



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459066 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201080024581. 2

(22) 申请日 2010. 03. 29

(30) 优先权数据

09157394. 9 2009. 04. 06 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/054117 2010. 03. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/115761 DE 2010. 10. 14

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 J·科埃略楚苏 A·潘琴科

A·E·文廷克 S·阿伦茨

T·海德曼 G·胡贝尔

A·科斯托瓦

(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.

C01B 3/50 (2006. 01)

C07C 2/76 (2006. 01)

H01M 8/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

GB 1179033 A, 1970. 01. 28, 第4页左栏第33行—第5页右栏第78行, 附图.

CN 1161934 A, 1997. 10. 15, 全文.

WO 03084905 A1, 2003. 10. 16, 全文.

审查员 任乐

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

从反应混合物中电化学分离氢气的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种借助气密膜电极组件从含氢气反应混合物 R 中电化学分离氢气的方法, 所述气密膜电极组件包含至少一种选择性质子传导膜和在膜各侧的至少一种电极催化剂, 其中至少部分含在反应混合物 R 中的氢气在膜的渗透物侧在阳极催化剂上被氧化成质子, 质子在通过膜以后且在渗透物侧在阴极催化剂上, I 被还原成氢气和 / 或 II 与氧气反应成水, 其中氧气来自与膜的渗透物侧接触的含氧气料流 O。本发明进一步涉及一种装配有至少一个膜电极组件的反应器。

1. 一种借助气密膜电极组件从含氢气反应混合物 R 中电化学分离氢气的方法,所述气密膜电极组件包含至少一种选择性质子传导膜和在膜各侧的至少一种电极催化剂,其中至少部分存在于反应混合物 R 中的氢气在膜的渗余物侧在阳极催化剂上被氧化成质子,并且质子在通过膜到渗透物侧以后,

I 在阴极催化剂上被还原成氢气,和 / 或

II 在阴极催化剂上与氧气反应形成水,其中氧气源自与膜的渗透物侧接触的含氧气料流 0。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中所述反应混合物 R 源自氢气形成反应。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中直接从形成反应混合物 R 的反应区中分离氢气。

4. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在进行生成反应混合物 R 的反应同时从反应混合物 R 中分离氢气。

5. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中根据 I 和 II 分离氢气,且将至少部分在 II 中产生的料流用于 I 中。

6. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中当根据 II 分离氢气时,将至少部分在 II 中放出的热引入反应区中。

7. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中根据 I 在相对氢参比电极施用 0.05-2000mV 的电压下分离氢气。

8. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述含氧气料流 0 包含至少 15 摩尔%氧气。

9. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中将空气用作含氧气料流 0。

10. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中将膜电极组件的电极构造为气体扩散电极。

11. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中将陶瓷膜用作选择性质子传导膜。

12. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中在 200-1200℃下分离氢气。

13. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述氢气形成反应为具有 1-4 个碳原子的脂族烃的非氧化脱氢芳构化。

14. 一种用于进行根据权利要求 1 或 2 的方法的反应器,其包含至少一个反应区和至少一个包含至少一种选择性质子传导膜和在膜各侧的至少一种电极催化剂的气密膜电极组件,其中所述反应区在膜电极组件的渗余物侧。

从反应混合物中电化学分离氢气的方法

发明领域

[0001] 本发明涉及一种借助气密膜电极组件从反应混合物中电化学分离氢气的方法,所述气密膜电极组件包含至少一种选择性质子传导膜和在膜各侧的至少一种电极催化剂,以及一种装配有至少一个膜电极组件的反应器。

[0002] 许多化学反应形成其中氢气作为副产物形成的反应混合物。在许多情况下,需要将氢气从反应混合物中分离。例如,氢气可不利地影响反应平衡的位置,因此导致不令人满意的所需产物收率。此外,反应混合物中的氢气可使得产物的进一步使用困难。另外,氢气代表反应混合物的有价值组分。

[0003] 其中形成包含氢气作为副产物的反应混合物的化学反应的实例为脂族烃在非氧化条件下转化成芳族烃。这成为非氧化脱氢芳构化 (DHAM)。脱氢环化由脂族烃形成芳族烃和氢气。例如由 6 摩尔甲烷形成 1 摩尔苯和 9 摩尔氢气。

[0004] DHAM 也是其中所形成的氢气以不理想的方式影响反应平衡的反应的实例。反应混合物中存在的氢气越多,转化成苯的甲烷就越少。热力学检测显示甲烷 DHAM 中的反应受平衡的位置限制 (D. Wang, J. H. Lunsford 和 M. P. Rosynek, "Characterization of a Mo/ZSM-5 catalyst for the conversion of methane to benzene", Journal of Catalysis 169, 347-358 (1997))。关于组分甲烷、苯、萘和氢气的计算显示关于甲烷等温转化成苯 (和萘) 的平衡转化率随压力提高和温度降低而降低;例如在 1 巴和 750°C 下的平衡转化率为约 17%。从反应混合物中分离氢气可提高转化率。

[0005] 从反应混合物中分离氢气通常与设备方面的高费用和高能量消耗相关。

[0006] US 7, 019, 184 B2 描述了一种用于烃,特别是天然气 DHAM 的方法,其中将 H₂ 和芳族烃从产物气体中分离并使其余产物气体再循环至反应区或在分离氢气且不预先分离芳族烃以后,产物气体在另一反应段中重新反应。作为用于分离 H₂ 的方法,提到氢选择性膜和变压吸附。分离的氢气可例如在燃烧室或燃料电池中用于能量产生。

[0007] 在借助选择性透氢膜分离氢气的情况下,氢气作为 H₂ 分子移动通过膜。膜通常包含 Pd 薄片或多孔聚合物。扩散速率取决于膜的渗余物侧与渗透物侧之间的氢气分压差。这原则上可受三种不同的方法影响:1) 进料气的压缩,因此提高分压,2) 在渗透物侧产生真空或 3) 在渗透物侧使用吹扫气体,这降低氢气分压。这些方法机械要求苛刻 (选项 1) 和 2)) 或要求吹扫气体与氢气分离。因此,为实现较高的扩散速率,需要在较高的压力差下工作,这对膜的机械稳定性具有高要求;另外,必须存在用于气体混合物压缩和膨胀的合适设备。由于动力原因,一定比例的氢气总保留在渗余物中。例如,通过透氢聚合物膜由 H₂/CH₄ 混合物得到的渗透物通常每 10 分子 H₂ 包含 1 分子 CH₄。在约 200°C 以上变得选择性透氢且在 400-500°C 下达到其最佳分离性能的 Pd 膜的情况下,渗透物通常每 200 分子 H₂ 包含 1 分子 CH₄。

[0008] 在变压吸附中,吸附剂与含氢气料流在第一相中循环供入,同时除氢气外的所有组分通过吸附被保留。在第二相中,这些组分通过降低的压力而再次解吸。这是技术上非常复杂的方法,其中必须使用吸附剂且形成氢气含量可为大于 40% 的含氢气

废料流；参见 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, "Membranes :Gas Separation-Applications", D.B.Strooky, Elah Strategies, 第 6 页, Chesterfield, Missouri, 美国, 2005Wiley-VCH Verlag, Weinheim。

[0009] 除变压吸附和使用选择性透氢膜外,“冷箱”的使用也是从气体混合物中分离氢气的常用方法。

[0010] 在借助冷箱分离氢气中,将气体混合物在 30-50 巴的压力下冷却至约 -150℃ 至 -190℃ 的温度。这些低温的产生是昂贵的。如果以这种方式不含氢气的混合物再用于反应中,则必须将它再次加热至适当的反应温度,例如 600-1000℃ 以脱氢芳构化。

[0011] B. Ibeh 等人 (International Journal of Hydrogen Energy 32(2007), 第 908-914 页) 描述了从氢气和甲烷的混合物中分离氢气。这些作者的起点是检测天然气作为将氢气运输通过已存在的用于天然气运输的下部结构的载气的合适性,其中氢气在二者一起运输以后必须再次与天然气分离。B. Ibeh 等人使用具有单质子交换膜和 Pt 或 Pt/Ru 阳极电催化剂的燃料电池以从氢气 / 甲烷混合物中分离氢气。将氢气 / 甲烷混合物在大气压力和 20-70℃ 的温度下供入燃料电池中。

[0012] 变压吸附和冷箱都不适于从同时进行反应的反应混合物中分离氢气。

[0013] 因此,本发明的目的是提供一种避免现有技术已知的氢气分离方法的缺点,用于从含氢气反应混合物中分离氢气的方法。特别地,它应可直接从反应区中分离氢气以能影响氢气形成反应中反应平衡的位置。该方法应有助于有效使用反应中所用的原料和反应混合物中存在的氢气。另外,它应具有非常有利的能量平衡并在设备方面需要低费用。

[0014] 该目的通过一种借助气密膜电极组件从含氢气反应混合物 R 中电化学分离氢气的方法实现,所述气密膜电极组件包含至少一种选择性质子传导膜和在膜各侧的至少一种电极催化剂,其中至少部分存在于反应混合物 R 中的氢气在膜的渗余物侧在阳极催化剂上被氧化成质子,并且质子在通过膜到渗透物侧以后,

[0015] I 在阴极催化剂上被还原成氢气,和 / 或

[0016] II 在阴极催化剂上与氧气反应形成水,其中氧气源自与膜的渗透物侧接触的含氧气料流 O。

[0017] 与现有技术所述方法相比,本发明方法的优点是将氢气从含氢气反应混合物 R 中电化学分离。氢气分离的驱动力基于选择性质子可透膜两侧之间的电势差 (选项 I),或基于氢气与氧气反应形成水的负自由焓上 (选项 II)。

[0018] 选择性质子传导膜的使用能使该方法广为不依赖于当使用氢分子选择性可透的膜时所需的压力差而操作。氢气分离因此可在较低的压力和压力差下进行,且外部施加的压力差优选完全省去。这显著降低了膜上的机械应力,这导致其长期稳定性提高。另外,提高了用于膜的可能材料的选择。

[0019] 在较低压力下从反应混合物中分离氢气的机会另外节省了如变压吸附或冷箱使用中需要的在设备方面复杂的分离方法。

[0020] 另外,本发明方法具有改善的能量平衡,因为避免了能量消耗大的温度改变如冷却和加热循环。在平衡反应如 DHAM 中的反应混合物中分离氢气还可导致平衡在所需产物方向上的移动,因此导致较高的收率。

[0021] 与借助氢选择性膜分离氢气相比,氢气的电化学分离显著更有效。因此,所需膜面

积可降低或在给定膜面积下可将显著更多的氢气从反应混合物中分离。在分离以后保留在反应混合物中的氢气的量显著低于借助氢选择性膜分离的情况。

[0022] 如果本发明方法根据选项 I 操作,则在该方法中得到非常纯的氢气。非常纯的氢气可用于对杂质敏感的许多其它反应或方法中,因此代表有价值的副产物。

[0023] 如果本发明方法根据选项 II 操作,则在该方法中释放电能和热。该能量可用于本发明方法的操作。这实现本发明方法能量平衡的进一步改善。

[0024] 取决于操作模式,使用者然后控制在方法中得到更多或仅氢气,或者得到更多或仅电能和热;特别地,根据选项 I 的氢气分离所需的电能可通过同时根据选项 II 分离氢气而提供。

[0025] 下面详细阐述本发明。

[0026] 根据本发明,借助气密膜电极组件电化学分离至少部分包含在反应混合物 R 中的氢气,其中将要分离的氢气以质子的形式输送通过膜。就本发明而言,膜电极组件 (MEA) 为电极以及排列在它们之间的膜。根据本发明,气密 MEA 包含至少一种选择性质子传导膜。

[0027] 产物料流 P 沿着膜的一侧输送。该侧在下文中称为渗余物侧。膜的另一侧在下文中称为渗透物侧。在渗余物侧,排出根据选项 I 形成的氢气和 / 或根据选项 II 形成的水。膜在各侧具有至少一种电极催化剂;在本说明书中,位于渗余物侧的电极催化剂称为阳极催化剂,位于渗透物侧的电极催化剂称为阴极催化剂。在渗余物侧,氢气在阳极催化剂上氧化成质子,这些质子通过膜并在渗透物侧在阴极催化剂上还原成氢气 (选项 I) 或与氧气在阴极催化剂上反应形成水 (选项 II)。根据选项 II,为此将含氧气料流 O 沿着渗透物侧输送并与膜接触。在选项 I 的情况下,必须消耗电能以输送质子通过膜,这通过借助电极施加 DC 电压到膜的两侧而提供。在选项 II 中,产生能量。

[0028] 就本发明而言,反应混合物为借助化学反应得到的混合物。化学反应为其中一种或多种产物化合物由一种或多种化学起始化合物产生的反应。仅通过物理混合而没有化学反应得到的混合物不是用于本发明目的的反应混合物。天然存在的混合物如天然气也不是用于本发明目的的反应混合物。

[0029] 在优选实施方案中,反应混合物直接使用。在本文中,“直接”意指反应混合物以得到它的形式,不提纯或后处理而用于本发明方法中。

[0030] 优选使用源自氢气形成反应的反应混合物 R。进一步优选从形成反应混合物 R 的反应区中直接分离氢气。

[0031] 特别优选在进行生成反应混合物 R 的反应同时从反应混合物 R 中分离氢气。

[0032] 根据选项 I 得到的氢气具有高纯度。可将它收集并出售或用于能量产生。由于高纯度,氢气也可用于对杂质敏感的其它化学反应或方法中。在根据选项 II 的方法中,释放热和电能。热可例如用于加热其中形成反应混合物 R 的反应。

[0033] 为确保膜与存在于渗余物侧的氢气的良好接触和将已分离的氢气或在渗透物侧的水良好地向外输送,电极层通常具有气体扩散层。这些例如为具有细通道或多孔材料如无纺布、织造织物,或纸的层的体系的具有晶格状表面结构的板。气体扩散层和电极层的整体通常称为气体扩散电极 (GDE)。气体扩散层输送要分离的氢气以接近膜和渗余物侧的阳极催化剂并协助将在渗透物侧形成的氢气或水向外输送。

[0034] 根据本发明使用的 MEA 为气密的,即它基本不具有原子或分子形式的气体可经其

由 MEA 的一侧进入另一侧的孔隙,也不具有气体可例如通过吸附、溶解在膜中、扩散和解吸而没有选择地输送通过 MEA 的机制。

[0035] 膜电组件 (MEA) 的不透性可通过气密膜、通过气密电极和 / 或气密电极催化剂确保。例如薄金属箔,例如 Pd、Pd-Ag 或 Pd-Cu 箔可用作气密电极。

[0036] 根据本发明使用的膜选择性地传导质子,这更特别地意指它不是电子导体。在本发明方法中,原则上可使用本领域技术人员已知作为燃料电池 (标准 SOFC (固体氧化物燃料电池)) 的膜材料的所有材料作为质子传导膜。

[0037] 合适的质子传导陶瓷例如描述于 Solid State Ionics 125, (1999), 271-278; Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22; Ionics 12, (2006), 103-115; Journal of Power Sources 179 (2008) 92-95; Journal of Power Sources 176 (2008) 122-127 和 Electrochemistry Communications 10 (2008) 1005-1007 中。

[0038] 质子传导陶瓷的实例为 SrCeO_3 、 BaCeO_3 、 $\text{Yb}:\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{Nd}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Gd}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Sm}:\text{BaCeO}_3$ 、 BaCaNdO_9 、 $\text{Y}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Y}:\text{BaZrCeO}_3$ 、Pr 掺杂的 $\text{Y}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Gd}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BYC)、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{CaZr}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{O}_{3-\alpha}$ 、(α 表示每钙钛矿型氧化物的式单元,氧缺陷位的数量); Sr 掺杂的 $\text{La}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、Sr 掺杂的 LaPO_4 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY)、 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BZY)、 $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}$ (BCN18)、 $(\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ 、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{S}/(\text{B}_2\text{S}_3 \text{ 或 } \text{Ga}_2\text{S}_3)/\text{GeS}_2$ 、 SiS_2 、 As_2S_3 或 CsI ; $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCGO); Gd 掺杂的 BaCeO_3 如 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY15) 和 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $x\text{Al}_2\text{O}_3(1-x)\text{SiO}_2$ 、 SnP_2O_7 、 $\text{Sn}_{1-x}\text{In}_x\text{P}_2\text{O}_7$ ($x = 0.0-0.2$)。

[0039] 适于形成阳极和阴极的材料例如描述于 Journal of Power Sources 180, (2008), 15-22 中。

[0040] 为生产用于本发明方法的阳极,可使用在本领域中用作燃料电池 (标准 SOFC (固体氧化物燃料电池)) 的阳极材料的所有材料。适于形成阳极的材料例如为 Ni、Pd、Pt、Ag、Cu、Fe、Cr、Ti、V、Mn、Au、Mo、碳化钼、W、碳化钨、Re、Ru、Co、Zr、Rh、Ir、Y、Nb, 碳的导电形式如炭黑、石墨和纳米管,以及上述元素的合金和混合物。其它的合适材料例如为 Pt/Ni 合金、载有 Pd 的铁氧化物如 FeO 、Pr 掺杂的 $\text{Y}:\text{BaCeO}_3$ 、 BaCeYO_3 、 $\text{Ni}-\text{BaCeSmO}_3$ 、 $\text{Ni}-\text{BaCeGdO}_3$ 和 $\text{Ni}-\text{BaCeNdO}_3$ 。

[0041] 为形成用于本发明方法的阴极,可使用在本领域中用作燃料电池 (标准 SOFC (固体氧化物燃料电池)) 的阴极材料的所有材料。适于形成阴极的材料例如为 Ni、Pd、Pt、Ag、Cu、Fe、Cr、Ti、V、Mn、Au、Mo、碳化钼、W、碳化钨、Re、Ru、Co、Zr、Rh、Ir、Y、Nb, 碳的导电形式如炭黑、石墨和纳米管,以及上述元素的合金和混合物。其它的合适材料例如为 BaCePrYO_3 、 BaPrCoO_3 、 BaPrYO_3 、 LaCaFeCoO_3 、 $\text{BaSrCoFeO}_3+\text{BaCeSmO}_3$ 、 $\text{LaSrCoO}_3+\text{BaCeGdO}_3$ 和 $\text{LaSrCoO}_3+\text{BaCeNdO}_3$ 。

[0042] 上述阳极和阴极材料可以以任何方式组合。用于形成膜电极单元 (阳极 / 阴极) 的阳极和阴极的合适组合例如为 Pt/Pt、Ni/Ni、Pd/Pd、Cu/Cu、Ag/Ag、Fe/Fe、Cr/Cr、Ti/Ti、V/V、Mn/Mn、Au/Au、Pt/Pd、Pd/Pt、Ni/Pt、Pt/Ag、Pd-laden $\text{FeO}/\text{BaPrCoO}_3$ 、Pr 掺杂的 $\text{Y}:\text{BaCeO}_3/\text{BaPrYO}_3$ 、 $\text{Pt}/\text{LaCaFeCOO}_3$ 、 $\text{BaCeYO}_3/\text{Pt}$ 、 $\text{Ni}-\text{BaCeSmO}_3/\text{BaSrCoFeO}_3+\text{BaCeSmO}_3$ 、 $\text{Ni}-\text{BaCeGdO}_3/\text{LaSrCoO}_3+\text{BaCeGdO}_3$ 、 $\text{Ni}/\text{BaCePrYO}_3$ 、 $\text{Ni}-\text{BaCeNdO}_3/\text{LaSrCoO}_3+\text{BaCeNdO}_3$ 以及 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{O}_{3-\alpha}$ (BSCFO) 单独或与 $\text{Gd}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$ 的混合物。

[0043] 在优选实施方案中,膜电极单元(阳极/阴极)包含选自如下的质子传导陶瓷或氧化物: SrCeO_3 、 BaCeO_3 、 $\text{Yb}:\text{SrCeO}_3$ 、 $\text{Nd}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Gd}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Sm}:\text{BaCeO}_3$ 、 BaCaNdO_9 、 $\text{Y}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Y}:\text{BaZrCeO}_3$ 、Pr 掺杂的 $\text{Y}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{Gd}:\text{BaCeO}_3$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BYC)、 $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Nd}_{0.10}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{CaZr}_{0.96}\text{In}_{0.04}\text{O}_3$; Sr 掺杂的 $\text{La}_3\text{P}_3\text{O}_9$ 、Sr 掺杂的 LaPO_4 、 $\text{BaCe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY)、 $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ (BZY)、 $\text{Ba}_3\text{Ca}_{1.18}\text{Nb}_{1.82}\text{O}_{8.73}$ (BCN18)、 $(\text{La}_{1.95}\text{Ca}_{0.05})\text{Zr}_2\text{O}_{7-\alpha}$ 、 $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{S}/(\text{B}_2\text{S}_3 \text{ 或 } \text{Ga}_2\text{S}_3)/\text{GeS}_2$ 、 SiS_2 、 As_2S_3 或 CsI ; $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCG0); Gd 掺杂的 BaCeO_3 如 $\text{BaCe}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{3-\alpha}$ (BCY15) 和 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$, 或上述材料的混合物作为膜和阳极/阴极组合 Pt/Pt、Ni/Ni、Pd/Pd、Pt/Ni、Pt/Pd、Ni/Pt、Ni/Pd、Pd/Pt 或 Pd/Ni。

[0044] 在本发明优选实施方案中,从反应混合物 R 中分离氢气在如下反应器中进行: 其装配有至少一个 MEA, 使得反应区位于膜的渗余物侧或形成渗余物侧。这可例如在其外壁至少部分由 MEA 形成的反应器中进行。用于分离氢气的装配有至少一个 MEA 的反应器同样由本发明提供。

[0045] 可通过用至少一个 MEA 改进而用于本发明方法中的反应器类型的描述可在 “**Catalytica**[®] Studies Division, Oxidative Dehydrogenation and Alternative Dehydrogenation Processes” (Study Number 4192 OD, 1993, 430 Ferguson Drive, Mountain View, California, 94043-5272, 美国) 中找到。

[0046] 合适的反应器类型为流化床反应器、循环流化床反应器、固定床反应器、固定床管式反应器和管壳式反应器。在固定床管式反应器和管壳式反应器的情况下,催化剂作为固定床存在于反应管或一束反应管中,其中反应器的外壁包含至少一个 MEA。传统的反应管内径为约 10cm 至 15cm。用于脱氢芳构化的典型管壳式反应器包含约 300 至 1000 个反应管。

[0047] 在本发明方法的实施方案中,各个反应管还各自包含至少一个 MEA, 使得确保将氢气由反应管连续输送至反应器的外壁。

[0048] 生成反应混合物 R 的反应也可在均相催化剂的存在下在流化床中或在循环流化床中进行,其中反应器的外壁优选包含至少一个 MEA。

[0049] 根据优选实施方案,生成反应混合物 R 的反应也可板式反应器中进行,其中反应器的外壁优选包含至少一个 MEA。反应器包含一个或多个连续的催化剂床。反应气体优选径向或轴向地流过催化剂床。通常,这种板式反应器使用一个固定催化剂床操作。在最简单的情况下,固定催化剂床径向排列或排列在竖炉反应器中同心圆柱形筛目之间的环形隙中。竖炉反应器相当于仅具有一个塔板的板式反应器。

[0050] 氢气分离可在 200–1200 °C, 优选 500–1100 °C, 特别优选 600–1000 °C 的温度下进行。

[0051] 氢气分离可在 0.5–10 巴, 更优选 1–6 巴, 特别优选 1–4 巴的压力下进行。在本发明优选实施方案中,膜的渗余物侧与渗透物侧之间的压力差为小于 1 巴, 优选小于 0.5 巴, 特别优选不存在压力差。

[0052] 根据本发明,根据选项 I 的氢气分离在相对于 HRE (氢参比电极) 为 0.05–2000mV, 优选 100–1500mV, 特别优选 100–900mV, 非常特别优选 100–800mV 的电压下进行。

[0053] 根据本发明,根据选项 II 使用的含氧气料流包含至少 15 摩尔%, 优选至少 20 摩尔%的氧气。在优选实施方案中,空气或富氧空气用作含氧气料流。空气通常以不纯的形式使用。

[0054] 选择料流 O 的流速使得 O_2 的量在化学计量上为 1-10 倍, 优选 1.2-5 倍, 特别优选 1.5-2.5 倍于 H_2 的量。

[0055] 根据本发明, 分离包含在反应混合物 R 中的至少部分氢气。优选分离至少 30%, 特别优选至少 50%, 特别优选至少 70%, 非常特别优选至少 95%, 特别是至少 98%。

[0056] 根据选项 I 在渗透物侧得到的氢气通常包含不大于 5 摩尔%, 优选不大于 2 摩尔%, 特别优选不大于 1 摩尔%不同于氢气的化合物。

[0057] 根据本发明, 氢气可根据选项 I, 根据选项 II 或根据两个选项分离。后者意指至少部分氢气作为氢气得到, 至少部分氢气作为水得到, 同时产生电能。根据各个选项 I 和 II 分离的包含在产物料流 P 中的氢气的量可由使用者根据需要进行选择。在本发明优选实施方案中, 氢气根据选项 I 和 II 分离且根据 II 分离的氢气的量至少使得所得料流足以覆盖用于根据选项 I 分离氢气的能量需求。

[0058] 当根据选项 I 和 II 二者将氢气从反应混合物 R 中分离时, 这优选分别物理进行, 因为当氧气存在于渗透物侧时, 质子通常直接反应形成氢气。反应混合物可例如首先沿着在渗透物侧与料流 O 接触的 MEA 输送, 使得部分氢气作为水分离。随后, 反应混合物 R 沿着施加电压的 MEA 输送, 使得氢气作为氢气分离。两个选项 I 和 II 之间的物理分离还可通过如下实现: 产物料流 P 在例如彼此相对两个膜之间传送, 其中一个膜在渗透物侧与料流 O 接触, 且电压施加到另一个上。这里, 根据优选实施方案, MEA 位于其中形成反应混合物 R 的反应器中, 且 MEA 特别优选形成其中进行生成反应混合物 R 的的反应的反应区的至少部分物理边界。

[0059] 生成含氢气反应混合物 R 的反应可以为在开始时加入氢气例如以提高反应中所用催化剂的寿命的反应, 或其中氢气作为反应产物形成的反应。

[0060] 根据本发明, 生成反应混合物 R 的氢气形成反应优选为具有 1-4 个碳原子的脂族烃的脱氢芳构化。根据本发明, 在这种情况下将进料料流 E 在非氧化条件下在催化剂的存在下转化成包含芳族烃的产物料流 P。包含在进料料流 E 中的 C_1-C_4 脂族烃随着脱氢和环化反应而形成相应的芳族烃, 同时释放氢气。

[0061] 从反应器内部, 即反应区中连续分离在脱氢芳构化中形成的氢气使包含甲烷的气体混合物的反应平衡在芳族烃的方向上移动以形成芳族烃。因此, 可在显著更低的温度下进行脱氢芳构化, 或在给定温度下提高甲烷转化率。假设仅形成苯而进行的说明性计算表明 10.9% 的甲烷在 750°C 下转化成苯。当将 40% 所形成的氢气直接从反应区中分离时, 对于相同收率, 反应可在 679°C 下进行。相反, 当在 750°C 的反应温度下电化学分离在平衡状态下形成 0.0206kg H_2 /kg CH_4 的 0.02kg H_2 /kg CH_4 时, 10.9 摩尔%的甲烷转化率可提高至基本 22 摩尔%。

[0062] 就本发明而言, 关于 DHAM 的非氧化意指进料料流 E 中氧化剂如氧气或氮氧化物的浓度为 5 重量%以下, 优选 1 重量%以下, 特别优选 0.1 重量%以下。非常特别优选进料料流 E 不含氧气。同样特别优选进料料流 E 中氧化剂的浓度等于或小于 C_1-C_4 脂族烃源自的料源中氧化剂的浓度。

[0063] 根据本发明, 进料料流 E 包含至少一种具有 1-4 个碳原子的脂族烃。这类脂族烃例如包括甲烷、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、乙烯、丙烯、1- 和 2- 丁烯、异丁烯。在本发明一个实施方案中, 进料料流 E 包含至少 50 摩尔%, 优选至少 60 摩尔%, 特别优选至少 70 摩

尔%，非常特别优选至少 80 摩尔%，特别是至少 90 摩尔% C_1-C_4 脂族烃。

[0064] 在脂族烃中，特别优选使用饱和烷烃。进料料流 E 则优选包含至少 50 摩尔%，优选至少 60 摩尔%，特别优选至少 70 摩尔%，非常特别优选至少 80 摩尔%，特别是至少 90 摩尔% 具有 1-4 个碳原子的烷烃。

[0065] 在烷烃中，优选甲烷和乙烷，特别是甲烷。在该本发明实施方案中，进料料流 E 优选包含至少 50 摩尔%，优选至少 60 摩尔%，特别优选至少 70 摩尔%，非常特别优选至少 80 摩尔%，特别是至少 90 摩尔% 甲烷。

[0066] 天然气优选用作 C_1-C_4 脂族烃的料源。天然气的典型组成如下：75-99 摩尔% 甲烷、0.01-15 摩尔% 乙烷、0.01-10 摩尔% 丙烷、至多 6 摩尔% 丁烷、至多 30 摩尔% 二氧化碳、至多 30 摩尔% 硫化氢、至多 15 摩尔% 氮气和至多 5 摩尔% 氦气。在用于本发明方法中之前，可将天然气例如通过本领域技术人员已知的方法提纯和浓缩。提纯步骤例如包括分离天然气中所存在的任何硫化氢或二氧化碳和在随后的方法中不想要的其它化合物。

[0067] 进料料流 E 中包含的 C_1-C_4 脂族烃还可源自其它料源，例如可在石油精制中得到。 C_1-C_4 脂族烃还可以再生地（例如生物气）或合成地（例如费托合成法）生产。

[0068] 如果生物气用作 C_1-C_4 脂族烃料源，则进料料流 E 还可包含氨、痕量低级醇和生物气的其它典型组分。

[0069] 在本发明方法的另一实施方案中，LPG（液体石油气）可用作进料料流 E。在本发明方法的另一实施方案中，LNG（液化天然气）可用作进料料流 E。

[0070] 另外可将氢气、蒸汽、一氧化碳、二氧化碳、氮气和一种或多种稀有气体加入进料料流 E 中。

[0071] 根据本发明，DHAM 在合适催化剂的存在下进行。通常，可使用所有催化 DHAM 的催化剂。DHAM 催化剂通常包含多孔载体和至少一种施用于其上的金属。载体通常包含结晶或无定形无机化合物。

[0072] 根据本发明，催化剂优选包含至少一种金属硅酸盐作为载体。优选使用硅酸铝作为载体。根据本发明非常特别优选使用沸石作为载体。沸石为在其制备中通常以钠形式得到的硅酸铝。以 Na 形式，由于晶格中四价硅原子被三价铝原子置换，存在的过量负电荷通过钠离子补偿。代替单独的钠，沸石还可包含其它碱金属和 / 或碱土金属离子以平衡电荷。根据本发明，包含在催化剂中的至少一种沸石优选具有选自 Pentasil 和 MWW 结构类型，更优选选自 MFI、MEL、MFI 和 MEL 的混合结构和 MWW 结构类型的结构。非常特别优选使用 ZSM-5 或 MCM-22 类型的沸石。沸石结构类型的命名相应于 W. M. Meier, D. H. Olson 和 Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 第 3 版, Amsterdam 2001 中的那些。沸石的合成是本领域技术人员已知的，可例如起始于碱金属铝酸盐、碱金属硅酸盐和无定形 SiO_2 在水热条件下进行。这里，沸石中形成的通道体系的类型可通过有机模板分子、温度和其它实验参数控制。

[0073] 除 Al 外，沸石可包含其它元素如 Ga、B、Fe 或 In。

[0074] 优选用作载体的沸石优选以 H 形式或铵形式使用，其中所述沸石也是市售的。

[0075] 在 Na 形式转化成 H 形式中，包含在沸石中的碱金属和 / 或碱土金属离子被质子置换。根据本发明优选的用于将催化剂转化成 H 形式的常用方法是两段方法，其中碱金属和 / 或碱土金属离子首先被铵离子置换。当将沸石加热至约 400-500℃ 时，铵离子分解成挥发

性氮和保留在沸石中的质子。

[0076] 为此,将沸石用含 NH_4 的混合物处理。作为含 NH_4 混合物中的含 NH_4 组分,使用选自氯化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、硝酸铵、磷酸铵、乙酸铵、磷酸氢铵、磷酸二氢铵、硫酸铵和硫酸氢铵的铵盐。优选使用硝酸铵作为含 NH_4 组分。

[0077] 用含 NH_4 混合物处理沸石通过适于沸石铵交换的已知方法进行。这些例如包括将沸石用铵盐溶液浸渗、浸渍或涂布,其中溶液通常过量使用。作为溶剂,优选使用水和 / 或醇。混合物通常包含 1-20 重量%的所用 NH_4 组分。用含 NH_4 混合物处理通常经数小时周期且在升高的温度下进行。在含 NH_4 混合物作用于沸石以后,可分离过量混合物并可洗涤沸石。随后将沸石在 40-150°C 下干燥数小时,通常 4-20 小时。这之后是在 300-700°C,优选 350-650°C,更优选 500-600°C 的温度下煅烧沸石。煅烧的持续时间通常为 2-24 小时,优选 3-10 小时,更优选 4-6 小时。

[0078] 在本发明优选实施方案中,再次用含 NH_4 混合物处理并随后干燥的沸石用作载体。用含 NH_4 混合物重新处理进一步处理沸石根据以上描述进行。

[0079] 市售的 H 形式的沸石通常已通过用含 NH_4 混合物处理,随后干燥和煅烧而经受第一铵交换。因此,根据本发明可使用以 H 形式存在的市购沸石作为载体 a),但优选使它们经受用含 NH_4 混合物重新处理并且如果合适的话煅烧。

[0080] 通常,DHAM 催化剂包含至少一种金属。通常,金属选自元素周期表 (IUPAC) 第 3-12 族。根据本发明,DHAM 催化剂优选包含至少一种选自第 5-11 过渡族的过渡金属。DHAM 特别优选包含至少一种选自 Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Cr、Nb、Ta、Ag 和 Au 的金属。特别地,DHAM 催化剂包含至少一种选自 Mo、W、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu 的金属。DHAM 催化剂非常特别优选包含至少一种选自 Mo、W 和 Re 的金属。

[0081] 根据本发明同样优选 DHAM 催化剂包含至少一种金属作为活性组分和至少一种其它金属作为掺杂剂。根据本发明,活性组分选自 Mo、W、Re、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt。根据本发明,掺杂剂选自 Cr、Mn、Fe、Co、Nb、Ta、Ni、Cu、V、Zn、Zr 和 Ga,优选选自 Fe、Co、Nb、Ta、Ni、Cu 和 Cr。根据本发明,DHAM 催化剂可包含超过一种金属作为活性组分和超过一种金属作为掺杂剂。这些各自选自关于活性组分和掺杂剂所述的金属。催化剂优选包含一种金属作为活性组分和一种或两种金属作为掺杂剂。

[0082] 根据本发明,将至少一种金属通过本领域技术人员已知的方法通过湿化学或干化学方法施用于载体上。

[0083] 在湿化学方法中,金属以它们的盐或配合物的含水、有机或有机水溶液的形式通过将载体用相应溶液浸渍而施用。超临界 CO_2 也可用作溶剂。浸渍可通过初湿法进行,其中载体的孔体积被大约相同体积的浸渍溶液填充并如果合适的话在熟化以后将载体干燥。也可使用过量溶液,在这种情况下,该溶液的体积大于载体的孔体积。此处,将载体与浸渍溶液混合并搅拌足够长的周期。也可将载体用合适金属化合物的溶液喷雾。本领域技术人员已知的其它制备方法,例如金属化合物沉淀在载体上、喷雾施用包含金属化合物的溶液、溶胶浸渍等也是可以的。在将至少一种金属施用于载体上以后,将催化剂在降低的压力下或在空气下在约 80-130°C 下干燥通常 4-20 小时。

[0084] 根据本发明,至少一种金属也可通过干化学方法,例如通过在相对高温下将气态羰基金属如 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 、 $\text{W}(\text{CO})_6$ 和 $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ 由气相沉积在载体上而施用。羰基金属化合物的

沉积在载体的煅烧以后进行。也可将它以细粉形式,例如作为碳化物与载体混合。

[0085] 根据本发明,催化剂包含每种情况下基于催化剂的总重量 0.1-20 重量%,优选 0.2-15 重量%,特别优选 0.5-10 重量%至少一种金属。催化剂可仅包含一种金属;它也可包含两种、三种或更多种金属的混合物。金属可通过湿化学手段以一种溶液一起或以不同的溶液连续地施用,各个施用之间是干燥步骤。金属也可以以混合形式施用,即湿化学地施用一部分,并干化学地施用另一部分。如果需要的话,在金属化合物的施用之间,可如上所述煅烧载体。

[0086] 根据本发明,催化剂可包含至少一种选自活性组分的金属以及至少一种选自掺杂剂的金属。在这种情况下,活性组分的浓度每种情况下基于催化剂的总重量为 0.1-20 重量%,优选 0.2-15 重量%,特别优选 0.5-10 重量%。在这种情况下,根据本发明,掺杂剂以基于催化剂的总重量至少 0.1 重量%,优选至少 0.2 重量%,非常特别优选至少 0.5 重量%的浓度存在于催化剂中。

[0087] 在本发明另一优选实施方案中,将催化剂与粘合剂混合。合适的粘合剂为本领域技术人员已知的常用粘合剂,例如包含氧化铝和/或 Si 的粘合剂。特别优选含 Si 粘合剂,其中四烷氧基硅烷、聚硅氧烷和胶态 SiO_2 溶胶是特别有用的。

[0088] 根据本发明,粘合剂的加入以后是成型步骤,其中通过本领域技术人员已知的方法加工催化剂组合物以产生成型体。作为成型方法,可例如提到喷雾包含载体 a) 和/或催化剂组合物的悬浮液、喷雾干燥、制片、在潮湿或干状态下压制和挤出。也可结合这些方法中两种或更多种。助剂如孔形成剂和糊化剂,或本领域技术人员已知的其它添加剂可用于成型。可能的糊化剂为导致混合、捏合和流动性能改善的那些化合物。就本发明而言,这些优选为有机,特别是亲水聚合物,例如纤维素、纤维素衍生物如甲基纤维素、淀粉如马铃薯淀粉、壁纸糊、丙烯酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚异丁烯、聚四氢呋喃、聚乙二醇醚、脂肪酸化合物、蜡乳液、水或这些化合物中两种或更多种的混合物。就本发明而言,作为孔形成剂,可例如提到可分散、悬浮或乳化到水中或含水溶剂混合物中的化合物,例如聚氧化烯、聚苯乙烯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚烯烃、聚酰胺、聚酯、碳水化合物、纤维素、纤维素衍生物如甲基纤维素、天然糖纤维、纸浆、石墨或这些化合物中两种或更多种的混合物。在成型以后,优选将孔形成剂和/或糊化剂通过至少一个合适的干燥和/或煅烧步骤从所得成型体中除去。为此所需的条件可类似于以上关于煅烧所述的参数选择,且为本领域技术人员已知的。

[0089] 尤其对于用作流化床催化剂,催化剂成型体通过喷雾干燥产生。

[0090] 可根据本发明得到的催化剂的几何形状可例如为球形(中空或实心)、圆柱形(中空或实心)、环形、鞍形、星形、蜂窝型或片型。此外,具有例如条、三叶形、四叶形、星形或中空圆柱形形状的挤出物是可以的。也可将待成型的催化剂组合物挤出,煅烧,并可将这样得到的挤出物压碎并加工成碎材料或粉末。碎材料可分成不同的筛级。

[0091] 在本发明优选实施方案中,催化剂以成型体或碎材料的形式使用。

[0092] 在另一优选实施方案中,催化剂作为粉末使用。催化剂粉末可包含粘合剂,但也可不含粘合剂。

[0093] 如果本发明催化剂包含粘合剂,则粘合剂以基于催化剂的总重量 5-80 重量%,优选 10-50 重量%,特别优选 10-30 重量%的浓度存在。

[0094] 可有利地在实际反应之前将用于 C_1-C_4 脂族烃脱氢芳构化的催化剂活化。

[0095] 该活化可用 C_1-C_4 烷烃如乙烷、丙烷、丁烷或其混合物,优选丁烷进行。活化在 250–850 °C,优选 350–650 °C 的温度,和 0.5–5 巴,优选 0.5–2 巴的压力下进行。活化中的 GHSV(气时空速)通常为 100–4000 h⁻¹,优选 500–2000 h⁻¹。

[0096] 然而,也可借助已包含 C_1-C_4 烷烃或其混合物的进料料流 E 本身,或通过将 C_1-C_4 烷烃或其混合物加入进料料流 E 中而进行活化。活化在 250–650 °C,优选 350–550 °C 的温度,和 0.5–5 巴,优选 0.5–2 巴的压力下进行。

[0097] 在另一实施方案中,除 C_1-C_4 烷烃外,也可加入氢气。

[0098] 在本发明优选实施方案中,借助包含 H₂ 且还可包含惰性气体如 N₂、He、Ne 和 Ar 的气流活化催化剂。

[0099] 根据本发明, C_1-C_4 脂族烃的脱氢芳构化在 400–1000 °C,优选 500–900 °C,特别优选 600–800 °C,特别是 700–800 °C 的温度下,在 0.5–100 巴,优选 1–30 巴,特别优选 1–10 巴,特别是 1–5 巴的压力下进行。根据本发明,反应在 100–10000 h⁻¹,优选 200–3000 h⁻¹ 的 GHSV(气时空速)下进行。

[0100] 根据本发明,催化剂可未稀释或与惰性材料混合而使用。所用惰性材料可以为在反应区中盛行的反应条件下为惰性的,即不反应的任何材料。合适的惰性材料特别是用于催化剂的未掺杂载体,但也可惰性沸石、氧化铝、二氧化硅等。惰性材料的粒度在催化剂颗粒粒度的范围内。

[0101] 根据本发明,未稀释催化剂或与惰性材料混合的催化剂优选作为固定、移动或流化床存在。催化剂或催化剂与惰性材料的混合物特别优选作为流化床存在。

[0102] 在本发明一个实施方案中,用于 DHAM 中的催化剂有规则地再生。再生可通过本领域技术人员已知的常规方法进行。根据本发明,再生优选在还原条件下借助含氢气气流进行。

[0103] 再生在 600 °C –1000 °C,特别优选 700 °C –900 °C 的温度,和 1–30 巴,优选 1–15 巴,特别优选 1–10 巴的压力下进行。

[0104] 根据本发明, C_1-C_4 脂族烃随着 H₂ 的释放而被转化成芳族烃。因此产物料流 P 包含至少一种选自苯、甲苯、乙苯、苯乙烯、二甲苯和萘的芳族烃。它特别优选包含苯和甲苯。产物料流还包含未转化的 C_1-C_4 脂族烃、形成的氢气和包含在进料料流 E 中的惰性气体如 N₂、He、Ne、Ar、加入进料料流 E 中的物质如 H₂,和起初存在于进料料流 E 中的杂质。