

CH₄/CO₂ 催化重整镍基催化剂的研究进展

郑小刚, 宋玉春, 李江华, 王姝羨, 李子黎, 由耀辉, 付孝锦*

(内江师范学院化学化工学院, 四川 内江 641100)

摘要:针对改善 Ni 基催化剂的抗积碳性、催化活性和使用寿命等在 CH₄/CO₂ 催化重整中的研究进行了简要总结, 重点介绍了载体种类、掺杂助剂和制备方法对镍基催化剂在 CH₄/CO₂ 催化重整中催化性能的影响, 并探讨了镍基催化剂在 CH₄/CO₂ 体系中的催化机理。

关键词:镍基催化剂; CH₄/CO₂ 重整; 催化性能; 催化机制

中图分类号: O643.3; TM911.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)03-0072-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2017.03.017

Research progress of nickel-based catalysts for the CH₄/CO₂ catalytic reforming

ZHENG Xiao-gang, SONG Yu-chun, LI Jiang-hua, WANG Shu-xian, LI Zi-li,

YOU Yao-hui, FU Xiao-jin*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Neijiang Normal University, Neijiang 641100, China)

Abstract: The study of nickel-based catalysts used for CH₄/CO₂ catalytic reforming to improve resistance to carbon formation, catalytic activity and service life, are briefly summarized. The effects of support types, doped promoters and preparation methods on the catalytic performance of nickel-based catalysts for CH₄/CO₂ catalytic reforming are emphatically introduced. The catalytic mechanism of Ni-based catalysts for the CH₄/CO₂ reforming system is also discussed.

Key words: nickel-based catalysts; CH₄/CO₂ reforming; catalytic performance; catalytic mechanism

CH₄/CO₂ 催化重整制备合成气(CO 和 H₂) 是温室气体 CO₂ 和 CH₄ 资源化利用的重要途径之一, 并受到了国内外研究人员的高度重视^[1-2]。该技术能将 CH₄ 和 CO₂ 转化为 CO/H₂ 摩尔比理论值为 1 的合成气(CO 和 H₂), 可直接作为羰基化反应、二甲醚合成和费托合成的原料, 并能有效克服 CH₄/H₂O 催化重整制备合成气的氢过剩问题^[2-3]。虽然 CH₄ 和 CO₂ 化学性质十分稳定, 但研究发现这 2 种气体在高温气氛(高于 900 K)的催化剂作用下转化为合成气(CO 和 H₂)^[3]。由于受能耗高、反应条件苛刻、设备材质要求高和催化剂使用寿命短等缺点的限制, CH₄/CO₂ 催化重整技术至今未能实现工业化。

CH₄/CO₂ 催化重整反应中催化剂失活的主要原因是催化剂表面积碳和工艺操作条件受限, 国内外研究者近年来围绕如何提高 CH₄/CO₂ 催化重整中催化剂抗积碳性开展了大量研究工作。主要包括: ①制备不同型式催化剂; ②通过加入助剂改性负载型催化剂; ③研究不同的催化剂制备方法; ④探讨催化剂的催化机理; ⑤探讨催化剂的积碳机制。本

文中就国内外针对改善 Ni 基催化剂的抗积碳性、催化活性和使用寿命等在催化剂的助剂改性、载体性能改善和催化剂制备方法等方面的研究进行简要总结, 并探讨 Ni 基催化剂的催化机制。

1 载体及其改性

载体对镍基负载型催化剂的催化性能有极大的影响, 主要表现在镍粒子与载体的相互作用强度和载体的碱度影响对 CO₂ 的吸附性能。研究表明, 载体影响 Ni 基催化剂活性顺序是 Al₂O₃ > SiO₂ > MgO > La₂O₃ > CeO₂ > ZrO₂, 而催化剂稳定性顺序是 ZrO₂ > Al₂O₃ > MgO > SiO₂ > La₂O₃ > CeO₂^[4-5]。介孔 Al₂O₃、α-Al₂O₃ 和 γ-Al₂O₃ 型 Ni 基催化剂中形成尖晶石结构 NiAl₂O₄, 这种稳定型结构有利于提高镍粒子在催化剂表面的分散性和 CO₂ 在催化剂表面的吸附能力, 有利于改善催化剂的抗积碳性能, 催化剂积碳速率随着镍含量增大而加快。NiO/MgO 催化剂中 NiO 和 MgO 有相同的微观结构, 二者形成固溶体能够阻止 Ni 粒子在高温条件下发生烧结长大, NiO 高温条件下被还原成镍粒子分散于载体表

收稿日期: 2016-06-12; 修回日期: 2016-12-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(21506103); 四川省科技厅重大科技支撑计划项目(2015GZ0170); 四川省教育厅成果转化重大培育项目(15CZ0026); 内江师范学院校级项目(15ZL07)

作者简介: 郑小刚(1986-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为催化反应工程和分离过程, zhengxg123456@163.com; 付孝锦(1976-), 男, 博士, 讲师, 研究方向为化工过程开发, 通讯联系人, fu-xj2007@163.com。

面形成反应活性位, Ni-MgO 相互作用力能够有效改善催化剂的抗积碳性^[6]。

载体的理化性质直接关系到 Ni 基催化剂的抗积碳性能, 提高金属-载体的相互作用力和载体表面的 CO₂ 吸附能力是改善 Ni 基催化剂的抗积碳性能的重要途径。Lewis 碱度影响载体的 CO₂ 吸附能力, CO₂ 在载体表面分解成 CO 和中间激发态 O, 激发态 O 与来自 CH₄ 分解的 C 结合生成 CO^[7-8]。载体中加入碱土金属氧化物能够提高 Lewis 碱度, 这样不仅有利于改善 CO₂ 在催化剂表面的吸附能力, 还有利于催化剂在高温还原过程中形成更小粒径的金属粒子分散于催化剂表面, 能够为 CH₄ 提供更多反应活性位, 这种高度分散的 Ni 粒子能够提高 CH₄ 的吸附分解能力。

CaO 能够改善载体 γ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃、ZrO₂ 对 CO₂ 的吸附能力和提高载体的抗积碳性, 但对载体 SiO₂ 改善效果不明显^[8-9]。Ni 基催化剂失活的主要原因是碳沉积、金属烧结和相转变, 最具催化活性是尖晶石结构 NiAl₂O₄。表面积碳主要以 Ni₃C 和碳纤维形式存在, 碳沉积速率和去除速率依赖于反应运行时间和催化剂表面组成。Liu 等^[9]制备的介孔纳米结构 20% Ni/20% CaO-ZrO₂ 运行 50 h 后其催化活性不变, 而 20% Ni/ZrO₂ 运行 50 h 后催化活性失活 15%。这是由于 CH₄/CO₂ 重整反应是吸热反应, 镍粒子随着反应运行出现烧结及表面积碳。

ZrO₂ 是一种性能较好的 Ni 基催化剂载体, CO₂ 在 ZrO₂-Ni 界面附近形成大量激发态 O, Ni 粒子表面的积碳与激发态 O 反应生成 CO。利用 CeO₂ 能够提供电子和氧空位的性质来改善催化剂 Ni/ZrO₂, 这主要是来自 CH₄ 分解的 H₂ 将 CeO₂ 还原成 Ce₂O₃, 并形成能够释放电子的氧空位。电子从 CeO₂ 通过 Ni-CeO₂ 界面传递到 Ni⁰ 中心, 从而增加 Ni 原子 d 电子密度和有效提高 CH₄ 转化率。除此之外, CeO₂-ZrO₂ 界面的 CH₄ 强吸附能力和晶格 O_x 高储存能力能够有效抑制积碳^[10-12]。Thitinat 等^[12]发现 Ni/Ce-ZrO₂、Ni/ZrO₂ 和 R67-7H(丹麦托普索公司制造)3 种催化剂协同作用时显著降低反应器壁和催化剂表面的积碳。Chen 等^[13]发现 Ni²⁺ 进入到 Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 晶格中能够形成更好的分散性和强的 Ni-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ 相互作用力, 在 0.1 MPa、1 123 K、CH₄/CO₂ 摩尔比 1 和空速 1.2 × 10⁴ h⁻¹ 条件下, CH₄ 和 CO₂ 转化率分别是 92% 和 94%。Rezaei 等^[14]认为催化剂的结构和组成是导致催化

剂积碳和镍粒子烧结的主要原因, 催化剂中含 Ce 时主要有无定型碳(300℃)和碳纳米管(600℃)形成, ZrO₂ 低于 1 170℃ 是单斜晶相, 1 170 ~ 2 370℃ 是正方形相, 高于 2 370℃ 是立方晶相, 其中正方形相的碱性性质对某些反应具有活性。

La₂O₃ 也广泛应用于催化剂载体及其改性载体^[15]。先导物 LaNiO₃ 在高温焙烧过程中形成 La₂O₃, 其碱度提高催化剂的 CO₂ 吸附能力和分解能力, CO₂ 与 La₂O₃ 形成的中间活性物质 La₂O₂CO₃ 与积碳反应生成 CO。CH₄ 分解形成 Ni-H 达到平衡, CH_x 与 La₂O₂CO₃ 的反应步骤是整个反应的关键步骤。Ni 粒径随着 La₂O₃ 含量增加而减少, Ni 粒子分散性随着 La₂O₃ 含量增加而增大。

2 助剂改性

掺杂金属元素与 Ni 粒子合金化形成双金属活性位, 高密度的金属活性位更有利于 CH₄ 分解反应, 从而提高 Ni 基催化剂的抗积碳性, 催化活性随着掺杂金属含量的增加先升高后降低。Crnivec 等^[16]利用 Co 改性催化剂 Ni/CeO₂-ZrO₂ 后有效抑制催化剂的表面积碳, 在 550 ~ 650℃ 有利于 CeO₂-ZrO₂ 形成相互强作用力, Zr⁴⁺ 进入到立方体萤石 Ce 晶格。Zhang 等^[17]发现催化剂 Co-Ni/MgO-Al₂O₃ 出现尖晶石结构 Ni_xMg_{1-x}Al₂O₄ 和 Co_xMg_{1-x}Al₂O₄, 这有利于提高催化剂的抗积碳性能。

Pd^[18] 和 Rh^[19] 改性 Ni 基催化剂同样能够提高抗积碳性, Ni 和 Rh 的随机分散程度影响 Ni-Rh 合金在载体表面的分散性, Ni 与 Rh 在合金化过程中不可避免地发生 Ni 粒子与 Rh 相互靠近和直接接触渗入。Chen 等^[19]发现贵金属元素 (M = Pt、Pd、Ru 或 Rh) 改性 Ni_{0.03}Mg_{0.97}O 固溶体能够提高催化稳定性, 贵金属元素-Ni 合金的协同作用提高 Ni 还原能力, 其催化活性随着贵金属的含量增加先提高后降低, 最佳用量 M/(Ni + Mg) ≈ 0.02%。金属 Mo 虽然不能改善催化剂 Ni/ α -Al₂O₃ 的催化活性和产物选择性, 但能够提高其抗积碳性和抗硫性。元素 Nd、La、Ce 和 Pr 等提高催化剂 Ni/ γ -Al₂O₃ 对 CH_x (x = 0、1、2、3) 自由基的选择性和抗积碳性, 抗积碳性顺序是 Ni-Nd/ γ -Al₂O₃ > Ni-Pr/ γ -Al₂O₃ > Ni-Ce/ γ -Al₂O₃ > Ni-La/ γ -Al₂O₃ > Ni/ γ -Al₂O₃, 催化剂的积碳率随着 Ni 含量的增加而增大^[20]。活性炭 FY5 协同催化剂 Ni/Al₂O₃ 会抑制催化剂的表面积碳, 无活性的尖晶石结构 NiAlO₄ 被高温还原成小粒径的

Ni 粒子均匀分散在催化剂表面, CH₄ 在 Ni 粒子和活性炭 FY5 表面断键裂解生成 CH_x 和 H₂, CO₂ 与活性炭 FY5 表面积碳和 Al₂O₃ 表面积碳发生反应生成 CO^[21]。

3 制备方法

金属氧化物改变载体性质和金属元素形成双金属位催化剂是改善催化剂抗积碳性能和提高催化活性的重要途径。研究发现, 镍粒子的粒径大小和载体的微观结构也是影响催化剂抗积碳性能和催化活性的重要因素, 通过改进现有的催化剂制备方法和开发新的催化剂制备方法能够获得小粒径镍粒子和特殊微观结构的载体。

表面活性剂辅助共沉淀法制备的催化剂 Ni/CeO₂-ZrO₂^[12-13] 比传统共沉淀法和浸渍法制备的催化剂活性高, 该法得到粒径小于 10 nm Ni 粒子和增强 Ni-载体间作用力, Ni 粒子在表面活性剂的辅助作用下均匀分散于载体表面。Xu 等^[22] 利用 P123 (PEO₂₀-PPO₇₀-PEO₂₀) 辅助制备出介孔纳米结构的 CeO₂-ZrO₂ 载体, Ni 粒子高度分散于介孔纳米结构的 CeO₂-ZrO₂ 载体和介孔晶格能够抑制纳米粒子 Ni 在还原和再生过程中高温烧结。Meshkani 等^[23] 发现聚乙烯醇辅助沉淀法制备的 15% Ni/MgO 催化剂在反应过程中出现少量碳纤维, 5% ~ 10% Ni/MgO 在反应过程中未出现积碳。

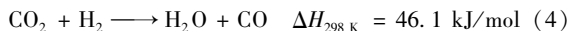
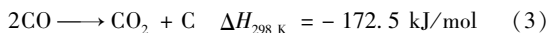
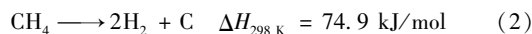
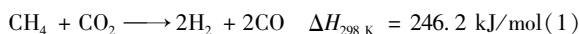
溶胶凝胶法能够提高 Ni 粒子在载体表面的分散性和控制 Ni 粒子粒径。Kim 等^[24] 发现 NiO-Al₂O₃ 气凝胶中 Ni-O-Al 键被还原后形成均匀分散于催化剂表面的纳米 Ni 粒子和 Ni-Al₂O₃ 强作用力。反应运行 24 h 后, 气凝胶中 Ni 粒径由 2.88 nm 长至 3.93 nm, 而传统法制备的 NiO/Al₂O₃ 中 Ni 粒径由 8.32 nm 长至 20.2 nm。La₂NiO₄/ZSM-5 催化剂的稳定性和抗积碳性取决于 La 种类, 催化活性高于 Ni/ZSM-5 和 La₂NiO₄/γ-Al₂O₃^[25]。这主要是尖晶石结构的 La₂NiO₄ 均匀分布在催化剂表面和 ZSM-5 孔通道中, La³⁺ 进入到 ZSM-5 中能够提高催化剂稳定性和催化活性, 从 La₂NiO₄ 产生的 La₂O₃ 与 CO₂ 形成 La₂O₂CO₃, 极大地提高了 CO₂ 在催化剂表面的吸附能力。

喷雾热解法、水热合成法、燃烧法、喷雾热解-燃烧法等方法中喷雾热解法和水热合成法制备的催化剂活性最好, 能制备出尖晶石结构 La₂NiO₄。Li 等^[25] 发现 La₂NiO₄ 催化体系运行 16 h 后, CH₄ 和 CO₂ 转化率分别从 70% 和 80% 降至 0 和 50%, 而

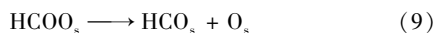
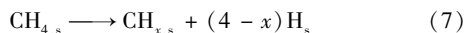
10% NiO/CeO₂-La₂O₃ 体系中 CH₄ 和 CO₂ 转化率分别从 48% 和 76% 降至 20% 和 21%。Sivaiah 等^[26] 发现水热合成法制备的 Ni 基层状硅酸盐催化剂在还原过程中形成金属 Ni 负载于未还原的层状硅酸盐表面和 Si 表面, 其抗积碳性好。Shishido 等^[27] 利用固相结晶法 Ni/Mg-Al 催化剂, 发现 Ni²⁺ 能够很好地取代部分 Mg²⁺ 位置, Ni 粒子从结构稳定的 Ni-Mg-O 立方结构晶胞迁移至表面的速率减慢, 大部分 Ni 粒子存在于晶胞里面, 少数 Ni 粒子暴露于催化剂表面, 这有利于形成高分散的金属 Ni 粒子。

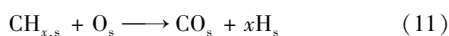
4 催化机制

CH₄/CO₂ 催化重整的热力学[式(1)]更倾向于形成积碳, 催化剂的积碳主要来自于 CH₄ 分解反应[式(2)]和 CO 歧化反应[式(3)], 积碳主要是单原子碳、碳纤维、包埋碳和无定形碳等^[27-28]。催化剂表面的积碳速率取决于 CH₄ 分解反应速率和 CO₂ 去除积碳速率的相对平衡问题。CO₂ 除碳速率高于 CH₄ 分解反应速率时, 催化剂的积碳能够被有效除去。常用的抑制积碳方法有^[27-28]: ①提高催化剂表面的 CO₂ 吸附能; ②提高 Ni 粒子在载体表面的分散性; ③控制 Ni 粒子的粒径和载体表面 Ni 粒子数量; ④提高反应物在催化剂表面的反应速率; ⑤降低 CH₄ 的活化速率和分解速率。



大家认可的 CH₄/CO₂ 重整催化机理^[28-29]: CH₄ 在 Ni 粒子活性位分解后形成 CH_x 和 H₂, CO₂ 吸附于载体表面并分解成 CO 和中间激发态 O, 激发态 O 与 CH_x 反应生成 CO 和 H₂, 具体反应历程见式(5)~(13) (其中 g 代表气相, s 代表催化剂表面)。Cui 等^[30] 研究证实, CH₄/CO₂ 催化重整在温度区域 550 ~ 575℃ 和 650 ~ 750℃ 的反应速率恒定, 而在 575 ~ 650℃ 的反应速率出现波动。温度高于 650℃ 时 CH₄ 分解的 H 以 Ni-H 形式存在, CH_x 与 CO₂ 反应速率比 CH₄ 分解速率慢。而 CH_x 在温度高于 575℃ 时与 CO₂ 分解的激发态 O 反应生成 CO。





5 结语

如何提高 Ni 基催化剂的抗积碳性能、催化活性和使用寿命等方面需要大量的深入研究工作, Ni 基催化剂的催化机理研究同样需要科研人员的不懈努力。随着 Ni 基催化剂的深入研究, 科研人员必将在 Ni 基催化剂的制备技术和理论模拟计算方面获得重大突破, 这将为 CH₄/CO₂ 催化重整的工业化应用打下坚实的基础。

参考文献

- [1] Edwards J H. Potential sources of CO₂ and the options for its large-scale utilisation now and in the future[J]. *Catalysis Today*, 1995, 23:59-66.
- [2] Hu Y H, Ruckenstein E. Catalytic conversion of methane to synthesis gas by partial oxidation and CO₂ reforming[J]. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 2004, 48:297-345.
- [3] Kenji A, Li X H, Kaoru F, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over ceria-supported metal catalysts[J]. *Catalysis Today*, 2003, 84:27-31.
- [4] Beatriz F, Ana A, José Ángel M, *et al.* Synergetic effect of a mixture of activated carbon + Ni/Al₂O₃ used as catalysts for the CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 390:78-83.
- [5] Alfatesh A S A, Ibrahim A A, Fakeeha A H, *et al.* Oxidative CO₂ reforming of CH₄ over Ni/α-Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17:479-483.
- [6] Eli R, Hu Y H. The effect of precursor and preparation conditions of MgO on the CO₂ reforming of CH₄ over NiO/MgO catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 154:185-205.
- [7] Heeyeon K, Nam J J, Seong O H, *et al.* Synthesis of a catalytic support from natural cellulose fibers, and its performance in a CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 113/114:116-125.
- [8] Sutthiumporn K, Kawi S. Promotional effect of alkaline earth over Ni-La₂O₃ catalyst for CO₂ reforming of CH₄: Role of surface oxygen species on H₂ production and carbon suppression[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36:14435-14446.
- [9] Liu S, Guan L, Li J, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over stabilized mesoporous Ni-CaO-ZrO₂ composites [J]. *Fuel*, 2008, 87:2477-2481.
- [10] Therdthianwong S, Siangchina C, Therdthianwong A, *et al.* Improvement of coke resistance of Ni/Al₂O₃ catalyst in CH₄/CO₂ reforming by ZrO₂ addition[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89:160-168.
- [11] Ye Q, Xu B Q. Redox property of Ce_{1-x}Zr_xO₂ and its effect on CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2006, 27(2):854-858.
- [12] Thitinat S, Atallah K, Bappy S, *et al.* Influence of the catalyst preparation method, surfactant amount, and steam on CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂ catalysts[J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25(3):864-877.
- [13] Chen J, Wu Q, Zhang J, *et al.* Effect of preparation methods on structure and performance of Ni/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ catalysts for CH₄-CO₂ reforming[J]. *Fuel*, 2008, 87:2901-2907.
- [14] Rezaei M, Alavi S M, Saheb elfar S, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over nanocrystalline zirconia-supported nickel catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, 77:346-354.
- [15] Kim H, Lee S J, Song K S, *et al.* Performance of Ni catalyst supported on La-hexaaluminate in CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2007, 24(3):477-480.
- [16] Crnivec I G O, Djinić P, Erjavec B, *et al.* Effect of synthesis parameters on morphology and activity of bimetallic catalysts in CO₂-CH₄ reforming[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 207/208:299-307.
- [17] Zhang J, Wang H, Dalai A K, *et al.* Effects of metal content on activity and stability of Ni-Co bimetallic catalysts for CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2008, 339:121-129.
- [18] Li K, Zhou Z, Wang Y, *et al.* A theoretical study of CH₄ dissociation on NiPd(111) surface[J]. *Surface Science*, 2013, 612:63-68.
- [19] Chen Y, Yamazaki O, Tomishige K, *et al.* Noble metal promoted Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ [J]. *Catalysis Letters*, 1996, 39:91-95.
- [20] Zhang G, Dong Y, Feng M, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ in coke oven gas to syngas over coal char catalyst [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2010, 156:519-523.
- [21] Fidalgo B, Arenillas A, Menéndez J, *et al.* Synergetic effect of a mixture of activated carbon + Ni/Al₂O₃ used as catalysts for the CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2010, 390:78-83.
- [22] Xu L, Song H, Chou L, *et al.* Mesoporous nanocrystalline ceria-zirconia solid solutions supported nickel based catalysts for CO₂ reforming of CH₄ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37:18001-18020.
- [23] Meshkani F, Rezaei M. Ni catalysts supported on nanocrystalline magnesium oxide for syngas production by CO₂ reforming of CH₄ [J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2011, 20:198-203.
- [24] Kim J, Suh D J, Park T, *et al.* Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2000, 197:191-200.
- [25] Li L, Liu B S, Leung J W H, *et al.* CH₄/CO₂ reforming over La₂NiO₄ and 10% NiO/CeO₂-La₂O₃ catalysts under the condition of supersonic jet expansion via cavity ring-down spectroscopic analysis[J]. *Catalysis Today*, 2008, 131:533-540.
- [26] Sivaiah M V, Petit S, Barrault J, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over Ni-containing phyllosilicates as catalyst precursors [J]. *Catalysis Today*, 2010, 157:397-403.
- [27] Shishido T, Sukenobu M, Morioka H, *et al.* CO₂ reforming of CH₄ over Ni/Mg-Al oxide catalysts prepared by solid phase crystallization method from Mg-Al hydroxalite-like precursors[J]. *Catalysis Letters*, 2001, 73(1):21-26.
- [28] Baudouin D, Rodemerck U, Krumeich F, *et al.* Particle size effect in the low temperature reforming of methane by carbon dioxide on silica-supported Ni nanoparticles[J]. *Journal of Catalysis*, 2013, 297:27-34.
- [29] Alfatesh A S A, Ibrahim A A, Fakeeha A H, *et al.* Oxidative CO₂ reforming of CH₄ over Ni/α-Al₂O₃ catalyst[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17:479-483.
- [30] Cui Y, Zhang H, Xu H, *et al.* Kinetic study of the catalytic reforming of CH₄ with CO₂ to syngas over Ni/α-Al₂O₃ catalyst: The effect of temperature on the reforming mechanism[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 318:79-88. ■