



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106391029 A

(43)申请公布日 2017.02.15

(21)申请号 201610920829.2

C01B 3/40(2006.01)

(22)申请日 2016.10.21

(71)申请人 东南大学

地址 211189 江苏省南京市江宁区东南大学路2号

(72)发明人 宋敏 卫月星 于磊 毛瑞鑫
刘洋 徐玉叶

(74)专利代理机构 南京瑞弘专利商标事务所
(普通合伙) 32249

代理人 杨晓玲

(51) Int. Cl.

B01J 23/78(2006.01)

B01J 23/34(2006.01)

B01J 23/08(2006.01)

B01J 35/06(2006.01)

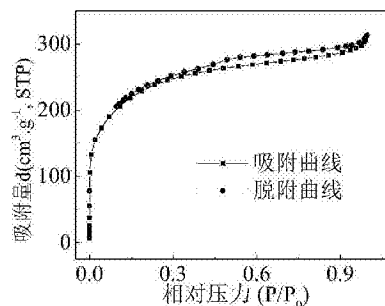
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54)发明名称

一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法及应用

(57)摘要

本发明公开了一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法及应用,具体涉及将碱土金属盐混入纺丝液中进行纺丝,再将原丝混合硝酸,过渡金属盐进行浸渍。所得双金属复合原纤维经预氧化、碳化后即得纳米碳纤维/双金属复合催化剂。本发明利用纺丝过程中嵌在纤维上的碱土金属与过渡金属高温时的相互作用固定活性组分,保证了载体表面活性组分的高度分散及高温抗烧结性,同时利用碱土金属在CH₄/CO₂重整过程中吸附活化CO₂的特性保证了800℃95%左右的转化率。



1. 一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法,其特征在于利用嵌在纤维上的碱土金属与过渡金属高温时的相互作用固定活性组分,保证了载体表面活性组分的高度分散及抗烧结性,同时利用碱土金属吸附活化CO₂提高重整效率,具体包括以下步骤:

1). 将碱土金属盐、木质素、有机溶剂、5~15wt%的聚乙烯醇混合,在60℃~90℃下搅拌0.5~3h配制成含碱土金属的纺丝液;

2). 在操作电压为18~22KV,纺丝液的流速为0.4~1.5ml/h,接受距离为15cm的纺丝条件下纺成含碱土金属盐的复合纳米纤维原丝;

3). 再将上述复合纤维原丝混合硝酸、过渡金属盐溶液进行浸渍6~24h,蒸干后所得复合物在温度为150~270℃,空气条件下预氧化处理3~10h,在温度为600~900℃,氮气氛围下碳化1~2h后得到纳米碳纤维-双金属复合催化剂。

2. 根据权利要求1所述的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法,其特征在于所述碱土金属盐为Ba, Mg, Ca中的一种。

3. 根据权利要求1所述的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法,其特征在于所述有机溶剂包括乙酸,乙醇或DMF溶液中的一种。

4. 根据权利要求1所述的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法,其特征在于所述的将碱土金属盐、木质素、有机溶剂、5~15wt%的聚乙烯醇混合,其混合比例为,碱土金属盐:木质素:有机溶剂:5~15wt%聚乙烯醇=0.01~2wt%:5g:15ml:5ml。

5. 根据权利要求1所述的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法,其特征在于步骤3)中的过渡金属包括Cu、Fe、Mn、Ni、In或Co中的任一种。

6. 一种采用权利要求1所述方法制备的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂在CH₄/CO₂重整过程中的应用。

7. 根据权利要求6所述的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂在CH₄/CO₂重整过程中的应用,其特征在于具体包括以下步骤:

1.) 取0.2~1g复合催化剂于固定床反应器内,在氮气氛围中升温至500~600℃,通入氢气还原0.5~1.5h;

2.) 还原结束以后,通入CH₄:CO₂:N₂=1:1:1,总流量为150~300ml/min的混合气,在800℃进行重整反应,集气用气相色谱分析其催化效果。

一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于复合催化剂制备及气化重整领域,涉及一种纳米碳纤维/双金属复合催化剂的制备方法及其在 CH_4/CO_2 重整过程中的应用。

背景技术

[0002] 随着石油资源日益枯竭、油价居高不下以及愈加恶劣的环境污染,开发利用清洁、廉价的燃料资源成为一个亟需面对的课题。目前最洁净的燃料是天然气,其污染小(大约为煤炭的 $1/800$,石油的 $1/40$),也是理想的化工原料,而甲烷是天然气的主要成分(90%)。其化学性质稳定,具有环境友好,廉价,资源充足等优势。其合理利用已经受到各国科研工作者的广泛关注。同时,大量二氧化碳的排放所带来的全球性的极端气候问题也已经引起科学界,各国政府及公众的强烈关注。为此,如何利用 CH_4 ,减少 CO_2 的排放问题也逐渐成为世界各国优先考虑的问题。甲烷二氧化碳重整制合成气由于其潜在的经济和环保价值而成为近十几年来国内外研究的重点。该过程将 CH_4 和 CO_2 两种丰富的温室气体转化为重要的化工原料合成气,一方面减少了 CO_2 排放,同时提高了甲烷资源的利用率。通过这一反应所得合成气氢碳比较低,更适合于F-T合成,对缓解化工原料和能源危机具有重大意义。

[0003] 近几十年来,国内外学者对甲烷二氧化碳重整反应已进行了详细系统的研究工作,主要从催化剂的载体、活性组分、助剂、积碳以及反应机理等方面进行广泛而深入的研究与探讨。因贵金属比普通金属具有较高的碳溶解性,展现出更好的活性和抗积碳性能,国外对贵金属催化剂研究较多。而国内从经济效益考虑,研究则主要集中在非贵金属催化剂上,对非贵金属催化剂的研究表明,它们对重整反应的活性顺序 $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu} > \text{Fe}$ 。由于Ni具有相对高的活性且价格便宜,因而引起了众多研究者的注意。但是负载镍催化剂有一个很大缺点:积碳使催化剂活性降低。并且在反应过程中,由于温度的升高,极易发生烧结。因此,开发新的抗积碳重整催化剂和改进操作条件来降低积碳是十分重要的研究方向。

[0004] 由于炭材料具有许多优异性能,研究者开始用炭材料(活性炭、碳纳米管、半焦)做载体研究二氧化碳重整甲烷反应。碳纤维较高的机械强度,热稳定及较大的比表面积使其作为催化剂载体开始受到重视。采用静电纺丝法制备含碱土金属的原纤维能够使金属很好的固定,均匀分散在载体表面,在高温阶段能有效抑制其烧结。但是, CH_4/CO_2 重整反应一般发生在载体表面,静电纺丝过程中,金属粒子均匀分散在纤维结构上,使得表面金属含量较低。通过浸渍法将活性金属组分负载在含有碱土金属的原纤维上,既可以利用表面高含量的活性中心保证反应的高效性,又能够利用双金属之间的相互作用和碱土金属对 CH_4 , CO_2 的表面吸附作用,能够更加有效的提高催化剂的使用寿命和活性,减少催化剂的烧结。

发明内容

[0005] 技术问题:本发明的目的是为了解决现有催化剂在 CH_4/CO_2 重整过程中易烧结,使用寿命低且浸渍法制备过程中易造成载体孔道堵塞等缺点,提供一种纳米碳纤维/双金属复合催化剂的制备方法,通过静电纺丝法制备含碱土金属的纳米纤维原丝,将原丝混合硝

酸,过渡金属盐进行浸渍、洗涤至中性、烘干。所得双金属复合原纤维经预氧化、碳化后即得纳米碳纤维/双金属复合催化剂。所得催化剂保持了碳纤维复合物表面发达的孔结构和高表面积的优点,在应用过程中即利用了碱土金属对 CH_4 , CO_2 较好的吸附性能,活性中心的高效催化作用以及双金属之间相互作用抗积碳,抗烧结的优点。

[0006] 技术方案:本发明的一种纳米碳纤维-双金属复合催化剂的制备方法利用嵌在纤维上的碱土金属与过渡金属高温时的相互作用固定活性组分,保证了载体表面活性组分的高度分散及抗烧结性,同时利用碱土金属吸附活化 CO_2 提高重整效率,具体包括以下步骤:

[0007] 1).将碱土金属盐、木质素、有机溶剂、5~15wt%的聚乙烯醇混合,在 60°C ~ 90°C 下搅拌0.5~3h配制成含碱土金属的纺丝液;

[0008] 2).在操作电压为18~22KV,纺丝液的流速为0.4~1.5ml/h,接受距离为15cm的纺丝条件下纺成含碱土金属盐的复合纳米纤维原丝;

[0009] 3).再将上述复合纤维原丝混合硝酸、过渡金属盐溶液进行浸渍6~24h,蒸干后所得复合物在温度为 $150\sim 270^\circ\text{C}$,空气条件下预氧化处理3~10h,在温度为 $600\sim 900^\circ\text{C}$,氮气氛围下碳化1~2h后得到纳米碳纤维-双金属复合催化剂。

[0010] 其中:

[0011] 所述碱土金属盐为Ba, Mg, Ca中的一种。

[0012] 所述有机溶剂包括乙酸,乙醇或DMF溶液中的一种。

[0013] 所述的将碱土金属盐、木质素、有机溶剂、5~15wt%的聚乙烯醇混合,其混合比例为,碱土金属盐:木质素:有机溶剂:5~15wt%聚乙烯醇=0.01~2wt%:5g:15ml:5ml。

[0014] 步骤3)中的过渡金属包括Cu、Fe、Mn、Ni、In或Co中的任一种。

[0015] 本发明还在于纳米碳纤维-双金属复合催化剂在 CH_4/CO_2 重整过程中的应用,具体包括以下步骤:

[0016] 1.)取0.2~1g复合催化剂于固定床反应器内,在氮气氛围中升温至 $500\sim 600^\circ\text{C}$,通入氢气还原0.5~1.5h;

[0017] 2.)还原结束以后,通入 $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2=1:1:1$,总流量为 $150\sim 300\text{ml}/\text{min}$ 的混合气,在 800°C 进行重整反应,集气用气相色谱分析其催化效果。本发明由碱土金属,过渡金属与木质素基纳米碳纤维通过原位合成和后续浸渍形成纳米碳纤维/双金属复合物,复合纤维通过预氧化、碳化和活化制备出高比表面积和催化性能的催化剂。所述的有机溶剂作为纺丝液的溶剂,可以明显增加纺丝液的导电性。浸渍过程中所加硝酸使过渡金属能很好的负载在载体上,同时后续碳化过程中可以有效增加纤维表面的孔结构,使得在纤维表面生成发达的孔结构和高比表面积。

[0018] 本发明对 CH_4/CO_2 重整反应具有很好的催化效果,该发明所需原料价廉易得,制备方法简单易操作,且该发明对金属基催化剂高温易烧结提供了较好的思路。

[0019] 有益效果:

[0020] (1)采用木质素作为原料,可以实现木质素资源化利用,降低碳纳米纤维的制备成本,经济效益显著;

[0021] (2)采用先静电纺丝,后浸渍的方法制备双金属负载的催化剂,较一般浸渍法金属利用更少,更合理。且在纺丝过程中形成的表面均匀分散的金属粒子能够作为后面浸渍过程中过渡金属的负载中心,使得所需的活性组分也能够均匀分散在载体表面,减少孔道堵

塞,修饰在材料表面的双金属,不仅保持了碳纤维复合物表面发达的孔结构和高比表面积的特点,而且凸显出其良好的催化活性,体现了双功能特点。

[0022] (3) 本发明所得纳米碳纤维/双金属复合催化剂在固定床催化装置中对 CH_4/CO_2 反应进行催化重整反应,碳纤维上碱土金属的存在有利于 CH_4, CO_2 的表面吸附,过渡金属的存在使得反应物的转化率显著提高。双金属之间的相互作用以及碳纤维的固定作用使得高温阶段依然保持良好的催化效果和抗烧结性。

附图说明

[0023] 图1所示为本发明制备纳米碳纤维/双金属复合物的 N_2 吸附曲线。

具体实施方式

[0024] 以下所述是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本发明的保护范围。

[0025] 实施案例1

[0026] (1) 先称取一定量的硫酸镁溶于乙酸溶液中,再称取3~5g木质素混合,将上述混合溶液加热搅拌,设置终点温度为60~80℃,在搅拌过程中用针管加入3~5mL的10wt%的聚乙烯醇溶液。之后继续搅拌一段时间后关闭加热装置,自然降温至常温转移至注射器中;

[0027] (2) 将上述纺丝液在静电纺丝机上进行纺丝操作,将制得的纳米纤维与 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 混合浸渍过夜,蒸干。然后水洗至中性,烘干。

[0028] (3) 将上述所得烘干后的复合物置于卧式管式炉中,在空气流速为150mL/min,升温速率为0.3~1℃/min下升温至200~250℃后恒温预氧化一段时间,待降至室温后,在氮气氛围中升温碳化;

[0029] (4) 去上述制得的纳米碳纤维/双金属催化剂取适量置于固定床催化装置中,在800℃情况下进行 CH_4/CO_2 重整实验。

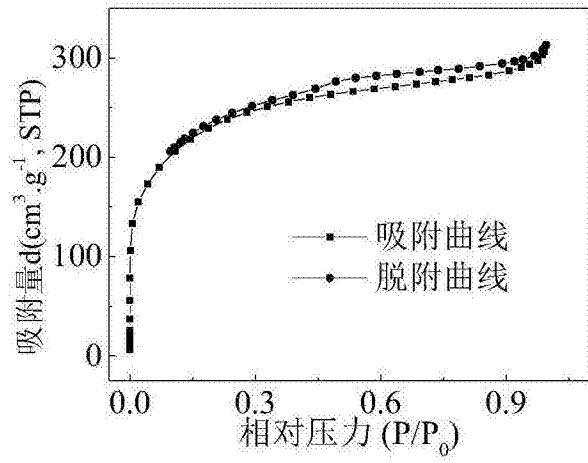


图1