

二氧化碳甲烷化催化剂及其制备方法和用途

技术领域

本发明涉及催化合成技术，具体地指一种二氧化碳甲烷化催化剂及其制备方法和用途。

背景技术

目前，能源与环境问题已成为全世界关注的热点。其一是化石能源排放大量温室气体所造成的温室效应，由此引起全球气候变暖，对生态、经济、社会各方面产生综合性负面影响。随着全球气候的变化，世界各国对地球温室效应问题越来越关注。化石燃料燃烧排放的大量 CO_2 是造成全球气候变化的主要原因，其对全球变暖的贡献率已超过了60%。其二是清洁能源如核电能源的不安全因素，给人类的生产和生存带来了前所未有的挑战。

如何有效减少工业排放的 CO_2 并将其转化成可用资源显得尤为重要。而将 CO_2 氢化转变成 CH_4 ，通过催化达到快速甲烷化，既可实现 CO_2 的资源化利用，又可合成新的能源。因此， CO_2 催化加氢的甲烷化反应已成为碳化学研究中颇为引人注目的课题之一。在 CO_2 加氢甲烷化反应研究中，选择性能优良即价格低廉、高活性、高稳定性的催化剂是关键。

在传统的二氧化碳甲烷化催化剂中，大部分都是以氧化铝为载体，以单一的镍或镍加单一稀土元素为活性组份所构成的。这些类型催化剂的催化活性比较低，要求较高的压力、低空速、氢气过量等苛刻反应条件，因而造成高投入、低产出的结果。公开号为CN1107078A的中国发明专利申请提供了一种用于二氧化碳加氢反应的催化剂，其以天然海泡石为载体，但天然海泡石来源狭窄，成本较高，不具有工业应用价值。公开号为CN1114955A的中国发明专利申请提供了一种用于二氧化碳甲烷化的催化剂及其制备方法，它是以特制锆胶为载体的镍或钌基催化剂；公开号为CN101773833的中国发明专利申请提供了一种二氧化碳甲烷化催化剂及其制备方法，它是以气凝胶氧化物为载体的镍基催化剂。上述两种催化剂存在的缺陷是作为载体的特制锆胶或气凝胶氧化物由昂贵的纳米材料制成的，不易推广应用。

另一方面，在生物质发电领域主要是利用农林废弃物直接燃烧发电。2003年以来，

我国加快了推动生物质发电技术发展的步伐，已公布的《可再生能源中长期发展规划》也确定了到2020年生物质发电装机3000万千瓦的发展目标。作为一种前景广阔的可再生能源，生物质发电在处理农林固废、丰富能源结构上起到了重要作用。但随着生物质发电行业的持续发展，也带来了生物质电厂燃烧固体废弃物难以处理等棘手问题，特别是生物质电厂灰（草木灰、稻壳灰）等难以资源化利用的问题。在生物质电厂灰中，其主要成分以 SiO_2 为主，其它成分 Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 K_2O 等为辅，其中的多种金属氧化物均具有活化作用。但到目前为止，大部分生物质电厂灰均没有得到有效利用。

发明内容

本发明的目的就是要提供一种利用生物质燃烧所产生的废弃灰分作为载体、以金属镍作为活性组份的二氧化碳甲烷化催化剂，以及该催化剂的制备方法和用途。

为实现上述目的，本发明所研制的二氧化碳甲烷化催化剂，它由生物质电厂灰混合金属镍化合物经高温焙烧而成，所述焙烧而成的催化剂中金属镍成分的重量百分比为2~20%。

上述方案中，所述金属镍化合物优选硝酸镍、草酸镍、甲酸镍、醋酸镍、柠檬酸镍、酒石酸镍中的一种或一种以上的组合。这些易分解的镍化合物可以为生物质电厂灰载体提供足量的金属镍活性成分。

作为较佳的方案之一，所述焙烧而成的催化剂中金属镍成分的重量百分比为5~15%。作为较佳的方案之二，所述焙烧而成的催化剂中金属镍成分的重量百分比为10~20%。

作为更为优选的方案，所述生物质电厂灰选用布袋除尘器捕集下来的灰分，其平均粒径控制在10~15 μm 的范围内。以便焙烧过程所形成的金属镍活性成分更好地与生物质电厂灰载体融合。

本发明的二氧化碳甲烷化催化剂的制备方法，包括如下步骤：

1) 将金属镍化合物配制成质量浓度为5~30%的水溶液；

2) 将生物质电厂灰在300~400℃的温度下焙烧20~40min，去除灰分中可燃烧掉的杂质；

3) 按催化剂成品中金属镍成分的重量百分比换算原料用量, 取步骤 1) 所配制的金属镍化合物水溶液与步骤 2) 所焙烧的生物质电厂灰混合, 搅拌翻转 5~10h, 使其浸渍均匀;

4) 将经过浸渍处理的生物质电厂灰在 110~150℃ 的温度下干燥 0.5~1.5h;

5) 将经过干燥处理的生物质电厂灰在 400~500℃ 的温度下焙烧 3~6h, 即可制成二氧化碳甲烷化催化剂。

进一步地, 所述步骤 2) 中, 焙烧时间控制在 25~30min; 所述步骤 3) 中, 搅拌翻转时间控制在 6~8h; 所述步骤 4) 中, 干燥时间控制在 0.5~1.0h; 所述步骤 5) 中, 焙烧时间控制在 4~5h。

本发明的二氧化碳甲烷化催化剂的用途, 是将其用于固定床反应器中的二氧化碳加氢反应。具体地, 上述催化剂的活化条件是: 催化剂颗粒为 40~60 目, 反应压力为常压, 进料组成摩尔比为 $H_2/CO_2=4/1$, 体积空速为 $5500\sim9000h^{-1}$, 反应温度为 $250\sim450^\circ C$, 反应时间为 1~2h。

更为优选地: 上述催化剂的活化条件是: 催化剂颗粒为 40~60 目, 反应压力为常压, 进料组成摩尔比为 $H_2/CO_2=4/1$, 体积空速为 $6000\sim8000h^{-1}$, 反应温度为 $350\sim400^\circ C$, 反应时间为 1h。

本发明具有如下几方面的优点: 其一, 本发明的催化剂载体直接选用生物质电厂灰, 不仅来源广泛、不需成本, 而且可以变废为宝、循环利用, 解决生物质电厂燃烧废弃物无法处理的难题。其二, 生物质电厂灰中天然混合有多种金属或非金属氧化物, 其主要以 SiO_2 为主, Al_2O_3 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 MgO 、 K_2O 等为辅, 作为催化剂的载体不需要再添加其他助剂, 这样载体中活性组份金属镍的含量可控制在小于 20% 的范围内, 最佳控制在 10~20% 以内, 从而大幅降低生产成本。其三, 生物质电厂灰的平均粒径在 10~15 μm 的范围内, 比表面积大, 无需机械破碎处理就可以负载金属镍或其化合物, 可进一步节约生产成本。其四, 生物质电厂灰中的多金属氧化物也可以负载金属镍, 同时多金属的氧化物可以活化镍金属在 SiO_2 载体上活性, 可以调节载体表面积、孔容和平均孔半径等性能, 容易还原, 低温活性好, 成本低廉。

综上所述, 本发明的催化剂不仅具有较高的催化活性和选择性, 而且具有更高的稳定性, 可以在常压下有效催化二氧化碳加氢反应, 促使其变成甲烷。本发明的制备方法

不仅可以变废为宝，而且操作简单易行，从原料来源到制成产品的成本非常低廉，特别适于生物质电厂灰的资源化利用。

具体实施方式

为了更好地解释本发明，以下结合具体实施例进一步阐明本发明的主要内容，但本发明的内容不仅仅局限于以下实施例。

实施例 1:

5%镍基二氧化碳甲烷化催化剂的制备（金属镍成分占催化剂总重量的约 5%，其余为生物质电厂灰和不可避免的杂质）:

- 1) 取 1.441g 六水合硝酸镍置于烧杯中，加去离子水溶解后定容到 45ml 容量瓶中，即得硝酸镍溶液。
- 2) 将生物质电厂灰在 300℃ 的温度下焙烧 40min，去除灰分中可燃烧掉的 H_2O 、C、 SO_3 等杂质。
- 3) 称取 10g 焙烧好的生物质电厂灰置于蒸发皿中，将容量瓶内 45ml 硝酸镍溶液倒入蒸发皿中浸渍生物质电厂灰，搅拌翻转 5h。
- 4) 将经过浸渍处理的生物质电厂灰在 120℃ 的温度下干燥 1.0h。
- 5) 将经过干燥处理的生物质电厂灰置于马弗炉中，在 450℃ 的温度下焙烧 5h，使其中的盐分解，降至室温后，即可获得 5%镍基二氧化碳甲烷化催化剂。

上述 5%镍基二氧化碳甲烷化催化剂的应用和检测分析如下:

将获得的 5%镍基二氧化碳甲烷化催化剂进行筛分处理，制成为 40~60 目之间的颗粒。称取 5%镍基二氧化碳甲烷化催化剂 1g，置于固定床反应器中，然后对固定床反应器进行升温，至 400℃ 用流量 100ml/min 的 H_2 还原 1h 后，通入摩尔比为 $H_2/CO_2=4/1$ 的混合反应气，在反应温度 250~450℃，反应压力 0.1MPa，体积空速 5500~9000h⁻¹、循环反应时间为 2h 的条件下，产物由气相色谱在线分析检测。当反应温度为 400℃、体积空速为 6000h⁻¹ 时，测得 CO_2 转化率为 91.36%。

实施例 2:

10%镍基二氧化碳甲烷化催化剂的制备（金属镍成分占催化剂总重量的约 10%，其余为生物质电厂灰和不可避免的杂质）:

1) 取 3.367g 六水合硝酸镍置于烧杯中, 加去离子水溶解后定容到 45ml 容量瓶中, 即得硝酸镍溶液。

2) 将生物质电厂灰在 350℃ 的温度下焙烧 30min, 去除灰分中可燃烧掉的 H_2O 、C、 SO_3 等杂质。

3) 称取 10g 焙烧好的生物质电厂灰置于蒸发皿中, 将容量瓶内 45ml 硝酸镍溶液倒入蒸发皿中浸渍生物质电厂灰, 搅拌翻转 6h。

4) 将经过浸渍处理的生物质电厂灰在 150℃ 的温度下干燥 1.5h。

5) 将经过干燥处理的生物质电厂灰置于马弗炉中, 在 450℃ 的温度下焙烧 6h, 使其中的盐分解, 降至室温后, 即可获得 10% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂。

上述 10% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂的应用和检测分析如下:

将获得的 10% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂进行筛分处理, 制成为 40~60 目之间的颗粒。称取 10% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂 1g, 置于固定床反应器中, 然后对固定床反应器进行升温, 至 400℃ 用流量 100ml/min 的 H_2 还原 1h 后, 通入摩尔比为 $H_2/CO_2=4/1$ 的混合反应气。在反应温度 250~450℃、反应压力 0.1Mpa、体积空速 5500~9000h⁻¹、循环反应时间为 2h 的条件下, 产物由气相色谱在线分析检测。当反应温度为 300℃、体积空速为 7000h⁻¹ 时, 测得 CO_2 转化率为 95.21%。

实施例 3:

15% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂的制备 (金属镍成分占催化剂总重量的约 15%, 其余为生物质电厂灰和不可避免的杂质):

1) 取 6.073g 六水合硝酸镍置于烧杯中, 加去离子水溶解后定容到 45ml 容量瓶中, 即得硝酸镍溶液。

2) 将生物质电厂灰在 350℃ 的温度下焙烧 30min, 去除灰分中可燃烧掉的 H_2O 、C、 SO_3 等杂质。

3) 称取 10g 焙烧好的生物质电厂灰置于蒸发皿中, 将容量瓶内 45ml 硝酸镍溶液倒入蒸发皿中浸渍生物质电厂灰, 搅拌翻转 7h。

4) 将经过浸渍处理的生物质电厂灰在 150℃ 的温度下干燥 0.5h。

5) 将经过干燥处理的生物质电厂灰置于马弗炉中, 在 450℃ 的温度下焙烧 4h, 使其中的盐分解, 降至室温后, 即可获得 15% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂。

上述 15% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂的应用和检测分析如下：

将获得的 15% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂 1g，置于固定床反应器中，然后对固定床反应器进行升温，至 400℃ 用流量 100ml/min 的 H₂ 还原 1h 后，通入摩尔比为 H₂/CO₂=4/1 的混合反应气。在反应温度 250~450℃、反应压力 0.1Mpa、体积空速 5500~9000h⁻¹、循环反应时间为 2h 的条件下，产物由气相色谱在线分析检测。当反应温度为 400℃、体积空速为 7000h⁻¹ 时，测得 CO₂ 转化率为 97.87%。

实施例 4：

20% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂的制备（金属镍成分占催化剂总重量的约 20%，其余为生物质电厂灰和不可避免的杂质）：

1) 取 10.152g 六水合硝酸镍置于烧杯中，加去离子水溶解后定容到 45ml 容量瓶中，即得硝酸镍溶液。

2) 将生物质电厂灰在 400℃ 的温度下焙烧 20min，去除灰分中可燃烧掉的 H₂O、C、SO₃ 等杂质。

3) 称取 10g 焙烧好的生物质电厂灰置于蒸发皿中，将容量瓶内 45ml 硝酸镍溶液倒入蒸发皿中浸渍生物质电厂灰，搅拌翻转 8h。

4) 将经过浸渍处理的生物质电厂灰在 150℃ 的温度下干燥 1.0h。

5) 将经过干燥处理的生物质电厂灰置于马弗炉中，在 450℃ 的温度下焙烧 3h，使其中的盐分解，降至室温后，即可获得 20% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂。

上述 20% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂的应用和检测分析如下：

将获得的 20% 镍基二氧化碳甲烷化催化剂 1g，置于固定床反应器中，然后对固定床反应器进行升温，至 400℃ 用流量 100ml/min 的 H₂ 还原 1h 后，通入摩尔比为 H₂/CO₂=4/1 的混合反应气。在反应温度 250~450℃、反应压力 0.1Mpa、体积空速 5500~9000h⁻¹、循环反应时间为 2h 的条件下，产物由气相色谱在线分析检测。当反应温度为 400℃、体积空速为 6000h⁻¹ 时，测得 CO₂ 转化率为 96.91%。

权利要求书

- 1、一种二氧化碳甲烷化催化剂，它由生物质电厂灰混合金属镍化合物经高温焙烧而成，所述焙烧而成的催化剂中金属镍成分的重量百分比为 2~20%。
- 2、根据权利要求 1 所述的二氧化碳甲烷化催化剂，其特征在于：所述焙烧而成的催化剂中金属镍成分的重量百分比为 5~15%。
- 3、根据权利要求 1 所述的二氧化碳甲烷化催化剂，其特征在于：所述焙烧而成的催化剂中金属镍成分的重量百分比为 10~20%。
- 4、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的二氧化碳甲烷化催化剂，其特征在于：所述金属镍化合物为硝酸镍、草酸镍、甲酸镍、醋酸镍、柠檬酸镍、酒石酸镍中的一种或一种以上的组合。
- 5、根据权利要求 1 或 2 或 3 所述的二氧化碳甲烷化催化剂，其特征在于：所述生物质电厂灰选用布袋除尘器捕集下来的灰分，其平均粒径为 10~15 μm 。
- 6、根据权利要求 4 所述的二氧化碳甲烷化催化剂，其特征在于：所述生物质电厂灰的平均粒径为 10~15 μm 。
- 7、一种权利要求 1 所述的二氧化碳甲烷化催化剂的制备方法，包括如下步骤：
 - 1) 将金属镍化合物配制成质量浓度为 5~30%的水溶液；
 - 2) 将生物质电厂灰在 300~400℃的温度下焙烧 20~40min，去除灰分中可燃烧掉的杂质；
 - 3) 按催化剂成品中金属镍成分的重量百分比换算原料用量，取步骤 1) 所配制的金属镍化合物水溶液与步骤 2) 所焙烧的生物质电厂灰混合，搅拌翻转 5~10h，使其浸渍均匀；

4) 将经过浸渍处理的生物质电厂灰在 110~150℃ 的温度下干燥 0.5~1.5h;

5) 将经过干燥处理的生物质电厂灰在 400~500℃ 的温度下焙烧 3~6h, 即可制成二氧化碳甲烷化催化剂。

8、根据权利要求 7 所述的二氧化碳甲烷化催化剂的制备方法, 其特征在于: 所述步骤 2) 中, 焙烧时间控制在 25~30min; 所述步骤 3) 中, 搅拌翻转时间控制在 6~8h; 所述步骤 4) 中, 干燥时间控制在 0.5~1.0h; 所述步骤 5) 中, 焙烧时间控制在 4~5h。

9、一种权利要求 1 所述的二氧化碳甲烷化催化剂的用途, 用于固定床反应器中的二氧化碳加氢反应, 其特征在于: 所述催化剂的活化条件是: 催化剂颗粒为 40~60 目, 反应压力为常压, 进料组成摩尔比为 $H_2/CO_2=4/1$, 体积空速为 $5500\sim9000h^{-1}$, 反应温度为 250~450℃, 反应时间为 1~2h。

10、根据权利要求 9 所述的二氧化碳甲烷化催化剂的用途, 其特征在于: 所述催化剂的活化条件是: 催化剂颗粒为 40~60 目, 反应压力为常压, 进料组成摩尔比为 $H_2/CO_2=4/1$, 体积空速为 $6000\sim8000h^{-1}$, 反应温度为 350~400℃, 循环反应时间为 2h。