



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114100616 B

(45) 授权公告日 2023.10.20

(21) 申请号 202010893753.5

B01J 37/08 (2006.01)

(22) 申请日 2020.08.31

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 40/00 (2011.01)

申请公布号 CN 114100616 A

C01B 3/40 (2006.01)

(43) 申请公布日 2022.03.01

(56) 对比文件

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

GB 1490331 A, 1977.11.02

地址 255408 山东省淄博市临淄区桓公路  
15号

CN 1042696 A, 1990.06.06

专利权人 中国石油化工股份有限公司齐鲁  
分公司

US RE31037 E, 1982.09.21

(72) 发明人 薛红霞 王昊 姜建波 余汉涛

CN 102974362 A, 2013.03.20

赵庆鲁 白志敏 梁卫忠

WO 8503241 A1, 1985.08.01

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有  
限公司 37212

EP 0592958 A1, 1994.04.20

专利代理师 耿霞

JP 2017066226 A, 2017.04.06

(51) Int. Cl.

CN 110876936 A, 2020.03.13

B01J 23/755 (2006.01)

CN 105188917 A, 2015.12.23

B01J 32/00 (2006.01)

US 4152250 A, 1979.05.01

B01J 21/16 (2006.01)

JP 2005288259 A, 2005.10.20

B01J 37/10 (2006.01)

CN 111203225 A, 2020.05.29

B01J 37/03 (2006.01)

CN 101210196 A, 2008.07.02

CN 104857968 A, 2015.08.26

CN 109847759 A, 2019.06.07

审查员 任向远

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

烃类蒸汽转化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明属于催化剂制造工程技术领域,具体涉及一种新型烃类蒸汽转化催化剂及其制备方法。所述的新型烃类蒸汽转化催化剂,以镍、钴为活性组分,以蒙脱石-海泡石复合载体为载体,以氧化态计,活性组分占催化剂总质量的11-19%,其余为载体;所述的活性组分中,镍、钴的摩尔比为8:1-11:1。本发明的催化剂具有抗积炭性好、抗烧结能力高、低成本、环境友好的特点;其制备方法,科学合理、简单易行。

CN 114100616 B

1. 一种烃类蒸汽转化催化剂,其特征在于:以镍、钴为活性组分,以蒙脱石-海泡石复合载体为载体;

以氧化态计,活性组分占催化剂总质量的11-19%,其余为载体;所述的活性组分中,镍、钴的摩尔比为8:1-11:1;

载体孔容控制在 $\geq 0.29\text{mL/g}$ ,径向破碎强度 $> 350\text{N/颗}$ ,活性组分镍、钴的粒径 $\leq 14\text{nm}$ ;

所述的烃类蒸汽转化催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(1)活性组分溶液的制备:

取镍盐、钴盐溶于水中,得溶液A1;

或者,

取废镍氢电池正极材料破碎成30-100目,在120-200℃水汽处理1-5小时后,溶于酸中,恒温水浴加热后分离去滤渣,得溶液A2;

(2)将蒙脱石和海泡石于去离子水中浸泡,沉降,去除杂质,得物质B;

(3)将物质B放入溶液A1或溶液A2中,恒温水浴搅拌后,得混合物C;

(4)边搅拌混合物C边加入沉淀剂调节pH值至7-10,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂捏合、造粒、挤压成型,焙烧;

步骤(2)中,海泡石与蒙脱石质量比为0.5:1-2:1,浸泡时间为1-5小时;

步骤(3)中,恒温水浴的温度为50-80℃,时间为0.5-4小时;

步骤(4)中,焙烧是将干燥的半成品在空气中以2-5℃/min速度升温至400-450℃,恒温焙烧1-2h,接着以2-5℃/min速度升温至700-750℃恒温焙烧1-2.5h。

2. 根据权利要求1所述的烃类蒸汽转化催化剂,其特征在于:步骤(1)中,镍盐、钴盐是硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐,镍盐与钴盐的摩尔比是8:1-11:1,镍盐浓度为0.5-2mol/L。

3. 根据权利要求1所述的烃类蒸汽转化催化剂,其特征在于:步骤(1)中,废镍氢电池正极材料为无明显污渍干净的电池正极,镍含量 $\geq 40\%$ ,Co含量 $\geq 5\%$ ;酸是硝酸或柠檬酸,酸的浓度为0.5-3mol/L,酸与废镍氢电池正极材料的液固比为2:1-8:1;恒温水浴的温度为50-70℃,时间为0.5-3小时。

4. 根据权利要求1所述的烃类蒸汽转化催化剂,其特征在于:步骤(4)中,沉淀剂为碳酸钠、尿素或氨水中的一种,沉淀剂浓度0.5-2mol/L;润滑剂为石墨、硬脂酸、硬脂酸盐类、硝酸、石蜡或表面活性剂中的一种或多种。

## 烃类蒸汽转化催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于催化剂制造工程技术领域,具体涉及一种烃类蒸汽转化催化剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 镍氢电池具有能量密度较高、易密封、可大电流快速充放电、耐过充放电能力好、无记忆效应、不含重金属等优点,而被广泛的应用在电子设备和电动汽车等行业中。但是镍氢电池使用寿命有限,随着电子设施及电动汽车行业的迅猛发展,将会产生大量的废旧镍氢电池,同时大量镍氢电池的使用会消耗大量的矿产资源,镍氢电池的报废不仅带来了资源的浪费,还会对环境造成破坏污染,回收循环利用镍氢电池不仅可以有效缓解矿产资源用量的紧张,带来巨大的环境效益,还可以带来经济与社会效益。

[0003] 随着环保法的日益严格以及对油品质量要求日益提高,石油炼制行业对氢气的需求在不断增长。目前,世界工业上大规模制取氢气的方法主要有烃类蒸汽转化制氢、煤气化制氢等,而由于煤炭资源的区域性限制,现阶段烃类蒸气转化制氢工艺在我国制氢装置中明显占据了主导地位。现有的烃类蒸汽转化催化剂多分为贵金属催化剂和非贵金属催化剂两种。贵金属催化剂一般具有较高的催化活性和良好的抗积炭性能,但其制备成本较高,经济性低。烃类蒸汽转化催化剂常用的非贵金属催化剂为镍基系列,镍基催化剂具有优良的催化活性和低廉的价格成本,但是镍基催化剂具有易积炭和在高温下易烧结失活的缺点,如何克服这些缺点逐渐成为人们研究的重点。

[0004] 海泡石是一种富镁硅酸盐粘土矿物。其理论化学式为 $Mg_8[Si_{12}O_{30}](OH)_4 \cdot 12H_2O$ ,水分子中有4个为结晶水;其余为沸石水。海泡石属于S单斜晶系或斜方晶系的链层状含水镁铝硅酸盐或镁硅酸盐矿物,其具有巨大的比表面积,可吸附各类反应物及催化剂的活性组分,由于海泡石具有碱性和酸性中心,反应物易在中心极化为活化络合物,与催化剂产生协同催化作用。海泡石具有纤维状结构,可形成大的比表面和颗粒间空隙,吸附性强,可提供更多的活性点,但海泡石机械强度较差,单独作为催化剂的载体使用强度不够,需添加其他载体一起使用。

[0005] 蒙脱土也称为微晶高岭石或胶岭石,是膨润土、漂白土、斑脱岩中的重要矿物成分。蒙脱土是一种天然层状硅酸盐矿物,层与层之间靠分子间作用力结合,蒙脱石是由硅氧四面体夹一层铝氧八面体按2:1的比例构成的,靠共用氧原子连接;Al位于铝氧八面体的中心,与两个-OH和四个O原子距离相等;层间水合阳离子可以用来平衡蒙脱土层中四面体中心阳离子 $Si^{4+}$ 和八面体中心阳离子 $Al^{3+}$ 被低价阳离子取代后所带有的负电荷。硅氧四面体则排列成六角形的网状结构无限延伸下去,使蒙脱土具有高度有序的晶格结构。蒙脱土虽然具有良好的热稳定性和化学稳定性,但蒙脱土的热传导性能相对比较差。

[0006] 中国专利CN 106943987 B公开了一种纳米介孔载氧体,由下列组分组成:20~50质量份数的蒙脱石、5~10质量份数的 $TiO_2$ 、5~10质量份数的NiO、5~10质量份数的 $CeO_2$ 、10~20质量份数的CaO。此发明使用多种有机溶剂和表面活性剂,制备过程相对复杂。

[0007] 美国专利US3379505中使用海泡石负载的镍催化剂催化重整烃类,制备过程中使用硝酸镍浸渍海泡石,并添加碱金属或碱土金属作为助剂,适用的反应温度为200~1000℃,压力0~700psig,空速0.25~5.0,水碳比为1.5:1~8:1。相关文献Natural sepiolite promoted with Ni as new and efficient catalyst for the sustainable production of hydrogen by steam reforming of the biodiesel by-products glycerol使用天然海泡石负载的镍催化剂催化甘油蒸汽转化制氢,活性组分负载方式采用沉淀法或等体积浸渍。但是,该专利不能采用回收镍源,制备成本比较高。

[0008] 文献Ni/改性蒙脱土-海泡石催化生物油重整制氢中以碱处理后的蒙脱土-海泡石(Mmt-Spt)为载体,金属Ni为活性组分,制备了Ni/Mmt-Spt催化剂,考察其对生物油重整制氢的影响。经碱处理改性后的Ni/Mmt-Spt催化剂有较大的比表面积,反应后仍保持纤维状结构,煅烧后载体中存在的MgO可以增强催化剂表面的积炭与水反应,有效降低C2及以上聚合产生的结焦。

## 发明内容

[0009] 本发明的目的是提供一种烃类蒸汽转化催化剂,具有抗积炭性好、抗烧结能力高、低成本、环境友好的特点;本发明同时提供其制备方法,科学合理、简单易行。

[0010] 本发明所述的烃类蒸汽转化催化剂,以镍、钴为活性组分,以蒙脱石-海泡石复合载体为载体。

[0011] 以氧化态计,活性组分占催化剂总质量的11-19%,其余为载体;所述的活性组分中,镍、钴的摩尔比为8:1-11:1。

[0012] 载体孔容控制在 $\geq 0.29\text{mL/g}$ ,径向破碎强度 $> 350\text{N/颗}$ ,活性组分镍、钴的粒径 $\leq 14\text{nm}$ 。

[0013] 本发明所述的烃类蒸汽转化催化剂的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1)活性组分溶液的制备:

[0015] 取镍盐、钴盐溶于水中,得溶液A1;

[0016] 或者,

[0017] 取废镍氢电池正极材料破碎成30-100目,在120-200℃水汽处理1-5小时后,溶于酸中,恒温水浴加热后分离去滤渣,得溶液A2;

[0018] (2)将蒙脱石和海泡石于去离子水中浸泡,沉降,去除杂质,得物质B;

[0019] (3)将物质B放入溶液A1或溶液A2中,恒温水浴搅拌后,得混合物C;

[0020] (4)边搅拌混合物C边加入沉淀剂调节pH值至7-10,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂捏合、造粒、挤压成型,焙烧。

[0021] 步骤(1)中,镍盐、钴盐是硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐,优选硝酸盐。

[0022] 步骤(1)中,镍盐与钴盐的摩尔比是8:1-11:1。

[0023] 步骤(1)中,镍盐浓度为0.5-2mol/L。

[0024] 步骤(1)中,废镍氢电池正极材料为无明显污渍干净的电池正极,镍含量 $\geq 40\%$ ,Co含量 $\geq 5\%$ 。

[0025] 步骤(1)中,在120-200℃水汽处理1-5小时优选为在150℃水汽处理1.5小时。

[0026] 步骤(1)中,取废镍氢电池正极材料破碎成30-100目优选为50-70目。

- [0027] 步骤(1)中,酸是硝酸或柠檬酸,优选柠檬酸。
- [0028] 步骤(1)中,酸的浓度为0.5-3mol/L,优选1.5-2.5 mol/L。
- [0029] 步骤(1)中,酸与废镍氢电池正极材料的液固比为2:1-8:1,优选3:1-7:1。
- [0030] 步骤(1)中,恒温水浴的温度为50-70℃,优选50-60℃。
- [0031] 步骤(1)中,恒温水浴时间为0.5-3小时,优选1-2小时。
- [0032] 步骤(2)中,海泡石与蒙脱石质量比为0.5:1-2:1。
- [0033] 步骤(2)中,浸泡时间为1-5小时,优选2-3小时。
- [0034] 步骤(3)中,恒温水浴的温度为50-80℃,优选60-70℃。
- [0035] 步骤(3)中,恒温水浴时间为0.5-4小时,优选1-2小时。
- [0036] 步骤(4)中,沉淀剂为碳酸钠、尿素或氨水中的一种,优选碳酸钠。
- [0037] 步骤(4)中,沉淀剂浓度0.5-2mol/L。
- [0038] 步骤(4)中,润滑剂为石墨、硬脂酸、硬脂酸盐类、硝酸、石蜡或表面活性剂中的一种或多种,优选石墨。
- [0039] 步骤(4)中,焙烧是将干燥的半成品在空气中以2-5℃/min速度升温至400-450℃,恒温焙烧1-2h,接着以2-5℃/min速度升温至700-750℃恒温焙烧1-2.5h。
- [0040] 本发明制备的催化剂,适用于转化炉入口温度450-650℃、出口温度750-880℃;转化碳空速10000h<sup>-1</sup>;总水碳比2.0-3.5;压力2.0-4.0MPa的制氢工艺条件,用于制取氢气或合成气。
- [0041] 本发明的镍源可以是废旧镍氢电池中的镍、钴,具有更好的经济实用性和环保性。
- [0042] 与现有技术相比,本发明的有益效果如下:
- [0043] 1、本发明所述的催化剂,活性组分镍源、钴源可以是镍盐、钴盐,也可以是废旧镍氢电池中的镍、钴,同时采用蒙脱石-海泡石为复合载体,对载体的层间距、孔结构、酸强度及分布等进行多尺度调变产生多孔纤维层状结构,并与活性组分Ni-Co有效结合,使Ni粒子均匀地分散在载体表面,降低Ni晶粒聚结生长速率,从活性组分、空间效应、酸性位及其协同效应等角度,进行多功能催化剂的结构裁剪和功能构筑,通过合理构筑载体金属界面和优化载体缺陷位结构,增强碳中间物种的转化,降低甲烷脱氢裂解活性,抑制一氧化碳歧化反应,有效的减少催化剂积碳,提高催化剂抗烧结能力。
- [0044] 2、本发明所述的烃类蒸汽转化催化剂,能够使用在高的出入口温度、高空速、低水碳比条件下,活性稳定,抗积炭性能高,抗烧结能力强,转化出口甲烷满足工艺要求。
- [0045] 3、本发明的所述的烃类蒸汽转化催化剂还具有低成本、环境友好的特点;其制备方法,科学合理、简单易行。

## 附图说明

- [0046] 图1是实施例和对比例制备得到的催化剂的加压评价装置图;
- [0047] 图中,1-油计量泵;2-水计量泵;3-汽化器;4-混合器;5-管式反应器;6-冷凝器;7-分离器;8-稳压器;9-湿式流量计。

## 具体实施方式

- [0048] 以下结合实施例对本发明做进一步说明。

[0049] 所述方法如无特别说明均为常规方法。

[0050] 实施例和对比例中所用废旧镍氢电池中含镍67.5%(质量分数)、钴6.9%(质量分数)。

[0051] 实施例1

[0052] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1.5小时后,放入350克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴60℃加热1.5小时后,分离去滤渣,得溶液A。取99.4克海泡石和132.5克蒙脱石,于去离子水中浸泡2小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂A。

[0053] 实施例2

[0054] 取167.2克硝酸镍和17.0克硝酸钴溶于350克水中,得溶液A。取99.4克海泡石和132.5克蒙脱石,于去离子水中浸泡2小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂B。

[0055] 上述硝酸镍为六水合硝酸镍,硝酸钴为六水合硝酸钴。

[0056] 实施例3

[0057] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1小时后,放入150克1.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴50℃加热1小时后分离去滤渣,得溶液A。取77.3克海泡石和154.6克蒙脱石,于去离子水中浸泡3小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1mol/L的碳酸钠调节pH值至7.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以5℃/min速度升温至450℃,恒温焙烧2小时,接着以2℃/min速度升温至750℃恒温焙烧1小时,得催化剂C。

[0058] 实施例4

[0059] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经200℃水汽处理1小时后,放入200克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴50℃加热1小时后分离去滤渣,得溶液A。取170.6克海泡石和85.3克蒙脱石,于去离子水中浸泡3小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1mol/L的碳酸钠调节pH值至7,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以3℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧2小时,接着以2℃/min速度升温至700℃恒温焙烧2小时,得催化剂D。

[0060] 实施例5

[0061] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1.5小时后,放入350克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴60℃加热2小时后分离去滤渣,得溶液A。取67.4克海泡石和67.4克蒙脱石,于去离子水中浸泡2小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂E。

[0062] 对比例1

[0063] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1.5小时后,放入350克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴60℃加热1.5小时后,分离去滤渣,得溶液A,取231.8克海泡石于去离子水中浸泡2小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂F。

[0064] 对比例2

[0065] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1.5小时后,放入350克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴60℃加热1.5小时后,分离去滤渣,得溶液A,取231.8克蒙脱石,于去离子水中浸泡2小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂G。

[0066] 对比例3

[0067] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1.5小时后,放入350克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴60℃加热1.5小时后,分离去滤渣,得溶液A,取173.9克海泡石和57.9克蒙脱石,于去离子水中浸泡2小时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂H。

[0068] 对比例4

[0069] 取50克废旧镍氢电池正极电极破碎到50-70目大小,经150℃水汽处理1.5小时后,放入350克2.5mol/L的柠檬酸溶液中,将该混合液在恒温磁力搅拌器上恒温水浴60℃加热1.5小时后,分离去滤渣,得溶液A,取66.3海泡石和166.6克蒙脱石,于去离子水中浸泡2小

时,沉降,去除杂质,得物质B。将物质B放入溶液A中,在恒温磁力搅拌器上恒温水浴70℃加热搅拌1小时,得混合物C,边搅拌混合物C边加入1.5mol/L的碳酸钠调节pH值至8.5,得混合溶液D,混合溶液D自然冷却至室温,洗涤,干燥,加入润滑剂石墨,捏合、造粒、挤压成型,以2℃/min速度升温至400℃,恒温焙烧1.5小时,接着以5℃/min速度升温至700℃,恒温焙烧2.5小时,得催化剂I。

[0070] 对实施例和对比例制备的催化剂进行加压评价,采用的评价装置如图1所示。烃类原料经计量泵进入汽化器、混合器与水蒸汽混合进入反应器,转化尾气经色谱分析后放空。反应器为内径 $\phi$ 19mm的管式反应器,外部分四段供热,可分段调节温度,其中第一段加热对应的是空管,主要作用是加热原料,第二、三、四段加热催化剂。催化剂评价过程中,反应器外加热段作为保温使用,尽可能减少反应与外界的热交换。反应器内置有 $\phi$ 6mm热电偶管,使用四根热电偶,分别对应催化剂床层的入口、1/3处、1/2处和出口。

[0071] 催化剂:破碎成10-20目,装量45mL床层高度为270mm。

[0072] 还原条件:以氢气和水为介质,氢空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,水氢比 $<7.0$ ,压力为0.5MPa;床层温度:入口500℃,出口750℃;还原6小时。

[0073] 评价条件:将催化剂A-I在系统压力为2.0MPa,碳空速为 $10000\text{h}^{-1}$ , $\text{H}_2\text{O}/\text{C}(\text{mol}/\text{mol})$ 为2.0,床层入口温度450℃,床层出口温度750℃的条件下进行加压评价,催化剂运转100h评价结果如表1所示。

[0074] 表1 催化剂物化性质及加压评价分析结果

催化剂	新鲜催化剂	反应后催化剂	转化气组成, % (v/v)					碳转化率,%	卸样碳含量,%
	活性组分粒径,nm	活性组分粒径,nm	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
A	9.3	12.1	12.1	0	9.3	16.9	61.7	68.4	0.51
B	11.0	13.4	13.0	0	8.9	16.2	61.9	65.9	0.52
C	13.5	14.6	17.6	0	8.5	15.7	58.2	57.8	0.62
D	13.1	13.9	18.3	0	9.0	16.8	55.9	58.5	0.60
E	12.4	13.3	15.8	0	8.7	16.1	59.4	61.1	0.58
F	18.9	32.1	23.5	0	3.7	15.5	57.3	45.0	0.76
G	18.3	29.5	20.2	0	4.1	15.8	59.9	49.6	0.74
H	16.7	24.3	14.5	0	6.0	11.6	67.9	54.8	0.66
I	15.8	22.6	18.6	0	8.8	15.7	56.9	56.8	0.68

[0075] 由表1可得,催化剂A碳转化率最高,卸样中碳含量最低,活性组分粒径最小,与其他催化剂相比的抗积碳能力最强,抗烧结能力强,对比例中单一载体催化剂F、G和复合载体配比超出发明范围的催化剂H、I碳转化率不高,卸样中碳含量多。

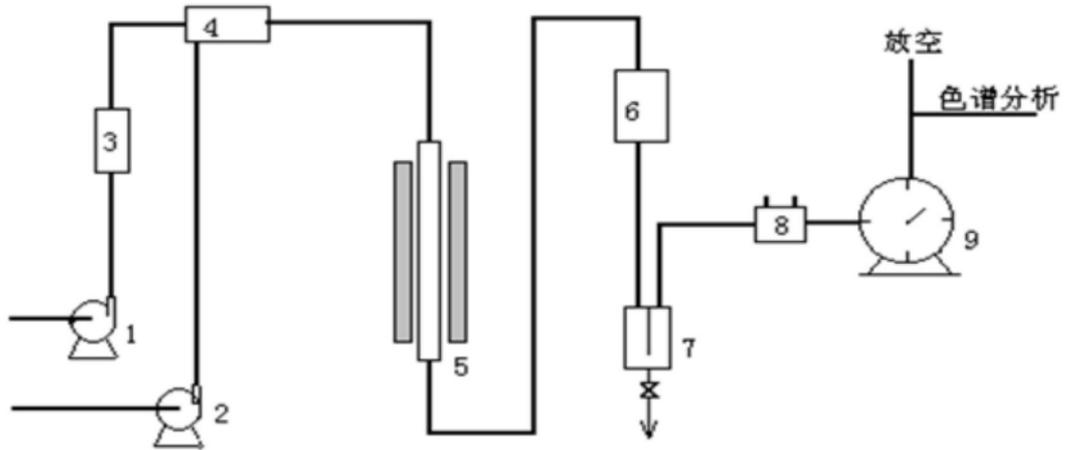


图1