

钴镁固溶体催化剂在混合导体透氧膜反应器中的应用

杨志彬¹, 丁伟中²

(1. 江苏科技大学张家港校区 冶金与材料工程学院, 江苏 张家港 215600;
2. 上海大学 上海市现代冶金与材料制备重点实验室, 上海 200072)

摘要: 考察了 CoO/MgO 固溶体催化剂在 BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} (BCFNO) 透氧膜反应器内, 对焦炉煤气(coke oven gas, COG)中甲烷部分氧化重整(partial oxidation of methane, POM)的催化性能. 首先, 研究了 CoO/MgO 固溶体催化剂合成的工艺条件; 然后, 考察了焦炉煤气流量和空气流量对重整性能的影响, 并对比分析了 NiO/MgO 固溶体、CoO/MgO 固溶体催化剂和 0.5%RuCoO/MgO 催化剂的重整性能. 实验结果表明, NiO/MgO 固溶体催化剂的重整性能优于 CoO/MgO 固溶体催化剂. 但经 Ru 贵金属修饰后, CoO/MgO 固溶体催化剂的催化活性得到了很大提高.

关键词: 氢气; 催化剂; 透氧膜; 焦炉煤气; 甲烷部分氧化重整

中图分类号: TQ 031.2

文献标志码: A

文章编号: 1007-2861(2013)05-0534-06

CoO/MgO Solid Solution Catalyst in Mixed Conductor Oxygen Permeable Membrane Reactor

YANG Zhi-bin¹, DING Wei-zhong²

(1. School of Metallurgy and Materials Engineering, Zhangjiagang Campus, Jiangsu University of Science and Technology, Zhangjiagang 215600, Jiangsu, China;
2. Shanghai Key Laboratory of Modern Metallurgy and Material Processing, Shanghai University, Shanghai 200072, China)

Abstract: The catalytic reform performance of CoO/MgO solid solution catalyst for partial oxidation of methane (POM) in a coke oven gas (COG) in BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} (BCFNO) oxygen permeable-membrane reactor was investigated. Synthesis technology of the CoO/MgO solid solution catalyst is analyzed. The effect of COG flow rate and air flow rate on the reform performance is discussed. For comparison, the reform performance of NiO/MgO, CoO/MgO and 0.5% RuCoO/MgO solid solution catalyst were studied. The results indicate that the NiO/MgO catalyst is superior to CoO/MgO solid solution catalyst, and the catalytic activity of CoO/MgO with the addition of Ru is greatly improved.

Key words: hydrogen; catalyst; oxygen permeation membrane; coke oven gas (COG); partial oxidation of methane (POM)

在 2011 年的全国两会上, 低碳成为最热门的话题. 我国以煤为主的能源结构决定了二氧化碳减排工作的长期性、独特性以及所面临的严峻形势. 二氧化碳气体是导致全球气候变暖的主要污染物, 所引起的危害可能有旱涝灾害、海平面升高淹没低地、冰川消失、稀有物种灭绝等. 降低碳排放强度已成为保护地球的客观需要^[1-3]. 氢以燃烧热值高、产物清洁无污染等优点被认为是人类最理想、最长远的能源载体^[4-6].

氢气的制取都是从一次性能源转化而来. 目前制备氢的方法主要如下几种: 煤、焦炭气化制氢, 天然气或石油产品转化制氢, 各种工业生产的尾气回收或焦化厂、氯碱厂副产氢以及水电解制氢等^[7-9].

我国是世界上最大的焦炭生产、消费和出口国. 2010 年的焦炭产量约为 3.88 亿 t. 按 1.33 t 干煤生产 1 t 焦炭, 1 t 干煤产生 320 m³ 焦炉煤气(COG)计算, 焦炉煤气总产量约为 1 651 亿 Nm³. 焦炉煤气中

收稿日期: 2012-05-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51304082); 江苏省自然科学基金资助项目(BK20130462); 江苏省高校自然科学基金资助项目(12KJB450001); 江苏科技大学人才引进基金资助项目(35271103); 江苏科技大学青年教师科研基金资助项目(112110108)

通信作者: 杨志彬(1981—), 男, 博士, 研究方向为冶金环境保护和资源回收利用. E-mail: zhibinyang@shu.edu.cn

含有约 55% 氢气和 25% 甲烷(体积分数),是一种潜在的制氢原料.相关分析表明,利用焦炉煤气制氢不仅能取得很好的能量效益,还能减少温室气体的排放,是一种特别值得考虑的产氢途径^[10-12].目前,从焦炉煤气中提取氢气的方法一般是先将焦炉煤气冷却,分离出其中的焦油等产品后,净化的煤气利用变压吸附法(pressure swing adsorption, PSA)得到氢.焦炉煤气中除原始 H₂组分外,还含有 CH₄和 CO 含能组分.如果经过合适的重整工艺用这些含能组分来制氢,制氢量将高于焦炉煤气本身的含氢量,可成倍提高氢气的获得率.

就制氢本身而言,CH₄重整转化是使最终产氢量成倍提高的关键.从其成分含量上分析,CH₄所含的 4 个氢原子经重整后所得到的氢气,几乎等同于焦炉煤气原始的含氢量,因此焦炉煤气中 CH₄的有效转换显得尤为重要.混合导体固体电解质具有良好的透氧性能,与催化剂结合可以构成高效的 CH₄部分氧化重整反应器.目前,在 CH₄重整制氢反应中,以 Ir, Pt, Pd, Rh, Ru 等贵金属为活性组分的催化剂具有良好的催化性能,但由于价格昂贵、催化剂成本过高,不适用于将来的工业化应用.因此,人们对 CH₄重整反应的基础研究主要集中在非贵金属催化剂上,其中 Ni 基催化剂具有相对较高的催化活性、稳定性和低成本,成为研究最多的活性组分.

已有研究表明,CoO/MgO 固溶体催化剂表现出了与 NiO/MgO 固溶体催化剂相似的重整催化活性^[13-15].Ruckenstein 等^[13]研究了 CoO/MgO 催化剂甲烷、二氧化碳重整反应催化性能,发现 12% CoO/MgO 催化剂具有较高的活性和稳定性.在 890 °C、空速为 60 000 mL/(g·h)的条件下,H₂和 CO 的选择性分别为 90% 和 93%,且在 50 h 反应过程中催化活性保持不变.为了与 NiO/MgO 固溶体催化剂在透氧膜反应器中的重整结果进行比较,本工作开展了 CoO/MgO 固溶体催化剂在透氧膜反应器内的实验研

究,其中 Co 在固溶体中的重量百分比为 35%.

1 实验部分

1.1 催化剂和透氧膜材料制备

采用浸渍法制备 CoO/MgO 固溶体催化剂,所用试剂均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司.将粉末状 MgO 药品浸入配置好的硝酸镍(硝酸钴)溶液中,室温下剧烈搅拌 12 h,并于 80 °C 搅拌蒸干,110 °C 干燥过夜.所得固体在 800 °C 焙烧 5 h,焙烧时先以 10 °C/min 的升温速率升至 350 °C,保温 30 min,再以 5 °C/min 的升温速率升至 800 °C,并保持 5 h.所得催化剂记为 $\chi\%$ CoO/MgO,其中 χ 为 Co 的质量分数.将催化剂压片、破碎、筛分,得到 20~40 目颗粒.

本实验所用的 BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3- δ} (BCFNO)混合离子导体膜材料粉体都是采用固相合成法^[16-17].按照 BCFNO 材料化学计量比分别称取分析纯碳酸钡(BaCO₃)、氧化钴(Co₂O₃)、氧化铁(Fe₂O₃)、氧化铌(Nb₂O₅)粉体,以乙醇作为介质混合球磨后干燥,然后在马弗炉内 1 100 °C 焙烧 20 h,并通过二次球磨粉碎、干燥得到粉体.所得 BCFNO 粉体加入适量的聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)于玛瑙研钵研磨均匀后,置于钢制模具中用万能液压机压制成为直径为 20 mm、厚度约为 1.5 mm 的圆形膜片,成型压力为 48 MPa.把制得的膜片置于致密的刚玉片上,膜片下面衬以少许相同组成而颗粒较大的粉体,以防止膜片在高温下与刚玉发生发应.在马弗炉内 1 150 °C 烧结 5~20 h,即可得到所需要的透氧膜材料.烧成后,膜片形成立方钙钛矿相结构,表面致密且晶粒和晶界明显清晰可辨^[18-19].

1.2 膜反应器催化剂的性能评价

在透氧膜反应器中进行膜片的透氧性能测定和焦炉煤气甲烷部分氧化重整(POM)实验,反应装置和混合离子导体透氧膜反应器结构如图 1 所示,其中 MFC 表示质量流量计(mass flow controller).

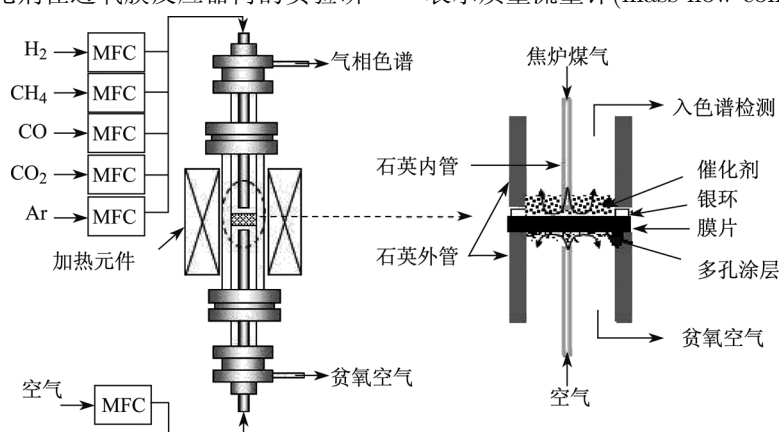


图 1 透氧膜反应器焦炉煤气甲烷部分氧化重整装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of oxygen permeation membrane reactor

透氧膜片和石英管密封端经 800 目砂纸打磨平滑后, 将膜片置于石英管底部, 并在石英管和膜片之间放置银环. 将其置于管式炉的恒温带中间. 透氧膜片将反应过程分为上下两个部分: 上端为反应侧, 下端为空气侧. 膜反应器组装完成后, 用一根 K-型热电偶置于膜片下端附近, 以达到精确测量和控温的目的. 膜片在 930 °C 的高温下检查其装置气密性. 待完成密封后, 往膜反应器中加入 1 g 20~40 目固体颗粒催化剂. CoO/MgO 固溶体催化剂直接放置在透氧膜的重整侧表面. 炉温以 2 °C/min 的降温速率降至工作温度, 并稳定在此温度下进行实验. 反应过程中膜反应器所用气体均通过 MFC 控制, 混合均匀后进入膜反应器内. 模拟焦炉煤气的成分如下: 57.7% H₂, 31.8% CH₄, 7.3% CO 和 3.2% CO₂. 膜反应器另一侧通空气, 反应后产物经冷阱冷凝, 并通过硅胶进一步脱水, 然后用 VARIAN GC3800 气相色谱仪对其进行检测分析. 透氧量可通过反应前后各含氧组分守恒来计算, H₂O 的量可通过反应前后氢守恒来衡算. CH₄ 转化率、H₂ 和 CO 选择性以及透氧量的定义如下:

$$X_{\text{CH}_4}(\%) = \frac{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$S_{\text{H}_2}(\%) = \frac{F_{\text{H}_2}^{\text{out}} - F_{\text{H}_2}^{\text{in}}}{2(F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}})} \times 100\%, \quad (2)$$

$$S_{\text{CO}}(\%) = \frac{F_{\text{CO}}^{\text{out}} - F_{\text{CO}}^{\text{in}}}{F_{\text{CH}_4}^{\text{in}} - F_{\text{CH}_4}^{\text{out}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$J_{\text{O}_2} = \frac{1}{2S} (F_{\text{CO}}^{\text{out}} + 2F_{\text{CO}_2}^{\text{out}} + F_{\text{H}_2\text{O}} - F_{\text{CO}}^{\text{in}} - 2F_{\text{CO}_2}^{\text{in}}), \quad (4)$$

式中, F_i^{in} , F_i^{out} 和 S 分别表示组分气的进气流量、出气流量和透氧面积.

1.3 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)

通过 XRD 来研究透氧膜粉体、透氧膜片及催化剂的相结构. XRD 测试在日本 Rigaku D/MAX-2200 型 X 射线衍射仪上进行. 测试参数如下: CuK α 射线($\lambda=1.5418$), 管电压为 20~60 kV, 电流为 100 mA, 扫描速度为 8°/min, 扫描范围为 10°~120°.

2 结果与讨论

2.1 CoO/MgO 固溶体催化剂表征分析

图 2 给出了不同焙烧温度下 35% CoO/MgO 催化剂的 XRD 谱图. 可以看出, 随着焙烧温度的升高, 2θ 为 44.6°, 65.1° 处的衍射峰逐渐向小角度 42.7°, 61.9° 处位移, 而 2θ 为 59.2° 处的衍射峰向大角度 61.9° 处位移. 另外, 位于 2θ 为 17.6°, 31.1°, 55.7° 处的衍射峰逐渐消失, 而 2θ 为 74.4°, 78.3° 处有衍射峰生成, 表明 35% CoO/MgO 催化剂已逐渐

形成钴镁固溶体相. 钴镁固溶体衍射峰 2θ 分别对应 36.9°, 42.7°, 61.9°, 74.4° 和 78.3°. 600~700 °C 下焙烧的 35% CoO/MgO 催化剂 XRD 谱中存在 Co₂O₃ 的特征衍射峰, 说明该催化剂中有游离的 Co₂O₃ 相存在. 800 °C 焙烧后, 35% CoO/MgO 催化剂没有出现游离的 Co₂O₃ 相, 只在 2θ 为 36.9°, 42.7°, 61.9°, 74.4°, 78.3° 处出现衍射峰, 说明经 800 °C 焙烧后, 35% CoO/MgO 催化剂形成了钴镁固溶体相.

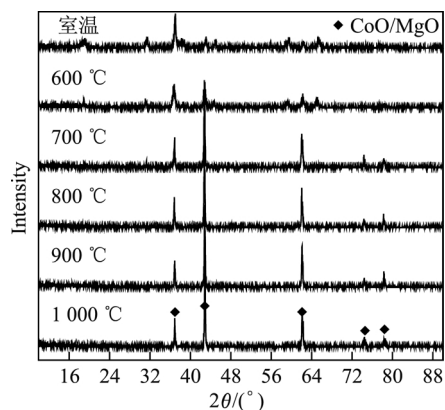


图 2 不同焙烧温度下 35% CoO/MgO 催化剂的 XRD 谱
Fig. 2 XRD patterns of the 35% CoO/MgO catalyst calcined at different temperature sinterings

2.2 焦炉煤气流量对重整性能的影响

本研究在 875 °C 下, 考察了 BCFNO 膜反应器内焦炉煤气流量对焦炉煤气甲烷部分氧化重整性能的影响. 实验以 CoO/MgO 固溶体为催化剂, 空气流量为 77 mL/min, 焦炉煤气吹扫流量变化如图 3 所示. 可见, 在实验用焦炉煤气流量变化范围内, 透氧量随焦炉煤气流量的增加而增大, CH₄ 转化率随其增加而减小. 当焦炉煤气流量从 56 mL/min 增加到 87 mL/min 时, 透氧量、H₂ 和 CO 选择性分别从 10.4 mL/(cm²·min),

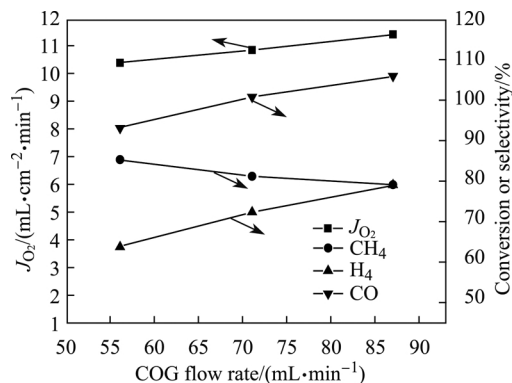


图 3 透氧膜反应器内焦炉煤气流量对 CoO/MgO 催化剂重整性能的影响

Fig. 3 Performance of POM in COG over CoO/MgO catalyst in the BCFNO membrane reactor

63.8% 和 93.3% 增大到 11.5 mL/(cm²·min), 79.2% 和 106.1%, CH₄ 转化率相应地从 85.4% 降到 79.2%。焦炉煤气流量对重整结果的影响趋势与 NiO/MgO 固溶体催化剂相同。

2.3 空气流量对重整性能的影响

图 4 给出了 875 °C 下空气流量对透氧膜反应器重整性能的影响。当空气流量从 77 mL/min 增大到 142 mL/min 时, 膜反应器的透氧量和 CH₄ 转化率相应地从 11.5 mL/(cm²·min), 79% 增大到 13.5 mL/(cm²·min), 81%, 而 H₂ 和 CO 的选择性却从 79%, 106% 降到了 72%, 101%。继续增大空气流量到 167 mL/min 时, 透氧量、CH₄ 转化率、H₂ 和 CO 的选择性仍有少许变化。

增大透氧膜空气侧的吹扫量可以保证有足够的氧源。实验中由于焦炉煤气中 CO₂ 发生了干气重整反应而生成 CO, 使得 CO 选择性大于 100%。875 °C 下当空气流量较高时, 流量对透氧量的影响可以忽略不计, 但是大的空气流量必然会降低空气中氧的利用率。

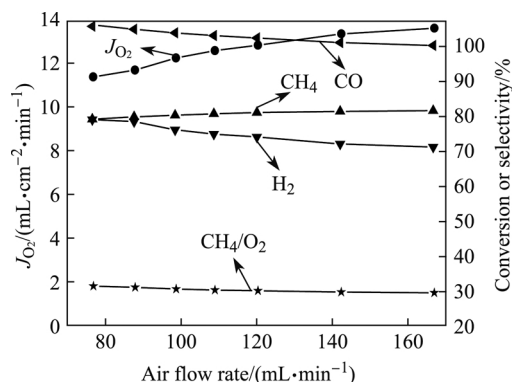


图 4 透氧膜反应器内空气流量对重整性能的影响

Fig. 4 Effect of the air flow rate on reforming performance of POM in COG in the oxygen permeation membrane reactor

2.4 NiO/MgO 和 CoO/MgO 固溶体催化性能的比较

对比 NiO/MgO 和 CoO/MgO 固溶体催化剂在 BCFNO 透氧膜反应器中的重整实验结果, 可以明显看出 NiO/MgO 催化剂的效果更好。在同样的空气和焦炉煤气流量条件下(172 和 108 mL/min), 875 °C 时 NiO/MgO(CoO/MgO) 催化剂的透氧量为 17.2(14.3) mL/(cm²·min), CH₄ 转化率为 94.1%(78.5%), H₂ 的选择性为 75.1%(75.2%), CO 的选择性为 108.1%(104.3%)。

已有研究发现, 焦炉煤气下, H₂ 是提高透氧量的关键^[20]。对 Ni 和 Co 基催化剂而言, H₂ 在金属镍上化学吸附形成的 Ni—H 键的生成能(280 kJ/mol)要大

于金属钴形成 Co—H 键的生成能(266 kJ/mol), 使得 H₂ 在金属镍颗粒上更容易解离^[21-22]。因此, 在焦炉煤气重整反应条件下, NiO/MgO 固溶体催化剂更有利于 H₂ 在催化剂表面的解离。解离后的 H* 相在具有高反应活性的“三相界面”与氧发生反应, 快速消耗透氧膜表面的氧相, 从而使膜两侧的氧分压差增大, 导致透氧量增大。由于 Co 基催化剂对 CH₄ 的解离能力低于 Ni 基催化剂, 因此即使在高 CH₄/O₂ 摩尔比下, CoO/MgO 催化剂产生的 H₂ 和 CO 的选择性也不高^[23-25]。

2.5 贵金属 Ru 修饰 35% CoO/MgO 对重整性能的影响

添加贵金属有利于提高镍镁固溶体催化剂的催化活性和稳定性。经贵金属 Ru 处理后的 Ni_{0.03}Mg_{0.97}O 固溶体催化剂在甲烷、二氧化碳重整反应条件下, 表现出了高的催化活性和稳定性^[26], 其主要原因可能是由于 Ru-Ni 双金属的相互作用阻止了催化剂的烧结和 Ni 的流失, 提高了催化剂的活性。另外, Ru-Ni 的协同作用也抑制了催化剂表面积碳。采用类似的方法, 于 CoO/MgO 催化剂中添加 Ru 金属制成 0.5% RuCoO/MgO 催化剂。然后, 在透氧膜反应器内对其催化重整性能进行表征, 结果如表 1 所示。

表 1 膜反应器内 0.5% RuCoO/MgO 和 CoO/MgO 固溶体催化剂重整性能

Table 1 Reforming performance of COG over the 0.5% RuCoO/MgO or CoO/MgO catalysts in the oxygen permeation membrane reactor

Catalyst	J _{O₂} / (mL·cm ⁻² ·min ⁻¹)	Conversion/%		
		CH ₄	H ₂	CO
CoO/MgO	14.7	87.5	84.8	109.4
0.5%Ru CoO/MgO	16.5	91.8	78.2	102.1

由表 1 可知, 经 Ru 贵金属修饰后的 CoO/MgO 固溶体催化剂, 在 875 °C, BCFNO 膜反应器厚度为 1 mm, 焦炉煤气流量为 100 mL/min, 空气流量为 250 mL/min 的条件下, 透氧量和 CH₄ 转化率分别为 16.5 mL/(cm²·min) 和 91.8%。而 CoO/MgO 固溶体催化剂, 在 875 °C, 焦炉煤气流量为 100 mL/min, 空气流量为 315 mL/min 下, 透氧量和 CH₄ 转化率分别为 14.7 mL/(cm²·min) 和 87.5%。以上结果说明, 经 Ru 贵金属修饰后, CoO/MgO 固溶体催化剂的催化活性得到了很大提高。这一结论与文献 [21] 通过向固溶体催化剂中添加少量贵金属助剂使催化活性得到很大提高的结论相一致。

贵金属 Ru 和 Co 的协同作用可使 Co 有更强的 H₂ 吸附解离能力^[27]. 在焦炉煤气重整反应条件下, 0.5% RuCoO/MgO 固溶体催化剂更有利于 H₂ 在催化剂表面解离. 本研究发现, 在焦炉煤气下, H₂ 是提高透氧量的关键, 解离后的 H*相在具有高反应活性的“三相界面”与氧发生反应, 快速消耗透氧膜表面的氧相, 从而使得膜两侧氧分压差增大, 导致透氧量增大.

3 结束语

本研究考察了 CoO/MgO 固溶体催化剂在 BCFNO 透氧膜反应器内, 对焦炉煤气中 CH₄ 部分氧化重整的催化性能. 对于 CoO/MgO 固溶体催化剂, 在常压、875 °C、焦炉煤气流量为 100 mL/min, 空气流量为 315 mL/min 的条件下, 其重整性能较好. 产生的透氧量、CH₄ 转化率和 CO 选择性分别为 14.7 mL/(cm²·min), 87.5% 和 109.4%. 在同样的实验条件下, NiO/MgO 固溶体催化剂重整性能优于 CoO/MgO 固溶体催化剂. 经 Ru 贵金属修饰后, CoO/MgO 固溶体催化剂的催化活性得到了很大提高.

参考文献:

- [1] DOVÌ V G, FRIEDLER F, HUISINGH D, et al. Cleaner energy for sustainable future [J]. *J Cleaner Production*, 2009, 17(10): 889-895.
- [2] MENG N, MICHAEL K H L, SUMATHY K, et al. Potential of renewable hydrogen production for energy supply in Hong Kong [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2006, 31: 1401-1412.
- [3] YAO R M, LI B Z, STEEMER K. Energy policy and standard for built environment in China [J]. *Renewable Energy*, 2005, 30: 1973-1988.
- [4] MIDILLI A, DINCER I. Key strategies of hydrogen energy systems for sustainability [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 511-524.
- [5] FORSBERG C W. Future hydrogen markets for large-scale hydrogen production systems [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2007, 32: 431-439.
- [6] THOMAS C E, JAMES B D, LOMAX F D, Jr., et al. Fuel options for the fuel cell vehicle: hydrogen, methanol or gasoline? [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2000, 25: 551-567.
- [7] FRENI S, CALOGERO G, CAVALLARO S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions [J]. *J Power Sources*, 2000, 87: 28-38.
- [8] LI Z, GAO D, CHANG L, et al. Coal-derived methanol for hydrogen vehicles in china: energy, environment and economic analysis for distributed reforming [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88: 73-80.
- [9] JOSECK F, WANG M, WU Y. Potential energy and greenhouse gas emission effects of hydrogen production from coke oven gas in U.S. steel mills [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 1445-1454.
- [10] 徐匡迪. 中国钢铁工业的发展和技术创新 [J]. *钢铁*, 2008, 43(2): 1-4.
- [11] 丁伟中, 沈培俊, 杨志彬, 等. 焦炉煤气在透氧膜反应器中的重整机理 [J]. *上海大学学报: 自然科学版*, 2011, 17(4): 529-534.
- [12] ONOZAKI M, WATANABE K, HASHIMOTO T, et al. Hydrogen production by the partial oxidation and steam reforming of tar from hot coke oven gas [J]. *Fuel*, 2006, 85(2): 143-149.
- [13] RUCKENSTEIN E, HU Y H. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts [J]. *Appl Catal A: Gen*, 2000, 204: 257-263.
- [14] RUCKENSTEIN E, HU Y H. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts [J]. *Catal Lett*, 2001, 73(2/3/4): 99-105.
- [15] CHEN Y G, TOMISHIGE K, YOKOYAMA K, et al. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ [J]. *Appl Catal A: Gen*, 1997, 165: 335-347.
- [16] ZHANG Y W, LI Q, SHEN P J, et al. Hydrogen amplification of coke oven gas by reforming of methane in a ceramic membrane reactor [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2008, 33: 3311-3319.
- [17] 刘旭, 丁伟中, 沈培俊, 等. BaCoO₃ 基透氧材料的B位参杂优化 [J]. *上海大学学报: 自然科学版*, 2011, 17(1): 7-11.
- [18] YANG Z B, DING W Z, ZHANG Y Y, et al. Catalytic partial oxidation of coke oven gas to syngas in an oxygen permeation membrane reactor combined with NiO/MgO catalyst [J]. *Int J Hydrogen Energy*, 2010, 35: 6239-6247.
- [19] YANG Z B, ZHANG Y Y, DING W Z, et al. Hydrogen production from coke oven gas over LiNiREO_x/γ-Al₂O₃ catalyst modified by rare earth metal in a membrane reactor [J]. *J Natural Gas Chemistry*, 2009, 18: 407-414.

- [20] 杨志彬, 丁伟中. 透氧膜反应器内 NiO/MgO 催化剂焦炉煤气重整反应途径 [J]. 物理化学学报, 2012, 28(4): 935-941.
- [21] CHOUAHARY V R, MONDALI K C, CHOUDHARY T V. Methane reforming over a high temperature stable-NiCoMgO_x supported on zirconia-hafnia catalyst [J]. Chem Eng Jour, 2006, 121: 73-77.
- [22] 王桂茹. 催化剂与催化剂作用 [M]. 2 版. 大连: 大连理工大学出版社, 2006: 19-107.
- [23] CHOUDHARY V R, RAIPUT A M, PRABHAKAR B, et al. Partial oxidation of methane to CO and H₂ over nickel and/or cobalt containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ catalysts [J]. Fuel, 1998, 77: 1803-1807.
- [24] SLAGTERN A, SWAANH M, OLSBYE U, et al. Catalytic partial oxidation of methane over Ni-, Co- and Fe-based catalysts [J]. Catal Today, 1998, 46: 107-115.
- [25] SWAAN H M, ROUANET R, WIDYANANDA P, et al. Partial oxidation of methane over nickel- and cobalt-based catalysts [J]. Stud Surf Scil Catal, 1997, 107: 447-453.
- [26] CHEN Y G, TOMISHIGE K, YOKOYAMA K, et al. Promoting effect of Pt, Pd and Rh noble metals to the Ni_{0.03}Mg_{0.97}O solid solution catalysts for the reforming of CH₄ with CO₂ [J]. Appl Catal A: Gen, 1997, 165: 335-347.
- [27] 徐东彦, 李文钊, 段洪敏, 等. Pt, Ru 和 Pd 助剂对 F-T 合成中 Co/ γ -Al₂O₃ 催化剂性能的影响 [J]. 催化学报, 2005, 26(9): 780-784.