



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111495378 B

(45) 授权公告日 2023. 07. 21

(21) 申请号 202010467335.X

B01J 23/847 (2006.01)

(22) 申请日 2020.05.28

B01J 23/889 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C07C 1/04 (2006.01)

申请公布号 CN 111495378 A

C07C 1/12 (2006.01)

C07C 9/04 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.08.07

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中建材玻璃新材料研究院集团有限公司

CN 104368345 A, 2015.02.25

地址 233010 安徽省蚌埠市禹会区涂山路1047号

Rauf Razzaq et al..Co-methanation of Carbon Oxides over Nickel-Based CexZr1-xO2 Catalysts.《energy fuels》.2013,第27卷(第11期),

(72) 发明人 王贵祥 陆彬 周可可 唐迪 邱亚 万一

詹宜秋.镍基催化剂催化重整二氧化碳制备合成气研究.《中国优秀硕士论文电子期刊》.2018,(第10期),

(74) 专利代理机构 安徽省蚌埠博源专利商标事务所(普通合伙) 34113

审查员 张燕

专利代理师 杨晋弘

(51) Int.Cl.

B01J 23/755 (2006.01)

权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种甲烷化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及了一种甲烷化催化剂及其制备方法,其特征在于:金属氧化物负载的Ni基水滑石前驱体在氨气气氛下煅烧,再用氢气还原得到;(1)将可溶性镍盐和金属氧化物分散于去离子水中,得到混合溶液A,控制可溶性镍盐的浓度为10~50 mmol/L、金属氧化物的浓度为1~100 g/L;(2)将沉淀剂溶于去离子水中,得到浓度为100~500 mmol/L的溶液B;(3)将溶液A和溶液B混合,置于水热釜中,60℃~150℃反应6~24 h得粗产物;(4)过滤,洗涤、干燥,经氨气煅烧,氢气还原处理,惰性气体气氛中冷却即可。本发明有益效果:该催化剂催化活性高和抗积碳能力强,甲烷选择性高,制备方法操作简单,具有工业化应用的前景。

1. 一种甲烷化催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 将可溶性镍盐和金属氧化物分散于去离子水中,得到混合溶液A,控制溶液A中可溶性镍盐的浓度为10~50 mmol/L、金属氧化物的浓度为1~100 g/L,所述的可溶性镍盐为硝酸镍、乙酸镍、氯化镍或硫酸镍中的任意一种或两种混合,所述的金属氧化物为 ZrO_2 、 MnO_2 、 V_2O_5 中的任意一种或两种混合;

(2) 将沉淀剂溶于去离子水中,得到浓度为100~500 mmol/L的溶液B,所述的沉淀剂为六亚甲基四胺、碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、氨水、氢氧化钾、碳酸钾或碳酸氢钾中的任意一种或两种混合;

(3) 将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热釜中,60 °C~150 °C反应6~24 h,反应结束后得到粗产物;

(4) 将步骤(3)中得到的粗产物过滤,滤饼经洗涤、干燥后,先经过氨气200°C-350°C煅烧1~6h,然后再通过氢气350°C-450°C还原处理,还原后在惰性气体气氛中冷却至室温,即可得到所述甲烷化催化剂。

2. 一种催化制备甲烷的方法,其特征在于包括如下步骤:

向反应器加入权利要求1所述的一种甲烷化催化剂的制备方法制备的甲烷化催化剂,随后向反应器中通入反应原料气,其中CO甲烷化反应中原料气组成为: $CO:H_2:N_2$ 摩尔比为1:3-4:1-5, CO_2 甲烷化反应中原料气组成为 $CO_2:H_2:N_2$ 摩尔比为1:4-6:1-5, CO 和 CO_2 甲烷化反应中催化剂的质量空速为3000-12000 mL/(g·h),在200~600°C下进行连续反应,即可得到甲烷产物。

一种甲烷化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属化工催化技术领域,涉及一种甲烷化催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,大气中的CO₂气体浓度逐渐升高并引发了一系列环境问题,如温室效应和冰川融化等。通过CO₂甲烷化反应来制备甲烷不仅有利于降低空气中的CO₂浓度,还有效解决了我国天然气资源匮乏的问题。甲烷化反应中现存的核心难题就是如何制备出具有高活性和高选择性的催化剂。研究发现贵金属催化剂Ru、Rh、Pd等在CO和CO₂甲烷化反应中具有高的催化活性和高选择性,但是贵金属的价格高昂,不适合大规模的工业化生产应用。因此,成本较低的过渡金属催化剂Ni、Co、Fe等逐渐受到了广泛的关注与研究。其中,Ni基催化剂比Co、Fe的催化活性和CH₄选择性高,因此目前CO和CO₂甲烷化反应中使用的催化剂主要是Ni基催化剂。

[0003] 众所周知,CO和CO₂甲烷化反应为强放热反应,因此在反应过程中催化剂床层容易出现飞温现象,导致催化剂因产生积碳和烧结而失活。为了提高催化剂的使用寿命和抗积碳性能,常用的方法为添加助催化剂,如CeO₂、MnO₂、ZrO₂以及V₂O₅等金属氧化物。这些金属氧化物在催化剂还原的过程中会产生一些氧空位,使得催化剂中含有较多的吸附氧,吸附氧能够与催化剂表面生成的积碳反应,从而提高催化剂抗积碳性能。另外,氧空位还有利于促进催化剂对CO和CO₂的吸附,从而提高催化剂的催化活性。通过添加金属氧化物助剂虽然能够在一定程度上提高催化剂的抗积碳性能和催化活性,但同时也会增加催化剂的生产成本,不利于工业化生产。

[0004] 因此,在现有的技术基础上,本领域的研发人员急需开发出一种具有抗积碳性能强,催化活性高且价格低廉的甲烷化催化剂及其相应的制备方法。

发明内容

[0005] 本发明的目的是为了解决现有甲烷化催化剂抗积碳性能差、活性不高的问题或生产成本高的问题,提供一种甲烷化催化剂及其制备方法及催化制备甲烷的方法。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种甲烷化催化剂,其特征在于:由金属氧化物负载的Ni基水滑石前驱体在氨气气氛下煅烧,然后再用氢气还原得到。

[0008] 氨气气氛下煅烧能够提高催化剂中活性氧空位的数量(氧空位增加量约3-15%),催化剂中产生的活性氧空位能够吸附较多的活性氧,其能够与催化剂表面生成的积碳进行反应,从而提高催化剂的催化活性和抗积碳能力,进而提高催化剂的使用寿命。另外,该催化剂是由Ni基水滑石衍生的,因此其也具有水滑石衍生的催化剂的结构特征,即独特的镶嵌结构和高分散性,这种镶嵌结构能够抑制催化剂在反应过程中Ni颗粒的团聚和烧结,提高催化剂的稳定性。

[0009] 进一步,所述甲烷化催化剂中金属氧化物的质量分数为40~90 wt%。

[0010] 进一步,所述甲烷化催化剂中镍的质量分数为1~40 wt%。

[0011] 进一步,所述氨气煅烧温度为100℃-600℃。

[0012] 进一步,所述金属氧化物为TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、CeO₂、MnO₂、V₂O₅中任一种或至少两种氧化物的混合物。

[0013] 一种甲烷化催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

[0014] (1)将可溶性镍盐和金属氧化物分散于去离子水中,得到混合溶液A,控制溶液A中可溶性镍盐的浓度为10~50 mmol/L、金属氧化物的浓度为1~100 g/L;

[0015] (2)将沉淀剂溶于去离子水中,得到浓度为100~500 mmol/L的溶液B;

[0016] (3)将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热釜中,60℃~150℃反应6~24 h,反应结束后得到粗产物;

[0017] (4)将步骤(3)中得到的粗产物过滤,滤饼经洗涤(1~3次)、干燥(50~120℃干燥1~6 h)后,先经过氨气煅烧(100℃-600℃煅烧1~6h),然后再通过氢气进行活化处理(350~650℃还原处理1~7 h),还原后在惰性气体气氛中冷却至室温,即可得到所述甲烷化催化剂。

[0018] 上述步骤(3)中的水热反应能够在金属氧化物的表面生成镍基水滑石,步骤(4)中在氨气条件下进行煅烧,不同的煅烧温度对镍基水滑石的结构有一定的影响,且氨气煅烧过程中会带走部分金属氧化物中的氧原子,从而产生活性氧空位;随后采用氢气进行活化处理,就可以获得含有活性组分Ni颗粒的甲烷化催化剂,Ni颗粒在催化剂中分散均匀,并且催化剂中含有大量的活性氧空位,从而有利于提高催化剂的催化活性和抗积碳性能。

[0019] 进一步,步骤(1)中所述的可溶性镍盐为硝酸镍、乙酸镍、氯化镍或硫酸镍中的任意一种或至少两种的混合物。

[0020] 进一步,步骤(1)中所述的金属氧化物为TiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、CeO₂、MnO₂、V₂O₅中的任意一种或至少两种氧化物的混合物。

[0021] 进一步,步骤(2)中所述的沉淀剂为脲、六亚甲基四胺、碳酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、氨水、氢氧化钾、碳酸钾或碳酸氢钾中的任意一种或至少两种的混合物。

[0022] 一种催化制备甲烷的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0023] 向反应器加入上述甲烷化催化剂,随后向反应器中通入反应原料气(CO甲烷化反应原料气和CO₂甲烷化反应原料气),其中CO甲烷化反应原料气组成为:CO:H₂:N₂摩尔比为1:3-4:1-5,CO₂甲烷化反应中原料气组成为CO₂:H₂:N₂摩尔比为1:4-6:1-5,CO和CO₂甲烷化反应中催化剂的质量空速为3000-12000 mL/(g·h),在200~600℃下进行连续反应,即可得到甲烷产物。

[0024] 本发明的有益效果:

[0025] (1)本发明所述甲烷化催化剂Ni颗粒尺寸小,暴露的活性位点多且含有较多的活性氧空位,催化活性高和抗积碳能力强。

[0026] (2)由水滑石衍生的催化剂具有独特的镶嵌结构,基底的限域作用抑制了Ni颗粒的团聚和烧结,从而能够显著提高催化剂的使用寿命;

[0027] (3)该催化剂的制备方法简单,便于操作,便于放大生产且成本较低,具有工业化应用前景;

[0028] (4)利用本催化剂催化制备甲烷,在400℃~450℃和空速为30000 mL/(g·h)的条件下,CO和CO₂的转化率分别达到97%和82%以上,对于CH₄的选择性均高于95%,该催化剂的甲

烷选择性高,其抗积碳性能明显优于现有的商业甲烷化催化剂。

附图说明

[0029] 图1为实施例1得到的实施例1甲烷化催化剂的X射线衍射图;

[0030] 图2为实施例1得到的实施例1甲烷化催化剂的 H_2 -TPR照片;

[0031] 图3为实施例1和对比例1得到的甲烷化催化剂的XPS结果。

具体实施方式

[0032] 下面通过具体实施例来对本发明作进一步地说明:

[0033] 实施例1

[0034] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(200℃)、氢气还原(400℃还原处理6h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为50%、镍的质量分数为20%。

[0035] 上述一种甲烷化催化剂的制备方法,具体实施步骤如下:

[0036] (1)将0.582 g硝酸镍(2 mmol)、0.5 g 二氧化钛(6.25 mmol)溶于70 mL去离子水中,得到镍离子浓度为28.6 mmol/L,二氧化钛的浓度为7.1g/L的溶液A;

[0037] (2)将1.2 g沉淀剂脲(20 mmol)溶于40 mL去离子水中,得到浓度为286 mmol/L的溶液B;

[0038] (3)在室温下将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热反应釜中,在120℃下进行水热反应20 h,反应结束后得到粗产物;

[0039] (4)将步骤(3)中得到的粗产物取出过滤,滤饼用去离子水洗涤3次、在100℃下干燥20 h后,在氨气气氛下进行煅烧(200℃),随后在400℃的氢气气氛中进行还原处理6 h,还原处理后在惰性气体气氛中冷却至室温,得到甲烷化催化剂,记为甲烷化催化剂1。

[0040] 实施例2

[0041] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(400℃)、氢气还原(400℃还原处理6 h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为50%、镍的质量分数为20%。

[0042] 上述一种甲烷化催化剂的制备步骤参考实施例1,区别仅在于:步骤(4)中氨气煅烧温度为400℃,制得的甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂2。

[0043] 实施例3

[0044] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(200℃)、氢气还原(400℃还原处理6 h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为50%、镍的质量分数为20%。

[0045] 上述一种甲烷化催化剂的制备步骤参考实施例1,区别仅在于,步骤(1)中使用相同质量的三氧化二铝代替二氧化钛,制得的甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂3。

[0046] 实施例4

[0047] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(200℃)、氢气还原(400℃还原处理6 h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为50%、镍的质量分数为20%。

[0048] 上述一种甲烷化催化剂的制备步骤参考实施例1,区别仅在于,步骤(1)中使用相同质量的二氧化锰代替二氧化钛,制得的甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂4。

[0049] 实施例5

[0050] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(350℃)、氢气还原(400℃还原处理6 h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为50%、镍的质量分数为20%。

[0051] 上述一种甲烷化催化剂的制备步骤参考实施例4,区别仅在于,步骤(4)中氨气煅烧温度为350℃,制得的甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂5。

[0052] 实施例6

[0053] 一种甲烷化催化剂,由 CeO_2 和 MnO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(300℃)、氢气还原(400℃还原处理6 h)得到,其中甲烷化催化剂中 CeO_2 的质量分数为35%、 MnO_2 的质量分数为35%、镍的质量分数为10%。

[0054] 上述一种甲烷化催化剂的制备方法,具体实施步骤如下:

[0055] (1)将0.249 g乙酸镍(1 mmol)、0.25 g CeO_2 和0.25 g MnO_2 溶于70 mL去离子水中,得到混合溶液A;

[0056] (2)将2.8 g沉淀剂六亚甲基四胺(20 mmol)溶于40 mL去离子水中,得到沉淀剂溶液B;

[0057] (3)在室温下将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热反应釜中,在120℃下进行水热反应20 h,反应结束后得到粗产物;

[0058] (4)将步骤(3)中得到的粗产物取出过滤,滤饼用去离子水洗涤3次、在100℃下干燥20 h后,在氨气气氛下进行煅烧(300℃),随后在400℃的氢气气氛中进行还原处理6 h,还原处理后在惰性气体气氛中冷却至室温,得到甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂6。

[0059] 实施例7

[0060] 一种甲烷化催化剂,由 V_2O_5 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(250℃)、氢气还原(420℃还原处理5.5h)得到,其中甲烷化催化剂中 V_2O_5 的质量分数为60%、镍的质量分数为20%。

[0061] 上述一种甲烷化催化剂的制备方法,具体实施步骤如下:

[0062] (1)将0.249 g乙酸镍(1 mmol)和0.13 g氯化镍(1 mmol)、0.25 g CeO_2 和0.25 g V_2O_5 溶于70 mL去离子水中,得到混合溶液A;

[0063] (2)将1.4 g沉淀剂六亚甲基四胺(10 mmol)和0.6 g脲(10 mmol)溶于40 mL去离子水中,得到沉淀剂溶液B;

[0064] (3)在室温下将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热反应釜中,在150℃下进行水热反应15 h,反应结束后得到粗产物;

[0065] (4)将步骤(3)中得到的粗产物取出过滤,滤饼用去离子水洗涤3次、在100℃下干燥20 h后,在氨气气氛下进行煅烧(250℃),随后在420℃的氢气气氛中进行还原处理5.5 h,还原处理后在惰性气体气氛中冷却至室温,得到甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂7。

[0066] 实施例8

[0067] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 和 V_2O_5 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(350℃)、氢气还原(380℃还原处理6.5h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为

40%、 V_2O_5 的质量分数为40%、镍的质量分数为5%。

[0068] 上述一种甲烷化催化剂的制备方法,具体实施步骤如下:

[0069] (1)将0.145 g硝酸镍(0.5 mmol)和0.065 g氯化镍(0.5 mmol)、0.25 g TiO_2 和0.25 g V_2O_5 溶于70 mL去离子水中,得到混合溶液A;

[0070] (2)将0.2 g氢氧化钠(5 mmol)和0.53 g碳酸钠(5 mmol)溶于40 mL去离子水中,得到沉淀剂溶液B;

[0071] (3)在室温下将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热反应釜中,在70℃下进行水热反应12 h,反应结束后得到粗产物;

[0072] (4)将步骤(3)中得到的粗产物取出过滤,滤饼用去离子水洗涤3次、在100℃下干燥20 h后,在氨气气氛下进行煅烧(350℃),随后在380℃的氢气气氛中进行还原处理6.5 h,还原处理后在惰性气体气氛中冷却至室温,得到甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂8。

[0073] 实施例9

[0074] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 和 ZrO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(300℃)、氢气还原(450℃还原处理4h)得到,其中甲烷化催化剂中 TiO_2 的质量分数为33%、 ZrO_2 的质量分数为33%、镍的质量分数为15%。

[0075] 上述一种甲烷化催化剂的制备方法,具体实施步骤如下:

[0076] (1)将0.29 g硝酸镍(1 mmol)和0.263 g硫酸镍(1 mmol)、0.2 g TiO_2 和0.2 g ZrO_2 溶于70 mL去离子水中,得到混合溶液A;

[0077] (2)将0.4 g氢氧化钠(10 mmol)溶于40 mL去离子水中,得到沉淀剂溶液B;

[0078] (3)在室温下将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热反应釜中,在80℃下进行水热反应15 h,反应结束后得到粗产物;

[0079] (4)将步骤(3)中得到的粗产物取出过滤,滤饼用去离子水洗涤3次、在100℃下干燥20 h后,在氨气气氛下进行煅烧(300℃),随后在450℃的氢气气氛中进行还原处理4h,还原处理后在惰性气体气氛中冷却至室温,得到甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂9。

[0080] 实施例10

[0081] 一种甲烷化催化剂,由 Al_2O_3 和 ZrO_2 负载的Ni基水滑石前驱体在氨气条件下煅烧(300℃)、氢气还原(350℃还原处理5h)得到,其中甲烷化催化剂中 Al_2O_3 的质量分数为37%、 ZrO_2 的质量分数为37%、镍的质量分数为10%。

[0082] 上述一种甲烷化催化剂的制备方法,具体实施步骤如下:

[0083] (1)将0.249 g乙酸镍(1 mmol)和0.263 g硫酸镍(1 mmol)、0.25 g Al_2O_3 和0.25 g ZrO_2 溶于70 mL去离子水中,得到混合溶液A;

[0084] (2)将1.59 g碳酸钠(15 mmol)溶于40 mL去离子水中,得到沉淀剂溶液B;

[0085] (3)在室温下将步骤(1)和步骤(2)中得到的溶液A和溶液B混合,混合液置于水热反应釜中,在130℃下进行水热反应15 h,反应结束后得到粗产物;

[0086] (4)将步骤(3)中得到的粗产物取出过滤,滤饼用去离子水洗涤3次、在100℃下干燥20 h后,在氨气气氛下进行煅烧(300℃),随后在350℃的氢气气氛中进行还原处理5 h,还原处理后在惰性气体气氛中冷却至室温,得到甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂10。

[0087] 对比例1

[0088] 一种甲烷化催化剂,由 TiO_2 负载的Ni基水滑石前驱体进行煅烧(200℃)、氢气还原

(400 °C 还原处理6h) 得到, 其中甲烷化催化剂中TiO₂的质量分数为50%、镍的质量分数为20%。

[0089] 上述一种甲烷化催化剂的制备步骤与实施例1的区别仅在于, 步骤(4)中没有经过氨气条件下煅烧处理, 得到的甲烷化催化剂记为甲烷化催化剂11。

[0090] (1) X射线衍射测试

[0091] 在荷兰帕纳科分析仪器公司生产的X'Pert PRO MPD型X射线衍射仪上进行XRDA测试(电压、电流分别为40 kV, 为 40 mA)

[0092] (2) H₂-TPR测试

[0093] 在美国 Quantachrome 公司生产的Chem BET Pulsar TPR/TPD上进行H₂-TPR测试。

[0094] (3) XPS测试

[0095] 美国赛默飞世尔科技公司生产的 X 射线光电子能谱仪 (Esca Lab 250Xi) 来表征催化剂表面的氧空位, 从而有利于探究氨气煅烧对催化剂中氧空位的影响。

[0096] (4) 催化性能测试

[0097] 各取100 mg上述制备的甲烷化催化剂1~11分别置于石英管中, 在氢气气氛中(流速为50 mL/min) 升温至对应的还原温度, 速率为5 °C/min, 随后切换为反应气氛, 原料气分别为CO:H₂:N₂=1:3:1和 CO₂:H₂:N₂=1:4:5, 空速为30000 mL · h⁻¹ · g⁻¹, 在常压下进行CO和CO₂的甲烷化反应, 通过计算分别得到甲烷化催化剂1~5在不同温度下的催化性能数据, 结果如表1所示:

表 1 甲烷化催化剂 1~5 的性能对比表

催化剂	T=450℃		T=450℃	
	CO 转化率(%)	CH ₄ 选择性(%)	CO ₂ 转化率(%)	CH ₄ 选择性(%)
1	98	96	82	98
2	100	99	84	99
3	97	99	86	97
4	98	97	83	99
5	97	98	85	96
6	82	97	75	97
7	96	94	88	95
8	61	92	56	93
9	90	94	75	96
10	65	90	55	94
11	58	94	46	92

[0098]

[0099] 从图1中可以看出以TiO₂为载体制备的甲烷化催化剂1中只有TiO₂和Ni颗粒的特征衍射峰,没有其它物质的衍射峰出现,这说明该方法制备的甲烷化催化剂物纯度高。

[0100] 从图2中可以看出在200℃的氨气气氛下煅烧后的样品只有一个明显的还原信号峰,其对应的中心还原温度为358℃,还原温度较低;H₂-TPR结果表明该方法制备的样品易于活性组分Ni物质的还原。

[0101] 图3为实施例1和对比例1得到的甲烷化催化剂中O_{1s}的XPS测试结果,其中O_I和O_{II}分别代表催化剂中的晶格氧和吸附氧,其中吸附氧来自于催化剂中氧空位吸附的活性氧,根据XPS测试结果发现,经过氨气处理后催化剂中的吸附氧的含量由14.9%增加至21.6%;因此XPS结果证明了氨气处理确实能够提高催化剂中氧空位的数量,氧空位能够吸附较多的活性氧,从而有利于提高催化剂的活性和抗积碳性能。

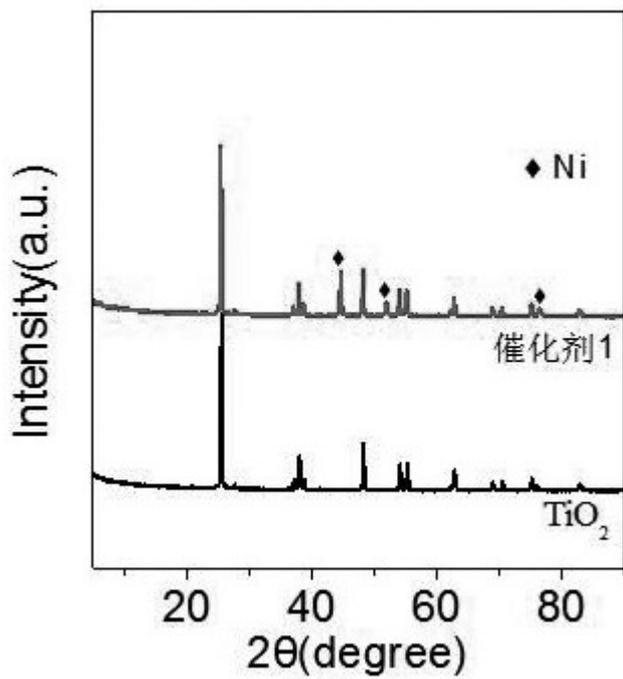


图1

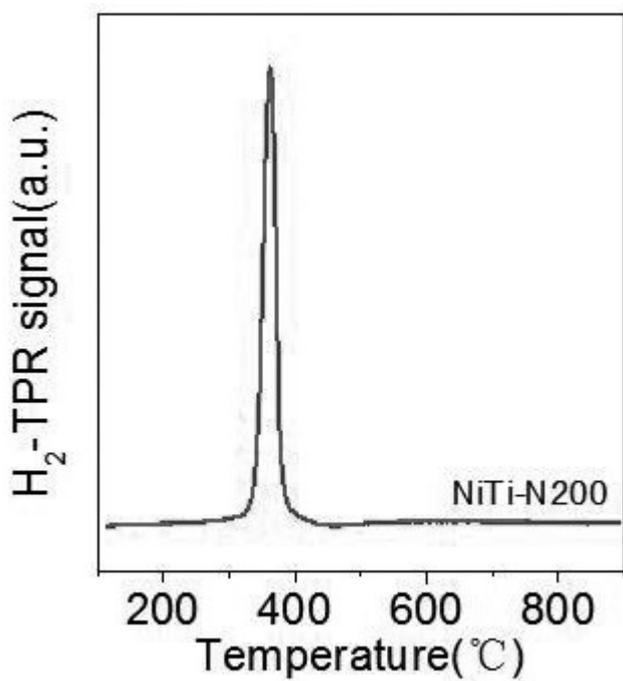


图2

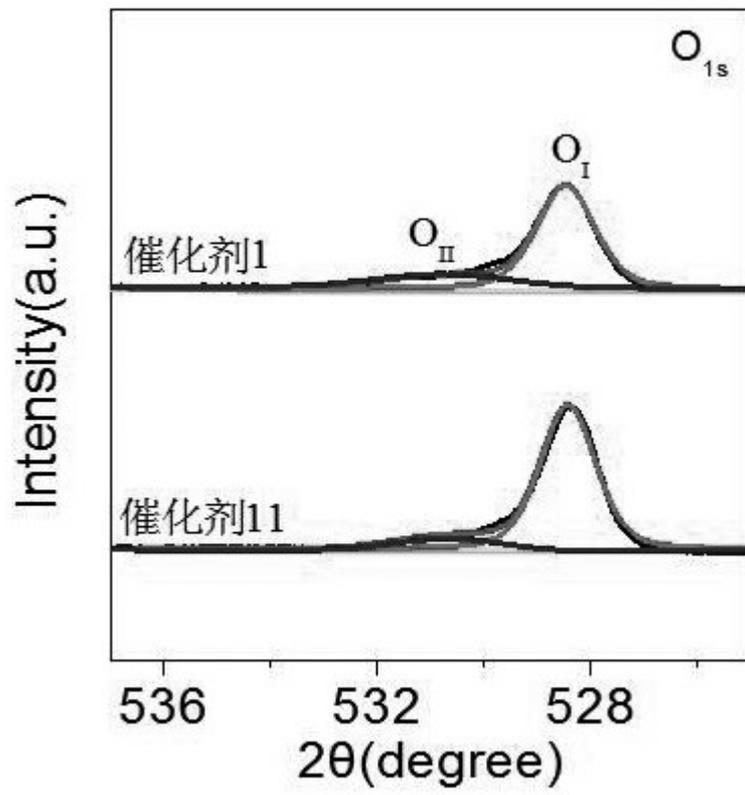


图3