

文章编号: 1003-9015(2017)01-0090-07 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/33.1141.TQ.20161028.0936.002.html>

合成气完全甲烷化催化剂的公斤级放大制备及催化反应工艺研究

李强¹, 叶松寿², 崔德春¹, 徐庆虎¹, 孙玉平¹, 刘志铭², 陈秉辉²

(1. 中海油研究总院 北京 100028; 2. 厦门大学 化学化工学院 化学工程与生物工程系
醇醚酯化工清洁生产国家工程实验室, 福建 厦门 361005)

摘要: 甲烷化催化剂是煤制合成天然气核心技术之一, 因此研发合成气完全甲烷化催化剂具有重要意义。研究工作采用实验室小试共沉淀制备甲烷化催化剂的最佳工艺条件方法, 进行单批次 1、5 和 10 kg 级(代号 cat-1、cat-5、cat-10) 催化剂的制备研究。研究了催化剂制备的控制因素和放大制备催化剂的反应性能及催化反应工艺条件。研究显示: 催化剂制备的控制因素主要包括 Na⁺ 含量及晶型结构; 放大制备催化剂具有良好的活性、操作稳定性和耐热性能, 与小试制备催化剂具有较好的一致性; 放大制备催化剂(cat-10)在所考察的还原温度、反应 H₂/CO 比和 10000~40000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹ 反应空速范围内具有良好的甲烷化活性。研究结果表明, 该研究单批次公斤级催化剂放大制备是成功的, 为实现催化剂进一步放大制备提供了良好基础。

关键词: 甲烷化; 催化剂; 放大制备; 合成天然气; 反应工艺

中图分类号: O643.36

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1003-9015.2016.00.033

Kilogram Scale-up Preparation of Catalysts and its Reaction Process in Syngas Methanation

LI Qiang¹, YE Song-shou², CUI De-chun¹, XU Qing-hu¹, SUN Yu-ping¹,
LIU Zhi-ming², CHEN Bing-hui²

(1. CNOOC Research Institute, Beijing 100028, China; 2. National Engineering Laboratory for Green Chemical Productions of Alcohols-Ethers-Esters, Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Methanation catalysts play a vital role in the production of synthetic natural gas (SNG) from coal. Based on bench-scale optimum co-precipitation conditions of catalyst preparation, scale up preparation of catalysts for syngas methanation with single batch of 1, 5 and 10 kg is studied. Factors affecting catalyst preparation/performance and scale-up were investigated. The results show that Na⁺ content and crystal structure of the catalysts are the critical factors, and the catalysts prepared under scale-up conditions possess excellent operation stability and heat resistance, with consistent performance as those from bench-scale samples. The 10 kg batch has good reaction activity under studied conditions. Therefore, the scale-up preparation is successful for the methanation catalyst in this study, which is useful for future scale-up preparation of related catalysts.

Key words: methanation; catalyst; scale-up preparation; SNG; reaction process

1 前言

近年来我国经济的快速增长拉动了对天然气的需求, 而且随着国内实施可持续发展战略和加强环境保护等政策的实施, 国内天然气的需求将与日俱增, 但是由于我国天然气产量有限, 使得天然气对外依存度较高^[1,2]。针对我国“富煤、少油、缺气”的现状, 发展煤制天然气技术将在一定程度上改变我国能源

收稿日期: 2016-04-28; 修订日期: 2016-07-15; 网络出版时间: 2016-10-28 09:36:49

作者简介: 李强(1977-), 男, 内蒙古乌兰察布人, 中海油研究总院高级工程师, 博士。通讯联系人: 陈秉辉, E-mail: chenbh@xmu.edu.cn

结构的困境, 有助于减轻环境污染和对石油资源的依赖。因此, 国家能源局公布的《天然气发展“十二五”规划》^[3]首次将煤制天然气产量列入规划当中; 而在国务院刊发的《能源发展战略行动计划(2014~2020年)》^[4], 也提出要稳妥推进煤制油和煤制气技术研发和产业化升级示范工程。因此近年来, 我国煤制天然气项目已逐步展现出蓬勃发展的态势, 目前已有 2 套(40~55)亿方/年规模的煤制天然气项目建成或具备投产能力, 有 3 套(16~40)亿方/年规模的煤制天然气项目在建, 多个处于审批阶段。

甲烷化催化剂制备技术是煤制天然气最关键的技术之一, 其核心技术掌握在巴斯夫、戴维、托普索、鲁奇等国外几家大公司手中^[5]。我国一些科研机构相继开展了多项煤气甲烷化增加热值的研究开发工作, 但针对煤制合成气的完全甲烷化技术还都处于研发阶段, 未能实现工业化应用。国内目前的合成气完全甲烷化催化剂市场基本被国外公司占据, 因此不管从市场的角度亦或是国家战略层面上而言, 研发具有自主知识产权的合成气完全甲烷化催化剂具有重要意义。

本研究组已研发出一种耐热性优良的高活性和稳定性的甲烷化 Ni-ZrO₂ 基催化剂^[6-9]。该催化剂能有效提高 CO 和 CO₂ 的加氢转化率以及甲烷的单程产率, 具有良好的工业应用前景, 值得进行工业化开发。本文基于实验室催化剂 0.2 kg 级(代号 cat-0.2)的小试研究成果, 采用工业级原料进行单批次公斤级(分别是 1、5 和 10 kg; 代号 cat-1, cat-5, cat-10)催化剂的放大制备, 通过对比各放大级别催化剂的甲烷化反应活性、操作稳定性和热稳定性评价, 考察催化剂放大制备过程中各因素对所制备催化剂性能的影响, 从中发现影响该催化剂放大制备的关键因素, 为催化剂的进一步放大制备提供了基础。同时考察了反应工艺条件对所放大制备的催化剂影响, 为该催化剂工业应用提供基础数据。

2 实验部分

2.1 催化剂制备

将计量的 Ni(NO₃)₂·6H₂O、Zr(NO₃)₄·3H₂O 和 Yb(NO₃)₃·6H₂O 混合溶液与 Na₂CO₃ 水溶液在一定的温度和 pH 下进行共沉淀反应, 沉淀后的催化剂进行洗涤、干燥、焙烧、造粒等步骤, 最后得到所需催化剂。催化剂的详细制备方法参见文献^[6,7]。

2.2 催化剂评价

催化剂对合成气制甲烷反应的催化活性评价在固定床连续流动反应器(Φ8 mm)-GC 组合系统上进行。每次评价试验催化剂用量 1 g (约 1 mL)。反应前, 氧化前驱体催化剂先经纯氢还原气(99.99%, 流量为 30 mL·min⁻¹)按一定升温程序进行原位预还原, 还原结束后将温度降至反应所需温度(*R.T.*, °C), 切换导入原料合成气在一定温度、压力、原料气空速条件下进行反应; 反应产物由配备 TCD 和 FID 双检测器、双色谱柱的 GC-950 型气相色谱仪在线分析。两支色谱柱分别充填 TDX-201 碳分子筛(天津化学试剂有限公司)和 Porapak Q-S(美国 BSK), 柱长均为 2 m; 前者用于分离检测 CO、CO₂ 和 N₂(N₂ 为内标), 后者用于分离检测甲烷及其它含碳加氢产物。CO 的转化率(*X*, %)由 N₂ 内标法测算, 甲烷及其它含碳加氢产物的选择性(*S*, %)由 C 基归一化法计算。

2.3 催化剂表征

X 射线衍射(XRD)物相表征在 Rigaku 公司的 Rigaku Ultima IV X 射线粉末衍射仪上进行。仪器的工作条件为: 工作电流 30 mA, 工作电压 40 kV, 以 Cu-K_α ($\lambda = 0.15406$ nm)为辐射源, 测试范围(2 θ)为 10~90°。催化剂的还原行为通过程序升温还原(H₂-TPR)表征, 即用低 H₂ 还原气 $V(\text{H}_2)/V(\text{N}_2) = 5/95$ 作载气, 按 10°C·min⁻¹ 的升温速率在 20~800°C 进行程序升温还原, 由 TCD 在线检测尾气, 由海欣色谱工作站收集并在线处理数据。

3 结果与讨论

3.1 催化剂性能及其制备的控制因素

本研究工作首先采用 cat-0.2 的小试最优制备条件进行放大制备, 然后逐一研究制备过程各因素对所

制备催化剂性能的影响, 最终获得该催化剂放大制备的控制因素为催化剂的 Na^+ 含量及晶型结构, 为催化剂的进一步放大制备提供基础。本文主要讨论 Na^+ 含量及晶型结构对所制备催化剂的催化性能的影响。

3.1.1 采用小试最优条件放大制备催化剂的催化性能

在此, 首先采用 cat-0.2 的小试最优制备条件进行催化剂的放大制备。表 1 显示的是在 $p = 0.1 \text{ MPa}$, $GHSV_{\text{in}} = 10000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 原料气组成 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3.0$, $T = 250^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ 的反应条件下, 采用小试最优制备条件放大制备催化剂的基本催化性能变化情况。从表中可以看出, 催化剂从 cat-0.2、cat-1、cat-5 到 cat-10 逐级制备放大, 各级别催化剂的甲烷化性能基本维持在同一水平, CO 转化率, CO_2 选择性和加氢产物中 CH_4 选择性基本接近。由此可见采用小试最优制备条件, 催化剂制备放大到 cat-10 可以很好地重复实验室小试 cat-0.2 级的甲烷化催化性能, 说明 cat-0.2 的小试最优制备条件可以用于催化剂制备放大。

表 1 各级别催化剂甲烷化反应性能

Table 1 Performance of catalysts prepared under different scale conditions for syngas methanation

Catalysts	$x_{\text{CO}} / \%$					$S_{\text{CO}_2} / \%$					Hydrogenation products $S_{\text{CH}_4} / \%$ (250~600°C)
	250°C	300°C	400°C	500°C	600°C	250°C	300°C	400°C	500°C	600°C	
cat-0.2	100	100	99.5	94.0	69.9	3.1	4.6	11.4	20.7	26.5	100
cat-1	100	100	99.4	93.5	69.2	3.3	5.0	12.0	21.0	26.5	100
cat-5	100	100	99.3	93.3	69.0	2.9	4.5	11.4	20.6	26.5	100
cat-10	100	100	99.4	93.8	69.8	3.2	4.7	11.6	20.7	26.5	100

Evaluation condition: $m_{\text{cat}} = 1.0 \text{ g}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3.0$, $T = 250 \sim 600^\circ\text{C}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $GHSV_{\text{in}} = 10000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

3.1.2 催化剂的晶相特征

文献[10~13]报道指出低温下的 ZrO_2 是以单斜晶型存在, 当用金属离子掺杂后其晶型结构会发生改变, 依据离子掺杂量的不同, ZrO_2 以单斜、四方和立方晶型中的一种或者两种晶型混合存在, 一般认为当离子掺杂在 12%(mol)以上时, ZrO_2 是以单一立方相存在的^[10]。先前的实验结果表明^[6], 甲烷化催化剂中的 ZrO_2 以立方晶型存在为佳。由于 Yb^{3+} 的离子半径(0.087 nm)非常接近于 Zr^{IV} 半径(0.079 nm), 使得 Yb^{3+} 离子很容易掺杂到 ZrO_2 晶体当中, 形成高温下更稳定的 ZrO_2 立方晶型。在该晶型结构下, Ni 也能很好地分散于晶体之中, 使催化剂能够兼顾甲烷化活性和热稳定性。

XRD 表征结果(如图 1 所示)表明不同级别制备的催化剂均具有尖锐的归属于 ZrO_2 立方晶型的衍射峰。而且, 不同级别制备的催化剂也具有相似的还原特征^[14]。这些结果说明小试的最优制备条件应用于催化剂放大制备时, 只要保证晶型相同, 就可以有效保证催化剂的性能。

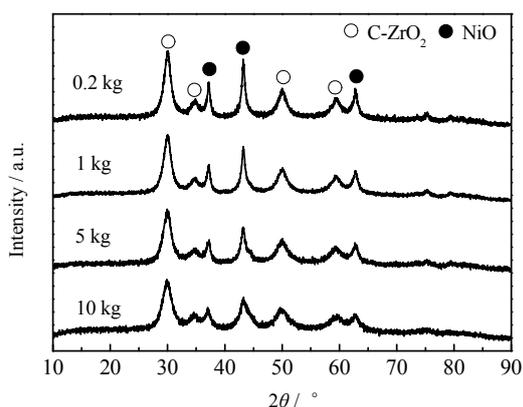


图 1 不同制备级别催化剂 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of catalysts prepared under different scale-up

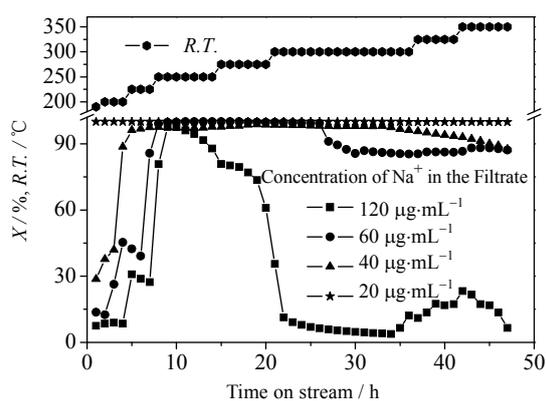


图 2 滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度对催化剂甲烷化活性的影响

Fig.2 Effects of Na^+ concentration in the filtrate on catalytic activity

3.1.3 钠离子含量

同样地, 甲烷化 Ni-ZrO_2 基催化剂的钠离子含量与其催化活性及热稳定性往往息息相关。催化剂上过量 Na 会造成 NiO 自身聚集形成 NiO 晶型, 降低了 Ni 的利用率使得催化剂活性降低^[15], 同时也会降

低催化剂的热稳定性。滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度间接反应出催化剂上 Na^+ 残留量,图2显示,在 $P = 0.1 \text{ MPa}$, $GHSV_{\text{in}} = 10000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 原料气组成 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO})/V(\text{CO}_2)/V(\text{N}_2) = 75/15/5/5$, $T = 190^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ 的反应条件下, 催化剂洗涤终点时滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度对催化剂的甲烷化活性具有非常大的影响。随着洗涤滤液中的 $[\text{Na}^+]$ 浓度由 $120 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 下降到 $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$, 催化剂上 Na^+ 残留量相应变小, 催化剂的起活温度也由 250°C 下降到 190°C 。这说明催化剂中钠离子含量越低, 催化剂起活温度越低, 甲烷化活性越好。当滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度为 $120 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 催化剂在 250°C 的活性难以维持稳定, CO 转化率急剧下降甚至失活, 反应温度升高至 350°C , 催化剂活性仍处于低活性状态。而随着滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度的进一步降低, 催化剂活性和稳定性逐步提高。当滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度为 $20 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 时, 催化剂的活性和稳定性达到期望指标。上述结果表明, $[\text{Na}^+]$ 浓度对催化剂的活性和稳定性的影响相当显著。因此必须控制好洗涤过程中滤液中 $[\text{Na}^+]$ 浓度这一指标。事实上, 以前有文献报道^[16], 表明随着催化剂使用环境温度的升高, 当钠含量比较高时, 钠会在催化剂中迁移, 使催化剂的晶格发生变化, 严重影响催化剂性能。

3.2 操作稳定性

图3显示的是在 $p = 0.1 \text{ MPa}$, $GHSV_{\text{in}} = 10000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 原料气组成 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3$, $T = 300^\circ\text{C}$ 反应条件下, cat-10 及 cat-0.2 催化剂的寿命实验。反应启动之后很短时间内, 两种催化剂活性即处于稳定状态, 在时长为 300 h 的性能评价试验中, 两种催化剂 cat-10 及 cat-0.2 的 CO 转化率、加氢产物选择性 CH_4 和 CO_2 选择性基本相同, 分别维持在 100%、100% 和 4.5%。在整个 300 h 的催化反应评价过程中, 两种催化剂活性均无明显变化迹象, 这表明放大制备的催化剂具有与小试级催化剂相一致的优良甲烷化活性和操作稳定性。

3.3 耐热性能

耐热性能是工业甲烷化催化剂的一项重要技术指标。本研究工作在 $P = 0.1 \text{ MPa}$, $GHSV_{\text{in}} = 10000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 原料气组成 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3.0$ 的反应条件下对 cat-10 及 cat-0.2 催化剂的耐热性能进行评价。催化剂耐热性考核实验是在连续通入原料气条件下, 分别于 650°C 、 700°C 、 750°C 和 800°C 温度下进行甲烷化反应 20 h, 然后在维持其他反应条件不变的条件下, 降温至 300°C , 并在 300°C 下持续反应 8 h。在此期间, 催化剂的反应结果由在线色谱定期检测, 评价结果标示于图4。cat-10 及 cat-0.2 催化剂在经历 650°C 、 700°C 、 750°C 和 800°C 4 个温度点反应时, 催化剂的转化率会降低, 这是由反应热力学所决定的, 不

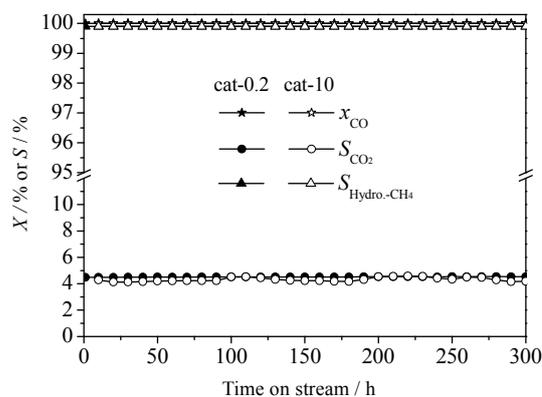


图3 cat-0.2 和 cat-10 催化剂甲烷化反应操作稳定性

Fig.3 Operation stability of cat-0.2 and cat-10 catalysts for methanation

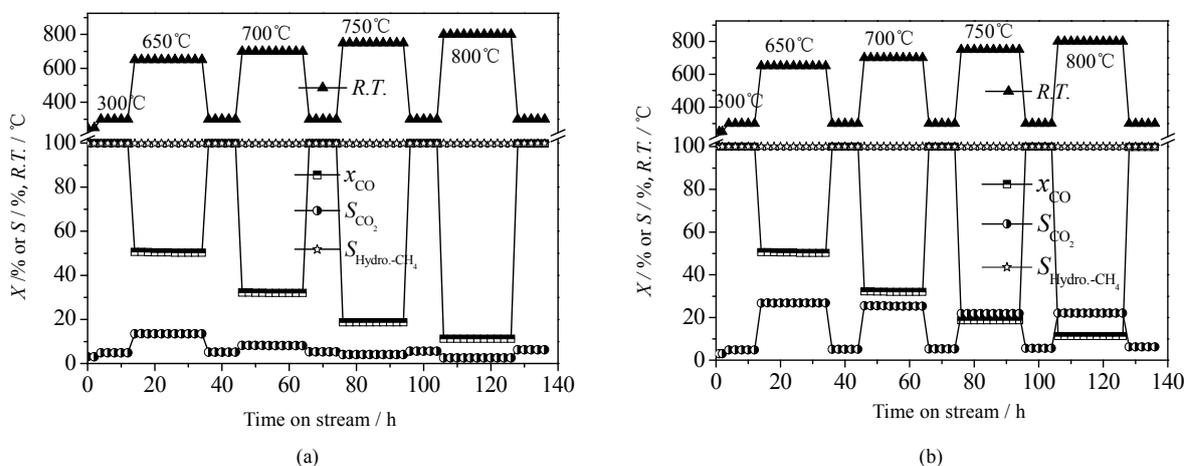


图4 (a) cat-0.2 和 (b) cat-10 催化剂甲烷化反应耐热性能

Fig.4 Thermal stability of (a) cat-0.2 and (b) cat-10 catalysts for methanation

是由催化剂活性降低引起的。图4的结果显示,经历高温反应后的两种催化剂,在将反应温度降为300℃后,CO转化率和CH₄选择性仍恢复到100%和100%的水平,未见催化剂有失活现象。由此可见,催化剂经过136 h的高温热稳定性试验后,其甲烷化反应性能基本不变,这说明放大后的cat-10及cat-0.2催化剂具有良好的耐热性能。结合文献关于单独的ZrO₂立方晶型和掺杂Sm的ZrO₂立方晶型的热稳定性研究报道^[7],说明有Yb掺杂的ZrO₂立方晶型作为甲烷化催化剂载体,能够显著提高催化剂的耐热稳定性。

3.4 反应工艺条件

选取10~20目的cat-10催化剂若干,考察原料气H₂/CO比、催化剂还原温度以及原料气空速三项工艺参数对催化剂反应性能的影响。

3.4.1 还原温度

表2显示不同还原温度对cat-10催化剂的甲烷化反应性能的影响。可以看出在P=0.1 MPa, GHSV_{in} = 40000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹, 原料气组成V(H₂)/V(CO) = 3.0, T = 250~600℃反应条件下,随着还原温度的升高,CO转化率略有下降,加氢产物中CH₄选择性保持100%, CO₂选择性基本不变。由此可见在所考察的还原温度范围内,还原温度对催化剂的甲烷化活性影响不大。对cat-10催化剂进行H₂-TPR表征(如图5所示)表明,催化剂从390℃左右开始还原,到700℃左右结束,还原最高峰位于520℃左右,说明催化剂具有较宽的还原温度范围,该特性有利于催化剂的工业应用。

表2 还原温度对cat-10催化剂甲烷化反应活性的影响

Table 2 Effects of reduction temperature on methanation activity of the cat-10 catalyst

Reduction temperature / °C	x _{CO} / %					S _{CO₂} / %					Hydrogenation products S _{CH₄} / % (250~600℃)
	250	300	400	500	600	250	300	400	500	600	
350	99.9	99.8	98.4	90.9	70.5	7.5	9.2	15.4	22.1	25.5	100
450	99.9	99.7	97.9	89.5	68.7	7.7	10.2	16.1	22.5	25.8	100
550	99.9	99.6	97.7	88.9	68.1	8.1	10.1	16.2	22.5	25.6	100
650	99.9	99.7	98.0	89.6	68.4	7.4	9.6	15.6	22.2	25.6	100
750	99.8	99.6	97.7	88.9	68.1	8.7	10.3	16.2	22.0	25.3	100

Evaluation condition: $m_{\text{cat}} = 0.25 \text{ g}$, $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3.0$, $T = 250\sim 600^\circ\text{C}$, $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\text{GHSV}_{\text{in}} = 40000 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

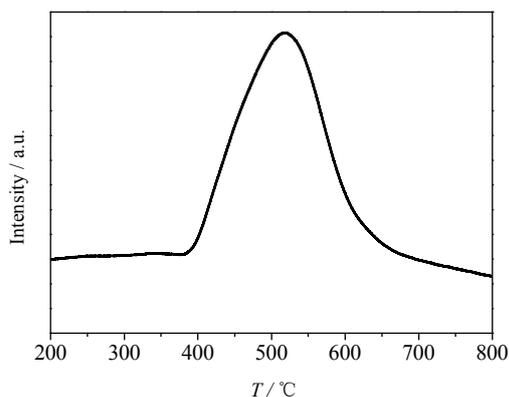


图5 cat-10催化剂的H₂-TPR谱图

Fig.5 H₂-TPR spectrum of the cat-10 catalyst

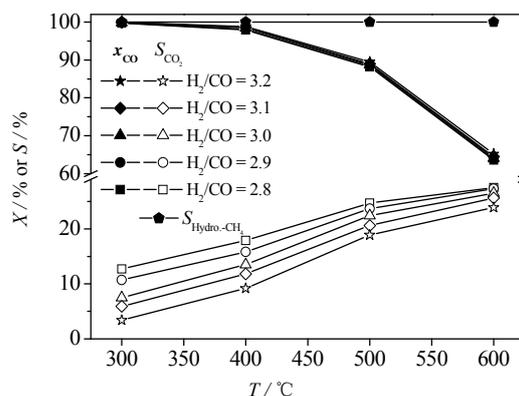


图6 H₂/CO比对cat-10催化剂甲烷化反应活性的影响

Fig.6 Effects of the H₂/CO ratio on methanation reactivity of the cat-10 catalyst

3.4.2 原料气H₂/CO比

图6是不同H₂/CO比对cat-10催化剂甲烷化反应性能的影响。图中显示,在P=0.1 MPa, GHSV_{in} = 40000 mL·h⁻¹·g_{cat}⁻¹, T = 300~600℃的反应条件下,随着H₂/CO比由2.8递增至3.2时,CO转化率基本保持不变,加氢产物中CH₄选择性保持100%,而CO₂选择性则逐渐降低。因此H₂/CO比的提高有利于抑制水煤气变换反应,使CO₂选择性下降。但在所考察的H₂/CO比变化的范围内,其对加氢产物中CH₄选择性没有影响。

3.4.3 原料气空速

图7显示的是在 $P = 0.1 \text{ MPa}$, $\text{GHSV}_{\text{in}} = 10000 \sim 240000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 原料气组成 $V(\text{H}_2)/V(\text{CO}) = 3.0$, $T = 300^\circ\text{C}$ 的反应条件下, 原料气空速对 cat-10 催化剂上甲烷化反应性能的影响。在考察的原料气空速范围内, 当空速低于 $40000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 时, CO 转化率基本维持在 100%, 当空速高于 $40000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 时, CO 转化率逐渐下降, 随着空速的进一步增大, 其下降趋势更显著。随着空速增大, 水煤气变换反应增强, CO_2 选择性随之增大, 但加氢产物中 CH_4 选择性仍保持在 100%。 CO_2 选择性随空速增大而增大可能是由变换和甲烷化两个串联反应控制决定的。空速增大, 发生水煤气变换反应后生成的 CO_2 尚未来得及进一步加氢为甲烷就离开催化剂床层, 从而导致其选择性增大, 这说明反应体系中变换和甲烷化串联反应是存在的。因此, 为了得到较高的 CO 转化率和抑制水煤气变换反应, 原料气空速在 $10000 \sim 40000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ 较为合理。

通过上述实验结果可知, 在考察 H_2/CO 比及还原温度变化的范围内, 其对 cat-10 催化剂的 CO 转化率及加氢产物选择性影响不大, 并且可在较宽的温度范围内对催化剂进行还原。而当原料气空速增大到一定程度后, CO 转化率随空速增加而下降明显。因此控制空速在一定范围内既可以得到较高的 CO 转化率, 又可以有效的抑制水煤气变换反应导致 CO_2 副产物的生成。

4 结 论

(1) 通过控制催化剂中 Na^+ 浓度以及保证作为催化剂载体的 ZrO_2 以立方晶型(c- ZrO_2)存在, 公斤级放大制备催化剂 cat-10 可以很好地重复实验室克级小试催化剂 cat-0.2 的甲烷化反应性能。这两个因素是催化剂成功放大制备的关键控制因素。

(2) 公斤级放大制备催化剂具有良好的操作稳定性及耐热性能, 与实验室克级制备催化剂的反应性能具有一致性。

(3) 放大制备的 cat-10 催化剂具有较宽的还原温度范围; 在考察的 H_2/CO 范围内, cat-10 催化剂具有良好的甲烷化反应活性, 原料气空速在 $10000 \sim 40000 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, 既可以得到较高的 CO 转化率, 又可以有效的抑制水煤气变换反应导致副产物 CO_2 的生成。

参考文献:

- [1] LIU Zhi-guang (刘志光), GONG Hua-jun (龚华俊), YU Li-ming (余黎明). SNG development in China (我国煤制天然气发展的探讨) [J]. *Coal Chemical Industry* (煤化工), 2009, 2 (141): 1-4
- [2] BU Xue-peng (步学朋), WANG Peng (王鹏), XIN Shi-he (忻仕河), *et al.* Analysis of coal gasification/poly-generation to produce substitute natural gas (SNG) (煤炭气化多联产生产代用天然气分析) [J]. *Coal Chemical Industry* (煤化工), 2008, 35(6): 4-7.
- [3] National Energy Administration (国家能源局). Natural gas development plan for 12th Five-Year (天然气发展十二五规划) [Z]. The general office of the national development and Reform Commission of People's Republic of China (中华人民共和国国家发展与改革委员会办公厅), Beijing (北京): 2012
- [4] CPC Central Committee and State Council (中共中央、国务院). Strategic action plan for energy development (2014~2020) (能源发展战略行动计划 (2014~2020年)) [Z]. The general office of the State Council of People's Republic of China (中华人民共和国国务院办公厅), Beijing (北京): 2014.
- [5] Kopyscinski J, Schildhauer T J, Biollaz S M. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass—a technology review from 1950 to 2009 [J]. *Fuel*, 2010, 89 (8): 1763-1783.
- [6] Huang Y H, Wang J J, Liu Z M, *et al.* Highly efficient Ni-ZrO₂ catalyst doped with Yb₂O₃ for co-methanation of CO and CO₂ [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2013, 466(8): 300-306.

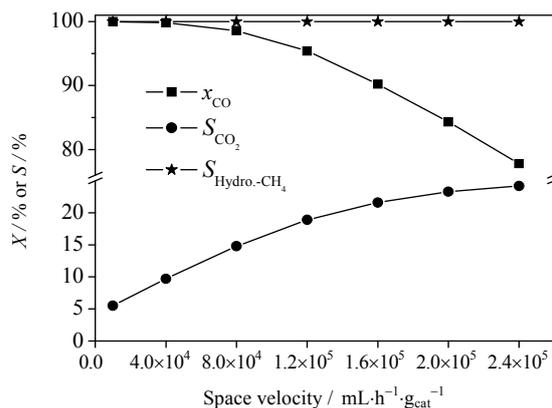


图7 原料气空速对 cat-10 催化剂甲烷化反应活性的影响
Fig.7 Effects of the space velocity on methanation reactivity of the cat-10 catalyst

- [7] HUANG Yan-hui (黄艳辉). Highly efficient Ni-ZrO₂ catalyst doped with Yb₂O₃ for co-methanation of CO and CO₂ (CO和CO₂共甲烷化用Yb₂O₃修饰的高Ni-ZrO₂催化剂的研究) [D]. Xiamen (厦门): Xiamen University (厦门大学), 2013.
- [8] ZHANG Hong-bin (张鸿斌), HUANG Yan-hui (黄艳辉), LIU Zhi-ming (刘志铭), *et al.* Catalyst used for preparing synthetic natural gas by using coal derived synthesis gas and preparation method (一种用于煤基合成气制合成天然气的催化剂及其制备方法): CN,102407126B [P]. 2013-7-23.
- [9] ZHANG Hong-bin (张鸿斌), LIU Zhi-ming (刘志铭), LIN Guo-dong (林国栋). Methanation catalyst for synthetic natural gas from coal and preparation method for methanation catalyst (一种煤制合成天然气用的甲烷化催化剂及其制备方法): CN,102658156B [P]. 2014-5-28.
- [10] Martin U, Boysen H, Frey F. Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K [J]. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science**, 1993, 49 (3): 403-413.
- [11] Hyppänen I, Hölsä J, Kankare J, *et al.* Defect structure and up-conversion luminescence properties of ZrO₂: Yb³⁺, Er³⁺ nanomaterials [J]. **Journal of fluorescence**, 2008, 18 (6): 1029-1034.
- [12] Angeles-Chavez C, Salas P, Díaz-Torres, L A, *et al.* Structural and chemical characterization of Yb₂O₃-ZrO₂ system by HAADF-STEM and HRTEM [J]. **Microscopy & Microanalysis**, 2009, 15(1): 46-53.
- [13] Solis D, De la Rosa E, Meza O, *et al.* Role of Yb³⁺ and Er³⁺ concentration on the tunability of green-yellow-red upconversion emission of codoped ZrO₂: Yb³⁺-Er³⁺ nanocrystals [J]. **Journal of Applied Physics**, 2010, 108 (2): 023103-023103-9.
- [14] CUI De-chun (崔德春), LIU Zhi-ming (刘志铭), LI Qiang (李强), *et al.* Scale-up preparation and characterization of the catalysts for syngas methanation (合成气完全甲烷化催化剂的放大制备及其性能表征) [J]. **Journal of Xiamen University (Natural Science)** (厦门大学学报(自然科学版)), 2016, 55(6): 823-829.
- [15] HU Chang-wei (胡常伟), CHEN Yu (陈豫), WANG Wen-zhuo (王文灼), *et al.* The effect of Na additive on the structure and property of low weight loading nickel based methanation catalyst (添加钠对低镍甲烷化催化剂结构性能的影响) [J]. **Journal of Molecular Catalysis (China)** (分子催化), 1992, 6(4): 263-270.
- [16] Ang M. L., Oemar U, Saw E T. *et al.* Highly active Ni/xNa/CeO₂ catalyst for the water-gas shift reaction: effect of sodium on methane suppression [J]. **ACS Catalysis**, 2014, 4 (9): 3237-3248.