 $^\circ\text{C}$)、 β 型 NiO(还原峰温度 530–740 $^\circ\text{C}$) 和 γ 型 NiO(还原峰温度 790–840 $^\circ\text{C}$)^[30–31]。如图所示, 250–400 $^\circ\text{C}$ 区域的还原峰归因于表面 NiO 还原, 510–570 $^\circ\text{C}$ 区域的峰归因于与 Al_2O_3 载体强烈相互作用的 NiO 还原。与 Ni/ Al_2O_3 催化剂相比, 4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂由于加入了 Mn 元素, 还原峰均向较低温度方向移动, Ni 基催化剂的还原性增强, 金属-载体的相互作用增强, 进而 4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂的 CO_2 甲烷化活性增强。4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂的吸

氢量为 $312.6 \mu\text{mol/g}$, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的吸氢量为 $153.3 \mu\text{mol/g}$, 表明 Mn 的引入提升了催化剂的吸氢能力, 为 CO_2 甲烷化提供充足的氢气。

综上所述, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂碱性活性位点

增多, 碱性和还原性增强, CO_2 吸附量和吸氢量显著增多, Mn 元素促进了 CO_2 甲烷化, 提升了催化剂催化性能。

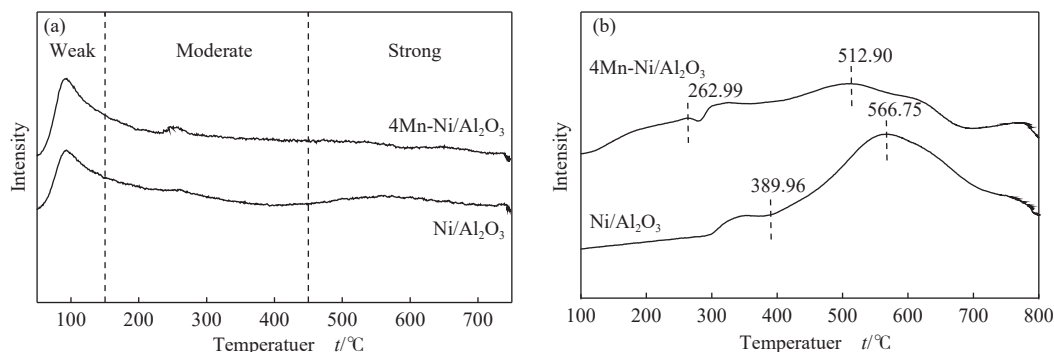


图 2 (a) 催化剂 CO_2 -TPD 谱图, (b) 催化剂 H_2 -TPR 谱图
Fig. 2 (a) CO_2 -TPD patterns of the catalysts, (b) H_2 -TPR patterns of the catalysts

2.3 催化剂抗硫机理分析

2.3.1 Ni 基催化剂硫中毒机理分析

为了探究 Mn 掺杂提升 Ni 基催化剂抗硫中毒的机理, 首先探索了 Ni 基催化剂硫中毒机制, 对中毒前后 Ni 基催化剂的 XRD 和 XPS 表征结果进行对比分析。失活的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表示为 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned。

对失活前后的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品进行 XRD 表征分析, 结果如图 3(a) 所示。催化剂在 $2\theta=19.45^\circ$ 、 31.94° 、 37.6° 、 39.41° 、 45.86° 、 60.89° 和 67.03° 处表现出对应于 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰 (PDF#10-0425)^[32]。催化剂在 $2\theta=44.45^\circ$ 、 51.85° 和 76.38° 处的特征峰分别对应金属 Ni^0 (PDF#87-0712) (111)、(200)、(220)

表面。检测中未发现 NiO 的衍射峰, 说明 Ni 基催化剂已被完全还原。与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂相比, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 催化剂的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 特征峰位置变化不明显, 表明 SO_2 对 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的结构影响较弱, 但是 Ni^0 特征峰强度减小, 通过谢乐公式 $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ (K 为形状因子, 取 0.9; λ 为 X 射线波长, nm; β 为衍射峰半高宽, 弧度; θ 衍射峰位置的一半, $^\circ$) 计算 Ni 在 51.85° 附近衍射峰的 Ni 晶粒尺寸, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂晶粒尺寸为 8.73 nm, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 催化剂晶粒尺寸增大到 9.22 nm, 晶粒尺寸变化并不明显, 说明部分 Ni 单质可能仅被 SO_2 吸附或反应, 而非晶粒烧结, 这可能是催化剂失活的原因之一。

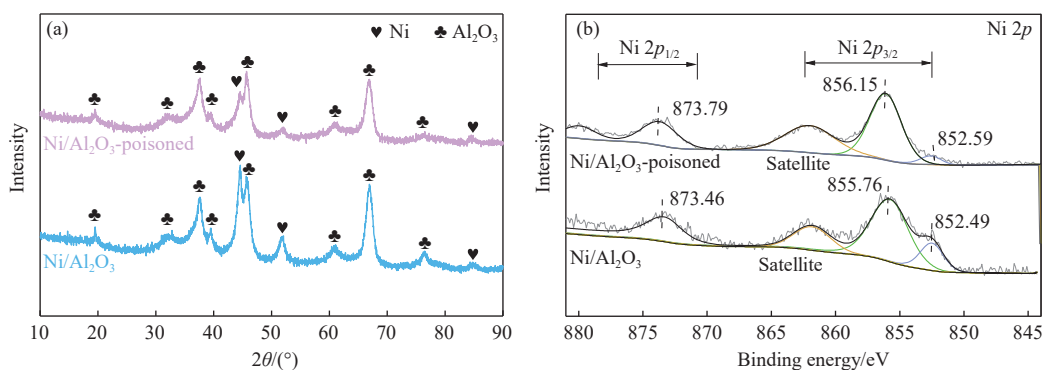


图 3 (a) 催化剂失活前后的 XRD 谱图, (b) 催化剂失活前后 XPS 的 Ni 2p 谱图
Fig. 3 (a) XRD profiles before and after catalyst inactivation, (b) Ni 2p XPS profiles before and after catalyst inactivation

进一步采用 XPS 表征分析了失活前后的 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂样品中 Ni 元素的化学状态, 图 3(b) 为催化剂的 Ni 2p 电子结合能谱图。Ni 2p 谱可

拟合为 $\text{Ni } 2p_{1/2}$ 和 $\text{Ni } 2p_{3/2}$ 两个子带。在 852.49 eV 处的结合能对应于 Ni^0 , 856.15 和 855.76 eV 处的结合能, 以及 873.79 和 873.46 eV 处的结合能, 对

应于 Ni^{2+} [33]。与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 对应 Ni^0 和 Ni^{2+} 峰向高结合能方向偏移, 这可能是 Ni 被氧化或与 SO_2 形成了更稳定的化学键, Ni 单质被破坏, 导致催化剂失活, 与 XRD 表征结果一致。

2.3.2 Mn 掺杂提升 Ni 基催化剂抗硫性能机理分析

为了解释 Mn 改性提高 Ni 基催化剂抗硫性能提高的原因, 进行 SO_2 -TPD、 SO_2 穿透实验, 以及对中毒前后 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的 XRD 和 XPS 表征结果进行对比分析。失活的 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂表示为 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned。

为了研究 Mn 对催化剂晶体结构的影响, 对改性前后的催化剂样品进行 XRD 表征分析, 如图 4(a) 所示。改性前后的催化剂呈现相似 γ - Al_2O_3 特征峰 (PDF#10-0425) 和单质 Ni 特征峰

(PDF#87-0712), 与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的衍射峰强度降低, 表明 Mn 的引入改变了催化剂晶体结构, 降低结晶度。在 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中没有发现 Mn 的衍射峰, 说明 Mn 的分散性高, 均匀分布在催化剂表面, 不会形成 Mn 结晶。图 4(b) 为 Ni^0 峰的局部放大, 与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的峰向低角度方向偏移, 表明 Mn 存在于催化剂中, 且和 Ni 存在相互作用, 形成 Ni-Mn 合金。图 4(c) 是 Mn 改性前后两种催化剂中毒失活后的 XRD 表征进行对比, 两种催化剂的 γ - Al_2O_3 的特征峰, 中毒前后没有明显差别。与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 相比, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 上 Ni 单质的特征峰较强, 与原始 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的 Ni 峰强度相比变化较小, 表明引入的 Mn 保护了 Ni 单质免受 SO_2 的毒化。

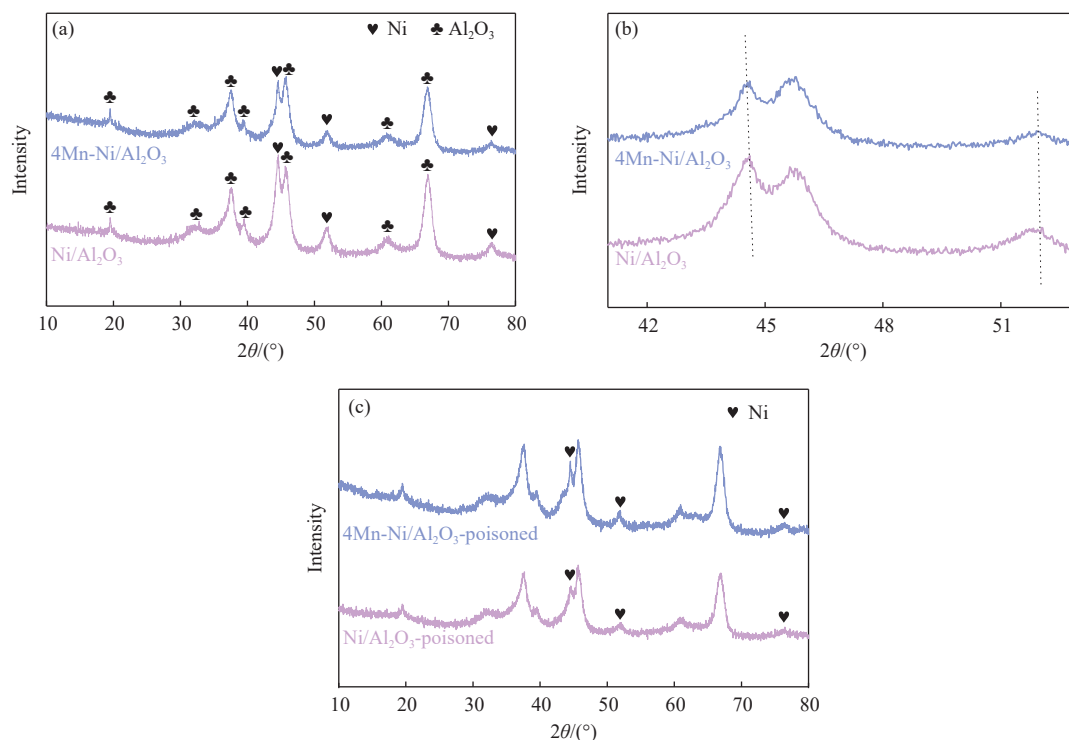


图 4 (a)、(b)新鲜催化剂和(c)失活后催化剂 XRD 谱图

Fig. 4 (a), (b) XRD patterns of fresh catalyst, (c) XRD patterns after catalyst inactivation

为了进一步探究催化剂硫中毒与其表面 Mn、Ni 原子化学价态间的关系, 对失活前后催化剂的 XPS 表征结果进行对比。图 5(a) 为两种催化剂失活前 Ni 2p 的 XPS 谱图。与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 相比, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 Ni^0 和 Ni^{2+} 的结合能降低, 这表明 Ni 和 Mn 物种之间发生电子转移, 产生相互作用。图 5(b) 为两种催化剂失活后的 Ni 2p_{3/2} 谱图, 通过对 Ni^0 峰面积积分, 可知 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 和

$4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 催化剂样品 Ni^0 分别为 1.2% 和 4.1%, 与 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 的 Ni^0 峰因硫中毒强度严重减小相比, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -poisoned 的大部分 Ni^0 峰被保留, Ni 活性位点没有被完全破坏。图 5(c) 为失活前后催化剂 Mn 2p 谱图, 包括 Mn 2p_{1/2} 和 Mn 2p_{3/2} 两个峰。Mn 2p_{3/2} 峰包括三个子峰, 分别是 Mn^{2+} (636.63 eV)、 Mn^{3+} (640.8 eV) 和 Mn^{4+} (642.82 eV) [34-37]。金属 Mn 需要更高的还原温度,

因此, 没有 0 价 Mn 的特征峰。4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂在硫中毒后 Mn^{2+} 比例降低(4Mn-Ni/ Al_2O_3 中的 22.55% 至 4Mn-Ni/ Al_2O_3 -poisoned 中的 13.84%), 高价态 Mn 含量增大, 表明 Mn 与 SO_2 反应。图 5(d) 为两种催化剂失活后的 O 1s 的 XPS 谱图, O 1s 对应的峰可拟合为两个特征子峰, 分别是表面晶格氧 O_α 和化学吸附氧 O_β 。硫中毒后 O_β 比例增大, 是由于表面负载了含氧硫酸盐, 从而产生了更多表面吸附氧。Ni/ Al_2O_3 -poisoned 和 4Mn-Ni/ Al_2O_3 -poisoned 催化剂样品 O_β 分别为 30.2% 和 18.5%, 中毒后 Ni/ Al_2O_3 的 O_β 大于中毒后 4Mn-Ni/ Al_2O_3 , 表

明 Ni/ Al_2O_3 更容易吸附 SO_2 , SO_2 与 Mn、Ni 发生反应形成硫酸盐, 附着在催化剂表面。图 5(e) 为 4Mn-Ni/ Al_2O_3 -poisoned 催化剂 S 2p 的 XPS 谱图, 166.16 和 167.96 eV 为金属亚硫酸盐的峰, 172.88 和 174.32 eV 对应金属硫酸盐的特征峰。综上, 4Mn-Ni/ Al_2O_3 催化剂中 Mn 元素与 SO_2 发生相互作用促进电子转移, 生成硫酸锰和亚硫酸锰, 催化剂抗硫性能提升, 中毒后部分 Ni 活性位点未被破坏, 且测得 4Mn-Ni/ Al_2O_3 -poisoned 中硫酸盐的量少于 Ni/ Al_2O_3 -poisoned。

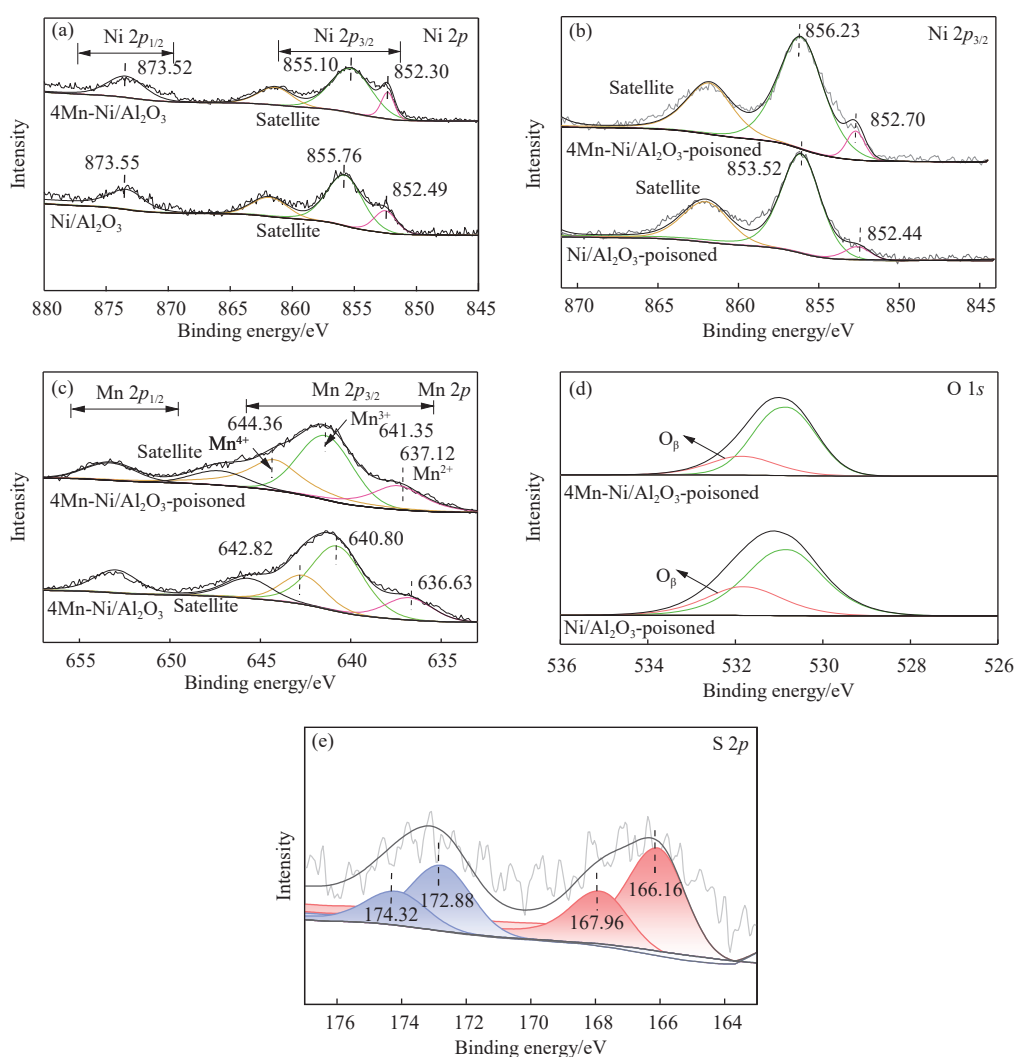


图 5 催化剂 XPS 谱图, (a)原始催化剂的 Ni 2p, (b)失活后催化剂的 Ni 2p_{3/2}, (c)Mn 2p, (d)O 1s, (e) S 2p
 Fig. 5 XPS profile, (a) Ni 2p of the original catalysts, (b) Ni 2p_{3/2} of the catalysts deactivation, (c) Mn 2p, (d) O 1s, (e) S 2p

对催化剂进行 SO_2 穿透实验, 结果如图 6(a) 所示。Ni/ Al_2O_3 催化剂的曲线位置比 4Mn-Ni/ Al_2O_3 低, 表明 Ni/ Al_2O_3 催化剂对 SO_2 吸附能力更强。对曲线积分, 4Mn-Ni/ Al_2O_3 的 SO_2 吸附量为 39.43 $\mu\text{mol/g}$, Ni/ Al_2O_3 的 SO_2 吸附量为 48.47 $\mu\text{mol/g}$, 证明 Mn 的

引入能够减少催化剂对 SO_2 的吸附, 进而减弱 SO_2 对活性位点的破坏。对催化剂进行 SO_2 -TPD 表征, 进一步分析 SO_2 在催化剂表面的吸附能力, 结果如图 6(b) 所示。与 4Mn-Ni/ Al_2O_3 相比, Ni/ Al_2O_3 的 SO_2 -TPD 曲线脱附峰强度更大, 析出 SO_2 更多,

表明 Ni/Al₂O₃ 对 SO₂ 的吸收量更大, 而且在高温段 600–850 °C 不断有高强度脱附峰, 表明 Ni/Al₂O₃ 表面上 SO₂ 的高热稳定性。4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂在 400–600 °C 较低温度下容易析出 SO₂, 且脱附峰强

度低, 表明脱附量少, SO₂ 不容易吸附。因此, 4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂表面吸附的 SO₂ 热稳定性相对较低, Mn 掺杂抑制了 SO₂ 在催化剂表面的吸附, 保护了活性位点, 提升了催化剂的抗硫性能。

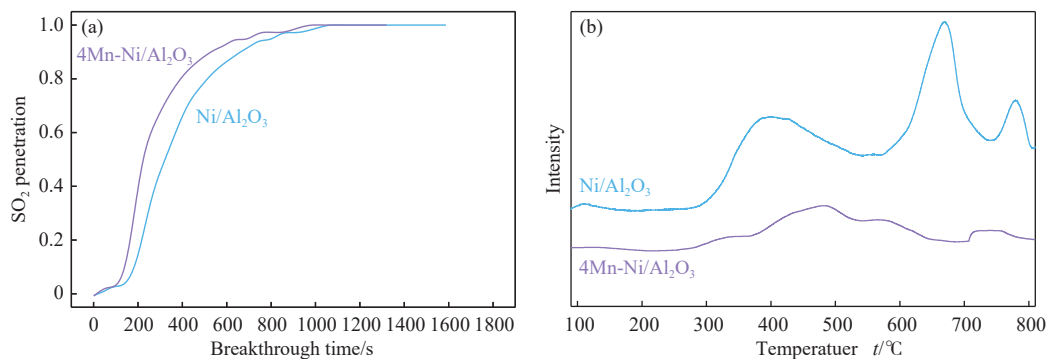


图 6 (a)SO₂ 穿透曲线、(b)催化剂 SO₂-TPD 谱图

Fig. 6 (a) SO₂ penetration curve, (b) SO₂-TPD patterns of the catalysts

2.3.3 Mn 提升 Ni 基催化剂抗硫性能的 DFT 分析

采用 DFT 方法进一步分析了 Mn 提升 Ni 基催化剂抗硫性能的机理。Ni(111)排列紧密且对称, 活性位点密度高, 有利于分子的吸附。因此, 对 Ni 晶胞进行 111 方向切面、扩胞, 并采用四个原子层和真空层 15 Å 进行模拟计算, 优化后得到 Ni(111)表面结构。吸附能(E_{ads})得到正值为吸热, 负值为放热, 绝对值越大说明放出的热量越多, 吸附能越大, 也越稳定。SO₂ 在 Ni(111)表面有三种吸附结构, 优化后结构如图 7 所示。吸附能(E_{ads})用来评价气相物质与催化剂之间的相互作用强度, 计算公式如下:

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{SO}_2+\text{Slab})} - E_{\text{SO}_2} - E_{\text{Slab}} \quad (4)$$

式中: $E_{(\text{SO}_2+\text{Slab})}$ 为有吸附物时体系的能量, E_{SO_2} 为吸

附物的能量, E_{Slab} 为没有吸附物时表面的能量。

SO₂ 在 Ni(111)表面三种吸附构型的吸附能分别是 -0.61、-2.15 和 -1.81 eV, 其中, 构型 II 吸附能最大, 是最稳定构型。通过替换掺杂 Mn 原子的方式对催化剂表面进行 Mn 负载, SO₂ 在催化剂表面吸附分为两种情况, O 原子吸附在 Mn 位点和 S 原子吸附在 Mn 位点, 结构优化后模型如图 8 所示。其中, O 原子吸附在 Mn 位点有三种结构 (图 8(a)), 吸附能分别是 -2.45、-1.13 和 -2.4 eV, 构型 I 最稳定。S 原子吸附在 Mn 位点有两种结构 (图 8(b)), 吸附能为 -1.05 和 -1.72 eV, 构型 V 最稳定。对 SO₂ 在催化剂表面吸附能进行比较, O 吸附 Mn 位点 > Ni(111)表面 > S 吸附 Mn 位点, 因此, Mn 掺杂改性使得 SO₂ 更容易吸附在 Mn 位点, 从而保护 Ni 活性位点, 抑制中毒反应。

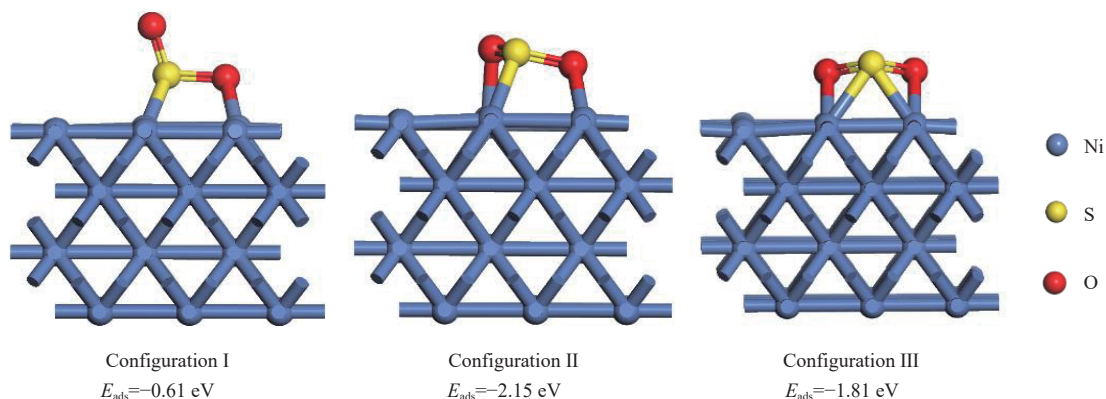


图 7 SO₂ 吸附模型

Fig. 7 SO₂ adsorption model

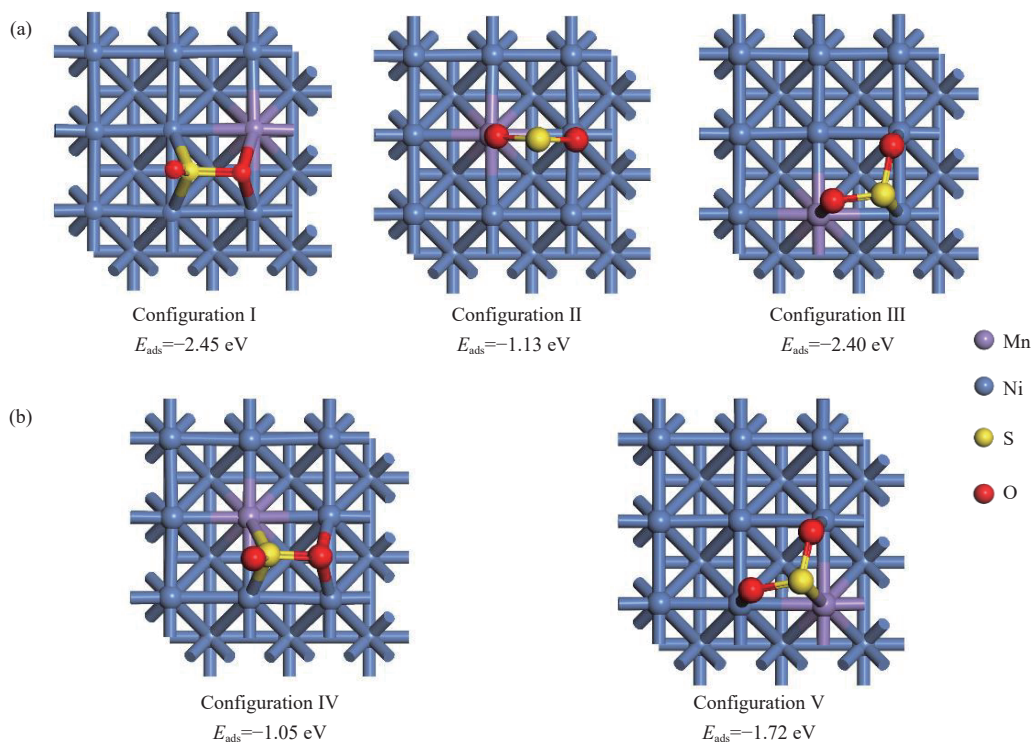


图 8 SO_2 吸附模型(a)O 原子吸附在 Mn 位点、(b)S 原子吸附在 Mn 位点
Fig. 8 SO_2 adsorption model (a) O atom is adsorbed at Mn site, (b) S atom is adsorbed at Mn site

为了进一步分析 SO_2 分子在催化剂表面的吸附特性,对改性前后催化剂进行电子态密度分析,结果如图 9 所示。图 9(a) 为 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂吸附 SO_2 的态密度,图 9(b) 为 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂吸附 SO_2 的态密度,Ni、Mn、 SO_2 的电子特性主要由 Ni- d 、Mn- d 、 SO_2 - p 电子态决定。对于 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表

面, Ni $3d$ 轨道和 SO_2 $2p$ 轨道有明显交叠,强度剧烈。对于 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 表面, Mn $3d$ 轨道和 Ni $3d$ 、 SO_2 $2p$ 轨道有明显共振,但 Ni $3d$ 轨道与 SO_2 $2p$ 轨道的共振强度明显减弱,说明 Mn 掺杂减弱了 SO_2 与 Ni 的相互作用,从而保护 Ni 活性位点。

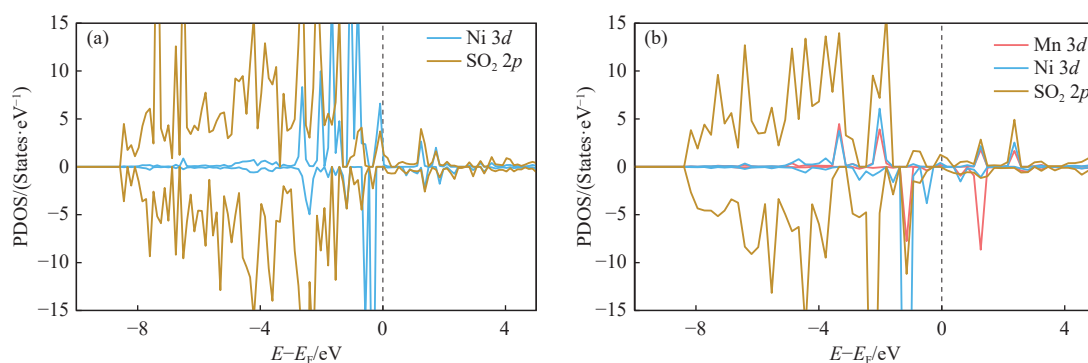


图 9 PDOS 计算(a) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、(b) $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$
Fig. 9 PDOS calculation (a) $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3 结论

本研究提出了一种具有高活性和抗硫特性的 Mn 改性 Ni 基催化剂 $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, 并结合多种表征方法和 DFT 计算探究得到催化剂抗硫机理。实验结果表明, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂在 260°C 时有最大的 CO_2 转化率, 达到 88.27%, 且在 0.005% 体

积分数 SO_2 存在的情况下, $4\text{Mn-Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂有很好的抗硫性能。通过 XRD、XPS、 CO_2 -TPD 和 H_2 -TPR 的表征结果得到 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中添加 Mn 元素能够提升 CO_2 吸附能力, 增强催化剂的表面碱性和氧化还原性能, 进而提高催化性能。对于抗硫性能, 一方面, SO_2 中毒后催化剂的 XPS 和

XRD 结果表明, Mn 作为牺牲位点保护了 Ni 位点; 另一方面, SO₂ 穿透实验和 SO₂-TPD 表明 Mn 抑制了 SO₂ 在催化剂表面的吸附。DFT 计算结果表明, 4Mn-Ni/Al₂O₃ 催化剂的 SO₂ 吸附能更小, 且 Mn 的存在减弱了 SO₂ 对于 Ni 的相互作用, 保护了活性位点。

利益冲突声明

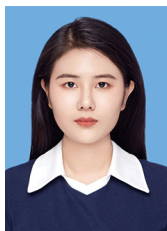
作者声明没有利益冲突

参考文献

- [1] SAEIDI S, NAJARI S, HESSEL V, et al. Recent advances in CO₂ hydrogenation to value-added products — current challenges and future directions[J]. Prog Energy Combust Sci, 2021, 85: 100905.
- [2] 王一茹, 宋小三, 水博阳, 等. 胺功能化介孔二氧化硅捕集 CO₂ 的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(S1): 536–544. (WANG Yiru, SONG Xiaosan, SHUI Boyang, et al. Research progress on CO₂ capture by aminofunctionalized mesoporous silica[J]. Chem Ind Eng Prog, 2022, 41(S1): 536–544.)
- [3] DINDI A, QUANG D V, VEGA L F, et al. Applications of fly ash for CO₂ capture, utilization, and storage[J]. J CO₂ Util, 2019, 29: 82–102.
- [4] WANG W, WANG S, MA X, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(7): 3703–3727.
- [5] BAO J, YANG G, YONEYAMA Y, et al. Significant advances in C1 catalysis: Highly efficient catalysts and catalytic reactions[J]. ACS Catal, 2019, 9(4): 3026–3053.
- [6] CHWOŁA T, SPIETZ T, WIĘCŁAW-SOLNY L, et al. Pilot plant initial results for the methanation process using CO₂ from amine scrubbing at the łaziska power plant in poland[J]. Fuel, 2020, 263: 116804.
- [7] GUO Y, MEI S, YUAN K, et al. Low-temperature CO₂ methanation over CeO₂-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.
- [8] NAVARRO J C, CENTENO M A, LAGUNA O H, et al. Ru–Ni/MgAl₂O₄ structured catalyst for CO₂ methanation[J]. Renewable Energy, 2020, 161: 120–132.
- [9] PARK J-N, MCFARLAND E W. A highly dispersed Pd–Mg/SiO₂ catalyst active for methanation of CO₂[J]. J Catal, 2009, 266(1): 92–97.
- [10] XU L, CUI Y, CHEN M, et al. Screening transition metals (Mn, Fe, Co, and Cu) promoted Ni-based CO₂ methanation bimetal catalysts with advanced low-temperature activities[J]. Ind Eng Chem Res, 2021, 60(22): 8056–8072.
- [11] PENG R, CHEN Y, ZHANG B, et al. Tailoring the stability of Ni-Fe/mayenite in methane – carbon dioxide reforming[J]. Fuel, 2021, 284: 118909.
- [12] FAKEEHA A H, NAEEM M A, KHAN W U, et al. Syngas production via CO₂ reforming of methane using Co-Sr-Al catalyst[J]. J Ind Eng Chem, 2014, 20(2): 549–557.
- [13] SHARMA H, DHIR A. Hydrogen augmentation of biogas through dry reforming over bimetallic nickel-cobalt catalysts supported on titania[J]. Fuel, 2020, 279: 118389.
- [14] KHATRI J, AL-FATESH A S, FAKEEHA A H, et al. Ce promoted lanthana-zirconia supported Ni catalyst system: A ternary redox system for hydrogen production[J]. Mol Catal, 2021, 504: 111498.
- [15] BIAN M, LIU K, ZHENG D, et al. Metal-free β zeolite used as an efficient NH₃-SCR catalyst can achieve complete immunity to SO₂: Unique design strategy of sulfur-resistant catalyst[J]. Chem Eng J, 2024, 481: 148563.
- [16] SI T, WANG C, LIU R, et al. Multi-criteria comprehensive energy efficiency assessment based on fuzzy-AHP method: A case study of post-treatment technologies for coal-fired units[J]. Energy, 2020, 200: 117533.
- [17] LEGRAS B, ORDOMSKY V V, DUJARDIN C, et al. Impact and detailed action of sulfur in syngas on methane synthesis on Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst[J]. ACS Catal, 2014, 4(8): 2785–2791.
- [18] GARCIA BORDEJE E, PINILLA J, LAZARO M, et al. Role of sulphates on the mechanism of NH₃-SCR of NO at low temperatures over presulphated vanadium supported on carbon-coated monoliths[J]. J Catal, 2005, 233(1): 166–175.
- [19] LI J, WANG S, SHU S, et al. Mn-HAP SCR catalyst: Preparation and sulfur resistance[J]. J Inorg Mater, 2022, 37(10): 1065–1072.
- [20] WEI Y-L, GUI K-T, LIU X-X, et al. Performance of Mn-Ce co-doped siderite catalysts in the selective catalytic reduction of NO by NH₃[J]. J Fuel Chem Technol, 2019, 47(12): 1495–1503.
- [21] KRESSE G, FURTHMÜLLER J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set[J]. Comput Mater Sci, 1996, 6(1): 15–50.
- [22] KRESSE G, FURTHMULLER J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set[J]. Phys Rev B, 1996, 54(16): 11169–11186.
- [23] YAN G, GAO Z, ZHAO M, et al. CO₂ hydrogenation to formic acid over platinum cluster doped defective graphene: A DFT study[J]. Appl Surf Sci, 2020, 517: 146200.
- [24] YANG W, REN J, LI J, et al. A novel Fe-Co double-atom catalyst with high low-temperature activity and strong water-resistant for O₃ decomposition: A theoretical exploration[J]. J Hazard Mater, 2022, 421: 126639.
- [25] XU Z, WANG C, YUE S. A theoretical insight into the mechanism of NO heterogeneous reduction on char surface: The catalytic effect of potassium[J]. Fuel, 2023, 340: 127568.
- [26] SONG M, SHI L, XU X, et al. Ni/M/SiO₂ catalyst (M=La, Ce or Mg) for CO₂ methanation: Importance of the Ni active sites[J]. J CO₂ Util, 2022, 64: 102150.
- [27] HWANG S, HONG U G, LEE J, et al. Methanation of carbon dioxide over mesoporous nickel–M–alumina (M=Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) xerogel catalysts: Effect of second metal[J]. Catal Lett, 2012, 142(7): 860–868.
- [28] XU B, MENG X, XIN Z, et al. Effect of Mo addition on the performance of Ni-based methanation catalysts supported by halloysites[J]. Ind Eng Chem Res, 2023, 62(27): 10372–10381.

- [29] REN J, ZENG F, MEBRAHTU C, et al. Promotional effects of Ru and Fe on Ni/ZrO₂ catalyst during CO₂ methanation: A comparative evaluation of the mechanism[J]. J Energy Chem, 2023, 86: 351–361.
- [30] ZHAO A, YING W, ZHANG H, et al. Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation[J]. Catal Commun, 2012, 17: 34–38.
- [31] HU D, GAO J, PING Y, et al. Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(13): 4875–4886.
- [32] MA R, GAO J, KOU J, et al. Insights into the nature of selective nickel sites on Ni/Al₂O₃ catalysts for propane dehydrogenation[J]. ACS Catal, 2022, 12(20): 12607–12616.
- [33] LIAO Y, HE Y, CUI X, et al. Elemental Fe conditioning for the synthesis of highly selective and stable high entropy catalysts for CO₂ methanation[J]. Fuel, 2024, 355: 129494.
- [34] HUANG J, TONG Z, HUANG Y, et al. Selective catalytic reduction of NO with NH₃ at low temperatures over iron and manganese oxides supported on mesoporous silica[J]. Appl Catal B: Environ, 2008, 78(3/4): 309–314.
- [35] ZHANG R, ZHANG B, SHI Z, et al. Catalytic behaviors of chloromethane combustion over the metal-modified ZSM-5 zeolites with diverse SiO₂/Al₂O₃ ratios[J]. J Mol Catal A: Chem, 2015, 398: 223–230.
- [36] PANG C, ZHUO Y, WENG Q. Mn/SAPO-34 as an efficient catalyst for the low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH₃[J]. RSC Adv, 2017, 7(51): 32146–32154.
- [37] WU X, YU X, HE X, et al. Insight into low-temperature catalytic NO reduction with NH₃ on Ce-doped manganese oxide octahedral molecular sieves[J]. J Phys Chem C, 2019, 123(17): 10981–10990.

作者简介:



申瑛(2000), 硕士研究生, 研究方向为能源清洁高效转化与利用, 15733009204@163.com。



王春波(1973), 博士, 教授, 研究方向为能源清洁高效转化与利用, hdwchb@126.com。