



甲烷重整催化剂研究与进展

李聪¹,余冉^{1,2},刘太楷²,邓春明²,邓畅光²,刘敏²

(1. 长沙理工大学能源与动力工程学院,湖南长沙 410114; 2. 广东省科学院新材料研究所/现代材料表面工程技术国家工程实验室,广东广州 510650)

摘要:作为天然气的主要成分,甲烷可以通过重整反应大规模制氢,还可以与固体氧化物燃料电池配合进行高效发电,大规模应用减碳效果显著,是实现我国双碳目标的重要技术保障。简述了甲烷水蒸气重整制氢的反应条件,分别从催化剂活性组分材料、载体材料、助剂材料的种类以及制备工艺等方面综述了甲烷重整催化剂的研究进展,并分析了提高重整催化剂性能的方法。研究发现选择金属Ni活性组并掺杂钙钛矿、尖晶石等载体和介孔类助剂的使用,可以有效提高活性元素的分散性、调控催化剂的酸碱度和电子结构,获得积碳少、甲烷转化率高的高性能重整催化剂。此外,合理的制备工艺和热处理条件也会显著提高催化剂活性元素的分散性与表面状态,使其重整性能获得进一步提高。

关键词:甲烷水蒸气重整;制氢;重整催化剂;催化剂载体;催化剂助剂

中图分类号:TQ 116.2

文献标志码:A

文章编号:1673-9981(2023)02-0179-10

引文格式:李聪,余冉,刘太楷,等. 甲烷重整催化剂研究与进展[J]. 材料研究与应用,2023,17(2):179-188.

LI Cong, YU Ran, LIU Taikai, et al. Research Progresses of Methane Reforming Catalysts[J]. Materials Research and Application, 2023, 17(2): 179-188.

我国在双碳目标下需大力发展高效清洁的能源技术,加快构建绿色低碳的能源体系^[1-4]。作为优质高效、绿色清洁的低碳能源,天然气的推广和应用在当前形势下具有重要意义^[5]。甲烷是天然气的主要成分,含量超过90%,作为燃料直接使用时热值最高可达 $35\ 700\ \text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$,主要产生水和二氧化碳。此外,还可以通过甲烷重整反应利用天然气制氢,也可以与固体氧化物燃料电池结合实现天然气的更高效、更清洁利用。以天然气(甲烷)为固体氧化物燃料电池燃料,通过设置专用重整器,可以持续稳定地进行天然气重整,而得到的CO和H₂可以直接被固体氧化物燃料电池使用,大规模应用时减碳减排效果显著,是我国双碳目标实现的重要技术手段^[6-7]。常用的甲烷重整制氢工艺主要包括甲烷水蒸汽重整

(Steam Methane Reforming, SMR)、甲烷干重整制氢(Dry Reforming of Methane, DRM)、甲烷自热重整(Auto-thermal Reforming of Methane, ATR)和甲烷部分氧化重整制氢(Partial Oxidation of Methane, POM)^[8-9],其中SMR是重要的制氢手段,是一种简单、经济、清洁的制氢方法,已被广泛应用到工业中进行大规模制氢。本文重点关注甲烷重整制氢技术、重整催化剂、助剂、载体等方面的研究进展。

1 甲烷水蒸汽重整

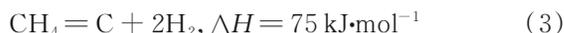
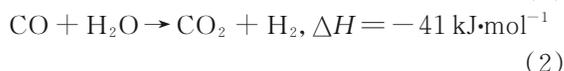
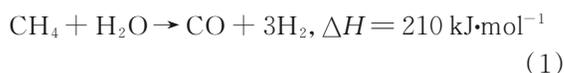
目前,SMR是应用最广泛的制氢技术,采用SMR法制得的氢气占世界氢气产量的40%以上^[10-11]。SMR反应包括甲烷分子与外部提供的水分子反应,以及甲烷解离反应和CO歧化反应,反应式如下。

收稿日期:2022-09-05

基金项目:广东省科学院建设国内一流科研机构行动专项资金项目(2019GDASYL-0102007);广东省科学院国际科技合作平台建设项目(2022GDASZH-2022010203-003)

作者简介:李聪,博士,教授,研究方向为能源材料、动力设备关键部件失效分析,E-mail:liconghntu@csust.edu.cn。

通信作者:刘太楷,博士,高工,研究方向为固体氧化物燃料电池等离子喷涂工艺制备、碱式电解水等离子喷涂制备与测试、神经网络在线等离子喷涂,E-mail:liutaikai@gdinm.com。



反应(1)为吸热反应,需在较高温度(700—900 °C)下进行;反应(2)为放热反应,在中等温度(200—500 °C)下即可发生;反应(3)和反应(4)会产生固体碳(碳颗粒、碳纤维等),是SMR催化剂产生积炭的主要原因^[12]。这些固体碳会在催化剂表面沉积,使催化剂失去表面活性位点,导致重整催化剂的失活失效。为了减少积碳,需要抑制反应(3)和反应(4),通常可以通过通入过量的水蒸气来提高水碳比(水蒸气和甲烷的比例),使CH₄和CO主要参与反应(1)和反应(2)。但是,水碳比过高会显著增加SMR过程的能耗,降低SMR制氢的经济性,因此需

要在低碳比条件下开发具有高活性、碳沉积最小的催化剂材料。

2 甲烷水蒸气重整催化材料

甲烷水蒸气重整催化材料主要包括催化剂材料、载体材料和助剂材料。甲烷水蒸气重整反应如果只在高温、高水碳比、低压条件下进行时,其反应会非常的缓慢,而通过添加催化剂可有效地提高重整过程中的反应速率。甲烷水蒸气重整在低水碳比条件下进行时,从操作和耗能的角度来看确实具有许多优势,但传统的催化剂在这种条件下会发生严重的碳沉积。由于载体和助剂(如CeO₂、ZrO₂、CeO₂-ZrO₂和La₂O₃)具有优异的抗积碳和抗烧结能力,可增强催化剂的氧化还原活性和热稳定性,从而促进甲烷水蒸气重整的进行,已被广泛应用于甲烷重整镍基催化剂中。因此,重整催化材料对甲烷水蒸气重整至关重要。表1为甲烷水蒸气重整催化材料的分类及功能。

表1 甲烷水蒸气重整催化材料分类及作用

Table 1 Classification and role of catalytic materials for methane water vapour reforming

催化材料	作用	主要研究类型
催化剂	具有解离活化甲烷分子和活化O—O、H—O键的能力	贵金属类:Ru、Rh、Ir、Pd、Pt等 ^[13-19] ;非贵金属类:Ni、Co、Fe等 ^[20-23]
载体	起到物理支撑作用,可与催化剂发生相互作用,具有良好的热稳定性	氧化物类:SiO ₂ 、CeO、Al ₂ O ₃ 、ZrO ₂ 等 ^[24-26] ;尖晶石类:MgAl ₂ O ₄ 、ZnAl ₂ O ₄ 、CaAl ₂ O ₄ 等 ^[27] ;钙钛矿 ^[36-37] 、介孔材料 ^[42-45]
助剂	能够提高Ni基金属催化剂的活性和抗积碳能力	碱金属、碱金属氧化物类:K ₂ O、MgO、CaO、BaO等;稀土金属、稀土金属氧化物类:CeO ₂ 、La ₂ O ₃ 等

2.1 催化剂材料

甲烷重整催化剂材料分为金属型、尖晶石型、钙钛矿型等,其中金属型催化剂材料较为常见。目前,金属型催化剂材料主要分为贵金属类(如钌、铑、铱、铂、钯等)和非贵金属类(如镍、钴、铁等)。

贵金属催化剂具有非常好的抗积碳和催化性能,从上世纪90年代便引起了研究人员的关注。Khalighi等^[13]以新型CoAl₂O₄尖晶石为催化剂载体,通过加入Ru和Rh等贵金属后发现,Rh含量(质量分数)为3%的催化剂可以显著提高甲烷转化率和催化剂的稳定性,甲烷转化率最高可达到为98%,并且没有催化剂失活或碳生成的迹象。Wang等^[14]研究了Rh/MgO、Rh/SiO₂催化剂对甲烷重整反应的催化效果,结果表明Rh以MgRh₂O₄的形式存在,可使重整性能获得显著提升。Wei等^[15]证明,Pt催化剂与基于Ir、Pd、Rh和Ru催化剂相比,其对C—H键活化更具有活性。Hegarty等^[16]研究了钴、铜、铁、

镍、钯、铂等的重整活性,结果表明Pt、Pd和Ni的3种元素的活性最高,在800 °C、S/C为2.64时Pt/ZrO₂、Pd/ZrO₂及Ni/ZrO的CH₄转化率分别为98.60%、98.00%和51.00%。有相关报道称,用贵金属(如Pt、Rh、Ru或Pd)掺杂镍基催化剂能显著提高镍在催化剂载体上的分散性,从而提高了催化剂的还原性^[17-18]。Jaiswar等^[19]研究了向Ni/MgAl₂O₄催化剂中添加铂贵金属对甲烷水蒸气重整反应的影响发现,随着铂含量的逐渐增加,催化剂的还原度单调地增加,金属Ni的分散性随Pt含量增加逐渐达到最大,Pt金属的加入使催化剂的活性和稳定性显著提高。

以Ni为代表的非贵金属也表现出优异的甲烷重整活性。Zarei-Jelyani团队^[20]为研究镍钴合金的协同效应,采用以空心球氧化铝为载体制备了Ni-Co不同含量的双金属新型催化剂,实验结果表明:在长时间的甲烷水蒸气重整反应后,含有空心球氧化铝为载体的催化剂提高了金属分散性并具有更好的催化性能和稳定性;在700 °C及Ni/Co=2的条

件下,甲烷转化率最高为 88.25%, H_2 产率为 92.71%。Miri^[21]等研究了 Fe、La、Zr、Ce 及 Ca 对 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂催化性能和结构性能的影响,发现:在催化剂 Ni/MgAl₂O₄ 中加入 Ce,可显著提高其催化性能,甲烷转化率最高;此外,在镍基中加入微量的贵金属可以赋予双金属催化剂具有优异的催化活性和稳定性。Pan 等^[22]通过用油酸(OA)辅助的方法制备出了 Ni-Pd 双金属与 Ni 单金属催化剂,通过对比发现:在 DRM 反应中 OA 辅助合成的 Ni-Pd 双金属催化剂的 H_2 产量达到 63%,远高于单金属催化剂的 H_2 产量;而且在长达 1 550 min 的反应后,双金属催化剂表面无明显的烧结现象。Dmitry 等^[23]研究了积碳对 Ni 基催化剂的甲烷蒸汽重整实验的影响,计算了不同操作条件下平衡碳生成区并发现:当水蒸汽与甲烷之比为 0.5 时,甲烷转化率下降幅度最大;当蒸汽与甲烷比大于 1 时,碳沉积速率与流动时间几乎呈线性关系。

贵金属催化剂在甲烷重整过程中具有较高的催化活性和抗积碳性能,但因其昂贵的价格和稀缺性,大大地阻碍了其在工业中应用。Ni 因良好的活性和合理的价格成为最受欢迎的甲烷重整的非贵金属催化剂,但不足是 Ni 基催化剂在高温反应下易积碳,覆盖了活性位点,导致催化剂失活。未来仍然要以 Ni 基催化剂为主,探索适合的贵金属,少量添加到 Ni 基催化剂中制备双金属催化剂来降低甲烷重整过程的积碳。此外,也可将计算与实验相结合起来可以更精准地的探索出高性能催化剂。

2.2 催化剂载体材料

载体在催化剂中起着至关重要的作用,他不仅

为催化剂组分提供有效的表面积,还能与催化剂产生协同催化效果而增强重整性能。甲烷水蒸气重整获得较好的催化活性需要在高温下进行,而在选择载体材料时其必须具有良好的热稳定。适合于甲烷重整中的载体材料已经被许多学者进行了探索,发现过渡金属氧化物类、尖晶石类、钙钛矿类、介孔类材料作为载体可以有效地提高甲烷重整效率。

2.2.1 过渡金属氧化物

为改变甲烷重整催化剂性能,需在催化剂中引入过渡金属氧化物(如 CeO₂、ZrO₂、La₂O₃ 和 Cr₂O₃ 等)^[24-26],使储氧容量发生改变,从而减少积炭的产生,增加催化剂的活性。而尖晶石类载体属于混合金属氧化物,其结构使活性催化剂金属颗粒在结构内具有高稳定性和有效分散, NiAl₂O₄、MgAl₂O₄、ZnAl₂O₄ 等^[27] 被证明是非常有效的催化材料。Mierczynski^[28]采用浸渍法制备了单金属镍催化剂,并且在甲烷重整过程中进行了试验,对负载在单氧化物和二元氧化物载体上的镍催化剂的反应活性测定结果表明,在双氧化物载体上的镍催化剂具有较高的活性,在所有 Ni 体系中活性最高的催化剂为 5% 的 Ni/CeO₂·La₂O₃,其在 700 和 900 °C 下甲烷转化率分别为 97% 和 100%。Roh 等^[29]比较 Ni-CeO₂、Ni-ZrO₂ 和 Ni-Ce-ZrO₂ 催化剂在二氧化碳重整的甲烷,指出 Ni-CeO₂ 和 Ni-Ce-ZrO₂ 催化剂表现出较高的活性和稳定性,而 Ni-ZrO₂ 催化剂在反应的初始阶段由于炭沉积而失活。Zhang 等^[29]对以 Al₂O₃-CeO₂ 为载体的 Ni 基催化剂进行了研究,通过 Gd 掺杂得到 Al₂O₃-CeO₂-1.2%Gd₂O₃ 复合载体,证实了适量的 Gd 添加可以减弱 NiAl₂O₄ 相的形成,促进还原 Ni 的含量(见图 1),从而提高了 Ni/Al₂O₃-CeO₂ 催化

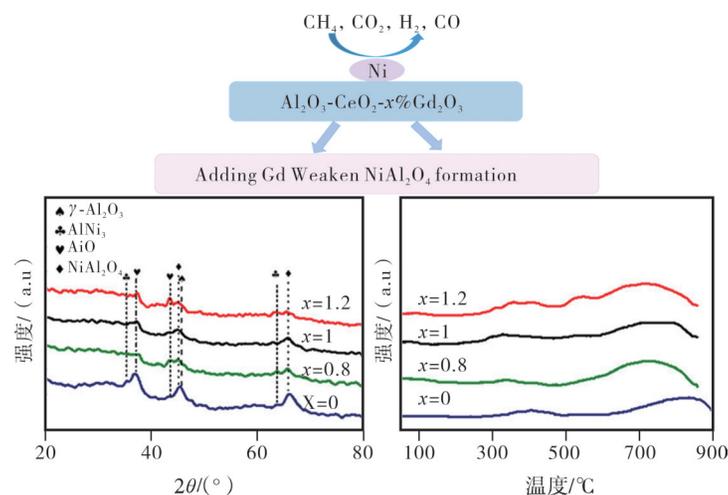


图 1 不同 Gd 负载量新鲜催化剂的 XRD 图和 H_2 -TPR^[29]

Figure 1 XRD patterns and H_2 -TPR of fresh catalysts with different Gd loadings

剂的催化活性和稳定性。Jaiswar等^[19]用顺序浸渍法制备了Pt掺杂的15%Ni/MgAl₂O₄催化剂,发现添加0.1%Pt能显著提高催化剂的稳定性。Lu等^[30]制备了用于甲烷水蒸气重整的3种不同载体材料的镍基催化剂Ni/ γ -Al₂O₃(Ni/Al₂O₃)、Ni/ γ -Al₂O₃-MgO(Ni/AM)和Ni-CeO₂/ γ -Al₂O₃-MgO(Ni-CeO₂/AM),研究了重整温度和水碳比对甲烷转化率、氢气产率和CO选择性的影响,结果表明在CH₄转化率和耐碳性方面Ni-CeO₂/AM催化剂表现出最好的性能。

2.2.2 尖晶石

载体会影响催化剂表面的酸碱度,从而对甲烷重整反应效果产生影响^[31-34]。Yu等^[35]研究了MgAl₂O₄尖晶石的性质和Ni负载量对Ni/MgAl₂O₄用于甲烷蒸汽重整性能的影响,结果表明:10Ni/MgAl₂O₄的Ni粒径大小和表面碱度直接取决于MgAl₂O₄的碱度,MgAl₂O₄上的碱性位点越多,10Ni/MgAl₂O₄上的碱性位点就越多,碱度也就越强,Ni的粒径就越小;由于10Ni/MgAl₂O₄具有合适的碱度,与10Ni/MgO和10Ni/ γ -Al₂O₃相比,其表现出更

高的活性和更好的抗积碳性能,在800℃、空速为132000N·mL·g⁻¹·h⁻¹条件下CH₄转化率可达到88.9%。

2.2.3 钙钛矿

钙钛矿类载体材料也可有效提高催化剂材料的催化活性和稳定性。Kohei^[36]等研究了Ni与钙钛矿(包含了LaAl₂O₃、LaFeO₃、SrTiO₃、BaTiO₃、La_{0.4}Ba_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3- δ})复合催化剂的催化活性和抗积碳性能,并与传统的Ni/ α -Al₂O₃进行了对比,研究发现:在常压、 $T=1073$ K、 $S/C=2$ 的条件下,Ni/LaAl₂O₃和Ni/SrTiO₃具有高的催化活性和稳定性;在Ni/ α -Al₂O₃上检测到了积碳,而Ni/LaAl₂O₃则无明显积碳。将不同载体复合可以获得更优异的重整催化效果。Choi小组^[37-38]制备了Ce掺杂的LaFeO₃·7Ni_{0.3}O₃钙钛矿催化剂,研究了煅烧温度和Ce掺杂对甲烷重整效果的影响(见图2),研究发现:Ce掺杂明显提高了催化剂比表面积和金属分散性,700℃煅烧后可获得最佳催化性能和最高甲烷转化率;还原性程序升温结果证实,积碳主要原因为钙钛矿中的晶格氧抑制了积碳反应和碳的气化速率,从而抑制了积碳。

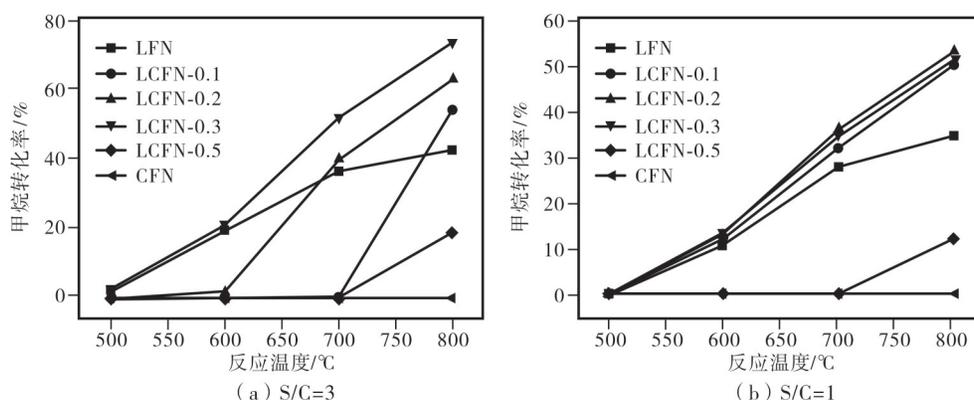


图2 Ce含量对LCFN-x、LFN和CNF催化活性的影响(GHSV=86400 h⁻¹)^[37-38]

Figure 2 Effect of Ce content on the catalytic activity of LCFN-x, LFN and CNF (GHSV=86400 h⁻¹)

2.2.4 介孔材料

介孔材料因孔径较小、比表面积较优异及更好的热稳定性,经常被用于吸附剂、多相催化剂和催化载体材料等^[39-41]。介孔材料作为催化载体材料使用时,可有效增加催化剂的活性,减少积碳的生成。方等^[42]在介孔SiO₂上制备了5%Ce掺杂Ni/m-SiO₂催化剂,研究发现:介孔SiO₂载体可有效促进Ni纳米粒子的分散,其丰富有序的孔道可阻止活性组分Ni颗粒在高温下聚集;含5%CeNi/m-SiO₂催化剂中的Ni颗粒平均粒径为4.4 nm,能有效抑制甲烷重整反应中积碳的产生。Abdullah等^[43]采用溶胶-凝胶法制

备了以介孔SBA-15为载体材料的Zr/Ni/SBA-15催化剂,当水碳比为0.42时CH₄转化率可达到87.07%。Ruan等^[44]以SBA-15为模板制备了具有介孔结构的LaAl_{0.25}Ni_{0.75}O₃钙钛矿催化剂(LANO-S),研究发现:LANO-S与使用二氧化硅作为模板的催化剂(LANO-Si)和块状钙钛矿催化剂(LANO-bulk)相比,其具有更高的活性和稳定性;连续重整反应36 h后,CH₄的转化率仍大于75%。Zhang等^[45]用氧化镍纳米颗粒制备了纳米结构的Ni@SiO₂核壳催化剂用于甲烷重整反应,这种合成的核壳纳米颗粒煅烧后会在非晶态硅壳中形成了一个介孔结构,

研究表明:经过 40 h 的甲烷重整反应,催化剂表面几乎没有沉积碳,表现出较高的活性;而在相同的重整条件下,商用镍基重整催化剂在 6.4 h 内生产的积碳就超过 $0.32 \text{ g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

以上研究表明,在不同载体上金属与载体之间的相互作用,会显著影响催化剂抗积碳性能,而且催化剂表面酸碱性对催化剂的抗积碳性能影响也很大。因此,选用适合的催化剂载体对甲烷重整效果至关重要。

2.3 催化剂助剂材料

除了使用良好的载体材料,解决碳沉积和活性金属烧结导致的催化剂失活的问题,助剂材料的添加也会提高催化剂耐高温和减少碳沉积的能力,助剂材料对催化剂材料的重整催化性能也有明显的影响。目前,甲烷重整催化助剂的研究主要集中在碱金属、稀土金属、碱土金属氧化物和稀土氧化物上,其中碱土金属(如 K、Mg、Ca、Sr、Ba、Be、Ra)和稀土金属(如, Ce、La、Zr 等)以氧化物的形式添加于催化剂中。碱金属和碱土金属氧化物的加入可以改变催化剂表面的酸碱性,从而可调控催化剂的表面的积碳反应,有助于提高催化剂的抗积碳性能^[36]。

Németh 等^[46]将 3% 的 Ni/ZrO₂ 和添加 Na(0.6%) 助剂的 3% 的 Ni/ZrO₂ 催化剂作对比,发现含有 Na 助剂的催化剂有较高的活性、稳定性。Bahare 等^[47]在 Ni/MgSiO₃ 中加入了 MgO、CaO 和 BaO 助剂后发现,添加助剂降低了催化剂比表面积,催化性能显著提高。Wysocka 等^[48]将少量的 K 作为助剂加入了 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂中后发现, K 助剂地添加使 NiO 颗粒形成了明显的聚集体,从而有效地防止了积碳的生成。Sepehri 等^[49]制备出了含 La、Ce、Zr、Sr 助剂的 Ni/Al₂O₃ 催化剂,助剂的加入使 Ni 在载体上的分散性增大,使催化剂表现出更好的稳定性和抗积碳能力。Kim 等^[50]对含 Sm、Ce、Mg 助剂的 Ni/Al₂O₃ 催化剂进行了研究后发现,助剂的加入增加了催化剂碱性位点的数量,使催化剂具有更好的催化性能和抗积碳能力。Yao 等^[51]对 Mn 在 Ni/Ce₅O-Zr₅O 催化剂中的促进作用进行了研究,结果发现: Mn 增强了中间反应物种(羟甲基)的低温形成, Ni 和 Mn 之间的协同作用促进了 CO₂ 在 Ni-Mn/Ce₅O-Zr₅O 上的吸附;在反应条件相同的情况下,加入 Mn 的 Ni/Ce₅O-Zr₅O 催化剂的活性、H₂/CO 比及反应物转化率均高于 Ni/Ce₅O-Zr₅O 催化剂。

在催化剂中添加助剂可有效地抑制甲烷重整过程中积碳的发生,同时还能促进催化剂活性组分和

载体之间的相互作用,提高催化剂的稳定性。将 Ni 基催化剂与载体、助剂材料结合,可以解决催化剂失活、积碳等问题,制备具有高活性、高的抗积碳性能的复合催化剂,但助剂对催化剂的提升机理有待进一步研究和探讨。

3 催化剂制备工艺

催化剂制备过程中的热处理温度及制备工艺是影响甲烷重整效率的重要因素,高温煅烧处理可以获得具有较强金属氧化物载体相互作用的高活性、高稳定的催化剂。Özdemir 等^[52]研究了煅烧温度对 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂的影响后发现,随着煅烧温度的升高金属氧化物载体间的相互作用会增强,在 1 000 °C 煅烧 3 h 后的 Ni/MgAl₂O₄ 催化剂比在 500 °C 煅烧 3 h 的催化剂的抗积碳和抗烧结性能更优。张^[53]制备了 Ni/ZrO₂ 催化剂并研究了催化剂的还原温度、载体煅烧温度对催化剂性能的影响,结果表明:当煅烧温度在 550—750 °C 时,甲烷转化率随着温度的升高而升高;当还原温度在 550—750 °C 范围内时,甲烷转化率随着还原温度的升高而逐渐降低。熊^[54]等采用浸渍法制备了负载量为 10% 的 Ni/HZSM-5 催化剂,研究了不同焙烧温度对甲烷重整反应的影响,当温度在 500—800 °C 时 Ni 金属颗粒大小随温度的升高逐渐增大。相关文献^[55-56]报道, Ni 晶粒尺寸较小更有利于甲烷重整反应的进行,因此低温焙烧的催化剂具有较大的比表面积、较小的镍晶粒尺寸及较强的中强酸中心,对甲烷重整反应具有较好的催化活性与稳定性。此外,催化剂制备工艺对催化剂的比表面积、活性成分的粒径和分散程度等都有重要的影响^[57-58]。

通过对制备工艺的优化,可以有效地提高催化剂的活性和稳定性。Azancot 等^[59]采用了浸渍、浸渍-共沉淀和共沉淀 3 种不同方法制备了 Ni-Mg-Al 重整催化剂,发现浸渍-共沉淀法制备的催化剂呈现出最佳的金属-载体相互作用, Ni 颗粒均匀分散在载体表面。Sudarno 等^[60]发现,沉淀法制备的催化剂比浸渍法、溶胶-凝胶法和球磨法制备的催化剂具有更好的活性。Tang 等^[61]发现,溶胶-凝胶制备的 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂比浸渍法制备的催化剂具有更好的抗积碳性能,并且催化剂粒径更小、分散更均匀,以及活性和稳定性也更好。Hu 等^[62]发现,当活性镍浸渍在具有不同比表面积的氧化铝载体上时,活性镍在比表面积大的载体上分散性更好,催化剂也表现出更优异的重整催化性能。Zhang^[63]等采用 N₂ 吸附-解吸、氢气程序还原等方法,研究了工艺条件对

催化剂性能的影响,结果表明:浸渍法制备的催化剂具有最大的表面积、最好的活性元素分散和最强的催化剂载体相互作用(见图3);同时,还具有最多的碱基位点和最丰富的氧空位,因此使得催化剂的活性和稳定性得到了极大的提高,当温度为650℃、水

碳比为1.5时甲烷的转化率达71.6%。由于浸渍法操作简单,以及易获得分散比较均匀的催化剂,而被广泛用于工业中制备催化剂。表2为几种催化剂制备方法的原理及优缺点。

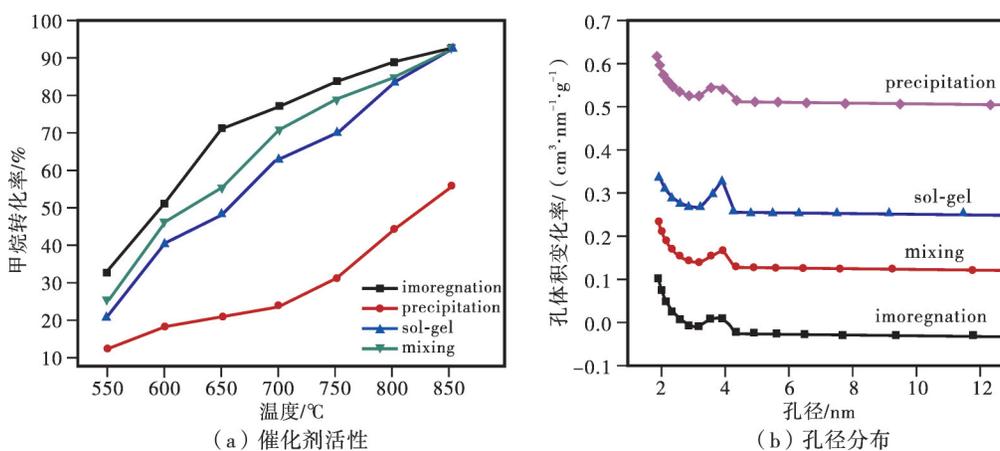


图3 不同制备方法对催化剂的活性和孔径分布的影响^[63]

Figure 3 Effect of different preparation methods on the activity and pore size distribution of the catalysts

表2 甲烷重整制氢的制备工艺的比较

Table 2 Comparisons of the preparing processes for the reforming of methane to hydrogen

制备方法	步骤	优点	缺点	参考文献
混合法	基于组成催化剂的各个组分,以粉状细粒径的形态在球磨机或碾合机内边磨细边混合,使各个组分的粒子间尽可能达到均匀分散,以保证催化剂活性组分与助催化剂或载体的充分混合	操作简单	催化剂各组分不能高度分散	[64-65]
浸渍法	基于活性组分以盐溶液形态浸渍到多孔性载体上面并渗透到内表面,经干燥后水分蒸发逸出,活性组分的盐类留在载体的内外表面上	操作简单、分布较均匀	需要多次重复、溶液要求比较稀	[65-67]
共沉淀法	先配制金属盐溶液,再用沉淀剂进行沉淀后过滤、洗涤、干燥、焙烧、粉碎、混合、成型 ¹	活性组分分散较均匀	生产过程复杂、生产能力弱	[68-70]
溶胶-凝胶法	将金属与酯类化合物溶于有机溶剂中形成溶液,再经过溶胶、凝胶,最后经过干燥烧制而成制品的过程 ^[73-74] 。	催化剂粒径更小、分散更均匀	会出现催化剂裂开的现象	[71-74]

热处理和制备工艺能显著影响甲烷重整催化剂的催化性能,因此选择最佳的催化剂制备工艺能够有效增强金属-载体之间的相互作用,增加催化活性位点的数量,获得高活性、低积碳的催化剂。

4 结语

甲烷重整制氢技术具有成本低、碳排放低、原料来源广等特点,可用于大规模制氢,当其与固体氧化物燃料电池配合使用时减碳效果显著,是我国新能源技术发展和能源体系转型的重要技术支撑。本文

主要综述了甲烷重整催化性能的影响因素,发现重整过程主要受催化剂元素配比、载体种类、助剂种类等方面的影响,通过合理选择活性元素、载体和助剂可以设计和开发低成本、高效率的非贵金属重整催化剂。贵金属催化剂活性高、抗积碳性能优异,但成本极高,无法大规模应用。Ni基催化剂拥有不错的重整催化活性和稳定性,成本显著低于贵金属,已被广泛应用于甲烷重整。载体和助剂的添加可以调控催化剂的酸碱度,提高活性元素的分散性及提供强

的协同催化效应,从而显著提高催化剂的催化活性、稳定性和抗积碳性能。此外,催化剂的制备工艺会影响催化剂性能,并对几种制备方法进行比较后发现:虽然混合法是经典的制备方法,但其不能让活性组分高度分散,同样的化学组分下其活性、热稳定性等都不及浸渍法和沉淀法制得的催化剂好;沉淀法需要经过多重工序才能得到分散均匀的催化剂,生产能力较弱;浸渍法操作简便不需要繁杂的过程,能够得到活性组分分散比较均匀的催化剂。因此,选择合适的制备工艺和后处理条件能够进一步提高催化剂的活性和抗积碳性能。

通过对催化剂大量的研究结果来看,未来高活性催化剂的研究可以从以下方面入手。

(1)通过制备方法研究最佳的反应条件,利用高级的表征技术探索高活性的催化剂。

(2)甲烷重整中催化剂积碳一直是有待解决的问题,未来可采用先进技术对甲烷水蒸气重整反应催化材料进行研究,通过理论计算和模拟实验与现实实验相结合起来的方法,选择最优性能的材料,推动甲烷水蒸气重整催化剂的进一步发展。

(3)甲烷重整中催化剂性能与重整器结构息息相关,未来可以利用先进技术对重整器进行优化,设计出合理的重整器,从而提高甲烷重整过程催化剂的活性。

参考文献:

- [1] 李雅芳. 双碳背景下分布式能源发展前景[J]. 海峡科学, 2021(8): 32-34.
- [2] 徐枫, 潘麒, 汪亚楠. 双碳目标下绿色低碳转型对企业盈利能力的影响研究[J]. 宏观经济研究, 2022(1): 161-175.
- [3] 余新旋. 京津冀协同发展的产业转移对区域能源强度的影响研究[D]. 北京:华北电力大学(北京), 2019.
- [4] 李富兵, 樊大磊, 王宗礼, 等. 双碳目标下“拉闸限电”引发的中国能源供给的思考[J]. 中国矿业, 2021, 30(10): 1-6.
- [5] 马新华, 张国生, 唐红君, 等. 天然气在构建清洁低碳能源体系中的地位与作用[J]. 石油科技论坛, 2022, 41(1): 18-28.
- [6] DUFOUR A U. Fuel cells—A new contributor to stationary power [J]. Journal of Power Sources, 1998, 71(1): 19-25.
- [7] 仙存妮. 固体氧化物燃料电池技术发展概述及应用分析[J]. 电器工业, 2019(3): 70-74.
- [8] 陈彪杰, 杨国刚. 甲烷重整技术研究进展 [J]. 现代化工, 2021, 41(8): 19-23.
- [9] 王嘉琦, 王秋颖, 朱桐慧, 等. 甲烷重整制氢的研究现状分析[J]. 现代化工, 2020, 40(7): 15-20.
- [10] KOTHARI R, BUDDHI D, SAWHNEY R L. Comparison of environmental and economic aspects of various hydrogen production methods [J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12 (2) : 553-563.
- [11] PANTOLEONTOS G, KIKKINIDES E S, GEORGIADIS M C. A heterogeneous dynamic model for the simulation and optimisation of the steam methane reforming reactor [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, 37(21): 16346-16358.
- [12] KIM N Y, YANG E H, LIM S S, et al. Hydrogen production by steam reforming of methane over mixed Ni/MgAl+CrFe₃O₄ catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(35): 11848-11854.
- [13] KHALIGHI R, BAHADORAN F, PANJESHAHI M H, et al. High catalytic activity and stability of X/CoAl₂O₄ (X=Ni, Co, Rh, Ru) catalysts with no observable coke formation applied in the autothermal dry reforming of methane lined on cordierite monolith reactors [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 305: 110371.
- [14] WANG H Y, RUCKENSTEIN E. Partial oxidation of methane to synthesis gas over MgO- and SiO₂-supported rhodium catalysts [J]. Journal of Catalysis, 1999, 186(1): 181-187.
- [15] WEI J, IGLESIA E. Mechanism and site requirements for activation and chemical conversion of methane on supported Pt clusters and turnover rate comparisons among noble metals [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(13): 4094-4103.
- [16] HEGARTY M, O'CONNOR A M, ROSS J. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals [J]. Catalysis Today, 1998, 42(3): 225-232.
- [17] YOSHIDA K, BEGUM N, ITO S I, et al. Oxidative steam reforming of methane over Ni/ α -Al₂O₃ modified with trace noble metals [J]. Applied Catalysis A: General, 2009, 358(2): 186-192.
- [18] MIYATA T, LI D, SHIRAGA M, et al. Promoting effect of Rh, Pd and Pt noble metals to the Ni/Mg(Al)O catalysts for the DSS-like operation in CH₄ steam reforming [J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 310: 97-104.
- [19] JAISWAR V K, KATHERIA S, DEO G, et al. Effect of Pt doping on activity and stability of Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane at ambient and high pressure condition [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(30): 18968-18976.
- [20] ZAREI-JELYANI F, SALAHI F, FARSI M, et al.

- Synthesis and application of Ni-Co bimetallic catalysts supported on hollow sphere Al_2O_3 in steam methane reforming [J]. *Fuel*, 2022, 324: 124785.
- [21] MIRI S S, MESHKANI F, RASTEGARPANAH A, et al. Influence of Fe, La, Zr, Ce, and Ca on the catalytic performance and coke formation in dry reforming of methane over $\text{Ni}/\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst [J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 250: 116956.
- [22] PAN C, GUO Z, DAI H, et al. Anti-sintering mesoporous Ni-Pd bimetallic catalysts for hydrogen production via dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45 (32): 16133-16143.
- [23] PASHCHENKO D, MAKAROV I. Carbon deposition in steam methane reforming over a Ni-based catalyst: Experimental and thermodynamic analysis [J]. *Energy*, 2021, 222: 119993.
- [24] SANTOS A, DAMYANOVA S, TEIXEIRA G, et al. The effect of ceria content on the performance of Pt/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts in the partial oxidation of methane [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 290 (1-2): 123-132.
- [25] CHERIAN M, GUPTA R, SOMESWARA RAO M, et al. Effect of modifiers on the reactivity of $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane [J]. *Catalysis Letters*, 2003, 86(4): 179-189.
- [26] ZHU J, PENG X, YAO L, et al. The promoting effect of La, Mg, Co and Zn on the activity and stability of Ni/ SiO_2 catalyst for CO_2 reforming of methane [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2011, 36(12): 7094-7104.
- [27] NAZEMI M, SHEIBANI S, RASHCHI F, et al. Preparation of nanostructured nickel aluminate spinel powder from spent NiO/ Al_2O_3 catalyst by mechanochemical synthesis [J]. *Advanced Powder Technology*, 2012, 23(6): 833-838.
- [28] MIERCZYNSKI P, MOSINSKA M, STEPINSKA N, et al. Effect of the support composition on catalytic and physicochemical properties of Ni catalysts in oxy-steam reforming of methane [J]. *Catalysis Today*, 2021, 364: 46-60.
- [29] ZHANG G X, WANG Y, LI X K, et al. Effect of Gd Promoter on the structure and catalytic performance of mesoporous Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ in dry reforming of methane [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(50):17076-17085.
- [30] LU Q, HOU Y, LARAIB S R, et al. Electro-catalytic steam reforming of methane over Ni- $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ catalyst [J]. *Fuel Processing Technology*, 2019, 192: 57-64.
- [31] CHEN C, WANG X, CHEN X, et al. Combined steam and CO_2 reforming of methane over one-pot prepared Ni/La-Si catalysts [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(10): 4780-4793.
- [32] ALIPOUR Z, MESHKANI F, REZAEI M. Kinetic comparison of Ni/ Al_2O_3 and Ni/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ nano structure catalysts in CO_2 reforming of methane [J]. *Iranian Journal of Catalysis*, 2019, 9(1): 51-61.
- [33] YAN X, HU T, LIU P, et al. Highly efficient and stable Ni/ $\text{CeO}_2\text{-SiO}_2$ catalyst for dry reforming of methane: Effect of interfacial structure of Ni/ CeO_2 on SiO_2 [J]. *Applied Catalysis B Environmental*, 2019, 246: 221-231.
- [34] ZHANG M, ZHANG J, WU Y, et al. Insight into the effects of the oxygen species over Ni/ ZrO_2 catalyst surface on methane reforming with carbon dioxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 244: 427-437.
- [35] YU S, HU Y, CUI H, et al. Ni-based catalysts supported on MgAl_2O_4 with different properties for combined steam and CO_2 reforming of methane [J]. *Chemical Engineering Science*, 2021, 232: 116379.
- [36] URASAKI K, SEKINE Y, KAWABE S, et al. Catalytic activities and coking resistance of Ni/ perovskites in steam reforming of methane [J]. *Applied Catalysis A General*, 2005, 286(1): 23-29.
- [37] CHOI S O, MOON S H. Performance of $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ perovskite catalysts for methane steam reforming [J]. *Catalysis Today*, 2009, 146(1): 148-153.
- [38] YANG P, LIN, TENG J, et al. Effect of template on catalytic performance of $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_3$ for ethanol steam reforming reaction [J]. *Journal of Rare Earths*, 2019, 37(6): 594-601.
- [39] PERKAS N, ZHONG Z, CHEN L, et al. Sonochemically prepared high dispersed Ru/ TiO_2 mesoporous catalyst for partial oxidation of methane to syngas [J]. *Catalysis Letters*, 2005, 103(1): 9-14.
- [40] SARKAR A, GHOSH S K, PRAMANIK P. Investigation of the catalytic efficiency of a new mesoporous catalyst SnO_2/WO_3 towards oleic acid esterification [J]. *Molecular Catalysis*, 2010, 327(1): 73-79.
- [41] CHENG C Y, LIN K J, PRASAD M R, et al. Synthesis of a reusable oxotungsten-containing SBA-15 mesoporous catalyst for the organic solvent-free conversion of cyclohexene to adipic acid [J]. *Catalysis Communications*, 2007, 8(7): 1060-1064.

- [42] 方修忠. 高效抗积碳 Ni 基甲烷重整制氢催化剂的制备和性能研究 [D]. 南昌:南昌大学, 2016.
- [43] ABDULLAH N, AINIRAZALI N, ELLAPAN H. Structural effect of Ni/SBA-15 by Zr promoter for H₂ production via methane dry reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(48): 24806-24813.
- [44] RUAN Y, ZHAO Y, LU Y, et al. Mesoporous LaAl_{0.25}Ni_{0.75}O₃ perovskite catalyst using SBA-15 as templating agent for methane dry reforming [J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 303: 110278.
- [45] ZHANG J, LI F. Coke-resistant Ni@SiO₂ catalyst for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, 176: 513-521.
- [46] NÉMETH M, SRANKÓ D, KÁROLYI J, et al. Na-promoted Ni/ZrO₂ dry reforming catalyst with high efficiency: Details of N₂O-ZrO₂-Ni interaction controlling activity and coke formation [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2017, 7(22): 5386-5401.
- [47] GHODS B, MESHKANI F, REZAEI M. Effects of alkaline earth promoters on the catalytic performance of the nickel catalysts supported on high surface area mesoporous magnesium silicate in dry reforming reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2016, 41(48): 22913-22921.
- [48] WYSOCKA I, MIELEWCZYK-GRYŃ A, ŁAPIŃSKI M, et al. Effect of small quantities of potassium promoter and steam on the catalytic properties of nickel catalysts in dry/combined methane reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(5): 3847-3864.
- [49] SEPEHRI S, REZAEI M, GARBARINO G, et al. Preparation and characterization of mesoporous nanocrystalline La-, Ce-, Zr-, Sr-containing NiAl₂O₃ methane autothermal reforming catalysts [J]. *International journal of hydrogen energy*, 2016, 41(21): 8855-8862.
- [50] KIM A R, LEE H Y, CHO J M, et al. Ni/M-Al₂O₃ (M=Sm, Ce or Mg) for combined steam and CO₂ reforming of CH₄ from coke oven gas [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 21: 211-218.
- [51] YAO L, GALVEZ M E, HU C, et al. Synthesis gas production via dry reforming of methane over manganese promoted nickel/cerium-zirconium oxide catalyst [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(49): 16645-16656.
- [52] ÖZDEMİR H, ÖKSÜZÖMER M F, GÜRKAYNAK M A. Effect of the calcination temperature on Ni/MgAl₂O₄ catalyst structure and catalytic properties for partial oxidation of methane [J]. *Fuel*, 2014, 116: 63-70.
- [53] 张莺. 后处理温度对 Ni/ZrO₂ 催化剂上甲烷水蒸气重整反应转化率及选择性的影响 [J]. *山西师范大学学报(自然科学版)*, 2008, 22(4): 72-74.
- [54] 熊娇君, 毕亚东, 陈慧, 等. 焙烧温度对 Ni/HZSM-5 催化剂在甲烷二氧化碳重整反应中的影响 [J]. *天津理工大学学报*, 2016, 32(04): 53-57.
- [55] KAWI S, KATHIRASER Y, NI J, et al. Progress in synthesis of highly active and stable nickel-based catalysts for carbon dioxide reforming of methane [J]. *Chem Sus Chem*, 2015, 8(21): 3556-3575.
- [56] 徐秀娟. 镍基催化剂的掺铈修饰、结构特征及甲烷重整催化性能研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2013.
- [57] CHEN J, WANG R, ZHANG J, et al. Effects of preparation methods on properties of Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane reforming with carbon dioxide [J]. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical*, 2005, 235(1): 302-310.
- [58] POTDAR H S, ROH H S, JUN K W, et al. Carbon dioxide reforming of methane over Co-precipitated Ni-Ce-ZrO₂ catalysts [J]. *Catalysis Letters*, 2002, 84(1): 95-100.
- [59] AZANCOT L, BOBADILLA L F, SANTOS J L, et al. Influence of the preparation method in the metal-support interaction and reducibility of Ni-Mg-Al based catalysts for methane steam reforming [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(36): 19827-19840.
- [60] SUDARN O, RAZALI S M, ASIKIN-MIJAN N, et al. Enhanced dry reforming toward hydrogen production over Ni/CeO₂SiO₂ via different catalyst synthesis routes [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 44(37): 20738-20750.
- [61] TANG S, JI L, LIN J, et al. CO₂ Reforming of methane to synthesis gas over sol-gel-made Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts from organometallic precursors [J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 194(2): 424-430.
- [62] HU D, GAO J, PING Y, et al. Enhanced Investigation of CO methanation over Ni/Al₂O₃ catalysts for synthetic natural gas production [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2012, 23: 4875-4886.
- [63] ZHANG Y, WANG J, ZHANG G, et al. Combined steam and CO₂ reforming of methane over Co-Ce/AC-N catalyst: Effect of preparation methods on catalyst activity and stability [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(5): 2914-2925.
- [64] 程田红, 李蕾, 韩文锋, 等. 混合法制备铁钨复合催化剂的研究 [J]. *工业催化*, 2016, 24(6): 35-40.

- [65] 孙杰, 孙春文, 李吉刚, 等. 甲烷水蒸气重整反应研究进展[J]. 中国工程科学, 2013, 15(2): 98-106.
- [66] 朱恒. 堇青石负载型脱硝催化剂的制备和性能研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2021.
- [67] 陈杰. CeO₂负载Ni基催化剂的制备及其催化甲烷重整的研究[D]. 南宁: 广西大学, 2020.
- [68] 赵倩雯, 徐映红, 徐定华. 沉淀法制备催化剂介尺度过程CA模型与数值模拟[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2019, 41(2): 262-268.
- [69] 赵海楠, 王健, 刘国才, 等. 氧化还原共沉淀法制备的二元锰氧化物催化剂催化氧化苯的效果[J]. 环境工程学报, 2020, 14(3): 701-708.
- [70] 伊尔夏提·地里夏提. 甲烷与二氧化碳催化氧化重整制合成气的研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2015.
- [71] MIN J E, LEE Y J, PARK H G, et al. Carbon dioxide reforming of methane on Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts prepared by sol-gel method: Effects of Mg/Al ratios [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 26: 375-383.
- [72] SEO J G, YOUN M H, BANG Y, et al. Hydrogen production by steam reforming of simulated liquefied natural gas (LNG) over mesoporous nickel-M-alumina (M=Ni, Ce, La, Y, Cs, Fe, Co, and Mg) aerogel catalysts [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(5): 3505-3514.
- [73] 朱妍洁. 溶胶-凝胶法的原理与应用分析[J]. 河南科技, 2015(21): 221.
- [74] 赵云莉. 甲烷重整制氢镍基催化剂制备及活性评价研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2009.

Research Progresses of Methane Reforming Catalysts

LI Cong¹, YU Ran^{1,2}, LIU Taikai², DENG Chunming², DENG Changguang², LIU Min²

(1. College of Energy and Power Engineering, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China; 2. Institute of New Materials, Guangdong Academy of Science/National Engineering Laboratory of Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangzhou 510650, China)

Abstract: As a major component of natural gas, methane can be reformed to produce hydrogen on a large scale. Methane can also be used with solid oxide fuel cells for efficient power generation, which is an important technology to ensure the achievement of China's dual-carbon goal because of its significant carbon reduction effect in large-scale applications. The reaction mechanism of steam methane reforming to hydrogen is described. This review focuses on reviewing the research progress of methane reforming catalysts, specifically the active components, carriers, additives and preparation processes of the catalysts. The review also analyzes the methods used to improve the performance of reforming catalysts. It is found that the selection of metal Ni active group and doping with carriers such as chalcocite and spinel, as well as the use of mesoporous additives, can effectively improve the dispersion of active elements, regulate the acidity and electronic structure of the catalysts, and obtain high performance reforming catalysts with less carbon accumulation and high methane conversion rate. In addition, reasonable preparation process and heat treatment conditions can significantly improve the dispersion and surface state of the active elements, which can further improve the reforming performance.

Keywords: steam methane reforming; hydrogen production; reforming catalysts; catalyst carriers; catalyst additives

(学术编辑: 孙文)