CO_2 吸附强化 CH_4 / H_2O 重整制氢催化剂研究进展

刘 璐^{1,2},许 凯^{1,2},荆洁颖^{1,2},冯 杰^{1,2},李文英^{1,2}

(1.太原理工大学 省部共建煤基能源清洁高效利用国家重点实验室,山西 太原 030024;2.太原理工大学 煤科学与技术 教育部重点实验室,山西 太原 030024)

摘 要:CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢是提供低成本高纯氢气和实现 CO₂减排的方法之一。其中, 催化剂和吸附剂是该工艺的重要组成部分,其活性与选择性制约了反应速率和产率,寿命长短关系到 生产成本。综述了 CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢催化剂和吸附剂的研究现状及存在的问题,机械 混合的催化剂与吸附剂在反应过程中存在吸附产物包覆催化活性位点的问题,导致催化剂活性迅速 下降。针对该问题,进一步探讨了不同结构双功能复合催化剂的结构特性、研究现状及其在循环-再 生过程中存在的问题,核壳型双功能催化剂具有吸附组分与催化剂组分相对独立、催化组分分散分布 和比表面积大等优点,在吸附强化制氢中有进一步研究的潜力。利用双功能催化剂的结构特点,实现 反复循环再生过程中催化与脱碳反应的匹配,是推动 CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢技术工业化发 展的关键。

关键词:吸附强化 CH4/H2O 重整;双功能催化剂;CO2吸附剂;核壳结构;制氢

中图分类号:TQ426 文献标志码:A 文章编号:1006-6772(2021)01-0073-10

Research progress on catalysts for hydrogen production by CO_2 sorption enhancement of CH_4/H_2O reforming

LIU Lu^{1,2}, XU Kai^{1,2}, JING Jieying^{1,2}, FENG Jie^{1,2}, LI Wenying^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Clean and Efficient Coal Utilization, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key

Laboratory of Coal Science and Technology, Ministry of Education, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Hydrogen production from methane steam(CH_4/H_2O) reforming enhanced by CO_2 adsorption is a potential approach to economically provide low-cost and high-purity hydrogen and reduce CO_2 emission. Catalysts and adsorbent are the important parts of the process, and activity and selectivity restrict the reaction rate and product yield. Furthermore, their lifespan will affect the production cost. In this work, the current research progress and existing problems in catalysts and adsorbents for hydrogen production by CO_2 enhanced sorption by CH_4/H_2O reforming were reviewed. It is found that when catalysts and adsorbents are mechanically mixed in the reaction, the catalytic active sites will be covered by adsorption products during the reaction process, which leads to a rapid drop of catalyst activity. Thus, the structural characteristics, research status and existing problems in the cycle regeneration process of bifunctional composite catalysts with different structures were further discussed. It is found that the bifunctional catalyst with core-shell structure has the advantages of the relative independence between adsorption components and catalyst components, the highly dispersed distribution of catalytic components, and the large specific surface area, etc., which has the potential for further research in adsorption technology, the research hotspot is to employ the structural characteristics of bifunctional catalysts to match the catalytic and decarbonization reactions in the cyclic regeneration process

Key words: sorption enhancement of CH4/H2O reforming; CO2 sorbent; core-shell structure; H2 production

引用格式:刘璐,许凯,荆洁颖,等.CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢催化剂研究进展[J].洁净煤技术,2021,27(1):73-82. LIU Lu,XU Kai,JING Jieying, et al. Research progress on catalysts for hydrogen production by CO₂ sorption enhancement of CH₄/H₂O reforming[J].Clean Coal Technology,2021,27(1):73-82.



移动阅读

收稿日期:2020-11-16;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.A20111604

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2019YFC1906804-03,2019YFC1906802)

作者简介:刘 璐(1997—),女,湖北武汉人,硕士研究生,主要从事工业催化研究。E-mail:liulu0542@link.tyut.edu.cn。 通讯作者:荆洁颖,教授,主要从事碳基能源催化转化研究。E-mail:jingjieying@tyut.edu.cn

0 引 言

氢气是重要的化工原料,目前约96% H₂生产来 自化石燃料,其中甲烷/水蒸气(CH₄/H₂O)重整制 氢(Steam methane reforming,SMR)是目前较为成熟 的氢气制备工艺,该工艺以天然气(含有少量 C₂~ C₆烃类的 CH₄)为原料,通过 CH₄/H₂O 重整和水气 变换反应制备高纯氢气,占全球氢气生产总量的 50%^[1]。传统 SMR 工艺已较成熟,但因制氢过程 (图 1(a))涉及高温强吸热反应、CO 变换反应及副 产物 CO₂与 H₂分离提纯,导致制氢过程中需要较高 的反应和分离能耗,占整个工艺能耗的 50%以上。

 CO_2 吸附强化 CH_4/H_2O 重整制氢(CO_2 enhanced sorption steam methane reforming, SESMR) 从反应过程强化的角度对原有制氢过程(图1(b)) 进行改进,该制氢过程的核心理念是将重整催化剂 与 CO₂吸附剂同时放在一个反应器中,使反应过程 与分离过程结合,通过吸附制氢过程产生的 CO₂,打 破化学反应平衡,避免 CO 变换反应,降低 CO₂与 H₂ 分离提纯的能耗,从而生产高纯度 H₂;且 CO₂脱附 再生过程中产生的高纯 CO₂可进行控制减排或综合 利用。同时,根据平衡移动原理,该工艺可使反应在 较低温度(400~500 °C)进行,降低了对重整反应装 置材料性能的要求。催化剂和吸附剂是 CO₂吸附强 化 CH₄/H₂O 重整制氢工艺中的重要组成部分,其活性 与选择性制约了反应速率和产率,其寿命长短关系到 生产成本,因此研制高效催化剂和吸附剂材料是 CO₂ 吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢工艺的核心问题之一。



图 1 CH₄/H₂O 重整制氢工艺流程

Fig.1 Hydrogen production process by CH4/H2O reforming

1 催化剂和吸附剂研究现状

催化剂和吸附剂分别是影响吸附强化制氢工艺 中重整反应和分离选择性效能的关键因素,也是吸 附强化技术改进的重要研究对象。对于催化剂,以 CH₄转化率为目标,制备高活性、热稳定性、抗烧结 抗积碳催化剂是研究重点,目前吸附强化催化剂主 要以 Ni 基催化剂为主。对于吸附剂,作为 CO₂吸附 强化 CH₄/H₂O 重整制氢工艺的核心,吸附剂性能对 制氢效果影响大,通常吸附剂需具备^[2-3]:大的孔容 和活性表面、较高的 CO₂捕集能力;吸附、解吸速率 快;操作温度下的吸附稳定性和机械强度;成本低、 易再生。目前吸附强化重整制氢工艺中应用的高温 吸附剂主要有氧化钙(CaO)基吸附剂、锂盐吸附剂 和水滑石基吸附剂。

1.1 催化剂制氢性能

目前商业化的 CH_4/H_2O 重整 Ni 基催化剂适合 在高水碳比(3.0~5.0)条件下进行,在低水碳比条 件下极易积炭,严重时会引起催化剂的粉化。但从 系统综合能效考虑,低水碳比可减少用于蒸发水和 将其加热到反应温度的能量,降低能量消耗。计算 表明^[4]:水碳比从 3.0 降至 2.5 时,能耗可降低 30%。因此低水碳比条件下避免因积炭而导致催化 剂失活是研究热点^[5-6]。Ignacio 等^[7]考察了水碳比 为1 时载体 $Ce_{0.95}M_{0.05}O_{2-d}$ 的修饰金属对 Ni 基催化 剂活性及稳定性的影响,发现载体修饰金属的添加 有助于提高催化剂表面 Ni 的分散性。Ali 等^[8]制备 了纳米级 Ni 基催化剂 Ni.NPs,在 750 °C、水碳比为 1 时,甲烷转化率达 100%(相同条件下常规制备 Ni 基催化剂仅为 75%),Ni.NPs 在 48 h 内表现出稳定 的催化活性,未发现碳沉积,纳米粒子的分散性和还 原性更好,小粒径 Ni 颗粒有助于加强与载体间相互 作用。Karthik 等^[9]通过对流体动力学模拟,分析了 Ni 基催化剂颗粒形状对压降、分散程度、甲烷转化 和甲烷蒸汽重整反应的效率因子的影响。 Pashchenko等^[10]进一步验证了 Ni-αAl₂O₃催化剂形 状对 MSR 填充床反应器中甲烷转化和压力损失的 影响,其中七孔球体因其较高的表面积,可获得最大 甲烷转化率和最小压降。可见,对催化剂载体进行 适当选择和修饰,通过改善活性组分 Ni 在催化剂表 面的分散性、粒径及活性组分 Ni 与载体间的相互作 用,可有效增强 Ni 基催化剂抗积炭性能。

1.2 吸附剂吸附性能及稳定性

1.2.1 水滑石基吸附剂

水滑石化合物结构为层状,层间距在 0.3~3.0 nm,化学式为 $M^{2+1-x}M_x^{3+}$ (OH)₂(A^{n-})_{x/n} · mH₂O,其 中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为二价和三价金属离子, A^{n-} 为阴 离子,x 值在 0.20~0.33^[11]。水滑石化合物含有羟 基、碳酸基等功能性基团,由于其阴离子和金属离子 位于不同层,也称作双羟基层状金属氧化物或阴离 子黏土^[12]。水滑石吸附剂的循环稳定性能优异、再 生能耗低,通过调节反应条件或层间阴离子等对其 改性以优化 CO₂吸附能力^[13]。Halabi 等^[14]合成的 K₂CO₃-HTlcs 吸附剂在 400~500 °C 的吸附能力为 0.89 mol/kg,且多次循环试验后吸附性能仍较稳定。 但因水滑石的理论 CO₂吸附容量为 0.022 g/g(以吸 附剂计),限制了其产业化潜力。

类水滑石化合物是最早吸附强化重整制氢的吸 附剂,类水滑石化合物与水滑石结构相似,含有的钙 离子和铝离子是其作为 CO₂吸附剂的原因。类水滑 石材料含有多个强碱性位点,有利吸附酸性 CO₂。 Lee 等^[15]发现,类水滑石吸附剂可通过添加 K₂CO₃ 等碱性盐改性以提高吸附剂的吸附性能。在碱性盐 作用下,类水滑石的吸附速率可提高 10 倍,且稳定 性也提升,添加碱性盐不会改变水滑石的层状结构。 但类水滑石适用温度在 300 ℃左右,200~500 ℃发 生脱羟基和脱碳反应,比表面积大幅增加,高于 500 ℃时类水滑石层状结构被破坏,发生不可逆变化,并 在其他相之间形成尖晶石,因此不适用于高温 吸附^[11]。

1.2.2 锂盐吸附剂

锂盐吸附剂主要包括锆酸锂(Li₂ZrO₃)、硅酸锂 (Li₄SiO₄),在高温下也可保持良好的 CO₂吸附能 力,锂盐吸附剂吸附 CO₂的主要反应方程式为

$$LiZrO_3 + CO_2 \Longrightarrow LiCO_3 + ZrO_2, \qquad (1)$$

 $\text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Li}_2\text{SiO}_3, \quad (2)$

 $\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{ZrO}_{2\circ} \qquad (3)$

Li₄SiO₄比Li₂ZrO₃的吸附能力更强,原料成本更 低。Li₄SiO₄在450~700°C的吸附性能最佳,高于 720°C 时可脱附再生^[16]。锂盐吸附剂具有较高的 CO,吸附能力,其理论吸附容量为0.367 g/g,CO,捕 获过程中吸附剂体积变化小于 134%[17],同时拥有 较低的再生温度和较高的再生能力。此外,Li₄SiO₄ 具有良好的循环稳定性,在不发生明显容量衰减的 情况下可进行大量的吸附/解吸循环^[18]。Amorim 等^[19]通过缩核模型研究反应动力学发现,Li₄SiO₄大 粒子阻力主要来源于产物层扩散,而小粒子 Li₄SiO₄ 的大部分阻力在于表面化学反应。Takasu 等^[20]也 采用缩核模型分析了温度对 Li₄SiO₄吸附剂吸附 CO2动力学的影响,结果表明,低温条件下反应过程 的限速在于壳层扩散阻力,700℃左右时,随反应进 行,限制步骤由化学反应转为壳层扩散。锂盐吸附 剂在 400~700 ℃ 和较低 CO2浓度下,反应时间长, 反应效率不佳。CO,吸附过程中的动力学限制仍是 锂盐吸附剂工业应用的主要障碍[21-22]。

1.2.3 CaO 基吸附剂

CaO 基吸附剂是目前吸附强化水蒸气重整制氢 应用较多的吸附剂,相比类水滑石吸附剂和锂盐吸 附剂,CaO 基吸附剂吸附容量大(0.786 g/g)、吸收 速率快、成本低且来源广泛,在经济和实操上更具意 义。CaO 基吸附剂与 CO₂反应生成 CaCO₃,同时生 成的 CaCO₃在高温下分解再生,在 CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢工业过程中循环使用。

石灰石作为天然 CaO 基吸附剂,其主要成分为 CaCO₃、MgCO₃及伴有的硅铝元素。不同石灰石形 态的 CO₂吸附量无较大差别,多次循环后的吸附量 也较接近^[23]。石灰石吸附剂初始 CO₂吸附量较大, 但随循环次数递增,吸附量快速下降,故要保持高分 离效果需提高循环气流量或不断补充石灰石,增加 了能耗和装置规模的压力。Silaban 等^[24]研究高钙 质石灰石的循环时发现,初次循环的 CO₂吸附容量 达 80%,但再次循环后其吸附容量下降 15%~20%。 若在较高温度或较低压力下循环,反应则逆向进行, 产生具有高 CO,浓度的气流。

CO₂吸附再生过程中,造成钙基吸附剂吸附容 量和循环稳定性低的原因主要有:① CO₂吸附过程 中,产物层 CaCO₃摩尔体积(36.9 cm³/mol)大于 CaO(16.9 cm³/mol),其覆盖在未反应的 CaO 表面, 易引起微孔堵塞,阻碍 CO₂继续扩散到吸附剂颗粒 洁净煤技术

内部与 CaO 反应,导致 CaO 吸附容量下降,化学活 性衰减;② CO,吸附剂再生过程中,吸附了 CO,的吸 附剂在 800 °C 左右煅烧, CaCO₃分解为 CO₂和 CaO, 高再生温度使 CaO 颗粒表面发生烧结和团聚,表面 孔结构遭破坏、吸附剂比表面积降低;而反应吸附— 再生过程中 CaCO₃和 CaO 间的频繁转换导致颗粒 表面密度反复变化,破坏吸附剂的孔结构,最终导致 循环使用一段时间后吸附率下降。可见,提高钙基 吸附剂高温抗烧结性能是改善其吸附容量和循环稳 定性的关键。目前为了提高钙基吸附剂的抗烧结能 力,研究多采用水合处理、前驱体的修饰、热预处理 和掺杂助剂加入载体等方法增强吸附剂的长期反应 性^[25]。为了提高 CaO 基吸附剂的稳定性、抑制吸附 剂的烧结,加入高塔曼温度稳定剂,通过与 CaO 形 成固溶体,保持 CaO 晶粒的高分散,提高其稳定 性^[26-27]。文献[28]通过掺杂 Al 改善 CaO 吸附剂中 出现的循环稳定性差问题。CaO 基在吸附 CO,时一 般无法完全转化,实际吸附容量与理论值存在一定 差距。高温条件下, CaO 基 CO, 吸附剂会发生热分 解,导致吸附剂结构发生变化,进一步影响循环中再 次使用时的吸附容量及吸附速率。文献[29]通过 溶胶凝胶法制备了掺杂 Zr 的 CaO 基吸附剂,25 次 循环的吸附容量维持在 98% 以上,高温下掺 Zr 吸附 剂生成高塔曼温度的 CaZrO₃,且高温再生循环过程 中 CaZrO,有较小的体积膨胀率,保持 CO,扩散所需 孔隙。Wei 等^[30]采用4种不同尺度的模板制备了 具有典型孔径分布的吸附剂,并重新评估了孔隙结 构对 CO₂捕集性能的影响,发现纳米模板可改善吸 附剂的微孔结构,提高孔体积比,总孔容增加2倍。 在碳酸化-煅烧循环中通入水汽可提高 CaO 吸附剂 的循环反应性, 焙烧过程中水汽与 CaCO, 换热量较 大,降低 CO,分压,促进 CO,脱附,碳酸化过程中引 入水汽可使 CaO 吸附剂反应性提高 1 倍以上^[31-32]。

1.3 机械混合制氢存在问题

机械混合(图2(a))是将吸附剂和催化剂颗粒 采用物理方式均匀混合后装入反应床层中,其操作 简单,对设备和条件要求较低,工业应用可行性高。 但机械混合制备的催化剂在结构上常出现2个方面 问题:① 吸附产物 CaCO3对吸附和催化活性位点的 覆盖。CaO 与 CO,反应是典型的气固非催化反应, 反应在表面和 CaO 颗粒内部均发生。碳酸化反应 经过动力学控制阶段后进入扩散控制阶段,CaCO, 摩尔体积为 36.9 cm³/mol, CaO 摩尔体积 16.7 cm³/mol,生成的 CaCO₃产物层不仅覆盖未反应的 CaO 颗粒表面,使 CO,的扩散转为穿过产物层的内 扩散,扩散速率降低,而且将覆盖催化剂减少 CH₄转 化率。② 高温下机械混合制备的催化剂 CaO 易发

生烧结,因为吸附剂排列紧凑,易产生闭合、晶粒长 大并发生团聚的致密化现象,从而导致吸附剂比表 面积和孔隙率减小,吸附剂循环稳定性下降。煅烧 温度升高、煅烧时间延长、CO,/H,O分压高均会加 快 CaO 在再生过程中的烧结。均一型双功能催化 剂中,由于均匀分布,生成的 CaCO₃包覆活性组分, 导致催化剂活性降低,且阻碍了 CO,的原位吸附。 Giuliano 等^[32]研究不同再生条件下的多循环吸附强 化重整发现,催化剂在温和的再生条件下(N₂,850 ℃)稳定运行 SESMR 205 个循环;恶劣再生条件下 (纯 CO₂,850 ℃),催化剂前 10 周期内始终处于还 原激活状态,直到第30周期,性能接近温和再生试 验,接着进一步失活。经 SEM 和 EDS 分析表明,镍 的聚集是观察到的失活的主要原因,催化活性的降 低导致在穿透前区和穿透后区阶段 H,产量下降,而 吸附功能仍可用,但随着循环次数增加,吸附剂只有 部分用于吸附 CO,,故需深入研究以提高催化相的 稳定性。



图2 催化剂和吸附剂的装填方式[34]

Fig.2 Loading modes of catalyst and adsorbent^[34]

为了进一步提升材料性能,复合催化剂,即制备 将催化剂与吸附剂组合到同一微球颗粒的材料(如 图 2(b))应运而生。复合催化剂通过缩小反应颗粒 大小,减小传热损失、传质阻力,促进了吸附强化重 整制氢反应。Giuliano^[1]指出,复合材料的化学稳定 性比机械混合粒子体系更具挑战性,因为活性物质、 CaO 和支撑相共存于同一粒子中。Yanase 等^[33]使 用 CaO 外包覆硅酸铝泡沫的钙基吸附剂,研究其长 周期的吸附-再生性能,表明15个循环内该吸附剂 的 CaO 利用率基本稳定在 90%,说明该吸附剂的吸 附容量和稳定性均较优秀,但由于其制备流程繁琐, 该催化剂仍需优化。

2 复合催化剂

尽管机械混合制备双功能催化剂的方式操作简

单、成本低廉,但由于其扩散和烧结问题导致在多次 循环中活性骤降。复合催化剂通过将重整反应催化 活性组分与 CO₂高温吸附组分结合在一个微球颗粒 内,避免重整、吸附反应的吸放热导致的固相界面的 传热损失,同时降低了 CO₂扩散对反应的影响^[35]。

吸附重整制氢复合催化剂采用的复合结构有尖 晶石结构、层状双金属结构和核壳结构。其中核壳 型催化剂由于结构相对独立,将催化组分与吸附组 分进行物理分隔,降低了 CO₂在产物层扩散难度,减 少了催化组分的包埋和烧结,提高了复合催化剂在 制氢循环反应中的稳定性。

2.1 尖晶石结构复合催化剂

2.1.1 尖晶石结构及优势

尖晶石晶体结构属于立方晶系 Fd-3m 空间群, 通式为 AB_2O_4 , 一般是 A^{2+} 填充在 1/8 的四面体空隙 中(图 3), B^{3+} 填充在 1/2 的八面体空隙, O^{2-} 按立方 紧密堆积排列, 但也存在少量 A^{4+} 和 B^{2+} 。尖晶石的 结构通常为 $A_xB_{1-x}(A_{1-x}B_{1+x})O_4, x$ 为四面体位二阶 阳离子的分数, 分别是八面体和四面体配位, 反尖晶 石 x=0, 混合尖晶石 0 < x < 1, 正尖晶石 x=1。



图 3 MgAl₂O₄尖晶石(正尖晶石结构)的晶体学图解^[36]

Fig.3 Crystallographic illustration of $MgAl_2O_4$

Spinel (Spinel structure)^[36]

尖晶石结构的优势主要在于其阳离子在不同体 位间的交换和阳离子可变的化合价。在甲醇重整制 氢催化体系中,CuAl₂O₄尖晶石表面抑制其上 Ni 和 Cu 的聚集,晶格中 Ni 的掺杂减慢 Cu 的释放。尖晶 石制备条件影响阳离子的占位和电荷分布,对孔道 结构和估价结构也有影响,导致尖晶石的材料性能 差异,通过制备条件的优化可得到高性能催化剂。

2.1.2 尖晶石结构复合催化剂制氢

尖晶石结构以模板或载体应用于催化剂中,Zou 等^[37]将多尖晶石 NiCo₂O₄/NiAl₂O₄界面引入到 γ-Al₂O₃载体上,作为 PdO 纳米粒子生长分散的结构 模板,得到 Pd/NiCo₂O₄/NiAl₂O₄/Al₂O₃。NCO/NAO 和 PdO 的结构匹配促进了 PdO 颗粒结晶均匀分散, 增强了 PdO-NiCo₂O₄相互作用,使催化剂具有较高 的利用率和长期稳定的性质。Mei 等^[38]在一系列 负载 MgAl₂O₄的贵金属催化剂上评价了甲烷蒸汽重 整反应,表明高温和蒸汽下,在镁铝尖晶石载体上形 成并稳定了非常小的铑和铱簇,这些高度分散的纳 米粒子对甲烷蒸汽重整具有优异的活性。Tsodikov 等^[39]制备的尖晶石 Mg(FeAl)₂O₄负载的纳米级含 镍催化剂在蒸汽甲烷重整中表现出高活性,显示出 对焦化的稳定性和对气体-蒸汽混合物中存在的硫 化氢的抗性。

尖晶石结构常作为催化剂应用于甲醇重整制 氢。Gao等^[40]以碳纳米管为模板制备尖晶石结构 的La₂CuO₄纳米纤维催化剂,在150℃下进行甲醇 重整,其甲醇转化率达100%,表现出优秀的低温甲 醇重整活性。吴洪达等^[41]将Y³⁺掺杂NiFe₂O₄尖晶 石中制备得到NiFe_{1.9}Y_{0.1}O₄催化剂,进行乙醇水蒸 气重整反应,分别在450、600℃下达到100%乙醇转 化率和75.85%的氢气质量分数。该催化剂在反应 过程中未出现烧结、积碳、失活等现象,表现出良好 的活性和稳定性。铜基尖晶石催化剂对甲醇重整制 氢具有良好的催化性能,但随着尖晶石结构中多数 铜的释放,铜基尖晶石催化剂会持续失活^[42]。

2.2 层状双金属结构复合催化剂

2.2.1 层状双金属结构及优势

层状复合金属氢氧化物(LDHs)材料具有优秀的化学性能以及阴离子交换性能,其结构主要由类水镁石层板及层间区域较为规律组合,相邻板层间存在的水分子和层间阴离子处于无序运动状态(图4)^[43-44]。受热后 LDHs 分解成层状复合金属化合物(LDOs),由于 LDOs 的活性中心均匀分布、结构比表面积高,具有多孔性,常用于催化剂。Jiang 等^[45]低温合成了 LDH 材料,低温可降低 Ni₂Fe-LDH 的结晶度,形成较小的横向尺寸,使表面积更大、空位缺陷更多,以提高吸附能力。



图 4 层间含有 CO₃²⁻负离子的层状双氢氧化物的结构^[44] Fig.4 A layered hydroxide structure containing CO₃²⁻ anions between layers^[44]

2.2.2 层状双金属结构复合催化剂制氢

Li 等^[46]以层状双羟基为载体,制备了 CH₄/CO, 重整 Co 催化剂,该催化剂中 Co 颗粒与 Mg(Al) O 之 间存在较强的金属-载体相互作用,经30h反应后, CH4转化率为78%左右。Zhang 等^[47]用尿素沉淀法 在 γ-Al₂O₃上原位合成了 Ni-Co-Al-LDH, 使 LDH 结构在 γ-Al₂O₃表面上成功生长,发现双金属催化 剂活性颗粒粒径较单金属更小,且其上的活性组分 与 γ-Al₂O₃的相互作用更高,双金属存在协同作用 优化催化性能,使催化剂具有良好的催化活性和稳 定性。Świrk 等^[48]通过 Ni/Mg/Al 层状双金属氢氧 化物制备耐碳 NiO-Y₂O₃纳米结构催化剂,掺杂钇对 其改性,提高镍氧化铝催化剂的还原性,阻碍 NiAl₂O₄ 尖晶石的形成,通过离子交换促进氧空位 的产生,消除碳沉积,提高催化剂的催化性能,700 ℃ 下经5h的CH4干重整, CO2转化率达80%以上, CH₄转化率达 79% ~ 90%。Li 等^[49]通过层状双金 属氢氧化物前驱体制备了铜促镍基金属纳米颗粒 (NPs)催化剂,通过引入 Cu 抑制 Ni 颗粒在制备和 反应过程中的聚集,利于 NPs 的形成,增加了碱性 位点吸附 CO., 且增加了还原性镍物种, 从而提高了 催化剂的耐焦性、催化稳定性和催化活性:经700℃、 80 h 的稳定性测试, CH4和 CO,转换率达94.9%和 92.6%,50 h 后稳定在75%。

文献[50] 通过类水滑石结构前驱体制备了 Ni/ CaO-Al₂O₃复合催化剂,焙烧温度 700 ℃,复合催化 剂的 H。含量为 98.31%, CH。转化率为 94.87%, 10 次 循环后 H。浓度仍可达 97.35%。进一步对影响该水 滑石结构前驱体制备的复合催化剂的因素进行探 究,并在该条件下得到最高分散度和比表面积。研 究发现焙烧温度影响催化剂催化效果,随着焙烧温 度升高,Ni 晶粒粒径增大,CaO 粒径变化不明显,此 时活性组分 Ni 与载体间相互作用, Ni 的迁移和团 聚更容易。文献 [51] 对 Ca 与 Al 的物质的量比对 催化剂的影响进行了研究,n(Ca)/n(Al)增大时,自 由或游离 NiO 增加,促进镍铝尖晶石生成;Ni 的分 散度和活性随 n(Ca)/n(Al)先增大后减小,Ca 与 Al 物质的量比和 Ni 与载体间的相互作用力密切相 关,在n(Ca)/n(Al)=3时,10次循环后H,含量 为93%。

2.3 核壳型复合催化剂

2.3.1 核壳型复合催化剂分类及形成原理

具有核壳结构(Core-shell)的复合催化剂,在核 粒子表面包覆,核与壳间通过物理化学作用连接,形 成单层或多层的复合多相结构。核壳型结构(图5) 78 主要包括空球、单核壳、微胶囊核壳、蛋黄型核壳、多 壳层中空核壳^[52]。



Fig.5 Classification of core-shell nano-structures^[52]

核壳型结构的形成机理主要有化学键作用、库 仑力作用和吸附层媒介机理等,包覆过程可能同时 存在多种机理^[33]。化学键作用机理是在壳粒子包 覆核粒子过程中,通过核壳上官能团直接或间接发 生化学反应或在反应体系间引入偶联剂,使包覆物 和被包覆物质间通过形成的化学键结合。库仑静电 引力作用机理认为,在核与壳表面带电荷相反时,壳 层包覆剂颗粒通过库伦引力吸附到核颗粒表面。吸 附层媒介作用机理常用于解释无机核型核壳粒子的 制备,表面处理(修饰或敏化)无机核颗粒,在其表 面形成一层有机吸附层,吸附层在无机颗粒和有机 物质间起媒介作用,提高核、壳颗粒的亲和性,促进 壳层颗粒有机单体的聚合,得到复合胶囊化 颗粒^[54-55]。

2.3.2 核壳型复合催化剂优势

核壳型结构中的组分保持各自的相对独立性, 核壳型结构通过相对稳定的外壳保护内核粒子,改 善整个复合颗粒的表面电性、稳定性及分散性。核 壳型结构不仅可通过分散催化剂颗粒降低催化剂的 烧结,也能通过吸附剂球形结构增加其比表面积,从 而增加吸附容量,提升吸附性能,二者间的协同作用 对催化效果有益。

核壳型结构材料中,壳层物质通过化学键作用、 库仑力作用和吸附层媒介机理包覆在内核粒子外。 对于 CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整制氢的核壳型双 功能催化剂,采用催化剂做壳,CaO 基吸附剂作为内 核的结构更具优势。在该核壳结构中,CH₄在壳表 面通过催化剂颗粒进行重整反应,反应产生的 CO₂ 通过壳孔隙扩散进入内部与核颗粒 CaO 组分反应, 生成的 CaCO₃填充核壳内部,作为核的吸附剂对 CO₂的吸附和留存不仅能够解决 CO₂的分离,还能 有效防止离子团聚失活。钙基核壳型催化剂的性质 并不是各组分的简单叠加,而是在保持催化剂和吸 附剂组分各自特点的基础上,通过结构特点和组分 间的协同作用,不仅完成了 CO₂的分离,也弥补了机 械混合制备催化剂易烧结的缺陷。

2.3.3 核壳型复合催化剂制氢

Satrio 等[56]于 2005 年首次成功制备出用于甲 烷水蒸气重整的具有层状结构的球状催化剂,球团 以吸附组分白云石为核,载体氧化铝包覆吸附组分, 在载体壳层上浸渍催化组分 Ni。该复合催化剂应 用于甲烷水蒸气重整反应中,在 600 ℃、 101.325 kPa、水碳摩尔比为3:1 的条件下,制得的 H,浓度大于95%。Xu等^[57]制备了以镍为核氧化钛 为壳的 NiO@ TiO,-CaO/Al,O,核壳型复合催化剂, 在该催化剂参与的制氢反应-再生循环中,CH₄转化 率保持在85%以上,出口H,浓度维持在90%以上。 Chen 等^[58] 以吸附组分为核、催化组分为壳的 Ca₉Al₆O₁₈@Ca₅Al₆O₁₄/Ni 核壳结构双功能催化剂, 循环操作中核壳材料的活性、稳定性和 CaO 利用率 均明显优于 Ni/CaO, 在保持 CaO 几乎完全利用的 同时,该催化剂表现出优异的活性和循环稳定性,在 60个反应-再生循环中 CaO 利用率近 100%。Lugo 等^[35]将目前2种主要多功能复合催化剂进行比较, 对于核壳催化剂,减小催化剂壳层厚度可使性能接 近均匀分布双功能催化剂情况,而核-壳设计减轻 了约40℃的局部床热点大小。

核壳制备方法分为硬模板法、软模板法和自模 板法,其中软模板方法包括使用微乳液、表面活性 剂、共模板以及聚合物^[59]。模板法制备过程为形成 核心、涂覆模板、涂敷外层和去除模板^[60]。核/壳颗 粒合成过程中最重要的步骤是保持均匀的涂层和控 制壳厚度,核壳组分含量、制备方法、壳层厚度等结 构的调整均会影响作用效果^[61]。相对于其他催化 剂应用于吸附强化重整制氢,核壳型复合催化剂在 结构上更有优势,但经多次循环再生后其催化性能 及吸附能力仍下降,该材料的开发还需进一步完善。 目前对核壳型复合催化剂制氢的研究主要聚焦于吸 附组分,但催化组分在再生高温条件下烧结失活造 成的影响对于核壳型复合催化剂制氢过程至关重 要。核壳型复合催化剂由于复杂的内部结构,缺乏 简单通用可控的合成方法,其全寿命周期性能以及 材料的物理强度仍待提高,以扩大其工业的应用 领域。

2.3.4 核壳型复合催化剂存在的问题 核壳催化剂在完成一次 CO₂吸附后需进行高温 煅烧使吸附组分解吸,还原成 CaO,由于吸附组分与 催化组分在同一颗粒单元内,催化组分此时虽无需 再生却需一同经历高温。Navarro 等^[62]在 500~ 700 ℃, 对催化剂进行 200 次循环后, 其重整活性明 显降低,无法达到理论平衡值,对循环后的催化剂进 行表征,发现其 Ni 晶粒的平均尺寸从 10 nm 增到 55 nm,且循环再生时的高温热分解也会导致吸附 剂结构发生改变,故降低再生温度,减少再生过程中 的烧结现象(图 6),保持结构稳定性是提高循环再 生利用的关键。针对钙基吸附组分高温下烧结现 象,通过加入惰性物质提高钙基吸附组分稳定性。 惰性物质有较高的塔曼温度,在制备吸附组分时可 分散在钙基颗粒中隔离钙基颗粒,抑制高温煅烧时 晶粒增长团聚,从而抑制吸附再生循环中的烧结。 针对催化剂活性组分的团聚,可通过改变催化组分 与吸附组分的分布结构来防止颗粒的聚集,或调解 催化组分和吸附组分的相对含量来提高双功能催化 剂活性,在催化组分中加入惰性物质支撑结构维持 稳定性等。核壳型复合催化剂的关键在于其核壳结 构,在循环再生中保持结构、提供稳定支撑的问题尚 需解决,对核壳型复合催化剂研究和改进仍需持续 进行。



在吸附强化重整制氢循环中,如何改进使核壳 型复合催化剂再生温度与催化剂在制氢脱碳过程中 的温度,使二者尽可能接近,也是核壳型复合催化剂 面临的一大问题。另外,对于核壳纳米复合粒子的

团聚与分散问题;催化剂制备过程中如何控制好粒 子分散和壳层厚度;内核和壳层间的结合强度和相 容性以及壳层有效包覆等问题仍待进一步研究。

3 结 语

随着新能源技术和燃料电池产业的快速发展, 高效低成本的吸附强化制氢技术愈发引起重 视。SESMR 是一种高效、低能耗、绿色排放的新兴 技术。吸附强化制氢催化剂中 Ni 和 CaO 分别为重 整反应和 CO,捕集的催化和吸附位点,在吸附强化

制氢循环过程中,其活性和稳定性至关重要。由于 催化剂再生过程温度高,催化组分及吸附组分易出 现烧结,考虑经济效益,催化剂在再生循环中保持稳 定性是必要趋势,选择的材料必须保证有足够长的 使用寿命,以使工业规模程度足够负担 SESMR 工 艺。减少催化剂和吸附剂的烧结,目前的研究一方 面通过优化吸附剂和催化剂,另一方面将催化剂与 吸附剂结合,制备双功能复合催化剂,从结构入手提 高催化剂的循环稳定性。其中,核壳结构复合催化 剂具有以下优点:吸附、催化组分相对独立,减少吸 附剂产物层覆盖活性位点:其结构特性使核壳结构 复合催化剂拥有大比表面积及孔隙,促进了 CO,碳 酸化阶段的扩散;催化组分能够均匀分散分布,从而 减少了烧结等,但仍需进一步研究能够工业化的高 循环稳定性催化剂。核壳复合催化剂还面临保证碳 酸化阶段 CO,的扩散速率,实现吸附组分的充分利 用;克服吸附组分在碳酸化-煅烧循环过程中体积 反复膨胀收缩带来的孔结构坍塌;吸附组分高温再 生导致高温下催化组分的失活等问题。因此,上述 问题的解决是促使 CO2吸附强化 CH4/H2O 重整制 氢技术发展的重要因素。

参考文献(References):

- GIULIANO A D, GALLUCCI K. Sorption enhanced steam methane reforming based on nickel and calcium looping; A review [J]. Chemical Engineering & Processing, 2018, 130:240-252.
- [2] DOU B L, WANG C, SONG Y C, et al. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process: A review[J]. Renewable & Sustainable Energy Reviews, 2016, 53: 536-546.
- [3] CHERBANSKI R, MOLGA E. Sorption-enhanced steam methane reforming(SE-SMR)-A review: Reactor types, catalysts and sorbents characterization, process modelling [J]. Chemical and Process Engineering, 2018, 39:427-448.
- [4] 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.
- [5] 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.
 SUN Jie,SUN Chunwen,LI Jigang, et al. Research development of steam methane reforming reactions [J]. Strategic Study of CAE, 2013,15(2):98-106.
- [6] 孙道安,李春迎,张伟,等. 典型碳氢化合物水蒸气重整制氢研究进展[J]. 化工进展,2012,31(4):801-806.
 SUN Daoan, LI Chunying, ZHANG Wei, et al. Chemical industry and engineering progress [J]. Chemical Industry and Engineering
- [7] IGLESIAS I, BARONETTI G, MARINO F. Ni/Ce_{0.95} M_{0.05} O_{2-d}

Progress, 2012, 31(4):801-806.

(M = Zr, Pr, La) for methane steam reforming at mild conditions [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42 (50): 29735-29744.

- [8] ALI S, MARRI M J A, ABDELMONEIM A G, et al. Catalytic evaluation of nickel nanoparticles in methane steam reforming[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41 (48): 22876-22885.
- [9] KARTHIK G M, VIVEK V B. Particle-resolved simulations of methane steam reforming in multilayered packed beds[J]. AIChE Journal, 2018, 64(11): 4162-4176.
- [10] PASHCHENKO D. Experimental study of methane reforming with products of complete methane combustion in a reformer filled with a nickel – based catalyst [J]. Energy Conversion and Management, 2019, 183:159–166.
- [11] REIJERS H T J, VALSTER-SCHIERMEIER S E A, COBDEN P D, et al. Hydrotalcite as CO₂ sorbent for sorption-enhanced steam reforming of methane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45:2522-2530.
- [12] 王云珠,泮子恒,赵燚,等.吸附强化蒸汽重整制氢中CO2固体吸附剂的研究进展[J].化工进展,2019,38(11):5103-5113.
 WANG Yunzhu, PAN Ziheng, ZHAO Yan, et al. Research

progress in CO₂ solid sorbents for hydrogen production by sorption-enhanced steam reforming[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(11):5103-5113.

- [13] ROCHA C, SORIA M A, MADEIRA L M. Doping of hydrotalcitebased sorbents with different interlayer anions for CO₂ capture [J/ OL]. Separation and Purification Technology, 2020. https://doi. org/10.1016/j.seppur.2019.116140.
- [14] HALABI M H, CROON M H J M D, SCHAAF J V D, et al. A novel catalyst-sorbent system for an efficient H₂ production with insitu CO₂ capture[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012,37(6):4987-4996.
- [15] LEE J M, MIN Y J, LEE K B, et al. Enhancement of CO₂ sorption uptake on hydrotalcite by impregnation with K₂CO₃ [J]. Langmuir, 2010, 26(24):18788-18797.
- [16] 李婷玉.吸附强化甲烷水蒸气重整中 CaO 基吸附剂的改性研究[D].太原:太原理工大学,2016.
 LI Tingyu. The modification of CaO-based sorbents used for sorption enhanced methane steam reforming[D]. Taiyuan: Taiyuan U-niversity of Technology, 2016.
- [17] NAKAGAWA K, OHASHI T. A novel method of CO₂ capture from high temperature gases. [J]. Journal of The Electrochemical Society, 1998, 145(4):1344-1346.
- [18] HU Y C, LIU W Q, YANG Y D, et al. CO₂ capture by Li₄SiO₄ sorbents and their applications: Current developments and new trends[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 359:604-625.
- [19] AMORIM S M, DOMENICO M D, DANTAS T L P, et al. Lithium orthosilicate for CO₂ capture with high regeneration capacity: Kinetic study and modeling of carbonation and decarbonation reactions[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 283:388-396.
- [20] TAKASU H, FUNAYAMA S, UCHIYAMA N, et al. Kinetic analysis of the carbonation of lithium orthosilicate using the

80

shrinking core model[J]. Ceramics International,2018,44(10):
11835-11839.

- [21] SEGGIANI M, PUCCINI M, VITOLO S. High-temperature and low concentration CO₂ sorption on Li₄SiO₄ based sorbents; Study of the used silica and doping method effects [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2011, 5(4):741-748.
- [22] XIONG R T, IDA J, LIN Y S. Kinetics of carbon dioxide sorption on potassium-doped lithium zirconate [J]. Chemical Engineering Science, 2003, 58(19); 4377-4385.
- [23] ROSARIO H H, GELACIO A A. Adsorption equilibria and kinetics of CO₂, CH₄ and N₂ in natural zeolites [J]. Separation and Purification Technology, 1999, 15(2):163-173.
- [24] SILABAN A, HARRISON P. High temperature capture of carbon dioxide: Characteristics of the reversible reaction between CaO(s) and CO₂(g) [J]. Chemical Engineering Communications, 1995, 137:177-190.
- XU P, XIE M, CHENG Z, et al. CO₂ capture performance of CaO - based sorbents prepared by a sol - gel method [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2013, 52: 12161-12169.
- [26] NAEEM M A, ARMUTLULU A, IMTIAZ Q, et al. Optimization of the structural characteristics of CaO and its effective stabilization yield high-capacity CO₂ sorbents [EB/OL]. [2018-06-19]. https://www.nature.com/articles/s41467-018-04794-5.
- [27] HU Y C, LIU W Q, CHEN H Q, et al. Screening of inert solid supports for CaO - based sorbents for high temperature CO₂ capture[J]. Fuel, 2016, 181:199-206.
- [28] JING J Y, LI T Y, ZHANG X W, et al. Enhanced CO₂ sorption performance of CaO/Ca₃Al₂O₆ sorbents and its sintering-resistance mechanism[J]. Applied Energy, 2017, 199:225-233.
- [29] 李清. 高效抗烧结钙基二氧化碳吸附剂的制备及性能研究
 [D]. 太原:太原理工大学,2019.
 Li Qing. Preparation and performance of high-efficiency anti-sintering calcium-based CO₂ sorbents [D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2019.
- [30] WEI S Y, HAN R, SU Y L, et al. Pore structure modified CaObased sorbents with different sized templates for CO₂ capture[J]. Energy Fuels, 2019, 33:5398–5407.
- [31] LI Z H, WANG Y, XU K, et al. Effect of steam on CaO regeneration, carbonation and hydration reactions for CO₂ capture [J].
 Fuel Processing Technology, 2016, 151:101-106.
- [32] GIULIANO A D, GALLUCCI K, GIANCATERINO F, et al. Multicycle sorption enhanced steam methane reforming with different sorbent regeneration conditions: Experimental and modelling study [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 377:119874.
- [33] YANASE I, YAMAKAWA Y, KOBAYASHI H. CO₂ absorption of CaO coated on aluminosilicate foam [J]. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2008, 116:176–180.
- [34] 王世东. Ni/CaO 基复合催化剂研制及其 CO₂吸附强化 CH₄/H₂O 重整性能研究[D].太原:太原理工大学,2017.
 WANG Shidong. Preparation of Ni/CaO multifunctional catalyst and its catalytic performance for CO₂ sorption enhanced steam methane reforming [D]. Taiyuan: Taiyuan University of

Technology, 2017.

- [35] LUGO E L, WILHITE B A. A theoretical comparison of multifunctional catalyst for sorption-enhanced reforming process [J]. Chemical Engineering Science, 2016, 150:1-15.
- [36] MA Y L, LIU X. Kinetics and Thermodynamics of Mg-Al disorder in MgAl₂O₄ - spinel: A review [J]. Molecules, 2019, 24 (9): 1704.
- [37] ZOU X L, CHEN J F, RUI Z B, et al. Sequential growth reveals multispinel interface promotion for methane combustion over alumina supported palladium catalyst [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2020, 273, 119071.
- [38] MEI D, GLEZAKOU V-A, LEBARBIER V, et al. Highly active and stable MgAl₂O₄-supported Rh and Ir catalysts for methane steam reforming: A combined experimental and theoretical study [J]. Journal of Catalysis,2014,316:11-23.
- [39] TSODIKOV M V,KURDYMOV S S,KONSTANTINOV G I, et al. Core-shell bifunctional catalyst for steam methane reforming resistant to H₂S:Activity and structure evolution [J]. International Journal of Hydrogen Energy,2015,40:2963-2970.
- [40] GAO L Z, SUN G B, KAWI S. A study on methanol steam reforming to CO₂ and H₂ over the La₂CuO₄ nanofiber catalyst [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2008, 181(1):7-13.
- [41] 吴洪达,张兵兵,张泽远,等. Y³⁺掺杂 NiFe₂O₄尖晶石对乙醇
 水蒸气重整制氢性能的影响[J].应用化工,2016,45(8):
 1477-1481.
 WU Hongda, ZHANG Bingbing, ZHANG Zeyuan, et al. Effect of

 $\rm Y^{3+}$ doped $\rm NiFe_2\,O_4$ spinel on the performance of ethanol steam reforming [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45 (8): 1477–1481.

- [42] XI H J, HOU X N, LIU Y J, et al. Cu-Al spinel oxide as an efficient catalyst for methanol steam reforming[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(44):11886-11889.
- [43] CENTI G, PERATHONER S. Catalysis by layered materials: A review[J]. Microporous & Mesoporous Materials, 2008, 107 (1/ 2):3-15.
- [44] ZHONG Z Y, JING J W, GUANG M Z, et al. A review on strategies to LDH-based materials to improve adsorption capacity and photoreduction efficiency for CO₂ [J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 386:154-182.
- [45] JIANG Z W, YAN L H, WU J N, et al. Low-temperature synthesis of carbonate-intercalated Ni_x Fe-layered double hydroxides for enhanced adsorption properties [J]. Applied SurfaceScience, 2020,531,147281.
- [46] LI D L, LU M M, XU S P, et al. Preparation of supported Co catalysts from Co - Mg - Al layered double hydroxides for carbon dioxide reforming of methane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 42(8):5063-5071.
- [47] ZHANG X Q, YANG C H, ZHANG Y P, et al. Ni-Co catalyst derived from layered double hydroxides for dry reforming of methane
 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40 (46): 16115-16126.
- [48] ŚsWIRK K, ZHANG H L, LI S S, et al. Carbon-resistant NiO-Y₂O₃-nanostructured catalysts derived from double-layered hy-

洁净煤技术

droxides for dry reforming of methane [EB/OL]. [2020-05-19]. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.03.032.

- [49] LI B, XU Z X, JING F L, et al. Improvement of catalytic stability for CO₂ reforming of methane by copper promoted Ni – based catalyst derived from layered – double hydroxides [J]. Journal of Energy Chemistry, 2016, 32:1078–1085.
- [50] JING J Y, ZHANG Z Y, WANG S D, et al. Influence of calcination temperature on the structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2018, 46(6):673-679.
- [51] JING J Y, WANG S D, ZHANG X W, et al. Influence of Ca/ Al molar ratio on the structure and catalytic reforming performance of Ni/CaO - Al₂ O₃ catalyst [J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2017, 45(8):956-962.
- [52] PURBIA R, PARIA S. Yolk/shell nanoparticles: Classifications, synthesis, properties, and applications [J]. Nanoscale, 2015, 7: 19789-19873.
- [53] 付绒,杨春林,胡燕燕,等. 核壳型磁性荧光纳米复合材料的 制备及其应用研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(8): 3742-3755.
 FU Rong, YANG Chunlin, HU Yanyan, et al. Progress in preparation and application of core - shell structure nanocomposites with magnetism and fluorescence[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2019, 38(8): 3742-3755.
- [54] 段涛,杨玉山,彭同江,等. 核壳型纳米复合材料的研究进展
 [J]. 材料导报,2009,23(3):19-23.
 DUAN Tao, YANG Yushan, PENG Tongjiang, et al. Review of progress in core-shell structural nanocomposite material [J]. Materials Reports,2009,23(3):19-23.
- [55] 舒适. 未改性 SiO2溶胶/聚丙烯酸酯复合乳胶粒的制备及其

机理的研究[D].北京:北京化工大学,2010.

SHU Shi. Preparation and mechanism silica sol/polyacrylate composite latex using bare silica sol[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2010.

- [56] SATRIO J, SHANKS B H, WHEELOCK T D. Development of a novel combined catalyst and sorbent for hydrocarbon reforming
 [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005, 44 (11):3901-3911.
- [57] XU J Y,WU S F. Stability of complex catalyst with NiO@ TiO₂ coreshell structure for hydrogen production [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(22):10294-10300.
- [58] CHEN X L, YANG L, ZHOU Z M, et al. Core-shell structured CaO-Ca₉Al₆O₁₈@ Ca₅Al₆O₁₄/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 163:114-122.
- [59] PRIEBE M, FROMM K M. Nanorattles or yolk-shell nanoparticles-what are they, how are they made, and what are they good for? [J]. Chemistry A European Journal, 2015, 21 (10): 3854-3874.
- [60] MOON G D. Yolk shell nanostructures: Syntheses and applications for lithium – Ion battery anodes [EB/OL]. [2020 – 03 – 03]. https://doi.org/10.3390/nano10040675.
- [61] CHAUDHURI R G, PARIA S. Core/shell nanoparticles: Classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications[J]. Chemical Reviews, 2012, 112(4):2373-2433.
- [62] NAVARRO M V, LOPEZ J M, GARCIA T, et al. Catalyst evaluation for high – purity H₂ production by sorption – enhanced steam – methane reforming coupled to a Ca/Cu process [J]. Journal of Power Sources, 2017, 363:117–125.