



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102921429 A

(43) 申请公布日 2013. 02. 13

(21) 申请号 201210445391. 9

(22) 申请日 2012. 11. 09

(71) 申请人 西南化工研究设计院有限公司

地址 610225 四川省成都市高新区高朋大道
5号

(72) 发明人 曾凌云 何洋 刘玉成 张新波
李泽军

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理
有限公司 51214

代理人 吴彦峰

(51) Int. Cl.

B01J 23/889 (2006. 01)

C10L 3/08 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

一种煤制天然气催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于甲烷化催化剂技术领域,特别涉及一种以煤为原料合成天然气过程中的甲烷化催化剂及其制备方法。煤制天然气的催化剂包括载体,活性组分和助剂,其特征在于:氧化铝为载体,镍为主要活性组分,氧化锰和氧化镧为助剂。主要组分的质量百分含量分别为:NiO20%~40%, La_2O_3 10%~20%, MnO 10%~17%, Al_2O_3 30%~43%,石墨3%~10%,煤制天然气的催化剂制备方法包括沉淀反应制得催化剂半成品、干燥、煅烧及压制成型步骤。该催化剂具有强度高,活性好,热稳定性好,抗碳性佳,良好的耐高温性能,同时具有变换等优异性能,方法简单成本低。

1. 煤制天然气催化剂,包括载体,活性组分和助剂,其特征在于:氧化铝为载体,镍为主要活性组分,氧化锰和氧化镧为助剂。

2. 根据权利要求1所述的煤制天然气的催化剂,其特征在于:活性组分镍为NiO。

3. 根据权利要求1或2所述的煤制天然气的催化剂,其特征在于:所述催化剂中还包
括石墨。

4. 根据权利要求3所述的煤制天然气的催化剂,其特征在于:所述催化剂中各组分的
质量百分含量分别为NiO 20% ~ 40%, La₂O₃ 10% ~ 20%, MnO 10% ~ 17%, Al₂O₃ 30% ~ 43%,
石墨 3% ~ 10%。

5. 根据权利要求1-4中任意一项所述的煤制天然气的催化剂的制备方法,包括以下主
要步骤:

(1) 沉淀反应制得催化剂半成品:在恒温反应装置中,将 55.17 ~ 79.07g/L 的
Al(NO₃)₃ · 9H₂O 溶液;6.31 ~ 10.72g/L 的 Mn(NO₃)₂ · 4H₂O 溶液;19.47 ~ 38.94g/L 的
Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 溶液;6.64 ~ 13.29g/L 的 La(NO₃)₃ · 6H₂O 溶液加入反应釜中,搅拌,加热
至 50 ~ 70℃时加入 80 ~ 120g/L 的 K₂CO₃ 溶液,保持温度,调节 pH 值至 7.0 ~ 8.5,洗涤过
滤得到催化剂半成品;

(2) 干燥:将催化剂半成品在 100 ~ 200℃下干燥 2 ~ 3 小时;

(3) 煅烧:再将干燥好的催化剂半成品在 300 ~ 400℃的温度下煅烧 4 ~ 5 小时;

(4) 压制成型:加入 3 ~ 10% 的石墨和水,混合均匀后,压制成型即可得到催化剂成品。

6. 根据权利要求书5所述的煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:步骤(1)中
Al(NO₃)₃ · 9H₂O, Mn(NO₃)₂ · 4H₂O, Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 和 La(NO₃)₃ · 6H₂O 的纯度 ≥ 99%。

一种煤制天然气催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于甲烷化催化剂技术领域,特别涉及一种以煤为原料制备合成天然气的过程中甲烷化催化剂及其制备方法。

[0002]

背景技术

[0003] 天然气具有高效,洁净,传输方便的特征,是一种较理想的清洁能源,然而中国是一个富煤,少油,贫气的国家,目前中国一次消费能源中,天然气仅占 3%,但市场对天然气的需求快速增长,我国天然气供求矛盾的问题,除了立足国内现有资源外,还必须多渠道、多方式扩大资源供给,满足日益增长的市场需求。煤制天然气具有能源转换效率高、耗水量低等优势,因此解决未来天然气的需求,利用我国丰富的煤炭资源,积极发展煤制人工天然气,在能源安全、节能减排方面具有战略意义。

[0004] 近年来我国天然气产量、消费量迅速增长,并已显示出继续增长的巨大潜力。目前,天然气利用领域主要包括城市燃气、工业燃料、天然气发电和天然气化工。随着我国城市化进程的加快和环境保护力度的提高,我国天然气消费结构逐渐由化工和工业燃料为主向多元化消费结构转变。世界能源消费结构中,天然气消费占能源消耗总量的 24.1%,而我国能源消费结构中天然气的比重只有 4%,"十二五"期间将鼓励以气代油,促进天然气产业发展,使目前天然气在我国能源消费结构中的比重由 4% 提高到 8%。

[0005] 在合成氨系统中,甲烷化催化剂被用于低浓度碳氧化物的加氢甲烷化反应中,此工艺已比较成熟,其针对的碳氧化物的含量,在合成氨仅占 < 1%,放出的反应热较少,而煤制合成天然气需处理的碳氧化物的含量在 10% ~ 30%,其含量相当高,甲烷化反应量大,反应绝热温升很大,对合成天然气催化剂的耐热、耐高温性能有较高的要求。目前,国内煤制天然气还没有大规模的生产运行,其甲烷化催化剂正处于研发阶段,普遍存在的问题是催化剂的耐热温度低,热稳定性能差,很难满足生产工艺的要求。

[0006]

发明内容

[0007] 为解决以上的技术问题,本发明提供一种煤制天然气的催化剂,该催化剂具有强度高、活性好、热稳定性好、抗碳性佳、具有良好的耐高温性能等特点,同时具有变换和抗氧化等性能。

[0008] 本发明解决的技术问题是提供一种煤制天然气催化剂,主要包括载体、活性组分和助剂等,其特征在于:以氧化铝为载体,以镍为主要活性组分,以氧化锰和氧化镧为助剂;其中,活性组分镍以氧化镍形式存在于催化剂中;催化剂中还包括石墨;主要组分的质量百分含量分别为: NiO 20% ~ 40%, La₂O₃ 10% ~ 20%, MnO 10% ~ 17%, Al₂O₃ 30% ~ 43%, 石墨 3% ~ 10%。

[0009] 本发明煤制天然气催化剂的制备方法,可通过包括下述步骤的方法制备:

(1) 沉淀反应制得催化剂半成品：在恒温反应装置中，55.17 ~ 79.07g/L 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶液；6.31 ~ 10.72g/L 的 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液；19.47 ~ 38.94g/L 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液；6.64 ~ 13.29g/L 的 $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液加入反应釜中，搅拌，加热至 50 ~ 70℃ 时加入 80 ~ 120g/L 的 K_2CO_3 溶液，保持温度，调节 PH 值至 7.0 ~ 8.5，洗涤过滤得到催化剂半成品；

(2) 干燥：将催化剂半成品在 100 ~ 200℃ 下干燥 2 ~ 3 小时；

(3) 煅烧：再将干燥好的催化剂半成品在 300 ~ 400℃ 的温度下煅烧 4 ~ 5 小时；

(4) 压制成型：加入 3 ~ 10% 的石墨和水，混合均匀后，压制成型即可。

[0010] 本发明中步骤(1)中硝酸铝，硝酸镍，硝酸锰和硝酸镧的纯度 $\geq 99\%$ 。

[0011] 如无特殊解释，所述溶液均为水溶液。

[0012] 与现有技术相比，本发明的煤制天然气催化剂采用特定的组合，具有如下技术效果：新催化剂活性好，使用温度范围宽并且具有良好的热稳定性，在 250℃ ~ 670℃ 范围内都具有很高且稳定的活性。

[0013]

具体实施方式

[0014] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的详细描述。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于下述实施例。

[0015] 实施例 1

在恒温反应器中，放置反应釜，将 79.07g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、10.72g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、19.47g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、6.64g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 1L 溶液加入反应釜中，搅拌，加热至 70℃ 时加入 120g/L 的 K_2CO_3 溶液，保持温度，调节 PH 值至 7.0，洗涤过滤得到催化剂半成品，在 200℃ 下干燥 2 小时。在马弗炉内 300℃ 的温度下煅烧 5 小时，将煅烧后的物料，磨细，过 200 目筛，加入 2.04g 石墨和 2mL 水，混合均匀后，用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成型柱状。

[0016] 实施例 2

在恒温反应器中，放置反应釜，将 55.17g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、6.31g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、38.94g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、13.29g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 1L 溶液加入反应釜中，搅拌，加热至 70℃ 时加入 80g/L 的 K_2CO_3 ，保持温度，调节 PH 值至 8.5，洗涤过滤得到催化剂半成品，在 100℃ 下干燥 3 小时。在马弗炉内 400℃ 的温度下煅烧 4 小时，将煅烧后的物料，磨细，过 200 目筛，加入 0.7g 石墨和 2mL 水，混合均匀后，用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成型柱状。

[0017] 实施例 3

在恒温反应器中，放置反应釜，将 67.74g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、8.55g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、28.31g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、9.01g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 配制成 1L 溶液加入反应釜中，搅拌，加热至 70℃ 时加入 100g/L 的 K_2CO_3 ，保持温度，调节 PH 值至 8.0，洗涤过滤得到催化剂半成品，在 150℃ 下干燥 2.5 小时。在马弗炉内 300℃ 的温度下煅烧 4 小时，将煅烧后的物料，磨细，过 200 目筛，加入 1.08g 石墨和 2mL 水，混合均匀后，用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成型柱状。

[0018] 活性测定 1

将各实施例制备的催化剂破碎至 3.2 ~ 4.0mm 的小颗粒，分别取 10mL 装入 $\Phi 25 \times 3.5\text{mm}$ 的反应管催化剂床层高度 40mm，对催化剂进行活性测定。

[0019] 选用分析仪:Agilent 7820A 气相色谱系统,热导池检测器,色谱柱 TDX-01 碳分子筛,载气 H_2 ,主要分析气体中的 CO 、 CO_2 、 CH_4 。

[0020] 原料煤气组成见下表 1:

表 1 活性测定原料煤气组成 v%

名称	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
组成	11.52	3.64	35.14	49.56

在温度 350℃ 下,用氢气提压到 0.5MPa 还原 2 小时,还原空速 2000h⁻¹,还原结束后,断开氢气,通入水蒸汽和煤气提压到 1.5MPa,煤气空速 20000h⁻¹,温度 300℃,汽气比 0.1 进行煤气甲烷化反应。记录反应结果如下表 2 所示,其中 CO_2 转化率 = $(CO+CH_4)/(CO+CO_2+CH_4)$ 。

[0021] 表 2 实施例催化剂活性测定结果

催化剂	干反应气组成 v%				CO ₂ 转化率%
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	
实施例 1	0	1.48	89.23	7.60	98.37
实施例 2	0	1.26	91.84	6.88	98.65
实施例 3	0	1.44	90.83	7.12	98.44

从表中的数据可以看出,研制的煤制天然气催化剂具有良好的甲烷化性能,并且活性组分的含量对催化剂的性能无显著影响。运转后,卸下催化剂,表面干净。

[0022] 活性测定 2

将各实施例制备的催化剂破碎至 3.2 ~ 4.0mm 的小颗粒,分别取 10mL 装入 $\Phi 25 \times 3.5$ mm 的反应管催化剂床层高度 40mm,对催化剂进行活性测定。

[0023] 选用分析仪:Agilent 7820A 气相色谱系统,热导池检测器,色谱柱 TDX-01 碳分子筛,载气 H_2 ,主要分析气体中的 CO 、 CO_2 、 CH_4 。

[0024] 原料煤气组成见下表 3:

表 3 活性测定原料煤气组成 v%

名称	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
组成	11.52	3.64	35.14	49.56

在温度 350℃ 下,用氢气提压到 0.5MPa,还原 2 小时,还原空速 2000h⁻¹,还原结束后,断开氢气,通入水蒸汽和煤气提压到 1.5MPa,温度升高至 650℃,煤气空速 20000h⁻¹,汽气比 0.1 进行煤气甲烷化反应。记录反应结果如下表 4 所示,其中 CO_2 转化率 = $(CO+CH_4)/(CO+CO_2+CH_4)$ 。

[0025] 表 4 实施例催化剂活性测定结果

催化剂	干反应气组成 v%				CO ₂ 转化率%
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	
实施例 1	2.98	6.68	55.87	34.14	89.81
实施例 2	3.10	6.90	55.77	34.35	89.51
实施例 3	3.04	6.85	55.82	34.36	89.57

从表中可以看出,本发明的催化剂表现出良好的高温活性,对碳氧化物具有较高的转化率,在煤气甲烷化过程中,具有良好的耐高温性能。运转后,卸下催化剂,表面干净。

[0026] 活性测定 3

将各实施例制备的催化剂破碎至 3.2 ~ 4.0mm 的小颗粒,分别取 10mL 装入 $\Phi 25 \times 3.5$ mm 的反应管催化剂床层高度 40mm,对催化剂进行活性测定。

[0027] 选用分析仪:Agilent 7820A 气相色谱系统,热导池检测器,色谱柱 TDX-01 碳分子筛,载气 H_2 ,主要分析气体中的 CO 、 CO_2 、 CH_4 。

[0028] 原料煤气组成见下表 5:

表 5 活性测定原料煤气组成 v%

名称	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂
组成	11.42	4.59	0.86	83.13

在温度 350℃ 下,用氢气提压到 0.5MPa,还原 2 小时,还原空速 2000h⁻¹,还原结束后,断开氢气,通入水蒸汽和煤气提压到 1.5MPa,温度升高至 500℃,煤气空速 20000h⁻¹,汽气比 0.2 进行煤气甲烷化反应。记录反应结果如下表 6 所示,其中 CO 转化率 = $(CO_2+CH_4)/(CO+CO_2+CH_4)$ 。

[0029] 表 6 实施例催化剂活性测定结果

催化剂型号	干反应气组成 v%				CO 转化率%
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	
实施例 1	0.51	13.11	2.37	4.10	95.20
实施例 2	0.78	13.06	2.35	4.18	95.33
实施例 3	0.77	13.01	2.39	4.33	95.38

从表中可以看出,本发明的催化剂,在保证甲烷化反应的功能,对碳氧化物进行转化的同时,也具有变换反应功能,是良好的多功能催化剂。运转后,卸下催化剂,表面干净。

[0030] 发明人还采用上述方法对其它各实施例所得的煤制天然气催化剂进行了相关测定,均得到相似的测定结果,表明本发明催化剂具有强度高、活性好、热稳定性好、抗碳性佳、良好的低温活性、同时具有变换等优异性能。