

# CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> 催化重整制合成气 Co-MgO/活性炭催化剂的制备及性能

屈江文, 张国杰\*, 苏爱廷

(太原理工大学煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西太原 030024)

**摘要:** 利用固定床反应装置研究了催化剂 Co/活性炭(AC)中引入助剂 MgO 对甲烷二氧化碳重整制合成气催化剂性能的影响, 并通过 XRD、SEM 和 BET 技术对催化剂进行了表征。结果表明, 添加适量的助剂 MgO 一方面与活性物质发生协同作用, 提高催化剂的比表面积; 另一方面可以调节催化剂的酸碱碱性, 提高催化剂对 CO<sub>2</sub> 的吸附活化, 从而促进甲烷的裂解脱氢。400℃ 焙烧条件下制备的催化剂 Co-MgO/AC 表现出最佳的催化活性和稳定性, 在 900℃ 下连续运行 1 200 min, 甲烷和二氧化碳转化率分别维持在 96.7% 和 97.0% 左右。

**关键词:** 甲烷二氧化碳重整; 钴催化剂; 氧化镁; 合成气

中图分类号: 0643.36

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)08-0124-05

## Preparation and performance of Co-MgO/activated carbon catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> to produce syngas

QU Jiang-wen, ZHANG Guo-jie\*, SU Ai-ting

(Key Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The catalytic function of MgO-promoted Co/activated carbon (AC) on carbon dioxide reforming of methane to produce syngas in a fixed bed reactor is investigated. The catalyst is characterized by XRD, SEM and BET techniques. The results show that the introduction of a proper amount of MgO promoter can both increase the catalyst's surface area by synergistic interaction with active components and enhance the adsorption of CO<sub>2</sub> on the catalyst by regulating the surface acidity or basicity of catalyst, which contribute to the dehydrogenation of methane eventually. The reactive activity and stability of Co-MgO/AC obtained under calcination condition of 400℃ is the best. The conversion of methane and carbon dioxide are maintained at about 96.7% and 97.0%, respectively, after continuous operation at 900℃ for 1 200 minutes.

**Key words:** carbon dioxide reforming of methane; Co-based catalysts; MgO; syngas

甲烷二氧化碳重整中, 利用二氧化碳为原料可减少温室气体二氧化碳的排放, 对环境保护具有重要意义; 同时, 重整过程中产生的 H<sub>2</sub>/CO 摩尔比约为 1, 是费托合成和甲醇合成的理想原料<sup>[1-3]</sup>。因此催化甲烷二氧化碳重整反应成为近几年研究的热点。研究者发现在负载单金属催化剂中加入碱金属或者碱土金属能提高甲烷二氧化碳重整催化剂的抗积碳性能和稳定性。胡雅琴等<sup>[4]</sup>研究了 MgO 对甲烷二氧化碳重整 Co/BaTiO<sub>3</sub> 催化剂的催化反应性能的影响, 发现助剂 MgO 使钴催化剂中活性 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 组分增多, 分散性和还原性能增大, 从而使催化剂的抗积碳性能增加。

由于活性炭作为催化剂和载体具有很多优点<sup>[5-6]</sup>, 近年来, 一些研究者以活性炭作为催化剂或载体对二氧化碳重整甲烷进行了研究。笔者以活性炭(AC)为载体, 钴镁双金属为活性组分, 采用共浸

渍法制备 Co-MgO/AC 催化剂, 并采用固定床反应器对催化剂进行活性评价, 通过 XRD、BET、SEM 对催化剂的性能进行表征, 研究了不同条件对甲烷二氧化碳重整反应的影响。

## 1 实验

### 1.1 Co-MgO/AC 催化剂制备

首先称取一定质量的活性物前驱体 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 用蒸馏水配置成浓度为 1.14 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液以及 0.070 ~ 0.208 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 溶液, 然后将筛选好的 20 ~ 40 目的活性炭置入溶液中, 搅拌 3 h 后静置浸渍 24 h; 过滤后将样品放入 110℃ 烘箱干燥 6 h, 取出后在氮气气氛下, 分别在 400、500、600℃ 和 700℃ 下焙烧 4 h。最后在 50 mL/min 的氢气气氛和 550℃ 下活化 2 h 即制得催化剂。

收稿日期: 2015-02-09

基金项目: 国家科技支撑计划(2012BAA04B03); 国家自然科学基金(21376003); 山西省自然科学基金(2011021009-2)

作者简介: 屈江文(1991-), 男, 硕士生, qujiangwen@163.com; 张国杰(1979-), 男, 博士, 讲师, 硕士生导师, 主要从事煤的洁净转化、能源转化以及甲烷、二氧化碳转化利用方向研究, 通讯联系人, zhgidoc@126.com。

## 1.2 催化剂表征

### 1.2.1 扫描电子显微镜分析(SEM)

用JSM-6700F型发射扫描电子显微镜(SEM, 加速电压为0.5~30 kV,分辨率为1.0 nm(15 kV)/2.2 nm(1 kV))对催化剂表面进行分析。

### 1.2.2 X射线衍射分析(XRD)

采用DX-2700型X射线衍射仪对催化剂活性组分的晶体结构进行测试,Cu靶,K $\alpha$ 辐射源,扫描范围为10~85°,扫描速度为8°/min。

### 1.2.3 N<sub>2</sub>吸附脱附测试(BET)

采用3H-2000PS2型比表面积测试仪对催化剂孔道结构进行测试。样品在250℃下脱气5 h,在液氮温度下吸脱附氮气。

## 1.3 催化剂测试

催化剂的活性评价在固定床管式反应器中进行,石英管内径为20 mm,恒温区为100 mm,固定床层温度由控温仪控制,升温的同时通入氮气吹扫床层,流速为50 mL/min,待床层温度达到550℃,将氮气切换为氢气,恒温2 h,之后继续升温至600℃,通入原料气(CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>流量比为1),流速用质量流量计控制,总流量为120 mL/min。产品气流量用皂沫流量计检测,出口气体组成及含量用GC950(检测CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>)和GC9890(检测H<sub>2</sub>)气相色谱进行检测。

原料气的转化率和产品气的选择性计算式如下:

$$X = [1 - (F_{out} \cdot C_{out}) / (F_{in} \cdot C_{in})] \times 100\%$$

$$S_{H_2} = (F_{out} \cdot C_{out,H_2}) / 2(F_{in} \cdot C_{in,CH_4} - F_{out} \cdot C_{out,CH_4}) \times 100\%$$

$$S_{CO} = (F_{out} \cdot C_{out,CO}) / [(F_{in} \cdot C_{in,CO_2} - F_{out} \cdot C_{out,CO_2}) +$$

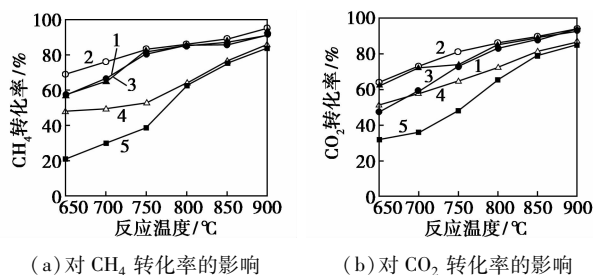
$$(F_{in} \cdot C_{in,CH_4} - F_{out} \cdot C_{out,CH_4})] \times 100\%$$

式中: $X$ 为CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>原料气转化率,%; $F_{out}$ 为产品气流量,mL/min; $F_{in}$ 为进气流量,mL/min; $C_{out}$ 为产品气中CH<sub>4</sub>或CO<sub>2</sub>浓度,mol/L; $C_{in}$ 为原料气中CH<sub>4</sub>或CO<sub>2</sub>浓度,mol/L; $S_{CO}$ 、 $S_{H_2}$ 为CO和H<sub>2</sub>的选择性; $C_{out,H_2}$ 、 $C_{out,CO}$ 为H<sub>2</sub>和CO在产气中的浓度,mol/L; $C_{in,H_2}$ 、 $C_{in,CO}$ 为H<sub>2</sub>和CO在进气中的浓度,mol/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 助剂对催化剂活性的影响

在Co/AC催化剂中添加不同质量分数的MgO对催化剂活性具有明显的影响。以共浸渍的方法制备了5种不同配比的催化剂,在焙烧温度为600℃,焙烧时间为4 h下,不同添加量的MgO对催化剂的活性影响如图1所示。



(a) 对 CH<sub>4</sub> 转化率的影响

(b) 对 CO<sub>2</sub> 转化率的影响

1—1.14 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

2—1.140 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,0.070 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

3—1.140 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,0.107 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

4—1.140 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,0.150 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O;

5—1.140 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,0.208 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O

图1 Co/Mg摩尔比对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>转化率的影响

(上接第123页)

(2)采用吸附树脂对3-甲基黄嘌呤的纯化工艺研究的结果表明,吸附树脂HZ16c为较理想的纯化介质,产品回收率为75%,纯化回收的3-甲基黄嘌呤经过结晶等工艺手段后可以获得符合质量要求的产品。该工艺重现性良好,工艺可操作性强,可作为3-甲基黄嘌呤粗粉的分选纯化工艺路线。

## 参考文献

- [1] 李兴泰,舒瑞友,丰宇胜,等.3-甲基黄嘌呤二钠盐甲化制备可碱的新方法[P].CN,101220032,2008-07-16.
- [2] Maria Carmen Balo,Jose Brea. Synthesis and pharmacological evaluation of novel 1- and 8-substituted-3-furanyl xanthines as adenosine receptor antagonists[J]. Med Chem,2009,17(18):6755-6760.
- [3] Ma Dong. Synthesis of 8-substituted xanthines via 5,6-diaminouracils: An efficient route to A2 adenosine receptor antagonists[J]. Tetrahedron Letters,2008,49(31):4633-4635.

565 cilis: An efficient route to A2 adenosine receptor antagonists[J]. Tetrahedron Letters,2008,49(31):4633-4635.

- [4] Nieto M I, Balo M C, Brea J. Synthesis of novel 1-alkyl-8-substituted-3-(3-methoxypropyl) xanthines as putative A2A receptor antagonists[J]. Med Chem,2009,17(9):3426-3432.
- [5] 孙成钰,武春江,朱五福.利拉利汀合成路线图解[J].中国新药杂志,2014,23(10):1197-1200.
- [6] 浦宇,王芝祥.吸附树脂及其在天然产物和抗生素中的应用[J].中国医药工业杂志,2003,34(12):636-643.
- [7] 尹进华,高学顺,孙培宾,等.极性大孔树脂XDA-8在提取工业咖啡因上的应用研究[J].应用化工,2011,40(5):870-874.
- [8] 石磊.霉酚酸粗品结晶母液回收工艺研究[J].中国药学杂志,2011,46(24):1948-1951.
- [9] 刘安军,刘慧慧,郭丹青,等.大孔吸附树脂分离纯化枸杞叶总黄酮的研究[J].现代食品科技,2012,38(3):292-296.
- [10] 刘晖,石磊,王麟.高效液相法测定母液中的3-甲基黄嘌呤的含量[J].中国医药科学,2014,4(7):110-112. ■

从图 1 可以看出,2<sup>#</sup>、3<sup>#</sup> 催化剂活性明显优于单金属钴的催化剂,但 4<sup>#</sup>、5<sup>#</sup> 催化剂催化活性比单金属钴催化剂活性要低。其中 2<sup>#</sup> 催化剂活性最高,在 900℃ 时,甲烷和二氧化碳的转化率分别为 95.1%、93.4%。由此可见,在 Co/AC 催化剂上添加一定量的 MgO 可以提高催化剂的活性,但当助剂添加过量时,反而不利于催化剂活性提高,其原因是活性炭孔道内的吸附活性位数量一定,在浸渍制备催化剂的过程中,Mg-Co 形成竞争吸附,随着镁浓度的增加,竞争吸附平衡被打破,过多的镁占据载体孔道内的吸附活性位,而镁物种对甲烷二氧化碳重整反应的催化活性低于钴物种,最终导致催化剂活性降低。所以在选择助催化剂时,应该严格控制助催化剂的负载量。易洛川等<sup>[8]</sup> 在研究 MgO 对镍基催化剂的影响时也得到相同结论。

不同 Co/Mg 摩尔比制备催化剂的比表面积和孔结构如表 1 所示。

表 1 不同 Co/Mg 摩尔比制备的催化剂的孔结构特征

样品	比表面积/(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔容/(cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	孔径/nm
1 <sup>#</sup>	779.66	1.0031	5.21
2 <sup>#</sup>	793.95	1.0792	5.44
3 <sup>#</sup>	791.32	1.1069	5.31
4 <sup>#</sup>	773.99	1.0508	5.43
5 <sup>#</sup>	759.74	0.9849	5.19

从表 1 中可以看出,开始时随着镁物种比例的提高,比表面积略有增加;然后随着镁物种比例的继续增加,其表面积开始下降。催化剂的比表面积大小顺序为 2<sup>#</sup> > 3<sup>#</sup> > 1<sup>#</sup> > 4<sup>#</sup> > 5<sup>#</sup>,1<sup>#</sup> 催化剂的比表面积为 779.66 m<sup>2</sup>/g,2<sup>#</sup> 催化剂到 5<sup>#</sup> 催化剂比表面积从 793.95 m<sup>2</sup>/g 下降到 759.74 m<sup>2</sup>/g,但是催化剂的孔容和孔径变化不明显。结合前述催化剂的评价结果可以看出,过量的镁物种会使催化剂的比表面积下降,从而导致催化剂活性下降。这也表现在 Co/AC 中加入适量的镁物种可以使活性金属分布更加均匀,使催化剂的比表面积增大。但当添加过量的镁物种时,会破坏 Co-Mg 之间的竞争吸附平衡,导致载体上的微孔堵塞,并形成团聚,使得催化剂的比表面积减小。催化剂的最优配比为 2<sup>#</sup> 催化剂。

## 2.2 焙烧温度对催化剂活性的影响

焙烧不仅能改变晶粒大小、比表面积、孔结构和晶型变化,而且还能引起表面酸碱性的变化。焙烧温度不仅影响着活性相的形成状态,而且对金属-载体间的相互作用具有较大影响,其对催化剂的活

性起着决定性的作用。所以在催化剂制备中,焙烧是一个很重要的因素。首先共浸渍法制得催化剂样品,然后将样品分别在 400、500、600、700℃ 下进行焙烧,最后在 50 mL/min 氢气气氛下还原之后制得所用催化剂。在流速为 120 mL/min,CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 流量比为 1:1,压力为 0.1 MPa 条件下进行反应活性测试,CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 转化率和 H<sub>2</sub>、CO 选择性如图 2 所示。

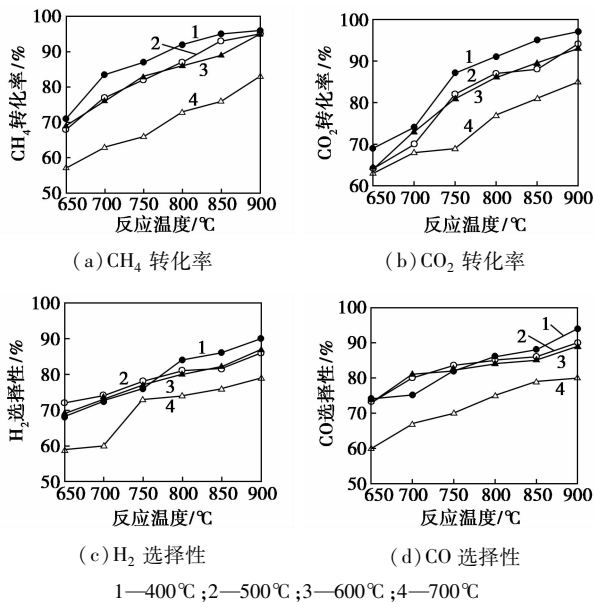
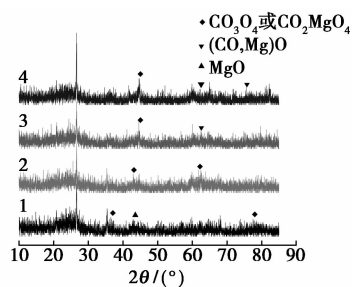


图 2 焙烧温度对转化率和选择性的影响  
 反应条件:1. 14 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.07 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 共浸渍, 焙烧时间为 4 h。

图 2 焙烧温度对转化率和选择性的影响

从图 2 可以看出,400℃ 焙烧制备的催化剂活性和选择性最高,700℃ 焙烧制备的催化剂催化活性最低。在 400℃ 焙烧催化剂上,反应温度为 900℃ 时,甲烷转化率为 96.72%,二氧化碳转化率为 97.02%。这是由于随着焙烧温度的升高,金属氧化物晶粒开始增大,使其分散度变小;另一方面,随着焙烧温度的升高,质点热运动加剧形成更多的镁钴共熔体,最终致使催化剂活性降低。为了进一步了解焙烧温度对催化剂活性的影响,对催化剂进行了 XRD 测试,结果如图 3 所示。

由标准图谱可知,26.6° 为石墨炭的衍射峰,36.6、42.8、44.8、61.9、77.5° 为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或 Co<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> 的衍射峰,62.3° 和 74.7° 为 (Co, Mg)O 的衍射峰,42.9° 为 MgO 的衍射峰。从图 3 中可以看出,在 400℃ 焙烧时生成较多的 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 或 Co<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub>, 同时还有 MgO 存在;而在 700℃ 焙烧时生成了较多的共熔体 (Co, Mg)O。H. Y. Wang 等<sup>[9]</sup> 认为 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Co<sub>2</sub>MgO<sub>4</sub> 和 (Co, Mg)O 三种晶型在氢气气氛中的被还原能力依次下降,其中 (Co, Mg)O 的被还原温度



1—400℃; 2—500℃; 3—600℃; 4—700℃

反应条件: 1. 14 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0.07 mol/L

Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 共浸渍, 焙烧时间为 4 h。

图3 不同焙烧温度的 XRD 图谱

超过 1 000℃。所以随着焙烧温度的升高,生成难以还原的共熔体(Co,Mg)O,使活性位减少,催化剂活性下降。这与上述催化剂活性评价结果相一致。所以 Co-MgO/AC 催化剂制备的最佳焙烧温度为 400℃。

### 2.3 催化剂寿命测试

采用共浸渍法,浸渍量 1.14 mol/L Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,0.070 mol/L Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O,焙烧温度为 400℃,焙烧时间为 4 h 制备的催化剂寿命如图 4 所示。

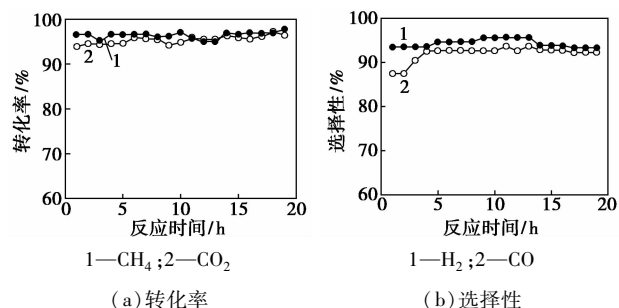


图4 900℃下反应时间与转化率和选择性关系图

从图 4 可以看出,随着反应时间的延长,甲烷和二氧化碳转化率基本维持在 96.7% 和 97.0% 左右,氢气和一氧化碳的选择性分别维持在 93.2% 和 89.9% 左右,在研究时间内催化剂没有发生明显的失活现象。略微的催化剂失活主要是由于高温反应使得活性组分发生金属微晶聚集或晶格扩散引起结晶长大,从而引起催化剂活性降低。Co-MgO/AC 催化剂具有较好的催化稳定性,表明催化剂活性组分 Co 和助剂 Mg 之间形成了稳定的晶体结构。为了进一步考察甲烷二氧化碳在 Co-MgO/AC 催化剂上的反应历程,进行了单组分反应研究,结果分别如图 5、图 6 所示。

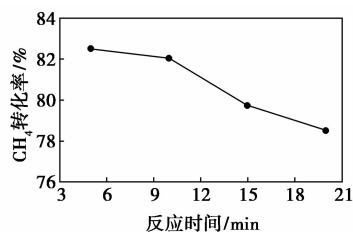


图5 900℃条件下 Co-MgO/AC 催化 CH<sub>4</sub> 转化

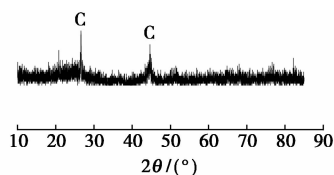
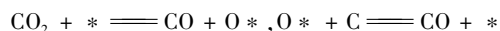


图6 Co-MgO/AC 催化 CH<sub>4</sub> 转化反应 20 min 后催化剂的 XRD 图

反应温度为 900℃,甲烷流量为 60 mL/min,在 Co-MgO/AC 催化条件下甲烷裂解转化率与时间关系图如图 5 所示。从图 5 中可以看出,随着反应时间的延长,甲烷转化率快速降低,在 5 min 时,甲烷裂解率为 82.5%,20 min 后甲烷转化率降低到 78.5%。首先甲烷在 Co-MgO/AC 催化剂上进行甲烷裂解脱氢(CH<sub>4</sub> = C + 2H<sub>2</sub>),在催化剂上生成积碳,其衍射峰为 44.6°(晶型为 101),如图 6 所示。这些积炭使催化剂活性降低,甲烷转化率降低。对比前述 2.3 中图 4 可知,当通入甲烷与二氧化碳混合气体时,Co-MgO/AC 催化剂可以保持较好的催化活性和稳定性,表面重整过程中被活化的二氧化碳起着消碳作用,其反应历程如下:



另外,氧化镁助剂促进了二氧化碳在催化剂表面吸附,提高了催化剂的选择性和抗积碳性能。其主要由于在反应中二氧化碳在氧化镁上形成碳酸盐,然后为临近活性物质提供氧原子促进甲烷在活性金属位上的吸附脱氢<sup>[7,10]</sup>。

### 2.4 催化剂表面特征 SEM 测试

为进一步了解 Co-MgO/AC 催化剂的表面特征,对其进行了 SEM 表征,结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出,由于载体的多孔结构,在载体表面上基本看不到明显的活性组分物质,表明此种方式制备的催化剂活性组分十分均匀地分布在催化剂表面及其内部孔道中,没有形成团聚或者发生微晶聚集现象,因此表现出较好的催化活性和稳定性;另一方面由于镁物种的添加与钴物种发生竞争吸附同时也形成了很好的协同作用,使得活性组分在载

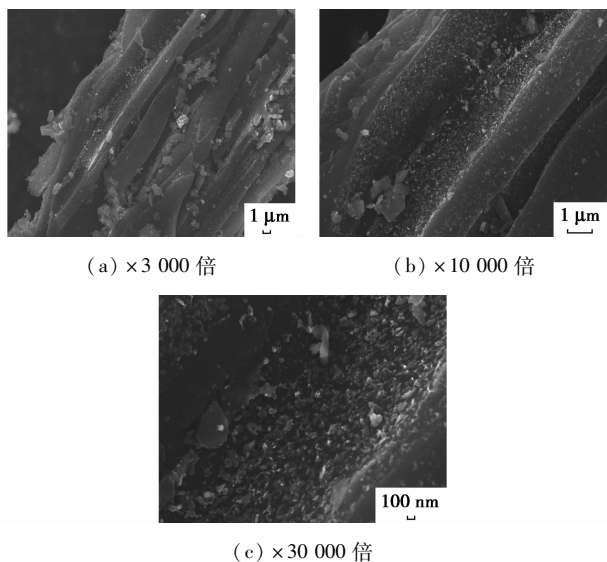


图 7 Co-MgO/AC 的 SEM 图

反应条件: 1.14 mol/L  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.07 mol/L  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 共浸渍, 焙烧温度为  $400^\circ\text{C}$ , 焙烧时间为 4 h。

体上的浸入深度增加, 由载体的表面向载体的某一深处或者孔道内吸附, 从而提高了催化剂的稳定性。黄传敬等<sup>[11-13]</sup>也得到了相同的研究结果。所以在  $400^\circ\text{C}$  焙烧制备 Co-MgO/AC 能抑制活性组分钴的烧结团聚, 使活性组分分布更加均匀。

### 3 结论

研究了在 Co/AC 催化剂中添加 MgO 对催化剂催化性能的影响, 同时还研究了焙烧温度对 Co-MgO/AC 催化剂的影响。结果表明:

Co-MgO/AC 催化剂对甲烷二氧化碳重整显示出良好的催化活性, 最佳制备条件: 采用共浸渍法,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  的浸渍量为 1.14 mol/L,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  为 0.07 mol/L, 焙烧温度为  $400^\circ\text{C}$ , 焙烧时间为 4 h。在反应温度为  $900^\circ\text{C}$  时, 甲烷、二氧化碳转化率分别为 96.7% 和 97.0%, 氢气和一氧化碳的选择性分别为 93.2% 和 89.9% 左右, 在 1200 min 内没有发现明显的催化剂失活现象。

在 Co/AC 催化剂中添加适量的 MgO 助剂, 不仅可以提高催化剂的比表面积, 而且可以提高活性组分在载体的分散度, 从而提高催化剂的活性和稳定性; 但添加过量的 MgO, 则会破坏了钴镁之间的竞争吸附平衡, 导致催化剂孔堵塞, 催化剂比表面积减小, 催化剂活性下降。

(3) 在  $400^\circ\text{C}$  焙烧制备的催化剂上形成易于还原的  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{Co}_2\text{MgO}_4$ , 催化剂活性最佳; 当焙烧温度过高, 会形成难以还原的 (Co, Mg)O 共熔体, 使得

催化剂活性降低。

(4) 机理研究表明, 添加的助剂 MgO 一方面可以调节催化剂的酸碱性, 提高催化剂对  $\text{CO}_2$  的吸附活化, 从而促进甲烷的裂解脱氢; 另一方面与活性物质发生协同作用, 提高催化剂的活性和稳定性。

### 参考文献

- [1] Fidalgo B, Domínguez A, Pis J, *et al.* Microwave-assisted dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, 33(16): 4337-4344.
- [2] Fan M S, Abdullah A Z, Bhatia S. Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas [J]. *Chem Cat Chem*, 2009, 1(2): 192-208.
- [3] Takanabe K, Nagaoka K, Nariai K, *et al.* Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane [J]. *Journal of Catalysis*, 2005, 232(2): 268-275.
- [4] 胡雅琴, 吕永康, 王芳. 助剂 MgO 对甲烷二氧化碳重整 Co/Ba-TiO<sub>3</sub> 催化剂催化性能的影响 [J]. *现代化工*, 2011, 31(7): 56-58.
- [5] Zhang G J, Qu J W, Du Y N, *et al.* Hydrogen production from CO<sub>2</sub> reforming of methane over high pressure H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> modified different semi-cokes [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2014, 20(5): 2948-2957.
- [6] Zhang G J, Su A T, Du Y N, *et al.* Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2014, 433: 149-155.
- [7] Schuurman Y, Mirodatos C, Ferreira-Aparicio P, *et al.* Bifunctional pathways in the carbon dioxide reforming of methane over MgO-promoted Ru/C catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2000, 66(1/2): 33-37.
- [8] 易洛川, 傅红梅, 张允湘, 等. 添加剂氧化镧、氧化镁对甲烷蒸汽转化催化剂镍分散度影响的研究 [J]. *石油与天然气化工*, 2003, 32(5): 263-266.
- [9] Wang H Y, Ruckenstein E. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Co/MgO solid solution catalysts—effect of calcination temperature and Co loading [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 209(1): 207-215.
- [10] Guerrero-Ruiz A, Sepúlveda-Escribano A, Rodríguez-Ramos I. Cooperative action of cobalt and MgO for the catalysed reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> [J]. *Catalysis Today*, 1994, 21(2/3): 545-550.
- [11] 黄传敬, 郑小明. 甲烷二氧化碳重整合成气镍—钴双金属催化剂 [J]. *应用化学*, 2001, 18(9): 741-745.
- [12] Xu Z, Zhang J Y, Chang L, *et al.* Ultrafine NiO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel: A promising catalyst for CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2001, 213(1): 65-71.
- [13] Sajjadi S M, Haghighi M, Rahmani F. Sol-gel synthesis of Ni-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-ZrO<sub>2</sub> nanocatalyst with different ZrO<sub>2</sub>-loadings used in CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> reforming for hydrogen production [J]. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2014, 8: 304-324. ■