



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108295905 A

(43)申请公布日 2018.07.20

(21)申请号 201810119620.5

(22)申请日 2018.02.06

(71)申请人 重庆理工大学

地址 400054 重庆市巴南区红光大道69号

(72)发明人 郭芳 张盼艺 张川 许俊强

(51)Int.Cl.

B01J 31/28(2006.01)

B01J 29/03(2006.01)

B01J 29/04(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

B01J 35/10(2006.01)

C01B 3/40(2006.01)

C01B 3/36(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法及应用

(57)摘要

本发明涉及一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法及应用。首先称量计量的四丙基氢氧化铵(TPAOH)于适量的蒸馏水中,搅拌过夜,直至完全溶解;然后称取计量的Ni(NO₃)₂·6H₂O(以载体和活性组分Ni的总质量为100%,催化剂中活性组分Ni的质量百分比为10%)加入到表面活性剂溶液中,并搅拌溶解,待Ni(NO₃)₂·6H₂O完全溶解后,加入计量的MCM-41分子筛,浸渍45min;上述混合浆液在80℃下水浴蒸干,110℃干燥12h,在550℃下焙烧4h,制备得到表面活性剂改性10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/x)催化剂(其中1/x表示上述TPAOH与Ni的摩尔比)。该方法制备的催化剂的高温活性和低温活性都有较为明显的提高,且工艺简单,制备条件易于控制,适合工业生产。

1. 一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括以下各步骤:

a、将n(TPAOH):n(Ni)=1:100-1:5的表面活性剂四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶于定量蒸馏水中,搅拌,直至完全溶解,得到表面活性剂溶液;

b、将计量的Ni(NO₃)₂·6H₂O(以载体和活性组分Ni的总质量为100%,催化剂中活性组分Ni的质量百分比为10%)加入a步骤得到的表面活性剂溶液中,搅拌,直至完全溶解,得到混合溶液;

c、将计量的MCM-41分子筛加入b步骤得到的混合溶液中,浸渍,得到混合浆液;

d、将c步骤得到的混合浆液放在水浴锅中,水浴蒸干,得到干燥粉末;

e、将d步骤得到的干燥粉末放在烘箱中,干燥,得到催化剂粗体;

f、将e步骤得到的催化剂粗体放在马弗炉中,焙烧,即得表面活性剂改性10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/x)催化剂(其中1/x表示上述TPAOH与Ni的摩尔比)。

2. 根据权利要求书1所述的用于表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂为四丙基氢氧化铵(TPAOH)。

3. 根据权利要求书1-2任一项所述的用于表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法,其特征在于,所述的表面活性剂的添加量为n(TPAOH):n(Ni)=1:50-1:5。

4. 根据权利要求书3所述用于表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法,其特征在于,所述的表面活性剂的添加量为n(TPAOH):n(Ni)=1:50。

5. 根据权利要求书1-4任一项所述的用于表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法,其特征在于,所述载体为MCM-41分子筛。

6. 根据权利要求书1-5任一项所述的用于表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法,其特征在于,以载体和活性组分Ni的总质量为100%,催化剂中活性组分Ni的质量百分比为10%。

7. 权利要求书1-6任一项所述的用于表面活性剂增强CO₂重整催化剂在CO₂/CH₄重整反应中的应用。

一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于CO₂重整甲烷反应领域,具体涉及一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法及应用。

背景技术

[0002] 随着石油资源日益枯竭和环境污染的日益严重,开发和利用清洁、廉价的燃料资源受到各国的普遍关注。研究甲烷二氧化碳重整不仅可以综合利用丰富的天然气和二氧化碳资源,有效地缓解CH₄、CO₂引起的温室效应,减轻大气污染;同时可以将两种温室气体转化为应用价值巨大的合成气(CO/H₂≈1)。并且该过程富含CO₂的天然气田特别适用,可减少分离CO₂的费用。因此,该过程的开发和研究对于能源高效利用、减少温室气体、保护人类的生存环境具有积极意义。

[0003] 大量文献研究表明第VIII族过渡金属(除Os外)均具有重整活性,其中贵金属Ru、Rh、Ir、Pd、Re、Pt等催化剂具有较高的活性和抗积炭性能,尤其以前三者催化性能最好。但贵金属价格昂贵且资源有限,不适合工业化。近几年非贵金属成为二氧化碳重整甲烷活性组分的研究热点,主要集中在Ni、Fe、Co、Cu等。其中Ni基催化剂的重整活性接近贵金属催化剂,而价格相对低廉,因此已经成为目前该反应研究的热点。

[0004] 中国专利CN 102658145A公开了一种MgO(111)负载镍基催化剂的制备方法。第一步将镁条溶解于无水乙醇,再依次加入甲氧基苯甲醇、乙醇,在高压釜反应中反应、焙烧得到载体;第二步将载体浸渍与乙酰丙酮镍溶液中得到催化剂。催化剂的重整反应活性优于常规Al₂O₃负载的镍基催化剂。但是该催化剂的制备过程工艺复杂,过程不易控制。

[0005] 中国专利CN 1280882A公开了一种纳米晶氧化物负载的镍基催化剂。首先配置一定浓度的氧氯化锆水溶液,向其中滴加稀释2-15倍的氨水作为沉淀剂,控制pH值,连续搅拌,然后去离子洗涤,抽滤或离心分离得到氢氧化锆水溶胶,再无水乙醇洗涤得到醇凝胶,采用超临界干燥,N₂气氛焙烧后得到纳米晶氧化物,最后将硝酸镍水溶液加入到纳米晶体氧化物中,搅拌、干燥、焙烧制得催化剂。该催化剂的反应寿命较长,757℃下,CO₂和CH₄转化率都达到80%以上,但是制备过程复杂,成本较高。

[0006] He等人(CO₂ reforming of methane to syngas over highly-stable Ni/SBA-15 catalysts prepared by P123-assisted method[J]. International journal of hydrogen energy, 2016, 41 (3) : 1513-1523.) 采用表面活性剂P123制备载体SBA-15,再添加P123与硝酸镍水溶液共浸渍SBA-15,水浴、干燥、焙烧制得Ni/SBA-15催化剂。该催化剂的催化活性和稳定性得到显著提高。然而表面活性剂P123的价格和SBA-15制备成本都较为昂贵,因此较难实现工业化。

[0007] 虽然上述专利方法和文献方法制得的催化剂均获得了较好的二氧化碳重整制合成气反应性能,但是仍然存在成本较高、制备工艺复杂、难以工业化等问题。因此,研究制备工艺简单、低成本、性能优异的重整催化剂成为重点。本发明将相对低廉的表面活性剂应用于常规浸渍法制备的负载型Ni/MCM-41催化剂,研究表面活性剂改性对分子筛MCM-41载体

担载的镍基催化剂的结构及重整催化活性的影响,目前鲜有报道。

发明内容

[0008] 本发明的目的在于提供一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法及应用。该方法具备工艺简单、易操作、成本低的优点。通过表面活性剂改性制备得到的重整催化剂具备更好反应活性及产率。为实现上述目的,本发明所采用的技术方案如下:

[0009] 一种表面活性剂增强CO₂重整催化剂的制备方法包括以下步骤:

a、将n(TPAOH):n(Ni)=1:100-1:5的表面活性剂四丙基氢氧化铵(TPAOH)溶于定量蒸馏水中,搅拌,直至完全溶解,得到表面活性剂溶液;

b、将计量的Ni(NO₃)₂·6H₂O(以载体和活性组分Ni的总质量为100%,催化剂中活性组分Ni的质量百分比为10%)加入a步骤得到的表面活性剂溶液中,搅拌,直至完全溶解,得到混合溶液;

c、将计量的MCM-41分子筛加入b步骤得到的混合溶液中,浸渍,得到混合浆液;

d、将c步骤得到的混合浆液放在水浴锅中,水浴蒸干,得到干燥粉末;

e、将d步骤得到的干燥粉末放在烘箱中,干燥,得到催化剂粗体;

f、将e步骤得到的催化剂粗体放在马弗炉中,焙烧,即得表面活性剂改性10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/x)催化剂(其中1/x表示上述TPAOH与Ni的摩尔比)。

[0010] 按照上述方案,所述表面活性剂为四丙基氢氧化铵(TPAOH)。

[0011] 按照上述方案,所述的表面活性剂的添加量为n(TPAOH):n(Ni)=1:50-1:5。

[0012] 按照上述方案,为了达到更好的二氧化碳重整制合成气反应性能,优选表面活性剂添加量为n(TPAOH):n(Ni)=1:50。

[0013] 按照上述方案,所述载按照上述方案,以载体和活性组分镍的总质量为100%,催化剂中活性组分Ni的质量分数为10%。

[0015] 与现有技术相比,载体为MCM-41分子筛。

[0014] 本发明具有如下优点:

[0016] (1) 本发明的表面活性剂增强CO₂重整催化剂用于CO₂/CH₄重整反应,反应温度在500℃-800℃范围内,催化剂的反应活性和产率都较未改性的催化剂有明显的提高。表面活性剂四丙基氢氧化铵的添加量为n(TPAOH):n(Ni)=1:50时,催化剂重整性能最佳,800℃时,反应原料气(甲烷和二氧化碳)的转化率都可达到85%以上,一氧化碳产率优于83%。两者比未改性的催化剂分别提高了17%和14%以上。

[0017] (2) 该制备方法工艺简单,制备条件易于控制,适合工业生产。

附图说明

[0018] 图1为实施例1、例2、例3、例4、例5和对比例6所制备催化剂的催化活性测试图。

[0019] 图2为实施例3和对比例6所制备催化剂的XRD谱图。

[0020] 图3为实施例3和对比例6所制备催化剂的TPR表征图。

[0021] 图4为实施例3和对比例6所制备催化剂的BET表征图。

具体实施方式

[0022] 下面通过一些实施实例,对本发明作进一步说明,但不因此限制本发明。

[0023] 实施例1 10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/100) 催化剂的制备

[0024] 称取0.02757g四丙基氢氧化铵 (TPAOH) 于30ml蒸馏水中,搅拌过夜,直至完全溶解;然后将0.9858gNi (NO₃)₂·6H₂O加入表面活性剂溶液中,搅拌溶解;最后再将1.8gMCM-41分子筛载体加入上述混合溶液中,搅拌均匀,室温浸渍45min;将上述混合浆液在80℃水浴蒸干,110℃干燥12h,在550℃下焙烧4h,即制得添加表面活性剂n (TPAOH) :n (Ni) =1:100的10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/100) 催化剂。

[0025] 催化剂的评价

[0026] 催化剂的活性评价在自制连续流动固定床反应器内进行。反应管为一内径6mm、长33cm的石英管,反应温度由置于反应管中间的热电偶测得,并使用程序升温控制仪控制反应温度。气体流量由质量流量计控制,空速为36000ml/(g^{cat}·min),反应温度为500℃-800℃,每隔50℃取样。以气相色谱分析仪在线进行检测。催化剂在不同温度点的催化性能曲线图如图1所示。

[0027] 实施例2 10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/75) 催化剂的制备

[0028] 与实施例1相比,仅表面活性剂TPAOH添加量不同,n (TPAOH) :n (Ni) =1:75,为0.03676g,其他操作过程与实施例1相同,制备得到10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/75) 催化剂。

[0029] 催化剂的评价

[0030] 按实施案例1的评价方法,催化剂在不同温度点的催化性能曲线图如图1所示。

[0031] 实施例3 10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/50) 催化剂的制备

[0032] 与实施例1相比,仅表面活性剂TPAOH添加量不同,n (TPAOH) :n (Ni) =1:50,为0.0551g,其他操作过程与实施例1相同,制备得到10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/50) 催化剂。

[0033] 催化剂的评价

[0034] 按实施案例1的评价方法,催化剂在不同温度点的催化性能曲线图如图1所示。

[0035] 实施例4 10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/25) 催化剂的制备

[0036] 与实施例1相比,仅表面活性剂TPAOH添加量不同,n (TPAOH) :n (Ni) =1:25,为0.1103g,其他操作过程与实施例1相同,制备得到10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/25) 催化剂。

[0037] 催化剂的评价

[0038] 按实施案例1的评价方法,催化剂在不同温度点的催化性能曲线图如图1所示。

[0039] 实施例5 10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/5) 催化剂的制备

[0040] 与实施例1相比,仅表面活性剂TPAOH添加量不同,n (TPAOH) :n (Ni) =1:5,为0.5515g,其他操作过程与实施例1相同,制备得到10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/5) 催化剂。

[0041] 催化剂的评价

[0042] 按实施案例1的评价方法,催化剂在不同温度点的催化性能曲线图如图1所示。

[0043] 图1中的实验数据表明:TPAOH的添加使催化剂的活性及产率随着反应温度的升高都呈现逐渐增加的趋势。与未改性的10%Ni/MCM-41-TPAOH (0) 相比,TPAOH的添加量较小时,如10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/100) 及10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/75),对镍基催化剂反应性能有所提高,但并不显著。随着TPAOH的添加量逐渐增加,催化剂的活性有了明显的提高。但当TPAOH含量增加到一定程度,如10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/50),催化剂反应性能的增加幅度不显著,10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/50) 和10%Ni/MCM-41-TPAOH (1/25) 催化剂的CO₂转化

率反而下降,其他反应效果无显著差异。从图中结果对比分析,认为表面活性剂改性的10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/50)催化剂的重整性能最佳。与10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)相比,在500℃时,CH₄的转化率提高了8%,CO₂的转化率提高了11%,CO的产率提高了7%。在700℃时,CH₄的转化率提高了15%,CO₂的转化率提高了20%,CO的产率提高了13%。在800℃时,CH₄的转化率提高了20%,CO₂的转化率提高了17%,CO的产率提高了14%。因此本发明得出的最优表面活性添加量为n(TPAOH):n(Ni)=1:50。

[0044] 对比例6 10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)催化剂的制备

[0045] 将0.9858gNi(NO₃)₂·6H₂O加入30ml蒸馏水中搅拌溶解,加入1.8gMCM-41分子筛载体;室温浸渍45min后,将上述混合浆液在80℃下水浴蒸干,110℃干燥12h,在550℃下焙烧4h,即制得未经表面活性剂改性的10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)催化剂。

[0046] 催化剂的评价

[0047] 按实施案例1的评价方法,催化剂在不同温度点的催化性能曲线图如图1所示。

[0048] XRD表征

[0049] 图2中可以看出10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/50)与10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)相比,添加表面活性剂改性后,催化剂的活性组分Ni的衍射峰出现明显宽化现象,峰强度显著降低,说明采用表面活性剂四丙基氢氧化铵改性使催化剂中活性组分Ni的分散度提高,粒径变小。

[0050] TPR表征

[0051] 根据文献报道,低温的还原峰,对应于活性组分与载体作用较弱的表相NiO的还原;高温还原峰归属于活性组分与载体强相互作用的体相镍物种的还原。从图3可以看出四丙基氢氧化铵添加以后无论是低温还原峰还是高温还原峰都向高温区域移动,因此表明了四丙基氢氧化铵的添加增强了活性组分Ni与载体MCM-41之间的相互作用,由此可抑制活性组分在载体表面的迁移和团聚,这对于提高催化剂的催化活性都是有利的。

[0052] BET表征

[0053] 图4可以看出,10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)和10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/50)的朗格缪尔曲线都为IV型,说明催化剂具备良好的介孔结构。载体MCM-41的比表面积为1044m²/g,孔径为3.95nm,孔容为1.03cm³/g。10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)催化剂的比表面积为684m²/g,孔径为3.69nm,孔容为0.63cm³/g。10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/50)的比表面积为883m²/g,孔径为3.59nm,孔容为0.79cm³/g。与载体MCM-41相比,10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)与10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/50)的比表面积有所下降,是由于浸渍法负载活性组分Ni后占据了载体的部分比表面积。但10%Ni/MCM-41-TPAOH(1/50)的比表面积较10%Ni/MCM-41-TPAOH(0)的大,这将有利于活性组分Ni在催化剂表面的分散,并增大反应物与活性位的接触几率,从而提高催化剂的反应活性。

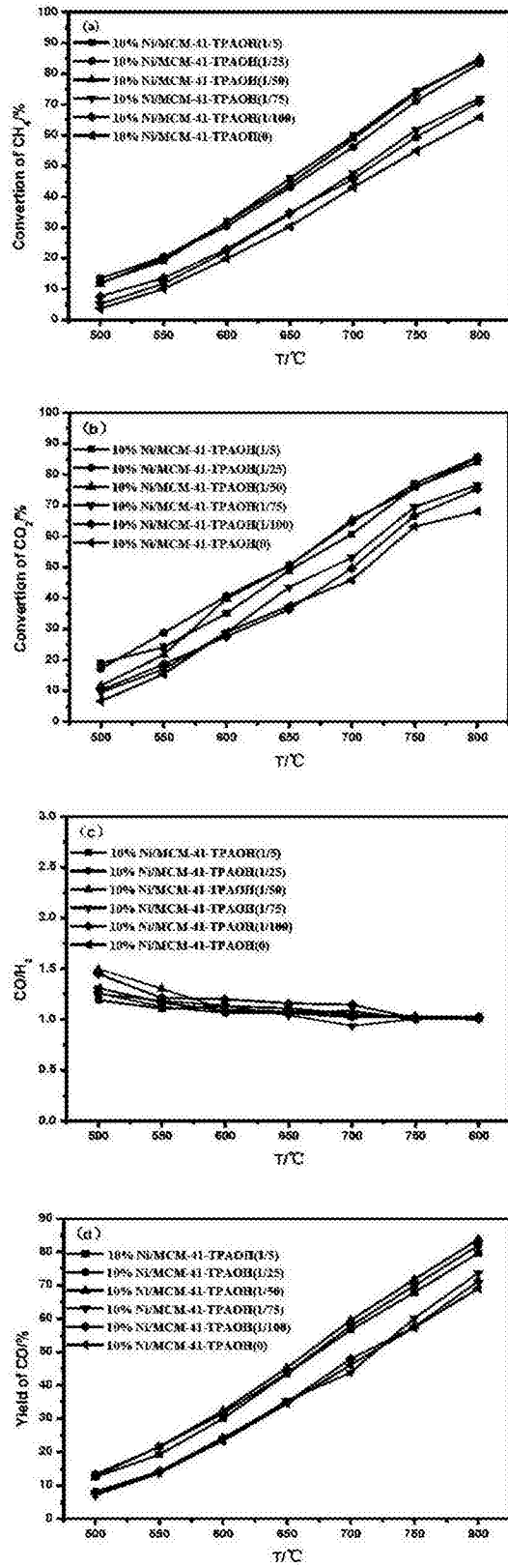


图1

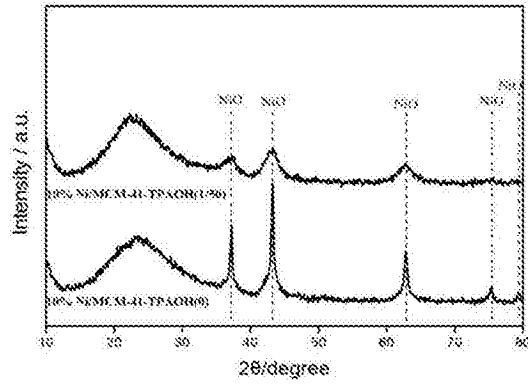


图2

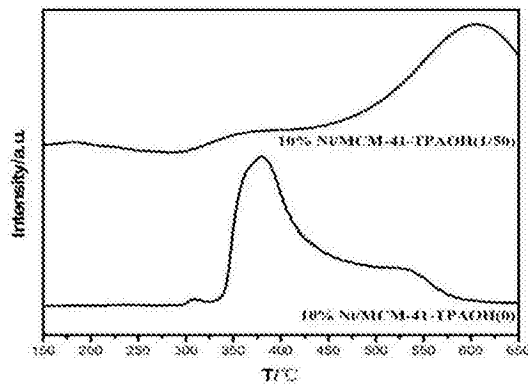


图3

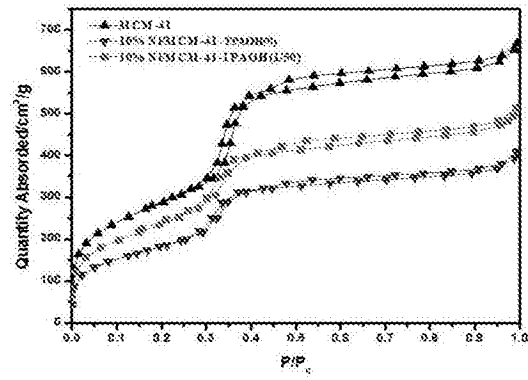


图4