



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104707621 B

(45)授权公告日 2017.10.27

(21)申请号 201510152712.X

(22)申请日 2015.04.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104707621 A

(43)申请公布日 2015.06.17

(73)专利权人 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

专利权人 中海石油气电集团有限责任公司

(72)发明人 何洋 曾凌云 侯建国 宋鹏飞
李泽军 高振 张新波 张瑜
郭雄 王成硕 吴且毅 王秀林
刘玉成

(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 易小艺

(51)Int.Cl.

B01J 23/889(2006.01)

B01J 23/83(2006.01)

C10L 3/08(2006.01)

审查员 赵莹

权利要求书1页 说明书8页 附图2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,特别涉及一种用于高温条件下反应的煤制天然气催化剂及制备方法,其特征在于:将加热后的活性物质15.43~39.62g/L和助剂14.52~83.15g/L混合盐溶液加入恒温储罐1,将加热后的8%~12%K₂CO₃加入恒温储罐2;将恒温储槽1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中,控制相对流速保持反应器中pH为7.0~8.5;沉淀物经陈化、洗涤、干燥、焙烧、成型即得。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. 一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述催化剂由以下质量百分比的组份和用量组成:活性物质NiO 10~35%,载体Al₂O₃20~47%,助剂8~40%,粘合剂15~30%,石墨3~6%,水8~13%;助剂为La₂O₃、Mn₂O₃或 ZrO₂两种或两种以上;所述粘合剂为铝酸钙水泥,具体制备方法包括如下主要步骤:

(1) 将Al(NO₃)₃·9H₂O 50.8~83.15g/L、Ni(NO₃)₂·6H₂O15.43~39.62g/L和助剂14.52~25.64g/L混合成混合物,再将混合物加热至50~70℃后装入恒温储罐1;

(2) 将浓度为8%~12% 的K₂CO₃加热至50~70℃后装入恒温储罐2;

(3) 将恒温储槽1和2中的反应液同时加入离心反应器中,控制相对流速保持反应器中pH为7.0~8.5,反应时间20~30min;

(4) 将步骤(3)中反应液过滤得沉淀物,陈化8~24h,再洗涤过滤得到催化剂半成品;

(5) 将催化剂半成品在80~120℃下干燥4~12h;

(6) 再将干燥后的催化剂半成品在马弗炉内温度480~550℃下煅烧5~6小时,将煅烧后的物料磨细、过筛,加入粘合剂15%~30%、石墨3%~6%和水8%~13%,混合均匀后压片成型即得。

2. 根据权利要求1所述的一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)中离心反应器的转速为800~1600r/min。

3. 根据权利要求1所述的一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中陈化为恒温陈化。

4. 根据权利要求1所述的一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述步骤(6)中物料磨细、过筛后颗粒大小为180~220目。

5. 根据权利要求1所述的一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述催化剂由以下质量百分比的组份和用量组成:活性物质NiO 10~35%,载体Al₂O₃ 20~47%,助剂La₂O₃2~21%和ZrO₂6~19%,粘合剂15~30%,石墨3~6%,水8%~13%。

6. 根据权利要求1所述的一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述催化剂由以下质量百分比的组份和用量组成:活性物质NiO 10~35%,载体Al₂O₃ 20~47%,助剂La₂O₃1~14%,Mn₂O₃ 2~14%和ZrO₂5~12%,粘合剂15~30%,石墨3~6%,水8~13%。

7. 根据权利要求1所述的一种煤制天然气催化剂的制备方法,其特征在于:所述催化剂为应用于500~800℃高温条件下反应的催化剂。

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,特别涉及一种新型的煤制天然气催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 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。

[0003] 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%。

[0004] 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,热稳定性差,很难满足生产工艺的要求。

[0005] 中国专利CN89105365.4(含稀土甲烷化催化剂)说明书中记载了“含稀土甲烷化催化剂用于脱除氯厂或制氢装置工艺中少量的碳氧化物,是镍铝系催化剂中加入镧或富镧混合稀土作为主要促进剂,MgO为第二促进剂,采用镍与稀土共沉淀的制备方法”,虽然在温度750℃条件下耐热后表现出好的性能,但根据该专利中内容可以得知,其在温度750℃条件下耐热是暂时的体现。同时,脱除氯厂或制氢装置工艺中碳氧化物含量一般只为0.5%左右,当气体中需处理的碳氧化物的含量是高浓度时,比如上面提到的10%~30%时,此催化剂不能使用,或活性容易失去,催化效率低。

[0006] 中国专利CN201110420364.1(一种煤制天然气的催化剂及其制备方法)说明书中记载了“氧化铝为载体,镍为主要活性组分,稀土为助剂。主要组分的质量百分含量分别为: NiO 20%~40%,La₂O₃ 10%~20%,Al₂O₃ 40%~60%,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”,该专利中催化剂具有强度高,活性好,热稳定性好,抗碳性佳,良好的耐高温性能。但依然存在长期高温条件下烧结现象,不能满足系统的需要的技术问题。并且煤制天然气过程中,可能会有温度暂时突然

上升,比如上升到750-800℃时持续些时间后又降为正常温度,这种突然升温现象易使催化剂加剧烧结失活、积碳等,影响催化剂寿命。

发明内容

[0007] 为解决以上的技术问题,本发明提供一种适用于高温条件下反应的新型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、抗碳性佳等特点,同时具有变换和抗氧化等性能,可应用于500-800℃高温条件下反应。

[0008] 解决以上技术问题的本发明中的一种新型煤制天然气的催化剂,其特征在于:所述催化剂由以下质量百分比的组份和用量组成:活性物质NiO 10~35%,载体Al₂O₃ 20~47%,助剂8-40%,粘合剂15~30%,石墨3~6%,水8~13%。助剂为La₂O₃、Mn₂O₃或 ZrO₂两种或两种以上。

[0009] 优化方案中所述催化剂由以下质量百分比的组份和用量组成:活性物质NiO 10~35%,载体Al₂O₃ 20~47%,助剂La₂O₃2~21%和ZrO₂6~19%,粘合剂15~30%,石墨3~6%,水8~13%。

[0010] 进一步优化方案中所述催化剂由以下质量百分比的组份和用量组成:活性物质NiO 10~35%,载体Al₂O₃ 20~47%,助剂La₂O₃1~14%,Mn₂O₃ 2~14%和ZrO₂5~12%,粘合剂15~30%,石墨3~6%,水8~13%。

[0011] 所述粘合剂为铝酸钙水泥。

[0012] 本发明中一种新型的煤制天然气催化剂的制备方法,包括如下主要步骤:

[0013] (1)将Al(NO₃)₃·9H₂O 50.8~83.15g/L、Ni(NO₃)₂·6H₂O15.43~39.62g/L和助剂14.52~25.64g/L混合成混合物,再将混合物加热至50~70℃后装入恒温储罐1;

[0014] (2)将浓度为K₂CO₃ 8%~12%加热至50~70℃后装入恒温储罐2;

[0015] (3)将恒温储槽1和2中的反应液同时加入离心反应器中,控制相对流速保持反应器中pH为7.0~8.5,反应时间20~30min;反应液加入离心反应器中,液体的表面张力变得微乎其微,可使相截面积增加,对传质非常有利,形成的颗粒度较小。

[0016] (4)将步骤(3)中反应液过滤得沉淀物,陈化8-24h,再洗涤过滤得到催化剂半成品;经过陈化且时间久,催化剂结晶度好,有利于Ni晶粒稳定。

[0017] (5)将催化剂半成品在80~120℃下干燥4~12h;

[0018] (6)再将干燥后的催化剂半成品在马弗炉内温度480~550℃下煅烧5~6小时,将煅烧后的物料磨细、过筛,加入粘合剂15%~30%、石墨3%~6%和水8%~13%,混合均匀后压片成型即得。

[0019] 所述步骤(3)中离心反应器的转速为800~1600r/min。

[0020] 所述步骤(4)中陈化为恒温陈化。

[0021] 所述步骤(6)中物料磨细、过筛后颗粒大小为180-220目。

[0022] 所述催化剂为应用于500-800℃高温条件下反应的催化剂。

[0023] 本发明所述的煤制天然气催化剂的制备方法,反应物扩散速率快,沉淀制得活性组分与助剂处于高分散状态。本发明中配方制作出的催化剂Ni晶粒小,与助剂充分分散,有利于Ni晶粒的热稳定性。

[0024] 本发明以煤为原料制备合成天然气的过程中甲烷化催化剂,耐热、耐高温,满足了

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性能有较高的要求。

附图说明

[0025] 图1为本发明中实例1 TEM图片

[0026] 图2为本发明中还原新样XRD图

具体实施方式

[0027] 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。

[0028] 实施例1

[0029] 将加热至60℃的83.02g/L的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 9.68g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、15.58g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、5.31g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的混合盐溶液加入恒温储罐1,将加热至60℃的120g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0030] 将恒温储罐1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中,控制相对流速保持反应器中pH为7.0,反应时间24min。

[0031] 沉淀完成后,恒温陈化12小时,洗涤过滤得到催化剂半成品,在100℃下干燥6小时。在马弗炉内500℃的温度下煅烧5小时,将煅烧后的物料,磨细,过200目筛,加入6g铝酸钙水泥,1.1g石墨和3mL水,混合均匀后,用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。催化剂处于高分散状态,如图1 TEM图片所示。

[0032] 实施例2

[0033] 将加热至70℃的52.36g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、7.54g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、36.25g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、11.23g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入恒温储罐1,将加热至70℃的80g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0034] 将恒温储罐1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中,控制相对流速保持反应器中pH为8.5,反应时间25min。

[0035] 沉淀完成后,恒温陈化12小时,洗涤过滤得到催化剂半成品,在100℃下干燥6小时。在马弗炉内500℃的温度下煅烧5小时,将煅烧后的物料,磨细,过200目筛,加入6.5g铝酸钙水泥,1.2g石墨和3.5mL水,混合均匀后,用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。

[0036] 实施例3

[0037] 将加热至70℃的65.37g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、8.35g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、7.54g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、39.31g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、9.54g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入恒温储罐1,将加热至70℃的100g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0038] 将恒温储罐1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中,控制相对流速保持反应器中pH为8.0,反应时间22min。

[0039] 沉淀完成后,恒温陈化12小时,洗涤过滤得到催化剂半成品,在100℃下干燥6小时。在马弗炉内500℃的温度下煅烧5小时,将煅烧后的物料,磨细,过200目筛,加入8g铝酸钙水泥,1.6g石墨和4mL水,混合均匀后,用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。

[0040] 实施例4

[0041] 将加热至50℃的50.8g/L的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 12.05g/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、15.43g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、13.59g/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和的混合盐溶液加入恒温储罐1, 将加热至50℃的80g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0042] 将恒温储槽1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中, 控制相对流速保持反应器中pH为7.5, 反应时间28min。

[0043] 沉淀完成后, 恒温陈化8小时, 洗涤过滤得到催化剂半成品, 在80℃下干燥6小时。在马弗炉内480℃的温度下煅烧6小时, 将煅烧后的物料, 磨细, 过200目筛, 加入5.5g铝酸钙水泥, 1.1g石墨和3mL水, 混合均匀后, 用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。

[0044] 实施例5

[0045] 将加热至65℃的83.15g/L的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 7.05g/L $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、39.62g/L $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、4.12g/L $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和3.35g/L $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 的混合盐溶液加入恒温储罐1, 将加热至65℃的100g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0046] 将恒温储槽1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中, 控制相对流速保持反应器中pH为7.8, 反应时间25min。

[0047] 沉淀完成后, 恒温陈化24小时, 洗涤过滤得到催化剂半成品, 在100℃下干燥6小时。在马弗炉内490℃的温度下煅烧5.5小时, 将煅烧后的物料, 磨细, 过200目筛, 加入7.5g铝酸钙水泥, 1.5g石墨和4mL水, 混合均匀后, 用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。

[0048] 实施例6

[0049] 将加热至62℃的72.80g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、7.35g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、5.54g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、28.56g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、7.11g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入恒温储罐1, 将加热至62℃的90g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0050] 将恒温储槽1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中, 控制相对流速保持反应器中pH为8.0, 反应时间30min。

[0051] 沉淀完成后, 恒温陈化20小时, 洗涤过滤得到催化剂半成品, 在110℃下干燥6小时。在马弗炉内550℃的温度下煅烧5.5小时, 将煅烧后的物料, 磨细, 过200目筛, 加入7g铝酸钙水泥, 1.4g石墨和3.5mL水, 混合均匀后, 用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。

[0052] 实施例7

[0053] 将加热至68℃的60.50g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、7.35g $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、5.54g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 、17.48g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、3.61g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入恒温储罐1, 将加热至68℃的90g/L K_2CO_3 加入恒温储罐2。

[0054] 将恒温储槽1和2中的反应液同时加入强力离心反应器中, 控制相对流速保持反应器中pH为8.2, 反应时间20min。

[0055] 沉淀完成后, 恒温陈化18小时, 洗涤过滤得到催化剂半成品, 在95℃下干燥6小时。在马弗炉内495℃的温度下煅烧6小时, 将煅烧后的物料, 磨细, 过200目筛, 加入5.2g铝酸钙水泥, 1g石墨和2.8mL水, 混合均匀后, 用压环机按 $\Phi 6 \times 6\text{mm}$ 压制成柱状。

[0056] 实施例8

[0057] 其它内容如实施例1, 活性物质 NiO 35%, 载体 Al_2O_3 23%, 助剂 La_2O_3 2%和 ZrO_2 6%, 粘合剂15%, 石墨6%, 水13%。

[0058] 实施例9

[0059] 其它内容如实施例1,活性物质NiO 10%,载体Al₂O₃ 20%,助剂La₂O₃21%和ZrO₂19%,粘合剂19%,石墨3%,水8%。

[0060] 实施例10

[0061] 其它内容如实施例1,活性物质NiO 10%,载体Al₂O₃ 47%,助剂La₂O₃10%和ZrO₂6%,粘合剂15%,石墨4%,水8%。

[0062] 实施例11

[0063] 其它内容如实施例1,活性物质NiO 15%,载体Al₂O₃ 30%,助剂La₂O₃1%,Mn₂O₃ 14%和ZrO₂8%,粘合剂18%,石墨4%,水10%

[0064] 实施例12

[0065] 其它内容如实施例1,活性物质NiO 20%,载体Al₂O₃ 25%,助剂La₂O₃14%,Mn₂O₃ 2%和ZrO₂5%,粘合剂20%,石墨5%,水9%

[0066] 实施例13

[0067] 其它内容如实施例1,活性物质NiO 11%,载体Al₂O₃ 21%,助剂La₂O₃7%,Mn₂O₃ 7%和ZrO₂12%,粘合剂30%,石墨4%,水8%

[0068] 活性测定1

[0069] 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Φ25×3.5mm的反应管催化剂床层高度40mm,对催化剂进行活性测定。

[0070] 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H₂,主要分析气体中的CO、CO₂、CH₄。

[0071] 原料煤气组成见下表1:

[0072] 表1 活性测定原料煤气组成v%

名称	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
组成	11.54	3.65	35.19	49.63

[0074] 表2 测试条件

条件	温度/℃	压力/MPa	空速/h ⁻¹	时间/h	汽气比
还原条件	450	0.6	2000	2	0
活性测试条件	670	3.0	20000	5	0.2

[0076] 表3 实施例催化剂活性测定结果

催化剂	干反应气组成 v%				CO+CO ₂ 总转化率%
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	
平衡组成	3.61	6.17	54.18	36.04	49.26
实施例1	3.63	6.19	54.17	36.07	49.03
实施例2	3.65	6.17	54.17	36.06	49.04
实施例3	3.64	6.19	54.16	36.08	49.97

[0078] 色谱分析误差为0.01%,从表中可以看出,出口气组成与热力学平衡组成接近,碳

氧化物的转化率接近平衡,本发明的催化剂表现出良好的高温活性,CO₂出口浓度升高,说明催化剂具有变换功能。

[0079] 活性测定2

[0080] 测定方式如活性测定1中的内容,分析与结果如下:

[0081] 表4测试条件

条件	温度/℃	压力/MPa	空速/h ⁻¹	时间/h	汽气比
还原条件	450	0.8	2000	2	0
活性测试条件	687	3.0	20000	-	0.4

[0083] 表5活性测定原料煤气组成v%

名称	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
组成	-	20	-	80

[0085] 表6 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	
平衡组成	3.99	12.75	20.81	62.95	65.59
实施例 1	3.98	12.8	20.80	62.92	65.48
实施例 2	3.96	12.78	20.28	62.98	65.48
实施例 3	3.97	12.79	20.26	62.98	65.45

[0087] 色谱分析误差为0.01%,从表中可以看出,出口气组成与热力学平衡组成接近,氧化物的转化率接近平衡,本发明的催化剂表现出良好的高温活性。

[0088] 活性测定3

[0089] 测定方式如活性测定1中的内容,分析与结果如下:

[0090] 表7 测试条件

条件	温度/℃	压力/MPa	空速/h ⁻¹	时间/h	汽气比
高温老化条件	800	常压	-	4	-

[0092] 经800℃高温老化处理4小时后,恢复活性测试条件,结果见表8:

[0093] 表8 实施例催化剂活性测定结果

[0094]

催化剂	干反应气组成, v%				CO+CO ₂ 总 转化率%
	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂	
平衡组成	3.61	6.17	54.18	36.04	49.26
实施例1	3.62	6.18	54.17	36.05	49.15
实施例2	3.65	6.17	54.17	36.06	49.04
实施例3	3.63	6.18	54.17	36.08	49.08

[0095] 色谱分析误差为0.01%,从表中可以看出,经过高温老化处理后,碳氧化物的转化率依然接近平衡,本发明的催化剂表现出良好的高温稳定性。运转后,卸下催化剂,表面干净,无积碳。

[0096] 按照表2、4中还原条件,实施例1还原后新样如下表9、10:

[0097] 表9 Ni晶粒尺寸

[0098]

样品	Ni晶粒 (nm)
实施例1还原后新样	5.0

[0099] 表10 比表面积与平均孔径

[0100]

样品	比表面积 (m ² /g)	孔容 (cc/g)	平均孔径 (Å)
实施例1还原后新样	92.3	0.235	42.0

[0101] 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、同时具有变换等优异性能。

[0102] 对比实验:

[0103] 以专利CN201110420364.1中的催化剂为对照组,实施例2中制作出来的催化剂为实验组,在表11和表12的条件下进行高温性能对比,催化剂寿命试验测定结果如图2, Ni晶粒尺寸变化如表13:

[0104] 表11试验原料气组成v%

[0105]

名称	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
组成	11.54	3.65	35.19	49.63

[0106] 表12 寿命试验测试条件

[0107]

条件	温度/°C	压力/MPa	空速/h ⁻¹	时间/h	汽气比
还原条件	450	0.8	2000	2	0
活性测试 条件	670	3.0	20000	1000	0.2

[0108] 表13 Ni晶粒尺寸

样品	Ni晶粒 (nm)
实施例2还原后新样	5.1
实施例2寿命试验运转后	7.1
对照组催化剂还原样	7.0
对照组催化剂寿命试验运转后	19.5

[0109] 从图2可以看出,经过200小时煤气甲烷化寿命试验,改进前后催化剂保持一致(~49.1%),但从表13可以看出,实施例2 Ni晶粒变化幅度小,说明催化剂稳定性好。

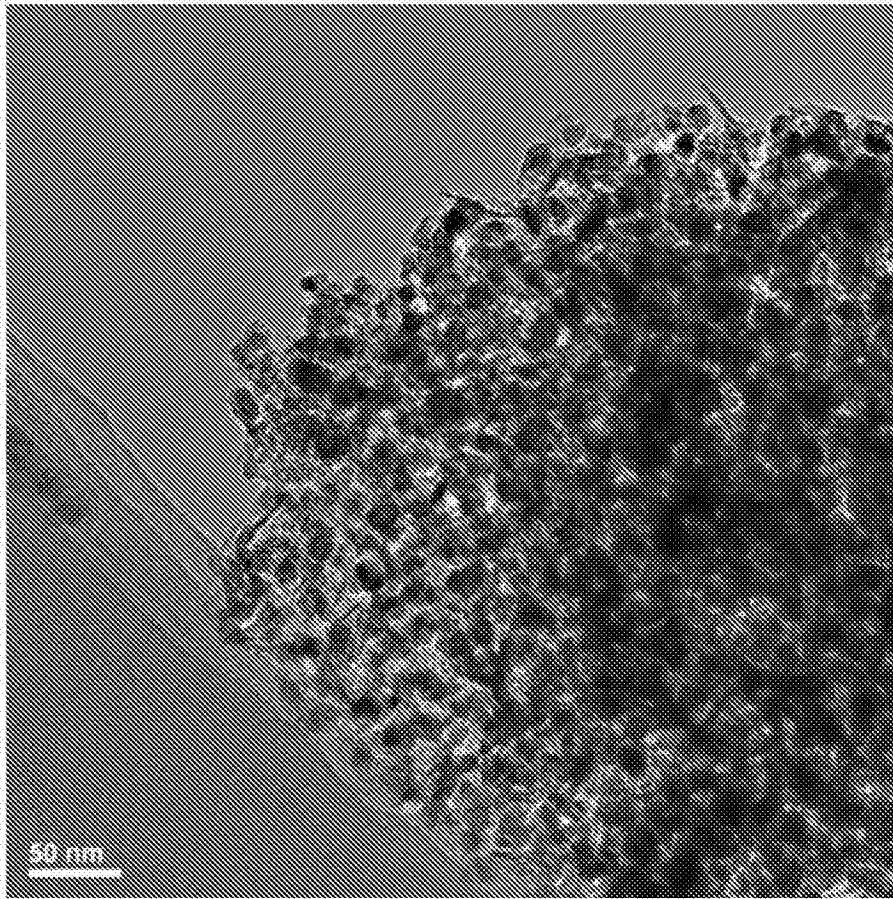


图1

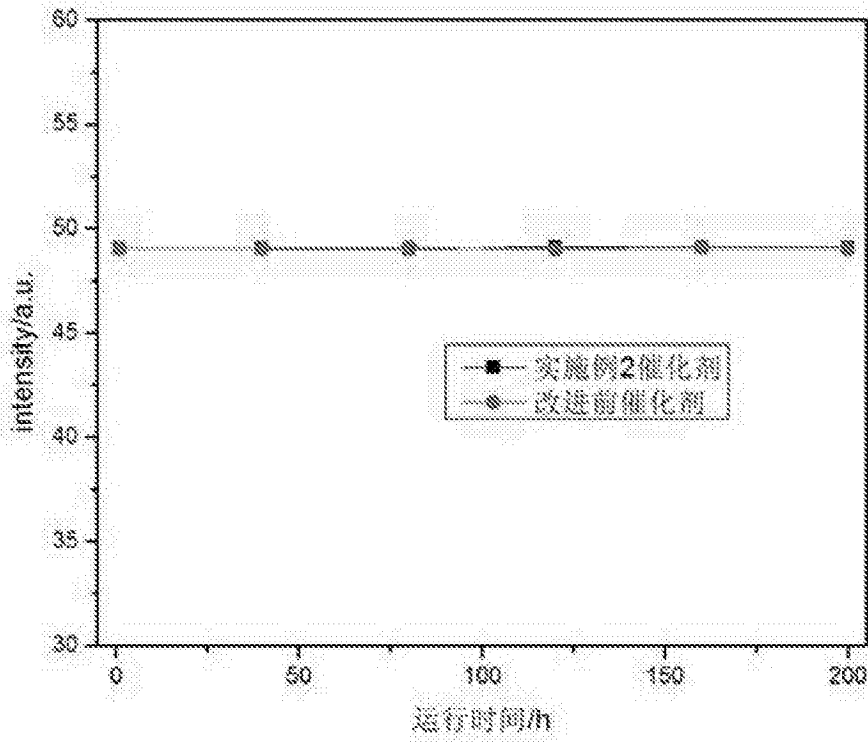


图2