



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107626314 A

(43)申请公布日 2018.01.26

(21)申请号 201710971485.2

C10L 3/08(2006.01)

(22)申请日 2017.10.18

(71)申请人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街79号

(72)发明人 秦志峰 苗茂谦 靳永勇 卢建军
常丽萍

(74)专利代理机构 太原科卫专利事务所(普通合伙) 14100

代理人 张彩琴 李晓娟

(51)Int.Cl.

B01J 23/755(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

B01J 37/08(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

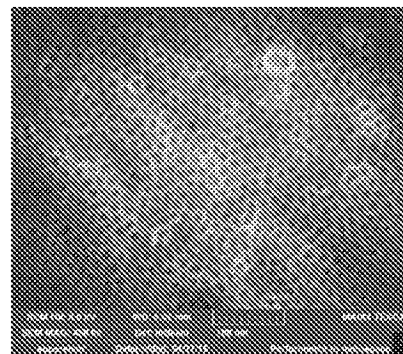
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法,是以二氧化钛和三氧化二铝为复合载体、氧化镍为活性组分,采用乙酸镍为镍源,酞酸丁酯和异丙醇铝为复合载体的原料,嵌段式聚醚F-127和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123为复合模板剂,通过水解制备成分散均匀的溶胶凝胶,经老化、烧结,制成介孔结构的镍基甲烷化催化剂,产物为粉体颗粒,与原料气混合可快速甲烷化,规则的介孔可增加扩散性和改善催化剂热稳定性,在快速反应过程中产生的高温环境中可有效抗凝结积聚,此制备方法操作简单、工艺简便快捷、材料配比合理、数据翔实准确、产物稳定性和抗结性能好,是十分理想的规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法。



1. 一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法,其特征在于:所述制备方法包括以下步骤:

将乙酸镍、嵌段式聚醚F-127和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123加到无水乙醇中,搅拌直至固体全部溶解后,再加入浓盐酸和去离子水,搅拌直至充分混合,即形成乙酸镍混合溶液,待用;

将无水乙醇与乙酰丙酮混合,搅拌均匀后加入异丙醇铝,再缓慢滴加钛酸丁酯,继续搅拌直至混合均匀,即形成钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液,待用;

将乙酸镍混合溶液加到钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液中,搅拌直至充分水解,溶液逐渐变粘稠形成溶胶凝胶溶液,嵌段式聚醚F-127和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123均匀分散在所述溶胶凝胶溶液中;

将溶胶凝胶溶液倒入容器中,保证溶胶凝胶溶液薄膜厚度在1mm以下,然后放入恒温恒湿的环境下,温度保持在30℃,湿度保持60%±2%,老化溶胶凝胶溶液直至呈固相混合物;

通过以下方式将上述固相混合物高温加热分解焙烧:

(I)把固相混合物放入高温环境下;

(II)将固相混合物与空气充分接触,然后使高温环境的温度由20℃逐渐升至100℃±2℃,升温速率4℃/min,恒温保温直至使物料干燥,然后继续以速率4℃/min升温,由100℃逐渐升至500℃±2℃,恒温保温直至使固相混合物分解,在分解过程中将进行分解反应,待反应结束后,停止加热,使反应产物自然冷却至25℃;

则得到的细粉即为规则介孔甲烷化催化剂。

2. 权利要求1所述一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法制备获得的规则介孔甲烷化催化剂在甲烷化反应中的应用。

3. 一种甲烷化的方法,其特征在于,将权利要求1所述一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法制备获得的规则介孔甲烷化催化剂进行还原,之后在还原后的规则介孔甲烷化催化剂存在下,将合成气进行甲烷化。

4. 根据权利要求3所述的一种甲烷化的方法,其特征在于,所述规则介孔甲烷化催化剂是通氢气进行还原的,且还原温度在450℃。

5. 根据权利要求3或4所述的一种甲烷化的方法,其特征在于,所述甲烷化的条件包括:温度为200-300℃,合成气中H₂和CO体积比为3。

6. 根据权利要求3或4所述的一种甲烷化的方法,其特征在于,所述甲烷化的条件包括:温度为200-300℃,合成气中H₂和CO₂体积比为4。

一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法,属煤制天然气催化剂制备及应用的技术领域。

背景技术

[0002] 我国是一个“富煤、贫油、少气”的国家,煤制天然气在高油价时代不仅具有良好的经济效益,且对维护我国的能源安全和环境保护具有重要意义。甲烷化过程是煤制天然气的重要步骤,开发高效的甲烷化催化剂是其中的关键环节。

[0003] 目前国内甲烷化催化剂的以 Al_2O_3 为主要载体,但应用中受载体自身的局限,不易调变催化剂性能,整体效果不佳,而 TiO_2 作为过渡金属氧化物,具有N型半导体的性质,能与负载于其表面的金属产生更为强烈的电子相互作用,并影响到催化剂的吸附和催化性能,但 TiO_2 载体的强度不高,孔容小,比表面积一般小于 $50m^2/g$,不能良好的分散活性金属满足催化剂需求,而且高温下的锐钛矿相 TiO_2 不稳定,易转变为金红石相,这些都限制了 TiO_2 用作催化剂载体的应用。单一的 Al_2O_3 载体比表面积高、强度大、热稳定性优良但活性及抗毒性都有待提高,单一的 TiO_2 载体活性高、低温活性好、抗中毒性强但又存在强度弱、比表面积低,孔容小,热稳定性差,成品价格昂贵等缺点。将两者结合起来,制备复合载体用于煤制天然气甲烷化催化剂,则可在保留各自优点的同时有效弥补这些缺陷。

发明内容

[0004] 本发明为了克服上述现有技术存在的缺点提出的,其所解决的技术问题是提供一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案是,提供一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法。所述的规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法包括以下步骤:

(1) 将乙酸镍、嵌段式聚醚F-127和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123加到无水乙醇中,搅拌直至固体全部溶解后,再加入浓盐酸和去离子水,搅拌直至充分混合,即形成乙酸镍混合溶液,待用;

(2) 将无水乙醇与乙酰丙酮混合,搅拌均匀后加入异丙醇铝,再缓慢滴加钛酸丁酯,继续搅拌直至混合均匀,即形成钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液,待用;

(3) 将乙酸镍混合溶液加入到钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液中,搅拌直至充分水解,溶液逐渐变粘稠形成溶胶凝胶溶液,嵌段式聚醚F-127和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123均匀分散在溶胶凝胶溶液中;

(4) 将溶胶凝胶溶液倒入容器中,保证溶胶凝胶溶液薄膜厚度在1mm以下,然后放入恒温恒湿环境下,温度保持在 $30^{\circ}C$,湿度保持 $60\% \pm 2\%$,老化溶胶凝胶溶液直至呈固相混合物;

(5) 通过以下方式将上述固相混合物高温加热分解焙烧:

(I) 把固相混合物放入高温环境下;

(II) 将固相混合物与空气充分接触,然后使高温环境的温度由 $20^{\circ}C$ 逐渐升至 $100^{\circ}C \pm 2$

℃,升温速率4℃/min,恒温保温直至使物料干燥,然后继续以速率4℃/min升温,由100℃逐渐升至500℃±2℃,恒温保温直至使固相混合物分解,在分解过程中将进行分解反应,待反应结束后,停止加热,使反应产物自然冷却至25℃;

(6)则得到的细粉即为规则介孔甲烷化催化剂。

[0006] 进一步的,本发明提供了上述一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法制备获得的规则介孔甲烷化催化剂在甲烷化反应中的应用。

[0007] 本发明还提供了一种甲烷化的方法,将上述的一种规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法制备获得的规则介孔甲烷化催化剂进行还原,之后在还原后的规则介孔甲烷化催化剂存在下,将合成气进行甲烷化。

[0008] 作为上述一种甲烷化的方法的一个优选方案,所述规则介孔甲烷化催化剂是通过氢气进行还原的,且还原温度为450℃。

[0009] 作为上述一种甲烷化的方法的另一个优选方案,所述甲烷化的条件包括:温度为200-300℃,合成气中H₂和CO体积比为3。

[0010] 作为上述一种甲烷化的方法的再一个优选方案,所述甲烷化的条件包括:温度为200-300℃,合成气中的H₂和CO₂体积比为4。

[0011] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:所述制备方法的产物为粉体颗粒,孔径在20nm以下,与原料气混合可快速甲烷化,规则的介孔可增加扩散性和改善催化剂热稳定性,在快速反应过程中产生的高温环境中可有效抗凝结积聚,此制备方法操作简单、工艺简便快捷、材料配比合理、数据翔实准确、产物稳定性和抗结性能好,是十分理想的规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法。

附图说明

[0012] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0013] 图1为高温管式炉制备催化剂状态图。

[0014] 图2为高温管式炉加热温度与时间坐标关系图。

[0015] 图3为一种规则介孔镍基甲烷化催化剂产物形貌图。

[0016] 图4为一种规则介孔镍基甲烷化催化剂X-射线衍射强度图谱。

[0017] 图5为一种规则介孔镍基甲烷化催化剂N₂吸脱附曲线图。

[0018] 图6为一种规则介孔镍基甲烷化催化剂评价结果图。

[0019] 图中:1-高温管式炉;2-大理石实验台;3.-电控箱;4-温控器;5-功率调节旋钮;6-电流表;7-电源开关;8-加热启动按钮;9-电压表;10-加热停止按钮;11-电源开启指示灯;12-加热指示灯;13-炉体;14-耐火保温层;15-电加热丝;16-石英管;17-石英舟;18-催化剂产物;19-空压机;20-空气管;21-质量流量计;22-进气球阀;23-止逆阀;24-洗瓶;25-NaOH水溶液。

具体实施方式

[0020] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明的技术方案进行详细的描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施方式,都属于本发明所保护的范围。

[0021] 下面结合附图对本发明的技术方案进行详细的说明。

[0022] 如图1所示,催化剂的加热、煅烧、分解是在高温管式炉中进行的,是在加热、通空气状态下完成的;高温管式炉1为立式,高温管式炉1置于大理石实验台2上,在大理石实验台2上部设有电控箱3,电控箱3面板上温控器4、功率调节旋钮5、电流表6、电源开关7、加热启动按钮8、电压表9、加热停止按钮10、电源开启指示灯11、加热指示灯12联接,温控器4通过导线26与高温马弗炉1内的热电偶27和加热炉丝15联接;电控箱3的上部为炉体13,炉体13上下部为耐火保温层14,耐火保温层14中部为电加热丝15,电加热丝15中部为石英管16,石英管16中部放置石英舟17,在石英舟17内为催化剂产物18;高温管式炉1左部设有空压机19,空压机19与空气管20、质量流量计21、进气球阀22、石英管16、止逆阀23、洗瓶24联接,并向高温马弗炉1的石英管16内输入空气,尾气通过洗瓶24中NaOH水溶液25吸收。

[0023] 本发明使用的所有化学材料(精选材料)的用量如下,(分别以克、毫升、立方厘米为计量单位,当工业化制取时,以千克、升、立方米为计量单位):

嵌段式聚醚F-127:EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆	1.50g ± 0.01g
聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123: EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	0.50g ± 0.01g
无水乙醇:CH ₃ CH ₂ OH	35mL ± 1ml
浓盐酸:HCl	2mL ± 0.1ml (质量分数37%)
去离子水:H ₂ O	2mL ± 0.1ml
乙酰丙酮:CH ₂ (CH ₃ CO) ₂	2mL ± 0.1ml
钛酸丁酯:Ti(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ O) ₄	8.8ml ± 0.1ml
异丙醇铝:Al((CH ₃) ₂ CHO) ₃	3.21g ± 0.01g
乙酸镍:Ni(CH ₃ COO) ₂ · 4H ₂ O	4.00g ± 0.01g
空气:78%N ₂ 、21%O ₂ 、其他组分1%	60000cm ³ ± 100cm ³

所述制备方法的步骤如下:

(1) 配制乙酸镍混合溶液

将4.00g ± 0.01g乙酸镍、1.5g ± 0.01g嵌段式聚醚F-127和0.5g ± 0.01g聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物P123加入20mL ± 1ml无水乙醇的烧杯中,搅拌10min待固体完全溶解后,然后再加入2mL ± 0.1ml浓盐酸和2mL ± 0.1ml去离子水,搅拌30min使其充分混合,形成乙酸镍混合溶液,待用;

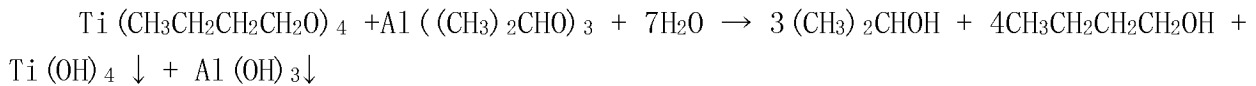
(2) 配制钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液

将15mL ± 0.1ml无水乙醇与2mL ± 0.1ml乙酰丙酮加入烧杯中进行搅拌10min,然后加入3.21g ± 0.01g异丙醇铝,再缓慢滴加8.8ml ± 0.1ml钛酸丁酯溶液,继续搅拌30min,待充分混合后形成钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液,待用;

(3) 使用蠕动泵以将乙酸镍混合溶液泵到钛酸丁酯和异丙醇铝混合溶液中,搅拌240min,使其充分水解,溶液逐渐变粘稠,嵌段式聚醚F-127和聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙

烯三嵌段共聚物P123均匀分散在溶胶凝胶溶液中,待用;

水解反应方程式如下:



式中:Ti(CH₃CH₂CH₂CH₂O)₄:钛酸丁酯

Al((CH₃)₂CHO)₃:异丙醇铝

CH₃CH₂CH₂CH₂OH:正丁醇

(CH₃)₂CHOH:异丙醇

Al(OH)₃:氢氧化铝

Ti(OH)₄:钛酸

H₂O:水

(4) 老化

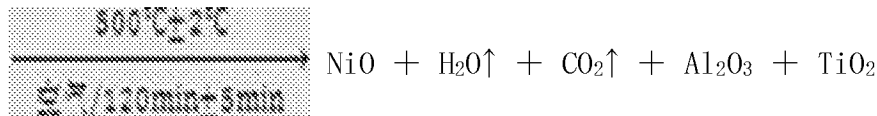
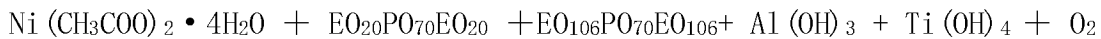
将所述溶胶凝胶溶液倒入不锈钢盘子里,保持溶胶凝胶溶液薄膜厚度1mm以下,然后放入恒温恒湿试验箱中,温度保持在30℃,湿度保持60%±2%,老化240h呈固相混合物。

[0024] (5) 高温加热分解焙烧

固相混合物的高温加热分解是在管式炉中进行的;

(I) 把盛有固相混合物的石英产物舟放入高温管式炉中的高温区段;

(II) 开启高温管式炉,通过空气压缩机向管式炉内输入空气,空气输入速度100cm³/min,然后开始加热,使炉内温度由20℃逐渐升至100℃±2℃,升温速率4℃/min,恒温保温180min±5min,使物料干燥,然后继续以升温速率4℃/min,由100℃逐渐升至500℃±2℃,恒温保温150min±5min,使固相混合物分解,在分解过程中将进行分解反应,方程式如下:



式中:Al₂O₃: 三氧化二铝

TiO₂:二氧化钛

NiO:氧化镍

H₂O:水蒸气

CO₂: 二氧化碳

反应后停止加热,使其随炉自然冷却降至25℃;图2所述的是,高温管式炉加热温度与时间坐标关系图,加热由20℃开始升温,即A点,以4℃/min的速率,升至100℃±2℃,即B点,在此温度恒温、保温180min±2min,即B-C区段,然后再以4℃/min的速率,升至500℃±2℃,即D点,在此温度恒温、保温150min±2min,即D-E区段,停止加热升温,使其随炉自然冷却至25℃,即F点;加热温度与时间成正比。

[0025] (6) 关闭电源和空压机,开炉取出石英产物舟,石英产物舟内的细粉物,即:规则介孔甲烷化催化剂。

[0026] 还有很重要的一步就是所述产物的储存,对制备的灰褐色粉末产物储存于无色透明的玻璃容器中,密闭储存,置于干燥、阴凉、洁净环境,要防水、防晒、防酸碱盐侵蚀,储存

温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$,相对湿度 $\leq 10\%$ 。

[0027] 将得到的所述产物,再进行检测、化验、分析、表征即:

对制备的对制备的规则介孔甲烷化催化剂产物粉末进行色泽、形貌、成分、化学物理性能、分析表征;

用扫描电子显微镜进行形貌分析;图3所示为规则介孔镍基甲烷化催化剂产物形貌图,图中可知孔径 $< 20\text{nm}$ 。

[0028] 用X射线粉末衍射仪进行晶相分析;如图4所示,为耐高温镍基甲烷化催化剂产物X射线衍射强度图谱,图中显示立方相NiO的特征衍射峰、锐钛矿 TiO_2 的特征衍射峰和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的特征衍射峰。

[0029] 图5所示,为规则介孔镍基甲烷化催化剂 N_2 吸脱附曲线图,图中:横坐标为 p/p_0 ,纵坐标为吸脱附量。

[0030] 规则介孔镍基甲烷化催化剂的性能测定方法如下:

分析仪器:GC-950型气相色谱仪,热导池检测器、色谱柱为TDX-01、载气Ar,主要分析转化气中的 H_2 、CO、 CH_4 和 CO_2 ;毛细管色谱柱为Agilent PLOT Al_2O_3 ,柱内径 0.35mm ,柱长 50m ,分析转化气中 C_2 及以上高级烃;

催化剂装量 1.0g ,反应器内径 1.00cm ,装填高度 2.50cm ,在温度 450°C 下,用氢气提压到 1.0MPa 将催化剂还原2小时,还原空速为 2000h^{-1} ;还原结束后,断开氢气,按比例通入反应气体体积比例为: $\text{H}_2:\text{CO} = 3$,混合气总空速为 20000h^{-1} ,反应气体体积比例为: $\text{H}_2:\text{CO}_2 = 4$,混合气总空速为 20000h^{-1} ,在 $200\text{-}300^{\circ}\text{C}$ 进行甲烷化反应,评价结果如图6所示,图6为规则介孔镍基甲烷化催化剂在氢气和一氧化碳(二氧化碳)反应气体中的活性评价结果表,表中可知:规则介孔镍基甲烷化催化剂在 260°C 温度下的一氧化碳转化率达到 99.0% 以上,在 280°C 温度下的二氧化碳转化率达到 99.0% 以上。

[0031] 本发明的催化剂具有良好的稳定性,对一氧化碳和二氧化碳具有较高的转化率,可以满足煤制合成气的甲烷化反应使用,提高产品气中甲烷的含量,同时具有较高抗积炭能力和抗烧结能力,是十分理想的规则介孔镍基甲烷化催化剂的制备方法。

[0032] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

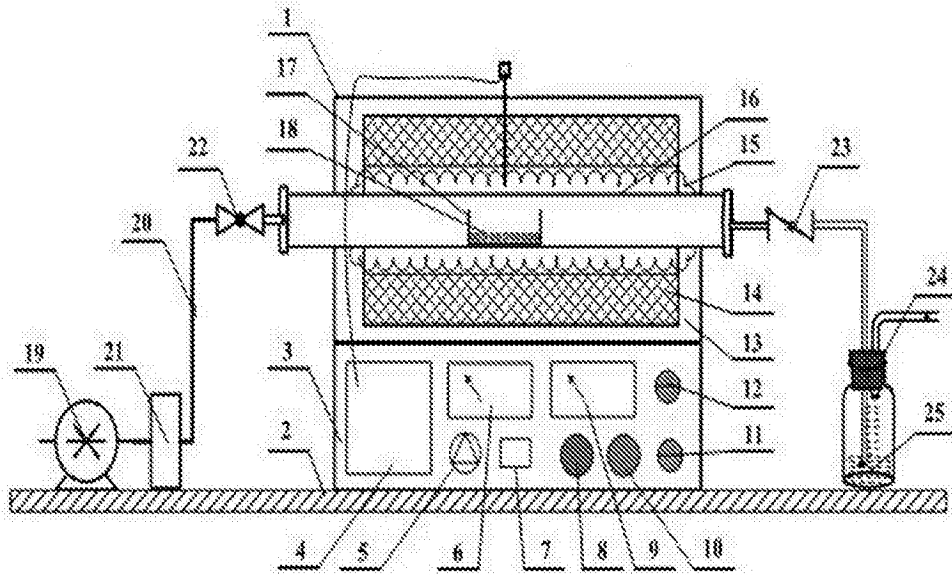


图1

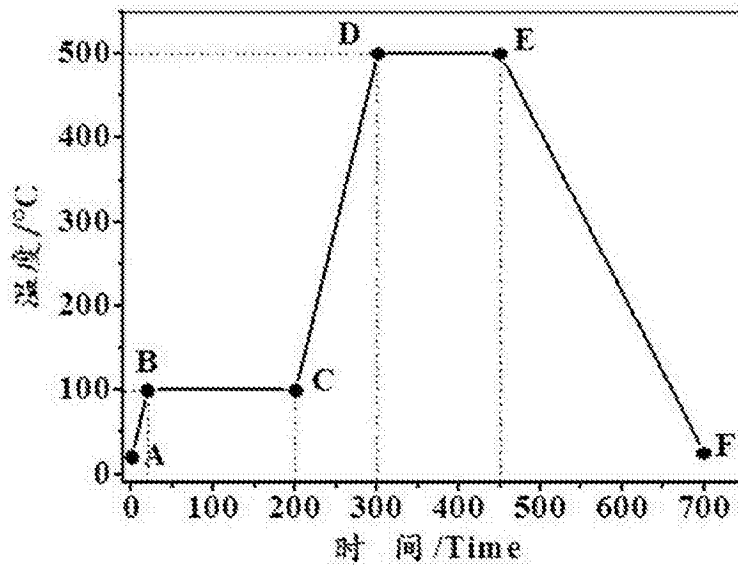


图2

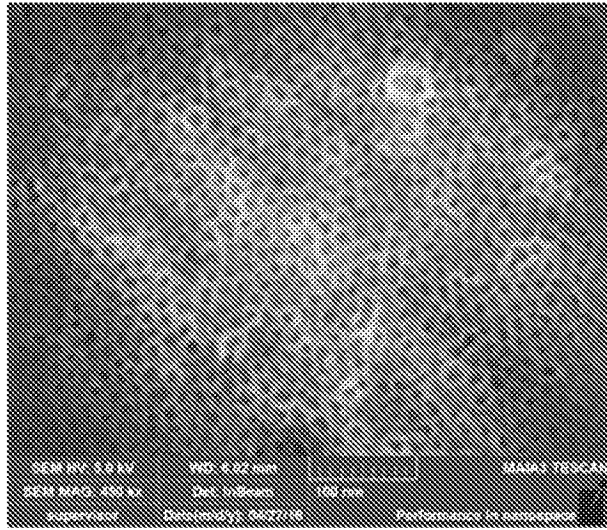


图3

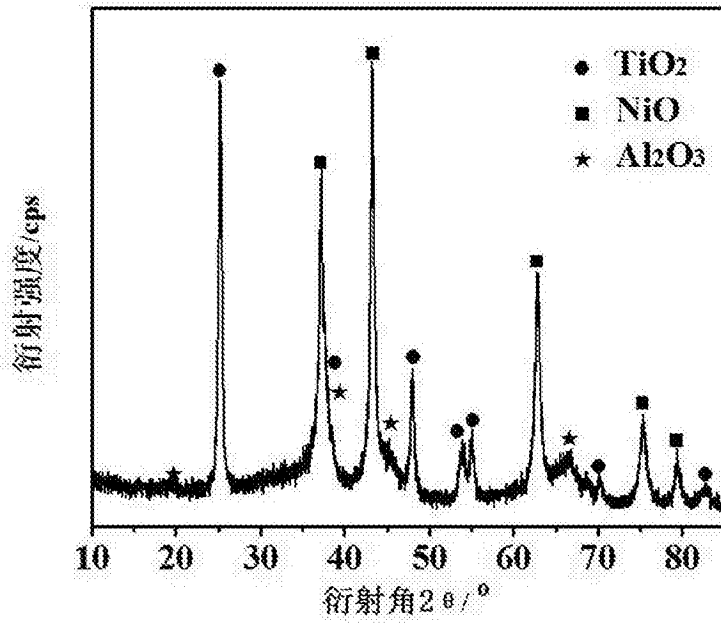


图4

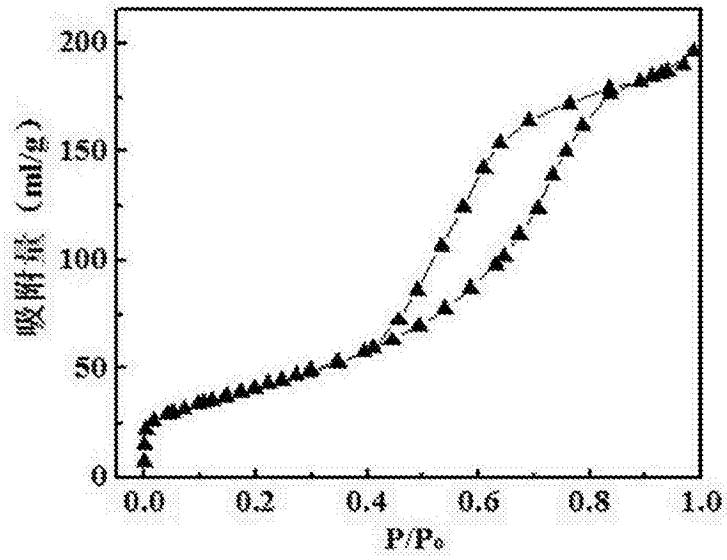


图5

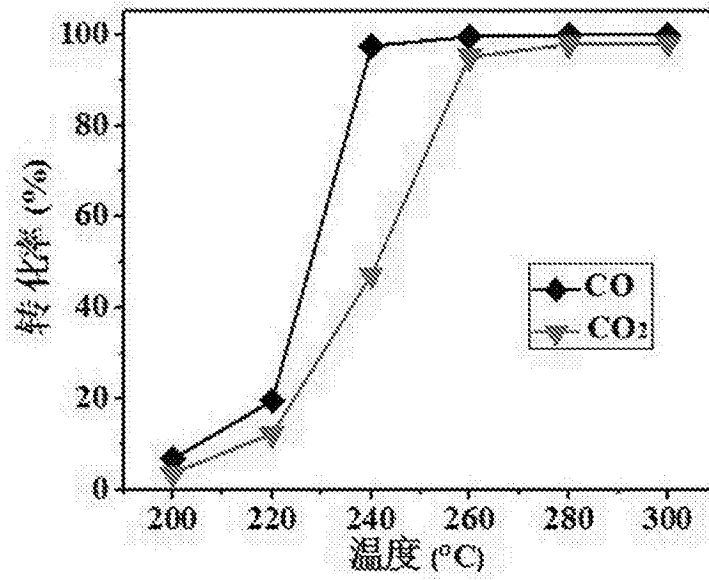


图6