

Ni/Al₂O₃ 催化剂上甲烷三重重整合成气

姜洪涛^{1,2}, 李会泉^{1*}, 张 懿¹

(1. 中国科学院过程工程研究所 绿色过程与工程实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘 要: 制备了负载于大孔容、高比表面的 γ -Al₂O₃ 载体上的 Ni 基催化剂. 采用固定床流动反应装置, 考察了催化剂焙烧温度、反应条件(反应温度、压力、空速以及反应原料气组成)对甲烷三重重整反应(TRM)制合成气的催化性能的影响. 结果表明, 650 °C 焙烧的催化剂具有较好的稳定性. 在常压、850 °C、10 080 h⁻¹、 $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{O}_2) = 1/0.48/0.54/0.1$ 的条件下, CH₄ 转化率达到 95.4%, CO₂ 转化率达到 84.6%, 在此条件下连续运行 9 h 未见活性下降. TRM 反应适宜于在高温、低压下进行, 原料组成的变化不会影响 CH₄ 转化率, 但会影响 CO₂ 转化率和产物合成气的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比.

关 键 词: 甲烷; 三重重整; 合成气; Ni/Al₂O₃ 催化剂

中国分类号: TE64; O643.32

文献标识码: A

甲烷三重重整反应是指二氧化碳重整甲烷(CDR)、水蒸汽重整甲烷(SRM)和甲烷部分氧化(POM)三个反应在同一个反应器内耦合进行的反应, 即同步利用三个反应来制合成气的反应^[1]. 热力学分析表明, 通过甲烷三重重整反应可以生产 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比为 1.0~2.0 之间的合成气, 适合于下游化工利用. 甲烷三重重整反应与单独的 CDR、SRM 和 POM 反应相比^[2~4], 具有很大程度的优势, 如可以实现反应部分自供热, 缓解过程积炭等. 三重重整反应中用于重整 CH₄ 的原料中同时含有 CO₂、O₂ 和 H₂O 这三种组分, 因此, 利用三重重整反应, 可以使含 CO₂ 废气中的 CO₂ 不经分离而直接原位利用. 如化石燃料电厂中的烟气同时含有 CO₂、O₂ 和水蒸汽这三种成分, 如果以电厂烟气和天然气为原料, 通过甲烷三重重整反应制合成气, 则既可以利用烟气的余热, 又可以将烟气中的二氧化碳不经分离而直接加以利用, 从而实现二氧化碳的减排与利用有机的结合在一起^[5]. 再如, 煤层气中含有一定的 CO₂, 如果辅以空气和少量水蒸汽, 利用三重重整反应制合成气, 则可以使煤矿瓦斯得以有效利用^[6].

我们以大孔容、高比表面 γ -Al₂O₃ 为载体, 采用浸渍法制备了 Ni/Al₂O₃ 催化剂, 并对其催化性能进行了评价, 考察了焙烧温度对催化剂稳定性的影

响以及温度、压力、空速、原料组成等反应条件对催化剂性能的影响.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

在前期工作中^[7~9], 我们采用 H₂O₂ 沉淀铝酸钠溶液法制备了大孔容、高比表面积 γ -Al₂O₃. 本文采用所获的 γ -Al₂O₃ 为载体, 制备了 Ni/Al₂O₃ 催化剂. 将制备好的载体在一定浓度的硝酸镍溶液中浸渍后, 110 °C 干燥 12 h, 一定的温度下焙烧 4h 即可制得 Ni/Al₂O₃ 催化剂.

1.2 催化剂评价

催化剂活性考察在固定床流动反应装置上进行. 采用不锈钢反应器(内径 10 mm), 催化剂装量为 1 g. 催化剂在常压、H₂/Ar 混合气流中程序升温还原后, 用 Ar 吹扫 10 min, 然后引入一定配比的原料气在指定条件下进行反应. 原料水经平流泵计量后直接进入反应器, 在反应器石英砂段充分汽化. 反应尾气经冷凝除水后, 用 SHIMADZU-GC-14B 气相色谱仪在线分析, Ar 作载气, 色谱柱为 TDX-01 碳分子筛, 柱长 2.5 m, 柱温 85 °C, 热导检测.

1.3 催化剂的表征

催化剂中 Ni 含量采用 ICP-OES (PerkinElmer

收稿日期: 2006-10-19; 修回日期: 2007-01-17.

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(20436050)资助项目.

作者简介: 姜洪涛, 男, 生于 1976 年.

* E-mail: hqli@home.ipe.ac.cn.

Optima-5300DV) 测定. 在 PANalytical-X`pert Pro X 射线衍射仪上测定样品的 XRD (Cu/K α 辐射, 40 kV, 30 mA). 在 Quantachrome-ASIMP 型全自动比表面分析仪上测定样品的比表面积和孔容. 样品的 H₂-TPR 图谱测定和化学吸附、脉冲再氧化实验在 CHEMBET3000 型化学吸附仪上进行.

2 结果与讨论

2.1 不同温度焙烧的催化剂物理性质

2.1.1 XRD 分析 图 1 所示为新鲜催化剂的

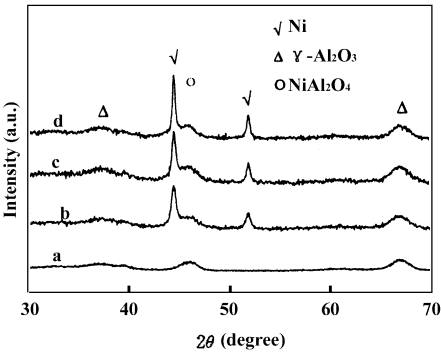


图 1 不同温度焙烧催化剂的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of catalysts calcined at different temperature
(a) γ -Al₂O₃; (b) 450 °C; (c) 650 °C; (d) 850 °C

XRD 图. γ -Al₂O₃、Ni 和 NiAl₂O₄ 尖晶石的衍射峰十分接近, 以至于彼此之间相互重叠, 因此, 很难从 XRD 图上加以区分. 由图 1 可以看出, 650 °C 以上焙烧的催化剂经还原后, 其 XRD 衍射峰中含有 NiAl₂O₄ ($2\theta = 66.43^\circ$ 为 γ -Al₂O₃, $2\theta = 65.52^\circ$ 为 NiAl₂O₄) 尖晶石的衍射峰. 这是金属与载体的强相互作用造成的, 这种强相互作用有助于提高金属的分散度. 但相互作用越强, 催化剂越难还原, 同时过高的焙烧温度还会引起催化剂的烧结, 使比表面降低, 孔结构发生变化.

2.1.2 催化剂的还原性 图 2 给出了不同温度下焙烧的催化剂的 H₂-TPR 图谱, 表 1 列出了催化剂的还原峰面积. 由图 2 及表 1 可以看出, NiO/Al₂O₃-650 和 NiO/Al₂O₃-850 的 H₂-TPR 图谱中出现两个还原峰 T_L 和 T_H. 张玉红等^[10] 将负载于 γ -Al₂O₃ 上的 Ni 基催化剂中 NiO 的状态归属于三种类型: 自由的 NiO、分散的 NiO 和固定的 NiO. 根据文献^[10], 本文将还原峰归属于: a 曲线的峰归属于自由 NiO 和分散 NiO 的还原峰(两个峰合并成一个峰), b、c 曲线上的两个峰分别归属于分散的和固定的 NiO 的还原峰. 由图 2 及表 1 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 高温峰的出现位置向高温区移动, NiO/Al₂O₃-650 和 NiO/Al₂O₃-850 的还原峰面

表 1 催化剂的比表面、孔容和 TPR 还原特性

Table 1 Surface area and TPR reduction feature of catalysts calcined at different temperature									
Calcined temperature (°C)	Ni loading (%)	S _{BET} (m ² /g)	V _p ^b (ml/g)	L			H		
				Max tem.	Area	Ratio	Max tem.	Area	Ratio
450	8.1	365	2.32	378	5 205	100	—	—	—
650	8.3	352	2.29	461	828	22.0	763	2 928	78.0
850	7.9	206	1.51	544	1 233	31.2	893	2 719	68.8

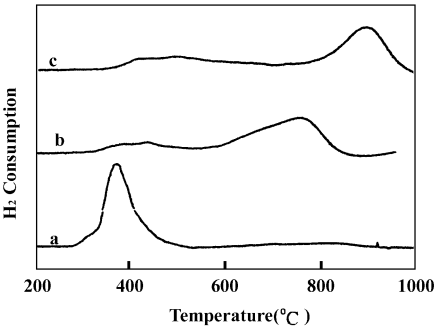


图 2 不同温度焙烧催化剂的 H₂-TPR 图谱

Fig. 2 H₂-TPR profiles of catalysts calcined at different temperature
(a) 450 °C; (b) 650 °C; (c) 850 °C
积(~4 000) 小于 NiO/Al₂O₃-450 的还原峰面积(>

5 000). 这表明, 随着焙烧温度的升高, NiO 与载体的相互作用增强, 使得催化剂更加难以还原.

由表 1 可以看出, 三种催化剂样品 Ni 含量基本相同, 随着焙烧温度的升高, 催化剂的比表面呈下降的趋势. 当焙烧温度超过 650 °C 时, 催化剂的比表面下降得很快.

2.1.3 催化剂的化学吸附和脉冲再氧化结果 通过催化剂的 H₂ 化学吸附和 O₂ 脉冲再氧化来测定催化剂中 Ni 的还原度及分散度. 金属分散度的计算是假设 H₂ 的化学吸附量对应于样品表面上被还原的 Ni 原子数(按化学计量 H/Ni_s = 1), 脉冲再氧化中 O₂ 的消耗量对应于样品中被还原的 Ni 原子总量(按化学计量 Ni⁰ + 1/2O₂ = NiO).

表 2 给出了 H₂ 的化学吸附和 O₂ 脉冲再氧化实验结果. 由表 2 可以看出, Ni/Al₂O₃-450 的还原度
表 2 H₂ 的化学吸附和 O₂ 脉冲再氧化实验结果

Table 2 H ₂ chemisorption and pulse reoxidation results of catalysts calcined at different temperature							
Calcined temperature (°C)	H ₂ consumption (μmol/g)	O ₂ consumption (μmol/g)	Ni loading (μmol/g)	NiO reducibility (%)	Meta dispersion (%)	Average crystallite size (nm)	Active surface area(m ² /g)
450	47.8	627.1	1 380.1	90.9	7.6	13.1	3.6
650	67.2	583.4	1 414.2	82.5	11.5	8.7	5.3
850	39.9	556.8	1 346.1	82.7	7.2	14.0	3.1

最高, 但 Ni 的分散度低. 这说明, 过低的焙烧温度导致金属与载体的相互作用不强, 使得 NiO 易于被还原, 但还原后分散性不好. Ni/Al₂O₃-650 和 Ni/Al₂O₃-850 的还原度相近, 但前者分散度大于后者. 当焙烧温度达到 850℃ 时, 催化剂的比表面积急剧下降, 加剧了相邻 Ni 原子的团聚, 导致 Ni 的分散度降低. Ni/Al₂O₃-650 与其它两个催化剂相比, 具有较高的金属分散度和较小的金属粒子平均尺寸. 根据催化剂上暴露的活性金属的面积计算^[11] 得知,

Ni/Al₂O₃-650 具有较高的活性比表面积, 较高的活性比表面积有助于促进 CH₄ 的转化^[12].

2.2 催化剂的稳定性

图 3-A 所示为反应时间对不同温度焙烧的催化剂上甲烷转化率的影响, 图 3-B 为 Ni/Al₂O₃-650 的稳定性. 由图 3-A 可以看出, Ni/Al₂O₃-450 和 Ni/Al₂O₃-850 的稳定性均不如 Ni/Al₂O₃-650. 对于 Ni 基催化剂, 其活性降低主要是由于活性中心的损

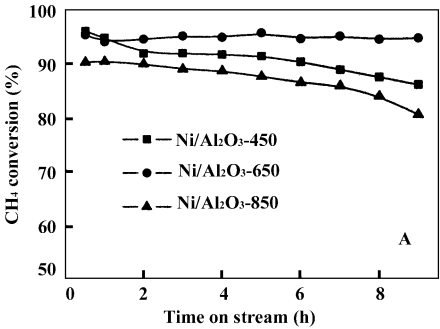


图 3-A 反应时间对甲烷转化率的影响

Fig. 3-A Time-on-stream profiles for CH₄ conversions in the tri-reforming at 850 °C under 0.1 MPa with space velocity of 10 080 h⁻¹ and feed composition

of $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{O}_2) = 1/0.48/0.54/0.1$

失引起. 在甲烷三重整反应中, 活性中心的损失主要是由催化剂表面积炭覆盖 Ni 粒子表面而引起^[4]. 由表 2 可以看出, Ni/Al₂O₃-450 和 Ni/Al₂O₃-850 两种催化剂的金属 Ni 的平均粒径分别为 13.1 nm 和 14.0 nm, 大于 Ni/Al₂O₃-650 的平均粒径(8.7 nm). 粒径较大的 Ni 粒子在反应中加剧了催化剂表面积炭, 进而引起催化剂活性下降. 对于 Ni/Al₂O₃-650 催化剂, 由于金属与载体相作用适宜, 金属分散度较高, Ni 粒径较小, 从而使其在反应进行的 50 h 内表现出了较好的稳定性. 因此, 适宜的焙烧温度选择为 650 °C, 所以反应条件对催化剂的性能影响考

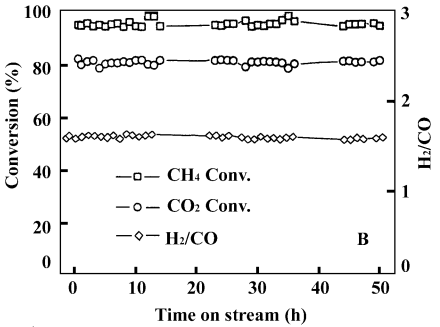


图 3-B Ni/Al₂O₃-650 催化剂的稳定性

Fig. 3-B Catalytic stability of Ni/Al₂O₃-650 in the tri-reforming reaction condition; see Fig. 3-A

察在 Ni/Al₂O₃-650 催化剂上进行.

2.3 反应条件对催化剂性能的影响

2.3.1 反应温度对催化剂性能的影响 图 4 所示为反应温度对催化剂性能的影响. 由图 4 可以看出, 随着反应温度的升高, CH₄ 和 CO₂ 的转化率先是急剧升高, 然后趋于平缓. TRM 反应从总体上来说是强吸热反应, 当温度低于 800 °C 时, 重整反应速率很慢, 所以表现出来的 CH₄ 和 CO₂ 转化率较低. 升高温度对反应有利, 但温度过高会增加过程能耗, 而且使甲烷裂解积炭加剧. $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比能反映在有 O₂ 和 H₂O 存在的情况下, CO₂ 的转化能

力. $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比越低, 说明 CO_2 转化能

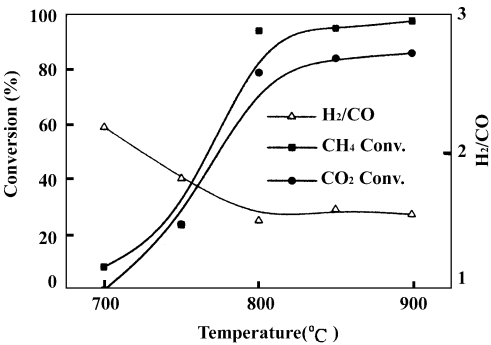


图4 反应温度对催化剂性能的影响

Fig. 4 Effect of temperature on the reaction performance under 0.1 MPa with space velocity of 10 080 h⁻¹ and feed composition of $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{O}_2) = 1/0.48/0.54/0.1$

力越高. 随着温度的升高, 产物合成气的 H_2/CO 比先是逐渐降低, 然后趋于平缓. 这可能是两种因素引起的, 一是在温度低于 800 °C 范围内逐渐升高时, POM 反应(放热)占主导地位, CDR 和 SRM 反应(均为强吸热)速率极慢, 所以转化的甲烷大部分是通过 POM 转化掉的(通过 POM 生成合成气的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比理论值为 2.0). 当温度在 >800 °C 范围内继续升高时, 三重整反应中的三个主反应同时发生, 只要原料的组成不发生变化, $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比基本不会在较大的范围内波动. 另一个原因有可能是当反应温度在低于 800 °C 范围内逐渐升高时, 重整反应所生成的 H_2 由于发生式(1)所示的反应而消耗掉, 因此产物中 H_2 的量减少、 CO 的量增加, 所以使 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比呈下降趋势. 随着反应温度的升高, POM、CDR 和 SRM 反应速率也加快, 当温度达到 800 °C 以上时, TRM 反应和反应(1)的反应速率达到了一个动态平衡, 使 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比基本保持不变.



2.3.2 反应压力对催化剂性能的影响 图5所示为反应压力对催化剂性能的影响. 由图5可以看出, 随着反应压力的升高, CH_4 和 CO_2 的转化率呈下降的趋势. TRM 所发生的三个主反应均是分子数增多的反应, 因此升高压力对反应不利. 产物 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比没有发生太大的变化, 这主要是因为原料的组成没有变化, 而反应压力的升高对三个主反应的抑制程度是一样的, 结果导致产物的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比没有发生太大的变化.

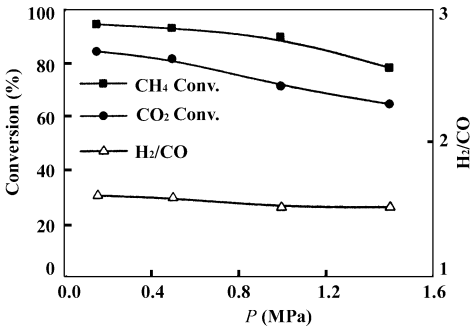


图5 反应压力对催化剂性能的影响

Fig. 5 Effect of operating pressure on the reaction performance at 850 °C with space velocity of 10 080 h⁻¹ and feed composition of $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{O}_2) = 1/0.48/0.54/0.1$

2.3.3 空速对催化剂性能的影响 图6所示为

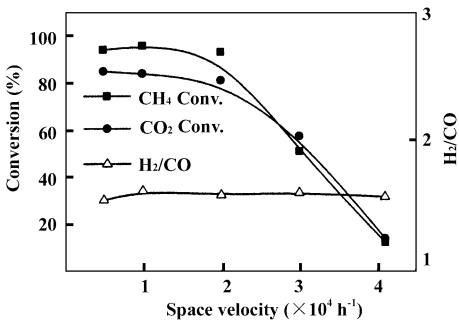


图6 空速对催化剂性能的影响

Fig. 6 Effect of space velocity on the reaction performance at 850 °C under 0.1 MPa with feed composition of $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{O}_2) = 1/0.48/0.54/0.1$

反应空速对催化剂性能的影响. 由图6可以看出, 空速在 $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 范围内, CH_4 和 CO_2 的转化率基本不随空速的增加而出现明显的变化. 而当空速在 $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 以上继续增加时, CH_4 和 CO_2 的转化率出现明显的降低. POM 反应是快速反应, 而 CDR 和 SRM 反应相对来说是慢速反应. 当空速在 $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 范围内逐渐增加时, 三个主反应所受的影响均不大, 所以 CH_4 和 CO_2 转化率以及 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比没有发生较大的波动, 而当空速在 $2 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ 范围以上继续增加时, 虽然反应速率较快的 POM 反应所受影响相对较小, 但是 CDR 和 SRM 受影响却明显的表现出来, 因此, 出现转化率下降的现象. CDR 和 SRM 两反应的级数相近^[2], 这两个反应的反应速率受空速的影响程度相近, 加之反应速率较快的 POM 反应受空速影响较小, 所以, 总体上

表现出来产物的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比并没有随空速的增加而发生太大的变化。

2.3.4 原料组成对催化剂性能的影响 图 7 和图 8 所示为不同的原料组成对催化剂性能和产物的影

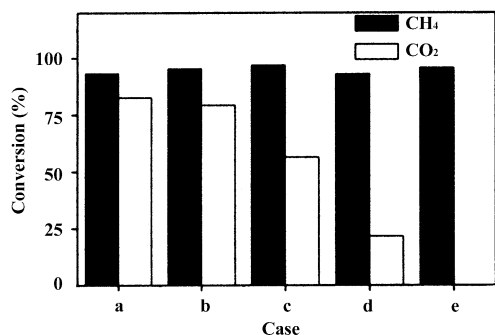


图 7 原料组成对催化剂性能的影响

Fig. 7 Effect of gas compositions on the reaction performance at 850 °C under 0.1 MPa with space velocity of 10 080 h⁻¹

(CH₄/CO₂/H₂O/O₂ =) Case a 1/0.9/0/0.1;

Case b 1/0.45/0.45/0.1; Case c 1/0.4/0.4/0.2;

Case d 1/0.35/0.35/0.3; Case e 1/0/0.8/0.2

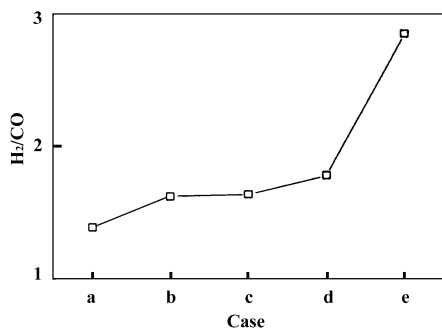


图 8 原料组成对 H₂/CO 比的影响

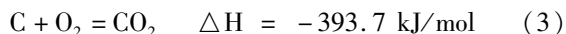
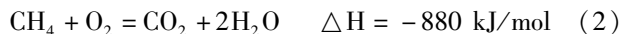
Fig. 8 Effect of gas compositions on H₂/CO ratio

at 850 °C under 1 atm with space velocity of 10 080 h⁻¹

Legends: see Fig. 7

响。由图 7 和图 8 可以看出,在不同的原料组成下, CH₄ 转化率没有发生较大变化,但 CO₂ 转化率和产物的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比却随原料组成的变化而受到了较大的影响。当原料中 $n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{CO}_2)$ 比例固定为 1、且 $n(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{O}_2)/n(\text{CH}_4) = 1$ 时,随着进料中 CO₂ 含量的降低,产物合成气的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比逐渐升高。这就是三重整的优点之一,即可能通过改变原料组成来调节产物的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比。同时,随着进料中 O₂ 含量的升高,CO₂ 的转化率逐渐降低。CO₂ 的转化率逐渐降低归结于两个因素:一方面是 O₂ 与 CH₄ 的部分氧化反应是快速反应,而 CO₂ 与 CH₄ 的重整反应是慢速反应;另一

方面 O₂ 与 CH₄ (见式(2)) 发生完全氧化反应生成 CO₂ 以及 O₂ 与甲烷裂解产生的活泼炭物种或 CO 歧化产生的活泼炭物种发生反应(见式(3)) 生成 CO₂, 从而使得产物中 CO₂ 含量升高,引起 CO₂ 的总体表观转化率降低。



3 结 论

3.1 在大孔容、高比表面积 Al₂O₃ 载体上负载了 Ni, 并将其应用于甲烷三重整反应, 反应结果表明, 650 °C 下焙烧的催化剂具有良好的活性和稳定性。在 850 °C、0.1 MPa、10 080 h⁻¹、 $n(\text{CH}_4): n(\text{CO}_2): n(\text{H}_2\text{O}): n(\text{O}_2) = 1: 0.48: 0.54: 0.1$ 的条件下, CH₄ 转化率达到 95.4%, CO₂ 转化率达到 84.6%, 在此条件下连续运行 50 h 未见活性下降。

3.2 反应条件会影响催化剂的性能, TRM 反应适宜在高温、低压下反应, 原料组成的变化不会影响 CH₄ 的转化率, 但会影响 CO₂ 的转化率和产物的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比, CO₂ 的转化率随原料中 O₂ 的含量升高而下降, 产物的 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ 比随原料中 CO₂ 含量的降低而升高。

参考文献:

- [1] Song C S. *Chem. Innovation*[J], 2001, **31**(1): 21 ~ 26
- [2] Dong Xin-fa (董新法), Ji Tao (姬涛), Lin Wei-ming(林维明). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2004, **18**(4): 261 ~ 265
- [3] Li Ning (李 宁), Luo Lai-tao (罗来涛). *J. Mol. Catal.* (分子催化) [J], 2005, **19**(5): 366 ~ 370
- [4] Xu Zhan-lin (徐占林), Bi Ying-li (毕颖丽), Zhen Kai-ji (甄开吉). *Prog. In Chem.* (化学进展) [J], 2000, **12**(2): 121 ~ 130
- [5] Song C S, W Pan. *Catal. Today*[J], 2004, **98**: 463 ~ 484
- [6] Xu Dongyan, Li Wenzhao, Ge Qingjie, et al. *Fuel Processing Technology*[J], 2005, **86**(9): 995 ~ 1 006
- [7] Cai Wei-quan, Li Hui-quan, Zhang Yi. *Materials Chemistry and Physics*[J], 2006, **96**(1): 136 ~ 139
- [8] Cai Wei-quan (蔡卫权), Li Hui-quan (李会泉), Zhang Yi (张懿). *J. Chem. Ind. Eng.* (化工学报) [J], 2004, **1 155**(12): 1 976 ~ 1 981
- [9] Cai Wei-quan (蔡卫权), Li Hui-quan (李会泉), Zhang Yi (张懿). *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化

学学报) [J], 2004, **20**(7): 717 ~ 721

[10] Zhang Yu-hong (张玉红), Xiong Guo-xing (熊国兴), Sheng Shi-shan (盛世善), *et al.* *Acta Phys. -Chim. Sin.* (物理化学学报) [J], 1999, **15**(8): 735 ~ 741

[11] Smith J S, Thrower P A, Vannice M A. *J. Catal.* [J], 1981, **68**: 270 ~ 285

[12] Joelmir A C D, José M A. *Journal of Power Sources.* [J], 2004, **130**: 106 ~ 110

Tri-reforming of Methane to Syngas over Ni/ Al₂ O₃

JIANG Hong-tao^{1, 2}, LI Hui-quan^{1*}, ZHANG Yi¹

- (1. *Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *Graduate University of Chinese Academy of Science, Beijing 100049, China)*

Abstract: Ni was dispersed on γ -Al₂O₃ with large pore volume and high specific surface area by using wet impregnation method. The catalytic performances of Ni/Al₂O₃ in tri-reforming of methane to syngas (TRM) under different reaction conditions such as temperature, pressure and space velocity, and the feedstock composition were studied in a fix-bed reactor. The effect of calcination temperature on stability of catalysts was also investigated. The results showed that catalyst calcined at 650 °C exhibited higher stability than catalysts calcined at other temperatures. 95.4% of CH₄ conversion and 84.6% of CO₂ conversion were achieved at 850 °C under atmospheric pressure and with feed composition of $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)/n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{O}_2) = 1/0.48/0.54/0.1$ and space velocity of 10 080 h⁻¹. High temperature and low pressure are favorable to TRM reaction. Feed compositions affect only on CO₂ conversion and $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ ratio of syngas, whereas not on CH₄ conversion.

Key words: Methane; Tri-reforming; Syngas; Ni/Al₂O₃ catalyst