

焙烧温度对 $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ 重整制合成气 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂性能的影响

莫文龙, 马风云, 刘月娥, 刘景梅, 钟梅, 艾沙·努拉洪

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

摘要: 采用水解-沉积法, 在不同焙烧温度下制备了 cat-500、cat-600、cat-700 和 cat-800 系列 $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。XRD 和 $\text{H}_2\text{-TPR}$ 分析表明, 焙烧温度高于 700°C , 活性组分与载体具有强烈的金属-载体相互作用(SMSI), 具体表现为活性组分前驱体以尖晶石 NiAl_2O_4 的形式存在。反应后催化剂的 XRD、TG-DTG、TPH 等表征结果表明, cat-700 和 cat-800 试样的 Ni 晶粒尺寸分别为 9.8 和 8.7 nm, 小于 cat-500 和 cat-600 试样(分别为 15.7 和 13.6 nm), 分散性更好; 且催化剂表面积炭为丝状碳, 其不会导致催化剂失活, 但大量积累会引起床层压降升高, 影响催化剂的反应性能。cat-800 试样 110 h 寿命试验表明, 高温焙烧制备的 Ni 基催化剂活性和稳定性均较高, CO_2 转化率达 95% 左右, 失活速率仅为 0.0536%/h。

关键词: CH_4/CO_2 重整; $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂; 焙烧温度; NiAl_2O_4

中图分类号: O643 文献标识码: A

Influence of Calcination Temperature on Performance of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ Reforming to Produce Syngas

MO Wen-Long, MA Feng-Yun, LIU Yue-E, LIU Jing-Mei, ZHONG 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: A series of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CH_4/CO_2 reforming were prepared by altering calcination temperature using hydrolysis-deposition method, and recorded as cat-500, cat-600, cat-700, and cat-800 according to the calcination temperature. XRD and $\text{H}_2\text{-TPR}$ results showed that there was a strong metal-support interaction (SMSI) in the form of NiAl_2O_4 spinel in the prepared catalyst when the calcination temperature was as high as 700°C . Results of XRD, TG-DTG and TPH for the spent catalysts showed that the Ni grain size of cat-700 and cat-800 catalysts was 9.8 nm and 8.7 nm, respectively, lower than that of cat-500 and cat-600 catalysts (15.7 nm and 13.6 nm, respectively), indicating well dispersion of Ni grain. The deposited carbon during reaction was assigned to filamentous one, massive accumulation of which would increase bed pressure drop and decrease catalyst performance. Long term stability test demonstrated that the conversion of CO_2 over cat-800 catalyst was up to 95% and kept stable in 110 h.

Key words: CH_4/CO_2 reforming; $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst; calcination temperature; NiAl_2O_4 spinel

CO_2 的大量排放造成全球变暖, 给人类生存带来严重的威胁。上世纪早期, Fischer 和 Tropsch 发现

收稿日期: 2015-08-13; 收到修改稿日期: 2015-10-07

基金项目: 国家高技术研究发展计划(863 计划)(2015AA050502); 新疆大学博士研究生创新项目(XJUBSCX-2013008)

National "863" Project of China(2015AA050502); Xinjiang University Science and Technology Innovation Project for Doctoral Student (XJUBSCX-2013008)

作者简介: 莫文龙(1987-), 男, 博士研究生。

通讯作者: 马风云, 教授. E-mail: ma_fy@126.com

了CH₄/CO₂重整反应:CO₂+CH₄=2CO+2H₂,该反应既可获得重要的化工原料—合成气,又可以同时利用CH₄和CO₂两种温室气体,具有很大的工业和环保价值^[1-2]。尤其是反应产物中H₂/CO比约为1,适合于羰基合成和含氧有机化合物的制备^[3-4],是有效利用CO₂的可持续发展路线。

对CH₄/CO₂重整反应催化剂而言,表面积炭和活性组分烧结是限制其大规模工业化应用的重要因素。研究报道,贵金属催化剂(如Pt、Rh等)对CH₄/CO₂重整反应表现出高活性和高稳定性的特点,但因资源有限和价格昂贵而无法应用于大规模的工业生产^[5-7]。而Ni基催化剂相对于贵金属更加廉价易得,且具有与贵金属相当的催化活性,因此具有较强的工业应用潜力^[6]。但是,Ni基催化剂在CH₄/CO₂重整反应中容易积炭,覆盖活性中心,从而导致催化剂失活。目前,NiO/ γ -Al₂O₃是一种活性与稳定性良好且成本低的催化剂。有研究指出^[8-9],该催化剂活性组分前驱体多以NiO和尖晶石NiAl_xO_y的形态存在,而尖晶石的生成是金属-载体强烈相互作用的产物,且形成的尖晶石越多越能防止活性组分烧结,提供更多活性位。另外,焙烧温度对活性组分在载体上的分布形式,尤其是对活性组分的晶相结构影响较大^[10]。

本研究在不同焙烧温度条件下,以 γ -Al₂O₃为载体,采用水解-沉积法制备NiO/ γ -Al₂O₃系列催化剂。通过N₂吸附-脱附、XRD、TPR、TPH和TG-DTG等表征手段及评价实验,考察焙烧温度对催化剂结构、性能和表面积炭的影响。

1 实验方法

1.1 催化剂制备

实验以NH₂(CH₂)₂OH(四川西陇化学有限公司)为沉淀剂, γ -Al₂O₃(天津化工研究院)为载体,Ni(NO₃)₂·6H₂O(天津大茂化学试剂厂)为Ni源,采用水解-沉积法制备催化剂^[3,6]。具体步骤如下:首先,将一定量的Ni(NO₃)₂·6H₂O溶于装有30 mL蒸馏水的水热合成反应釜中,再加入5 g载体(420~840 μ m),并在搅拌状态下量取5 mL NH₂(CH₂)₂OH逐滴缓慢加入上述反应釜,老化2 h后放入鼓风干燥箱110 $^{\circ}$ C加热24 h。然后,待反应釜冷却,将混合物过滤洗涤至中性,滤饼置于干燥箱120 $^{\circ}$ C干燥3 h后,再置于马弗炉,分别在500、600、700和800 $^{\circ}$ C下焙烧3 h,即得催化剂,所得催化剂分别记为:cat-500、cat-600、cat-700和cat-800。

1.2 催化剂表征

采用美国Leeman Labs公司Plasma-Spec-I型电感耦合等离子原子发射光谱仪(ICP-AES)测定样品中Ni元素的含量。采用北京高博科学技术有限公司生产的JW-BK型静态氮吸附仪测试催化剂的孔结构参数,测试前样品先在120 $^{\circ}$ C下干燥4 h。采用日本Rigaku公司D/max-2400型X射线衍射仪测试样品的物相组成(其中:Cu K α 辐射,扫描速度为2 $^{\circ}$ /min,扫描步长为0.02 $^{\circ}$,扫描范围为2 θ =4 $^{\circ}$ ~80 $^{\circ}$)。在自组装的程序升温装置上进行H₂-TPR测试,具体操作如下:称取0.14 g样品倒入U型石英反应管中,经过100 $^{\circ}$ C氮气预处理1 h(30 mL/min)后,冷却至室温;然后,在40 mL/min的氢气和氩气(含H₂约10%)混合气氛下由室温程序升温至800 $^{\circ}$ C,升温速率为7 $^{\circ}$ C/min,同时用上海天美仪器厂生产的GC-7890型气相色谱(TCD检测器)记录耗氢信号。TPH、CO₂-TPD和CH₄-TPD测试也在该仪器上进行。采用美国TA公司的SDTQ600测试TG-DTG曲线,测试条件:升温速率为10 $^{\circ}$ C/min,最高温度为1000 $^{\circ}$ C。

1.3 催化剂评价

采用常压固定床不锈钢反应器进行催化剂评价实验^[3,6]。反应管长400 mm,内径6 mm。催化剂粒度420~840 μ m,装填量1.00 g。反应前,催化剂在T=800 $^{\circ}$ C、氢气流量F=50 mL/min条件下还原3 h,而后切换至反应气体。实验条件为:CH₄流量60 mL/min,CO₂/CH₄=1(体积比),GHSV=18000 h⁻¹。反应产生的尾气由气相色谱仪(北京普瑞GC6890,ParapakQ柱,TCD检测器)在线检测。

2 结果与讨论

2.1 ICP-AES表征

不同温度焙烧催化剂的ICP-AES结果显示,所制备催化剂Ni、Al和O元素的摩尔百分含量分别约为4.1%(质量分数10.99%)、37.7%和58.2%。

2.2 N₂吸附-脱附试验

对 γ -Al₂O₃和催化剂进行了N₂吸附测试,测试结果如表1所示。从表1数据可以看出,载体 γ -Al₂O₃的比表面积和孔体积分别为197 m²/g和0.42 m³/g,均大于催化剂的相应值,这是由于活性组分负载于载体的内孔及孔壁上导致的。另外,随着焙烧温度的升高,催化剂比表面积和孔体积减小,而平均孔径增大,这一方面是由于焙烧温度越高,活性组分前驱体的流动性越强,越容易进入载体丰

表 1 催化剂的孔结构参数测试结果

Table 1 Textural properties of the catalysts

Catalysts	$A/(m^2 \cdot g^{-1})$	$V/(m^3 \cdot g^{-1})$	d/nm
γ - Al_2O_3	197	0.42	3.24
cat-500	154	0.22	3.90
cat-600	150	0.21	3.91
cat-700	133	0.20	4.05
cat-800	107	0.17	4.08

富的内孔道, 导致催化剂比表面积和孔体积减小; 另一方面则是由于小孔的减少, 导致中孔和大孔相对地增加, 平均孔径增大。

2.3 XRD 表征

图 1 给出了催化剂的 XRD 表征结果, 由图可知, 随着焙烧温度升高, 位于 $2\theta=37.1^\circ$ 、 43.2° 、 62.8° 和 75.3° 处的立方晶相 NiO (JCPDS 73-1519) 的衍射峰强度逐渐减弱, 且 700°C 和 800°C 焙烧的催化剂几乎没有该衍射峰。而位于 $2\theta=19.1^\circ$ 、 31.4° 、 37.1° 、 45.1° 、 60.1° 和 77.8° 处尖晶石 $NiAl_2O_4$ (JCPDS 10-0339) 的衍射峰随着焙烧温度升高, 增高变窄, 表明形成了更多较为完整的 $NiAl_2O_4$ 尖晶石相。这种催化剂还原后, 活性组分与载体具有较强的相互作用, 可以防止催化剂因烧结而失活, 有利于提高催化剂的性能^[11-12]。

2.4 H_2 -TPR 表征

图 2 给出了四种试样的 H_2 -TPR 测试结果, 结合 XRD 表征结果, 可以确定催化剂一共存在两种镍前驱体物种, 即结晶态 NiO ($400\sim 650^\circ\text{C}$) 和尖晶石 $NiAl_2O_4$ ($650\sim 900^\circ\text{C}$), 其中, cat-500 和 cat-600 存在结晶态 NiO 和尖晶石 $NiAl_2O_4$ 两种镍物种, 而 cat-700 和 cat-800 仅含有尖晶石 $NiAl_2O_4$ 镍物种。另外, 在 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 未观察到还原峰, 表明所制备

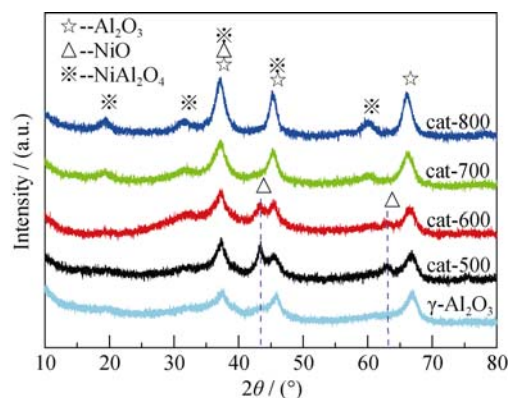
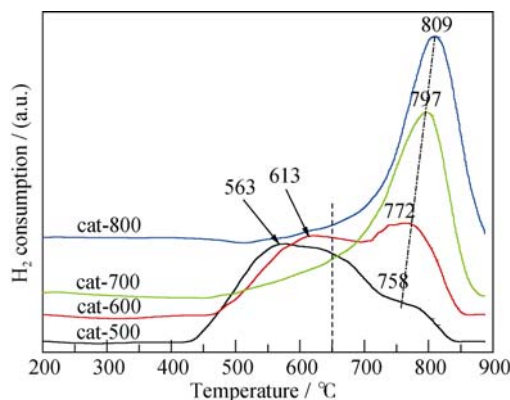


图 1 催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of the catalysts

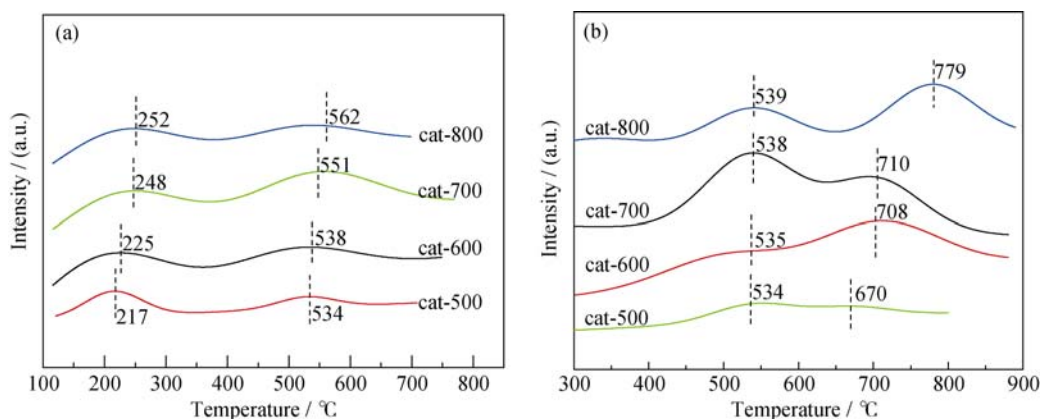
图 2 催化剂的 H_2 -TPR 结果Fig. 2 H_2 -TPR spectra of the catalysts

催化剂不含有游离态氧化镍物种^[12]。从图 2 还可以看出, 最大还原峰的峰温有如下排序: cat-800(809°C)>cat-700(797°C)>cat-600(772°C)>cat-500(758°C), 说明焙烧温度显著影响了金属和载体的相互作用 (SMSI)。焙烧温度越高, 金属与载体的相互作用越强, 越容易形成尖晶石相的 Ni 物种, 这种 Ni 物种还原后活性组分较为稳定^[12]。由此, H_2 -TPR 测试结果与 XRD 表征结果一致。

由 H_2 -TPR 测试原理可知, 还原峰面积的大小与被还原物种的含量成正比例关系。利用 peakfit 软件回归分析估算了两种 Ni 物种所对应峰面积的相对百分含量, 结果显示各试样 Ni 物种峰面积相对百分含量相差较大。其中, cat-800 试样的 $NiAl_2O_4$ 峰面积比例最大, 约为 96%, 表明其还原后可得到更多稳定性好的活性组分 Ni 。

2.5 CO_2 -TPD 和 CH_4 -TPD 表征

CO_2 是酸性气体, 易吸附在碱性表面, 因而可通过 CO_2 -TPD 判断固体表面的碱性强弱, 并且可通过 CH_4 -TPD 表征判断催化剂对 CH_4 的吸附情况。图 3 给出了催化剂的 CO_2 -TPD 和 CH_4 -TPD 表征结果。由图 3(a)可知, 四种试样均存在弱碱中心和强碱中心, 前者出峰位置在 250°C 左右, 后者在 550°C 左右。随着焙烧温度升高, 弱碱中心和强碱中心的出峰位置均向高温方向移动, 这说明高温焙烧增强了催化剂表面的碱性, 有利于提高对酸性气体 CO_2 的吸附活化。由图 3(b)可知, CH_4 的脱附峰可以分为低温脱附区和高温脱附区, 前者峰温在 535°C 左右, 各试样相差不大, 随着焙烧温度升高稍有增加; 后者在 700°C 左右, 各催化剂相差较大, 其中 cat-800 的高温脱附峰峰温高达 779°C 。这表明高温焙烧更有利于催化剂对 CH_4 的高温吸附, 从而提高催化剂的吸附活性。

图3 催化剂的(a) CO_2 -TPD和(b) CH_4 -TPD表征Fig. 3 (a) CO_2 -TPD and (b) CH_4 -TPD profiles of the catalysts

2.6 催化剂性能评价

图4给出了四种催化剂评价实验的活性和选择性结果, 由图可知, cat-500的 CH_4 和 CO_2 转化率明显低于cat-600、cat-700和cat-800; CH_4 的平均转化率分别为60.6%、84.5%、91.1%和93.3%, CO_2 的平均转化率分别为76.4%、90.5%、95.5%和96.9%。以上结果表明, 随着焙烧温度升高, 形成的尖晶石型 NiAl_2O_4 活性组分前驱体还原后活性较高, 且当焙烧温度高于700℃, 催化剂活性增加变缓。这主要是由于焙烧温度高于700℃时, 尖晶石相已基本形成, 催化剂活性组分前驱体主要以 NiAl_2O_4 物种形式存在, 这种金属-载体的强相互作用使得还原后的活性组分抗烧结能力增强, 可以提供更多稳定的活性位, 避免了催化剂因烧结而失活^[13]。另外, 高温焙烧制备催化剂的高活性与试样对 CO_2 和 CH_4 分子的吸附情况也有较大关系。如前所述, 焙烧温度越高, 催化剂对 CO_2 和 CH_4 分子的吸附强度也增大, 这与高温焙烧催化剂上 CO_2 和 CH_4 转化率较高相一致。

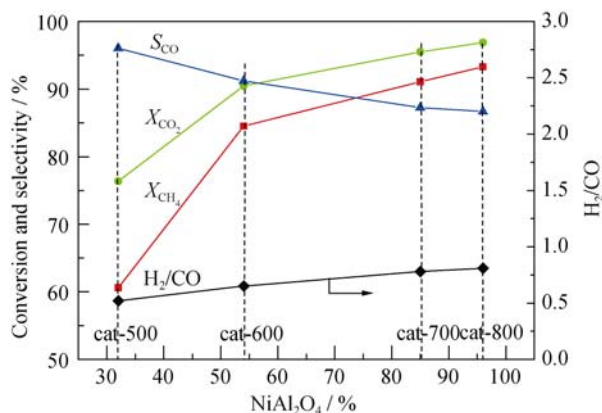


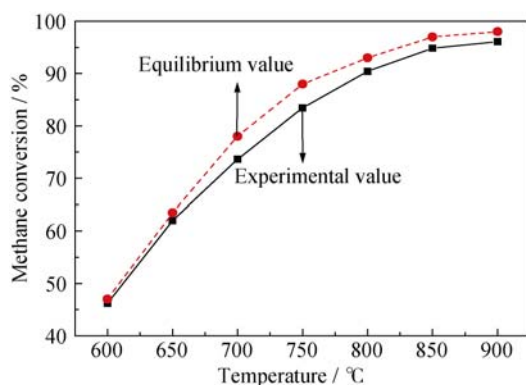
图4 催化剂的活性和选择性评价结果

Fig. 4 Conversion and selectivity of the catalysts

图4还给出了催化剂的 CO 选择性和 H_2/CO 比。由图可知, cat-500的 CO 选择性远高于其他催化剂, 且焙烧温度高于700℃时, CO 选择性变化不大。此外, 四种催化剂的 H_2/CO 比都低于反应的化学计量比(1:1)。这是因为 CH_4/CO_2 重整反应伴随着一个很严重的副反应, 即水煤气变换反应的逆反应($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)^[14-15], 使得反应所生成的 H_2 被此反应部分消耗。再者, 焙烧温度越高, 催化反应 H_2/CO 比越大, 且焙烧温度高于700℃时, H_2/CO 比变化较小。因此, 高温焙烧所制备的催化剂抑制了副反应的进行, CO 选择性随着焙烧温度升高而减小也可说明这一点。

由图4还可以看出, 随着 NiAl_2O_4 相对百分含量的增加, CH_4 和 CO_2 转化率及 H_2/CO 比呈升高趋势, 当 NiAl_2O_4 含量为96%时, CH_4 和 CO_2 转化率及 H_2/CO 比分别高达93.3%、96.9%和0.8; 而 CO 选择性有所下降, 降至80%左右。上述结果表明, NiAl_2O_4 还原后得到的金属 Ni 活性高, H_2 选择性好; 并且较低的 CO 选择性意味着水煤气逆反应($\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$)受到抑制, 即 NiAl_2O_4 型活性组分前驱体还原后有助于抑制副反应的进行。也就是说, NiAl_2O_4 尖晶石相的形成是改善催化剂性能的重要原因。

图5给出了反应温度对cat-800催化剂活性的影响, 由图可知, CH_4 转化率随着反应温度的升高而增加, 并接近于对应温度下的平衡转化率。这一方面说明 CO_2/CH_4 重整反应是强吸热反应, 高温有利于反应的进行, 因而能耗也较大; 另一方面表明, 高温焙烧所制备的 Ni 基催化剂活性较高, 在反应温度下接近反应的平衡转化率。因此, 重整反应最佳温度的确定, 需结合催化剂活性和经济成本进行综合分析。另外, 降低重整温度, 高温焙烧制备的催化

图 5 cat-800 催化剂上 CH₄ 转化率随反应温度的变化Fig. 5 Conversion of CH₄ over cat-800 catalyst

剂活性接近平衡转化率, 这是催化剂性能较好的体现。

2.7 反应后催化剂的表征

图 6 给出了反应后催化剂的 XRD 图谱, 由图可知, 试样 cat-500 和 cat-600 图谱的 $2\theta=26.1^\circ$ 处有明显的衍射峰, 归属为石墨碳的特征峰; 而 cat-700 和 cat-800 未发现此类衍射峰, 表明二者反应后未生成具有石墨晶体结构的碳物种。另外, 在 $2\theta=44.9^\circ$ 、 52.1° 和 77.2° 处的衍射峰归属为金属 Ni 的特征峰, 随着焙烧温度升高, 其峰强度减小, 半高峰宽增大。由 Scherrer 公式 ($D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$) 计算可知, 随着焙烧温度升高, H₂ 还原后的活性组分 Ni 晶粒尺寸降低, 分散性好。另外, XRD 图谱中并未发现 NiAl₂O₄ 的特征衍射峰, 表明其已经被还原为较稳定的金属 Ni。根据 XRD 图谱, 并利用谢乐公式 ($D = 0.89\lambda / (\beta \cos \theta)$) 计算了反应后各试样的 Ni 晶粒尺寸。cat-500 和 cat-600 试样的 Ni 晶粒大小分别为 15.7 和 13.6 nm; 而 cat-700 和 cat-800 试样的晶粒大小分别为 9.8 和 8.7 nm, 表明二者稳定性更好。

图 7 给出了反应后试样的 TG-DTG 结果, 由图

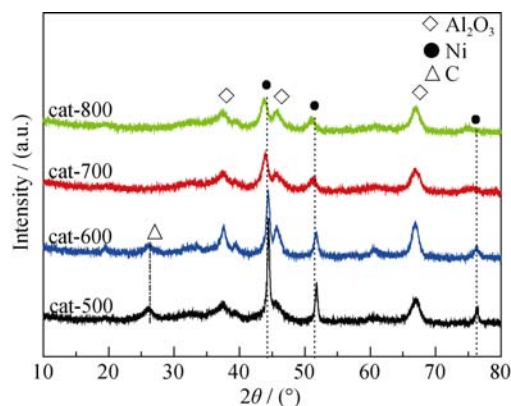


图 6 反应后催化剂的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of spent catalysts

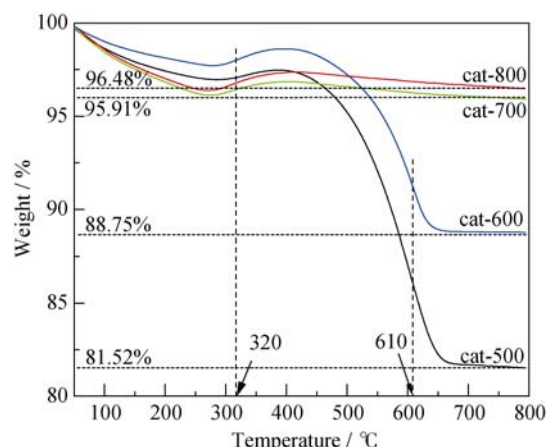


图 7 反应后催化剂的 TG-DTG 曲线

Fig. 7 TG-DTG curves of spent catalysts

可知, cat-500 和 cat-600 试样反应积炭较为严重, 两者积炭量分别约为 18.5% 和 11.3%; 而 cat-700 和 cat-800 试样积炭量很低, 不到 4.0%。另外, 在 320 °C 有一明显的增重峰, 归属于已还原催化剂活性组分 Ni 金属的氧化。

有研究报道^[13-14], 镍基催化剂上积炭包括四种类型: 无定型碳、丝状碳、包覆碳和石墨碳。其中, 无定型碳具有反应活性, 可通过 CO₂ 的消炭作用参与反应; 丝状碳在形成过程中可扩散到 Ni 位点背面而不干扰 Ni 位点对 CH₄ 的活化。相对于上述两种碳物种, 包覆碳和石墨碳都会紧密覆盖 Ni 活性位点, 抑制反应的进行, 积累到一定程度后导致催化剂失活。从 TG-DTG 曲线可以看出, 600 °C 左右所对应的失重峰归属于丝状碳, 其本身并不会导致催化剂失活, 但大量积累会堵塞催化剂孔道, 致使床层压降升高, 不利于 CO₂/CH₄ 常压反应的进行^[15-16]。

根据 TG-DTG 表征结果, 计算试样的积炭速率。cat-500 和 cat-600 试样的积炭速率较大, 分别为 23.13 mg/(h·g_{cat}) 和 14.13 mg/(h·g_{cat}); 而 cat-700 和 cat-800 试样积炭速率较低, 均不到 5.0 mg/(h·g_{cat}), 结果表明高温焙烧制备的 NiO/γ-Al₂O₃ 催化剂抗积炭能力较强。

为进一步研究试样反应后的积炭情况, 采用 TPH 技术对反应后的催化剂进行了表征, 结果见图 8。由图 8 可知, 各试样均存在三个较为明显的氢化反应峰, 分别对应于三种类型的积炭。320 °C 之前的氢化峰归属于 α 无定型碳物种, 它很可能是生成 CO 的反应中间物种 (CO₂ + C = 2CO), 该物种在脱氢或重整反应过程中会部分转化成活性较低的 β 碳物种; 320~420 °C 范围的氢化峰归属于 β 碳物种, 它可进一步气化沉积在催化剂表面, 或进入 Ni 晶格; 420 °C

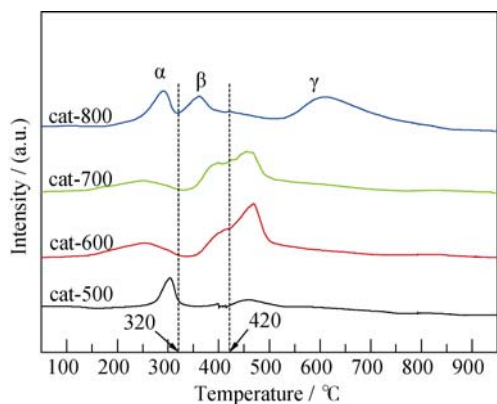


图8 反应后试样的TPH表征结果
Fig. 8 TPH results of spent catalysts

之后的氢化峰可归属为丝状碳(包括碳纳米管、纤维状碳等), 它的反应活性很低, 是导致催化剂失活的重要原因^[17]。因此, TPH 表征结果与 TG-DTG 结果一致。

2.8 催化剂寿命试验

图9给出了 cat-500 和 cat-800 试样的寿命试验结果, 由图可知, cat-800 试样在 110 h 的寿命试验中表现出很高的活性和稳定性, 其 CO_2 转化率一直保持在 95% 左右; 而 cat-500 试样活性较低, 其 CO_2 转化率从最初的 80% 降至反应结束后的 60%, 失活速率远大于 cat-800。总之, 由于焙烧温度升高导致的金属与载体强烈的相互作用, 对改善催化剂的活性、选择性和稳定性具有重要意义。根据寿命试验结果, 计算了反应时间内 cat-500 和 cat-800 试样的失活速率: cat-500 试样的 CO_2 失活速率高达 0.154%/h; 而 cat-800 试样失活速率低至 0.0536%/h, 说明后者稳定性优于前者。

3 结论

通过改变焙烧温度, 采用水解-沉积法制备的

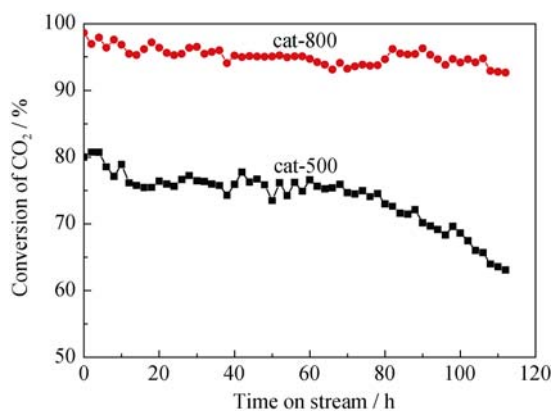


图9 cat-500 和 cat-800 试样的寿命试验结果
Fig. 9 Stability test over cat-500 and cat-800 catalysts

系列催化剂 Ni 质量百分含量基本不变, 约为 11%。随着焙烧温度升高, 催化剂比表面积和孔体积降低, 平均孔径略有升高。当焙烧温度高于 700℃ 时, 活性组分与载体具有强烈的金属-载体相互作用(SMSI), 具体表现为催化剂中活性组分前驱体以尖晶石 NiAl_2O_4 的形式存在。该尖晶石还原后单质 Ni 的晶粒尺寸不到 10 nm, 分散性好。800℃ 焙烧制备的 cat-800 催化剂 110 h 稳定性试验表明, 重整反应中 CO_2 转化率维持在 95% 左右, 失活速率仅为 0.0536%/h。综合上述结果可知, 正是由于催化剂在高温焙烧条件下所含有的尖晶石 NiAl_2O_4 物种, 使得还原后活性组分 Ni 与载体具有较强的相互作用, 有效地抑制了 Ni 颗粒在反应条件下的烧结和长大, 对 Ni 颗粒产生一定的稳定化作用, 从而提高催化剂的活性、选择性和稳定性。

参考文献:

- [1] ROH HYUN-SEOG, JUN KI-WON. Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst supported on Al_2O_3 modified with La_2O_3 , MgO and CaO. *Catalyst Surveys from Asia*, 2008, **12**(4): 239–252.
- [2] YANG Y Y, DING S, JIN Y, *et al.* Milliseconds steam reforming of methane using Rh/MgO/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 2009, **60**(8): 1981–1987.
- [3] MO W L, MA F Y, LIU H X, *et al.* Influence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared by template method on performance of Ni-based catalysts for CH_4/CO_2 reforming. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2014, **33**(1): 187–193.
- [4] ZHANG J G, WANG H, DALAI A K. Development of stable bi-metallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Journal of Catalysis*, 2007, **249**(2): 300–310.
- [5] MESHKANI F, REZAEI M. Nanocrystalline MgO supported nickel-based bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(19): 10295–10301.
- [6] MO W L, MA F Y, LIU H X, *et al.* Influence of precipitants on performance of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts for CH_4/CO_2 reforming. *Natural Gas Chemical Industry*, 2014, **39**(3): 42–47.
- [7] LI M F, MO W L, MA F Y, *et al.* Colloidmill circulating impregnation method for preparation of $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst for $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ reforming. *Natural Gas Chemical Industry*, 2014, **39**(3): 1–4.
- [8] BRADFORD M C J, VANNICE M A. CO_2 reforming of CH_4 over supported Ru catalysts. *Journal of Catalysis*, 1999, **183**(1): 69–75.
- [9] HOU Z Y, CHEN P, FANG H L, *et al.* Product ion of synthesis gas via methane reforming with CO_2 on noble metals and small amount of noble-(Rh) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hy-*

- drogen Energy*, 2006, **31(5)**: 555–561.
- [10] ZHENG Y F, ZHONG S B, LV D Y, *et al.* Effect of calcination temperature of Cu-Mn/-Al₂O₃ catalysts on performance for catalytic oxidation of toluene. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(7)**: 694–698.
- [11] OZKARA-AYDINOGLU S, AKSOYLU A E. Carbon dioxide reforming of methane over Co-X/ZrO₂ catalysts (X ¼ La, Ce, Mn, Mg, K). *Catalysis Communicatiions*, 2010, **11(15)**: 1165–1170.
- [12] ZHANG S B, WANG J K, LIU H T, *et al.* One-pot synthesis of Ni-nanoparticle-embedded mesoporous titania/silica catalyst and its application for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Communications*, 2008, **9(6)**: 995–1000.
- [13] HU X, LU G X. Comparative study of alumina-supported transition metal catalysts for hydrogen generation by steam reforming of acetic acid. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, **99(1/2)**: 289–297.
- [14] BARROSO-QUIROGA M M, CASTRO-LUNA A E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35(11)**: 6052–6056.
- [15] DAZA C E, MORENO S, MOLINA R. Co-precipitated Ni-Mg-Al catalysts containing Ce for CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, **36(6)**: 3886–3894.
- [16] GUO J J, LOU H, ZHENG X M. The deposition of coke from methane on a Ni/MgAl₂O₄ catalyst. *Carbon*, 2007, **45(6)**: 1314–1321.
- [17] XU J K, ZHOU W, WANG J H, *et al.* Characterization and analysis of carbon deposited during the dry reforming of methane over Ni/La₂O₃/Al₂O₃ catalysts. *Chinese of Journal Catalysis*, 2009, **30(11)**: 1076–1084.