

MgO 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响

杨霞^{1,2}, 郑文涛², 汪国高¹, 孙守理¹, 孙琦¹

(1. 北京低碳清洁能源研究所, 北京 102209; 2. 清华大学化学系, 北京 100084)

摘要:采用浸渍法制备了添加 MgO 助剂的 Ni/Al₂O₃ 催化剂,并用固定床微反装置考察了催化剂在 CO 甲烷化反应中的催化性能。利用 N₂ 物理吸附、X 射线衍射、H₂ 程序升温还原、H₂ 脉冲化学吸附和热重等手段对催化剂的结构进行了表征。通过分析样品的还原特性发现,活性组分 Ni 与 Al₂O₃ 间的强相互作用会导致催化剂上 Ni 物种较难还原。MgO 的引入可以明显削弱 Ni 与载体间的强相互作用,提高催化剂的还原度,增加催化剂活性位的数目,同时 MgO 的存在还能促进 Ni 颗粒的分散,提高催化剂的抗积碳性能,进而提高催化剂的甲烷化活性。

关键词:甲烷化;镍;氧化镁;抗积碳

中图分类号:O643;TQ426

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0090-05

Effect of MgO on catalytic performance of Ni/Al₂O₃ catalyst for CO methanation

YANG Xia^{1,2}, ZHENG Wen-tao², WANG Guo-gao¹, SUN Shou-li¹, SUN Qi¹

(1. National Institute of Clean and Low Carbon Energy, Beijing 102209, China;

2. Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: The Ni/Al₂O₃ catalyst promoted with MgO is prepared by wet impregnation method, and their catalytic activities for CO methanation are evaluated in a fix-bed reactor. Structures of the catalysts are investigated via N₂ physisorption, XRD, TPR, H₂ chemisorption and TG techniques. The results show that the strong interaction between Ni species and Al₂O₃ results in low reducibility of Ni/Al₂O₃ catalysts. The presence of MgO reduces the interaction between nickel and Al₂O₃ support, resulting in higher Ni reducibility and consequently more Ni⁰ active sites. The dispersion of nickel is also enhanced by the introduction of MgO, which is responsible for a better catalytic activity and resistance to carbon deposition.

Key words: methanation; nickel; magnesia; coke resistance

煤制天然气的关键技术是甲烷化工艺,目前煤气化所制得粗煤气中 H₂/CO 摩尔比通常处在 0.3 ~ 1.8^[1],为满足甲烷化反应的需要,原料气进入甲烷化装置前需预先进行水煤气变换来提高 H₂/CO 摩尔比。为了进一步简化工艺和节约成本,发展无需水煤气变换工艺,直接以低 H₂/CO 摩尔比原料气进行甲烷化工艺极具发展前途。催化剂是整个甲烷化技术的核心,目前研究最为广泛的甲烷化催化剂为负载型 Ni 基催化剂。Ni 基催化剂具有活性高、选择性好、价格便宜等优点,但易产生积碳和发生硫中毒,如何提高 Ni 基催化剂的稳定性与抗积碳性能是其工业应用的技术关键。催化剂表面积碳的形成大多为结构敏感反应^[2],催化剂中活性金属的尺寸会显著影响积碳的产生,通常减小催化剂中活性金属的颗粒尺寸,提高活性组分的分散度,可有效抑制积碳的生成^[3-4]。通过添加助剂来改善活性组分与载

体间相互作用是提高活性金属颗粒分散度的常用方法。目前,常用作甲烷化催化剂助剂的有碱土金属^[5-6]、过渡金属^[7-8]、稀土金属^[9-10]等。MgO 是一种常用的结构型助剂,研究表明, MgO 和 NiO 都具有 NaCl 型立方晶格,他们的离子半径和晶格常数接近,因此在所有组成范围内均可形成 NiO-MgO 固溶体^[11-13],这种固溶体能够抑制 Ni 晶粒的聚集,提高 Ni 物种的分散度^[14]。另一方面, MgO 和 Al₂O₃ 经高温焙烧后易形成 MgAl₂O₄ 尖晶石, MgAl₂O₄ 作为催化剂载体具有较高的热稳定性,研究表明 Ni/Al₂O₃ 中添加 MgO 后形成的镁铝尖晶石可阻止 NiO 与 Al₂O₃ 结合生成难以被还原的 NiAl₂O₄^[15],从而改善 Ni/Al₂O₃ 催化剂的反应性能。笔者主要考察 MgO 的添加对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的物化性质及其 CO 甲烷化反应性能的影响,并利用 N₂ 物理吸附、XRD、H₂-TPR、H₂ 脉冲化学吸附和 TG 等方法研究催化剂

的构性关系。

1 实验部分

1.1 催化剂的制备

称取一定量的 Mg(NO₃)₂·6H₂O 溶解于适量的去离子水中,加入 γ-Al₂O₃ 载体后,室温下剧烈搅拌 4 h,用旋转蒸发器于 60℃ 将水蒸干,再于 110℃ 干燥 12 h,然后在马弗炉中于 550℃ 焙烧 5 h,即制得复合载体 MgO-Al₂O₃。将上述复合载体浸渍于 Ni(NO₃)₂·6H₂O 的水溶液中,4 h 后移至旋转蒸发器中蒸干,然后在 110℃ 下干燥 12 h,550℃ 下焙烧 5 h,即制得负载型镍基催化剂 Ni/MgO-Al₂O₃ (简称为 Ni/Mg-Al)。Ni/Al₂O₃ (简称为 Ni/Al) 催化剂也通过浸渍法制备而得,方法同上。所得的样品经研磨、筛分,取粒径为 40~60 目的颗粒备用。

1.2 催化剂的活性评价

在内衬石英管($d=8$ mm)的固定床微型反应器上进行催化剂活性评价。催化剂的填装量为 500 mg。反应评价前,氧化态催化剂在 10% H₂/Ar 气氛下于 800℃ 还原预处理 2 h。反应原料为体积比 1:1 的 H₂/CO 混合气,空速(GHSV)为 24 000 mL/(g·h)。反应后尾气通过 5A 分子筛与变色硅胶除水,然后进入安捷伦 7890A 型气相色谱仪(TCD 检测器, TDX-01 色谱柱,柱长 1 m)进行在线检测。

1.3 催化剂的表征

催化剂织构性质的测定采用氮气物理吸附法在 Micromeritics ASAP 2010C 型吸附仪上进行。吸附

测定之前,样品于 200℃ 下真空脱气处理 2 h。催化剂中 Ni 和助剂的有效含量通过 SPECTRO 公司生产的 SPECTRO ARCOS SOP 型等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测定。催化剂晶相结构的测试在 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪上进行,采用 Cu K α 射线($\lambda=0.154\ 18\ \text{nm}$),管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描范围为 $2\theta=20^\circ\sim 80^\circ$,步长为 0.02° 。程序升温还原(H₂-TPR)测试在 Micromeritics AutoChem II 2920 型化学吸附仪上进行,准确称量 200 mg 样品置于石英管反应器中,先在 Ar 气(20 mL/min)中 200℃ 下预处理 30 min,然后降至室温,切换为还原气(体积分数为 5% H₂/Ar, 40 mL/min),以 10℃/min 升温至 950℃ 进行程序升温还原,尾气经冷阱(-85℃)脱水后用 TCD 检测 H₂ 体积分数的变化。H₂ 的实际消耗通过还原一系列已知质量的 CuO 粉末来标定。催化剂中 Ni 的分散度采用 H₂ 脉冲化学吸附法测定,称取 300 mg 样品,先在 Ar 气氛由室温升至 120℃,预处理 30 min 后降至室温,切换为还原气(体积分数为 5% H₂/Ar, 40 mL/min),在设定温度下还原 30 min 后切换为 Ar,于相同温度下吹扫 20 min,然后降至 30℃ 并保持恒温,进行 H₂ 脉冲吸附测定,TCD 检测 H₂ 信号,直至 H₂ 信号不再发生变化。热重分析在 Mettler-Toledo TGA/SDTA 851° 热分析仪上进行,样品装填量为 20~30 mg,采用空气气氛(50 mL/min),以 10℃/min 的升温速率将样品从室温升到 800℃。

(上接第 89 页)

因此,竹纤维组分分离较优工艺条件为:液固比为 10 mL/g,反应时间为 4 h,有机溶剂体积分数为 80%,硫酸体积分数为 5%。在此条件下,纤维素保留率为 90.70%,半纤维素去除率为 92.38%,木质素去除率为 56.26%。

3 结论

(1)以液固比、反应时间、有机溶剂体积分数、硫酸体积分数为试验因素对竹纤维组分分离的工艺条件进行了研究,得到较优工艺条件为:液固比为 10 mL/g,反应时间为 4 h,有机溶剂体积分数为 80%,硫酸体积分数为 5%。在此条件下,纤维素保留率为 90.70%,半纤维素水解率为 92.38%,木质素去除率为 56.26%。

(2)此体系仅通过一个过程的反应就可以达到

半纤维素水解、纤维素分离和木质素提取的目的,提高了竹生物质资源的综合利用率。反应体系稳定性高,反应温和,不需要高温高压,对设备要求低。此外,有机溶剂可回收再利用,有效降低成本。

参考文献

- [1] 艾汉·丹米尔巴斯. 生物燃料[M]. 北京:石油工业出版社,2011: 15-32.
- [2] 窦营,余学军,岩松文代. 中国竹子资源的开发利用现状与发展对策[J]. 中国农业资源与区划,2011,32(5):65-70.
- [3] 于文吉,江泽慧,叶克林. 竹材特性研究及其进展[J]. 世界林业研究,2002,15(2):50-55.
- [4] GB/T 20806—2006. 饲料中中性洗涤纤维(NDF)的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [5] NY/T 1459—2007. 饲料中酸性洗涤纤维的测定[S]. 北京:农业出版社,2008.
- [6] GB/T 20805—2006. 饲料中酸性洗涤木质素(ADL)的测定[S]. 北京:中国标准出版社,2007. ■

2 结果与讨论

2.1 催化剂的织构性质

各催化剂的织构性质和组成如表 1 所示。由表 1 可以看出,与未经改性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂相比,载体中添加 MgO 后,催化剂的比表面和孔容有所下降。这是由于 MgO 沉积在 Al₂O₃ 表面,堵塞了部分孔道,导致其比表面积和孔容减小。

表 1 催化剂的织构性质及组成

样品	比表面积/ (m ² ·g ⁻¹)	孔容/ (cm ³ ·g ⁻¹)	孔径/ nm	w(Ni)/ %	w(Mg)/ %
Ni/Al	153.6	0.36	6.6	16.4	—
Ni/Mg-Al	136.7	0.31	6.5	16.1	5.85

2.2 物相分析

各催化剂的 XRD 谱图如图 1 所示。由图 1 可以看出,Ni/Al 和 Ni/Mg-Al 催化剂在 37°、46°、67° 附近存在较强的特征衍射峰,主要归属于 γ -Al₂O₃ (JCPDS 10-0425) 和 NiAl₂O₄ (JCPDS 10-0339)。镍铝尖晶石 NiAl₂O₄ 的衍射峰与 γ -Al₂O₃ 相似,NiAl₂O₄ 的最强衍射峰出现在 37° 附近,而 Al₂O₃ 的最强衍射峰出现在 67° 附近^[16]。与 Ni/Al 催化剂相比,Ni/Mg-Al 催化剂在 37° 附近的衍射峰强度变低,且峰形宽化,这与 MgO 和 Al₂O₃ 经高温焙烧形成 MgAl₂O₄ 尖晶石有关^[14],MgAl₂O₄ 的特征衍射峰与 NiAl₂O₄ 极为接近,且最强衍射峰也出现在 37° 附近,由于衍射峰的相互重叠,很难明确区分 NiAl₂O₄ 与 MgAl₂O₄ 的晶相。各催化剂在 43.2° 和 62.9° 附近均能检测到清晰的 NiO 特征衍射峰(JCPDS 44-1159),说明部分 NiO 以聚集态的晶相形式存在。基于 XRD 结果,利用 Scherrer 公式在 $2\theta = 43.2^\circ$ 处的 NiO 衍射峰计算出 Ni/Al 和 Ni/Mg-Al 中 NiO 的晶粒尺寸分别为 7.5 nm 和 4.3 nm,表明添加 MgO 能显著提高 Ni 的分散度。

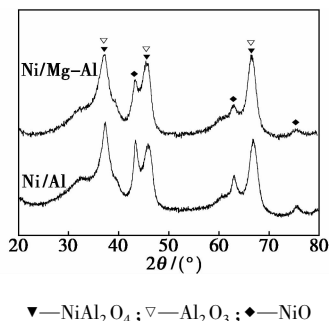


图 1 催化剂的 XRD 谱图

2.3 H₂-TPR 分析

Ni/Al 和 Ni/Mg-Al 催化剂的 H₂-TPR 图如图 2 所示。由图 2 可以看到,各催化剂的 H₂-TPR 谱图均由 3 个还原峰重叠而成。依据文献[6,17]中的报道,峰中心位于低温区(485~535℃)的还原峰归属于 α 型 NiO,这种粒子与载体间的相互作用相对较弱,还原后主要生成中等大小的 Ni 晶粒。位于 614~657℃ 范围内的还原峰归属于 β 型 NiO,这种粒子与载体间存在强相互作用,还原后主要生成小颗粒的 Ni 粒子。位于高温区(752~771℃)的还原峰归属于具有镍铝尖晶石结构的 γ 型,这种尖晶石结构具有很高的热稳定性,但难以被还原,经高温还原后生成较细的 Ni 晶粒。

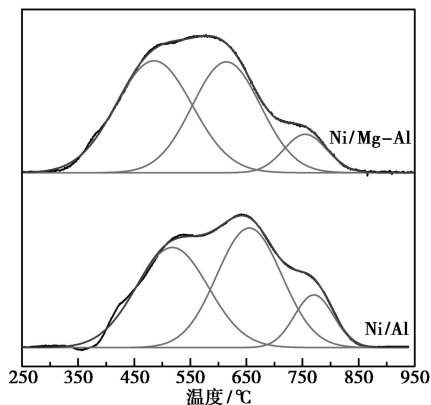


图 2 催化剂的 H₂-TPR 图

通过高斯方程进行分峰拟合,各峰面积定量计算结果如表 2 所示。从图 2 和表 2 可以看出,Ni/Al 催化剂中以 α 型和 β 型的 NiO 为主,同时还存在少量的 NiAl₂O₄ 尖晶石物相(γ 型),其中 α 型和 β 型所占比例接近。通过对催化剂的还原耗氢量进行定量计算发现,Ni/Al 催化剂中可还原的 Ni 仅占 59%,这说明 Ni 与载体间存在较强的相互作用,导致部分体相 Ni 物种不能被还原成 Ni⁰。Ni/Mg-Al 催化剂上同样存在 3 种类型的 Ni 物种,与 Ni/Al 催化剂相比,各还原峰均向低温方向偏移。其中 α 型对应的还原峰面积有所增加, β 型和 γ 型所占比例均降低,这说明 MgO 的添加使活性物种与载体间相互作用减弱,使活性组分更加容易被还原。定量计算结果显示 Ni/Mg-Al 催化剂的可还原度提高至 75%,这表明 MgO 的引入提高了 Ni 物种的还原能力,有利于增加催化剂表面的活性位数目。这是由于 MgO 与 Al₂O₃ 间发生强相互作用形成 MgAl₂O₄ 尖晶石,对 Ni 物种产生了空间隔离作用,通过阻碍 Ni 进入 Al₂O₃ 晶格中,减弱了 Ni 与载体间的相互作用。

用,抑制了体相镍铝尖晶石的生成^[14]。

表2 催化剂的 H₂-TPR 数据

样品	还原温度/°C			所占比例/%			H ₂ 消耗量/ (mmol·g ⁻¹)	还原 度/%
	α	β	γ	α	β	γ		
Ni/Al	518	655	770	42.3	45.6	12.1	1.66	59.0
Ni/Mg-Al	485	614	755	48.0	42.7	9.3	2.08	74.9

2.4 H₂ 脉冲吸附

各催化剂的 H₂ 脉冲测试结果如表 3 所示(Ni 的分散度计算参考文献[18])。由表 3 可以看到, Ni/Al 催化剂中添加 MgO 后,金属 Ni 的分散度由 11.8% 增加至 20.5%,通过经验公式得到 Ni 粒子的尺寸由 8.2 nm 降低至 4.7 nm。这说明加入 Mg 助剂不仅可以提高还原度,而且可以阻止 Ni 颗粒的长大,提高 Ni 的分散度,这与 XRD 结果一致。

表3 H₂ 脉冲分析结果

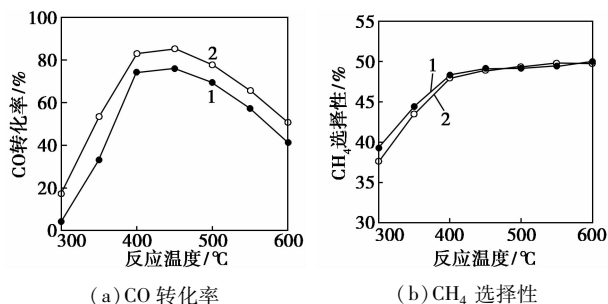
样品	H ₂ 吸附量/(mmol·g ⁻¹)	分散度/%	Ni 直径 ^① /nm
Ni/Al	0.10	11.8	8.2
Ni/Mg-Al	0.21	20.5	4.7

注:①Ni 颗粒大小=97.1%(分散度)。

2.5 催化剂的性能评价

2.5.1 反应温度的影响

催化剂在 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1, 0.1 \text{ MPa}$, 空速 $\text{GHSV}(\text{CO} + \text{H}_2) = 24\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$, $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度范围的甲烷化反应活性评价结果如图 3 所示。由图 3(a) 可以看出, CO 转化率随温度变化呈火山型曲线。由于 CO 甲烷化为强放热反应^[19], 在较低温度段, CO 转化率受动力学控制, 随反应温度的升高而增加, 在 450°C 时达到最大值, 在此温度下 Ni/Al 和 Ni/Mg-Al 催化剂的 CO 转化率分别为 76.1% 和 85.3%; 当进一步升高反应温度, 受热力学平衡控



反应条件: 0.1 MPa , H_2/CO (摩尔比) = 1, $\text{GHSV}(\text{CO} + \text{H}_2) = 24\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$

1—Ni/Al; 2—Ni/Mg-Al

图3 反应温度对催化活性的影响

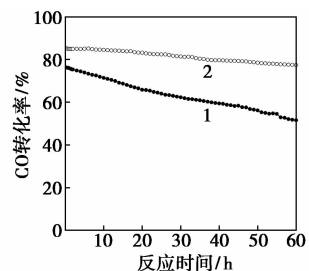
制, CO 转化率随反应温度升高逐渐降低。由图 3 (b) 可以看到, 反应温度为 300°C 时, CH_4 的选择性较低, 气体产物中除 CH_4 和 CO_2 外, 还检测到 C_2H_6 和 C_3H_8 等副产物。随着反应温度升高, CH_4 选择性逐渐增加, 在反应温度高于 400°C 后, CH_4 选择性增加幅度变缓, 在 600°C 时 CH_4 选择性接近 50%。由此可见, 在 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 为 1 时进行催化甲烷化反应需要在适宜的温度范围内进行。在本实验条件下, $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 是较适宜的反应活性温区。

通过比较 Ni/Al 和 Ni/Mg-Al 催化剂在不同温度下的甲烷化活性可以看到, 助剂对催化剂的反应性能有较大影响。添加 MgO 助剂后, 催化剂的 CO 转化率在 $300 \sim 600^\circ\text{C}$ 温度范围内均有不同程度的提高, 特别是高温区表现出较优的活性, 这归因于助剂减弱了活性金属组分与载体间相互作用, 提高了 Ni 物种的可还原度, 增加了活性位数目。同时 MgO 的加入使得催化剂表面形成较小的 Ni 颗粒, Ni 颗粒尺寸越小越有利于提高催化剂的抗积碳和抗烧结能力, 进而影响催化剂在 CO 甲烷化反应中的稳定性。

2.5.2 催化剂的稳定性测试

为了考察助剂对催化剂的稳定性和抗积碳性能的影响, 在 450°C , 0.1 MPa 和 $\text{GHSV}(\text{CO} + \text{H}_2) = 24\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 条件下对各催化剂进行了稳定性测试, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看到, Ni/Al 催化剂的活性下降较为显著, 反应 60 h 后 CO 转化率由初始的 76.2% 降至 51.6%, 下降了 24.6%。Ni/Mg-Al 催化剂的稳定性有较明显的提高, 反应 60 h 后, CO 转化率由初始的 85.2% 降至 77.3%, 仅下降了 7.9%。

稳定性测试表明, 添加 MgO 后的 Ni/Al 催化剂能显著提高其稳定性, 而积碳是影响催化剂稳定性的关键因素之一, 因而对反应后的样品进行程序升温氧化测试考察其积碳性能。反应后催化剂的热重



反应条件: 0.1 MPa , 450°C , $n(\text{H}_2)/n(\text{CO}) = 1$, $\text{GHSV}(\text{CO} + \text{H}_2) = 24\,000 \text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$

1—Ni/Al; 2—Ni/Mg-Al

图4 不同助剂的 Ni 基催化剂稳定性测试

分析结果如图 5 所示。从图 5 可以看出,样品在温度区间 50 ~ 200℃ 和 400 ~ 600℃ 有 2 个明显的失重过程。200℃ 以下的失重主要归属于样品的脱水;样品在 300 ~ 400℃ 间出现的增重峰,归属为催化剂中还原态金属 Ni 粒子在该温度段被氧化;最大的失重峰出现在 400 ~ 600℃ 范围内,该失重主要归属于积碳的氧化消除,对应于石墨化程度较高的非活性碳物种^[17],这种石墨碳物种通常聚集在催化剂表面或孔道内部,较难被移除,是造成催化剂积碳失活的主要碳物种。通过定量计算,反应后 Ni/Al 催化剂上积碳率约为 26.1%, Ni/Mg-Al 催化剂上积碳率约为 9.8%。这说明 Ni/Mg-Al 催化剂具有良好的抗积碳能力, Ni/Al 催化剂表面产生的大量沉积碳可能是导致催化剂快速失活的主要原因。综合 XRD 和 H₂-TPR 的分析结果,可以认为 Ni/Mg-Al 催化剂中添加适量的 MgO 减弱了 Ni 与 Al₂O₃ 的相互作用,促进了活性 Ni 物种的还原与分散,尺寸较小的 Ni 粒子有助于提高催化剂的抗积碳性能,进而提高催化剂的稳定性。

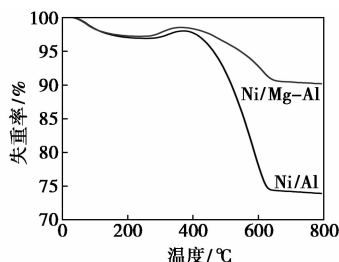


图 5 反应后催化剂的 TG 曲线

3 结论

考察了 MgO 助剂对 Ni/Al₂O₃ 催化剂的微观结构和 CO 甲烷化反应性能的影响。结果表明,在低 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 的甲烷化反应中,经 MgO 改性的 Ni/Al₂O₃ 催化剂能够减弱 Ni 与 Al₂O₃ 的强相互作用,提高 Ni 的可还原度和分散度,增加催化剂的活性位数目,进而提高了催化剂的 CO 甲烷化活性;同时减小 Ni 颗粒尺寸,增强催化剂的抗积碳能力,显著提高了催化剂的稳定性。

致谢: 本工作得到清华大学化学系徐柏庆教授的指导和支
持,谨致谢意。

参考文献

[1] 唐宏青. 现代煤化工新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 45-114.

- [2] Kroll V C H, Swaan H M, Mirodatos C. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst: I. deactivation studies [J]. *J Catal*, 1996, 161 (1): 409-422.
- [3] Tang S B. CO₂ reforming of methane to synthesis gas over sol-gel made Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors [J]. *J Catal*, 2000, 194: 424-430.
- [4] Kim J H, Suh D J, Park T J, *et al.* Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts [J]. *Appl Catal A*, 2000, 197: 191-200.
- [5] Zhang H, Dong Y, Fang W, *et al.* Effects of composite oxide supports on catalytic performance of Ni-based catalysts for CO methanation [J]. *Chin J Catal*, 2013, 34 (2): 330-335.
- [6] Hu D, Gao J, Ping Y, *et al.* Enhanced investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51 (13): 4875-4886.
- [7] 刘文燕, 赵安民, 张海涛, 等. 制备条件对 Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂煤气甲烷化的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40 (1): 86-92.
- [8] 詹吉山, 郭翠梨, 张俊涛, 等. TiO₂ 对 Ni/Al₂O₃ 催化剂 CO 甲烷化性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2012, 40 (5): 589-593.
- [9] 罗来涛, 王敏炜, 李凤仪. La₂O₃ 对 Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 催化剂 CO 和 CO₂ 甲烷化的影响 [J]. *中国稀土学报*, 1999, 17 (2): 120-123.
- [10] 李凤梅, 壬永钊, 张卓, 等. Ce 助剂对 Ni/SiO₂ 催化剂 CO 甲烷化活性的促进作用 [J]. *工业催化*, 2011, 19 (11): 70-74.
- [11] Yoshida T, Tanaka T, Yoshida H, *et al.* Study on the dispersion of nickel ions in the NiO-MgO system by X-ray absorption fine structure [J]. *J Phys Chem*, 1996, 100 (6): 2302-2309.
- [12] Arena F, Frusteri F, Parmaliana A, *et al.* Effect of calcination on the structure of Ni/MgO catalyst: An X-ray diffraction study [J]. *J Chem Soc, Faraday Trans*, 1996, 92 (3): 469-471.
- [13] 王玉和, 刘红梅, 徐柏庆. NiO-MgO 固溶体的形成对 Ni/MgO-AN 催化 CO₂ 重整 CH₄ 反应活性和稳定性的影响 [J]. *催化学报*, 2005, 26 (12): 1117-1121.
- [14] 邱业君, 陈吉祥, 张继炎. MgO 助剂对甲烷部分氧化 Ni/Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响 [J]. *燃料化学学报*, 2006, 34 (4): 450-455.
- [15] 郭青松, 沈岳年, 刘志双. 具有镁铝尖晶石表面覆盖层的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂 [J]. *石油化工*, 1989, 18 (9): 606-609.
- [16] 张玉红, 熊国兴, 盛世善, 等. NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂中 NiO 与 γ -Al₂O₃ 间的相互作用 [J]. *物理化学学报*, 1999, 15 (8): 735-741.
- [17] Iriondo A, Cambra J F, Güemez M B, *et al.* Effect of ZrO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalyst to produce H₂ from glycerol [J]. *Int J of Hydrogen Energy*, 2012, 37: 7084-7093.
- [18] 孔猛, 杨琦, 卢雯, 等. 焙烧温度对 Ni/MgO 催化剂结构及其在甲苯二氧化碳重整反应中催化性能的影响 [J]. *催化学报*, 2012, 33 (9): 1508-1516.
- [19] Gao J, Wang Y, Ping Y, *et al.* A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas [J]. *RSC Adv*, 2012, 2: 2358-2368. ■