分层状多孔 SiO_2 负载 Ni 基催化剂用于甲烷二氧化碳重整反应的研究

孟昭俊,王自军*
(石河子大学化学化工学院,新疆兵团化工绿色过程重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地,新疆 石河子 832003)

摘要:以"膨胀-酸化"改性处理蛭石(VTM)制备的二维层状多孔纳米片(EXVTM-SiO_2)为载体,采用浸渍法制备负载量不同的 Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂用于甲烷重整反应。通过 BET、XRD、XRF、SEM、H_2-TPR、TEM、TG 等对催化剂进行表征,在常压750℃条件下进行300 min稳定性实验。结果表明,10% Ni/EXVTM-SiO_2 表现出较好的催化活性及稳定性,其 CO_2、CH_4 的初始转化率分别为92%、55%。这主要是由于10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂具有大的比表面积、较好的金属分散性,从而使催化剂具有一定的抗积碳和抗烧结性。

关键词:膨胀-酸化;甲烷重整;蛭石;层状多孔 SiO_2;镍基催化剂
中图分类号:TQ426.8;O643 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2020)04-0104-06
DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.04.023

Hierarchical layered porous SiO_2 supported Ni-based catalyst for methane reforming reaction

*MENG Zhao-jun, WANG Zi-jun**
(Key Laboratory for Green Process of Chemical Engineering of Xinjiang Bingtuan, Shihezi University School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China)

Abstract: Vermiculite (VTM) is modified by "expansion-acidification" to prepare two-dimensional layered porous nanosheets (EXVTM-SiO_2), which are used as support to prepare Ni/EXVTM-SiO_2 catalysts with different loading amounts for methane reforming reaction by means of impregnation method. The catalysts are characterized by BET, XRD, XRF, SEM, H_2-TPR, TEM and TG techniques, and the stability experiment for the catalysts has been carried out under atmospheric pressure at 750℃ for 300 min. Experimental results show that 10%Ni/VTM-SiO_2 exhibits a better catalytic activity and stability, over which the initial conversion rates of CO_2 and CH_4 are 92% and 55%, respectively. The main reason is that 10%Ni/EXVTM-SiO_2 catalyst has a larger specific surface area and better metal dispersion, so that it has a certain degree of carbon deposition and sintering resistance.

Key words: expansion-acidification; CH_4 reforming; vermiculite; layered porous SiO_2; nickel-based catalysts

随着化石能源消耗的逐渐增大,煤、石油、天然气等化石燃料不完全燃烧导致排放大量的温室气体(CH_4、CO_2)[1-2]。因此,开发具有较高经济价值的 CH_4、CO_2 利用技术,对于推动 C1 资源的转化利用,实现可持续发展的绿色化学具有深刻意义[3-5]。CH_4-CO_2 重整在能源减排和环境保护等全球性问题中发挥了积极地促进作用[6-7]。其一,能将温室气体转化为用于费托合成的化学品 H_2 和 CO[8-9];其次,CH_4-CO_2 重整提供了丰富的氢源,氢气作为一种清洁可持续能源在解决能源危机的问题上起到了重要的作用。

CH_4-CO_2 重整反应是强吸热反应,在高温下催化剂活性组分容易发生烧结和产生积碳,从而使催化剂稳定性下降。其中 Pd、Rh、Ru、Pt 等贵金属催化剂对 CH_4-CO_2 重整反应均有较高的催化活性和抗积碳能力,但其价格昂贵和稀缺性很大程度上限制了其在工业上广泛应用[10-11]。因而,国内外研究人员主要集中在非贵金属(Ni、Co、Cu、Fe)催化剂特别是对负载型 Ni 基催化剂的研究相对较多[12-14]。这主要是由于 Ni 基催化剂高活性、价格低廉、应用广泛,更适用工业化生产。

目前,为了提高催化剂在 CH_4-CO_2 重整反应中

收稿日期:2019-06-27;**修回日期**:2020-02-05
基金项目:国家自然科学基金(21766029,21566031)
作者简介:孟昭俊(1992-),男,硕士研究生,研究方向为工业催化,mengzhaojun_stu@163.com;王自军(1971-),男,博士,副教授,研究方向为环境友好催化技术和催化反应技术,通讯联系人,wzj_tea@shzu.edu.cn。

的活性和稳定性,研究主要集中在对载体的选用及改性、掺杂过渡金属以及添加碱性助剂等方面[15-17]。研究发现,载体对催化剂的催化活性、稳定性有很大影响,选择合适的载体是提高催化剂催化性能的有效方法[18]。蛭石作为一种天然层状结构的镁铝硅酸盐矿物,其存在可膨胀的层间结构,具有良好的膨胀性、吸附性以及阳离子交换性。然而,较低的比表面积(0.5 m^2/g)、较弱的载体与活性组分间的相互作用限制了其作为 CH_4-CO_2 重整反应催化剂载体的应用。因此,通过膨胀-酸化改性处理制备的层状多孔 SiO_2 由于其化学性质稳定、高比表面积(601.7 m^2/g)、吸附能力强、机械强度高,具有作甲烷干法重整催化剂载体的潜在优势。

笔者以膨胀-酸化改性蛭石制备的二维层状多孔 SiO_2 为载体,用浸渍法制备了具有良好催化活性的 Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂,研究了 Ni 负载量对于 CH_4-CO_2 重整反应的影响,探讨了催化剂结构和性能之间的构效关系,并在一定条件下考察了影响 CH_4-CO_2 重整催化剂稳定性的关键因素—抗积碳和抗烧结性能。

1　实验内容

1.1　催化剂制备

载体(EXVTM-SiO_2)制备:将原蛭石(取自新疆尉犁县)放入微波炉中加热 10 min 得到膨胀蛭石(EXVTM),将膨胀蛭石粉碎至 40~60 目。称取一定量 40~60 目的膨胀蛭石(EXVTM),以固液比 1∶20 加入一定浓度的盐酸溶液,将其放在水浴锅中 80℃下加热搅拌 2 h,离心分离,将其洗涤至中性,抽滤干燥,得到膨胀-酸化改性后的蛭石载体,即为 EXVTM-SiO_2。

Ni/EXVTM-SiO_2 的制备:称取计量的 $Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$(购于 aladdin),溶解到适量的去离子水中,浸渍计量的 EXVTM-SiO_2 过夜,之后于烘箱中 120℃加热干燥 12 h,最后于 750℃煅烧 4 h,即得 NiO/EXVTM-SiO_2。新鲜催化剂 NiO/EXVTM-SiO_2 经还原后分别记作 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2,$x\%$表示 Ni 在还原催化剂中的质量分数。

1.2　催化剂的表征

催化剂比表面积及介孔结构采用美国麦克仪器公司生产的 Micromeritics Instrument ASAP 2460 型全自动快速比表面与孔隙度分析仪(BET)进行测试。

材料的化学元素成分分析采用岛津 XRF-1800 型波长色散荧光光谱仪。

载体结构以及催化剂形貌采用德国蔡司公司生产的 ZEISS SUPRA55 VP 型扫描电子显微镜(SEM)进行表征。

催化剂的晶相结构采用德国布鲁克生产的 D8-Advance 型 X 射线衍射仪(XRD)进行表征。

采用美国康塔仪器公司生产的全自动化学吸附分析仪(H_2-TPR)进行催化剂程序升温还原温度测试,确定催化剂的还原温度。

样品形态及尺寸分布采用美国 FEI 公司生产的 Tecnai G2 20 型透射电子显微镜(TEM)进行表征。

采用美国 TA 仪器公司生产的 Simultaneous DSC/TGA(SDT)Q600 型同步热分析仪(TG)进行催化剂的积碳量测定。

1.3　催化剂的活性评价

催化剂的稳定性测试在固定床反应器中进行,采用内径为 10 mm、长为 460 mm 的不锈钢反应管,选取 40~60 目的催化剂装填在反应管中部,装填量为 0.12 g。通入 N_2 将温度升高至 700℃,之后以流量 50 mL/min、体积分数为 10% H_2-Ar 混合气原位还原 2 h,还原后在 N_2 气氛下将温度升至 750℃,通入反应气体甲烷、二氧化碳反应 30 min,待催化剂床层稳定后通入气相色谱仪(福立 9790)进行测试。实验条件为:常压、750℃、$V(CH_4):V(CO_2):V(N_2)=13:13:10$、空速为 18 000 mL/(g·h)。

2　结果与讨论

2.1　XRF 分析

原蛭石(VTM)、膨胀蛭石以及膨胀-酸化改性蛭石化学成分如表 1 所示。

表 1　原蛭石、膨胀蛭石以及膨胀-酸化改性蛭石化学成分

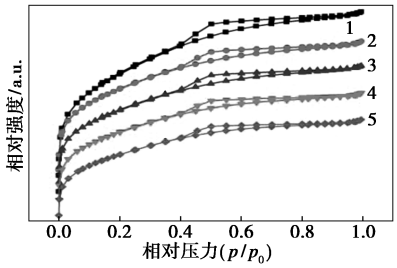
样品	化学组成(w/%)							
	SiO_2	MgO	Al_2O_3	K_2O	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	Na_2O
VTM	41.0	23.8	13.5	7.53	8.03	1.85	1.21	1.32
EXVTM	40.7	23.9	13.4	7.20	7.34	1.73	2.62	1.32
EXVTM-SiO_2	96.9	0.953	0.542	0.562	0.382	0.559	0.0148	—

由表 1 可以看出,原蛭石(VTM)主要含有 SiO_2(41.0%)、MgO(23.8%)、Al_2O_3(13.5%)、K_2O(7.53%)、Fe_2O_3(8.03%)、TiO_2(1.85%)、CaO(1.21%)、Na_2O(1.32%)。通过微波法改性后的膨胀蛭石(EXVTM)的化学组成基本保持不变,成分质量分数稍有变化,说明微波改性前后蛭石的化学性质无明显差异。然而,膨胀蛭石(EXVTM)酸化处理

后的蛭石的化学组成和结构发生变化,蛭石结构中绝大部分的金属氧化物被酸溶解,SiO_2 质量分数显著增加,高达 96.9%,形成了以硅氧四面体为骨架结构的层状多孔材料。这在一定程度上有效地改善了材料本身的特性,从而达到提高蛭石比表面积的目的。

2.2 BET 表征

载体和 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线如图 1 所示。



1—EXVTM-SiO_2;2—5% Ni/EXVTM-SiO_2;
3—10% Ni/EXVTM-SiO_2;4—15% Ni/EXVTM-SiO_2;
5—20% Ni/EXVTM-SiO_2

图 1 载体和 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的 N_2 吸附-脱附曲线图

由图 1 可知,载体(EXVTM-SiO_2)以及还原后的 Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂均存在 H_2 滞回环,且是典型的Ⅳ型曲线,表明其存在介孔孔道。然而,随着 Ni 质量分数的增加,H_2 滞回环明显减弱,说明催化剂 Ni/EXVTM-SiO_2 的孔体积减小,但其依然保持介孔结构。介孔结构的存在有助于气体分子的扩散,从而防止催化剂局部温度过高导致活性组分的烧结,同时又能提高抗积碳堵塞能力[19]。

原蛭石、膨胀蛭石及 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的结构性质如表 2 所示。

表 2 原蛭石、膨胀蛭石及 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的结构性质

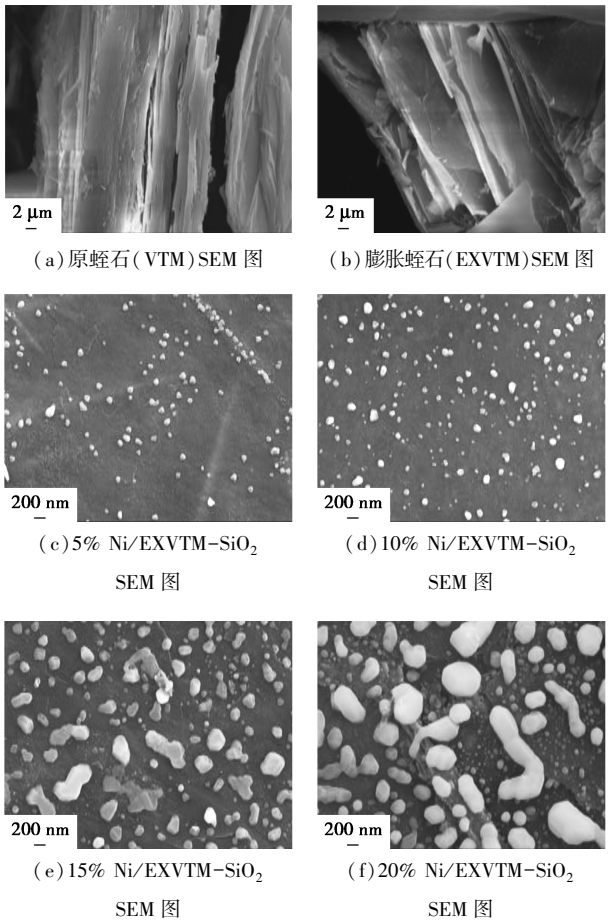
样品	比表面积/($m^2\cdot g^{-1}$)①	孔体积/($cm^3\cdot g^{-1}$)②	孔径/nm②
VTM	0.5	0.003	—
EXVTM	2.2	0.010	—
EXVTM-SiO_2	601.7	0.256	3.01
5% Ni/EXVTM-SiO_2	442.8	0.194	3.02
10% Ni/EXVTM-SiO_2	404.6	0.181	3.02
15% Ni/EXVTM-SiO_2	378.1	0.162	2.99
20% Ni/EXVTM-SiO_2	345.9	0.145	2.95

注:①为 BET 方法获得比表面积;②为 BJH 方法获得孔体积/孔径。

由表 2 可知,原蛭石比表面积为 0.5 m^2/g,经过微波改性后比表面积提高到 2.2 m^2/g,而在酸刻蚀后 EXVTM-SiO_2 的比表面积可达到 601.7 m^2/g。Ni 质量分数增加使得催化剂比表面积降低,随着质量分数增加到 20%,其比表面积降为 345.9 m^2/g,孔体积也由 0.256 cm^3/g 下降至 0.145 cm^3/g。通过 BET 表征发现,膨胀-酸化改性能显著增大蛭石的比表面积。高比表面积的蛭石载体能够较好地分散金属纳米颗粒,防止活性组分 Ni 团聚,同时大比表面积的蛭石载体可以提供丰富的活性位点,能够有效增加反应物与活性位点结合的几率,有助于反应气体的吸附、扩散,从而缩短响应时间。但过多的活性金属 Ni 致使催化剂的部分孔道被覆盖、孔容减小。催化剂的孔径基本维持在 3 nm 范围内,说明除催化剂本身存在一定的孔道结构,Ni 颗粒之间也存在一定的孔隙,使得催化剂的孔径基本保持不变。

2.3 SEM 表征

原蛭石(VTM)、膨胀蛭石(EXVTM)以及 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的扫描电镜图如图 2 所示。



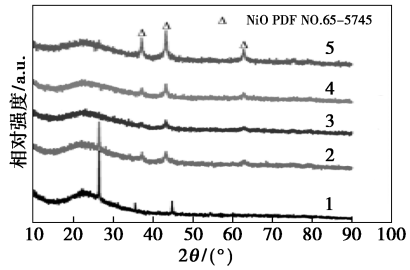
(a)原蛭石(VTM)SEM 图 (b)膨胀蛭石(EXVTM)SEM 图
(c)5% Ni/EXVTM-SiO_2 SEM 图 (d)10% Ni/EXVTM-SiO_2 SEM 图
(e)15% Ni/EXVTM-SiO_2 SEM 图 (f)20% Ni/EXVTM-SiO_2 SEM 图

图 2 VTM、EXVTM 和 $x\%$ Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂 SEM 图

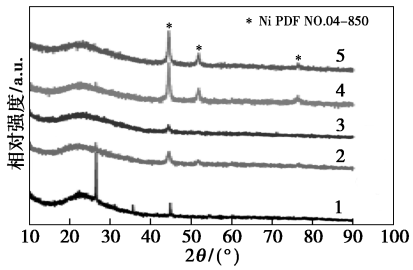
从图 2(a)、图 2(b)中可以看出,相比于 VTM,微波改性后的 EXVTM 呈现片层状结构。从图 2(c)、图 2(d)中可看出,当活性组分 Ni 质量分数分别为 5%和 10%时,活性组分 Ni 的分散度相近,均优于其他质量分数的催化剂。但相比较而言,图 2(c)催化剂中 Ni 负载量低,活性位点相对较少。随着活性组分 Ni 质量分数的进一步增加,Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的大小和形貌发生了明显变化。从图 2(e)、图 2(f)中可以看出,当 Ni 质量分数增加到 15%和 20%时,催化剂出现聚集现象,高负载量条件下活性组分 Ni 颗粒出现“蠕虫状”的形貌。

2.4　XRD 表征

催化剂样品的 XRD 图谱如图 3 所示。



(a)新鲜催化剂



(b)还原后催化剂

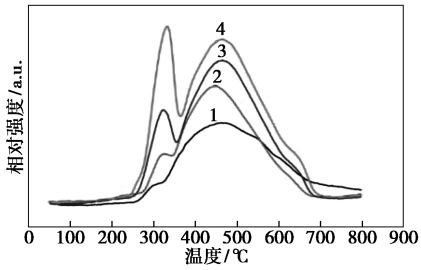
1—EXVTM-SiO_2;2—5% Ni/EXVTM-SiO_2;
3—10% Ni/EXVTM-SiO_2;4—15% Ni/EXVTM-SiO_2;
5—20% Ni/EXVTM-SiO_2

图 3　催化剂 XRD 图

由图 3(a)可以看出,在 2θ 为 37.2、43.2°及 62.8°处明显观察到 NiO(NO.65-5745)立方晶体结构的衍射峰,其对应于 NiO 晶格的(111)、(200)、(220)晶面,说明成功制备出了 NiO/EXVTM-SiO_2 催化剂。随着金属质量分数的增加,NiO 的峰形变得更加尖锐,说明质量分数的增加使得 NiO 颗粒的粒径也随之增大。由图 3(b)中可以看出,Ni(NO.04-850)在 2θ 为 44.51、51.85、76.37°处的特征衍射峰分别对应于 Ni 晶格的(111)、(200)、(220)晶面,说明新鲜催化剂经还原后 NiO 被完全还原成 Ni 颗粒。还原后催化剂 Ni 的衍射峰强度明显不同,10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂中 Ni 衍射峰弱而宽,说明 Ni 颗粒的分散性均优于其他质量分数下的催化剂,这与 SEM 表征结果一致。

2.5　H_2-TPR 表征

x% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的 H_2-TPR 曲线如图 4 所示。



1—5% Ni/EXVTM-SiO_2;2—10% Ni/EXVTM-SiO_2;
3—15% Ni/EXVTM-SiO_2;4—20% Ni/EXVTM-SiO_2

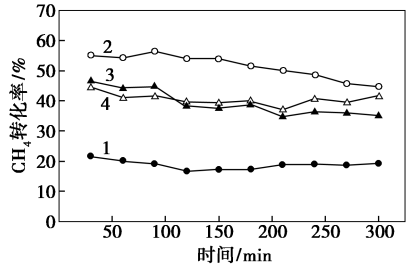
图 4　x% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的 H_2-TPR 曲线

由图 4 中可以看出,Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂存在的 2 个还原峰显示了相似的还原行为,随着 Ni 质量分数的增加,H_2 消耗量增多,其还原峰的面积也逐渐增大。Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂在 200~350℃之间有 1 个还原峰,归属于还原较小的 NiO 颗粒或与载体间存在弱相互作用的 NiO 颗粒;另 1 个峰在 350~700℃范围内,涉及到还原层状孔隙中以及催化剂表面大颗粒的 NiO,这主要是因为 NiO 与载体间存在较强的相互作用,需要更高的还原温度。随着 Ni 质量分数由 5%增加到 20%,催化剂的低温还原峰向高温方向移动。表明 Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂载体表面上 Ni 质量分数越高,NiO 物种的还原温度越大。10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂高温还原峰具有相对较低的还原温度,说明该催化剂中金属颗粒分散性好,粒径小更有利于还原。

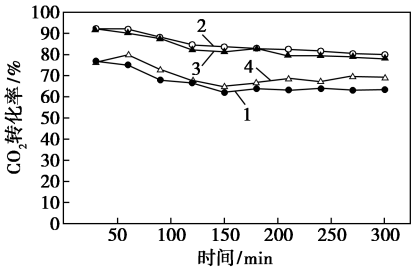
2.6　催化性能评价

Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂在温度 750℃、空速为 18 000 mL/(g·h)条件下进行 300 min 的稳定性测试,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,随着反应的持续进行,CH_4、CO_2 的转化率均有所下降。10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂在运行 300 min 后,CH_4 的转化率由 55%下降到 45%,CO_2 的转化率由 92%下降到 80%。催化活性缓慢下降的主要原因是由于催化剂烧结和积碳而引起的。10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂相较其他催化剂具有较高的催化活性和稳定性,其主要原因是催化剂具有更高的分散性,使得催化剂能够提供更多



(a) CH_4 的转化率



(b) CO_2 的转化率

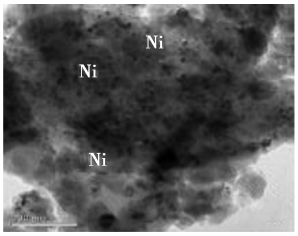
1—5% Ni/EXVTM-SiO_2;2—10% Ni/EXVTM-SiO_2;
3—15% Ni/EXVTM-SiO_2;4—20% Ni/EXVTM-SiO_2

图 5 x% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂的稳定性

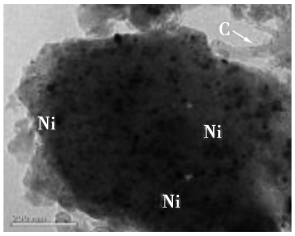
的活性位点,能够高效地活化甲烷及二氧化碳。然而,二氧化碳转化率始终高于甲烷转化率,说明该反应存在副反应,如逆水煤气变换反应和反向鲍多尔德反应[20]。

2.7 TEM 结果

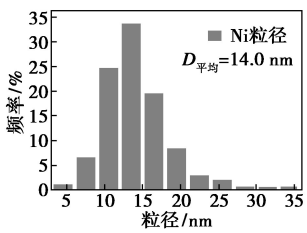
10% Ni/EXVTM-SiO_2 还原后和反应后催化剂的透射电镜图以及粒径分布柱状图如图 6 所示。



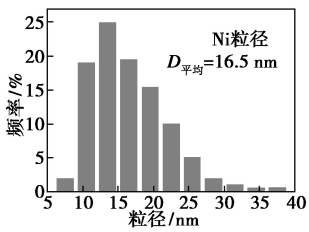
(a) 10% Ni/EXVTM-SiO_2 还原后 TEM 图



(b) 10% Ni/EXVTM-SiO_2 还原后 TEM 图



(c) 10% Ni/EXVTM-SiO_2 还原后粒径分布



(d) 10% Ni/EXVTM-SiO_2 还原后粒径分布

(a)和(c)为还原催化剂;(b)和(d)为废催化剂

图 6 10% Ni/EXVTM-SiO_2 透射电镜图和粒径分布

从图 6(a)中可以看出,Ni 颗粒主要分布在催化剂载体表面,少量分布在载体边缘。这是因为二维材料的边、角处具有低配位的活性位点,能够使 Ni 纳米颗粒稳定在载体边缘,而这些纳米颗粒比载体表面上的 Ni 颗粒更容易在反应气氛下被还原,具有更高的反应活性[21]。粒径分布柱状图(c)显示,还原催化剂 Ni 颗粒平均粒径大小在 14 nm,而经过 300 min 稳定性测试后 Ni 颗粒略有团聚,其主要原因是高温条件下活性组分 Ni 为降低自身的表面能在载体表面迁移聚集,即发生 Ostwald 熟化反应。从图 6(b)中可以看出,催化剂的表面也出现丝状型积碳,研究表明,丝状型碳并不会降低催化剂的反应活性,而过多的丝状碳会堵塞催化剂的孔道结构,降低对反应气体的吸附能力,从而影响催化剂的催化性能。丝状型积碳的产生在一定程度上造成了该催化剂稳定性下降。

2.8 TG 分析

10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂稳定性测试之后的热重曲线如图 7 所示。

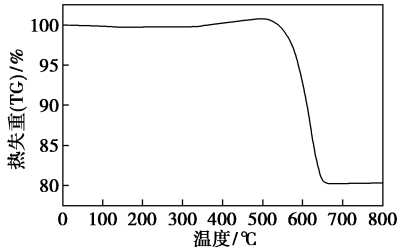


图 7 10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂热重曲线

由图 7 可以看出,在 0~200℃范围内有少量失重,主要是脱去催化剂表面吸附的水蒸汽以及少量气体杂质;在 200~500℃范围内有一定量的增重,这是由于催化剂表面 Ni 颗粒氧化成 NiO 使催化剂质量增加;在 500~670℃范围内有 1 个明显失重,其主要原因是催化剂中的积碳脱除使得催化剂的质量减轻。10% Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂反应后的失重量为 20.5%,因此该催化剂具有一定的抗积碳性能。

3 结论

(1)通过简易的膨胀-酸化改性方法制备了大比表面积(601.7 m^2/g)、分层状多孔 SiO_2 蛭石载体,这种层状多孔结构能够锚定活性组分 Ni,有助于提高催化剂的活性及稳定性。

(2)通过浸渍法制备了 Ni/EXVTM-SiO_2 催化剂,研究了 Ni 质量分数对甲烷重整反应性能的影响。结果表明,活性金属 Ni 质量分数过低、过高都

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-SiO_2 表现出相对较高的催化活性,这主要是因为 10% Ni/EXVTM-SiO_2 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-SiO_2 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-Al_2O_3 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, CO_2 and CH_4[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2019, 387: 79-120.

[4] Chen J H, Arandiyan 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 ZrO_2/Al_2O_3 supported Ni/Co based catalysts: High activity for CO_2 reforming, steam-CO_2 reforming and oxy-CO_2 reforming of CH_4[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/ZrO_2 catalyst for dry reforming of CH_4[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 CeO_2-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 Ce_2O_3 and CeO_2 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 CO_2 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 Cr_2O_3 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/$Ce_{0.95}Mn_{0.05}O_2$ 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.■

(上接第 103 页)

[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 interactionsbetween arsenic and humic acid in water during the coagulation process[J]. Journal of Hazardous Materials, 2016, 312: 150-158.■