



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105214705 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 06

(21) 申请号 201510781651. 3

(22) 申请日 2015. 11. 13

(71) 申请人 无锡清杨机械制造有限公司

地址 214000 江苏省无锡市惠山区洛社镇人民路南 312 国道口无锡清杨机械制造有限公司

(72) 发明人 唐靖岚

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 胡彬

(51) Int. Cl.

B01J 27/22(2006. 01)

C01B 3/40(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂制备方法,包括如下步骤:(1)、配置可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液,偏钨酸铵的水溶液或醇溶液;氧化物助剂的正硅酸己酯;(2)、将步骤1中配置的溶液充分混合,配制成含偏钨酸铵5~10wt%的混合水溶液;(3)、将步骤(2)得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥,得到空心球状钴盐和镍盐/正硅酸乙酯/H₂WO₃颗粒前驱体;(4)、烘干得到硅改性CoNi/H₂WO₃催化剂前驱体;(5)、以甲烷和氢气混合气为还原碳化气氛,将步骤(4)所得前驱体进行焙解、还原碳化,反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温,得到碳化钨负载的钴镍催化剂。

1. 一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂制备方法, 其特征在于包括如下步骤:

(1)、分别配置浓度为 1-30wt% 的可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液, 配置浓度为 1-30wt% 偏钨酸铵的水溶液或醇溶液; 配置浓度为 1-30wt% 氧化物助剂的正硅酸己酯;

(2)、将步骤 1 中配置的溶液充分混合, 配制成含偏钨酸铵 5~10wt% 的混合水溶液, 在室温下将混合水溶液用超声波振荡 10~60 分钟;

(3)、将步骤 (2) 得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥, 得到空心球状钴盐和镍盐 / 正硅酸乙酯 / H_2WO_3 颗粒前驱体;

(4)、在 80-150°C 的条件下烘干, 在 400-900°C 焙烧 1-6 小时, 得到硅改性 CoNi/ H_2WO_3 催化剂前驱体;

(5)、以甲烷和氢气体积比为 20 : 1 混合气为还原碳化气氛, 将步骤 (4) 所得前驱体在 450°C 进行焙解 2 小时、再在 900°C 进行还原碳化 10~12 小时, 反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温, 得到碳化钨负载的钴镍催化剂;

所述催化剂的质量百分比组成为:

氧化镍和氧化钴: 5-20%

氧化硅助剂: 5-25%

碳化钨: 55-90%。

一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂 制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂制备方法。

背景技术

[0002] 随着石油资源的日益消耗,以天然气作为替代能源制备高附加值液体化学品以及其他有机化学品的新合成路线受到世界各国的高度重视。我国天然气资源十分丰富,将其有效的开发和利用,对我国的能源结构战略调整和经济可持续发展,具有非常重要的现实意义。天然气部分氧化制备合成气是实现天然气转化的重要中间环节,而高效催化剂的研究与开发是关键。

[0003] 目前,用于天然气部分氧化的催化剂主要分为两类:贵金属(Rh、Pt)催化剂和镍系催化剂。由于镍系催化剂在反应活性和高温稳定性与贵金属催化剂有着相似的性能,且价格便宜,因此更具有应用前景。

[0004] 中国专利(授权公告号:CN1569330A)公布了一种天然气部分氧化制备合成气的催化剂及其制备方法。其特征是以Ni为活性组分,Al₂O₃为载体,采用溶胶-凝胶原位修饰技术,引入Ni²⁺及Li⁺和La³⁺助剂金属离子制得。文献(燃料化学学报 Vol. 34No. 4)也报道了一种天然气部分氧化制备合成气的催化剂及其制备方法。其特征是采用分布等体积浸渍法,引入金属氧化物MgO,制备了改性的Ni/Al₂O₃催化剂。然而这些催化剂都采用氧化物为载体,它们导热性差,反应过程中容易产生热点,导致催化剂稳定性下降。

[0005] 中国专利(专利号:ZL200310109658.8)公开了一种以耐高温、导热性能好的SiC为载体的Ni催化剂。其制备方法是通过将可溶性金属镍盐或者可溶性金属镍盐和稀土金属盐混合物溶解在蒸馏水或者乙醇溶液中,然后将高比表面积碳化硅浸泡在上述溶液内,在一定条件下将金属盐沉积在碳化硅表面,烘干焙烧制得。然而,碳化硅载体表面与金属镍颗粒间的作用比较弱,在催化反应中存在着活性组分Ni烧结、易流失等问题,导致催化剂积碳和活性下降。

[0006] 因此,研究和开发性能优良且价格低廉催化剂意义重大。碳化钨具有结构稳定,比表面积大,并发挥载体碳化钨和活性组分的协同效应,对于高性能的催化剂制备具有十分重要的发展前景。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提出一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂制备方法。

[0008] 为达此目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 一种甲烷部分氧化制备合成气的碳化钨负载的钴镍催化剂制备方法,其特征在于包括如下步骤:

[0010] (1)、分别配置浓度为1-30wt%的可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液,配

置浓度为 1-30wt% 偏钨酸铵的水溶液或醇溶液；配置浓度为 1-30wt% 氧化物助剂正硅酸己酯的醇溶液；

[0011] (2)、将步骤 (1) 中配置的溶液充分混合，配制成含偏钨酸铵 5 ~ 10wt% 的混合水溶液，在室温下将混合水溶液用超声波振荡 10 ~ 60 分钟；

[0012] (3)、将步骤 (2) 得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥，得到空心球状钴盐和镍盐 / 正硅酸乙酯 / H_2WO_3 颗粒前驱体；

[0013] (4)、在 80-150℃ 的条件下烘干，在 400-900℃ 焙烧 1-6 小时，得到硅改性 CoNi/ H_2WO_3 催化剂前驱体；

[0014] (5)、以甲烷和氢气体积比为 20 : 1 混合气为还原碳化气氛，将步骤 (4) 所得前驱体在 450℃ 进行焙解 2 小时、再在 900℃ 进行还原碳化 10 ~ 12 小时，反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温，得到碳化钨负载的硅改性钴镍催化剂；

[0015] 所述催化剂的质量百分比组成为：

[0016] 氧化镍和氧化镍： 5-20%

[0017] 氧化硅助剂： 5-25%

[0018] 碳化钨： 55-90%。

[0019] 本发明的特征是将氧化物助剂引入到 CoNi/ 碳化钨催化剂中，制备出一种改性的 CoNi/SiC-SiO₂ 催化剂。本发明的催化剂通过引入的助剂对载体的表面改性，促进了活性组分在载体表面的分散，并加强与载体的作用力，提高催化剂的抗积碳能力，解决了催化剂活性组分烧结、易流失问题，具有活性和稳定性高、寿命长等特点。

具体实施方式

[0020] 实施例 1

[0021] (1)、分别配置浓度为 30wt% 的可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液，配置浓度为 30wt% 偏钨酸铵的水溶液或醇溶液；配置浓度为 30wt% 氧化物助剂正硅酸己酯的醇溶液；

[0022] (2)、将步骤 (1) 中配置的溶液充分混合，配制成含偏钨酸铵 10wt% 的混合水溶液，在室温下将混合水溶液用超声波振荡 60 分钟；

[0023] (3)、将步骤 (2) 得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥，得到空心球状钴盐和镍盐 / 正硅酸乙酯 / H_2WO_3 颗粒前驱体；

[0024] (4)、在 150℃ 的条件下烘干，在 900℃ 焙烧 6 小时，得到硅改性 CoNi/ H_2WO_3 催化剂前驱体；

[0025] (5)、以甲烷和氢气体积比为 20 : 1 混合气为还原碳化气氛，将步骤 (4) 所得前驱体在 450℃ 进行焙解 2 小时、再在 900℃ 进行还原碳化 10 小时，反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温，碳化钨负载的硅改性钴镍催化剂；

[0026] 所述催化剂的质量百分比组成为：

[0027] 氧化镍和氧化镍： 20%

[0028] 氧化硅助剂： 25%

[0029] 碳化钨： 55%。

[0030] 实施例 2

[0031] (1)、分别配置浓度为 1wt%的可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液,配置浓度为 30wt%偏钨酸铵的水溶液或醇溶液;配置浓度为 1wt%氧化物助剂正硅酸己酯的醇溶液;

[0032] (2)、将步骤(1)中配置的溶液充分混合,配制成含偏钨酸铵 5wt%的混合水溶液,在室温下将混合水溶液用超声波振荡 10 分钟;

[0033] (3)、将步骤(2)得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥,得到空心球状钴盐和镍盐/正硅酸乙酯/ H_2WO_3 颗粒前驱体;

[0034] (4)、在 80℃的条件下烘干,在 400℃焙烧 6 小时,得到硅改性 CoNi/ H_2WO_3 催化剂前驱体;

[0035] (5)、以甲烷和氢气体积比为 20 : 1 混合气为还原碳化气氛,将步骤(4)所得前驱体在 450℃进行焙解 2 小时、再在 900℃进行还原碳化 12 小时,反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温,碳化钨负载的硅改性钴镍催化剂;

[0036] 所述催化剂的质量百分比组成为:

[0037] 氧化镍和氧化镍: 5%

[0038] 氧化硅助剂: 5%

[0039] 碳化钨: 90%。

[0040] 实施例 3

[0041] (1)、分别配置浓度为 10wt%的可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液,配置浓度为 20wt%偏钨酸铵的水溶液或醇溶液;配置浓度为 10wt%氧化物助剂正硅酸己酯的醇溶液;

[0042] (2)、将步骤(1)中配置的溶液充分混合,配制成含偏钨酸铵 10wt%的混合水溶液,在室温下将混合水溶液用超声波振荡 60 分钟;

[0043] (3)、将步骤(2)得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥,得到空心球状钴盐和镍盐/正硅酸乙酯/ H_2WO_3 颗粒前驱体;

[0044] (4)、在 80℃的条件下烘干,在 600℃焙烧 6 小时,得到硅改性 CoNi/ H_2WO_3 催化剂前驱体;

[0045] (5)、以甲烷和氢气体积比为 20 : 1 混合气为还原碳化气氛,将步骤(4)所得前驱体在 450℃进行焙解 2 小时、再在 900℃进行还原碳化 12 小时,反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温,碳化钨负载的硅改性钴镍催化剂;

[0046] 所述催化剂的质量百分比组成为:

[0047] 氧化镍和氧化镍: 15%

[0048] 氧化硅助剂: 15%

[0049] 碳化钨: 70%。

[0050] 实施例 4

[0051] (1)、分别配置浓度为 20wt%的可溶性钴盐和可溶性镍盐的水溶液或醇溶液,配置浓度为 20wt%偏钨酸铵的水溶液或醇溶液;配置浓度为 10wt%氧化物助剂正硅酸己酯的醇溶液;

[0052] (2)、将步骤(1)中配置的溶液充分混合,配制成含偏钨酸铵 10wt%的混合水溶液,在室温下将混合水溶液用超声波振荡 10 分钟;

[0053] (3)、将步骤(2)得的所述的混合溶液搅拌下导入喷雾干燥器中进行喷雾干燥,得到空心球状钴盐和镍盐/正硅酸乙酯/ H_2WO_3 颗粒前驱体;

[0054] (4)、在80℃的条件下烘干,在900℃焙烧6小时,得到硅改性CoNi/ H_2WO_3 催化剂前驱体;

[0055] (5)、以甲烷和氢气体积比为20:1混合气为还原碳化气氛,将步骤(4)所得前驱体在450℃进行焙解2小时、再在900℃进行还原碳化12小时,反应完毕后在惰性气体的保护下将产物冷却至室温,碳化钨负载的硅改性钴镍催化剂;

[0056] 所述催化剂的质量百分比组成为:

[0057] 氧化镍和氧化镍: 20%

[0058] 氧化硅助剂: 15%

[0059] 碳化钨: 65%。