

引文格式:侯岐尧,姚奇,孙加亮,等. CeO₂晶粒尺寸调控镍基催化剂高压甲烷干重整抗积碳性能的机制研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 510-519.

HOU Qiyao, YAO Qi, SUN Jialiang, et al. Determining role of CeO₂ crystallite size in anti-coking performance of nickel-based catalysts for high-pressure dry reforming of methane [J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 510-519.

CeO₂晶粒尺寸调控镍基催化剂高压甲烷干重整抗积碳性能的机制研究

侯岐尧¹, 姚 奇¹, 孙加亮², 李传民², 张 乾¹, 黄 伟¹

(1. 太原理工大学 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 山西 太原; 2. 中冶京诚工程技术有限公司, 北京)

摘 要:【目的】甲烷加压干重整(DRM)作为直接输出高压合成气的关键技术,其全链条能效较常压体系提升40%以上,但高压工况加剧的积碳问题严重制约工业化应用。【方法】通过对比共沉淀法(CP)与浸渍法(I)的CeO₂改性策略,揭示了CeO₂晶粒尺寸对类水滑石衍生镍基催化剂(Ni/MgAl₂O₄-MgO)抗积碳性能的关键作用。【结果】结合BET、O₂-TPO、XRD和CO₂-TPD等表征发现:共沉淀法制备的NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)催化剂中CeO₂晶粒尺寸较大(10.98 nm),且因Ce³⁺与MgAl₂O₄中Al结合形成CeAlO₃(XRD 2 θ =33.1°),破坏了原有的载体结构导致Ni颗粒烧结严重;而浸渍法成功将CeO₂晶粒尺寸限制在5.13 nm,使其以小尺寸、低结晶度的形式存在,并保持了较高的比表面积(153.864 m²/g)。催化剂的CO₂吸附容量提升4.5倍(CO₂-TPD),石墨碳占比从86.1%降至24.7%(O₂-TPO-MS)。72 h高压稳定性测试表明,浸渍法催化剂失活度仅12.93%,显著优于共沉淀法(25.97%)和未改性体系(27.54%)。【结论】该研究阐明了CeO₂晶粒尺寸是调控催化剂性能差异的核心因素,为高压DRM催化剂设计提供了新范式。

关键词:CeO₂改性;水滑石;镍基催化剂;干重整;加压反应

中图分类号:O643.32;TQ426 **文献标识码:**A

DOI:10.16355/j.tyut.1007-9432.20250571 **文章编号:**1007-9432(2026)03-0510-10

Determining Role of CeO₂ Crystallite Size in Anti-coking Performance of Nickel-based Catalysts for High-Pressure Dry Reforming of Methane

HOU Qiyao¹, YAO Qi¹, SUN Jialiang², LI Chuanmin², ZHANG Qian¹, HUANG Wei¹

(1. Key Laboratory of Coal Science and Technology of the Ministry of Education and Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan, Shanxi, China; 2. MCC Capital Engineering & Research Incorporation Limited, Beijing, China)

Abstract:【Purposes】High-pressure dry reforming of methane(DRM), as a key technology for direct production of high-pressure syngas, improves overall energy efficiency by more than 40% compared with that of atmospheric systems. However, carbon deposition under high-pressure conditions severely restricts its industrial application. 【Methods】In this study, CeO₂ modification strategies via co-precipitation (CP) and impregnation (I) methods were comparatively investigated, revealing the

收稿日期:2025-10-13;修回日期:2025-12-01

基金项目:中冶京诚创新开放基金(JC202301)

第一作者:侯岐尧,博士研究生,(E-mail)2024310147@link.tyut.edu.cn

通信作者:黄伟,博士,教授,主要从事碳一化学与多相催化研究,(E-mail)huangwei@tyut.edu.cn

crucial role of CeO₂ crystallite size in anti-coking performance of a hydrotalcite-derived Ni-based catalyst (Ni/MgAl₂O₄-MgO). **【Results】** Comprehensive characterization techniques including BET, O₂-TPO, XRD, and CO₂-TPD demonstrate that the co-precipitation derived NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) catalyst exhibits larger CeO₂ crystallites (10.98 nm) and formation of CeAlO₃ (XRD 2 θ =33.1°) caused by the combination of Ce³⁺ with Al in MgAl₂O₄, which disrupts the original support structure and leads to severe Ni sintering. In contrast, the impregnation-derived NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I) catalyst restricts the CeO₂ crystallite size to 5.13 nm, resulting in small-sized, low-crystallinity CeO₂ particles while maintaining a high specific surface area (153.864 m²/g). This superior structure enhances the CO₂ adsorption capacity by 4.5 times (CO₂-TPD) and reduces the proportion of graphitic carbon from 86.1% to 24.7% (O₂-TPO-MS). A 72 h high-pressure stability test confirms that the deactivation rate of the impregnated catalyst is only 12.93%, significantly lower than that of the co-precipitation catalyst (25.97%) and the unmodified system (27.54%). **【Conclusions】** This study elucidates that CeO₂ crystallite size is one of the core factors governing the differential catalytic performance, providing a new paradigm for the design of high-pressure DRM catalysts.

Keywords: CeO₂ modification; hydrotalcite; nickel-based catalyst; dry reforming of methane; high pressure reaction

甲烷干重整技术(Dry Reforming of Methane, DRM)不仅能够有效转化CO₂和CH₄这两种主要的温室气体,其产生的合成气(CO和H₂)更是生产高品质燃料与化学品的关键平台分子^[1-3]。由于作为原料的天然气储存和下游合成工艺多在高压下进行,在高压下进行甲烷干重整更适配下游合成,全链条能效可提升40%以上,另外,在相同处理量下,高压反应可显著减小反应器体积,降低设备成本和能耗。因此,研究加压干重整反应和催化剂更具工业应用前景^[4, 5]。镍基催化剂具有可与贵金属媲美的催化性能和低廉的成本优势,在甲烷干重整催化剂开发中备受关注。但高压条件对CO歧化反应更有利,故生成的积碳相较常压更严重^[4, 6, 7],常压反应的消碳办法在加压下未必适用。因此,开发加压下的高稳定性、抗积碳的催化剂,已成为该领域下一步研究的重要方向。

类水滑石化合物(HTLcs)因其层间阴离子的可交换性和结构的可控性常用作催化剂的载体。Ni²⁺离子可以插入类水滑石化合物的结构使其具有更好的分散性,且在煅烧后可融入混合金属氧化物(固溶体和/或尖晶石),使催化剂具有较高的金属-载体相互作用和较强的碱性。在前期研究中,本团队提出了通过建立积碳/消碳动态平衡以解决镍基催化剂失活的学术思想。基于该思想,我们制备了类水滑石镍基催化剂:一方面,利用煅烧后生成的MgAl₂O₄尖晶石(具有低酸性、优良热稳定性与化学惰性)与NiO-MgO固溶体(具有强CO₂吸附能力)

从源头上“堵”截积碳的生成;另一方面,在催化体系中构建了Mo₂C/MO_x和CeO₂/Ce₂O₃两条路径,用于及时“疏”导并转化已生成的积碳。这种“堵疏结合”的策略有效实现了反应过程中的积碳与消碳动态平衡^[8]。该催化剂在常压、900℃和60 000 mL·g⁻¹·h⁻¹下稳定运行了658 h,CH₄转化率保持在95%以上,CO₂的转化率保持在97%以上,未发现失活^[9-11],并完成了600 m³/h的中试实验,通过了863专家验收。但在加压反应条件(1.0 MPa)下,该催化剂因CO歧化反应积碳而稳定性降低,亟需新的理念来解决加压下催化剂的积碳失活问题。

CeO₂是一种广泛应用的功能催化材料和催化剂助剂,其结构中铈原子位于立方体中心和顶点,氧原子形成立方框架,这种结构允许氧空位的形成,Ce⁴⁺还原为Ce³⁺时会产生氧空位,使其具备良好的氧化还原能力。在干重整反应中,CeO₂表面的氧空位可高效活化CO₂分子,从而产生可移动的活性氧物种;这些氧物种能迁移至邻近的Ni活性位点,将表面沉积的积碳(C)选择性地氧化为CO或CO₂,从而有效消除积碳^[12, 13]。通常类水滑石基催化剂都是由共沉淀法制备,共沉淀法制备的Ce改性催化剂,是将Ce引入到Ni-Mg-Al类水滑石层板,操作简单且可使CeO₂高度分散,有利于Ce作用的发挥。然而,YAN等^[14]发现采用浸渍法制备Ni/CeO₂-SiO₂催化剂加等离子体热处理,可以实现金属-载体界面结构和相互作用的调控,显著提升催化剂的活性和选择性。他们认为,这一策略对多种

非均相催化剂的设计具有普适意义。

浸渍法可以通过毛细作用将活性组分(含助催化剂)渗透到载体内表面,这一点与共沉淀法有明显的不同。众多研究表明,不同改性方法对 CeO_2 尺寸大小、暴露晶面等有显著影响,从而影响催化剂性能^[15-17]。此外, CeO_2 与 Ni 直接接触,通过 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 氧化还原循环快速传递氧物种,提升 CH_4 裂解和 CO_2 解离效率^[18, 19]。基于此,本研究比较了共沉淀法和浸渍法制备 CeO_2 改性的类水滑石基镍催化剂,探究两种改性策略对 CeO_2 晶粒尺寸的调控作用及其对催化剂抗积碳性能的影响,为高压甲烷干重整催化剂的设计提供新视角。

1 实验部分

1.1 催化剂制备

1.1.1 基底催化剂制备

催化剂制备过程分为基底催化剂制备和 Ce 改性过程两部分。基底催化剂采用共沉淀方法制备,将硝酸镍、镁、铝溶液完全溶解于 150 mL 去离子水中,得到 $\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Mg})$ 摩尔比为 1/3 的混合溶液。采用蠕动泵将混合溶液与 2 mol/L 的 NaOH 溶液同时加入(保持 pH 为 9.15)装有一定量 Na_2CO_3 溶液的三颈烧瓶中,在 60 °C 下连续搅拌 1 h,形成浆液混合物,老化 24 h 后用去离子水洗涤至中性并烘干。之后在 800 °C 下煅烧 6 h 得到催化剂,煅烧后 NiO 的质量分数为 10%,命名为 $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ 。

1.1.2 Ce 改性的催化剂制备

共沉淀法制备的 $\text{NiCe}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}(\text{C})$ 催化剂,在 $\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Mg})$ 摩尔比为 1/3 的混合溶液中同步加入硝酸铈。后续步骤与基底催化剂制备方法相同:使用蠕动泵将混合溶液与 2 mol/L 的 NaOH 溶液同时加入(保持 PH 为 9.15)装有一定量 Na_2CO_3 溶液的三颈烧瓶中,然后在 60 °C 下连续搅拌 1 h,形成浆液混合物。老化后用去离子水洗涤至中性,在 800 °C 下煅烧 6 h 得到催化剂。

$\text{NiCe}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}(\text{I})$ 催化剂由湿浸渍法制得。将 250 mg 基底催化剂 $\text{Ni}/\text{MgAl}_2\text{O}_4\text{-MgO}$ 和六水合硝酸铈(Ce/Ni 摩尔比为 2)加入到 100 mL 去离子水中,在 70 °C 下搅拌 8 h,洗涤过滤后烘干,在 700 °C 下煅烧 2 h 得到催化剂。为了进行比较,两种方法制备的催化剂中 Ce 的百分含量相同。

1.2 催化剂表征

1.2.1 X 射线衍射(XRD)

催化剂在 DX-2700 衍射仪上,采用 $\text{Cu K}\alpha$ 辐射

(40 kV, 40 mA, $\lambda=1.540\ 5\ \text{\AA}$) 在室温下,步长 0.01°,扫描速率为 8(°)/min,扫描范围为 5°~85°。

1.2.2 程序升温还原(H_2 -TPR)

将煅烧后的催化剂(50 mg)装入 TP-5080 仪器的石英管中,在 150 °C 下用 He 流预处理 30 min。温度降至 50 °C 后,在 10% H_2/N_2 混合气氛(20 mL/min)下升温至 1 000 °C(10 °C/min)。用热导率检测器(TCD)监测 H_2 消耗率。

1.2.3 比表面积分析(BET)

采用 Micromeritics ASAP 2020 仪器对催化剂的孔结构进行测定。在 200 °C 真空脱气后,用 N_2/He 混合物测定 N_2 的吸附-解吸面积。分别采用 BET 和 BJH 公式计算催化剂的比表面积和孔径大小及孔径分布。

1.2.4 程序升温脱附(CO_2 -TPD-MS)

采用 TP-5080 型(天津先权)程序升温吸附仪进行催化剂的程序升温脱附表征。将 100 mg 还原后的催化剂装入石英管微型反应器,用纯 He 气在 280 °C 下恒温吹扫 30 min,降温至 50 °C 后用 CO_2 气体脉冲吸附至饱和,待吸附饱和后,将气体切换为 He 气并保持 30 min,然后从 50 °C 升至 900 °C 进行程序升温氧化反应(升温速率 10 °C/min)。尾气使用 HIDEN(QIC-20)型质谱检测,绘制 CO_2 脱附量与温度的关系曲线,以此来判断碱位点的种类,并对 CO_2 与温度曲线积分得到的峰面积大小进行对比,分析不同样品的 CO_2 吸附差异。

1.2.5 程序升温氧化(O_2 -TPO-MS)

采用 Micromeritics 2720 对催化剂进行程序升温氧化质谱表征。将 50 mg 反应后的催化剂在 150 °C 的 He 流中洗涤 30 min,温度冷却至 50 °C 后,切换至 10% O_2/Ar 气氛,连续清洗 30 min 后,以 10 °C/min 的加热速率将温度升高至 900 °C,用 GSD-320T2 质谱仪检测 $\text{CO}_2(m/z=44)$ 和 $\text{CO}(m/z=28)$ 信号。绘制 CO_2 和 CO 信号与温度的关系曲线,并以活性炭为标准判断碳物种种类,对 CO_2 、 CO 与温度曲线积分得到峰面积,通过与已知物质的量的活性炭的峰面积进行对比,计算催化剂的积碳量。

1.2.6 高分辨透射电子显微镜(TEM)

使用 JEM-2100F 型(飞利浦公司,加速电压 200 kV)透射电镜对还原后和反应后的催化剂进行表征,以获得催化剂晶相、晶粒大小、活性组分分散状态以及反应后催化剂表面积碳形貌等信息。

1.3 催化剂评价

甲烷干重整的催化剂活性评价在装有不锈钢

管的固定床反应器上进行。将尺寸为40~60目的0.3 g催化剂和部分石英砂均匀装入直径为5 mm的石英管中,然后把石英管插入不锈钢管。反应器的压力为1.0 MPa,在H₂(20 mL/min)和N₂(20 mL/min)气氛下将催化剂加热至900 ℃,保持2 h。将温度降至850 ℃,通入CH₄/CO₂(75 mL/min, 1:1),压力保持在1.0 MPa进行反应。采用气相色谱仪检测尾气成分。H₂/CO摩尔比、CO₂转化率(X_{CO_2})和CH₄转化率(X_{CH_4})的计算公式如下:

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{Q_{(\text{CH}_4)\text{in}} - Q_{(\text{CH}_4)\text{out}}}{Q_{(\text{CH}_4)\text{in}}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{失活度} = \frac{\text{初始CH}_4\text{转化率} - \text{最终CH}_4\text{转化率(72 h后)}}{\text{初始CH}_4\text{转化率}} \times 100\% \quad (4)$$

将制备得到的新鲜三个催化剂统称为焙烧后催化剂;在H₂(20 mL/min)和N₂(20 mL/min)气氛下将催化剂加热至900 ℃,保持2 h后降温取出得到的统称为还原后催化剂;温度降至850 ℃,通入CH₄/CO₂(75 mL/min, 1:1),压力保持在1.0 MPa反应72 h后取出的统称为反应后催化剂。

2 实验结果

2.1 催化剂活性测试

图1为未采用Ce改性的Ni/MgAl₂O₄-MgO催化剂,及采用共沉淀法制备的NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)催化剂和采用浸渍法制备的NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)催化剂反应72 h的活性评价结果(每个数据点均为三次相同条件的独立实验的平均值)。由图1(a)可知,Ni/MgAl₂O₄-MgO和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)的CH₄初始转化率在61%~71%之间,略低于平衡转化率(73.4%)^[20],而NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)只有65.25%,且反应10 h内活性均显著低于未改性和沉淀法改性催化剂。如表1所示,10 h后,NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)相对较稳定,30 h的CH₄转化率为61.28%,72 h的CH₄转化率为56.81%,平均失活率仅为12.93%。而Ni/MgAl₂O₄-MgO(C)催化剂从最初的CH₄转化率70.71%、30 h的56.56%下降到72 h的52.34%,平均失活率25.97%;未改性的催化剂Ni/MgAl₂O₄-MgO平均失活率为27.54%,是浸渍法的2倍多。整体看,浸渍法所得催化剂的稳定性最好。

图1(b)为CO₂转化率。与CH₄转化率的变化趋势相同,NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)的CO₂初始转化率略低于Ni/MgAl₂O₄-MgO和NiCe/MgAl₂O₄-

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{Q_{(\text{CO}_2)\text{in}} - Q_{(\text{CO}_2)\text{out}}}{Q_{(\text{CO}_2)\text{in}}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{CO})} = \frac{Q_{(\text{H}_2)\text{out}}}{Q_{(\text{CO})\text{out}}} \quad (3)$$

式中,Q为气体流量,mL/min。

产物分析采用GC-950(型号)气相色谱仪,色谱操作条件为:柱温130 ℃。热导池温度100 ℃。汽化室温度150 ℃,电流40 A,进样量1 mL。Ar为载气,柱子为TDX-01填充柱,产物的选择性和反应物的转化率采用外标法计算。对所有反应条件进行了至少三次独立重复实验。其中每个数据点均为多次实验的平均值。催化剂失活度计算公式如下:

MgO(C),在10 h后逐渐优于另外两种催化剂。三个催化剂的CO₂转化率均高于其CH₄转化率,这是由于逆水煤气反应(CO₂+H₂→CO+H₂O)导致的^[21],这也是图1(c)中 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 小于1的主要原因,其中NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)受逆水煤气反应的影响最小,平均H₂/CO比例显著高于另外两种催化剂。

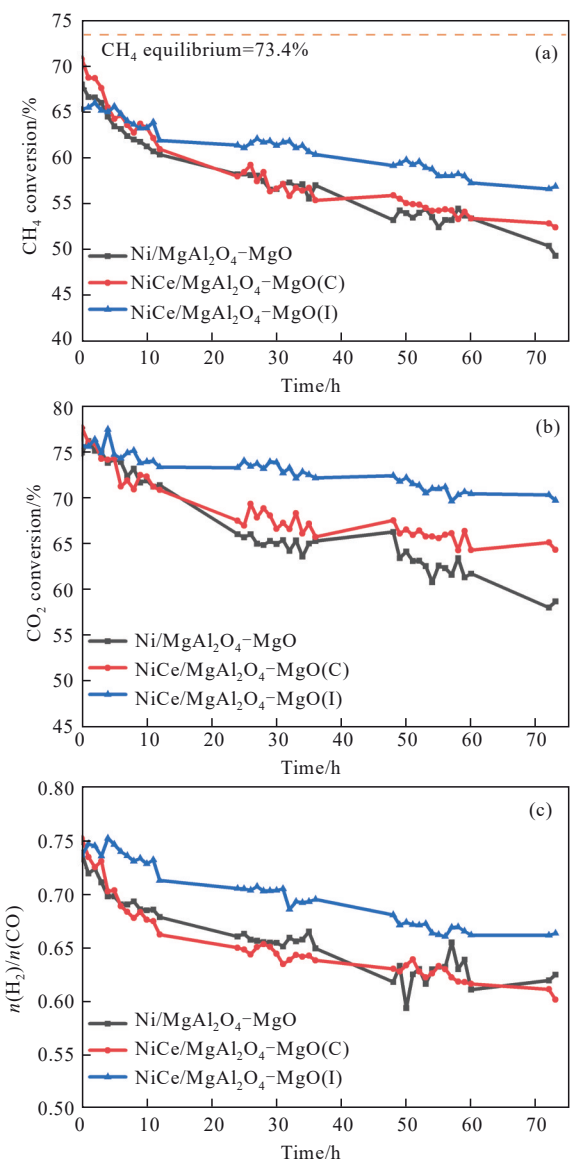
2.2 催化剂表征

2.2.1 N₂吸附-脱附

焙烧后的催化剂N₂吸附-脱附表征所得吸/脱附等温线见图2,可以看出焙烧后的催化剂吸脱附等温线均属于IV型,带有回滞环,表明三个催化剂均为典型的介孔结构。NiCe/MgAl₂O₄-MgO和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)催化剂回滞环属于H3型,在较高相对压力区域没有表现出吸附饱和,表明其孔的类型主要是由层状堆叠形成的狭缝孔,是脱附过程中气体难以快速逸出的表现,这与其前驱体为类水滑石结构相关^[22]。NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)催化剂呈现出H5型回滞环,表现为脱附过程中气体在特定压力下迅速逸出,是孔道存在部分阻塞的表现。从焙烧后催化剂的BJH孔径分布可以看出,Ni/MgAl₂O₄-MgO的孔径分布在3~15 nm之间,较为分散。表2为焙烧后的催化剂的织构性质,其中NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)的比表面积和平均孔径都很小,而NiCe/MgAl₂O₄-MgO和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)的比表面积在170~206 m²/g范围内,为水滑石来源材料的典型特征。

2.2.2 XRD

焙烧后催化剂的XRD谱图如图3(a)所示。Ni/MgAl₂O₄-MgO催化剂可观察到 $2\theta=19.0^\circ$ 、 36.9° 、 44.9° 、 59.6° 、 65.5° 的MgAl₂O₄尖晶石的特征衍



(GHSV = 60 000 mL·g⁻¹·h⁻¹, p=1.0 MPa, T=850 °C,
n(CH₄)/n(CO₂)=1:1)

图1 催化剂的反应性能

Fig.1 Performances of catalysts

表 1 催化剂 CH₄ 转化率与失活度

Table 1 CH₄ conversions and deactivations of catalysts

Sample	Initial CH ₄ conversion/ %	CH ₄ conversion (at 30 h)/%	Final CH ₄ conversion (at 72 h)/%	Deactivation degree ^a /%
Ni/MgAl ₂ O ₄ -MgO	67.94	56.51	49.23	27.54
Ni/MgAl ₂ O ₄ -MgO(C)	70.71	56.56	52.34	25.97
Ni/MgAl ₂ O ₄ -MgO(I)	65.25	61.28	56.81	12.93

Note:^a Deactivation degree=

$$\frac{(\text{Initial CH}_4 \text{ conversion} - \text{Final CH}_4 \text{ conversion})}{\text{Initial CH}_4 \text{ conversion}} \times 100\%$$

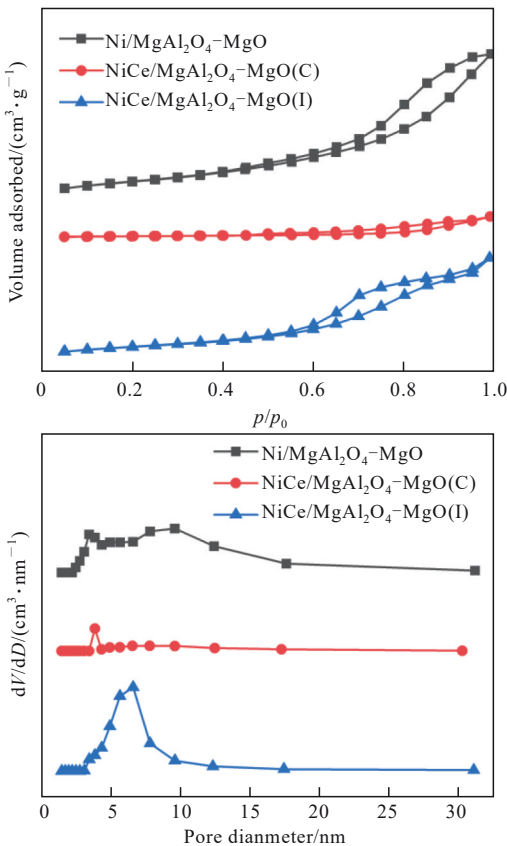


图2 焙烧后催化剂的N₂吸附脱附等温线和孔径分布

Fig.2 N₂ adsorption-desorption isotherms and pore size distributions of calcined and used catalysts

表 2 焙烧后和反应后催化剂的 N₂ 吸附-脱附分析及镍的晶粒尺寸
Table 2 Specific surface area and pore structure parameters and grain sizes of Ni of calcined catalysts

Catalyst	Calcined Catalyst			d(Ni) ^a /nm	
	S _{BET} / (m ² ·g ⁻¹)	V _{BJH} / (cm ³ ·g ⁻¹)	D _{BJH} / nm	Calcined	Used
Ni/MgAl ₂ O ₄ -MgO	193.831	0.396	9.572	8.85	16.5
NiCe/MgAl ₂ O ₄ -MgO(C)	27.005	0.053	3.823	10.5	24.2
NiCe/MgAl ₂ O ₄ -MgO(I)	153.864	0.262	6.569	11.8	18.2

Note:^aCalculated by Scherer equation of Ni (200) from XRD

射峰和 $2\theta=36.9^\circ$ 、 43.5° 、 62.7° 、 79.1° 的NiO-MgO固溶体的特征衍射峰,这是类水滑石前驱体在焙烧后坍塌形成的^[10]。NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)催化剂的水滑石化合物的特征衍射峰强度显著降低,这是添加Ce后导致Mg、Al的相对含量减少所致^[23]。添加Ce的催化剂中能清晰地观察到立方CeO₂(28.8° 、 33.1° 、 47.7° 、 56.3°)的衍射峰,且其在NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)中衍射峰更窄、更尖锐,表明其中CeO₂结晶度显著高于NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)。结合表3,利用Ce(111)晶面使

用 Scherrer 公式计算的 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) 和 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I) 催化剂焙烧后 CeO₂ 的晶粒尺寸分别为 10.98 nm 和 5.13 nm, 表明共沉淀法中 CeO₂ 更易团聚。

图 3(b) 为还原后的催化剂的 XRD 谱图。还原后的 Ni/MgAl₂O₄-MgO 在 $2\theta=44.5^\circ$ 、 51.8° 和 76.3° 处发现 Ni 单质特征衍射峰; 同时仍能观察到 MgAl₂O₄ 和 NiO-MgO 固溶体的特征衍射峰, 且相较于焙烧后这些峰变得更窄、更尖锐, 表明高温还原使其晶型变好。还原后的 Ce 改性催化剂中的 CeO₂ 特征峰明显减弱, 仅能在 $2\theta=28.8^\circ$ 附近观察到弱的衍射峰, 这是 Ce⁴⁺ 还原为 Ce³⁺ 产生氧空位, 导致结晶度变差的表现, 也是 CeO₂ 良好的氧化还原能力的体现。

在 1.0 MPa、850 °C 下反应 72 h 后的催化剂 XRD 谱图如图 3(c) 所示。Ni/MgAl₂O₄-MgO 的 MgAl₂O₄ 尖晶石衍射峰相较于还原后更尖锐, 表明反应使 MgAl₂O₄ 的结晶度增大。三个催化剂的 Ni 峰强度都比还原前增强, 表明 Ni 粒径明显增大。根据 Scherrer 公式计算反应前后 Ni 的晶粒尺寸大小如表 2 所示, 反应 72 h 后, Ni/MgAl₂O₄-MgO、NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) 和 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I) 的 Ni 粒径分别从还原后的 8.85、10.5 和 11.8 nm 增长到 16.5、24.2 和 18.2 nm, 表明 Ni 发生了一定程度的烧结^[21]。共沉淀催化剂 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) 的 Ni 晶粒尺寸从反应前的 10.5 nm 增加到 24.2 nm; 浸渍催化剂 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I) 的 Ni 晶粒尺寸从 11.8 nm 增加至 18.2 nm。显然, 浸渍法比共沉淀法更能抑制反应过程中 Ni 的烧结。另外, 在共沉淀改性的催化剂 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) 反应后发现了 CeAlO₃ 的生成。

表 3 给出了依据 XRD 表征的 CeO₂ 晶粒尺寸。从表 3 中可以看出, 共沉淀和浸渍改性催化剂反应后 CeO₂ 的晶粒尺寸分别为 34.12 nm 和 17.26 nm, NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) 的 CeO₂ 团聚更为明显。此外, 反应后的催化剂在 $2\theta=26.1^\circ$ 处均观察到了石墨碳的特征衍射峰, 其强度 Ni/MgAl₂O₄-MgO >> NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C) > NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I), 表明 Ce 的引入对积碳抑制明显。

2.2.3 高分辨透射电子显微镜(TEM)

焙烧后催化剂的高分辨透射电镜(TEM)表征结果如图 4 所示。对于未改性的催化剂 Ni/MgAl₂O₄-MgO(图 4(a-c)), 可以观察到催化剂由尺寸不一的纳米片状颗粒团聚而成, 整体呈现出蠕

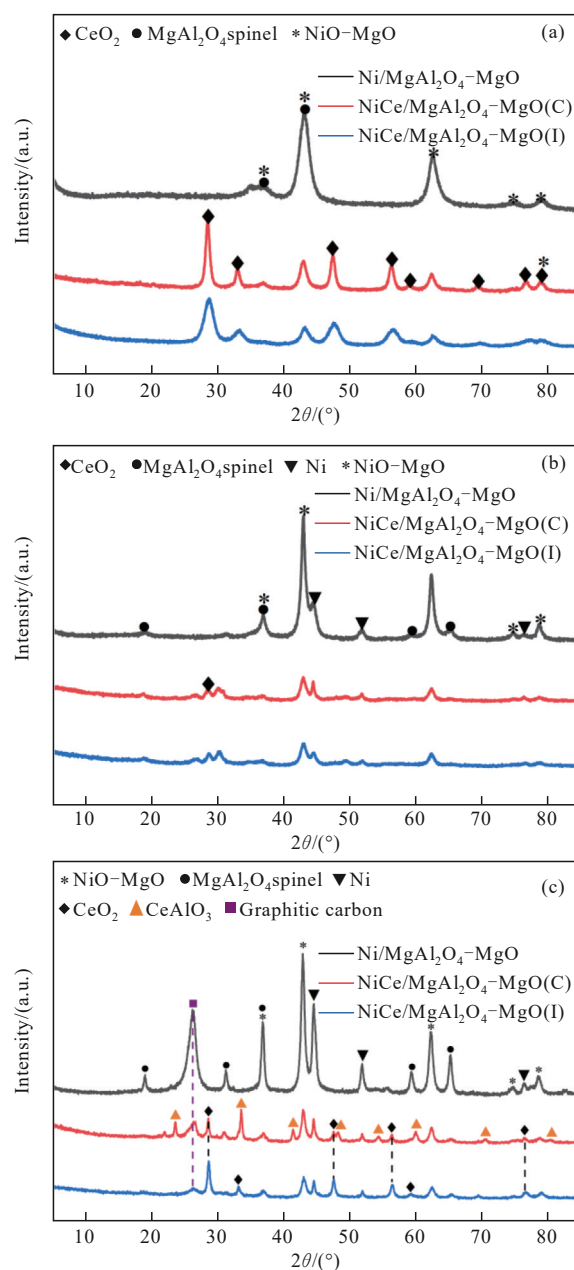


图 3 (a)焙烧后,(b)还原后,(c)反应后的催化剂 XRD 谱图
Fig.3 XRD patterns of (a) calcined, (b) reduced, and (c) used catalysts

虫状形貌, 这是水滑石层板在焙烧过程中脱水、脱除阴离子并发生结构坍塌重组后的直接证据。在改性后的催化剂 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)(图 4(d-f)) 和 NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)(图 4(g-i)) 上能直接观察到尺寸约 0.31 nm 的晶格条纹, 对应于 CeO₂ 的 (111) 晶面, 表明 CeO₂ 成功负载到催化剂上。进一步对比发现, 共沉淀法制备的催化剂(图 4(d)) 中颗粒团聚明显、粒径较大, 而浸渍法制备的样品(图 4(g)) 中颗粒分散更为均匀, 该结果与 XRD 所统计的反应前的 CeO₂ 晶粒尺寸趋势一致。晶粒尺寸大小的不同导致 Ce 与 Ni 元素的空间分布存在显著差异。

表 3 反应前后CeO₂的晶粒尺寸和催化剂积碳量
Table 3 Carbon depositions on fresh and used catalysts and their CeO₂ particle sizes

Catalyst	$d(\text{CeO}_2)^a/\text{nm}$		Carbon deposition ^b / ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)		
	Calcined	Used	Total	$T<600\text{ }^\circ\text{C}$	$T>600\text{ }^\circ\text{C}$
Ni/MgAl ₂ O ₄ -MgO	Nd	Nd	530.5	73.5	457.0
NiCe/MgAl ₂ O ₄ -MgO(C)	10.98	34.12	231.9	213.1	18.8
NiCe/MgAl ₂ O ₄ -MgO(I)	5.13	17.26	188.3	141.7	46.6

Note: ^a Calculated by Scherer equation of Ce(111) from XRD; ^b The carbon deposition amount was quantified according to the integrated peak areas of CO₂ and CO in TPO-MS profiles, using activated carbon as the calibration standard

共沉淀样品(图 4(f))中两者形成各自独立的团聚域,

其有限的接触界面可能制约了CeO₂与Ni颗粒之间的协同作用。而浸渍样品(图 4(i))中均匀的分布构筑了更密集的Ni-CeO₂界面,为反应中活性物种的快速迁移与积碳的高效消除创造了有利条件^[24]。

2.2.4 H₂-TPR

图 5 为焙烧后催化剂的H₂-TPR图,三种催化剂在650~900 °C之间均有一个宽的还原峰,根据图 3 的XRD结果分析,该峰可归因于Mg(Ni, Al)O中Ni²⁺的还原。其中,NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)催化剂的峰值温度分别对应806 °C和807 °C,略高于Ni/MgAl₂O₄-MgO催化剂的796 °C,且峰面积显著减小。此外,对于Ni/MgAl₂O₄-MgO催化剂,在380 °C左右没有Ni²⁺还原

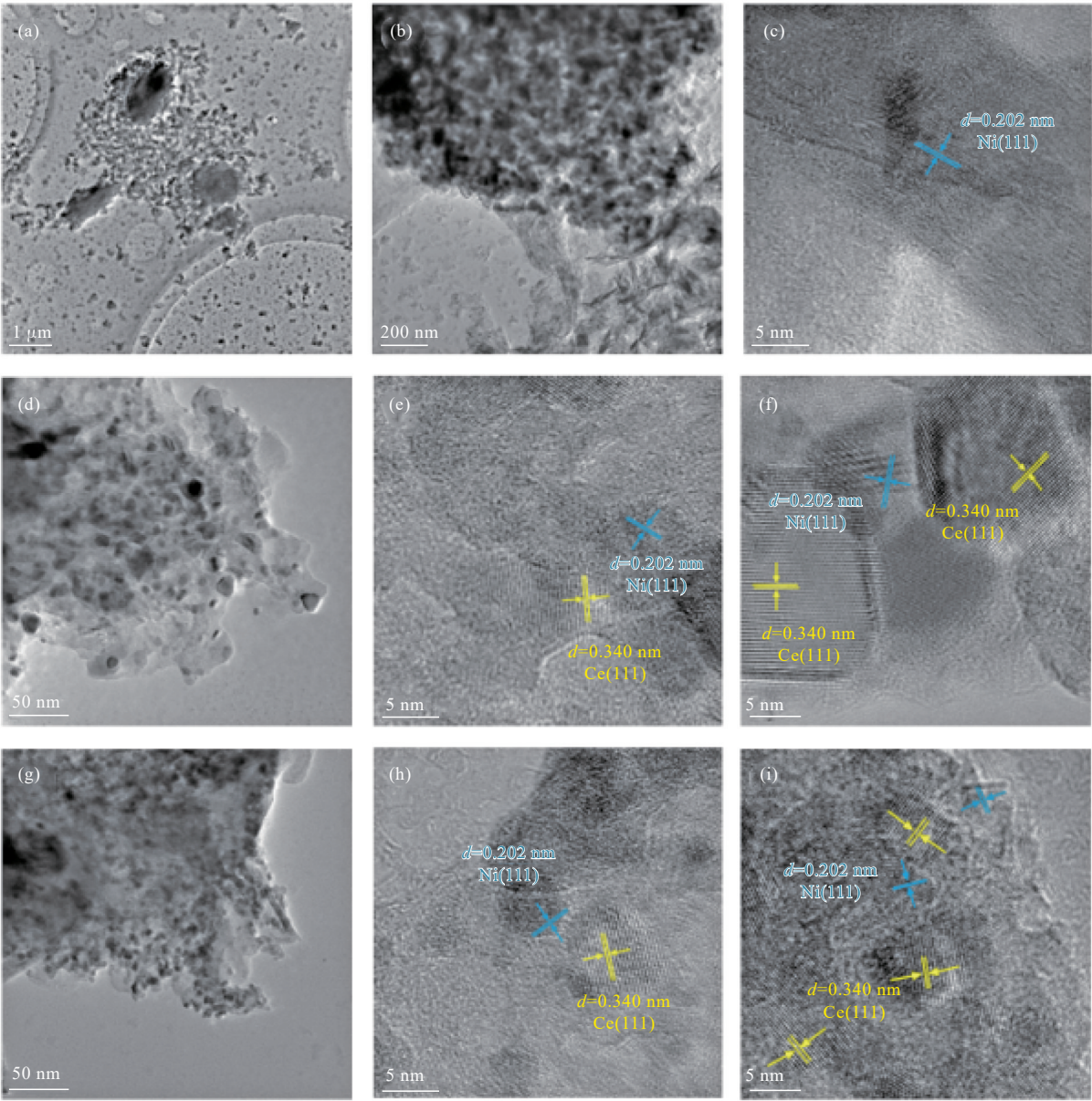


图 4 焙烧后催化剂的TEM像:(a-c)Ni/MgAl₂O₄-MgO, (d-f)NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C), (g-i)NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)
Fig.4 TEM images of catalysts after calcination: (a-c) Ni/MgAl₂O₄-MgO, (d-f) NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C), and (g-i) NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)

峰,表明催化剂中几乎不存在弱相互作用的NiO,仅存在与载体之间具有强大相互作用的NiO^[9, 21]。除800~900 °C的峰外,NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)催化剂在<600 °C和>900 °C还出现了两个弱还原峰,可归因于CeO₂表面氧和大块晶格氧的去除,这印证了前述XRD的表征结果。在低温区间(300~450 °C)NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)更低的还原峰与其小的CeO₂颗粒对应,更小的CeO₂更容易被还原,产生的氧空位更多^[25]。

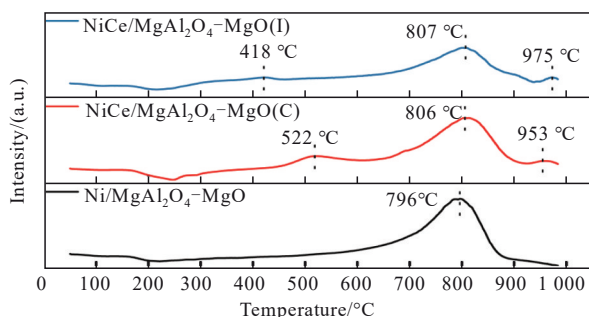


图5 焙烧后催化剂的H₂-TPR谱图

Fig.5 H₂-TPR curves of calcined catalysts

2.2.5 程序升温脱附(CO₂-TPD)

图6为催化剂经还原处理后的CO₂-TPD谱图。从图中可以看出,所有催化剂都在100 °C和360 °C附近出现两个明显的CO₂脱附峰。100 °C的脱附峰归因于催化剂的弱碱性位点(表面羟基OH),360 °C的脱附峰则对应于中等强度碱性位点,主要与表面晶格氧(O²⁻)的吸附作用相关。显然,在相同Ce添加量下,Ni/MgAl₂O₄-MgO(I)的中强碱位密度显著高于Ni/MgAl₂O₄-MgO(C),其对表面的C物种的氧化能力亦更高,这与反应后XRD谱图中在26.5°附近与石墨碳相关的衍射峰强度相对应。

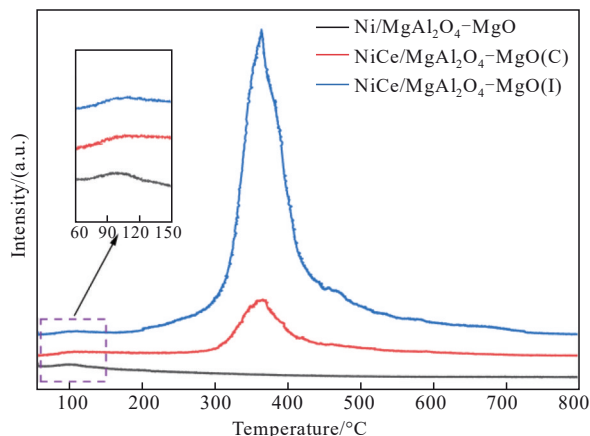


图6 还原后催化剂的CO₂-TPD谱图

Fig.6 CO₂-TPD spectra of reduced catalysts

2.2.6 反应后的积碳分析(O₂-TPO-MS和TEM)

通过O₂-TPO-MS实验和TEM表征对反应后催化剂碳沉积类型和碳沉积量进行分析,分析结果如图7和图8所示。如图7所示,NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C)和NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)催化剂的氧化峰在400~700 °C之间,而Ni/MgAl₂O₄-MgO的氧化峰在500~800 °C之间,说明Ce的加入有利于去除难氧化的碳种。在我们之前的工作中^[26],600 °C以上的峰可归因于包封石墨碳的氧化,而在较低温度下(<600 °C)出现的峰是丝状碳(碳纳米管,CNTs)的氧化。未改性催化剂的大部分氧化峰都来自包封石墨碳的氧化;改性催化剂在600 °C以上的峰面积很小,说明其积碳中的大部分为丝状碳和无定形碳^[27]。这与反应后的XRD谱图中Ni/MgAl₂O₄-MgO催化剂有明显的石墨碳特征衍射峰相对应。反应后催化剂的TEM表征(图8)也证明了这一点,Ce改性催化剂的丝状碳明显多于未改性催化剂。此外,根据氧化峰面积并以活性碳为标准计算出催化剂积碳量如表3所示,未改性的、共沉淀改性的和浸渍改性的积碳量分别为530.5、231.9和188.3 mg·g⁻¹,其中氧化温度>600 °C的积碳量分别为457.0、18.8和46.6 mg·g⁻¹,后二者明显低于前者,表明CeO₂的加入有效降低了积碳的生成,尤其是抑制了难被氧化的石墨碳的生成。

2.2.7 讨论

基于上述实验结果,共沉淀法(C)与浸渍法(I)制备的Ce改性催化剂在结构、性质及抗积碳性能上呈现出系统性差异。首先不同的改性方法直接决定了催化剂的结构完整性。BET与XRD结果表明,共沉淀法导致CeO₂晶粒尺寸较大(10.98 nm),且在焙烧后催化剂的结构不稳定^[28],孔径孔径都远低于正常值,比表面积骤降至27.005 m²/g,生成了不利于氧化还原循环的CeAlO₃惰性相^[29]。相反,浸渍法成功地将CeO₂晶粒尺寸限制在5.13 nm,这是因为部分CeO₂进入了催化剂的孔道并造成部分介孔结构堵塞,载体MgAl₂O₄-MgO的骨架限制孔道内部的CeO₂晶粒生长,迫使其以小尺寸、低结晶度的形式存在,并保持了较高的比表面积(153.864 m²/g)。不同改性方法导致的催化剂结构差异进一步调控了催化剂的物理化学性质。CO₂-TPD分析表明,CeO₂的掺杂显著增强了CO₂的化学吸附能力^[30],浸渍法改性的催化剂CO₂吸附容量提升4.5倍(基于脱附峰面积计算)。小尺寸CeO₂晶粒

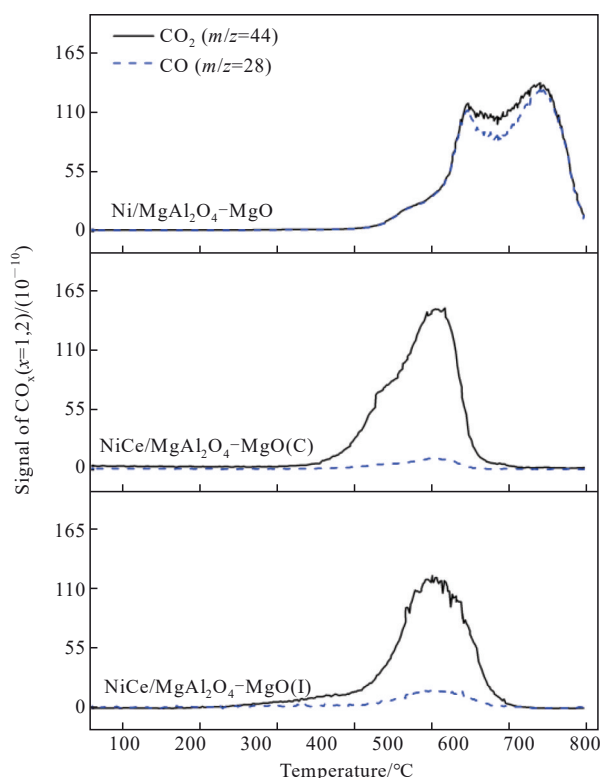


图7 反应后催化剂的 O_2 -TPO-MS 谱图
Fig.7 O_2 -TPO-MS spectra of used catalysts

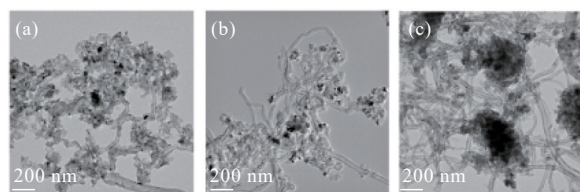


图8 反应后催化剂的 TEM: (a)Ni/MgAl₂O₄-MgO, (b)NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C), (c)NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)
Fig.8 TEM images of used catalysts: (a) Ni/MgAl₂O₄-MgO, (b) NiCe/MgAl₂O₄-MgO(C), and (c) NiCe/MgAl₂O₄-MgO(I)

具有更高的比表面积和更多的低配位不饱和位点,从而显著增强了其表面吸附性能,为高效活化 CO_2

和消除积碳提供了先决条件^[31]。这些结构与性质的协同优化,直接转化为抗积碳性能与反应稳定性的显著提升。浸渍法催化剂凭借其强 CO_2 吸附能力,不仅将总积碳量降至 $188.3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,更关键的是将难以去除的石墨碳占比从未改性催化剂的 86.1% 大幅降低至 24.7%。同时,载体结构的完整性也保障了 Ni 颗粒的抗烧结能力,显著提高了高压反应下催化剂的稳定性。

综上所述,表征分析一致表明, CeO_2 晶粒尺寸是导致两种改性催化剂性能差异的核心因素。浸渍法通过有效控制 CeO_2 晶粒尺寸在纳米尺度(约 5.13 nm),且反应后其 CeO_2 晶粒尺寸(17.26 nm)仍远小于共沉淀法催化剂(34.12 nm),显著提升了其表面活性和与 CO_2 的化学吸附能力,从而赋予了催化剂优异的高压抗积碳能力和稳定性。

3 结论

本研究通过系统对比共沉淀法与浸渍法两种 CeO_2 改性策略,揭示了 CeO_2 晶粒尺寸是决定类水滑石衍生镍基催化剂高压甲烷干重整抗积碳性能的关键因素。研究表明,共沉淀法导致 CeO_2 晶粒尺寸较大(10.98 nm),破坏载体结构并形成 $CeAlO_3$ 惰性相,加剧 Ni 颗粒烧结;而浸渍法凭借其独特的改性路径,成功将 CeO_2 晶粒尺寸限制在纳米尺度(5.13 nm)。小尺寸 CeO_2 晶粒显著提升了 CO_2 吸附容量(提升 4.5 倍),还有效促进了积碳的氧化清除,将难以去除的石墨碳占比从 86.1% 降至 24.7%,从而在 72 h 高压反应中表现出优异的稳定性(失活率仅 12.27%)。本研究从晶粒尺寸视角阐明了 CeO_2 关键改性组分的作用机制,为设计高效、稳定的高压干重整催化剂提供了重要的理论依据和实践指导。

参考文献:

- [1] ARAMOUNI N A K, TOUMA J G, TARBOUSH BABU, et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review [J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2570-2585.
- [2] ZHOU L A, MARTIREZ J M P, FINZEL J, et al. Light-driven methane dry reforming with single atomic site antenna-reactor plasmonic photocatalysts [J]. Nature Energy, 2020, 5(1): 61-70.
- [3] YENTEKAKIS I V, PANAGIOTOPOULOU P, ARTEMAKIS G. A review of recent efforts to promote dry reforming of methane (DRM) to syngas production via bimetallic catalyst formulations [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 296: 120210.
- [4] VILLORA-PICÓ J J, GONZÁLEZ-ARIAS J, PASTOR-PÉREZ L, et al. A review on high-pressure heterogeneous catalytic processes for gas-phase CO_2 valorization [J]. Environmental Research, 2024, 240: 117520.
- [5] LIU Q, LIU Y, ZHOU N, et al. Realization of high-pressure dry methane reforming by suppressing coke deposition with Co-Rh intermetallic clusters [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2023, 339: 123102.
- [6] WU H, LIU J X, LIU H M, et al. CO_2 reforming of methane to syngas at high pressure over bi-component Ni-Co catalyst: The anti-carbon deposition and stability of catalyst [J]. Fuel, 2019, 235: 868-877.

- [7] RAMIREZ A, LEE K, HARALE A, et al. Stable high-pressure methane dry reforming under excess of CO₂[J]. *Chemcatchem*, 2020, 12(23): 5919–5925.
- [8] LI C, TAN P J, LI X D, et al. Effect of the addition of Ce and Zr on the structure and performances of Ni-Mo/CeZr-MgAl(O) catalysts for CH₄-CO₂ reforming[J]. *Fuel Processing Technology*, 2015, 140: 39–45.
- [9] LI X D, HUANG Y L, ZHANG Q, et al. Hexamethylenetetramine-assisted hydrothermal synthesis of efficient and stable Ni-MoCeZr-MgAl(O) catalysts for dry reforming of CH₄: Effect of Ni content[J]. *Fuel*, 2019, 254: 9.
- [10] LI X D, HUANG Y L, ZHANG Q, et al. Highly stable and anti-coking Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO complex support catalysts for CO₂ reforming of CH₄: Effect of the calcination temperature[J]. *Energy Conversion and Management*, 2019, 179: 166–177.
- [11] HUANG Y L, LI X D, ZHANG Q, et al. Carbon deposition behaviors in dry reforming of CH₄ at elevated pressures over Ni/MoCeZr/MgAl₂O₄-MgO catalysts[J]. *Fuel*, 2022, 310: 12.
- [12] HAN K H, YU W S, XU L L, et al. Reducing carbon deposition and enhancing reaction stability by ceria for methane dry reforming over Ni@SiO₂@CeO₂ catalyst[J]. *Fuel*, 2021, 291: 11.
- [13] ZHOU Q, FU X M, LIM K H, et al. Complete confinement of Ce/Ni within SiO₂ nanotube with high oxygen vacancy concentration for CO₂ methane reforming[J]. *Fuel*, 2022, 325: 11.
- [14] YAN X L, HU T, LIU P, et al. Highly efficient and stable Ni/CeO₂-SiO₂ catalyst for dry reforming of methane: Effect of interfacial structure of Ni/CeO₂ on SiO₂[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, 246: 221–231.
- [15] HU B T, SUN K A, ZHUANG Z W, et al. Distinct crystal-facet-dependent behaviors for single-atom palladium-on-ceria catalysts: Enhanced stabilization and catalytic properties[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(16): 9.
- [16] LIN S X, TANG R, LIU X D, et al. Modulating CO₂ methanation activity on Ni/CeO₂ catalysts by tuning ceria facet-induced metal-support interaction[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 51: 462–475.
- [17] MURAVEV V, PARASTAEV A, VAN DEN BOSCH Y, et al. Size of cerium dioxide support nanocrystals dictates reactivity of highly dispersed palladium catalysts[J]. *Science*, 2023, 380(6650): 1174–1178.
- [18] ZHANG S H, MURATSUGU S, ISHIGURO N, et al. Ceria-doped Ni/SBA-16 catalysts for dry reforming of methane[J]. *ACS Catalysis*, 2013, 3(8): 1855–1864.
- [19] REN H P, ZHANG L F, HUI Y X, et al. Ceria promoted Ni/SiO₂ as an efficient catalyst for carbon dioxide reforming of Methane[J]. *Catalysts*, 2025, 15(7): 10.
- [20] 黄艳丽. 类水滑石 Ni 基双金属催化剂上加压甲烷干重整制合成气[D]. 太原: 太原理工大学, 2022.
- [21] ALIPOUR Z, BORUGADDA V B, WANG H, et al. Syngas production through dry reforming: A review on catalysts and their materials, preparation methods and reactor type[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452: 18.
- [22] 李晓东. 高稳定 CH₄-CO₂ 重整催化剂的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [23] LIU Q, GAO J J, ZHANG M J, et al. Highly active and stable Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts selectively deposited with CeO₂ for CO methanation[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(31): 16094–16103.
- [24] LI Y, LI Z, WANG N, et al. Strong activity-based volcano-type relationship for dry reforming of methane through modulating Ni-CeO₂ interaction over Ni/CeO₂-SiO₂ catalysts[J]. *Chem Catalysis*, 2025, 5(2): 101189.
- [25] YAN Y, WONG R J, MA Z, et al. CO₂ hydrogenation to methanol on tungsten-doped Cu/CeO₂ catalysts[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2022, 306: 121098.
- [26] HUANG Y L, LI X D, ZHANG Q, et al. Enhanced carbon tolerance of hydrotalcite-derived Ni-Ir/Mg(Al)O catalysts in dry reforming of methane under elevated pressures[J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 237: 12.
- [27] DÜDDER H, KÄHLER K, KRAUSE B, et al. The role of carbonaceous deposits in the activity and stability of Ni-based catalysts applied in the dry reforming of methane[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2014, 4(9): 3317–3328.
- [28] MACEDO NETO O R, RIBEIRO N F P, PEREZ C A C, et al. Incorporation of cerium ions by sonication in Ni-Mg-Al layered double hydroxides[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 48(3): 542–546.
- [29] DE SOUSA H S A, SILVA A N D A, CASTRO A J R, et al. Mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Correlation between structure and deactivation behaviour of Ni-containing catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(17): 12281–12291.
- [30] OSORIO-ZABALA M A, BAQUERO E A, DAZA C. Dry reforming of methane using cordierite monoliths with immobilized Ni-Ce catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 60: 1157–1169.
- [31] CHARISIOU N D, SIAKAVELAS G, TZOUNIS L, et al. An in depth investigation of deactivation through carbon formation during the biogas dry reforming reaction for Ni supported on modified with CeO₂ and La₂O₃ zirconia catalysts[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(41): 18955–18976.