

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

B01J 23/76

C01B 3/40

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96101766. X

[45]授权公告日 1999年10月27日

[11]授权公告号 CN 1045902C

[22]申请日 96.2.16 [24]颁证日 99.9.18

[21]申请号 96101766. X

[73]专利权人 厦门大学

地址 361005 福建省厦门市思明南路 422 号

[72]发明人 陈 萍 张鸿斌 林国栋 蔡启瑞

[56]参考文献

CN1030533A 1989. 1.25 B01J21/04

CN85102194A 1986. 8.13 B01J23/76

CN85103556A 1986. 10.29 B01J23/76

EP0452693 1991. 10.23 B01J23/40

US-A-4902659 1990. 2.20 B01J23/74

审查员 刘克宽

[74]专利代理机构 厦门大学专利事务所

代理人 戴深峻 陈永秀

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 抗积炭甲烷部分氧化制合成气催化剂及其  
制造方法

[57]摘要

本发明涉及一种甲烷部分氧化制合成气催化剂及其制造方法,由氧化镍、氧化 铜,氧化镁,以及氧化铬或氧化钴组成,各组份的金属摩尔百分含量为镍 10.0~50.0%,铜1.0%~50.0%,镁0.1%~50.0%,铬或钴 1.0%~40.0%,将计量的各组份在柠檬酸存在下溶于蒸馏水,将溶解后的溶液于 80℃减压蒸去水分,于真空干燥箱在 80℃~120℃、1.0KPa 压力下烘干,最后于马弗炉在 650℃~900℃下灼烧 3~5 小时。该催化剂催化活性稳定,抗积炭性能好,制造工艺简便,重复性好。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权 利 要 求 书

1. 一种抗积炭甲烷部分氧化制合成气催化剂,含有氧化镍、氧化镧,其特征在于还含有氧化镁,以及氧化铬或氧化钴,各组份的金属组份摩尔百分含量为:镍含量为 10.0%~50.0%,镧为 1.0%~50.0%,镁为 0.1%~50.0%,铬或钴为 1.0%~40.0%。

2. 如权利要求 1 所述的抗积炭甲烷部分氧化制合成气催化剂,其特征在于所述的催化剂中各金属组份摩尔百分含量为:镍 20.0%~50.0%,镧 2.0%~50.0%,镁 10.0%~50.0%,铬或钴 2.0%~30.0%。

3. 如权利要求 2 所述的抗积炭甲烷部分氧化制合成气催化剂,其特征在于所述的催化剂中各金属组份摩尔百分含量:镍 30.0%~45.0%,镧 4.0%~45.0%,镁 20.0%~45.0%,铬或钴 3.0%~25.0%。

4. 权利要求 1 的一种抗积炭甲烷部分氧化制合成气催化剂的制造方法,其特征在于催化剂的制备是在柠檬酸存在下,将计量的  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,以及  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  混合并溶解于蒸馏水中,制成溶液 A,将溶液 A 在 80℃ 温度下减压蒸发,移去水分直至成糊状物 B,将 B 移至真空干燥箱内于 80℃~120℃ 在 1.0KPa 的压力下烘干得蓬松体 C,然后将 C 移至马弗炉中于 650℃~900℃ 下灼烧 3~7 小时,得所制备的催化剂。

# 说明书

## 抗积炭甲烷部分氧化制合成气催化剂及其制造方法

本发明涉及一种甲烷部分氧化制合成气催化剂及其制造方法。

近些年来，甲烷部分氧化制合成气的研究十分活跃。V.R.Choudhary等在 *Catalysis Letters* 22(1993)289-297 报道了一种Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂能催化甲烷部分氧化制合成气(CO/H<sub>2</sub>)的反应：在常压、833K、原料气组成为CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2/1(摩尔比)、原料气空速为5.2×10<sup>5</sup>毫升/小时—克催化剂的反应条件下，甲烷(CH<sub>4</sub>)转化率X<sub>CH<sub>4</sub></sub>为68.8%，产物中一氧化碳(CO)选择性S<sub>CO</sub>为88.2%(以被转化甲烷所含碳作100%计)。然而在镍基催化剂上实现上述过程的连续操作却遇到催化剂表面易于积炭的问题。据上文报道，在上述反应条件下持续操作6小时，在该催化剂上积炭量达催化剂用量的9.1wt%，其积炭平均速率为15毫克/小时—克催化剂，于是导致催化剂床层堵塞和活性下降，使该反应过程无法持续进行。

本发明的目的旨在开发一种高效抗积炭、操作稳定性好的甲烷部分氧化制合成气催化剂。

本发明所述的催化剂含NiO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, 以及Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或CoO等组份，各组份金属摩尔百分含量(mol%)为：  
Ni: 10.0~50.0mol%，最好是20.0~50.0mol%，尤其是30.0~45.0mol%；  
La: 1.0~50.0mol%，最好是2.0~50.0mol%，尤其是4.0~45.0mol%；  
Mg: 0.1~50.0mol%，最好是10.0~50.0mol%，尤其是20.0~45.0mol%；  
Cr或Co: 1.0~40.0mol%，最好是2.0~30.0mol%，尤其是3.0~25.0mol%；

催化剂的制备是在柠檬酸存在下，将计量的Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 以及Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O或Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O混合并溶解于一定量的蒸馏水中，制成溶液A；将溶液A在353K温度下减压蒸发，移去水分直至成糊状物B；将B移至真空干燥箱内于353K~393K，在

1.0KPa的压力下烘干得蓬松体C，尔后将C移至马弗炉中于923K~1173K下，灼烧3~7小时，则得所制备的催化剂试样。

催化剂评价在常压固定床气体连续流动反应装置上进行。反应物及产物组成由一在线气相色谱仪热导检测器进行分析。反应产物主要含： $\text{CO}$ ， $\text{H}_2$ ， $\text{CO}_2$ ，和 $\text{H}_2\text{O}$ 。在原料气组成为 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.1/1$ (摩尔比)，反应温度为1053K，原料气空速 $\text{GHSV} = 1.0 \times 10^5$ 毫升/小时—克催化剂的反应条件下，甲烷转化率 $X_{\text{CH}_4}$ 为88%，一氧化碳选择性 $S_{\text{CO}}$ 为94%。结炭量由一PCT-1差热天平进行测定。在历时50小时评价实验中，催化剂活性稳定，抗积炭性能大大优于迄今已报道催化剂的水平。且本发明的催化剂制作简便，重复性好。

下面由实施例对本发明作进一步说明。

#### 实施例 1

将2.62克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.42克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、2.30克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.40克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和2克柠檬酸一起混合并溶于20.0ml蒸馏水中制成溶液A，移A至100ml圆底烧瓶内用减压回旋加热器于353K下加热蒸发，抽去大部分水分，得一糊状物B。将B移至真空干燥箱内于373K、1.0KPa下烘干得一蓬松体C，尔后将C移至马弗炉中于1023K温度下灼烧5小时，即得所制备的催化剂试样。催化剂评价在常压固定床气体连续流动反应装置上进行，每次实验催化剂用量为40毫克，在1053K，原料气组成为 $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2.1/1$ (摩尔比)，原料气空速 $\text{GHSV} = 1.0 \times 10^5$ 毫升/小时—克催化剂的反应条件下，甲烷转化率 $X_{\text{CH}_4}$ 为88%，CO选择性 $S_{\text{CO}}$ 为94%，在历时50小时的持续操作中，催化剂活性和选择性十分稳定。在50小时持续操作之后，卸下催化剂，经PCT-1型差热天平检测，其积炭总量小于催化剂用量的0.5wt%(即在该仪器最低检测极限以下)。

#### 实施例 2

催化剂由2.47克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，4.16克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.026克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.60克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 及2克柠檬酸混合制成水溶液，

依次经抽空减压干燥、灼烧制得。灼烧温度为973K，历时6小时。具体制备方法、催化剂评价实验条件同实施例1。结果表明，甲烷转化率 $X_{\text{CH}_4}$ 为87%，CO选择性 $S_{\infty}$ 为93%，在历时20小时的持续操作中，催化剂活性和选择性十分稳定。20小时总积炭量小于催化剂用量的0.5wt%（即在该仪器最低检测极限以下）。

### 实施例3

将2.62克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.42克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、2.30克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.29克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和2克柠檬酸混合制成水溶液，依次经抽空减压干燥、灼烧制得。灼烧温度为1073K，历时5小时。制备方法、催化剂评价同实施例1。结果表明，甲烷转化率 $X_{\text{CH}_4}$ 为88.2%，CO选择性 $S_{\infty}$ 为94.4%，在历时23小时的持续操作中，催化剂活性和选择性十分稳定。23小时总积炭量小于催化剂用量的0.5wt%（即在该仪器最低检测极限以下）。

### 实施例4

将1.74克 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，0.28克 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、1.54克 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，1.6克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和2克柠檬酸混合制成水溶液，依次经抽空减压干燥、灼烧制得。灼烧温度为1023K，历时5小时。制备方法、催化剂评价同实施例1。结果表明，甲烷转化率 $X_{\text{CH}_4}$ 为88%，CO选择性 $S_{\infty}$ 为94%，在历时24小时的持续操作中，催化剂活性和选择性十分稳定。24小时总积炭量小于催化剂用量的0.5wt%（即在该仪器最低检测极限以下）。