

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710171937.5

[51] Int. Cl.

*B01J 23/755 (2006.01)*

*B01J 23/83 (2006.01)*

*B01J 35/02 (2006.01)*

*C10L 3/10 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年6月10日

[11] 公开号 CN 101450310A

[22] 申请日 2007.12.7

[21] 申请号 200710171937.5

[71] 申请人 上海焦化有限公司

地址 200241 上海市闵行区龙吴路4280号

[72] 发明人 王群 赖春波 廖爱民 赵兵兵

叶婷 施春辉 瞿庆英

[74] 专利代理机构 上海泰能知识产权代理事务所

代理人 黄志达 谢文凯

权利要求书2页 说明书8页

[54] 发明名称

一种天然气 - 二氧化碳重整制合成气的催化剂

[57] 摘要

本发明涉及一种天然气 - 二氧化碳重整制合成气的催化剂, 其组分和含量包括: 重量百分比为 5% ~ 20% 的活性组分镍, 重量百分比为 75% ~ 90% 的载体, 其中, 载体为直径 1 ~ 10mm 的  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、分子筛、 $\text{MgO}$  或  $\text{ZrO}_2$ , 载体结构为球状、圆柱状、环状、三叶草或拉西环, 催化剂制备采用等体积浸渍法。采用本发明方法制得的催化剂可使天然气的转化率和  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  的选择性达到 95% 以上, 催化剂活性长期稳定。

1. 一种天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，其组分和含量包括：重量百分比为 5%~20% 的镍，重量百分比为 75%~90% 的载体，其中，该催化剂的活性组分为镍，载体为直径 1~10mm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、分子筛、 $\text{MgO}$  或  $\text{ZrO}_2$ ，载体结构为球状、圆柱状、环状、三叶草或拉西环；催化剂比表面积为 10~300 $\text{m}^2/\text{g}$ ，孔容不小于 0.3 $\text{cm}^3/\text{g}$ 。
2. 如权利要求 1 所述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，其特征在于，所述载体直径为 1~5mm，载体为  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$ ，载体结构为球状或环状。
3. 如权利要求 1 所述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，其特征在于，所述催化剂还含有重量百分含量为 1%~5% 的助催化剂。
4. 如权利要求 3 所述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，其特征在于，所述的助催化剂选自碱金属、碱土金属、稀土金属氧化物中的一种或一种以上。
5. 如权利要求 4 所述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，其特征在于，所述的助催化剂选自稀土金属氧化物。
6. 一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，依次包括如下步骤：将硝酸镍按镍在催化剂中的含量用水溶液溶解，添加 1%~5% 的助催化剂；将含助催化剂的镍盐溶液引流入原颗粒载体中浸渍、然后干燥、焙烧得到催化剂；其中，载体为直径 1~10mm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、分子筛、 $\text{MgO}$  或  $\text{ZrO}_2$ 。
7. 如权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于，所述的助催化剂选自碱金属、碱土金属、稀土金属氧化物中的一种或一种以上。
8. 如权利要求 6、7 所述的催化剂的制备方法，其特征在于，所述的助催化

剂选自稀土金属氧化物。

9. 如权利要求 6 所述的催化剂的制备方法，其特征在于，所述的浸渍时间为 0.1~1 小时，干燥温度为 80~100℃，于常压干燥 2~6 小时，焙烧温度为 650~850℃，焙烧 6~12 小时。
10. 一种合成气的制备方法，包括利用权利要求 1 所述的催化剂，以天然气和二氧化碳为原料，其中 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 体积百分比为 1~1.4，在反应温度 700~900℃，反应压力 0.1~0.5MPa，原料气空速 4000~7000h<sup>-1</sup> 的条件下进行催化反应。

## 一种天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂

### 技术领域

本发明属催化剂化学领域，具体涉及一种天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂。

### 背景技术

随着人们环保意识的提高，温室效应气体的利用和控制越来越受到关注，天然气-二氧化碳重整可以有效地将二氧化碳温室气体转化为合成气（一氧化碳和氢气的混合气体）。合成气是一种非常重要的原料气体，它可以直接合成低碳醇、二甲醚以及经费-托合成制备液体燃料等。合成气以及经合成气制备的甲醇、合成氨、氢气等是工农业发展的基础原料。

天然气-二氧化碳重整催化剂主要分为两类，一类是贵金属催化剂，一类是镍基催化剂，经研究发现后者更具有应用前景，因为负载 Ni 催化剂在反应活性和高温稳定性上具有和 Rh、Pt 等贵金属催化剂有着相似的性能，而且价格便宜（石油与天然气化工，第 26 卷，第 3 期，145 页）。但该种催化剂活性组分 Ni 在反应过程中由于易流失和烧结方面等原因，其催化活性会下降（应用化学，第 14 卷，第 3 期，19 页）。所以进一步研究镍基催化剂的制备方法等方面，改善和提高其性能对天然气-二氧化碳重整制合成气工业化生产有重要意义。

中国专利 02129936.6 公开的一种天然气制合成气的镍基催化剂，该催化剂的活性组分为镍，载体为粉状的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$ ，镍与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{SiO}_2$  的质量比是 1~25%。该粉状催化剂适用于实验室石英管反应器中，尚未解决工业化

催化剂成型过程中存在的比表面、孔容堵塞导致的催化剂性能下降等问题。

## 发明内容

### 所要解决的技术问题

本发明所要解决的技术问题是提供一种天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂及其制备方法，以解决现有粉体催化剂经过成型后，颗粒催化剂比表面积、孔容堵塞导致的催化剂性能发生变化的问题，从而克服了工业放大困难的缺点。

### 技术方案

本发明的第一个方面是提供一种天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，其组分和含量包括：重量百分比为5%~20%的镍，重量百分比为75%~90%的载体，其中，该催化剂的活性组分为镍，载体为直径1~10mm的 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、分子筛、MgO或ZrO<sub>2</sub>，载体结构为球状、圆柱状、环状、三叶草或拉西环；催化剂比表面积为10~300m<sup>2</sup>/g，孔容不小于0.3cm<sup>3</sup>/g。

上述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂的优选方案之一为，所述载体直径为1~5mm，载体为 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>或SiO<sub>2</sub>，载体结构为球状或环状。

上述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂的优选方案之二为，所述催化剂还含有重量百分含量为1%~5%的助催化剂。

上述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂的优选方案之三为，所述的助催化剂选自碱金属、碱土金属、稀土金属氧化物中的一种或一种以上。

上述的天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂的优选方案之四为，所述

的助催化剂选自稀土金属氧化物。

本发明的第二个方面是提供一种上述催化剂的制备方法，依次包括如下步骤：将硝酸镍按镍在催化剂中的含量用水溶液溶解，添加 1%~5% 的助催化剂；将含助催化剂的镍盐溶液引流入原颗粒载体中浸渍、然后干燥、焙烧得到催化剂；其中，载体为直径 1~10mm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、分子筛、 $\text{MgO}$  或  $\text{ZrO}_2$ 。

上述的催化剂的制备方法的优选方案之一为，所述的助催化剂选自碱金属、碱土金属、稀土金属氧化物中的一种或一种以上。

上述的催化剂的制备方法的优选方案之二为，所述的助催化剂选自稀土金属氧化物。

上述的催化剂的制备方法的优选方案之三为，所述的浸渍时间为 0.1~1 小时，干燥温度为 80~100℃，于常压干燥 2~6 小时，焙烧温度为 650~850℃，焙烧 6~12 小时。

本发明的第四个方面是提供一种合成气的制备方法，包括利用权利要求 1 所述的催化剂，以天然气和二氧化碳为原料，其中  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  体积百分比为 1~1.4，在反应温度 700~900℃，反应压力 0.1~0.5MPa，原料气空速 4000~7000 $\text{h}^{-1}$  的条件下进行催化反应。

本发明的第五个方面是提供一种天然气-二氧化碳重整制合成气的催化剂，所述的催化剂是通过如下方法制备的，将硝酸镍按镍在催化剂中的含量用水溶液溶解，添加 1%~5% 的助催化剂；将含助催化剂的镍盐溶液引流入原颗粒载体中浸渍、然后干燥、焙烧得到催化剂；其中，载体为直径 1~10mm 的  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、分子筛、 $\text{MgO}$  或  $\text{ZrO}_2$ 。

上述的催化剂的制备方法的优选方案之一为，所述的助催化剂选自碱金属、碱土金属、稀土金属氧化物中的一种或一种以上。

上述的催化剂的制备方法的优选方案之二为，所述的助催化剂选自稀土金属氧化物。

上述的催化剂的制备方法的优选方案之三为，所述的浸渍时间为 0.1~1 小时，干燥温度为 80~100℃，于常压干燥 2~6 小时，焙烧温度为 650~850℃，焙烧 6~12 小时。

### 有益效果

本发明提供的以镍为活性组分，原颗粒  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的催化剂，具有以下优点：在制备催化剂时挑选了合适比表面积、孔容的载体，在完成催化剂的制备过程，浸渍、干燥、焙烧后，催化剂比表面积、孔容没有发生明显变化，并且经过催化剂的性能评价后其性能优良。由此，催化剂制备不需要经过成型过程即可实现工业放大，整个制备过程简单、成本低，催化剂活性高， $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  转化率分别可达到 95%、95%以上，合成气选择性高，CO 和  $\text{H}_2$  选择性分别可达 95%和 95%，并且稳定性好。

### 具体实施方式

下面结合具体实施例，进一步阐述本发明。应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解，在阅读了本发明讲授的内容之后，本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改，这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

下列实施例中未注明具体条件的实验方法，通常按照常规条件，如：催化剂手册，或按照制造厂商所建议的条件。

### 实施例 1

在容器中加入 2000g 直径 1mm 的球状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体，在烧杯中加入 1020g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，30g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，3200g 水，常温下搅拌至溶解。将溶液引流至容器中，使其在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体上混合均匀，浸渍 0.2 小时，使溶液吸附完全。将催化剂在 90℃、常压下干燥 6 小时，再经 700℃焙烧 10 小时，即得成品催化剂。

取 300g 催化剂置于直径 57mm 的反应器中，通入 1:1 的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  反应气，其空速为  $5000\text{h}^{-1}$ ，850℃，0.1MPa 压力下连续反应 100h。反应结果列于表 1。

表 1 天然气和二氧化碳的转化率和选择性随反应时间的变化

时间(h)	$\text{CH}_4$ 转化率 %	$\text{CO}_2$ 转化率 %	CO 选择性 %	$\text{H}_2$ 选择性 %
2	96.3	97.8	96.5	96.2
20	95.9	96.9	96.3	95.8
40	96.2	96.9	96.2	95.9
60	95.7	96.8	96.1	95.7
80	95.8	96.7	96.4	95.5
100	95.5	96.3	96.2	95.4

### 实施例 2

在容器中加入 2000g 直径 5mm 的球状  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  载体，在烧杯中加



1900gNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 30gLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3200g 水, 常温下搅拌至溶解。将溶液引流至容器中, 使其在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 载体上混合均匀, 浸渍 1 小时, 使溶液吸附完全。将催化剂在 100℃、常压下干燥 3 小时, 再经 800℃焙烧 7 小时, 即得成品催化剂。

取 300g 催化剂置于直径 57mm 的反应器中, 通入 1:1 的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 反应气, 其空速为 5000h<sup>-1</sup>, 850℃, 0.1MPa 压力下连续反应 100h。反应结果列于表 2。

表 2 天然气和二氧化碳的转化率和选择性随反应时间的变化

时间(h)	CH <sub>4</sub> 转化率 %	CO <sub>2</sub> 转化率 %	CO 选择性 %	H <sub>2</sub> 选择性 %
2	97.2	97.8	96.9	96.7
20	96.8	97.3	96.7	96.1
40	96.6	96.9	96.4	96.0
60	96.1	96.9	96.3	96.0
80	96.3	96.8	96.4	95.9
100	95.5	96.7	96.2	95.3

### 实施例 3

在容器中加入 2000g φ 1.5×2~3.6mm 的三叶草形状分子筛载体, 在烧杯中加 1020gNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, 30gLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3200g 水, 常温下搅拌至溶解。将溶液引流至容器中, 使其在分子筛载体上混合均匀, 浸渍 0.2 小时, 使溶液吸附完全。将催化剂在 90℃下干燥 6 小时, 再经 700℃焙烧 10 小时, 即得成品催化剂。

取 300g 催化剂置于直径 57mm 的反应器中, 通入 1:1 的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 反应

气，其空速为  $5000\text{h}^{-1}$ ， $850^\circ\text{C}$ ， $0.1\text{MPa}$  压力下连续反应 100h。反应结果列于表 4。

表 3 天然气和二氧化碳的转化率和选择性随反应时间的变化

时间(h)	CH <sub>4</sub> 转化率 %	CO <sub>2</sub> 转化率 %	CO 选择性 %	H <sub>2</sub> 选择性 %
2	95.8	96.2	95.9	95.7
20	95.3	96.3	95.1	95.9
40	95.5	95.9	95.4	95.7
60	94.9	95.3	95.0	95.4
80	95.2	95.5	95.3	95.5
100	94.8	95.3	95.2	95.6

#### 实施例 4

在容器中加入 2000g 直径 5mm 的球状 SiO<sub>2</sub> 载体，在烧杯中加入 1900gNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O，30gLa(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>，3200g 水，常温下搅拌至溶解。将溶液引流至容器中，使其在 SiO<sub>2</sub> 载体上混合均匀，浸渍 1 小时，使溶液吸附完全。将催化剂在 100℃、常压下干燥 3 小时，再经 800℃焙烧 7 小时，即得成品催化剂。

取 300g 催化剂置于直径 57mm 的反应器中，通入 1:1 的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 反应气，其空速为  $5000\text{h}^{-1}$ ， $850^\circ\text{C}$ ， $0.1\text{MPa}$  压力下连续反应 100h。反应结果列于表 4。

表 4 天然气和二氧化碳的转化率和选择性随反应时间的变化

时间(h)	CH <sub>4</sub> 转化率 %	CO <sub>2</sub> 转化率 %	CO 选择性 %	H <sub>2</sub> 选择性 %
-------	--------------------------	--------------------------	-------------	-------------------------

2	96.2	96.4	95.9	95.8
20	95.5	95.9	95.3	95.5
40	94.9	95.2	95.1	95.3
60	94.6	94.9	94.8	95.1
80	95.2	95.7	95.3	95.8
100	94.9	95.3	95.1	95.2

### 实施例 5

取 300g 催化剂置于直径 57mm 的反应器中，改变催化剂反应工艺条件，在反应装置连续运行 50h 后，不同催化剂的反应结果列于表 3。

表 5 催化剂不同工艺条件数据对比

	催化剂	原料组成 CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub>	反应温 度 /°C	反应压力 /MPa	原料气空速 /h <sup>-1</sup>	转化率 /%	
						CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
1	实施例 1	1	750	0.4	4000	61.4	75.9
2	实施例 1	1.2	850	0.1	5000	96.5	90.4
3	实施例 1	1.4	900	0.2	6500	93.8	82.1
4	实施例 2	1	750	0.4	4000	62.3	76.5
5	实施例 2	1.2	850	0.1	5000	97.6	91.2
6	实施例 2	1.4	900	0.2	6500	94.9	83.7