

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C01B 3/40

B01J 23/58 B01J 35/10



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98804035.2

[45] 授权公告日 2003 年 9 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1121346C

[22] 申请日 1998.4.13 [21] 申请号 98804035.2
[30] 优先权
[32] 1997. 4. 11 [33] JP [31] 110436/1997
[32] 1997. 4. 30 [33] JP [31] 126304/1997
[32] 1997. 8. 29 [33] JP [31] 250062/1997
[86] 国际申请 PCT/JP98/01687 1998.4.13
[87] 国际公布 WO98/46524 日 1998.10.22
[85] 进入国家阶段日期 1999.10.9
[71] 专利权人 千代田化工建设株式会社
地址 日本神奈川县
[72] 发明人 八木冬树 南云笃郎 和田幸隆
志村光则 浅冈佐知夫 若松周平
[56] 参考文献
CN1104606A 1995.07.05 C01B3/40
CN1131638A 1996.09.25 C01B3/40

JP2-307802A 1990.12.21 B01J23/46
JP60-202740A 1985.10.14 B01J23/56
审查员 王 静
[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 于光辉

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称 制备合成气的方法

[57] 摘要

本发明公开了使用一种碳沉积活性受到极度抑制的催化剂，使含碳有机化合物与蒸汽和/或二氧化碳反应，从而制备合成气的方法。该催化剂的特征在于，它包括金属氧化物形成的载体，和选自铈，钪，钇，铈和铂中至少之一并负载在所述载体上的催化金属，所述催化剂的比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 或更小，所述载体金属氧化物的金属离子的电负性为 13.0 或更低，并且所述催化金属的量以金属计，基于所述载体金属氧化物，为 0.0005 - 0.1 摩尔 %。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备合成气的方法，其中在一种催化剂的存在下，使含碳有机化合物与蒸汽和二氧化碳反应，其特征在于，相对于所述的含碳有机化合物中的每摩尔碳，所述的蒸汽的量为 0.5-2 摩尔，相对于每摩尔的 CO_2 ，所述的蒸汽量为 0.1-10 摩尔；所述的反应在 600—1000 $^{\circ}\text{C}$ 的温度、5-40 $\text{Kg/cm}^2\text{G}$ 的压力以及 1000—10000 Hr^{-1} 的 GHSV 的条件下进行；所述催化剂包括载体和选自铈和钨中至少之一并负载在所述载体上的催化金属，所述载体含有至少 98 重量%的氧化镁，并且其中选自 Fe、Ni、 SiO_2 和它们的混合物的杂质的量不高于 1.0 重量%，所述催化剂的比表面积为 0.01-5.8 m^2/g ，并且所述催化金属的量以金属计，基于所述载体，为 0.001-0.08 摩尔%。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述催化剂的比表面积为 0.01-0.7 m^2/g 。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述载体通过在 950—1300 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧氧化镁而获得。

4. 权利要求 1 的方法，其中所述的含碳有机化合物是天然气。

制备合成气的方法

技术领域:

本发明涉及制备合成气的方法。

背景技术:

合成气是含有氢气和一氧化碳的混和气体，作为原料广泛用于合成氨，甲醇，醋酸等。

这样的合成气可以通过烃与蒸汽和/或二氧化碳在催化剂的存在下反应来制备。但是，在该反应中，发生副反应碳沉积反应，引起碳沉积，而碳沉积带来的问题是使催化剂中毒。

碳沉积的原料是用作原料的含碳有机化合物和就地生成的 CO。随着这些原料分压的升高，加速了碳沉积反应。因此，通过增加蒸汽和二氧化碳的进料量，同时降低反应压力，可以减少碳沉积的量。但是在这种情况下，需要过量使用蒸汽和二氧化碳，以降低含碳有机化合物和 CO 的分压，这样又带来几方面的不足。例如，预热蒸汽和二氧化碳所需要的热能消耗增加。而且，从产物中分离这些气体的费用增加。另外，因为要求大的反应装置，装置投资增加。

JP-A-5-208801 公开了一种二氧化碳转化催化剂，含有第 VIII 族金属，负载在高纯度、超细单晶氧化镁上。JP-A-6-279003 公开了一种二氧化碳转化催化剂，含有负载在载体上的钨化合物，该载体含有至少一种碱土金属氧化物和氧化铝。JP-A-9-168740 公开了一种含有铈的二氧化碳转化催化剂，负载在第 II-IV 族金属氧化物或镧系金属氧化物形成的载体上，或上述金属氧化物和氧化铝构成

的复合载体上。使用这些催化剂的反应实验在环境压力下进行。在对于工业应用很重要的高压下，这些催化剂表现出高的碳沉积活性，因此作为工业应用催化剂是不能令人满意的。

本发明的目的是：

- (1) 提供一种通过含碳有机化合物与蒸汽和/或二氧化碳反应制备合成气的方法，该方法可以解决碳沉积问题；
- (2) 提供一种上述形式的合成气制备方法，其中使用一种具有抑制的碳沉积活性的催化剂。

从本说明书下面的叙述中可以了解本发明的其它目的。

发明内容：

本发明人经过深入研究，实现了上述目的，从而完成了本发明。

按照本发明，提供了一种制备合成气的方法，其中在一种催化剂的存在下，含碳有机化合物与蒸汽和/或二氧化碳反应，其特征在于，所述催化剂包括一种金属氧化物形成的载体，和选自铑，钌，铱，钯和铂中至少之一并负载在所述载体上的催化金属；所述催化剂的比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 或更小；所述载体金属氧化物的金属离子电负性为 13.0 或更低；并且所述催化金属的量以金属计，基于所述载体金属氧化物，为 0.0005-0.1 摩尔%。

用在本发明中的催化剂（以后也称作本发明催化剂），含有选自铑（Rh），钌（Ru），铱（Ir），钯（Pd）和铂（Pt）中至少之一的催化金属，并负载在具有特殊性能的载体金属氧化物上。在这种情况下，催化金属可以以金属态或以金属化合物，例如氧化物的形式进行负载。

本发明催化剂的特征在于，催化剂具有使含碳有机化合物转化为合成气所要求的活性，同时显示出显著抑制副反应，即碳沉积反

应的功能。

用在本发明中的催化剂可以显著抑制碳沉积反应，其特征在于：

- (i) 载体金属氧化物的金属离子电负性为 13.0 或更低；
- (ii) 催化剂的比表面积为 $25\text{m}^2/\text{g}$ 或更小；和
- (iii) 基于载体金属氧化物，负载的催化金属的量为 0.0005-0.1 摩尔%。

这种对碳沉积反应活性具有很大抑制的催化剂是本发明人首次发现的。

用作载体的金属氧化物可以是单一的金属氧化物，或者是复合的金属氧化物。在本发明中，载体金属氧化物上的金属离子的电负性为 13 或更低，优选 12 或更低，更优选 10 或更低。低限约为 4。这样，用在本发明中的载体金属氧化物上的金属离子的电负性为 4-13，优选 4-12。金属氧化物上的金属离子的电负性优选不超过 13，因为会显著发生碳沉积反应。

金属氧化物上的金属离子的电负性，定义为如下公式：

$$X_i = (1+2i) X_o$$

其中： X_i ：金属离子的电负性

X_o ：金属的电负性

i ：电价数。

当金属氧化物是复合金属氧化物时，使用金属离子的平均电负性。该平均值为，包含在复合金属氧化物中的每种金属离子的电负性与相应的金属氧化物在复合金属氧化物中的摩尔分数的积之总和。

金属的电负性 (X_o) 按照 Pauling 的定义。Pauling 电负性见 “W. J. Moore Physical Chemistry, Vol. 1, FUJISHIRO, Ryoichi 译”, 4th Edition, Tokyo Kagaku Dojin, p.707 (1974), Table 15.4.

金属氧化物上的金属离子的电负性，详细描述于例如“Shokubaikoza, vol. 2, p145 (1985), edited by Catalyst Society of Japan”。

金属氧化物可以包括那些含有一种或至少两种金属的金属氧化物，金属例如是 Mg, Ca, Ba, Zn, Al, Zr 和 La。作为例子的这类金属氧化物是单金属氧化物，例如氧化镁 (MgO)，氧化钙 (CaO)，氧化钡 (BaO)，氧化锌 (ZnO)，氧化铝 (Al₂O₃)，氧化锆 (ZrO₂)，和氧化镧 (La₂O₃)，和复合金属氧化物，例如 MgO/CaO，MgO/BaO，MgO/ZnO，MgO/Al₂O₃，MgO/ZrO₂，CaO/BaO，CaO/ZnO，CaO/Al₂O₃，CaO/ZrO₂，BaO/ZnO，BaO/Al₂O₃，BaO/ZrO₂，ZnO/Al₂O₃，ZnO/ZrO₂，Al₂O₃/ZrO₂，La₂O₃/MgO，La₂O₃/Al₂O₃，和 La₂O₃/CaO。

用在本发明中的比表面积为 25 m²/g 或更小的催化剂，可以通过在负载催化金属前，在 300-1,300℃，优选在 650-1,200℃下煅烧载体金属氧化物而得到。在负载上催化金属后，该负载了催化金属的载体进一步在 600-1,300℃，优选在 650-1,200℃下煅烧。也可以通过将催化金属负载在载体金属氧化物上，然后在 600-1,300℃，优选在 650-1,200℃下煅烧该催化金属负载产物，得到催化剂。煅烧温度的上限没有特别的限制，但是通常为 1,500℃或更低，优选 1,300℃或更低。在这种情况下，催化剂或载体金属氧化物的比表面积可以通过煅烧温度和煅烧时间来控制。

用在本发明中的催化剂或载体金属氧化物的比表面积优选为 20 m²/g 或更小，更优选为 15 m²/g 或更小，最优选为 10 m²/g 或更小。比表面积的下限约为 0.01 m²/g。通过指定催化剂，或其中金属离子的电负性为 13 或更低的载体金属氧化物的比表面积在上述范围内，可以显著抑制催化剂的碳沉积活性。

基于载体金属氧化物，以金属计，负载在载体金属氧化物上的

催化金属的量至少为 0.0005 摩尔%，优选至少为 0.001 摩尔%，更优选至少为 0.002 摩尔%。上限通常为 0.1 摩尔%，优选 0.09 摩尔%。在本发明中，负载的金属的量期望为 0.0005-0.1 摩尔%，优选 0.001-0.1 摩尔%。

在本发明的催化剂中，催化剂的比表面积基本上与载体金属氧化物的比表面积相同。这样，在本说明书中，使用的术语“催化剂的比表面积”与“其载体金属氧化物的比表面积”含义相同。

在本说明书提到的涉及催化剂或载体金属氧化物的术语“比表面积”是用“BET 方法”，使用 Shibata Science Inc. 制造的“SA-100”测量仪，在 15℃ 温度下测得的。

用在本发明中的催化剂具有小的比表面积，并且含有非常小量的负载催化金属，这样极度抑制了其碳沉积反应活性。然而，该催化剂对于将含碳有机化合物原料转化成合成气，具有令人满意的活性。

用在本发明中的催化剂可以用传统方法制备。制备本发明催化剂的一种优选的方法是浸渍法。为了采用浸渍方法制备本发明催化剂，将一种催化剂金属盐或其水溶液加入到含有载体金属氧化物的水分散体中，并使其混和。然后从水溶液中分离出载体金属氧化物，然后进行干燥和煅烧。另一种方法（早期润湿方法）也是有效的，其中将一种相应于孔体积分量的金属盐溶液一点一点地加入到载体金属氧化物中，以均匀地润湿该载体的表面，然后进行干燥和煅烧。在这些方法中，催化剂金属盐使用水溶性的盐。这样的水溶性盐可以是无机酸盐，例如硝酸盐或盐酸盐，或者是有机酸盐，例如醋酸盐或草酸盐。作为一种可以替代的方法，可以将金属乙酰丙酮化物等溶解在有机溶剂，例如丙酮中，并且将该溶液浸渍在载体金属氧化物上。当用催化金属盐的水溶液浸渍金属氧化物时，干燥的温度

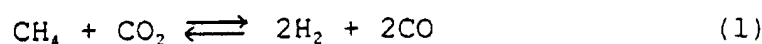
为 100-200℃，优选 100-150℃。当使用有机溶剂浸渍时，干燥的温度比所述溶剂的沸点高 50-100℃。煅烧的温度和时间按照载体金属氧化物或得到的催化剂的比表面积（催化剂的比表面积）进行适当选择。通常使用的煅烧温度为 500-1,100℃。

在本发明催化剂制备过程中，用作载体的金属氧化物，可以通过煅烧商购的金属氧化物或商购的金属氢氧化物而得到的产品。金属氧化物的纯度至少为 98%（重量），优选至少为 99%（重量）。但是，能够提高碳沉积活性的组分，或者在还原条件下分解的组分，例如诸如铁和镍之类的金属和二氧化硅，是不希望使用的。在金属氧化物中的这类杂质希望不大于 1%（重量），优选不大于 0.1%（重量）。

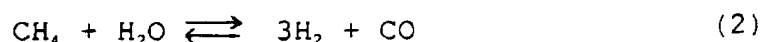
本发明催化剂可以以各种形式使用，例如粉末状，粒状，球状，柱状和圆筒状。可以按照所使用的催化床系统适当选择催化剂的形式。

按照本发明制备合成气，可以通过使含碳有机化合物，与蒸汽和/或二氧化碳，在上述催化剂存在下反应而实现。作为含碳有机化合物，可以使用低级烃，例如甲烷，乙烷，丙烷，丁烷，或石脑油，或非烃化合物，例如甲醇或二甲醚。优选使用甲烷。在本发明中，有利的是使用含有二氧化碳的天然气（甲烷气）。

若是甲烷与二氧化碳反应（用二氧化碳转化）的方法，该反应如下：



若是甲烷与蒸汽反应（用蒸汽转化）的方法，该反应如下：



在用二氧化碳转化反应中，反应温度为 500-1,200℃，优选

600-1,000℃，反应压力为 5-40kg/cm²G 的升高的压力，优选 5-30kg/cm²G。当采用填充床系统完成反应时，气体的空速（GHSV）为 1,000-10,000hr⁻¹，优选 2,000-8,000hr⁻¹。相对于含碳有机化合物原料中每摩尔原料化合物的碳，使用的二氧化碳的量为 20-0.5 摩尔，优选 10-1 摩尔。

在用蒸汽转化反应中，反应温度为 600-1,200℃，优选 600-1,000℃，反应压力为 1-40kg/cm²G 的升高的压力，优选 5-30kg/cm²G。当采用填充床系统完成反应时，气体的空速（GHSV）为 1,000-10,000hr⁻¹，优选 2,000-8,000hr⁻¹。相对于含碳有机化合物原料中每摩尔原料化合物的碳，使用的蒸汽的量为 0.5-5 摩尔，优选 1-2 摩尔，更优选 1-1.5 摩尔。

按照本发明，在用蒸汽转化过程中，可以以一种工业上有利的方式生产合成气，同时抑制碳沉积，即使当蒸汽的量保持在每摩尔原料化合物碳 2 摩尔或更低。鉴于在传统方法中每摩尔原料化合物碳要求 2-5 摩尔蒸汽，使用 2 摩尔或更低蒸汽量就可以使转化反应平稳进行的本发明具有巨大的工业价值。

在本发明中，若是通过使含碳有机化合物与蒸汽和二氧化碳的混合物反应来制备合成气，蒸汽与二氧化碳的混和比例没有特别的限制，但是通常是例如使 H₂O/CO₂ 的摩尔比为 0.1-10。

本发明方法可以采用各种催化剂系统来进行，例如填充床系统，流化床系统，悬浮床系统和移动床系统。

实施例：

下面将通过实施例进一步详细描述本发明。

催化剂制备实施例 1

氧化铝在 650℃下，在空气中煅烧 1.5h（小时），其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法（初期润湿方法）将 Ru 负载到氧化铝上。该产品进一步在空气中于 1,000℃下煅烧，得到负载 Ru 的 Al_2O_3 催化剂（Ru 含量为 $3.0 \times 10^{-4} \text{g/g Al}_2\text{O}_3$ ，以摩尔量计，为 0.03mol%）。通过将氯化钌（III）水溶液一点一点地滴加到煅烧过的氧化铝中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。滴加到氧化铝中的氯化钌（III）水溶液的 Ru 浓度为 0.05%（重量）。该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 1,000℃煅烧 1.5h，得到负载 Ru 的 Al_2O_3 催化剂（表面积：18.6m²/g）。 Al_2O_3 的 Al^{3+} 的电负性 X_i 为 11.3。

催化剂制备实施例 2

氧化锆在 600℃下，在空气中煅烧 2h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Rh 负载到氧化锆上。该产品进一步在空气中于 970℃下煅烧，得到负载 Rh 的 ZrO_2 催化剂（Rh 含量为 $8.4 \times 10^{-6} \text{g/gZrO}_2$ ，以摩尔量计，为 0.001mol%）。通过将醋酸铑（III）水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 ZrO_2 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。滴加到氧化锆中的醋酸铑（III）水溶液的 Rh 浓度为 0.0065%（重量）。该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 970℃煅烧 2h，得到负载 Rh 的 ZrO_2 催化剂（表面积：8.6m²/g）。 ZrO_2 的 Zr^{4+} 的电负性 X_i 为 12.0。

催化剂制备实施例 3

氧化镁在 600℃下，在空气中煅烧 2h，其颗粒大小调节为

0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 1,100℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 2.6×10^{-3} g/gMg，以摩尔量计，为 0.1mol%）。通过将醋酸铑(III)水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。滴加到氧化镁中的醋酸铑(III)水溶液的 Rh 浓度为 1.7%（重量）。该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 1,100℃煅烧 2h，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（表面积：0.6m²/g）。MgO 的 Mg²⁺的电负性 Xi 为 6.6。

催化剂制备实施例 4

用浸渍方法，将 Rh 负载在氧化镁上（1/8 英寸颗粒的形式），在空气中于 1,100℃煅烧 3h。该产品进一步在空气中于 400℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 1.5×10^{-3} g/gMgO，以摩尔量计，为 0.06mol%）。通过将煅烧过的 MgO 颗粒浸泡在 Rh 浓度为 1.0%（重量）的醋酸铑(III)水溶液中 3h，得到上述的浸渍材料。然后该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 400℃煅烧 3h，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（表面积：0.7m²/g）。MgO 的 Mg²⁺的电负性 Xi 为 6.6。

催化剂制备实施例 5

用浸渍方法，将 Rh 负载在氧化镁上（1/8 英寸颗粒的形式），在空气中于 1,100℃煅烧 3h。该产品进一步在空气中于 1,000℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 2.6×10^{-5} g/gMgO，以摩尔量计，为 0.001mol%）。通过将煅烧过的 MgO 颗粒浸泡在 Rh 浓度为 0.017%（重量）的乙酰丙酮化铑(III)的丙酮溶液中 3h，得

到上述的浸渍材料。然后该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 1,000℃煅烧 3h, 得到负载 Rh 的 MgO 催化剂 (表面积: 0.6m²/g)。MgO 的 Mg²⁺的电负性 X_i 为 6.6。

催化剂制备实施例 6

用浸渍方法, 将 Rh 负载在含有 5mol%氧化钙的氧化镁上 (1/8 英寸颗粒的形式), 并在空气中于 1,100℃煅烧 3h。该产品进一步在空气中于 950℃下煅烧, 得到负载 Rh 的 CaO/MgO 催化剂 (Rh 含量为 7.5×10^{-4} g/g (CaO/MgO), 以摩尔量计, 为 0.03mol)。通过将煅烧过的 CaO/MgO 颗粒浸泡在 Rh 浓度为 0.5% (重量) 的醋酸铑 (III) 水溶液中 3h, 得到上述的浸渍材料。然后该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 950℃煅烧 3h, 得到负载 Rh 的 CaO/MgO 催化剂 (表面积: 0.8m²/g)。载体的金属离子的平均电负性 X_i 为 6.5。

催化剂制备实施例 7

用浸渍方法, 将 Rh 负载在含有 10mol%氧化镧的氧化镁上 (1/8 英寸颗粒的形式), 并在空气中于 1,100℃煅烧 3h。该产品进一步在空气中于 950℃下煅烧, 得到负载 Rh 的 La₂O₃/MgO 催化剂 (Rh 含量为 9.0×10^{-5} g/g (La₂O₃/MgO), 以摩尔量计, 为 0.006mol%)。通过将煅烧过的 La₂O₃/MgO 颗粒浸泡在 Rh 浓度为 0.1% (重量) 的乙酰丙酮化铑 (III) 的丙酮溶液中 3h, 得到上述的浸渍材料。然后该浸渍材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 950℃煅烧 3h, 得到负载 Rh 的 La₂O₃/MgO 催化剂 (表面积: 0.8m²/g)。载体的金属离子的平均电负性 X_i 为 6.7。

催化剂制备实施例 8

氧化镁在 1,000℃下, 在空气中煅烧 1.5h, 其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后, 用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 950℃下煅烧, 得到负载 Rh 的 MgO 催化剂 (Rh 含量为 2.6×10^{-4} g/gMgO, 以摩尔量计, 为 0.01mol%)。通过将醋酸铑(III)水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中, 在加入每一滴后进行摇晃而使其混和, 这样得到上述的浸渍材料。醋酸铑(III)水溶液的 Rh 浓度为 0.17% (重量)。浸渍了 Rh 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 950℃煅烧 1.5h, 得到负载 Rh 的 MgO 催化剂 (表面积: 5.8m²/g)。

催化剂制备实施例 9

氧化镁在 920℃下, 在空气中煅烧 2h, 其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后, 用浸渍方法将 Ru 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 920℃下煅烧, 得到负载 Ru 的 MgO 催化剂 (Ru 含量为 1.5×10^{-3} g/gMgO, 以摩尔量计, 为 0.06mol%)。通过将水合氯化钌(III)水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中, 在加入每一滴后进行摇晃而使其混和, 这样得到上述的浸渍材料。氯化钌(III)水溶液的 Ru 浓度为 1.0% (重量)。浸渍了 Ru 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 920℃煅烧 2h, 得到负载 Ru 的 MgO 催化剂 (表面积: 9.6m²/g)。

催化剂制备实施例 10

氧化镁在 300℃下, 在空气中煅烧 3h, 其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后, 用浸渍方法将 Ir 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 600℃下煅烧, 得到负载 Ir 的 MgO 催化剂 (Ir 含量

为 $4.8 \times 10^{-3} \text{g/gMgO}$ ，以摩尔量计，为 0.10mol%）。通过将氯化铱（IV）水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。氯化铱（IV）水溶液的 Ir 浓度为 3.2%（重量）。浸渍了 Ir 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 600℃煅烧 3h，得到负载 Ir 的 MgO 催化剂（表面积：24.8m²/g）。

催化剂制备实施例 11

氧化镁在 500℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Pt 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 750℃下煅烧，得到负载 Pt 的 MgO 催化剂（Pt 含量为 $4.8 \times 10^{-3} \text{g/gMgO}$ ，以摩尔量计，为 0.10mol%）。通过将氯铂酸（[H₂PtCl₆]）水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。氯铂酸水溶液的 Pt 浓度为 3.2%（重量）。浸渍了 Pt 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 750℃煅烧 3h，得到负载 Pt 的 MgO 催化剂（表面积：18.4m²/g）。

催化剂制备实施例 12

氧化镁在 300℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 1.2-2.5mm。然后，用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 950℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 $1.0 \times 10^{-3} \text{g/gMgO}$ ，以摩尔量计，为 0.04mol%）。通过将醋酸铑（III）水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。醋酸铑（III）水溶液的 Rh 浓度为 0.68%（重量）。浸渍了 Rh 的材料在空气中于 120℃干燥

2.5h, 并且在同样的气氛下于 950℃煅烧 3h, 得到负载 Rh 的 MgO 催化剂 (表面积: 6.0m²/g)。

催化剂制备实施例 13

氧化镁在 930℃下, 在空气中煅烧 3h, 其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后, 用浸渍方法将 Ru 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 970℃下煅烧, 得到负载 Ru 的 MgO 催化剂 (Ru 含量为 7.5×10^{-4} g/gMgO, 以摩尔量计, 为 0.03mol%)。通过将氯化钌(III)水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中, 在加入每一滴后进行摇晃而使其混和, 这样得到上述的浸渍材料。氯化钌(III)水溶液的 Ru 浓度为 0.50% (重量)。浸渍了 Ru 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 970℃煅烧 3h, 得到负载 Ru 的 MgO 催化剂 (表面积: 5.2m²/g)。

催化剂制备实施例 14

氧化镁在 350℃下, 在空气中煅烧 3h, 其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后, 用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 1,050℃下煅烧, 得到负载 Rh 的 MgO 催化剂 (Rh 含量为 2.0×10^{-3} g/gMgO, 以摩尔量计, 为 0.08mol%)。通过将醋酸铑(III)水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中, 在加入每一滴后进行摇晃而使其混和, 这样得到上述的浸渍材料。醋酸铑(III)水溶液的 Rh 浓度为 1.3% (重量)。浸渍了 Rh 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h, 并且在同样的气氛下于 1,050℃下煅烧 3h, 得到负载 Rh 的 MgO 催化剂 (表面积: 1.5 m²/g)。

催化剂制备实施例 15

氧化镁在 950℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Ru 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 950℃下煅烧，得到负载 Ru 的 MgO 催化剂（Ru 含量为 2.5×10^{-4} g/gMgO，以摩尔量计，为 0.01mol%）。通过将氯化钌(III)水合物的水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。氯化钌(III)水合物的水溶液的 Ru 浓度为 0.17%（重量）。浸渍了 Ru 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 950℃煅烧 3h，得到负载 Ru 的 MgO 催化剂（表面积：4.8m²/g）。在这种情况下，Ru 是以氧化钌的形式负载的。

催化剂制备实施例 16

氧化镁在 300℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 1,050℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 2.3×10^{-3} g/gMgO，以摩尔量计，为 0.09mol%）。通过将醋酸铑(III)水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。醋酸铑(III)水溶液的 Rh 浓度为 1.5%（重量）。浸渍了 Rh 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 1,050℃下煅烧 3h，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（表面积：2.0 m²/g）。在这种情况下，Rh 是以氧化铑的形式负载的。

催化剂制备实施例 17

氧化镁在 1,000℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进

一步在空气中于 950℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 $1.5 \times 10^{-4} \text{g/gMgO}$ ，以摩尔量计，为 0.006mol%）。通过将醋酸铑（III）水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。醋酸铑（III）水溶液的 Rh 浓度为 0.1%（重量）。浸渍了 Rh 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 950℃下煅烧 3h，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（表面积：5.6 m²/g）。

催化剂制备实施例 18

氧化镁在 500℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Rh 和 Pt 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 1,050℃下煅烧，得到负载 Rh 和 Pt 的 MgO 催化剂（Rh 和 Pt 的含量分别为 $1.8 \times 10^{-3} \text{g/gMgO}$ 和 $4.8 \times 10^{-4} \text{g/gMgO}$ ，以摩尔量计，分别为 0.07 和 0.01mol%）。通过将醋酸铑（III）和氯铂酸（[H₂PtCl₆]）的水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。该混和水溶液的 Rh 和 Pt 的浓度分别为 1.2%（重量）和 0.32%（重量）。浸渍了 Rh 和 Pt 的材料在空气中于 120℃干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 1,050℃下煅烧 3h，得到负载 Rh 和 Pt 的 MgO 催化剂（表面积：1.4m²/g）。

催化剂制备比较例 1

氧化镁在 370℃下，在空气中煅烧 3h，其颗粒大小调节为 0.27-0.75mm。然后，用浸渍方法将 Rh 负载到氧化镁上。该产品进一步在空气中于 370℃下煅烧，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（Rh 含量为 $2.6 \times 10^{-3} \text{g/gMgO}$ ，以摩尔量计，为 0.10mol%）。通过将醋酸铑（III）

水溶液一点一点地滴加到煅烧过的 MgO 中，在加入每一滴后进行摇晃而使其混和，这样得到上述的浸渍材料。醋酸铑（III）水溶液的 Rh 浓度为 1.7%（重量）。浸渍了 Rh 的材料在空气中于 120°C 干燥 2.5h，并且在同样的气氛下于 370°C 下煅烧 h，得到负载 Rh 的 MgO 催化剂（表面积： $98\text{ m}^2/\text{g}$ ）。

反应实施例 1

将在催化剂制备实施例 1 中得到的催化剂（5cc）填充到一个反应器内，进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下，于 900°C 进行还原处理 1h，将氧化态的 Rh 转化为金属 Rh 。然后，处理摩尔比为 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ 的原料气，温度为 850°C ，压力为 $20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，GHSV（以甲烷为计量基础）为 $4,000\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 55%（在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=55%），并且在反应开始 100 小时后 CH_4 的转化率为 54%。此处术语“ CH_4 转化率”定义为如下公式：

$$\text{CH}_4\text{ 转化率 (\%)} = (\text{A}-\text{B}) / \text{A} \times 100$$

A: 原料中 CH_4 的摩尔数

B: 产物中 CH_4 的摩尔数。

反应实施例 2

将在催化剂制备实施例 2 中得到的催化剂（5cc）填充到一个反应器内，进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下，于 900°C 进行还原处理 1h。然后，处理摩尔比为 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ 的原料气，温度为 870°C ，压力为 $10\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，GHSV（以甲烷为计量基础）为 $2,000\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 71%（在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=71%），并

且在反应开始 50 小时后 CH_4 的转化率为 71%。

反应实施例 3

将在催化剂制备实施例 3 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行甲烷转化实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900°C 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.5 : 1.0$ 的原料气, 温度为 850°C , 压力为 $20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 $4,000\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 61.5% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率 = 62.0%), 并且在反应开始 400 小时后 CH_4 的转化率为 61.0%。

反应实施例 4

将在催化剂制备实施例 4 中得到的催化剂 (20cc) 填充到一个反应器内, 进行甲烷转化实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900°C 进行还原处理 1h, 将氧化态的 Rh 转化为金属 Rh。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.5 : 1.0$ 的原料气, 温度为 850°C , 压力为 $20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 $3,500\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 61.0% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率 = 62.0%), 并且在反应开始 280 小时后 CH_4 的转化率为 61.0%。

反应实施例 5

将在催化剂制备实施例 5 中得到的催化剂 (20cc) 填充到一个反应器内, 进行用水使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900°C 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$ 的原料气, 温度为 850°C , 压力为

20kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 2,000hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH₄ 的转化率和产物气体的 H₂/CO 摩尔比分别为 72.0% (在实验条件下 CH₄ 的平衡转化率 = 71%) 和 4.6, 并且在反应开始 280 小时后 CH₄ 的转化率为 71.8%。

反应实施例 6

将在催化剂制备实施例 6 中得到的催化剂 (20cc) 填充到一个反应器内, 进行用水使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900℃ 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 CH₄: H₂O = 1: 1 的原料气, 温度为 850℃, 压力为 20kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 5,500hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH₄ 的转化率和产物气体的 H₂/CO 摩尔比分别为 52.2% (在实验条件下 CH₄ 的平衡转化率 = 52.3%) 和 3.8, 并且在反应开始 250 小时后 CH₄ 的转化率为 52.0%。

反应实施例 7

将在催化剂制备实施例 7 中得到的催化剂 (20cc) 填充到一个反应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 920℃ 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 CH₄: CO₂ = 1: 1 的原料气, 温度为 850℃, 压力为 20kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 4,000hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH₄ 的转化率为 54.0% (在实验条件下 CH₄ 的平衡转化率 = 55%), 并且在反应开始 380 小时后 CH₄ 的转化率为 53.5%。

反应实施例 8

将在催化剂制备实施例 8 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反

应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900°C 进行还原处理 1h, 将氧化态的 Rh 转化为金属 Rh。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ 的原料气, 温度为 850°C , 压力为 $20\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 $4,000\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 55% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=55%), 并且在反应开始 320 小时后 CH_4 的转化率为 54%。

反应实施例 9

将在催化剂制备实施例 9 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900°C 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ 的原料气, 温度为 870°C , 压力为 $10\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 $6,000\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 71% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=71%), 并且在反应开始 520 小时后 CH_4 的转化率为 71%。

反应实施例 10

将在催化剂制备实施例 10 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900°C 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ 的原料气, 温度为 830°C , 压力为 $5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 $2,500\text{hr}^{-1}$ 。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 73% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=73%), 并且在反应开始 100 小时后 CH_4 的转化率为 71%。

反应实施例 11

将在催化剂制备实施例 11 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行甲烷转化实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900℃ 进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.5 : 0.5$ 的原料气, 温度为 880℃, 压力为 10kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 3,000hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 70% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=70%), 并且在反应开始 120 小时后 CH_4 的转化率为 67%。

反应实施例 12

以同样的方式重复实施例 8, 但是使用蒸汽代替二氧化碳。反应开始 5 小时和 320 小时后 CH_4 的转化率分别为 52% 和 51%。

反应实施例 13

将在催化剂制备实施例 17 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900℃ 进行还原处理 1h, 将氧化态的 Rh 转化为金属 Rh。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 3$ 的原料气, 温度为 850℃, 压力为 25kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 6,000hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 86.1% (在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=86.1%), 产物气体的 CO/H_2 摩尔比为 2.2。在反应开始 280 小时后 CH_4 的转化率为 85.7%。

反应实施例 14

将在催化剂制备实施例 7 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900℃进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 5$ 的原料气, 温度为 830℃, 压力为 20kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 5,500hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 95.7%(在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=95.8%), 产物气体的 CO/H_2 摩尔比为 3.2。在反应开始 400 小时后 CH_4 的转化率为 95.4%。

反应实施例 15

将在催化剂制备实施例 9 中得到的催化剂 (5cc) 填充到一个反应器内, 进行用二氧化碳使甲烷转化的实验。

催化剂事先在氢气流下, 于 900℃进行还原处理 1h。然后, 处理摩尔比为 $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$ 的原料气, 温度为 800℃, 压力为 20kg/cm²G, GHSV (以甲烷为计量基础) 为 4,000hr⁻¹。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 45.5%(在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=45.5%), 产物气体的 CO/H_2 摩尔比为 1.6。在反应开始 150 小时后 CH_4 的转化率为 45.2%。

反应比较例 1

如反应实施例 1 中所描述的同样方式进行用二氧化碳使甲烷转化的实验, 只是使用比较催化剂制备实施例 1 中制备的催化剂 (5cc)。在此例中, 反应开始 5 小时和 15 小时后 CH_4 的转化率分别为 40%和 8%。

反应比较例 2

如反应实施例 6 中所描述的同样方式进行用 H_2O 使甲烷转化的实验, 只是使用比较催化剂制备实施例 1 中制备的催化剂。在此例

中，反应开始 5 小时和 20 小时后 CH_4 的转化率分别为 45%和 10%。

反应比较例 3

如反应实施例 15 中所描述的同样方式重复用二氧化碳使甲烷转化的实验，只是使用比较催化剂制备实施例 1 中得到的 5cc 催化剂。反应开始 5 小时后 CH_4 的转化率为 42.0%（在实验条件下 CH_4 的平衡转化率=45.5%），产物气体的 CO/H_2 摩尔比为 1.7。在反应开始 15 小时后 CH_4 的转化率为 5.0%。

本发明中所使用的催化剂显示出极度抑制的碳沉积活性，同时保持了使含碳有机化合物转化为合成气所要求的活性。因此按照本发明，可以以好的产率，长周期连续制备合成气，同时防止碳沉积。

另外，使用本发明催化剂，即使在高压下也可以有效抑制碳沉积，这样可以使用小规模装置来制备合成气，从而可以降低装置成本。