

# 镍基水滑石衍生催化剂制备及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化性能研究

孙照轶, 杜涛, 王义松, 王乐飞, 黎振钊

(东北大学国家环境保护生态工业重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

**[摘要]** CO<sub>2</sub> 加氢制备甲烷是实现碳减排、提供清洁能源(CH<sub>4</sub>)的一种重要技术手段。而实现该技术的关键是高性能催化剂的制备。本文设计了一种对 CO<sub>2</sub> 甲烷化具有较高选择性和优良反应稳定性的 Ni-Cu-Al 三金属镍基水滑石衍生催化剂(NCA)。通过调控层板上 Ni 与 Al 的比例,利用尿素水解法制备不同 Ni/Al 物质的量之比的水滑石,并以前驱体制备 NCA 催化剂,通过 XRD、TGA 和 BET 表征方法评价,分析各催化剂的性能,并对催化剂的长期稳定性进行测试。研究表明,随着 Ni/Al 物质的量之比的增大,催化剂结晶度更好,热稳定性上升,且掺入铜能提高催化剂的稳定性;在温度 300 °C,压力 0.1 MPa 下,几种催化剂对 CO<sub>2</sub> 转化率均在 60% 以上,其中 Ni/Al 物质的量之比为 3.5 的催化剂对 CO<sub>2</sub> 的转化率为 82.6%,反应 70 h,转化率未发生明显变化,说明催化剂稳定性好。

**[关键词]** 水滑石; Ni 基催化剂; CO<sub>2</sub> 加氢; 甲烷

**[中图分类号]** TQ426

**[文献标志码]** A

**[文章编号]** 2097-2423(2025)02-0018-05

**DOI:** 10.19610/j.cnki.cn10-1873/tf.2025.02.003

## 0 引言

目前,全球能源需求越来越大,而化石燃料的大量使用导致 CO<sub>2</sub> 排放量剧增,对环境的可持续性和全球气候变化产生了巨大影响<sup>[1-3]</sup>。基于此,我国制定了“碳达峰”“碳中和”的目标,明确了应对气候变化和推进绿色低碳发展的目标和方向。21 世纪以来,碳捕集、利用和封存技术(CCUS)逐渐成为降

低大气中 CO<sub>2</sub> 含量、对气候变化作出调整 and 应对的主要手段之一。这些技术可以将工厂和电厂排放的二氧化碳捕获,并利用 CO<sub>2</sub> 生产化学产品,还可以将其封存在地下等处,以避免其在大气中累积导致气候变化。由于 CO<sub>2</sub> 是 C1 族化合物中最丰富、最廉价的碳资源,将 CO<sub>2</sub> 还原为高附加值化学品(甲烷、甲醇、二甲醚、烯烃等)的资源化利用是世界上重要的研究方向之一<sup>[4-8]</sup>。

从 20 世纪 60 年代起,人们对天然气的需求不断增长,便提出合成天然气(CH<sub>4</sub>)的方法。CO<sub>2</sub> 甲烷化反应(Sabatier 反应)一方面因其合成产物 CH<sub>4</sub> 具有巨大的商业价值,另一方面还可以对 CO<sub>2</sub> 进行有效利用,且当使用可再生能源(如生物质或电解水)衍生的氢气时,具有可持续性等优势,一直广受关注<sup>[9-10]</sup>。CO<sub>2</sub> 甲烷化反应是室温下的热力学放热反应,较低温度条件对 CO<sub>2</sub> 的甲烷化反应更为有利,并且由于 CO<sub>2</sub> 典型的非极性分子特性,CO<sub>2</sub> 具有很强的稳定性,导致其活化性能很低。因此,制备能够在低反应温度( $T < 400$  °C)下高效地将 CO<sub>2</sub> 转化为 CH<sub>4</sub>,同时具有低 CO 产量和高耐碳性的催化剂来增强反应的动力学是研究重点。

相关研究表明,贵金属催化剂,如 Pt<sup>[11]</sup>、Pd<sup>[12]</sup>、Rh<sup>[13]</sup>、Ru<sup>[14]</sup> 等,对 CO<sub>2</sub> 甲烷化具有较高的催化性能,但由于成本高昂,应用受到限制。目前,Ni 基催

**[收稿日期]** 2024-09-24

**[基金项目]** 国家自然科学基金(52270177);辽宁省自然科学基金(2023-MSBA-111)。

**[作者简介]** 孙照轶(2000—),男,硕士,主要研究方向为 CO<sub>2</sub> 捕集与利用(CCUS)。

**[通信作者]** 杜涛(1964—),女,教授,主要研究方向为工业系统节能减排、CO<sub>2</sub> 捕集与利用(CCUS)、低碳能源与低碳技术(碳达峰碳中和)等。

**[引用格式]** 孙照轶,杜涛,王义松,等. 镍基水滑石衍生催化剂制备及其 CO<sub>2</sub> 甲烷化性能研究[J]. 绿色矿冶,2025,41(2):18-22.

SUN Zhaoyi, DU Tao, WANG Yisong, et al. Preparation of nickel-based hydrotalcite derived catalyst and its CO<sub>2</sub> methanation performance[J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2):18-22.

化剂因其相对较高的活性和较低的成本而被用于工业CO<sub>2</sub>甲烷化工艺<sup>[15]</sup>。而针对CO<sub>2</sub>甲烷化催化剂的研究主要在载体和助剂上,载体类型最常见的为金属氧化物,包括Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、CeO<sub>2</sub>和ZrO<sub>2</sub>,其中Ni/SiO<sub>2</sub>和Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>已被广泛研究<sup>[16]</sup>。尽管镍基负载型催化剂被广泛使用,但水滑石(LDH)衍生材料作为CO<sub>2</sub>甲烷化催化剂近年来受到广泛关注。Fang等<sup>[17]</sup>发现与简单共沉淀法合成的同类催化剂相比,LDH衍生催化剂具有更高的比表面积、更好的元素分散性、更易于控制活性位点和元素含量的优点;He等<sup>[18]</sup>通过水热法合成的Ni-Zr-Al三金属水滑石衍生催化剂,在温度310℃、压力0.1 MPa、Zr的质量负载量为4.2%条件下,甲烷的产率为92.5%;Li等<sup>[19]</sup>在H<sub>2</sub>气氛、温度300~600℃条件下热还原Ni-Al-LDH纳米片,成功制备了一系列Ni基光热催化剂,该催化剂显示出78.4%的CO<sub>2</sub>转化率和99.5%的优异CH<sub>4</sub>选择性。综上所述,水滑石衍生催化剂均具有优良的CO<sub>2</sub>甲烷化催化性能。

基于此,采用尿素水解法,调控层板上Al与Ni元素的比例制备Ni-Cu-Al三金属水滑石作为前驱体,进而得到一系列具有不同Ni/Al比的NCA催化剂,采用XRD、TGA、BET等表征方法对催化剂进行表征,同时,在一定条件下进行CO<sub>2</sub>加氢催化实验,探究不同Ni/Al比及Cu掺杂对加氢催化反应的影响。

## 1 实验

### 1.1 实验材料

制备水滑石前驱体所用试剂:硝酸铜(Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O)、硝酸铝(Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)、硝酸镍(Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)和尿素(CH<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O),均从国药集团化学试剂有限公司采购,纯度均为分析纯,使用前未再次提纯。

### 1.2 催化剂制备

取一定量的Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O按照Cu、Ni、Al不同的比例配比,其中NCA-1的Ni/Al物质的量之比为3.5,Ni/Cu物质的量之比为9:1,NCA-2的Ni/Al物质的量之比为5,Ni+Al与Cu物质的量之比为9:1,而不含Cu掺杂的NA的Ni/Al物质的量之比为5。再配合一定量的尿素,充分搅拌溶解后转移到反应釜内衬中,放入均相反应器,在温度为150℃、转速为15 r/min的条件下进行水热反应12 h,而后进行抽

滤、洗涤、干燥过夜得到水滑石前驱体,再经煅烧后得到催化剂样品。

### 1.3 催化剂表征及性能测试

X射线衍射(XRD)使用日本岛津有限公司生产的XRD-7000型X射线衍射仪,采用40 kV、30 mA的Cu靶,扫描范围5°~80°;热重分析(TGA)使用TA公司生产的型号为SDTQ600的热重分析仪,在10℃/min、室温至1 023 K的条件下进行。

采用低温N<sub>2</sub>吸脱附方法分析样品的比表面积和孔结构,所用设备为Micromeritics生产的ASAP2010和MicrotracBEL生产的BELSORP-max。测试前,样品需在623 K真空条件下脱气10 h,N<sub>2</sub>吸脱附测试在77 K条件下进行。催化反应在高温压固定床催化反应装置中进行,利用气相色谱仪分析气体成分。

CO<sub>2</sub>的转化率( $X_{CO_2}$ )、CH<sub>4</sub>的选择性( $S_{CH_4}$ )以及CH<sub>4</sub>的产率( $Y_{CH_4}$ )计算分别见式(1)~(3)。

$$X_{CO_2} = \left[ 1 - \frac{F_{out} \times P_{CO_2}}{F_{in} \times 25\%} \right] \times 100\% \quad (1)$$

$$S_{CH_4} = \left[ 1 - \frac{F_{out} \times (P_{CO} + P_{MeOH})}{F_{in} \times 25\% - F_{out} \times P_{CO_2}} \right] \quad (2)$$

$$Y_{CH_4} = X_{CO_2} \times S_{CH_4} \times 100\% \quad (3)$$

式中, $F_{in}$ 为进口流量,mL/min(STP); $F_{out}$ 为出口流量,mL/min(STP); $P_{CO_2}$ 为出口CO<sub>2</sub>的百分含量,%; $P_{CO}$ 为出口CO的百分含量,%; $P_{MeOH}$ 为出口MeOH的百分含量,%。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 物相分析

对NiCuAl水滑石前驱体及煅烧后的催化剂进行XRD物相分析,结果分别如图1(a)和图1(b)所示。由图1(a)可知,3个催化剂样品在11.8°、23.6°、35.1°、39.8°、47.4°附近衍射出5个明显的特征峰,对应了水滑石结构中的不同晶面,并且没有观察到Ni的典型特征峰,表明Ni引入没有破坏水滑石的结构,水滑石前驱体结构成功合成;掺杂Cu后,NCA系列催化剂的特征衍射峰变宽且向高角度发生了轻微偏移,可能是由于Cu<sup>2+</sup>掺入水镁石层取代部分Ni<sup>2+</sup>,进而导致晶格大小发生偏移<sup>[14]</sup>。通过特征峰的位置和结晶度的大小,可以判断该样品符合NiCuAl水滑石的成分组成,表明尿素水解法能够成功合成所需样品。此外,通过对比NCA-1、NCA-2两种均掺杂Cu

元素的催化剂,发现随着 Ni/Al 比例的增大,结晶度提高。由图 1(b)可知,各样品煅烧后,特征峰主要分布在 37.5° 和 44.1° 附近,对应的物相为 NiO,且并未发现 CuO 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>相,这是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CuO 以无定形态存在或高度分散在催化剂中。

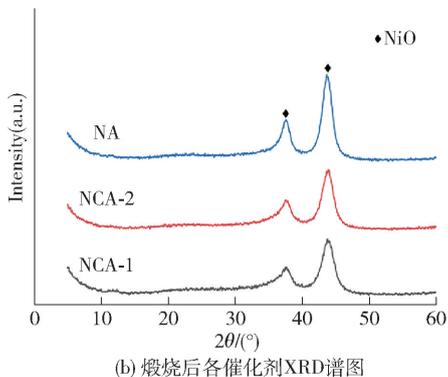
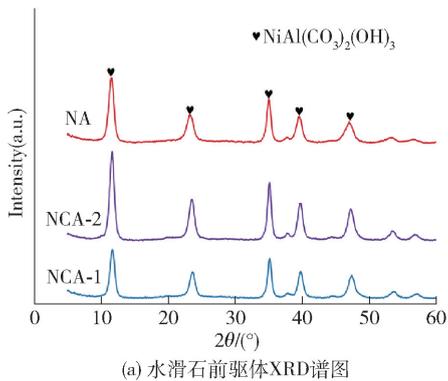


图 1 三种催化剂的 XRD 表征

2.1.2 热稳定性分析

对各样品进行热重分析,探究各样品的热稳定性及其影响因素,分析结果如图 2 所示。由图 2 可知,NA 样品失重量最多,发生失重的原因主要为样品发生脱附、分解以及结构的破坏。另外,Cu 掺入能提高催化剂的热稳定性,且 Cu 含量越高,催化剂的热稳定性越好。通过分析 DTG 曲线可知,三种催化剂均表现出两个失重峰。在第一个失重峰处,催化剂脱去表面的 CO<sub>2</sub> 和游离水,在第二个失重峰处脱去结合水,这两个过程主要发生在 207 °C 附近和 325 °C 附近。207 °C 温度附近区域的重量损失对应层间水的损失,表明水分子与其周围化学物质的相互作用,主要对应羟基的脱去;325 °C 温度附近区域的重量损失归因于水滑石结构层间嵌入 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 消耗的热效应,导致层结构的坍塌<sup>[15]</sup>。通过热重分析结果,确定了水滑石的煅烧温度为 500 °C。

2.1.3 孔径分布

为了解几种催化剂样品内部的孔径分布情况,

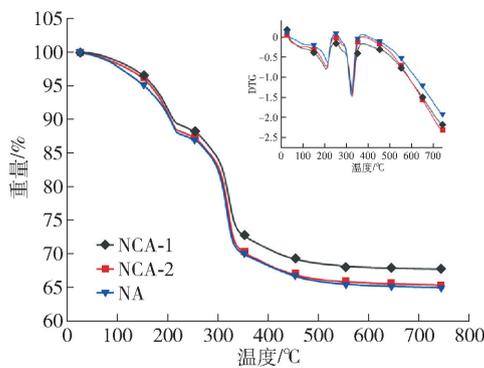


图 2 3 种催化剂 TG 和 DTG 分析

采用 BJH 法分析样品的中孔分布情况,结果如图 3 所示。所用数据为 77 K 条件下 N<sub>2</sub> 吸附的脱附数据。由图 3 可看出,NCA-1 样品的中孔孔径大于 NCA-2。通过 HK 法分析了各样品中微孔的分布情况,结果如图 4 所示。由图 4 可看出,在 0.6 ~ 1.0 nm 的范围内,随着 Ni/Al 的减小,孔隙体系呈上升的趋势,这可能是因为一方面 Al 的增多使得复合氧化物中富含微孔的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分增多,同时促进了 Ni 的还原和分散,有利于形成微孔,进而增加了孔径较小的微孔数目;另一方面,还可能由于 Ni 的减少使得氧化铝晶粒的烧成程度增加,减少了 Ni 的有效分散,导致微孔数目有所增多。

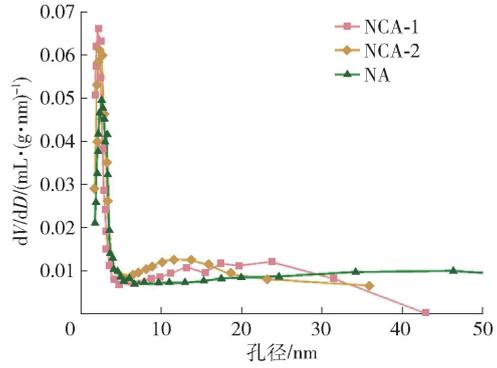


图 3 3 种催化剂孔径分布

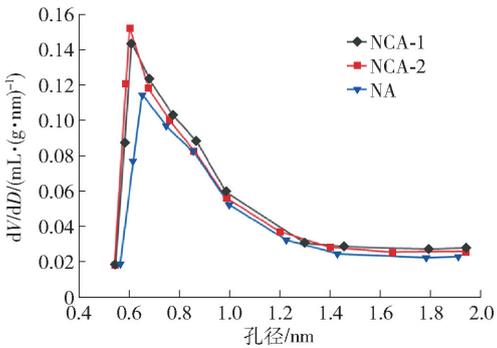


图 4 催化剂 HK 孔径分布

## 2.2 催化性能评价

3种催化剂经还原后,在温度为300℃,压力为0.1 MPa的条件下进行CO<sub>2</sub>加氢催化性能测试,以Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂样品作为对比样品,分析各催化剂的CO<sub>2</sub>转化率和对CH<sub>4</sub>以及其他产物的选择性,结果分别如图5和图6所示。

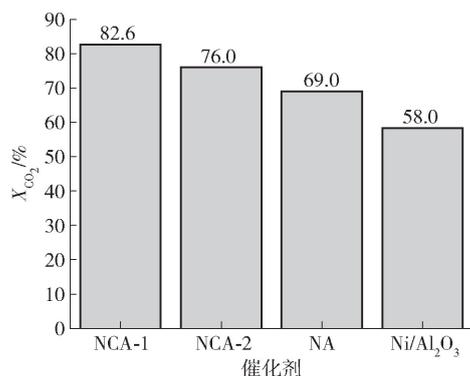


图5 各催化剂的CO<sub>2</sub>转化率

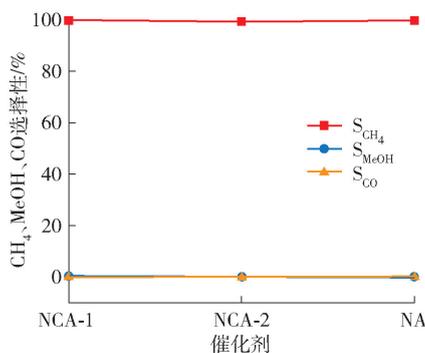


图6 各催化剂对CH<sub>4</sub>及MeOH和CO的选择性

与本文制备催化剂的方法不同,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂样品是采用浸渍法以Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体制备而来。由图5可知,利用本文方法制备的三种催化剂的CO<sub>2</sub>转化率高于对比组的58%<sup>[16]</sup>,这说明以水滑石为前驱体制备催化剂的合成方法获得了优异的结果。另外,通过对比NCA-1、NCA-2、NA这三种催化剂样品,可发现NCA-1催化剂对CO<sub>2</sub>转化率更高,达到了82.6%。这是由于活性Ni位点可以吸附和活化CO<sub>2</sub>分子,但高负载时Ni颗粒易团聚,减少有效活性位点,且过量Ni可能覆盖载体的CO<sub>2</sub>吸附位点或导致H<sup>\*</sup>过度吸附,阻碍关键中间体的形成,进而导致高Ni负载量的NCA-2的CO<sub>2</sub>转化率较NCA-1低。由图6可知,几种催化剂对甲烷的选择性均很高,其中NCA-1催化剂的甲烷选择性为98.9%,甲烷产率为81.7%,但几种催化剂对CO和MeOH的选择性很低,与甲烷选择性相比可忽略不计。这是因为Ni对CO<sub>2</sub>加氢生成甲烷的路径具有较高的催化活性<sup>[17]</sup>。

对NCA-1催化剂的长期稳定性进行测试,结果如图7所示。由图7可知,反应70h,NCA-1催化剂对CO<sub>2</sub>的转化率没有明显变化,表明NCA-1催化剂稳定性良好。

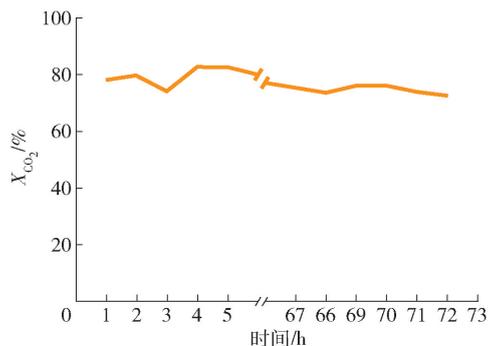


图7 NCA-1催化剂的长期稳定性测试

## 3 结论

本文利用尿素水解法成功制备出水滑石前驱体,并将其煅烧后得到催化剂。随Ni/Al物质的量之比增大,催化剂的结晶度提高;Cu的掺杂可以提高催化剂的稳定性;各催化剂均表现出高的甲烷选择性;在温度为300℃,压力为0.1 MPa下,本文制备的三种催化剂对CO<sub>2</sub>的转化率普遍高于以浸渍法制备的催化剂的转化率,以NCA-1催化剂样品最为显著,达到82.6%,且其CH<sub>4</sub>产率达到81.7%,且NCA-1催化剂长期稳定性良好,反应70h对CO<sub>2</sub>的转化率无明显变化。

### [参考文献]

- [1] LIU Z, GAO X, LIU B, et al. Recent advances in thermal catalytic CO<sub>2</sub> methanation on hydrotalcite-derived catalysts[J]. Fuel, 2022, 321: 124115.
- [2] HUYNH H L, YU Z. CO<sub>2</sub> Methanation on hydrotalcite-derived catalysts and structured reactors: a review[J]. Energy Technology, 2020, 8(5): 1901475.
- [3] HAN K, WANG S, HU N, et al. Alloying Ni-Cu nanoparticles encapsulated in SiO<sub>2</sub> nanospheres for synergistic catalysts in CO<sub>2</sub> reforming with methane reaction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(20): 23487-23495.
- [4] OMAE I. Aspects of carbon dioxide utilization[J]. Catalysis Today, 2006, 115(1-4): 33-52.
- [5] ZHOU G, LIU H, CUI K, et al. Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts: Effects of support CeO<sub>2</sub> structure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(25): 16108-16117.
- [6] BIAN Y, XU C, Wen X, et al. CO<sub>2</sub> methanation over the

- Ni-based catalysts supported on nano-CeO<sub>2</sub> with varied morphologies[J]. *Fuel*, 2023, 331: 125755.
- [7] 徐勇庆, 杨玉瑶, 武孟娜, 等. 基于碳化钨材料 CO<sub>2</sub> 加氢制备高附加值化学品的热催化研究进展[J]. *物理化学学报*, 2024, 40(4): 34–59.
- [8] 王晨, 张建利, 高新华, 等. 二氧化碳加氢制长链线性  $\alpha$ -烯烃铁基催化剂研究进展[J]. *燃料化学学报 (中英文)*, 2023, 51(1): 67–84.
- [9] O'Connell G E P, TAN T H, YUWONO J A, et al. Seeing the light: The role of cobalt in light-assisted CO<sub>2</sub> methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2024, 343: 123507.
- [10] YAN P, PENG H, WU X, et al. Impact of varied zeolite materials on nickel catalysts in CO<sub>2</sub> methanation [J]. *Journal of Catalysis*, 2024, 432: 115439.
- [11] PROAÑO L, ARELLANO-TREVIÑO M A, FARRAUTO R J, et al. Mechanistic assessment of dual function materials, composed of Ru-Ni, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Ni, Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, for CO<sub>2</sub> capture and methanation by in-situ DRIFTS[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 147469.
- [12] YAN C, WANG C H, LIN M, et al. Local synergetic collaboration between Pd and local tetrahedral symmetric Ni oxide enables ultra-high-performance CO<sub>2</sub> thermal methanation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12744–12756.
- [13] LI X, EVERITT H O, LIU J. Confirming nonthermal plasmonic effects enhance CO<sub>2</sub> methanation on Rh/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Nano research*, 2019, 12: 1906–1911.
- [14] Abdel-Mageed A M, Wiese K, Parlinska-Wojtan M, et al. Encapsulation of Ru nanoparticles: Modifying the reactivity toward CO and CO<sub>2</sub> methanation on highly active Ru/TiO<sub>2</sub> catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, 270: 118846.
- [15] GAO J, LIU Q, GU F, et al. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(29): 22759–22776.
- [16] LU S, WANG G, CHEN S, et al. Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by LaCo<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> perovskites for degradation of organic pollutants[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2018, 353: 401–409.
- [17] FANG X, CHEN C, JIA H, et al. Progress in adsorption-enhanced hydrogenation of CO<sub>2</sub> on layered double hydroxide (LDH) derived catalysts[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2021, 95: 16–27.
- [18] HE F, ZHUANG J, LU B, et al. Ni-based catalysts derived from Ni-Zr-Al ternary hydrotalcites show outstanding catalytic properties for low-temperature CO<sub>2</sub> methanation[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 293: 120218.
- [19] LI Z, SHI R, ZHAO J, et al. Ni-based catalysts derived from layered-double-hydroxide nanosheets for efficient photothermal CO<sub>2</sub> reduction under flow-type system [J]. *Nano Research*, 2021, 14: 4828–4832.

## Preparation of Nickel-based Hydrotalcite Derived Catalyst and Its CO<sub>2</sub> Methanation Performance

SUN Zhaoyi, DU Tao, WANG Yisong, WANG Lefei, LI Zhenzhao

(State Environmental Protection Key Laboratory of Eco-Industry, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

**Abstract:** CO<sub>2</sub> hydrogenation to methane is an important technical means to achieve carbon emission reduction and provide clean energy (CH<sub>4</sub>). The key to realize this technology is the preparation of high-performance catalysts. In this paper, a Ni–Cu–Al trimetallic nickel-based hydrotalcite derived catalyst (NCA) with high selectivity and excellent reaction stability for CO<sub>2</sub> methanation was designed. The hydrotalcites with different Ni/Al molar ratios were prepared by urea hydrolysis method by adjusting the ratio of Ni to Al on the laminate. The hydrotalcites were used as precursors to prepare NCA catalysts. The performance of each catalyst was evaluated by XRD, TGA and BET characterization methods, and the long-term stability of the catalyst was tested. The results show that with the increase of the molar ratio of Ni/Al, the crystallinity of the catalyst is better, the thermal stability is increased, and the incorporation of copper can improve the stability of the catalyst. Under the temperature of 300 °C and pressure of 0.1 MPa, the conversion rates of CO<sub>2</sub> over the several catalysts were above 60%, and the conversion rate of CO<sub>2</sub> over the catalyst with Ni/Al molar ratio of 3.5 was 82.6%. After 70 h of reaction, the conversion rate did not change significantly, which shows that the catalyst has good stability.

**Key words:** hydrotalcite; Ni-based catalyst; CO<sub>2</sub> hydrogenation; CH<sub>4</sub>