CH₄-CO₂重整技术的挑战与展望

付彧, 孙予罕*

中国科学院上海高等研究院, 中国科学院低碳转化科学与工程重点实验室, 上海 201210

*通讯作者, E-mail: sunyh@sari.ac.cn

收稿日期: 2019-12-05; 接受日期: 2020-02-10; 网络版发表日期: 2020-04-15

国家重点研发计划(编号: 2016YFA0202802)资助项目

摘要 CH₄-CO₂重整过程在转化利用CH₄的同时可以大量利用CO₂, 从而成为一项“绿色”的化工技术而受到科研人员的广泛关注. 尽管如此, 该过程的热力学特性决定了反应需要高温, 而且其副反应容易产生积碳. 因此, 该过程工业应用的主要挑战在于解决Ni基催化剂的烧结和积碳失活问题. 本文对CH₄-CO₂重整过程和Ni基催化剂的研究进展进行了总结和展望.

关键词 CH₄-CO₂重整, Ni基催化剂, 烧结, 积碳

1 引言

CO₂与CH₄不仅是典型的温室气体, 更是重要的含碳资源. CH₄-CO₂重整制合成气的过程(反应式(1))能够将CH₄的综合利用与CO₂的资源化利用相结合, 提供了一条规模化综合利用碳源、氢源并转化温室气体的技术路线. 由于没有水蒸气参与反应, 该过程也被称为干重整过程(dry reforming of methane, DRM). DRM过程可用于处理含有CH₄与CO₂的焦炉气和驰放气等工业尾气, 也适用于富含CO₂的气田气和海洋天然气等资源的转化利用.

干重整:

水蒸气重整:

部分氧化重整:

相比于水蒸气重整(反应式(2))和部分氧化重整(反应式(3))过程, DRM过程具有以下优点: (1) 同时利用CH₄和CO₂两种主要的温室气体, 兼具环保意义和经济价值; (2) 含有CO₂的天然气、驰放气、生物气等作为原料无需额外的分离过程; (3) 与水蒸气重整相比, DRM省去了高能耗的蒸发工段并可以用于缺水地区; (4) 与部分氧化重整相比, 生产过程更加安全; (5) 反应产物的H₂/CO比值通常小于1, 可用于羰基合成和费托合成原料组分的调节; (6) DRM是强吸热反应, 将能量以合成气的形式存储, 可以用于储存和运输能量.

然而机遇与挑战是并存的, CH₄和CO₂是化学性质十分稳定的资源小分子, 其转化在热力学上是不利的, 要实现其化学键的高效活化和定向重组, 很大程度上取决于所使用的催化剂. 性能良好的贵金属催化剂如

引用格式: Fu Y, Sun Y. CH₄-CO₂ reforming: challenges and outlook. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 816–831, doi: 10.1360/SSC-2019-0160

Rh、Ru、Ir等, 由于高成本问题极大地限制了其应用^[1]. 非贵金属Ni基催化剂表现出较高的活性, 但存在容易积碳失活的问题^[2]. 该问题是DRM反应研究的重点, 如何认识积碳行为的本质并设计抗积碳Ni基催化剂已成为目前国际催化与材料领域最活跃的研究方向之一. 本文总结了目前这一领域的主要研究进展, 并对未来的研究方向进行了展望.

2 DRM过程的热力学研究

在DRM反应过程中, 除了主反应(1)之外, 还存在着如下副反应:

逆水煤气变换:

CH₄裂解:

Boudouard反应:

由吉布斯自由能可以判断在不同反应温度下可能发生的副反应, 逆水煤气变换(反应式(4))在820℃以下始终存在, 导致DRM过程的CO₂转化率通常大于CH₄转化率, 且H₂/CO比值小于1. 高于557℃即可发生CH₄

裂解(反应式(5)), 而发生Boudouard反应(反应式(6))需低于700℃, 因此较多的积碳会发生在557~700℃之间^[3].

减少积碳对DRM反应过程至关重要, 当常压下反应物中CH₄和CO₂的比例为1:1时, 提高反应温度可以显著减少积碳(图1). 而把反应压力升高至10 atm后, 积碳临界温度则会上升至1030℃^[3]. 研究人员对温度、CH₄/CO₂比例、反应压力、其他氧化剂对积碳形成的影响进行了热力学模拟, 他们提出在高于850℃的高温、低压及高CO₂/CH₄比例下操作可以获得高转化率及较少的积碳^[4-6]. 尽管如此, 最佳工况条件仍然需要摸索, 因为反应活性及积碳行为在很大程度上取决于所使用的催化剂. 与此同时, 在工业应用中由于能耗、反应器材质及与下游过程衔接的问题, 通常更希望在高压和相对较低的温度条件下进行反应. 这样的条件在热力学上十分有利于积碳, 而积碳会导致催化剂失活甚至堵塞反应器, 因此研发具备高活性、高稳定性及高抗积碳性能的催化剂是非常关键的任务.

3 DRM过程的反应机理

目前研究者对DRM的反应机理的认识还没有形成统一意见, 但通常认为载体会对反应机理有显著的影响. 对于相对惰性的载体如SiO₂, DRM的两种反应物都在金属表面活化; 而在酸性和碱性载体上, DRM反应机理遵循双功能路径, 即CH₄在金属表面而CO₂在载体表面活化. 在酸性载体上, CO₂通过与表面羟基形成甲酸盐活化; 在碱性载体上, CO₂则通过形成碳酸盐活化^[7,8].

图1 不同反应的含碳产物热力学平衡组成. (a) CH₄裂解反应(原料含100% CH₄); (b) Boudouard反应(原料含100% CO); (c) DRM反应(原料含50% CH₄和50% CO₂)^[4] (网络版彩图)

Figure 1 Carbon containing products for the various reactions at thermodynamics equilibrium. (a) CH₄ decomposition (CH₄=100%), (b) Boudouard reaction (CO=100%), (c) DRM (CH₄=50% and CO₂=50%) ^[4] (color online).

3.1 CH₄的吸附和活化

DRM反应的第一步是CH₄的吸附. 在低温下, 低动能的CH₄分子在金属表面吸附形成中间态, 然后进一步发生脱附或解离. 而在较高温度下, CH₄分子吸附在金属表面后倾向于直接发生解离^[9]. 由于CH₃-H键的解离能高达439.3 kJ mol⁻¹^[10], 所以金属表面CH₄的裂解是DRM反应中较慢的步骤之一. 而CH_x-H键解离所需的总能量取决于催化体系, 选择合适的催化剂将有助于CH_x-H键的解离. Bradford和Vannice^[9]总结了CH_x物种在各种金属上的行为, 其倾向位于使其形成四价的活性位, 即CH₃可以吸附在金属原子顶端, CH₂呈桥式吸附, 而CH和C则需要吸附在具有三个或四个邻近位点的空位上. 当然, 这个假设并未考虑由CH_x物种的吸附引起的金属表面结构变化和临近位点吸附物种的影响^[10].

Kuijpers^[11]在Ni基催化剂的研究中发现了CH₄活化的尺寸敏感性, 即CH₄优先在较小的Ni晶粒上解离. Bengaard等^[12]利用密度泛函理论(DFT)计算对比了在Ni(111)面和台阶状Ni(211)面上的CH₄活化, 结果表明, CH₄活化在台阶位的能垒比在平台位更低. 此外, C原子在台阶位上的稳定性比在平台位上高得多. 因此, CH₄在台阶位上的解离具有更快的转化速率而且更容易形成积碳. Nørskov等^[13]继续深入研究了这项工作, 他们从理论和实验上研究了CH₄在Ni(111)上的解离, 证实了CH₄第一个C-H键在Ni(111)面顶部Ni原子上活化的能垒为105 kJ mol⁻¹. 该活化过程在Ni(211)面与在Ni(111)面类似, 但能垒仅为88 kJ mol⁻¹, 这是由于CH₃与台阶位的结合力更强. Haroun等^[14]则利用DFT计算研究了CH₄在完美的和有缺陷的Ni(111)面上的吸附行为. 结果显示, CH₄与完美表面的作用很弱, 主要是物理吸附. 而CH₄与缺陷表面Ni原子的相互作用显著增强, 形成化学吸附.

对于吸附在金属表面的CH_x物种的氢原子数量, 研究人员使用稳态和瞬态同位素示踪实验进行了研究, CH₄解离产生的CH_x种类取决于金属和载体的种类^[9]. Osaki等^[15,16]报道了在不同催化剂上CH_x物种的 x 值, Ni/MgO为2.7, Ni/ZnO为2.5, Ni/Al₂O₃为2.4, Ni/TiO₂为1.9, Ni/SiO₂为1.0, Co/Al₂O₃为0.75. 可以看出, 对于相同的金属, 碱性载体的 x 值更高, 即CH₄解离的程度随着载体酸度的增加而增强. 另一方面, C-H键

的活化需要来自Ni表面的电子, 因此Ni周围的电子环境也极其重要^[17], 如金属-载体强相互作用会显著影响Ni解离CH₄的活性^[18,19]. Bradford等^[20]则提出不同的载体体会改变Ni的结合能, 结合能较低的Ni更容易使CH₄解离. 此外, 由载体引起的电子效应也会受金属颗粒尺寸的影响. 例如, 在Ni/TiO₂催化剂中, 当Ni颗粒尺寸大于10 nm时该作用可忽略不计, 但是当Ni颗粒高度分散时, 电子效应变得十分显著^[21]. 但是总体而言, 目前还没有明确的结果可以将催化剂表面上CH₄解离的程度与其反应活性联系起来.

3.2 CO₂的吸附和活化

与CH₄类似, CO₂的活化也具有结构敏感性, 在棱角和台阶等缺陷位容易发生解离和还原. CO₂可以吸附在各种金属表面上发生电子转移, 吸附可以通过C配位、O配位及C-O配位三种配位构型发生, 后两种吸附相对更有利^[22]. 当电子转移到CO₂时, C-O键会被拉伸. 与此同时, 形成的CO₂⁻与中性CO₂分子之间有一定的相互作用. Freund等^[22]提出了CO₂活化的三条反应路径: (1) 在过渡金属表面上更容易解离成CO和O⁻; (2) 在贵金属表面更容易氧化成CO₃⁻和CO₃²⁻; (3) CO₂分子与CO₂⁻歧化形成CO₃⁻和CO. Solymosi^[23]对CO₂的吸附、活化和解离进行了综述, 认为金属表面吸附的原子会显著影响CO₂的吸附和活化, 预吸附的氧原子会促进CO₂在金属上结合形成稳定的碳酸盐. 同时, 碱性的吸附原子会提高CO₂的结合能, 促进表面形成CO₂^{δ-}等物种. 此外, CO₂与其他共吸附的分子(如氨或甲基碘)形成CO₂^{δ-}所需的能量更低. 而在CH₄存在的情况下, CO₂的解离速率变快, 但两者之间并没有形成任何表面复合物, 这可能是由于CH₄分解形成的表面H物种促进了CO₂的转化^[24].

CO₂作为分子探针对于O²⁻和OH⁻碱性位点的检测很有优势, 因此是最常用的测定DRM催化剂载体表面碱性的分子, 其可以在载体表面形成双齿、桥式和多齿等碳酸盐结构^[25]. Burghaus^[26]明确了CO₂吸附动力学与各种金属及氧化物表面结构特征的相关性, 包括金属(Cu、Cr)、金属氧化物(ZnO、TiO₂、CaO)、模型催化剂(Cu/ZnO, Zn/Cu)以及纳米催化剂, CO₂与金属氧化物的结合能通常要大于金属. CO₂在CaO上发生化学吸附时, C原子与CaO的O位点结合, 所形成的表面碳酸盐十分稳定, 其分解脱附温度高达1100 K.

Pan等^[27]利用DFT计算研究了CO₂在 γ -Al₂O₃负载的3d过渡金属二聚体(M₂/γ-Al₂O₃, M=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)的吸附和活化, 计算结果与很多文献报道的实验结果一致. CO₂吸附在M₂/γ-Al₂O₃上, 形成带负电荷的弯曲状态的物种. 金属二聚体和γ-Al₂O₃载体均可以向吸附态CO₂提供电子使其活化, 而最有利的吸附位置位于金属二聚体和载体的界面, 因此高度分散的金属粒子表现出良好的活性. 此外, 载体表面的羟基会降低金属二聚体转移到CO₂的电荷量, 并削弱CO₂的化学吸附. 但是Cheng等^[28]持相反观点, 他们认为氢溢流到载体上形成的羟基会促进CO₂的吸附形成表面甲酸盐(Al-COOH+O^{*}).

总之, CO₂在活性位的吸附活化对催化活性和稳定性十分重要, 而活性位的性质取决于催化体系的金属和金属氧化物组分、制备方法以及还原条件. 对于大部分催化体系, CO₂的吸附可以快速达到热力学平衡. 尽管有研究认为DRM遵循Eley-Rideal反应机理, 即CO₂在气相与金属表面的C物种反应^[29]. 但是在大多数情况下, DRM的动力学研究还是倾向使用Langmuir-Hinshelwood反应机理.

3.3 表面反应

DRM的基本反应步骤是CH₄在金属表面活性位点上发生吸附和解离, 形成氢和甲基类吸附物种, CO₂在金属氧化物表面, 尤其是在金属-载体界面处吸附解离, 形成CO和吸附的氧物种(图2(a)). 一旦CH₄和CO₂被吸附就会发生许多表面反应, 产生各类产物及副产物. 大多数反应步骤可以很快达到平衡, 如CO和H₂的脱附(图2(b)). 大部分理论计算结果都认为从金属表面溢流的氢会与载体表面氧形成羟基(图2(c)), 同时氧也从载体溢流至金属表面(图2(d)). 但是在温度高于800℃时, 羟基应不太可能存在. 氧物种在金属表面上迁移与CH_x (0≤x≤3)反应, 形成CH_xO或CO (图2(d))^[30].

有研究表明, DRM反应过程中由逆水煤气变换产生的H₂O也会参与CH_xO的形成^[28], 但是否形成CH_xO中间物种还是直接形成CO仍存在争议. 对于TiO₂作为载体的催化剂, 可以发现吸附态CH₄在150℃时开始形成CH_xO中间产物^[31], 含Ti催化剂的高活性则是由于Ti物种促进了在金属-载体界面上CH_xO的分解^[32]. Osaki等^[33]对Ni-K/Al₂O₃催化剂进行了DRM反应动力学研究, 提出CH_xO分解为CO和H₂是速控步. 而Nandini

等^[34]认为在Ni-K/CeO₂-Al₂O₃催化DRM过程中, CH₄和CH_xO的分解均为速控步. 也有研究者发现在DRM反应过程中, 会形成甲酸类中间体^[28,35]. Bitter等^[7]提出甲酸盐在靠近金属-载体边界的载体表面形成: CH₄在金属上分解为CH_x和H₂, 而CO₂形成碳酸盐, 金属上的氢溢流将碳酸盐还原成甲酸盐, 然后甲酸盐迅速分解成CO和表面羟基. 然而还有许多研究结果并不支持这种中间体机理, 而是更倾向于直接形成CO^[36-38]. 也有可能CH_xO物种是一种寿命极短的中间体, 这取决于反应温度和催化体系, 但目前不能排除它们的形成. 而且在CH_x中, x可以取0~3之间的数值, 同时消除所有氢原子以形成CO似乎难以实现.

如果CH_xO的形成和分解是速控步, CH_x的氧化和解离速率则十分重要. 更快的氧化速率意味着CH_xO物种中的x>0, 而更快的CH_x分解速率则导致深度解离形成表面C物种. 如果C物种的氧化速率不够快, 则会不断积累聚合形成难以消除的积碳, 导致催化剂失活. 而事实上, 关于DRM反应机理尚未达成普遍共识, 因为它取决于许多因素, 如催化剂组成(载体的性质及助剂)和反应条件(主要是温度). 此外, 原位红外测试的样品室最高温度通常不能超过600℃, 在更高温度下的反应机理可能有所不同.

4 Ni基催化剂的研究

Rh、Ru、Ir等贵金属具有较高的DRM活性, 而且

图2 DRM反应步骤. (a) CH₄和CO₂在金属及金属-载体界面处的吸附和解离; (b) CO和H₂脱附是快反应; (c) 氢氧溢流形成表面羟基; (d) 表面氧物种或羟基氧化CH_x形成CH_xO, 最终分解为CO和H₂^[30] (网络版彩图)

Figure 2 Reaction steps for DRM. (a) Adsorption and dissociation of CH₄ and CO₂ on the metal and the metal-support interface, respectively. (b) CO and H₂ desorption are fast steps. (c) Surface hydroxyls are formed from hydrogen and oxygen spillover. (d) Surface oxygen species or hydroxyls oxidize the hydrogen-depleted surface methyl-like species (CH_x), forming CH_xO species and finally CO and H₂ ^[30] (color online).

比其他过渡金属具有更强的抗积碳能力, 但昂贵的价格限制了其工业应用^[39-43]. 第一性原理计算表明(图3), 在非贵金属中Ni的CH₄解离活性与贵金属相当^[44]. 但Ni基催化剂非常容易积碳失活, 由于C在Ni晶格中有较高的溶解度, 所以表面的C原子既有可能留在金属表面, 也有可能向金属晶格内部扩散, 并在晶界或台阶处聚集^[38,45]. Figueiredo等^[46]计算了C在Ni晶格中的浓度后, 认为在积碳的过程中有可能形成了Ni₃C碳化物中间体, 碳化物分解后形成的C原子进一步在Ni晶格中移动. 经过一段诱导期后, 这些C原子会在Ni颗粒-载体界面处形成石墨层. 石墨层有可能会将Ni颗粒完全包覆, 也有可能生长成丝状碳或碳管. 在多数Ni基催化剂体系中, 生成的积碳主要为丝状碳或碳管. 在这种情况下, Ni颗粒位于丝状碳或碳管的顶端, 金属表面仍然能接触到反应物, 所以仍然可以保持一定活性^[47-50].

提高Ni基催化剂抗积碳能力的改性方法通常围绕以下三点进行: (1) 强化CO₂的吸附和活化, 提供表面活性氧, 从而抑制积碳, 如使用碱性材料和载氧体等; (2) 修饰Ni颗粒表面, 破坏或覆盖台阶位、棱角位等易积碳位点; (3) 提高分散度, 减小Ni颗粒尺寸. Ni基催化剂的积碳具有结构敏感性, Ni颗粒尺寸的减小对积碳

图3 CH₄解离转换频率TOF ($\log_{10}$)的二维火山曲线, 横轴: C吸附能, 纵轴: O吸附能. $T=500^\circ\text{C}$, $P=1\text{ bar}$; CH₄转化率为10%, 误差数值为0.2 eV^[44] (网络版彩图)

Figure 3 Two-dimensional volcano-curves of the turnover frequency ($\log_{10}$) in terms of CH₄ dissociation per metal site as a function of O and C adsorption energy. $T=500^\circ\text{C}$, $P=1\text{ bar}$; 10% CH₄ conversion. The error bars include an estimated 0.2 eV uncertainty in the adsorption energies [44] (color online).

有明显的抑制作用, 但目前对该机理尚无定论. 起初研究者认为C在较小的Ni颗粒晶格中更容易达到饱和, 其扩散就会停止, 因此不易产生积碳^[45]. 也有人认为碳核必须在大于某个临界尺寸时才能够稳定存在, 较小的Ni颗粒使得C物种无法形成稳定的核^[13]. Lercher等^[51]认为Ni颗粒的临界尺寸为2 nm, 而其他研究者更倾向于认为Ni的临界尺寸为7~10 nm^[52-58]. 近年来, 研究人员利用原位近常压X射线光电子能谱(XPS)研究发现, 在DRM条件下较小Ni颗粒的外表层更容易形成Ni-O物种, 可以有效消除C物种, 这可能是较小Ni颗粒更不易积碳的根本原因^[59]. 尽管目前的研究尚无定论, 但减小Ni颗粒的尺寸确实是十分有效的抑制积碳的方法, 因此有大量的研究集中于如何在DRM高温条件下维持较小的Ni颗粒尺寸.

4.1 助剂

酸性位点通常会促进CH₄裂解形成积碳, 因此DRM催化剂常用碱性助剂促进CO₂的吸附和活化, 碱金属和碱土金属是最常用的碱性助剂. Zhang等^[60]将CaO助剂添加到Ni/ γ -Al₂O₃催化剂中, DRM反应速率和稳定性均有提高, 但积碳量却增大. 反应速率的提高可能是由于CaO对NiAl₂O₄的形成有一定阻碍, 削弱了Ni与 γ -Al₂O₃的相互作用, 提高了可被还原的Ni含量^[61]. 积碳量较多可能是由于CaO-Ni/ γ -Al₂O₃有更多的Ni被还原, 因此CH₄转化量相对更多. 原位FTIR和O₂-TPSR显示在添加和未添加CaO的催化剂上都产生了C_α、C_β和C_γ. 虽然CaO-Ni/ γ -Al₂O₃产生了较多难消除的C_β和C_γ, 但是C_β和C_γ的氧化消除温度要比未添加CaO的催化剂更低. 在其他研究中也有添加CaO后催化剂积碳变多的现象^[62,63]. 当使用ZrO₂作为载体时, CaO的添加对Ni/ZrO₂催化剂的积碳有显著的抑制作用^[58,64-66]. 研究者还系统地考察了Ni/CaO-ZrO₂催化剂的制备条件、预处理过程、进料比和反应参数等对反应活性、积碳行为以及反应机理的影响^[67-71]. Wang等^[63]研究了碱金属氧化物(Na₂O)、碱土金属氧化物(MgO和CaO)、稀土金属氧化物(La₂O₃和CeO₂)对5 wt % Ni/ γ -Al₂O₃催化剂性能的影响. Na₂O和MgO降低了催化剂的比表面积并且覆盖了部分Ni位点, 使催化剂活性下降. 而添加La₂O₃和CeO₂没有影响Ni的分散度并且抑制了积碳. Horiuchi等^[72]发现添加Na₂O、K₂O、CaO和MgO都降低了Ni/ γ -Al₂O₃催化剂的活性,

但抑制了积碳。K₂O对Ni活性抑制作用最强, 其次是CaO, 而Na₂O则没有明显影响, 这可能是由于助剂使Ni金属表面电子富集, 抑制了CH₄在Ni活性位点上的吸附。对于Ni/SiO₂催化剂, MgO和CaO显著提高了催化剂的抗积碳能力且活性没有明显下降。虽然K₂O和Cs₂O也可以抑制积碳, 但其反应活性也大幅下降。BaO和SrO的改性则导致催化剂严重积碳^[73]。Jeong等^[74]则发现MgO、MnO₂、CaO都可以提高13 wt% Ni/HY催化剂的DRM性能, MgO助剂效果最佳, 而K₂O的添加会导致大量的积碳。

上述各项研究中CaO对DRM活性和积碳的影响有很大差异甚至完全相反, 这很大程度上是由于催化剂组分和载体不同所造成的。Goula等^[75]发现摩尔比CaO/Al₂O₃=1/2的Ni基催化剂比CaO/Al₂O₃=12/7的活性更高而积碳更少。Quincoces等^[76]研究了一系列不同CaO含量的15 wt% Ni/CaO- γ -Al₂O₃, CaO含量从0到5 wt%。结果显示, CaO对DRM活性没有明显影响, 但CaO含量影响催化剂的稳定性。CaO含量低于3 wt%时可以减少积碳量, 但更高含量的CaO会加剧催化剂的积碳。Dias等^[77]和Roh等^[78]在8 wt% Ni/CaO- γ -Al₂O₃和Ni/CaO- θ -Al₂O₃的催化剂研究中也发现了类似的现象。这些研究结果表明, 当CaO含量较低时, 碱性的增强可以减少积碳, 而且CaO也有可能提高Ni的分散度使反应活性提高。而较高的CaO含量则有可能促进Ni粒子的团聚烧结, 使得积碳增加而活性降低。另一方面, 载体的性质也会直接影响助剂与Ni颗粒的结合形式, 因此CaO对传统负载型Ni基催化剂性能的影响规律并不能简单地通过CaO含量进行判断。例如, Hou等^[79]发现低含量的CaO对SiO₂、 γ -Al₂O₃、 α -Al₂O₃负载Ni催化剂的影响各不相同, 但当摩尔比Ca/Ni>0.2时会导致三种催化剂活性均降低。Quincoces等^[80]反而发现高含量的CaO有利于提高Ni/SiO₂催化剂的DRM活性。研究人员也尝试了同时使用多种助剂对Ni基催化剂进行改性, 可以同时调节催化剂的多种性质。Chang等^[81]同时使用CaO和K₂O对5.3 wt% Ni/ZSM-5催化剂进行改性, 碱性的增强显著抑制了积碳的产生。Hou等^[82]和Yashima^[83]报道了具有高活性、稳定性和优异的抗积碳性能的KCaNi/ α -Al₂O₃催化剂。K₂O和CaO的协同作用增强了Ni和 α -Al₂O₃之间的相互作用, 形成的NiAl₂O₄相提高了Ni的分散度和抗烧结能力。Chang等^[84]研究了CeCa-Ni/ZrO₂催化剂, CeO₂和CaO同时调变了载体及Ni颗粒

的表面性质, 形成了高活性、高稳定性的DRM催化剂。

稀土金属氧化物也是一类常用的DRM催化剂助剂。Wang等^[85]的研究表明, CeO₂作为载体和助剂具有不同的效果。CeO₂负载的Ni基催化剂表现出较低的活性, 因为金属-载体强相互作用(SMSI)使一部分Ni位点被部分还原的CeO_x物种覆盖。而将1 wt%~5 wt%的CeO₂作为助剂添加到Ni/ γ -Al₂O₃催化剂中时, CeO₂抑制了NiAl₂O₄的形成, 提高了催化剂活性, 同时抑制了Ni颗粒的烧结, 而且CeO₂作为载氧体也有助于积碳的消除。Nandini等^[86]将CeO₂、MnO₂作为Ni/Al₂O₃催化剂的助剂也获得了较好的效果。其他助剂如B^[87~89]、S^[90]、Si^[91]、Sn^[92,93]等, 可以部分覆盖Ni表面的易积碳位点或者提高C-H解离所需要的能量, 因此在减少积碳量的同时也会导致反应活性降低。

由此可见, 助剂在改变催化剂酸碱性的同时也有可能影响Ni颗粒的形态、分布甚至表面电子结构。添加助剂应综合考虑催化剂各组分的种类、含量、形态以及制备方法对各组分相互作用的影响。

4.2 合金化

早在20世纪90年代, Chen等^[94,95]就已经尝试在DRM催化剂Ni_{0.03}Mg_{0.97}O中分别加入少量Pt、Pd、Rh, 获得了更高的活性和稳定性。贵金属通常有助于促进金属Ni的还原, 因此可以增加活性位点数量, 在某些反应条件下还可以防止Ni金属颗粒的氧化失活^[96]。程序升温还原(TPR)结果表明, Ni/ α -Al₂O₃催化剂在添加Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Au后都可以在较低的温度下进行还原^[97]。原位X射线吸收近边结构(XANES)表征技术揭示了Ni-Pt/SiO₂的详细还原过程^[98]。在H₂-TPR过程中, 相邻Pt原子和Ni原子被还原形成合金, 贵金属的氢溢流作用使剩余的Ni原子在较低还原温度下形成分离的Ni金属相。合金化对DRM催化过程的影响直接体现在对反应物吸附和活化的改变。Niu等^[99]认为将Pt添加到Ni团簇中可以降低CO₂解离所需能量, Li等^[100]则认为Pt-Ni双金属合金可以促进CH_x的氧化。Guczi等^[101]发现Au与Ni合金化后改变了金属表面形成的C物种, 有效延缓无定形NiC_x的形成, 从而减少积碳。

由于合金催化剂中贵金属含量通常极低, 因此合金组分结构的优化十分重要。Mukainakano等^[102]用原位快速扫描X射线吸收精细结构谱(QXAFS)研究了Pd-Ni/ γ -Al₂O₃的还原过程, 发现共浸渍制备的催化剂

Pd和Ni有较强的相互作用, 还原后会形成双金属均匀分布的合金颗粒, 而顺序浸渍制备方法会使Pd富集在合金颗粒表面, 类似的现象也发生在Pt-Ni/ γ -Al₂O₃催化剂^[103,104]. 另一个有趣的现象是温度或气氛可以诱导双金属颗粒的表面重构. 如图4(a)所示, 单层Pt原子沉积在Ni表面上, 退火后表面将形成PtNi合金. 经过氧化后, Ni偏析到表面, 形成O/Ni-Pt-Ni结构^[105]. 在Pt颗粒上沉积单层Ni也有类似行为, 在高温退火后, Ni原子扩散到Pt的次表层形成Pt-Ni-Pt结构^[106], 经过氧化后, Ni会偏析到表面形成O/Ni-Pt-Pt结构^[107]. Li等^[100]研究了Ni-Pt双金属催化剂表面偏析与其积碳行为的关系, 扩展X射线吸收谱精细结构(EXAFS)数据显示高温热处理使Ni颗粒表面的单层Pt变为Ni-Pt合金壳层(图4(b))^[108]. 当Ni表面Pt较多时催化活性较高且抗积碳能力更强.

单金属Co也可以用于DRM反应, 其性能通常不如Ni基催化剂^[109], 但Ni-Co合金化却可以产生协同效应, 其反应活性与Ni/Co比例、载体性质及制备方法密切相关. Zhang等^[5]使用共沉淀法制备了Ni-Co-Al-Mg-O, 该催化剂在250 h内不仅表现出极高的活性, 而且几乎没有积碳形成. Fan等^[110]使用水热法合成了Co-Ni-Mg-O固溶体, 还原后平均粒径约为5 nm的Ni-Co合金颗粒均匀地分布在MgO纳米片上, 在800℃下反应1000 h后CH₄转化率下降10%, 只有1.79 wt%的积碳生成. Cao等^[111]使用原子层沉积法将Co沉积在Ni颗粒表面形成合金, 该催化剂在低温下(650℃)有较强的抗积碳能力,

图4 (a) 温度和气氛诱导的Ni-Pt双金属表面结构重组; (b) 热处理后Ni-Pt表面结构的演变^[108] (网络版彩图)

Figure 4 (a) Surface restructuring of Ni-Pt bimetallic systems induced by temperature and adsorbates; (b) evolution of the surface structure of Ni/Pt bimetallic nanoparticles upon thermal treatment ^[108] (color online).

在高温下(800℃)有较强的抗烧结能力. Wu等^[112]先将Ni还原为金属颗粒后再浸渍Co, 获得了具有晶格应力的Ni-Co合金, 不仅在350~800℃下可以实现接近热力学平衡的转化, 而且可以抑制逆水煤气变换反应, 使H₂/CO比接近1. Co对Ni基催化剂的促进效果主要得益于其较强的氧亲和力, Jones等^[44]使用DFT计算证明, Co比其他任何金属都具有更强的氧吸附能力, 最容易氧化中毒. 在实验中, 当Co/ γ -Al₂O₃的Co含量低于9 wt%时, 在DRM反应过程中会发生氧化失活. CO₂-CH₄脉冲实验表明, Co/ γ -Al₂O₃催化剂的金属Co被CO₂氧化为CoO, 然后再由CH₄裂解形成的碳物种还原为金属Co, 形成一个完整的氧化还原闭环^[113]. 可见, Co的存在增强了CO₂的吸附解离, 而Ni有助于防止Co被深度氧化. 原位X光吸收光谱(XAS)研究结果表明, Ni-Co双金属体系更能抵抗CO₂的氧化, 显示出极强的协同效应^[114]. Tu等^[115]通过实验和DFT计算研究了Ni、Co、Ni-Co团簇上的CH₄活化, 他们提出C-H活化是CH₄活化唯一的动力学相关步骤, 但所涉及的活性位点不同. 在Ni团簇上发生CH₄+*+*→CH₃*+H*, 而在Co和Ni-Co团簇上发生CH₄+*+O*→CH₃*+HO*.

迄今为止还没有关于Fe金属催化DRM的报道, 但关于Ni-Fe双金属催化剂有较为系统的研究. de Lima等^[116]采用共沉淀法制备了一系列LaNi_xFe_{1-x}O₃钙钛矿催化剂, 在650℃测试10 h结果表明LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃效果最好, 掺入Fe之后明显抑制了积碳. 然而Tsoukalou等^[117]发现LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃催化剂在DRM反应中几乎没有活性, 多种表征证实Fe会发生氧化, 偏析至Ni颗粒表面的FeO_x与La₂O₃形成LaFeO₃并将Ni颗粒完全包覆. 相同组分的LaNi_{0.8}Fe_{0.2}O₃催化剂在相同反应条件下表现出完全不同的性能, 这可能是由于焙烧和还原等制备处理过程的不同使Fe与Ni或载体的结合发生了变化. 例如, Fe可以与Ni/MgAl₂O₄载体形成Ni/MgFe_xAl_{2-x}O₄, 显著改变催化剂的活性氧传导能力^[118]. 研究人员对Ni-Fe合金在DRM反应中的结构变化和作用机理进行了一系列研究^[119~122]. H₂还原后, Ni和Fe形成均匀分布的合金颗粒(图5(a)). 在CO₂气氛中, 合金在850和1123 K之间会发生氧化偏析, 产生两个独立的Ni和Fe₃O₄相(图5(b)), 金属Ni始终保持稳定未被氧化为NiO. 在交替脉冲实验中通入CO₂, Ni-Fe和Fe都产生了CO, 而Ni单金属样品没有CO产生, 表明Fe被CO₂氧化成FeO_x. He吹扫后再通入CH₄, 仅在Ni-Fe催化剂上形

图5 Ni-Fe合金在DRM反应中的氧化和还原^[119,122]。(a) 还原后的Ni-Fe合金颗粒;(b) 在CO₂中氧化后的Ni-Fe合金颗粒(网络版彩图)

Figure 5 The oxidation and reduction of Ni-Fe alloy during DRM [119,122]. (a) The Ni-Fe alloy particle upon reduction; (b) the Ni-Fe alloy particle upon oxidation by CO₂ (color online).

成CO, 而在Fe单金属样品上没有产生CO, 这意味着FeO_x无法分解CH₄。随后的积碳气化研究也表明Fe的加入改变了反应机理。为了维持Fe在Ni颗粒中的均匀分布并抑制Fe的氧化偏析, Theofanidis等^[123]掺入微量的第三种金属元素Pd, 使得Ni-Fe合金表面形成了稳定的Fe-Ni-Pd合金壳层, 保证了Ni-Fe的协同作用。

将Cu与Ni形成合金也可以提高催化剂的活性和抗积碳能力。Wu等^[124]使用硅酸盐前驱体合成了Ni-Cu/SiO₂催化剂, 金属与载体有较强的相互作用, CuNi纳米颗粒平均粒径约为7 nm。当Cu/Ni=1:3时, 催化剂具有较高的活性和抗积碳能力, 在30 h反应过程中保持稳定, 但较高的Cu含量会抑制CH₄活化, 可能是因为竞争性吸附以及CH₄在Cu原子上较难解离。而且Cu具有更低的表面能, 所以Cu会在合金表面富集, 使表面Ni活性位点的数量减少。Chen等^[125]则提出Cu的加入提高了CH₄解离所需的能量, 合适的反应温度与Cu/Ni比可以使积碳和消碳速率达到平衡。研究人员系统地计算了C、O、CO、OH和COH物种的吸附以及在CuNi(111)表面C+O(OH)消除积碳的机理。与Ni(111)表面相比, CuNi(111)表面具有较高的CH₄活化能以及较低的C结合能, 因此Cu在合金表面的富集可以增强催化剂的抗积碳性能^[126-128]。但是截至目前, 还没有实验结果可以明确解释Cu的作用。

4.3 粒径控制

虽然Ni颗粒尺寸效应的机理仍然有待阐明, 但尺寸较小的Ni颗粒在DRM反应中的确表现优异, 因此有大量的研究集中在如何减小Ni颗粒尺寸并使其在高温下保持稳定。金属与载体的强相互作用可以使活性金属在载体上高度分散并在DRM的高温条件下保持较小尺寸。金属-载体相互作用越强, 金属脱离载体而与邻近金属颗粒结合所需的温度越高^[129]。例如, Cao等^[130]将二维BN纳米片与尿素混合进行球磨处理, 通过调节BN表面缺陷可以增强Ni与BN的相互作用形成稳定的8~10 nm的Ni颗粒, 该催化剂在750℃反应120 h无明显失活, 积碳量仅为1.5%。

利用Ni与载体形成化合物前驱体是一种常用的简便有效的增强金属-载体相互作用的方法。Ruckenstein等^[131-133]针对NiO-MgO二元化合物催化体系进行了一系列研究。MgO(4.2112 Å)是碱土金属氧化物之一, 而且具有与NiO(4.1684 Å)相似的晶胞参数, 因此容易形成固溶体。NiO-MgO催化剂(13.1 wt%)在500℃下还原14 h获得的Ni颗粒尺寸为7.3 nm, 与其他碱土金属氧化物作为载体相比表现出最高的CH₄和CO₂转化率及抗积碳能力。虽然SiO₂是惰性载体, 但通过水热反应等处理, Ni与SiO₂可以形成硅酸镍前驱体, 使Ni与SiO₂具有较强的相互作用, 通过还原可以获得稳定的2~5 nm的Ni纳米颗粒, 表现出较好的稳定性和抗积碳能力^[134-137]。Batiot-Dupeyrat等^[138,139]使用钙钛矿LaNiO₃作为催化剂前驱体应用于DRM反应, LaNiO₃在预还原后可以转化为分散度较高的Ni金属颗粒和La₂O₃。而使用硬模板刻蚀法合成的高表面积介孔LaNiO₃ (150 m²/g)比常规方法合成的LaNiO₃具有更强的金属-载体相互作用, Ni颗粒尺寸更小且热稳定性更强^[140]。Li等^[141]发现使用La₂O₂CO₃纳米棒作为载体前驱体, 可以使La₂O₃在高温条件下保持纳米棒形貌, 并且与Ni颗粒相互作用更强, 因此该催化剂在DRM反应中更加稳定。Lima等^[142]研究了具有不同Ce含量的La_{1-x}Ce_xNiO₃钙钛矿, 其中La_{0.95}Ce_{0.05}NiO₃催化剂形成了高度分散的Ni颗粒, 表现出最高的活性。由此可见, 化合物前驱体的组分和形貌对所获得催化剂的Ni与载体的相互作用会有较大影响。

尽管通过化合物前驱体法来增强金属-载体相互作用可以获得高分散的Ni颗粒并有效抑制其烧结, 但

相互作用太强也可能会使Ni难以还原而导致催化剂活性降低. Sahli等^[143]制备了一系列Ni/Al₂O₃催化剂, Ni/Al比表示为Al-S(过量的Al)、S(化学计量比的NiAl₂O₄尖晶石)和Ni-S(过量的Ni). 结果表明, Al-S主要组分为NiAl₂O₄, 而Ni-S则含有相当数量的游离NiO. Al-S具有最好的抗积碳性能, 但这种方法会产生较多难还原的NiAl₂O₄, 对催化剂的活性有不利影响. Guo等^[144]研究了 γ -Al₂O₃、MgO- γ -Al₂O₃和MgAl₂O₄负载的Ni基催化剂, Ni/MgAl₂O₄表现出最高的活性和稳定性. 这是由于MgAl₂O₄尖晶石有效地抑制了NiO转变为无活性的NiAl₂O₄尖晶石, 而Ni与MgAl₂O₄之间的相互作用仍可以抑制Ni颗粒的烧结, DRM反应之后Ni颗粒尺寸仅增加10.4~11.8 nm. Tathod等^[145]将NiMgAl水滑石剥离为厚度小于2 nm的纳米片, 然后负载于ZrO₂载体形成多级结构. ZrO₂与NiMgAl水滑石纳米片的强相互作用确保了催化剂的热稳定性, 而MgAl氧化物与Ni相对较弱的相互作用使催化剂具有很高的活性.

利用金属-载体强相互作用形成的Ni单原子催化剂也被应用于DRM反应, 但由于Ni原子周围的化学环境对其电子状态有显著影响, 因此不同的配位数量及配体种类甚至会产生完全相反的结果. Zuo等^[146]将

2.5 wt% NiO-MgO在850℃焙烧并在750℃还原获得了单原子催化剂Ni₁/MgO, 但对于DRM反应并没有活性. 他们进一步通过提高Ni的含量获得了尺寸稍大的Ni团簇催化剂Ni₄/MgO, 其表现出很高的抗积碳能力. 然而Tang等^[147]研究表明, Ni₁/CeO₂单原子催化剂应用于DRM具有很高的TOF, 而且单原子Ni与单原子Ru还会产生协同效应. Akri等^[148]以Ce掺杂的羟基磷灰石作为载体, 可以使大部分Ni以单原子状态稳定(图6(a)), 少量Ni形成团簇和颗粒(图6(b-e)), 该催化剂在750℃反应100 h保持稳定(图6(f)), 且没有积碳生成(图6(g)).

另一种获得高热稳定性的小尺寸Ni颗粒的策略是利用孔结构或核壳结构的空域限域作用. 有序介孔材料, 如分子筛MCM-41^[149]、SBA-15^[150]、KIT-6^[151]等都可以被用于Ni基DRM催化剂的载体. 例如, Zhang等^[152]将Ni-CeO₂纳米粒子(Ni/Ce=1/1)封装在有序介孔分子筛SBA-16的笼形孔道内(图7). 介孔的空域限域作用以及Ni-CeO₂相互作用形成了均匀的小尺寸Ni纳米颗粒(5.7 nm), 催化剂在700℃稳定反应长达100 h. 合成核壳结构也是一种经典的空域限域方法, 通常以SiO₂^[153-159]、Al₂O₃^[160,161]或CeO₂^[162-164]等作为壳层覆盖于Ni表面. Han等^[165]分别使用SiO₂、Al₂O₃、MgO、

图6 Ce掺杂羟基磷灰石负载Ni催化剂以及DRM反应评价. (a~e) Ni/HAP-Ce的粒径及元素分布; (f) Ni/HAP-Ce的CO₂转化率 ($T=750^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=10/10/30$, $\text{GHSV}=60000\text{ mL h}^{-1}\text{ g}^{-1}$); (g) TGA研究催化剂积碳^[148] (网络版彩图)

Figure 6 HAP-Ce supported different Ni catalysts for DRM. (a~e) Electron microscopy images and size distribution of Ni/HAP-Ce samples; (f) CO₂ conversion during DRM over HAP-Ce supported different Ni catalysts ($T=750^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}=10/10/30$, $\text{GHSV}=60000\text{ mL h}^{-1}\text{ g}^{-1}$); (g) TGA profiles of various catalysts after different reaction times on-stream at 750°C [148](color online).

ZrO₂、TiO₂覆盖于Ni颗粒表面, 有效限制了Ni颗粒的烧结, 而且催化剂活性按照以下顺序: Al₂O₃ > MgO > SiO₂ > ZrO₂ > TiO₂. Gould等^[166]使用原子层沉积法在Ni/Al₂O₃ (Ni颗粒尺寸约5 nm)表面沉积若干层Al₂O₃, 沉积了5层Al₂O₃的催化剂活性最高, 而沉积了10层Al₂O₃的催化剂在108 h的反应中保持稳定. Ewbank等^[167]和Mette等^[168]发现通过调控预处理条件, 就可以使Ni/Al₂O₃或Ni/MgO-Al₂O₃自发地形成包覆Ni颗粒的Al₂O₃壳层(图8). 在此基础上, 将具有金属-载体强相互作用的催化剂进行包覆, 可以实现双重限域, 有效限制Ni颗粒的团聚生长. Xie等^[169]将Ni_{0.2}Mn_{0.8}O进行SiO₂包覆, 所获得的催化剂在500℃反应40 h不失活. Du等^[170]和Cao等^[171]分别在片状NiMgAl水滑石和BN表面沉积一层介孔SiO₂, 表现出优异的活性和稳定性. Bu等^[172]使用过氧化氢处理BN表面形成羟基, 使其覆盖于NiMgAl水滑石表面, 所获得的催化剂在750℃反应100 h无明显失活. 另外, 一些特殊结构如纳米管^[173~177]及花状载体^[178]也被用于稳定Ni颗粒, 并在DRM反应中表现出良好的性能.

近年来, 利用Ni络合物或超分子作为前驱体制备Ni基催化剂也取得了很好地限制Ni颗粒尺寸的效果. Xie等^[179]使用乙二醇与硝酸镍进行络合, 然后浸渍于介孔SiO₂孔道和表面, 获得了高分散性和稳定性的Ni基DRM催化剂. Baudouin等^[91]合成了一种特殊的Ni_x-(Si-C₈H₁₇)_y溶胶作为前驱体分别负载于SiO₂和CeO₂, 该前驱体在室温氧气环境下即可氧化分解为氧化物, 所形成的Ni金属颗粒尺寸分别为1.3±0.2 nm和2.1±0.2 nm. 由于Ni与CeO₂存在相互作用, 所以Ni(Si_yO₂)/CeO₂的稳定性更高. Margossian等^[180]将Ni-有机配体前驱体负载于Al₂O₃和MgO-Al₂O₃, 所获得的Ni/MgO-Al₂O₃催化剂的Ni颗粒尺寸为1.3±0.7 nm, 而且MgO的添加抑制了DRM过程中Ni转变为NiAl₂O₄. Lou等^[181]将Ni²⁺封装于酚类形成的分子笼中, 然后将前驱体负载于ZrO₂载体, 低Ni含量催化剂的Ni颗粒尺寸仅为1.1 nm, 而且在650℃反应60 h后仍保留90%的初始活性, 无明显积碳生成.

5 总结与展望

DRM过程可以大规模转化CH₄和CO₂, 具有工业化应用的潜力. 但该过程副反应多而且反应条件苛刻,

图7 样品在700℃反应100 h后的TEM电子显微镜照片及粒径分布统计. (a~c) Ni/SBA-16, (d~f) Ni-Ce/SBA-16^[152]

Figure 7 TEM images of (a, b) used Ni/SBA-16 and (d, e) used Ni-Ce/SBA-16 after catalytic reactions at 700 °C for 100 h, with Ni particle size distributions for (c) used Ni/SBA-16 and (f) used Ni-Ce/SBA-16 catalysts^[152].

图8 Ni纳米颗粒在1000℃还原后的HR-STEM电子显微镜图. (a, c) Ni2.5-600-1000, (b, d) Ni5-600-1000. 红色和绿色的颜色分别代表Al₂O₃和Ni颗粒^[168] (网络版彩图)

Figure 8 HR-STEM investigation of the overgrowth on Ni nanoparticles reduced at 1000 °C: Ni2.5-600-1000 (a, c) and Ni5-600-1000 (b, d). Red and green colors represent the Al₂O₃ and Ni particles, respectively^[168] (color online).

CH₄和CO₂高温活化机理的研究难度较大, 因此DRM的基本反应历程仍无法明确, 给催化剂的设计制备带来极大的挑战, 使得目前绝大多数DRM催化剂的研究仍处于实验室阶段. 有研究尝试从反应的角度避开DRM过程的热力学积碳区, 例如使用双重整甚至三重整过程可以有效避免积碳, 并可以直接调节H₂/CO比, 但H₂O和O₂的引入会明显降低CO₂的处理量^[182,183].

“超干重整”过程则是提高原料中CO₂的含量至CO₂/CH₄=3远离热力学积碳区,过量的CO₂则用Fe还原为CO,但该过程是化学计量反应,单位质量Fe的CO₂转化量很低^[184]。微波反应器^[185]、等离子体反应器^[186]、光反应器^[187]、膜反应器^[188~190]以及太阳能反应器^[191]等也被用于DRM反应的研究,但都存在处理量小或难以大规模应用等问题。因此,基于传统热催化的高性能催化剂的研发仍然是实现DRM工业化的关键。

Ni基DRM催化剂的设计制备需要综合考虑多种因素,在利用金属-载体相互作用或空间限域来限制Ni颗粒团聚生长的同时,也应考虑添加碱性助剂或载氧体等促进CO₂对积碳的氧化消除,最为重要的是Ni基催化剂上的积碳行为具有结构敏感性,必须通过对Ni纳米颗粒的晶面、形貌、尺寸的调控,使得碳物种的生成和消除速率达到平衡。在2017年,中国科学院成功搭建了具有完全自主知识产权的“甲烷二氧化碳自热重整制合成气装置”并使用Ni-Ca-ZrO₂催化剂实现了世界首例万方级工业示范装置的稳定运行。近年来,

随着近常压XPS等原位动态表征技术应用于DRM的研究,研究人员发现亚纳米Ni团簇甚至单原子Ni可以抑制CH₄深度裂解,而且更容易产生活性氧物种,可以有效避免积碳,但是合成在DRM反应条件下兼具高活性和高稳定性的亚纳米Ni团簇甚至单原子是很大的挑战。例如,当单原子Ni与载体相互作用很强时可以获得理想的热稳定性,但强配位结合会使单原子Ni带较多正电荷,更接近于离子态Ni²⁺或Ni³⁺的性质,甚至不具备DRM活性^[146,180]。而要使单原子Ni表现更多的金属性,其与载体的相互作用则不宜太强,因此在高温下很容易团聚烧结。由此可见,对Ni配位环境进行原子级别的精细调控^[192],从而实现其活性与稳定性的平衡将是非常重要的研究方向。

此外,大多数化工过程都受扩散控制,而DRM是强吸热反应,成型的DRM工业催化剂会有动态响应慢、床层存在“冷点”易引起积碳等问题,如何在保证成型催化剂机械强度的基础之上强化热质传输也是DRM技术研究的重点问题。

参考文献

- 1 Pakhare D, Spivey J. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7813–7837
- 2 Usman M, Wan Daud WMA, Abbas HF. *Renew Sustain Energy Rev*, 2015, 45: 710–744
- 3 Wang S, Lu GQM, Millar GJ. *Energy Fuels*, 1996, 10: 896–904
- 4 Jang WJ, Jeong DW, Shim JO, Kim HM, Roh HS, Son IH, Lee SJ. *Appl Energy*, 2016, 173: 80–91
- 5 Zhang J, Wang H, Dalai A. *J Catal*, 2007, 249: 300–310
- 6 Nikoo MK, Amin NAS. *Fuel Processing Tech*, 2011, 92: 678–691
- 7 Bitter JH, Seshan K, Lercher JA. *J Catal*, 1998, 176: 93–101
- 8 Ferreira-Aparicio P, Rodriguez-Ramos I, Anderson JA, Guerrero-Ruiz A. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 202: 183–196
- 9 Bradford MCJ, Vannice MA. *Catal Rev*, 1999, 41: 1–42
- 10 Christian Enger B, Lødeng R, Holmen A. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 346: 1–27
- 11 Kuijpers E. *J Catal*, 1983, 81: 429–439
- 12 Bengaard HS, Nørskov JK, Sehested J, Clausen BS, Nielsen LP, Molenbroek AM, Rostrup-Nielsen JR. *J Catal*, 2002, 209: 365–384
- 13 Helveg S, López-Cartes C, Sehested J, Hansen PL, Clausen BS, Rostrup-Nielsen JR, Abild-Pedersen F, Nørskov JK. *Nature*, 2004, 427: 426–429
- 14 Haroun MF, Moussounda PS, Légaré P. *Catal Today*, 2008, 138: 77–83
- 15 Osaki T, Masuda H, Mori T. *Catal Lett*, 1994, 29: 33–37
- 16 Osaki T, Masuda H, Horiuchi T, Mori T. *Catal Lett*, 1995, 34: 59–63
- 17 Wang Y, Yao L, Wang Y, Wang S, Zhao Q, Mao D, Hu C. *ACS Catal*, 2018, 8: 6495–6506
- 18 Liu Z, Lustemberg P, Gutiérrez RA, Carey JJ, Palomino RM, Vorokhta M, Grinter DC, Ramírez PJ, Matolín V, Nolan M, Ganduglia-Pirovano MV, Senanayake SD, Rodriguez JA. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13041–13046
- 19 Liu Z, Grinter DC, Lustemberg PG, Nguyen-Phan TD, Zhou Y, Luo S, Waluyo I, Crumlin EJ, Stacchiola DJ, Zhou J, Carrasco J, Busnengo HF, Ganduglia-Pirovano MV, Senanayake SD, Rodriguez JA. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7455–7459

- 20 Bradford MCJ, Vannice MA. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 142: 97–122
- 21 Bradford MCJ, Vannice MA. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 142: 73–96
- 22 Freund HJ, Messmer RP. *Surf Sci*, 1986, 172: 1–30
- 23 Solymosi F. *J Mol Catal*, 1991, 65: 337–358
- 24 Freund HJ, Roberts MW. *Surf Sci Rep*, 1996, 25: 225–273
- 25 Cimino A, Stone FS. *Adv Catal*, 2002, 47: 141–306
- 26 Burghaus U. *Catal Today*, 2009, 148: 212–220
- 27 Pan Y, Liu C, Wiltowski TS, Ge Q. *Catal Today*, 2009, 147: 68–76
- 28 Cheng ZX, Zhao XG, Li JL, Zhu QM. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 205: 31–36
- 29 Akpan E, Sun Y, Kumar P, Ibrahim H, Aboudheir A, Idem R. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 4012–4024
- 30 Papadopolou C, Matralis H, Verykios X. Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In: Guzzi L, Erd Helyi A. *Catalysis for Alternative Energy Generation*. New York: Springer, 2012. 57–127
- 31 Bradford MCJ, Albert Vannice M. *Catal Today*, 1999, 50: 87–96
- 32 Gheno SM, Damyanova S, Riguetto BA, Marques CMP, Leite CAP, Bueno JMC. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 198: 263–275
- 33 Osaki T, Mori T. *J Catal*, 2001, 204: 89–97
- 34 Nandini A, Pant KK, Dhingra SC. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 308: 119–127
- 35 Portugal UL, Santos ACSF, Damyanova S, Marques CMP, Bueno JMC. *J Mol Catal A-Chem*, 2002, 184: 311–322
- 36 Donazzi A, Beretta A, Groppi G, Forzatti P. *J Catal*, 2008, 255: 259–268
- 37 Wei J, Iglesia E. *J Catal*, 2004, 224: 370–383
- 38 Abild-Pedersen F, Nørskov JK, Rostrup-Nielsen JR, Sehested J, Helveg S. *Phys Rev B*, 2006, 73: 115419
- 39 Kehres J, Jakobsen JG, Andreasen JW, Wagner JB, Liu H, Molenbroek A, Sehested J, Chorkendorff I, Vegge T. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 21407–21415
- 40 Wei J, Iglesia E. *J Catal*, 2004, 225: 116–127
- 41 Yamaguchi A, Iglesia E. *J Catal*, 2010, 274: 52–63
- 42 Wei J, Iglesia E. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 3685–3688
- 43 Bitter JH, Seshan K, Lercher JA. *J Catal*, 1997, 171: 279–286
- 44 Jones G, Jakobsen J, Shim S, Kleis J, Andersson M, Rossmeisl J, Abildpedersen F, Bligaard T, Helveg S, Hinnemann B. *J Catal*, 2008, 259: 147–160
- 45 Trimm DL. *Catal Rev*, 1977, 16: 155–189
- 46 Figueiredo J, Trimm DL. *J Catal*, 1975, 40: 154–159
- 47 Corthals S, Van Nederkassel J, Geboers J, De Winne H, Van Noyen J, Moens B, Sels B, Jacobs P. *Catal Today*, 2008, 138: 28–32
- 48 San-José-Alonso D, Juan-Juan J, Illán-Gómez M J, Román-Martínez M C. *Appl Catal A: Gen*, 2009, 371: 54–59
- 49 Rivas ME, Fierro JLG, Goldwasser MR, Pietri E, Pérez-Zurita MJ, Griboval-Constant A, Leclercq G. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 344: 10–19
- 50 Al-Fatish ASA, Ibrahim AA, Fakeeha AH, Soliman MA, Siddiqui MRH, Abasaeed AE. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 364: 150–155
- 51 Lercher J, Bitter J, Hally W, Niessen W, Seshan K. *Stud Surf Sci Catal*, 1996, 101: 463–472
- 52 Tang S, Ji L, Lin J, Zeng HC, Tan KL, Li K. *J Catal*, 2000, 194: 424–430
- 53 Kim JH, Suh DJ, Park TJ, Kim KL. *Appl Catal A-Gen*, 2000, 197: 191–200
- 54 Frusteri F, Spadaro L, Arena F, Chuvilin A. *Carbon*, 2002, 40: 1063–1070
- 55 Liu H, Li S, Zhang S, Chen L, Zhou G, Wang J, Wang X. *Catal Lett*, 2008, 120: 111–115
- 56 Juan-Juan J, Román-Martínez MC, Illán-Gómez MJ. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 355: 27–32
- 57 Zhang J, Wang H, Dalai AK. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 339: 121–129
- 58 Liu S, Guan L, Li J, Zhao N, Wei W, Sun Y. *Fuel*, 2008, 87: 2477–2481
- 59 Yuan K, Zhong JQ, Zhou X, Xu L, Bergman SL, Wu K, Xu GQ, Bernasek SL, Li HX, Chen W. *ACS Catal*, 2016, 6: 4330–4339
- 60 Zhang ZL, Verykios XE. *Catal Today*, 1994, 21: 589–595
- 61 Cheng Z, Wu Q, Li J, Zhu Q. *Catal Today*, 1996, 30: 147–155
- 62 Tang SB, Qiu FL, Lu SJ. *Catal Today*, 1995, 24: 253–255

- 63 Wang S, Lu GQM. *J Chem Technol Biotechnol*, 2000, 75: 589–595
- 64 Sun N, Wen X, Wang F, Wei W, Sun Y. *Energy Environ Sci*, 2010, 3: 366–369
- 65 Sun N, Wen X, Wang F, Peng W, Zhao N, Xiao F, Wei W, Sun Y, Kang J. *Appl Surf Sci*, 2011, 257: 9169–9176
- 66 Bellido JDA, De Souza JE, M'Peko JC, Assaf EM. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 358: 215–223
- 67 Wang C, Sun N, Kang M, Wen X, Zhao N, Xiao F, Wei W, Zhao T, Sun Y. *Catal Sci Technol*, 2013, 3: 2435–2443
- 68 Wang C, Sun N, Zhao N, Wei W, Zhang J, Zhao T, Sun Y, Sun C, Liu H, Snape CE. *ChemCatChem*, 2014, 6: 640–648
- 69 Wang C, Sun N, Zhao N, Wei W, Sun Y, Sun C, Liu H, Snape CE. *Fuel*, 2015, 143: 527–535
- 70 Chen Q, Zhang J, Pan B, Kong W, Chen Y, Zhang W, Sun Y. *Chem Eng J*, 2017, 320: 63–73
- 71 Chen QJ, Zhang J, Jin QW, Pan BR, Kong WB, Zhao TJ, Sun YH. *Catal Today*, 2013, 215: 251–259
- 72 Horiuchi T, Sakuma K, Fukui T, Kubo Y, Osaki T, Mori T. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 144: 111–120
- 73 Ping C, Zhao-Yin H, Xiao-Ming Z. *Chin J Chem*, 2005, 23: 847–851
- 74 Jeong H, Kim KI, Kim D, Song IK. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 246: 43–48
- 75 Goula MA, Lemonidou AA, Efstathiou AM. *J Catal*, 1996, 161: 626–640
- 76 Quincoces CE, Dicundo S, Alvarez AM, González MG. *Mater Lett*, 2001, 50: 21–27
- 77 Dias JAC, Assaf JM. *Catal Today*, 2003, 85: 59–68
- 78 Roh HS, Jun KW. *Catal Surv Asia*, 2008, 12: 239–252
- 79 Hou Z, Yokota O, Tanaka T, Yashima T. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 253: 381–387
- 80 Quincoces C E, Perez de Vargas S, González M G, Diaz A, Montes M. Morphological changes of Ca promoted Ni/SiO₂ catalysts and carbon deposition during CO₂ reforming of methane. In: Parmaliana A, Sanfilippo D, Frusteri F, Vaccari A, Arena F. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Heidelberg: Springer, 1998. 837–842
- 81 Chang J, Park S, Chon H. *Appl Catal A-Gen*, 1996, 145: 111–124
- 82 Hou Z, Yokota O, Tanaka T, Yashima T. *Catal Lett*, 2003, 87: 37–42
- 83 Yashima T. *React Kinet Catal Lett*, 2005, 84: 229–235
- 84 Chang JS, Hong DY, Li X, Park SE. *Catal Today*, 2006, 115: 186–190
- 85 Wang S, (Max) Lu GQ. *Appl Catal B-Environ*, 1998, 19: 267–277
- 86 Nandini A, Pant KK, Dhingra SC. *Appl Catal A-Gen*, 2005, 290: 166–174
- 87 Xu J, Saeys M. *J Catal*, 2006, 242: 217–226
- 88 Xu J, Saeys M. *Chem Eng Sci*, 2007, 62: 5039–5041
- 89 Fouskas A, Kollia M, Kambolis A, Papadopoulou C, Matralis H. *Appl Catal A-Gen*, 2014, 474: 125–134
- 90 Fidalgo B, Muradov N, Menéndez JA. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 14187–14194
- 91 Baudouin D, Szeto KC, Laurent P, De Mallmann A, Fenet B, Veyre L, Rodemerck U, Copéret C, Thieuleux C. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20624–20627
- 92 Liu J, Peng H, Liu W, Xu X, Wang X, Li C, Zhou W, Yuan P, Chen X, Zhang W, Zhan H. *ChemCatChem*, 2014, 6: 2095–2104
- 93 Guharoy U, Le Saché E, Cai Q, Reina TR, Gu S. *J CO₂ Utilization*, 2018, 27: 1–10
- 94 Chen Y, Tomishige K, Yokoyama K, Fujimoto K. *Appl Catal A-Gen*, 1997, 165: 335–347
- 95 Chen Y, Yamazaki O, Tomishige K, Fujimoto K. *Catal Lett*, 1996, 39: 91–95
- 96 Nagaoka K, Jentys A, Lercher J. *J Catal*, 2005, 229: 185–196
- 97 Li D, Nakagawa Y, Tomishige K. *Appl Catal A-Gen*, 2011, 408: 1–24
- 98 Jentys A, McHugh BJ, Haller GL, Lercher JA. *J Phys Chem*, 1992, 96: 1324–1328
- 99 Niu J, Ran J, Ou Z, Du X, Wang R, Qi W, Zhang P. *J CO₂ Util*, 2016, 16: 431–441
- 100 Li L, Zhou L, Ould-Chikh S, Anjum DH, Kanoun MB, Scaranto J, Hedhili MN, Khalid S, Laveille PV, D'Souza L, Clo A, Basset JM. *ChemCatChem*, 2015, 7: 819–829
- 101 Guczi L, Stefler G, Geszti O, Sajó I, Pászti Z, Tompos A, Schay Z. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 375: 236–246
- 102 Mukainakano Y, Yoshida K, Okumura K, Kunimori K, Tomishige K. *Catal Today*, 2008, 132: 101–108
- 103 García-Diéguez M, Pieta IS, Herrera MC, Larrubia MA, Alemany LJ. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 377: 191–199
- 104 García-Diéguez M, Finocchio E, Larrubia MÁ, Alemany LJ, Busca G. *J Catal*, 2010, 274: 11–20

- 105 Mu R, Fu Q, Liu H, Tan D, Zhai R, Bao X. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 7296–7301
- 106 Menning CA, Chen JG. *J Power Sources*, 2010, 195: 3140–3144
- 107 Menning CA, Hwu HH, Chen JG. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15471–15477
- 108 Bian Z, Das S, Wai MH, Hongmanorom P, Kawi S. *ChemPhysChem*, 2017, 18: 3117–3134
- 109 Budiman AW, Song SH, Chang TS, Shin CH, Choi MJ. *Catal Surv Asia*, 2012, 16: 183–197
- 110 Fan X, Liu Z, Zhu YA, Tong G, Zhang J, Engelbrekt C, Ulstrup J, Zhu K, Zhou X. *J Catal*, 2015, 330: 106–119
- 111 Cao K, Gong M, Yang J, Cai J, Chu S, Chen Z, Shan B, Chen R. *J Catal*, 2019, 373: 351–360
- 112 Wu Z, Yang B, Miao S, Liu W, Xie J, Lee S, Pellin MJ, Xiao D, Su D, Ma D. *ACS Catal*, 2019, 9: 2693–2700
- 113 Ruckenstein E, Wang HY. *J Catal*, 2002, 205: 289–293
- 114 Gonzalez-de-laCruz VM, Pereñíguez R, Ternero F, Holgado JP, Caballero A. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 2919–2926
- 115 Tu W, Ghossoub M, Singh CV, Chin YHC. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6928–6945
- 116 de Lima SM, Assaf JM. *Catal Lett*, 2006, 108: 63–70
- 117 Tsoukalou A, Imtiaz Q, Kim SM, Abdala PM, Yoon S, Müller CR. *J Catal*, 2016, 343: 208–214
- 118 Theofanidis SA, Galvita VV, Poelman H, Dharanipragada NVRA, Longo A, Meledina M, Van Tendeloo G, Detavernier C, Marin GB. *ACS Catal*, 2018, 8: 5983–5995
- 119 Theofanidis SA, Galvita VV, Poelman H, Marin GB. *ACS Catal*, 2015, 5: 3028–3039
- 120 Theofanidis SA, Batchu R, Galvita VV, Poelman H, Marin GB. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 185: 42–55
- 121 Margossian T, Larmier K, Kim SM, Krumeich F, Müller C, Copéret C. *ACS Catal*, 2017, 7: 6942–6948
- 122 Kim SM, Abdala PM, Margossian T, Hosseini D, Foppa L, Armutlulu A, van Beek W, Comas-Vives A, Copéret C, Müller C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 1937–1949
- 123 Theofanidis SA, Galvita VV, Sabbe M, Poelman H, Detavernier C, Marin GB. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 209: 405–416
- 124 Wu T, Zhang Q, Cai W, Zhang P, Song X, Sun Z, Gao L. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 503: 94–102
- 125 Chen HW, Wang CY, Yu CH, Tseng LT, Liao PH. *Catal Today*, 2004, 97: 173–180
- 126 Liu H, Wang B, Fan M, Henson N, Zhang Y, Towler BF, Gordon Harris H. *Fuel*, 2013, 113: 712–718
- 127 Liu H, Zhang R, Yan R, Li J, Wang B, Xie K. *Appl Surf Sci*, 2012, 258: 8177–8184
- 128 An W, Zeng XC, Turner CH. *J Chem Phys*, 2009, 131: 174702
- 129 Neagu D, Oh TS, Miller DN, Ménard H, Bukhari SM, Gamble SR, Gorte RJ, Vohs JM, Irvine JTS. *Nat Commun*, 2015, 6: 8120
- 130 Cao Y, Maitarad P, Gao M, Taketsugu T, Li H, Yan T, Shi L, Zhang D. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 238: 51–60
- 131 Ruckenstein E, Hu YH. *Appl Catal A-Gen*, 1995, 133: 149–161
- 132 Ruckenstein E, Hang Hu Y. *Appl Catal A-Gen*, 1997, 154: 185–205
- 133 Hu YH, Ruckenstein E. *Catal Lett*, 1997, 43: 71–77
- 134 Gao XY, Hidajat K, Kawi S. *J CO₂ Util*, 2016, 15: 146–153
- 135 Li Z, Kawi S. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 1915–1922
- 136 Bian Z, Kawi S. *J CO₂ Util*, 2017, 18: 345–352
- 137 Kong W, Fu Y, Guan C, Pan B, Yuan C, Li S, Cai F, Zhang J, Sun Y. *Energy Technol*, 2019, 7: 1900521
- 138 Batiot-Dupeyrat C, Valderrama G, Meneses A, Martinez F, Barrault J, Tatibouët JM. *Appl Catal A-Gen*, 2003, 248: 143–151
- 139 Batiot-Dupeyrat C, Gallego GAS, Mondragon F, Barrault J, Tatibouët JM. *Catal Today*, 2005, 107–108: 474–480
- 140 Nair MM, Kaliaguine S, Kleitz F. *ACS Catal*, 2014, 4: 3837–3846
- 141 Li X, Li D, Tian H, Zeng L, Zhao ZJ, Gong J. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 202: 683–694
- 142 Lima SM, Assaf JM, Peña MA, Fierro JLG. *Appl Catal A-Gen*, 2006, 311: 94–104
- 143 Sahli N, Petit C, Roger AC, Kiennemann A, Libs S, Bettahar MM. *Catal Today*, 2006, 113: 187–193
- 144 Guo J, Lou H, Zhao H, Chai D, Zheng X. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 273: 75–82
- 145 Tathod AP, Hayek N, Shpasser D, Simakov DSA, Gazit OM. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 249: 106–115
- 146 Zuo Z, Liu S, Wang Z, Liu C, Huang W, Huang J, Liu P. *ACS Catal*, 2018, 8: 9821–9835
- 147 Tang Y, Wei Y, Wang Z, Zhang S, Li Y, Nguyen L, Li Y, Zhou Y, Shen W, Tao FF, Hu P. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 7283–7293
- 148 Akri M, Zhao S, Li X, Zang K, Lee AF, Isaacs MA, Xi W, Gangarajula Y, Luo J, Ren Y, Cui YT, Li L, Su Y, Pan X, Wen W, Pan Y, Wilson K,

- Li L, Qiao B, Ishii H, Liao YF, Wang A, Wang X, Zhang T. *Nat Commun*, 2019, 10: 5181
- 149 Damyanova S, Pawelec B, Arishtirova K, Fierro JLG, Sener C, Dogu T. *Appl Catal B-Environ*, 2009, 92: 250–261
- 150 Wang N, Chu W, Zhang T, Zhao XS. *Int J Hydrogen Energy*, 2012, 37: 19–30
- 151 Liu Z, Zhou J, Cao K, Yang W, Gao H, Wang Y, Li H. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 125: 324–330
- 152 Zhang S, Muratsugu S, Ishiguro N, Tada M. *ACS Catal*, 2013, 3: 1855–1864
- 153 Zhang J, Li F. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 176–177: 513–521
- 154 Li Z, Kathiraser Y, Kawi S. *ChemCatChem*, 2015, 7: 160–168
- 155 Han JW, Kim C, Park JS, Lee H. *ChemSusChem*, 2014, 7: 451–456
- 156 Dai C, Zhang S, Zhang A, Song C, Shi C, Guo X. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 16461–16468
- 157 Wang F, Xu L, Shi W. *J CO₂ Util*, 2016, 16: 318–327
- 158 Li Z, Mo L, Kathiraser Y, Kawi S. *ACS Catal*, 2014, 4: 1526–1536
- 159 Xu J, Xiao Q, Zhang J, Sun Y, Zhu Y. *Mol Catal*, 2017, 432: 31–36
- 160 Huang Q, Fang X, Cheng Q, Li Q, Xu X, Xu L, Liu W, Gao Z, Zhou W, Wang X. *ChemCatChem*, 2017, 9: 3563–3571
- 161 Baktash E, Littlewood P, Schomäcker R, Thomas A, Stair PC. *Appl Catal B-Environ*, 2015, 179: 122–127
- 162 Li Z, Sibudjing K. *ChemCatChem*, 2018, 10: 2994–3001
- 163 Das S, Ashok J, Bian Z, Dewangan N, Wai MH, Du Y, Borgna A, Hidajat K, Kawi S. *Appl Catal B-Environ*, 2018, 230: 220–236
- 164 Tang C, Liping L, Zhang L, Tan L, Dong L. *Kinet Catal*, 2017, 58: 800–808
- 165 Han JW, Park JS, Choi MS, Lee H. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 203: 625–632
- 166 Gould TD, Izar A, Weimer AW, Falconer JL, Medlin JW. *ACS Catal*, 2014, 4: 2714–2717
- 167 Ewbank JL, Kovarik L, Diallo FZ, Sievers C. *Appl Catal A-Gen*, 2015, 494: 57–67
- 168 Mette K, Kühl S, Tarasov A, Willinger MG, Kröhnert J, Wrabetz S, Trunschke A, Scherzer M, Girgsdies F, Düdler H, Kähler K, Ortega KF, Muhler M, Schlögl R, Behrens M, Lunkenbein T. *ACS Catal*, 2016, 6: 7238–7248
- 169 Xie X, Otremba T, Littlewood P, Schomäcker R, Thomas A. *ACS Catal*, 2013, 3: 224–229
- 170 Du X, Zhang D, Gao R, Huang L, Shi L, Zhang J. *Chem Commun*, 2013, 49: 6770–6772
- 171 Cao Y, Lu M, Fang J, Shi L, Zhang D. *Chem Commun*, 2017, 53: 7549–7552
- 172 Bu K, Kuboon S, Deng J, Li H, Yan T, Chen G, Shi L, Zhang D. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 252: 86–97
- 173 Li Z, Wang Z, Jiang B, Kawi S. *Catal Sci Technol*, 2018, 8: 3363–3371
- 174 Ma Q, Wang D, Wu M, Zhao T, Yoneyama Y, Tsubaki N. *Fuel*, 2013, 108: 430–438
- 175 Coelho DC, Oliveira AC, Filho JM, Oliveira AC, Lucrecio AF, Assaf EM, Rodríguez-Castellón E. *Chem Eng J*, 2016, 290: 438–453
- 176 Monteiro WF, Vieira MO, Calgaro CO, Perez-Lopez OW, Ligabue RA. *Fuel*, 2019, 253: 713–721
- 177 Bian Z, Suryawinata IY, Kawi S. *Appl Catal B-Environ*, 2016, 195: 1–8
- 178 Peng H, Zhang X, Han X, You X, Lin S, Chen H, Liu W, Wang X, Zhang N, Wang Z, Wu P, Zhu H, Dai S. *ACS Catal*, 2019, 9: 9072–9080
- 179 Xie T, Shi L, Zhang J, Zhang D. *Chem Commun*, 2014, 50: 7250–7253
- 180 Margossian T, Larmier K, Kim SM, Krumeich F, Fedorov A, Chen P, Müller CR, Copéret C. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6919–6927
- 181 Lou Y, Steib M, Zhang Q, Tiefenbacher K, Horváth A, Jentys A, Liu Y, Lercher JA. *J Catal*, 2017, 356: 147–156
- 182 Olah GA, Goepfert A, Czaun M, Prakash GKS. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 648–650
- 183 Song C, Pan W. *Catal Today*, 2004, 98: 463–484
- 184 Buelens LC, Galvita VV, Poelman H, Detavernier C, Marin GB. *Science*, 2016, 354: 449–452
- 185 Hamzehlouia S, Jaffer SA, Chaouki J. *Sci Rep*, 2018, 8: 8940
- 186 Chung WC, Chang MB. *Renew Sustain Energy Rev*, 2016, 62: 13–31
- 187 Han B, Wei W, Chang L, Cheng P, Hu YH. *ACS Catal*, 2016, 6: 494–497
- 188 Galuszka J, Pandey RN, Ahmed S. *Catal Today*, 1998, 46: 83–89
- 189 García-García FR, Soria MA, Mateos-Pedrero C, Guerrero-Ruiz A, Rodríguez-Ramos I, Li K. *J Membrane Sci*, 2013, 435: 218–225
- 190 Haag S, Burgard M, Ernst B. *J Catal*, 2007, 252: 190–204
- 191 Dahl JK, Weimer AW, Lewandowski A, Bingham C, Bruetsch F, Steinfeld A. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 5489–5495
- 192 Ren Y, Tang Y, Zhang L, Liu X, Li L, Miao S, Sheng Su D, Wang A, Li J, Zhang T. *Nat Commun*, 2019, 10: 4500

CH₄-CO₂ reforming: challenges and outlook

Yu Fu, Yuhang Sun^{*}

CAS Key Laboratory of Low-Carbon Conversion Science and Engineering, Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201210, China

^{*}Corresponding author (email: sunyh@sari.ac.cn)

Abstract: CH₄-CO₂ reforming process can convert CH₄ while utilizing a large amount of CO₂, thus becoming a green chemical technology and attracting wide attention. Nevertheless, thermodynamic characteristics of this process determine that the reaction requires high operating temperature and its side reactions lead to carbon deposition. The main challenge for industrial applications of this process is to solve the deactivation problem of Ni-based catalysts induced by sintering and carbon deposition. This review summarizes the research progress of CH₄-CO₂ reforming and Ni-based catalysts and forecasts the future study.

Keywords: CH₄-CO₂ reforming, Ni-based catalyst, sintering, carbon deposition

doi: [10.1360/SSC-2019-0160](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0160)