

文章编号 : 0253-2409(2007)01-0085-06

CeO₂、CaO 助剂对甲烷部分氧化制合成气 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响

邱业君, 陈吉祥, 张继炎

(天津大学化工学院 催化科学与工程系, 天津 300072)

摘要: 采用 BET、H₂-TPR、XRD、TEM 和活性评价等表征手段, 考察了 CeO₂、CaO 助剂对 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂物化性质和甲烷部分氧化制合成气反应性能的影响。实验结果表明, 单独加入 CeO₂ 或 CaO 助剂可以改善 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂中镍物种的还原性能, 以 CaO 尤为明显。CaO 作为结构助剂可以降低还原态催化剂中的镍晶粒尺寸, 使改性的催化剂具有较好的活性, 而 CeO₂ 对催化剂的活性未产生显著影响。当 CeO₂ 与 CaO 两种助剂同时对 Ni/MgO-Al₂O₃ 进行改性时, 虽然催化剂中镍物种的还原性能没有发生明显变化, 但仍具有很好的反应性能, 这与 CeO₂ 与 CaO 能够形成 CaO-CeO₂ 固溶体有关。CaO-CeO₂ 固溶体不仅与镍物种间存在相互作用, 提高了镍物种的分散度、减小了镍晶粒尺寸, 还可以提高催化剂的储氧能力和晶格氧的流动性, 从而有利于改善其甲烷部分氧化反应性能。

关键词: Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂; 氧化铈; 氧化钙; 固溶体; 甲烷部分氧化

中图分类号: TQ032.41 文献标识码: A

Effects of CeO₂ and CaO on properties of Ni/MgO-Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas

QIU Ye-jun, CHEN Ji-xiang, ZHANG Ji-yan

(Department of Catalysis Science and Engineering, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The effects of CeO₂ and/or CaO as promoters on the physico-chemical properties and the catalytic performance over Ni/MgO-Al₂O₃ catalyst for partial oxidation of methane to syngas were studied by means of BET, XRD, H₂-TPR, TEM and reaction activity evaluation. Compared with the catalyst without promoters, the catalyst promoted by CeO₂ or CaO alone exhibited better reducibility of nickel species, and the one promoted by CaO showed better catalytic activity. When both of CeO₂ and CaO were added to modify the Ni/MgO-Al₂O₃ catalyst, an obvious synergistic effect between CeO₂ and CaO were detected. It was deduced that the formation of CaO-CeO₂ solid solution could result in a better dispersion of active nickel species and promote the conversion of Ce⁴⁺ to Ce³⁺ species, thus reduced the size of nickel crystallites efficiently. Better oxygen adsorption ability, more oxygen-vacant sites and more migration of oxygen anions could benefit oxygen exchange between NiO and CeO₂. The above effects were contributed to higher CH₄ conversion, CO selectivity and H₂ selectivity over the catalyst promoted with CeO₂ and CaO in the partial oxidation of methane.

Key words: Ni/MgO-Al₂O₃ catalyst; cerium oxide; calcium oxide; solid solution; partial oxidation of methane

Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂在甲烷部分氧化制合成气反应(POM)过程中显示了与 Rh 等贵金属相当的活性和选择性^[1-4], 且其成本低廉, 是目前最具应用前景的甲烷部分氧化催化剂。但是, 高温下该催化剂载体 γ -Al₂O₃ 容易发生相变^[5], 造成比表面积急剧下降, Ni 与 γ -Al₂O₃ 在高温下发生相互作用会生成难还原的 NiAl₂O₄ 尖晶石^[6,7], 两者均会影响催化剂的反应性能。郭清松等^[8]发现, 在 γ -Al₂O₃ 中添加适量的 MgO, γ -Al₂O₃ 表面形成 MgAl₂O₄ 尖晶石覆盖

层, 有利于提高 γ -Al₂O₃ 的热稳定性和抑制 NiAl₂O₄ 尖晶石的形成, 从而改善了 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂的反应性能。万惠霖等^[9]指出, 催化剂表面 O²⁻ 物种浓度的差异是导致不同催化剂上 POM 反应机理不同的主要原因。CeO₂ 作为一种非化学计量的化合物具有 *n*-型半导体性质, 在还原性气氛中容易产生低价铈和氧缺陷^[10]。Zhang 等^[11]发现, 将适量 CaO 溶解在 CeO₂ 中, 氧离子电导率明显增加。彭程等^[12]也发现, 当 CeO₂ 中掺杂 CaO 后, 其储氧性能

收稿日期: 2006-02-07; 修回日期: 2006-07-11。

联系作者: 陈吉祥, Tel: 022-27890865, E-mail: jxchen@tju.edu.cn。

作者简介: 邱业君(1978-), 男, 湖南常德人, 博士研究生, 工业催化专业。E-mail: davidqiu@eyou.com。

增强晶格氧空位增多,电导率和氧离子迁移数增大。由此设想,若以掺杂了CaO的CeO₂作为助剂,将其引入Ni/MgO-Al₂O₃催化剂体系,可能对催化剂的表面物种(O²⁻)浓度产生影响,进而影响甲烷部分氧化反应过程。本研究在前期工作的基础上^[13,14],考察CeO₂和CaO两种氧化物助剂同时加入对Ni/MgO-Al₂O₃催化剂的物化性质和甲烷部分氧化制合成气反应性能的影响,目前,有关这方面的报道较少。

1 实验部分

1.1 催化剂制备 采用分步等体积浸渍法制备催化剂。首先,以Mg(NO₃)₂水溶液浸渍 γ -Al₂O₃(天津化工研究设计院提供,比表面积178 m²/g,40目~60目颗粒),MgO的负载量为7%,自然晾干后,于383 K下干燥4 h,再于823 K下焙烧4 h,制得MgO-Al₂O₃复合载体;然后依次使用Ca(NO₃)₂或Ce(NO₃)₃、以及Ni(NO₃)₂的水溶液,将1%助剂(或双助剂)和10% Ni负载到上述复合载体上,每次浸渍后都要进行干燥和焙烧,条件同上。所制得的无改性助剂、单独CeO₂改性、单独CaO改性、CeO₂与CaO双助剂改性(CeO₂和CaO的摩尔比为4:1)的NiO/MgO-Al₂O₃催化剂样品依次标记为:N、CeN、CaN和CCN。

1.2 催化剂物化性能表征 BET比表面积及孔容在Quantchrom公司的CHEMBET3000型脉冲化学吸附仪上,在液氮温度下进行氮吸附测得。XRD表征采用2038型X射线衍射仪,辐射源为CuK α ,管电压30 kV,管电流25 mA,14°~80°扫描。H₂-TPR测试在自行组装程序升温装置上进行,催化剂样品质量100 mg,通入10% H₂-90% N₂混合气,流量40 mL/min,测试温度为室温至1 273 K,升温速率15 K/min,用TCD检测耗氢量,桥电流110 mA。TEM测试在JEOL-100CX-II型透射电子显微镜上进行,放大倍数10⁵倍。

1.3 活性评价 催化剂活性评价在常压连续流动固定床反应装置上进行,使用内径为4 mm的石英管式反应器,催化剂装填量50 mg。反应气体总空速(GHSV)为1.56 × 10⁵ h⁻¹,进料混合气中CH₄与O₂的摩尔比为2.01:1。反应前催化剂于1 073 K用10% H₂-90% N₂(体积比)混合气流还原30 min,反应器出口产物经冷却水冷却及硅胶除水后,在装有TDX-01填充柱、TCD检测器的上海分析仪器厂102型气相色谱仪上进行在线取样分析组成。

2 结果与讨论

2.1 BET与XRD测试 表1列出了四种催化剂样品的比表面积、孔容和平均孔径,为方便讨论将透射电镜观测的镍晶粒粒径数据也一并列入此表。由表1可见,在宏观物性上除了单加CaO助剂对Ni/MgO-Al₂O₃催化剂(CaN)的比表面积等有一定影响外,其他两种添加助剂的催化剂(CeN和CCN)与未加任何助剂的催化剂N无明显差别。此外,还原后CCN中镍晶粒较小。

表1 催化剂的比表面积、孔结构参数及镍晶粒尺寸

Table 1 Specific surface area, pore structure parameters and nickel crystallite size of the catalysts

Name of catalyst sample	N	CeN	CaN	CCN
Surface area $A/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	122.3	127.4	152.6	117.7
Pore volume $v/\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	0.35	0.36	0.43	0.32
Average pore radius d/nm	11.5	11.4	11.0	11.4
Average size of nickel crystallites* d/nm	18.4	18.9	16.8	15.0

*—data were measured by TEM with catalyst samples after reduction in hydrogen at 1 073 K for 30 min

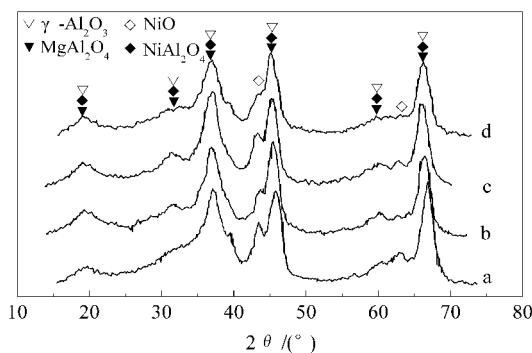


图1 不同催化剂样品的XRD谱图

Figure 1 XRD patterns of different catalyst samples
a N; b CeN; c CaN; d CCN

图1是还原前各催化剂的XRD谱图。各催化剂在 2θ 为37°、45°、67°附近的衍射峰是 γ -Al₂O₃的主衍射峰,但与其标准XRD衍射峰数据对比后发现,在37°、45°附近的衍射峰向小角度方向偏移,且峰强度增加,表明体系中有尖晶石物相形成。

各催化剂在 2θ 为43.3°和62.6°附近均有较弱的NiO特征衍射峰,表明各催化剂中存在有一定聚集程度的NiO结晶物种。催化剂CaN的NiO特征衍射峰比较尖锐,相对强度也比较大,即NiO在CaO-MgO-Al₂O₃复合载体表面上的分散性较差,存

在较大的 NiO 晶粒。这可能是因为分散在 MgO-Al₂O₃ 载体表层的 CaO 削弱了 NiO 组分与载体间的相互作用^[15,16], 导致 NiO 结晶在一定程度上聚集长大。与催化剂 N 相比, CeN 的 NiO 特征衍射峰相对强度有所减弱, 表明加入 CeO₂ 助剂有利于改善 NiO 在复合载体 MgO-Al₂O₃ 上的分散性能。CeO₂ 助剂的类似改性作用在许多文献^[17,18]中均有报道。

与催化剂 N、CaN、CeN 相比, CCN 的 NiO 特征衍射峰相对强度最弱, 即 NiO 物种的分散最好。在 CCN 中 CeO₂ 的质量分数为 CaO 的 4 倍, 所以可以认为对 NiO 物种分散性能影响占主导地位的是 CeO₂。根据文献^[11,12,19~21]报道, CaO 能部分溶解在 CeO₂ 中, 形成具有萤石结构的 CaO-CeO₂ 固溶体。而固溶体物相的形成更有利于改善表面活性物种的分散性^[22], 后述 TPR 及 TEM 的结果进一步证实了此点。

2.2 H₂-TPR 图 2 是不同催化剂样品的 H₂-TPR 谱图。由图 2 可知, 加入 CeO₂、CaO 等助剂对 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂中 Ni 物种的还原性能产生很大影响。四种催化剂均出现了两个还原峰, 低温峰为与载体相互作用分散的 NiO 还原峰, 且不同助剂的引入对峰顶温度位置影响较大, 在 1080 K 左右出现的还原肩峰应归属于 NiAl₂O₄ 尖晶石的还原^[6]。

催化剂 N 具有较高的还原峰温(~ 910 K)。这是因为 MgO- γ -Al₂O₃ 载体表面上的 MgO 可能与 NiO 物种发生相互作用, 导致较高的还原峰温, 但它仍低于 NiMgO₂ 固溶体的还原温度(> 1000 K), 这可能是因为焙烧温度为 823 K, 不足以形成完整的 NiMgO₂ 固溶体。Guo 等^[23]也发现, 在 823 K 下焙烧制成的 Ni/MgO- γ -Al₂O₃ 催化剂中不存在 NiMgO₂ 固溶体物相。NiO 除了与 MgO 发生较强的相互作用外, 与 γ -Al₂O₃ 也存在相互作用, 只是这种作用被 MgO 或 MgAl₂O₄ 削弱了。

催化剂 CaN 的还原峰温(~ 830 K)比 N 低了约 80 K, 这是因为 CaO 作为结构助剂, 对 Ni 物种具有阻隔或包埋作用^[24], 进而削弱了 NiO 与 MgO、 γ -Al₂O₃ 间的强相互作用, 造成 NiO 的还原峰温降低^[16]。添加 CeO₂ 也引起 NiO 还原峰温下降约 45 K(~ 865 K)。文献^[25~27]报道, CeO₂ 是一种电子助剂, 具有 n 型半导体的性质, 在高温还原时吸附于 CeO₂ 表面的氢可以溢流到镍物种表面, 促进 NiO 的还原。

催化剂 CCN 的还原峰温略低于 N(~ 900 K)。

CeO₂ 能促进 NiO 的还原, 但另一方面 CeO₂ 与 CaO 又形成 CaO-CeO₂ 固溶体, 不仅促进了 NiO 的分散, 还与 NiO 有一定相互作用, 造成表面 NiO 难于还原, 相反效果的叠加使表面分散的 NiO 还原峰温仅略低于 N。

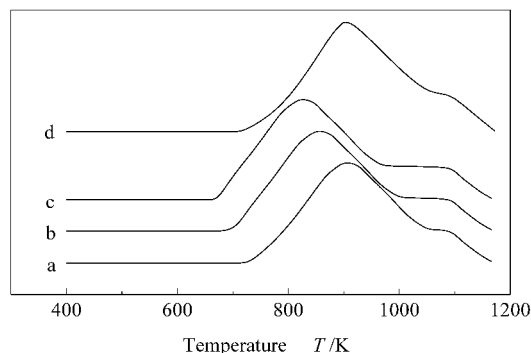


图 2 不同催化剂的 H₂-TPR 谱图

Figure 2 H₂-TPR profiles of different catalyst samples

a N; b CeN; c CaN; d CCN

2.3 TEM 测试 图 3 显示了不同还原催化剂样品的 TEM 照片。测试前, 各催化剂预先在 1073 K 下通氢气还原 0.5 h, 置于无水乙醇中封存待测。由图 3 测量出各催化剂的平均镍晶粒列于表 1。从表 1 可见, 催化剂 N 和 CeN 的镍晶粒粒径基本相当(18.4 nm、18.9 nm), 均大于 CaN 和 CCN, 催化剂 CCN 的镍晶粒粒径最小(15.0 nm)。与新鲜催化剂 XRD 测试结果比较发现, 还原过程对催化剂的镍晶粒粒径有一定影响, 较为显著的是新鲜催化剂 CaN 中的 NiO 晶粒较大, 而还原后镍晶粒粒径却较小, 还原前后的催化剂 CCN 镍晶粒粒径都较小。

在还原过程中, Ca²⁺ 可能向表面发生迁移^[28], 将还原后形成的 Ni 晶粒分隔、有效地抑制了 Ni 晶粒的烧结, 这可能是新鲜 CaN 中的 NiO 晶粒粒径稍大, 而还原后镍晶粒粒径较小的原因。而 CeO₂ 助剂在还原过程中未能起到良好的抑制 Ni 晶粒烧结的作用, 可能与其自身能够被还原有关, 更详细的机理有待进一步探索。

在新鲜催化剂 CNN 中, CaO 与 CeO₂ 同时存在于 NiO 与 MgO-Al₂O₃ 复合载体之间, 可能形成 CaO-CeO₂ 固溶体。在还原过程中, Ca²⁺ 向催化剂表面迁移, Ca 与 Ce 的固溶体效应使 Ca 对 Ce 的迁移有促进作用, 引起 CaO-CeO₂ 固溶体向催化剂表面发生整体式迁移, 而迁移至表面的固溶体能够很好地抑制 Ni 物种的烧结, 加之新鲜催化剂 CNN 中的 Ni 物种晶粒原来就较小, 还原后 Ni 晶粒也相对最小。

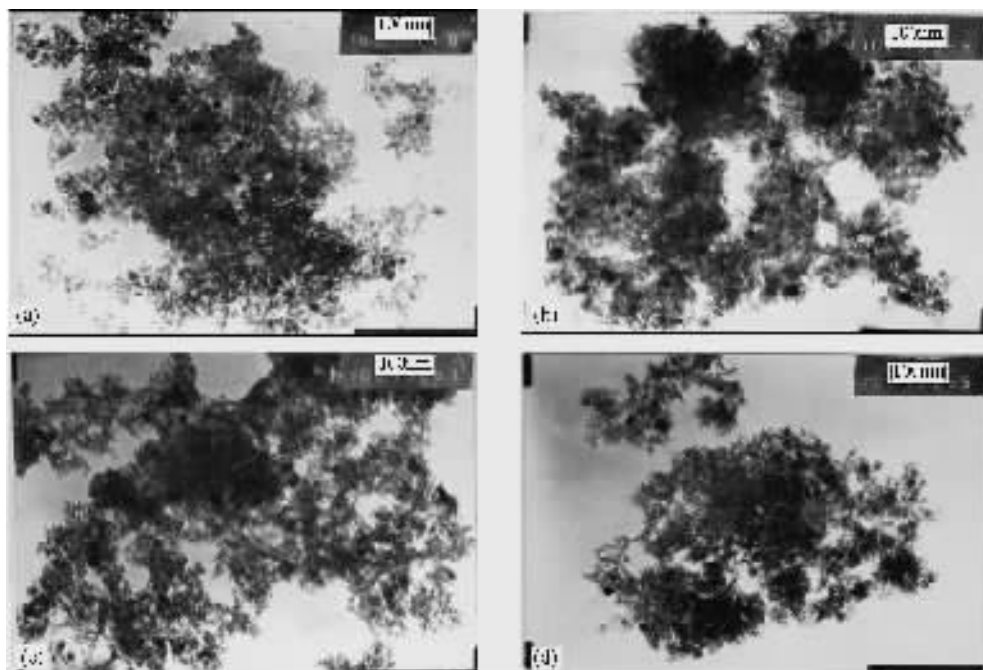


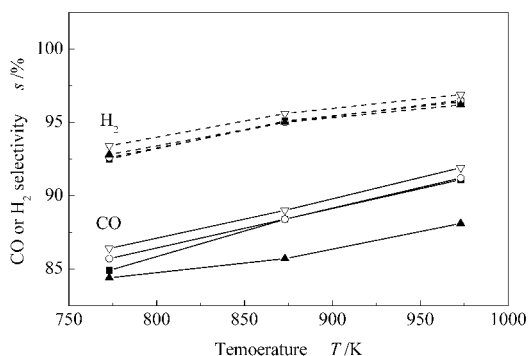
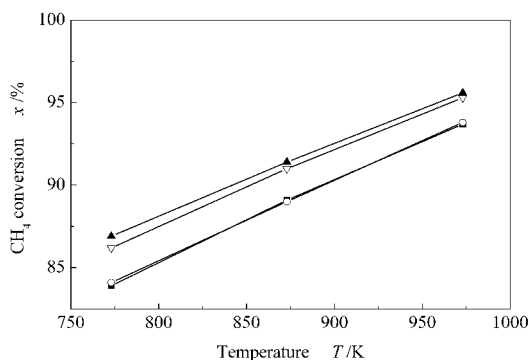
图 3 不同催化剂的 TEM 照片

Figure 3 TEM photographs of different catalyst samples

(a) N ; (b) CeN ; (c) CaN ; (d) CCN

2.4 活性评价 图 4 为 CeO_2 和 CaO 助剂对 $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应性能的影响。由图 4 可知,加入 CeO_2 、 CaO 助剂对 $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的甲烷部分氧化催化反应性能产生的影响不同。与文献 [29] 报道的结果一致,随着反应温度的升高,催化剂的 CH_4 转化率、 CO 和 H_2 选择性均有一定程度提高,说明温度升高既有利于 CH_4 、 O_2 分子活化,也利

于产物分子的脱附。 CeN 与 N 的反应活性比较接近。在相同反应温度下, CaN 上的 CH_4 转化率明显高于 N ,但 CO 选择性则明显低于 N 。而 CCN 上的 CH_4 转化率、 CO 和 H_2 选择性均得到不同程度的提高,显示出良好的改性效果;在 773 K , CCN 上 CH_4 转化率、 CO 和 H_2 选择性较之于 N 分别提高了 2.3% 、 1.5% 和 0.9% 。

图 4 CeO_2 和 CaO 助剂对 $\text{NiO}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂反应性能的影响Figure 4 Effect of CeO_2 and CaO promoters on the activity of $\text{NiO}/\text{MgO}-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalystsreaction conditions : $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.01/1$ (mol ratio), $\text{GHSV} = 1.56 \times 10^5\text{ h}^{-1}$, 50 mg catalyst sample

■ N ; ○ CeN ; ▲ CaN ; ▽ CCN

结合表征结果,可对活性评价结果作如下分析:
(1) CeO_2 助剂对 $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的宏观物性、 Ni 物种的分散度、以及 Ni 晶粒大小等没有显著影响,因此, CeN 的反应性能与 N 相近;(2) CaO 助

剂有利于降低还原态 $\text{Ni}/\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂中 Ni 晶粒粒径,故 CaN 上有较高的 CH_4 转化率,但 CO 选择性较低;(3)同时添加 CeO_2 、 CaO 两种助剂,二者可能形成 $\text{CaO}-\text{CeO}_2$ 固溶体,不仅能很好地促进 NiO

分散 而且在还原过程中向表面发生整体迁移 抑制了 Ni 物种的烧结。根据沈师孔等^[30]的观点,在甲烷部分氧化过程中,催化剂表面同时存在 NiO 与 Ni⁰ 物种,Ni⁰ 是吸附解离 CH₄ 与 O₂ 的活性中心,NiO 与 NiC_x 物种进行氧化反应。所以,在 CCN 中 NiO 的分散性好、Ni⁰ 物种的晶粒度小可能是其反应性能明显改善的重要原因。

文献 [17, 31] 报道了 CeO₂ 作为电子助剂具有较好的氧化-还原能力,有良好的储氧-释氧功能。

单独使用 CeO₂ 助剂时,本实验结果发现,其对 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂的甲烷部分氧化反应性能未产生明显影响。但在 CeO₂ 中加入适量的 CaO 造成表面吸附氧浓度增大、氧空位增多、氧离子迁移数增大^[12]、氧离子电导率增加^[11, 19, 21],有利于 NiO 与 CeO₂ 之间进行氧交换。此外,Ca²⁺ 与 Ce³⁺ 的离子半径更相近、更容易形成固溶体,在一定程度上也促进了 Ce⁴⁺ 向 Ce³⁺ 转化,提高其储氧-释氧能力,是造成 CCN 具有较好反应性能的另一原因。

参考文献:

- [1] ASHCROFT A T, CHEETHAM A K, FOORD J S, GREEN M L H, GREY C P, MURRELL A J, VERNON P D F. Selective oxidation of methane to synthesis gas using transition metal catalysts[J]. *Nature*, 1990, **344**(6264): 319-321.
- [2] ZHANG Y H, XIONG G X, SHENG S S, YANG W S. Deactivation studies over NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane to syngas[J]. *Catal Today*, 2000, **63**(2-4): 517-522.
- [3] JI Y Y, LI W Z, XU H Y, CHEN Y X. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst in a fluidized-bed [J]. *Appl Catal A*, 2001, **213**(1): 25-31.
- [4] 王 越,叶蕾蕾,段华超,刘源. 钡改性的 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂用于甲烷部分氧化的研究[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(6): 750-754. (WANG Yue, YE Ji-lei, DUAN Hua-chao, LIU Yuan. Study on partial oxidation of methane over Ba modified Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(6): 750-754.)
- [5] 吴玉程,杨晔,李勇,崔平. 氧化铝胶体的添加对氧化铝 $\gamma \rightarrow \alpha$ 相变的影响[J]. *物理化学学报*, 2005, **21**(1): 79-83. (WU Yu-cheng, YANG Ye, LI Yong, CUI Ping. Effect of addition of alumina sol on $\gamma \rightarrow \alpha$ phase transformation of ultrafined alumina[J]. *Acta Phys.-Chim Sin*, 2005, **21**(1): 79-83.)
- [6] 张玉红,熊国兴,盛世善,刘盛林,杨维慎. 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. (ZHANG Yu-hong, XIONG Guo-xing, SHENG Shi-shan, LIU Sheng-lin, YANG Wei-shen. Interaction of NiO with γ -Al₂O₃ supporter of NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 1999, **15**(8): 735-741.)
- [7] TORNIANEN P M, CHU X, SCHMIDT L D. Comparison of monolith-supported metals for the direct oxidation of methane to syngas[J]. *J Catal*, 1994, **146**(1): 1-10.
- [8] 郭清松,沈岳年,刘志双. 具有镁铝尖晶石表面覆盖层的 NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂[J]. *石油化工*, 1989, **18**(9): 606-609. (GUO Qing-song, SHEN Yue-nian, LIU Zhi-shuang. NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst covered with a layer of MgAl₂O₄ spinel[J]. *Petrochemical Technology*, 1989, **18**(9): 606-690.)
- [9] 万惠霖,翁维正. 甲烷部分氧化制合成气反应机理的原位时间分辨 IR 光谱和 Raman 光谱表征[J]. *复旦学报(自然科学版)*, 2002, **41**(3): 243-249. (WAN Hui-lin, WENG Wei-zheng. Characterization of reaction mechanism of methane partial oxidation to syngas using in situ time-resolved FT-IR and microprobe Raman spectroscopies[J]. *Journal of Fudan University(Nature Science)*, 2002, **41**(3): 243-249.)
- [10] ROSYNEK M P. Catalytic properties of rare earth oxides[J]. *Catal Rev-Sci Eng*, 1977, **16**(1): 111-154.
- [11] ZHANG Z L, BAERNS M. Oxidative coupling of methane over CaO-CeO₂ catalysts: Effect of oxygen-ion conductivity on C₂ selectivity[J]. *J Catal*, 1992, **135**(1): 317-320.
- [12] 彭程,蒋凯,李五聚,王林,王鸿燕,梁宏伟,孟健. Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} 的溶胶-凝胶法的合成及其性质[J]. *应用化学*, 2001, **18**(6): 428-431. (PENG Cheng, JIANG Kai, LI Wu-Ju, WANG Lin, WANG Hong-yan, LIANG Hong-wei, MENG Jian. Sol-gel synthesis and properties of Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} solid solutions[J]. *Chin J Appl Chem*, 2001, **18**(6): 428-431.)
- [13] 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. (QIU Ye-jun, CHEN Ji-xiang, ZHANG Ji-yan. Effects of MgO promoter on properties of Ni/Al₂O₃ Catalysts for partial oxidation of methane to syngas[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2006, **34**(4): 450-455.)
- [14] 宫立倩,陈吉祥,邱业君,张继炎. 焙烧温度对甲烷催化部分氧化 Ni/MgO-Al₂O₃ 催化剂结构和性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2005, **33**(2): 224-228. (GONG Li-qian, CHEN Ji-xiang, QIU Ye-jun, ZHANG Ji-yan. Effects of calcinations temperature on structure and catalytic performance of Ni/MgO- Al₂O₃ catalysts for partial oxidation of methane[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2005, **33**(4): 224-228.)
- [15] 谭炯,李晖,余林,王家义,冯成东. CaO-La₂O₃-NiO/ γ -Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气研究[J]. *西南民族学院学报(自然科学版)*, 2000, **26**(3): 296-299. (TAN Jiong, LI Hui, YU Lin, WANG Jia-yi, FENG Cheng-dong. Study of partial oxidation of methane to syngas over CaO-La₂O₃-NiO/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Journal of Southwest Nationalities College(Natural Science Edition)*, 2000, **26**(3): 296-299.)
- [16] DIAS J A C, ASSAF J M. Influence of calcium content in Ni/CaO/ γ -Al₂O₃ catalysts for CO₂ reforming of methane[J]. *Catal Today*, 2003, **85**(1): 59-68.
- [17] 陈吉祥,邱业君,张继炎,苏万华. La₂O₃ 和 CeO₂ 对 CH₄-CO₂ 重整 Ni/MgO 催化剂结构和性能的影响[J]. *物理化学学报*, 2004, **20**

- (1) :76-80.
(CHEN Ji-xiang , QIU Ye-jun , ZHANG Ji-yan , SU Wan-hua. Influence of La_2O_3 and CeO_2 promoters on physico-chemical properties and catalytic performance of Ni/MgO catalyst in methane reforming with carbon dioxide[J]. *Acta Phys-Chim Sin* ,2004 ,**20**(1) :76-80.)
- [18] SHI H B , LI Q , DAI X P , YU C C , SHEN S K. Co-CeO₂/SiO₂ Fischer-Tropsch synthesis catalysts[J]. *Petroleum Science* ,2005 ,**2**(2) :107-111.
- [19] ARAI H , KUNISAKI T , SHIMIZU Y , SEIYAMA T. Electrical properties of calcia-doped ceria with oxygen ion conduction[J]. *Solid State Ionics* ,1986 ,**20**(4) :241-248.
- [20] WANG Y , TAKAHASHI Y , OHTSUKA Y. Carbon dioxide as oxidant for the conversion of methane to ethane and ethylene using modified CeO₂ catalysts[J]. *J Catal* ,1999 ,**186**(1) :160-168.
- [21] PENG C , LIU Y N , ZHENG Y X. Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of Ce_{1-x}Ca_xO_{2-x} solid solutions[J]. *Materials Chemistry and Physics* ,2003 ,**82**(3) :509-514.
- [22] PAVLOVA S N , SAZONOVA N N , IVANOVA J A , SADYKOV V A , SNEGURENKO O I , ROGOV V A , ZOLOTARSKII I A , MOROZ E M. Partial oxidation of methane to synthesis gas over supported catalysts based on Pt-promoted mixed oxides[J]. *Catalysis Today* ,2004 ,**91-92** :299-303.
- [23] GUO J J , LOU H , ZHAO H , CHAI D F , ZHENG X M. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels[J]. *Appl Catal A* ,2004 ,**273**(1-2) :75-82.
- [24] 井强山 , 楼辉 , 莫流业 , 费金华 , 郑小明. Ni/CaO-SiO₂ 对流化床反应器中甲烷转化制合成气的催化性能[J]. *化学通报* ,2004 ,**67**(8) :599-605.
(JING Qiang-shan , LOU Hui , MO Liu-ye , FEI Jin-hua , ZHENG Xiao-ming. Catalytic performance of Ni/CaO-SiO₂ for converting methane to syngas in a fluidized bed reactor[J]. *Chemistry* ,2004 ,**67**(8) :599-605.)
- [25] 杨咏来 , 徐恒泳 , 李文钊. CeO₂ 和 Pd 在 Ni/ γ -Al₂O₃ 催化剂中的助剂作用[J]. *物理化学学报* ,2002 ,**18**(4) :321-325.
(YAN Yong-lai , XU Heng-yong , LI Wen-zhao. Promotion effects of CeO₂ and Pd on Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts[J]. *Acta Phys-Chim Sin* ,2002 ,**18**(4) :321-325.)
- [26] JIANG P B , SHANG Y C , CHENG T X , BI Y L , SHI K Y , WEI S Q , XU G L , ZHEN K J. Methane decomposition over Ni/ α -Al₂O₃ promoted by La₂O₃ and CeO₂[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry* ,2003 ,**12**(3) :183-188.
- [27] YANG Y L , LI W Z , XU H Y. Effects of cerium oxide on Ni/Al₂O₃ catalysts for decomposition of CH₄ and C₂H₄[J]. *Journal of Rare Earths* ,2003 ,**21**(4) :427-429.
- [28] 滕云 , 陈耀强 , 邓羽蓉 , 龚茂初. 助剂对甲烷部分氧化催化剂 Ni/ α -Al₂O₃ 催化性能的影响[J]. *化学研究与应用* ,2003 ,**15**(1) :58-61.
(TENG Yun , CHEN Yao-qiang , DENG Yu-rong , GONG Mao-chu. Effect of added promoters on activity and stability of Ni/ α -Al₂O₃ in partial oxidation of methane[J]. *Chemical Research and Application* ,2003 ,**15**(1) :58-61.)
- [29] PENG PANICH S , MEEYOO V , RIRKSOMBOON T. Methane partial oxidation over Ni/CeO₂ - ZrO₂ mixed oxide solid solution catalysts [J]. *Catal Today* ,2004 ,**93-95** :95-105.
- [30] 沈师孔 , 李春义 , 余长春. Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷部分氧化制合成气反应机理[J]. *催化学报* ,1998 ,**19**(4) :309-314.
(SHEN Shi-kong , LI Chun-yi , YU Chang-chun. Reaction mechanism of methane partial oxidation to syngas over the Ni/Al₂O₃ catalysts[J]. *Chinese Journal of Catalysis* ,1998 ,**19**(4) :309-314.)
- [31] 严前古 , 高利珍 , 远松月 , 于作龙. Pt/Al₂O₃ 和 Pt/CeO₂/Al₂O₃ 催化甲烷部分氧化制合成气反应[J]. *高等学校化学学报* ,1998 ,**19**(8) :1300-1303.
(YAN Qian-gu , GAO Li-zhen , YUAN Song-yue , YU Zuo-long. Partial oxidation of methane to syngas over Pt/Al₂O₃ and Pt/CeO₂/Al₂O₃ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* ,1998 ,**19**(8) :1300-1303.)