

[ 19 ] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>  
C10K 3/02



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410007430.2

[43] 公开日 2004 年 8 月 25 日

[11] 公开号 CN 1523082A

[22] 申请日 2004.2.5

[21] 申请号 200410007430.2

[30] 优先权

[ 32 ] 2003.2.5 [33] DK [31] PA200300160

[71] 申请人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比尼莫尔于 55 号

[72] 发明人 N·C·施奥德特

P·E·H·尼尔森 P·勒尔曼

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 马崇德

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 合成气处理工艺和催化剂

[57] 摘要

一种用于提高气体中氢气和/或一氧化碳含量的合成气处理工艺, 包括使合成气与含有锰和锆的氧化物的催化剂接触的步骤, 其中金属以 Mn/Zr 摩尔比为 0.05 - 5.00 存在。

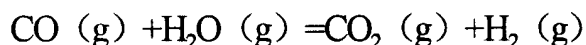
I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种用于提高气体中氢气和/或一氧化碳含量的合成气处理工艺，包括使合成气与含有锰和锆的氧化物的催化剂接触的步骤，其中金属以 Mn/Zr 摩尔  
5 比为 0.05-5.00 存在于催化剂中，氧化物占还原态催化剂的至少 50wt%。
2. 如权利要求 1 要求的工艺，其中催化剂还包括选自铜、银、金、钯和铂  
中的金属组分和/或选自周期表中Ⅲ-VⅢ族和镧系过渡金属的氧化物的金属氧化  
物。
3. 如权利要求 2 要求的工艺，其中金属组分为铜。
- 10 4. 如权利要求 2 要求的工艺，其中金属氧化物选自钇、钛、钒、铌、铬、  
铁、铈、镧系元素及其混合物的氧化物。
5. 如权利要求 1 要求的工艺，其中催化剂以负载在置于至少部分合成气输  
送通道上的几何体上的薄层形式存在。
6. 如权利要求 1 要求的工艺，其中催化剂以负载在至少部分合成气输送通  
15 道内壁上的薄层形式存在。
7. 如权利要求 1 要求的工艺，其中催化剂以球、挤出物、块、单片或几何  
体的形式存在。
8. 如任一前述权利要求要求的工艺，其中合成气为选自烃催化蒸汽转化、  
烃自热蒸汽转化、烃二次蒸汽转化和烃气化、煤气化或能源生产燃料处理中的  
20 排出气。

## 合成气处理工艺和催化剂

## 5 技术领域

本发明涉及水煤气变换反应和适于作为水煤气变换催化剂的材料。水煤气变换反应（简称：变换反应）为气相平衡反应：



10 对任何涉及合成气的工艺，即蒸汽转化、氨合成、氢和还原气的生产等，反应平衡都是至关重要的。

因此，可通过使气流与促进变换反应的催化剂接触而使从蒸汽转化工艺来的排出气富含氢气。

还可以反向方式利用水煤气变换反应，用于通过二氧化碳氢化来生产一氧化碳。通常通过使处理气中的水量最小化和在高温下使水煤气变换反应平衡来  
15 实现一氧化碳的生产。

我们的目的在于本发明能在氢气生产和一氧化碳生产方面得到应用。

## 背景技术

变换反应为放热反应并且低温有利于 CO 转化。因此，只要气体与活性足够的变换催化剂接触，则温度越低，合成气向  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  变换越多。但是，由于  
20 变换反应的放热性，通常在至少二个阶段内才使合成气平衡，其中第一个阶段是在比第二个阶段高的温度下工作的。通常的做法是区分为在低温下（通常为  $180-300^\circ\text{C}$ ，低温变换）进行变换反应和在高温下（通常为  $300-500^\circ\text{C}$ ，高温变换）进行变换反应。

目前高温变换选用的催化剂为氧化铁，通常与氧化铬混合使用。但是，这种  
25 种催化剂存在缺陷，即如果合成气含有与碳含量相比低得多的蒸汽——也就是说，如果氧/碳比低于某一临界值（其为温度的函数），它就形成甲烷。在超过  $500^\circ\text{C}$  的温度下，总观察到有一些甲烷形成。此外，在  $500^\circ\text{C}$  及以上，催化剂变质非常快。

本发明的催化剂材料含有氧化锰和氧化锆的微观混合物（Mn-Zr 氧化物），  
30 可任选地包括其它氧化促进剂和可任选地包括金属促进剂。

本发明的催化剂材料具有对水煤气变换反应非常高的稳定性和极高的选择性（即没有烃形成）的优势，因此能替代或补充传统的铁基催化剂。如果使用铜作为本发明材料的促进剂，那么能显著地提高活性。使用金属银作为 Mn-Zr 氧化物的促进剂产生类似的效果，尽管提高活性的显著效果较低。

5 与传统高温水煤气变换催化剂相比，本发明催化剂的另一个优势在于这些材料对其它陶瓷材料以及金属具有超强的附着性能。因此，本发明的催化剂非常适用于催化器具（hardware）的制造，其能在需要水煤气变换活性催化剂的固定和自动装置方面得到应用。

众所周知，氧化锰和氧化锆分别具有一定的催化水煤气变换反应的活性。但非常令人惊奇的是，在这些氧化物之间存在强烈的协同效应。因此，氧化锰和氧化锆的微观混合物的催化活性比任何一种纯氧化物高得多，尤其在气流中短时间后。这在本发明的实施例中得到证明，在 450℃的可比条件下，纯氧化锰具有 41-42%的转化率，纯氧化锆具有 9-11%的转化率，而混合锰-锆氧化物催化剂具有 58-60%的转化率。在所有情况下，操作条件下的平衡转化率等于  
15 65%。

从同样制备的 Mg/Zr 和 Mn/Ti 氧化物具有非常低的活性这一事实来看，氧化锰和氧化锆的协同效应特别令人惊奇。实际上，Mn/Ti 氧化物具有甚至比纯氧化锰低的活性（在与上述实施例同样的条件下，转化率为 8-16%）。Mg/Zr 氧化物具有比纯氧化锆稍高的活性（在与上述实施例同样的条件下，转化率为  
20 14-17%），但这是因为氧化镁本身是比氧化锆更有活性的变换反应催化剂的缘故。

此外，混合锰-锆氧化物催化剂具有极高选择性的惊人优势。这在本发明的实施例中得到证明，即使这些材料暴露于干合成气中也不会导致形成任何可察觉量的甲烷。在空速（GHSV）为 10000NI/g/h 时，500℃下只形成 100ppm 甲烷（0.01%），600℃下只形成 1000ppm 甲烷（0.1%）。实际上，可证实选择性甚至更高，因为在这些条件下，甚至连许多过渡金属的微观杂质都将导致甲烷形成。  
25

### 现有技术描述

在几篇出版物中描述了工业水煤气变换，例如 L. Lloyd 等人在 M. V. Twigg  
30 (ed.) “Catalyst Handbook” Manson Publ., 1996 中；K.Kochloefl, Ch.3.3 在

G.Ertl, H.KnÖtzinger and J.Weitkamp (eds.) "Handbook of Heterogeneous Catalysis" 第 4 卷, Wiley-VCH, 1997 中; 和 J.R.Rostrup-Nielsen & P.E. Højlund-Nielsen 在 J.Oudar & H.Wise (eds.) "Deactivation and Poisoning of Catalysts" Marcel Dekker, 1985。

5 对于工业高温水煤气变换, 目前使用的催化剂基于铁作为活性金属组分。优选的配方始终为如美国专利 US4861745 中公开的铁-铬催化剂。在 EP0634990B1 中, 要求了无铬高温变换催化剂, 但这些催化剂仍基于铁作为活性金属。在 EP062410B1 中也提到了铁基催化剂。

从文献中了解到氧化锰与特定其它组分结合的应用。因此, F.M.Gottschalk  
10 和 G.J.Hutchings 在 Applied Catalysis 51, 127-139 (1989) 上报道了钴锰氧化物、铜锰氧化物和铁锰氧化物作为水煤气变换催化剂的性能。但是, 他们的研究只涉及了这些材料在低于 400°C 温度下的使用。此外, 他们的研究未涉及混合锰-锆氧化物作为水煤气变换催化剂, 这是本发明的目的。

由文献从完全不同的方面可了解到混合锰-锆氧化物, 即作为 NO 和 NO<sub>2</sub> 脱  
15 除吸附剂。在许多论文中都论述过这个课题, I. Matsukuma 等人在 Applied Catalysis B 37, 107 (2002) 中, K. Eguchi 等人在 Applied Catalysis B 16, 69 (1998) 中, K. Eguchi 等人在 Journal of Catalysis 158, 420 (1996) 中, K. Eguchi 等人在 Bulletin of the Chemical Society of Japan 68, 1739 (1995) 中。这个领域不涉及水煤气变换反应。

20 在 ZA2001/3424 中已声明了各种氧化化合物作为 400°C 温度以上的水煤气变换反应催化剂。其中就有负载在其它氧化物上的氧化锆和氧化锰。但是, 这个专利未涉及混合 Mn/Zr 氧化物。此外, 本发明催化剂的活性远远高于-不损失选择性-上述专利中要求的任何一种催化剂组合物。最后, 氧化锰 MnO 和氧化锆 ZrO<sub>2</sub> 之间的协同效应非常惊人, 对相对小范围的这些材料的组合物来说,  
25 其产生了最佳活性。如本发明实施例证明的, 尽管已知 MgO 在化学和物理性能上类似于 MnO, 但这种协同效应不因此存在于氧化镁和氧化锆之间。

### 发明内容

本发明的目的正是提供一种用于催化高温下水煤气变换反应且基本没有烃形成的催化剂。

30 可利用本发明使合成气富含氢气和/或使合成气富含一氧化碳。借助本发

明, 能通过控制温度和合成气中的蒸汽量来控制氢气和一氧化碳的生产。

在本发明的一般实施方案中, 至少 50wt%的处于还原态的催化剂由氧化锰和氧化锆组成, 其中 Mn/Zr 比在 0.05-5.00 之间, 更优选在 0.05-1.00 之间, 最优选在 0.10-0.80 之间。

- 5 在本发明的具体实施方案中, 还用铜作为催化剂促进剂, 其含量以还原催化剂中 Cu 的重量计在 0.1%-8.0%之间, 更优选在 0.1%-4.0%之间。

在本发明的再一具体实施方案中, 催化剂可以呈球形、挤出物、单片或几何体的形式, 并可用作作为输送待处理的合成气的管壁的涂层。

- 10 在本发明的一个具体实施方案中, 将催化剂设置在绝热区, 在 400°C-1000°C温度下操作, 更优选在 500°C-900°C间。

在本发明的另一具体实施方案中, 将催化剂设置在处理气流动方向上的冷却区域内, 按照这种方式, 入口温度在 500°C-1000°C间, 更优选在 700°C-900°C间, 而出口温度在 400°C-800°C间, 更优选在 400°C-700°C间。

#### 具体实施方式

- 15 以下实施例用来证明锰/锆氧化物催化剂在对水煤气变换反应的活性、选择性和稳定性方面的有益性能。

#### 实施例, 一般过程

- 20 包括对比催化剂的本发明催化剂 A-W 的组成列于表 7。除也列于表 7 中的残留的 K 外, 催化剂 A-H 只包含 Mn 和 Zr 金属离子。还包括比较用催化剂 I 和 J。催化剂 I 包含 Mg 和 Zr, 而催化剂 J 包含 Mn 和 Ti。催化剂 K-O 包含 Zr、Mn 离子和另一种形成氧化物的金属, 而催化剂 Q-V 包含 Zr、Mn 和 Cu 或 Ag 中的一种。催化剂 P 和 W 为商业水煤气变换催化剂, 用于比较。

除非另外指明, 所有实施例采用以下过程和工艺参数。

- 25 在埋置于自通风炉的衬铜管式反应器(外径 9.53mm, 内径 4.6mm)内, 以固定床方式布置 1.00g 催化剂。装载的催化剂为粒度为 0.71-0.85mm 的颗粒形式。进入反应器前, 在 200°C温度和选定的反应压力下混合干气和蒸汽。反应压力通常为 25barg。反应器的大小容许气体在达到催化剂前进一步被加热到所需温度。通过反应器上在催化剂床中心外面的热电偶从外部控制和监测温度。在催化剂区后部位置冷却排出气, 并减压到环境条件。在分离器内冷凝排出气中的水, 同时借助 BINOS 红外传感器连续分析剩余干气中的 CO 和 CO<sub>2</sub>,
- 30

从而监测催化剂在加热和冷却过程中对气体组成的影响。从大约 200℃开始，以 4℃min<sup>-1</sup> 的速度升高反应器的温度，直到达到通常 500℃的温度 T<sub>停留</sub>。在这个加热阶段，利用干排出气中 CO 的含量（借助 BINOS 装置连续测量）来得到 CO 转化率对温度的函数。通过气相色谱（GC）在允许测量 CO、CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、高级烃和 Ar 的停留温度下定期分析干排出气。使用 Ar 作为内标物。根据 GC 数据和冷凝水重量计算的质量平衡（C、H 和 O）准确到±5%。

以通常 10.0NI h<sup>-1</sup> 的速度引入组成为 74.4%H<sub>2</sub>、12.6%CO、10.0%CO<sub>2</sub>、3.0%Ar 的干原料气，同时以通常 4.25g h<sup>-1</sup> 的速度供给与蒸汽/干气比为 0.53-0.54 相当的水。

10 将催化剂于停留温度下停留在气流中 12-24 小时。当还在气流中时，将反应器冷却到 200-300℃，并为了测定废催化剂的活性再次加热到 T<sub>停留</sub>。有时，要反复冷却和加热催化剂。

表 1-3 列出了在四个不同温度下观察到的各种催化剂的 CO 转化率。在各种情况下都包括了由平衡组成所规定的最大转化率。

#### 15 实施例 1

根据上面的一般过程测试催化剂 A。

在第一加热阶段，400℃时的 CO 转化率为 6%，在此温度下的最大转化率为 79%（表 1 中记作 6（79））。在 425℃、450℃和 475℃时，观测到转化率（平衡转化率）分别为 11（79）%、20（69）%和 30（63）%。使温度稳定并定期用 GC 分析排出气。在 500℃时，1 小时内得到的第一次 GC 分析证实了气体中 H<sub>2</sub>、CO 和 CO<sub>2</sub> 的平衡组成，而且表明没有烃形成。气流经 19 小时后，仍发现排出气处于平衡态且不含烃。降低温度到 220℃，并再以 4℃/min 的速度升高。得到 400℃、425℃、450℃和 475℃时的转化率分别为 10（79）%、21（79）%、36（69）%和 49（63）%。

#### 25 实施例 2-6

按照实施例 1 中描述的过程测试催化剂 B、C、D、E 和 F。结果示于表 1。还是用这些催化剂，在 500℃时维持了平衡转化率，而且未观测到烃形成。

这些实施例证明了 Mn/Zr 比变化的影响。当同时考虑活性和稳定性时，催化剂 C 和 D 是最优选的。

#### 30 实施例 7-10（对比例）

按照实施例 1 中描述的过程测试催化剂 G、H、I 和 J，结果示于表 1。

催化剂 G 为纯氧化锆，催化剂 H 为纯氧化锰。催化剂 I 为 Mg/Zr 比为 0.38 的混合镁-锆氧化物；即组成同催化剂 C，但是用镁取代了锰。类似地，催化剂 J 为 Mn/Ti 比为 0.38 的混合锰-钛氧化物。从而，在这种催化剂中钛取代了锆。

5 非常惊奇地发现，与催化剂 C 和其它混合 Mn/Zr 氧化物相比，这些对比催化剂均只有非常小的活性。

#### 实施例 11

按照实施例 1 中描述的过程测试催化剂 E，除了差别在于  $T_{\text{停留}}$  为 650℃。如所预料的，初始转化率非常接近于催化剂 E 的前面测试（实施例 5）；差异  
10 则是由于试验的不确定性。由于较高的  $T_{\text{停留}}$  值，气流经过 21 小时后的转化率比实施例 5 的转化率低。

#### 实施例 12

按照实施例 1 所描述的测试催化剂 D，除了差别在于在 2barg-25barg 之间改变总压。结果示于表 1。

15 这个实施例用于证明可在宽范围工作压力内使用这些催化剂。

#### 实施例 13-17

催化剂 K、L、M、N 和 O 均包含附加的氧化促进剂；见表 7。按照试验 1 中所描述的测试催化剂。为了测定活性损失，反复将催化剂 K 加热到 500℃并冷却。

20 结果列于表 2。发现可通过氧化促进剂如钼、铈和其它促进剂的添加来改善因催化剂老化引起的相对活性损失。

#### 实施例 18

除了以下差别，按照实施例 1 中描述的同样方式测试催化剂 K。将数量为 0.15g 的催化剂和粒度与催化剂相同、数量为 0.85g 的僵烧氧化铝颗粒混合。氧化铝的表面积为 6m<sup>2</sup>/g，并注意到氧化铝本身在低于 600℃时没有可测的活性。  
25 干气流量为 11NI/h，而蒸汽/干气比为 0.35。在 3bara 压力下将催化剂加热到 600℃的温度，并在这些条件下于气流中保持 137 小时，同时定期测定 CO 转化率。结果示于表 3。

考虑到温度非常高，活性损失是惊人地缓和。此外，在气流中大约 60 小时  
30 后，催化剂失活似乎停止。

## 实施例 19

如实施例 18 所描述地实施这个实施例，差别在于温度为 550℃。

## 实施例 20-23

这些实施例用来证明混合 Mn-Zr 氧化物变换催化催化剂极高的选择性。

- 5 按照实施例 1 中描述的同样方式测试催化剂 D、E 和 B，除了改变蒸汽/干气比和操作温度  $T_{\text{停留}}$ 。实施例 20 和 21 证明引入阶段后的甲烷形成低于 15ppm 的检测极限。在这些高温下，使用传统的铁基高温变换催化剂时，甲烷产量是非常大的；见对比例 C22。

- 10 在实施例 23 中（见表 4A），于干合成气中在 500℃、550℃和最后在 600℃下测试催化剂 B，普通的铁基催化剂将导致过量烃形成。但是，使用 Mn-Zr 催化剂，即使在这些条件下，烃形成也非常少。这个实施例形成了本发明第二个可能的应用，即一氧化碳生产工艺的基础。在所有三个温度下，发现 CO<sub>2</sub> 转化率接近平衡。

## 实施例 24-30

- 15 按照实施例 1 所描述地实现这些实施例。催化剂 Q-S 包含不同浓度的铜作为金属促进剂组分，而催化剂 T-V 包含银。

表 5 中给出的结果清楚地证明了本发明 Mn-Zr 催化剂中添加银尤其是铜的有益效果。使用催化剂 Q-V 在任何时候都未观测到甲烷形成。

## 实施例 31-34

- 20 这些实施例用来证明，与商业 Cu-Zn-Al 型低温水煤气变换催化剂相比，Cu 作促进剂的 Mn-Zr 氧化物催化剂的耐氧性能提高。按照以下方法进行试验。反应器设定与前面的实施例相同。用具有同样颗粒粒度的 0.5g 惰性氧化铝和 0.5g 催化剂混合装填入反应器。用合成气使反应器增压到总压力为 3bara。在 10NI/h 的干合成气中将反应器加热到 150℃。然后向工艺气中加入 5.3NI/h 蒸汽。在气  
25 流中将反应器加热到温度  $T_{\text{氧化还原}}$ ，并在气流中停留 1 小时。

- 在这个初始过程后，按照以下过程用交互的发生炉煤气和合成气使催化剂经受多次氧化还原循环。切断工艺气流并用流量为 10NI/h 的干空气替换 15 分钟。切断空气并用合成气（10.0NI/h）和蒸汽（5.3NI/h）替换，同时保持温度在  $T_{\text{氧化还原}}$ 。然后在催化剂 S 的情况下降低温度到 280℃，在商业 Cu-Zn-Al  
30 氧化物催化剂的情况下降低到 200℃，以测定 CO 转化率。

表 6 中按照% CO 转化率和每次氧化还原循环后的相对 CO 转化率列出了活性。

比较实施例 31 和实施例 C33, 显然, 即使操作温度  $T_{\text{氧化还原}}$  在 Cu 作促进剂的 Mn-Zr 氧化物催化剂的情况下比在 Cu-Zn-Al 催化剂的情况下高 80°C, Cu  
5 作促进剂的 Mn-Zr 氧化物催化剂 S 仍比 Cu-Zn-Al 氧化物催化剂具有明显小的活性损失。比较实施例 32 和实施例 C34, 可看到同样的趋势。

表1  
不含促进剂的 MnO-ZrO<sub>2</sub> 和对比催化剂的活性

| 实 施<br>例 | 催 化<br>剂 | P<br>barg | T <sub>停留</sub><br>℃ | Mn/Zr<br>比 | TOS<br>小时 | %CO 转化<br>率 400 ℃<br>( 最 大<br>%CO 转化<br>率) | %CO 转化<br>率 425 ℃<br>( 最 大<br>%CO 转化<br>率) | %CO 转化<br>率 450 ℃<br>( 最 大<br>%CO 转化<br>率) | %CO 转化<br>率 475 ℃<br>( 最 大<br>%CO 转化<br>率) |
|----------|----------|-----------|----------------------|------------|-----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1        | A        | 25        | 500                  | 0.06       | 1         | 6 (79)                                     | 11 (74)                                    | 20 (69)                                    | 30 (63)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 20        | 10 (79)                                    | 21 (74)                                    | 36 (69)                                    | 49 (63)                                    |
| 2        | B        | 25        | 500                  | 0.19       | 1         | 27 (76)                                    | 50 (71)                                    | 60 (66)                                    | 59 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 16        | 22 (79)                                    | 37 (74)                                    | 57 (69)                                    | 62 (64)                                    |
| 3        | C        | 25        | 500                  | 0.38       | 1         | 54 (76)                                    | 64 (71)                                    | 58 (65)                                    | 58 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 19        | 34 (76)                                    | 55 (71)                                    | 60 (65)                                    | 57 (60)                                    |
| 4        | D        | 25        | 500                  | 0.44       | 1         | 56 (76)                                    | 64 (71)                                    | 65 (65)                                    | 59 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 19        | 34 (76)                                    | 50 (71)                                    | 59 (65)                                    | 58 (60)                                    |
| 5        | E        | 25        | 500                  | 0.78       | 1         | 23 (79)                                    | 42 (74)                                    | 60 (69)                                    | 62 (63)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 16        | 16 (79)                                    | 33 (74)                                    | 50 (69)                                    | 58 (64)                                    |
| 6        | F        | 25        | 500                  | 2.58       | 1         | 31 (79)                                    | 54 (74)                                    | 63 (69)                                    | 61 (63)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 16        | 10 (79)                                    | 22 (74)                                    | 38 (69)                                    | 54 (64)                                    |
| C7       | G        | 25        | 500                  | 0.00       | 1         | 4 (76)                                     | 7 (71)                                     | 11 (66)                                    | 17 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 19        | 3 (76)                                     | 5 (71)                                     | 9 (65)                                     | 14 (60)                                    |
| C8       | H        | 25        | 500                  | 1.00       | 1         | 15 (76)                                    | 25 (71)                                    | 41 (65)                                    | 50 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 19        | 7 (76)                                     | 19 (71)                                    | 42 (65)                                    | 46 (60)                                    |
| C9       | I        | 25        | 500                  | Mg-Zr      | 1         | 4 (76)                                     | 9 (71)                                     | 17 (65)                                    | 31 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 19        | 3 (76)                                     | 7 (71)                                     | 14 (65)                                    | 25 (60)                                    |
| C10      | J        | 25        | 500                  | Mn-Ti      | 1         | 12 (76)                                    | 15 (70)                                    | 16 (65)                                    | 19 (60)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 20        | 3 (75)                                     | 5 (70)                                     | 8 (65)                                     | 11 (59)                                    |
| 11       | E        | 25        | 650                  | 0.78       | 1         | 24 (79)                                    | 44 (74)                                    | 60 (69)                                    | 62 (64)                                    |
|          |          | 25        |                      |            | 21        | 7 (79)                                     | 14 (74)                                    | 24 (69)                                    | 36 (64)                                    |
| 12       | D        | 2         | 500                  | 0.44       | 1         | 23 (76)                                    | 35 (71)                                    | 44 (65)                                    | 50 (60)                                    |
|          |          | 2         | 500                  |            | 23        | 14 (76)                                    | 26 (71)                                    | 35 (66)                                    | 44 (60)                                    |
|          |          | 25        | 500                  |            | 26        | 37 (76)                                    | 56 (71)                                    | 56 (65)                                    | 59 (60)                                    |
|          |          | 5         | 500                  |            | 49        | 22 (76)                                    | 37 (71)                                    | 48 (66)                                    | 53 (60)                                    |
|          |          | 15        | 500                  |            | 56        | 33 (76)                                    | 49 (71)                                    | 57 (65)                                    | 56 (60)                                    |
|          |          | 25        | 500                  |            | 79        | 34 (76)                                    | 53 (71)                                    | 59 (65)                                    | 57 (60)                                    |

表2  
包含氧化促进剂的催化剂的活性

| 实施<br>例 | 催化<br>剂 | 促进<br>剂 | 蒸汽/<br>干气 | TOS<br>小时 | %CO 转化率<br>400℃ (最大<br>%CO 转化<br>率) | %CO 转化率<br>425℃ (最大<br>%CO 转化<br>率) | %CO 转化率<br>450℃ (最大<br>%CO 转化<br>率) | %CO 转化率<br>475℃ (最大<br>%CO 转化<br>率) |
|---------|---------|---------|-----------|-----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|
| 13      | K       | Y       | 0.53      | 1         | 47 (76)                             | 61 (71)                             | 62 (65)                             | 57 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 19        | 37 (76)                             | 54 (71)                             | 59 (65)                             | 55 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 37        | 28 (76)                             | 47 (71)                             | 56 (66)                             | 55 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 68        | 30 (76)                             | 49 (71)                             | 56 (65)                             | 55 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 92        | 28 (76)                             | 48 (71)                             | 56 (65)                             | 56 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 112       | 27 (76)                             | 46 (71)                             | 55 (65)                             | 56 (60)                             |
| 14      | L       | Fe      | 0.53      | 1         | 45 (76)                             | 59 (71)                             | 61 (65)                             | 58 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 15        | 34 (76)                             | 51 (71)                             | 59 (65)                             | 57 (60)                             |
| 15      | M       | Nb      | 0.53      | 1         | 27 (75)                             | 40 (70)                             | 51 (65)                             | 49 (65)                             |
|         |         |         | 0.53      | 39        | 26 (76)                             | 41 (70)                             | 51 (65)                             | 55 (59)                             |
| 16      | N       | Cr      | 0.53      | 1         | 51 (75)                             | 62 (70)                             | 62 (65)                             | 58 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 20        | 37 (75)                             | 51 (71)                             | 59 (65)                             | 58 (59)                             |
| 17      | O       | Li      | 0.53      | 1         | 45 (76)                             | 60 (71)                             | 62 (65)                             | 58 (60)                             |
|         |         |         | 0.53      | 19        | 18 (76)                             | 32 (71)                             | 47 (65)                             | 53 (60)                             |

表3

高温、低蒸汽含量、高 GHSV 和低压下催化剂K 的活性

| 实施例 | 催化剂 | 蒸汽/干气 | T <sub>停留</sub> (°C) | TOS 小时 | %CO 转化率 T <sub>停留</sub> (最大%CO 转化率) |
|-----|-----|-------|----------------------|--------|-------------------------------------|
| 18  | K   | 0.35  | 600                  | 5      | 35 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 11     | 34 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 17     | 34 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 23     | 33 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 29     | 32 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 59     | 30 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 89     | 29 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 99     | 29 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 101    | 30 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 113    | 29 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 125    | 29 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 129    | 28 (35)                             |
|     |     | 0.35  | 600                  | 137    | 29 (35)                             |
| 19  | K   | 0.35  | 550                  | 3      | 35 (42)                             |
|     |     | 0.35  | 550                  | 6      | 33 (42)                             |
|     |     | 0.35  | 550                  | 18     | 30 (42)                             |
|     |     | 0.35  | 550                  | 38     | 28 (42)                             |
|     |     | 0.35  | 550                  | 74     | 27 (42)                             |

表4  
蒸汽含量的变化

| 实施<br>例 | 催化<br>剂 | P<br>barg | T <sub>停留</sub><br>℃ | 蒸汽/<br>干气 | TOS<br>小时 | %CO 转<br>化率 400<br>℃ (最大<br>%CO 转<br>化率) | %CO 转<br>化率 425<br>℃ (最大<br>%CO 转<br>化率) | %CO 转<br>化率 450<br>℃ (最大<br>%CO 转<br>化率) | %CO 转<br>化率 475<br>℃ (最大<br>%CO 转<br>化率) | ppm<br>甲烷<br>T <sub>停留</sub> |
|---------|---------|-----------|----------------------|-----------|-----------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------|
| 20      | D       | 25        | 500                  | 0.30      | 1         | 36 (59)                                  | 43 (53)                                  | 43 (46)                                  | 39 (40)                                  | <15                          |
|         |         |           |                      |           | 19        | 28 (60)                                  | 40 (53)                                  | 43 (46)                                  | 39 (40)                                  | <15                          |
| 21      | E       | 25        | 650                  | 0.54      | 4         | 24 (79)                                  | 44 (74)                                  | 60 (69)                                  | 62 (64)                                  | 210                          |
|         |         |           |                      |           | 21        | 7 (79)                                   | 14 (74)                                  | 24 (69)                                  | 36 (64)                                  | <15                          |
| C22     | P       | 25        | 650                  | 0.34      | 1         | 54 (59)                                  | 53 (53)                                  | 46 (46)                                  | 39 (39)                                  | 35000                        |

NM=未测出

5

表4A

| 实施<br>例 | 催化<br>剂 | P<br>barg | T <sub>停留</sub><br>℃ | 蒸汽/<br>干气 | TOS<br>小时 | %CO<br>T <sub>停留</sub> | %CO <sub>2</sub><br>T <sub>停留</sub> | %CO <sub>2</sub> 转化率<br>T <sub>停留</sub> (最大<br>%CO <sub>2</sub> 转 化<br>率) | ppm<br>甲烷<br>T <sub>停留</sub> | ppm<br>乙烷<br>T <sub>停留</sub> |
|---------|---------|-----------|----------------------|-----------|-----------|------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 23      | B       | 25        | 500                  | 0         | 1         | 16.55                  | 5.62                                | 44 (45)                                                                   | 100                          | 0                            |
|         | B       | 25        | 550                  | 0         | 2         | 17.29                  | 5.02                                | 50 (52)                                                                   | 290                          | 20                           |
|         | B       | 25        | 600                  | 0         | 4         | 17.81                  | 4.45                                | 56 (59)                                                                   | 990                          | 120                          |

10

表 5  
Cu 和 Ag 作促进剂的催化剂的活性

| 实施<br>例 | 催 化<br>剂 | 促进剂    | 蒸 汽 /<br>干 气 | 干气流<br>量<br>(Nl/h) | 催化剂<br>量 (g) | T <sub>停留</sub><br>℃ | TOS<br>小时 | %CO 转化<br>率350℃ (最<br>大 %CO 转<br>化率) | %CO 转化<br>率375℃ (最<br>大 %CO 转<br>化率) | %CO 转化<br>率400℃ (最<br>大 %CO 转<br>化率) |
|---------|----------|--------|--------------|--------------------|--------------|----------------------|-----------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 24      | Q        | 1.1%Cu | 0.54         | 10                 | 1            | 500                  | 1         | 74 (89)                              | 77 (85)                              | 76 (81)                              |
|         |          |        | 0.54         | 10                 |              | 500                  | 19        | 12 (88)                              | 21 (85)                              | 34 (81)                              |
| 25      | Q        |        | 0.54         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 68 (88)                              | 74 (85)                              | 75 (80)                              |
|         |          |        | 0.54         | 10                 |              | 400                  | 19        | 60 (88)                              | 68 (85)                              | 71 (80)                              |
| 26      | R        | 3.7%Cu | 0.53         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 85 (88)                              | 82 (85)                              | 78 (80)                              |
|         |          |        | 0.54         | 10                 |              | 400                  | 19        | 85 (88)                              | 82 (85)                              | 78 (80)                              |
| 27      | S        | 7.8%Cu | 0.53         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 85 (88)                              | 82 (85)                              | 78 (80)                              |
|         |          |        | 0.54         | 10                 |              | 400                  | 19        | 85 (88)                              | 82 (85)                              | 78 (80)                              |
| 28      | S        | 7.8%Cu | 0.53         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 86 (88)                              | 82 (85)                              | 79 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 17        | 85 (88)                              | 82 (85)                              | 78 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 89        | 83 (88)                              | 82 (85)                              | 77 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 113       | 79 (88)                              | 81 (85)                              | 78 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 137       | 75 (88)                              | 76 (85)                              | 75 (80)                              |
| 29      | T        | 1.2%Ag | 0.53         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 14 (88)                              | 23 (85)                              | 38 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 19        | 13 (88)                              | 23 (85)                              | 38 (81)                              |
| 30      | U        | 4.0%Ag | 0.53         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 21 (88)                              | 32 (85)                              | 46 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 19        | 21 (88)                              | 32 (85)                              | 44 (81)                              |
| 31      | V        | 8.3%Ag | 0.53         | 10                 | 1            | 400                  | 1         | 27 (88)                              | 41 (85)                              | 55 (81)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 19        | 27 (88)                              | 39 (85)                              | 52 (80)                              |
|         |          |        | 0.53         | 10                 |              | 400                  | 37        | 22 (88)                              | 32 (85)                              | 45 (80)                              |

表 6

Cu 作促进剂的催化剂暴露于空气后的活性

| 实施例 | 催化剂 | 促进剂      | T <sub>氧化还原</sub><br>℃ | 氧化还原<br>循环次数 | %CO 转化率<br>200℃ (最大<br>%CO 转化率) | %CO 转化率<br>280℃ (最大<br>%CO 转化率) | 相对 CO<br>转化率 |
|-----|-----|----------|------------------------|--------------|---------------------------------|---------------------------------|--------------|
| 32  | S   | Cu (7.8) | 280                    | 1            | -                               | 78 (93)                         | 100          |
|     |     |          | 280                    | 2            | -                               | 73 (93)                         | 94           |
|     |     |          | 280                    | 3            | -                               | 72 (93)                         | 92           |
|     |     |          | 280                    | 4            | -                               | 69 (93)                         | 88           |
| 33  | S   | Cu (7.8) | 350                    | 1            | -                               | 85 (93)                         | 100          |
|     |     |          | 350                    | 2            | -                               | 64 (93)                         | 75           |
|     |     |          | 350                    | 3            | -                               | 61 (93)                         | 72           |
|     |     |          | 350                    | 4            | -                               | 56 (93)                         | 66           |
| C34 | W   | Cu/Zn/Al | 200                    | 1            | 83 (98)                         | -                               | 100          |
|     |     |          | 200                    | 2            | 70 (98)                         | -                               | 84           |
|     |     |          | 200                    | 3            | 63 (98)                         | -                               | 76           |
|     |     |          | 200                    | 4            | 61 (98)                         | -                               | 73           |
| C35 | W   | Cu/Zn/Al | 300                    | 1            | 82 (98)                         | -                               | 100          |
|     |     |          | 300                    | 2            | 59 (98)                         | -                               | 72           |
|     |     |          | 300                    | 3            | 52 (98)                         | -                               | 63           |
|     |     |          | 300                    | 4            | 47 (98)                         | -                               | 57           |
|     |     |          | 300                    | 5            | 44 (98)                         | -                               | 54           |

表7  
催化剂组成

| 催化剂 | %Mn                    | %Zr  | M' | %M'  | 碱  | %碱    |
|-----|------------------------|------|----|------|----|-------|
| A   | 2.5                    | 68.8 | -  | -    | K  | <0.01 |
| B   | 6.8                    | 60.5 | -  | -    | K  | NM    |
| C   | 12.6                   | 54.9 | -  | -    | K  | 0.09  |
| D   | 14.4                   | 53.8 | -  | -    | K  | 0.01  |
| E   | 21.1                   | 44.8 | -  | -    | K  | NM    |
| F   | 41.0                   | 26.4 | -  | -    | K  | 0.01  |
| G   | -                      | 71.5 | -  | -    | K  | NM    |
| H   | 67.5                   | -    | -  | -    | K  | NM    |
| I   | -                      | 60.6 | Mg | 6.2  | K  | 0.19  |
| J   | 12.1                   | -    | Ti | 44.5 | K  | NM    |
| K   | 11.8                   | 52.3 | Y  | 2.3  | K  | 0.09  |
| L   | 13.0                   | 45.1 | Fe | 2.7  | K  | 0.13  |
| M   | 11.6                   | 50.7 | Nb | 7.4  | K  | 0.04  |
| N   | 11.1                   | 53.5 | Cr | 2.9  | K  | NM    |
| O   | 12.0                   | 55.2 | -  | -    | Li | 0.60  |
| P   | 商业 Fe/Cr/Cu 高温 WGS 催化剂 |      |    |      |    |       |
| Q   | 14.9                   | 45.6 | Cu | 1.1  | K  | 0.09  |
| R   | 11.9                   | 48.3 | Cu | 3.7  | K  | 0.02  |
| S   | 12.4                   | 44.4 | Cu | 7.8  | K  | 0.21  |
| T   | 13.1                   | 47.1 | Ag | 1.2  | K  | 0.21  |
| U   | 13.0                   | 45.8 | Ag | 4.0  | K  | 0.60  |
| V   | 12.1                   | 43.2 | Ag | 8.3  | K  | 0.69  |
| W   | 商业 Cu/Zn/Al 低温 WGS 催化剂 |      |    |      |    |       |

5 NM=未测出