

引文格式:姚奇,侯岐尧,孙加亮,等. 基于动态积/消碳平衡驱动的CH₄干重整催化剂宏观动力学研究[J]. 太原理工大学学报, 2026, 57(3): 520-529.

YAO Qi, HOU Qiyao, SUN Jialiang, et al. Macroscopic kinetics study of CH₄ dry reforming catalyst driven by dynamic carbon deposition/elimination equilibrium[J]. Journal of Taiyuan University of Technology, 2026, 57(3): 520-529.

基于动态积/消碳平衡驱动的CH₄干重整催化剂 宏观动力学研究

姚 奇¹, 侯岐尧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】过渡金属Ni是甲烷干重整技术催化剂的重要活性组分,但Ni基催化剂在高温下易因积碳和烧结失活。基于本团队提出的积/消碳动态平衡彻底解决甲烷干重整(DRM)催化剂积碳失活的难题。【方法】选用团队研发的高稳定性Ni-Mo/Ce_{0.8}Zr_{0.2}/MgAl(O)催化剂(TYUT-HMCZ),通过排除传质/传热干扰的动力学实验(873~1 173 K, CH₄/CO₂分压5~50 kPa),结合幂律模型(P-L)与朗格缪尔-欣谢尔伍德模型(L-H)揭示了其甲烷干重整反应机理与动态积消碳特性。【结果】多元非线性拟合结果表明, P-L模型在全温度范围($R^2 > 0.90$)适用性更好, CH₄表观活化能(32.2 kJ/mol)显著高于CO₂(15.1 kJ/mol),证实在特定的考察温度范围内, CH₄裂解为速控步;随温度的升高, CH₄反应级数 α_1 从0.99降至0.59,积碳风险增加, CO₂级数 β_1 从0.22升至0.62,消碳能力增强,验证了“高温动态积/消碳平衡”设计理念的可行性; L-H模型在低温(<873 K)可能因反应物吸附非平衡或副反应而失效,但高温下吸附常数 $K_{CO_2}(0.012\ 86) > K_{CH_4}(0.008\ 50)$ 亦反映出CO₂优先吸附特性。TYUT-HMCZ催化剂在1 173 K、GHSV=60 000 mL/(g·h)条件下在实验室稳定运行了658 h(转化率>95%),在600 m³/h的中试装置上完成了200余小时的实验评价,未见失活迹象,具备工业化应用潜力。【结论】本论文通过动力学研究,阐明了积碳与消碳的动态竞争机制,提出可通过“低温控CH₄裂解、高温促CO₂活化”的策略来实现不同反应温度条件下高稳定DRM催化剂的开发与工业反应器的优化。

关键词: Ni基甲烷干重整催化剂; 积消碳体系; 动力学模型; 反应级数; 活化能; 工业应用

中图分类号: O643. 32TQ426 **文献标识码:** A

DOI: 10.16355/j.tyut.1007-9432.20250563 **文章编号:** 1007-9432(2026)03-0520-10

Macroscopic Kinetics Study of CH₄ Dry Reforming Catalyst Driven by Dynamic Carbon Deposition/Elimination Equilibrium

YAO Qi¹, HOU Qiyao¹, 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 Ltd., Beijing, China)

Abstract:【Purposes】 Transition metal Ni is an important active component of catalysts for dry reforming of methane technology, but Ni-based catalysts are prone to deactivation because of carbon

收稿日期: 2025-10-10; 修回日期: 2025-11-18

基金项目: 北京中冶京诚工程技术有限公司创新开放基金项目(JC202301)

第一作者: 姚奇, 硕士研究生, (E-mail) 758208102@qq.com

通信作者: 黄伟, 博士, 教授, 研究方向为碳一化学与多相催化, (E-mail) huangwei@tyut.edu.cn

deposition and sintering at high temperatures. Based on previous dynamic equilibrium approach for coke/de-coking to comprehensively resolve catalyst deactivation in dry reforming of methane (DRM), the kinetic study of a self-developed highly stable Ni-Mo/Ce_{0.8}Zr_{0.2}/MgAl(O) catalyst (TYUT-HM-CZ) is performed at 873–1 173 K with CH₄/CO₂ partial pressure of 5–50 kPa. **【Methods】** By using the Power-Law (P-L) and Langmuir-Hinshelwood (L-H) models, the DRM reaction mechanism and dynamic equilibrium approach for coke/de-coking characteristics were discussed. **【Results】** Results of the multivariate non-linear fitting indicate that the P-L model provides superior fitting performance across the entire temperature range ($R^2 > 0.90$). The apparent activation energy for CH₄ (32.2 kJ/mol) is significantly higher than that for CO₂ (15.1 kJ/mol). This confirms that within the specified tested temperature range, methane cracking is the rate-determining step. The applicability of the L-H model will be limited at low temperatures (<873 K), probably owing to non-equilibrium reactant adsorption or additional complicating processes. While at elevated temperatures, the adsorption constant $K_{\text{CO}_2}(0.012\ 86) > K_{\text{CH}_4}(0.008\ 50)$, reflecting CO₂ preferential adsorption behavior. With increasing temperature, the CH₄ reaction order α decreases from 0.99 to 0.59, increasing coking risk, while the CO₂ order β increases from 0.22 to 0.62, enhancing decoking capability, which validates the feasibility of the ‘high-temperature dynamic coking/de-coking equilibrium’ design concept. The TYUT-HMCZ catalyst shows stable laboratory operation for 658 h at 1 173 K and GHSV=60 000 mL/(g·h) (conversion rate >95%). Moreover, it undergoes over 200 h of experimental evaluation on a 600 m³/h pilot plant without signs of deactivation, indicating its industrial application potential. This study quantitatively elucidates the dynamic competitive mechanism between coking and de-coking. **【Conclusions】** This paper elucidates the dynamic competitive mechanism between carbon deposition and removal through kinetic studies, and proposes a strategy of low-temperature control of CH₄ cracking coupled with high-temperature promotion of CO₂ activation to achieve the development of highly stable DRM catalysts and the optimisation of industrial reactors with varying reaction temperature conditions.

Keywords: nickel-based methane dry reforming catalyst; carbon deposition and elimination system; kinetic model; reaction order; activation energy; industrial applications

随着化石燃料消耗加剧,CO₂等温室气体导致的全球变暖问题日益严峻。甲烷干重整(DRM)技术可将CH₄与CO₂转化为高附加值的平台化合物——合成气(H₂/CO),实现“以废治废”的碳循环利用,是碳中和领域极具前景的研究方向^[1-3]。然而,催化剂积碳失活是DRM工业化面临的核心瓶颈。过渡金属Ni因其优异的C—H键活化能力及成本优势成为首选活性组分^[4-7],但Ni基催化剂在高温下易因积碳和烧结失活。尽管现有研究通过载体改性(如Al₂O₃、MgAl₂O₄)^[8,9]、双金属协同(如Ni-Co、Ni-Mo)^[10-15]等策略提升抗积碳性,当前仍难以满足工业长周期运行需求。

针对积碳失活难题,本研究团队提出了基于建立动态积/消碳平衡彻底解决催化剂积碳失活的学术思想,通过在催化剂中采用CeO₂、ZrO₂和MoO₃修饰,构建“甲烷裂解-积碳氧化”动态积/消碳平衡的催化剂体系,彻底解决催化剂因积碳失活的难

题^[16,17]。一般认为,在甲烷二氧化碳重整反应中,积碳主要来源于两个反应:甲烷的裂解反应(CH₄→C+4H)和CO的歧化反应(2CO→C+CO₂)。热力学计算表明,当温度高于973 K时CO歧化反应不会发生^[17],此时,积碳主要来自于甲烷裂解。课题组前期理论和实验研究发现,在催化体系中引入Mo和Ce可以构建两个消碳体系:MoO₂/Mo₂C和CeO₂/Ce₂O₃。CeO₂与积碳反应(2CeO₂+C(s)→Ce₂O₃+CO)的最低热力学温度为1 173 K,而再生反应(Ce₂O₃+CO₂→2CeO₂+CO)在大于873 K就能进行。MoO₂/Mo₂C的循环在673~1 223 K的温度范围内都是可行的:在873 K至1 173 K,CH₄可有效地与MoO₂反应生成Mo₂C,Mo₂C具有催化甲烷干重整的活性;在>873 K,Mo₂C+2CO₂→2Mo+3CO成为可能,该反应受高温驱动,最佳反应温度>1 073 K,而Mo₂C也可以与CO₂反应直接生成MoO₂(Mo₂C+3CO₂→2MoO₂+4CO),这个反应最

优化温度范围为 723~937 K, 在 >923 K 后生成 MoO_2 和 Mo 的混合物; Mo 与 CH_4 生成 Mo_2C 最佳动力学温度窗口为 1 073~1 173 K。综上, 在标准反应温度 (1 173 K) 下, $\text{MoO}_2/\text{Mo}_2\text{C}$ 消碳循环经历了 $\text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} \rightarrow \text{Mo} + \text{MoO}_2 \rightarrow \text{Mo}_2\text{C}$ 的过程。因此, 我们的后续工作均选择 1 173 K 为标准反应温度。基于动态积/消碳平衡理念开发的 Ni-Mo/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}/\text{MgAl}(\text{O})$ (命名为 TYUT-HMCZ) 催化剂在 1 173 K、 $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)=1$ 、空速 60 000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 条件下连续运行 658 h, CH_4 和 CO_2 转化率始终保持在 90% 以上^[17]; 在 600 m^3/h 中试装置上完成了 CH_4 与 CO_2 重整制合成气、焦炉煤气和气化煤气重整、焦炉煤气和 CO_2 重整的中试实验, 累计运行 200 余小时, CH_4 和 CO_2 平均转化率分别为 90.6%、90.1%。中试结果表明, 该催化剂在相关反应条件下具有良好的活性和稳定性, 为其工业化应用奠定了基础。

动力学通过量化反应速率与温度、浓度等操作参数的定量关系, 为工业反应器的精准放大设计、工艺条件优化及失活风险预判提供核心理论依据, 是实现化学过程高效、稳定工业化的科学基石。现有的 DRM 动力学研究存在一定的局限性, 一方面, 研究多关注本征反应动力学, 转化率一般维持在 5%~15%, 与实际工况相差较远, 对工业反应器设计的指导意义有限; 另一方面, 研究覆盖的温度范围较窄, 且动力学模型适用的温度区间存在争议。DAS 等^[18] 在 823~900 K、压力 1.0 bar 和 WHSV 600 $\text{L}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 条件下研究了 Ni-Phyllosilicate@ $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 核壳结构 DRM 催化剂动力学和机理, 发现甲烷分解是 DRM 的速控步, 其中 $\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ 晶格氧参与积碳的氧化, 同时还促进甲烷裂解。PINO 等^[19] 在温度 923~1 023 K, CH_4 和 CO_2 分压 5~50 kPa 的条件下, 研究了 $\text{Ce}_{0.70}\text{La}_{0.20}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_{2-x}$ 的 DRM 动力学, 采用幂律模型 (Power-Law, P-L) 和朗格缪尔-欣谢尔伍德模型 (Langmuir-Hinshelwood, L-H) 对实验数据进行了拟合, 结果表明, L-H 模型可较好地描述双活性位点的 DRM 反应机理, CH_4 反应活化能为 136.9 kJ/mol, CO_2 反应活化能为 100.6 kJ/mol, Ce-La-O 位点可快速催化 CO_2 转化, CH_4 裂解是控速步。SUN 等^[20] 通过调控 CH_4/CO_2 研究了 1Co-1Ce/AC-N 上 DRM 动力学, 使用 P-L 模型、L-H 模型和 Eley-Rideal 模型 (E-R) 进行拟合, 结果表明, L-H 模型可以较好预测在 923~1 073 K 之间的重整速率, CH_4 裂解是控速步, 但同时指出了存在低温 (<873 K) L-H 模型失效问题, 其原因归结为反应

物吸附非平衡或副反应干扰^[21-24]。YU 等^[25] 研究指出, 高温 (>973 K) 显著降低了 CH_4 的解离能垒, 降低了反应速率对其浓度的依赖, 而反应速率对 CO_2 分压变得敏感, 速控步转变为 CO_2 活化。综合上述研究可以看出, 反应温度均在 1 073 K 以下, 缺乏更高温度的动力学基础数据, 制约了高温反应器设计和优化。此外, 现有的动力学研究也显示了催化剂组成和结构等的差异显著影响其动力学行为和速控步骤。因此, 进行更宽温度范围的宏观动力学研究、通过动力学参数 (如反应级数、活化能) 定量解析“积/消碳体系”的动态平衡机制对于开发工业用催化剂和反应器是十分必要的。宏观动力学模型包含了传递过程 (质量/热量) 对表观反应速率的影响, 为简化实验, 本文基于 Weisz-Prater 准则设计实验, 通过考察转化率随粒径及空速变化的规律消除内外扩散影响, 确保实验处于动力学控制区^[21,22]。

1 实验部分

1.1 实验材料

水合硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、水合硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、水合硝酸铈 ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氧化钼 (MoO_3)、水合硝酸氧钼 ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2\cdot x\text{H}_2\text{O}$)、无水碳酸钠 (Na_2CO_3)、氢氧化钠 (NaOH)、石英砂 (SiO_2) 等均为分析纯, 购自科密欧化学试剂有限公司; CH_4 、 CO_2 、 H_2 和 N_2 纯度均 $\geq 99.99\%$, 购自太原市泰能翔油气技术服务有限公司。

1.2 催化剂样品

采用团队自主设计开发的 TYUT-HMCZ 催化剂为研究对象。该催化剂采用共沉淀法制备, 过程如下^[17]: 将一定量硝酸盐混合溶液 (其中包括硝酸镍等) 和 NaOH 溶液并流逐滴加入到溶解有 Na_2CO_3 的水溶液的三口烧瓶中, 过程中三口烧瓶始终置于 60 °C 的恒温水浴锅中搅拌, 维持 $\text{pH}=9.15$, 结束后将含有沉淀物的悬浊液转移至水热釜中晶化; 晶化结束后, 加入去离子水, 搅拌、静置分层, 重复该操作至溶液呈中性; 之后抽滤, 将滤饼干燥、研磨、焙烧后得催化剂。

1.3 催化剂动力学实验

在反应温度 873~1 273 K, $\text{GHSV}=60\,000\, \text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 下, 系统调节反应气体组成 (CH_4 、 CO_2 、 N_2 的混合气体, 在改变 CH_4/CO_2 时, 以 N_2 作为补充气体) 和温度探究催化剂的动力学特性, CH_4 和 CO_2 分压调

节范围为5~50 kPa, N₂分压范围为10~45 kPa。具体实验过程如下:将一定粒径的0.3 g TYUT-HM-CZ催化剂与1.5 g石英砂混合均匀后放入常压固定床石英管(内径8 mm)反应器内,并将石英管反应器固定于加热炉内。在CH₄-CO₂重整反应前需利用N₂(20 mL/min)和H₂(20 mL/min)的混合气,采用分段升温法对催化剂还原,还原完成将炉温调整至预设反应温度(873~1 273 K)并保持稳定后,将气体切换为预设比例的原料气(CH₄、CO₂、N₂的混合气体)进行反应,并及时检测尾气组成。空白实验与催化剂评价相似,在仅装石英砂条件下进行。

尾气检测采用上海海欣气相色谱仪(WGC-950)进行分析(Ar为载气,柱子为TDX-01填充柱),采用热导池(TCD)检测H₂、CO、CH₄、CO₂的浓度。色谱操作条件如下:柱炉温度为130 °C,进样温度为120 °C,热导温度为100 °C,汽化温度为150 °C,电流为40 A,载气为35 mL/min,进样量为1 mL。

原料的转化率由公式(1)和(2)计算得到:

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

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

式中, Q 为气体流量。

1.4 催化剂动力学模型评价

甲烷二氧化碳干重整原料的反应速率的计算方法如下:

$$r_i = \frac{Q_{i,\text{in}} \times X_i}{1\,000 \times 22.4 \times 60 \times m_{\text{cat}}} \quad (3)$$

其中 r_i 为组分 i (CH₄ 或 CO₂) 的反应速率, mol·g⁻¹·s⁻¹; X_i 为组分 i 的转化率; $Q_{i,\text{in}}$ 为组分 i 的进口流量, mL·min⁻¹; m_{cat} 为催化剂质量, g。

根据不同温度、不同分压条件下的实验数据,利用阿伦尼乌斯方程(4)及P-L模型(5)和L-H模型(6),通过多元非线性拟合,对重整反应动力学进行计算(以甲烷为例):

$$k_i = A_i \exp\left(\frac{-E_{a,i}}{RT}\right) \quad (4)$$

式中: E_a 为表现活化能, $E_{a,i}$ 为对应组分 CH₄ 或 CO₂ 的表现活化能。

$$r_{\text{CH}_4} = k_1 p_{\text{CH}_4}^\alpha p_{\text{CO}_2}^\beta = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^\alpha p_{\text{CO}_2}^\beta \quad (5)$$

式中: α 、 β 对应P-L模型 p_{CH_4} 及 p_{CO_2} 的指数项, α_1 、 β_1 则为 r_{CH_4} 方程对应的指数项。

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{k_1 K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2} = \frac{A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2} \quad (6)$$

式中: A 为指前因子。

$$\theta_i = \frac{K_i p_i}{1 + K_i p_i} \quad (7)$$

其中, r_i 为相对于组分 i (CH₄ 与 CO₂) 的速率, k_i 对应的组分 i 的速率常数, A_i 为对应原料的指前因子, R 为理想气体常数, T 为反应温度(K), $E_{a,i}$ 为对应原料的表观活化能, p_i 为气体分压, α 为P-L模型中CH₄分压项的级数, β 为P-L模型中CO₂分压项的级数, K_i 为CH₄或CO₂的吸附平衡常数, θ_i 为对应组分 i 在催化剂表面的覆盖度。

2 结果与讨论

2.1 TYUT-HMCZ 催化剂动力学分析

为确保反应处于动力学控制,避免热力学限制或副反应干扰,从而获得反映催化剂活性的可靠数据,首先对催化剂进行热力学平衡和内外扩散消除诊断实验。

2.1.1 热力学平衡诊断实验

在总压为100 kPa、 $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2)=1$ 、GHSV=60 000 mL/(g·h)条件下,考察了873~1 273 K温度范围内CH₄与CO₂的转化行为。

由图1可以看出,在873~1 173 K反应温度区间内CH₄和CO₂转化率随温度的增加呈规律性变化,在所考察的反应时间内,转化率均维持恒定,表明催化剂具有良好的稳定性。同时,催化剂在较低温度下(873 K)即具有“启动”反应的能力,随温度升高转化率不断增加^[24]。然而,当反应温度升至1 173 K以上时,转化率增长趋于平缓,在1 273 K时,CH₄平均转化率由1 173 K的98.3%提升至99.4%,增幅仅为1.1%,表明反应体系已由动力学控制区过渡至热力学控制区,此时反应速率已不再由温度对反应速率常数的影响决定,而是受化学平衡的影响,若在此温区内进行阿伦尼乌斯及动力学参数拟合,所获得的表观活化能将严重失真。

此外,在973~1 073 K温度区间观察到CO₂转化率高干CH₄转化率约10%~15%,这归因于副反应逆水煤气变换反应(RWGS: CO₂+H₂⇌CO+H₂O)的同时发生。本文催化剂在1 173 K下,CH₄

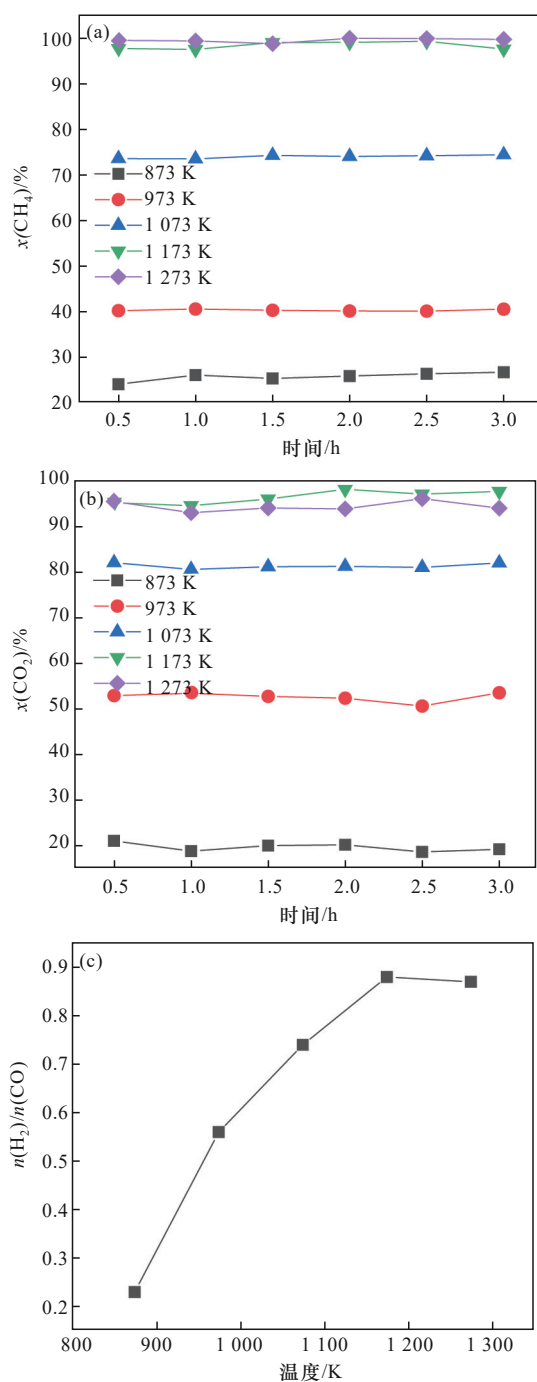


图1 不同反应温度下CH₄(a)、CO₂(b)转化率及尾气 $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ (c)

Fig.1 Conversion rates of CH₄ (a) and CO₂ (b) at different reaction temperatures, and $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ ratio in the tail gas (c)

已接近完全转化,因此,1 273 K不适合作为动力学参数提取的有效数据点,为保证动力学模型的可靠性,后续所有动力学实验与模型拟合均限定在873~1 173 K范围内,确保反应始终处于动力学可控区域^[21]。

2.1.2 传质传热影响消除诊断实验

内扩散消除实验在进料组成 $n(\text{CH}_4)/n(\text{CO}_2) = 1$,空速为 60 000 mL/(g·h),反应温度 1 173 K,

100 kPa条件下进行,不同粒级催化剂平均粒径范围 0.14~2.83 mm,结果见图 2(a),可以看出当催化剂平均粒径在 0.14~0.32 mm时,转化率不再明显改变(<1%),表明此粒径范围内扩散影响可以忽略不计。在消除内扩散实验基础上,选用平均粒径 0.32 mm的催化剂进行外扩散消除实验,空速范围 20 000~140 000 mL/(g·h),结果见图 2(b)。图 2(b)表明,当GHSV在 20 000~60 000 mL/(g·h)时,转化率也不再明显改变,这表明此时可认为外扩散影响已被消除。

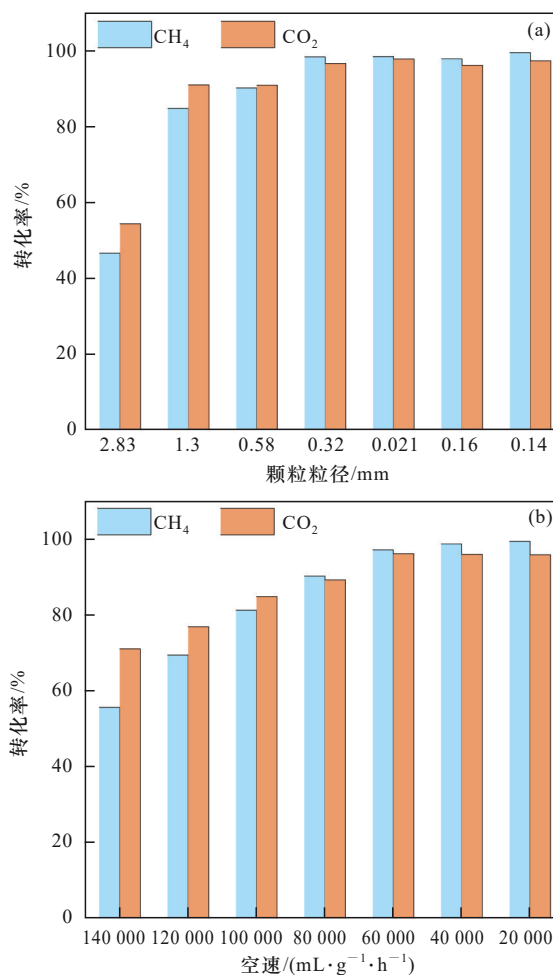


图2 不同催化剂颗粒粒径、空速条件下的转化率

Fig.2 Conversion rates with different catalyst particle sizes and space velocities

采用普雷特数 p (Prater Number) 考察催化剂相内/相间传热限制对催化剂反应动力学的影响,见公式(8):

$$p = \frac{(-\Delta H) \times (-R_{\text{obs}}) \times (r_p)^2}{\lambda_{\text{eff}} \times T_s} \quad (8)$$

其中, p 为普雷特数,当 $p < 0.05$ 时,表明热传递阻力较小,可忽略热传递影响。 ΔH 为甲烷干重整反应的标况下的反应焓, 247 kJ/mol; R_{obs} 为甲烷干重整

反应的表观反应速率, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$; r_p 为催化剂颗粒的半径, m; λ_{eff} 为催化剂颗粒有效导热系数(Ni-Mg-Al尖晶石催化剂导热系数 $0.15 \text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$; T_s 为催化剂表面温度, K。

将上述参数代入公式(8), 计算得出 $p_{\text{max,CH}_4}$ 和 $p_{\text{max,CO}_2}$ 分别为 0.036 和 0.040, 见计算式(9)和(10), 符合诊断标准, 判定热传递影响不存在。

$$p_{\text{max,CH}_4} = \frac{(-\Delta H) \times (-R_{\text{obs}}) \times (r_p)^2}{\lambda_{\text{eff}} \times T_s} = 0.036 \quad (9)$$

$$p_{\text{max,CO}_2} = \frac{(-\Delta H) \times (-R_{\text{obs}}) \times (r_p)^2}{\lambda_{\text{eff}} \times T_s} = 0.040 \quad (10)$$

上述传质传热影响消除实验表明, 本文催化剂在温度 873~1 173 K, 空速 60 000 $\text{mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ (CH_4 、 CO_2 和 N_2 的混合气), 催化剂粒径为 0.32 mm 条件下可排除传热传质和热力学平衡的影响, 故后续实验均在该条件范围进行。

2.1.3 反应温度及进料分压变化的影响

为探究温度 T 、 p_{CH_4} 和 p_{CO_2} 与重整反应速率 r_i 的

关系, 考察了总压 100 kPa, 温度 873~1 173 K, p_{CH_4} 和 p_{CO_2} 分压 (5~50 kPa) 下的重整速率。图 3(a)、(b) 为 CH_4 、 CO_2 分压从 5 kPa 增加到 50 kPa 时, CH_4 、 CO_2 的反应速率变化规律, 可以看出, CH_4 反应速率随 p_{CH_4} 增加而增加, 且温度越高增加幅度越大^[23], 这表明高温下 CH_4 气体分压对反应速率影响更显著, p_{CO_2} 亦有相同的趋势, 但也有明显的不同。固定 p_{CO_2} 且 p_{CH_4} 为 40 kPa, 温度为 873 K 时, r_{CH_4} 值为 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 当温度为 1 173 K 时 r_{CH_4} 值达到了 $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, r_{CH_4} 速率增加了约 6 倍, 此时, r_{CO_2} 在 873 K 时为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 在 1 173 K 时为 $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, r_{CO_2} 速率仅增加了约 2 倍。在相同温度下, 随着甲烷分压 p_{CH_4} 的增加, r_{CH_4} 和 r_{CO_2} 的反应速率也有所提高, 如在 873 K 时, 当 $p_{\text{CH}_4}=5 \text{ kPa}$, $r_{\text{CH}_4}=1.70 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; r_{CH_4} 速率增加约 3 倍。当 $p_{\text{CH}_4}=50 \text{ kPa}$, $r_{\text{CH}_4}=6.43 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 在 $p_{\text{CH}_4}=50 \text{ kPa}$ 条件下, r_{CO_2} 在 873 K 时的值为 $1.63 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, 而在 1 173 K 时 r_{CO_2} 为 $3.71 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

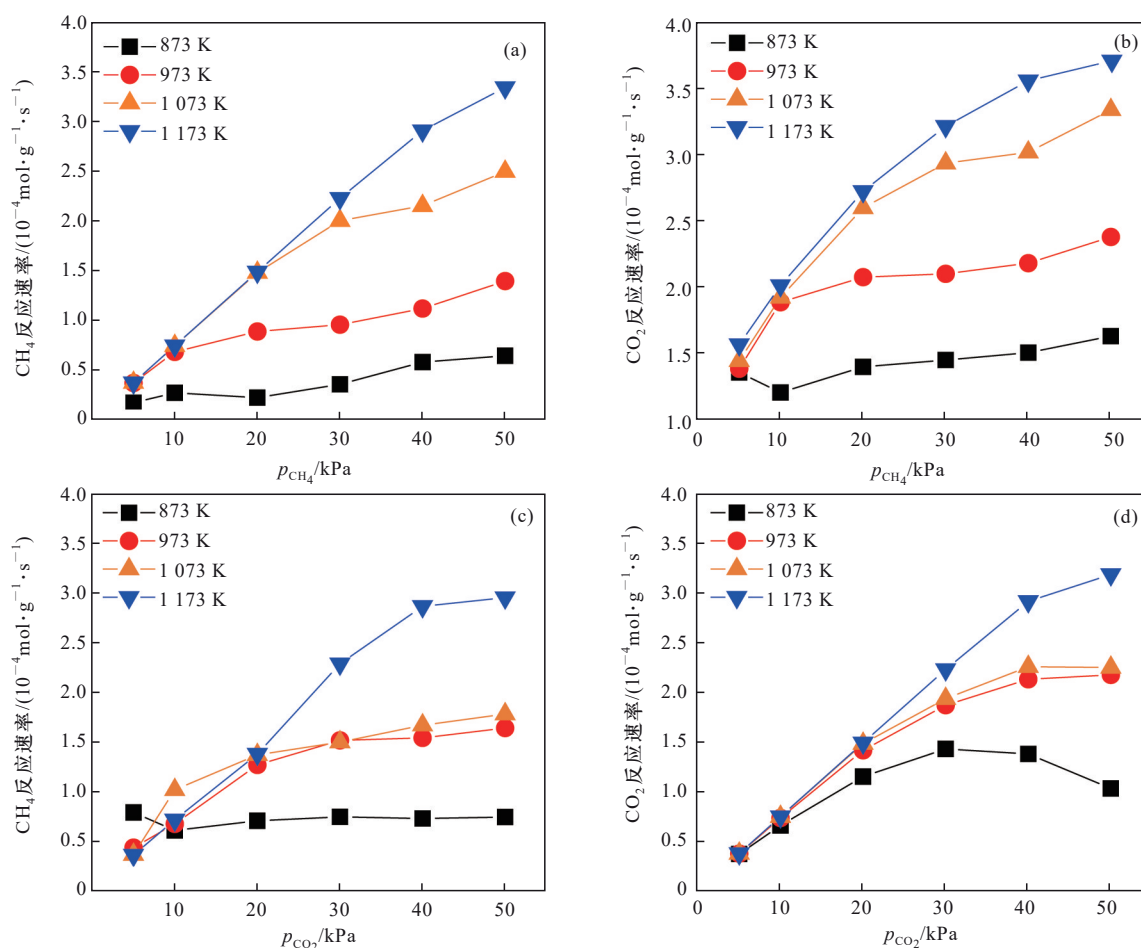


图3 不同温度下 CH_4 分压对 CH_4 消耗速率(a)、 CO_2 消耗速率(b)的影响及 CO_2 分压对 CH_4 消耗速率(c)、 CO_2 消耗速率(d)

Fig.3 Effects of CH_4 partial pressure on CH_4 consumption rate (a) and CO_2 consumption rate (b) at different temperatures, and effects of CO_2 partial pressure on CH_4 consumption rate (c) and CO_2 consumption rate (d)

增加了约 1 倍。

从转化率随分压的变化趋势看,在一定 CH_4 分压以上, CO_2 和 CH_4 转化率随温度的增加均呈现近均匀性增大(图 3(a), (b));而在一定 CO_2 分压以上,转化率随温度呈跳跃性变化(图 3(c), (d)),在 793 K 和 1 073 K 间几乎没有变化,表明一定 CO_2 分压后 CO_2 的吸附活化在反应温度高于 1 073 K 后发生了质的变化,暗示消碳作用的加强。

2.2 动力学模型及分析

2.2.1 Power-Law 模型模拟

根据系统调控实验条件所得数据,计算所得 CH_4 和 CO_2 反应动力学方程见公式(11)和公式(12),拟合所得全温度范围动力学方程的拟合优度 R^2 均大于 0.90,表明拟合效果较好, CH_4 转化的表观活化能(32.2 kJ/mol)显著高于 CO_2 的表观活化能(15.4 kJ/mol),见图 4。

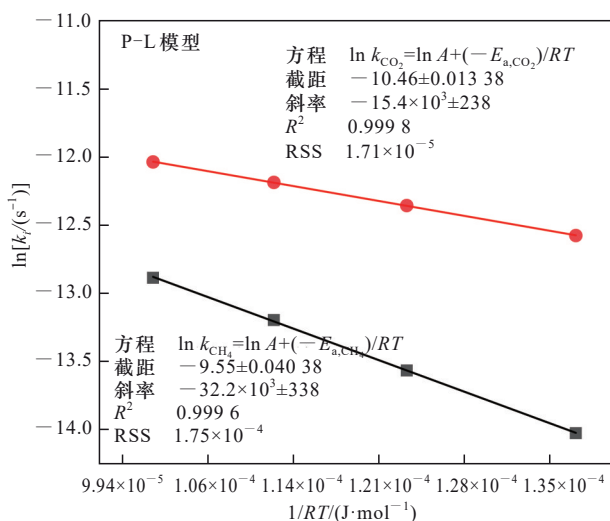


图 4 P-L 模型 Arrhenius 曲线图
Fig.4 Arrhenius plots for P-L model

为探究 DRM 在不同温度下的速控步及反应机制,利用 P-L 模型拟合得 CH_4 和 CO_2 反应动力学温度参数,见表 1。由表 1 可以看出,在全温度范围内 P-L 模型拟合优度 R^2 均较高, CH_4 级数(α_1 、 α_2)与温度负相关, CO_2 级数(β_1 、 β_2)与温度正相关。这是由于 DRM 包含甲烷脱氢解离($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} \cdot + 4\text{H} \cdot$)和 CO_2 活化($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{O} \cdot$)两个核心步骤。低温时 DRM 反应克服 CH_4 解离能垒为主导因素,从而使得表观 α_i 值较高, CH_4 解离为速控步,而此时 CO_2 吸附较弱,从而使得表观 β_i 值较低;高温时甲烷解离步骤活化能垒降低,甲烷解离速率加快,使得反应对甲烷的浓度依赖减弱,而此时 CO_2 吸附增强,反应对 CO_2 浓度敏感, CO_2 活化成为速控步^[23]。

随反应温度升高, P-L 模型拟合所得 CH_4 速率方程中反应级数 α_1 从 0.99 降至 0.59,表明高温增加了积碳风险。在低温下(873 K)尽管 CO_2 易吸附占据活性位,但低温解离能垒使其难以有效转化为活性氧物种,导致反应速率对 CO_2 分压不敏感, CO_2 反应级数 β_1 仅有 0.22;但是当温度升高至 1 173 K 时, CO_2 反应级数 β_1 从 0.22 升至 0.62,说明高反应温度时,反应速率对 CO_2 的分压依赖性增强,对 CH_4 依赖性减弱,这种增减佐证了本团队提出的可以通过建立动态积/消碳平衡而维持催化剂长周期稳定运行的学术思想^[17]。

$$r_{\text{CH}_4} = A \exp\left(\frac{-E_{a,\text{CH}_4}}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{\alpha_1} p_{\text{CO}_2}^{\beta_1} = 6.79 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-32.2 \times 10^3}{RT}\right) \cdot p_{\text{CH}_4}^{0.73} \cdot p_{\text{CO}_2}^{0.52}, R^2 = 0.91. \quad (11)$$

$$r_{\text{CO}_2} = A \exp\left(\frac{-E_{a,\text{CO}_2}}{RT}\right) p_{\text{CH}_4}^{\alpha_2} p_{\text{CO}_2}^{\beta_2} = 2.75 \times 10^{-5} \times \exp\left(\frac{-15.4 \times 10^3}{RT}\right) \cdot p_{\text{CH}_4}^{0.28} \cdot p_{\text{CO}_2}^{0.75}, R^2 = 0.94. \quad (12)$$

表 1 基于 P-L 机理的不同温度下的动力学参数

Table 1 Kinetic parameters with different temperatures based on P-L mechanism

温度/ K	P-L 模型动力学参数							
	α_1	β_1	k_1	R^2	α_2	β_2	k_2	R^2
873	0.99	0.22	8.05×10^{-7}	0.98	0.31	0.70	3.44×10^{-6}	0.93
973	0.69	0.59	1.27×10^{-6}	0.99	0.27	0.77	4.26×10^{-6}	0.99
1 073	0.65	0.61	1.84×10^{-6}	0.99	0.25	0.78	5.07×10^{-6}	0.98
1 173	0.59	0.62	2.50×10^{-6}	0.99	0.23	0.80	5.85×10^{-6}	0.99

高温下反应物的分压对反应速率的调控作用更为重要,可能是因为:1)反应动力学主导机制转变^[19]。低温区(873 K)反应速率受限于 CH_4 的活化能垒,而在高温区(973~1 173 K),反应速率转变为受限于 CO_2 活化^[23];2)积消碳的影响。低温(873 K)下积碳反应(如甲烷裂解($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$))速率较低,分压影响被掩盖,高温下, CH_4 裂解积碳速率显著增加,此时原料分压比($p_{\text{CO}_2}/p_{\text{CH}_4}$)成为关键变量,较高的 p_{CH_4} 会加剧积碳,而高的 p_{CO_2} 会消除积碳。

2.2.2 Langmuir-Hinshelwood 模型模拟

依据 L-H 模型拟合得全温度范围的动力学方程见公式(13)和(14)。如图 5 所示, L-H 模型得到的 E_{a,CH_4} (34.0 kJ/mol)亦高于 E_{a,CO_2} (22.1 kJ/mol),且 CO_2 的吸附平衡常数 K_{CO_2} (0.012 86)大于 CH_4 的吸附平衡常数 K_{CH_4} (0.008 5),表明催化剂表面具有更强的 CO_2 吸附亲和力, CO_2 在催化剂表面达到的平衡覆盖度更高,这可归结于 CO_2 分子的极性及其

与催化剂表面碱性位点之间较强的相互作用,而非极性的CH₄分子主要通过较弱的范德华力或与特定金属位点的相互作用吸附,其吸附强度普遍较低^[19],揭示DRM反应的速控步是CH₄裂解。表2为不同温度下拟合的CH₄和CO₂反应动力学参数,可

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,\text{CH}_4}}{RT}\right) \cdot K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2} = \frac{0.174 \times \exp\left(\frac{-34.0 \times 10^3}{RT}\right) \times 0.0085 \times p_{\text{CH}_4} \times 0.01286 \times p_{\text{CO}_2}}{(1 + 0.0085 \times p_{\text{CH}_4} + 0.01286 \times p_{\text{CO}_2})^2}$$

$$R^2 = 0.89.$$

$$r_{\text{CO}_2} = \frac{A \cdot \exp\left(\frac{-E_{a,\text{CH}_4}}{RT}\right) \cdot K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + K_{\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2} = \frac{0.055 \times \exp\left(\frac{-22.1 \times 10^3}{RT}\right) \times 0.0085 \times p_{\text{CH}_4} \times 0.01286 \times p_{\text{CO}_2}}{(1 + 0.0085 \times p_{\text{CH}_4} + 0.01286 \times p_{\text{CO}_2})^2}$$

$$R^2 = 0.85.$$

表 2 基于L-H机理的不同温度下的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters with different temperatures based on L-H mechanism

温度/K	k_{CH_4}	k_{CO_2}	K_{CH_4}	K_{CO_2}	θ_{CH_4}	θ_{CO_2}	R^2
873	9.21×10^{-4}	1.55×10^{-3}	1.21×10^{-2}	4.39×10^{-2}	3.78×10^{-1}	6.87×10^{-1}	0.06
973	1.49×10^{-3}	2.10×10^{-3}	3.14×10^{-2}	1.53×10^{-2}	6.11×10^{-1}	4.33×10^{-1}	0.60
1 073	2.20×10^{-3}	2.70×10^{-3}	2.53×10^{-2}	1.55×10^{-2}	5.58×10^{-1}	4.37×10^{-1}	0.83
1 173	3.05×10^{-3}	3.32×10^{-3}	2.21×10^{-2}	1.50×10^{-2}	5.25×10^{-1}	4.29×10^{-1}	0.92

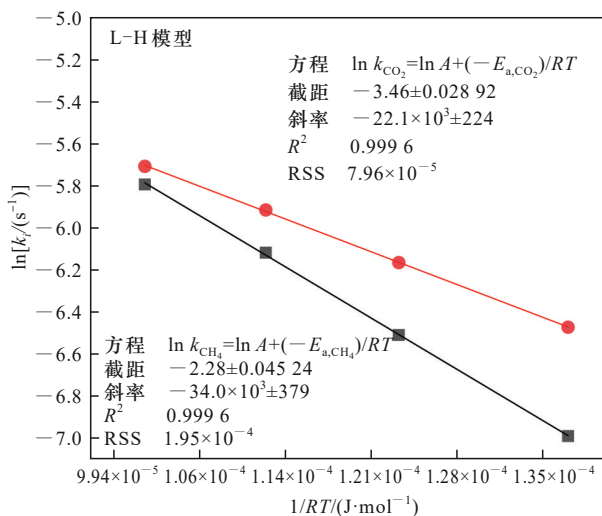


图 5 L-H模型的 Arrhenius 曲线图
Fig.5 Arrhenius plots for L-H model

为验证前文在高温下积碳增加、除碳能力也提高的推断,借助O₂-TPO表征研究了催化剂在不同进料分压 $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CO}_2}$ (0.75、1.0、1.25)的条件下反应6 h后催化剂表面的积碳情况,反应条件为60 000 mL/(g·h)、温度范围在873~1 173 K。由图6可知,当 $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CO}_2}=0.75$ 时,在整个反应温度范围内积碳量均很低;当 $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CO}_2}=1.25$ 时,甲烷分压高于 p_{CO_2} 分压,积碳速率很高,约是 $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CO}_2}=0.75$ 时的8倍,随着温度的升高(>973 K)积碳速率急速下降,印证

以看出,随着反应温度的降低,R²降低;反应速率常数与温度正相关,符合DRM反应吸热特性。CH₄吸附常数 K_{CH_4} 随着温度先升高后下降,CO₂吸附常数 K_{CO_2} 随着温度的升高而急速下降,后逐渐趋于平稳。

了消碳能力的增加,符合本团队对催化剂的设计构想^[16,17]。

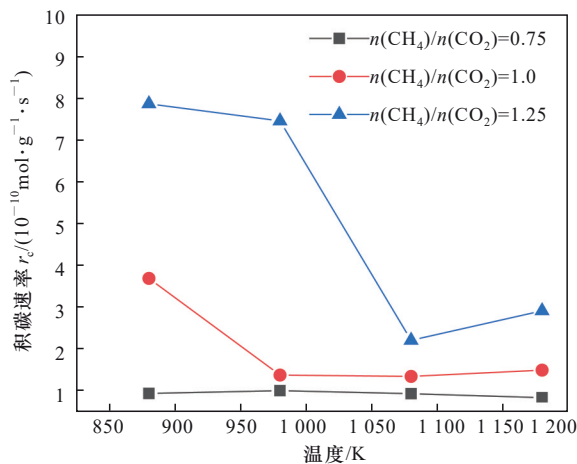


图 6 不同温度、 $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CO}_2}$ 条件下反应6 h催化剂表面O₂-TPO表征得到的积碳速率

Fig.6 Coking rates obtained from O₂-TPO characterisation on the catalyst surface after 6 h of reaction with varying temperature and $p_{\text{CH}_4}/p_{\text{CO}_2}$ conditions

2.3 两种动力学模型验证对比分析

模型预测能力通过宇称图(图7)进行整体评估,以对角线为最佳预测标准,将实验值(x值)与预测值(y值)对称分析,实现预测模型准确性和精度的可视化和量化,一般残差平方和(RSS)小于1 × 10⁻⁶认为模型可靠。结果显示,P-L模型的RSS显

著低于 L-H 模型,表明 P-L 模型对实验数据的拟合误差更小,预测一致性更高。

P-L 模型高的适用性得益于其对温度的简化,除速率常数 k 之外,P-L 模型中的参数假设与温度无关。这种简化在吸附影响较弱或机理随温度变化的场景下更适合,尤其在宽温度范围内。而 L-H 模型预测值与实验值偏差在低温 ($<973\text{ K}$) 下更加明显,即 L-H 模型的拟合优度 R^2 随温度降低而降低的现象。L-H 模型低温下失效^[23]有两方面原因:1)低温

下吸附/脱附过程无法快速达到平衡,此时 L-H 模型基于“吸附平衡条件”推导的速率方程不再适用。本文中 873 K 时 $\theta_{\text{CH}_4} + \theta_{\text{CO}_2} = 1.065$,即总覆盖率超过 1 (理论上 Langmuir 吸附 $\theta \leq 1$),表明低温下可能发生多层吸附或非特异性吸附(如物理吸附叠加),与 L-H 模型“单层吸附”假设冲突;2)低温下 CH_4 裂解速率可能高于积碳氧化速率,催化剂表面形成积碳层,覆盖活性位点并改变吸附能,导致吸附/反应行为复杂化(如积碳与反应物的竞争吸附)。

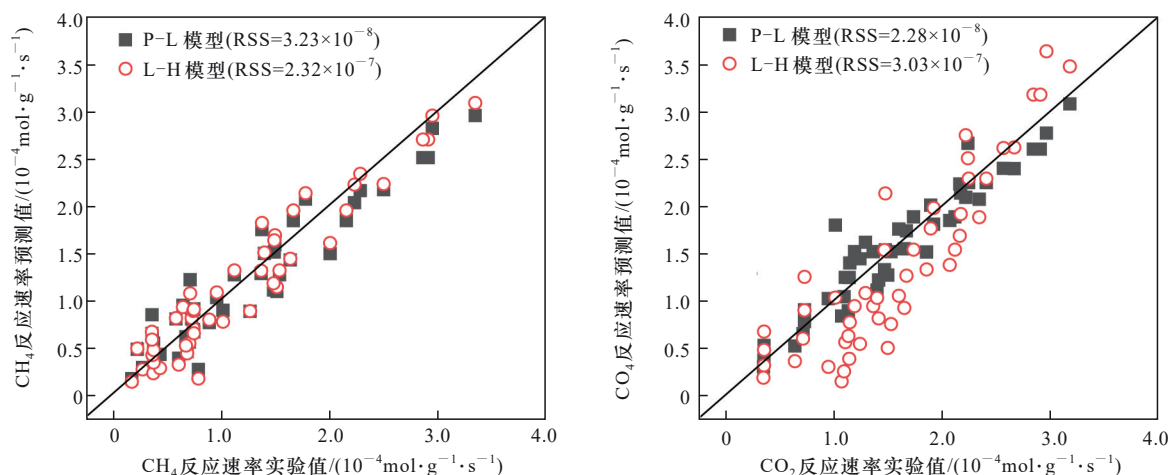


图7 CH_4 、 CO_2 消耗速率实验值与模型预测值(P-L、L-H)宇称图

Fig.7 CH_4 and CO_2 consumption rate experimental values versus model predictions (P-L, L-H) parity plots

3 结论

本文以团队自主研发的高稳定 Ni-Mo/ $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}/\text{MgAl}(\text{O})$ 催化剂(TYUT-HMCZ)为对象,研究了其宏观动力学行为,基于 Weisz-Prater 准则进行了预实验,排除了内外扩散和热传递阻碍的影响,确定了空速 $60\,000\text{ mL}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 、催化剂平均粒径 0.32 mm 为动力学考察条件。在此基础上,通过考察不同反应温度 ($873\sim 1\,173\text{ K}$)、 CH_4 和 CO_2 分压 ($5\sim 50\text{ kPa}$) 对反应速率的影响,采用不同动力学模型拟合探讨了 TYUT-HMCZ 催化剂的 DRM 动力学特征,结果表明,幂律模型(P-L)更能在宽的温度范围内准确反映 TYUT-HMCZ 催化剂的 DRM 动力学行为,而朗格缪尔模型(L-H)在低温 ($<873\text{ K}$) 下因吸附非平衡与副反应干扰而失效。通过 P-L

模型拟合得到的甲烷表观活化能为 32.2 kJ/mol ,显著高于二氧化碳反应活化能 15.1 kJ/mol ,表明 CH_4 催化裂解仍是该催化过程的速率控制步骤,该活化能数值低于文献普遍报道 ($50\sim 150\text{ kJ/mol}$)、接近物理吸附活化能 ($5\sim 25\text{ kJ/mol}$),可能是反应机制中存在吸附主导的动力学特征,这可以由 DRM 反应机理随反应温度的升高由 CH_4 吸附活化为速控步骤转化为 CO_2 吸附活化为速控步骤得到佐证。随着反应温度的升高,反应速率对分压敏感性增强, CH_4 反应级数 α 从 0.99 降至 0.59 ,意味着积碳风险增加,而 CO_2 反应级数 β 从 0.22 升至 0.80 ,表明 CO_2 的消碳效果显著提升,反应后催化剂的 O_2 -TPO 积碳进一步证明了这一敏感性的存在,也符合本研究团队当初对本文催化剂的设计设想。本研究成果可为 DRM 实际工业反应器设计提供基础数据和理论支撑。

参考文献:

- [1] ALHASSAN A M, HUSSAIN I, TAIALLA O A, et al. Advances in catalytic dry reforming of methane (DRM): Emerging trends, current challenges, and future perspectives[J]. Journal of Cleaner Production, 2023, 423: 138639-138672.
- [2] AZIZ M A A, JALIL A A, WONGSAKULPHASATCH S, et al. Understanding the role of surface basic sites of catalysts in CO_2 activation in dry reforming of methane: A short review[J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(1): 35-45.
- [3] BHASKARAN A, SINGH S A, REDDY B M, et al. Integrated CO_2 capture and dry reforming of CH_4 to syngas: A review[J].

- Langmuir, 2024, 40(29): 14766–14778.
- [4] CHEN L N, QI Z Y, ZHANG S C, et al. Catalytic hydrogen production from methane: A review on recent progress and prospect [J]. Catalysts, 2020, 10(8): 858–876.
- [5] BAHARUDIN L, RAHMAT N, OTHMAN N H, et al. Formation, control, and elimination of carbon on Ni-based catalyst during CO₂ and CH₄ conversion via dry reforming process: A review [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2022, 61: 102050.
- [6] QIN Z Z, CHEN J, XIE X L, et al. CO₂ reforming of CH₄ to syngas over nickel-based catalysts [J]. Environmental Chemistry Letters, 2020, 18(4): 997–1017.
- [7] 石勇, 谢东升. 燃煤电厂百万吨级二氧化碳和甲烷干重整转化制合成气 [J]. 天然气化工: C1 化学与化工, 2022, 47(6): 97–102.
- SHI Y, XIE D S. Schemes discussion of methane dry reforming to syngas with megaton of carbon dioxide from a coal-fired power plant [J]. Natural Gas Chemical Industry, 2022, 47(6): 97–102.
- [8] SALAEV M A, LIOTTA L F, VODYANKINA O V. Lanthanoid-containing Ni-based catalysts for dry reforming of methane: A review [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(7): 4489–4535.
- [9] SHARIFNATTAJ A, GHAZIASGAR S, BAHADORI Y, et al. Recent progress in catalysts development of dry reforming of methane process: Review of active phases and supports of catalyst [J]. Molecular Catalysis, 2025, 582: 115060–115110.
- [10] WEN F L, XU C, HUANG N G, et al. Exceptional stability of spinel Ni-MgAl₂O₄ catalyst with ordered mesoporous structure for dry reforming of methane [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 69: 1481–1491.
- [11] ZHU H B, CHEN H C, ZHANG M H, et al. Recent advances in promoting dry reforming of methane using nickel-based catalysts [J]. Catalysis Science & Technology, 2024, 14(7): 1712–1729.
- [12] LI G H, HAO H X, JIN P, et al. Dry reforming of methane over Ni/Al₂O₃ catalysts: Support morphological effect on the coke resistance [J]. Fuel, 2024, 362: 130885–130998.
- [13] HORVATH A, NEMETH M, BECK A, et al. Methane pyrolysis on NiMo/MgO catalysts: The significance of equimolar Ni-Mo alloy resisting nanosize segregation during the reaction [J]. Applied Catalysis A: General, 2024, 676: 119651–119667.
- [14] GUO S W, SUN Y H, ZHANG Y B, et al. Bimetallic Nickel-Cobalt catalysts and their application in dry reforming reaction of methane [J]. Fuel, 2024, 358: 130290–130314.
- [15] SAELEE T, LERDPONGSIRIPAISARN M, RITTIRUAM M, et al. Experimental and computational investigation on underlying factors promoting high coke resistance in NiCo bimetallic catalysts during dry reforming of methane [J]. Scientific Reports, 2021, 11(1): 519–535.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] DAS S, JANGAM A, JAYAPRAKASH S, et al. Role of lattice oxygen in methane activation on Ni-phyllsilicate@Ce_{1-x}Zr_xO₂ core-shell catalyst for methane dry reforming: Zr doping effect, mechanism, and kinetic study [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2021, 290: 119998–120013.
- [19] PINO L, ITALIANO C, LAGANA M, et al. Kinetic study of the methane dry (CO₂) reforming reaction over the Ce_{0.70}La_{0.20}Ni_{0.10}O_{2-δ} catalyst [J]. Catalysis Science & Technology, 2020, 10(8): 2652–2662.
- [20] SUN Y H, ZHANG G J, CHENG H Z, et al. Kinetics and mechanistic studies of methane dry reforming over Ca promoted 1Co-1Ce/AC-N catalyst [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(1): 531–542.
- [21] NAKAJIMA E A, OLIVEIRA L G, GASPARRINI L J, et al. Kinetics of dry reforming of methane catalyzed by Ni/Si-MCM-41 [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(83): 32331–32341.
- [22] NGUYEN T H, LAMACZ A, KRZTON A, et al. Partial oxidation of methane over Ni₀/La₂O₃ bifunctional catalyst II: Global kinetics of methane total oxidation, dry reforming and partial oxidation [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2015, 165: 389–398.
- [23] LI Y N, WANG Y Q, WU J L, et al. Catalytic performance of Ni_xCo_y catalysts supported on honeycomb-lantern-like CeO₂ for dry reforming of methane: Synergistic effect and kinetic study [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 291: 119906–119921.
- [24] SMOLÁKOVÁ L, KOUT M, KOUDELKOVÁ E, et al. Effect of calcination temperature on the structure and catalytic performance of the Ni/Al₂O₃ and Ni-Ce/Al₂O₃ catalysts in oxidative dehydrogenation of ethane [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(51): 12730–12740.
- [25] YU J Q, LE T, JING D P, et al. Balancing elementary steps enables coke-free dry reforming of methane [J]. Nature Communications, 2023, 14(1): 7514–7522.

(编辑: 杨 鹏)