



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105457622 B

(45)授权公告日 2018.01.30

(21)申请号 201410454585.4

(22)申请日 2014.09.09

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105457622 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 210048 江苏省南京市六合区葛关路
699号

专利权人 南化集团研究院

(72)发明人 吴学其 朱艳芳 吴琳 蔡进
张杰 黄先亮 徐本刚 蔡成伟
魏士新

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任
公司 32112

代理人 汤志武

(51)Int.Cl.

B01J 23/26(2006.01)

C07C 9/04(2006.01)

C07C 1/04(2006.01)

C07C 1/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 103846108 A,2014.06.11,

CN 101380581 A,2009.03.11,

US 3962140 A,1976.06.08,

CN 102302936 A,2012.01.04,

CN 103846108 A,2014.06.11,

CN 102189004 A,2011.09.21,

CN 104016825 A,2014.09.03,

审查员 于会满

权利要求书1页 说明书2页

(54)发明名称

一种CO_x甲烷化催化剂载体的制备方法

(57)摘要

一种高稳定性甲烷化催化剂载体的制备方法,步骤如下:1)将氧化铝粉或拟薄水铝石与硝酸镁同时加入少量水中搅拌,搅拌均匀后烘干;2)在烘干的物料中加入CrO₃、SiO₂、CaO中一种或几种;3)将上述混合物料放入球磨机中磨至200目以下;4)将上述粉状物料焙烧;5)在上述焙烧后的粉状物料中加入纤维素混合均匀后加水造粒,得到的粒子烘干;6)烘干的粒子加入石墨混合均匀,成型;7)片剂经过烘干,再焙烧得到催化剂载体。本发明方法制备的催化剂载体具有良好的热稳定性,采用该载体制备的甲烷合成催化剂具有耐热稳定性好,适用温区宽,在高CO含量下不易积碳等特点。

1. 一种CO_x甲烷化催化剂载体的制备方法,其特征在于它通过以下步骤制得:1)将氧化铝粉或拟薄水铝石与硝酸镁同时加入少量水中搅拌,搅拌均匀后烘干;2)在烘干的物料中加入CrO₃;3)将上述混合物料放入球磨机中磨至200目以下;4)将上述粉状物料焙烧;5)在上述焙烧后的粉状物料中加入纤维素混合均匀后加水造粒,得到的粒子烘干;6)烘干的粒子加入石墨混合均匀,成型;7)片剂经过烘干,再焙烧得到催化剂载体。

2. 根据权利要求1所述催化剂载体的制备方法,其特征在于氧化铝粉或拟薄水铝石中的氧化铝含量与硝酸镁的摩尔比为0.8~1.2之间。

3. 根据权利要求1所述催化剂载体的制备方法,其特征在于CrO₃加入总量在载体中的质量分数在0.5%~5%之间。

4. 根据权利要求1所述催化剂载体的制备方法,其特征在于混合粉状物料焙烧温度为350℃~480℃,焙烧时间是1~3个小时。

5. 根据权利要求1所述催化剂载体的制备方法,其特征在于纤维素的加入量在载体中的质量分数在1%~4%之间。

6. 根据权利要求1所述催化剂载体的制备方法,其特征在于催化剂载体的焙烧温度为800℃~1100℃。

一种CO_x甲烷化催化剂载体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于催化技术领域,涉及一种高稳定性甲烷化催化剂载体的制备方法。具体涉及一种采用水热合成法制备高稳定性CO_x甲烷化催化剂载体的方法,该载体可用于浸渍法制备催化剂,特别适合作为CO_x甲烷化催化剂的载体。

背景技术

[0002] 随着经济和社会的发展,天然气的需求迅猛增长,将成为21世纪消费量增长最快的能源。我国天然气的供应能力相对滞后,导致天然气供需矛盾突出。天然气供求矛盾的问题,除了立足国内现有资源,充分开发国内天然气资源外,还要利用我国丰富的煤炭资源,积极发展煤制代用天然气,以缓解天然气供应紧张局面。煤制代用天然气技术可利用我国资源优势相对较大的煤炭,尤其是褐煤等劣质煤炭,通过煤气化、甲烷化,生产代用天然气。近年来,制取合成天然气的工业投资项目增多,对于合成甲烷反应过程的研究逐渐得到重视。

[0003] 甲烷化催化剂作为煤制SNG的两大核心技术之一,是煤制SNG工艺中研究人员重点关注的对象,进行了大量的研究工作。煤气化产生的煤气中通常含有较多的CO_x,需要通过甲烷化反应将煤气中的CO_x转化为甲烷,由于甲烷化反应的放热量很大,而煤基合成气含有较高含量的CO和CO₂,因此甲烷化反应会造成很大的温升,这对催化剂的热稳定性将是一个巨大的考验。

[0004] 煤制SNG早在上世纪七、八十年代就实现了工业化,但催化剂的水热稳定性和抗积碳性制约着煤制SNG的发展。因此研究人员把甲烷化催化剂研制的重心放在催化剂载体的选择和制备工艺方面。

[0005] 甲烷化催化剂在制备工艺上通常采用浸渍法、干混法或共沉淀法制备,负载Ni、Rh、Ru、Pd等过渡金属,载体为Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、SiO₂、海泡石等,甲烷化催化剂中添加助剂有La、Mo、Cr、Ce等。目前现有的专利中甲烷化催化剂通常以Al₂O₃为载体,如中国专利CN88109760.8公开的甲烷化催化剂以Al₂O₃为载体,镍为活性组份,以稀土金属,或碱土金属,或碱金属为助催化剂。美国专利US 3933883公开的甲烷化催化剂以高纯氧化铝为载体,负载活性组份氧化镍和氧化钴。这些催化剂以氧化铝为载体,在微量CO_x的甲烷化反应中使用,反应温度不高,反应气体中水蒸汽分压较低,催化剂具有良好的稳定性。但这些催化剂的载体水热稳定性差,并且还面临着甲烷化反应中的积碳问题,不适合在煤基合成气甲烷化反应中使用。

发明内容

[0006] 本发明目的在于提供一种高稳定性甲烷化催化剂载体的制备方法。

[0007] 本发明所述的催化剂载体的制备步骤如下:1)将氧化铝粉或拟薄水铝石与硝酸镁同时加入少量水中搅拌,搅拌均匀后烘干;2)在烘干的物料中加入CrO₃、SiO₂、CaO中一种或几种;3)将上述混合物料放入球磨机中磨至200目以下;4)将上述粉状物料焙烧;5)在上述

焙烧后的粉状物料中加入纤维素混合均匀后加水造粒,得到的粒子烘干;6)烘干的粒子加入石墨混合均匀,成型;7)片剂经过烘干,再焙烧得到催化剂载体。

[0008] 上述步骤中所使用的氧化铝粉或拟薄水铝石中的氧化铝含量与硝酸镁的摩尔比为0.8~1.2之间。

[0009] 上述步骤中所加入的 CrO_3 、 SiO_2 、 CaO 的总量在载体中的质量分数在0.5%~5%之间。

[0010] 上述步骤3中所指混合粉状物料的焙烧温度为 350°C ~ 480°C ,焙烧时间是1~3个小时。

[0011] 上述步骤中所指的纤维素的加入量在载体中的质量分数在1%~4%之间。

[0012] 上述步骤7中催化剂载体的焙烧温度为 800°C ~ 1100°C 。

[0013] 本发明方法制备的催化剂载体具有良好的热稳定性,采用该载体制备的甲烷合成催化剂具有耐热稳定性好,适用温区宽,在高CO含量下不易积碳等特点。

具体实施方式

[0014] 下面结合实施例对本发明加以详细描述。

[0015] 实施例1:(1)将800g硝酸镁、300g氧化铝粉末,加入一定比例的水捏合,捏合好后烘干;(2)在烘干物料中加入 SiO_2 22克、 CaO 33克;(3)将步骤2制得的混合物放入球磨机中磨至200目以下;(4)将上述粉状物料在 450°C 焙烧2小时;(5)在上述焙烧后的粉状物料中加入纤维素混合均匀后加水造粒,得到的粒子烘干;(6)烘干的粒子加入石墨混合均匀,成型;7)片剂经过烘干,再焙烧得到催化剂载体I。

[0016] 实施例2:(1)将800g硝酸镁、300g氧化铝粉末,加入一定比例的水捏合,捏合好后烘干;(2)在烘干物料中加入 CrO_3 11克;(3)将步骤2制得的混合物放入球磨机中磨至200目以下;(4)将上述粉状物料在 400°C 焙烧2小时;(5)在上述焙烧后的粉状物料中加入纤维素混合均匀后加水造粒,得到的粒子烘干;(6)烘干的粒子加入石墨混合均匀,成型;7)片剂经过烘干,再焙烧得到催化剂载体II。

[0017] 实施例3:(1)将130克氧化镁、500g拟薄水铝石铝粉末,加入一定比例的水捏合,捏合好后烘干;(2)在烘干物料中加入 CrO_3 6.5克、 SiO_2 13克、 CaO 19.5;(3)将步骤2制得的混合物放入球磨机中磨至200目以下;(4)将上述粉状物料在 400°C 焙烧2小时;(5)在上述焙烧后的粉状物料中加入纤维素混合均匀后加水造粒,得到的粒子烘干;(6)烘干的粒子加入石墨混合均匀,成型;7)片剂经过烘干,再焙烧得到催化剂载体III。

[0018] 实施例4:取载体I,II,III,分别浸渍于硝酸镍溶液中,制得Ni含量15%的甲烷合成催化剂I,II,III。

[0019] 实施例8:将甲烷合成催化剂I,II,III分别装于 $\Phi 35\text{mm}$ 的反应器中,操作条件为:压力3.0MPa,反应温度 600°C , CO :8%, CO_2 :3%, H_2 :40%, CH_4 :其余,反应120个小时后,结果显示:甲烷合成催化剂I,II的热点位置保持不变,催化剂拆炉后经物化检测催化剂表面没有积碳;而甲烷合成催化剂III的热点位置有明显下移趋势,催化剂拆炉后经物化检测催化剂表面有明显积碳现象。

[0020] 由以上实施例结果得出,用本发明方法制备的载体制备的甲烷合成催化剂与传统的氧化铝载体催化剂相比,具有更好的热稳定性,在高温、高CO含量下具有更好的抗积碳性能。