



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105188917 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 23

-
- (21) 申请号 201480025902. 9 *B01J 23/42*(2006. 01)
- (22) 申请日 2014. 05. 08 *B01J 23/46*(2006. 01)
- (30) 优先权数据 *B01J 35/02*(2006. 01)
61/821, 514 2013. 05. 09 US *C01B 3/38*(2006. 01)
C10G 5/00(2006. 01)
- (85) PCT国际申请进入国家阶段日 *C10G 2/00*(2006. 01)
2015. 11. 06 *B01J 37/02*(2006. 01)
- (86) PCT国际申请的申请数据 *B01J 37/08*(2006. 01)
PCT/IB2014/001762 2014. 05. 08 *B01J 35/00*(2006. 01)
B01J 35/10(2006. 01)
- (87) PCT国际申请的公布数据
W02014/188278 EN 2014. 11. 27
- (71) 申请人 沙特基础工业全球技术公司
地址 荷兰阿姆斯特丹
- (72) 发明人 劳伦斯·德索萨 维努·维斯瓦纳特
- (74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
代理人 全万志 刘继富
- (51) Int. Cl.
B01J 21/16(2006. 01)
B01J 23/63(2006. 01)
B01J 23/83(2006. 01)
B01J 23/755(2006. 01)

权利要求书3页 说明书11页 附图5页

(54) 发明名称

粘土矿物负载型催化剂

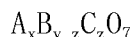
(57) 摘要

公开了一种烃气重整负载型催化剂及其使用方法,所述负载型催化剂包括能够催化从烃气制备包含氢和一氧化碳的气体混合物的催化材料、和包含粘土矿物的粘土载体材料,其中催化材料附着于粘土载体材料。

1. 一种烃气重整负载型催化剂,其包含:
 - (a) 能够催化从烃气产生包含氢和一氧化碳的气态混合物的催化材料;和
 - (b) 包含粘土矿物的粘土载体材料,其中所述催化材料附着于所述粘土载体材料。
2. 权利要求 1 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土矿物包含 1:1 硅酸盐层或 2:1 硅酸盐层。
3. 权利要求 2 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土矿物包含 1:1 硅酸盐层。
4. 权利要求 3 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土矿物是高岭土矿物。
5. 权利要求 4 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述高岭土矿物是高岭石。
6. 权利要求 1 至 5 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土矿物是经纯化或经分离的粘土矿物或合成的粘土矿物。
7. 权利要求 1 至 6 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述负载型催化剂包含至少 1 重量%、5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%、45 重量%、50 重量%或更多的催化材料。
8. 权利要求 7 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述负载型催化剂包含至少 1 重量%、5 重量%、10 重量%、15 重量%、20 重量%、25 重量%、30 重量%、35 重量%、40 重量%、45 重量%、50 重量%、60 重量%、70 重量%、80 重量%、90 重量%或更多的粘土载体材料。
9. 权利要求 8 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述负载型催化剂包含 5 重量%至 50 重量%的催化材料和 95 重量%至 50 重量%的粘土载体材料或 10 重量%至 20 重量%的催化材料和 90 重量%至 80 重量%的粘土载体材料。
10. 权利要求 1 至 9 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土载体材料是颗粒或粉末形式,且其中所述催化材料附着于粘土载体材料的表面。
11. 权利要求 10 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土载体材料的粒度为 5 μm 至 300 μm 。
12. 权利要求 1 至 11 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述粘土载体材料是非粉末形式或具有经构建的几何结构,且其中所述催化材料附着于粘土载体材料的表面。
13. 权利要求 12 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述经构建的几何结构是丸粒、泡沫、蜂窝或整料。
14. 权利要求 1 至 13 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述催化材料分散在粘土载体材料的表面上。
15. 权利要求 1 至 14 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中当经受大于 700 $^{\circ}\text{C}$ 至 1100 $^{\circ}\text{C}$,或 725 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ 、775 $^{\circ}\text{C}$ 或 800 $^{\circ}\text{C}$ 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 或 1100 $^{\circ}\text{C}$,或 800 $^{\circ}\text{C}$ 至 1000 $^{\circ}\text{C}$,或 800 $^{\circ}\text{C}$ 至 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度时,所述负载型催化剂能够减少所述负载型催化剂表面上的碳形成。
16. 权利要求 1 至 15 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中当经受大于 700 $^{\circ}\text{C}$ 至 1100 $^{\circ}\text{C}$,或 725 $^{\circ}\text{C}$ 、750 $^{\circ}\text{C}$ 、775 $^{\circ}\text{C}$ 或 800 $^{\circ}\text{C}$ 至 900 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 或 1100 $^{\circ}\text{C}$,或 800 $^{\circ}\text{C}$ 至 1000 $^{\circ}\text{C}$,或 800 $^{\circ}\text{C}$ 至 1100 $^{\circ}\text{C}$ 的温度时,所述负载型催化剂能够减少催化材料的烧结或粘土载体材料

的烧结。

17. 权利要求 1 至 16 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述催化材料包含具有下式的烧绿石:



其中, A 是元素 La、Ce、Nd、Bi、Sc 或 Y 的三价离子,其中 $0 \leq x \leq 2$, B 是元素 Zr、Pt、Pd、Ni、Mo、Rh、Ru 或 Ir 的四价离子,其中 $0 \leq y-z \leq 2$, C 是 Ba、Ca、Cu、Mg、Ru、Rh、Pt、Pd、Ni、Co 或 Mo 的二价、三价或四价离子,其中 $0 \leq z \leq 2$ 。

18. 权利要求 1 至 16 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述催化材料是金属催化剂或金属氧化物催化剂。

19. 权利要求 18 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述金属催化剂或金属氧化物催化剂包括 Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Ni、Co、Rh、Ru、La、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Na、K、Fe、Sn、Cu、Zn、Zr、Mo、Nb、Bi 或 Mn 或其任意组合。

20. 权利要求 19 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述金属催化剂包括 Ni、Pt、Rh 或 Ru 或其任意组合。

21. 权利要求 1 所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述催化材料包括 $La_2Ni_{0.11}Zr_{1.89}O_7$ 或者 $La_2Rh_{0.11}Zr_{1.89}O_7$,所述粘土载体材料包括高岭石。

22. 权利要求 1 至 21 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂,其中所述烃气是甲烷。

23. 一种组合物,所述组合物包含:

(a) 连续相,所述连续相包含溶剂和能够催化从烃气产生包含氢和一氧化碳的气态混合物的催化材料,其中所述催化材料溶解于所述溶剂中;和

(b) 分散相,所述分散相包含粉末或颗粒形式的粘土矿物。

24. 权利要求 23 所述的组合物,其中所述溶剂是水、甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇、丁醇或其混合物。

25. 一种制备权利要求 1 至 22 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂的方法,其包括获得权利要求 23 至 24 中任一项所述的组合物,并从所述组合物蒸发溶剂,其中制备了所述烃气重整负载型催化剂,并且其中催化材料附着于粘土矿物。

26. 一种制备气态混合物的方法,其包括在足以制备包含氢和一氧化碳的气态混合物的条件下,使包含烃和氧化剂的反应物气体混合物与权利要求 1 至 22 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂接触。

27. 一种催化重整反应物气体混合物的方法,其包括:

(a) 提供包含烃和氧化剂的反应物气体混合物;

(b) 提供权利要求 1 至 22 中任一项所述的烃气重整负载型催化剂;和

(c) 在足以制备包含一氧化碳和氢的气态混合物的条件下,使所述反应物气体混合物与所述烃气重整负载型催化剂接触。

28. 权利要求 26 至 27 中任一项所述的方法,其中所述烃包括甲烷。

29. 权利要求 26 至 27 中任一项所述的方法,其中所述氧化剂包括二氧化碳、氧或水或其任意组合。

30. 权利要求 29 所述的方法,其中所述烃包括甲烷,所述氧化剂包括二氧化碳或二氧化碳和氧的混合物。

31. 权利要求 30 所述的方法,其中在所制备的气态混合物中一氧化碳与氢的比例为约 1。
32. 权利要求 30 所述的方法,其中所述烃包括甲烷,所述氧化剂包括水。
33. 权利要求 32 所述的方法,其中所述水是水蒸气。
34. 权利要求 32 至 33 中任一项所述的方法,其中在所制备的气态混合物中一氧化碳与氢的比例为约 0.33。
35. 权利要求 26 至 27 中任一项所述的方法,其中所述反应物气体混合物包括天然气。
36. 权利要求 26 至 27 中任一项所述的方法,其中所述反应物气体混合物包括包含 C₂-C₅ 烃的液化石油气。
37. 权利要求 26 至 27 中任一项所述的方法,其中所述反应物气体混合物包括 C₆+ 重质烃。
38. 权利要求 37 所述的方法,其中所述 C₆+ 重质烃包括柴油、喷气燃料、汽油、焦油或煤油。
39. 权利要求 26 至 27 中任一项所述的方法,其中所述反应物气体混合物包括含氧烃。
40. 权利要求 39 所述的方法,其中所述含氧烃包括生物柴油、醇或二甲醚。
41. 权利要求 26 至 40 中任一项所述的方法,其中所述反应物气体混合物具有等于或大于 0.9 的总氧原子与碳原子比例。
42. 权利要求 26 至 41 中任一项所述的方法,还包括在 700°C 至 1100°C 或者 725°C、750°C、775°C 或 800°C 至 900°C、1000°C 或 1100°C 的温度下,在 1 巴至 30 巴的绝对压力下和 / 或在 500h⁻¹ 至 10000h⁻¹ 的气时空速 (GHSV) 下使反应物气体混合物与烃气重整负载型催化剂接触。
43. 权利要求 26 至 42 中任一项所述的方法,其中在负载型催化剂上碳形成减少或不发生。
44. 权利要求 26 至 43 中任一项所述的方法,其中在负载型催化剂上烧结减少或不发生。
45. 权利要求 43 至 44 中任一项所述的方法,其中当使所述负载型催化剂经受大于 700°C 至 1100°C 或者 725°C、750°C、775°C 或 800°C 至 900°C、1000°C 或 1100°C 的温度时碳形成和 / 或烧结减少或不发生。

粘土矿物负载型催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2013 年 5 月 9 日提交的美国临时申请第 61/821514 号的权益。参考申请的内容通过引用并入到本申请中。

背景技术

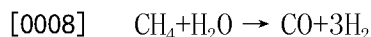
[0003] A. 技术领域

[0004] 本发明一般地涉及用于烃气重整催化剂的载体材料。特别地,载体材料可以包括粘土矿物。

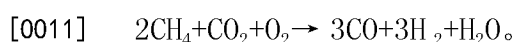
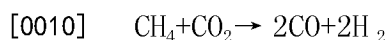
[0005] B. 相关技术说明

[0006] 合成气是包含一氧化碳和氢的气体混合物。合成气通常用作中间气体以制备范围广泛的各种产物,如混合醇、氢、氨、i-C4 烃、混合醇、费-托反应 (Fischer-Tropsch) 产物 (如蜡、柴油燃料、烯烃、汽油等)、甲醇、乙醇、醛、醇等。合成气也可以用作直接燃料来源,如用于内燃机。

[0007] 制备合成气的较常见方法之一是通过氧化烃气如甲烷。例如,可以使用二氧化碳、水或氧或这些材料的组合进行甲烷的受控氧化。对于工业规模的应用,可以通过使用蒸气将甲烷重整为合成气,例如通过下列反应:



[0009] 通过使用该方法获得的 CO/H₂ 比例为约 1:3 或 0.33。关于该比例的问题之一是用用于制备醛、醇和氨的应用需要约 1:1 或 1 的 CO/H₂ 比例。因此,当前的解决方案是通过分离技术从所制备的合成气去除过量的 H₂,这减少了有效制备而同时增加了相关成本。也可以通过用二氧化碳或二氧化碳和氧的混合物代替水来获得 1:1 的比例,例如通过下列反应:



[0012] 使用催化剂以推进上述重整反应。当前催化剂的问题之一是它们易于烧结,其会降低催化材料的活性表面积,从而降低催化剂的效率。另一个问题是碳形成或焦化,其也会在催化材料上发生。在上述甲烷/二氧化碳重整反应中所使用的催化剂在实际催化剂和用于负载催化剂的材料的表面上都特别易于出现烧结和焦化问题。

发明内容

[0013] 已发现多种粘土矿物可以用作在合成气制备中通常使用的催化材料的载体。已证明这些粘土矿物能在反应过程期间减少焦化和烧结。另外,它们的耐用性优于目前市场上可以获得的那些。

[0014] 在本发明的一个方面,公开了一种烃气重整负载型催化剂,其可以包括能够催化从烃气制备包含氢和一氧化碳的气态混合物的催化材料、和包含粘土矿物的粘土载体材料,其中所述催化材料附着于所述粘土载体材料。附着可以通过化学结合或物理结合或两者进行。在具体的情况下,结合可以是 M1-M2 结合 (其中 M1 是来自催化剂的金属, M2 是来

自粘土矿物的金属)或M1-O结合(其中M1是来自催化剂的金属,0是来自粘土矿物的氧)。粘土矿物可以是合成的粘土矿物(如合成制备的而不是从天然来源获得的)。或者,粘土矿物可以是天然来源分离的或纯化的(例如可以去除不需要的或不期望的杂质,例如在合成气制备期间可以引起烧结或焦化而那些(如可以去除铁、镍、锰、钠、钾、氯、钙、锂、铷、铍、钡、SiO₂和/或有机杂质)。在任一种情况中,合成的、经纯化的或经分离的粘土矿物可以含有极少或不含这些杂质以有助于避免烧结或焦化问题。在另一个实施方案中,然而,可以使用未经分离或未经纯化的粘土矿物。在本发明的情况下可以使用的粘土矿物的非限制性实例包括高岭土-蛇纹石粘土矿物(例如高岭石、埃洛石、利蛇纹石、纤蛇纹石)、叶腊石-滑石粘土矿物、云母粘土矿物(如伊利石、海绿石、绿磷石)、蛭石粘土矿物、蒙皂石粘土矿物(蒙脱石、绿脱石、皂石)、绿泥石(铝绿泥石、斜绿泥石、鲕绿泥石)、海泡石-坡缕石粘土矿物、间层粘土矿物(如累托石、柯绿泥石、绿泥间膨润石)、和/或水铝英石和伊毛缟石粘土矿物。另外,也可以使用这些矿物的任意混合物或组合(如高岭土和蒙脱石、高岭土和滑石、高岭土和绿泥石等)。在具体的情况下,粘土矿物可以是具有1:1硅酸盐层或2:1硅酸盐层的一种。在具体的情况下,粘土矿物可以是高岭土,如高岭石。在一些方面,负载型催化剂可以包括至少1重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%或更多的催化材料和/或至少1重量%、5重量%、10重量%、15重量%、20重量%、25重量%、30重量%、35重量%、40重量%、45重量%、50重量%、60重量%、70重量%、80重量%、90重量%或更多的粘土载体材料。粘土载体材料可以包含粘土矿物,基本上由其构成或由其构成。在具体地方面,负载型催化剂包含5重量%至50重量%的催化材料和95重量%至50重量%的粘土载体材料或者10重量%至20重量%的催化材料和90重量%至80重量%的粘土载体材料。粘土载体材料和/或催化剂可以是粉末形式或颗粒形式。颗粒的大小可以根据需要变化以用于小的或实验室规模的应用或用于大的或工业规模的应用。在一个具体情况中,颗粒的大小可以为5 μm至300 μm。或者,粘土载体材料或催化剂可以具有经构建的几何结构(如丸粒、泡沫、蜂窝、整料等)。催化材料可以分散在载体材料的整个表面。在具体的情况下,当经受大于700°C,大于725°C、750°C、775°C,或大于800°C,或从大于700°C、725°C、750°C、775°C或800°C至1100°C,或从大于700°C、725°C、750°C、775°C或800°C至1000°C,或从大于700°C、725°C、750°C、775°C或800°C至900°C的温度时,催化剂能够减少在所述负载型催化剂的表面上的碳形成或焦化。在具体的情况下,范围可以是800°C至1000°C或800°C至1100°C。类似地或替代地,当经受大于700°C,大于725°C、750°C、775°C,或大于800°C,或大于700°C、725°C、750°C、775°C或800°C至1100°C,或大于700°C、725°C、750°C、775°C或800°C至1000°C,或大于700°C、725°C、750°C、775°C或800°C至900°C的温度时,负载型催化剂能够减少催化材料或粘土载体材料的烧结。在具体的情况下,范围可以是800°C至1000°C或800°C至1100°C。因此,使用本发明的催化剂的合成气制备的反应温度可以是大于700°C至1100°C或725°C、750°C、775°C或800°C至900°C、1000°C或1100°C的温度。在具体的情况下,范围可以是800°C至1000°C或800°C至1100°C。催化材料可以是烧绿石。烧绿石的非限制性实例是具有以下结构的一种:



[0016] 其中,A是元素La、Ce、Nd、Bi、Sc或Y的三价离子,其中 $0 \leq x \leq 2$,B是元素Zr、

Pt、Pd、Ni、Mo、Rh、Ru 或 Ir 的四价离子,其中 $0 \leq y-z \leq 2$, C 是 Ba、Ca、Cu、Mg、Ru、Rh、Pt、Pd、Ni、Co 或 Mo 的二价、三价或四价离子,其中 $0 \leq z \leq 2$ 。变量 x、y 和 z 每个都是数字(如实数)。或者,催化材料可以是金属催化剂、金属氧化物催化剂、金属氧化物负载型金属催化剂(例如,负载在各种金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、SBA-15、MCM-40、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 上的金属如 Pt、Pd、Ir、Ni、Co、Rh、Ru、La、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe、Sn、Cu、Zn 等,或钙钛矿型固体溶液)。金属催化剂的非限制性实例包括 Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Ni、Co、Rh、Ru、La、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Na、K、Fe、Sn、Cu、Zn、Zr、Mo、Nb、Bi 或 Mn 或其任意组合。金属氧化物催化剂的非限制性实例包括 La_2O_3 、 Ru_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 或 Ta_2O_5 或其任意组合。在具体的情况下,金属可以是 Ni、Pt、Rh 或 Ru 或其任意组合。在具体的情况下,催化材料是 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ 、 $\text{La}_2\text{Pt}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ 或 $\text{La}_2\text{Rh}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$, 而粘土载体材料可以是高岭石。在其他情况中,催化材料可以是 La/Ni 或 CeO_2/Pt 而粘土载体可以是高岭石。烃气可以是甲烷。在具体的情况下,催化材料不包括 TiO_2 。在另外的情况中,粘土载体材料不包括钙钛矿、氟石、氟铝镁钠石、蒙脱石、贝德石、海泡石、坡缕石和 / 或云母。类似地,一些情况中的催化材料不包括钙钛矿、氟石、氟铝镁钠石、蒙脱石、贝德石、海泡石、坡缕石和 / 或云母。在一种情况下,催化剂不是由坡缕石粘土矿物或贝德石粘土矿物或蒙脱石负载的 TiO_2 催化剂。

[0017] 还公开了包括连续相和分散相的组合物或分散体,所述连续相包含溶剂和能够催化从烃气制备包含氢和一氧化碳的气态混合物的催化材料,其中催化材料溶解于溶剂,所述分散相包含上面和 / 或本说明书全文所讨论的粘土材料的任一种。溶剂的非限制性实例包括水、甲醇、乙醇、丙醇或异丙醇、丁醇、丙酮或其混合物。分散体还可以包括另外的材料、成分和 / 或添加剂。这些另外的材料、成分、添加剂可以是使分散体稳定、有助于催化材料的溶解性、在催化剂使用期间有助于减少焦化或烧结等的那些。在一种情况下,添加剂是柠檬酸。

[0018] 在本发明的另一个实施方案中,公开有制备上面和 / 或本说明书全文所讨论的烃气重整负载型催化剂的方法。方法可以包括使溶剂从上述分散体中蒸发,由此得到或产生所述烃气重整负载型催化剂。然后使催化材料附着于合成的或经纯化的粘土材料。

[0019] 还公开了制备气态混合物的方法,其包括在足以制备包含氢和一氧化碳的气态混合物的条件下,使包含烃和氧化剂的反应物气体混合物与上文或本说明书全文所讨论的烃气重整负载型催化剂中的任一种接触。另外,公开了催化重整反应物气体混合物的方法,其包括提供包含烃和氧化剂的反应物气体混合物,提供上面和 / 或本说明书全文所讨论的烃气重整负载型催化剂,和在足以制备包含一氧化碳和氢的气态混合物的条件下,使反应物气体混合物和烃气重整负载型催化剂接触。足以制备所述气态混合物的这类条件可以包括 700°C 至 1100°C 的温度范围或者 725°C 、 750°C 、 775°C 或 800°C 至 900°C 、 1000°C 或 1100°C 或者 800°C 至 1000°C 或者 800°C 至 1100°C 的范围,0.1 巴至 3.0 巴的绝对压力范围和 / 或 500 至 10000h^{-1} 的气时空速 (GHSV)。在具体情况中,烃包括甲烷。在一些方面,氧化剂包括二氧化碳、氧或水或其任意组合。在具体情况中,烃包括甲烷而氧化剂包括二氧化碳或二氧化碳和氧的混合物,在所制备的气态混合物中一氧化碳与氢的比例是约 1:1 或 1。在其他方面,烃包括甲烷而氧化剂包括水(如水蒸气或蒸汽),在所制备的气态混合物中一氧化碳与氢的比例是约 1:3 或 0.33。反应物气体混合物可以包括天然气,包含 C_2 - C_5 烃、 C_6+ 重质烃(例如, C_6 至 C_{24} 烃如柴油、喷气燃料、汽油、焦油、煤油等)、含氧烃的液化石油气,和 / 或生物

柴油、醇或二甲醚。在具体情况中,反应物气体具有等于或大于 0.9 的总氧原子与碳原子比例。方法可以还包括分离和 / 或储存所制备的气态混合物。方法也可以包括从所制备的气态混合物分离氢(例如通过使所述所制备的气态混合物穿过氢选择性膜来产生氢渗透)。方法可以包括从所制备的气态混合物分离一氧化碳(例如通过使所述所制备的气态混合物穿过一氧化碳选择性膜来产生一氧化碳渗透)。在某些方面,在负载型的催化剂上碳形成或焦化减少或不发生和 / 或在负载型的催化剂上烧结减少或不发生。在具体情况中,当使所述负载型催化剂经受大于 700°C 至 1100°C 或者 725°C、750°C、775°C 或 800°C 至 900°C、1000°C 或 1100°C 的温度时,碳形成或焦化和 / 或烧结减少或不发生。在具体情况中,范围可以是 800°C 至 1000°C 或 800°C 至 1100°C。

[0020] 术语“大约”或“约”定义为如本领域普通技术人员所理解的接近于,并且在一个非限制性实施方案中该术语定义为在 10% 以内,优选在 5% 以内,更优选在 1% 以内,最优选在 0.5% 以内。

[0021] 当在权利要求或说明书中与术语“包含”一起使用时,对象前不使用数量词可以表示“一个”,但是其也符合“一个或更多个”、“至少一个”和“一个或多于一个”的意思。

[0022] 词语“包含”、“具有”、“包括”或“含有”是包括性的或开放式的,并且不排除另外的、未列举的要素或方法步骤。

[0023] 本发明的催化剂可以“包含”在本说明书全文所公开的特定成分、组分、组合物等,“基本上由在本说明书全文所公开的特定成分、组分、组合物等构成”或“由在本说明书全文所公开的特定成分、组分、组合物等构成”。对于过渡短语“基本由……构成”,在一个非限制性的方面,本发明的催化剂的基本的和新的特征是它们减少在催化材料上和 / 或粘土载体材料上的烧结和焦化的能力。

[0024] 本发明的其他目的、特征和优点通过以下附图、详细说明和实施例会变得明显。然而,应理解,附图、具体实施方式和实施例,在表明本发明的具体实施方案时,仅以举例说明的方式给出并不表示限制。另外,预期的是通过该详细描述,本发明的精神和范围内的变化和修改对于本领域技术人员而言会变得明显。

附图说明

[0025] 图 1:存在于各种粘土矿物中的 1:1 和 1:2 硅酸盐层的图示。

[0026] 图 2:可以由合成气制备的各种产物的举例说明。

[0027] 图 3:在 1000°C 煅烧 8 小时的纯净高岭土的透射电子显微图。

[0028] 图 4:在 1000°C 煅烧 8 小时的净 10 重量% $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土催化剂的透射电子显微图。

[0029] 图 5:烧绿石 / 高岭土催化剂 (B) 20 重量% $\text{La}_2\text{Ru}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土、(C) $\text{La}_2\text{Rh}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土、(D) $\text{La}_2\text{Pd}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土和 (E) $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土的粉末 X 射线衍射图谱。

[0030] 图 6:在 800°C 和 1 巴的绝对压力下用 10 重量%的 CeO_2 /2 重量%的 Pt/ 高岭土催化剂的二氧化碳重整甲烷 (CDRM)。

[0031] 图 7:在 800°C 和 1 巴的绝对压力下用 10 重量%的 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土催化剂的 CDRM。

[0032] 图 8 :在 915°C 和 1 巴的绝对压力下用 10 重量%的 $\text{La}_2\text{Pt}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土催化剂的 CDRM。

[0033] 图 9 :20% La6.5% Ni/ 高岭土催化剂的性能 :在 800°C、1 巴的绝对压力和 GHSV = 73000h⁻¹时获得的 CH_4 和 CO_2 转化率和 H_2/CO 比例。使用含有 45% CH_4 +45% CO_2 +10% Ar 的气体混合物作为进料。

[0034] 图 10 :20% $\text{La}_2\text{Rh}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土的性能 :在 800°C、1 巴的绝对压力和 GHSV = 73000h⁻¹时获得的 CH_4 和 CO_2 转化率和 H_2/CO 比例。使用含有 45% CH_4 +45% CO_2 +10% Ar 的气体混合物作为进料。

具体实施方式

[0035] 用于将烃重整成合成气的当前可用的催化剂易于焦化和烧结,两者都会导致低效率的催化性能和相对短时间的使用后催化剂的最终失效。这会导致低效率的合成气制备也增加了与其制备相关的成本。

[0036] 已有了避免上述焦化或烧结问题的发现。该发现基于使用粘土矿物作为催化材料的载体。不希望受到理论的束缚,认为与当前使用的载体材料相比时,粘土矿物如高岭石具有增加的氧流动特性。特别地,一些粘土矿物具有被认为能够提供具有高氧交换容量和流动特性的环境的化学和结构特性,由此减少使用本发明的催化剂制备合成气时焦化和烧结的发生。

[0037] 在以下部分更详细地讨论本发明的这些和其它非限制性方面。

[0038] A、粘土矿物

[0039] 在本发明的情况下,有多种粘土矿物可以被用作载体材料。以下提供这类材料的非限制性实例。在具体的方面,然而,使用具有 1:1 的硅酸盐层结构形式的粘土矿物(如高岭石),当用作载体时,在实施例中其显示出在 800°C 以上的温度下具有零焦化。

[0040] 通常,粘土矿物包括二氧化硅、氧化铝或氧化镁或两者、和水。一些粘土矿物可以用如下的理想化学式来表示 : $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (高岭石)、 $4\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$ (叶蜡石)、 $4\text{SiO}_2\cdot 3\text{MgO}\cdot \text{H}_2\text{O}$ (滑石)和 $3\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{FeO}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (鲕绿泥石)。 SiO_2 比例是用于确定粘土矿物类型的关键因素。可以基于化学组成和原子结构的不同将粘土矿物分成九组:(1) 高岭土-蛇纹石(高岭石、埃洛石、利蛇纹石、纤蛇纹石),(2) 叶蜡石-滑石,(3) 云母(伊利石、海绿石、绿鳞石),(4) 蛭石,(5) 蒙皂石(蒙脱石、绿脱石、皂石),(6) 绿泥石(如铝绿泥石、斜绿泥石、鲕绿泥石),(7) 海泡石-坡缕石,(8) 间层粘土矿物(例如累脱石、柯绿泥石、绿泥间蒙石),和(9) 水铝英石-伊毛缟石。

[0041] 粘土矿物的普遍结构特征是存在含水层状硅酸盐。这些特征是 Si_2O_5 与 SiO_4 四面体通过共用每个四面体的三个角连接以形成六方网样式的连续的二维四面体片。通常垂直于片的、在四面体的第四个角上的顶点氧形成相邻的八面体片的一部分,其中八面体通过共用边连接。称作硅酸盐层的粘土矿物结构“骨架”有两种主要类型。通过使一个八面体片对准一个四面体片所形成的单位硅酸盐层被称为 1:1 硅酸盐层,并且八面体片的暴露面包含氢氧根。在另一种类型中,单位硅酸盐层由被面向相反方向的两个四面体片夹着的一个八面体片构成,并被称为 2:1 硅酸盐层。因此,包含 1:1 硅酸盐层的粘土矿物是其中八面体片与四面体片对准的硅酸盐层。相比之下,包含 2:1 硅酸盐层的粘土矿物是其中八面体

片在一侧与四面体片对准且在相对侧与又一四面体片对准的硅酸盐层。图 1 提供了 1:1 和 1:2 的硅酸盐层的图解。

[0042] 粘土矿物的高岭土-蛇纹石组是 1:1 层状硅酸盐。它们的基本结构单位包括四面体和八面体片,其中八面体片的暴露面上的阴离子是氢氧根。因此,它们的通用结构可以表示为 $:Y_2 Z_3 O_5(OH)_4$, 其中 Y 是八面体片中的阳离子,例如对于二八面体物质是 Al^{3+} 和 Fe^{3+} , 对于三八面体物质是 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和 Ni^{2+} , Z 是四面体片中的阳离子,大多数是 Si, 在较小程度上是 Al 和 Fe^{3+} 。高岭石具有结构式 $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ 。高岭石是静电中性的,并具有三斜对称。迪开石和珍珠石是高岭石的多型变种,两者都包括双 1:1 层并具有单斜对称,但是两个 1:1 硅酸盐层的堆积顺序不同。埃洛石也具有和高岭石相近的组成,与高岭石颗粒的扁平状性质相比,其特征在于它的管状性质。埃洛石具有组成为 $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$ 的水合形式。在相对低的温度下 ($60^\circ C$) 或暴露于低的相对湿度的条件后,这种水合形式不可逆地变成脱水变体。三八面体镁物质、纤蛇纹石、叶蛇纹石和利蛇纹石具有化学式 $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ 。纤蛇纹石晶体具有圆柱筒形。叶蛇纹石晶体呈现交替的波纹结构。利蛇纹石晶体是扁平状的,可以包括少量铝或三价铁离子对硅和镁两者的取代。

[0043] 关于粘土矿物的叶蜡石-滑石组,它们具有单位厚度为约 9.2 至 9.6 Å 的 2:1 层形式。结构式两个四面体片夹着的八面体片。叶蜡石和滑石分别代表组中的二八面体和三八面体成员。叶蜡石的结构式是 $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$, 滑石的结构式是 $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ 。因此,这些矿物的 2:1 层是静电中性的且以范德华键结合在一起。

[0044] 云母粘土矿物也具有类似于叶蜡石和滑石的 2:1 层类型的基本机构单元。实例包括白云母 ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)、金云母 ($KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)、黑云母 ($K(Mg, Fe)_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)、绿鳞石 ($K(Mg, Fe_{3+})(Si_4-xAl_x)O_{10}(OH)_2$, 其中 $x = 0-0.2$) 和海绿石。

[0045] 蛭石粘土矿物包括被水分子层分开的三八面体云母或滑石的片。

[0046] 蒙皂石粘土矿物来源于叶蜡石和滑石的结构。与叶蜡石和滑石不同,由于在八面体和四面体片中的取代,蒙皂石的 2:1 硅酸盐层具有少量负电荷。蒙皂石的结构式包括 $(Al_{2-y}Mg^{2+}/y)(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2M^{+}/_{x+y} \cdot nH_2O$, 其中 M^{+} 是表示为单价阳离子的层间可交换的阳离子,其中 x 和 y 分别是四面体和八面体取代的量 ($0.2 \leq x+y \leq 0.6$)。具有 $y > x$ 的蒙皂石称为蒙脱石, $x > y$ 的那些称为贝得石。绿脱石是其中铁离子为八面体片中的主要离子而不是铝和镁的那些。贝得石是其中铬 (Cr^{3+}) 和钒 (V^{3+}) 也作为八面体片中的主要阳离子存在的那些。三八面体铁镁蒙皂石具有下式 $(Mg, Fe^{2+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2M^{+}/x \cdot nH_2O$ 。

[0047] 绿泥石粘土矿物包括:斜绿泥石 ($Mg_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$); 鲕绿泥石 ($Fe_5^{2+}Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$); 锰铝绿泥石 ($Mn_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$) 和 (镍绿泥石) ($Ni_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$)。

[0048] 海泡石和坡缕石是纸莎草状或纤维状水合硅酸镁矿物。它们包括 Si_2O_5 组合物的二维四面体片,并被认为具有在角处台阶式连接的 2:1 层的狭窄条或带。海泡石的结构是 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4(H_2O)_8$, 坡缕石的结构是 $(Mg, Al)_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4(H_2O)_4$ 。

[0049] 间层化的粘土矿物包括各种粘土矿物的混合物。实例包括累脱石(二八面体的云母/蒙脱石)、绿泥间膨润石(二八面体的绿泥石/蒙皂石)、柯绿泥石(三八面体的蛭石/绿泥石)、水黑云母(三八面体的云母/蛭石)、阿里石(滑石/皂石)和绿泥间滑石(滑石/绿泥石)。其他实例包括伊利石/蒙皂石、海绿石/蒙皂石、二八面体的云母/绿泥石、

二八面体的云母 / 蛭石和高岭石 / 蒙皂石。

[0050] 伊毛缟石粘土矿是具有 $\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 的大致组成的铝硅酸盐。水铝英石是以 Si-O-Al 键为主的含水的铝硅酸盐矿物,即大多数铝原子是四面体配位的。不同于伊毛缟石,水铝英石的形态从细的圆颗粒通过环状颗粒到不规则聚集体变化。

[0051] 上述粘土矿物的任一种都可以在本发明的情况下使用。另外,虽然预期了可以使用天然的 / 未经纯化的或未经分离的或非合成的形式,但在某些方面,粘土矿物可以是经分离的或经纯化的或合成制备的。使用经分离的或经纯化的或合成制备的粘土矿物的原因之一是减少或去除当在重整反应中被用作催化剂的载体时可能引起或导致在矿物表面上的焦化或矿物的烧结的杂质。在合成气制备期间可能引起烧结或焦化的这类杂质包括铁、镍、锰、钠、钾、氯、钙、锂、铷、铍、钡、 SiO_2 和 / 或有机杂质。举例来说,当在升高的温度下如在制备合成气的烃的二氧化碳重整中所使用的那些加热粘土矿物时,粘土矿物内的这类杂质(如铁或钾)会熔合到一起。去除或减少这类杂质的量因此可以有助于减少或避免烧结和 / 或焦化。

[0052] B、催化材料

[0053] 预期当前用于从烃制备合成气的已知催化材料的任一种都可以用于本发明的情况。这些催化材料可以由上面和本说明书全文所讨论的粘土矿物负载,由此产生本发明的烃气重整粘土矿物负载型催化剂。这些催化剂的非限制性实例可以包括金属催化剂(如 Pt、Pd、Au、Ag、Ir、Ni、Co、Rh、Ru、La、Mg、Ca、Sr、Ba、Li、Na、K、Fe、Sn、Cu、Zn、Zr、Mo、Nb、Bi 或 Mn 或其任意组合),金属氧化物催化剂(如 La_2O_3 、 Ru_2O_3 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 MoO_3 、 WO_3 、 Nb_2O_5 和 / 或 Ta_2O_5),烧绿石催化剂,和用于从烃制备合成气的其他已知的催化剂(如钙钛矿型固体溶液、负载在各种金属氧化物如 Al_2O_3 、 SiO_2 、SBA-15、MCM-40、 TiO_2 、 ZrO_2 、 CeO_2 上的各种金属如 Pt、Pd、Ir、Ni、Co、Rh、Ru、La、Mg、Ca、Sr、Ba、Fe、Sn、Cu 或 Zn,等)。烧绿石催化剂的非限制性实例包括具有以下结构的那些:

[0054] $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{O}_7$

[0055] 其中, A 是元素 La、Ce、Nd、Bi、Sc 或 Y 的三价离子,其中 $0 < x < 2$, B 是元素 Zr、Pt、Pd、Mo、Rh、Ru 或 Ir 的四价离子,其中 $0 < y-z < 2$, C 是 Ba、Ca、Cu、Mg、Ru、Rh、Pt、Pd、Ni、Co 或 Mo 的二价、三价或四价离子,其中 $0 < z < 2$ 。

[0056] C、制备和使用粘土矿物负载型催化剂的方法

[0057] 本发明的粘土矿物负载型催化剂可以通过提供催化材料于粘土矿物表面附着的现有技术已知的方法来制备。附着可以通过化学结合或物理结合或两者。在具体的情况下,结合可以是 M1-M2 结合(其中 M1 是来自催化剂的金属, M2 是来自粘土矿物的金属)或 M1-O 结合(其中 M1 是来自催化剂的金属, O 是来自粘土矿物的氧)。

[0058] 除了已知的方法,已发现以下方法可以用于制备本发明的粘土矿物负载型催化剂:

[0059] 1. 分散体的制备:

[0060] (a) 获得包含溶剂(如可以使催化材料溶解的任意溶剂——非限制性实例包括水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇或其混合物)和溶解于所述溶剂的催化材料的溶液。

[0061] (b) 获得粘土矿物,如以上所述的一种。它可以是颗粒或粉末形式。

[0062] (c) 将粘土矿物与溶剂混合以产生分散体,其中连续相包括溶液而非连续相 / 分

散相包括粘土矿物。混合可以发生一段时间以产生分散体,并使粘土矿物与催化材料接触。在一个非限制性的方面,混合时间可以发生 5、10、15、20、25、30、40、50、60 或更多分钟。在具体的情况下,混合可以发生约 10 至约 20 分钟或约 15 分钟。可以使用任意类型的混合仪器。

[0063] (d) 任选地,可以添加另外的材料或成分或其他粘土矿物以使分散体稳定、修饰所得到的催化剂或粘土矿物等。例如,可以添加螯合剂(如柠檬酸、EDTA、EDTA 二钠、EDTA 三钠、EGTA、磷酸、琥珀酸等)以在合成的初始阶段使金属离子保持分离,这导致在催化剂中形成更小的颗粒。更小的颗粒可以导致更大的表面积和孔体积,其可以对本发明的催化剂的活性产生正面影响。

[0064] 2. 处理分散体以产生催化剂:

[0065] (a) 使分散体经受干燥步骤以去除溶剂。可以使用蒸发仪器如旋蒸仪。所得到的样品是干燥的且为粉末或颗粒形式。

[0066] (b) 然后可以使来自(a)的样品经受煅烧步骤。该步骤可以包括将样品放置在陶瓷坩埚中,并使它受热(如来自马弗炉)。可以使样品首先经受 150°C 的温度 2 小时,然后 900°C 8 小时,温度以 10°C / 分钟的速率增加。

[0067] 所得到的材料之后可以用作制备合成气的催化剂。如实施例部分所确认的,当催化剂在至少 800°C 的温度下使用时没有观察到焦化或烧结,但在 700°C 的温度下观察到焦化。因此,使用本发明的催化剂制备合成气的反应温度可以是大于 700°C 至 1100°C 的范围,或者 725°C、750°C、775°C 或 800°C 至 900°C、1000°C 或 1100°C 的范围。在具体的情况下,范围可以是 800°C 至 1000°C 或 800°C 至 1100°C。除了温度,1 巴至 30 巴的绝对压力,和 / 或 500 至 10000h⁻¹ 的气时空速 (GHSV) 可以用作从烃材料和本发明的催化剂制备合成气的反应条件。

[0068] 该制备和使用催化剂的方法的益处是它用于工业 / 大规模应用的简单和方便的可伸缩性。

[0069] 本发明的方法中所使用的气态进料混合物中的二氧化碳可以从各种来源获得。在一个非限制性例子中,可以从废气流或循环气流(例如从相同位置的工厂,像例如从氨合成)或从气流回收二氧化碳后获得二氧化碳。回收这种二氧化碳作为本发明的方法中的起始材料的益处是它可以减少排放到大气的二氧化碳的量(例如从化学生产位置)。进料中的氢也可以来源于各种来源,包括来自其他化学过程如乙烷裂解、甲醇合成或甲烷转化为芳香烃的气流。本发明的方法中使用的包括二氧化碳和氢的气态进料混合物可以还含有其他气体,前提是这些气体不会负面影响反应。这类其他气体的实例包括蒸汽或氧。反应中所使用的烃材料可以是甲烷。

[0070] 可以将得到的合成气用于其他下游反应方案以产生另外的产物。图 2 是可以从合成气制备的各种产物的举例说明。这类实例包括化学产物如甲醇制备、烯烃合成(例如经费-托反应)、芳香烃制备、甲醇羰基化、烯烃羰基化、钢铁生产中氧化物的还原等。

[0071] 实施例

[0072] 本发明会通过具体的实施例更加详细地描述。以下实施例仅为了说明的目的提供,并不打算以任何方式限制本发明。本领域技术人员会容易地识别出可以变化或改变而产生基本相同结果的各种非关键性参数。

[0073] 实施例 1 (粘土负载型催化剂的合成)

[0074] 使用以下过程来合成接枝在高岭土载体上的 10 重量%和 20 重量%的 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ 烧绿石催化剂:将 0.8g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.4g ZrCl_4 、0.02g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 7.5ml 去离子水中以形成澄清溶液。将 0.4g 柠檬酸添加至上述溶液。向其添加 5.1g 经纯化的高岭土粉末 (线性化学式 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) (从 Sigma-Aldrich®-K7375 获得), 并将烧瓶转移至旋蒸仪。使材料在旋蒸仪中混合 15 分钟, 然后在真空下蒸发溶剂直至样品变得完全干燥。图 3 是在 1000°C 煅烧 8 小时的纯净高岭土的透射电子显微图。图 4 是在 1000°C 煅烧 8 小时的 10 重量%的 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土催化剂的透射电子显微图。对于 20 重量%的催化剂, 金属前体的量是两倍。预期的是本发明的情况下可以使用各种重量%, 例如约 5%、10%、15%、20%、25%、50% 或更多。另外, 高岭土粉末可以被替换为另一种粘土矿物, 烧绿石催化剂可以通过改变起始材料而改变。利用该过程, 还制备以下另外的高岭土负载型烧绿石催化剂: 10 重量% $\text{La}_2\text{Pt}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土; 20 重量% $\text{La}_2\text{Ru}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土; 20 重量% $\text{La}_2\text{Rh}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土; 和 20 重量% $\text{La}_2\text{Pd}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土。图 5 包括烧绿石/高岭土催化剂 (B) 20 重量%的 $\text{La}_2\text{Ru}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土、(C) 20 重量%的 $\text{La}_2\text{Rh}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土、(D) 20 重量%的 $\text{La}_2\text{Pd}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土和 (E) 20 重量%的 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$ / 高岭土的粉末 X 射线衍射图谱。

[0075] 使用以下两步骤过程来合成接枝在高岭土载体上的 10 重量% CeO_2 /2 重量% Pt 催化剂。在第一步中, 将 0.17g 四氨合氯化铂水合物盐溶解于孔体积当量的水中, 并用干燥的 4.9g 高岭土浸渍。将所得到的产物首先在 125°C 干燥 2 小时, 然后在 200°C 煅烧 4 小时。在第二步中, 将需要量的 0.5g 硝酸铈铵盐溶解于孔体积当量的水中, 并用 Pt/高岭土样品浸渍。将所得到的混合物首先在 150°C 干燥 2 小时, 然后在 900°C 煅烧 8 小时。根据需要调节成分的量 and 类型可以获得不同的重量百分比和催化剂。

[0076] 使用以下过程来合成接枝在高岭土载体上的 La、Ni 催化剂: 将 2.95g $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 1.62g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 7.5ml 去离子水以形成澄清溶液。将 1.57g 柠檬酸添加至上述溶液。向该溶液添加 4.52g 高岭土粉末并将烧瓶转移至旋蒸仪。使材料在旋蒸仪中混合 15 分钟, 然后在真空下蒸发溶剂直至样品变得完全干燥。

[0077] 表 1 提供了所制备高岭土负载型催化剂中一些总结。

[0078] 表 1

[0079]

高岭土负载型催化剂	所使用的溶剂	表面积 (m^2/g)
10% $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$	水	16.3
20% $\text{La}_2\text{Ni}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$	水	8.8
10% $\text{La}_2\text{Pt}_{0.11}\text{Zr}_{1.89}\text{O}_7$	水	18.2
10% CeO_2 /2 重量% Pt/ 高岭土	水	15.0
La, Ni/ 高岭土	水	14.8

[0080] 实施例 2

[0081] (粘土负载型催化剂的用途)

[0082] 利用 10 重量% CeO₂/2 重量% Pt/ 高岭土、10 重量%的 La₂Ni_{0.11}Zr_{1.89}O₇/ 高岭土和 10 重量% La₂Pt_{0.11}Zr_{1.89}O₇/ 高岭土分别在 800℃和 1 巴的绝对压力、800℃和 1 巴的绝对压力、以及 915℃和 1 巴的绝对压力进行二氧化碳重整甲烷 (CDRM) 反应 20 小时。在反应前, 将每种催化剂首先在 10% H₂气氛中在 900℃还原 4 小时。然后, 通过将气体混合物改变为 10% CH₄+10% CO₂+80% N₂各自引发 CDRM 反应。使用 GC 和质谱仪两者来监测气体组成。将 200-500 目大小的催化剂粉末用于测试, 所使用的 GHSV 为 5000h⁻¹。还在相同的压力 (1 巴的绝对压力) 但是在 700℃的温度下进行每种催化剂的比较 CDRM 反应, 在这个温度下发生焦化和催化剂失活。

[0083] 从反应中获得 CO/H₂比例是约 1:1 (见图 6-8)。另外, 发现每种催化剂在 20 小时期间是稳定的且没有任何失活。值得注意的是, 在高于 800℃的温度下没有观察到这些催化剂的任一种的焦化形成 (催化剂上没有出现深黑色)。这通过在 800℃在开放环境中进行所使用的催化剂的灼烧试验得到了确认。通过比较, 在 700℃的温度观察到焦化形成 (催化剂在颜色上变深)。进一步地, 没有观察到烧结。

[0084] 因此, 已发现对于本发明的催化作用的防止焦化形成的关键反应温度范围。

[0085] 实施例 3

[0086] (另外的催化剂)

[0087] 在 800℃和 1 巴的绝对压力下测试用于甲烷的 CO₂重整的两种另外的粘土负载型催化剂 20% La6.5% Ni/ 高岭土和 20% La₂Rh_{0.11}Zr_{1.85}O₇/ 高岭土。两种催化剂分别在 180 和 100 小时期间均显示出良好的活性 (见图 9 (20% La6.5% Ni/ 高岭土) 和图 10 (20% La₂Rh_{0.11}Zr_{1.85}O₇/ 高岭土))。两种催化剂均根据实施例 1 中所使用的过程制备。

[0088] 在德国 HTE 提供的高通量反应体系中测试这两种催化剂的性能。反应器是塞流类型并由钢 SS316 制成, 具有内部陶瓷内衬。使用具有 5mm 直径和 55cm 长度的陶瓷内衬来避免由于甲烷在钢表面裂解的焦化。借助于防漏石墨箍将钢内表面和陶瓷内衬外壁之间的气体密封, 这确保了 100% 的进料气体穿过含有催化剂和惰性材料的陶瓷内衬。压碎催化剂颗粒并过筛至 100 μm-300 μm。将需要量的催化剂过筛部分置于陶瓷内衬内侧的惰性材料的顶部。将 (45% CO₂+45% CH₄+10% Ar) 的混合物用作进料。使用氩气作为 GC 分析的内标物。在 (90% N₂+10% Ar) 的存在下将在氧化状态的每种催化剂加热至 800℃。以 4 个步骤供给 (CH₄+CO₂) 混合物, 在每个步骤中以 5 分钟的间隔替换当量的氮。在 800℃、1 巴的绝对压力和大约气时空速 (GHSV) = 25000h⁻¹下测试全部催化剂。在达到 (45% CO₂+45% CH₄+10% Ar) 的进料组成后, 在 1 小时的平衡时间后开始气体分析。安捷伦 GC 7867 用于气体分析。甲烷和 CO₂转化率计算如下:

[0089]

$$\text{甲烷转化率} = \frac{\text{转化的甲烷的摩尔数}}{\text{进料中甲烷的摩尔数}} \times 100$$

[0090]

$$\text{二氧化碳转化率} = \frac{\text{转化的二氧化碳的摩尔数}}{\text{进料中二氧化碳的摩尔数}} \times 100$$

[0091] 氢与一氧化碳的比例计算如下：

[0092]

$$\text{H}_2/\text{CO} = \frac{\text{产物中氢的摩尔数}}{\text{产物中一氧化碳的摩尔数}} \times 100。$$

[0093] 在 (20% La₆.5% Ni/ 高岭土) 和 (20% La₂Rh_{0.11}Zr_{1.85}O₇/ 高岭土) 的情况下, 所得到的 H₂/CO 为 ≈ 0.75 (见图 9 和 10)。这是由于反向水煤气变换反应 (CO₂+H₂=CO+H₂O)。反向水煤气变换反应取决于甲烷和 CO₂ 转化率, 在更高的转化率下变换反应达到产生更高 H₂/CO 比例的平衡。因此, H₂/CO 比例不是催化剂特异性的。通过减少催化反应的 GHSV, h⁻¹ 来增加 CH₄ 和 CO₂ 转化率可以获得接近 1 的 H₂/CO 比例。

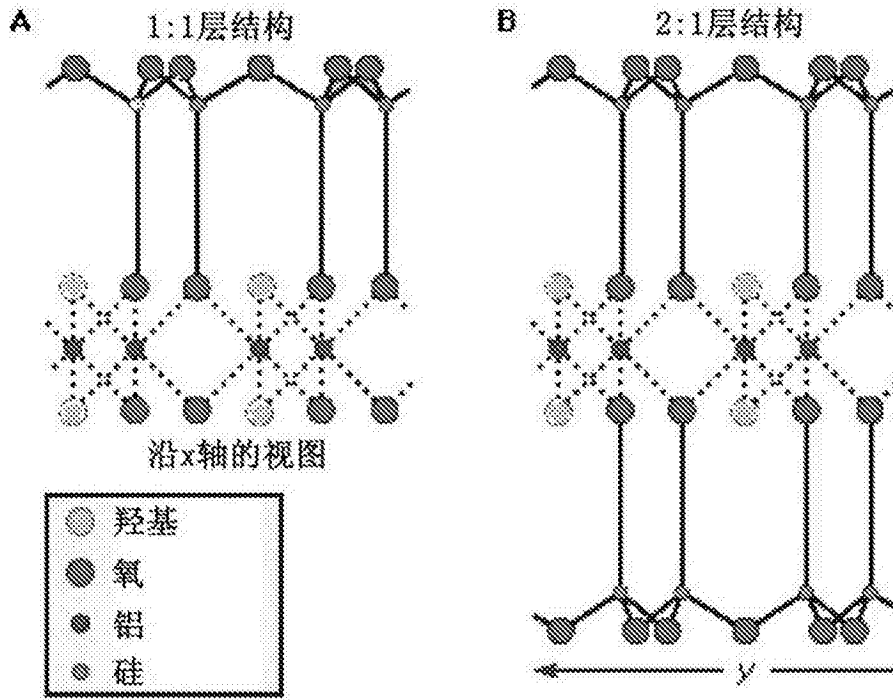


图 1

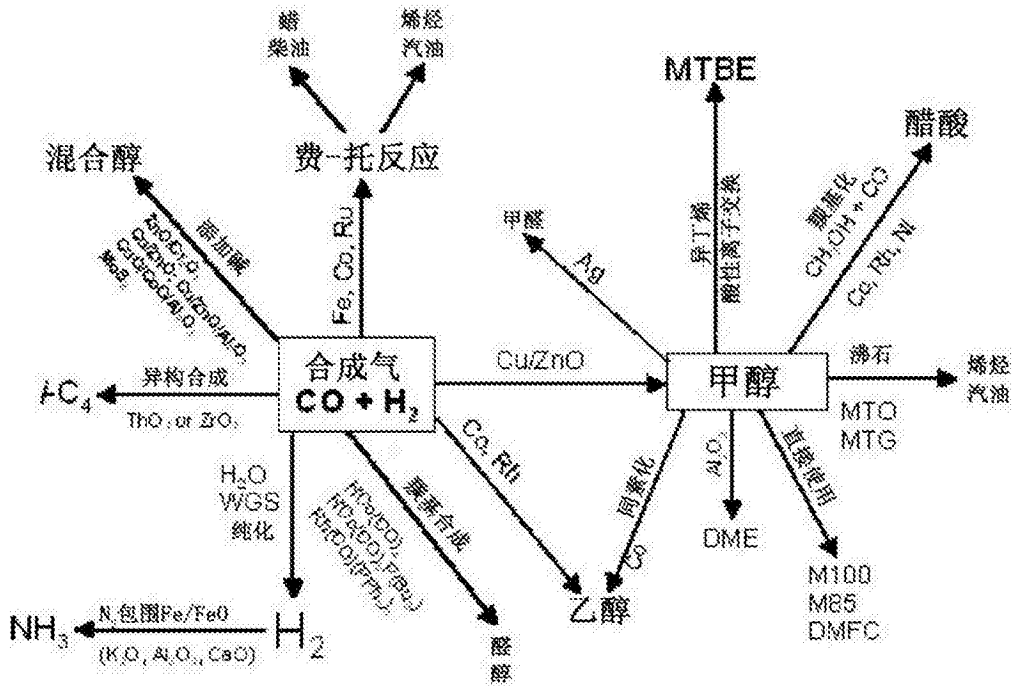


图 2

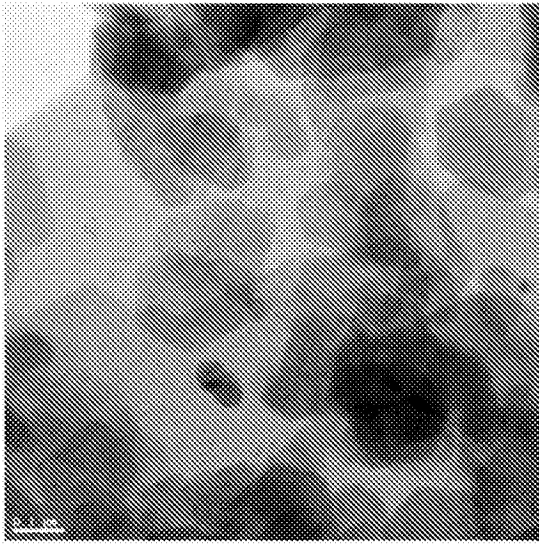


图 3

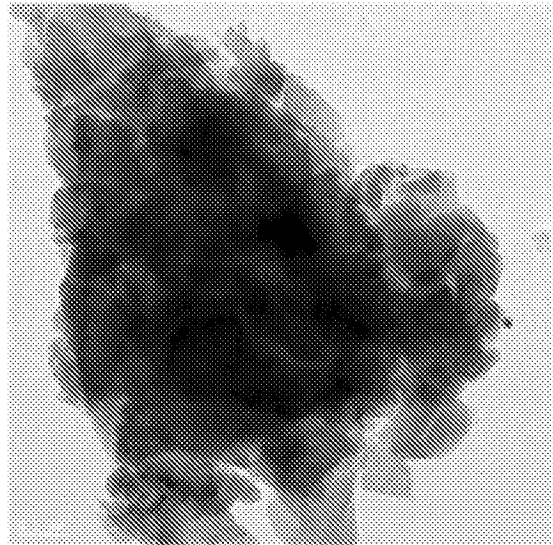


图 4

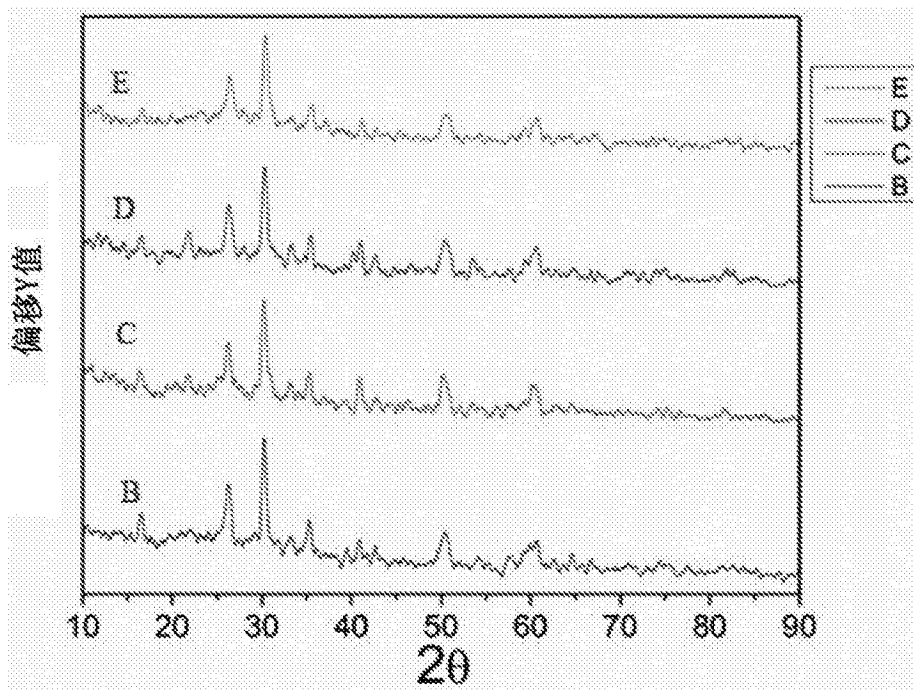


图 5

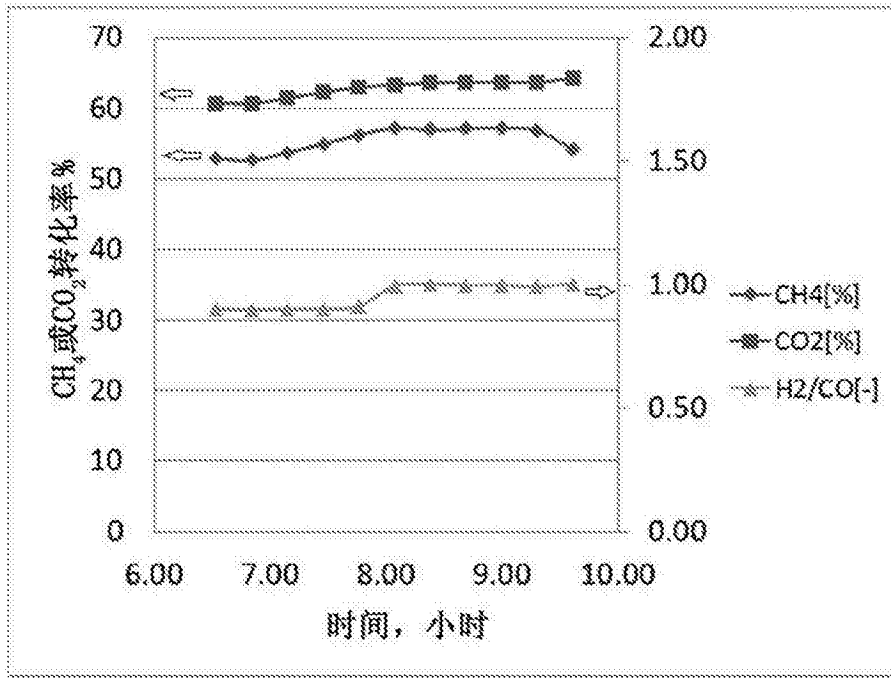


图 6

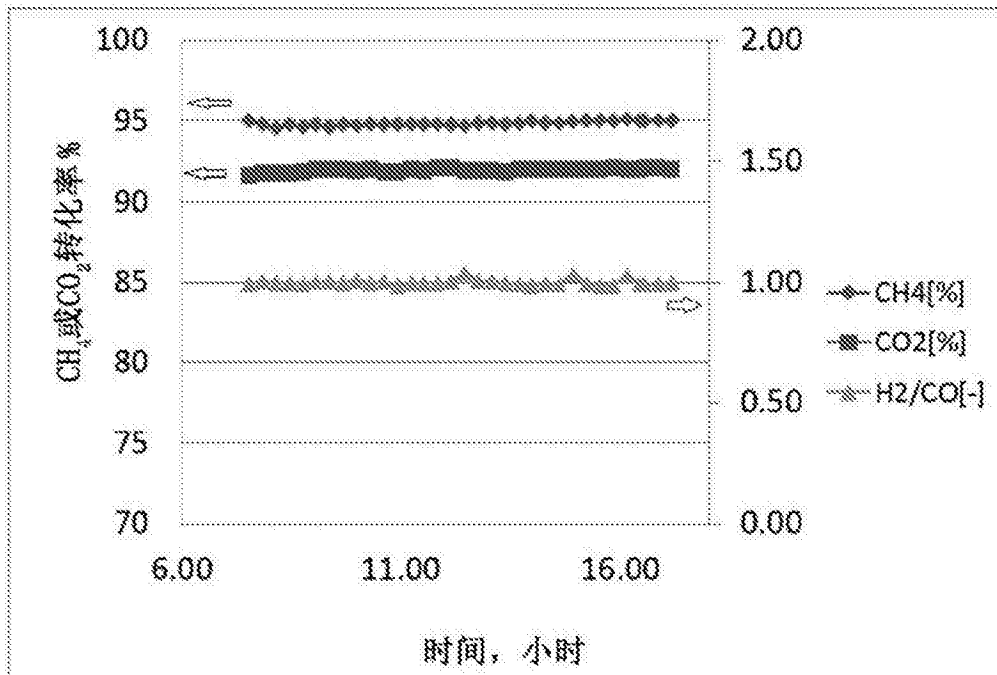


图 7

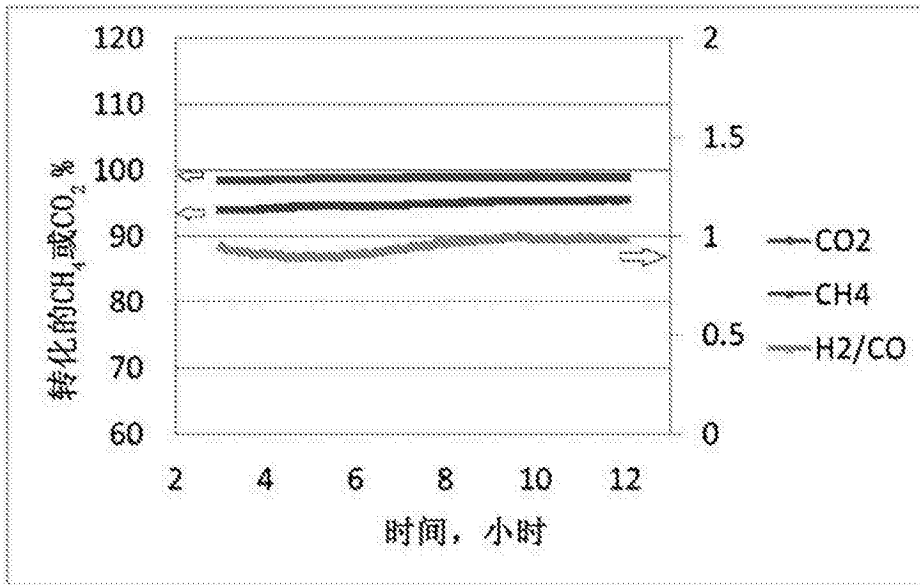


图 8

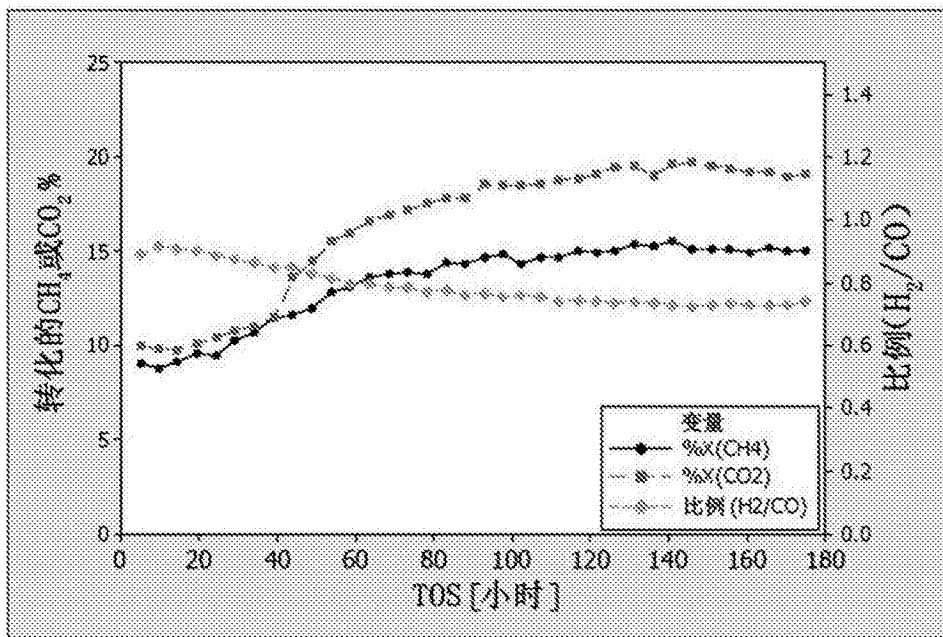


图 9

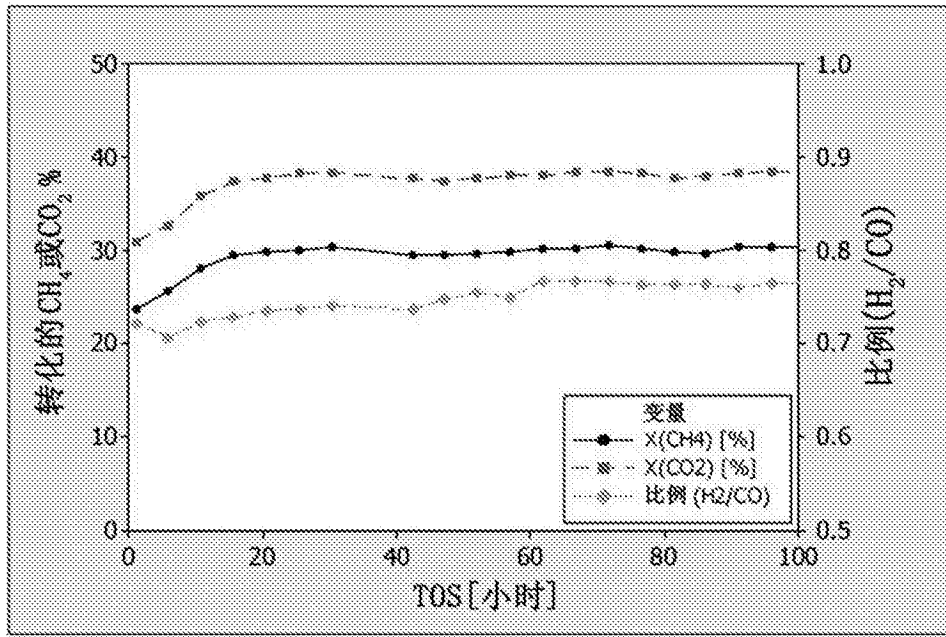


图 10