

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380107033.6

[51] Int. Cl.

C01B 3/00 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 23/843 (2006.01)
B01J 27/057 (2006.01)
B01J 19/00 (2006.01)
B01J 23/835 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1329286C

[22] 申请日 2003.12.18

[21] 申请号 200380107033.6

[30] 优先权

[32] 2002.12.20 [33] US [31] 60/434,631

[86] 国际申请 PCT/US2003/040386 2003.12.18

[87] 国际公布 WO2004/058631 英 2004.7.15

[85] 进入国家阶段日期 2005.6.20

[73] 专利权人 本田技研工业株式会社

地址 日本东京

共同专利权人 赛美科技公司

[72] 发明人 阿尔弗雷德·哈格迈尔

雷蒙德·F·卡尔哈特

迈克尔·赫尔曼 卡琳·亚卡托

克里斯多佛·詹姆士·布鲁克斯

[56] 参考文献

CN1154271A 1997.7.16

US6238816A 2001.5.29

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

代理人 刘继富 顾晋伟

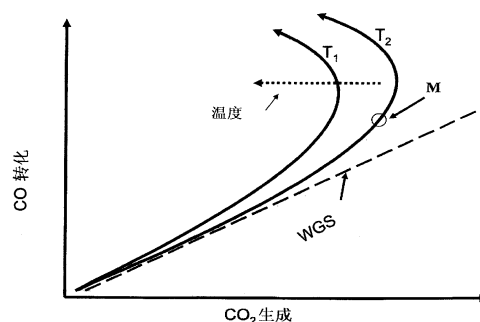
权利要求书 5 页 说明书 25 页 附图 10 页

[54] 发明名称

生产富氢气体的方法和其中所使用的无贵金属催化剂配方

[57] 摘要

本发明涉及使用无贵金属的镍催化剂从含一氧化碳和水的气体混合物如含水合成气混合物生产富氢气体的方法，其中镍可以支撑状态或本体状态存在。本发明的无贵金属的水煤气转换催化剂包括处于支撑状态或本体状态的镍，和 Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。本发明还涉及对氢生成和一氧化碳氧化表现出高活性和选择性的无贵金属的镍催化剂。



1. 一种生产富氢气体的方法，包括：

在水的存在下、在不高于约 450℃ 的温度下将含有 CO 的气体与无贵金属的水煤气转换催化剂接触，

其中所述水煤气转换催化剂包含：

a) Ni 和

b) Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中水煤气转换催化剂还包含 Cr、Mn、Cu、其氧化物及其混合物的至少一种。

3. 根据权利要求 1 的方法，其中所述 Ni 是未支撑的本体状态。

4. 根据权利要求 1 的方法，所述含有 CO 的气体是合成气。

5. 根据权利要求 3 的方法，其中所述水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni 和

b) Ge、Cd、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。

6. 根据权利要求 3 的方法，其中所述水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) In、其氧化物或其混合物；和

c) Cd、其氧化物或其混合物。

7. 根据权利要求 3 的方法，其中所述水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) Sn、其氧化物或其混合物；和

c) Te、其氧化物或其混合物。

8. 根据权利要求 3 的方法，其中所述水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) Sn、其氧化物或其混合物；和

c) Cd、其氧化物或其混合物。

9. 根据权利要求 3 的方法，其中所述水煤气转换催化剂包含：

- a) 未支撑的本体 Ni;
- b) In、其氧化物或其混合物; 和
- c) Sb、其氧化物或其混合物。

10. 根据权利要求 3 的方法, 其中所述水煤气转换催化剂包含:

- a) 未支撑的本体 Ni;
- b) Sn、其氧化物或其混合物; 和
- c) Sb、其氧化物或其混合物。

11. 根据权利要求 1 的方法, 其中, 所述 Ni 被支撑在载体上。

12. 根据权利要求 2 的方法, 其中所述 Ni 被支撑在载体上。

13. 根据权利要求 11 的方法, 其中所述水煤气转换催化剂包含:

- a) Ni 和
- b) In、Sn、Te、其氧化物及其混合物的至少一种。

14. 根据权利要求 11、12 或 13 的任一项的方法, 其中所述水煤气转换催化剂被支撑在载体上, 所述载体包含选自氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钽、氧化镁、氧化镧、氧化铈、沸石、钙钛矿、二氧化硅粘土、氧化钪、氧化钴、氧化铁及其混合物的至少一种组分。

15. 根据权利要求 14 的方法, 其中所述载体包含氧化锆。

16. 根据权利要求 14 的方法, 其中所述载体包含氧化钴。

17. 根据权利要求 1-13 的任一项的方法, 其中在不大于约 50 巴的压力下将含有 CO 的气体与水煤气转换催化剂接触。

18. 根据权利要求 17 的方法, 其中在不大于 1 巴的压力下将含有 CO 的气体与水煤气转换催化剂接触。

19. 根据权利要求 1 的方法, 其中所述水煤气转换催化剂包含约 0.05wt.% - 约 99 wt.%的在所述水煤气转换催化剂中存在的 Ni, 以所有催化剂组分加支撑材料的总重量计。

20. 根据权利要求 17 的方法, 其中所述水煤气转换催化剂包含约 0.50wt.% - 约 99 wt.%的在所述水煤气转换催化剂中存在的 Ni, 以所有催化剂组分加支撑材料的总

重量计。

21. 一种用于催化水煤气转换反应的无贵金属的催化剂，包含：

a)Ni 和

b)Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。

22. 根据权利要求 21 的催化剂，其还包含 Cr、Mn、其氧化物及其混合物的至少一种。

23. 根据权利要求 21 的催化剂，其中所述 Ni 是未支撑的本体状态。

24. 根据权利要求 23 的催化剂，包含：

a) 未支撑的本体 Ni 和

b) Ge、Cd、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。

25. 根据权利要求 23 的催化剂，包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) In、其氧化物或其混合物；和

c) Cd、其氧化物或其混合物。

26. 根据权利要求 23 的催化剂，其中水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) Sn、其氧化物或其混合物；和

c) Te、其氧化物或其混合物。

27. 根据权利要求 23 的催化剂，其中水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) Sn、其氧化物或其混合物；和

c) Cd、其氧化物或其混合物。

28. 根据权利要求 23 的催化剂，其中水煤气转换催化剂包含：

a) 未支撑的本体 Ni；

b) In、其氧化物或其混合物；和

c) Sb、其氧化物或其混合物。

29. 根据权利要求 23 的催化剂，其中水煤气转换催化剂包含：

- a) 未支撑的载体 Ni;
- b) Sn、其氧化物或其混合物; 和
- c) Sb、其氧化物或其混合物。

30. 根据权利要求 21 的催化剂, 其中, 所述 Ni 被支撑在载体上。

31. 根据权利要求 30 的催化剂, 包含:

- a) Ni 和
- b) In、Sn、Te、其氧化物及其混合物的至少一种。

32. 根据权利要求 30 或 31 的任一项的催化剂, 其中所述催化剂组合物被支撑在载体上, 所述载体包含选自氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氧化镧、氧化铈、沸石、钙钛矿、二氧化硅粘土、氧化钼、氧化铁及其混合物的至少一种组分。

33. 根据权利要求 31 的催化剂, 其中所述载体包含氧化锆。

34. 根据权利要求 21 的催化剂, 其中所述水煤气转换催化剂包含约 0.05wt.% - 约 99 wt.%的在所述水煤气转换催化剂中存在的 Ni, 以所有催化剂组分加支撑材料的总重量计。

35. 根据权利要求 33 的催化剂, 其中所述水煤气转换催化剂包含约 0.50wt.% - 约 99 wt.%的在所述水煤气转换催化剂中存在的 Ni, 以所有催化剂组分加支撑材料的总重量计。

36. 一种用于从烃燃料或取代烃燃料产生富氢气体的燃料处理系统, 所述燃料处理系统包括:

燃料重整器, 用于将燃料反应物料流转化为重整产物料流, 所述燃料反应物料流包含烃燃料或取代烃燃料, 所述重整产物料流包含一氧化碳和水, 所述燃料重整器具有用于接收反应物料流的入口、用于将反应物料流转化为产物料流的反应室和用于将产物料流排出的出口;

水煤气转换反应器, 用于在低于约 450°C 的温度下进行水煤气转换反应, 所述水煤气转换反应器包括用于从燃料重整器的产物料流中接收水煤气转换原料流的入口, 所述水煤气转换原料流包含一氧化碳和水, 包含选自权利要求 21-31 任意一项所述的水煤气转换催化剂的反应室, 所述水煤气转换催化剂有效地用于从水煤气转换原

料流产生氢气和二氧化碳，和用于将所得富氢气体排出的出口，以及

温度控制器，适用于将水煤气转换反应器的反应室温度保持在低于约 450℃ 的温度。

生产富氢气体的方法和其中所使用的无贵金属催化剂配方

相关申请的交叉引用

本申请要求 2002 年 12 月 20 提交的美国临时申请 No.60/434,631 的优先权，该临时申请经引用整体并入本文。本申请还经引用并入与本申请同一天提交的发明人为 Hagemeyer 等人(代理人号 No. 7080-010-01)的 PCT 国际专利申请 No. PCT/US2003/040386，其标题为“用于氢产生的无贵金属的镍催化剂配方”。

发明背景

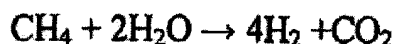
技术领域

本发明涉及从含有一氧化碳和水的气体混合物中，例如含水合成气混合物，产生富氢气体的方法和催化剂。更具体地，本发明包括使用无贵金属的镍催化剂的方法，其中镍可以以支撑的或本体状态存在。本发明的催化剂对于氢产生和一氧化碳氧化具有高活性和选择性。

背景技术

许多生产化学品和产生能量的方法需要富氢组合物(例如原料流)。富氢原料流通常与其它反应物组合以进行各种过程。例如，氮固定过程通过使含有氢和氮的原料流在催化剂存在下在高温高压下反应而产生氨。在其他过程中，富氢原料流不应该含有对该过程有害的组分。燃料电池，例如聚合物电极膜(“PEM”)燃料电池，由富氢原料气产生能量。PEM 燃料电池通常用低于 450℃的原料气进口温度操作。从原料气中排出一氧化碳的程度可以防止电极催化剂中毒，该催化剂通常是含铂催化剂。见美国专利 No.6,299,995。

生产富氢气体的一种方法是烃蒸气重整。在烃蒸气重整过程中，蒸气与烃燃料如甲烷、异辛烷、甲苯等反应，产生氢气和二氧化碳。以下用甲烷表示的反应是强吸热的；它需要大量的热。



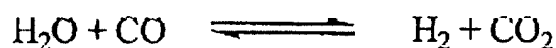
在石油化工工业中，天然气的烃蒸气重整通常在超过 900℃ 的温度下进行。即使对催化剂辅助的烃蒸气重整，温度要求仍然常常高于 700℃。例如见美国专利 No. 6,303,098。使用含镍和含金催化剂和高于 450℃ 进行的烃如甲烷的蒸气重整表述在美国专利 No. 5,997,835 中。催化的过程形成富氢气体，并抑制碳形成。

有效的烃蒸气重整催化剂的一个实例是 Sinfelt 组合物，其由 Pt，第 11 族金属，和第 8-10 族金属组成。第 11 族金属包括 Cu、Ag 和 Au，而第 8-10 族金属包括其他贵金属。这些催化剂组合物在氢化、氢解、加氢裂解、芳香族化合物的去烷基化和石脑油重整过程的促进方面是公知的。例如见美国专利 3,567,625 和 3,953,368。基于 Sinfel 模式的催化剂对于水煤气转换(“WGS”)反应的应用，特别是在适合于低温 WGS 应用如 PEM 燃料电池的条件下，以前还没有报道。

净化的含氢原料气还可以通过可透氢膜和氢选择性膜过滤由烃蒸气重整产生的气体混合物。例如见美国专利 6,221,117。这样的方法由于系统的复杂性和通过膜的流速缓慢而存在缺点。

产生富氢气体，例如原料气的另一种方法用含氢和一氧化碳且没有任何显著量的水的气体混合物开始。例如，这可能是重整烃或醇、从该气体混合物中选择性除去一氧化碳的产物。一氧化碳可以通过一氧化碳的吸附和/或通过其氧化成二氧化碳而去除。这样的利用钌基催化剂除去和氧化一氧化碳的方法公开在美国专利 6,190,430 中。

WGS 反应是产生富氢气体的另一种机理，但是使用由水(蒸汽)和一氧化碳产生富氢气体。以下表示的平衡过程，水煤气转换，将水和一氧化碳转化成氢和二氧化碳，或者相反。



已经开发了各种催化剂来催化 WGS 反应。这些催化剂通常为高于 450℃ 的温度和/或高于 1bar 的压力的用途设计的。例如，美国专利 No. 5,030,440 涉及含钯和含铂催化剂组合物，用于催化在 550℃-650℃ 的转换反应。对于铁/铜及催化剂，还可参见美国专利 No. 5,830,425。

在水煤气转换反应条件下的水和一氧化碳的催化转化已经用于生产富氢和贫一

氧化碳的气体组合物。但是，现有的 WGS 催化剂，在给定温度下不具有足够的活性来达到或甚至紧密地接近氢和一氧化碳的吸热平衡以便使产物气体可以随后用作氢原料气。具体地，现有的催化剂组合物在低温，即低于约 450℃，活性不足。参见美国专利 No. 5,030,440。

铂(Pt)对于烃蒸汽重整和水煤气转换反应都是公知的催化剂。在通常的高温(高于 850℃)和高压(大于 10bar)烃蒸汽重整条件下，由于高温和一般的非选择性催化剂组合物，WGS 反应可能在烃蒸汽重整催化剂上发生后重整(post-reforming)。对于水煤气转换反应可能发生后重整的各种催化剂组合物和反应条件，例如参见美国专利 No. 6,254,807、5,368,835、5,134,109 和 5,030,440。

金属如钴(Co)、钌(Ru)、钯(Pd)、铑(Rh)和镍(Ni)也已经用作 WGS 催化剂，但是对于选择性 WGS 反应通常太活跃，并在通常的反应条件下导致 CO 到 CH₄ 的甲烷化。换言之，由水煤气转换反应产生的氢气在催化剂存在下与所存在的 CO 反应产生甲烷时被消耗。这种甲烷化反应活性限制了金属如 Co、Ru、Pd、Rh 和 Ni 作为水煤气转换催化剂的应用。

所以，对于生产富氢合成气的高效且经济的方法和对于中温(例如低于约 450℃)的氢产生和一氧化碳氧化高活性和高选择性的成本有效的催化剂存在需求，以便由含氢和一氧化碳的气体混合物提供富氢合成气。

发明内容

本发明满足对于氢产生和一氧化碳氧化高活性、选择性和经济的催化剂的需要，从而由至少一氧化碳和水的气体混合物提供富氢气体，例如富氢的合成气。因此，本发明提供生产富氢气体的方法和催化剂。

在本发明的第一个通用实施方案中，本发明是一种使含 CO 的气体如合成气混合物在水的存在下、在不高于约 450℃的温度下、与无贵金属的含镍水煤气转换催化剂接触生产富氢气体(例如合成气)的方法。在第二个通用实施方案中，无贵金属的水煤气转换催化剂包含处于支撑的或本体状态的 Ni 和 Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物和其混合物的至少一种。所述水煤气转换催化剂还可以包含 Cr、Mn、Cu、其氧化物及其混合物的至少一种。用于支撑催化剂的载体可以是例如选自氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化钨、氧化镁、氧化镧、氧化铈、氧化钕和氧化铁及其混合物的至少一种组分。本发明的方法可以在约 150℃ - 约 450℃的温度下进行。

在第三个通用实施方案中, 本发明涉及在用于由烃或取代烃原料气产生含有氢气的气流的装置中的上述无贵金属的含镍水煤气转换催化剂。除了 WGS 催化剂以外, 所述装置还包含燃料重整炉、水煤气转换反应器和温度控制器。

WGS 催化剂的下述优选实施方案可以用于三个通用实施方案或特定的相关实施方案的每一个中(例如燃料电池反应器、燃料处理器和烃蒸汽重整炉)。

在一个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni 和 Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物和其混合物的至少一种。

在第二个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni 和 Ge、Cd、Sb、Te、Pb、其氧化物和其混合物的至少一种。

在第三个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni; In、其氧化物或其混合物; 和 Cd、其氧化物或其混合物。

在另一个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni; In、其氧化物或其混合物; 和 Sb、其氧化物或其混合物。

在另一个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni; Sn、其氧化物或其混合物; 和 Cd、其氧化物或其混合物。

在另一个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni; Sn、其氧化物或其混合物; 和 Sb、其氧化物或其混合物。

在另一个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含本体状态的 Ni; Sn、其氧化物或其混合物; 和 Te、其氧化物或其混合物。

在另一个优选的实施方案中, 水煤气转换催化剂包含支撑的 Ni 和 In、Sn、Te、其氧化物和其混合物的至少一种。

附图说明

为提供本发明的进一步理解而包含且引入本说明书和构成本说明书的一部分的附图, 说明本发明的优选实施方案, 并与详细描述一起用来解释本发明的原理。在附图中:

图 1A 和 1B 说明生产库测试晶片的方法, 和

图 1C 和 1D 说明在各种温度的 WGS 条件下对于晶片的 CO 转化与 CO₂ 产生的 SpotFire 图。

图 2 表示在 WGS 条件下放大的催化剂样品的 CO 浓度与温度的关系图。

图 3A-3F 表示各种示例性库测试晶片的组合物构成。图 3A-3C 的图例仅用于图 3A-3C。图 3D-3F 仅用于图 3D-3F。

图 4A 表示对于各种温度下的原形库测试晶片的 CO 转化与 CO₂ 产生的典型关系图。

图 4B 表示催化剂选择性和活性的效果与 WGS 质量平衡，和

图 4C 表示在 WGS 条件下温度对催化剂性能的影响。

发明详述

本发明涉及生产富氢气体的方法，例如富氢合成气。根据该方法，在水存在下，优选在化学计量比过量的水存在下，优选在低于约 450℃ 的反应温度下，含 CO 气体如合成气接触无贵金属的含镍水煤气转换催化剂，产生富氢气体，如富氢合成气。含 CO 气体可以在不大于约 1bar 的压力下接触水煤气转换催化剂。反应压力优选不高于约 10bar。本发明还涉及水煤气转换催化剂本身，并涉及包含这样的 WGS 催化剂的装置，如水煤气转换反应器和燃料处理装置。

根据本发明的水煤气转换催化剂包含：

a)Ni 和

b)Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。水煤气转换催化剂还可以包含 Cr、Mn、Cu、其氧化物及其混合物的至少一种。该 WGS 催化剂可以支撑在载体上，例如氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氧化镧、氧化铈、沸石、钙钛矿、二氧化硅粘土、氧化钼和氧化铁的任一种组分或其组合。

本发明的 WGS 催化剂包含至少两种金属或准金属的组合，选自 Ni 和如上所述的组，按照任意可能的排列和组合，除了具体明确排除的以外。尽管还给出了金属或准金属的优选组合的具体小组，本发明不限于具体列举的小组。

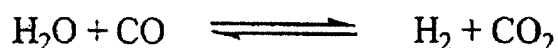
本文提供关于催化剂和催化剂体系的各种组分的具体功能的讨论，仅用于解释本发明的优点，并且不限制本发明的范围或设计用途、功能或所公开和要求权利的各种组分和/或组合物的机理。同样，不限于理论和目前的理解，进行了组分和/或组合物功能的任何讨论，除非或者出了这样的要求在权利要求中明确列举之外。一般来说，例如，不限于理论，Ni 促进不希望的甲烷化反应。组分 b)的金属或准金属本身具有作为 WGS 的活性，但是与 Ni 组合起作用，以赋予本发明催化剂有益的性能。

本发明的催化剂可以催化各种温度下的 WGS 反应，避免或削弱多余的副反应，

如甲烷化反应, 并产生富氢气体, 如富氢合成气。以下讨论本发明的 WGS 催化剂的组成及其在 WGS 反应中的使用。

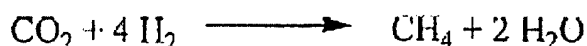
1. 定义

水煤气转换反应(“WGS”)反应: 由水和一氧化碳产生氢和二氧化碳以及反向的反应:



一般地, 除非明确表示相反, 本发明的 WGS 催化剂的每一种都可以有利地用于如上所示的正向反应(即产生 H_2)或者如上所示的反向反应(即产生 CO)。同样, 本文公开的各种催化剂可以用来具体控制气体流中的 H_2 与 CO 比例。

甲烷化反应: 由碳源, 如一氧化碳或二氧化碳, 和氢产生甲烷和水的反应:



“合成气”(也称为合成的气体): 还可以含有其它气体组分如二氧化碳(CO_2)、(H_2O)、甲烷(CH_4)和氮(N_2)的含氢(H_2)和一氧化碳(CO)的气态混合物。

LTS: 指其中反应温度低于约 250°C , 优选为约 150°C - 250°C 的“低温转换”反应条件。

MTS: 指其中反应温度范围为约 250°C - 约 350°C 的“中温转换”反应条件。

HTS: 指其中反应温度大于约 350°C - 最高约 450°C 的“高温转换”反应条件。

烃: 含有氢、碳和任选的氧的化合物。

元素周期表基于目前的 IUPAC 公约, 因此, 例如, 第 11 族包含 Cu、Ag 和 Au。(见 2002 年 5 月 30 日的 <http://www.iupac.org>)。

如本文所讨论的, 催化剂组合物名称使用短划线(即“-”)分开催化剂组分组, 这里催化剂可能含有为每个组分组列出的催化剂组分的一种或多种, 括号(即“{ }”)用来包括催化剂组分组的成分, 如果需要在催化剂组合物中存在催化剂组分组中的两种或多种成分, 使用“{...之二种}”, “空白”使用在“{ }”中表示不添加附加元素的可能选择, 斜线(即“/”)用来分开支撑的催化剂组分与其支撑材料, 如果有的话。此

外，在催化剂组合物配方内的元素包括所有可能的氧化态，包括氧化物、盐或其混合物。

在本说明书中使用这种速记名称，例如，“Pt-{Rh,Ni}-{Na,K,Fe,Os}/ZrO₂”代表支撑在 ZrO₂ 上的含有 Pt, Rh 和 Ni 的一种或多种，以及 Na、K、Fe 和 Os 的一种或多种的催化剂组合物；所有的催化剂元素可以任何可能的氧化态存在，除非另外明确说明。“Pt-Rh-Ni-{Na,K,Fe,Os 之二种}”表示支撑或未支撑的含有 Pt, Rh 和 Ni，以及 Na、K、Fe 和 Os 的两种或多种的催化剂组合物。“Rh-{Cu,Ag,Au}-{Na,K,空白}/TiO₂”表示支撑在 TiO₂ 上的含有 Rh, Cu、Ag 和 Au 的一种或多种，以及任选的 Na 或 K 之一的催化剂组合物。

作为基本没有一种元素或者“无元素”或“基本无元素”的催化剂组合物配方的描述允许存在非显著的、非功能量的指定元素，例如作为催化剂组合物配方中的非功能杂质。但是，这样的描述排除其中指定元素被故意或有意加入到配方中以获得某种可测量的益处的配方。通常，关于贵金属，例如 Pt，小于约 0.01 重量%的量通常不赋予材料在催化剂性能方面的功能性益处，因此这样的量一般被认为非显著量，或者不大于仅仅是杂质的量。但是，在某些实施方案中，可以包括最高小于约 0.04 重量%的量而没有对催化剂性能优异的功能。在其他实施方案中，小于约 0.005 重量%的量被认为非显著量，所以是非功能的杂质。

2. WGS 催化剂

本发明的无贵金属的含镍水煤气转换催化剂包含：

a)Ni 和

b)Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。水煤气转换催化剂还可以包含 Cr、Mn、Cu、其氧化物及其混合物的至少一种。催化剂组分通常以还原的或氧化物形式存在，通常这些形式之一在混合物中占主导地位。镍可以以支撑状态或以为支撑的本体状态存在。下面讨论用于支撑催化剂的合适载体。

催化剂组分通常以还原的或氧化物形式存在，通常这些形式之一在混合物中占主导地位。本发明的 WGS 催化剂可以通过混合元素形式的或者氧化物或盐形式的金属和/或准金属已形成催化剂前驱体来制备。在用作 WGS 催化剂之前，该催化剂前驱体混合物一般经过煅烧和/或还原处理，其可以是原位的(在反应器内)。不限于理论，

催化活性物质一般理解为处于还原的元素状态或者在其他可能的更高氧化态的物质。催化剂前气体物质被认为通过使用前处理基本完全转变为催化活性物质。但是，在煅烧和/或还原后的催化剂组分物质可以是催化活性物质的混合物，例如还原的金属或者其他可能的更高氧化态和未煅烧或未还原的物质，这取决于煅烧的效率和/或还原条件。

A. 催化剂组合物

如上所讨论的，本发明的一个实施方案是用于催化水煤气转换反应(或其逆反应)的无贵金属的含镍催化剂。根据本发明，WGS 催化剂可以具有以下组成：

a)Ni 和

b)Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te、Pb、其氧化物及其混合物的至少一种。

在根据本发明的给定催化剂中存在的每种组分的量可以根据设计催化剂运行的反应条件而变化。一般地，镍组分的存在量可以为约 0.05wt%至约 99wt%，优选约 0.10wt%至约 99wt%，更优选约 0.50wt%至约 99wt%。

组分 b)可以以约 5wt%至约 50wt%的量存在。

上述重量百分比基于在最终催化剂制备步骤后在催化剂组合物中其最终状态(即所得的氧化态或多个状态)的催化剂组分的总重量相对于所有催化剂组分和支撑材料的总重量进行计算，如果存在载体材料的话。给定催化剂组分在支撑材料中的存在和它与其他催化剂组分的相互作用程度和种类可能影响需要获得希望的性能效果的组分量。

可以实施本发明的其他 WGS 催化剂列举如下。使用上述速记符号，这里每种金属可以以其还原形式或更高的氧化态存在。以下组合物是优选的催化剂组合物的实例：

本体 Ni-{Ge,Cd,Sb,Te,Pb}；

本体 Ni-In-Cd；

本体 Ni-In-Sb；

本体 Ni-Sn-Cd；

本体 Ni-Sn-Sb；

本体 Ni-Sn-Te； 和

支撑的 Ni-{In,Sn,Te}。

一些催化剂可以有利地用于具体的操作温度范围。例如，某些含 Ni 催化剂一般在 HTS 条件比在低温范围内更具活性且更具选择性。具体地，例如，含 Ni 催化剂，特别是包括无贵金属的含 Ni 催化剂和选自 Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te 或 Pb 的组分的至少一种在 HTS 条件下是优选的。

B. 催化剂组分：Ni

在本发明的催化剂中的第一组分是 Ni。未改性的 Ni 已知在 WGS 条件下的甲烷化反应。但是，根据本发明，通过调节 Ni 负载量并通过与可以调节甲烷化反应活性的其他催化剂组分组合，Ni 可以转变成高活性和选择性的 WGS 催化剂。根据本发明，各种非贵金属掺杂剂(例如 Ge、Cd、In、Sn、Sb、Te 或 Pb)可以添加到 Ni 中，以产生高活性和选择性的 WGS 催化剂。并且表现出超过竞争甲烷化反应的对于 WGS 反应的提高的选择性。

优选地，在使用前，Ni 必须被还原成活性的金属态，通常通过在约 350℃至约 400℃在 H₂ 中的还原预处理，因为氧化镍需要高于约 300℃才能发生还原。金属镍颗粒往往在超过约 400℃不可逆地烧结。Mn 和 Cr 是稳定 Ni 抵抗烧结的掺杂剂的实例。

在本发明的催化剂中使用的 Ni 可以通过与惰性粘合剂/载体/分散剂混合来分散，这降低总的可实现的 Ni 负载量。另外，在催化剂中使用的 Ni 可以以未支撑的本体状态存在，这反映了高 Ni 负载量。

C. 催化剂组分 b)：“功能”金属或准金属

本发明的 WGS 催化剂含有至少两种金属或准金属。除了以上讨论作为组分 a) 的 Ni 以外，WGS 催化剂含有金属或准金属，它们在与 Ni 组合使用时，作用是赋予本发明催化剂有益的性能。本发明的催化剂进一步包含 Ge、Cd、In、Sn、Te、Pb、其氧化物和其混合物的至少一种作为组分 b)。

为了使其甲烷化性能最低，Ni 可以与例如第 I 族、第 II 族及主族金属组合，形成合适的 WGS 催化剂。In、Sn 和 Te 是支撑的 Ni(即低 Ni 负载量)催化剂的优选掺杂剂，而 Cd、Pb 和 Ge 是本体 Ni(即高 Ni 负载量)催化剂的优选掺杂剂。

支撑的 Ni 催化剂的载体的实例包括例如氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氧化镧、氧化铈、沸石、钙钛矿、二氧化硅粘土、氧化钴、氧化铁剂其混合物。

优选的载体包括氧化钴、氧化锆和氧化钛。钙钛矿也可以用作本发明催化剂配方的支撑体。优选的支撑催化剂是例如 Ni-Sn-Te/ZrO₂。

D. 催化剂组分的功能分类

不限制本发明的范围，提供各种催化剂组分的功能的讨论，以及组成根据本发明的催化剂组合物的样板。催化剂组分的以下分类将指导本领域技术人员选择各种催化剂组分，来根据本发明并根据所关心的反应条件来配制 WGS 催化剂组合物。

此外，根据本发明，有若干类可以引入到水煤气转换催化剂中的催化剂组分和金属。因此，在所述实施方案的任一个中作为组分列举的各种元素(例如作为组分(b))，可以包括在任何各种组合排列中，以获得为了具体用途而粗略或精细调配的催化剂组合物(例如包括特定的条件组如温度、压力、空间速度、催化剂前驱体、催化剂装量、催化剂表面积/表象(presentation)、反应物流量、反应物比例等)。在某些情况下，给定组分的作用可以随催化剂的操作温度而变化。这些催化剂组分根据它们对催化剂性能特征的影响可以作为活化剂或减缓剂。例如，如果希望更大的活性，活化剂可以引入到催化剂中，或者减缓剂可以被至少一种活化剂代替，或者作为一种选择，被一步步进一步升高“活性阶梯”的至少一种减缓剂替代。“活性阶梯”按它们各自对主催化剂构成的性能的影响程度，分为第二级或附加的催化剂组分，如活化剂或减缓剂。相反，如果催化剂的 WGS 选择性需要增大(例如减少竞争甲烷化反应的发生)，然后可以从催化剂中去除活化剂，或者作为一种选择，当前的减缓剂可以用一步降低“活性阶梯”的至少一种减缓剂替代。根据引入给定组分到催化剂中所获得的相对效果，这些催化剂组分的功能可以进一步描述为“硬”或“软”。催化剂组分可以是金属、准金属或非金属。对于本发明的催化剂，例如，In、Sn 和 Te 是软减缓剂，其对于支撑的 Ni 体系是优选的，而诸如 Ge、Cd 和 Pb 的硬(即更去活的)减缓剂对于本体 Ni 体系是优选的。

例如，适合于在 LTS 条件下使用的 WGS 催化剂通常采用活化剂，并且可以仅仅最小地被减缓，如果不是完全不减缓，因为活化一般是在 LTS 条件下需要考虑的重要参数。这样的 LTS 催化剂还可以优选地采用高表面积载体，以提高催化剂活性。相反，在 HTS 条件下使用的 WGS 催化剂可以从被调节的催化剂中获益，因为选择性和甲烷化是要考虑的参数。这样的 HTS 催化剂可以例如使用低表面积载体。因此，

在选择用于具体操作环境的根据本发明的 WGS 催化剂时，可以考虑操作温度。

减缓剂还可以包括 Ge、Cd、In、Sn、Sb 和 Te。通常，对于起缓和作用的减缓剂，它们应当基本处于还原的或者金属状态。当处于完全氧化态时，也就是，在约 300℃ 的预还原温度处理时，其选择性还原贵金属(如 Pt、Rh 或 Pd)但不改变催化剂组合物中的氧化还原掺杂剂的活性氧化状态，甚至对于低温系统，与 Sn 合金的 Ge 是发现具有高活性的合金的实例。

E. 支撑体

支撑体或载体可以是与使水煤气转换反应可以进行的催化剂一起使用的任何支撑体或载体。支撑体或载体可以是多孔的、吸附性的、表面积约 25 至约 500m²/g 的高表面积支撑体。多孔载体材料可以是对 WGS 过程中利用的条件比较惰性的，并且可以包括在烃蒸汽重整过程中传统上利用的载体材料，如(1)活性炭、焦炭、炭；(2)二氧化硅或硅胶、碳化硅、粘土和硅酸盐，包括合成制备的和天然出产的，例如瓷土、硅藻土、漂白土、高岭土等；(3)陶瓷、瓷、矾土；(4)耐火无机氧化物，如氧化铝、二氧化钛、氧化锆、氧化镁等；(5)结晶和屋顶形的铝硅酸盐，如天然出产的或合成制备的丝光沸石和/或八面沸石；和(6)这些组的组合。

当本发明的 WGS 催化剂是支撑的催化剂时，所利用的支撑体可以含有催化剂的金属(或准金属)的一种或多种。支撑体还可以含有足够量或过量的用于催化剂的金属，使得可以通过组合其他组分与支撑体来形成催化剂。这样的支撑体的实例包括可以为催化剂贡献铈 Ce 的氧化铈，或者可以贡献铁 Fe 的氧化铁。当使用这样的支撑体时，支撑体中催化剂组分的量通常可以远超过催化剂所需的催化剂组分的量。因此，支撑体可以作为活性的催化剂组分和催化剂的支撑材料。另外，支撑体可以仅有微量构成 WGS 催化剂的金属，使得可以通过在支撑体上组合所有希望的组分而形成。

用含有 Pt 作为唯一活性贵金属筛选的载体显示，水煤气转换催化剂也可以支撑在载体上，载体包含氧化铝、氧化锆、氧化钛、氧化铈、氧化镁、氧化镧、氧化铈、氧化钕和氧化铁。钙钛矿(ABO₃)也可以用作本发明催化剂配方的支撑体。

氧化锆、氧化钛和氧化铈可以是本发明的支撑体，并且为 WGS 反应提供高活性。优选氧化锆是单斜相。氧化铈、氧化钕和氧化铁载体提供高选择性，但是也是较小活性的，这被认为是由于缺少表面积。配制具有高表面积(约 100m²/g)的氧化镁载

体上的 Pt 表现出高选择性，但是也表现出随着反应温度降低而迅速减小的活性。

铁、钪和镁的氧化物可以用作氧化锆载体上的底层，以提供更高的表面积和低减缓剂浓度。

一般来说，发现对于仅含 Pt 的 WGS 催化剂，氧化铝是活性但非选择性的载体。但是，通过用 Zr 和/或 Co 或稀土元素之一例如 La 和 Ce 掺杂可以改善 γ -氧化铝的选择性。这种掺杂可以通过向氧化铝中添加氧化物和其他盐如硝酸盐，液体或固体形式的，来完成。增大选择性的其他可能掺杂剂包括氧化还原掺杂剂，例如 Re、Mo、Fe 和碱性添加剂。优选的是与 Zr 和/或 Co 组合的 γ -氧化铝的实施方案，其在宽温度范围内表现出高活性和选择性。

高表面积氧化铝，如 γ -、 δ -、或 θ -氧化铝是优选的氧化铝载体。可以使用其他氧化铝载体如混合的二氧化硅氧化铝、溶胶-凝胶氧化铝、以及溶胶-凝胶或共沉淀氧化铝-氧化锆载体。氧化铝通常具有比诸如氧化锆的载体更高的表面积和更高的气孔体积，并且相对于其他更昂贵的载体提供了价格优势。

F. 制造 WGS 催化剂的方法

如上所述，通过以其元素形式或氧化物或盐的形式混合金属和/或准金属来形成催化剂前驱体，可以制备本发明的 WGS 催化剂，其一般进行煅烧和/或还原性处理。不受理论限制，催化活性物质通常理解为处于还原元素状态或其他可能的更高的氧化状态的物质。

可以通过任何公知的催化剂合成过程制备本发明的 WGS 催化剂。例如见美国专利 6,299,995 和 6,293,979。喷雾干燥、沉淀、浸渍、初期润湿、离子交换、流化床涂敷、物理或化学气相沉积仅仅是若干方法的实例，其可以用来制备目前的 WGS 催化剂。优选的方法包括例如浸渍或初期润湿。催化剂可以处于任何合适的形式，例如小丸、团粒、床或块体。对于催化剂制备的方法和催化剂前驱体的进一步细节，还参见与本申请同一天提交的 Hagemeyer 等人的(代理人档案号 No. 708001101PCT)标题为“氢产生催化剂的制备方法”的共同未决 PCT 国际专利申请 No.PCT/US2003/040805。上述申请和本文引用的所有其他参考文献的完整公开整体并入本文。

本发明的 WGS 催化剂可以在固体支撑体或载体材料上制备。优选的是支撑体或载体是高表面积材料，或者用高表面积材料涂敷，在其上通过如上所述和本领域公

知的若干不同的可能技术添加催化剂的前驱体。本发明的催化剂可以以小丸形式或者在载体上的形式使用，优选的是整体，例如蜂窝整体。

催化剂前驱体溶液优选由足够高浓度的催化剂组分的容易分解形式组成，以便可以进行方便的制备。容易分解的前驱体形式的实例包括硝酸盐、胺和草酸盐的盐类。通常避免含氯的前驱体，以防催化剂的氯中毒。溶液可以是水溶液或非水溶液。示例性的非水溶剂可以包括极性溶剂、质子惰性溶剂、醇、和冠醚，例如四氢呋喃和乙醇。前驱体溶液的浓度一般最高为制备技术的溶解度极限，并考虑诸如支撑体的气孔率、浸渍步骤的数量、前驱体溶液的 pH 等参数。催化剂制备领域的技术人员可以容易地确定合适的催化剂组分前驱体浓度。

Ni—硝酸镍 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和甲酸镍是两种可能的镍前驱体。甲酸镍可以通过将 $\text{Ni}(\text{HCO}_2)_2$ 溶解在水中并加入甲酸，或者通过溶解在稀甲酸中来制备，以产生清澈的带绿色溶液。醋酸镍 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 可以用作镍前驱体。 NiSO_4 也可以用作催化剂前驱体。氯化镍 NiCl_2 在沉淀镍盐如氢氧化镍或碳酸镍时可以使用。由于残留氯化物产生的催化剂中毒对于间金属催化剂如本体镍不是问题，因为它是针对贵金属的。本体 Ni 催化剂(级别: 0104P)是可以从供应上购得的，如 Engelhard。

Ge—草酸锗可以通过在室温下与 1M 草酸水溶液反应应用无定形 Ge(IV)氧化物、乙二醇可溶性 GeO_2 (Aldrich)来制备。 H_2GeO_3 可以通过将 GeO_2 溶解在 80℃ 的水中并加入 3 滴 NH_4OH (25%)来制备，以产生清澈、无色的 H_2GeO_3 溶液。 $(\text{NMe}_4)_2\text{GeO}_3$ 可以通过在 0.1 M NMe_4OH 中溶解 0.25 M 的 GeO_2 来制备。 $(\text{NH}_4)_2\text{GeO}_3$ 可以通过在 0.25 M NH_4OH 中溶解 0.25 M GeO_2 来制备。

Cd—硝酸镉是水溶性的并且是合适的催化剂前驱体。

In—甲酸铟和硝酸铟是铟的优选前驱体。

Sn—通过使醋酸盐与草酸反应生产的草酸锡可以用作催化剂前驱体。按约 0.25M Sn 浓度在 NMe_4OH 中的酒石酸锡 $\text{SnC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ，以及也按约 0.25M Sn 浓度溶解在 NMe_4OH 中的醋酸锡可以用作催化剂前驱体。

Sb—通过使醋酸盐与草酸和铵反应生产的草酸锑铵是合适的锑前驱体。草酸锑 $\text{Sb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ，可得自 Pfaltz&Bauer，是水溶性的前驱体。氧化锑钾 KSbO_3 和柠檬酸锑都是可能的催化剂前驱体，柠檬酸锑通过将醋酸锑(II)在室温下在 1M 柠檬酸中搅拌

而制备。

Te--碲酸 $\text{Te}(\text{OH})_6$ 可以用作碲的前驱体。

Pb—硝酸铅是可能的铅前驱体。

3. 生产富氢气体，例如富氢合成气

本发明还涉及生产富氢气体如富氢合成气的方法。本发明的一个附加实施方案可以涉及生产贫 CO 合成气的方法。

根据本发明的方法，含 CO 气体，例如合成气，在水的存在下与水煤气转换催化剂接触。反应优选在小于 450°C 的温度下发生，以产生富氢气体，例如富氢合成气。

本发明的方法可以在宽反应条件范围内使用。优选的是，在不大于约 75bar 的压力下，优选在不大于约 50bar 的压力下进行该方法，以产生富氢合成气。甚至更优选的是使反应在不大于约 25bar 的压力下进行，或甚至不大于约 15bar，或不大于约 10bar 的压力。含 CO 气体可以在不大于约 1bar 的压力下接触水煤气转换催化剂。特别优选的是使反应在大约大气压下进行。取决于根据本发明的催化剂的配方，本方法可以在小于约 250°C 至最高约 450°C 的反应物气体温度下进行。优选的是反应在选自如上所述的 LTS、MTS 和/或 HTS 的一个或多个温度子范围的温度下进行。空间速度可以为约 1hr^{-1} 至最高约 $1,000,000\text{hr}^{-1}$ 。进料比、温度、压力和希望的产物比例是本领域技术人员为特定催化剂配方确定希望的空间速度通常考虑的因素。

4. 燃料处理器装置

本发明还涉及由烃或取代烃燃料产生富氢气体的燃料处理系统。这样的燃料处理系统包括，例如，燃料重整炉、水煤气转换反应器和温度控制器。

燃料重整炉将包含烃或取代烃燃料的燃料反应物流转变成包含一氧化碳和水的重整产物流。燃料重整炉通常具有接收反应物流的进口、将反应物流转变成产物流的反应室，和排除产物流的出口。

燃料处理器还包括水煤气转换反应器，用于在小于约 450°C 进行水煤气转换反应。该水煤气转换反应器可以包含接收来自燃料重整炉产物流的包含一氧化碳和水的水煤气转换原料流、其中有本文所述水煤气转换催化剂的反应室、以及排出所得富氢气体的出口。水煤气转换催化剂优选对于从水煤气转换原料流产生氢气和二氧化碳是有效的。

可以采用温度控制器来保持水煤气转换反应器的反应室温度在小于约 450℃。

5. 工业应用

合成气在许多工业用途中作为反应物原料,例如包括甲醇合成、氨合成、用烯烃进行的 oxoaldehyde 合成(通常与后续的加氢结合,以形成相应的羰基合成醇)、氢化和羰基化。这些各种工业用途的每一种优选包括在合成气反应物流中的某一 H_2 与 CO 比例。对于甲醇合成, $H_2:CO$ 的比例优选约 2:1。对于由烯烃氧代合成 oxoaldehyde, $H_2:CO$ 的比例优选约 1:1。对于氨合成, H_2 与 N_2 (例如由空气提供)的比例优选约 3:1。对于氢化,高比例 $H_2:CO$ 的合成原料气是优选的(例如富氢的原料流和优选基本为 H_2 纯原料流)。羰基化反应优选使用低比例 $H_2:CO$ (例如富 CO 的原料流,和优选基本为 CO 纯原料流)的原料流进行。

本发明的 WGS 催化剂和本文公开的使用这样的 WGS 催化剂的方法,可以在工业上应用来调节或控制合成反应的原料流的相对比例 $H_2:CO$,例如甲醇合成、氨合成、oxoaldehyde 合成、氢化反应和羰基化反应。在一个实施方案中,例如包含 CO 和 H_2 的合成产物流可以通过重整炉中的重整反应(例如,通过烃如甲醇或石脑油的蒸气重整)用烃产生。合成产物流然后可以作为原料流送入(直接或在进一步的下游处理后间接地)WGS 反应器中,优选具有温度控制器,以便在 WGS 反应期间保持 WGS 反应器的温度为约 450℃或更低(或者在关于本发明催化剂本文所述的更低温度或温度范围)。在 WGS 反应器中采用的 WGS 催化剂优选选自本发明的催化剂和/或方法的一种或多种。到 WGS 反应器的原料流在有效控制 WGS 反应器的产物流(即“转换后的产物流”)中的 $H_2:CO$ 比例为所关心的下游反应(例如甲醇合成)希望的比例,包括关于工业意义的各种反应上述的比例。作为非限制性实例,来自甲烷蒸汽重整炉的合成产物流通常具有约 6:1 的 $H_2:CO$ 比例。对于下游的氢化反应,本发明的 WGS 催化剂可以用于 WGS 反应(在如上所述的正向反应中),以进一步相对于 CO 提高 H_2 的量,例如到大于约 10:1。作为另一个实例,通过在 WGS 反应中使用本发明的 WGS 催化剂(在如上所示的逆向反应中)可以降低合成气产物流中的 $H_2:CO$ 比例,以获得或接近用于甲醇合成的希望的 2:1 的比例。由于本发明的教导,其他实例对于本领域技术人员将是已知的。

本领域技术人员将会理解并清楚,关于前面的段落中所述的优选的催化剂实施

方案的每一个，每个实施方案的特定组分可以以其元素状态存在，或者以一种或多种氧化物状态，或其混合物形式存在。

尽管前面的描述涉及本发明的优选实施方案，应当注意，其他变化或改进对本领域技术人员将是清楚的，并且可以进行这些变化或改进而不脱离本发明的实质和范围。

实施例

通用方法

少量催化剂组合物样品通过自动分配液体机械手（Cavro Scientific Instruments）在平板石英测试晶片上制备。

通用地，将通常作为浆料组合物的催化剂载体（例如氧化铝、二氧化硅、氧化钛等）提供到晶片衬底上来制备被支撑的催化剂，使用液体处理机械手提供到衬底上的各个区域或位置，或者通过采用本领域公知的技术涂布(wash-coating)衬底的表面，然后干燥以在衬底上形成干的固体载体材料。含有载体的衬底上的离散区域随后以用作催化剂或催化剂前体的特定组合物浸渍，其中所述组合物包含金属（例如过渡金属盐的各种组合）。在某些情况下，这些组合物作为含有不同金属的组分的混合物被递送到各个区域，并且在某些情况下（附加地或替代地）重复进行，或者使用含有不同金属的前体进行反复浸渍步骤。干燥组合物以形成被支撑的催化剂前体，该被支撑的催化剂前体通过煅烧和/或还原来处理，以在晶片衬底的离散区域上形成活性的被支撑催化材料。

本体催化剂（例如无贵金属的含 Ni 催化剂）也可以在衬底上制备。这种多组分本体催化剂购自商业渠道和/或通过沉淀或共沉淀方式来制备，并且随后任选地进行处理，包括机械预处理（打磨、过筛、加压）。本体催化剂被放置在衬底上，通常通过浆料分配和干燥，并且随后任选地通过浸渍和/或初始润湿技术进一步用其他含金属组分掺杂（例如金属盐前体），以形成本体催化剂前体，其中这些技术为本领域技术人员所公知。本体催化剂前体通过煅烧和/或还原来处理，以在晶片衬底的离散区域上形成活性的本体催化材料。

采用扫描质谱仪（SMS）测试衬底上的这些催化材料（例如被支撑的或本体）

的活性和对 WGS 反应的选择性，扫描质谱包括扫描/拟合探针和质谱仪。有关扫描质谱仪器和筛选程序的更多的细节见美国专利 No. US6,248,540，欧洲专利 No. EP 1019947 和欧洲专利申请 1186892 以及相应的美国申请 No. 09/652489（2000 年 8 月 31 日提交，Wang 等），其全部内容在此全文引入作为参考。通常，控制与扫描质谱催化剂筛选反应器相关的反应条件（例如接触时间和/或空速，温度，压力等）以使在扫描质谱中得到部分转化率（即不平衡转化，例如从约 10%-40%的转化率），用于区别和分级所筛选的各种催化材料的催化剂活性。此外，建立反应条件和催化剂负载量以使结果大概以 WGS 反应的较大规模实验室研究反应器的反应条件和催化剂负载量分级。进行有限几组的交错点实验以证实采用扫描质谱确定的结果可以放大到采用较大规模实验室研究反应器进行 WGS 反应的结果。例如参见美国临时专利申请系列号 60/434,705 的实施例 12，标题为“用于产生氢气的含有铂-钌的催化剂配方”（Hagemeyer 等，2002 年 12 月 20 日）。

制备和测试方法

本发明的催化剂和组合物采用高通量实验技术进行鉴定，其中以库形式制备催化剂并测试，如上述通用方法所述，并且在下文中详述。具体而言，这些技术用于鉴定作为 WGS 催化剂是活性的并且是选择性的催化剂组合物。如这些实施例中所用，“催化剂库”是指排列在晶片衬底上的候选 WGS 催化剂的相关集合，并且具有至少两种、通常三种或更多常用金属组分（包括完全还原状态下的金属，或部分或完全氧化状态下，如金属盐），但是彼此之间在常用金属组分的相对化学计量方面不同。

取决于在特定库方面的库设计和研究范围，通常在每个晶片衬底上形成多个库（即两个或多个）。第一组测试晶片每个包含形成在三英寸晶片衬底上的约 100 种不同的催化剂组合物，通常其中大多数催化剂使用至少三种不同的金属形成。第二组测试晶片每个包含形成在四英寸晶片衬底上的约 225 种不同的催化剂组合物，同样通常其中大多数催化剂使用至少三种不同的金属形成。每个测试晶片本身通常包含多个库。每个库通常包含二元、三元或更高级的组合物，也就是说，例如作为三元组合物包含至少三种组分（例如 A、B、C），以不同的相对比例组合以形成每种组分的摩尔化学计量覆盖相关范围的催化材料（例如范围通常是约 20%-80%或更高，例如在某些情况下达到 100%）。对于被支撑的催化剂，除了改变用于三元组合物的组分化学计

量，还研究了相对总金属负载量。

形成在第一组（三英寸）测试晶片上的典型库包括，例如，“5 点库”（例如二十个库，每个含有 5 种不同的相关催化剂组合物），或“10 点库”（例如十个库，每个含有 10 种不同的相关催化剂组合物），或“15 点库”（例如 6 个库，每个含有 15 种不同的相关催化剂组合物），或“20 点库”（例如 5 个库，每个含有 20 种不同的相关催化剂组合物）。形成在第二组（四英寸）测试晶片上的典型库包括，例如，“9 点库”（例如二十五个库，每个含有 9 种不同的相关催化剂组合物），或“25 点库”（例如 9 个库，每个含有 25 种不同的相关催化剂组合物）。还进行了更大的组成研究，包括“50 点库”（例如一个测试晶片上有两个或多个库，每个含有 50 种相关催化剂组合物）。通常，候选催化剂库部分的化学计量增量范围是约 1.5%（例如对于“55 点三元组合物）-15%（例如对于“5 点三元组合物）。通常例如见 WO00/17413，其中更详细地讨论了库设计和排列组织。本申请的图 3A-3F 示出了如下库设计：在常用的测试晶片上制备的库，图中用 Library Studio®（Symyx Technologies, Inc., Santa Clara, CA）表示，其中这些库可以在化学计量以及催化剂负载量上不同。在相对化学计量和/或相对催化剂负载量上不同的催化材料库还可以用组成表来表示，如本申请若干实施例中所示。

参照图 3A，例如测试晶片包括 9 个库，其中 9 个库中的每一个都包含 9 种不同的 3 组分体系的三元组合物。在以下实施例的命名法中，这样的一种测试晶片被称为包括 9 个、9 点三元组合物（“9PT”）库。在该测试晶片的右上角的库所包括的催化剂组合物以 9 种不同的化学计量包含组分 A、B 和 X₁。作为另一个实施例，参照图 3B，一种部分测试晶片被描述为包括 15 点三元组合物（“15PT”）库，该库以 15 种不同的化学计量包含催化剂组分 Pt、Pd 和 Cu。通常，包括在一个库中的每种催化剂的组成在图中用组合物各组分的相对含量（例如摩尔或重量）之间的关系以及对应于该组分的相对面积来表示。因此，再次参照表示在图 3B 中的部分测试晶片上的该 15 种不同的催化剂组合物，可以看出每种组合物包括 Pt（暗灰），Pd（亮灰），和 Cu（黑色），其中 Pt 的相对含量从第一列到第五列在增加（但是在给定列中的各行之间进行比较是相同的），其中 Pd 的相对含量从第一行到第五行在降低（但是在给定行中的各列之间进行比较是相同的），其中 Cu 的相对含量从在第五行、第一列中的最大值降

低到例如在第一行、第一列中的最小值。图 3C 示出的测试晶片包括一个 50 点三元组合物 (“50PT”) 库, 该库以 50 种不同的化学计量包含催化剂组分 Pt、Pd 和 Cu。该测试库可以还包括另一个 50 点三元组合物库 (未示出), 例如用 3 种不同的相关组分。

图 3D 到图 3F 以图示形式表示在不同阶段制备的两个 50 点三元组合物库 (“双 50PT 库”), 包括一个 Pt-Au-Ag/CeO₂ 库 (表示为图 3E 中的右上三元组合物库) 和一个 Pt-Au-Ce/ZrO₂ 库 (表示为图 3E 中的左下三元催化剂库)。需要注意的是 Pt-Au-Ag/CeO₂ 库还包括二元-注入组合物 Pt-Au/ CeO₂ 二元催化剂 (第二行) 和 Pt-Ag/CeO₂ (第十列)。同样 Pt-Au-Ag/CeO₂ 库也包括二元-注入组合物 Pt- Ce/ZrO₂ (第 11 行) 和 Au-Ce/ZrO₂ (第 1 列)。简要地说, 该双 50PT 库通过将 CeO₂ 和 ZrO₂ 载体沉积在如图 3D 所示的测试晶片的各部分上来制备。这些载体作为液体介质中的浆料使用液体处理机械手沉积在测试晶片上, 并且随后干燥测试晶片以形成干燥的载体。此后, Pt、Au 和 Ag 的盐以不同的相对化学计量被注入到含有 CeO₂ 载体的测试晶片的区域上, 如图 3E 所示 (右上角的库)。同样, Pt、Au 和 Ce 的盐以不同的相对化学计量被注入到含有 ZrO₂ 载体的测试晶片的区域上, 如图 3E 所示 (左下角的库)。图 3F 是复合库设计的图示说明, 包括催化剂载体的相对含量。

本发明的测试催化材料的具体组成在以下对于选定库的实施例中详细说明。

在每个石英催化剂测试晶片上还提供了性能基准和参比实验 (例如空白实验), 作为比较测试晶片上各个库的催化剂组成的基础。基准催化材料配方包括 Pt/氧化锆催化剂标准物, 其中约 3% 的 Pt 催化剂负载量 (重量, 相对于催化剂和载体的总重量)。Pt/氧化锆标准物通常以如下方式合成: 例如将 3 微升 1.0% 或 2.5% 重量的 Pt 溶液注入到晶片上的氧化锆载体, 然后进行煅烧和还原预处理。

通常晶片在空气中于 300-500℃ 的温度下煅烧, 和/或在连续流动的 5% 氢气中于约 200-500℃ 的温度下 (例如 450℃) 进行还原。具体的处理方式结合实施例中的各个库在下文描述。

为了测试使用扫描质谱, 催化剂晶片安装在晶片夹具中, 可以在 XY 平面内移动。扫描质谱的拟合/扫描探针在 Z 轴方向上 (正交于晶片夹具移动的 XY 平面的方向) 移动, 并且接近晶片以覆盖每个单独的催化剂元件, 释放进料气体并且将产物气

流从催化剂表面传递到四极质谱仪。使用二氧化碳激光从背面就地加热每个元件,使得可达到的温度范围是约 200-600℃。质谱仪检测 7 种物质:氢、甲烷、水、一氧化碳、氩气、二氧化碳和氮,分别为:2、16、18、28、40、44 和 84。

在不同的反应温度下测试催化剂组合物,例如通常包括在约 200℃、250℃和/或 300℃。进料气体通常由 51.6% H_2 、7.4% Kr 、7.4% CO 、7.4% CO_2 、26.2%水组成。 H_2 、 CO 、 CO_2 和 Kr 内标物在一个气体柱内预先混合,随后和水进料组合。使用由 Barnstead Nano 超纯水系统生产的经过处理的水(18.1 兆欧姆-cm, 27.5℃下),不进行脱气。

数据处理和分析

数据分析基于质量平衡曲线进行,其中一氧化碳转化相对于二氧化碳产生进行标绘。对于一氧化碳和二氧化碳,质谱信号未经过校准,而是基于 Kr 归一化的质谱信号。使用软件包 SPOTFIRE™(购自 SpotFire 公司, Somerville, MA)进行数据显示。

一氧化碳转化相对于二氧化碳产生的一条代表性曲线(WGS 反应)示于图 4A,其中涉及(出于讨论的目的)两个三元催化剂体系:Pt-Au-Ag/ CeO_2 催化剂库和 Pt-Au-Ce/ ZrO_2 催化剂库,如上所述与图 3D 到 3F 关联。这些库的催化剂组成在 4 个温度下筛选:250℃、300℃、350℃、400℃。参照图 4B 中所示,活性和高选择性的 WGS 催化剂(例如图 4B 的线 I)将会达到一条由水煤气转移反应的质量平衡所限定的线(“WGS” 对角线),其中偏差很小,即使在相对高的转化率时也是如此(即 CO 转化率达到热动力学平衡转化(图 4B 中的点“TE”))。高活性催化剂开始可以偏离“WGS” 对角线,这是由于与竞争性甲烷化反应(图 4C 中的点“M”)交叉。但是表现出这种偏差的催化剂组合物仍然可以用作 WGS 催化剂,这取决于产生这种偏差时的转化率水平。例如,在较高的转化率水平(例如图 4B 中的线 II)开始偏离“WGS” 对角线的催化剂可以用作有效的 WGS 催化剂,通过将整体转化率(例如通过降低催化剂负载或通过增加空速)降低到接近“WGS” 对角线的操作点。相反,在较低的转化率水平(例如图 4B 中的线 III)偏离“WGS” 对角线的催化剂作为 WGS 催化剂将会不怎么有效,因为它们即使在低转化率下对于 WGS 反应也没有选择性。温度影响 CO 转化的热动力学最大值,并且可以影响偏离质量平衡 WGS 对角线的点以及

偏离轨道的整体形状，因为较低的温度通常将会降低催化剂活性。对于某些组合物，较低的温度将导致更具选择性的催化剂，由 WGS 曲线可以证实更加接近 WGS 质量平衡对角线（见图 4C）。再次参照图 4A，可以看出 Pt-Au-Ag/CeO₂ 和 Pt-Au-Ce/ZrO₂ 催化剂组合物在每个筛选温度下都是活性和选择性的 WGS 反应催化剂，特别是在较低的温度下。

通常，在给定晶片衬底上的多个组合物在一个通用实验中使用扫描质谱一起测试，并且结果也一起考虑。在本申请中，衬底上特定库中的候选催化剂组合物（例如包含 3 种或更多金属组分的三元或更高级别的催化剂）被视为活性和选择性商用 WGS 反应催化剂的有希望的候选者，基于和包括在该晶片上的 Pt/ ZrO₂ 标准组合物进行比较。具体而言，如果结果证实该库中相当数量的催化剂组合物比包括在该晶片衬底上的 Pt/ ZrO₂ 标准组合物在催化性能方面效果更好，则该催化材料库被认为是特别优选的 WGS 催化剂。在本文中，相当数量的组合物通常被视为给定库中有至少 3 种被测试的组合物。还是在本文中，效果比较是指组合物的催化性能与该晶片上的标准物相比一样好或更好，考虑的因素有，例如转化率、选择性和催化剂负载量。给定库中的所有催化剂组合物在许多情况下被积极评价为活性和选择性的 WGS 催化剂，即使是在仅有某些库组分与 Pt/ ZrO₂ 标准物相比效果更好，而该库中的其他组合物与 Pt/ ZrO₂ 标准物相比效果不好的情况下。在这种情况下，库中还包括与标准物相比效果不佳的组分，事实上这些组分也积极地催化 WGS 反应（即作为该反应的催化剂是有效的）。此外，需要注意的是这些组合物可以在比实际测试时更优化调节的条件下（例如合成条件、处理条件和/或测试条件（如温度））以库形式被合成和/或测试，并且重要的是对于特定的被测试催化材料，这些优化条件可以不同于 Pt/ ZrO₂ 标准物的优化条件，以至于实际测试条件可以更接近标准物的优化条件，而不是某些特殊组分的优化条件。因此，在本文所述的大致限定的本发明范围内具体推断合成、处理和/或筛选条件的最优化将会导致比在支持本发明的实验中证实的效果更佳的、更具活性和选择性的 WGS 催化剂。因此，鉴于前述讨论，由每种本发明的具体组合物（例如每种 3 组分催化材料，或每种 4 组分催化材料）所限定的组合物整体范围被证实是可以有效催化 WGS 反应的。考虑进一步的优化，其中各种具体的优点和各种具体的催化剂组合物相关，取决于所需或者所要求的相关商业应用。这种优化可以通过以下方式实现，

例如使用描述在美国专利 US6149882 中的技术和设备，或描述在 WO01/66245 及其相应的美国申请系列号 09/801390（标题是“平行流动加工优化反应器”，2001 年 3 月 7 日，Bergh 等）中的技术和设备，以及美国申请系列号 09/801389（标题为“含有可变进料组合物的平行流动反应器”，2001 年 3 月 7 日，Bergh 等）中的技术和设备，这些文献全文引入作为参考。

此外，基于筛选初始库的结果，选择性地制备并测试选择性附加“焦点”库，以证实筛选初始库的结果，并且进一步鉴别效果更好的组合物，在某些情况下在相同和/或不同的条件下进行。用于焦点库的测试晶片通常包含形成在 4 英寸晶片衬底上的约 225 种不同的候选催化剂组合物，其中一个或多个库（例如相关的三元组合物 A、B、C）形成在每个测试晶片上。通常给定库中的含金属组分再次以各种相对比例组合，以形成化学计量范围为每种组分约 0%-100%的催化剂，例如化学计量增量为约 10%或更少，通常约 2%或更少（例如对于“56 点三元”）。焦点库的讨论更常见，例如见 WO01/17413。这种焦点库根据上述用于初始库的方式进行评价。

由质谱产生的原始残留气体分析（“rga”）信号值（对于各种气体）未进行校准，因此不同的气体不能直接进行比较。还收集了甲烷数据（分子量 16）作为对照。这些信号通常通过使用氪（分子量 84）的原始 rga 信号进行标准化，以消除气体流速变化的影响。因此对于每个库组分，标准化后的信号例如确定为： $s_{H_2O} = \text{原始 } H_2O / \text{原始 Kr}$ ； $s_{CO} = \text{原始 CO} / \text{原始 Kr}$ ； $s_{CO_2} = \text{原始 } CO_2 / \text{原始 Kr}$ ，以此类推。

空白或入口浓度由对所有空白库组分（即库组分中的组合物只含有载体）的标准化信号的平均值确定。例如， $b_{\text{平均 } H_2O} = \text{库中所有空白组分的 } s_{H_2O} \text{ 的平均值}$ ； $b_{\text{平均 CO}} = \text{库中所有空白组分的 } s_{CO} \text{ 的平均值}$ ；以此类推。

转化百分比使用空白平均值计算，以估计每种库组分的输入量（例如 $b_{\text{平均 CO}}$ ）和作为输出量的标准化信号（例如 s_{CO} ）。因此对于每种库组分， $CO_{\text{转化率}} = 100 \times (b_{\text{平均 CO}} - s_{CO}) / b_{\text{平均 CO}}$ 和 $H_2O_{\text{转化率}} = 100 \times (b_{\text{平均 } H_2O} - s_{H_2O}) / b_{\text{平均 } H_2O}$ 。

一氧化碳（CO）对二氧化碳（CO₂）的选择性通过将产生二氧化碳的量（ $s_{CO_2} - b_{\text{平均 } CO_2}$ ）除以消耗一氧化碳的量（ $b_{\text{平均 CO}} - s_{CO}$ ）来估计。二氧化碳和一氧化碳信号不能直接进行比较，这是因为 rga 信号没有进行校准。但是基于高度选择性标准催化剂组合物的性能，经验转化常数（0.6 CO₂ 单位=1CO 单位）已经被推导出来。高度选择

性标准催化剂组合物的选择性在低转化速率下达到 100%选择。因此，对于每种库组分，估计的一氧化碳-二氧化碳选择性= $100 \times 0.6 \times (s \text{ CO}_2 - b_{\text{平均 CO}_2}) / (b_{\text{平均 CO}} - s \text{ CO})$ 。低一氧化碳消耗速率可以产生高度可变的结果，因此二氧化碳选择性数值的重现性通过人为限制二氧化碳选择性在 0-140%的范围内来维持。

以下实施例表示筛选库，导致鉴别具体的本发明组合物。

实施例 1

通过在晶片上浆液分配氧化锆粉末(Norton XZ16052)来以氧化锆载体预涂覆 4" 石英晶片。该浆液由分散在 4mL 甲醚("MEO")/ 乙二醇("EG")/H₂O(4:3:3)的混合物中的 1 g 本体镍组成。

将本体镍预包覆的晶片干燥，并将 6 个内标物分散在 6 个第一排/最后一列的孔中 (4 μ L 氧化锆+3 μ L 2.5%的 Pt(NH₃)₂(NO₂)溶液)。将晶片干燥，从硝酸 In (0.5 M)、硝酸 Mn (0.5 M)、草酸 Sn (0.5 M)、草酸 Pb (0.5 M)、Te 酸 (0.5 M)、硫酸 (0.1 M)、硫酸 Cd (0.5 M)、硫酸 Ni (0.1 M)、草酸铵-铈 (0.3 M)、硫酸 Sn (0.1 M)、草酸 Ge (0.5 M)、硫酸 In (0.1 M)、硝酸 Bi (0.5 M)、硫酸 Cd (0.1 M) 和硝酸 Zn (0.5 M) 贮液瓶中 Cavity 分配到微滴定板中，注入 15 种金属的梯度。然后复制转移微滴定板图案到晶片上 (3 μ L 分配体积/孔)。将晶片干燥，并在 5%的 H₂/N₂ 中于 380°C 还原 2 小时。将市售催化剂成浆在第一排和最后一列的 5 个位置上，作为外标物 (3 μ L/孔)。参见图 1A-1B。

接着将该还原库用 H₂/CO/CO₂/H₂O 混合供气在 330°C 和 360°C 下通过扫描质谱 ("SMS") 筛分 WGS 活性。参见图 1C 和 1D。

该组实验揭示了晶片上各种改进的本体 Ni 配方的活性和选择性 WGS 催化剂配方。

实施例 2

通过使用初始润湿注入 0.75g 已称重于 10g 小瓶中的 ZrO₂ 支撑体(Norton, 80-120 目) 来制备规模放大的催化剂样品。随后以下列次序加入含水金属前体盐溶液: Ni, 然后是 Cd、In 和 Sn 中的一种或多种。所述前体盐溶液为六水合氢氧化镍(II)(1.0M)、硝酸镉的 NH₄OH 20% (w/w) 溶液(0.25M)、硝酸铟 (III) (1.0 M) 和硝酸锡 (II) 的 (CH₃)₄NOH 25% (w/w)(0.25 M) 溶液。所有起始试剂

为来自 Aldrich、Strem 或 Alfa 的标称分析级试剂。各金属加入后，80℃下将催化剂干燥过夜并随后在空气中煅烧如下：

加入 Ni 之后 — — 450℃持续 3 小时

加入 Cd、In 或 Sn 之后 — — 450℃持续 3 小时

催化剂测试条件

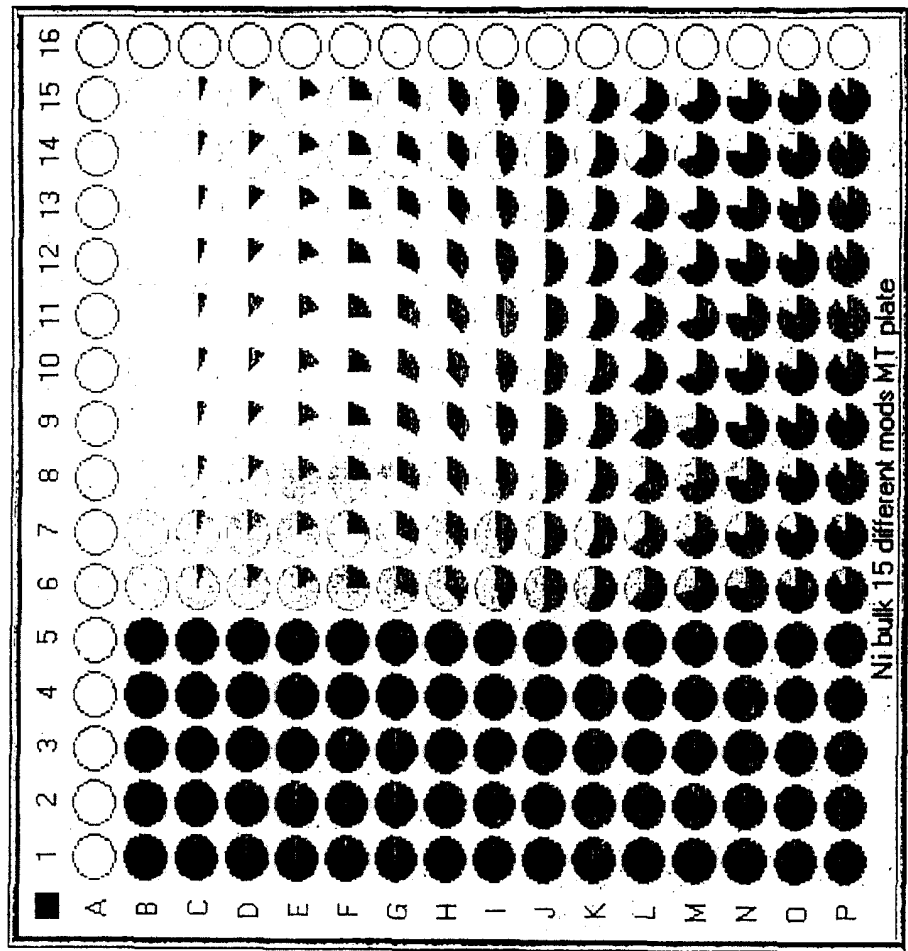
在固定床反应器中测试该催化剂。称重约 0.15g 催化剂并且与相同质量的 SiC 混合。将该混合物装入反应器中并加热至反应温度。经过质量流控制器（Brooks）输送反应气，同时用计量泵（Quizix）加入水。反应混合物的成分如下：H₂ 50%，CO 10%，CO₂ 10%和 H₂O 30%。反应混合物在接触催化剂床之前通过预热器。反应后，使用微气相色谱仪（Varian Instruments 或 Schmadzu）来分析产物气。性能图（图 2）中的组成数据基于除去水的干重。

测试结果

图 2 示出在 50,000h⁻¹ 的气体小时空速下放大测试的产物气流中的 CO 成分。

表1: 催化剂组合物 (质量比)

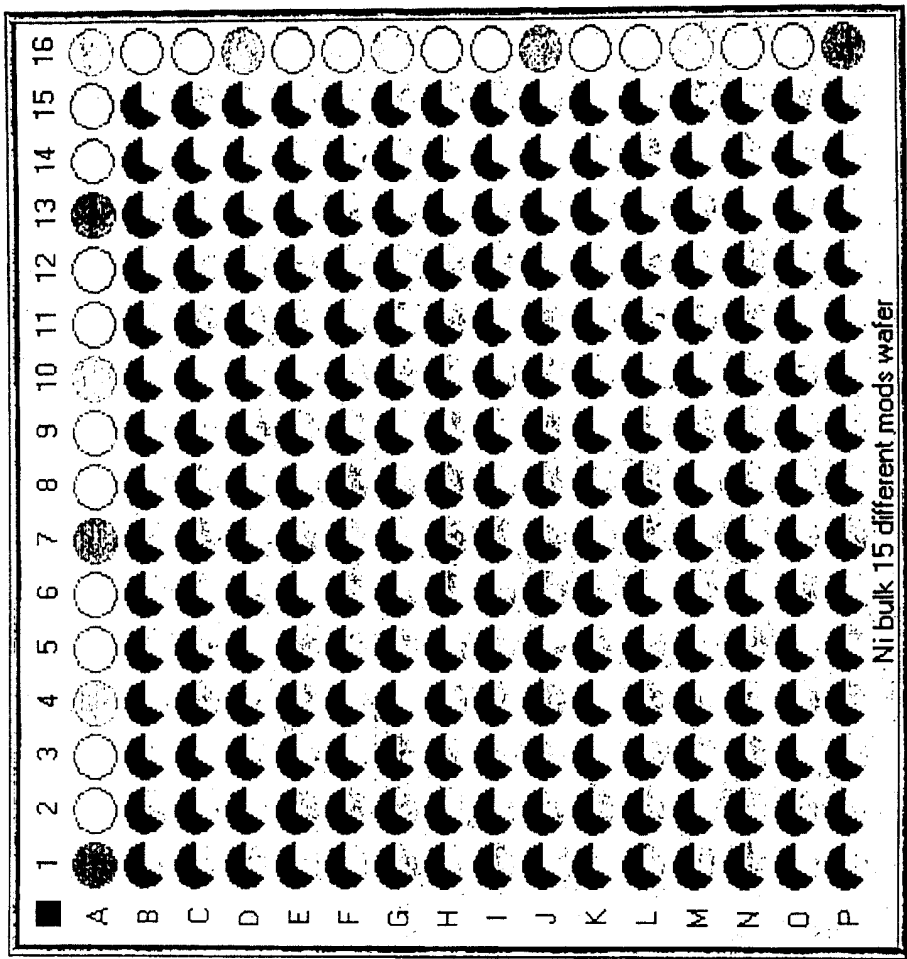
行	列	Ni	Cd	In	Sn
A	1	0.96	0.04	0	0
B	1	0.953	0.032	0.015	0
B	2	0.953	0.032	0	0.015
C	1	0.946	0.024	0.03	0
C	2	0.946	0.024	0.015	0.015
C	3	0.946	0.024	0	0.03
D	1	0.939	0.016	0.045	0
D	2	0.939	0.016	0.03	0.015
D	3	0.939	0.016	0.015	0.03
D	4	0.939	0.016	0	0.045
E	1	0.932	0.008	0.06	0
E	2	0.932	0.008	0.045	0.015
E	3	0.932	0.008	0.03	0.03
E	4	0.932	0.008	0.015	0.045
E	5	0.932	0.008	0	0.06
F	1	0.925	0	0.075	0
F	2	0.925	0	0.06	0.015
F	3	0.925	0	0.045	0.03
F	4	0.925	0	0.03	0.045
F	5	0.925	0	0.015	0.06
F	6	0.925	0	0	0.075



图例:

- In 0.5M
- Sn 0.5M
- Te 0.5M
- Cd 0.5M
- Sb 0.3M
- Ge 0.5M
- Bi 0.5M
- Zn 0.5M
- Mn 0.5M
- Pb 0.5M
- H2SO4 0.1M
- NiSO4 0.1M
- SnO4 0.1M
- InSO4 0.1M
- CdSO4 0.1M
- H2O-s

图 1A



图例:

Ni 0104 Engelhard

Pt2.5%/ZrO2 标准

shift2 标准

Ni bulk 15 different mods MT plate

图 1B

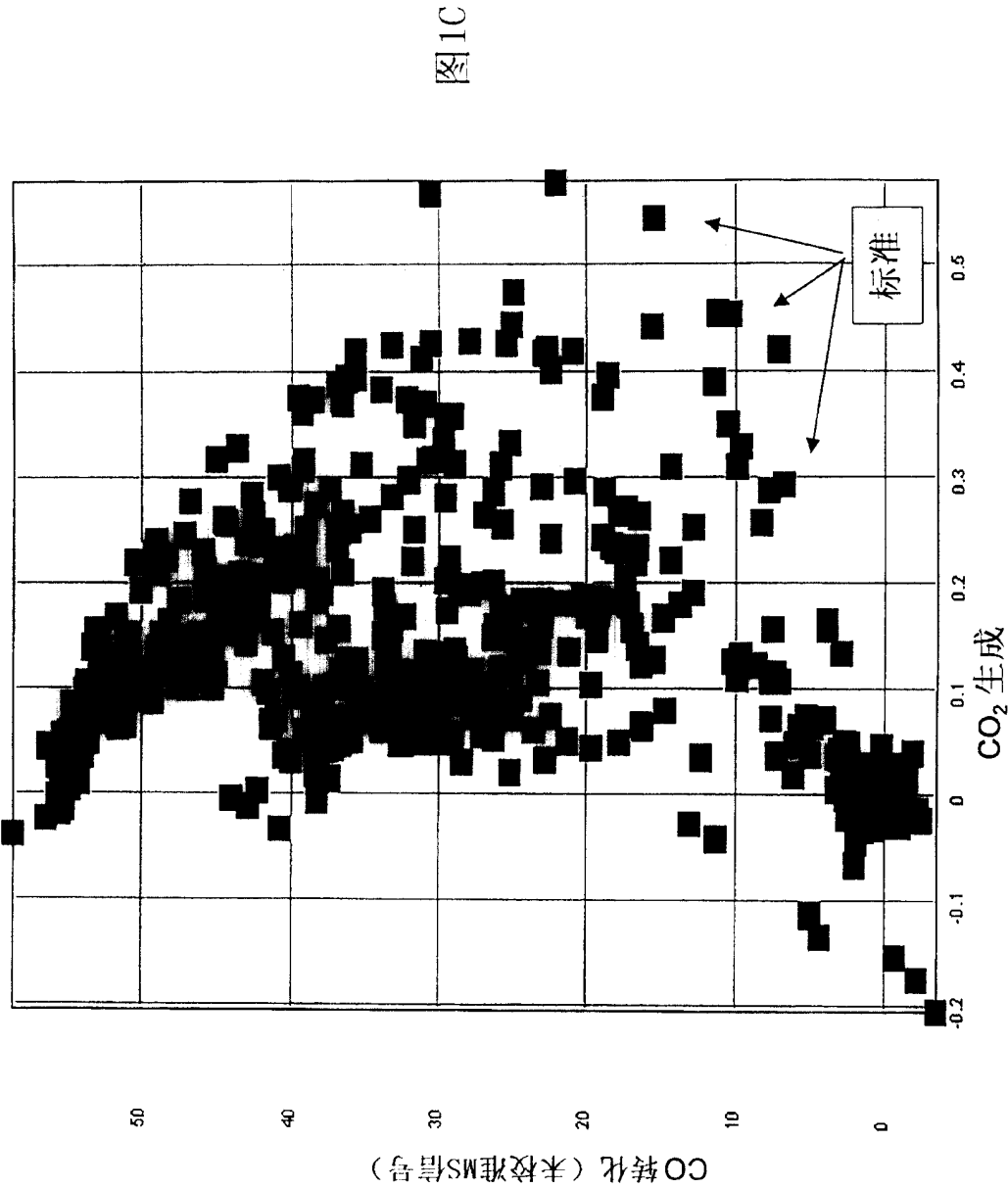
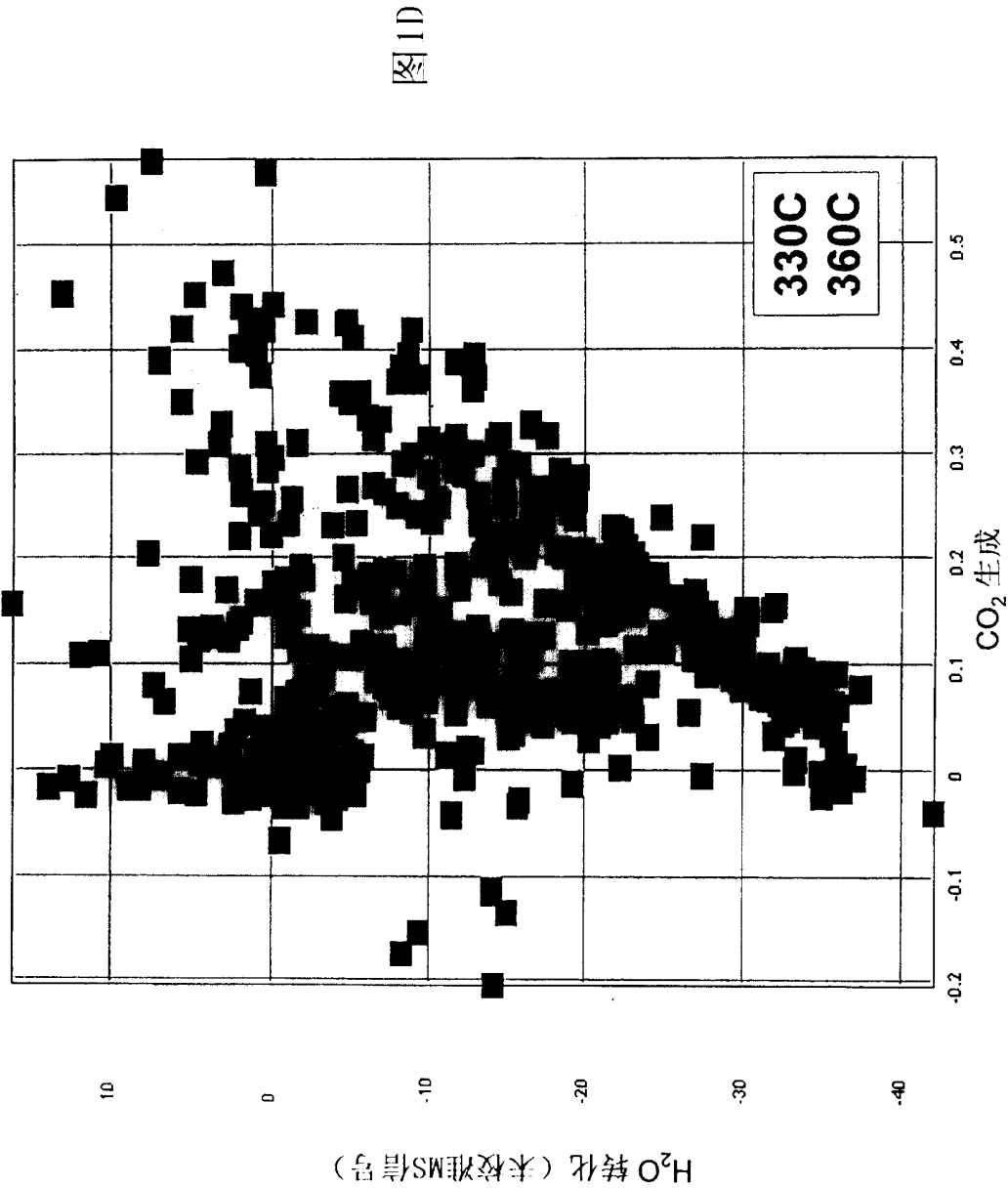


图1C



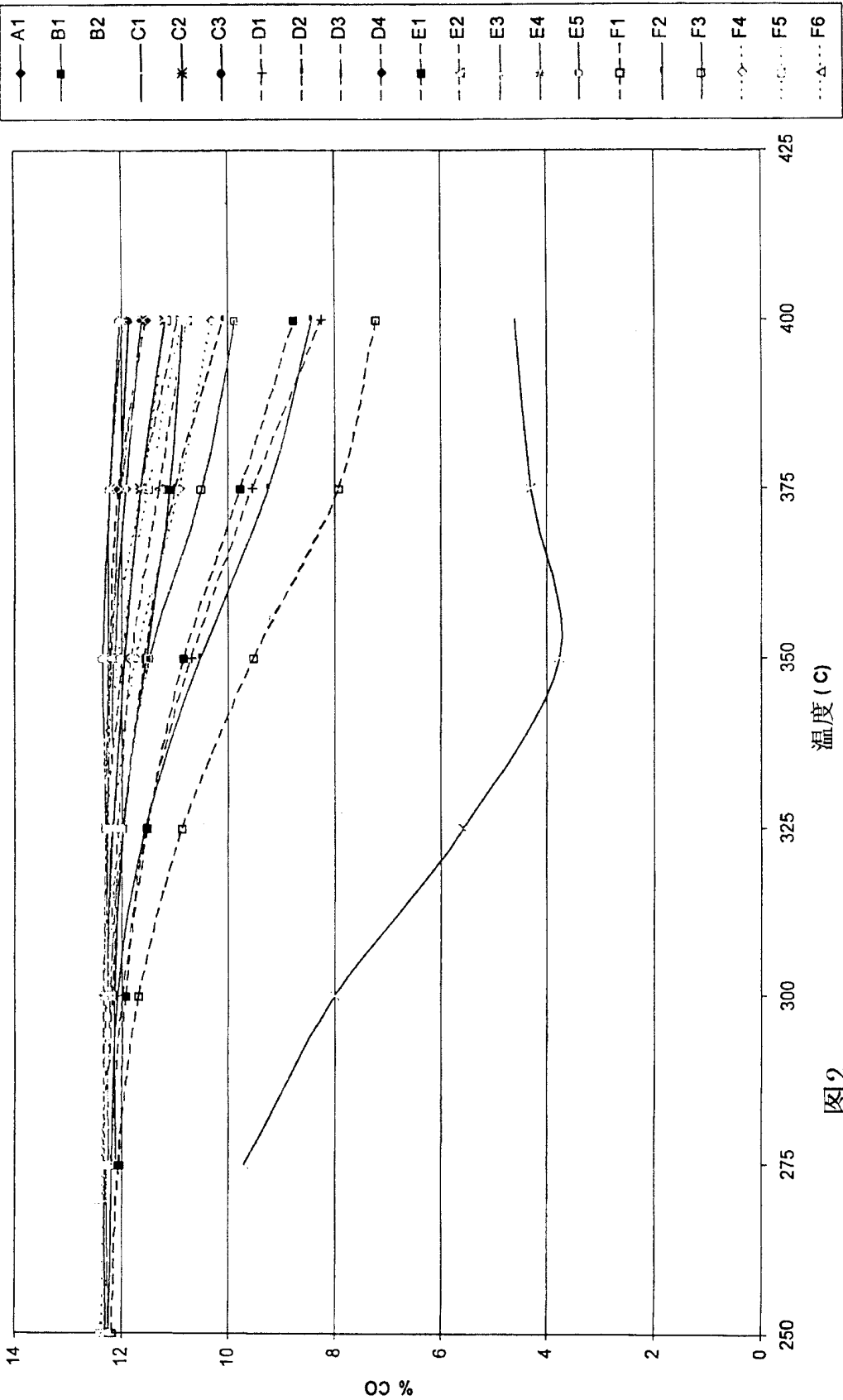


图2

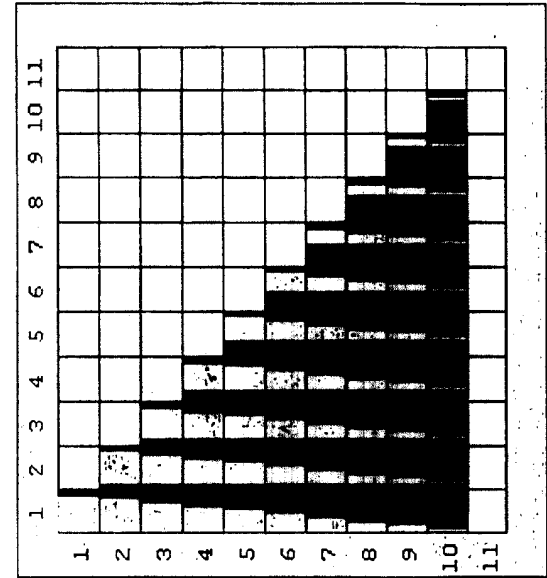
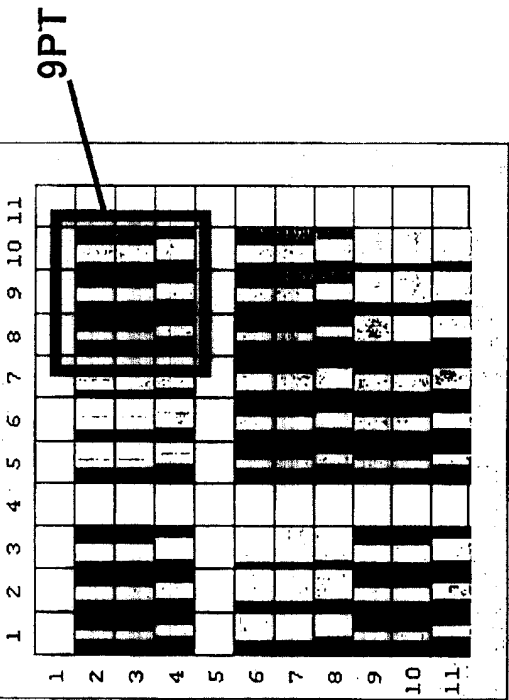


图 3C



9点 三元3×3 ABX

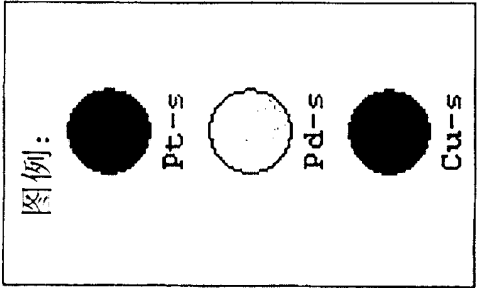


图 3A

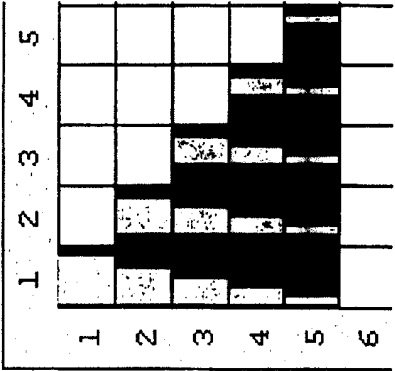


图 3B

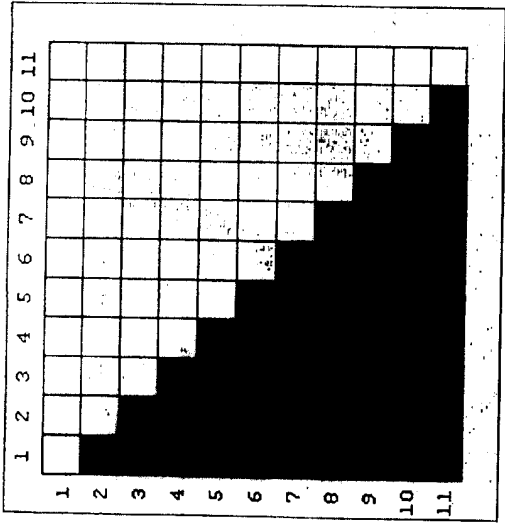
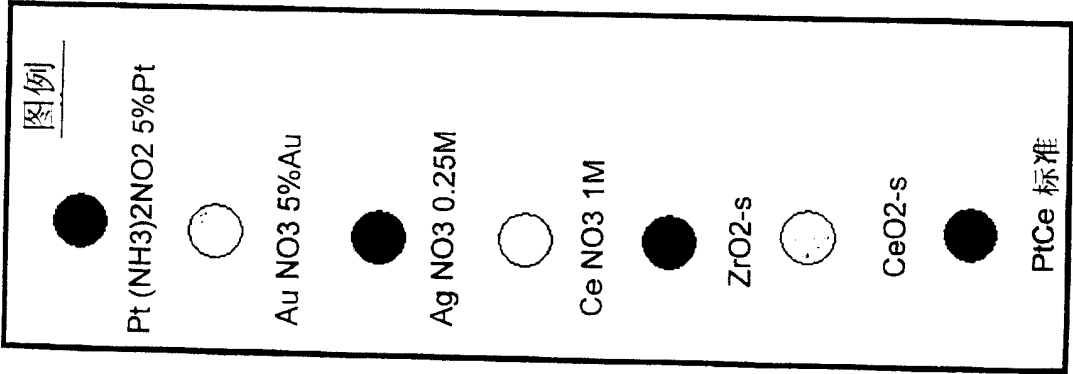
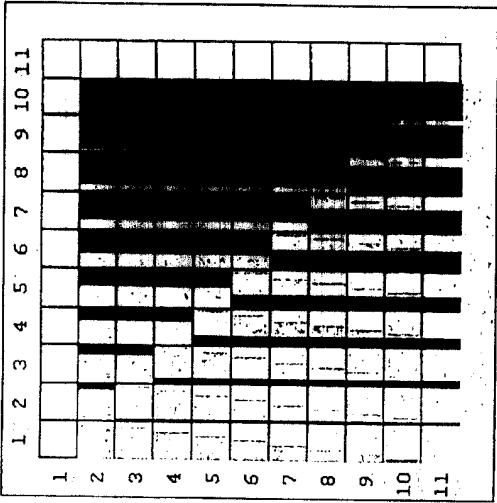


图3D ZrO2 CeO2 载体



50 PT PtAuAgCe

图3E

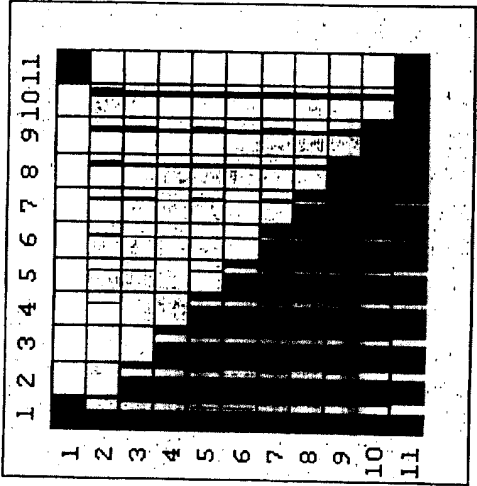
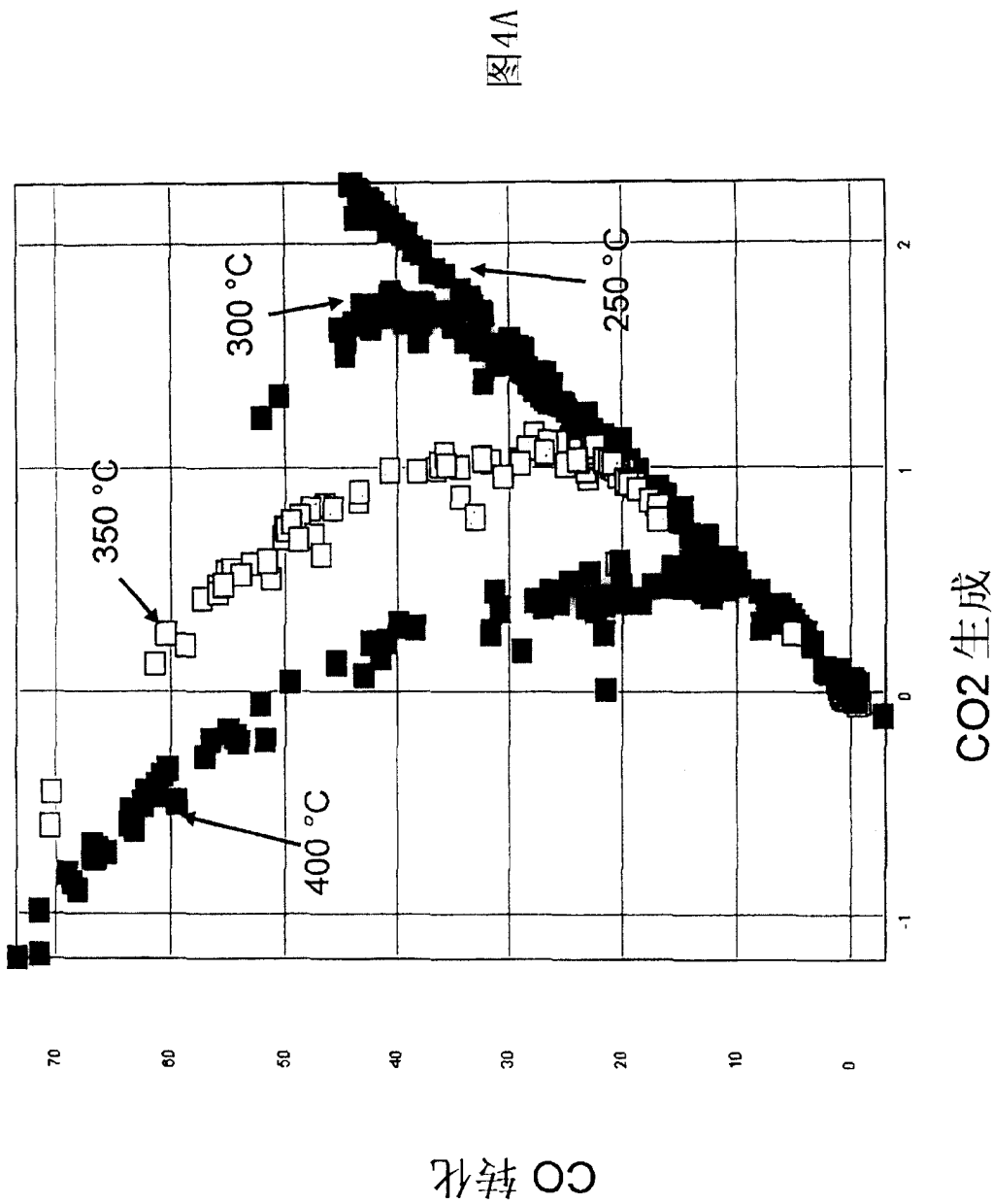
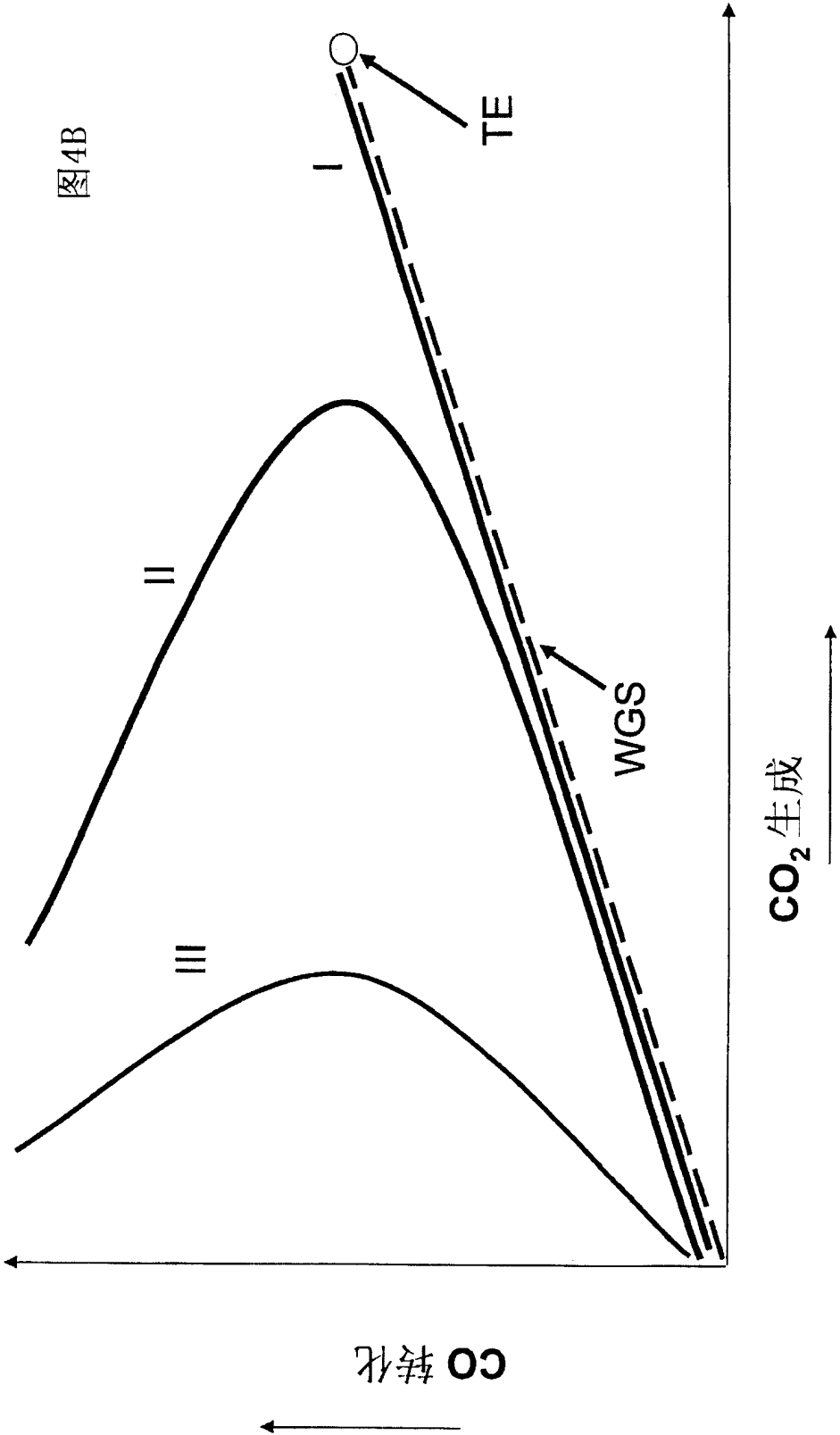


图3F

PtAuAgCeZr





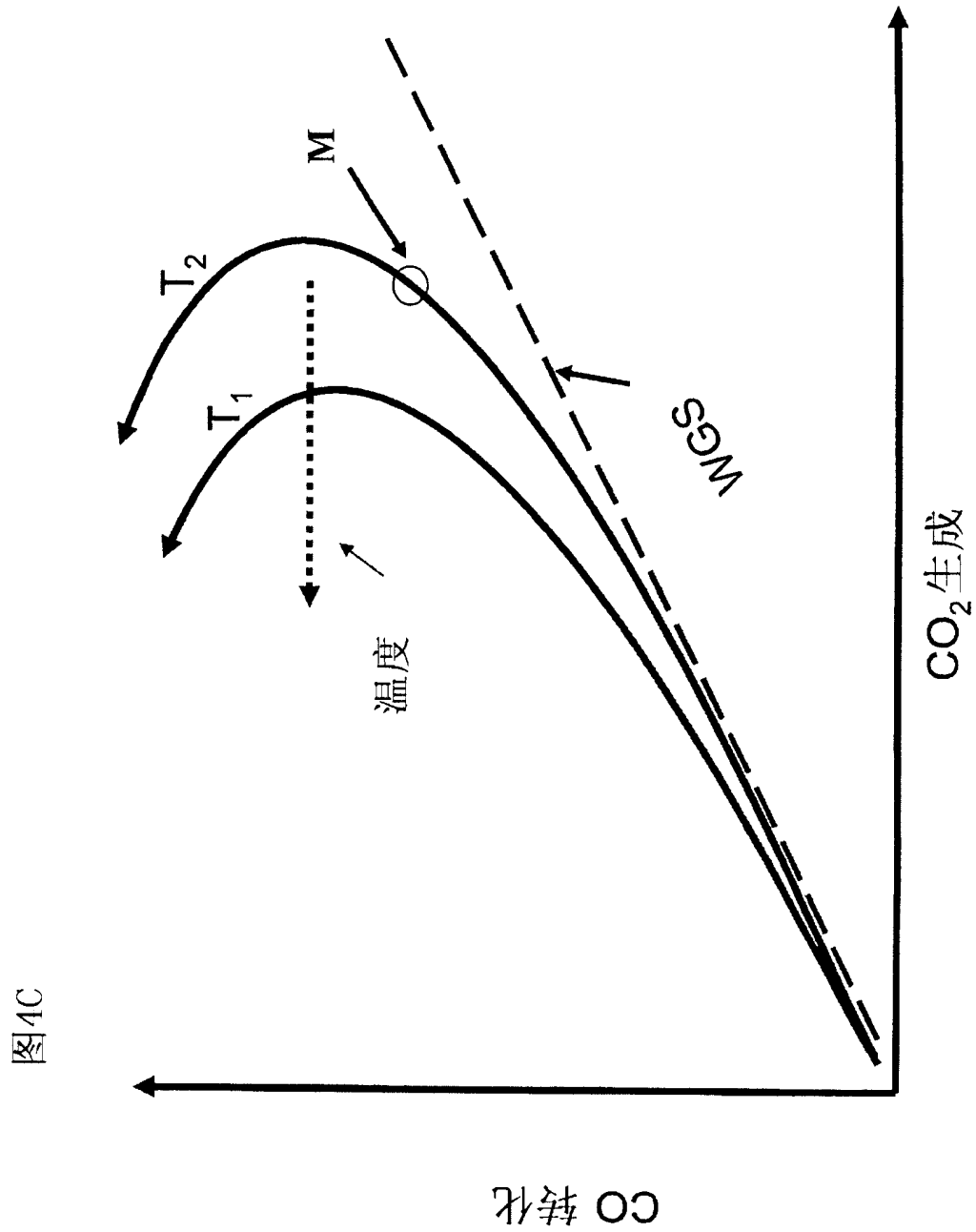


图4C