

甲烷水蒸汽重整反应制氢催化剂的研究进展

万子岸*, 高飞, 周华群, 孔繁华, 范明

(中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院, 北京 102206)

摘要:介绍了包括镍基和贵金属基甲烷水蒸汽重整反应制氢催化剂的最新研究进展。分析了催化剂的活性组分、载体和助剂对催化剂的活性和稳定性的影响。最后,对甲烷水蒸汽重整反应制氢催化剂未来的研究方向进行了展望。

关键词:甲烷;水蒸汽重整;制氢;催化剂;镍基;贵金属基

中图分类号:TQ116.2+5

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)05-0048-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.05.013

Research progress of catalysts for hydrogen production via methane steam reforming

WAN Zi-an*, GAO Fei, ZHOU Hua-qun, KONG Fan-hua, FAN Ming

(Petrochemical Research Institute of PetroChina Co., Ltd., Beijing 102206, China)

Abstract: The research progress of catalysts for hydrogen production via methane steam reforming, including nickel-based and noble metal-based catalysts, are reviewed. The effects of active components, carriers and additives of the catalysts on the activity and stability of the catalysts are studied. The research directions of catalysts for hydrogen production via methane steam reforming are prospected as well.

Key words: methane; steam reforming; hydrogen production; catalyst; nickel-based; noble metal-based

在当今的化工和炼油工业中,氢气是重要原料之一。同时,由于氢气热值高,不含碳元素,是一种高效的清洁能源产品。甲烷的氢碳比是所有烃类中最高的,被认为是最合适的制氢原料。目前,通过甲烷制取氢气的技术主要包括水蒸汽重整、自热重整、部分氧化和CO₂重整^[1]。其中以甲烷水蒸汽重整技术的发展最为成熟。相比于其他技术,甲烷水蒸汽重整不需要氧气,操作温度也较低,产物的H₂/CO比例也较高,适合生产含氢量高的合成气。甲烷水蒸汽重整是吸热反应,反应温度一般在700~900℃。增加反应温度可以提高甲烷的转化率,但容易使催化剂发生积碳,需要增加水碳比来抑制积碳生成,但这不仅增加了能耗,也容易使催化剂发生烧结而活性降低。因此,开发出具有抗积碳和抗烧结性能,同时保持较高甲烷转化率和氢气收率的甲烷水蒸汽重整催化剂成为各家技术公司的研究重点。本文中着重介绍了镍基和贵金属基甲烷水蒸汽重整催化剂目前最新的研究进展、发展方向和现存问题。

1 镍基催化剂

目前,镍基催化剂是工业上应用最广的甲烷水

蒸汽重整催化剂。Ni/Al₂O₃是最常见的镍基催化剂,例如Süd-Chemie公司开发的FCR-4催化剂和Johnson Matthey公司开发的KATALCO_{JM}23系列催化剂。由于Ni/Al₂O₃催化剂容易发生烧结或产生积碳而失活,有必要通过添加助剂和选择合适的载体来提高催化剂的活性和稳定性。因此,很多学者对如何提高镍基催化剂的活性和稳定性进行了大量的研究。以下重点介绍了镍基催化剂在活性组分、载体和助剂上的最新研究进展,对文献中所涉及的部分典型镍基催化剂的组成、反应条件和实验结果在表1中进行了汇总,甲烷转化率体现了催化剂水蒸汽重整反应的活性,产物的H₂/CO和CO₂/CO值体现了催化剂水汽变换反应的活性,也代表了催化剂富产氢气的能力。

1.1 活性组分

Ni作为活性组分在催化剂中以NiO的形式存在^[9]。由于具有水蒸汽重整活性的是金属Ni,在催化剂使用前,需要进行还原。提高催化剂的活性需要提高Ni的负载量和Ni的分散度,但催化剂中Ni的负载量如果过高,会导致Ni的聚集,分散度相应降低,催化剂的活性也随之降低^[10]。Bej等^[11]分别

表1 镍基催化剂甲烷水蒸汽重整反应条件和实验结果汇总表

催化剂组成(质量分数)	温度/ °C	压力/ MPa	原料组成 体积比	WHSV/ (mL·h ⁻¹)	CH ₄ 转 化率/%	H ₂ /CO 摩尔比	CO ₂ /CO 摩尔比
10% Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂ ^[2]	550	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	GHSV = 30000h ⁻¹	28.0		
10% Ni/La ₂ O ₃ -CeO ₂ -ZrO ₂ ^[2]	550	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	GHSV = 30000h ⁻¹	41.0		
12% Ni/γ-Al ₂ O ₃ ^[3]	800	0.1	1:2(CH ₄ :H ₂ O)	18000	94.0	3.75	
12% Ni/La ₂ Sn ₂ O ₇ ^[3]	800	0.1	1:2(CH ₄ :H ₂ O)	18000	24.0	4.2	
12% Ni/La ₂ Zr ₂ O ₇ ^[3]	800	0.1	1:2(CH ₄ :H ₂ O)	18000	75.0	3.3	
2% Ni/CeO ₂ ^[4]	700	0.1	1:1:34(CH ₄ :H ₂ O:He)	14700	26.0	4.3	0.40
2% Ni/ZrO ₂ ^[4]	700	0.1	1:1:34(CH ₄ :H ₂ O:He)	14700	30.2	4.6	0.50
2% Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ ^[4]	700	0.1	1:1:34(CH ₄ :H ₂ O:He)	14700	42.1	3.1	0.07
2% Ni/Ce ₂ Zr ₂ O ₇ ^[4]	700	0.1	1:1:34(CH ₄ :H ₂ O:He)	14700	94.2	3.0	0.02
12% Ni/γ-Al ₂ O ₃ ^[5]	800	0.1	1:2(CH ₄ :H ₂ O)	18000	97.0		
12% Ni-7% Co/γ-Al ₂ O ₃ ^[5]	800	0.1	1:2(CH ₄ :H ₂ O)	18000	95.0		
LaNiO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ ^[6]	700	0.1	1:1.24(CH ₄ :H ₂ O)	135000	14.0	5.3	0.50
1% Au-LaNiO ₃ /γ-Al ₂ O ₃ ^[6]	700	0.1	1:1.24(CH ₄ :H ₂ O)	135000	34.0	7.1	0.77
15% Ni/γ-Al ₂ O ₃ ^[7]	700	0.1	1:4(CH ₄ :H ₂ O)	80000	78.0	6.8	1.00
15% Ni/CeO ₂ -Al ₂ O ₃ ^[7]	700	0.1	1:4(CH ₄ :H ₂ O)	80000	78.0	7.8	1.25
15% Ni/CeO ₂ -ZrO ₂ -Al ₂ O ₃ ^[7]	700	0.1	1:4(CH ₄ :H ₂ O)	80000	92.0	5.6	0.69
15% Ni/CeO ₂ -La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ^[7]	700	0.1	1:4(CH ₄ :H ₂ O)	80000	98.0	6.1	0.73
10% Ni/CeO ₂ -HfO ₂ -Pr ^[8]	700	0.1	1:2:2(CH ₄ :H ₂ O:N ₂)	GHSV = 10000h ⁻¹	84.0		

将负载量为质量分数5%、7%、10%、12.5%和15%的Ni负载到SiO₂上,发现随着Ni负载量增大,Ni颗粒大小从9.49 nm逐渐增加到14.53 nm,甲烷的转化率随Ni负载量先增高后降低,其中在Ni负载量质量分数5%~7%转化率增高的幅度最大,多达35%,Ni负载量在质量分数10%时转化率达到最大值75%,随后降低,这可能是由于Ni的负载量过高,Ni颗粒变大,分散度降低造成的。

1.2 载体

CeO₂曾被广泛应用为甲烷水蒸汽重整和水汽变换反应催化剂的载体,这不仅因为CeO₂具有很好的热稳定性和机械稳定性,还由于其很好的容氧能力^[12-13]。容氧能力对于通过氧化来去除在载体表面形成的炭化前驱体来说非常重要。在水蒸汽重整的反应条件下,催化剂处于还原态,这也意味着在Ce表面存在氧空穴。即使气相中不含有氧气,水或CO₂也可作为氧化介质。水或CO₂分子在催化剂表面解离,生成氧原子,重新氧化Ce。大量的氧空位使得氧原子可以表面移动,氧化并移除积碳。

Angeli等^[2]分别以La₂O₃-ZrO₂和La₂O₃-CeO₂-ZrO₂作为镍基催化剂载体,发现由于CeO₂具有容氧能力,Ni/La₂O₃-CeO₂-ZrO₂催化剂具有良好的活性和稳定性,在550℃和气时空速为30 000 h⁻¹的反应条件下,基本达到平衡转化率,同时在90 h的稳定性测试中生成的积碳最少,表现出比Ni/La₂O₃-ZrO₂催化剂更好的活性和稳定性。

烧绿石结构化合物(A₂B₂O₇)具有良好的化学和热稳定性,同时具有一定的比表面积,可以用来作为甲烷水蒸汽重整反应的载体。Ma等^[3]将具有烧绿石结构的La₂Sn₂O₇和La₂Zr₂O₇作为镍基催化剂载体,并与工业催化剂Ni/γ-Al₂O₃进行了比较。发现在800℃下反应80 h后,Ni/γ-Al₂O₃催化剂上发生了积碳,甲烷转化率降低,而在Ni/La₂Sn₂O₇和Ni/La₂Zr₂O₇催化剂上没有发生积碳。对使用过的Ni/La₂Sn₂O₇催化剂进行还原后,在催化剂上发现了Ni₃Sn₂合金和Ni₃Sn合金,这2种合金可以抑制积碳的形成,同时会降低催化剂活性。对使用过的Ni/La₂Zr₂O₇催化剂进行还原后,在催化剂表面发现

了大量的 $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, 这种物质可以和在 Ni 颗粒上形成的积碳反应, 使 Ni 活性位得以恢复, 保证了 Ni/ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 良好的活性和稳定性。Tada 等^[4]将 Ni 负载到 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 上, 发现 Ni/ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 催化剂的活性受到相态和氧含量的影响, 其中 $x = 7.5$ 为催化剂活性的一个分水岭。当 $7 < x < 7.5$ 时, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 具有良好的储存和释放氧的能力, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 可以被 CH_4 还原成烧绿石结构物质 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, NiO 可以被还原成 Ni, 催化剂具有良好的催化活性, 在 650°C 的反应温度和 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ 的反应条件下, Ni/ $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 催化剂表现出比 Ni/ CeO_2 、Ni/ ZrO_2 和 Ni/ $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 催化剂更好的活性和稳定性。而当 $7.5 < x < 8$ 时, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 中的反相畴界会使氧在载体中的迁移变得困难, 从而阻碍了载体的储存和释放氧的能力, $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ 不能被还原为 $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Ni 还会被 H_2O 氧化为 NiO, 催化剂丧失了催化活性。

1.3 助剂

一些金属助剂可以与 Ni 产生相互作用并形成合金, 提高催化剂抗积碳能力。You 等^[5]在 Ni/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中加入 Co, 形成 Ni-Co 合金, 有效地抑制了积碳的形成。但是 Ni-Co 合金会阻塞一些低配位的 Ni 活性位, 并且降低 Ni 的分散度, 这导致在低于 800°C 的反应温度下, Ni-Co/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的活性低于 Ni/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。Co 的最佳添加量为质量分数 7%, 反应温度为 800°C 时, Ni-Co/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与 Ni/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂活性相当, 但表现出比 Ni/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂更好的稳定性。

催化剂上的 Ni 颗粒越小, 越能有效活化 C-H 键, 催化剂活性越高^[14]。为了得到较小的 Ni 颗粒, 可以使用具有钙钛矿、尖晶石或水滑石结构的纳米前驱体, 这些前驱体在被还原后, 载体表面会生成粒径较小且均匀分布的 Ni 颗粒^[15]。如果可以具有容氧能力的稀土金属结合起来, 都达到纳米级的粒径, 催化剂活性和稳定性会大大增加^[16]。Palma 等^[6]制备了一种将具有钙钛矿结构的 LaNiO_3 负载到 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 上, 以 Au 作为助剂的催化剂。发现在 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 上形成了混合氧化物 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$, 而 LaNiO_3 和 LaAlO_3 2 种钙钛矿结构的前驱体随机分布在 $\text{LaNi}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_3$ 上, Au 的加入降低了这种物质所需的还原温度, 同时增加了其还原度。钙钛矿结构的前驱体使还原后 Ni 颗粒减小, 分散度增加, 抑制了 Ni 的烧结, 同时, Au-Ni 合金的生成进一步减小了 Ni 颗粒的大小。

CeO_2 作为助剂, 可以提高催化剂的抗积碳能

力。Silva 等^[7]在 Ni/ $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ 中分别添加 CeO_2 、 $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2$ 和 $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ 作为助剂。发现 CeO_2 由于具有容氧能力, 作为助剂可以有效减少催化剂上形成的积碳, ZrO_2 的添加促进了 CeO_2 上氧空穴的形成, 进一步增强了 CeO_2 的容氧能力, 提高了催化剂的活性。 La_2O_3 的添加会一定程度降低 Ni 的分散度, 但可以提高载体的稳定性。

通过在 CeO_2 载体上加入过渡金属或稀土金属, 可以增强 CeO_2 的热稳定性和容氧能力。Harshini 等^[8]发现在 Ni/ $\text{CeO}_2 - \text{HfO}_2$ 催化剂中分别添加 Tb、Sm、Nd、Pr 或 La 等稀土金属可以增加载体上的氧空位数, 从而提高催化剂的容氧能力和抗积碳能力, 其中以 Pr、La 和 Tb 增加的氧空位数最多。反应温度为 700°C , $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ 为 2 时, 添加金属 Pr 的催化剂表现出最好的活性和稳定性。

2 贵金属基催化剂

贵金属基催化剂的价格比镍基催化剂贵, 但比镍基催化剂具有更高的活性和抗积碳能力。有许多关于贵金属 (Rh, Pd, Pt, Ir 和 Ru) 催化剂实验和动力学研究的报道。对文献中所涉及的部分典型贵金属基催化剂的组成、反应条件和实验结果在表 2 中进行了汇总。

文献中对于贵金属活性的顺序并不一致, Rostrup-Nielsen^[22]报道对于负载在 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$ 上催化剂的活性顺序为 $\text{Ru} > \text{Rh} > \text{Ir} > \text{Ni} > \text{Pt}$ 。另一方面, Wei 等^[23]发现 Pt 比 Ir、Rh 和 Ru 在氧化物载体上能更好地活化 C-H 键。其实, 贵金属催化剂的活性并不仅仅与贵金属本身有关, 还和许多其他因素有关, 比如说金属的分散度、选用的载体和反应的条件等。Amjad 等^[17]分别将 Ru、Rh 和 Pt 负载到 CeO_2 或 Al_2O_3 上, 发现催化剂的活性顺序是 $\text{Rh}/\text{CeO}_2 > \text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{RuCeO}_2 > \text{Pt}/\text{CeO}_2 > \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/ CeO_2 催化剂在 635°C 时就可以将甲烷全部转化, 氢气产率也很高, 而 Pt/ Al_2O_3 在 635°C 时还不能全部转化 CH_4 。在另一篇文章中, Amjad 等^[18]还对比了将 Ru 分别负载到 MgO、铈酸和氧化铈上的催化性能, 发现这些催化剂均表现出良好的活性, 其中通过等体积浸渍法将亚硝酰硝酸钌前驱体或氯化钌前驱体浸渍到铈酸载体上的催化剂的氢气产率略高于其他催化剂。反应前, 催化剂上的 Ru 以 Ru^{4+} 的形式存在, 铈酸以无定形结构的形式存在, 在反应中, Ru^{4+} 被 CH_4 还原为 Ru, 出现在催化剂表面, 铈酸则由无定形结构转变为四方晶型。

表2 贵金属基催化剂甲烷水蒸汽重整反应条件和实验结果汇总表

催化剂组成(质量分数)	温度/ ℃	压力/ MPa	原料组成 体积比	WHSV/ (mL·h ⁻¹)	CH ₄ 转 化率/%	H ₂ /CO 摩尔比	CO ₂ /CO 摩尔比
1.5% Rh/CeO ₂ ^[17]	635	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	20000	100.0	27.0	7.0
1.5% Rh/Al ₂ O ₃ ^[17]	630	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	20000	100.0	20.5	4.5
1.5% Ru/CeO ₂ ^[17]	699	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	20000	96.8	12.7	3.0
1.5% Ru/Al ₂ O ₃ ^[17]	699	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	20000	100.0	14.7	3.5
1.1% Pt/CeO ₂ ^[17]	745	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	20000	100.0	9.4	1.6
1.1% Pt/Al ₂ O ₃ ^[17]	800	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)	20000	78.0		
1.5% Ru/Nb ₂ O ₅ ^[18]	700	0.1	1:4(CH ₄ :H ₂ O)	1980	100.0	11.9	2.5
1.5% Ru/MgO ^[18]	700	0.1	1:4(CH ₄ :H ₂ O)	1980	100.0	8.0	1.9
5% Ir/MgAl ₂ O ₄ ^[19]	850	0.1	2:7:1(CH ₄ :H ₂ O:N ₂)	GHSV = 284000 h ⁻¹	55.0		
5% Rh/MgAl ₂ O ₄ ^[19]	850	0.1	2:7:1(CH ₄ :H ₂ O:N ₂)	GHSV = 284000 h ⁻¹	42.0		
1% Pd/12% La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ ^[20]	510	0.1	1:3:2.5(CH ₄ :H ₂ O:N ₂)		80.0	1.6	
5% Ru/Al ₂ O ₃ ^[21]	600	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)		83.0		
1% Ru/Co ₆ Al ₂ ^[21]	600	0.1	1:3(CH ₄ :H ₂ O)		93.0	9.0	

MgAl₂O₄ 和 Al₂O₃ 都可以作为甲烷水蒸汽重整催化剂的载体, MgAl₂O₄ 一般应用于高温反应, Al₂O₃ 一般应用于低温反应, 但两者都会在高于 500℃ 的反应温度下发生烧结。Mei 等^[19] 分别将 Pd、Ir、Pt、Rh、Ru 和 Ni 负载到 MgAl₂O₄ 上, 发现 Rh/MgAl₂O₄ 和 Ir/MgAl₂O₄ 同时具有良好的活性和稳定性。Rh 和 Ir 颗粒通过氧化还原过程与 MgAl₂O₄ 载体发生强烈的相互作用, 得到较小(约 1 nm)的 Rh 和 Ir 颗粒, 并牢固地固定在载体上, 使得 Rh 和 Ir 颗粒更有效地活化甲烷和水, 也抑制了颗粒在高温下聚集。而 Rh/Al₂O₃ 和 Ir/Al₂O₃ 由于载体 Al₂O₃ 具有相对较强的酸性, 导致催化剂更容易发生积碳和烧结而失活。

载体与贵金属间的相互作用可以改变贵金属在载体上的颗粒大小和电子性质。Cassinelli 等^[20] 将 Pd 负载到 La₂O₃-Al₂O₃ 上, 发现 Pd 和 La₂O₃ 之间产生了强烈的相互作用, Pd 的电子性质发生了很大的变化, 电子的密度增加, 同时生成了 Pd⁰ [Pd^{δ+}O_xLa], 使低配位的 Pd 活性位更容易通过极化 C—H 键来活化 CH₄。Pd/La₂O₃-Al₂O₃ 催化剂上 Pd 颗粒的大小在 14.3 ~ 17.1 nm, 保证了催化剂良好的活性和稳定性。另一方面, 在没有添加 La 的 Pd/Al₂O₃ 催化剂上, Pd 颗粒大小分布较宽, 最大可

达到 70 nm, 这会导致催化剂在反应时表面生成无定形碳而使催化剂失活。Homsfi 等^[21] 以 Co、Mg 和 Al 的混合氧化物为载体, 将 Ru 负载到载体上。发现 Co 与 Ru 间的相互作用可以形成粒径小、分散效果好的 Co 和 Ru 的氧化物。因此, Co 含量越高, Ru 的分散度越好。其中, 以 Ru/Co₆Al₂ 催化剂表现出最好的甲烷转化率和 CO₂ 选择性。另外, 在严格的反应条件下, Ru/Co₆Al₂ 催化剂表现出比 Sigma-Aldrich 公司生产的质量分数 5% Ru/Al₂O₃ 工业催化剂更高的甲烷转化率, 并在 100 h 的测试中保持稳定的催化活性。反应过程中, 会有积碳的形成, 但是不会影响催化剂在实际过程中的正常使用。

3 结语

到目前为止, 镍基催化剂仍旧是研究者们重点研究的对象, 通过添加助剂和选择合适的载体可以提高 Ni 的分散度或增强载体的容氧能力, 提高催化剂的活性和稳定性。另外, 研究者们对贵金属基催化剂的研究也在慢慢增多, 像以 Ru 和 Rh 为活性组分的催化剂在低温下便可达到较高的甲烷转化率和氢气产率。在未来的研究中, 还应对活性组分、助剂和载体之间的相互作用方面进行更深入地研究, 同时进一步研究如何提高低温和低水碳比下贵金属催化剂的活性和稳定性。

参考文献

- [1] Dong J M. Hydrogen production by catalytic reforming of gaseous hydrocarbons (Methane & LPG) [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2008, 12(3): 188–202.
- [2] Angeli S D, Turchetti L, Monteleone G, *et al.* Catalyst development for steam reforming of methane and model biogas at low temperature [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, 181: 34–46.
- [3] Ma Y, Wang X, You X, *et al.* Nickel-supported on $\text{La}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores for methane steam reforming; Insight into the difference between Tin and Zirconium in the B site of the compound [J]. *Chemcatchem*, 2014, 6: 3366–3376.
- [4] Tada M, Zhang S, Malwadkar S, *et al.* The active phase of nickel/ordered $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_x$ catalysts with a discontinuity ($x = 7 - 8$) in methane steam reforming [J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 124: 9495–9499.
- [5] You X, Wang X, Ma Y, *et al.* Ni-Co/ Al_2O_3 bimetallic catalysts for CH_4 steam reforming; Elucidating the role of Co for improving coke resistance [J]. *Chemcatchem*, 2014, 6(12): 3377–3386.
- [6] Palma S, Bobadilla L F, Corrales A, *et al.* Effect of gold on a NiLaO_3 perovskite catalyst for methane steam reforming [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 144(1): 846–854.
- [7] Silva T D F, Dias J A C, Maciel C G, *et al.* Ni/ Al_2O_3 catalysts: Effects of the promoters Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions [J]. *Catal Sci Technol*, 2013, 3(3): 635–643.
- [8] Harshini D, Lee D H, Jeong J, *et al.* Enhanced oxygen storage capacity of $\text{Ce}_{0.65}\text{Hf}_{0.25}\text{M}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ ($M =$ rare earth elements): Applications to methane steam reforming with high coking resistance [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, 148/149: 415–423.
- [9] 顾振华, 李明, 戴颂, 等. 甲烷部分氧化及重整反应多相催化剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2013, 42(1): 136–139.
- [10] Seo J G, Min H Y, Lee H I, *et al.* Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel-alumina xerogel catalysts; Effect of nickel content [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(1/2/3): 298–304.
- [11] Bej B, Pradhan N C, Neogi S. Production of hydrogen by steam reforming of methane over alumina supported nano-NiO/ SiO_2 catalyst [J]. *Catalysis Today*, 2013, 207(2): 28–35.
- [12] Purnomo A, Gallardo S, Abella L, *et al.* Effect of ceria loading on the carbon formation during low temperature methane steam reforming over a Ni/ CeO_2 / ZrO_2 catalyst [J]. *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 2008, 95: 213–230.
- [13] Frusteri F, Freni S, Chiodo V, *et al.* Steam and auto-thermal reforming of bio-ethanol over MgO and CeO_2 Ni supported catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(15): 2193–2199.
- [14] Yamaguchi A, Iglesia E. Catalytic activation and reforming of methane on supported palladium clusters [J]. *Journal of Catalysis*, 2010, 274(1): 52–63.
- [15] Muñoz M, Moreno S, Molina R. Synthesis of Ce and Pr-promoted Ni and Co catalysts from hydrotalcite type precursors by reconstruction method [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(24): 18827–18842.
- [16] Gamba O, Moreno S, Molina R. Catalytic performance of Ni-Pr supported on delaminated clay in the dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(2): 1540–1550.
- [17] Amjad U E S, Vita A, Galletti C, *et al.* Comparative study on steam and oxidative steam reforming of methane with noble metal catalysts [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52(44): 15428–15436.
- [18] Amjad U E S, Lenzi G G, Specchia S, *et al.* MgO and Nb_2O_5 oxides used as supports for Ru-based catalysts for the methane steam reforming reaction [J]. *Catalysis Today*, 2015, 257: 122–130.
- [19] Mei D, Glezakou V A, Lebarbier V, *et al.* Highly active and stable MgAl_2O_4 -supported Rh and Ir catalysts for methane steam reforming; A combined experimental and theoretical study [J]. *Journal of Catalysis*, 2014, 316(3): 11–23.
- [20] Cassinelli W H, Damyanova S, Parizotto N V, *et al.* Study of the properties of supported Pd catalysts for steam and autothermal reforming of methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 475(5): 256–269.
- [21] Homsí D, Aouad S, Cédric Gennequin, *et al.* A highly reactive and stable $\text{Ru}/\text{Co}_{6-x}\text{Mg}_x\text{Al}_2$ catalyst for hydrogen production via methane steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(19): 10101–10107.
- [22] Rostrup-Nielsen JR. Production of synthesis gas [J]. *Catalysis Today*, 1993, 18: 305–324.
- [23] Wei J, Iglesia E. Isotopic and kinetic assessment of the mechanism of reactions of CH_4 with CO_2 or H_2O to form synthesis gas and carbon on nickel catalysts [J]. *Journal of Catalysis*, 2004, 224(2): 370–383. ■