

学校编码: 10384  
学号: 20620141151483

分类号\_\_密级\_\_  
UDC\_\_

厦 门 大 学

硕 士 学 位 论 文

煤制合成天然气甲烷化催化剂  
放大制备研究

Study on scale-up preparation of methanation catalyst for  
synthetic natural gas from coal

张俊

指导教师姓名: 陈秉辉 教授  
企业导师姓名: 李 强 高工  
企业导师单位: 中海油研究总院  
专 业 名 称: 化学工程  
论文提交日期:  
论文答辩时间:  
学位授予日期:

答辩委员会主席: \_\_  
评阅人: \_\_

2017 年 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

# 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

## 摘要

我国“贫油、少气、多煤”的能源格局，日益严格的环保要求以及持续增加的天然气需求促使我国大力发展煤制天然气项目。本课题基于实验室 AM-820 催化剂的小试研究成果，开发出 AM-830 催化剂并对其进行 0.2kg、1kg、5kg、10kg 级放大制备研究，以顺应中海油煤制天然气产业发展需求。主要内容为优化 AM-830 催化剂小试制备工艺、AM-830 催化剂放大制备及其物化性质表征、探讨  $\text{Na}^+$  对 AM-830 CO 甲烷化反应活性的影响。主要研究结果如下：

1) 确定 AM-830 催化剂  $\text{Ni}_i\text{Zr}_j\text{Y}_k$  的最佳摩尔比例为 6:3:1，基于共沉淀方法制备 AM-830 催化剂，确定并流为最佳加料方式，最佳沉淀原料液浓度为 0.65 mol/L，最佳共沉淀温度为 80℃，最佳老化时间为 2 h，最佳洗涤温度为 20℃。

2) AM830 催化剂放大制备及其物化性质表征。放大制备了 AM830-0.2kg、AM830-1kg、AM830-5kg、AM830-10kg 催化剂，并发现它们的 CO 甲烷化催化活性基本一致。这说明 AM-830 催化剂公斤级放大制备基本成功。经过 400h 小时操作稳定性试验，AM830-10kg 催化剂上 CO 甲烷化反应的 CO 转化率和加氢产物中  $\text{CH}_4$  选择性分别为 100% 和 99.9%。这说明 AM830-10kg 催化剂具有良好的活性和操作稳定性。经过 800℃ 热处理后 AM830-10kg 催化剂上 CO 甲烷化反应的 CO 转化率和加氢产物  $\text{CH}_4$  选择性分别维持在 100% 和 99.9%。这说明 AM830-10kg 催化剂具有良好的耐热性能。结合 XRF、BET、XRD、 $\text{H}_2$ -TPR、SEM、TEM 表征结果：AM830-0.2kg、AM830-1kg、AM830-5kg、AM830-10kg 催化剂具有相类似的织构组织、物相结构、元素组成和可还原性。说明催化剂的十公斤级放大制备是成功的。

3) 在本论文，发现 AM830 催化剂上  $\text{Na}^+$  首先进入到载体  $\text{ZrO}_2$  的晶格当中，促进了  $\text{ZrO}_2$  晶体的成型。随着催化剂  $\text{Na}^+$  含量的不断增加， $\text{ZrO}_2$  晶体中的  $\text{Na}^+$  将达到饱和。多余的  $\text{Na}^+$  将聚集在催化剂孔道和表面，造成催化剂活性下降。另一方面，催化剂上的  $\text{Na}^+$  会减弱活性组分 NiO 和载体  $\text{ZrO}_2$  的相互作用，使得在催化剂表面生成大量游离的 NiO，并增加催化剂的碱性，这都会使得 AM-830 催化剂在参与 CO 甲烷化反应时，发生歧化而积碳。

**关键词：**甲烷化；放大制备；物化表征

## Abstract

The energy structure of lean oil, less gas and rich coal in china, increasingly stringent environmental requirements and increased demand of natural gas promote the development of the industry of synthetic natural gas from coal. This is the project to develop a new catalyst of AM-830 based on the successful experience of AM-820 preparation in our laboratory, then to investigate its scale-up preparation towards industrialization as well as to comply with the CNOOC's industry needs of Synthetic natural gas from coal. The main contents of this work include optimizing the preparation process for the AM-830 catalyst in lab scale, preparation scale-up and physicochemical characterization of the AM-830 catalyst from different scales. The main results are as follows.

- 1) It was found in lab scale preparation that the optimal molar ratio of the AM-830 catalyst is 6:3:1, the best coprecipitation method for AM-830 catalyst is co-flow, the optimal concentration of the feed liquid is 0.65mol/L, the best co-precipitation temperature is 80°C, the best aging time is 2 hours, the optimum washing temperature of AM830 catalyst is 20°C.
- 2) We prepared and scale-up the catalysts of AM830-0.2kg, AM830-1kg, AM830-5kg, AM830-10kg, and found that they have the similar catalytic activity for the CO methanation, indicating that the scale-up preparation of the AM-830 catalyst is basically successful. The CO conversion and CH<sub>4</sub> selectivity in the AM830-10kg were 100% and 99%, respectively, after the 400 hour stability test, meaning that the AM830-10kg catalyst has good operation stability. The CO conversion and CH<sub>4</sub> selectivity in the AM830-10kg were 100% and 99%, respectively, after the 800°C thermal treatment, demonstrating that the AM830-10kg catalyst has good thermal stability. The results of XRF, BET, XRD, H<sub>2</sub>-TPR, SEM and TEM showed that the AM830-0.2kg,

AM830-1kg, AM830-5kg, AM830-10kg catalysts have similar texture, phase structure, element composition and reducibility. Therefore, the scale-up preparation of AM-830 catalyst is successful.

- 3) We found that the  $\text{Na}^+$  in the AM-830 catalyst will enter the crystal lattice of  $\text{ZrO}_2$ , which promote the formation of the  $\text{ZrO}_2$  crystals. With the increase content of  $\text{Na}^+$ , the  $\text{Na}^+$  in the  $\text{ZrO}_2$  crystals will reach saturation. The excess  $\text{Na}^+$  will accumulate on the catalyst pore and surface, which wil reduce the activity of the catalyst. Besides we found that the  $\text{Na}^+$  will weaken the interaction between the active component NiO and the carrier  $\text{ZrO}_2$ , which made the catalyst surface formate a lot of free NiO and increase the basicity of the catalyst. Moreover, this will cause disproportionation and carbon deposition on catalysts during the methanation.

**Key words:** methanation; scale-up preparation; physicochemical characterization

## 目录

摘要.....	I
Abstract.....	II
<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 引言 .....	1
1.2 我国煤制天然气发展现状 .....	1
1.3 煤经合成气制取合成天然气.....	4
1.3.1 煤制天然气生产工艺.....	4
1.3.2 Lurgi 甲烷化工艺.....	4
1.3.3 Davy 甲烷化工艺.....	5
1.3.4 Topsøe 甲烷化工艺 .....	6
1.4 甲烷化热力学.....	6
1.5 甲烷化催化剂发展现状.....	8
1.5.1 活性组分.....	11
1.5.2 载体.....	15
1.5.3 助剂.....	16
1.5.4 制备方法.....	17
1.6 甲烷化反应机理和动力学.....	18
1.6.1 CO 甲烷化.....	18
1.6.2 CO <sub>2</sub> 甲烷化.....	19
1.7 本课题研究思路及主要内容.....	19
<b>第二章 实验部分 .....</b>	<b>21</b>
2.1 主要试剂及设备.....	21
2.2 AM-830 小试制备 .....	22
2.3 AM-830 放大制备 .....	23
2.4 催化剂的活性评价.....	26
2.5 产物分析计算方法.....	26
2.6 催化剂的表征.....	26
2.6.1 BET 测试.....	26
2.6.2 XRD 测试.....	27
2.6.3 H <sub>2</sub> -TPR 测试.....	27

2.6.4 XRF 测试.....	27
2.6.5 TPD 测试.....	27
2.6.7 TEM 和 SEM 测试.....	28
2.6.8 LEIS 测试.....	28
<b>第三章 AM-830 小试制备工艺优化.....</b>	<b>29</b>
3.1 前言.....	29
3.2 催化剂 ( $\text{Ni}_i\text{Zr}_j\text{Y}_k$ ) 组分含量优化.....	29
3.3 加料方式的影响.....	33
3.4 原料液浓度的影响.....	34
3.5 沉淀温度的影响.....	36
3.6 老化时间的影响.....	37
3.7 洗涤温度的影响.....	39
3.8 小结.....	40
<b>第四章 AM-830 放大制备及其物化性质表征.....</b>	<b>41</b>
4.1 放大制备 AM-830 催化剂 CO 甲烷化催化性能对比.....	41
4.2 AM830-10kg 操作稳定性考察.....	43
4.3 AM830-10kg 耐热性考察.....	46
4.4 放大制备催化剂的表征.....	48
4.4.1 XRF 表征.....	48
4.4.2 BET 表征.....	49
4.4.3 XRD 表征.....	50
4.4.4 $\text{H}_2$ -TPR 表征.....	52
4.4.5 SEM 和 TEM 表征.....	53
4.5 小结.....	54
<b>第五章 <math>\text{Na}^+</math>对 AM-830 催化甲烷化性能的影响.....</b>	<b>56</b>
5.1 $\text{Na}^+$ 在催化剂中的分布.....	56
5.2 $\text{H}_2$ -TPR 和 $\text{CO}_2$ -TPD 表征.....	60
5.3 AM830 甲烷化催化活性.....	61
5.4 小结.....	65
<b>第六章 结论与展望.....</b>	<b>66</b>
<b>参考文献.....</b>	<b>67</b>



攻读硕士期间发表的研究论文 .....75

致 谢.....76

厦门大学博硕士论文摘要库

## Table of Content

<b>Abstract in Chinese.....</b>	<b>I</b>
<b>Abstract in English .....</b>	<b>II</b>
<b>Chapter 1 Preface.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Background of synthetic natural gas from coal.....</b>	<b>3</b>
<b>1.3 Coal to synthetic natural gas by gasification .....</b>	<b>3</b>
1.3.1 Coal to synthetic natural gas process .....	4
1.3.2 Lurgi methanation technology .....	5
1.3.3 Davy methanation technology .....	5
1.3.4 Tops $\phi$ methanation technology.....	6
<b>1.4 The Thermodynamic of methanation .....</b>	<b>6</b>
<b>1.5 The development of methanation catalyst.....</b>	<b>8</b>
1.5.1 Active component of the catalyst.....	11
1.5.2 Support of the catalyst.....	14
1.5.3 Promoter of the catalyst .....	16
1.5.4 preparation method .....	17
<b>1.6 The mechanism and dynamic of methanaion .....</b>	<b>18</b>
1.6.1 CO methanation .....	18
1.6.2 CO <sub>2</sub> methanation.....	19
<b>1.7 Line of thinking and plans of the dissertation .....</b>	<b>18</b>
<b>Chapter 2 Experiment .....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Experimental instruments, reagents and gas.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Preparation for the AM-830 catalyst in lab scale .....</b>	<b>22</b>
<b>2.3 Preparation scale-up of the AM-830 catalyst .....</b>	<b>23</b>
<b>2.4 Evaluation of the catalysts performance for SNG.....</b>	<b>26</b>

<b>2.5 Analysis and calculation methods for products .....</b>	<b>26</b>
<b>2.6 Characterizations .....</b>	<b>26</b>
2.6.1 BET .....	26
2.6.2 XRD .....	27
2.6.3 H <sub>2</sub> -TPR.....	27
2.6.4 XRF.....	27
2.6.5 TPD .....	27
2.6.7 TEM and SEM .....	28
2.6.8 LEIS .....	28
<b>Chapter 3 Optimizing of the preparation process for the AM-830</b>	
<b>catalyst in lab scale .....</b>	<b>29</b>
3.1 Preface .....	29
3.2 Optimizing catalyst (Ni <sub>i</sub> Zr <sub>j</sub> Y <sub>k</sub> ) component.....	29
3.3 Effect of feeding mode.....	33
3.4 Effect of concentration of the co-precipitation solution.....	34
3.5 Effect of co-precipitation temperature .....	36
3.6 Effect of aging time.....	37
3.7 Effect of washing temperature .....	39
3.8 summary.....	40
<b>Chapter 4 Preparation scale-up and characterization of the AM-830</b>	
<b>catalyst .....</b>	<b>41</b>
4.1 Comparison the catalytic activity for the CO methanation of catalyst.....	41
4.2 Operation stability test of the AM-830 catalyst .....	43
4.3 Thermal stability test of the AM-830 catalyst .....	46
4.4 Characterization .....	48
4.4.1 XRF.....	48
4.4.2 BET .....	49

---

4.4.3 XRD .....	50
4.4.4 H <sub>2</sub> -TPR.....	52
4.4.5 SEM and TEM .....	53
<b>4.5 summary .....</b>	<b>54</b>
<b>Chapter 5 Effect of sodium .....</b>	<b>56</b>
5.1 Distribution of sodium in the catalysts .....	56
5.2 H <sub>2</sub> -TPR and CO <sub>2</sub> -TPD.....	60
5.3 Catalytic activity for CO methanation over Catalyst.....	61
5.4 Summary .....	65
<b>Chapter 6 Conclusion and Perspective .....</b>	<b>66</b>
<b>References .....</b>	<b>67</b>
<b>Appendices: List of publications in the Master Degree .....</b>	<b>75</b>
<b>Acknowledgements .....</b>	<b>76</b>

## 第一章 绪论

### 1.1 引言

天然气是一种高效、清洁的优质能源。相比煤炭，天然气燃烧热效率更高。天然气作为燃料用于发电，热效率约是煤炭的 1.1 倍；冷热电三联的天然气供热效率约是煤炭的 2 倍。天然气燃烧过程产生的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  气体量都较煤炭和石油更低，且不会产生粉尘污染。例如对于工业锅炉，天然气燃烧产生的  $\text{SO}_2$  量仅为煤炭的 1/6，石油的 1/4；天然气燃烧产生的  $\text{NO}_x$  量仅为煤炭的 1/5<sup>[1]</sup>。

由于我国是“贫油、少气、富煤”的国家，拥有丰富的煤炭资源，因此煤炭是我国的现阶段发展过程的主要能源。但是，煤炭燃烧热效率远低于天然气，且产生数倍于天然气的污染物，这就使得我们更加倾向于使用天然气作为燃料。近年来国内天然气市场供不应求就是最好的证明。在此背景下，国家大力发展煤制天然气项目，将煤炭资源清洁转化为天然气，由此解决发展过程中的自身能源格局和社会发展需求之间的矛盾<sup>[2]</sup>。

煤制天然气是指以煤或焦炭为原料，以氧气、水蒸气等为气化剂，在高温条件下通过化学反应把煤或焦炭中的可燃部分转化为气体的过程，其有效成分包括一氧化碳、氢气和甲烷等。将煤炭洁净转化为天然气需要经过四个主要步骤，即加压气化、调节碳氢比、甲醇洗和甲烷化，其中甲烷化过程是核心。

甲烷化是指  $\text{CO}$  与  $\text{CO}_2$  催化加氢生成  $\text{CH}_4$  的过程，该过程涉及两个强放热反应： $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{\text{R}}^0 = -206\text{KJ/mol}$ )； $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\Delta H_{\text{R}}^0 = -165\text{KJ/mol}$ )。当温度升高时，两个反应的平衡常数都会减少，且高温下催化剂发生烧结和积碳的几率陡增，因此反应适宜在低温下进行。但是在合成甲烷化的工艺中，希望通过回收反应热来增加经济效益，通常反应温度会达到  $600\text{-}750^\circ\text{C}$ <sup>[3]</sup>。因此耐高温性是衡量甲烷化催化剂工业应用的一个重要标准。

### 1.2 我国煤制天然气发展现状

2005-2015 年，我国天然气消费量由 468 亿  $\text{m}^3$  快速增至 1931 亿  $\text{m}^3$ ，在这十年间，天然气消费量以每年 16% 的平均增速快速攀升，增速比一次能源高出 2 倍。但是直到 2015 年，我国一次能源消费中天然气的占比也仅为 5.9%，仅为世界平均水平的 1/4。到 2020 年，我国一次能源消费中天然气的占比有望达到 10%；

2030 年该数据可增至 15%左右<sup>[1]</sup>。

天然气的主要用途可分为四类，即城镇燃气、天然气发电、工业燃料和天然气车船。到 2020 年，我国城镇居民气化率有望达到 55%，2030 年，该数据将达到 70%左右。预计从 2020 到 2030 年，我国电源总装机中天然气发电装机的占比可从 5%增至 10%左右，实现气化车辆和船舶数目可从 1000 万辆和 6 万艘分别增加至 1400 辆和 8 万艘<sup>[1]</sup>。

由于我国对天然气的需求量在未来十多年乃至更长的时间段内将不断增加，我们必须提高天然气的供给量以满足国内市场需求。目前我国的天然气的供给结构主要分为国内和国外两个部分。国外主要为 LNG 和管道天然气的进口。国内主要包括常规天然气、煤制天然气、页岩气以及煤层气的开采开发。目前，煤制天然气的价格比国内自产气和国外进口气更加实惠。例如，厂房建在新疆，采用鲁奇工艺的 40 亿  $\text{m}^3/\text{a}$  项目，天然气出厂价仅需 1.73-2.05 元/ $\text{m}^3$ ，低于中亚进口气 2.1~2.5 元/ $\text{m}^3$  的价格。对于大唐集团在赤峰的项目，天然气的结算价格仅需 2.75 元/ $\text{m}^3$ ，远低于北京增量气门站 3.14 元/ $\text{m}^3$  的价格<sup>[4]</sup>。

另一方面，我国煤炭资源丰富，煤制天然气工艺成熟先进，管道运输方便经济。因此国家大力发展煤制天然气项目。目前国家已经核准了 4 个煤制天然气项目，具体情况如表 1.1<sup>[4]</sup>所示。

表 1.1 我国已核准和同意开展前期工作的煤制天然气项目<sup>[4]</sup>

Table 1.1 Approved under construction and to the preparatory work of coal gas project

项目地点	项目概况	
	已核准项目	同意开展前期工作项目
内蒙古	1.大唐内蒙古克旗 40 亿 m <sup>3</sup> /a 项目，其中一期产能 13.75 亿 m <sup>3</sup> /a 已于 2013 年底投产，配套建设赤峰至北京密云共 381km 天然气管道。使用戴维专利。	1.中海油、北京控股、河北建投内蒙古鄂尔多斯鄂尔多斯准格尔旗大路新区各 40 亿 m <sup>3</sup> /a 项目 2.新蒙能源鄂尔多斯抗锦旗 40 亿 m <sup>3</sup> /a 项目
新疆	2.汇能内蒙古伊金霍洛旗 16 亿 m <sup>3</sup> /a 项目，已开工。使用托普索专利。 3.新疆庆华伊犁 55 亿 m <sup>3</sup> /a 项目，其中一期产能 13.75 亿 m <sup>3</sup> /a，已于 2013 年底投产。使用托普索专利。	3 国内内蒙古兴安盟 40 亿 m <sup>3</sup> /a 项目 4.中电投新疆霍城 60 亿 m <sup>3</sup> /a 项目 5.新汶矿业新疆伊犁 20 亿 m <sup>3</sup> /a 项目 6.新疆淮东 300 亿 m <sup>3</sup> /a 示范项目
辽宁	4.大唐阜新 40 亿 m <sup>3</sup> /a 项目，其中一期产能 13 亿 m <sup>3</sup> /a，配套建设至沈阳及周边城市的 334km 管线，已开工。使用戴维专利。	
山西		7.同煤集团与中海油大同 40 亿 m <sup>3</sup> /a 项目

## 1.3 煤经合成气制取合成天然气

### 1.3.1 煤制天然气生产工艺

图 1.1 为年产 40 亿  $\text{m}^3$  SNG 流程图。该工艺的煤来源于两个方面，638 万吨燃料煤和 1549 万吨原料煤。煤经过加压气化、碳氢比变换、甲醇洗和甲烷化过程之后生成目的产物天然气。另外，还可经过煤气水分离、酚氨回收、克劳斯硫回收等过程获得副产品焦油 16.17 万吨、中油 19.98 万吨、粗酚 6.18 万吨、石脑油 5.73 万吨、硫磺 16.2 万吨。已经工业化的甲烷化工艺，典型的代表为德国的鲁奇 (Lurgi)、英国的戴维 (Davy)、丹麦的托普索 (Haldor Topsøe)，在接下来的章节中我们将详细介绍。

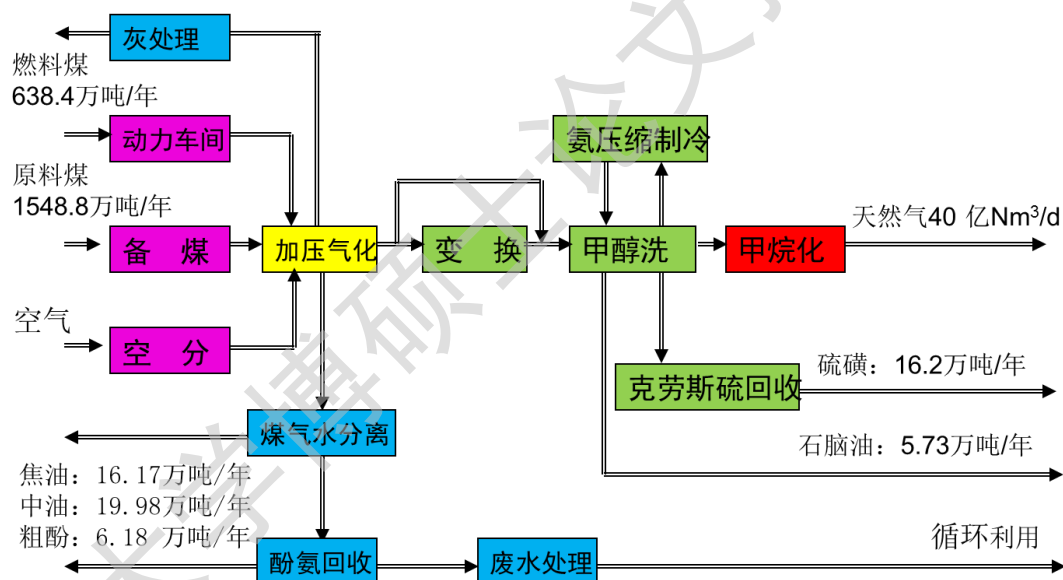


图 1.1 年产 40 亿  $\text{m}^3$  SNG 总流程图

Figure 1.1 Process diagram of annual output of 4 billion cubic SNG from coal

### 1.3.2 Lurgi 甲烷化工艺

如图 1.2 所示，Lurgi 甲烷化工艺共含有 3 个绝热反应器，依次记为第一、第二、第三反应器。第一和第二反应器采用串联方式连接，并且通过循环利用第二反应器产生的气体来调节控制第一反应器的床层温度。第三反应器主要是起到补充甲烷化的作用。另外，通过蒸汽过热器和废锅炉设备可以回收甲烷化反应产生的热量，生产中高压过热蒸汽<sup>[5]</sup>。



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库