



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110479280 A

(43)申请公布日 2019.11.22

(21)申请号 201910643459.6

(22)申请日 2019.07.17

(71)申请人 华南理工大学

地址 510640 广东省广州市天河区五山路
381号

(72)发明人 董新法 万银备 耿建铭

(74)专利代理机构 广州粤高专利商标代理有限公司 44102

代理人 何淑珍 隆翔鹰

(51)Int.Cl.

B01J 23/755(2006.01)

C07C 1/04(2006.01)

H01M 4/90(2006.01)

C07C 9/04(2006.01)

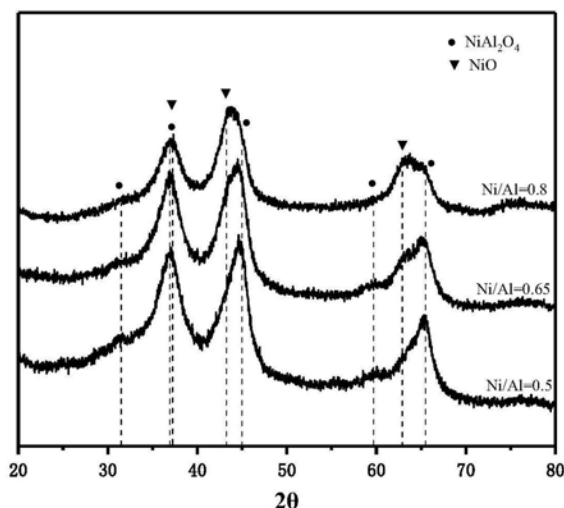
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54)发明名称

一种CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明公开了一种CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂及其制备方法和应用,该催化剂以Ni为活性组分,ZrO₂为助剂,富镍型NiAl₂O₄为载体的金属负载型催化剂。以采用溶胶凝胶法制备的富镍型NiAl₂O₄为载体,通过共浸渍法在富镍型NiAl₂O₄载体表面负载活性组分Ni和助剂ZrO₂,进而调变活性组分Ni与载体NiAl₂O₄的相互作用,显著降低CO选择性甲烷化反应的温度。本发明所述催化剂制备方法简单,能够在较低的温度(190~240°C)下将富氢重整气中的CO深度去除至10ppm以下,并保持CO甲烷化反应的选择性高于50%。本发明催化剂可应用于富氢气体中微量CO的深度脱除。



1. 一种CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/ NiAl₂O₄催化剂,其特征在于,所述催化剂是以Ni为活性组分、ZrO₂为助剂和富镍型NiAl₂O₄为载体的金属负载型催化剂。

2. 根据权利要求1所述的CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/ NiAl₂O₄催化剂,其特征在于,所述富镍型NiAl₂O₄中Ni和Al的摩尔比为0.5~0.8:1。

3. 根据权利要求1所述的CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/ NiAl₂O₄催化剂,其特征在于,活性组分Ni包括富镍型NiAl₂O₄中的Ni和浸渍负载在富镍型NiAl₂O₄载体上的Ni。

4. 根据权利要求1所述的CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/ NiAl₂O₄催化剂,其特征在于,Ni的负载量为10wt%~20wt%,Zr与Al的摩尔比为0.05~0.15:1。

5. 权利要求1-4任一项所述催化剂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 富镍型NiAl₂O₄载体的制备

将Ni(NO₃)₂、Al(NO₃)₃和无水乙醇混合,然后再加入环氧丙烷,得到的溶胶置于油浴中进行凝胶化,之后将得到的凝胶置于室温下老化,然后烘干、研磨,在空气氛围下焙烧,所得到的粉末即为多孔结构的富镍型NiAl₂O₄载体;

(2) Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂的制备

将所述多孔结构的NiAl₂O₄载体浸渍到Ni(NO₃)₂和ZrOCl₂的无水乙醇溶液中,并室温下搅拌然后蒸干,经干燥、焙烧和还原,得到所述Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,焙烧是在空气气氛下焙烧,焙烧的温度为350~450℃,焙烧的时间为2~4 h。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,所述还原温度为450~550℃,还原时间为3~5h。

8. 权利要求1-4中任一项所述催化剂在富氢气体中微量CO的深度脱除中应用,其特征在于,所述催化剂适用于所含CO浓度为0.5~2vol%的富氢气体。

9. 根据权利要求8所述应用,其特征在于,反应温度为190~240℃。

一种CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于多相催化领域,具体涉及一种CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 质子交换膜燃料电池(PEMFC)具有效率高、污染小、工作温度低、启动快、功率密度高等优点,已成为取代汽油内燃机汽车最有竞争力的动力源之一。氢气作为PEMFC系统的燃料,其主要来自于甲醇或者天然气的重整反应,因燃料电池的Pt电极对CO极为敏感,微量的CO即能使其中毒而降低电池性能,因此使用前必须将富氢气体中少量的CO深度除去(控制其浓度在10ppm以下)。目前,脱除富氢气体中少量CO的化学方法主要有CO优先氧化法和CO选择性甲烷化法,与CO优先氧化法相比,CO选择性甲烷化无需添加额外反应物,可直接利用原料H₂与CO反应生成对PEMFC无害的甲烷,是目前深度去除CO最有效的方法之一。

[0003] 甲烷化反应催化剂多为固体负载型催化剂,主要有贵金属Ru基和非贵金属Ni基催化剂,金属Ru由于价格昂贵且资源有限,限制了其工业化应用,而Ni基催化剂价格低廉,且其CO甲烷化活性与Ru基催化剂相当,是应用最广泛的非贵金属甲烷化催化剂。Ni基催化剂反应温度偏高(300℃以上),而富氢重整气中含有大量的CO₂(15~20vol%),因此在较高的反应温度下,反应体系中CO₂竞争甲烷化以及逆水煤气变换反应会造成有效燃料H₂的浪费,使得CO甲烷化选择性显著下降。因此,研发一种低温、高选择性的CO甲烷化催化剂成为当务之急。

[0004] 目前,CO甲烷化反应中应用最广泛的为镍铝催化剂,以Al₂O₃为载体,以Ni为活性组分,由于其价格低廉、性能优异,受到很多研究者的青睐。Dacheng Hu等将20wt%的NiO负载在商业Al₂O₃上,加入2-4wt%的MgO作为助剂,通过形成NiMg(Al)O,来提高Ni与载体的相互作用,进而在还原后获得更小的活性组分Ni颗粒,该催化剂可在宽范围的反应温度(300-550℃)内实现100%的CO转化率,并且CH₄选择性随温度升高而增加,在350℃时达到96.5%(参见Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(13):4875-4886.)。Qing Liu等通过共浸渍法制备Ni-V₂O₃/Al₂O₃催化剂,通过添加助剂V₂O₃形成Ni₃V₂O₈相,促进更小的Ni颗粒的形成,极大程度提高了Ni-V₂O₃/Al₂O₃催化剂热稳定性和抗积碳性能(参见Applied Catalysis A: General, 2014, 488:37-47.)。然而,镍铝催化剂存在易积碳、活性组分易烧结、高温时易形成难以还原的镍铝尖晶石(NiAl₂O₄)等问题,为了克服上述问题,研究人员将镍铝尖晶石NiAl₂O₄作为载体。Xiaoliang Yan等利用Al基MOF, MIL-53(Al)作模板,在900℃煅烧时制备高比表面积NiAl₂O₄载体,其制备的Ni/NiAl₂O₄催化剂在350℃下使CO转化率达99.8%,CH₄选择性高达58%(参见Catalysis Science & Technology, 2018: 10.1039)。由于NiAl₂O₄作载体,材料表面仅有少量酸性位,可以解决传统镍铝催化剂因Al₂O₃过多的酸性位而易积碳的问题,同时NiAl₂O₄与活性组分Ni的较强的相互作用使得Ni在催化剂表面高度分散且不易聚集(参见Journal of Catalysis, 1996, 159(2):313-

322.)。然而现有的Ni/NiAl₂O₄催化剂甲烷化温度偏高(>300℃),CO甲烷化选择性低下,不利于其工业应用。

[0005] ZrO₂具有氧化还原性,是酸碱性的两性氧化物,在催化领域ZrO₂有广泛的应用,作为助催化剂可对主催化剂产生各种调控效应,已有的研究表明,ZrO₂作为助催化剂可以明显改变活性组分与载体之间的相互作用力、表面酸性及活性组分的分散度等。Yingying Zhan等通过共浸渍法在Ni/Al₂O₃催化剂掺杂ZrO₂助剂,有助于 γ -(Al,Zr)₂O₃固溶体的形成以及高度分散、小粒径的Ni颗粒,与未掺杂的Ni/Al₂O₃催化剂相比,可以显著提升CO₂甲烷化性能。同时Zr⁴⁺可以融入 γ -Al₂O₃形成无定形 γ -(Al,Zr)₂O₃,削弱NiO-Al₂O₃的相互作用,导致不易形成NiAl₂O₄尖晶石(参见Applied Surface Science 459 (2018) 74-79)。

[0006] 目前,从现有报道来看,尚未出现在富镍型NiAl₂O₄载体上进一步负载活性组分Ni并通过ZrO₂助剂对该催化剂进行改性处理以制备低温型Ni基催化剂的报道。

发明内容

[0007] 本发明为了解决传统Ni/Al₂O₃甲烷化催化剂易积碳、活性组分分散性差、高温下易形成难以还原的NiAl₂O₄尖晶石的问题,以及Ni/NiAl₂O₄催化剂反应温度较高的缺陷,提供了一种CO低温型选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂及其制备方法和应用。

[0008] 本发明的目的至少通过如下技术方案之一实现。

[0009] 一种CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂,所述催化剂是以Ni为活性组分、ZrO₂为助剂和富镍型NiAl₂O₄为载体的金属负载型催化剂。

[0010] 进一步的,所述富镍型NiAl₂O₄中Ni和Al的摩尔比大于NiAl₂O₄化学计量比,为0.5~0.8:1,优选为0.65:1。

[0011] 进一步的,Ni的负载量为10wt%~20wt%,优选为15wt%,Zr与Al的摩尔比为0.05~0.15:1,优选为0.05:1。

[0012] 进一步的,活性组分Ni包括富镍型NiAl₂O₄中的Ni和浸渍负载在富镍型NiAl₂O₄载体上的Ni。

[0013] 所述CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂的制备方法,包括以下步骤:

(1) 富镍型NiAl₂O₄载体的制备

将Ni(NO₃)₂、Al(NO₃)₃和无水乙醇混合,然后再加入环氧丙烷,得到的溶胶置于油浴中进行凝胶化,之后将得到的凝胶置于室温下老化,然后烘干、研磨,在空气氛围下焙烧,所得到的粉末即为多孔结构的富镍型NiAl₂O₄载体;

(2) Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂的制备

将所述多孔结构的富镍型NiAl₂O₄载体浸渍到Ni(NO₃)₂和ZrOCl₂的无水乙醇溶液中,并室温下搅拌然后蒸干,经干燥、焙烧、还原,得到所述Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂。

[0014] 进一步的,所述步骤(2)中,焙烧是在空气气氛下焙烧,焙烧的温度为350~450℃,焙烧的时间为2~4 h。优选焙烧温度为400℃,焙烧时间为3h。

[0015] 进一步的,所述步骤(2)中,所述还原温度为450~550℃,还原时间为3~5h。优选还原温度为500℃,还原时间为4h。

[0016] 所述催化剂在富氢气体中微量CO的深度脱除中应用,所述催化剂适用于所含CO浓度为0.5~2vol%的富氢气体。

[0017] 进一步的,催化反应时的反应温度为190~240℃。

[0018] 本发明中,以采用溶胶凝胶法制备的富镍型 NiAl_2O_4 为载体,通过共浸渍法在富镍型 NiAl_2O_4 载体表面负载活性组分Ni和助剂 ZrO_2 ,进而调变活性组分Ni与载体 NiAl_2O_4 之间的相互作用,显著降低CO选择性甲烷化反应的温度,而且富镍型 NiAl_2O_4 载体中的Ni也具有一定的催化活性。环氧丙烷作为凝胶剂和造孔剂,通过改变Al盐和Ni盐的量调控Ni/Al摩尔比;利用 NiAl_2O_4 载体表面酸性位明显减少,来显著降低积碳反应。通过添加 ZrO_2 助剂,调变活性组分Ni与载体 NiAl_2O_4 之间的相互作用,提高活性组分Ni的分散度,进而提升催化剂的活性和稳定性。

[0019] 与现有技术相比,本发明具有如下优点和有益效果:

(1) 本发明CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂不仅高效廉价,而且具有优异的CO低温甲烷化活性,能够在较低的反应温度范围内(190~240℃)将重整气中的CO浓度降至10ppm以下,且选择性高于50%,可应用于质子交换膜燃料电池富氢原料气的深度净化,以满足燃料电池电动汽车对高品质氢源的需求;

(2) 本发明CO低温选择性甲烷化Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂可以解决传统Ni/Al₂O₃催化剂易积碳、活性组分Ni易烧结、活性组分Ni分散性差和高温下易形成镍铝尖晶石等问题,利用 NiAl_2O_4 载体表面酸性位明显减少,来显著降低积碳反应;

(3) 本发明选用的富镍型 NiAl_2O_4 载体中部分NiO可以被还原成活性组分Ni,作为CO甲烷化反应的活性位;

(4) 本发明通过添加适量的 ZrO_2 助剂,改变活性组分Ni与载体 NiAl_2O_4 之间的相互作用,提高活性组分Ni的分散度,提高了Ni /NiAl₂O₄催化剂的低温活性;

(5) 本发明所述Ni-ZrO₂/NiAl₂O₄催化剂采用溶胶凝胶和共浸渍两步法制备,制备方法简单、易于操作和推广。

附图说明

[0020] 图1为实施例1-3所制得 NiAl_2O_4 载体的XRD图;

图2a和图2b为实施例1-3制备的催化剂对CO甲烷化反应活性图;

图3a和图3b为实施例4、实施例5、实施例2、实施例6制备催化剂的CO甲烷化反应活性图;

图4a和图4b为实施例7、实施例2、实施例8制备催化剂的CO甲烷化反应活性图;

图5a和图5b为对比例1中制备的催化剂的CO甲烷化反应活性图。

具体实施方式

[0021] 实施例中催化剂性能测试:取实施例制备的催化剂,压片,过筛,选取40-60目的催化剂0.1 g,装入内径为6 mm的石英反应管中,以空速3600 h⁻¹通入含79vol% H₂、20vol% CO₂、1vol% CO的混合气,在反应温度150~340℃区间,测试催化剂对富氢气体中CO的选择性甲烷化活性和选择性,反应产物经干燥后由气相色谱在线检测。

[0022] 实施例1

(1) 富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备:取10mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O和20mmol Al(NO₃)₃·9H₂O于烧杯中,加入40ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,得到硝酸镍和硝酸铝的混合溶液,逐滴滴加

26ml环氧丙烷于上述混合溶液中,之后将溶液置于50℃的油浴锅静置10min进行凝胶化,并于室温下老化12h,将上述凝胶80℃干燥12h,110℃干燥12h,研磨,在空气气氛下700℃焙烧3h($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),所得的粉末即为催化剂载体 NiAl_2O_4 。此时载体中Ni与Al的摩尔比为0.5。

[0023] 制备的Ni与Al的摩尔比为0.5的 NiAl_2O_4 的XRD图如图1所示,从图中可以看出,制备的载体出现明显的 NiAl_2O_4 特征衍射峰,无NiO特征峰。

[0024] (2)取0.223 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.055g $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12h,80℃油浴蒸干,110℃干燥12h,然后于400℃的马弗炉中焙烧3h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500℃还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。Ni的负载量为15wt%,Zr/Al摩尔比为0.05。

[0025] 催化剂性能测试结果表明(见图2a和2b):本实例制备的催化剂在200~260℃温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。

[0026] 实施例2

(1)富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备:取13mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和20mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入44ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,得到硝酸镍和硝酸铝的混合溶液,逐滴滴加29ml环氧丙烷于上述混合溶液中,之后将溶液置于50℃的油浴锅静置10min进行凝胶化,并于室温下老化12h,将上述凝胶80℃干燥12h,110℃干燥12h,研磨,在空气气氛下700℃焙烧3h($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),所得的粉末即为催化剂载体 NiAl_2O_4 。此时载体中Ni与Al的摩尔比为0.65。

[0027] 制备的Ni与Al的摩尔比为0.65的 NiAl_2O_4 的XRD图如图1所示,从图中可以看出,制备的载体出现了微弱NiO特征峰,并且 NiAl_2O_4 特征峰向低角度偏移,可能是因为多余的 Ni^{2+} 进入 NiAl_2O_4 的晶格,造成其晶格膨胀,故而其特征向低角度偏移。此时制备的载体以 NiAl_2O_4 相为主,出现少量NiO相,属于富镍 NiAl_2O_4 。

[0028] (2)取0.223 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.055g $\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12h,80℃油浴蒸干,110℃干燥12h,然后于400℃的马弗炉中焙烧3h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500℃还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。Ni的负载量为15wt%,Zr/Al比为0.05,标记为15Ni-0.05Zr/ NiAl_2O_4 。

[0029] 催化剂性能测试结果表明(见图2a和2b):本实例制备的催化剂在190~240℃温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。

[0030] 实施例3

(1)富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备:取16mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和20mmol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入48ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,得到硝酸镍和硝酸铝的混合溶液,逐滴滴加32ml环氧丙烷于上述混合溶液中,之后将溶液置于50℃的油浴锅静置10min进行凝胶化,并于室温下老化12h,将上述凝胶80℃干燥12h,110℃干燥12h,研磨,在空气气氛下700℃焙烧3h($2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),所得的粉末即为催化剂载体 NiAl_2O_4 。此时载体中Ni与Al的摩尔比为0.8。

[0031] 制备的Ni与Al的摩尔比为0.8的 NiAl_2O_4 的XRD图如图1所示,从图中可以看出,制备的载体出现了明显的NiO特征峰, NiAl_2O_4 特征峰向低角度偏移的更大,说明此时有更多的

Ni^{2+} 进入了 NiAl_2O_4 的晶格,使其晶格膨胀的更多。

[0032] (2)取0.223 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.055g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。 Ni 的负载量为15 wt%, Zr/Al 比为0.05。

[0033] 催化剂性能测试结果表明(见图2a和2b):本实例制备的催化剂在200~240°C温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。

[0034] 实施例4

(1)富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备,同实施例2。

[0035] (2)取0.055g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。 Ni 的负载量为0, Zr/Al 比为0.05,标记为0.05Zr/ NiAl_2O_4 。

[0036] 催化剂性能测试结果表明(见图3a和3b):本实例制备的催化剂在240~260°C温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。从活性测试图中可以看出,即使载体上不另外负载活性组分 Ni ,经过 ZrO_2 改性处理的富镍型 NiAl_2O_4 载体在还原之后也具有一定催化活性。

[0037] 实施例5

(1)富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备,同实施例2。

[0038] (2)取0.15g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.055g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。 Ni 的负载量为10wt%, Zr/Al 比为0.05,标记为10Ni-0.05Zr/ NiAl_2O_4 。

[0039] 催化剂性能测试结果表明(见图3a和3b):本实例制备的催化剂在200~250°C温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。

[0040] 实施例6

(1)富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备,同实施例2。

[0041] (2)取0.3 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.055g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。 Ni 的负载量为20wt%, Zr/Al 比为0.05,标记为20Ni-0.05Zr/ NiAl_2O_4 。

[0042] 催化剂性能测试结果表明(见图3a和3b):本实例制备的催化剂在200~250°C温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于

50%。

[0043] 实施例7

(1) 富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备,同实施例2。

[0044] (2)取0.223 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.11g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。Ni的负载量为15wt%, Zr/Al比为0.1,标记为15Ni-0.1Zr/ NiAl_2O_4 。

[0045] 催化剂性能测试结果表明(见图4a和4b):本实例制备的催化剂在200~260°C温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。

[0046] 实施例8

(1) 富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备,同实施例2。

[0047] (2)取0.223 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.165g $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni-ZrO}_2/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。Ni的负载量为15wt%, Zr/Al比为0.15,标记为15Ni-0.15Zr/ NiAl_2O_4 。

[0048] 催化剂性能测试结果表明(见图3a和3b):本实例制备的催化剂在200~260°C温度范围内,可使出口气中CO浓度降至10 ppm以下,同时保持 CH_4 浓度低于2%,即选择性大于50%。

[0049] 对比例1

(1) 富镍型 NiAl_2O_4 载体的制备,同实施例2。

[0050] (2)取0.223 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于烧杯中,加入10ml无水乙醇,搅拌至完全溶解,将0.3 g步骤(1)制得的 NiAl_2O_4 载体浸渍于上述溶液,室温下搅拌12 h,80°C油浴蒸干,110°C干燥12 h,然后于400°C的马弗炉中焙烧3 h,在含 H_2 30vol%的 H_2 和 N_2 混合气体气氛下500°C还原4h后,即得所述催化剂 $\text{Ni}/\text{NiAl}_2\text{O}_4$ 。Ni的负载量为15wt%,标记为15Ni/ NiAl_2O_4 。

[0051] 本对比例制备催化剂的CO和 CH_4 出口浓度随温度变化曲线如图5a、5b所示,在活性测试温度范围内催化剂未能将富氢气体中的CO浓度降至10 ppm以下,达不到高品质氢源的要求。

[0052] 以上所述,仅是本发明实施例的较佳实施例而已,并非对本发明实施例作任何形式上的限制,依据本发明实施例的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明实施例技术方案的范围内。

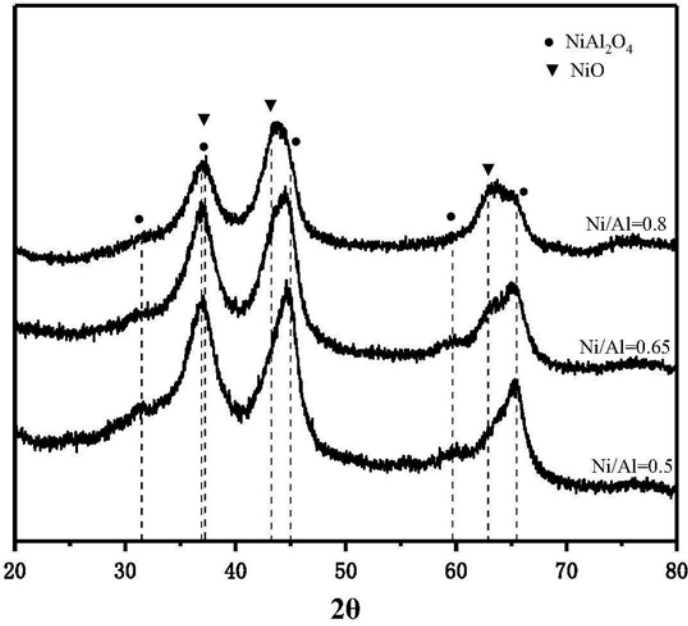


图1

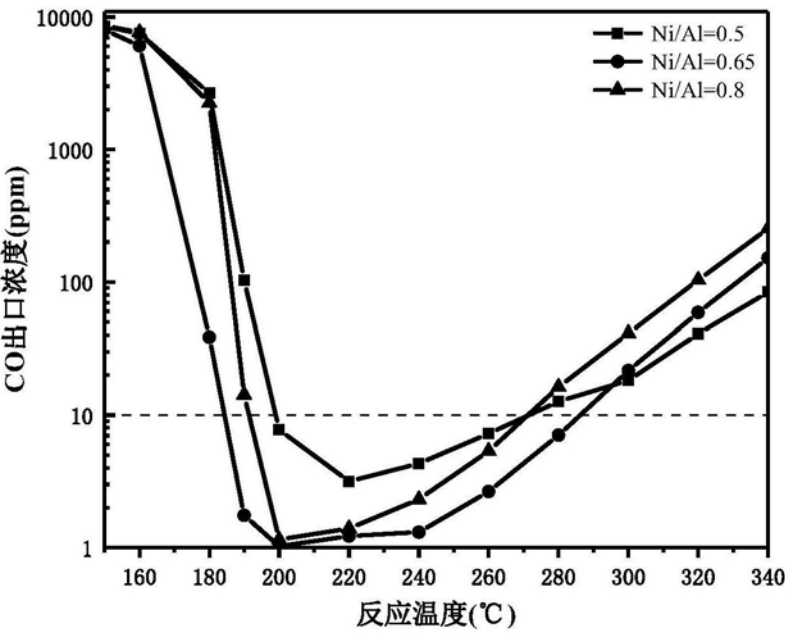


图2a

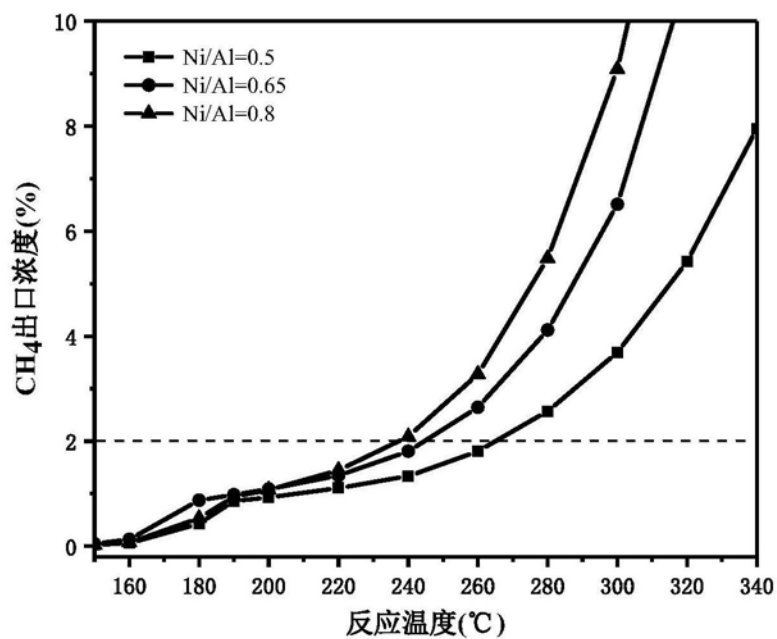


图2b

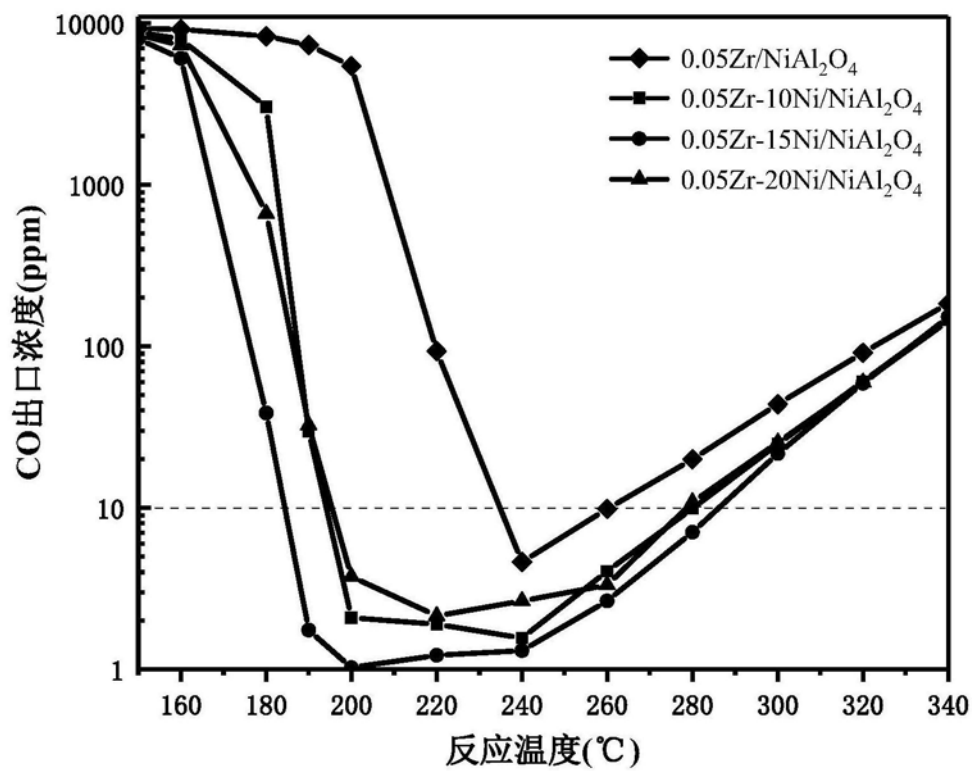


图3a

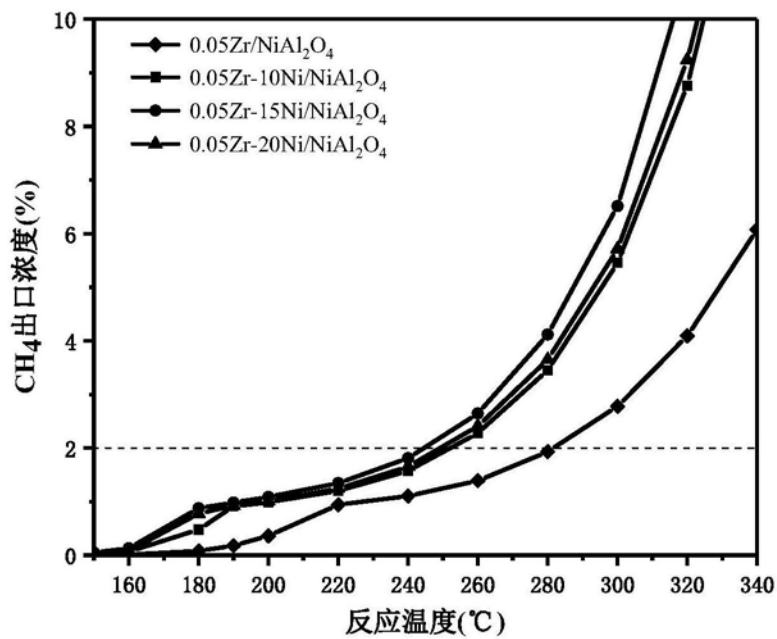


图3b

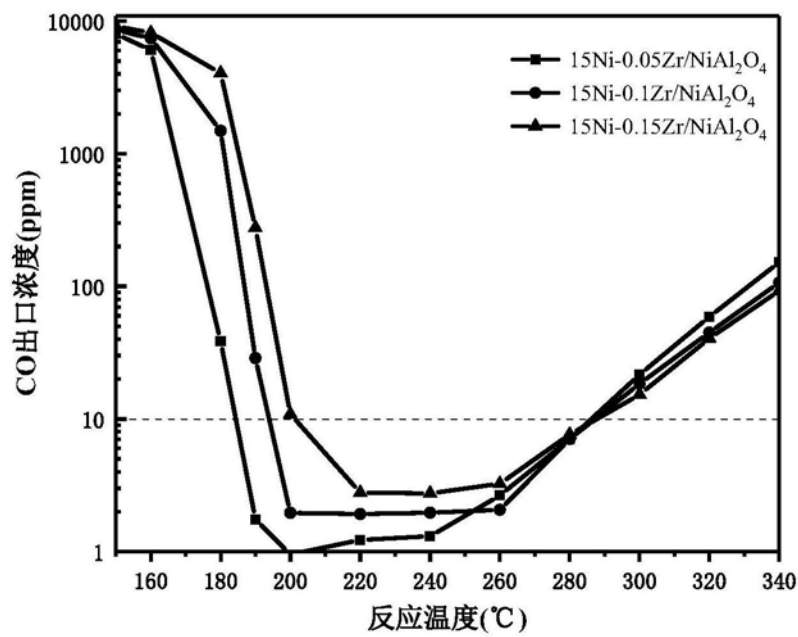


图4a

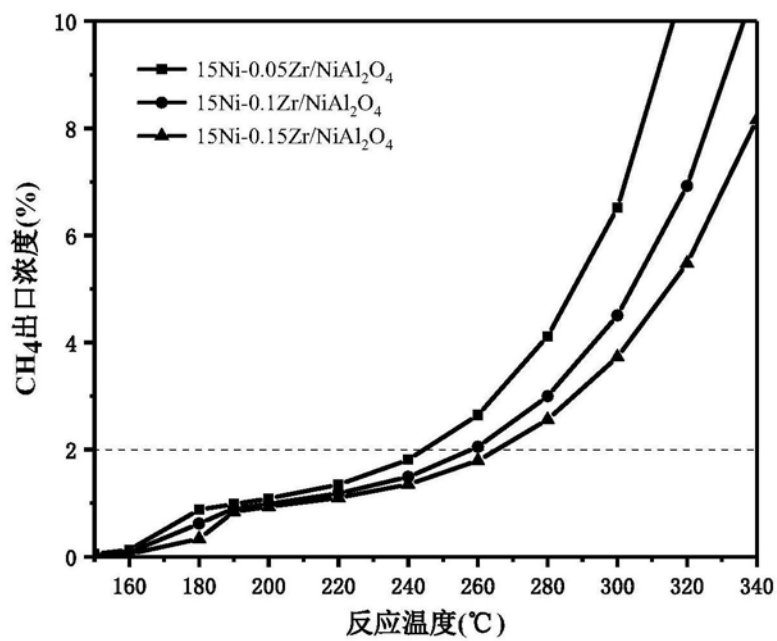


图4b

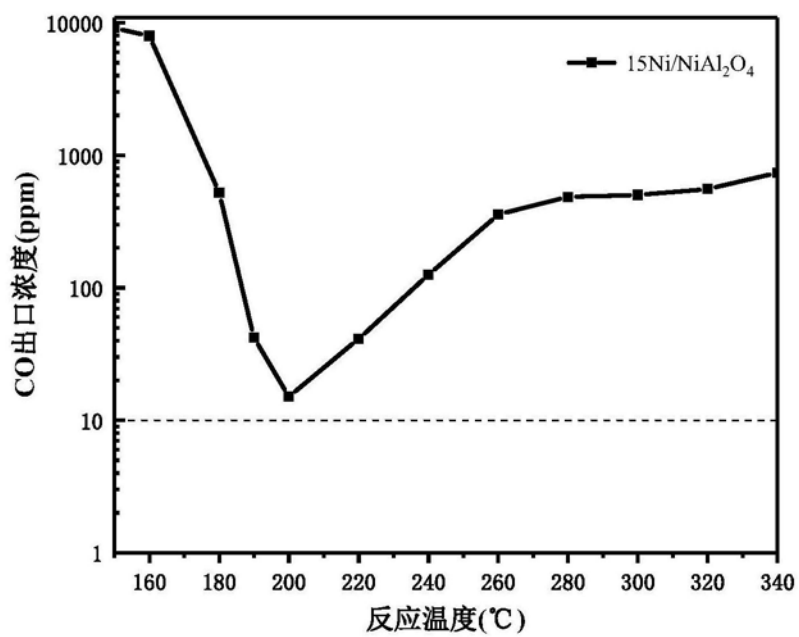


图5a

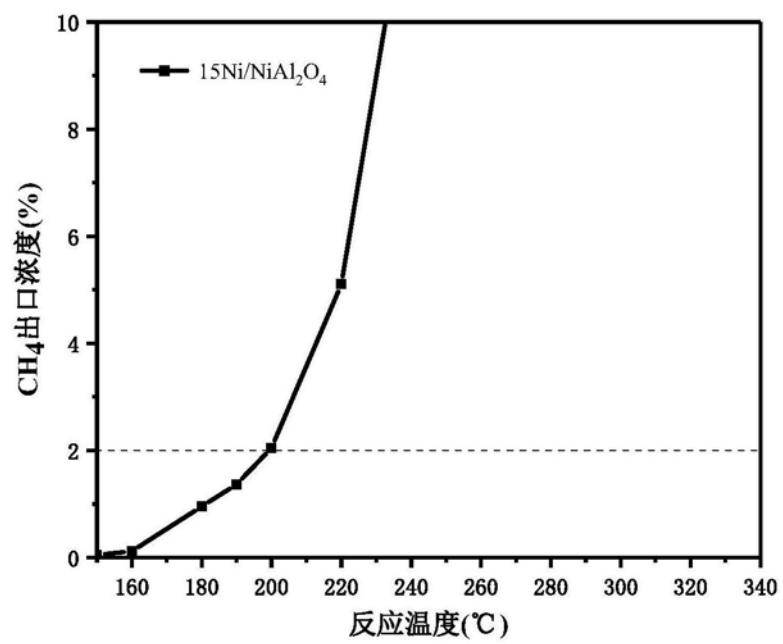


图5b