

# 低温下花球状 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂上 甲烷水蒸气重整制氢研究

李吉刚, 孙杰\*, 周添

(防化学院新能源及能源安全实验室, 北京 102205)

**摘要:** 利用水热法制备花状 CeO<sub>2</sub>, 采用浸渍热分解法制备 NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂, NiO 纳米颗粒均匀地分布在 CeO<sub>2</sub> 花瓣上, 达到了高度的分散, 增加了甲烷和水脱氢作用的活性位点。通过 XRD、SEM 对催化剂进行表征。甲烷水蒸气重整结果表明, 该催化剂低温下表现了良好的活性, 较高的转化率, 较好的稳定性和理想的抗积碳能力。催化剂稳定性超过 300 h, 550℃ 时甲烷转化率达到 95%。不同水碳比下的催化性能测试结果表明, 1.5 ~ 2.5 的低水碳比为该催化剂的理想范围。因此, 该催化剂在低温甲烷水蒸气重整制氢上表现良好, 是一种很具潜力的催化剂。

**关键词:** 甲烷水蒸气重整; 二氧化铈; 水热法

**中图分类号:** TM911.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2016)04-0097-04

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.04.023

## Low temperature methane steam reforming over flowerlike NiO/CeO<sub>2</sub> catalyst

Li Ji-gang, SUN Jie\*, ZHOU Tian

(Lab of Renewable Energy and Energy Safety, Institute of NBC Defense, Beijing 102205, China)

**Abstract:** Flower like microsphere CeO<sub>2</sub> samples are prepared by the hydrothermal method. The NiO/CeO<sub>2</sub> catalyst is then prepared by impregnation and nano-sized nickel oxide particles are highly dispersed on flower like cerium oxide microspheres to increase the active sites for simultaneous dehydrogenation of methane and water molecules. The structure of catalyst is characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electronic microscope (SEM). The methane steam reforming results show that this special catalyst NiO/CeO<sub>2</sub> has high activity and stability, and improves the resistance of carbon deposition catalyst greatly. The stability of the catalysts can reach more than 300 hours. The conversion of methane under 550℃ is about 95%. The influence of the ratio of steam and carbon on activity and selectivity of catalyst is also carried out. The result indicates that 1.5 - 2.5 of the ratio of steam to carbon is an ideal choice. This special catalyst NiO/CeO<sub>2</sub> is a potential methane steam reforming catalyst.

**Key words:** methane steam reforming; CeO<sub>2</sub>; hydrothermal method

甲烷在自然界中分布广泛, 可直接用作高效、优质、清洁的能量<sup>[1]</sup>, 还是通过转化制造氢气的主要原料。近年来, 环境友好的动力源燃料电池日益受到重视, 而包括熔融碳酸盐燃料电池 (MCFC) 和固体氧化物燃料电池 (SOFC) 在内的高温燃料电池 (HTFC) 具有燃料选择面广, 无需使用贵金属作催化剂, 余热利用价值高, 高质量的废热可供热电联供等优点<sup>[2-3]</sup>。在以富含甲烷的天然气为原料时, 一般经过甲烷水蒸气重整反应 (SRM) 生成氢气和一氧化碳, 为电池提供燃料<sup>[4]</sup>。650℃ 的 MCFC 和 800 ~ 1 000℃ 的 SOFC 都可以用余热实现甲烷水蒸气重整反应, 实现电池内部重整或外部重整。同时对于高温燃料电池, 除要求高的氢气选择性外, 对于 CO<sub>2</sub> 选择性要求越低越好, 而 CO 选择性要求则相反越高越好, 因为 CO 本身可作高温燃料电池的燃料。因此对于甲烷重整后的混合气, 只要求 CO<sub>2</sub> 的

体积分数尽量低, 其他气体都是电池的燃料。同时, 由于甲烷是破坏臭氧层、形成温室效应的主要气体之一, 因此, 甲烷水蒸气重整不但具有巨大的经济价值, 而且在环境保护、合理利用资源等方面也具有重要意义。

在甲烷水蒸气重整工艺中, 工业上常用的镍系催化剂具有较高的催化活性<sup>[5]</sup>。但镍系催化剂易积碳而失活, 反应温度高, 反应条件苛刻, 设备投资大, 能耗很高<sup>[6]</sup>。因此, 寻求低温高活性<sup>[7]</sup>、稳定性好、抗积碳性能强的催化剂, 有效降低能耗, 将是今后甲烷水蒸气重整技术的重点研究方向<sup>[8]</sup>。有效增加 Ni 基催化剂抗积碳性能的方法是对催化剂载体进行适当的选择和修饰。通过对制备工艺的改进, 笔者制备了高比表面积的花状球形 NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂, 研究了他们在温度范围 (500 ~ 600℃) 内对甲烷水蒸气重整反应的催化活性及使用寿命。

收稿日期: 2015-09-09

基金项目: “973” 国家重点基础研究发展计划 (2012CB215402)

作者简介: 李吉刚 (1981-), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为应用化学, jglj310@163.com; 孙杰 (1974-), 女, 博士, 教授, 研究方向为应用化学, 通讯联系人, magnsun@gmail.com。

## 1 实验部分

### 1.1 催化剂的制备

向  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  水溶液中加入一定量有机添加剂,搅拌溶解均匀后滴加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  至 pH 为 10 左右,生成红棕色胶体,继续搅拌 5 h 后加入水热釜中,150℃ 保温 24 h。取出后水洗、醇洗,80℃ 下干燥 24 h,得到浅棕色粉末。600℃ 下煅烧 6 h 后即可得到花状微球  $\text{CeO}_2$  粉体。应用浸渍法,按照  $m(\text{Ni}) : m(\text{CeO}_2) = 1.5 : 10$  的组成称取相应量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ <sup>[6]</sup>,向搅拌中的  $\text{CeO}_2$  和  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合液中滴入  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  生成沉淀,继续搅拌 8 h 后水洗、干燥,450℃ 下煅烧 2 h,得到预制催化剂  $\text{NiO}/\text{CeO}_2$  粉体。

### 1.2 催化剂的表征

XRD 测试在 Rigaku D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪上进行,使用 Cu 靶,40 kV 和 20 mA;SEM 测试在 HITACHI S-4500 型扫描电镜上观察样品的形貌;与扫描电镜联用的能谱仪 XES 型号为 XL30 S-FEG。

### 1.3 甲烷水蒸气重整制氢系统

甲烷水蒸气重整制氢反应装置为常压流化床反应器,如图 1 所示。通过平流泵将去离子水送入蒸发器,汽化后流入混合器与通过质量流量计的甲烷混合,混合气进入可控温度的固定床反应器进行重整,出口产物经过冷凝和干燥后进入 Agilent 7890A 型气相色谱仪进行组分分析。反应器核心为不锈钢管,内径  $\Phi 8$ ,反应温度控制精度为  $\pm 1^\circ\text{C}$ 。将定量的预制催化剂于 2 MPa 下压片后碎成 40~80 目大小颗粒,与相同尺寸的石英砂按一定比例混合后,放入反应管恒温区,开始进行测试。重整后的尾气经过冷凝后,经皂膜流量计测量气体流量;重整得到的气相产物以及液体产物进行气相色谱分析。

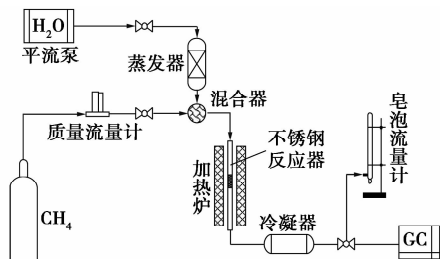


图 1 甲烷水蒸气重整制氢测试装置

### 1.4 相关参数

甲烷转化率(%) :

$$C_M = (1 - n_{\text{CH}_4}^{\text{out}} / n_{\text{CH}_4}^{\text{in}}) \times 100$$

气体选择性(%) :

$$S_{\text{H}_2} = [X_{\text{H}_2} / (X_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2})] \times 100$$

$$S_{\text{CO}} = [X_{\text{CO}} / (X_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2})] \times 100$$

$$S_{\text{CO}_2} = [X_{\text{CO}_2} / (X_{\text{H}_2} + X_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2})] \times 100$$

氢气产率(%) :

$$Y_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2}^{\text{out}} / [(2 \times n_{\text{CH}_4}^{\text{in}})] \times 100\%$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂物相结构与形貌表征

利用 XRD 对催化剂物相结构进行表征。合成  $\text{CeO}_2$  和  $\text{NiO}/\text{CeO}_2$  粉体 XRD 谱图如图 2 所示。从图 2 可以看出,主要为  $\text{NiO}$  和  $\text{CeO}_2$  晶体的衍射峰,粉体的结晶性完整。

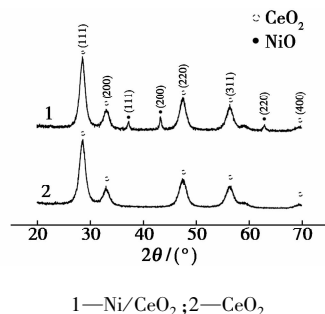


图 2  $\text{Ni}/\text{CeO}_2$  和  $\text{CeO}_2$  催化剂的 XRD 谱图

利用 SEM 对催化剂微观形貌进行表征,加载前后的 SEM 照片如图 3 所示。从图 3(a)可以看出,制备的  $\text{CeO}_2$  粉体为规则的球形颗粒,尺寸较均匀,大约在 4.0~5.0  $\mu\text{m}$ ,球体由若干花瓣状晶簇组成,形成三维疏松孔道结构,大大增加了催化剂的比表面积。图 3(b)为通过浸渍法将 Ni 草酸盐均匀地分布在球体的外层花瓣上,煅烧后得到  $\text{NiO}/\text{CeO}_2$  催化剂。

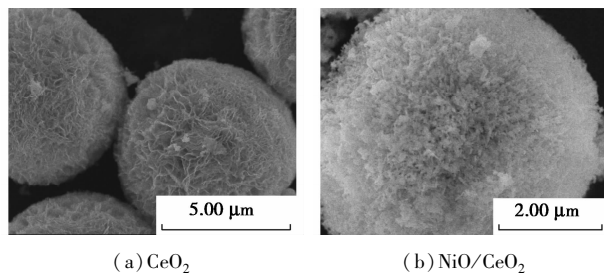
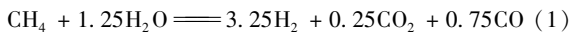


图 3 催化剂 SEM 照片

从图 3 可以看出,  $\text{NiO}$  颗粒均匀地分散在花瓣状晶簇孔道上,结构稳定,比表面积大,是理想的催化剂和催化剂载体。由  $\text{NiO}/\text{CeO}_2$  催化剂的 XES 面扫描谱得出 Ni 的质量分数为 15.3%,与理论值 13% 比较说明, Ni 集中分布在载体  $\text{CeO}_2$  的表面,使得面扫描时的质量升高。这一点从 SEM 中也可以说明。

## 2.2 催化剂性能测试

首先对催化剂的活性进行了测试,装载 2.0 g NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂,2 MPa 下压片后碎成 40~80 目大小颗粒,与相同尺寸的石英砂按比例混合,装入反应器,测试温度在 350~600℃ 之间时催化剂的催化活性,结果如图 4 所示。测试中空速 GHSV = 1 245 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;水碳比 H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 3:1。该催化剂在测试过程中不需要前期的氢气预还原过程,直接升温到反应温度即可发生重整反应。从图 4 中可以看出,该催化剂在低温下表现出良好的甲烷水蒸气重整催化活性,500℃ 时甲烷转化率达到 80% 以上,550℃ 时达到 95%;同样有着高的氢气选择性,都在 73% 以上;温度在 550℃ 以上时氢气产率超过了 160%,相当于 1 mol 甲烷可以生成 3.2 mol 氢气,按照 590℃ 时各组分的化学反应式为:



传统的甲烷重整反应式为:

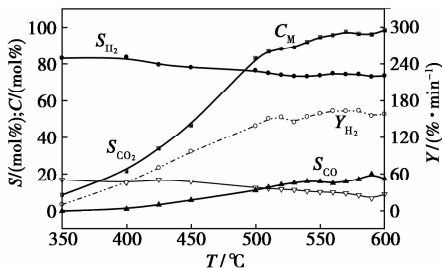
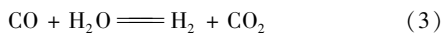
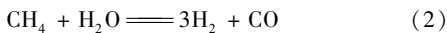
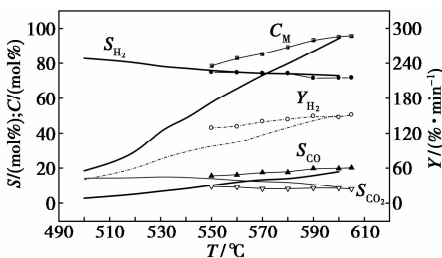


图 4 不同温度 NiO/CeO<sub>2</sub> 上甲烷重整制氢性能测试

该温度下的重整反应(1)符合 1 mol 的(2)反应和 0.25 mol 的(3)反应式组合。同时,CO 的选择性随着温度的升高呈上升趋势,590℃ 时,CO 选择性是 CO<sub>2</sub> 选择性的 3 倍。

测试中装载 0.5 g NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂,水碳比 = 3:1,空速 GHSV = 4 480 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,温度



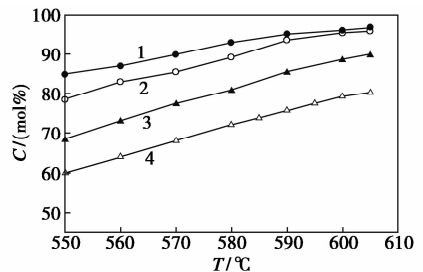
1—3: 1; 2—2: 1

图 5 温度对 NiO/CeO<sub>2</sub> 上甲烷重整制氢性能影响的测试

对催化活性的影响如图 5 所示,同时,第 2 组曲线为水碳比 = 2:1 时催化性能的变化曲线。

由图 5 可以看出,空速的增加甲烷转化率明显降低,500℃ 时由图 4 中的 83.27% 下降到 18.15%;随着温度的上升,转化率基本呈线性升高的趋势,到 600℃ 时达到 94.39%,基本接近图 4 中该温度下的转化率;其他参数变化趋势和图 4 基本相似。改变水碳比后得到曲线 2,从曲线中可以看出,水碳比的降低使得整体的催化活性有了很大的改善,尤其是低温下改善较明显。该现象同文献报道的情况相反,传统催化剂水碳比越高转化率越高。

测试中装载 0.5 g NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂,水碳比 = 2:1,空速对甲烷转化率影响如图 6 所示。由图 6 可以看出,随着空速的增加,甲烷转化率呈下降趋势,随着温度的变化趋于线性,590℃ 以下不同空速变化率接近,高温时趋于平缓,尤其是低空速条件。



1—3 000.00 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;

2—4 480.00 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;

3—6 720.00 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;

4—9 000.00 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

图 6 空速对甲烷转化率影响

测试中装载 0.5 g NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂,空速 GHSV = 9 000 (CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;温度为 590℃,水碳比对甲烷重整催化性能的影响如图 7 所示。

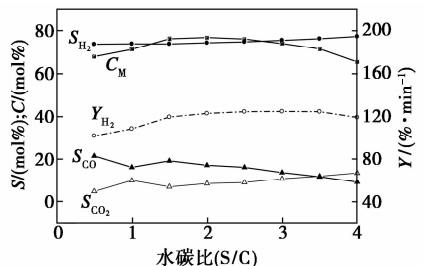
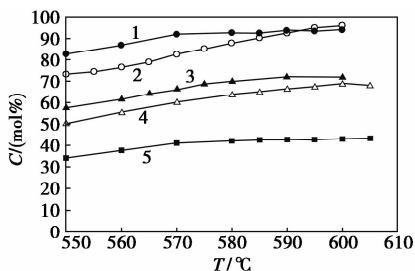


图 7 水碳比对甲烷重整催化性能的影响

从图 7 可以看出,水碳比对催化性能的影响很大,水碳比为 1.5 时,甲烷转化率达到最大 76%,再增加水碳比转化率变化平缓,当水碳比超过 2.5 时转化率开始下降,而 CO 的选择性则在水碳比为 1.5 时呈下降趋势,原因是水的增加有利于反应(3)

(CO + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>) 的发生,因此,确定水碳比为 1.5 ~ 2.5 之间。

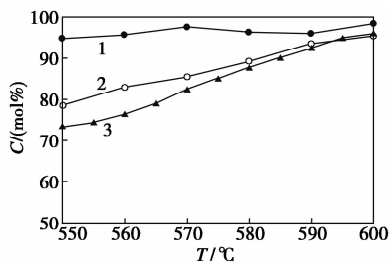
在同等实验条件下,装载 0.2 g NiO/CeO<sub>2</sub> 催化剂,水碳比为 1.5 时,不同空速下催化活性(甲烷转化率)随温度的变化趋势如图 8 所示。从图 8 中可以看出,随着甲烷处理量(也就是空速)的增加,甲烷转化率呈下降趋势,整体表现出高的催化活性。当甲烷空速为 22 500(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,温度达到 570℃时,甲烷转化率达到 40%,当温度再增加时,甲烷的转化率变化不大,说明在该空速下温度对反应平衡的影响很小。当空速减少时,温度的影响权重增加,当空速降低到 7 500(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,温度在 570℃时,甲烷转化率达到 90% 以上,温度影响又变得很小,原因是反应温度的升高,对催化剂的烧结更加严重,同样还有积炭的增加,就等于降低了催化剂的活性和升高温度增加的活性趋于平衡。



- 1—7 500(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;
- 2—11 250(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;
- 3—15 000(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;
- 4—18 750(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>;
- 5—22 500(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>

图 8 空速对甲烷转化率影响

不同催化剂装载量和同等空速的情况下,催化性能排序为:0.2 g > 0.5 g > 2.0 g,而且差距很明显。而当甲烷的处理量相同,为 37.5 mL/min 时,那么 0.2、0.5、2.0 g 相应空速分别为 11 250、4 480、1 245(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,不同催化剂装载量下的催化性能如图 9 所示。由图 9 可以看出,同等处

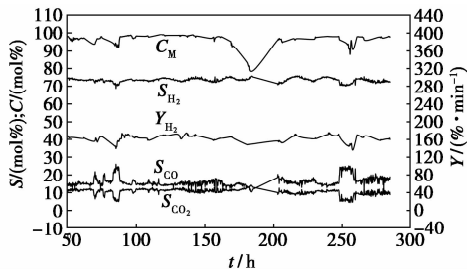


- 1—0.2 g;2—0.5 g;3—2.0 g

图 9 催化剂装载量对催化性能的影响

理量的情况下,催化性能排序为:2.0 g > 0.5 g > 0.2 g,高温下差异不是很明显。对于管式反应器,影响催化性能的主要因素是截面上的流速,催化剂用量增加 10 倍时,催化活性变化却不是很大。

为了测试该催化剂的使用寿命。在 590℃ 恒定温度下,对 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂进行了稳定性测试,其中催化剂用量为 2.0 g,甲烷处理量为 37.5 mL/min,相当于空速为 1 245(CH<sub>4</sub>) mL·g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>,甲烷转化率和产物的选择性随时间的变化情况如图 10 所示。



- 1—S<sub>CO<sub>2</sub></sub>;2—S<sub>CO</sub>;3—Y<sub>H<sub>2</sub></sub>;4—S<sub>H<sub>2</sub></sub>;5—C<sub>M</sub>

图 10 Ni/CeO<sub>2</sub> 催化剂 590℃ 稳定性测试

从图 10 中可以看出,随着时间的增加,催化剂活性基体保持不变,在 300 h 的重整测试中,甲烷的转化率都在 95% 以上;H<sub>2</sub> 的选择性保持在 70% 以上,CO 和 CO<sub>2</sub> 选择性波动较大,呈互补趋势;H<sub>2</sub> 的产率保持在 160% 左右。由此可见,该催化剂有很好的稳定性,是一个理想的甲烷水蒸汽重整制氢催化剂。

为了观察催化剂在催化反应过程中的变化,对 300 h 稳定性测试后的样品进行 SEM 分析,结果如图 11 所示。从图 11 中可以看出,重整 300 h 后催化剂表面有明显的长大趋势,但是表面依然表现为疏松多孔结构,催化剂活性依然保持。表面长大原

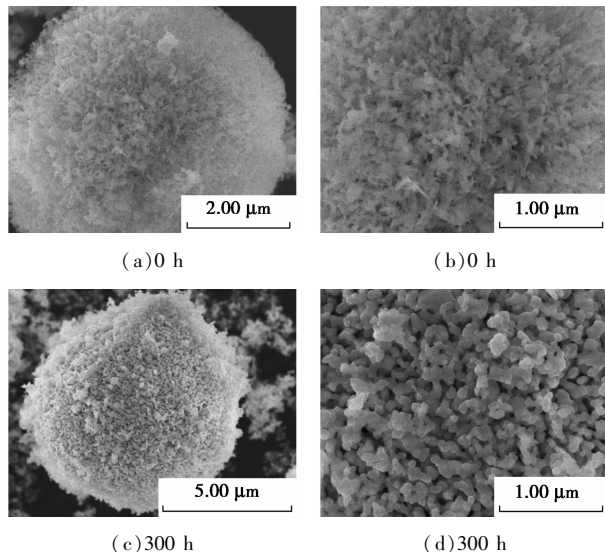


图 11 催化剂 SEM 照片

(下转第 102 页)

钙摩尔含量对氯离子的去除率的影响如表 1 所示。

表 1 改变氢氧化钙含量对氯离子的去除的影响 %

钙离子 摩尔量	铝氯摩尔比			
	2:1	4:1	6:1	8:1
2	45.39	23.45	21.18	17.78
4	50.81	26.48	30.26	22.44
6	54.47	76.79	52.58	73.51
8	60.09	82.34	76.04	77.30
10	65.95	86.44	82.66	80.95
12	49.99	80.95	79.19	57.86

由反应方程式可知,当钙与铝的摩尔比为 2:1 时,恰好完全反应,但由于氢氧化钙的溶解度低,微溶于水,使得游离钙离子的含量减少,因此需要投加更多的氢氧化钙,以满足化学反应的进行。

由表 1 可知,当钙含量较少时,增加偏铝酸钠的量使得氯离子去除率逐渐降低,原因是偏铝酸钠是强碱弱酸盐,过多的偏铝酸钠发生双水解,产生较多的氢氧根离子,抑制了主反应的进行,使得  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$  生成量减少。

随着钙物质的量的增加,钙离子和铝离子能够很好的充分反应,氯离子的整体去除率呈上升趋势。固定 Al/Cl 摩尔之比,钙离子摩尔比例在 2~10 之内,随着氢氧化钙投加量的增加,溶液中氯离子的去除率增加,去除率最高可达 86.44%。随着钙铝摩

尔比的持续增高,即钙离子摩尔比例达到 12 或者更高时,去除率有下降趋势。因为氢氧化钙与铝酸钠添加量增加时,易产生较多的钙铝化合物,造成沉淀盐  $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$  形成的数量下降,导致无法有效提升氯的去除率。

因此,模拟废水条件下,钙离子、铝离子、氯离子最佳摩尔比为 10:4:1 时,去除率最高,可以达到 86.44%。

为了能够进一步提高氯离子的去除效率,在最优条件下,可通过尝试改变药品投加方式来研究最佳的去除效果。

### 2.1.2 投加方式的影响

在投加药品总量不变和最优配比的情况下,按不同质量比分 2 次投加所称量药品:第 1 次投加药品后,在磁力搅拌器或六连搅拌器上搅拌 1 h,抽滤,取澄清液;第 2 次投加药品,与第 1 次搅拌方式和时间一样,之后抽滤,收集澄清液。其余步骤同实验过程 1.4,结果如表 2 所示。

表 2 按不同比例分批投放药品的数据记录

实验方案	1	2	3	4	5
2 次投加药品的质量比	1 次性投放	1:5	1:4	1:3	1:2
氯离子去除率/%	86.44	86.83	87.64	88.40	90.84
实验方案	6	7	8	9	
2 次投加药品的质量比	2:3	3:4	1:1	2:1	
氯离子去除率/%	89.30	88.51	87.50	86.57	

(上接第 100 页)

因为以下几个方面:①NiO 还原为 Ni 时团聚所导致;②重整过程中表面有少量积炭;③高温表面烧结等原因。催化剂整体结构保持完整,球形结构没有被破坏,大大提高了催化剂的使用寿命。

### 3 结论

相对于传统的催化剂,笔者通过制备工艺优化,制得了高稳定性、高比表面积且具有三维孔道结构的催化剂,在没有改变传统催化体系的情况下大大提高了催化剂的活性和稳定性,但是还有很多深层次的原理没有揭示出来,下一步要对其原理进行研究,以便更有效地修饰催化剂,以达到和满足甲烷重整的工业需求。

### 参考文献

[1] 高志博,王晓波,刘金明,等. 甲烷水蒸气重整合成气的研究进

展[J]. 高师理科学刊,2012,32(2):79.  
 [2] 李广龙,周利,王鹏杰,等. 高温燃料电池甲烷水蒸气重整反应催化剂研究分析[J]. 天然气化工,2010,35:21-25.  
 [3] Gaudillère C, Vernoux P, Mirodatos C, et al. Impact of reforming catalyst on the anodic polarization resistance in single-chamber SOFC fed by methane[J]. Catalysis Today, 2010, (157):263.  
 [4] Amin A M, Croiset E, Epling W. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, (36):2904.  
 [5] 张月萍,祝新利,潘云翔,等. 等离子体处理制备对甲烷重整 Ni 基催化剂抗积炭性能的改进[J]. 催化学报, 2008, 29(10):1058.  
 [6] Halabi M H, deCroon M H J M, vander Schaaf J, et al. Schouten, Low temperature catalytic methane steam reforming over ceria-zirconia supported rhodium[J]. Appl Catal A, 2010, 389:68-79.  
 [7] 李家然,余长春,代小平,等. 钙钛矿型  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  中的晶格氧用于甲烷选择氧化制取合成气[J]. 催化学报, 2002, 23(6):549-554.  
 [8] 王大文. 甲烷水蒸气重整的 Ni 基整体式催化剂的制备和表征[J]. 天然气化工, 2011, 35(3):17-22. ■