

响应曲面法优化昭通褐煤制备农业腐植酸钾

訾昌毓¹, 李艳红^{1,2*}, 张远琴¹, 梁光兵¹, 赵文波¹, 常丽萍²

(1. 昆明理工大学化学工程学院, 云南 昆明 650500;

2. 太原理工大学, 煤科学与技术省部共建国家重点实验室培育基地, 山西 太原 030024)

摘要: 腐植酸钾是以泥炭、褐煤或风化煤等为原料与氢氧化钾反应而生成的一种新型钾肥, 在改良和修复土壤、刺激作物根系发育、提高作物产量以及改善作物品质等方面具有重要作用。利用昭通褐煤制备了腐植酸钾, 以腐植酸钾产率为目标, 考察了 KOH 浓度、反应时间、反应温度对腐植酸钾产率的影响。利用响应曲面法中的 Box-behnken Design 方法优化了昭通褐煤制备腐植酸钾的工艺, 得到较优的数学函数模型, 并使用此函数模型推断了昭通褐煤制备腐植酸钾的最优工艺条件: KOH 浓度为 0.485 mol/L、反应时间为 2.10 h、反应温度为 100℃, 此时腐植酸钾产率为 56.60%。在优化条件下再次进行实验, 得到的腐植酸钾产率为 56.58%, 与函数模型预测值相吻合。

关键词: 昭通褐煤; 腐植酸钾; 响应曲面法; 数学函数模型; 最优工艺条件

中图分类号: TQ536.9

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)04-0099-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.04.022

Simulation-optimization for preparation of agricultural potassium humate from Zhaotong lignite by using response surface methodology

ZI Chang-yu¹, LI Yan-hong^{1,2*}, ZHANG Yuan-qin¹, LIANG Guang-bing¹,
ZHAO Wen-bo¹, CHANG Li-ping²

(1. Faculty of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China;

2. State Key Laboratory Breeding Base of Coal Science and Technology Co-founded by Shanxi Province and Ministry of Science and Technology, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: Potassium humate is a new type of potash fertilizer produced through potassium hydroxide reacting with peat, lignite or weathered coal. It plays an important role in improving and repairing soil, stimulating crop root to grow, increasing crop yield, and improving crop quality. In this study, Zhaotong lignite is used to produce potassium humate. Taking the yield of potassium humate as the evaluation target, the effects of KOH concentration, reaction time and reaction temperature on the yield of potassium humate are investigated. Box-behnken Design in Response Surface Methodology is utilized to optimize the preparation conditions of potassium humate from Zhaotong lignite, and a good mathematical function model is obtained. The optimal process conditions for the preparation of potassium humate from Zhaotong lignite are inferred by using this model. It is concluded that the yield of potassium humate is simulated to reach 56.60% under the optimized operation parameters that KOH concentration is 0.485 mol·L⁻¹, the reaction lasts for 2.10 h, and the reaction temperature maintains at 100℃. The experiment is again carried out under the optimized parameters, in which potassium humate yield reaches 56.58%, showing a good agreement with the simulation value.

Key words: Zhaotong lignite; potassium humate; response surface methodology; mathematical function model; optimal process conditions

腐植酸钾(K-HA)是一种带侧链的芳香环、稠环、脂肪环和杂环的高分子化合物,以泥炭、褐煤或风化煤等为原料与氢氧化钾反应而生成的一种新型钾肥^[1-2]。其含有大量的活性基团(酸性基、甲氧基、羰基基团)以及氧、氮、硫等原子,可以发生多种化学反应(如离子交换、吸附、胶溶、络合、螯合等)^[3]。作为新型钾肥在改良和修复土壤、刺激作物根系发育、提高作物产量以及改善作物品质等方

面具有重要作用。Taha等^[4]研究发现添加K-HA显著增加了作物的耐盐性,土壤施用K-HA促进了豆科植物的生长,增大了豆类植物的产量。Hemida等^[5]研究发现使用K-HA改善了盐碱土壤的理化性质,并提高了农作物的生长及生产能力。与单一施用相比,两者结合施用效果更佳。腐植酸钾结构中的有机官能团可以吸收钾离子,有效防止钾离子在沙土及淋溶性土壤中随水流失,同时也可以防止

收稿日期:2019-05-27;修回日期:2020-02-09

基金项目:国家自然科学基金(21766013);昆明理工大学分析测试基金(2018M20172108018)

作者简介:訾昌毓(1995-),女,硕士研究生,研究方向为煤化工,18725091691@163.com;李艳红(1979-),男,博士,副教授,研究方向为煤化工,通讯联系人,liyh_2004@163.com。

土壤中黏土粒子对钾离子的固定,有效促进植物对钾离子的吸收,其肥料利用率较高^[6]。同时腐植酸钾具有修复土壤酸化与板结的作用,能有效避免传统肥料(如硫酸钾、尿素、磷酸二铵等)长期使用造成的土壤酸化板结及污染,有利于农田的持续开发与利用。Imbufe 等^[7]使用煤源腐植酸钾处理土壤,发现煤源腐植酸钾的低施用率显著改善了酸性土壤的聚集稳定性,而对于苏打土壤的显著改善则需要更高的施用率。腐植酸钾具有良好保水性与保肥能力,是一种良好的控释肥,能明显提高作物产量和质量,是具备环保功能的农业清洁生产和可持续发展的绿色肥料^[8-9]。腐植酸钾可与其他物质配合用于改良和修复土壤,Minnikova 等^[10]使用尿素和腐植酸钾处理油污黑钙土,处理效果显著。刘苗等^[11]使用腐植酸钾处理铅污染土壤,有效降低了铅污染土壤中铅的健康风险和生态风险,可用于铅污染土壤的修复。

泥炭、褐煤或风化煤等原料的腐植酸结构中的羟基、酚羟基等酸性官能团与氢氧化钾反应生成腐植酸盐类化学反应式为^[12]:



腐植酸钾可以使用以下两种工艺制备:干法工艺与湿法工艺。干法工艺制备腐植酸钾对原料中腐植酸含量要求较高,原料中腐植酸含量需达到 60% 才能使用干法工艺生产腐植酸钾。干法工艺生产腐植酸钾步骤:原料经球磨后与氢氧化钾反应,经粉碎与抽提后,无需经过固液分离和浓缩,直接进行干燥与粉碎,即为成品腐植酸钾^[1]。湿法工艺生产腐植酸钾步骤:直接碱液抽提或酸洗、再抽提的制备工艺。酸洗可除去煤中与腐植酸结合的钙、镁离子,使腐植酸游离出来与氢氧化钾反应生成腐植酸钾,提高腐植酸钾的产率^[13]。

响应曲面法(Response surface methodology, RSM)是一种较优的简化及优化过程的统计学实验设计方法^[14-15]。此方法可建立连续变量曲面模型(数学函数模型),所需实验组数相对较少,且数学函数模型建立可直接采用软件计算,并对函数方差、残差、响应面等进行分析。对影响响应值的各因素水平及交互作用进行优化与评价,确定多因素系统的较优工艺条件,再次实验验证函数模型,多次考察函数模型与实验值的可行性与可信度,具有节省成本的优势^[16-18]。

实验使用昭通褐煤制备腐植酸钾,在单因素实验结果上,通过响应曲面法中的 Box - behnken

Design(BBD)模块来确定制备腐植酸钾的最佳生产工艺。采取湿法工艺制备腐植酸钾,以产物中可溶性腐植酸钾含量为考察目标,采用 BBD 模块设计实验,探讨最优方案。以制备腐植酸钾中可溶性腐植酸钾含量的为考察目标,对 KOH 浓度、反应温度及反应时间三个因素进行三水平考察并进行相互关联,建立数学模型并进行验证,从而找出制备腐植酸钾最优的工艺参数。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

昭通沙坝褐煤。煤样先于空气中干燥至恒重,然后用鄂式破碎机破碎,再进入制样粉碎机制样,最后过筛(80 目)密封保存。实验之前须对煤样进行缩分,以保证实验的均一性。褐煤中的水分(M_{ad})、灰分(A_{d})和挥发分(V_{daf})分别为 19.35%、11.20% 和 56.93%。氢氧化钾与盐酸均为分析纯。

5E-MF6100K 型马弗炉,开元仪器有限责任公司生产;PHS-3C 酸度计,上海第二分析仪器厂生产;CP124C 电子天平,先行者生产;H1850 离心机,湖南湘仪实验室器开发有限公司生产;DHG-9140A 电热鼓风干燥箱,巩义市予华仪器有限责任公司生产。

1.2 实验方法

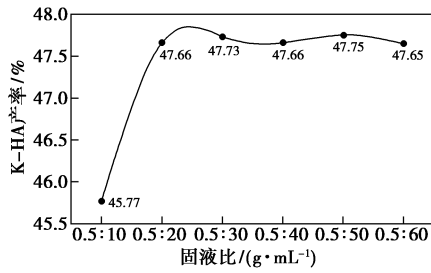
褐煤的工业分析采用《GB/T212—2008 工业分析》标准中所述的方法进行测定;腐植酸钾肥中的可溶物腐植酸含量的测定采用《GB/T 33804—2017 农用腐植酸钾》标准中所述的方法进行分析,实验中以可溶物腐植酸含量代表 K-HA 的产率。

采用响应曲面法设计之前需要进行单因素实验,采用单因素考察方法考察固液比、KOH 浓度、反应时间与反应温度对产物中腐植酸钾产率的影响;再根据 RSM 中的 BBD 模板,优化昭通褐煤制备腐植酸钾的工艺条件,并用 Design Expert 10.0.4 软件对实验结果进行优化及分析,考察 KOH 浓度(A)、反应时间(B)、反应温度(C)之间的交互作用对 K-HA 产率的影响。

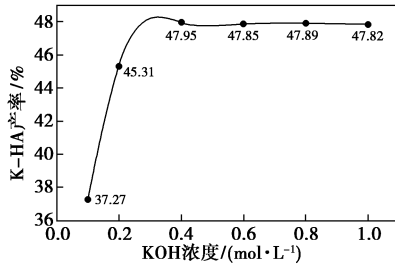
2 结果与讨论

2.1 方案优化

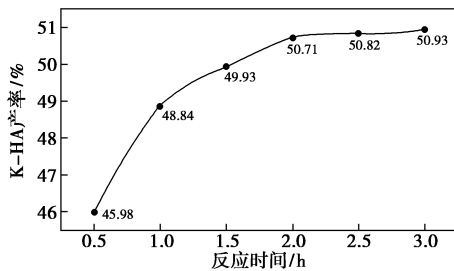
利用单因素考察固液比、KOH 浓度、反应时间及反应温度对 K-HA 产率的影响,结果如图 1 所示。



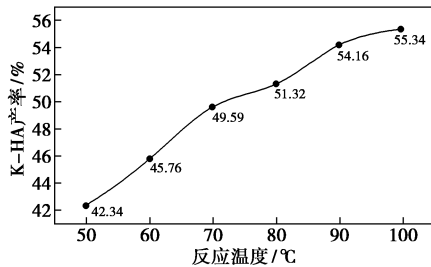
(a) 固液比对 K-HA 的影响



(b) KOH 浓度对 K-HA 的影响



(c) 反应时间对 K-HA 的影响



(d) 反应温度对 K-HA 的影响

图 1 单因素对腐植酸钾产率的影响

由图 1(a) 中可以看出, K-HA 的产率介于 45%~48% 之间, 但固液比在 0.5:20~0.5:60 时, K-HA 产率无明显变化, 此后实验中固液比均采用 0.5:30。由图 1(b) 中可以看出, 随着 KOH 浓度增加, K-HA 产率先增大后趋于稳定, 当 KOH 浓度为 0.4 mol/L 左右时, K-HA 的产率不再增加。由图 1(c) 可以看出, 随着反应时间增加, K-HA 的产率先增大后趋于平稳, 当反应时间增大至 2.0 h 后, K-HA 的产率趋于稳定。由图 1(d) 可以看出, 随着反应温度的增大, K-HA 产率增大, 当反应温度超过 90°C 时, K-HA 的产率增加平稳。因此, 后续的 RSM 的 BBD 模板中, 实验因素的零水平为: KOH 浓度为

0.4 mol/L、反应时间为 2.0 h、反应温度为 90°C。

利用 Design Expert 10.0.4 软件, 采用 BBD 模块设计实验方案, 对三因素 (KOH 浓度、反应时间、反应温度) 及其水平进行响应曲面设计, 优化褐煤制备腐植酸钾的工艺条件。以 K-HA 产率为响应值 Y , KOH 浓度 (A)、反应时间 (B)、反应温度 (C) 为自变量。实验的因素水平及编码如表 1 所示。使用 BBD 模板设计并结合表 1 的编码得到的实验结果如表 2 所示。

表 1 实验因素水平及编码

因素	水平			步长
	-1	0	1	
KOH 浓度 (A)/(mol·L ⁻¹)	0.2	0.4	0.6	0.2
反应时间 (B)/h	1.5	2	2.5	0.5
反应温度 (C)/°C	80	90	100	10

表 2 BBD 实验方案及结果

实验编号	因素			K-HA 产率 (实验值)/%	K-HA 产率 (模型预测值)/%
	A /(mol·L ⁻¹)	B /h	C /°C		
1	0.4	2.0	90	54.91	54.86
2	0.6	2.5	90	55.16	55.09
3	0.6	1.5	90	53.87	54.04
4	0.4	2.5	80	51.86	51.98
5	0.2	2.5	90	53.79	53.62
6	0.4	2.0	90	54.76	54.86
7	0.2	2.0	80	50.34	50.39
8	0.4	2.0	90	54.83	54.86
9	0.4	1.5	100	55.76	55.65
10	0.4	2.0	90	54.86	54.86
11	0.4	2.5	100	56.36	56.48
12	0.2	2.0	100	55.13	55.17
13	0.6	2.0	80	51.96	51.92
14	0.2	1.5	90	53.03	53.10
15	0.4	2.0	90	54.96	54.86
16	0.4	1.5	80	51.36	51.24
17	0.6	2.0	100	56.10	56.05

2.2 函数模型及方差分析

利用 Design Expert 10 软件对数据进行响应曲面分析, 建立的多元二次回归方程如下:

$$Y = -40.30025 + 21.1825A + 3.38350B + 1.6916C + 1.325AB - 0.081250AC + 5.0 \times 10^{-3}BC - 16A^2 - 0.894B^2 - 8.035 \times 10^{-3}C^2 \quad (1)$$

式中: Y 为 K-HA 的产率, %; A 、 B 、 C 分别为实际的 KOH 浓度、反应时间、反应温度。

对数学函数模型即式 (1) 进行方差分析, 其结果如表 3 所示。

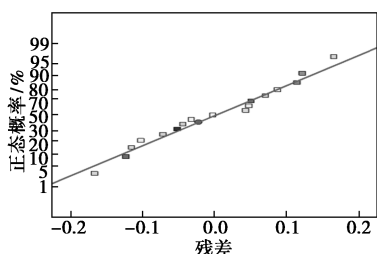
表 3 响应曲面模型方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方和	F 值	P 值
函数模型	49.33	9	5.48	251.67	<0.0001
KOH 浓度(A)	2.88	1	2.88	132.24	<0.0001
反应时间(B)	1.24	1	1.24	56.95	0.0001
反应温度(C)	39.74	1	39.74	1824.61	<0.0001
AB	0.070	1	0.070	3.22	0.1156
AC	0.11	1	0.11	4.85	0.0635
BC	2.5×10^{-3}	1	2.5×10^{-3}	0.11	0.7447
A ²	1.92	1	1.92	88.35	<0.0001
B ²	0.21	1	0.21	9.66	0.0171
C ²	2.72	1	2.72	124.81	<0.0001
残差 R	0.15	7	0.022	—	—
R ²	—	—	0.9969	—	—

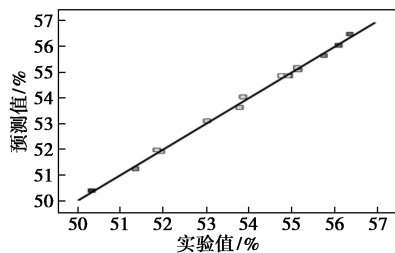
由表 3 可以看出,该数学函数模型的 F 值为 251.67, P 值 < 0.0001, 说明该函数模型非常显著, 即拟合较好, 函数模型较优。其中, 由因素 A、B、C 的 P 值可知, 因素 A、B、C 均是显著模型项, A 和 C 较 B 对响应值 K-HA 产率的影响更为显著。

2.3 函数模型可信度分析

数学函数模型的残差正态概率图如图 2 所示。K-HA 产率的可信度分析图如图 3 所示。



(a) 残差的概率分布图



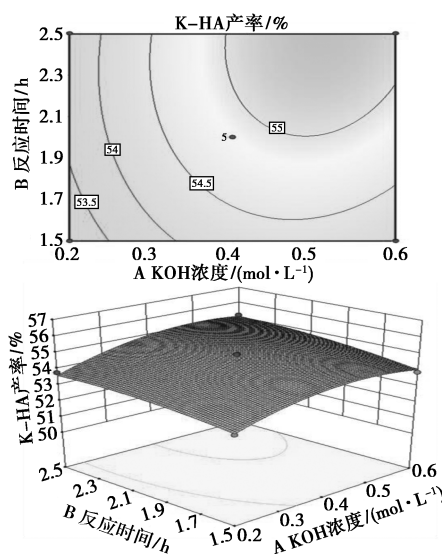
(b) 预测值与实际值对比曲线

图 2 残差的概率分布图和模型预测值与实际值对比曲线

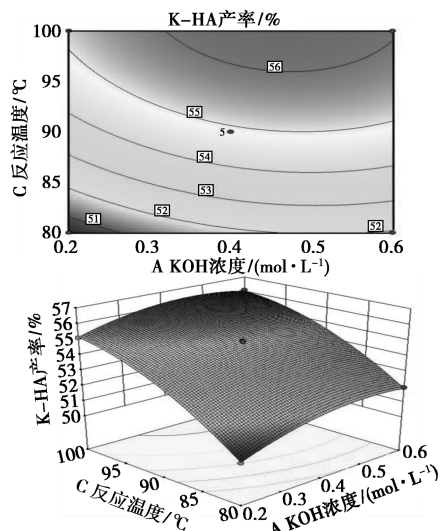
由图 2(a) 中可以看出, 残差分布在直线两侧, 说明函数模型较优; 由图 2(b) 中可以看出, 模型实验值与预期值较为吻合, 实验真实值靠近斜线且分布在斜线周围, 说明函数模型与实验值拟合的较好。

2.4 因素的交互作用

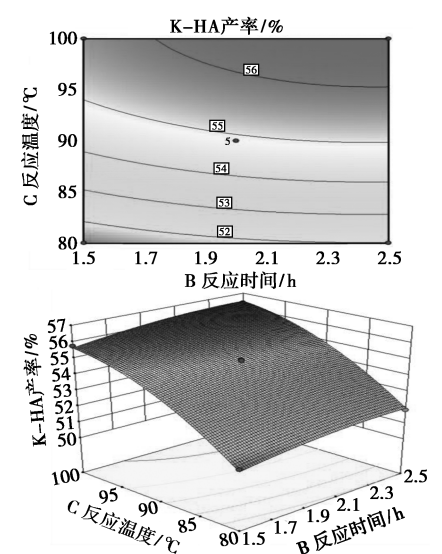
由 Design Expert 10.0.4 软件得到的各因素的交互作用的等高线图与三维立体图如图 3 所示。



(a) AB 的交互作用对 K-HA 产率的影响



(b) AC 的交互作用对 K-HA 产率的影响



(c) BC 的交互作用对 K-HA 产率的影响

图 3 各因素交互作用对 K-HA 产率影响的等高线图及三维立体图

由图3可以看出, AB 存在一定的交互作用, 但交互作用不显著, AC 存在一定的交互作用, 且交互作用在实验中最为显著, 而 BC 的交互作用较低。此结论也在表3中得到证明。由图3(a)中可以看出, 当 KOH 浓度(A) 保持不变时, 随反应时间(B) 的增大, $K-HA$ 产率持续增长, 趋势先快后慢; 由图3(b)中可以看出, 当 KOH 浓度(A) 保持不变时, 随着反应温度(C) 的升高, $K-HA$ 产率持续增长, 且增加趋势较快, 之后增加趋势趋于平缓; 由图3(c)中可以看出, 当反应时间(B) 保持不变时, 随着反应温度(C) 的增大, $K-HA$ 产率逐渐增加, 且增加趋势先快后慢, 最后趋于平缓。

2.5 最优工艺条件的确定及模型验证

利用 Design Expert 10.4.4 软件的 Optimization 功能, 以 100% 作为腐植酸钾产率目标值, 优化 ZT 制备 $K-HA$ 的工艺条件。根据数学模型函数得出 ZT 制备 $K-HA$ 的最优工艺条件为: KOH 浓度为 0.485 mol/L、反应时间为 2.10 h、反应温度为 100℃, 此时, 模型预测 $K-HA$ 产率为 56.60%。再次进行验证实验, 结果如表4所示。由表4中可以看出, 最优工艺条件下 $K-HA$ 的产率(取平均值)为 56.58%, 验证了此数学函数模型较优。

表4 优化条件后的实验结果

KOH 浓度/ (mol·L ⁻¹)	反应时间/ h	反应温度/ ℃	产率/%	
			预测值	实验值
0.485	2.1	100	56.60	56.64
0.485	2.1	100	56.60	56.52
0.485	2.1	100	56.60	56.58

3 结论

利用 Design Expert 10 软件建立 BBD 响应曲面函数模型, 并对昭通褐煤制备腐植酸钾进行工艺条件优化:

(1) 通过 BBD 实验设计建立了函数模型, 由函数模型的方差分析与模型的可信度分析可知, 该模型对褐煤制备腐植酸钾的提取条件进行分析、预测及优化是可行的, 减少了工艺操作的复杂性, 为腐植酸钾生产工艺条件优化提供数据支持。

(2) 建立了 $K-HA$ 产率对 KOH 浓度(A)、反应温度(B)、反应时间(C) 的多元二次回归方程函数, 模型分析结果表明: A 、 B 、 C 均是 $K-HA$ 产率的主要影响因素, 其中, A 和 C 对 $K-HA$ 产率的影响较 B 更大; AB 、 AC 、 BC 的交互作用也对 $K-HA$ 产率有较

大影响, 其中, AC 与 AB 的交互作用对 $K-HA$ 产率影响较大。

(3) 昭通褐煤制备腐植酸钾的最优工艺条件为: KOH 浓度为 0.485 mol/L、反应时间为 2.10 h、反应温度为 100℃, 在此优化条件进行实验, 得到 $K-HA$ 产率为 56.58%, 该结果与函数模型预测值相差 0.02%, 验证了该函数模型较优。

参考文献

- [1] 周爽, 倪志强, 张卫红, 等. 腐植酸钾生产工艺及其在农业中的应用[J]. 腐植酸, 2016, (6): 9-15.
- [2] 李艳红. 云南昭通和弥勒褐煤腐植酸的提取及物理化学特性的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [3] 刘梅堂, 王天雷, 程瑶, 等. 中国泥炭褐煤资源及发展腐植酸钾产业潜力[J]. 地学前缘, 2014, 21(5): 255-266.
- [4] Taha S S, Osman A S. Influence of potassium humate on biochemical and agronomic attributes of bean plants grown on saline soil[J]. The Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 2018, 93(5): 545-554.
- [5] Hemida K A, Eloufey A Z A, Seif El-Yazal M A, et al. Integrated effect of potassium humate and α -tocopherol applications on soil characteristics and performance of Phaseolus vulgaris plants grown on a saline soil[J]. Archives of Agronomy and Soil Science, 2017, 63(11): 1556-1571.
- [6] Ghanifathi T, Shahryari R, Mollasadeh V. Effect of potassium humate on early growth of Gobustan wheat variety[J]. African Journal of Biotechnology, 2012, 11(5): 1123-1126.
- [7] Imbufe A U, Patti A F, David B, et al. Effects of potassium humate on aggregate stability of two soils from Victoria[J]. Australia Geoderma, 2005, 125: 321-330.
- [8] Dileep K, Singh A P. Efficacy of potassium humate and chemical fertilizers on yield and nutrient availability patterns in soil at different growth stages of rice[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2017, 48(3): 245-261.
- [9] Shahryari R, Gadimov A, Gurbanov E, et al. Applications of potassium humate to wheat for organic agriculture in Iran[J]. Asian Journal of Food and Agro-Industry, 2009, (2): 164-168.
- [10] Minnikova T V, Denisova T V, Kolesnikov S I, et al. Assessment of agroecological indicators of oil-contaminated chernozem in Rostov Oblast after remediation with urea and potassium humate[J]. Russian Agricultural Sciences, 2018, 44(2): 177-180.
- [11] 刘苗, 朱宇恩, 李海龙, 等. 腐植酸钾对土壤铅化学状态、生物可给性及健康风险的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2016, 33(1): 17-22.
- [12] 刘春蕴, 尹玉英. 用碳酸钠或天然碱溶液提取腐植酸[J]. 化学通报, 1976, (5): 13-15.
- [13] 石辉文. 腐植酸钾的制备研究[J]. 甘肃化工, 1997, (4): 18-20.
- [14] 王万中. 试验的设计与分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004: 274-330.

(下转第 109 页)

不利于提高催化剂的活性。这是因为 Ni 质量分数过低会导致催化剂的活性位点少;过高则会致使 Ni 活性组分团聚和积碳。10% Ni/EXVTM-SiO₂ 表现出相对较高的催化活性,这主要是因为 10% Ni/EXVTM-SiO₂ 催化剂具有高比表面积、Ni 颗粒粒径小且分布均匀。

(3) 随着催化反应的进行,质量分数不同的 Ni/EXVTM-SiO₂ 催化剂的催化活性均存在下降的趋势。其主要原因是催化剂积碳覆盖了部分 Ni 的活性位点以及堵塞气体的反应通道所致。

参考文献

- [1] Akbari E, Alavi S M, Rezaei M, *et al.* Synthesis gas production over highly active and stable nanostructured Ni-MgO-Al₂O₃ catalysts in dry reforming of methane: Effects of Ni contents [J]. *Fuel*, 2017, 194: 171-179.
- [2] Usman M, Daud W M A Wan, Abbas H F, *et al.* Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2015, 45: 710-744.
- [3] Cui W G, Zhang G Y, Hu T L, *et al.* Metal-organic framework-based heterogeneous catalysts for the conversion of C1 chemistry: CO, CO₂ and CH₄ [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, 387: 79-120.
- [4] Chen J H, Arandiyani H, Gao X, *et al.* Recent advances in catalysts for methane combustion [J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19 (3): 140-171.
- [5] Kang X, Guo X, You H, *et al.* The economic and social benefit of C1 utilization in china [J]. *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, 2015, 10(2): 111-119.
- [6] Al-Fatesh A, Singh S K, Kanade G S, *et al.* Rh promoted and ZrO₂/Al₂O₃ supported Ni/Co based catalysts: High activity for CO₂ reforming, steam-CO₂ reforming and oxy-CO₂ reforming of CH₄ [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (27): 12069-12080.
- [7] Park J H, Yeo S, HeO I, *et al.* Promotional effect of Al addition on the Co/ZrO₂ catalyst for dry reforming of CH₄ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2018, 562: 120-131.
- [8] Chotirach M, Tungasmita S, Nuntasri Tungasmita D, *et al.* Titanium nitride promoted Ni-based SBA-15 catalyst for dry reforming of methane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43 (46): 21322-21332.
- [9] Xie Z H, Yan B H, Kattel S, *et al.* Dry reforming of methane over CeO₂-supported Pt-Co catalysts with enhanced activity [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 236: 280-293.
- [10] Senseni A Z, Rezaei M, Meshkani F, *et al.* Glycerol steam reforming over noble metal nanocatalysts [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 123: 360-366.
- [11] Yue L, Li J M, Chen C, *et al.* Thermal-stable Pd@mesoporous silica core-shell nanocatalysts for dry reforming of methane with good coke-resistant performance [J]. *Fuel*, 2018, 218: 335-341.
- [12] Kim S M, Abdala P M, Margossian T, *et al.* Cooperativity and dynamics increase the performance of NiFe dry reforming catalysts [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139 (5): 1937-1949.
- [13] Song K, Lu M, Xu S, *et al.* Effect of alloy composition on catalytic performance and coke-resistance property of Ni-Cu/Mg(Al)O catalysts for dry reforming of methane [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 239: 324-333.
- [14] Das Subhasis, Sengupta Manideepa, Bag Arijit, *et al.* Facile synthesis of highly disperse Ni-Co nanoparticles over mesoporous silica for enhanced methane dry reforming [J]. *Nanoscale*, 2018, 10 (14): 6409-6425.
- [15] Al-Doghachi F A J, Rashid U, Zainal Z, *et al.* Influence of Ce₂O₃ and CeO₂ promoters on Pd/MgO catalysts in the dry-reforming of methane [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(99): 81739-81752.
- [16] Park J H, Yeo S, Chang T S, *et al.* Effect of supports on the performance of Co-based catalysts in methane dry reforming [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2018, 26: 465-475.
- [17] Ma Q, Sun J, Gao X, *et al.* Ordered mesoporous alumina-supported bimetallic Pd-Ni catalysts for methane dry reforming reaction [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2016, 6(17): 6542-6550.
- [18] Zhang R, XIA G, Li M, *et al.* Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2015, 43(11): 1359-1365.
- [19] Gao X Q, Lu W D, Hu S Z, *et al.* Rod-shaped porous alumina-supported Cr₂O₃ catalyst with low acidity for propane dehydrogenation [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(2): 184-191.
- [20] Mousavi S M, Meshkani F, Rezaei M, *et al.* Preparation of nanocrystalline Zr, La and Mg-promoted 10% Ni/Ce_{0.95}Mn_{0.05}O₂ catalysts for syngas production via dry reforming reaction [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(13): 6532-6538.
- [21] Cao Y, Maitarad P, Gao M, *et al.* Defect-induced efficient dry reforming of methane over two-dimensional Ni/h-boron nitride nanosheet catalysts [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2018, 238: 51-60. ■
- [15] Bezerra M A, Santelli R E, Oliveira E P, *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry [J]. *Talanta*, 2008, 76(5): 965-977.
- [16] 宋迪慧, 安路阳, 张立涛, 等. 响应曲面法优化电化学耦合体系预处理焦化废水 [J]. *化工学报*, 2018, 69(9): 4001-4011.
- [17] 于蒙蒙, 王海媛, 张坚, 等. 响应曲面法优化中空介孔羟基磷灰石负载姜黄素的处方工艺 [J]. *现代化工*, 2018, 38(7): 167-171.
- [18] Trinh T K, Kang L S. Response surface methodological approach to optimize the coagulation-flocculation process in drinking water treatment [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89 (7): 1126-1135.
- [19] Karacan F, Togrul T, Karacan S A. Modeling optimization of photocatalytic liquefaction of turkish lignites using response surface methodology [J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2014, 39: 487-492.
- [20] Watson M A, Tubic A, Agbaba J, *et al.* Response surface methodology investigation into the interactions between arsenic and humic acid in water during the coagulation process [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2016, 312: 150-158. ■