

# 煤制合成天然气流化床甲烷化催化剂研究进展

张瑜,宋鹏飞,侯建国,王秀林,高振,姚辉超,穆祥宇

(中海石油气电集团技术研发中心,北京 100007)

**摘要:**基于煤制合成天然气甲烷化固定床催化剂主要组分及F-T合成等类似流化床制备技术,分别从催化剂组成和制备方法探讨了煤制合成天然气流化床甲烷化催化剂研究现状及开发思路。与固定床甲烷化催化剂相比,流化床甲烷化催化剂除具有高活性、高稳定性、抗烧结、抗积碳性能外,必须具有较好的机械强度和耐磨性,因此流化床甲烷化技术的研究重点在于开发耐磨损的甲烷化催化剂。甲烷化流化床催化剂开发的主要思路为改进催化剂组分,保证催化活性,提高催化剂的机械强度,如可使用高强度复合载体;选择合适的制备方法或添加适当黏结剂进一步提高催化剂的耐磨性,如可用喷雾干燥成型制备适于流化床的微球型颗粒。

**关键词:**合成天然气;甲烷化;催化剂;流化床;耐磨性

中图分类号:TQ54

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2018)02-0015-05

## Research progress on methanation catalyst research for synthetic natural gas from coal in fluidized bed

ZHANG Yu, SONG Pengfei, HOU Jianguo, WANG Xiulin, GAO Zhen, YAO Huichao, MU Xiangyu

(CNOOC Gas and Power Group Research & Development Center, Beijing 100007, China)

**Abstract:** Based on the main components of methanation catalysts for synthetic natural gas from coal in fixed bed and similar preparation technology of F-T synthesis fluidized bed, research status and development ideas of methanation catalyst research for synthetic natural gas from coal in fluidized bed were discussed from catalyst composition and preparation methods. Compared with methanation catalyst in fixed bed, in addition to highly active, high stability, sintering resistance and carbon deposition resistance, methanation catalyst used in fluidized bed must have good mechanical strength and abrasion resistance. Therefore methanation technology research in fluidized bed is focused on developing wear-resistant methanation catalyst. Improving the mechanical strength and wear-resistance of fluidized-bed catalyst by some methods such as choosing high strength load carrier, appropriate roasting temperature, spray granulation molding method, adding the appropriate dosage of binder are recommended.

**Key words:** synthetic natural gas; methanation; catalyst; fluidized bed; wear-resistance

## 0 引 言

天然气在我国能源消费结构中的比例逐年增长,因此利用我国丰富的煤炭资源制取合成天然气是获取天然气能源的一种有效途径。煤经气化、合成气变换、净化、甲烷化等工艺最终获得高品质的合成天然气,其中甲烷化技术是煤制天然气的关键技术之一。由于固定床反应器催化剂用量少且不易磨

损,目前国内外已商业化应用的甲烷化技术(如丹麦托普索、英国戴维、德国鲁奇等)均采用固定床甲烷化工艺,配套催化剂为镍基催化剂。固定床甲烷化工艺是多台固定床反应器串并联,并通过多个换热器移走反应热来控制反应器温度,这种技术工艺调节复杂,为了控制催化剂床层温度需大量循环气,不仅限制了生产能力,还增加了动力消耗,操作成本较高<sup>[1]</sup>。

收稿日期:2017-08-18;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.2018.02.003

作者简介:张瑜(1984—),女,陕西华县人,工程师,硕士,从事天然气合成及催化剂方面研究。E-mail:zhangyu52@cnooc.com.cn

引用格式:张瑜,宋鹏飞,侯建国,等.煤制合成天然气流化床甲烷化催化剂研究进展[J].洁净煤技术,2018,24(2):15-19.

ZHANG Yu, SONG Pengfei, HOU Jianguo, et al. Research progress on methanation catalyst research for synthetic natural gas from coal in fluidized bed[J]. Clean Coal Technology, 2018, 24(2): 15-19.

与固定床反应器相比,流化床反应器良好的传质、传热性能,易于控制,可大规模化连续生产,更适合大规模煤制合成天然气的甲烷化强放热反应。早在20世纪50年代,国外很多研究单位就开始研究流化床甲烷化工艺及催化剂。美国矿务局(Bureau of Mines)于1952年建立一个固定床反应器串联两个流化床反应器的多段甲烷化工艺,美国烟煤研究所(Bituminous Coal Research Inc)于1963年开发了Bi-Gas甲烷化流化床工艺,德国卡尔斯鲁厄大学(University of Karlsruhe)与德国Thyssenga公司于1975年合作开发了Comflux流化床甲烷化工艺。近年国内也有很多单位致力于流化床甲烷化技术研究,如中国科学院过程工程研究所、中国科学院山西煤炭化学研究所、太原理工大学、清华大学、北京化工大学等,但都处于实验室研究阶段。流化床甲烷化反应器虽然反应效果好,甲烷产率高,但一直落后于固定床,未实现工业化应用,主要原因除了流化床反应器设计复杂、造价高外,流化床催化剂磨损及夹带问题严重、消耗量大等也是主要问题<sup>[2]</sup>。因此,相比固定床甲烷化催化剂,流化床甲烷化催化剂除具有高活性、高稳定性、抗烧结、抗积碳性能外,必须具有较好的强度和耐磨性,流化床甲烷化技术的研究重点在于开发耐磨损的甲烷化催化剂。

本文从催化剂组成和制备方法2方面总结分析了流化床甲烷化催化剂开发思路,并对提高流化床催化剂耐磨性提出建议。

## 1 甲烷化催化剂

### 1.1 活性组分

甲烷化催化剂可分为耐硫催化剂和非耐硫催化剂,耐硫催化剂多以钼为活性中心,仍未实现工业化应用。非耐硫催化剂主要以第Ⅷ族的Ni、Ru、Fe、Co、Rh、Pt等为活性金属。Ru、Rh、Pt基催化剂虽然具有活性高、反应温度低、甲烷选择性好等优点,但其储量少、价格昂贵,不适宜大规模工业化应用。Fe催化剂价格低廉、易制备,但活性低、甲烷选择性差、易积碳、易生成液态烃。Co基催化剂耐受性强,但甲烷化选择性差,且不利于CO甲烷化。Ni催化剂价格较低、催化活性高、甲烷选择性好。因此,镍基催化剂已成为甲烷化催化剂的研究应用方向。大唐克旗、大唐阜新、新疆庆华、内蒙古汇能等已运行的煤制天然气项目分别采用英国戴维(DAVY)和丹麦托普索(TOPSOE)的甲烷化技术,配套催化剂均为

镍基催化剂。

李丹丹等<sup>[3]</sup>以70~100 μm易流化、耐磨损的球形 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体,采用等体积浸渍法制备了一系列不同Ni含量适用于流化床甲烷化的Ni/Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。考察其反应性能发现,随着Ni负载量的增大,甲烷收率先增大后减小,而后又增大。当Ni负载量为15%和30%时,催化活性最好,常压下甲烷收率最高达92.2%。低镍含量时NiO分散良好,镍含量增大时,可能生成聚集态晶粒。

因此,综合考虑催化剂活性、稳定性、甲烷收率、生产成本、开发技术成熟度等多方面因素,镍基催化剂为流化床甲烷化催化剂的首选。

### 1.2 载体

载体可增加催化剂表面积、提供合适的孔结构、改善热稳定性和活性、提高机械强度。由于流化床甲烷化催化剂需要具备较高的强度和耐磨性,载体的选择至关重要。镍基催化剂载体有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 等,不同载体上负载镍基催化剂甲烷化活性顺序为:  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Ni}/\text{SiO}_2 < \text{Ni}/\text{TiO}_2 < \text{Ni}/\text{ZrO}_2$ 。 $\text{ZrO}_2$ 和 $\text{TiO}_2$ 作为载体,与金属组分相互作用强烈,负载的催化剂活性高、热稳定性好、抗中毒性强,但价格较高。 $\text{SiO}_2$ 具有较好的孔结构,较大的比表面积,与金属组分间相互作用不强,易烧结团聚导致催化剂失活。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为工业上最常用载体,其价格低廉、比表面积大、孔隙率高、工业应用成熟, $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 虽然不如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 价格低廉、应用广泛,但由于其较好的催化性能,故可与 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 形成复合载体( $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ 等),弥补 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 单一载体在结构或性能方面的缺陷,改善载体性质。

陈珍珍等<sup>[4]</sup>研究不同晶型 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体的镍基催化剂对甲烷化反应活性变化趋势为:  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。NiO与 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 产生较强的相互作用,有利于NiO在载体表面均匀分散,还原后形成很细的Ni晶粒,但这种强相互作用导致催化剂需要在较高温度下才能被充分还原,甚至生成难以还原镍铝尖晶石,影响催化剂的活性<sup>[5-6]</sup>。可通过添加稀土元素、碱土金属作为助剂,提高催化剂的热稳定性<sup>[7-8]</sup>。

杨霞等<sup>[9]</sup>以 $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为复合载体镍基催化剂, $\text{ZrO}_2$ 的引入抑制了难还原的镍铝尖晶石的生成,有利于镍物种在载体表面的分散,提高了镍物种的还原能力。郑荣兵等<sup>[10]</sup>分别以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{TiO}_2$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体浸渍制备镍基催化剂,对比发现复合载体催化剂的活性和甲烷选择性最佳。

此外,甲烷化催化剂还以钙钛矿型氧化物<sup>[11]</sup>、六铝酸盐、海泡石<sup>[12]</sup>等作为载体。中国科学院过程工程研究所采用炭硬模板法研制具有高比表面的六铝酸盐,浸渍法负载 Ni 制备催化剂,该催化剂在 500 °C 时仍能维持较高的活性<sup>[13]</sup>。

### 1.3 助剂

添加助剂能提高催化剂的活性、选择性和稳定性。流化床甲烷化催化剂与固定床催化剂类似,常用助剂有碱土金属(Mg)、稀土金属(Ce、La 等)、过渡金属(Mn、Fe、Cu、Cr、Co 等)等。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  与 MgO 通过高温煅烧,形成镁铝尖晶石,利于形成较细镍晶粒,提高了催化剂的强度、热稳定性和活性,且由于碱性镁的加入改变了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面的酸性,使载体表面呈中性或碱性,有效抑制积碳<sup>[14]</sup>。添加稀土金属能调节表面镍原子的缺电子状态,分散活性组分,使晶粒度减小,催化剂活性、热稳定性、抗积碳能力得到有效提高<sup>[8,15]</sup>。过渡金属含未充满的 d 轨道,产生一定的电子效应,改变催化剂的表面性质或晶型结构,从而提高催化剂的活性和选择性<sup>[16-17]</sup>。

## 2 流化床催化剂制备方法

催化剂的组成是决定催化剂性能的主要因素,但对于相同的化学组成,制备方法不同,催化剂的性能也会受到很大影响,这是因为制备方法会改变催化剂的化学结构和物理结构。甲烷化流化床催化剂在组成上和固定床差别不大,但在流化床反应器中,由于催化剂颗粒在床层内处于翻腾状态,颗粒与颗粒之间以及颗粒与器壁之间碰撞频繁,颗粒易发生断裂和磨损。因此,甲烷化流化床催化剂开发可通过选择合适的制备方法来提高催化剂耐磨性。

### 2.1 活性组分负载于高强度载体上

催化剂常用的活性组分负载方法有沉淀法和浸渍法。在流化床催化剂制备中,常采用将活性组分负载于高强度载体的方法来提高催化剂的机械强度。徐邵平等<sup>[18]</sup>用于甲烷化的含铁天然矿石负载镍基催化剂,含铁天然矿石粉碎成颗粒后,经高温煅烧得到高强度载体,后采用浸渍法负载镍,制得的催化剂活性高、稳定性好、耐磨性强,尤其适合流化床、浆态床的甲烷化操作。李丹丹<sup>[19]</sup>以焙烧处理后耐磨损的  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体,以等体积浸渍法制备适用于流化床反应器的镍基单金属催化剂和镍铁双金属

催化剂。程易等<sup>[20]</sup>也以  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  为载体,采用浸渍法制备 Ni-Fe 双活性组分催化剂用于  $\text{CO}_2$  流化床甲烷化,该催化剂在压力 3 ~ 5 MPa、原料气体积空速 5 000 ~ 10 000  $\text{h}^{-1}$ 、 $\text{H}_2/\text{CO}_2$  体积比 4.1 的反应条件下, $\text{CO}_2$  转化率和  $\text{CH}_4$  选择性均接近 100%。该催化剂还具有强度高、热稳定性好、抗积碳、易流化等特点。

### 2.2 焙烧温度

催化剂焙烧的目的:① 通过热分解反应除去物料的易挥发组分(如  $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等)及化学结合水,使之转化为所需化学成分,形成稳定结构;② 通过焙烧再结晶,使催化剂获得一定的晶型、晶体大小和孔结构;③ 通过微晶适当的烧结,提高机械强度。宫立倩等<sup>[21-22]</sup>研究 Ni-Mg/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  催化剂在不同焙烧温度的性能,发现适当提高焙烧温度能增强载体与活性组分间的相互作用,形成  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  尖晶石和  $\text{NiMgO}_2$  固溶体,提高催化剂的热稳定性,有利于抑制催化剂发生高温烧结。申文龙等<sup>[23]</sup>也发现升高焙烧温度,催化剂中 NiO 与载体之间的相互作用逐渐增强,600 °C 时 CO 转化率最高,随着温度继续升高,尖晶石结构使催化剂难于还原,活性降低;900 °C 时  $\text{Ni}^{2+}$  完全转化为  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,催化剂不具备活性。流化床催化剂制备过程中,在负载活性组分前,会适当焙烧载体,调整孔结构,以提高催化剂的稳定性和耐磨性。

### 2.3 成型方法

催化剂的成型方法对催化剂的机械强度、耐磨性、孔结构及表面纹理等有很大影响。催化剂成型颗粒的形状和大小,一般是根据催化剂原料性质及工业生产所用反应器确定的。流化床反应器常使用直径 20 ~ 150  $\mu\text{m}$  或更大粒径的微球型催化剂<sup>[24]</sup>。无棱角的微球具有良好的流动性能,可降低催化剂流化产生的磨耗。目前,流化床用催化剂大多采用喷雾干燥成型法制备,喷雾干燥成型可以获得粒径分布均匀、球形度好、堆积密度适宜的催化剂,被广泛用于 FCC (fluidized-bed catalytic cracking) 催化剂、F-T (Fischer-Tropsch) 催化剂等。采用连续共沉淀与喷雾干燥成型技术相结合制备的微球型铁基 F-T 合成催化剂,微球型催化剂表面光滑,球形度好,颗粒分布均匀,反应性能明显优于无定型催化剂<sup>[25]</sup>。汪国高等<sup>[26]</sup>采用共沉淀-喷雾干燥成型法制备的铜基甲醇合成催化剂兼具较好的活性、耐磨损强度和稳定性,其喷雾干燥所得颗粒粒度分布大

体相同,绝大多数颗粒粒径为 20 ~ 200  $\mu\text{m}$ ,主要集中在 80  $\mu\text{m}$  左右,适用于流化床中合成甲醇。甲烷化流化床催化剂研究可借鉴 FCC、F-T 合成催化剂,采用喷雾干燥成型制备合适尺寸的微球型颗粒。李春启等<sup>[27]</sup>用共沉淀法与喷雾干燥成型法制备以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的镍基催化剂,具有良好的流动性,适用于甲烷化流化床。

## 2.4 黏结剂

工业上通过添加合适的黏结剂提高流化床催化剂的耐磨性。常用的黏结剂包括硅溶胶、铝溶胶、硅铝溶胶、磷铝溶胶、硅铝凝胶等。Teng<sup>[28]</sup>使用硅溶胶作为黏结剂加入 Cu-Zn-Al 催化剂中,增强其耐磨损性能后用于流化床中合成甲醇。Scherzer<sup>[29]</sup>制备 FCC 催化剂时加入低钠硅溶胶和铝溶胶作为黏结剂,这种复合黏结剂弥补了单一黏结剂的不足,使催化剂具有较好的耐磨性和选择性。

随着黏结剂用量的提高,黏结剂固结作用增强,整个催化剂颗粒固结为一个整体,增加了催化剂的耐磨性;但黏结剂浓度太高易引起孔容和比表面积减小,降低催化剂活性<sup>[30-31]</sup>。Zhao 等<sup>[32]</sup>考察了不同添加量含硅黏结剂制备的铁基 F-T 合成催化剂,发现不同种类和含量的黏结剂对催化剂的耐磨性能影响较大,添加中等含量(11%左右)黏结剂制备的催化剂的耐磨性能最好。崔佃森<sup>[33]</sup>研究添加不同黏结剂的 Ni/Mg- $\text{Al}_2\text{O}_3$  流化床甲烷化催化剂,使用硅溶胶制备的催化剂的耐磨性能优于铝溶胶制备的催化剂,但催化活性稍差;酸性硅溶胶制备的催化剂的耐磨性能最好,低温活性下降最少,20 h 稳定性测试表现出较好的稳定性和较少的积碳。

## 3 结论与建议

流化床甲烷化反应器反应效果好,甲烷产率高,非常适合煤制合成天然气项目,但却落后于固定床,未实现工业化应用,除了流化床反应器设计复杂、造价高外,最主要原因是流化床催化剂磨损及夹带问题严重、消耗量大。因此,开发耐磨的甲烷化催化剂是甲烷化流化床技术研究的关键。

甲烷化流化床催化剂开发的主要思路:① 基于固定床甲烷化催化剂的开发经验,不断改进催化剂组分,保证催化活性的同时,提高催化剂的机械强度,可选择孔结构合适、比表面积较大、强度较高的载体,如复合载体;② 借鉴 FCC、F-T 合成等流化床催化剂开发经验,选择合适的制备方法或添加适当

黏结剂来进一步提高催化剂的耐磨性,如采用喷雾干燥成型制备适于流化床的微球型颗粒。

## 参考文献(References):

- [1] 何忠,崔晓曦,范辉,等.煤制天然气工艺技术和催化剂的研究进展[J].化工进展,2011,30(S1):388-392.  
HE Zhong, CUI Xiaoxi, FAN Hui, et al. Research of coal-to-synthetic natural gas technology and catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(S1): 388-392.
- [2] 李军,朱庆山,李洪钟.基于甲烷化反应的催化剂颗粒设计与过程强化[J].化工学报,2015,66(8):2773-2783.  
LI Jun, ZHU Qingshan, LI Hongzhong. Process intensification and catalysts particle design for CO methanation[J]. CIESC Journal, 2015, 66(8): 2773-2783.
- [3] 李丹丹,刘志红,郭奋,等.镍基完全甲烷化催化剂的制备及性能评价[J].化工进展,2011,30(S1):139-142.  
LI Dandan, LIU Zhihong, GUO Fen, et al. Preparation and performance of the nickel-based catalyst for the methanation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2011, 30(S1): 139-142.
- [4] 陈珍珍,董昭,王其刚,等.焙烧温度对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体的性质及其负载的煤制合成气制代用天然气镍基催化剂性能的影响[J].工业催化,2013,21(9):47-52.  
CHEN Zhenzhen, DONG Zhao, WANG Qigang, et al. Effect of calcination temperature on the properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support and catalytic performance of nickel-based catalyst for SNG from coal[J]. Industrial Catalysis, 2013, 21(9): 47-52.
- [5] LOVIAT F, CZEKAJ I, WAMBACH J, et al. Nickel deposition on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  model catalysts: An experimental and theoretical investigation[J]. Surface Science, 2009, 603(14): 2210-2217.
- [6] LI G, HU L, HILL J M. Comparison of reducibility and stability of alumina-supported Ni catalysts prepared by impregnation and co-precipitation[J]. Applied Catalysis A: General, 2006, 301(1): 16-24.
- [7] 徐亚荣,徐新良,刘平,等.合成气完全甲烷化催化剂研究[J].天然气化工,2011,36(4):7-12.  
XU Yaron, XU Xinliang, LIU Ping, et al. Study on catalyst for complete methanation of syngas[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2011, 36(4): 7-12.
- [8] 樊劭,王彩红,袁振,等.铝铈助剂对镍基甲烷化催化剂性能的影响[J].煤炭转化,2010,33(2):68-71.  
FAN Shao, WANG Caihong, YUAN Zhen, et al. Effect of aluminum and cerium addition on methanation by nickel based catalyst[J]. Coal Conversion, 2010, 33(2): 68-71.
- [9] 杨霞,田大勇,孙守理,等.  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  复合载体对镍基催化剂甲烷化性能的影响[J].化工进展,2014,33(3):673-678.  
YANG Xia, TIAN Dayong, SUN Shouli, et al. Influence of zirconia-alumina composite on catalytic performance of nickel-based catalysts for methanation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(3): 673-678.
- [10] 郑荣兵,徐新良,徐亚荣,等.复合载体镍基催化剂的一氧化

- 碳甲烷化反应研究[J]. 石油与天然气化工, 2011, 40(4): 339-342.
- ZHENG Rongbing, XU Xinliang, XU Yarong, et al. Study of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalysts for CO methanation[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas, 2011, 40(4): 339-342.
- [11] 苏发斌, 古芳娜, 贾春苗, 等. 一种钙钛矿负载镍基的甲烷化催化剂及其制备方法: 102513115[P]. 2012-06-27.
- [12] 邓国才, 马洪涛, 穆瑞才, 等. 用于净化合成氨原料气的甲烷化催化剂: 1121898[P]. 1996-05-08.
- [13] 苏发兵, 古芳娜, 高加俭, 等. 一种介孔六铝酸盐负载镍基的甲烷化催化剂及其制备方法: CN102836718A[P]. 2012-12-26.
- [14] 胡大成, 高加俭, 贾春苗, 等. 甲烷化催化剂及反应机理的研究进展[J]. 过程工程学报, 2011, 11(5): 880-893.
- HU Dacheng, GAO Jiajian, JIA Chunmiao, et al. Research advances in methanation catalysts and their catalytic mechanisms[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(5): 880-893.
- [15] BANG Y, SEO J G, SONG I K. Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over mesoporous Ni-La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aerogel catalysts: Effect of La content[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(14): 8307-8315.
- [16] 李丽波, 魏树权, 徐国林. 第二金属组分对 CO<sub>2</sub> 甲烷化沉淀型镍基催化剂的影响[J]. 天然气化工, 2004, 29(1): 27-31.
- LI Libo, WEI Shuquan, XU Guolin. Influence of second metal on Ni-based catalysts prepared by co-precipitation method for methanation on of carbon dioxide[J]. Natural Gas Chemical Industry, 2004, 29(1): 27-31.
- [17] KUSTOV A L, FREY A M, LARSEN K E, et al. CO methanation over supported bimetallic Ni-Fe catalysts: From computational studies towards catalyst optimization[J]. Applied Catalysis A: General, 2007, 320(3): 98-104.
- [18] 徐邵平, 王光永, 姜丽兵, 等. 用于甲烷化的含铁天然矿石负载镍催化剂及其制备方法: CN104399482A[P]. 2014-11-13.
- [19] 李丹丹. 合成气完全甲烷化流化床反应器及催化剂研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012: 27-33.
- [20] 程易, 田大勇, 史慧亮. 一种用于二氧化碳完全甲烷化的催化剂及其制备方法: CN101884927A[P]. 2010-11-17.
- [21] 宫立倩, 陈吉祥, 邱业君, 等. 焙烧温度对甲烷化部分氧化 Ni/Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂结构和性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2005, 33(2): 224-228.
- GONG Liqian, CHEN Jixiang, QIU Yejun, et al. Effect of calcinations temperature on structure and catalytic performance of Ni/Mg-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for partial oxidation of methane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2005, 33(2): 224-228.
- [22] 宫立倩, 陈吉祥, 邱业君, 等. 还原方式及还原温度对甲烷化部分氧化镍催化剂结构和反应性能的影响[J]. 燃料化学学报, 2008, 36(4): 192-196.
- GONG Liqian, CHEN Jixiang, QIU Yejun, et al. Effect of reduction and temperature on structure and performance of nickel-based catalysts for partial oxidation of methane[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2008, 36(4): 192-196.
- [23] 申文龙, 余剑, 刘姣, 等. 焙烧及还原温度对 Ni-Mg 甲烷化催化剂的影响[J]. 煤炭转化, 2014, 37(2): 82-86.
- SHEN Wenlong, YU Jian, LIU Jiao, et al. Effect of calcination and reduction temperatures on Ni-Mg catalyst for methanation[J]. Coal Conversion, 2014, 37(2): 82-86.
- [24] 苏玉蕾, 何丰, 李华波. 催化剂成型工艺及技术研究[J]. 工业催化, 2013, 21(4): 11-15.
- SU Yulei, HE Feng, LI Huabo. Research on forming conditions and technology of the catalysts[J]. Industrial Catalysis, 2013, 21(4): 11-15.
- [25] 郝庆兰, 白亮, 相宏伟, 等. 铁基催化剂成型方式对浆态床费托合成反应性能的影响[J]. 催化学报, 2008, 29(10): 969-974.
- HAO Qinglan, BAI Liang, XIANG Hongwei, et al. Effect of shaping method of iron-based catalyst on its performance for slurry Fischer-Tropsch synthesis[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2008, 29(10): 969-974.
- [26] 汪国高, 左宜赞, 韩明汉, 等. 流化床甲醇合成催化剂的制备及其性能[J]. 过程工程学报, 2011, 11(3): 497-502.
- WANG Guogao, ZUO Yizan, HAN Minghan, et al. Preparation of Cu-based catalysts for methanol synthesis in a fluidized bed reactor and their performance[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011, 11(3): 497-502.
- [27] 李春启, 黄艳辉, 于博文, 等. 一种合成气甲烷化的流化床催化剂及其制备方法和应用: CN105381803A[P]. 2016-03-09.
- [28] TENG L H. Attrition resistant catalyst for dimethyl ether synthesis in fluidized-bed reactor[J]. Journal of Zhejiang University A, 2008, 9(9): 1288-1295.
- [29] SCHERZER J. Attrition resistant cracking catalyst: US4987110[P]. 1991-01-22.
- [30] 宋磊. 低钾型乙苯脱氢催化剂机械强度的优化[J]. 化工时刊, 2007, 21(4): 26-29.
- SONG Lei. Optimization of the mechanical strength of catalyst for ethylbenzene dehydrogenation with low potassium[J]. Chemical Industry Times, 2007, 21(4): 26-29.
- [31] 陈世安, 许幸发, 杨振宇, 等. 催化剂黏结剂的研究进展[C]//第九届全国工业催化技术及应用年会论文集. 厦门: 工业催化编辑部, 2012: 91-92.
- [32] ZHAO R, GOODWIN J G, JOTHIMURUGESAN K, et al. Spray-dried iron Fischer-Tropsch catalysts. 1: Effect of structure on te attrition resistance of the catalysts in the calcined state[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(4): 1065-1075.
- [33] 崔佃森. 合成气输送床甲烷化催化剂与工艺研究[D]. 北京: 中国科学院过程工程研究所, 2016: 72-95.