



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103998134 B

(45)授权公告日 2018.02.13

(21)申请号 201280057832.6

(22)申请日 2012.11.01

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103998134 A

(43)申请公布日 2014.08.20

(30)优先权数据

2011-257842 2011.11.25 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.05.23

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/078385 2012.11.01

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/077165 JA 2013.05.30

(73)专利权人 国立大学法人群馬大学

地址 日本群馬县

专利权人 日清纺控股株式会社

(72)发明人 尾崎纯一 高桥海树 高桥卓也

神成尚克 小林里江子 斋藤直人

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张海涛 于辉

(51)Int.Cl.

B01J 37/08(2006.01)

B01J 23/755(2006.01)

B01J 32/00(2006.01)

C01B 3/58(2006.01)

(56)对比文件

赵军等.覆碳铁、钴、镍纳米复合材料对AP的催化热分解.《火炸药学报》.2006,第29卷(第5期),

审查员 马芳

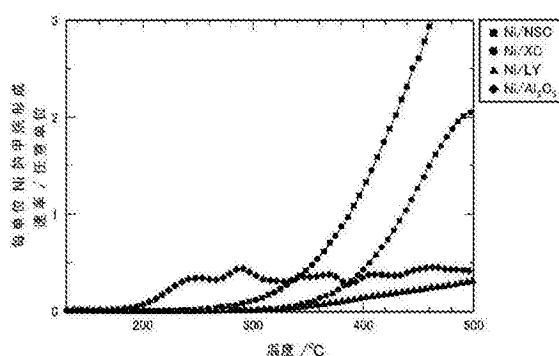
权利要求书3页 说明书14页 附图8页

(54)发明名称

用于负载金属的载体、负载金属型催化剂、甲烷化反应设备和与其相关的方法

(57)摘要

提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的用于负载金属的载体、负载金属型催化剂、甲烷化反应设备和与其相关的方法。所述用于负载金属的载体包括通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料,其中所述载体用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属。所述负载金属型催化剂包括:由通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料形成的载体;和对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属,所述金属负载于所述载体上。



1. 一种用于负载金属的载体,其包含通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料,

其中所述载体是用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属,并且

其中所述载体当负载Ni作为显示催化活性的金属用于下面的XPS测量和CO程序升温脱附法时,所述载体具有:

在大于853.5eV且小于或等于860eV的范围内的峰面积与在850eV或更大且小于或等于860eV的范围内的峰面积的比率是0.5或更大,所述峰面积通过对所述Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得;并且

在40℃到800℃范围内的H₂脱附量与在40℃到800℃范围内的CO脱附量的摩尔比是0.3或更大,所述H₂脱附量通过H₂程序升温脱附法获得,所述CO脱附量通过CO程序升温脱附法获得。

2. 根据权利要求1所述的载体,其中所述原材料中含有的金属是选自钪、钛、钒、铬、钴、镍、铜、锌、钼、钨、铈、钡、镧系元素和锕系元素中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的载体,其中所述对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属包含选自以下的一种或多种: Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。

4. 载体用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的用途,

其中所述载体包含通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料,

其中所述载体当负载Ni作为对一氧化碳甲烷化反应显示催化活性的金属用于下面的XPS测量和CO程序升温脱附法时,所述载体具有:

在大于853.5eV且小于或等于860eV的范围内的峰面积与在850eV或更大且小于或等于860eV的范围内的峰面积的比率是0.5或更大,所述峰面积通过对所述Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得;并且

在40℃到800℃范围内的H₂脱附量与在40℃到800℃范围内的CO脱附量的摩尔比是0.3或更大,所述H₂脱附量通过H₂程序升温脱附法获得,所述CO脱附量通过CO程序升温脱附法获得。

5. 根据权利要求4所述的载体用途,其中所述原材料中含有的金属是选自钪、钛、钒、铬、钴、镍、铜、锌、钼、钨、铈、钡、镧系元素和锕系元素中的一种或多种。

6. 根据权利要求4或5所述的载体用途,其中所述对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属包含选自以下金属中的一种或多种金属: Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。

7. 根据权利要求6所述的载体用途,其中所述对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属包含Ni。

8. 一种负载金属型催化剂,其包含:

由通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料形成的载体;和

对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属,所述金属负载于所述载体上,

其中所述载体当负载Ni作为显示催化活性的金属用于下面的XPS测量和CO程序升温脱附法时,所述载体具有:

在大于853.5eV且小于或等于860eV的范围内的峰面积与在850eV或更大且小于或等于

860eV的范围内的峰面积的比率是0.5或更大,所述峰面积通过对所述Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得;并且

在40℃到800℃范围内的H₂脱附量与在40℃到800℃范围内的CO脱附量的摩尔比是0.3或更大,所述H₂脱附量通过H₂程序升温脱附法获得,所述CO脱附量通过CO程序升温脱附法获得。

9. 根据权利要求8所述的负载金属型催化剂,

其中所述原材料中含有的金属是选自钪、钛、钒、铬、钴、镍、铜、锌、钇、钆、铈、镧、镧系元素和锕系元素中的一种或多种。

10. 根据权利要求8或9所述的负载金属型催化剂,其中所述对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属包含选自以下的一种或多种: Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。

11. 根据权利要求10所述的负载金属型催化剂,其中所述对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属包含Ni。

12. 一种甲烷化反应设备,其包含根据权利要求8到11中任一项所述的负载金属型催化剂,

其中所述甲烷化反应设备用于一氧化碳的甲烷化反应。

13. 一种方法,其包括使用根据权利要求8到11中任一项所述的负载金属型催化剂进行一氧化碳的甲烷化反应。

14. 根据权利要求13所述的方法,其包括处理含有一氧化碳的第一气体以产生与所述第一气体相比一氧化碳浓度被降低的第二气体。

15. 根据权利要求14所述的方法,其中所述第一气体和所述第二气体各自进一步含有氢气。

16. 根据权利要求13到15中任一项所述的方法,其中所述方法使用包括所述负载金属型催化剂的甲烷化反应设备。

17. 一种从多个候选载体中选择用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的载体的方法,

所述方法包括:

确定所述多个候选载体中的每一个载体在负载Ni的状态下,在大于853.5eV且小于或等于860eV的范围内的峰面积与在850eV或更大且小于或等于860eV的范围内的峰面积的比率是否等于或高于预先设定的0.5或更大的阈值,所述峰面积通过对所述Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得;

确定所述多个候选载体中的每一个载体在负载Ni的状态下,在40℃到800℃范围内的H₂脱附量与在40℃到800℃范围内的CO脱附量的摩尔比是否等于或高于预先设定的0.3或更大的阈值,所述H₂脱附量通过H₂程序升温脱附法获得,所述CO脱附量通过CO程序升温脱附法获得;和

从所述多个候选载体中选择出被确定为所述峰面积比率等于或高于所述阈值并且所述摩尔比等于或高于所述阈值的载体。

18. 一种制备根据权利要求8-11任一项所述的负载金属型催化剂的方法,包括:

使含有有机物质和金属的原材料碳化以获得碳化材料,和

将对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属负载在载体上，

其中所述原材料中含有的金属是选自钪、钛、钒、铬、钴、镍、铜、锌、钇、钆、铈、钡、镧系元素和锕系元素中的一种或多种。

19. 根据权利要求18所述的制备负载金属型催化剂的方法，其中所述对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属包含选自以下的一种或多种：Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。

20. 根据权利要求18或19所述的制备负载金属型催化剂的方法，其中所述原材料中所含的金属是种类不同于对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的金属。

用于负载金属的载体、负载金属型催化剂、甲烷化反应设备和与其相关的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于负载金属的载体、一种负载金属型催化剂、一种甲烷化反应设备和一种与其相关的方法,并且更明确地说,涉及一氧化碳的甲烷化。

背景技术

[0002] 要用作燃料电池阳极中的燃料的氢气(H₂)是通过蒸汽重整从基于烃的燃料(诸如液化天然气(LNG)、液化石油气(LPG)、石脑油、汽油、煤油或轻柴油)、基于醇的燃料(诸如甲醇)或城市燃气获得。

[0003] 通过蒸汽重整获得的重整气体除含氢气以外还含有显著浓度的一氧化碳(CO)。重整气体中所含的CO在燃料电池中引起各种问题。因此,在将重整气体供应给燃料电池之前必须尽可能降低重整气体中的一氧化碳浓度。

[0004] 为此目的,迄今为止,作为降低CO浓度的方法之一,已提出一种涉及将一氧化碳转化成甲烷(一氧化碳的甲烷化)的方法(例如专利文献1到4)。引用列表

[0005] 专利文献

[0006] [PTL1]JPH03-93602A

[0007] [PTL2]JPH11-86892A

[0008] [PTL3]JP2002-068707A

[0009] [PTL4]JP2008-056539A

[0010] 发明概述

[0011] 技术问题

[0012] 然而,相关技术的催化剂在甲烷化中的活性未必充足。

[0013] 已鉴于所述问题而创造了本发明,并且本发明的目标之一是提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的用于负载金属的载体、负载金属型催化剂、甲烷化反应设备和与其相关的方法。

[0014] 问题的解决方案

[0015] 根据本发明的一个实施方案用于实现上文所提到的目标的用于负载金属的载体包括通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料,其中所述载体用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属。根据本发明的一个实施方案,提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的用于负载金属的载体。

[0016] 另外,在用于负载金属的载体中,对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属可以包括选自以下金属中的一种或多种金属: Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。在此情况下,对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属可以包括Ni。

[0017] 另外,用于负载金属的载体当负载Ni时:在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积的比率可以是0.5或更大,峰面积

是通过对Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得；并且在40℃到800℃范围内的H₂脱附量(所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得)与在40℃到800℃范围内的CO脱附量(所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得)的摩尔比可以是0.3或更大。

[0018] 根据本发明的一个实施方案用于实现上文所提到的目标的负载金属型催化剂包括：由通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料形成的载体；和对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属，所述金属负载于所述载体上。根据本发明的一个实施方案，提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的负载金属型催化剂。

[0019] 另外，在负载金属型催化剂中，对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属可以包括选自以下金属中的一种或多种金属：Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。在此情况下，对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属可以包括Ni。

[0020] 另外，负载金属型催化剂：在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积的比率可以是0.5或更大，峰面积是通过对Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得；并且在40℃到800℃范围内的H₂脱附量(所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得)与在40℃到800℃范围内的CO脱附量(所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得)的摩尔比可以是0.3或更大。

[0021] 根据本发明的一个实施方案用于实现上文所提到的目标的甲烷化反应设备包括负载金属型催化剂中的任一者，其中所述甲烷化反应设备用于一氧化碳的甲烷化反应。根据本发明的一个实施方案，提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的甲烷化反应设备。

[0022] 根据本发明的一个实施方案用于实现上文所提到的目标的方法包括使用通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料作为用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的载体。根据本发明的一个实施方案，提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的一种方法。

[0023] 另外，在所述方法中，对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属可以包括选自以下金属中的一种或多种金属：Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。在此情况下，对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属可以包括Ni。

[0024] 根据本发明的一个实施方案用于实现上文所提到的目标的方法包括使用所述负载金属型催化剂中的任一者进行一氧化碳的甲烷化反应。根据本发明的一个实施方案，提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的一种方法。

[0025] 另外，所述方法可以包括处理含有一氧化碳的第一气体以产生与第一气体相比一氧化碳浓度被降低的第二气体。在此情况下，第一气体和第二气体各自可以进一步含有氢气。另外，所述方法可以使用包括负载金属型催化剂的甲烷化反应设备。

[0026] 根据本发明的一个实施方案用于实现上文所提到的目标的方法是如下方法：从多个候选载体中选择用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的载体，所述方法包括：确定多个候选载体中的每一个载体在负载Ni的状态下，在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积(峰面积是通过对Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得)的比率是否等于或高于预先设定的0.5或更大的阈值；确定多个候选载体中的每一个载体在负载Ni的状态下，在40℃到800℃范围内的H₂脱附量(所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得)与在40℃到800℃范围内的CO脱附量(所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得)的摩尔比是否等于或高于预先设定的0.3或更

大的阈值;和从多个候选载体中选择出被确定为所述峰面积比率等于或高于阈值并且所述摩尔比等于或高于阈值的载体。根据本发明的一个实施方案,提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的方法。

[0027] 本发明的有益效果

[0028] 根据本发明的实施方案,提供能实现一氧化碳的有效甲烷化的用于负载金属的载体、负载金属型催化剂、甲烷化反应设备和与其相关的方法。

附图说明

[0029] 图1A是显示用透射电子显微镜对根据本发明的一个实施方案的用于负载金属的载体进行观测所得的结果的一个实例的解释性图。

[0030] 图1B是显示用透射电子显微镜对根据本发明的一个实施方案的用于负载金属的载体进行观测所得的结果的另一个实例的解释性图。

[0031] 图2A是显示用透射电子显微镜对根据本发明的一个实施方案的负载金属型催化剂进行观测所得的结果的一个实例的解释性图。

[0032] 图2B是显示用透射电子显微镜对根据本发明的一个实施方案的负载金属型催化剂进行观测所得的结果的另一个实例的解释性图。

[0033] 图3A是显示用透射电子显微镜对用于比较的负载金属型催化剂进行观测所得的结果的一个实例的解释性图。

[0034] 图3B是显示用透射电子显微镜对用于比较的负载金属型催化剂进行观测所得的结果的另一个实例的解释性图。

[0035] 图4A是显示用透射电子显微镜对用于比较的另一种负载金属型催化剂进行观测所得的结果的一个实例的解释性图。

[0036] 图4B是显示用透射电子显微镜对用于比较的另一种负载金属型催化剂进行观测所得的结果的另一个实例的解释性图。

[0037] 图5是显示在根据本发明的一个实施方案的一个实施例中负载金属型催化剂上所负载的金属的粒度和微晶尺寸的评估结果的实例的解释性图。

[0038] 图6是显示在根据本发明的一个实施方案的一个实施例中负载金属型催化剂的甲烷化催化活性的评估结果的实例的解释性图。

[0039] 图7A是显示通过X射线光子能谱对根据本发明的一个实施方案的负载金属型催化剂的评估结果的一个实例的解释性图。

[0040] 图7B是显示通过X射线光子能谱对用于比较的负载金属型催化剂的评估结果的一个实例的解释性图。

[0041] 图7C是显示通过X射线光子能谱对用于比较的另一种负载金属型催化剂的评估结果的一个实例的解释性图。

[0042] 图8A是显示在根据本发明的一个实施方案的一个实施例中通过H₂程序升温脱附法对负载金属型催化剂进行评估所得的结果的实例的解释性图。

[0043] 图8B是显示在根据本发明的一个实施方案的一个实施例中通过CO程序升温脱附法对负载金属型催化剂进行评估所得的结果的实例的解释性图。

[0044] 图9是显示在根据本发明的一个实施方案的一个实施例中负载金属型催化剂的H₂

脱附量和CO脱附量的评估结果的实例的解释性图。

[0045] 实施方式

[0046] 在下文中,描述本发明的实施方案。应注意,本发明不限于这些实施方案中所示的实施例。

[0047] 根据本发明的一个实施方案的用于负载金属的载体(以下简称“本发明的载体”)是由通过使含有有机物质和金属的原材料碳化而获得的碳化材料形成的载体,所述载体用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属。换句话说,组成本发明的载体的碳化材料是通过碳化含有有机物质和金属的原材料而获得。

[0048] 原材料中所含的有机物质不受特别限制,只要有机物质可以碳化即可。换句话说,作为有机物质,例如可以使用高分子量有机化合物(例如树脂,诸如热固性树脂和/或热塑性树脂)和/或低分子量有机化合物。另外,还可以使用生物质作为有机物质。

[0049] 有机物质可以是含氮有机物质。含氮有机物质不受特别限制,只要它是含有分子中含有氮原子的有机化合物的有机物质即可,并且可以使用任何一种或多种含氮有机物质。

[0050] 有机物质可以含有能够与金属配位的配位体。举例来说,配位体是分子中含有一种或多种配位原子的化合物。配位原子的实例可以包括选自以下原子中的一种或多种原子:氮原子、磷原子、氧原子和硫原子。另外,配位体的实例是分子中具有一个或多个配位基团的化合物。配位基团的实例可以包括选自以下基团中的一种或多种基团:氨基、膦基、羧基和硫醇基。

[0051] 作为有机物质,可以使用例如选自以下有机物质中的一种或多种有机物质:酚醛树脂、聚糠醇、呋喃、呋喃树脂、酚甲酰胺树脂、三聚氰胺、三聚氰胺树脂、环氧树脂、螯合树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、吡咯、聚吡咯、聚乙烯吡咯、3-甲基聚吡咯、丙烯腈、聚丙烯腈、聚丙烯腈-聚甲基丙烯酸共聚物、聚偏二氯乙烯、噻吩、噁唑、噻唑、吡唑、乙烯吡啶、聚乙烯吡啶、哒嗪、嘧啶、哌嗪、吡喃、吗啉、咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、喹啉、苯胺、聚苯胺、丁二酸二酰肼、己二酸二酰肼、聚砜、聚氨基双马来酰亚胺、聚酰亚胺、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、苯并咪唑、聚苯并咪唑、聚酰胺、聚酯、聚乳酸、聚醚、聚醚醚酮、纤维素、羧甲基纤维素、木质素、甲壳质、壳聚糖、松脂、褐煤、丝、羊毛、聚氨基酸、核酸、DNA、RNA、肼、酰肼、尿素、萨伦(salen)、聚吡唑、聚双马来酰亚胺、三嗪、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸、聚氨基甲酸酯、聚酰胺胺和聚碳二亚胺。

[0052] 原材料中所含的金属不受特别限制,只要金属不抑制通过在本发明的载体上负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属所获得的负载金属型催化剂的活性即可。换句话说,例如可以使用一种或多种选自属于周期表第3族到第16族金属中的金属。

[0053] 在此情况下,可以使用选自周期表第3A族(第3族)元素、第4A族(第4族)元素、第5A族(第5族)元素、第6A族(第6族)元素、第7A族(第7族)元素、第8族(第8族、第9族和第10族)元素、第1B族(第11族)元素、第2B族(第12族)元件、第3B族(第13族)元素、第4B族(第14族)元素、第5B族(第15族)元素和第6B族(第16族)元素的一种或多种,可以优选地使用过渡金属(周期表的第3族到第12族),并且可以更优选地使用属于周期表第3族到第12族第四周期的过渡金属。

[0054] 具体地说,可以优选地使用例如一种或多种选自以下的金属:钪(Sc)、钛(Ti)、钒

(V)、铬(Cr)、锰(Mn)、铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni)、铜(Cu)、锌(Zn)、钇(Y)、锆(Zr)、铌(Nb)、钼(Mo)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、镧系元素(诸如铈(Ce))和锕系元素。

[0055] 作为金属,可以使用金属单质或金属化合物。作为金属化合物,可以使用例如选自以下的一种或多种:金属盐、金属氧化物、金属氢氧化物、金属氮化物、金属硫化物、金属碳化物和金属络合物,并且可以优选地使用选自以下的一种或多种:金属盐、金属氧化物、金属硫化物和金属络合物。应注意,当上文所描述的有机物质含有配位体时,原材料中形成金属络合物。

[0056] 另外,原材料中所含的金属可以是种类不同于要负载于本发明的载体上的对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的金属。换句话说,原材料中所含的金属可以是例如种类不同于要负载于本发明的载体上的对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的过渡金属。原材料中所含金属的量不受特别限制,并且举例来说原材料中所含的金属与有机物质的重量比可以是1-15wt%。

[0057] 通过混合有机物质与金属来制备原材料。混合原材料的方法不受特别限制,并且举例来说可以使用研钵或搅拌设备。另外,可以使用诸如以下混合方法中的一种或多种:涉及混合呈粉末形式的有机物质与金属的粉末混合;和涉及混合有机物质与金属并且向其中添加溶剂的溶剂混合。

[0058] 通过加热原材料并且使原材料保持在使原材料碳化的预定温度(碳化温度)下来进行原材料的碳化。碳化温度不受特别限制,只要原材料在所述温度下碳化即可,并且举例来说,碳化温度可以是300℃或更高。更具体地说,碳化温度可以是例如300℃或更高到1,500℃或更低。

[0059] 将原材料加热到碳化温度时的温度增加速率不受特别限制,并且举例来说可以是0.5℃/min或更大到300℃/min或更小。使原材料保持在碳化温度下的时间不受特别限制,只要在所述时间内原材料碳化即可,并且举例来说,所述时间可以是5分钟或更长,或可以是5分钟或更长到240分钟或更短。另外,优选地在诸如氮气的惰性气体下(例如在惰性气体流下)进行碳化。

[0060] 由如上文所描述的原材料碳化形成的碳化材料可以直接用作本发明的载体。另外,本发明的载体可以由粉碎的碳化材料形成。粉碎碳化材料的方法不受特别限制,并且举例来说,可以优选地使用粉碎设备,诸如球磨机或珠磨机。粉碎之后碳化材料的平均粒度可以是例如150μm或更小。

[0061] 本发明的载体可以由经受金属移除处理的碳化材料形成。金属移除处理是用于将含在碳化材料中和衍生自原材料的金属移除的处理。金属移除处理不受特别限制,只要该处理将含在碳化材料中的金属移除或降低金属的量即可,并且举例来说,可以进行酸洗涤处理或电解处理。

[0062] 用于酸洗涤处理的酸不受特别限制,只要获得金属移除处理的效果即可,并且可以使用酸中的任何一种或多种。换句话说,例如可以使用选自以下的一种或多种:盐酸(例如稀盐酸和浓盐酸)、硝酸(例如稀硝酸和浓硝酸)和硫酸(例如稀硫酸和浓硫酸)。用于酸洗涤处理的方法不受特别限制,并且举例来说,可以优选地使用涉及将碳化材料浸没并且保持于含有酸的溶液中的方法。

[0063] 要负载于本发明的载体上的金属不受特别限制,只要金属催化一氧化碳的甲烷化

反应即可。其实例可以包括选自以下的一种或多种：Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。

[0064] 另外，举例来说，当负载Ni作为对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属时，本发明的载体：在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积（峰面积是通过Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得）的比率（以下简称“XPS峰面积比率”）可以是0.5或更大；并且在40℃到800℃范围内的H₂脱附量（所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得）与在40℃到800℃范围内的CO脱附量（所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得）的摩尔比（以下简称“H₂/CO比率”）可以是0.3或更大。

[0065] 在此情况下，举例来说，XPS峰面积比率可以是0.6或更大，或可以是0.7或更大。XPS峰面积比率的上限值不受特别限制，并且举例来说，XPS峰面积比率可以是1.0或更小，或可以是小于1.0。

[0066] 另外，举例来说，H₂/CO比率可以是0.4或更大，可以是0.5或更大，或可以是0.6或更大。H₂/CO比率的上限值不受特别限制，并且举例来说，H₂/CO比率可以是5或更小。

[0067] 通过使用上文所描述的通过碳化含有有机物质和金属的原材料所获得的碳化材料作为如上文所描述用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的载体来实现一氧化碳的有效甲烷化。

[0068] 换句话说，通常，当使用通过将金属负载于载体上所获得的负载金属型催化剂进行一氧化碳的甲烷化反应时，所形成的甲烷随反应时间推移而分解，从而在金属的表面上产生碳沉积。因此，金属的催化活性降低或在一些情况下丧失。在此方面，使用碳化材料作为金属的载体有效地抑制了金属表面上因甲烷分解所造成的碳沉积。

[0069] 另外，本发明的发明人已对催化剂针对甲烷化的活性的改进进行了广泛研究。因此，发明人自己已发现组成本发明的载体的碳化材料有效地改进了负载于碳化材料上的金属的甲烷化催化活性。

[0070] 换句话说，例如当本发明的载体显示上文所描述的XPS峰面积比率和H₂/CO比率时，负载于本发明的载体上的金属的甲烷化催化活性特别有效地得到提高。

[0071] 根据本发明的一个实施方案的负载金属型催化剂（以下简称“本发明的催化剂”）是包括以下的催化剂：由通过碳化含有有机物质和金属的原材料所获得的碳化材料形成的载体（即上文所描述的本发明的载体）；和对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属，所述金属负载于本发明的载体上。

[0072] 在本发明的催化剂中，要负载于本发明的载体上的金属不受特别限制，只要金属催化一氧化碳的甲烷化反应即可。其实例可以包括选自以下的一种或多种：Ni、Ru、Rh、Pd、Pt、Ir、Cu、W、Cs、K、Na、Co、Fe、Ca、Mg、Ba、Sr和Li。

[0073] 将金属负载于本发明的载体上的方法不受特别限制，并且举例来说，可以使用浸渍法、离子交换法、共沉淀法、电镀法或气相沉积法。其中，可以优选地使用浸渍法。在浸渍法中，例如通过在含有要负载的金属的水溶液中浸渍本发明的载体并且然后移除水溶液的溶剂来将金属负载于本发明的载体上。另外，优选地在使用本发明的催化剂之前将负载于本发明的载体上的金属还原。

[0074] 应注意，在本发明的催化剂中，负载于本发明的载体上的金属主要负载于组成本发明的载体的碳化材料的表面上。另一方面，用于产生碳化材料的金属分散于原材料中。因

此,在本发明的催化剂中,衍生自碳化材料的原材料的金属和负载于碳化材料上的金属显示不同的分布。

[0075] 当负载Ni作为对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属时,本发明的催化剂:在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积(峰面积是通过Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得)的比率(XPS峰面积比率)可以是0.5或更大;并且在40℃到800℃范围内的H₂脱附量(所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得)与在40℃到800℃范围内的CO脱附量(所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得)的摩尔比(H₂/CO比率)可以是0.3或更大。

[0076] 在此情况下,举例来说,XPS峰面积比率可以是0.6或更大,或可以是0.7或更大。XPS峰面积比率的上限值不受特别限制,并且举例来说,XPS峰面积比率可以是1.0或更小,或可以是小于1.0。

[0077] 另外,举例来说,H₂/CO比率可以是0.4或更大,可以是0.5或更大,或可以是0.6或更大。H₂/CO比率的上限值不受特别限制,并且举例来说,H₂/CO比率可以是5或更小。

[0078] 当本发明的催化剂显示上文所描述的XPS峰面积比率和H₂/CO比率时,负载于本发明的载体上的Ni的甲烷化催化活性得以有效提高,并且因此本发明的催化剂显示特别优良的甲烷化催化活性。

[0079] 根据本发明的一个实施方案的甲烷化反应设备(以下简称“本发明的设备”)是包括上文所描述的负载金属型催化剂(即本发明的催化剂)的设备,所述设备用于一氧化碳的甲烷化反应。

[0080] 本发明的设备不受特别限制,只要设备包括本发明的催化剂,所述本发明的催化剂被设置成使得本发明的催化剂与含有一氧化碳的气体接触即可。换句话说,例如本发明的设备可以包括:固定有本发明的催化剂的基底材料;和里面容纳该基底材料以使得本发明的催化剂与含有一氧化碳的气体接触的壳体。在此情况下,举例来说,可以使用陶瓷粒子或蜂窝状载体作为基底材料。另外,可以通过将本发明的催化剂固定到基底材料上并且使得所得物容纳于管状或长方体形状壳体中来制造本发明的设备。本发明的设备中的反应模式不受特别限制,只要适当地使本发明的催化剂与要处理的气体彼此接触即可,并且举例来说,可以使用固定床系统或流化床系统中的任一者。

[0081] 根据本发明的一个实施方案的方法(以下简称“本发明的方法”)是例如涉及使用本发明的催化剂进行一氧化碳的甲烷化反应的方法。换句话说,在此情况下,通过使本发明的催化剂与含有一氧化碳的气体彼此接触来进行一氧化碳的甲烷化反应,从而降低气体中所含一氧化碳的浓度。

[0082] 更具体地说,本发明的方法可以是例如涉及使用本发明的催化剂处理含有一氧化碳的第一气体以产生与第一气体相比一氧化碳浓度被降低的第二气体的方法。在此情况下,气体中的一氧化碳浓度与用本发明的催化剂处理之前相比有效地降低。

[0083] 用本发明的催化剂处理的气体不受特别限制,只要气体含有一氧化碳即可,并且举例来说,气体可能进一步含有氢气。换句话说,在本发明的方法中,可以使用本发明的催化剂处理含有一氧化碳和氢气的第一气体以产生与第一气体相比一氧化碳浓度被降低的含有氢气的第二气体。

[0084] 更具体地说,在重整气体用作第一气体的情况下,通过使重整气体与本发明的催

化剂彼此接触以有效降低重整气体中的一氧化碳浓度而有效地产生了具有有效改进的作为燃料电池的燃料的适合性的含有氢气的气体。

[0085] 另外,在本发明的方法中,可以使用包括本发明的催化剂的甲烷化反应设备(即上文所描述的本发明的设备)。换句话说,在此情况下,使用本发明的设备处理含有一氧化碳的第一气体以产生与第一气体相比一氧化碳浓度被降低的第二气体。

[0086] 更具体地说,例如使第一气体从本发明的设备的上游端流入本发明的设备内部,并且使第一气体与设置于本发明的设备内部的本发明的催化剂彼此接触以进行一氧化碳的甲烷化反应。然后,使与第一气体相比一氧化碳浓度被降低的第二气体从本发明的设备的下游端流出。

[0087] 应注意,气体流入本发明的设备的上游端和气体流出本发明的设备的下游端可以例如通过分别连接到上游端和下游端的管线来进行。另外,举例来说,本发明的设备的下游端可以通过管线连接到燃料电池以使得用本发明的设备所产生的气体(例如与处理之前相比一氧化碳浓度被降低的含有氢气的气体)通过管线供应到燃料电池。

[0088] 另外,用于本发明的方法中的本发明的设备不受特别限制,只要设备包括本发明的催化剂,所述本发明的催化剂如上文所描述被设置成使得本发明的催化剂与含有一氧化碳的气体接触即可。换句话说,例如本发明的设备可以包括:上面固定有本发明的催化剂的基底材料;和里面容纳该基底材料以使得本发明的催化剂与含有一氧化碳的气体接触的壳体。在此情况下,举例来说,可以使用陶瓷粒子或蜂窝状载体作为基底材料。另外,可以通过将本发明的催化剂固定到基底材料上并且使得所得物容纳于管状或长方体形状壳体中来产生本发明的设备。本发明的设备中的反应模式不受特别限制,只要适当地使本发明的催化剂与要处理的气体彼此接触即可,并且举例来说,可以使用固定床系统或流化床系统中的任一者。

[0089] 另外,本发明的方法是例如以下方法:从多个候选载体中选择用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的载体,所述方法包括:确定多个候选载体中的每一个载体在负载Ni的状态下,在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积(峰面积是通过Ni的2p轨道的电子状态进行XPS测量而获得)的比率(XPS峰面积比率)是否等于或高于预先设定的0.5或更大的阈值;确定多个候选载体中的每一个载体在负载Ni的状态下,在40℃到800℃范围内的H₂脱附量(所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得)与在40℃到800℃范围内的CO脱附量(所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得)的摩尔比(H₂/CO比率)是否等于或高于预先设定的0.3或更大的阈值;和从多个候选载体中选择出被确定为所述峰面积比率等于或高于阈值并且所述摩尔比等于或高于阈值的载体。换句话说,在此情况下,本发明的方法可以说是筛选用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的载体的方法。

[0090] 候选载体不受特别限制,只要候选载体各自能够负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属即可,并且举例来说,可以优选地使用各自由碳材料形成的载体。换句话说,可以使用多个种类的碳材料作为多个候选载体。

[0091] 碳材料不受特别限制,只要材料具有碳结构即可。其实例可以包括选自以下的一种或多种:上文所描述的通过碳化含有有机物质和金属的原材料所获得的碳化材料、碳黑、褐煤、活性炭、碳纳米管、碳纤维、碳纳米纤维、富勒烯、富勒烯烟灰(fullerene soot)、石墨

烯和氧化石墨。

[0092] 换句话说,作为多个候选载体,可以使用彼此不同并且选自以下的两种或更多种:通过碳化含有有机物质和金属的原材料所获得的碳化材料、碳黑、褐煤、活性炭、碳纳米管、碳纤维、碳纳米纤维、富勒烯、富勒烯烟灰、石墨烯和氧化石墨。

[0093] 在本发明的方法中,首先,使多个候选载体中的每一个载体负载Ni作为对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属。换句话说,制备包括负载Ni的不同候选载体的多个Ni负载型催化剂。

[0094] 接着,对Ni负载型催化剂中的每一个进行XPS测量,并且基于所获得的结果确定XPS峰面积比率是否等于或高于预先设定的0.5或更大的阈值。XPS峰面积比率的阈值不受特别限制,只要阈值是0.5或更大即可,并且举例来说,阈值可以是0.6或更大,或可以是0.7或更大。另外,XPS峰面积比率阈值的上限值不受特别限制,并且举例来说,阈值可以是1.0或更小,或可以是小于1.0。

[0095] 另外,对Ni负载型催化剂中的每一个各自进行CO程序升温脱附法和H₂程序升温脱附法,并且基于所获得的结果确定H₂/CO比率是否等于或高于预先设定的0.3或更大的阈值。H₂/CO比率的阈值不受特别限制,只要阈值是0.3或更大即可,并且举例来说,阈值可以是0.4或更大,可以是0.5或更大,或可以是0.6或更大。另外,H₂/CO比率阈值的上限值不受特别限制,并且举例来说,阈值可以是5或更小。

[0096] 在本发明的方法中,从多个候选载体中选择具有XPS峰面积比率等于或高于阈值并且H₂/CO比率等于或高于阈值的特征的候选载体作为用于负载对一氧化碳的甲烷化反应显示催化活性的金属的优选载体。因此,根据本发明的方法,有效提高其上所负载的金属的甲烷化催化活性的载体高效地选自多个候选载体。

[0097] 接下来描述根据那些实施方案的具体实施例。

[0098] 实施例1

[0099] [用于负载金属的载体的制备]

[0100] 首先,制备要碳化的原材料。换句话说,将酚醛树脂(用于纺丝,由Gunei Chemical Industry Co.,Ltd.制造)和酞菁钴(纯度:90%,由Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制造)混合于丙酮中,使得钴(Co)与酚醛树脂的重量比是3wt%。对所得混合物进行超声波搅拌30分钟,并且使用蒸发器移除溶剂。此后,在减压下在70℃下干燥混合物过夜以得到原材料。

[0101] 接着,将如上文所描述制备的原材料碳化。换句话说,将1g原材料放置于石英皿中,并且将石英皿放置于石英反应管(Φ23.5mm×600mm)的中央。然后,将石英反应管用高纯度氮气以500mL/min的流速吹扫20分钟。

[0102] 然后,在高纯度氮气流(500mL/min)下使用红外聚焦炉(RHL410P,由Shinku Riko K.K.制造)加热石英反应管,并且使其温度以10℃/min的温度增加速率增加到1,000℃。另外,使石英反应管保持在1,000℃下1小时以碳化原材料。

[0103] 将由此通过碳化原材料所获得的碳化材料在研钵中粉碎。另外,将500mg粉碎的碳化材料和10个粉碎球放入容器中,并且使用行星式球磨机以750rpm的转速进行粉碎处理90分钟。此后,用具有106μm孔的筛网筛分粉碎的碳化材料,并且收集已穿过筛网的碳化材料。

[0104] 接着,将碳化材料、浓盐酸和搅拌棒放入小瓶中,随后使用磁性搅拌器搅拌2小时,

并且然后进行抽滤。此操作重复三次,并且然后将碳化材料在减压下在80℃下干燥过夜。然后,获得干燥后的碳化材料作为用于负载金属的载体(NSC:纳米壳碳)。

[0105] [负载金属型催化剂的制备]

[0106] 通过涉及使用硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (特级试剂,由Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 水溶液的浸渍法将镍(Ni)负载于如上文所描述所制备的NSC上。

[0107] 换句话说,对硝酸镍的水溶液进行称重,使得Ni与NSC的重量比变成10wt%。接着,将硝酸镍水溶液、NSC和200mL蒸馏水装入体积为500mL的回收烧瓶中,随后超声波搅拌10分钟。

[0108] 另外,用旋转蒸发器(热水浴温度:60℃,转速:8rpm)使蒸馏水从混合物中蒸发,并且将残余物在减压下在80℃下干燥过夜。此后,在10% H_2 气流($\text{Ar}:\text{H}_2=450:50$ (mL/min))下,用竖直聚焦炉(RHL-E25N,由Shinku Riko K.K. 制造)使温度以20℃/min的温度增加速率增加到350℃,并且在350℃下保持1小时,从而进行还原。因此,获得由NSC和负载于NSC上的Ni形成的负载金属型催化剂(Ni/NSC)。

[0109] 另外,作为一个比较实施例,使用碳黑(Vulcan XC-72R,由CABOT CORPORATION制造)(XC)代替NSC作为用于负载金属的载体,并且以与上文所描述相同的方式制备Ni负载于XC上的负载金属型催化剂(Ni/XC)。

[0110] 另外,作为另一个比较实施例,使用褐煤(LY)代替NSC作为用于负载金属的载体,并且通过涉及使用大量存在于LY中的表面官能团的离子交换法制备Ni负载于LY上的负载金属型催化剂(Ni/LY)。

[0111] 应注意,调节Ni/XC和Ni/LY中要负载的Ni的量,使得Ni/XC中所负载的Ni的粒度和Ni/LY中所负载的Ni的粒度与Ni/NSC中所负载的Ni的粒度大致相同。因此,Ni/XC中Ni与XC的重量比经确定为8wt%,并且Ni/LY中Ni与LY的重量比经确定为20wt%。

[0112] [透射电子显微镜观测]

[0113] 为观察所负载的Ni的状态并且测量Ni粒度,使用透射电子显微镜(JEM-2010,由JEOL Ltd. 制造)(TEM)观测每一负载金属型催化剂。换句话说,将1mg每一负载金属型催化剂与5mL甲醇一起放入小瓶中,并且进行超声波搅拌10分钟,以使负载金属型催化剂分散于甲醇中。此后,将2μL含有负载金属型催化剂的溶液放置于由铜制成的微格栅上,并且将该格栅放入TEM中,随后在200kV的加速电压下观测。

[0114] 基于所获得的TEM图像,测量负载金属型催化剂上所负载的Ni的粒度。换句话说,测量200K放大倍数下的TEM图像中的300个Ni粒子的直径,并且计算其平均值作为Ni粒度。另外,对其上未负载金属的用于负载金属的载体(NSC)类似地进行TEM观测。

[0115] [X射线衍射]

[0116] 为观察所负载的Ni的状态并且测量Ni微晶尺寸,使负载金属型催化剂各自经受X射线衍射(XRD)。换句话说,将每一负载金属型催化剂均匀地分散并且放置于由玻璃制成的支架上,并且在以下条件下使用XRD设备(XRD-6100,由SHIMADZU CORPORATION制造)进行XRD测量:CuKα, 32kV, 20mA, 扫描范围:5°到90°,并且扫描步长:0.01°。使用52.0°附近的Ni(220)峰计算Ni微晶尺寸。

[0117] 图1A到图4B示出了TEM观测结果。图1A和图1B是NSC的TEM图像,图2A和图2B是Ni/NSC的TEM图像,图3A和图3B是Ni/XC的TEM图像,并且图4A和图4B是Ni/LY的TEM图像。

[0118] 如图1A和图1B中所示,NSC具有包括纳米壳结构的碳结构(石墨状结构),所述碳结构具体地说通过碳化含有有机物质和金属的原材料而形成。具体地说,如图1A和图1B中所示,纳米壳结构是石墨结构状湍层结构,所述湍层结构已以洋葱状层合结构形式围绕原材料中所含的Co精细粒子发展。另外,如图2A和图2B中所示,在Ni/NSC中,Ni精细粒子以分散状态负载于NSC上,所述NSC具有如上文所描述的碳结构。

[0119] 另外,如图3A、图3B、图4A和图4B中所示,在Ni/XC和Ni/LY中,Ni精细粒子如Ni/NSC中以分散状态负载于XC和LY上,所述XC和LY具有明显不同于NSC的碳结构。

[0120] 图5示出了负载金属型催化剂的Ni粒度和Ni微晶尺寸的评估结果。如图5中所示,三种负载金属型催化剂具有大致相同的Ni粒度和Ni微晶尺寸。换句话说,设想在那三种负载金属型催化剂的特征间发现差异时,所述差异不归因于Ni粒度和Ni微晶尺寸的差异,但归因于另一个因素。

[0121] 实施例2

[0122] [甲烷化催化活性]

[0123] 使用负载金属型催化剂进行一氧化碳的甲烷化反应,以程序升温脱附光谱仪(Multitask TPD,由BEL Japan,Inc.制造)来评估负载金属型催化剂的甲烷化催化活性。

[0124] 作为负载金属型催化剂,使用以下四种中的每一个: Ni/NSC、Ni/XC、Ni/LY和通过将Ni负载于氧化铝(Al_2O_3)上所获得的负载金属型催化剂(Ni/ Al_2O_3)。使用氧化铝代替NSC作为用于负载金属的载体通过以与Ni/NSC情况下相同的方式将Ni负载于氧化铝上来制备Ni/ Al_2O_3 。Ni/ Al_2O_3 中Ni与氧化铝的重量比是10wt%。

[0125] 首先,将20mg负载金属型催化剂装入反应管中,并且使用涡轮分子泵(由Mitsubishi Heavy Industries,Ltd.制造)将系统内部抽空。接着,在 H_2 气流(50mL/min)下,加热反应管以使其温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度增加速率增加到 350°C ,并且使反应管在 350°C 下保持30分钟,从而进行预还原。此后,用He气体(50mL/min)吹扫系统内部10分钟,从而使保留在系统中的 H_2 气体排出并且使反应管的温度降到 40°C 。

[0126] 另外,当使含有一氧化碳的混合气体($(\text{H}_2+\text{CO})/\text{He}$) (H_2 :24mL/min, CO :8mL/min, He :18mL/min)流经系统时,反应管的温度以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的温度增加速率增加到 800°C ,并且用四极质谱仪(由CANON ANELVACORPORATION制造)测量增温期间所形成的甲烷(CH_4)的量。

[0127] 图6示出了负载金属型催化剂的甲烷化催化活性的评估结果。在图6中,水平轴表示温度($^\circ\text{C}$),垂直轴表示每单位重量(1g)负载于负载金属型催化剂上的Ni的甲烷形成反应速率,并且正方形、圆形、三角形和菱形分别表示Ni/NSC、Ni/XC、Ni/LY和Ni/ Al_2O_3 的结果。

[0128] 如图6中所示,在使用Ni/XC和Ni/LY的情况下,在约 280°C 或更高温度下形成甲烷。另一方面,在使用Ni/NSC的情况下,在约 240°C 或更高温度下形成甲烷。

[0129] 换句话说,与使用Ni/XC和Ni/LY的情况下相比,使用Ni/NSC的情况下开始甲烷化反应的温度较低。换言之,证实Ni/NSC能够使得甲烷化反应在与Ni/XC和Ni/LY相比较低的温度下开始。

[0130] 另一方面,与使用Ni/NSC的情况下相比,在使用Ni/ Al_2O_3 的情况下甲烷化反应在较低温度(约 220°C)下开始。然而,在 340°C 或更高的温度下,与使用Ni/NSC的情况下相比,在使用Ni/ Al_2O_3 的情况下甲烷形成速率明显较低。

[0131] 因此,确认使用Ni/NSC作为一氧化碳甲烷化的催化剂能够有效移除含有氢气的气

体中所含的一氧化碳并且有效地产生一氧化碳浓度有效降低的含有氢气的气体。

[0132] 实施例3

[0133] [X射线光电子能谱]

[0134] 为掌握负载金属型催化剂上所负载的Ni的电子状态,对Ni/NSC、Ni/XC和Ni/LY中的每一个进行X射线光电子能谱分析(XPS)。换句话说,使用XPS设备(Axis NOVA,由SHIMADZU CORPORATION制造),将负载金属型催化剂放置于与铝片连接的碳带上,并且将整体引入设备中。然后,使用AlK α 作为X射线源在15kV和10mA条件下进行XPS测量。

[0135] 图7A、图7B和图7C分别示出了Ni/NSC、Ni/XC和Ni/LY的XPS测量结果。如图7A到图7C中所示,确认了取决于负载Ni的载体的种类的Ni的2p能谱形状改变,即Ni的电子状态改变。

[0136] 具体地说,举例来说,Ni/NSC和Ni/XC各自在852.8eV下显示对应于金属Ni的峰,并且在较高结合能区域中也显示峰。另一方面,Ni/LY在852.8eV下显示对应于金属Ni的主峰,并且在较高结合能区域中仅显示小峰。

[0137] 鉴于前述内容,为定量确认这种差异,就较高结合能区域中的峰面积与852.8eV附近对应于金属Ni的峰面积的比率而言将三种负载金属型催化剂彼此相比较。

[0138] 具体地说,经历从较低结合能状态(金属Ni)到较高结合能状态过渡的峰处的结合能确定是853.5eV,并且测定在大于853.5eV到860eV或更小范围内的峰面积与在850eV或更大到860eV或更小范围内的峰面积的比率(上文所描述的XPS峰面积比率)。

[0139] 结果如下:Ni/LY的XPS峰面积比率是0.44,而Ni/NSC的XPS峰面积比率是0.73,并且Ni/XC的XP峰面积比率是0.81。因此,认为0.5或更大的XPS峰面积比率是Ni/NSC显示优良甲烷化催化活性的原因之一。

[0140] 实施例4

[0141] [程序升温脱附法]

[0142] 使用程序升温脱附光谱仪(Multitask TPD,由BEL Japan, Inc.制造)对Ni/NSC和Ni/XC中的每一个进行CO和H₂程序升温脱附法(TPD)。应注意,难以获得Ni/LY的精确光谱,因为LY的热分解温度是约600℃。

[0143] 将20mg负载金属型催化剂装入反应管中,并且使用涡轮分子泵(由Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.制造)将系统内部抽空。接着,在H₂气流(50mL/min)下,加热反应管以使其温度以10℃/min的温度增加速率从40℃增加到350℃,并且使反应管在350℃下保持30分钟,从而进行预还原。此后,用He气体(50mL/min)吹扫系统内部10分钟,从而使保留在系统中的H₂气体排出并且使反应管的温度降到40℃。

[0144] 另外,在此系统中,在20% H₂气流(H₂:He=10:40 (mL/min))或16% CO气流(CO:He=8:42 (mL/min))下,使反应管在40℃下保持30分钟,从而将H₂或CO吸附到负载金属型催化剂上。此后,用He气体(50mL/min)吹扫系统内部10分钟,从而使保留在系统中的H₂气体或CO气体排出。

[0145] 另外,加热反应管,并且用四极质谱仪(由CANON ANELVACORPORATION制造)确认在反应管的温度以10℃/min从40℃增加到800℃期间所脱附的H₂或CO。

[0146] [H₂和CO脱附量]

[0147] 基于如上文所描述所获得的结果,测定每一负载金属型催化剂各自的H₂脱附量和

CO脱附量。换句话说,使用能够在理论上测定H₂或CO脱附量的标准物质(MgH₂或CaC₂O₄·H₂O)通过H₂程序升温脱附法或CO程序升温脱附法创建显示H₂或CO的峰面积与H₂或CO脱附量之间的相关性的校准曲线。

[0148] 具体地说,关于H₂,使用多个以不同比率含有MgH₂的标准样品(通过以不同比率混合MgH₂与氧化铝(Al₂O₃)所制备的样品,更具体地说,每1g样品各自理论上脱附500μmol或1,000μmol H₂的样品)进行H₂程序升温脱附法,并且确定通过热分解MgH₂所获得的H₂峰面积与标准样品的理论H₂脱附量之间的相关性。

[0149] 另外,关于CO,使用多个以不同比率含有CaC₂O₄·H₂O的标准样品(通过以不同比率混合CaC₂O₄·H₂O与氧化铝(Al₂O₃)所制备的样品,更具体地说,每1g样品各自理论上脱附500μmol或750μmol CO的样品)进行CO程序升温脱附法,并且确定通过热分解CaC₂O₄·H₂O所获得的CO峰面积与标准样品的理论CO脱附量之间的相关性。

[0150] 然后,基于由此获得通过校准曲线以及上文所描述的通过H₂程序升温脱附法和CO程序升温脱附法所获得的每一负载金属型催化剂的H₂峰面积和CO峰面积,分别测定负载金属型催化剂的H₂脱附量和CO脱附量。

[0151] 应注意,负载金属型催化剂的载体是碳材料,并且因此将负载金属型催化剂中的每一个的CO脱附量确定为通过用通过CO程序升温脱附法测得的负载金属型催化剂(Ni/NSC和Ni/XC)的CO脱附量减去通过CO程序升温脱附法测得的载体(NSC和XC)的CO脱附量所获得的值。

[0152] 另外,计算在40到800℃范围内的H₂脱附量(所述H₂脱附量是通过H₂程序升温脱附法获得)与在40到800℃范围内的CO脱附量(所述CO脱附量是通过CO程序升温脱附法获得)的摩尔比(上文所描述的H₂/CO比率)。

[0153] 图8A和图8B分别示出了H₂程序升温脱附法和CO程序升温脱附法的结果。在图8A和图8B中,水平轴表示温度(℃),垂直轴表示每单位重量(1g)负载于负载金属型催化剂上的Ni的H₂或CO脱附量(nA/g-Ni),实线表示Ni/NSC的结果,而虚线表示Ni/XC的结果。

[0154] 图9示出了根据H₂程序升温脱附法和CO程序升温脱附法的结果计算的每单位重量(1g)负载于负载金属型催化剂中的每一个上的Ni的H₂脱附量和CO脱附量(mmol/g-Ni)和根据脱附量计算的H₂/CO比率。

[0155] 如图8A和图8B中所示,Ni/NSC的H₂脱附量和CO脱附量中的每一个明显大于Ni/XC。换句话说,Ni/NSC的H₂吸附量和CO吸附量中的每一个经确认明显大于Ni/XC。具体地说,Ni/NSC的H₂脱附量是Ni/XC的约5.4倍大。换句话说,Ni/NSC的H₂吸附作用经确认特别优良。

[0156] 另外,如图9中所示,Ni/XC的H₂/CO比率是0.21,而Ni/NSC的H₂/CO比率是0.68。换句话说,Ni/NSC的H₂/CO比率明显高于Ni/XC。

[0157] 在此情形下,在使CO氢化以形成CH₄的甲烷化反应中,认为保持在负载金属型催化剂表面上的H₂的量优选地是大的。换句话说,抑制催化剂表面上的碳沉积(鲍多尔德反应(Bourdour reaction))在CO的氢化中是重要的。

[0158] 因此,举例来说,理想地是在吸附于催化剂表面上的CO形成表面碳化物结构并且表面碳化物结构进一步二维地彼此结合以形成沉积碳之前通过用氢气攻击来形成CH₄。另外,认为负载金属型催化剂中所累积的氢气可以有效地用作氢气。

[0159] 在此方面,Ni/NSC具有大量如上文所描述吸附于其表面上的氢气。此外,甚至在

400℃或更高温度下Ni/NSC中也保留大量氢气。换句话说,认为Ni/NSC中存在的累积的氢气有效提高了Ni/NSC的甲烷化催化活性。因此,认为0.3或更大的H₂/CO比率(这反映Ni/NSC优良的累积氢气的能力)是Ni/NSC显示优良甲烷化催化活性的原因之一。

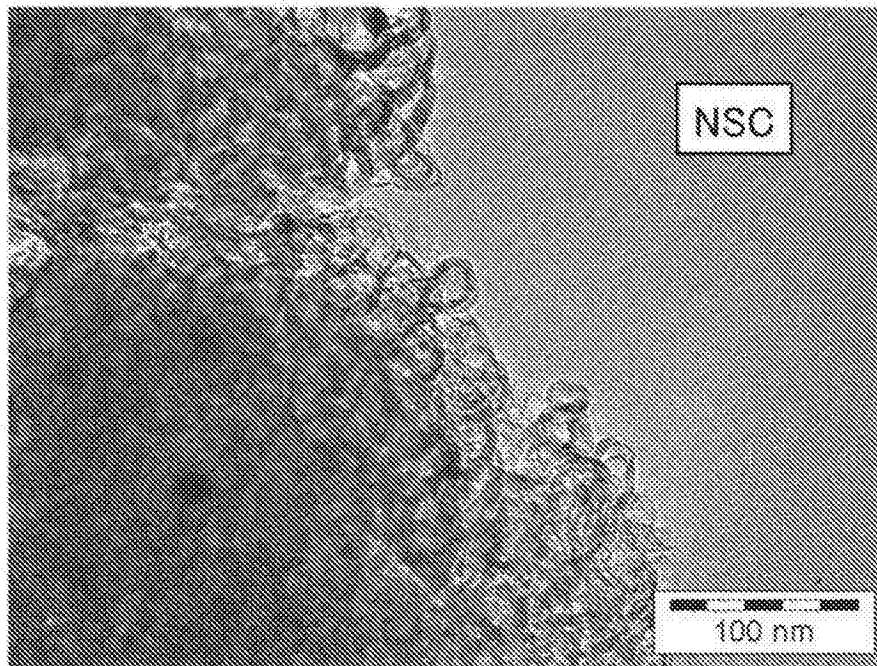


图1A

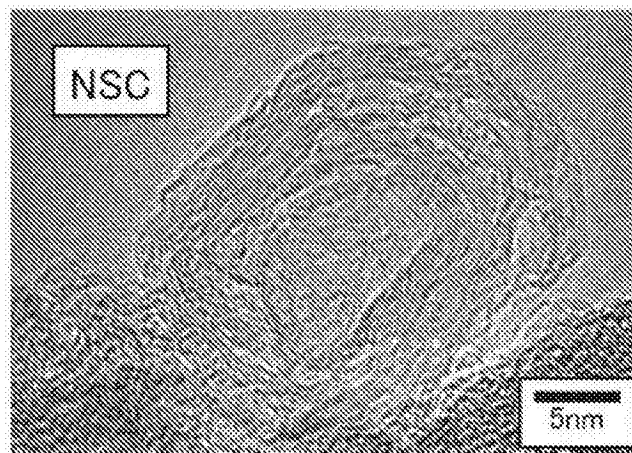


图1B

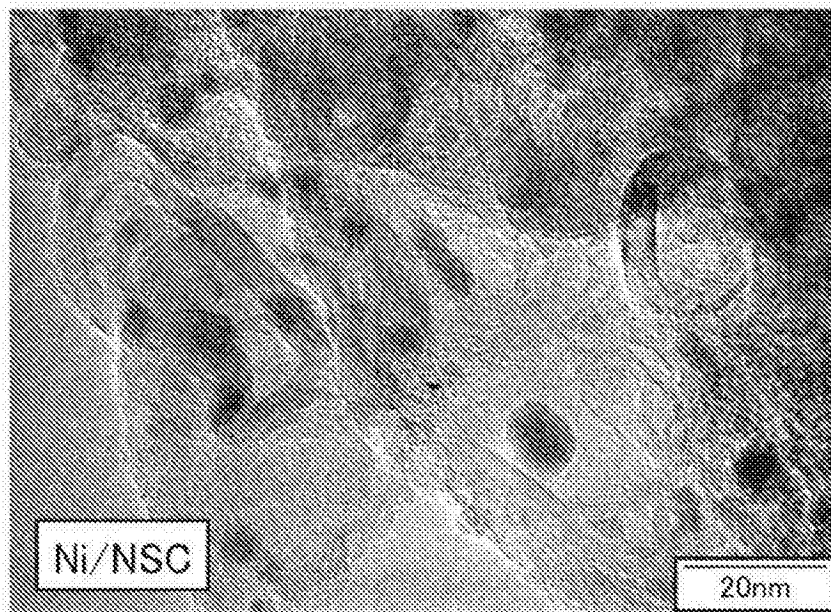


图2A

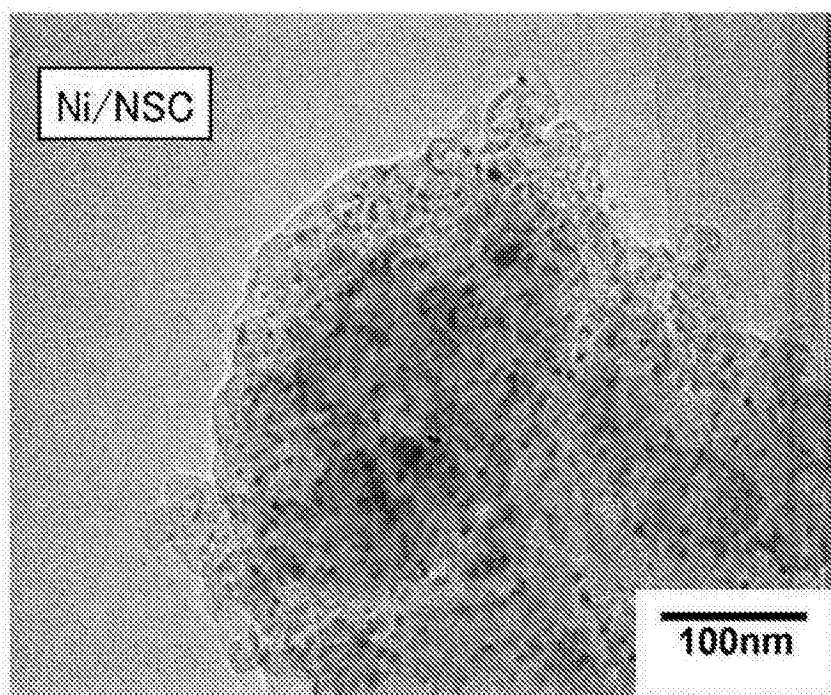


图2B

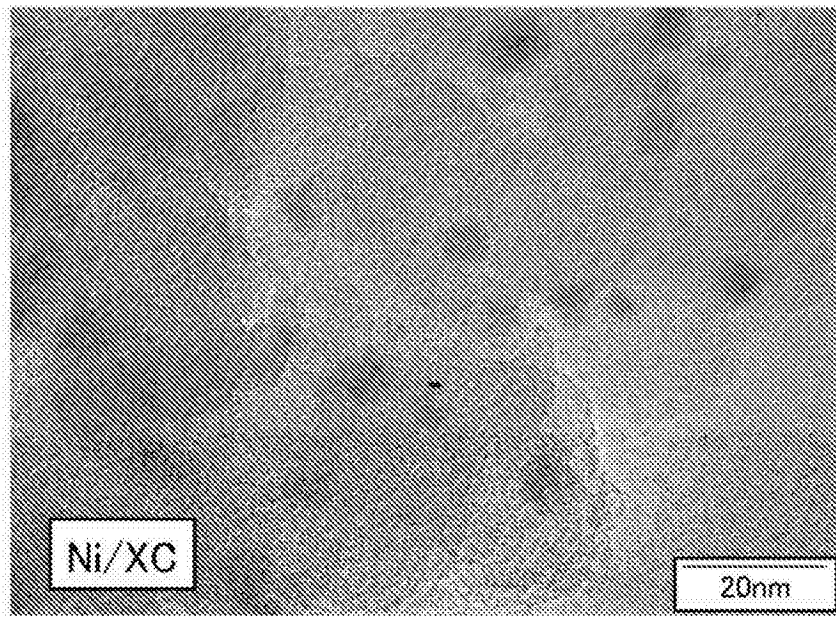


图3A

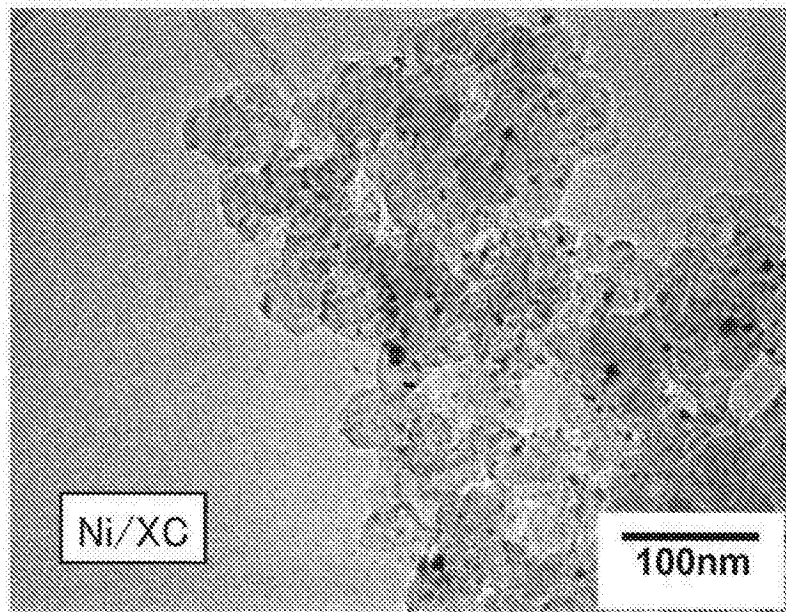


图3B

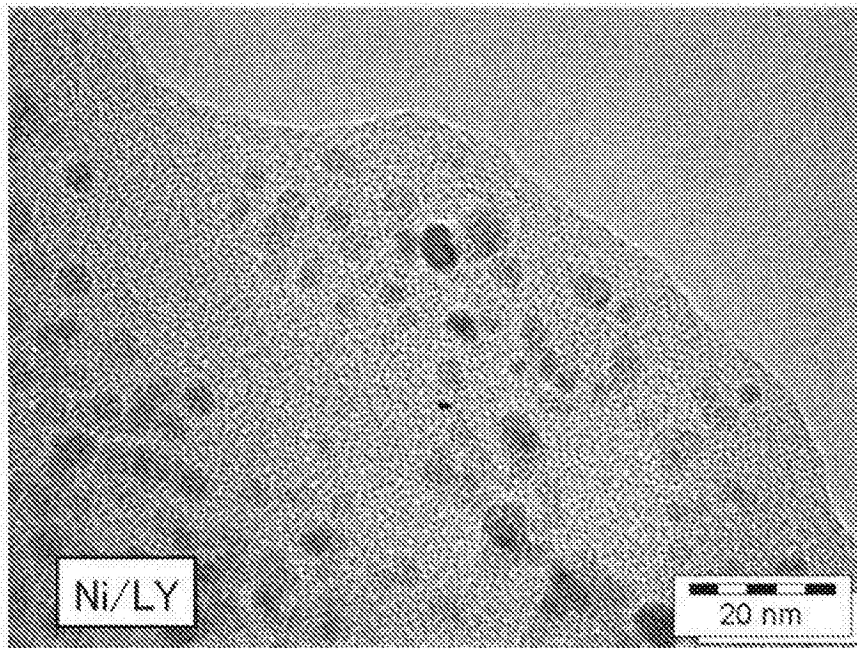


图4A

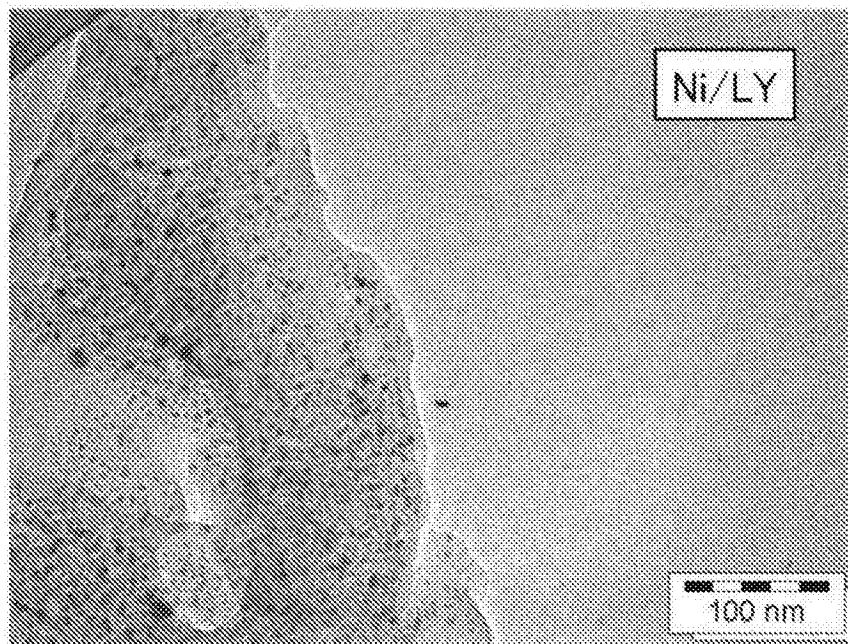


图4B

	Ni粒度 (nm)	Ni微晶尺寸 (nm)
Ni/NSC	5.5	5.0
Ni/XC	5.5	3.6
Ni/LY	5.0	3.9

图5

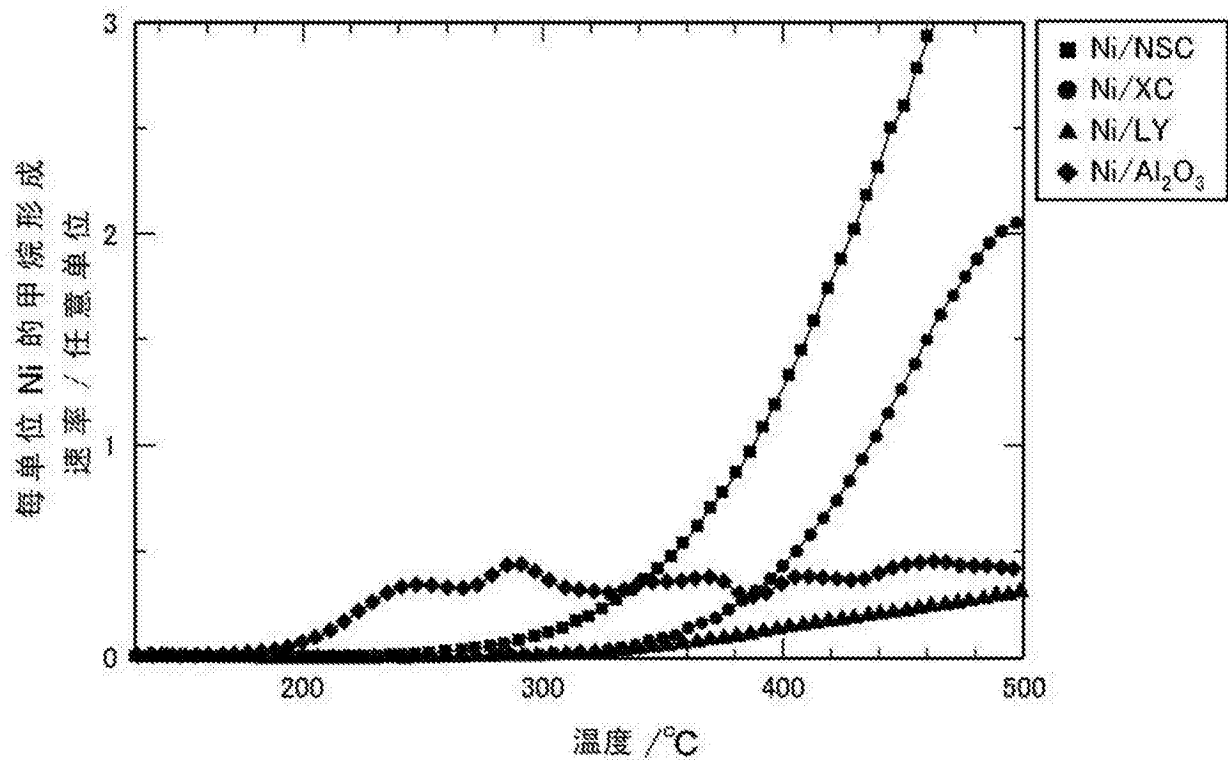


图6

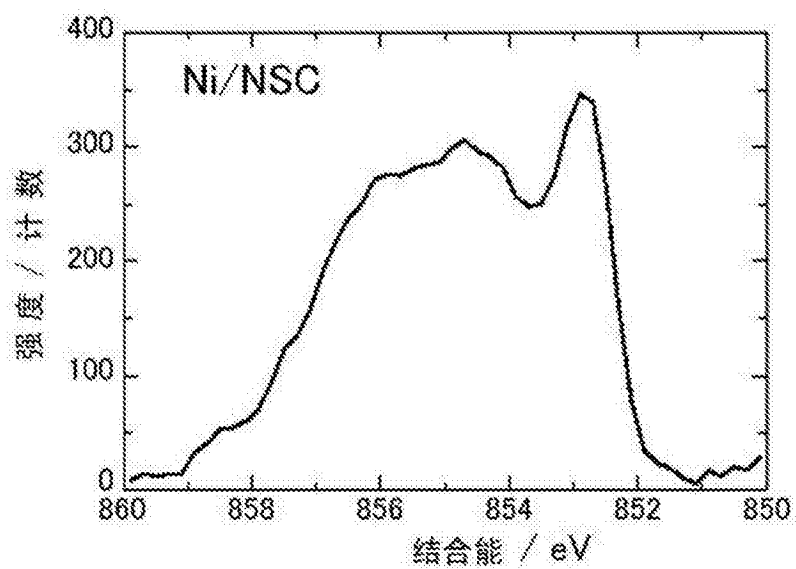


图7A

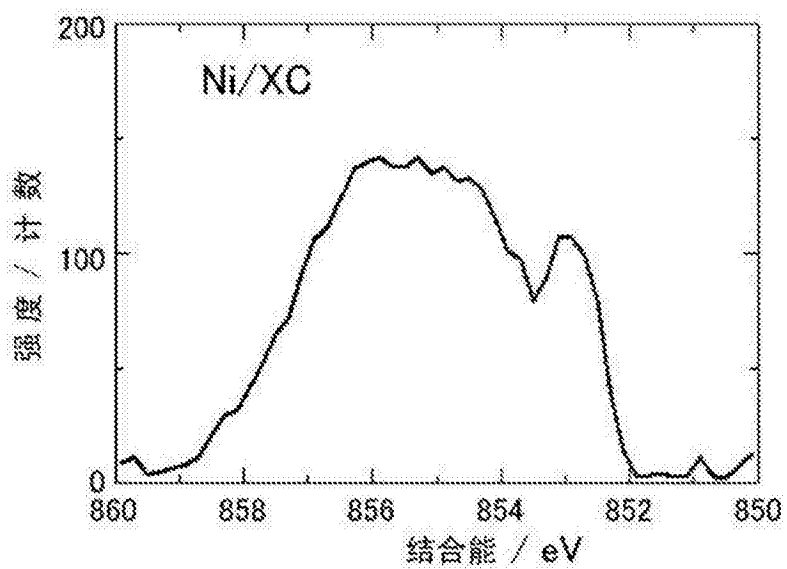


图7B

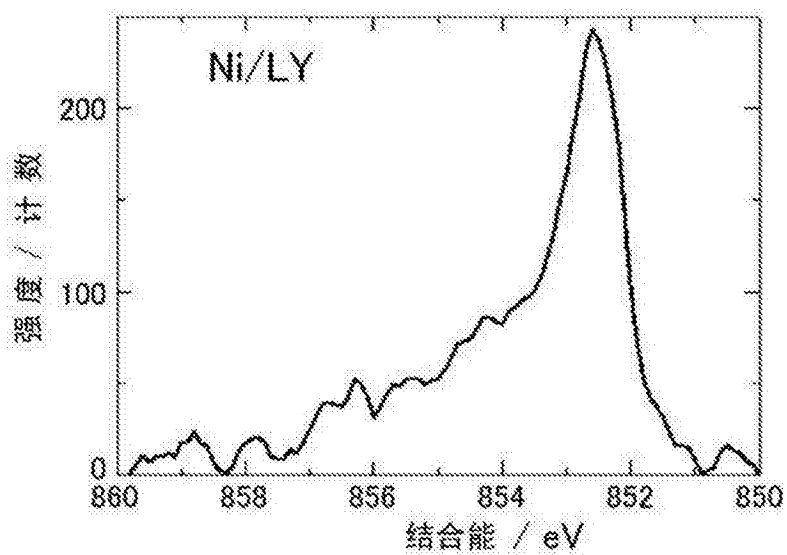


图7C

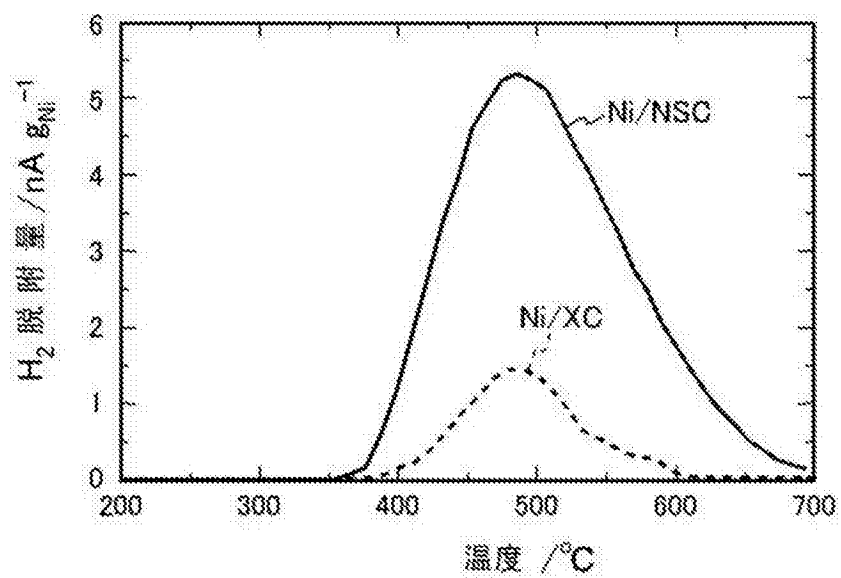


图8A

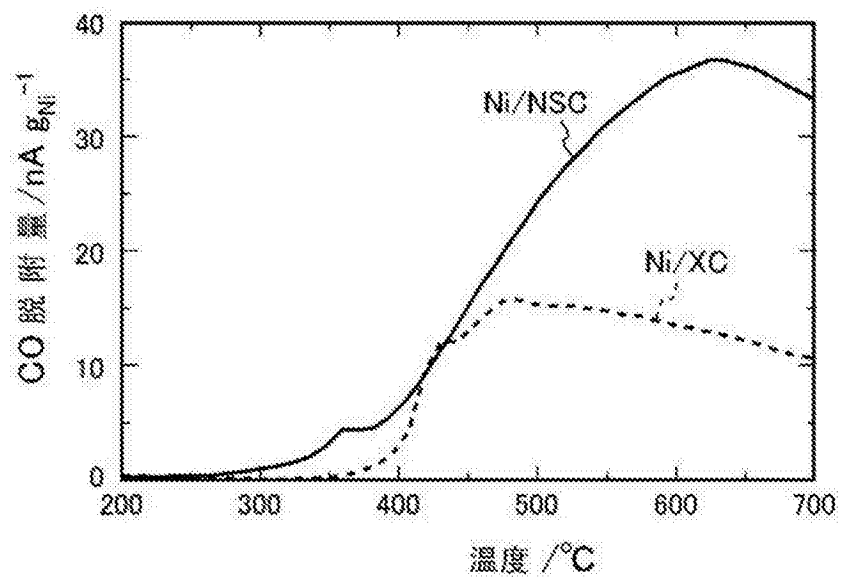


图8B

	CO脱附量 (mmol/g-Ni)	H ₂ 脱附量 (mmol/g-Ni)	H ₂ /CO 比率 (-)
Ni/NSC	6.3	4.3	0.68
Ni/XC	3.9	0.8	0.21

图9