

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 23/76 (2006.01)

C01B 3/40 (2006.01)



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510044072.7

[43] 公开日 2006年2月22日

[11] 公开号 CN 1736591A

[22] 申请日 2005.7.15

[21] 申请号 200510044072.7

[71] 申请人 山东大学

地址 250100 山东省济南市山大南路 27 号

[72] 发明人 苏继新 王吉顺 包南 蒋政  
魏茂坤 殷永泉 王仲鹏 牟真  
聂玉伦

[74] 专利代理机构 济南圣达专利商标事务所

代理人 王书刚

权利要求书 1 页 说明书 4 页

### [54] 发明名称

以水滑石为前驱物制备的天然气部分氧化催化剂

### [57] 摘要

本发明提供了一种以水滑石为前驱物制备的天然气部分氧化催化剂，其组成成分及含量为(以重量百分比计)：含有 5% - 40% 的氧化镍 NiO，5 - 15% 的三氧化二铁 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其余组成成分为氧化镁 MgO、氧化铝 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其它过渡金属元素的氧化物，所有氧化物中的二价金属离子与三价金属离子的摩尔比为 1 : 1 ~ 10 : 1 之间。本发明以水滑石为前驱物制备催化剂，具有明显较高的反应活性和很高的选择性。

1. 一种以水滑石为前驱物制备的天然气部分氧化催化剂，其特征在于：该催化剂的组成成分及含量为(以重量百分比计)：5%--40%的氧化镍 NiO， 5--15%的三氧化二铁 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，其余组成成分为氧化镁 MgO、氧化铝 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 及其它过渡金属元素的氧化物，所有氧化物中的二价金属离子与三价金属离子的摩尔比为 1：1~10：1 之间。
2. 根据权利要求 1 所述的以水滑石为前驱物制备的天然气部分氧化催化剂，其特征在于：所述其它过渡金属元素包括：Ca、Ba、Cr、Zn、La。
3. 一种含有权利要求 1 所述金属元素氧化物的催化剂的制备方法，其特征在于：所述金属元素氧化物与含有 Mo、W、Mn、Cr 元素的同多酸或杂多酸，通过离子交换的方法制备的含有 Mo、W、Mn、Cr 元素的层状类水滑石前驱物，经 500℃ 高温焙烧制得。
4. 一种含有权利要求 1 所述金属元素氧化物的催化剂的制备方法，其特征在于：所述金属元素氧化物经过高温焙烧，与含有 Mo、W、Mn、Cr 元素或离子的化合物的溶液，通过浸渍的方法制备含有 Mo、W、Mn、Cr 元素的复合氧化物，经 500℃ 以上高温焙烧制得。
5. 一种如权利要求 3 或权利要求 4 制得的催化剂的应用，其特征在于：将制得的催化剂经 500℃ 焙烧后用于制备 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃类化合物部分氧化制合成气过程。

## 以水滑石为前驱物制备的天然气部分氧化催化剂

## (一)技术领域:

本发明涉及催化剂合成和天然气转化领域。

## (二)背景技术

将天然气转化为合成气(CO和H<sub>2</sub>),再由F-T合成不含硫、氮杂质的清洁汽、柴油等燃料,或合成甲醇、甲醚等重要产品的方法是天然气转化的最重要途径之一。

将天然气转化为合成气的传统方法是用水蒸汽与天然气反应制取CO和H<sub>2</sub>,该反应是吸热反应,需较高的反应温度并消耗大量的热量。理想的反应途径是直接利用O<sub>2</sub>与天然气反应,该反应是微放热反应,反应条件温和,合成气组分适当,可简化后续合成气组成调节的步骤。该技术的核心是使用高活性的催化剂,理想催化剂体系是铑系和碳化钨体系,但材料的稀有、不稳定性和动力学限制使该催化剂体系未能得到工业应用。另一类催化剂体系是镍系催化剂,其明显的优点是活性高,缺点是积碳严重,失活快,利用溶胶凝胶法制备的镍/氧化铝催化剂,镍颗粒小,分散度高,催化剂稳定性好,但催化剂的活性较低。用铝酸钙改性氧化铝为载体制备的镍催化剂,催化剂活性较高,但受制备方法的限制,镍颗粒较大,反应活性较低。

水滑石(Hydrotalcite,简称HT)是一种层状结构的阴离子粘土,具有层状结构的复合金属氢氧化物,是由带正电荷的金属氢氧化物层和层间平衡阴离子构成,既具有离子交换性,又具有孔径可调变的择形吸附、催化性能。水滑石类化合物(Hydrotalcite-like Compounds,简称HTlc)阴离子粘土的结构与HT相同,是层状复合氢氧化物(Layered Double Hydroxides,简称LDH),这类化合物自然界中存在较少,主要由人工合成。1971年该化合物首次应用于催化反应,而后HTlc作为碱性催化剂用于加氢反应。将层状氢氧化物([Zn<sub>0.67</sub>Al<sub>0.33</sub>(OH)<sub>2</sub>](CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)<sub>0.17</sub>·0.33H<sub>2</sub>O)焙烧后制得的Zn<sub>0.67</sub>Al<sub>0.33</sub>O<sub>0.17</sub>氧化物固熔体与具有Keggin结构的杂多酸阴离子 $\alpha$ -[SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>]<sup>8-</sup>和 $\alpha$ -[SiV<sub>3</sub>W<sub>9</sub>O<sub>40</sub>]<sup>7-</sup>的酸性溶液反应可制得具有层柱状结构的化合物。

类水滑石具有层状结构,其颗粒很细(约50nm),层间距为纳米尺寸,属二维纳米材料。具有以下特点:(1)特殊的层状结构,导致晶体场严重不对称;(2)阳离子在晶格中,阴离子在晶格外的层间。由于HTlc表现出独特的结构特性及优良的催化性能,近几十年来,由不同方法合成的阴离子,特别是杂多阴离子,柱撑水滑石的合成、表征及其酸碱催化性能的研究受到人们的普遍关注。杂多化合物具有酸性和氧化性,而且,这些性质可通过改变组成元素(平衡离子、中心原子或配位原子)进行系统设计与调控,是理想的酸型和氧化型或双功能催化剂。有文献研究过渡金属单取代Keggin结构杂多阴离子SiW<sub>11</sub>M(H<sub>2</sub>O)<sub>06-39</sub>(M=Mn<sup>2+</sup>,Fe<sup>2+</sup>,Co<sup>2+</sup>,Ni<sup>2+</sup>,Cu<sup>2+</sup>,Zn<sup>2+</sup>)柱撑水滑石表明,杂多阴离子柱撑水滑石具有高于水滑石前驱体和相应杂多酸盐的催化活性,同时存在酸碱两类催化活性中心,但酸中心明显较强。

HTlc是一种应用范围广阔的新型无机材料,可做催化剂(加氢、高分子合成和水蒸气转化)、催化剂载体(齐格勒-纳塔)、阻燃剂、分子筛、离子交换剂、胃药、安定剂和

吸附剂（卤素消除剂、聚氯乙烯稳定剂和废水净化）等等。HT1c 具有与蒙脱土类阳离子粘土类似的层状结构，不同的是骨架为阳离子，层间为阴离子，显碱性，层间距可通过填充离子半径不同的阴离子来调变。近年来，该类结构化合物的应用研究开始转变到含过渡金属的多元水滑石的合成。水滑石独特的结构可使过渡金属达到原子级均匀地分散在层内的骨架结构中，实现催化剂制备中活性组分的超高分散。

作为新型微孔催化剂的水滑石目前主要有两大研究方向，其一是以 HT1c 为前驱体，将同多或杂多化合物嵌入到其层间，可望获得大层间距的多功能层柱催化材料；其二是直接利用水滑石作为催化剂或由水滑石焙烧得到混合氧化物催化剂的应用。水滑石在自然界中存在较少，利用人工合成可得不同二价离子 (Mg, Ni, Co, Zn 等) 和三价离子 (Al, Cr, Fe) 的类水滑石材料。合成所得水滑石结晶度的好坏，直接影响到以水滑石为主体，嵌入物（如杂多酸离子）为客体，主体—客体间嵌入过程的进行及嵌入后生成的层柱催化剂的晶型完整程度和催化性能，为此水滑石晶化过程至关重要。由于不同  $M^{2+}$ （二价离子）和  $M^{3+}$ （三价离子）性质不同，合成相应的 HT1c 条件相差甚远。

类水滑石材料经过过渡金属调变其层板结构和层间插入阴离子后，材料具备了过渡金属的超高分散性，以及与层间阴离子的协同作用。经进一步处理后可作为高活性的天然气制合成气过程的新型催化材料。

### （三）发明内容：

针对现有技术存在的不足，本发明提供一种具有明显较高的反应活性和很高的选择性的以水滑石为前驱物制备的天然气部分氧化催化剂。

本发明采用以下解决方案：

本发明的催化剂的组成成分及含量为（以重量百分比计）：含有 5%—40% 的氧化镍  $NiO$ ，5—15% 的三氧化二铁  $Fe_2O_3$ ，其余组成成分为氧化镁  $MgO$ 、氧化铝  $Al_2O_3$  及其它过渡金属元素的氧化物，所有氧化物中的二价金属离子与三价金属离子的摩尔比为 1：1~10：1 之间。

其它过渡金属元素包括：Ca、Ba、Cr、Zn、La。

以上述含有这些金属元素的氧化物与含有 Mo、W、Mn、Cr 元素的同多酸或杂多酸，通过离子交换的方法制备的含有 Mo、W、Mn、Cr 元素的层状类水滑石前驱物，经 500℃ 高温培烧得到制备的催化剂。

或者是以上述含有这些金属元素的氧化物经过高温培烧，与含有 Mo、W、Mn、Cr 元素或离子的化合物的溶液，通过浸渍的方法制备含有 Mo、W、Mn、Cr 元素的复合氧化物，经 500℃ 以上高温培烧，得到制备的催化剂。

将用上述方法制得的催化剂经 500℃ 焙烧后用于制备  $C_1\sim C_4$  烃类化合物部分氧化制合成气过程，作为  $C_1\sim C_4$  烃类化合物部分氧化反应的催化剂催化新材料，用于天然气、沼气、油田气、炼厂干气、焦化煤气部分氧化催化剂。

本发明以水滑石为前驱物制备催化剂，具有明显较高的反应活性和很高的选择性。

### （四）具体实施方式：

实施例 1. Ni、Mg、Al—HT1c 的合成

称取 31.14 克  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、358.3 克  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  和 279.5 克  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  溶于 1300ml 纯水中；称取 263.6 克 NaOH 溶于 1500ml 纯水中。在  $N_2$  保护下，将盐溶液与 NaOH 溶液同时滴加到 5 升的三口圆底烧瓶中，控制滴加速度，并维持 pH 为特定值，采用

恒定 pH 法合成 NiMgAl-HTlc 层状复合氢氧化物。在滴加过程中伴随剧烈搅拌, 大约在 90min 滴加完毕。反应液维持搅拌 2 小时。然后于 80℃ 下老化 18 小时, 过滤得固体粉末。

#### 实施例 2. Ni、Mg、Al-HTlc 的合成

称取 155.7 克  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、315.2 克  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 91.94 克  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 1200ml 纯水中; 称取 214.1 克 NaOH 溶于 1500ml 纯水中。在 N<sub>2</sub> 保护下, 将盐溶液与 NaOH 溶液同时滴加到 5 升的三口园底烧瓶中, 控制滴加速度, 并维持 pH 为特定值, 采用恒定 pH 法合成 NiMgAl-HTlc 层状复合氢氧化物。在滴加过程中伴随剧烈搅拌, 大约在 90min 滴加完毕。反应液维持搅拌 2 小时。然后于 80℃ 下老化 18 小时, 过滤得固体粉末。

#### 实施例 3. Ni、Mg、Fe、Al 四元层状结构化合物的合成

称取 31.15 克  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、338.4 克  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、197.9 克  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  和 71.23 克  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 1400ml 纯水中; 称取 249.6 克 NaOH 溶于 1600ml 纯水中。在 N<sub>2</sub> 保护下, 将盐溶液与 NaOH 溶液同时滴加到 5 升的三口园底烧瓶中, 控制滴加速度, 并维持 pH 为特定值, 采用恒定 pH 法合成 NiMgFeAl-HTlc 层状复合氢氧化物。在滴加过程中伴随剧烈搅拌, 大约在 90min 滴加完毕。反应液维持搅拌 2 小时。然后于 80℃ 下老化 18 小时, 过滤得固体粉末。

#### 实施例 4. Ni、Mg、Al-MoO<sub>4</sub> 的合成 (离子交换法)

称取实施例 1 或实施例 2 中合成的 NiMgAl-THLc180 克, 加入装有搅拌器和回流冷凝器的三口瓶中, 再加入 500ml 纯水, 在 75℃ 下充分搅拌 5 小时, 使其充分湿润和膨胀后过滤, 滤饼再加入三口瓶中。滴加 315.5 克 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶于 550ml 的溶液, 边滴加边用 4mol/l 的 HNO<sub>3</sub> 控制反应体系的 pH=4.5, 稳定此 pH 大约 10min 后, 于接近沸腾状态下反应 2 小时。产品经水洗、抽滤后于 125℃ 下干燥 24 小时。

#### 实施例 5. Ni、Mg、Fe、Al-MoO<sub>4</sub> 的合成 (离子交换法)

称取实施例 3 中合成的 NiMgFeAl-THLc180 克, 加入装有搅拌器和回流冷凝器的三口瓶中, 再加入 500ml 纯水, 在 75℃ 下充分搅拌 5 小时, 使其充分湿润和膨胀后过滤, 滤饼再加入三口瓶中。滴加 315.5 克 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶于 550ml 的溶液, 边滴加边用 4mol/l 的 HNO<sub>3</sub> 控制反应体系的 pH=4.5, 稳定此 pH 大约 10min 后, 于接近沸腾状态下反应 2 小时。产品经水洗、抽滤后于 125℃ 下干燥 24 小时。

#### 实施例 6. Ni、Mg、Al-MoO<sub>4</sub> 的合成 (浸渍法)

称取实施例 1 或实施例 2 中合成的 NiMgAl-THLc148 克, 经过 100~130℃ 干燥, 并于 200~900℃ 培烧后, 加入装有搅拌器和回流冷凝器的三口瓶中, 滴加 30.0 克 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶于 100ml 的溶液浸渍, 90℃ 下干燥 24 小时。

#### 实施例 7. Ni、Mg、Fe、Al-MoO<sub>4</sub> 的合成 (浸渍法)

称取实施例 3 中合成的 NiMgFeAl-THLc148 克, 经过 100~130℃ 干燥, 并于 200~900℃ 培烧 2 小时后, 加入装有搅拌器和回流冷凝器的三口瓶中, 滴加 30.0 克 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 溶于 100ml 的溶液浸渍, 90℃ 下干燥 24 小时。

#### 实施例 8. 催化剂成形

取实施例 1、2、3、4、5、6 或 7 中合成的产物, 经过催化剂成型工艺成型, 并于 200~900℃ 培烧后, 用于 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 烃类化合物部分氧化催化剂。

#### 实施例 9. 甲烷气部分氧化催化

---

称取实施例 8 制备的催化剂用于甲烷干燥部分氧化催化,  $\text{CH}_4: \text{O}_2=2: 1$ , 在  $750^\circ\text{C}$  HTLOs 复合部分氧化催化剂的甲烷转化率达大于 95%, CO 和  $\text{H}_2$  选择性接近 100%。