



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106000405 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201610316509.6

B01J 37/34(2006.01)

(22)申请日 2016.05.12

C01B 3/40(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106000405 A

(56)对比文件

CN 103706374 A,2014.04.09,

CN 103706374 A,2014.04.09,

CN 104707614 A,2015.06.17,

CN 101450310 A,2009.06.10,

CN 102380394 A,2012.03.21,

CN 103058138 A,2013.04.24,

李凝等.Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在CO<sub>2</sub>重整CH<sub>4</sub>反应中催化性能研究.《化工技术与开发》.2008,第37卷(第3期),

纪敏等.Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Ni/MgO,Ni/SiO<sub>2</sub>催化剂上甲烷与二氧化碳重整反应的研究.《分子催化》.1997,第11卷(第1期),

李凝等.Ni/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂在CO<sub>2</sub>重整CH<sub>4</sub>反应中催化性能研究.《化工技术与开发》.2008,第37卷(第3期),

审查员 杨帆

(43)申请公布日 2016.10.12

(73)专利权人 中国科学院福建物质结构研究所

地址 350002 福建省福州市鼓楼区杨桥西路155号

(72)发明人 陈毓敏 郭国聪 徐忠宁 王志巧

陈青松 谭洪梓

(74)专利代理机构 北京元周律知识产权代理有限公司

11540

代理人 张莹

(51)Int.Cl.

B01J 23/755(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

B01J 35/04(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 37/18(2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种多级孔负载型镍基催化剂、制备方法及应用

(57)摘要

本申请公开了一种多级孔负载型镍基催化剂、制备方法及其在二氧化碳甲烷重整反应中的应用。所述多级孔负载型镍基催化剂,包括载体和分散在载体上的活性组分,其特征在于,所述载体选自无机氧化物中的至少一种,所述载体包含平均孔径大于50nm的大孔和平均孔径为1nm~50nm介孔;所述活性组分为镍。所述多级孔负载型镍基催化剂用于二氧化碳甲烷重整反应,兼具优异耐烧结和抗积炭性能,对推动二氧化碳重整甲烷反应工业化具有重要的现实意义。

1. 二氧化碳甲烷重整反应制合成气的方法,其特征在于,将含有甲烷和二氧化碳的原料在反应温度 $600^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $0.1\text{MPa}\sim 0.5\text{MPa}$ 的条件下与催化剂接触,制备合成气;

原料气中甲烷和二氧化碳的摩尔比例为:

甲烷:二氧化碳 $=0.5\sim 2$ ;

所述催化剂为多级孔负载型镍基催化剂;

所述多级孔负载型镍基催化剂,包括载体和分散在载体上的活性组分,所述载体选自无机氧化物中的至少一种,所述载体包含大孔和介孔;

活性组分镍的粒径为分布在 $5\sim 100\text{nm}$ 之间;

所述大孔的平均孔径大于 $50\text{nm}$ ,所述介孔的平均孔径为 $5\text{nm}\sim 50\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述大孔的平均孔径为 $1\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述介孔的平均孔径为 $5\text{nm}\sim 15\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述载体的比表面积为 $100\text{m}^2/\text{g}\sim 350\text{m}^2/\text{g}$ 。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,活性组分镍的粒径为 $10\sim 30\text{nm}$ 。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量为 $2\%\sim 10\%$ ;

所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量以多级孔负载型镍基催化剂中含有的镍元素计。

7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量为 $3\%\sim 6\%$ 。

8. 权利要求1至7任一项所述的方法,所述多级孔负载型镍基催化剂的制备方法至少包括以下步骤:

a) 将载体置于含有镍元素的溶液中,进行超声浸渍;

b) 步骤a) 所得固体经分离、真空干燥、空气中焙烧和氢气还原后,即得所述多级孔负载型镍基催化剂。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤a) 中所述超声浸渍是间歇式超声,总浸渍时间为 $24\text{h}\sim 96\text{h}$ ,超声累计时间为 $2\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

10. 根据权利要求9所述的方法,其特征在于,步骤a) 中所述超声浸渍是间歇式超声,总浸渍时间为 $36\text{h}\sim 60\text{h}$ ,超声累计时间为 $2\text{h}\sim 6\text{h}$ 。

11. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤b) 所述真空干燥温度为 $60^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ ;

步骤b) 所述空气中焙烧是以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $300^{\circ}\text{C}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 间的某一温度,焙烧不少于 $1\text{h}$ ;

步骤b) 中所述氢气还原是以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 间的某一温度,在氢气或氢气与非活性气体的混合物中还原不少于 $1\text{h}$ ;氢气或氢气与非活性气体的混合物的流速为 $20\text{mL}/\text{min}\sim 80\text{mL}/\text{min}$ ;所述非活性气体选自氮气、惰性气体中的至少一种。

12. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤b) 所述真空干燥是在 $60^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 $8\text{h}\sim 10\text{h}$ 。

13. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤b)所述空气中焙烧是以 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $500^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 间的某一温度,焙烧 $2\text{h}\sim 4\text{h}$ 。

14. 根据权利要求11所述的方法,其特征在于,步骤b)中所述氢气还原是以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 间的某一温度,在氢气中还原不少于 $2\text{h}$ ;氢气的流速为 $20\text{mL}/\text{min}\sim 40\text{mL}/\text{min}$ 。

## 一种多级孔负载型镍基催化剂、制备方法及应用

### 技术领域

[0001] 本申请涉及一种多级孔负载型镍基催化剂、制备方法及其在二氧化碳甲烷重整反应中的应用,属于石油化工领域。

### 背景技术

[0002] 煤炭、石油和天然气是三大化石能源资源。我国煤炭资源丰富,但近些年煤炭开采和利用过程中对大气、土壤和地下水的污染越来越严重,限制了其大量使用。而我国石油储量少,必须依靠进口,导致石油使用成本偏高。近几年,随着我国页岩气矿储量跃居世界前列,天然气的开发利用越来越受重视,国家出台了相关政策鼓励天然气的综合高效利用,天然气的高效利用上升到国家战略层次。天然气除了可以直接作为燃料外,其主要成分甲烷可以经由合成气高效转化为具有高附加值的化工产品,如生产大吨位需求的氨、甲醇,也可生产烯烃、芳烃等液体燃料的中间体。

[0003] 目前工业上生产合成气主要采用天然气为原料的方法,主要包括天然气部分氧化法和蒸汽转化法。天然气部分氧化法是一种比较耗能的方法,需要消耗大量氧气或空气作为原料气。如果不使用催化剂,反应温度高达1300~1400℃。即使使用催化剂,催化床层温度高约900~1000℃、而且反应需要在高压(3.0MPa)进行,对设备的耐高温耐高压要求苛刻。天然气间歇转化蒸汽法中反应过程最高温度高达1300℃,过程非常耗能。连续蒸汽转化虽然能耗比较低,但仍然对设备耐高温高压的要求较高。而且不管是间歇转化还是连续转化,原料气水蒸气在高温条件下对设备的腐蚀会影响到设备的使用寿命,增加工艺成本。这些技术工艺路线普遍存在反应温度高、耗能高、对设备的耐高温耐高压耐水蒸气腐蚀要求苛刻等技术问题。因此,开发无水无氧工艺生产对合成气的工业生产具有重要的意义。

[0004] 除了甲烷水蒸汽重整、甲烷部分氧化外,甲烷二氧化碳重整是近些来逐渐受到关注的合成气生产技术途径。甲烷二氧化碳重整路线的优势如下:(1)甲烷二氧化碳干重整过程无需氧气和水,对设备要求较低。(2)H<sub>2</sub>/CO比值可调,更适合后续费托合成原料比例;反应可在650℃以上进行,能耗相对较低。(3)原料二氧化碳来源广泛,相比氧气廉价。该工艺过程在高效利用甲烷的同时实现了二氧化碳减排,具有显著的经济效益和环保效益。二氧化碳是煤炭及其下游产品高效利用的最终产物,如何实现二氧化碳的再生利用,变废为宝是煤炭清洁高效利用中非常重要的内容之一。该工艺有利于减少大气中二氧化碳的总量,缓解温室气体造成的环境压力,为我国减排提供了一种有效的方法。

[0005] 要使惰性的甲烷和二氧化碳分子活化并进行定向转化,开发具有高活性、高选择性、高稳定性的低成本催化剂是关键。二氧化碳重整甲烷催化剂的活性组分主要为VIII族过渡金属,分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两类。贵金属储量低和价格昂贵不适合大规模工业应用,而量大价廉的非贵金属则具有明显的成本优势。尤其镍基催化剂被认为是工业催化剂的最佳候选者,多年来被学术界和工业界广泛研究。镍基催化剂虽然在二氧化碳重整甲烷中普遍具有较高的催化活性和选择性,但在高温条件下易烧结、积炭而失活,一直是阻碍该化工路线实现工业化的关键技术瓶颈。因此,开发抗积炭和耐烧结的镍基催化剂

对推进二氧化碳甲烷干重整反应的工业化进程,实现二氧化碳资源化利用具有重大的环保效应和经济效益。

[0006] 介孔材料是催化反应中一类重要的催化剂载体,孔道“界面限域”效应有助于防止金属颗粒在载体表面的迁移和长大,有效地提升了工业催化剂的使用寿命。一方面,金属活性中心位于介孔孔道内部,纳米级的孔道提供了有限的空间容纳金属颗粒,并限制其进一步聚集长大,防止催化剂烧结而失活。另一方面,多孔材料通常具有高比表面积,大量的金属-载体界面有利于增强金属-载体相互作用,进而增加金属颗粒的稳定性。但是,传统介孔载体的孔道很长,使孔道内阻力变大,将不利于气体在孔道内的扩散和传质,导致积炭形成。中国专利(CN104248959A)采用有序介孔二氧化硅为载体,通过环糊精改性的浸渍法制备了钨掺杂的镍基催化剂,在二氧化碳重整甲烷反应的长时间评价中稳定性呈下降趋势。一些文献也报道了介孔材料负载的镍基催化剂具有较好的稳定性,虽然能在较长时间内保持相对稳定的二氧化碳和甲烷的转化率;但是反应一段时间后的透射电镜或TPO结果显示催化剂形成明显的积炭,将严重影响到催化剂更长时间的应用(ACS Catal.2012,2:1331-1342;Energy&Environment Science2010,3:366-369;International Journal of Hydrogen energy 2012,37:1454-14764)。700℃以上积炭主要来源于甲烷的分解副反应。若要消除积炭,获得长寿命催化剂,有必要对多孔载体的结构进行改进,提高气体扩散和传质速率,使甲烷分解产生的C\*及时被二氧化碳分解产生的O\*反应掉。

[0007] 因此,开发新颖结构的多孔载体,获得兼具优异耐烧结和抗积炭性能的镍基负载型催化剂,对推动二氧化碳重整甲烷反应工业化具有重要的现实意义。

## 发明内容

[0008] 根据本申请的一个方面,提供一种多级孔负载型镍基催化剂,以解决现有负载型镍基催化剂在高温反应中易烧结和积炭而失活的问题。

[0009] 所述多级孔负载型镍基催化剂,包括载体和分散在载体上的活性组分,其特征在于,所述载体选自无机氧化物中的至少一种,所述载体包含大孔和介孔;所述活性组分为镍。

[0010] 所述的载体包含介孔和大孔两种不同类型的孔道结构。相比于单一的传统介孔载体,该载体的介孔孔道有助于固定金属活性组分的颗粒,可有效地避免金属颗粒在催化反应过程中因迁移而发生烧结。大孔孔道可提高介质的扩散和传递速率,有效地阻止积炭的形成。多种孔的协同效应可同时解决高温烧结和积炭问题,延长催化剂寿命。因此,同时具备介孔和大孔孔道结构的无机氧化物,均可以作为本申请所述多级孔负载型镍基催化剂中的载体,达到解决高温烧结和积炭问题,延长催化剂寿命的效果。优选地,所述载体选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆中的至少一种。

[0011] 优选地,所述载体中的大孔的平均孔径大于50nm,介孔的平均孔径为1nm~50nm。进一步优选地,所述大孔的平均孔径为1μm~2μm;所述介孔的平均孔径为5nm~15nm。优选地,所述载体的比表面积为100m<sup>2</sup>/g~350m<sup>2</sup>/g。

[0012] 所述活性组分镍的粒径分布窄,高度分散地分布在多级孔载体中。优选地,所述分散在载体上的活性组分镍的粒径为分布在5~100nm之间。进一步优选地,所述分散在载体上的活性组分镍的粒径范围上限选自30nm、35nm、40nm、45nm、50nm,下限选自5nm、10nm、

15nm。更进一步优选地,所述分散在载体上的活性组分镍的粒径分布在10~30nm之间。

[0013] 所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量为2%~10%;所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量以多级孔负载型镍基催化剂中含有的镍元素计。优选地,所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量上限选自10%、9%、8%、7%、6%、5%、4.6%、4.5%、4.4%,下限选自2%、3%、3.55%、4%、4.3%。进一步优选地,所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量为3%~6%;所述活性组分镍在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量以多级孔负载型镍基催化剂中含有的镍元素计。

[0014] 根据本申请的又一方面,提供上述多级孔负载型镍基催化剂的制备方法。所述方法采用改良的超声辅助浸渍-还原法,与传统的浸渍-还原法相比,引入超声环节,更有利于含镍化合物的溶解和镍元素在多级孔载体孔道中的扩散,增强负载效率和金属-载体相互作用。氢气还原之前,催化剂在气氛中焙烧一段时间,增强了镍与载体之间的相互作用。

[0015] 上述任一多级孔负载型镍基催化剂的制备方法,其特征在于,至少包括以下步骤:

[0016] a) 将载体置于含有镍元素的溶液中,进行超声浸渍;

[0017] b) 步骤a) 所得固体经分离、真空干燥、空气中焙烧和氢气还原后,即得所述多级孔负载型镍基催化剂。

[0018] 优选地,步骤a) 中所述超声浸渍是间歇式超声,总浸渍时间为24小时~96小时,超声累计时间为2小时~10小时。进一步优选地,步骤a) 中所述超声浸渍是间歇式超声,总浸渍时间为36小时~60小时,超声累计时间为2小时~6小时。更进一步优选地,步骤a) 中所述超声浸渍是间歇式超声,总浸渍时间为48小时,超声累计时间为4小时。

[0019] 本领域技术人员可根据实际需要,选择间歇式超声的超声频率。优选地,所述超声频率为20KHz~100Hz。

[0020] 步骤a) 中所述含有镍元素的溶液由含镍化合物溶解在溶剂中得到。优选地,所述含镍化合物选自乙酸镍、硝酸镍、硫酸镍、乙酰丙酮镍中的至少一种;所述溶剂选自水、乙醇、丙酮中的至少一种。

[0021] 本领域技术人员可根据催化剂上具体需要负载镍的量,选择合适的浸渍比例和镍元素浓度。含有镍元素的溶液中的镍元素浓度可以在0.01mol/L到饱和溶液之间选择。优选地,所述含有镍元素的溶液中的镍元素浓度为0.1mol/L~1mol/L。进一步优选地,所述含有镍元素的溶液中的镍元素浓度为0.25mol/L~0.75mol/L。优选地,含有镍元素的溶液的用量刚好淹没载体。

[0022] 作为一种实施方式,步骤b) 所述真空干燥温度为60℃~200℃。优选地,步骤b) 所述真空干燥是在60℃~100℃下真空干燥8小时~10小时。进一步优选地,步骤b) 所述真空干燥是在60℃~100℃下真空干燥8小时~10小时。更进一步优选地,步骤b) 所述真空干燥是在80℃下真空干燥8小时~10小时。

[0023] 作为一种实施方式,步骤b) 所述空气中焙烧是以1℃/min~10℃/min的升温速率将温度从室温升至300℃~800℃间的某一温度,焙烧不少于1小时。优选地,步骤b) 所述空气中焙烧是以1℃/min~5℃/min的升温速率将温度从室温升至500℃~700℃间的某一温度,焙烧2小时~4小时。进一步优选地,步骤b) 所述空气中焙烧是以1℃/min的升温速率将温度从室温升至600℃,焙烧2小时~4小时。

[0024] 作为一种实施方式,步骤b)中所述氢气还原是以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $600^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 间的某一温度,在氢气或氢气与非活性气体的混合物中还原不少于1小时;氢气或氢气与非活性气体的混合物的流速为 $20\text{mL}/\text{min}\sim 80\text{mL}/\text{min}$ 。优选地,步骤b)中所述氢气还原是以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}\sim 15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $800^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 间的某一温度,在氢气中还原不少于1小时 $\sim 2$ 小时;氢气的流速为 $20\text{mL}/\text{min}\sim 40\text{mL}/\text{min}$ 。进一步优选地,步骤b)中所述氢气还原是以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率将温度从室温升至 $900^{\circ}\text{C}$ ,在氢气中还原不少于1小时 $\sim 2$ 小时;氢气的流速为 $20\text{mL}/\text{min}\sim 40\text{mL}/\text{min}$ 。所述非活性气体选自氮气、惰性气体中的至少一种。

[0025] 根据本申请的又一方面,提供上述多级孔负载型镍基催化剂在二氧化碳重整甲烷反应中的应用,即上述多级孔负载型镍基催化剂用于二氧化碳甲烷重整反应制合成气的方法。所述多级孔负载型镍基催化剂用于二氧化碳重整甲烷反应中不发生烧结和积炭,表现出优异的高温稳定性,可用于制造合成气,实现二氧化碳减排和再生利用。

[0026] 所述二氧化碳甲烷重整反应制合成气的方法,其特征在于,所述含有甲烷和二氧化碳的原料与催化剂接触,制备合成气;

[0027] 所述催化剂上述任一多级孔负载型镍基催化剂、根据上述任一方法制备得到的多级孔负载型镍基催化剂中的至少一种。

[0028] 优选地,所述含有甲烷和二氧化碳的原料在反应温度 $600^{\circ}\text{C}\sim 850^{\circ}\text{C}$ 、反应压力 $0.1\text{MPa}\sim 0.5\text{MPa}$ 的条件下与所述催化剂接触,制备合成气;

[0029] 所述原料气中甲烷和二氧化碳的摩尔比例为:

[0030] 甲烷:二氧化碳= $0.5\sim 2$ 。

[0031] 优选地,所述二氧化碳甲烷重整反应制合成气在采用固定床反应器中进行。

[0032] 本申请的有益效果包括但不限于:

[0033] (1) 本申请所提供的多级孔负载型镍基催化剂,与常规介孔载体相比,采用具有多级孔道的载体;多级孔载体引入了大孔孔道,增加了介质的扩散和传质速率。多级孔的协同效应使得本申请所述催化剂在高温催化反应中同时具有良好的抗烧结和抗积炭性能。

[0034] (2) 本申请所提供的催化剂制备方法,采用改良的超声辅助浸渍-还原法。与传统的浸渍-还原法相比,引入超声环节,更有利于镍盐的溶解和镍元素在多级孔载体孔道中的扩散,增强负载效率和金属-载体相互作用。氢气还原之前,催化剂在气氛中焙烧一段时间,增强了离子与载体之间的相互作用。

[0035] (3) 本申请提供的多级孔负载型镍基催化剂,作为二氧化碳重整甲烷反应的高温稳定催化剂,可制造合成气,实现二氧化碳减排和再生利用。在常压、 $800^{\circ}\text{C}$ 反应条件下,多级孔氧化铝负载的镍基催化剂兼具优异的抗积炭和耐烧结性能,催化剂寿命长,反应时间100小时内,二氧化碳和甲烷的转化率基本维持不变。

## 附图说明

[0036] 图1是实施例1中所采用的载体多级孔氧化铝微球断面的扫描电镜照片;(a)是放大1100倍的扫描电镜照片;(b)是放大35000倍的扫描电镜图。

[0037] 图2是实施例2中样品CAT-1用于二氧化碳重整甲烷反应产物的色谱检测结果;(a)是热导检测器TCD的结果;(b)是火焰离子化检测器FID结果。

[0038] 图3是实施例3样品CAT-1的稳定性测试结果。

[0039] 图4是实施例3样品CAT-1反应前后的透射电镜照片；(a)是反应前样品CAT-1的透射电镜照片；(b)是样品CAT-1在800℃反应102小时后的透射电镜照片。

### 具体实施方式

[0040] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0041] 除非特别指明,本实施例中所用的试剂和原材料均可通过商业途径购买。

[0042] 实施例中,样品的扫描电镜照片采用日本日立S4800型扫描电子显微镜采集;样品的透射电镜照片在FEI公司的F20型透射电镜上采集。

[0043] 实施例中,载体多级孔氧化铝微球来自沙索(Sasol)公司,比表面积为 $197.91\text{m}^2/\text{g}$ ;大孔平均孔径为 $1.52\mu\text{m}$ ;介孔平均孔径为 $9.80\text{nm}$ 。多级孔氧化铝微球断面的扫描电镜照片如图1所示,可以看出,多级孔氧化铝具有大孔和介孔两种不同的孔道。

[0044] 实施例中,超声浸渍中采用的超声仪是昆山市超声仪器有限公司生产的KQ300ED型。

[0045] 实施例中,催化剂上镍的负载量采用等离子体发射光谱(ICP)在法国HORIBA JY公司的Ultima 2型仪器上分析测定。

[0046] 实施例中,二氧化碳甲烷重整反应制合成气的反应产物检测在岛津GC-2014型色谱仪(TDX-01柱)上进行。

[0047] 实施例1催化剂样品CAT-1~CAT-11的制备及表征

[0048] 取一定量的镍盐溶于10ml乙醇中配成溶液,加入5g多级孔氧化铝,超声浸渍一段时间后,过滤除去溶剂和多余未被吸收的镍盐。将吸附了镍离子的氧化铝在80℃真空干燥8h后,空气氛中焙烧,最后氢气还原,获得所述多级孔负载型镍基催化剂。

[0049] 采用ICP测定所述多级孔负载型镍基催化剂上的镍含量。采用透射扫描电镜观察多级孔负载型镍基催化剂上的镍颗粒的粒径范围。

[0050] 样品编号与具体实验参数、镍元素在多级孔负载型镍基催化剂中的质量百分含量、镍颗粒的粒径范围的关系详见表1。

[0051] 表1



[0052]

样品编号	金属盐种类及用量	超声浸渍时间	焙烧条件	氢气还原条件	Ni 百分含量	Ni 颗粒粒径范围(nm)
CAT-1	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	4.5%	10-45
CAT-2	乙酸镍 (2.5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	3.55%	10-40
CAT-3	乙酸镍 (7.5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	5%	10-50
CAT-4	硝酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	4.4%	10-45
CAT-5	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 24h; 间歇超声 10h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	4.3%	10-40
CAT-6	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 96h; 间歇超声 2h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	4.6%	10-50
CAT-7	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	300℃焙烧 6h; 升温速率: 5℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	4.5%	10-50
CAT-8	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	800℃焙烧 2h; 升温速率: 10℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 30ml/min	4.5%	10-45

[0053]

CAT-9	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、600℃还原 10h; 升温速率: 5℃/min; 流速 20ml/min	4.5%	10-40
CAT-10	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	高纯 H <sub>2</sub> 、1000℃还原 2h; 升温速率: 20℃/min; 流速 80ml/min	4.5%	10-50
CAT-11	乙酸镍 (5mmol)	浸渍 48h; 间歇超声 4h	600℃焙烧 4h; 升温速率: 1℃/min	30%H <sub>2</sub> /70%N <sub>2</sub> 混合气中 900℃还原 4h; 升温速率: 10℃/min; 流速 50ml/min	4.5%	10-45

[0054] 实施例2催化剂反应评价

[0055] 取0.2g催化剂样品CAT-1置于内径1cm的固定床反应器中,进行氢气在线还原后,将温度调至反应温度。将气体切换为CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>混合气,N<sub>2</sub>为内标。反应后气体经冷却后进入气相色谱检测各物质浓度,计算CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的转化率。

[0056] 反应条件与CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>转化率的关系如表2所示。

[0057] 反应条件为A时,反应尾气的色谱检测结果如图2所示。由图可以看出,本申请所提

供多级孔负载型镍基催化剂具有良好的选择性,产物中基本为合成气的主要成分:氢气和一氧化碳。

[0058] 表2

[0059]

反应条件编号	氢气在线还原条件	原料气组分及流速	反应温度	反应压力	CO <sub>2</sub> 转化率	CH <sub>4</sub> 转化率
A	高纯 H <sub>2</sub> 、800℃还原 1h; 升温速率: 10℃/min; 流速 15ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 47: 47: 6 流速 30ml/min	800℃	0.1MPa	82.52%	64.91%
B	80%H <sub>2</sub> /20%N <sub>2</sub> 混合气、 850℃还原 2h; 升温速率: 20℃/min 流速 30ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 47: 47: 6 流速 30ml/min	800℃	0.1MPa	83.64%	65.57%
C	高纯 H <sub>2</sub> 、800℃还原 1h; 升温速率: 10℃/min; 流速 15ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 31: 62: 7 流速 50ml/min	800℃	0.1MPa	90.37%	38.28%
D	高纯 H <sub>2</sub> 、800℃还原 1h; 升温速率: 10℃/min; 流速 15ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 62: 31: 6 流速 50ml/min	800℃	0.1MPa	41.34%	92.46%
E	高纯 H <sub>2</sub> 、800℃还原 1h; 升温速率: 10℃/min; 流速 15ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 47: 47: 6 流速 30ml/min	600℃	0.1MPa	18.37%	8.41%

[0060]

F	高纯 H <sub>2</sub> 、800℃还原 1h; 升温速率: 10℃/min; 流速 15ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 47: 47: 6 流速 30ml/min	850℃	0.1MPa	92.97%	84.13%
G	高纯 H <sub>2</sub> 、800℃还原 1h; 升温速率: 10℃/min; 流速 15ml/min	CO <sub>2</sub> : CH <sub>4</sub> : N <sub>2</sub> = 47: 47: 6 流速 30ml/min	800℃	0.5MPa	93.65%	75.39%

[0061] CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的转化率分别使用下列公式计算:

$$[0062] \quad \text{CO}_2\% = \frac{F_{\text{CO}_2, \text{in}} - F_{\text{CO}_2, \text{out}}}{F_{\text{CO}_2, \text{in}}} \times 100\%$$

$$[0063] \quad \text{CH}_4\% = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{in}} - F_{\text{CH}_4, \text{out}}}{F_{\text{CH}_4, \text{in}}} \times 100\%$$

[0064] 式中F<sub>CO<sub>2</sub>,in</sub>和F<sub>CO<sub>2</sub>,out</sub>是原料气和反应尾气中CO<sub>2</sub>的体积分流量;F<sub>CH<sub>4</sub>,in</sub>和F<sub>CH<sub>4</sub>,out</sub>分别是反应物和产物中CH<sub>4</sub>的体积分流量。

[0065] 相同反应条件下,催化剂样品CAT-2~CAT-11的反应结果与CAT-1类似,根据催化剂制备方法的不同,CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的转化率在±10%范围内变化。

[0066] 实施例3催化剂稳定性评价

[0067] 取0.2g催化剂样品CAT-1置于内径1cm的固定床反应器中,在实施例2的反应条件A下,进行催化剂稳定性评价,结果如图3所示。由图3可以看出,本申请所提供多级孔负载型

镍基催化剂,在常压、800℃反应条件下,具有优异的稳定性,反应时间100小时内,二氧化碳和甲烷的转化率基本维持不变。

[0068] 催化剂样品CAT-1反应前后的透射电镜照片如图4所示。图4(a)是反应前样品CAT-1的透射电镜照片;图4(b)是样品CAT-1在800℃反应102小时后的透射电镜照片。由图可以看出,催化剂样品上的活性组分镍颗粒在反应前后基本没有变化,没有发生烧结;而且在102小时反应催化剂内无积炭形成。

[0069] 相同反应条件下,催化剂样品CAT-2~CAT-11的催化剂稳定性评价结果与CAT-1类似,反应时间100小时内,二氧化碳和甲烷的转化率基本维持不变。样品CAT-2~CAT-11在800℃反应102小时后的透射电镜照片与反应前的对比结果,与CAT-1类似,镍颗粒没有发生烧结,催化剂内无积炭形成。

[0070] 以上所述,仅是本申请的几个实施例,并非对本申请做任何形式的限制,虽然本申请以较佳实施例揭示如上,然而并非用以限制本申请,任何熟悉本专业的技术人员,在不脱离本申请技术方案的范围,利用上述揭示的技术内容做出些许的变动或修饰均等同于等效实施案例,均属于技术方案范围内。

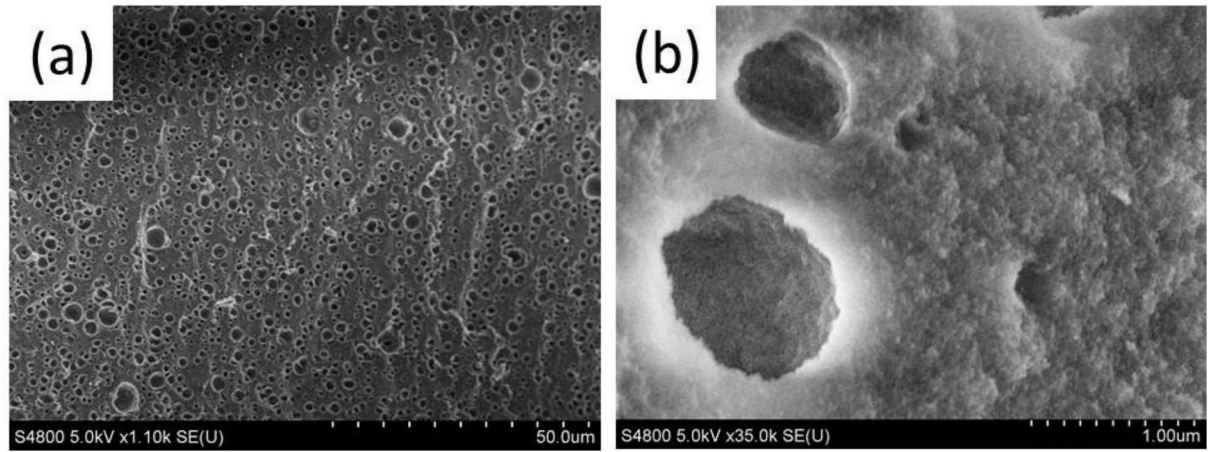


图1

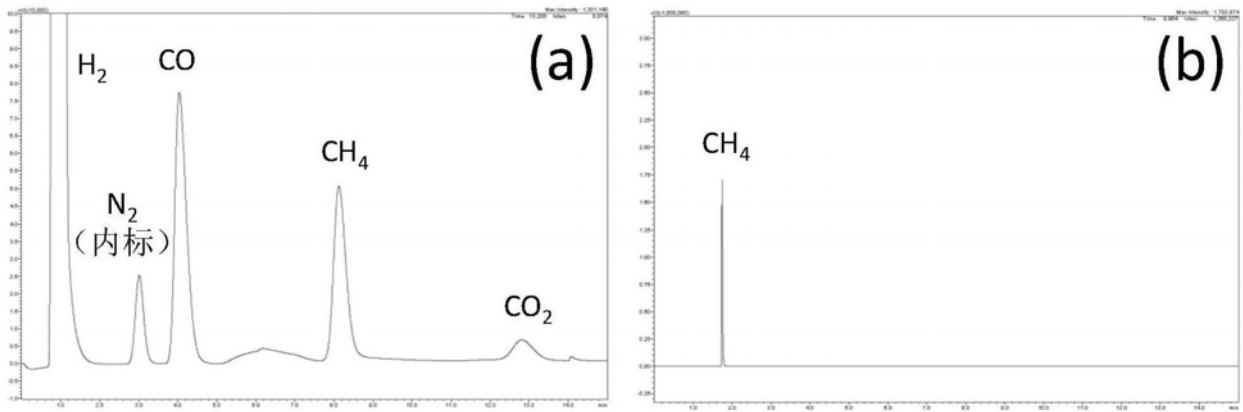


图2

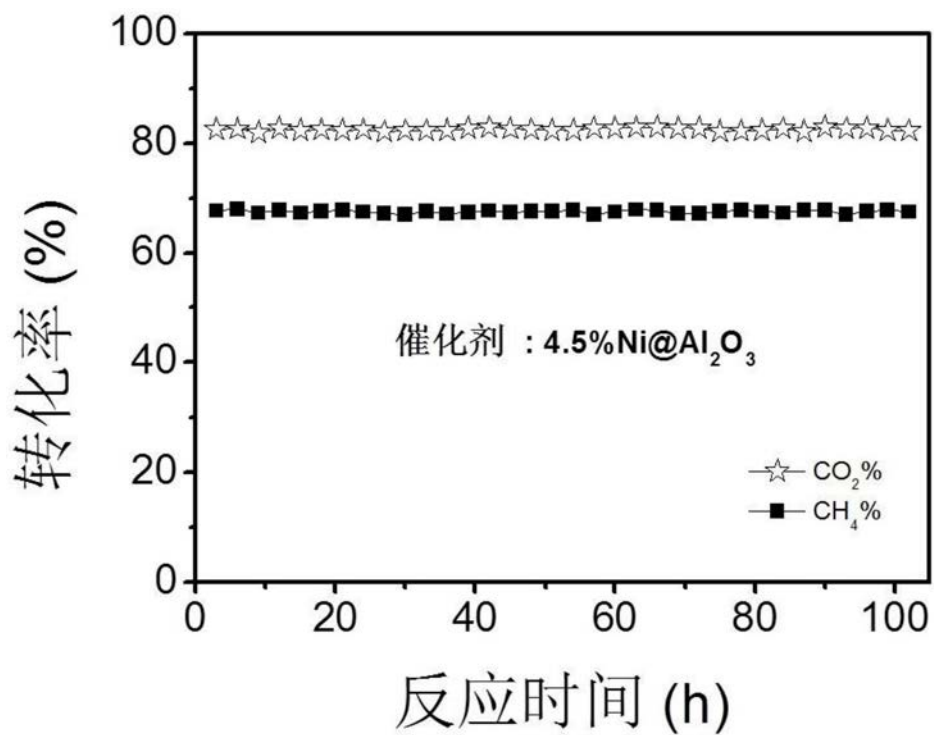


图3

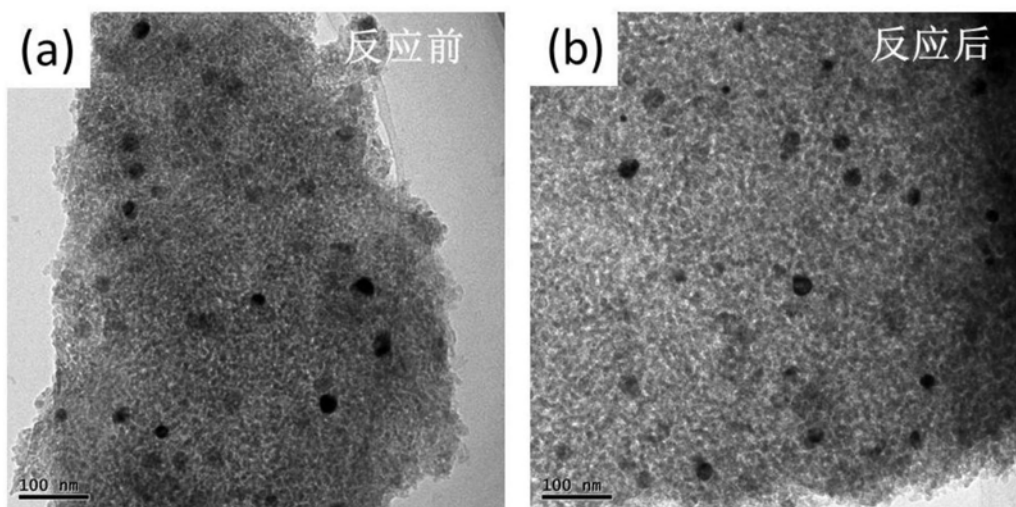


图4