



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103917291 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 09

(21) 申请号 201280055131. 9

*B01J 37/03* (2006. 01)

(22) 申请日 2012. 11. 05

(30) 优先权数据

11188453. 2 2011. 11. 09 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 05. 09

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/056155 2012. 11. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/068904 DE 2013. 05. 16

(71) 申请人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 A·米拉诺夫 E·施瓦布

A·舍费尔

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

*B01J 23/755* (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

用于在燃料电池中蒸汽转化甲烷的催化剂组合物

(57) 摘要

提供了一种用于在燃料电池中蒸汽转化甲烷,尤其是用于熔融碳酸盐燃料电池中直接内部转化甲烷的催化剂组合物和由其生产的材料,还提供了一种生产该催化剂组合物的方法。

1. 一种用于蒸汽转化甲烷的催化剂组合物,其包含作为组分 a) 的包含镍和至少一种选自铝、镁、硅和锆的其他元素的混合氧化物的镍催化剂以及作为组分 b) 的选自氢氧化铝  $[Al(OH)_3]$ 、碱式氧化铝 (aluminum oxide hydroxide)  $[AlO(OH)]$  和氧化铝 ( $Al_2O_3$ ) 的另一含氧的铝化合物,其中所述催化剂组合物为组分 a) 和 b) 的物理混合物。

2. 根据权利要求 1 的催化剂组合物,包含镍、铝和锆的混合氧化物作为组分 a)。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂组合物,包含  $\gamma$ -氧化铝 ( $\gamma-Al_2O_3$ )、 $\delta$ -氧化铝 ( $\delta-Al_2O_3$ ) 或  $\theta$ -氧化铝 ( $\theta-Al_2O_3$ ) 或其混合物作为组分 b)。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项的催化剂组合物,其中组分 b) 基于所述催化剂组合物的总量以 1-60 重量%的量存在。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项的催化剂组合物,其中组分 a) 和 b) 以粉状颗粒存在。

6. 根据权利要求 5 的催化剂组合物,其中组分 a) 的颗粒具有的粒度是  $d_{50}$  为 0.5-1500  $\mu m$  且组分 b) 的颗粒具有的粒度是  $d_{50}$  为 0.3-500  $\mu m$ 。

7. 根据权利要求 5 的催化剂组合物,其中组分 a) 的 BET 表面积为 20-300 $m^2/g$  且组分 b) 的 BET 表面积为 20-400 $m^2/g$ 。

8. 一种已经加工而形成片剂或挤出物的包含根据权利要求 1-7 中任一项所定义的催化剂组合物的催化剂材料。

9. 根据权利要求 8 的呈片剂形式的催化剂材料,其除了粘合剂、润滑剂和其他加工助剂外基本由 a) 镍、铝和锆的混合氧化物以及 b)  $\gamma$ -氧化铝 ( $\gamma-Al_2O_3$ )、 $\theta$ -氧化铝 ( $\theta-Al_2O_3$ ) 或  $\delta$ -氧化铝 ( $\delta-Al_2O_3$ ) 或其混合物构成。

10. 根据权利要求 9 的催化剂片剂,其直径为 0.8-5mm 且高度为 1-10mm。

11. 一种生产如权利要求 1-7 中任一项所定义的催化剂组合物的方法,其以所示顺序包括下列工艺步骤:

a) 生产组分 a) 和 / 或其可溶性起始化合物的溶液或分散体;

b) 通过加入碱由该溶液或分散体沉淀固体;

c) 分离并干燥所述固体;

d) 任选煅烧所述固体;

e) 任选压实所述固体;

f) 将所述固体研磨至均匀粒度;以及

g) 将所述固体与组分 b) 均匀混合。

12. 一种通过压片或挤出相应催化剂组合物的粉末或颗粒而生产如权利要求 8-10 中任一项所定义的催化剂材料的方法。

13. 根据权利要求 12 的方法,其中将偏心或旋转压机用于生产所述片剂。

14. 根据权利要求 8-10 中任一项所定义的催化剂材料作为燃料电池中的转化催化剂的用途。

## 用于在燃料电池中蒸汽转化甲烷的催化剂组合物

[0001] 本发明涉及一种用于在燃料电池中,尤其是在熔融碳酸盐燃料电池中蒸汽转化甲烷的催化剂组合物和由其生产的催化剂材料。本发明进一步涉及一种生产该类催化剂组合物的方法。

[0002] 熔融碳酸盐燃料电池(“MCFC”)是高性能燃料电池,其中借助阴极和阳极之间的电化学反应以及位于其间的电解质基质产生电力。在这类电池中,将用来浸渍载体材料(例如由LiAlO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>构成的载体膜)的碱金属碳酸盐混合熔体(例如由碳酸锂和碳酸钾构成)的熔融易熔质用作电解质。

[0003] 操作燃料电池所要求的氢气可以直接通过蒸汽转化反应在该电池中产生。例如可以提到甲烷的蒸汽转化反应:



[0006] 第一反应为强吸热的且可能直接消耗电化学反应所释放的热。该反应为要求转化催化剂(例如Ni催化剂)的催化反应且可以利用天然气(任选还有甲烷、石油气、轻油、重油或原油)作为操作该燃料电池的原料。

[0007] 有关甲烷蒸汽转化的其他信息可以在许多参考文献中找到(例如参见“Catalytic Steam Reforming”, “Catalysis” Science and Technology, 第5卷, Springer Verlag, Berlin, 1985 或“Catalysis”, 第3卷, Specialist Periodical Reports, London 1980, The Chemical Society)。用于甲烷蒸汽转化的市售镍催化剂例如描述于 Catalysis Science and Technology, J. R. Andersen 和 M. Boudart, 第5卷, Springer-Verlag, Berlin 1984 中。

[0008] 部分该转化当前通常在预转化器中进行。这是有利的,因为氢气在进入该电池中时应立刻可用。然而,另一部分该转化应在电池中发生。该方法也已知为直接内部转化(DIR)。此时有利的是在电化学反应的紧邻处发生吸热转化,这首先是因为可用的热交换,其次是因为化学平衡的移动。

[0009] 在熔融碳酸盐燃料电池在580-675°C的温度下操作的过程中,观察到部分呈碱金属化合物如KOH、NaOH或LiOH形式的电解质汽化。这些碱金属离子可能沉积在开头所提到的转化催化剂上并通过不希望的中毒使这些催化剂钝化。

[0010] 作为该问题的解决方案,DE10165033A1提出了在阳极和催化剂之间的载体(例如纸张)上使用钾吸附材料。这首先可能快速导致该吸附材料的饱和,其次将钾从该电解质中不可逆除去并且平衡向重新形成KOH的方向移动发生。此外,有效的K吸附仅能在非常细孔层的情况下确保,该层在包含该催化剂的层和多孔集电器层之间具有高压降或低气体交换。

[0011] 在DE102007009556A1中为解决该问题提出了一种具有至少200mm<sup>3</sup>/g的高孔体积的催化剂用于甲烷的蒸汽转化。尽管这些催化剂对钾离子具有降低的敏感度,但这类催化剂的钝化行为仍不令人满意。

[0012] 因此,本发明的目的是要提供一种在MCFC中直接内部转化用体系,借此有效抑制

碱金属（例如钾离子和 / 或锂离子）造成的催化剂中毒并且可以减轻上述问题。为此，应提供一种具有低钝化速率并且同时对碱金属离子具有高稳定性的催化剂。

[0013] 该目的由一种用于蒸汽转化甲烷，尤其在熔融碳酸盐燃料电池中直接内部转化的催化剂组合物实现，该组合物包含作为组分 a) 的包含镍和至少一种选自铝、镁、硅和锆的其他元素的混合氧化物的镍催化剂以及作为组分 b) 的选自氢氧化铝 [Al(OH)<sub>3</sub>]、碱式氧化铝 (aluminum oxide hydroxide) [AlO(OH)] 和氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的另一含氧的铝化合物，其中该催化剂组合物为组分 a) 和 b) 的物理混合物。

[0014] 就本发明催化剂组合物而言，术语“物理混合物”是指非均相混合物，其中组分 a) 和 b) 以明显分离的相存在且因此形成多相体系。

[0015] 为了得到该物理混合物，如下所述将组分 a) 和 b) 优选作为粉状颗粒合并并彻底混合。混合可以在任何已知混合器中，例如在鼓箍混合器、粉末混合器、转鼓混合器中或在适合该目的的其他混合器中进行。

[0016] 本发明催化剂组合物的催化活性相（组分 a) 例如可以包含镍、铝和锆或镍、镁和硅，但不限于这些元素 / 混合物。优选已经由现有技术已知的高度活性的含镍催化剂，尤其是沉淀的预转化、转化和氢化催化剂。可以提到的实例是来自 BASF SE 的预转化和转化催化剂，包括包含 60-70 重量% NiO 且额外包含 SiO<sub>2</sub>、MgO 和 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的催化剂 G1-80 以及包含 60-75 重量% NiO 且额外包含 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 ZrO<sub>2</sub> 的催化剂 G1-85。

[0017] 组分 b) 可以包含氢氧化铝 [Al(OH)<sub>3</sub>]、碱式氧化铝 [AlO(OH)] 或氧化铝 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 或其混合物。术语氢氧化铝是指三水铝矿 [γ-Al(OH)<sub>3</sub>]、三羟铝石 [α-Al(OH)<sub>3</sub>] 或来自凝胶-凝胶方法的无定形氢氧化物。在碱式氧化铝的情况下，优选使用勃姆石 [γ-AlO(OH)]。在优选实施方案中，将具有高表面积氧化铝相，例如 x-氧化铝 (x-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、η-氧化铝 (η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、ρ-氧化铝 (ρ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、κ-氧化铝 (κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、γ-氧化铝 (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、δ-氧化铝 (δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 或 θ-氧化铝 (θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 用作组分 b)。氧化铝相特别优选包含 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或这三相的混合物。组分 b) 的相组成例如可以通过 X 射线衍射测定。

[0018] 本发明催化剂组合物的优选实施方案包含镍、铝和锆的混合氧化物作为组分 a) 以及 γ-氧化铝 (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、δ-氧化铝 (δ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 或 θ-氧化铝 (θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 或其混合物作为组分 b)。

[0019] 组分 b) 在该催化剂组合物中的量基于该催化剂组合物的总重量为 1-60 重量%，优选 5-50 重量%，特别优选 10-30 重量%。

[0020] 此外，在本发明催化剂组合物中，组分 a) 的颗粒具有的粒度 d<sub>50</sub> 为 0.5-1500 μm，优选 1-1000 μm，特别优选 1-500 μm，非常特别优选 50-300 μm，并且组分 b) 的颗粒具有的粒度 d<sub>50</sub> 为 0.3-500 μm，优选 0.5-250 μm，特别优选 1-200 μm，非常特别优选 10-150 μm。

[0021] d<sub>50</sub> 是指 50% 的颗粒具有该值（粒径）。该催化剂的粒度和粒度分布的测定通过激光散射使用测量范围为 0.02-2000 μm 的 Malvern Mastersizer2000 进行。评价通过 Fraunhofer 方法进行。

[0022] 此外，在本发明的催化剂组合物中，组分 a) 的 BET 表面积为 20-300m<sup>2</sup>/g，优选 30-250m<sup>2</sup>/g，特别优选 50-200m<sup>2</sup>/g，并且组分 b) 的 BET 表面积为 20-400m<sup>2</sup>/g，优选 30-300m<sup>2</sup>/g，特别优选 50-200m<sup>2</sup>/g。

[0023] BET 表面积的测定按照 DIN66131 进行。评价通过使用 5 个测量点的多点法进行。

紧邻测量前的干燥在 200°C 下进行。测量的压力范围  $p/p_0 = 0.065-0.208$ 。

[0024] 本发明还提供了一种包含催化剂组合物的催化剂材料,该催化剂材料已经加工形成片剂或挤出物且包含作为组分 a) 的包含镍和至少一种选自铝、镁、硅和锆的其他元素的混合氧化物的镍催化剂以及作为组分 b) 的选自氢氧化铝  $[Al(OH)_3]$ 、碱式氧化铝  $[AlO(OH)]$  和氧化铝  $(Al_2O_3)$  的另一含氧的铝化合物,其中该催化剂组合物为组分 a) 和 b) 的物理混合物。

[0025] 本发明催化剂材料的优选实施方案以片剂形式存在,该片剂除了粘合剂、润滑剂和其他加工助剂外尤其基本包含镍、铝和锆的混合物氧化物作为组分 a) 以及  $\gamma$ -氧化铝 ( $\gamma-Al_2O_3$ )、 $\delta$ -氧化铝 ( $\delta-Al_2O_3$ ) 或  $\theta$ -氧化铝 ( $\theta-Al_2O_3$ ) 或其混合物作为组分 b)。

[0026] 在熔融碳酸盐燃料电池中,使用直径为 0.8-5mm,优选 1-3mm,特别优选 1.5-2.5mm 且高度为 1-10mm,优选 1-5mm,特别优选 1.5-4mm 的片剂。

[0027] 对于本发明催化剂材料的其他优选实施方案,尤其就组分 a) 和 b) 而言,可以参考上面就本发明催化剂组合物所述内容。

[0028] 本发明还提供了一种生产如上所定义的催化剂组合物的方法,以所示顺序包括下列工艺步骤:

[0029] a) 生产组分 a) 和 / 或其可溶性起始化合物的溶液或分散体;

[0030] b) 通过加入碱由该溶液或分散体沉淀固体;

[0031] c) 分离并干燥该固体;

[0032] d) 任选煅烧该固体;

[0033] e) 任选压实该固体;

[0034] f) 将该固体研磨至均匀粒度;以及

[0035] g) 将该固体与组分 b) 均匀混合。

[0036] 在第一加工步骤,即步骤 a) 中,通常生产组分 a) 的溶液或分散体,例如通过溶解或分散于酸如硝酸中。任选可以使用组分 a) 的起始化合物代替该组分本身,例如将金属的硝酸盐、碳酸盐或羟基碳酸盐溶于也可以为酸性,例如包含硝酸的水溶液中。按化学计量计算在该溶液或分散体中盐的比例并根据该催化剂组合物的所需最终组成设定。

[0037] 在步骤 b) 中,固体作为该催化剂组合物的前体从该溶液或分散体沉淀。这以常规方式进行,优选通过加入碱,例如加入氢氧化钠溶液或碳酸钠溶液提高该溶液或分散体的 pH 而进行。

[0038] 通常将所形成的固体沉淀产物与上清液分离,例如通过过滤或滗析,并用水洗涤直到在步骤 c) 中的干燥之前不含可溶性成分如硝酸钠。然后通常在进一步加工之前通过常规干燥方法干燥沉淀产物。通常而言,在稍微升高的温度,例如至少 80°C,优选至少 100°C,特别优选至少 120°C 下处理 10 分钟至 12 小时,优选 20 分钟至 6 小时,特别优选 30 分钟至 2 小时对该目的而言是足够的。还可能且特别有利的是直接或者在洗涤之后喷雾干燥沉淀产物,以将其转化成可以进一步加工的干粉。

[0039] 在干燥之后可以任选对该催化剂组合物的沉淀且干燥中间体进行煅烧步骤 d)。所用煅烧温度通常为至少 250°C,优选至少 300°C,特别优选至少 350°C,并且也通常不超过 500°C,优选不超过 450°C,特别优选不超过 410°C。煅烧时间通常为至少 10 分钟,优选至少 20 分钟,特别优选至少 30 分钟,并且也通常不超过 12 小时,优选不超过 6 小时,特别优选不

超过 4 小时。干燥步骤 c) 和煅烧步骤 d) 可以直接相互转变。

[0040] 在干燥步骤 c) 或煅烧步骤 d) 之后, 可以对该催化剂组合物的中间体进行压实步骤 e)。这例如可以在辊式压实机中进行。

[0041] 在该生产方法的过程中, 对该催化剂组合物的组分 a) 进行两个工艺步骤 d) 或 e) 中的至少一个, 任选进行这两个工艺步骤。在煅烧步骤中尤其也以常规方式设定 BET 表面积和孔体积; 正如已知的那样, BET 表面积和孔体积随煅烧时间和煅烧温度增加而降低。

[0042] 煅烧优选至少进行至碳酸盐含量 (以  $\text{CO}_3^{2-}$  计算) 基于煅烧产物的总重量不超过 10 重量% 且其 BET 表面积为至少  $20\text{m}^2/\text{g}$  至不超过  $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0043] 组分 a) 的固体在工艺步骤 f) 中的研磨可以在任何磨机, 例如锤磨机中进行, 并且具有所需粒度的颗粒的分离可以通过使用旋风分离器进行。分离出具有合适尺寸的催化剂颗粒的其他方法想得到的, 例如离心或沉降。

[0044] 在研磨步骤中将组分 a) 的固体研磨至通常具有的  $d_{50}$  为  $0.5\text{--}1500\ \mu\text{m}$ , 优选  $1\text{--}1000\ \mu\text{m}$ , 特别优选  $1\text{--}500\ \mu\text{m}$ , 非常特别优选  $50\text{--}300\ \mu\text{m}$  的均匀粒度。

[0045] 在本发明催化剂组合物的生产的最后步骤中将组分 a) 和 b) 合并并彻底混合。混合可以在任何已知混合器中, 例如在鼓箍混合器、粉末混合器、转鼓混合器中或在适合该目的的其他混合器中进行。

[0046] 还可以将其他添加剂如粘合剂、润滑剂和其他加工助剂加入该混合物中; 这些可以在组分 a) 和 b) 之前、之后或与其同时加入。润滑剂如石墨、硬脂酸、硬脂酸镁或本领域已知的其他润滑剂用于帮助将本发明催化剂组合物成型为合适形式。

[0047] 本发明进一步提供了一种通过将已经如上综合描述的催化剂组合物的粉末或颗粒压片或挤出而生产如上所定义的催化剂材料的方法, 其中尤其可想到下列步骤:

[0048] - 将预处理粉末预压实并压片而形成片剂,

[0049] - 与液体混合、捏合 / 碾磨并挤出而形成棒状挤出物。

[0050] 该方法的优选实施方案是将预处理粉末在偏心或旋转压机中压片而形成片剂。

[0051] 该催化剂材料和催化剂组合物特别适合在燃料电池中用作转化催化剂, 尤其用于在熔融碳酸盐燃料电池中直接内部转化甲烷。

[0052] 下面借助实施例说明本发明。

[0053] 实施例 1 (生产本发明的催化剂材料)

[0054] 将 420g 包含镍、铝和锆的氧化物的均匀混合物的煅烧粉末 (BET 表面积 =  $160\text{m}^2/\text{g}$ ;  $\text{NiO} = 72$  重量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$  重量%,  $\text{ZrO}_2 = 9$  重量%,  $d_{50} = 137\ \mu\text{m}$ ) 用作转化活性相 (组分 a)。将 180g 包含  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  和  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  的氧化铝粉末 (BET =  $126\text{m}^2/\text{g}$ ,  $d_{50} = 116\ \mu\text{m}$ ; 来自 Sasol Germany GmbH) 作为组分 b) 加入。然后将该粉末混合物与 3 重量% 石墨混合并借助鼓箍混合器 (来自 J. Engelsmann AG) 彻底混合。将以此方式得到的混合物在压实机上压实并随后在偏心液压机 (Kilian SP300, Kilian&Co GmbH) 上加工而得到固体片剂 (直径 = 2.5mm; 高度 = 2.5mm) (该催化剂基于氧化物的总体组成: 50.4 重量%  $\text{NiO}$ , 43.65 重量%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5.95 重量%  $\text{ZrO}_2$ )。

[0055] 对比例

[0056] 使用 500g 包含镍、铝和锆的氧化物的相同煅烧粉末 (BET 表面积 =  $160\text{m}^2/\text{g}$ ;  $\text{NiO} = 72$  重量%,  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 19$  重量%,  $\text{ZrO}_2 = 9$  重量%) 生产对比催化剂。将该粉末与 3 重量%

石墨混合并借助鼓箍混合器（来自 J.Engelsmann AG）彻底混合。将以此方式得到的混合物在压实机上压实并随后在偏心液压机（Kilian SP300, Kilian&Co GmbH）上加工而形成固体片剂（直径 = 2.5mm ; 高度 = 2.5mm）。

[0057] 催化剂测试

[0058] 催化剂的转化活性测试使用具有约 50cm 的等温加热区的立式反应器进行。将待测试的催化剂安装在该反应器一侧上的等温区中，在氮气下加热至 600°C 并随后借助氢气还原 15 小时（过夜）。然后将反应器温度提高到 700°C 并使用下列气体混合物（体积%）在  $60000\text{h}^{-1}$  的空速下进行转化 2.5 小时：18%  $\text{CH}_4$ , 7%  $\text{H}_2$ , 2%  $\text{CO}_2$ , 73%  $\text{H}_2\text{O}$ 。将以此方式测定的甲烷转化率在该催化剂由于碱金属氢氧化物蒸气的钝化行为的研究中用作起始点。

[0059] 为了该研究，将反应器冷却至室温并在惰性气体（ $\text{N}_2$ ）下由与该催化剂相对的一侧加入已经浸渍有  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$  的混合物（摩尔比 62:38 ; 25 重量% Li/K- $\text{CO}_3$ ）的  $\text{LiAlO}_2/\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  片剂（ $20 \times 5\text{mm}$ ）。然后加热该反应器并开始钝化测试。在该测试的整个持续期（~1400h）内以规则间隔计量甲烷转化率。

[0060] 活性测量的结果示于图 1 中。可以清楚地看到本发明催化剂具有非常稳定的甲烷转化活性，其在该测试的整个持续期内基本保持不变。相反，对比催化剂显示出高的初始甲烷转化率，但这由于存在碱金属氢氧化物或碱金属碳酸盐蒸气而持续下降且在约 800 小时后低于本发明催化剂的甲烷转化率。

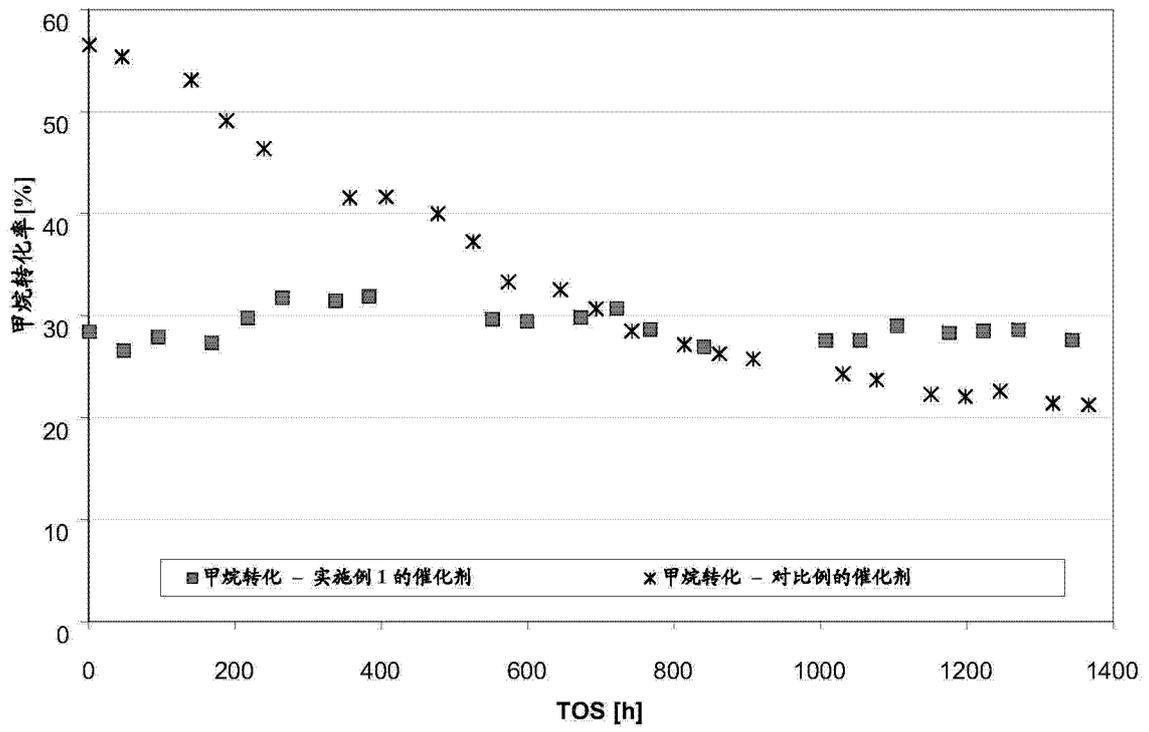


图 1