

科研与开发

甲烷联合重整包覆型镍基催化剂
抗积碳性能研究

魏 征, 沈卫华, 方云进*

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室, 上海 200237)

摘要:采用等体积浸渍法制备镁铝尖晶石负载镍基催化剂,经(3-氨基丙基)三乙氧基硅烷(APTES)包覆 SiO_2 层,并在包覆层引入La。利用X射线衍射(XRD)、 N_2 物理吸附、 H_2 程序升温还原(H_2 -TPR)、透射电子显微镜(TEM)和热重分析(TG)等表征。结果表明,包覆层可有效抑制高温积碳。在 750°C 、 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:0.25:0.89$ 时进行50 h抗积碳性能测试,La改性的催化剂积碳量由44.72%降低至0.24%;100 h寿命测试后积碳量仅为0.48%,展现出优异的抗积碳性能与工业应用价值。

关键词:甲烷联合重整;Ni基催化剂; SiO_2 包覆层;La;抗积碳

中图分类号:TQ116.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2026)09-0092-08

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.018

Study on the anti-coking performance of coated Ni-based catalysts for
methane combined reforming

WEI Zheng, SHEN Wei-hua, FANG Yun-jin*

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology,
Shanghai 200237, China)

Abstract: Ni-based catalysts supported on magnesium aluminate spinel were prepared via a stepwise incipient wetness impregnation method. Different mass fractions of SiO_2 layers were coated onto the catalysts through the hydrolysis of (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES), followed by the introduction of La into the coating. The effects of the SiO_2 coating and La addition on the structural properties and anti-coking behavior of the catalysts were systematically investigated. The catalysts were characterized using X-ray diffraction (XRD), N_2 physisorption, H_2 temperature-programmed reduction (H_2 -TPR), transmission electron microscopy (TEM), and thermogravimetric analysis (TG). The results indicate that the SiO_2 coating effectively inhibits carbon deposition on the catalyst surface during high-temperature reactions. Under harsh conditions at 750°C with a feed gas ratio of $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}=1:0.25:0.89$, the SiO_2 -coated catalyst modified with a La promoter demonstrated excellent stability during a 50 h test. Compared to the uncoated catalyst, the amount of carbon deposition was significantly reduced from 44.72% to 0.24%. In a subsequent extended durability test of 100 h, the catalyst maintained a low carbon accumulation of only 0.48%, highlighting its outstanding anti-coking performance and potential for industrial application.

Key words: combined methane reforming; Ni-based catalyst; SiO_2 coating; lanthanum; anti-coking

发展天然气高效转化技术对实现“双碳”目标具有重要意义。甲烷联合重整技术(CSCRM)结合了干重整与水蒸气重整的优势^[1-2],可直接利用富 CO_2 天然气、沼气或含 CO_2 工业尾气,降低原料分离成本,还可通过调节 CO_2 与 H_2O 进料比例灵活控制合成气组成^[3-5],展现出良好的工业应用前景^[6-8]。此外,水蒸气的引入可有效气化反应过程中形成的积碳前驱体,显著提升催化剂的稳定性^[9]。

甲烷联合重整是一个强吸热的催化反应,Ni基

催化剂因活性接近贵金属、资源丰富且价格低廉,已成为甲烷重整催化剂的研究重点与工业化首选。然而,Ni基催化剂在反应中易因活性组分烧结和积碳失活,严重制约其长期稳定性^[10-14]。近年来研究者主要从以下3个方面对Ni基催化剂进行改性优化:改进制备方法或选用特定载体^[15];引入第二金属助剂^[16];构建核壳结构^[17-18]。其中,载体材料的选择对促进镍颗粒分散、提升催化性能具有至关重要的作用。在众多载体中,铝镁尖晶石(MgAl_2O_4)因其

收稿日期:2025-11-18;修回日期:2026-07-02

基金项目:国家自然科学基金项目(21576083)

作者简介:魏征(1999-),女,硕士生,研究方向为甲烷联合重整催化反应,Y82230136@mail.ecust.edu.cn;方云进(1968-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为绿色化工及催化工程,通讯联系人,yjfang@ecust.edu.cn。

具有高熔点、低酸度、高稳定性以及较强的机械强度等特点^[19]受到广泛关注。Koo 等^[20]发现,当 Mg/Al 比为 0.5 时, Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂在甲烷联合重整反应中表现出最佳的催化性能,该比例有效平衡了载体酸性位与碱性位的分布,同时优化了 Ni 物种的分散状态。核壳结构因其制备方法灵活、对活性组分的稳定效果显著成为研究热点之一,本课题组的苗晓玲等^[18]采用硅烷偶联剂水解法在 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂表面构建了 SiO₂ 包覆层,有效抑制碳物种在 Ni 活性位点上的聚集,并阻碍 Ni 晶粒在高温下的迁移与烧结,从而显著提升了催化剂的稳定性和抗积碳性能。在甲烷干气重整的严苛反应条件下,该催化剂实现了 450 h 持续稳定运行。在此基础上,高鑫华等^[17]进一步研究了 SiO₂ 包覆层的结构调控策略,发现 La 的引入可使 SiO₂ 包覆层形成稳定的多孔结构,不仅有效阻止了 Ni 颗粒的烧结团聚,抑制积碳生成,还避免了包覆层在高温反应过程中的结构崩塌,显著延缓了催化剂的积碳失活进程。Zhao 等^[21]采用微乳液法成功制备了具有核壳结构的 NiCo@SiO₂ 催化剂,并将其应用于甲烷二氧化碳干重整(DRM),在 800℃ 的苛刻反应条件下可连续运行超过 1 000 h 且活性未见明显衰减,表现出卓越的稳定性。

基于此,本研究采用硅烷偶联剂水解法在 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂表面构建 SiO₂ 包覆层,制备了具有核壳结构的 (Ni/MgAl₂O₄)@SiO₂ 催化剂,并通过 La 助剂来提高催化剂的抗积碳性能。系统探究了 SiO₂ 的包覆量以及 La 的添加量对联合重整反应活性、长期稳定性及抗积碳性能的影响规律,以期开发适用于工业条件的高稳定性甲烷重整催化剂提供新的思路与实验依据。

1 实验部分

1.1 主要试剂

六水合硝酸镁、六水合硝酸镍,分析纯,上海凌峰试剂有限公司生产;拟薄水铝石,分析纯,淄博诺达化工有限公司生产;3-氨丙基三乙氧基硅烷 (APTES),上海碧云天生物技术有限公司生产;五水合硝酸钬,分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;石英砂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产。

1.2 催化剂的制备

本研究采用分步等体积浸渍法制备了系列催化剂。首先按化学计量比 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})=1:2$ 合

成 MgAl₂O₄ 尖晶石载体;将硝酸镁溶液滴加至拟薄水铝石中,搅拌形成浆体,经老化、干燥、焙烧后制得载体。

通过等体积浸渍法将镍负载于载体上,制备 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂。将硝酸镍溶液浸渍于载体,经老化、干燥、焙烧后,得到催化剂 Ni/MgAl₂O₄。

采用硅烷偶联剂 (APTES) 水解法在催化剂表面构建 SiO₂ 包覆层,制备核壳结构 (Ni/MgAl₂O₄)@SiO₂ 催化剂。将 APTES 溶液滴加至 Ni/MgAl₂O₄ 中,经老化、干燥、焙烧后,制得催化剂 (Ni/MgAl₂O₄)@MSiO₂, M 为 SiO₂ 质量分数。

通过等体积浸渍法将 La 添加到催化剂 (Ni/MgAl₂O₄)@MSiO₂ 上,制备 (Ni/MgAl₂O₄)@La-SiO₂ 催化剂。将配制的 La(NO₃)₃ 溶液加入到 (Ni/MgAl₂O₄)@SiO₂ 中,经老化、干燥、焙烧后,得到含 La 改性的 SiO₂ 包覆层的催化剂 (Ni/MgAl₂O₄)@XLa-SiO₂, X 为 La 质量分数。

所有催化剂经压片、破碎、筛分,取 16~20 目颗粒用于性能评价。

1.3 催化剂的评价

甲烷联合重整反应性能在石英管(内径 16 mm)固定床反应器中进行评价。反应器由管式电阻炉均匀加热,温度由热电偶实时监测与控制。首先,准确称取 0.70 g 颗粒状催化剂,与同粒径的石英砂均匀混合,装填于反应器恒温区,底端以石英棉固定。催化剂在反应前经程序升温还原处理 2 h,还原结束后,系统切换至反应条件:常压、750℃、原料气组成为 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:0.55:0.89$, CH_4 气时空速 ($GHSV$) = 12 000 mL/(g·h)。反应后的气体冷凝脱水后进入 GC2060 型气相色谱进行在线分析。

1.4 催化剂的表征方法

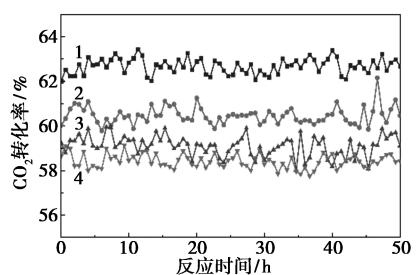
利用德国 AXS 公司生产的 X 射线多晶衍射仪 (D8 Advance) (Cu K_α 射线, 40 kV, 30 mA) 进行 X 射线衍射 (XRD); 利用 Micromeritics 3Flex 型吸附仪测定比表面积与孔径分布,并采用 BET 与 BJH 方法分别计算;采用沃德公司生产的全自动多用吸附仪 VDsorb-911 进行 H₂ 程序升温还原 (H₂-TPR) 实验,在 10% H₂/Ar 气氛中以 10℃/min 升温至 900℃,评估催化剂的还原性能。采用日本 JEOL 公司生产的 JEM-2100 型高分辨透射电镜 (HR-TEM) 观察催化剂的微观形貌与金属分散情况;反应后催化剂的积碳行为通过美国 PerkinElmer 公司生产的 TGA 4000 型热重分析仪 (TG) 在空气气氛中进行评估,

升温速率 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

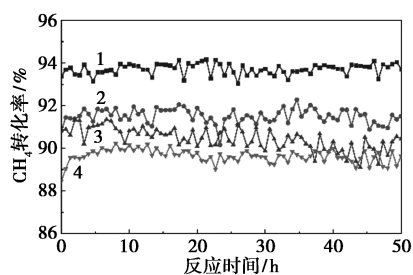
2 结果与讨论

2.1 SiO_2 包覆量对反应活性的影响

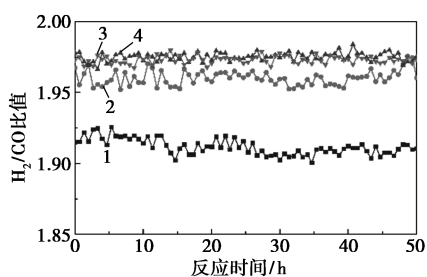
图1展示了不同 SiO_2 包覆量的 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@\text{MSiO}_2$ 催化剂在甲烷联合重整反应中的性能评价结果。反应条件为:常压、 750°C 、 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:0.55:0.89$, $\text{GHSV}=12\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。



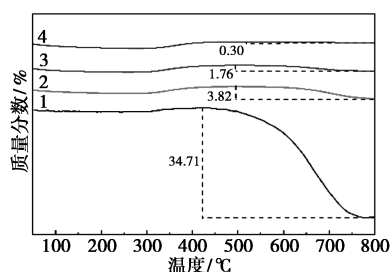
(a) CO_2 的转化率



(b) CH_4 的转化率



(c) H_2/CO 的比值



(d) 反应 50 h 后催化剂的 TG 图

1— $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$; 2— $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@5\text{SiO}_2$;
3— $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@8\text{SiO}_2$; 4— $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@10\text{SiO}_2$

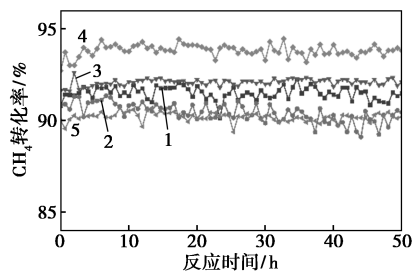
图1 不同 SiO_2 包覆量的催化剂反应活性测试及 TG 图

从图1(a)~(c)可以看出,随着 SiO_2 包覆量从 0% 增加至 10%, CH_4 转化率从 93.71% 下降至 89.64%, CO_2 转化率从 62.69% 降低至 58.42%, H_2/CO 的比值均在 1.90~2 之间,且包覆后 H_2/CO 的比值均大于 1.95,高于未包覆的催化剂。尽管催化活性随包覆量的增加呈现下降趋势,但所有样品在此反应条件下的转化率均接近该条件下的热力学平衡转化率(CH_4 平衡转化率约 95%, CO_2 约 65%),表明催化剂本征活性良好。这种活性下降主要源于 SiO_2 包覆层增加了反应物分子向活性中心扩散的传质阻力;其次,高温水热环境下, SiO_2 包覆层的孔道结构可能发生重构甚至局部堵塞,导致部分活性位点被覆盖^[22]。

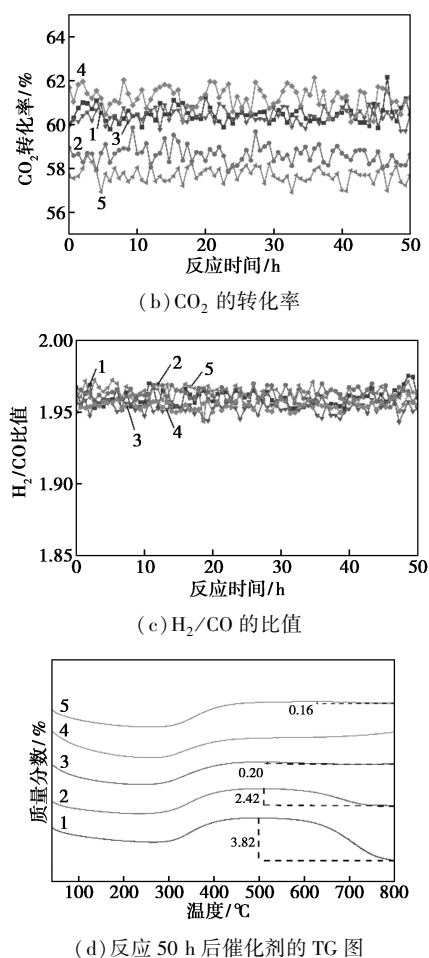
然而,从抗积碳性能角度分析, SiO_2 包覆展现出显著的积极作用。根据文献报道^[2,23],反应后催化剂的热重分析曲线可分为 4 个特征阶段: $<150^{\circ}\text{C}$,此阶段的轻微失重主要归因于催化剂表面物理吸附水及少量 CO_2 的脱附; $150\sim300^{\circ}\text{C}$,该区间的失重对应于无定形碳(C_a)的氧化燃烧; $300\sim400^{\circ}\text{C}$,观察到质量增加源于金属 Ni 在空气气氛中被氧化为 NiO ; $>400^{\circ}\text{C}$,此阶段的显著失重则归因于高度有序的石墨碳(C_b)的氧化。如图1(d)所示,催化剂 $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 积碳量为 34.71%,即在 50 h 催化反应过程中的平均积碳速率为 $6.94\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。随着 SiO_2 质量分数的增加,积碳量呈现明显下降趋势,这主要归因于 SiO_2 层限制了 Ni 颗粒的团聚与烧结。当 SiO_2 的包覆量为 5% 时, $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@5\text{SiO}_2$ 的平均积碳速率仅为 $0.76\text{ mg}/(\text{g}\cdot\text{h})$,积碳量较未包覆样品降低了约 89%,且在 50 h 反应过程中,该催化剂的 CH_4 转化率保持在 91% 以上,表明该催化剂在保持催化活性和抑制积碳之间达到了最优平衡。

2.2 La 质量分数对反应活性的影响

图2展示了不同 La 质量分数的 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@\text{XLa}-5\text{SiO}_2$ 催化剂在甲烷联合重整反应中的性能评价结果。反应条件为:常压、 750°C 、 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:0.55:0.89$, $\text{GHSV}=12\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。



(a) CH_4 的转化率



1—(15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂; 2—(15Ni/MgAl₂O₄)@5La-5SiO₂;
3—(15Ni/MgAl₂O₄)@10La-5SiO₂; 4—(15Ni/MgAl₂O₄)@
12La-5SiO₂; 5—(15Ni/MgAl₂O₄)@15La-5SiO₂

图 2 不同 La 添加量的包覆型催化剂
反应活性测试及 TG 图

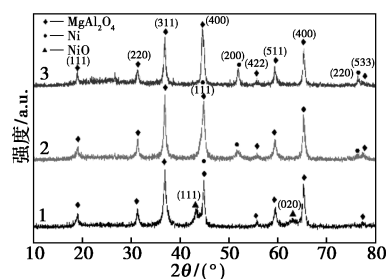
由图 2(a)~(c)中可以看出,随着 La 质量分数从 0%增加至 12%, CH_4 转化率从 91.51%提升至 93.83%, CO_2 转化率从 60.47%提高至 61.23%, H_2/CO 的比值均大于 1.95。值得注意的是,在低 La 负载量阶段(5%),催化剂的初始活性反而略低于未修饰样品,这可能是由于少量 La 物种优先与活性 Ni 组分发生强相互作用,在一定程度上覆盖了活性位点^[24-25]。随着 La 负载量增加至 12%,其稳定载体结构的积极作用开始主导;研究表明^[24,26],La 修饰可增强 SiO₂ 包覆层在高温水热环境下的结构稳定性,有效维持孔道通畅,促进反应物传质。然而,当 La 质量分数进一步提高至 15%时,催化活性出现下降, CH_4 和 CO_2 转化率分别降至 90.21% 和 57.69%。这证实了 La 添加存在最佳范围,过量 La 物种会加剧与活性组分的强相互作用,导致 Ni 颗粒聚集长大,减少有效活性位点数量。

由图 2(d)可以看出,经 La 改性后的催化剂表现出优异的抗积碳性能,其积碳量均低于未添加 La 的催化剂。其中,La 添加量为 12%的催化剂未检测到积碳生成,且在 50 h 稳定性测试中, CH_4 转化率始终保持在 93%以上。La 的引入在保留 SiO₂ 对 Ni 颗粒物理限域作用的基础上,通过双重协同机制进一步提升了催化剂的抗积碳能力。一方面,La 物种通过与 SiO₂ 形成稳定的 La—O—Si 键,嵌入并增强了 SiO₂ 包覆层的结构稳定性,有效抑制了高温水热条件下包覆层的孔道坍塌与结构重构,从而保持了对 Ni 颗粒的长期限域作用;另一方面,La₂O₃ 具有优异的 CO_2 吸附与活化能力,可作为表面活性氧的“储存库”,促进 CO_2 与积碳前驱体之间的气化反应,显著降低无定形碳的沉积概率。上述作用共同构建了“物理阻碳-化学消碳”协同机制,大幅提升了催化剂的抗积碳性能。

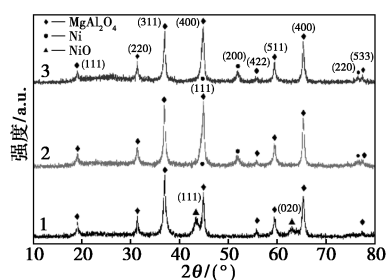
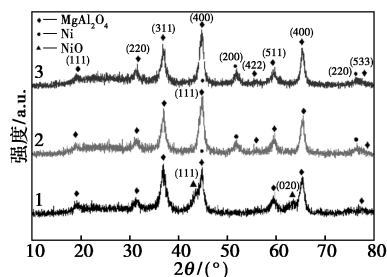
2.3 催化剂的表征

2.3.1 XRD 表征

3 种催化剂还原前后以及反应 50 h 后的 XRD 分析如图 3 所示。反应前后,这些衍射峰的峰位与峰形均未发生明显变化,表明通过等体积浸渍法成功制备了具有规整尖晶石结构的载体,且该载体在苛刻的联合重整反应条件下保持了优异的结构稳定性。还原后在 $2\theta=44.60^\circ$ 和 51.98° 处均观察到明显的 Ni^0 特征衍射峰,证明预还原处理成功实现了 Ni 物种的活化。对比发现,未修饰的 15Ni/MgAl₂O₄ 催化剂具有最尖锐的 Ni^0 衍射峰,表明发生了明显的烧结现象。根据 Scherrer 公式估算,经 SiO₂ 包覆催化剂的 Ni 晶粒尺寸由反应前的 9.6 nm 增至 10.1 nm;经 La 修饰后,催化剂的 Ni 晶粒尺寸由反应前的 7.9 nm 增至 8.0 nm,证实改性措施有效抑制了 Ni 颗粒的团聚生长。由于 SiO₂ 包覆的分布较为均匀且结晶度较低;La 的添加量极少且 La 高度分散在 SiO₂ 表面,所以改性催化剂谱图中未检测到 SiO₂ 和 La 的衍射峰。



(a) 15Ni/MgAl₂O₄ 的 XRD 图谱

(b) (15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂ 的 XRD 图谱(c) (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 的 XRD 图谱

1—新鲜催化剂;2—还原后催化剂;3—反应 50 h 后催化剂

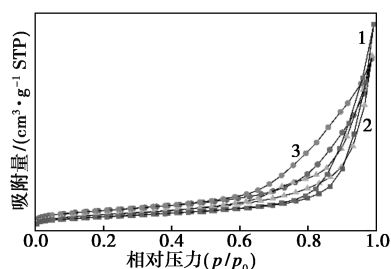
图 3 催化剂的 XRD 图谱

2.3.2 BET 表征

3 种催化剂的结构参数测试结果如表 1 和图 4 所示。所有催化剂均呈现典型的 IV 型等温线和 H₂

表 1 催化剂的孔结构参数

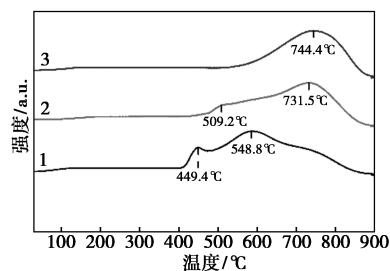
催化剂样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	平均孔径/ nm
15Ni/MgAl ₂ O ₄ (新鲜)	34.0605	0.2221	22.7711
15Ni/MgAl ₂ O ₄ (反应后)	41.2358	0.2653	22.9757
(15Ni/MgAl ₂ O ₄)@5SiO ₂ (新鲜)	39.6317	0.1876	16.7085
(15Ni/MgAl ₂ O ₄)@5SiO ₂ (反应后)	40.4976	0.2543	22.2233
(15Ni/MgAl ₂ O ₄)@12La-5SiO ₂ (新鲜)	55.3417	0.1841	11.7833
(15Ni/MgAl ₂ O ₄)@12La-5SiO ₂ (反应后)	49.6394	0.1894	12.6293

1—15Ni/MgAl₂O₄;2—(15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂;
3—(15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂图 4 催化剂的 N₂ 吸附-脱附曲线

型滞后环,证实其具有规整的介孔结构。与未修饰的 15Ni/MgAl₂O₄ 催化剂相比, (15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂ 的比表面积从 34.06 m²/g 增至 39.63 m²/g, 而平均孔径从 22.77 nm 降至 16.70 nm。这一变化说明 SiO₂ 包覆层在催化剂表面成功构建,其在引入新表面的同时,也对载体原有孔道产生细化作用。经 La 助剂后修饰处理后, (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 展现出最优的织构特性:比表面积进一步提升至 55.34 m²/g,平均孔径降至 11.78 nm。这一显著优化归因于 La 物种在预成型 SiO₂ 包覆层上的锚定作用-在二次焙烧过程中,La 物种既作为“结构稳定剂”抑制了 SiO₂ 层的孔道塌陷,又通过自身占据孔道空间产生细化效应,最终形成更丰富的微孔或小介孔结构。

2.3.3 H₂-TPR 表征

催化剂的 H₂-TPR 谱图如图 5 所示。由图 5 可以看出,在 600~800℃ 的高温区域均出现 1 个还原峰,15Ni/MgAl₂O₄ 的还原峰出现在 585℃,且 450℃ 存在另 1 个还原峰,表明部分 Ni 与载体的相互作用较弱,以游离态的 NiO 存在。经 SiO₂ 包覆后, (15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂ 和 (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 还原峰均迁移至 700~800℃ 之间,还原温度显著提高,说明 SiO₂ 包覆层阻隔了还原气氛与活性组分的接触,提高了 NiO 的还原难度。(15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 还原峰温度略高于 (15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂,结合 BET 结果分析,这归因于 La 对 SiO₂ 包覆层的孔结构的生成有促进作用,并且 La 的添加会改变 Ni 的氧化还原性质。

1—15Ni/MgAl₂O₄;2—(15Ni/MgAl₂O₄)@5SiO₂;
3—(15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂图 5 催化剂的 H₂-TPR 曲线

2.3.4 TEM 表征

在透射电镜下观察反应后的催化剂表面形貌,如图 6 所示。由图 6(a) 可以观察到 15Ni/MgAl₂O₄ 催化剂表面存在大量丝状碳纳米管,且部分 Ni 颗粒脱离载体并位于碳纳米管顶端。根据 Boellaard

等^[27]和 Rostrup-Nielsen 等^[28]的研究,这种现象源于碳物种在 Ni 颗粒与载体接触边缘处形核生长,最终将 Ni 颗粒抬离载体并包裹于碳纳米管顶端。该过程不仅导致活性位点损失,还会破坏催化剂结构完整性,引发反应床层堵塞。由图 6(c)可以观察到催化剂 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$ 表面几乎无丝状碳纳米管形成,且 Ni 颗粒被 SiO_2 包覆层有效锚定,表明其显著改善抗积碳性能。对比 20 nm 尺度图像可见,反应后催化剂 $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 中显示出明显更大的 Ni 颗粒粒径,说明发生了严重烧结。Zhang 等^[29]研究发现,Ni 颗粒高温团聚是丝状碳纳米管生成的必要条件。

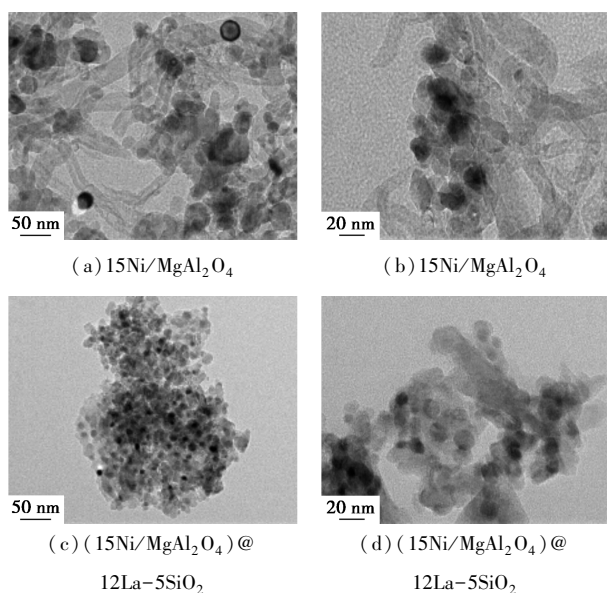
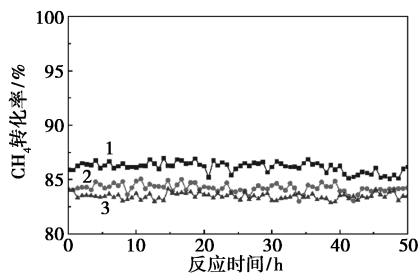


图 6 催化剂的 TEM 图

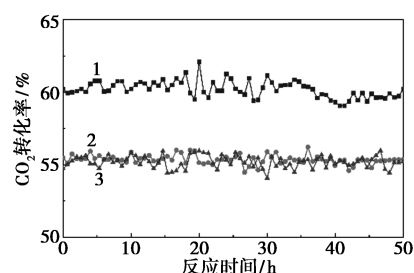
2.4 催化剂的稳定性

$15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@5\text{SiO}_2$ 和 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$ 这 3 种催化剂的稳定性测试结果如图 7 所示。反应条件为:常压、 750°C 、 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:0.25:0.89$, $\text{GHSV}=12\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。

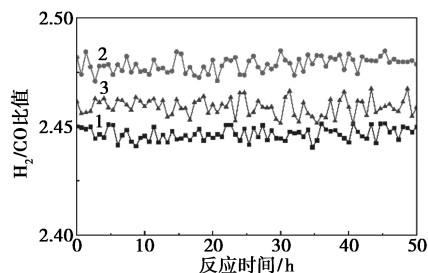
由图 7(a)~(c)中可以看出, $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的 CH_4 和 CO_2 转化率分别稳定在 86% 和 60%, H_2/CO 的比值约为 2.45; $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@5\text{SiO}_2$



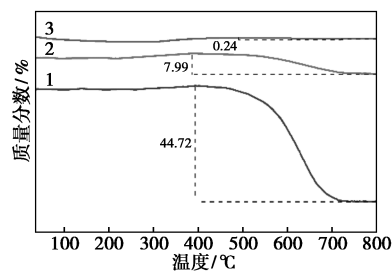
(a) CH_4 的转化率



(b) CO_2 的转化率



(c) H_2/CO 的比值



(d) 反应 50 h 后催化剂的 TG 图

1— $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$; 2— $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@5\text{SiO}_2$;

3— $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$

图 7 不同催化剂在严苛条件下的反应活性测试与 TG 图

催化剂的 CH_4 和 CO_2 转化率分别稳定在 85% 和 55%, H_2/CO 的比值约为 2.48; $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$ 催化剂的 CH_4 和 CO_2 转化率分别稳定在 84% 和 55%, H_2/CO 的比值约为 2.46, 表明 3 种催化剂都具有良好的反应稳定性, 但包硅后的催化剂的活性相对较低。

3 种催化剂反应后的 TG 曲线如图 7(d) 所示。由图中可以看出, $15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 催化剂的积碳量比 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$ 催化剂高 44.47%, 且 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$ 催化剂的抗积碳性能最好。

2.5 催化剂使用寿命测试

为了研究 $(15\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4)@12\text{La}-5\text{SiO}_2$ 催化剂的使用寿命, 在常压、 750°C 、 $V(\text{CH}_4):V(\text{CO}_2):V(\text{H}_2\text{O})=1:0.25:0.89$, $\text{GHSV}=12\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 的条件下进行 100 h 联合重整反应, 结果如图 8 所示。

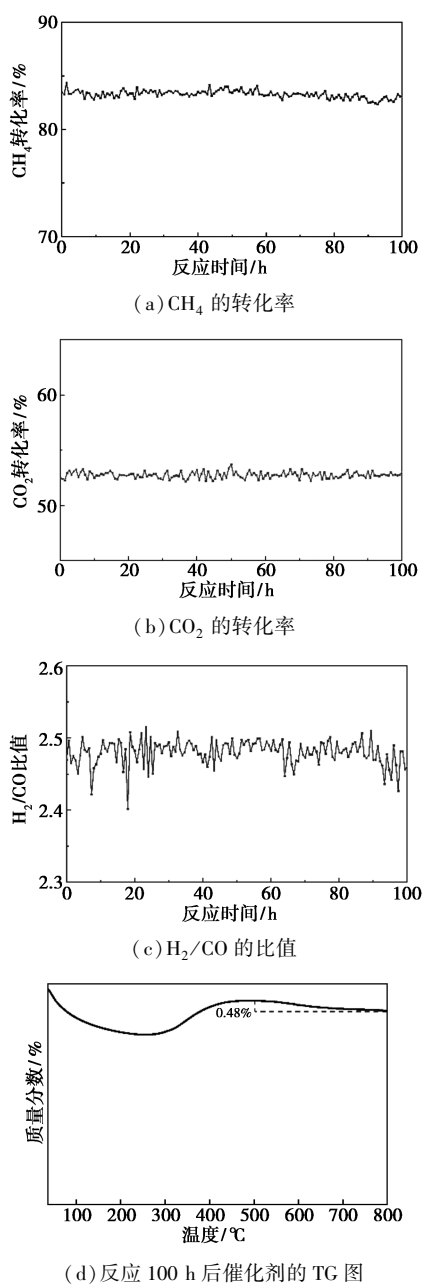


图 8 催化剂在严苛条件下 100 h 使用寿命测试结果与 TG 图

由图 8(a)~(c)中可以看出, (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 催化剂具有非常好的稳定性, 在 100 h 寿命测试中, CH₄ 和 CO₂ 转化率分别稳定在 84% 和 53% 左右, H₂/CO 的比值在 2.4~2.5 间。

反应 100 h 后催化剂的 TG 测试结果如图 8(d) 所示。可以看出, 催化剂 (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 催化剂的积碳量为 0.48%, 平均积碳速率为 0.048 mg/(g·h)。

反应前后的催化剂的 XRD 表征结果如图 9 所示。由图中可以看出, 该催化剂在 2θ 为 44.5、51.9、76.7° 出现归属于 Ni 的特征衍射峰, 对应于 Ni

的 (111)、(200)、(220) 晶面, 在 2θ 为 19、31、36.7、59.1、65.2° 出现归属于 MgAl₂O₄ 的特征衍射峰, 对应于 MgAl₂O₄ 的 (111)、(220)、(311)、(511)、(440) 晶面, 进一步对比反应前后 Ni (111) 晶面衍射峰的半高宽未发生明显宽化, 根据 Scherrer 公式估算, 其 Ni 晶粒尺寸由反应前的 7.9 nm 略微增至 8.2 nm, 未出现显著烧结长大现象, 说明反应 100 h 后, 催化剂的晶型结构依然完好, 尚未失活。

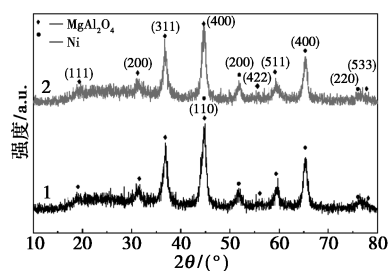


图 9 催化剂 (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 的 XRD 图谱

3 结论

本研究通过等体积浸渍与硅烷偶联剂水解法制备了 Ni/MgAl₂O₄ 及其 SiO₂ 包覆与 La 修饰的包覆型催化剂, 系统评价了其在甲烷联合重整反应中的催化性能与抗积碳行为。结果表明, SiO₂ 包覆层在一定程度上因传质限制引起活性降低, 但可通过对 Ni 颗粒的物理限域作用有效抑制其高温迁移与烧结, 从而维持活性位点的长期稳定性, 其中 5% 为最优包覆量。La 的引入进一步稳定了 SiO₂ 包覆层在高温水热环境中的结构完整性, 同时通过增强金属-载体相互作用, 促进了 Ni 的分散, 形成更为稳定的小尺寸 Ni 活性中心。在 V(CH₄):V(CO₂):V(H₂O)=1:0.25:0.89 的严苛条件下进行 100 h 使用寿命测试, (15Ni/MgAl₂O₄)@12La-5SiO₂ 表现出优异的催化稳定性, 平均积碳量仅为 0.48%, 积碳速率为 0.048 mg/(g·h), 展现出良好的工业应用前景。

参考文献

- [1] Zheng T T, Zhou Y Q, Cui H J, *et al.* Comparative study on Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for dry and combined steam-CO₂ reforming of methane[J]. *Catalysts*, 2025, 15(7): 659.
- [2] Koo K Y, Lee J H, Jung U H, *et al.* Combined H₂O and CO₂ reforming of coke oven gas over Ca-promoted Ni/MgAl₂O₄ catalyst for

- direct reduced iron production[J]. *Fuel*, 2015, 153: 303–309.
- [3] Ryi S K, Lee S W, Park J W, *et al.* Combined steam and CO₂ reforming of methane using catalytic nickel membrane for gas to liquid (GTL) process[J]. *Catalysis Today*, 2014, 236: 49–56.
- [4] Choudhary V R, Mondal K C. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst [J]. *Applied Energy*, 2006, 83(9): 1024–1032.
- [5] Choudhary V R, Rajput A M. Simultaneous carbon dioxide and steam reforming of methane to syngas over NiO-CaO catalyst[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, 35(11): 3934–3939.
- [6] Zhong L S, Yu F, An Y L, *et al.* Cobalt carbide nanoprisms for direct production of lower olefins from syngas[J]. *Nature*, 2016, 538(7623): 84–87.
- [7] Tavassoli A, Ozin G. Green syngas by solar dry reforming[J]. *Joule*, 2018, 2(4): 571–575.
- [8] Jiao F, Bai B, Li G, *et al.* Disentangling the activity-selectivity trade-off in catalytic conversion of syngas to light olefins[J]. *Science*, 2023, 380(6646): 727–730.
- [9] Sousa-Aguiar E F, Noronha F B, Arnaldo F J. The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2011, 1(5): 698–713.
- [10] Cheng H W, Yue B, Wang X G, *et al.* Hydrogen production from simulated hot coke oven gas by catalytic reforming over Ni/Mg(Al)O catalysts[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2009, 18(2): 225–231.
- [11] Wu X Y, Xu L L, Chen M D, *et al.* Recent progresses in the design and fabrication of highly efficient Ni-Based catalysts with advanced catalytic activity and enhanced anti-coke performance toward CO₂ reforming of methane[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2020, 8: 581923.
- [12] Mohanty U S, Ali M, Azhar M R, *et al.* Current advances in syngas (CO+H₂) production through bi-reforming of methane using various catalysts: A review[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(65): 32809–32845.
- [13] Shi Y, Tian X, Deng Z, *et al.* Review and outlook of confined Ni catalysts for the dry reforming of methane reaction[J]. *Energy & Fuels*, 2024, 38(3): 1633–1656.
- [14] Sehested J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2006, 111(1/2): 103–110.
- [15] Chang J S, Park S E, Chon H. Catalytic activity and coke resistance in the carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over zeolite-supported Ni catalysts [J]. *Applied Catalysis A: General*, 1996, 145(1/2): 111–124.
- [16] Elias K F M, Lucrédio A F, Assaf E M. Effect of CaO addition on acid properties of Ni-Ca/Al₂O₃ catalysts applied to ethanol steam reforming[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(11): 4407–4417.
- [17] 高鑫华, 沈卫华, 方云进. Ni 基催化剂在甲烷水蒸气重整中的抗积碳研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 114–117, 122.
- [18] 苗晓玲, 吴东, 沈卫华, 等. 甲烷干气重整 (Ni/MgAl₂O₄)@SiO₂ 催化剂的制备及抗积碳性能研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 98–103, 108.
- [19] Ganesh I. A review on magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel: Synthesis, processing and applications [J]. *International Materials Reviews*, 2013, 58(2): 63–112.
- [20] Koo K Y, Roh H S, Jung U H, *et al.* Combined H₂O and CO₂ reforming of CH₄ over nano-sized Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for synthesis gas production for gas to liquid (GTL): Effect of Mg/Al mixed ratio on coke formation [J]. *Catalysis Today*, 2009, 146(1/2): 166–171.
- [21] Zhao Y, Li H, Li H. NiCo@SiO₂ core-shell catalyst with high activity and long lifetime for CO₂ conversion through DRM reaction[J]. *Nano Energy*, 2018, 45: 101–108.
- [22] Bore M T, Pham H N, Switzer E E, *et al.* The role of pore size and structure on the thermal stability of gold nanoparticles within mesoporous silica[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(7): 2873–2880.
- [23] Zhan Y, Han J, Bao Z, *et al.* Biogas reforming of carbon dioxide to syngas production over Ni-Mg-Al catalysts[J]. *Molecular Catalysis*, 2017, 436: 248–258.
- [24] 赵磊, 陈吉祥, 张继炎. 助剂引入方式对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响[J]. *化学反应工程与工艺*, 2007, (2): 131–135.
- [25] 刘迎新, 陈吉祥, 张继炎, 等. 氧化铜助剂对镍/二氧化硅催化剂结构和加氢性能的影响[J]. *化工学报*, 2005, 56(11): 82–86.
- [26] 王美文. La 改性的 Ni 基整体式催化剂上甲烷水蒸气催化重整性能研究[J]. *天然气化工 (C1 化学与化工)*, 2010, 35(3): 17–20.
- [27] Boellaard E, de Bokx P K, Kock A J H M, *et al.* The formation of filamentous carbon on iron and nickel catalysts. III. Morphology[J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 96(2): 481–490.
- [28] Rostrup-Nielsen J, Trimm D L. Mechanisms of carbon formation on nickel-containing catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 1977, 48(1/3): 155–165.
- [29] Zhang J, Wang H, Dalai A K. Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339(2): 121–129. ■