

等离子体协同 Ce-Mn 催化火驱尾气中 甲烷转化的实验研究

马婷婷^{1,2} 韩微笑¹ 朱昌健¹ 陶正德¹ 唐波¹ 李森^{1,2*}

(1. 常州大学石油与天然气工程学院 能源学院 常州 213164; 2. 东北石油大学石油工程学院 大庆 163318)

Experimental Study on Conversion of Methane in Fireflood Exhaust under Plasma and Ce-Mn Catalyst

MA Tingting^{1,2}, HAN Weixiao¹, ZHU Changjian¹, TAO Zhengde¹, TANG Bo¹, LI Sen^{1,2*}

(1. School of Petroleum and Natural Gas Engineering, School of Energy, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract In this paper, non-equilibrium plasma discharge technology and Ce-Mn catalytic method are used to promote low temperature and high efficiency conversion of thin methane in the fireflood exhaust. The conversion performance of thin methane under catalyst, plasma and their coupled synergistic effect were compared and analyzed. The effects of CH_4/O_2 molar ratio (0.1~0.5), heating temperature (250~375℃) and plasma discharge power (9~21 W) on methane conversion were investigated. The results show that the synergistic effect of plasma discharge and Ce-Mn catalyst is significant, and the methane conversion rate is as high as 62.93% at 375℃ and 21 W, which is about 50% and 60% higher than that of plasma only and catalyst only, respectively. Under the synergistic effect of plasma discharge and Ce-Mn catalyst, the methane conversion rate increases with the increase of heating temperature. When the heating temperature rises from 325℃ to 375℃, the average methane conversion rate increases by about 20.7%. The methane conversion rate increases linearly with the increase of plasma discharge power, and the average rate is about 2.46%/W. The methane conversion rate is inversely proportional to the methane/oxygen molar ratio. When the methane/oxygen molar drops from 0.5 to 0.1, the methane conversion rate increases by about 29.46%.

Keywords Thin methane conversion, Dielectric barrier discharge, Ce-Mn catalyst, Synergistic effect, Fireflood exhaust disposal

摘要 文章采用非平衡态等离子体放电技术协同 Ce-Mn 催化的方法促进火驱尾气中稀薄甲烷低温高效转化。实验对比分析了纯催化、纯等离子体以及二者协同作用下对稀薄甲烷的转化性能,重点考察了 CH_4/O_2 摩尔比(0.1~0.5)、加热温度(250~375℃)和等离子体放电功率(9~21 W)对甲烷转化率的影响。结果表明,等离子体放电与 Ce-Mn 催化协同作用效果显著,在 375℃, 21 W 时甲烷转化率达 62.93%,相比纯等离子体和纯催化作用下分别提高了约 50% 和 60%。等离子体放电与 Ce-Mn 催化协同作用下,甲烷转化率随着加热温度的升高而提高,当加热温度从 325℃ 升到 375℃ 时,甲烷转化率平均提高幅度约 20.7%;甲烷转化率随等离子体放电功率的增加而基本呈线性增长,平均增幅约为 2.46%/W;甲烷转化率与 CH_4/O_2 摩尔比成反比,当 CH_4/O_2 摩尔比从 0.5 降至 0.1 时,甲烷转化率增加约 29.46%。

关键词 稀薄 CH_4 转换 介质阻挡放电 Ce-Mn 催化剂 协同作用 火驱尾气处理

中图分类号: TE992.1

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202303008

火驱技术是一种有效开采稠油油藏的技术,但在火驱过程中,原油燃烧会产生大量尾气,其成分复杂,以氮气和二氧化碳为主,并含少量甲烷^[1]。另外,煤矿开采、垃圾填埋等也是稀薄甲烷的主要来源。稀薄甲烷若直接排放不仅会造成巨大的资源浪费,还会引发强烈的温室效应;若直接燃烧则需接近 1200℃ 的高温,且在高温燃烧中会产生 NO_x,形成二次污染。因此,急需对稀薄甲烷进行低温高效处理。不少学者对此进行了研究,主要包括催化燃烧和等离子体放电助燃^[2-3]。

目前,用于甲烷催化燃烧的催化剂主要为过渡金属氧化物催化剂,因催化活性高且价格低廉而引起了人们的广泛关注。研究发现,过渡金属氧化物催化剂的催化活性在于其在高温下易形成氧空位,氧空位的存在促进反应物的吸附,并且能够降低反应能垒,从而促进反应的进行。常见的过渡金属氧化物包括 Mn、Cu 和 Cr 等,其中 MnO_x 具有独特的氧化还原性质,同时又具有很强的氧储存能力,在甲烷氧化中表现出优异的催化性能^[4]。但单一的金属氧化物催化存在低温催化活性低的问题,往往需要添加助剂来提高其催化活性,如 Ce、La 和 Ba 等稀土元素。研究表明,Ce 具有独特的氧化还原性能和储氧能力^[5],适于作为各种催化过程中的助剂。因此,Ce-Mn 复合氧化物^[3]被认为是一种具有潜力的低温催化甲烷燃烧的高活性催化剂。刘长春等^[3]采用水热法合成了系列 Ce_{1-x}Mn_xO_{2-α} 复合氧化物催化剂,考察了不同温度下用于甲烷燃烧的催化性能,结果表明,纯 Mn 相比纯 Ce 催化下甲烷的起燃温度低,其中 Ce_{0.3}Mn_{0.7}O_{2-α} 复合氧化物催化甲烷燃烧的活性最高,甲烷的起燃温度为 430℃。

等离子体辅助燃烧技术在近二十年来得到了广泛研究,其中低温等离子体放电技术中的介质阻挡放电(Dielectric Barrier Discharge, DBD)技术因设备简单、放电稳定以及反应条件温和而常被采用。研究发现,化学稳定性较强的甲烷分子在等离子体作用下产生的离子、自由基、激发原子等活性成分^[6]的存在使甲烷容易在低温下起燃,从而降低了甲烷转换所需的高温条件,但若使甲烷完全转化则需较大的等离子体放电功率。如杨小平等^[7]采用电容耦合等离子体放电技术进行了甲烷在干空气中的氧化实验,结果表明,在等离子体放电功率达到 600 W 时甲烷才能完全转化。

因过渡金属氧化物催化甲烷燃烧存在反应温度较高、纯等离子体放电转化甲烷存在能耗高的问题,不少学者提出将等离子体放电技术与催化剂相结合的方式来处理稀薄甲烷。等离子体放电与催化剂协同作用时,催化剂的添加使得等离子体从空间放电变为空间放电和表面放电共存的形式^[8],从而产生更高浓度的活性物质,更容易促进甲烷的分解;此外,等离子体放电改变了进入催化剂段的反应物活性成分,为催化反应提供更多的活性基团及反应中间产物^[9],提高了催化剂的活性。但针对稀薄甲烷燃烧反应应用等离子体参与的非贵金属催化剂的研究不多,李嘉卿等^[10]利用 DBD 等离子体协同 La-Ni/γ-Al₂O₃ 催化剂进行了甲烷干重整实验研究,研究表明,在实验温度为 450℃、放电功率为 55 W、CH₄/CO₂ 的摩尔比为 1 时,纯催化、纯等离子体及二者协同作用下甲烷转化率分别约为 5%、12% 和 30%,证实了等离子体与催化剂协同作用可有效提高甲烷转化率。

因此,本文采用 DBD 非平衡态等离子体协同 Ce-Mn 复合氧化物催化稀薄甲烷进行高效低温转换,探讨和分析纯催化、纯等离子体及二者的协同作用下稀薄甲烷的转化效果,考察加热温度、等离子体放电功率和 CH₄/O₂ 摩尔比对甲烷转化率的影响,以期对相关领域稀薄甲烷处理提供思路和探讨。

1 实验装置与方法

1.1 催化剂

本文选用的催化剂为球形 Ce-Mn 复合氧化物催化剂(绿之原活性炭有限公司)。催化剂直径为 3~6 mm,堆积重为 1250-1350 g/L。采用 OXFORD 电子能谱仪进行 Ce-Mn 复合氧化物催化剂的元素分布如图 1 所示,含量分析如表 1 所示,其主要元素为 Mn 和 Ce,含量分别约为 80% 和 7%,其余元素主要为 C 和 O 等,其中 C 的含量约为 2%。

采用 SUPRA55 型场发射扫描电镜进行 Ce-Mn 复合氧化物催化剂表面形貌的表征,获得的反应前后 Ce-Mn 复合氧化物催化剂的扫描电镜图见图 2 所示。可以观察到,反应前后 Ce-Mn 复合氧化物催化剂的表面结构均为颗粒状团聚体,反应前后催化剂表面形貌未出现明显的变化,说明该催化剂具有优良的稳定性。

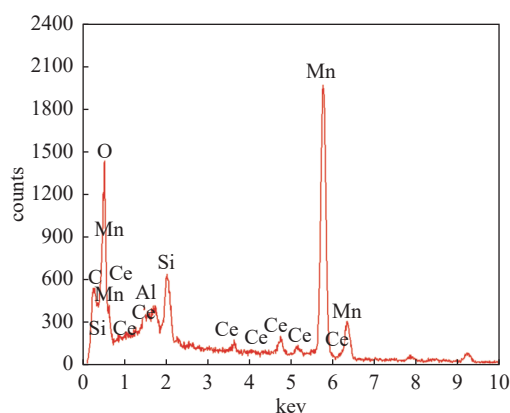


图1 Ce-Mn 催化剂元素分布

Fig. 1 Elemental distribution of Ce-Mn catalyst

表1 元素含量 (%)

Tab. 1 Element content (%)

Element	Mn	Ce	O	C	其他元素
Mass/%	82.41	7.03	6.15	2.26	2.16

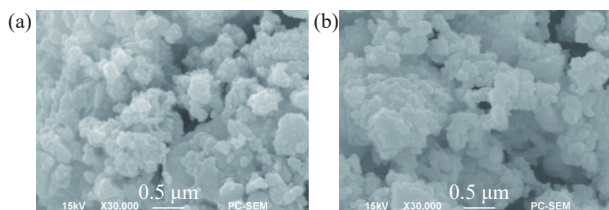


图2 Ce-Mn 复合氧化物催化剂的扫描电镜图。(a)反应前, (b)反应后

Fig. 2 SEM images of Ce-Mn composite oxide catalyst. (a) Before reaction, (b) after reaction

1.2 实验装置及流程

实验装置包括供气系统、加热系统、DBD 催化反应系统和测试仪器,如图3所示。供气系统包括甲烷混合气体、空气压缩机、质量流量计(D519MG, 北京堀场汇博隆, 精度 $\pm 0.1\%$ F.S)和混合罐。其中甲烷混合气体根据火驱尾气进行配置, 甲烷与二氧化碳的体积占比均为10%, 其余为氮气。加热系统包括热电阻丝和温控仪。DBD 催化反应系统包括低温等离子体电源(CTP-2000K, 南京苏曼等离子)、石英玻璃管($\Phi 26\text{ mm} \times \Phi 550\text{ mm}$)、催化颗粒和蓄热颗粒。其中等离子体电源的电压由调压器调控, 电压、电流的波形由数字示波器(UTD2102CEX-EDU, 东莞优利德, 误差 $\pm 3\%$)测量。石英玻璃管上部堆积有催化剂颗粒, 且布置等离子体放电区域, 长70 mm; 石英玻璃管下部堆积了陶瓷蓄热颗粒, 采用热电阻丝进行加热; 整个石英玻璃管采用硅酸铝保温

棉进行保温。气体成份采用烟气分析仪(D519MG, 重庆基恩斯, 误差 $\pm 2\%$ F.S)进行测试。

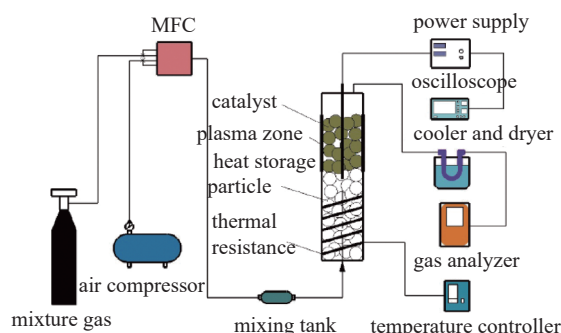


图3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental setup

实验过程中, 由空气压缩机输送的空气与甲烷混合气罐送出的混合气体均先经质量流量计进行流量在线控制后在混合罐中混合, 混合后的气体进入DBD 催化反应器, 在催化反应器里经加热后再催化和等离子体放电反应, 反应后的尾气经冷却干燥后再通过烟气分析仪对气体成份与含量进行实时分析和测量。实验中, 控制 CH_4/O_2 摩尔比为0.1~0.5, 经质量流量计进行流量控制的甲烷体积流量为8~36 mL/min, 氧气流量为80 mL/min左右, 反应气体总流量为460~703 mL/min; 经温控仪控制的加热温度范围为250~375 $^{\circ}\text{C}$; 经调压器控制等离子体放电电压, 通过计算得出等离子体放电功率范围为9~21 W。

1.3 实验数据处理

(1) 等离子体放电功率的计算

等离子体放电的电压和电流参数通过数字示波器进行测量, 图4为实验中两个放电周期内的等离子体放电电压和电流波形图。实验中的等离子体放电输出功率通过示波器输出的电压和电流进行计算。

(2) 甲烷转化率计算公式如下^[9]:

$$X = 1 - \left(\frac{Q_{\text{out}} \times C_{\text{out}}}{Q_{\text{in}} \times C_{\text{in}}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中, X —甲烷转化率, %; Q_{in} —反应前气体总流量, mL/min; Q_{out} —反应后气体总流量, mL/min; C_{in} —反应前气相中甲烷体积百分数, %; C_{out} —反应后气相中甲烷体积百分数, %。

本实验是根据反应前后甲烷的体积流量占比变化率来计算甲烷的转化率。根据色谱分析仪和

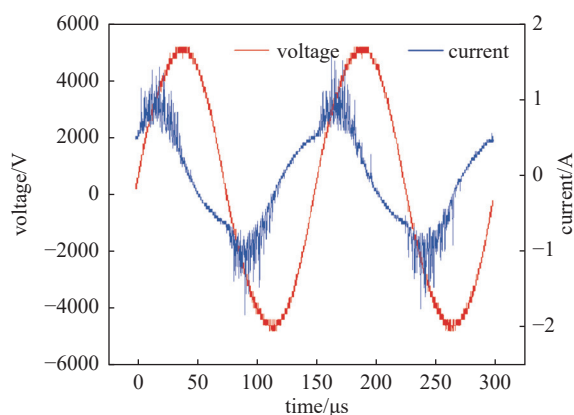


图4 实验中两个放电周期内的等离子体放电电压和电流波形图

Fig. 4 The waveform of plasma discharge voltage and current during two discharge cycles in the experiment

实时在线的烟气分析仪测量发现实验中生成的 CO 含量极少, 故本实验中主要反应为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 。实验中反应生成的水被冷却吸附去除, 导致反应前后气体总体积发生了变化。因该反应前后气体体积变化而引起的甲烷转化率的误差经计算小于 2.68%。

2 结果与讨论

2.1 纯催化、纯等离子体以及二者协同处理甲烷转化效果的对比分析

图 5 为加热温度为 375℃、等离子体放电功率为 21 W、 CH_4/O_2 摩尔比为 0.1~0.5 条件下, 纯催化、纯等离子体放电以及二者协同下 CH_4 燃烧反应后混合气体中 CH_4 和 CO_2 体积分数的变化情况。由图 5 可知, 相比纯催化和纯等离子体作用下, 等离子体协同催化作用下的 CH_4 体积分数减少量与二氧化碳体积分数增量均显著增加, 并且变化量均随着 CH_4/O_2 摩尔比的增大而增大。从图 5 可以发现, CH_4 体积分数减少量略低于二氧化碳体积分数增量, 这可能与催化剂中含有的少量碳元素有关, 该部分的碳也参与了反应。

图 6 为纯催化、纯等离子体放电以及二者协同作用下 CH_4 转化率随不同 CH_4/O_2 摩尔比条件下的变化情况。从图 6 可以看出, CH_4/O_2 摩尔比为 0.1 时, 纯催化和纯等离子体作用下, CH_4 转化率分别约为 5.39% 和 11.6%, 而等离子体协同 Ce-Mn 催化时 CH_4 转化率显著提高, 约为 62.93%。

等离子体协同 Ce-Mn 催化能显著提高 CH_4 转

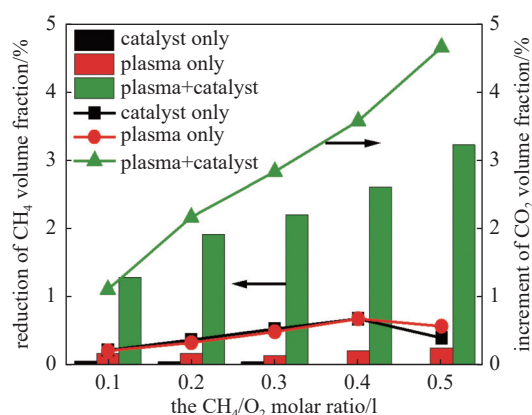


图5 纯催化、纯等离子体放电以及二者协同作用下 CH_4 和 CO_2 体积分数的变化情况(操作条件: 加热温度 375℃、放电功率 21 W)

Fig. 5 Changes of volume fraction of CH_4 and CO_2 under catalyst only, plasma only and their synergism. (Operating conditions: the heating temperature is 375℃; the discharge power is 21 W)

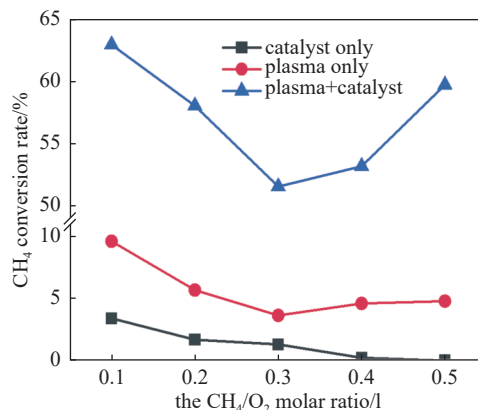


图6 纯催化、纯等离子体放电以及二者协同作用下 CH_4 转化率(操作条件: 加热温度 375℃、放电功率 21 W)

Fig. 6 CH_4 conversion rate under catalyst only, plasma only discharge and their synergism. (Operating conditions: the heating temperature is 375℃; the discharge power is 21 W)

化率可能是由等离子体与催化剂的相互促进作用所致。一方面, 由于催化剂的存在, 等离子体放电的电场增强^[11], 并且其放电形式由空间放电变为空间放电和表面放电共存的形式^[8], 导致 CH_4 与 O_2 更容易发生电离和激发过程, 生成了更多的 $\text{O}\cdot$ 、 $\text{OH}\cdot$ 和 $\text{H}_2\text{O}\cdot$ 等自由基, 从而促进了甲烷的转化; 另一方面, 由于等离子体的存在, 催化剂的物理化学性质发生变化, 如等离子体放电过程中产生的高温粒子可使催化剂表面升温, 从而影响催化剂表面吸附物种的脱附^[10]。因此, 与单纯催化或是单纯放电相比,

等离子体协同 Ce-Mn 催化极大的提高了 CH₄ 的转化率。

2.2 等离子体协同甲烷催化转化的影响分析

(1) 加热温度的影响

图 7 为等离子体放电功率为 21 W 和 CH₄/O₂ 摩尔比为 0.1~0.5 时, 不同加热温度下的 CH₄ 转化率。由图 7 可知, CH₄ 转化率随加热温度的升高而增加, 以 CH₄/O₂ 摩尔比为 0.5 为例, 当加热温度为 250℃ 时, CH₄ 转化率为 21.63%, 而当加热温度升为 375℃ 时, CH₄ 转化率达到 59.7%。由 Arrhenius 公式可知, 随着加热温度的升高, 化学反应速率常数会随之增大, 反应速率越快, 则参与反应的 CH₄ 的量越多, CH₄ 转化率随之提高^[12]。

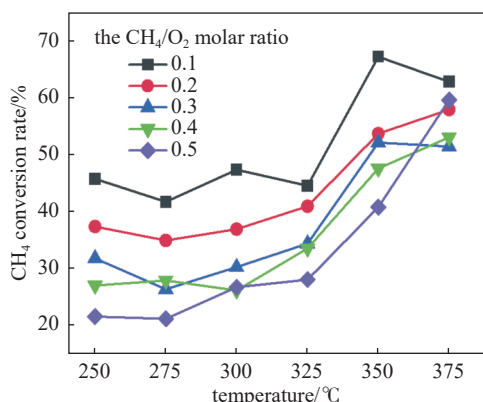


图7 不同 CH₄/O₂ 摩尔比下, 加热温度对 CH₄ 转化率的影响 (操作条件: 放电功率 21 W)

Fig. 7 Effect of heating temperature on CH₄ conversion at different CH₄/O₂ molar ratios. (Operating condition: the discharge power is 21 W)

从图 7 可以看出, 在加热温度低于 325℃ 时, CH₄ 转化率变化不大, 但高于 325℃ 时, CH₄ 转化率随着温度的升高增幅变大, 在从 325℃ 升高到 375℃ 时, 在不同 CH₄/O₂ 摩尔比下平均增幅为 20.7%。其可能原因是, 在低温段催化剂的活性较低, CH₄ 转化主要依靠等离子体激发气相反应, 而随着加热温度的升高, 催化剂被激活。具体来讲, 据 Spivey^[13] 研究表明, CH₄ 深度氧化时的氧源包含晶格氧和表面氧, 在高温时更多的晶格氧被快速释放出来, 并且与等离子体产生协同效应, 可大幅度增强催化剂活性, 因此, 高温时 CH₄ 转化率增幅变大。

(2) 等离子体放电功率的影响

图 8 为加热温度为 375℃ 和 CH₄/O₂ 摩尔比为 0.1~0.5 时, 等离子体放电功率对 CH₄ 转化率的影响

情况。从图 8 可以看出, CH₄ 转化率随放电功率的增加基本呈线性增加, 且在不同 CH₄/O₂ 摩尔比下的增加幅度一致, 平均增幅约为 2.46%/W。

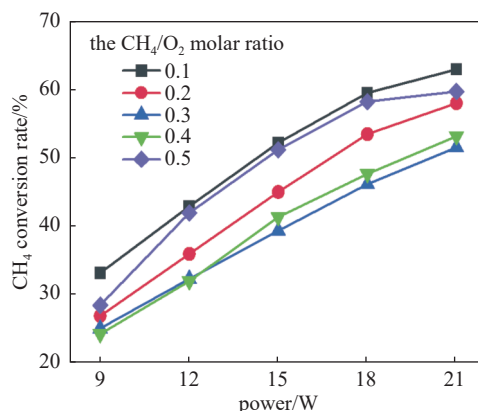
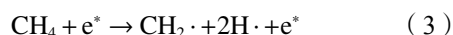


图8 不同 CH₄/O₂ 摩尔比下, 放电功率对 CH₄ 转化率的影响 (操作条件: 加热温度 375℃)

Fig. 8 Effect of discharge power on CH₄ conversion at different CH₄/O₂ molar ratios. (Operating condition: the heating temperature is 375℃)

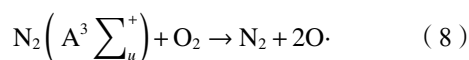
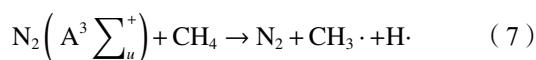
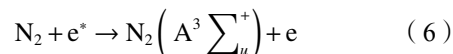
甲烷转化率随放电功率的增大而提高的可能原因是, 等离子体放电功率的增加, 产生了更多的高能电子 e*, e* 与 CH₄ 分子发生碰撞解离成 CH₃·、CH₂·、CH·、H· 等自由基, 如下所示^[14]:



e* 与 O₂ 分子发生碰撞, 解离成高活性的 O· 自由基, 如下所示^[15]:



此外, 实验中配置的混合气中所含的 N₂ 也有利于 CH₄ 的转化^[15]。随着电子能量的升高, N₂ 激发生成的 N₂(A³Σ_u⁺)、N₂(B³Π_g) 和 N₂(C³Π_u) 一方面与 CH₄ 分子发生碰撞时, 同样产生了 CH₃·、CH· 自由基, 另一方面与 O₂ 分子发生碰撞时, 产生了 O· 自由基, 如下所示^[15](以 N₂(A³Σ_u) 为例):



在上述等离子体放电条件下, 反应物碰撞解离与激发生成的 CH₃·、CH₂·、CH·、H· 等自由基更容易与 O· 自由基结合而反应生成 CO₂ 和 H₂O, 最终提

高了甲烷转化率。

(3) CH_4/O_2 摩尔比的影响

图 9 为加热温度为 250°C 和放电功率为 9~21 W 时, CH_4/O_2 摩尔比对 CH_4 转化率的影响情况。从图 9 可以看出, 在不同放电功率下, CH_4 转化率与 CH_4/O_2 摩尔比成反比。放电功率为 21 W 时, CH_4/O_2 摩尔比从 0.5 降至 0.1 时, CH_4 转化率从 21.63% 增加到了 45.85%, 提高了 29.46%, 平均增幅为 7.37%。从图 7 也可以看出, 在不同加热温度下, CH_4 转化率随着 CH_4/O_2 摩尔比的减小而增加。

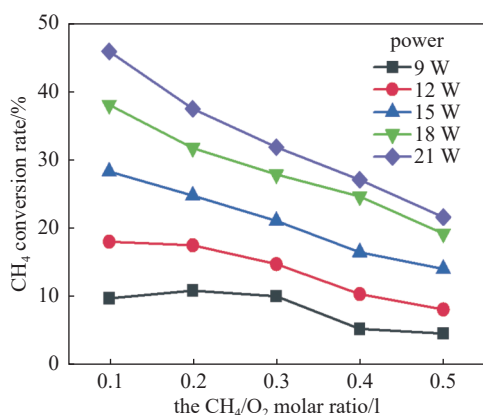


图9 不同放电功率下, CH_4/O_2 摩尔比对 CH_4 转化率的影响 (操作条件: 加热温度 250°C)

Fig. 9 Effect of CH_4/O_2 molar ratio on CH_4 conversion under different discharge power. (Operating condition: the heating temperature is 250°C)

3 结论

本文采用等离子体协同 Ce-Mn 催化的方法来处理火驱尾气中的稀薄 CH_4 , 考察了加热温度、等离子体放电功率和 CH_4/O_2 摩尔比三个因素对 CH_4 转化率的影响, 主要得出以下结论:

(1) 加热温度为 375°C 、等离子体放电功率为 21 W 和 CH_4/O_2 摩尔比为 0.1 时, 纯催化剂和纯等离子体作用下 CH_4 转化率有限, 分别为 5.39% 和 11.6%, 而等离子体协同 Ce-Mn 时 CH_4 转化率显著提高, 为 62.93%, 证实了等离子体与 Ce-Mn 催化剂对 CH_4 转化具有强烈的协同作用。

(2) 等离子体协同 Ce-Mn 催化时, CH_4 转化率随加热温度的升高而增大, 在加热温度低于 325°C 时 CH_4 转化率较低, 在加热温度高于 325°C 时 CH_4 转化率提升幅度较大, 从 325°C 升高到 375°C 时平均增幅约为 20.7%。

(3) 等离子体协同 Ce-Mn 催化时, CH_4 转化率随等离子体放电功率的增加基本呈线性增加, 且在不同 CH_4/O_2 摩尔比下的增幅一致, 平均增幅约为 2.46%/W。

(4) 等离子体协同 Ce-Mn 催化时, CH_4 转化率随 CH_4/O_2 摩尔比的降低而增大, 如在加热温度为 250°C 和放电功率为 21 W 时, CH_4/O_2 摩尔比从 0.5 降至 0.1 时, CH_4 转化率从 21.63% 增加到了 45.85%, 提高了 29.46%, 平均增幅为 7.37%。

参 考 文 献

- [1] Xu Y, Xu Y, Kong F S. Research on economic evaluation method for fire flooding[J]. *Special Oil and Reservoirs*, 2012, 19(4): 11-13 (许艳, 许勇, 孔范帅. 火驱采油经济评价方法研究[J]. *特种油气藏*, 2012, 19(4): 11-13(in chinese))
- [2] Mu H B, Yu L, Li P, et al. Enhancement of the premixed $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ flame speed with Dielectric Barrier Discharge [J]. *High Voltage Engineering*, 2014, 40(10): 2980-2985 (穆海宝, 喻琳, 李平, 等. $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{He}$ 混合气体作大气压介质阻挡放电处理后其燃烧特性的改变[J]. *高电压技术*, 2014, 40(10): 2980-2985(in chinese))
- [3] Liu C C, Yu J J, Jiang Z, et al. Methane catalytic combustion on $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ mixed oxide catalysts study on catalytic performance of $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ composite oxide catalyst for methane combustion[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 23(2): 217-224 (刘长春, 於俊杰, 蒋政, 等. $\text{Ce}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2-a}$ 复合氧化物催化剂甲烷催化燃烧性能的研究[J]. *无机化学学报*, 2007, 23(2): 217-224(in chinese))
- [4] Chen J C J, Arandiyana H A H, Gao X G X, et al. Recent advances in catalysts for methane combustion[J]. *Catalysis Surveys from Asia*, 2015, 19(3): 140-171
- [5] Li S N, Song P, Zhang J L, et al. Morphological effect of $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ catalyst on their catalytic performance in lean methane combustion[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2018, 46(5): 615-624 (李树娜, 宋佩, 张金丽, 等. $\text{CeO}_2\text{-MnO}_x$ 催化剂形貌对低浓度甲烷催化燃烧反应性能的影响[J]. *燃料化学学报*, 2018, 46(5): 615-624(in chinese))
- [6] Mahammadunnisa S, Manoj K, Ramaraju B, et al. Catalytic nonthermal plasma reactor for dry reforming of methane[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(8): 4441-4447
- [7] Yang X P, Liu Y N, Tang L, et al. Experimental study on catalytic oxidation of methane by nonthermal plasma[J]. *Techniques and Equipment for Environmental Pollution*

- Control, 2006, 7(1): 30–33 (杨小平, 刘亚宁, 唐兰, 等. 低温等离子体催化氧化甲烷的实验研究[J]. 环境污染治理技术与设备, 2006, 7(1): 30–33(in chinese))
- [8] Mei D, Zhu X, He Y L, et al. Plasma-assisted conversion of CO_2 in a dielectric barrier discharge reactor: understanding the effect of packing materials[J]. Plasma Sources Science and Technology, 2015, 24(1): 15011
- [9] Xu F, Zhang P, Tian Y Y, et al. Experimental study on methane conversion under synergism plasma with CeO_2 - CuO - $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst[J]. Journal of Heilongjiang University of Science & Technology, 2022, 32(5): 618–623 (徐锋, 张萍, 田瑶瑶, 等. CeO_2 - CuO - $\text{ZnO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂与等离子体联合转化甲烷的实验研究[J]. 黑龙江科技大学学报, 2022, 32(5): 618–623(in chinese))
- [10] Li J Q, Xu B, Wang W B, et al. Experimental study on dry reforming of methane by a plasma catalytic hybrid system[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2021, 49(8): 1161–1172 (李嘉卿, 徐彬, 王文博, 等. 等离子体催化甲烷干重整实验研究[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(8): 1161–1172(in chinese))
- [11] Guaitella O, Thevenet F, Puzenat E, et al. C_2H_2 oxidation by plasma/ TiO_2 combination: Influence of the porosity, and photocatalytic mechanisms under plasma exposure[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2008, 80(3-4): 296–305
- [12] Yang Z Q, Zhang L, Tang Q, et al. Experimental and numerical study on ultra-low concentration coal bed methane combustion in a fluidized bed[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2011, 32(11): 1979–1981 (杨仲卿, 张力, 唐强, 等. 超低浓度煤层气在流化床中燃烧的实验和数值研究[J]. 工程热物理学报, 2011, 32(11): 1979–1981(in chinese))
- [13] Spivey J J. Complete catalytic oxidation of volatile organics[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1987, 26(11): 2165–2180
- [14] Bi W F, Dai C Y, Li X M, et al. Synergistic catalysis of methane to light olefins by plasma and Cu-Pd/S-1 catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(1): 227–236 (毕文菲, 代成义, 李雪梅, 等. 等离子体与 Cu-Pd/S-1 催化剂协同催化甲烷转化制低碳烯烃[J]. 化工进展, 2022, 41(1): 227–236(in chinese))
- [15] Xu F, Zhu L H, Li C. Mechanism of activation and conversion of coalbed methane under cold plasma by optical emission spectroscopy[J]. Chinese Journal of Luminescence, 2017, 38(3): 372–379 (徐锋, 朱丽华, 李创. 低温等离子体活化转化煤层甲烷机理的光谱诊断[J]. 发光学报, 2017, 38(3): 372–379(in chinese))