



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101314128 B

(45) 授权公告日 2013.02.13

(21) 申请号 200710106098.9

(22) 申请日 2007.05.31

(73) 专利权人 中国科学院大连化学物理研究所
地址 116023 辽宁省大连市沙河口区中山路
457 号

专利权人 康宁公司

(72) 发明人 王树东 袁中山 倪长军 冈田明
谢玉明

(74) 专利代理机构 北京连和连知识产权代理有
限公司 11278

代理人 王光辉

(51) Int. Cl.

B01J 23/63 (2006.01)

C01B 3/26 (2006.01)

(56) 对比文件

WO 2004/047985 A1, 2004.06.10, 实施例 1

和 2.

WO 2005/097317 A1, 2005.10.20, 实施例
1-4.

US 2003/0060364 A1, 2003.03.27, 实施例
1-10.

Aidu Qi, et al. Autothermal reforming of
gasoline on Rh-based monolithic catalysts.
《International Journal of Hydrogen
Energy》. 2006, 第 32 卷 981-991.

审查员 王晓明

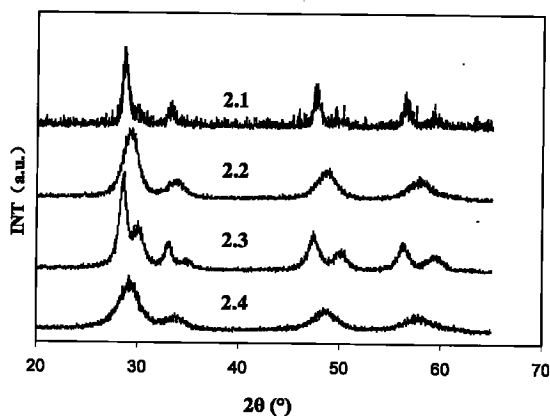
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 13 页

(54) 发明名称

一种自热重整制氢催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种自热重整制氢催化剂及其制备方法。该催化剂以铂族贵金属 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种为主要催化活性组分，以碱金属和 / 或碱土金属氧化物 Na₂O、K₂O、MgO、CaO、SrO、BaO 中的一种或几种，以及 CeO₂ 基二元或三元稀土复合物为催化助剂。上述催化剂可以以颗粒催化剂的形式应用，也可以将全部催化活性组分和助剂担载在蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫等规整结构载体上制成整体催化剂。本发明某些实施方案提供的催化剂具有活性高、产品气中 CO 含量低以及抗冲击、长寿命的优点，通过本发明提供的改良后的制备方法和使用方法，例如将 CeO₂ 基复合氧化物制成单相固溶体；将催化剂使用前进行还原；等等，催化剂的上述优良性可以有进一步提高。



1. 一种用于自热重整制氢过程的催化剂,其特征是包含活性组分、助剂一和助剂二,其中:

活性组分选自铂族贵金属的一种或几种的组合,其含量以单质金属计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 0.01-10%;

助剂一选自碱金属、碱土金属氧化物的一种或其组合,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1-8%;

助剂二选自 CeO_2 的摩尔含量为 1-99% 的 CeO_2 基复合氧化物,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 20-90%;

所述 CeO_2 基复合氧化物通过下述方法制备:

1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属以及尿素的混合水溶液;

2) 加热上述步骤 1) 中的混合水溶液至尿素分解,经均相共沉淀制得 CeO_2 基复合氧化物前体;并且

3) 干燥及焙烧步骤 2) 所得的复合氧化物前体,得到粉末态的 CeO_2 基复合氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征是上述活性组分是铂族贵金属 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的催化剂,其特征是上述活性组分选自:Rh、Rh-Pd 组合、Rh-Ir 组合、以及 Rh-Pt 组合。

4. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征是上述助剂一选自 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的一种或几种的组合。

5. 根据权利要求 4 所述的催化剂,其特征是上述助剂一选自: K_2O 、 MgO 、以及 CaO 。

6. 根据权利要求 1 所述的催化剂,其特征是上述助剂二为 CeO_2 与选自下述金属的氧化物的二元或三元复合物:La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Y、以及 Zr。

7. 根据权利要求 6 所述的催化剂,其特征是上述助剂二选自: Ce-Zr 二元复合氧化物、 Ce-Sm 二元复合氧化物、以及 Ce-Zr-Y 三元复合氧化物。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是催化剂中活性组份的重量为活性组分、助剂一和助剂二总重量 0.1-5%。

9. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是催化剂中助剂一的重量为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 2-4%。

10. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是上述助剂二的重量为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 30-60%。

11. 根据权利要求 10 所述的催化剂,其特征是:助剂二中 CeO_2 的摩尔含量为助剂二总摩尔量的 40-60%。

12. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是上述助剂一至少部分分布在上述助剂二表面,或者部分进入助剂二与之形成复合物。

13. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是上述助剂二为: CeO_2 与其它金属元素的氧化物形成的完全复合的二元或三元复合物;或者 CeO_2 与其它金属氧化物形成的微晶混合物。

14. 根据权利要求 13 所述的催化剂,其特征是助剂二为 CeO_2 与其它金属氧化物形成的单相固溶体。

15. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是基本不含除活性组分、助剂一和助剂二之外的其它成分,且其中助剂二作为活性组分的物理载体。

16. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的催化剂,其特征是还含有惰性载体物,为上述活性组分、助剂一和助剂二提供物理载体。

17. 根据权利要求 16 所述的催化剂,其中的惰性载体物选自 α - Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、以及 CaTiO_3 ;且该催化剂呈颗粒状。

18. 根据权利要求 16 所述的催化剂,其为整体状,且其中的惰性载体物选自蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫。

19. 一种权利要求 15 所述的催化剂的制备方法,其中所述的催化剂是用于自热重整制氢过程的催化剂,包含活性组分、助剂一和助剂二,其中活性组分选自铂族贵金属的一种或几种的组合,其含量以单质金属计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 0.01-10%,助剂一选自碱金属、碱土金属氧化物的一种或其组合,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1-8%,助剂二选自 CeO_2 的摩尔含量为 1-99%的 CeO_2 基复合氧化物,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 20-90%,其特征是包括步骤:

(19-1) 制备 CeO_2 基复合氧化物,得到催化剂前体 A1;

所述 CeO_2 基复合氧化物通过下述方法制备:

1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属以及尿素的混合水溶液;

2) 加热上述步骤 1) 中的混合水溶液至尿素分解,经均相共沉淀制得 CeO_2 基复合氧化物前体;并且

3) 干燥及焙烧步骤 2) 所得的复合氧化物前体,得到粉末态的 CeO_2 基复合氧化物;

(19-2) 将碱金属和 / 或碱土金属化合物担载到上述步骤 (19-1) 得到的催化剂前体 A1,并经干燥和焙烧,得到催化剂前体 B1;

(19-3) 将铂族贵金属化合物担载到上述步骤 (19-2) 得到的催化剂前体 B1 上,经干燥和焙烧,制成氧化态催化剂 C1;并且

(19-4) 将上述步骤 (19-3) 制得的氧化态催化剂 C1 进行还原。

20. 一种权利要求 16 所述的催化剂的制备方法,其中所述的催化剂是用于自热重整制氢过程的催化剂,包含活性组分、助剂一和助剂二,其中活性组分选自铂族贵金属的一种或几种的组合,其含量以单质金属计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 0.01-10%,助剂一选自碱金属、碱土金属氧化物的一种或其组合,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1-8%,助剂二选自 CeO_2 的摩尔含量为 1-99%的 CeO_2 基复合氧化物,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 20-90%,其特征是包括步骤:

(20-1) 制备 CeO_2 基复合氧化物,并将其担载到催化剂载体上,经干燥和焙烧,得到催化剂前体 A2;

所述 CeO_2 基复合氧化物通过下述方法制备:

1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属以及尿素的混合水溶液;

2) 加热上述步骤 1) 中的混合水溶液至尿素分解,经均相共沉淀制得 CeO_2 基复合氧化物前体;并且

3) 干燥及焙烧步骤 2) 所得的复合氧化物前体,得到粉末态的 CeO_2 基复合氧化物;

(20-2) 将碱金属和 / 或碱土金属化合物担载到上述步骤 (20-1) 得到的催化剂前体 A2

上,并经干燥和焙烧,得到催化剂前体 B2;

(20-3) 将铂族贵金属化合物担载到上述步骤 (20-2) 得到的催化剂前体 B2 上,经干燥和焙烧,制成氧化态催化剂 C2;并且

(20-4) 将上述步骤 (20-3) 制得的氧化态催化剂 C2 进行还原。

21. 根据权利要求 19 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (19-1) 中催化剂前体 A1 和步骤 (19-4) 所得催化剂均为粉末态。

22. 根据权利要求 21 所述的制备方法,其特征是步骤 (19-1) 包括:

(23-1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液;

(23-2) 配制含有氨、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液;

(23-3) 混合步骤 (23-1) 和步骤 (23-2) 制备的含水乳液;并且

(23-4) 从步骤 (23-3) 的含水乳液中分离形成的 CeO_2 基复合氧化物前体;

(23-5) 干燥并煅烧步骤 (23-4) 所得到的 CeO_2 基复合氧化物前体,得到粉末态的催化剂前体 A1。

23. 根据权利要求 21 所述的制备方法,其特征是步骤 (19-1) 包括:

(24-1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的盐的含水混合溶液;

(24-2) 向步骤 (24-1) 所得的混合盐的含水溶液加入氨水,直至得到 CeO_2 基复合氧化物前体的沉淀物;

(24-3) 干燥并煅烧步骤 (24-2) 所得到的 CeO_2 基复合氧化物前体,得到粉末态的催化剂前体 A1。

24. 根据权利要求 20 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (20-1) 包括提供 $\alpha-Al_2O_3$ 、 $MgAl_2O_4$ 、 $CaTiO_3$ 或其他耐高温材料作为催化剂载体。

25. 根据权利要求 20 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (20-1) 包括将含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的溶胶或含水浆料担载在整体结构催化剂载体上。

26. 根据权利要求 25 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (20-1) 包括:

(27-1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的盐的含水混合溶液;

(27-2) 向步骤 (27-1) 所得的混合盐的含水溶液中加入氨水,直至得到凝胶;并且

(27-3) 向步骤 (27-2) 所得的凝胶中加入 HNO_3 。

27. 根据权利要求 25 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (20-1) 包括以含水浆料的形式将催化剂前体 A2 担载到催化剂载体上;该浆料含有粉末态 CeO_2 基复合氧化物、 CeO_2 基复合氧化物溶胶以及硝酸。

28. 根据权利要求 27 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (20-1) 包括采用均相沉淀法、共沉淀法或微乳法制备该含水浆料中的粉末态 CeO_2 基复合氧化物。

29. 根据权利要求 27 所述的制备方法,其特征是:

步骤 (20-1) 包括:

(30-1) 配制含有 Ce^{4+} 、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的盐的含水混合溶液;

- (30-2) 向步骤 (30-1) 所得的混合盐的含水溶液中加入氨水,直至得到凝胶 ;并且
- (30-3) 向步骤 (30-2) 所得的凝胶中加入 HNO_3 。

一种自热重整制氢催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂及其制备方法,尤其涉及一种自热重整制氢催化剂及其制备方法。

背景技术

[0002] 氢作为一种高效洁净能源载体,被认为是燃料电池最理想的燃料。在目前氢的储存、运输成本过高以及基础设施不完备的情况下,以化石原料现场重整制氢为燃料电池分散电站、家用热电联供系统以及微小型电源系统提供氢源将是更好的方案。其中,以甲烷为主要成分的天然气由于 H/C 比较高、无毒、输气管线等基础设施完备而倍受关注。

[0003] 由甲烷 / 天然气通过重整反应生产氢气是通过生产合成气 (H_2+CO) 的方式进行的,该过程主要包括三种工艺:水蒸气重整 (SR),部分氧化重整 (POX) 和自热重整 (ATR),其中工业规模的天然气制氢主要采用 SR 工艺。

[0004] 传统的规模制氢工艺用于分布式现场制氢燃料电池氢源是不现实的。除成本因素外,更为重要的是操作模式上的不同。分布式现场制氢氢源系统要求体积小、重量轻、起动迅速以及能够频繁的起停,传统的规模化天然气制氢工艺及催化剂都很难承载上述要求。与 SR 和 POX 工艺相比,ATR 工艺具有能效高,变载灵活,操作温度较低,起动快,反应器的设计简单、轻便,可选材质多等优点,因此适于为分布式燃料电池提供氢源。

[0005] 用于燃料电池氢源的甲烷 ATR 工艺的核心是甲烷自热重整催化剂,该催化剂应同时具有 SR 和 POX (或完全氧化) 两种反应的活性,同时具有耐高温,抗硫抗积碳的性能。与 Ni 基催化剂相比,铂族贵金属催化剂 (PGM) 催化剂虽然成本较高,但在催化活性、稳定性、操作弹性、抗冲击性能以及抗积碳等性能方面的确具有更大的优势,因此,国际上开发的分布式甲烷 ATR 制氢燃料电池氢源系统大都采用 PGM 催化剂。

[0006] 当甲烷 ATR 工艺用于分布式的燃料电池氢源系统当中时,除要求催化剂保持高的活性和稳定性外,还必须能够在保持高的氢产率的前提下有效降低重整气中的 CO 含量,以便为氢源系统后续的 CO 水汽变换过程和 CO 净化过程创造有利条件使得整个氢源系统更加紧凑和集成。此外,ATR 过程要求不能有高的压力降,这对整个氢源系统的设计制造及运行,以及与燃料电池的集成操作等更加有利。整体构型催化剂的一些显著的优点使得分布式燃料电池氢源系统的 ATR 反应器常使用蜂窝陶瓷或金属蜂窝等结构催化剂。

[0007] 目前已报道的甲烷 ATR 工艺 PGM 催化剂大都采用在原有的 SR 催化剂基础上进行改良以提高其活性和耐高温稳定性,如贵金属担载在金属氧化物掺杂的耐高温氧化铝载体上,贵金属担载在尖晶石、钙钛矿载体上,贵金属担载在过渡金属氧化物或稀土复合氧化物载体上等。上述催化剂用于分布式燃料电池氢源系统时其性能仍有待提高:a) 催化剂的活性及稳定性还存在不足;b) 催化剂在反复起动、停工等苛刻操作条件下的抗冲击性能尚有待验证和提高;c) 重整气中的 CO 含量有待进一步降低。

[0008] 鉴于此,有必要开发出具有高活性、高选择性,良好抗冲击性能以及长寿命的甲烷自热重整制氢催化剂,并通过改进催化材料制备方法和催化剂应用工艺条件来提高催化剂

的各项性能。

发明内容

[0009] 本发明的第一个方面提供了一种用于自热重整制氢过程的催化剂,其特征是包含活性组分、助剂一和助剂二,其中:

[0010] 活性组份选自铂族贵金属的一种或几种的组合,其含量以单质金属计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 0.01-10%;

[0011] 助剂一选自碱金属、碱土金属氧化物的一种或其组合,其含量为按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1-8%;

[0012] 助剂二选自 CeO_2 的摩尔含量为 1-99% 的 CeO_2 基复合氧化物,其含量按氧化物计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 15-99%。

[0013] 在本发明催化剂的某些实施方案中,上述活性组分是铂族贵金属 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种的组合。在本发明催化剂的另一些实施方案中,上述活性组分选自:Rh、Rh-Pd 组合、Rh-Ir 组合、以及 Rh-Pt 组合。

[0014] 在本发明催化剂的某些实施方案中,贵金属含量以单质金属计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 0.02-10%;在另一些实施方案中为 0.02-8%;在另一些实施方案中为 0.05-8%;在另一些实施方案中为 0.05-5%;在另一些实施方案中为 0.1-5%。

[0015] 在本发明催化剂的某些实施方案中,上述助剂一为碱金属和 / 或碱土金属氧化物 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的一种或其组合;在某些实施方案中优选 K_2O 、 MgO 、 CaO 。在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂一的含量,按氧化物总量记,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1.1-8%;在另一些实施方案中为 1.2-8%;在另一些实施方案中为 1.5-6%;在另一些实施方案中为 1.5-6%;在另一些实施方案中为 2-4%。

[0016] 在本发明催化剂的某些实施方案中,上述助剂二为 CeO_2 与 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Y、Zr 等的氧化物的二元或三元复合氧化物。在本发明催化剂的某些实施方案中,上述助剂二为 Ce-Zr 二元复合氧化物、Ce-Sm 二元复合氧化物、或 Ce-Zr-Y 三元复合氧化物。在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂二的含量为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 16-99%;在另一些实施方案中为 20-90%;在另一些实施方案中为 20-80%;在另一些实施方案中为 25-80%;在另一些实施方案中为 30-60%。在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂二中 CeO_2 的摩尔含量范围为助剂二总摩尔量的 2-99%,在另一些实施方案中为 5-90%,在另一些实施方案中为 10-80%,在另一些实施方案中为 20-80%,在另一些实施方案中为 25-75%,在另一些实施方案中为 30-70%,在另一些实施方案中为 40-60%。

[0017] 在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂二为 CeO_2 与其它氧化物形成的单相固溶体。在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂二为 CeO_2 与其它氧化物形成的微晶混合物。在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂二为 CeO_2 与其它氧化物形成的完全复合的二元或三元复合物。

[0018] 在本发明催化剂的某些实施方案中,助剂一至少部分分布在上述助剂二表面。在本发明催化剂的某些实施方案中,部分的助剂一进入助剂二与之形成复合物。

[0019] 在本发明催化剂的某些实施方案中,该催化剂基本不含除活性组分、助剂一和助剂二之外的其它成分,且其中助剂二作为活性组分的物理载体。

[0020] 在本发明催化剂的某些实施方案中,该催化剂还含有惰性载体物,为上述活性组分、助剂一和助剂二提供物理载体。在本发明催化剂的某些此类实施方案中,该惰性载体物选自 α - Al_2O_3 、 MgAl_2O_4 、以及 CaTiO_3 ;且该催化剂呈颗粒状。

[0021] 在本发明催化剂的某些实施方案中,该催化剂为整体状,且其中的惰性载体物选自蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫等整体载体材料。

[0022] 本发明的第二个方面提供了一种制备如上所述各种催化剂的方法,其特征是包括:

[0023] (19-1) 制备 CeO_2 基复合氧化物,得到催化剂前体 A1;在某些实施方案中 A1 可以是粉末态;

[0024] (19-2) 将碱金属/碱土金属化合物担载到上述步骤 (19-1) 得到的催化剂前体 A1,并经干燥和焙烧,得到催化剂前体 B1;

[0025] (19-3) 将铂族贵金属化合物担载到上述步骤 (19-2) 得到的催化剂前体 B1 上,经干燥和焙烧,制成氧化态催化剂 C1;并且

[0026] (19-4) 将上述步骤 (19-3) 制得的氧化态催化剂 C1 进行还原。在某些实施方案中此步骤制得的还原态催化剂为粉末态。

[0027] 在如上所述本发明第二个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (19-1) 中粉末态的催化剂前体 A1 可以采用均相沉淀法制备,包括如下步骤:

[0028] (22-1) 配制含有 Ce、其它镧系金属和/或其它过渡金属以及尿素的混合水溶液;

[0029] (22-2) 加热上述步骤 (22-1) 中的混合水溶液至尿素分解,经均相共沉淀制得 CeO_2 基复合氧化物前体;并且

[0030] (22-3) 干燥及焙烧步骤 (22-2) 所得的复合氧化物前体,得到粉末态的催化剂前体 A1。

[0031] 在如上所述本发明第二个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (19-1) 中粉末态的催化剂前体 A1 可以采用微乳法制备,包括如下步骤:

[0032] (23-1) 配制含有 Ce、其它镧系金属和/或其它过渡金属、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液;

[0033] (23-2) 配制含有氨、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液;

[0034] (23-3) 混合步骤 (23-1) 和步骤 (23-2) 制备的含水乳液;

[0035] (23-4) 从步骤 (23-3) 的含水乳液中分离形成的 CeO_2 基复合氧化物前体;并且

[0036] (23-5) 干燥并煅烧步骤 (23-4) 所得到的 CeO_2 基复合氧化物前体,得到粉末态的催化剂前体 A1。

[0037] 在如上所述本发明第二个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (19-1) 中粉末态的催化剂前体 A1 可以采用共沉淀法制备,包括如下步骤:

[0038] (24-1) 配制含有 Ce、其它镧系金属和/或其它过渡金属的盐的含水混合溶液;

[0039] (24-2) 向步骤 (24-1) 所得的混合盐的含水溶液加入氨水,直至得到 CeO_2 基复合氧化物前体的沉淀物;

[0040] (24-3) 干燥并煅烧步骤 (24-2) 所得到的 CeO_2 基复合氧化物前体,得到粉末态的催化剂前体 A1。

[0041] 本发明的第三个方面还提供了一种制备如上所述各种催化剂的方法,其特征是包

括：

[0042] (20-1) 制备 CeO_2 基复合氧化物,并将其担载到催化剂载体上,经干燥和焙烧,得到催化剂前体 A2；

[0043] (20-2) 将碱金属 / 碱土金属化合物担载到上述步骤 (20-1) 得到的催化剂前体 A2 上,并经干燥和焙烧,得到催化剂前体 B2；

[0044] (20-3) 将铂族贵金属化合物担载到上述步骤 (20-2) 得到的催化剂前体 B2 上,经干燥和焙烧,制成氧化态催化剂 C2；最后

[0045] (20-4) 将上述步骤 (20-3) 制得的氧化态催化剂 C2 进行还原。

[0046] 在本发明的第三个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (20-1) 包括提供 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 、 CaTiO_3 或其他耐高温材料作为催化剂载体。

[0047] 在本发明的第三个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (20-1) 包括将含有铈、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的溶胶或水溶性浆料担载在整体结构催化剂载体上。

[0048] 在本发明的第三个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (20-1) 包括以溶胶的形式将催化剂前体 A2 担载到催化剂载体上；且该溶胶采用包括如下步骤的溶胶包-凝胶法制备：

[0049] (27-1) 配制含有 Ce、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的盐的含水混合溶液；

[0050] (27-2) 向步骤 (27-1) 所得的混合盐的含水溶液中加入氨水,直至得到凝胶；

[0051] (27-3) 向步骤 (27-2) 所得的凝胶中加入 HNO_3 。

[0052] 在本发明的第三个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (20-1) 包括以水溶性浆料的形式将催化剂前体 A2 担载到催化剂载体上；该浆料含有粉末态 CeO_2 基复合氧化物、 CeO_2 基复合氧化物溶胶以及硝酸。

[0053] 在本发明的第三个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (20-1) 中的水溶性浆料中的粉末态 CeO_2 基复合氧化物可以采用如上所述的、用于本发明第二方面方法的均相沉淀法、共沉淀法或微乳法制备。

[0054] 在本发明的第三个方面涉及的方法的某些实施方案中,步骤 (20-1) 包括如下步骤制备水溶性浆料中的 CeO_2 基复合氧化物溶胶：

[0055] (30-1) 配制含有 Ce、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的盐的含水混合溶液；

[0056] (30-2) 向步骤 (30-1) 所得的混合盐的含水溶液中加入氨水,直至得到凝胶；

[0057] (30-3) 向步骤 (30-2) 所得的凝胶中加入 HNO_3 。

[0058] 本发明某些实施方案提供的自热重整制氢催化剂具有活性高、重整气中 CO 含量低以及抗冲击、长寿命的优点。通过本发明某些实施方案提供的改良后的制备方法和使用方法,例如将 CeO_2 基复合氧化物制成单相固溶体或微晶混合物,并将催化剂使用前进行还原,所得催化剂的上述优良性能可以有进一步提高。

附图说明

[0059] 图 1A、1B、1C 及 1D 分别为根据本发明的某些实施方案制备的 Ce-Zr 复合氧化物粉体的透射电镜 TEM 照片,其中,图 1A : $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 均相沉淀法；图 1B : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 均相沉淀法；图 1C : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 微乳法；图 1D : $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 共沉淀法)。

[0060] 图 2 为根据本发明的某些实施方案制备的 Ce-Zr 复合氧化物粉体的 X 射线衍射谱图。

[0061] 图 3 为根据本发明的某一实施方案制备的催化剂（试样 -1）(Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂) 的甲烷转化率随反应时间的变化曲线 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0062] 图 4A 与 4B 的柱状图显示和比较一系列根据本发明和非本发明的含有 CeO₂ 基复合氧化物的催化剂 (Rh/MgO/Ce-M-O/α-Al₂O₃ 颗粒催化剂) 的不同甲烷转化率 (图 4A) 和不同重整气中 CO 浓度 (图 4B) (GHSV = 20000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0063] 图 5 的柱状图显示和比较一系列添加有碱金属和 / 或碱土金属氧化物的本发明催化剂 (Rh/M-O/Ce-Zr-O/α-Al₂O₃ 颗粒催化剂) 的不同甲烷转化率 (GHSV = 20000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0064] 图 6 为一系列本发明和非本发明催化剂 (Rh/MgO/Ce-Zr-O/α-Al₂O₃、Rh/Ce-Zr-O/α-Al₂O₃ 和 Rh/α-Al₂O₃) 的 H₂-TPR 谱图。

[0065] 图 7 为一系列本发明某些实施方案中和非本发明的催化剂 (Rh/MgO/Ce-Zr-O/α-Al₂O₃、Rh/Ce-Zr-O/α-Al₂O₃ 和 Rh/α-Al₂O₃) 的甲烷转化率曲线 (GHSV = 20000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0066] 图 8A 与 8B 的柱状图显示和比较一系列添加 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂、CeO₂ 和 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 等氧化物助剂的本发明和非本发明的催化剂 (Rh/MgO/M-O/堇青石) 的不同甲烷转化率 (图 8A) 和不同重整气中 CO 浓度 (图 8B) (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0067] 图 9A 与 9B 的曲线和柱状图显示和比较一系列含不同量 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的催化剂 (Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石) 的不同甲烷转化率 (图 9A) 和不同重整气中 CO 浓度 (图 9B) (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0068] 图 10 显示和比较一系列由不同方法制备的含 Ce-Zr 复合氧化物的蜂窝陶瓷整体催化剂 (Rh/MgO/Ce-Zr-O/堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂) 的不同甲烷转化率 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0069] 图 11A 和 11B 是以 Ce-Zr 溶胶 (11A) 和 Ce-Zr 浆料 (11B) 形式涂覆的蜂窝陶瓷催化剂扫描电镜 SEM 图片。

[0070] 图 12 是不同 Ce-Zr 复合氧化物粉体的 BJH 孔径分布图。

[0071] 图 13 的曲线显示和比较一系列含不同 Ce/Zr 比例 Ce-Zr 复合氧化物的整体蜂窝陶瓷催化剂 (Rh/MgO/Ce-Zr-O/堇青石) 不同甲烷转化率及甲烷转化率的稳定性 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0072] 图 14 的柱状图显示和比较一系列含不同铂族贵金属或其组合的整体蜂窝陶瓷催化剂 (PGM/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石) 的不同甲烷转化率 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0073] 图 15 的曲线显示和比较一系列含不同孔密度蜂窝载体的整体蜂窝陶瓷催化剂 (Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石) 的不同甲烷转化率 (GHSV = 12000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0074] 图 16 和 16B 的曲线显示和比较两类蜂窝陶瓷整体催化剂 (16A: 采用粉体 A 制备的

Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ 堇青石 ;16B :采用粉体 B 制备的 Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石) 在反应前经过和未经过 10% H₂-90% N₂ 预还原的稳定性结果 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0075] 图 17 的曲线显示本发明某一实施方案的整体催化剂 (Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ 堇青石) 在多次开停工工况下的甲烷转化率和抗冲击性能 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0076] 图 18 的曲线显示本发明某一实施方案的整体催化剂 (Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ 堇青石) 的 2000 小时稳定性实验结果 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

[0077] 图 19 的曲线显示本发明某一实施方案的整体催化剂 (Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ 堇青石) 的模拟天然气自热重整稳定性实验结果 (GHSV = 5000hr⁻¹, O₂/C = 0.46-0.48, H₂O/C = 2.0, T = 800℃)。

具体实施方式

[0078] 除非另外指出,在本发明说明书和权利要求书中出现的所有数字,例如表征组分的重量百分比、粒子大小的尺度以及某些物理性质的值均不应该被理解为绝对精确值,该数值是在本领域内的普通技术人员所理解的、公知技术所允许的误差范围内。在本发明说明书和权利要求书中出现的精确的数值应该被理解为构成本发明的部分实施例。尽管在本发明给出的实例中努力做到保证数值的精确性,但由于各种测量技术的标准偏差,任何测量得到的数值都不可避免地存在一定误差。

[0079] 除非另外指出,术语“X, Y, Z, ...以及它们的组合”意为包含如下 元素的集合 :X, Y, Z, ...,以及其中任意 2 个或 2 个以上以任意比例的组合。

[0080] 术语“纳米晶体材料”在此意为平均晶粒尺度小于 500nm 的相关物质。

[0081] 术语“水溶液”或“含水分散体”意为包含水和其它任意溶剂的物质体系。因此,一种水溶液或含水分散体,除了水之外,可能含有其它溶剂,如醇类等等。

[0082] 术语“含铈和锆的溶胶”意为平均粒度为 1-100 纳米的铈和锆的胶粒分散在含水性液相中而构成的物质系统。其 pH 值通常为酸性。在某些实施方案中,其 pH 值控制在 1-5。

[0083] 术语“复合氧化物”指两种或多种金属元素的氧化物的混合体。

[0084] 本发明所述的颗粒催化剂泛指使用时以不规则堆积的方式装填于反应器中的催化剂。其几何构型可以是但不限于球状、柱状、片状、粉末状等。

[0085] 本发明所述的整体催化剂泛指使用时以规整的方式排列于反应器中的催化剂。其几何构型可以是但不限于蜂窝状、泡沫状、金属波纹板状等。催化剂可以采用将催化活性组分以涂层的形式担载于载体通道表面的方式制备,也可以采用将催化活性组分整体挤出的方式制备。

[0086] 本发明所述助剂一即碱金属或碱土金属氧化物在催化剂中的存在形式可以为氧化物存在于助剂二即 CeO₂ 基稀土复合氧化物表面,也可进入上述助剂二与之形成复合氧化物。

[0087] 本发明所述助剂二既可以是 CeO₂ 与其它镧系金属元素或其它过渡金属的氧化物形成的完全复合的双元或三元复合物,也可以是 CeO₂ 与其它镧系稀土元素或其它过渡元素的氧化物形成的晶粒尺寸小于 500nm 的微晶混合物。

[0088] 本发明所述的 CeO_2 基复合氧化物单相固溶体是指与 CeO_2 复合的其它镧系金属元素或其它过渡元素完全进入 CeO_2 的晶格中形成的单一相的复合氧化物。确认单相固溶体以 CeO_2 基复合氧化物的 XRD 谱图中不出现其它加入到助剂二的其它镧系金属或其它过渡金属的衍射峰为准。

[0089] 本发明所述的 CeO_2 基复合氧化物水溶性浆料是指直径小于 $100\ \mu\text{m}$ 的固体颗粒物均匀分散在含水溶液中所形成的通常不稳定体系。该水溶性浆料使用前须搅拌使之重新分散均匀。

[0090] 本发明所述的活性组分或助剂的前驱体是指含有本发明所述活性组分或助剂的可溶性化合物,例如盐或氧化物等,这些可溶性盐或氧化物经过适当的处理可以得到本发明所述的活性组分或助剂。在某些实施方案中,这些前驱体在常温下即可溶解在水中。这些前驱体包括但不限于硝酸盐、氯化物、硫酸盐、氧化物等。

[0091] 本发明所述的甲烷转化率 (CCH_4) 定义为原料气中甲烷被转化的摩尔百分比,即原料气与重整产品气中甲烷的摩尔数之差相对于原料气中甲烷的摩尔百分比,以 CCH_4 表示,单位为%。

[0092] 本发明所述的气体空速定义为反应原料甲烷每小时进入反应系统的体积流量除以催化剂的体积。以 GHSV 表示,单位为 hr^{-1} 。

[0093] 本发明所述的氧碳比定义为反应原料中的氧气与甲烷的摩尔比。以 O_2/C 表示。

[0094] 本发明所述的水碳比定义为反应原料中的水与甲烷的摩尔比。以 $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 表示。

[0095] 本发明提供一种自热重整制氢催化剂,用于烃类、醇类、醚类等燃料特别是甲烷/天然气的重整制氢(例如现场重整制氢),为燃料电池提供稳定可靠的氢源。鉴于现场制氢过程的非稳态操作特点,不仅要求催化剂具有良好的活性和稳定性,而且还要求催化剂在频繁的快速启动和停车过程中具有良好的抗冲击性能。贵金属催化剂,如通常采用的 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂等在保持重整活性、稳定性以及抗冲击性能方面比 Ni 基等非贵金属催化剂具有优势。然而,由于 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等贵金属催化剂通常用于还原反应气氛的甲烷水蒸气重整制氢过程,当将之用于氧化和还原气氛交织的甲烷自热重整过程时, Rh 催化剂可能会由于氧化活性不足导致在催化剂活性位上难以实现放热的甲烷氧化反应和吸热的甲烷水蒸气重整反应的有效匹配,使得催化剂的活性和稳定性不能满足自热重整要求。为此,本发明采用在催化剂中引入具有储放氧功能(OSC)的 CeO_2 基稀土复合氧化物助剂的方法来实现催化剂氧化还原活性的有效匹配。 CeO_2 和含 Ce 的固溶体在汽车尾气净化催化剂以及 CO 水汽变换催化剂中得到了广泛的研究和应用。由于 CeO_2 在氧化还原气氛中具有 OSC 的功能,进而可以活化碳氢化合物和 CO,使催化剂具有较高的催化活性。如果 Ce 和其它镧系金属或其它过渡金属例如 Zr 的双元或三元复合氧化物作为金属的载体,可以通过金属之间的相互作用可以促进氧的传递,进一步活化碳氢化合物,提高催化剂的氧化还原性能。事实上, $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂加入 CeO_2 后,其甲烷重整活性和积碳问题得到明显的改善。有文献报道 $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 用于甲烷的 POX 反应时,载体的储放氧功能使催化剂具有较高的活性。因此,本发明将 CeO_2 基稀土复合氧化物助剂引入到贵金属自热重整制氢催化剂体系中来,通过贵金属活性组分与 CeO_2 基稀土复合氧化物之间的相互作用,增强催化剂的活性氧交换能力,将有助于提高催化剂的活性和稳定性。

[0096] 在贵金属自热重整反应体系中引入 CeO_2 基稀土复合氧化物的另一个目的是希望

在保持高的氢气产率的前提下降低重整气中的 CO 含量。这对将本发明催化剂用于燃料电池氢源系统极为重要。目前作为质子交换膜燃料电池所用的燃料,要求重整 H_2 中 CO 的含量必须降至 50ppm 以下,以免使燃料电池的 Pt 电极催化剂受到毒害。为此重整制氢过程在得到 H_2 +CO 合成气后,还需将合成气通过 CO 水汽变换反应将 CO 降低至 1.5% 以下并进一步得到富氢气体,再经 CO 净化过程最终使重整气中 CO 含量满足燃料电池要求。由于 CO 水汽变换是可逆反应,高温下反应受热力学控制,因此需要较多的催化剂和控制适当的温度才能使反应有效进行,通常在燃料电池氢源系统中 CO 水汽变换反应器的体积最大。重整反应气中的 CO 含量降低不仅能有效减少 CO 水汽变换催化剂的用量,同时可以简化 CO 变换反应器的热交换流程,从而使得整个燃料电池氢源系统更加高效和集成。由甲烷自热重整反应网络可知,自热重整过程除了发生甲烷 SR 和甲烷 POX 或完全氧化等主要反应外,也会发生 CO 水汽变换和 CO 氧化成 CO_2 这样的副反应。而 CeO_2 基复合氧化物材料由于具有优良的活性氧交换能力,已被公认可以促进这两个反应的发生。因此,向甲烷自热重整反应体系中引入 CeO_2 基复合氧化物,还可以利用 CeO_2 基复合氧化物的 OSC 功能实现对反应环境的微观调控,促进 CO 水汽变换和 CO 氧化反应的发生,从而有效降低重整气中的 CO 含量。

[0097] CeO_2 基复合氧化物催化材料的一些物理特性如比表面积、粒径大小与分布、孔径分布、是否形成单相固溶体等都将直接影响 CeO_2 基复合氧化物在甲烷自热重整反应这样的高温环境下的氧交换能力,进而影响催化剂的活性和稳定性。本发明某些实施方案提供的较佳的 CeO_2 基复合氧化物催化材料组分构成和制备方法可使其具有较佳的性能,如高比表面积、高的低温氧交换能力和热稳定性等。

[0098] 碱金属和碱土金属氧化物助剂在重整催化剂当中的作用通常被认为是有利于在反应过程中提高水的吸附强度,促进催化剂表面碳物种与水分子之间的反应,从而抑制催化剂表面积碳。然而在本发明某些实施方案中,碱金属或碱土金属氧化物助剂的引入则被赋予了除此之外的新的作用。这是由于一方面 CeO_2 基复合氧化物本身就具有弱碱性,可以达到部分抑制催化剂积碳的目的;另一方面,自热重整过程相对于水蒸气重整来说,积碳现象并不严重。在本发明的催化剂中引入碱金属或碱土金属氧化物助剂,可以通过碱金属或碱土金属氧化物与贵金属活性组分,或者与 CeO_2 基复合氧化物的相互作用,进一步提高催化剂的稳定性。

[0099] 基于以上考虑,本发明的第一个方面提供了一种如上简要说明的用于自热重整制氢过程的催化剂,其特征是包含活性组分、助剂一和助剂二,其中:

[0100] 活性组份选自铂族贵金属的一种或几种的组合,其含量以单质金属计,为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 0.01-10%;

[0101] 助剂一选自碱金属、碱土金属氧化物的一种或其组合,其含量为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1-8%;

[0102] 助剂二选自 CeO_2 的摩尔含量为 1-99% 的 CeO_2 基稀土复合氧化物,其含量为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 15-99%。

[0103] 在本发明催化剂的某些实施方案中,上述活性组分是铂族贵金属 Pt、Pd、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种的组合。在本发明催化剂的另一些实施方案中,上述活性组分选自:Rh、Rh-Pd 组合、Rh-Ir 组合、以及 Rh-Pt 组合。

[0104] 在本发明催化剂的某些实施方案中,贵金属含量以单质金属计,为活性组分、助剂

一和助剂二总重量的 0.02-10%；在另一些实施方案中为 0.02-8%；在另一些实施方案中为 0.05-8%；在另一些实施方案中为 0.05-5%；在另一些实施方案中为 0.1-5%。贵金属作为催化活性组分，直接为本发明的催化剂提供催化作用。较大量的贵金属有助于提高总体催化性能，但是过高的贵金属使用量会大大增大催化剂的成本。作为活性组分的贵金属至少大部分为单质态。在本发明催化剂的某些实施方案中，作为活性组分的贵金属至少 98% 为单质态；在另一些实施方案中至少 99% 为单质态；在另一些实施方案中至少 99.9% 为单质态。

[0105] 鉴于有效的活性组分需要和待处理气体直接接触，活性组分必须至少部分地分布在本发明催化剂的表面，但是并不排除部分的活性组分分布在助剂一和 / 或助剂二、以及可能任选存在的载体材料的内部。另外，如果存在除助剂一和助剂二之外的载体，活性组分也可能部分地分布在该载体的表面。在本发明催化剂的某些实施方案中，活性组分基本上主要（例如至少 50%，包括 60%，70%，80%，甚至 90%）分布在助剂二和 / 或助剂一颗粒的表面。在本发明催化剂的另一些实施方案中，活性组分部分地分布在助剂颗粒的表面，部分地分布在载体的表面。

[0106] 在本发明催化剂的某些实施方案中，上述助剂一为碱金属和 / 或碱土金属氧化物 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的一种或其组合；在某些实施方案中优选 K_2O 、 MgO 、 CaO 。在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂一的含量，按氧化物总量记，为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 1.1-8%；在另一些实施方案中为 1.2-8%；在另一些实施方案中为 1.5-6%；在另一些实施方案中为 1.5-6%；在另一些实施方案中为 2-4%。

[0107] 在本发明催化剂的某些实施方案中，上述助剂二为 CeO_2 与 La、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Y、Zr 等的氧化物的二元或三元复合氧化物。在本发明催化剂的某些实施方案中，上述助剂二为 Ce-Zr 二元复合氧化物、Ce-Sm 二元复合氧化物、或 Ce-Zr-Y 三元复合氧化物。在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂二的含量为活性组分、助剂一和助剂二总重量的 16-99%；在另一些实施方案中为 20-90%；在另一些实施方案中为 20-80%；在另一些实施方案中为 25-80%；在另一些实施方案中为 30-60%。在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂二中 CeO_2 的摩尔含量范围为助剂二总量的 2-99%，在另一些实施方案中为 5-90%，在另一些实施方案中为 10-80%，在另一些实施方案中为 20-80%，在另一些实施方案中为 25-75%，在另一些实施方案中为 30-70%，在另一些实施方案中为 40-60%。

[0108] 在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂二为 CeO_2 与其它氧化物形成的单相固溶体。在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂二为 CeO_2 与其它氧化物形成的微晶混合物。在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂二为 CeO_2 与其它氧化物形成的完全复合的二元或三元复合物。

[0109] 在本发明催化剂的某些实施方案中，助剂一至少部分分布在上述助剂二表面。在本发明催化剂的某些实施方案中，部分的助剂一进入助剂二与之形成复合氧化物。

[0110] 在本发明催化剂的某些实施方案中，该催化剂基本不含除活性组分、助剂一和助剂二之外的其它成分，且其中助剂二作为活性组分的物理载体。

[0111] 在本发明催化剂的某些实施方案中，该催化剂还含有惰性载体物，为上述活性组分、助剂一和助剂二提供物理载体。在本发明催化剂的某些此类实施方案中，该惰性载体物选自 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 、以及 CaTiO_3 ；且该催化剂呈颗粒状。

[0112] 在本发明催化剂的某些实施方案中,该催化剂为整体状,且其中的惰性载体物选自蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫等整体载体材料。

[0113] 本发明的第二个方面提供了一种如上简述的、制备不含除活性组分、助剂一和助剂二之外的载体的、如上所述各种催化剂的方法。

[0114] 本发明的第三个方面提供了一种如上简述的、制备含除活性组分、助剂一和助剂二之外的载体的如上所述各种催化剂的方法。

[0115] 在上述催化剂制备方法中, CeO_2 复合氧化物可以采用多种方式得到。最为简单的方式是将含有定量的 Ce 及其它镧系稀土金属或其它过渡金属元素的可溶性盐溶液直接担载到催化剂载体上,经过干燥和焙烧而得到。

[0116] 在本发明的某些实施方案中,还可以通过制备含有 CeO_2 复合氧化物的溶胶,然后将这种溶胶担载到催化剂载体上,经过干燥和焙烧得到 CeO_2 复合氧化物。 CeO_2 基复合氧化物的溶胶采用溶胶-凝胶法制备。以采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体制备 Ce-Zr 溶胶为例,首先将定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解、过滤、混合得到混合水溶液;然后将定量的氨水以一定的速度逐渐滴加到上述 Ce-Zr 混合水溶液中,边滴加边搅拌,直到形成 Ce-Zr 凝胶;之后向上述凝胶中以一定的速度滴加 HNO_3 进行解胶,直到胶体变得澄清;最后将得到的澄清胶体连续搅拌陈化制得稳定的 Ce-Zr 溶胶。

[0117] 在本发明的某些实施方案中, CeO_2 复合氧化物还可以通过均相沉淀法进行制备。以采用 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体为例,首先将定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和尿素溶于水中得到混合水溶液;将该溶液在搅拌的状态下加热至尿素分解,有沉淀生成后再于沸腾 (100°C) 的状态下搅拌数小时;经陈化、过滤、水洗涤、异丙醇洗涤后制得 Ce-Zr 复合氧化物前体;干燥及焙烧制得的沉淀物得到 Ce-Zr 复合氧化物粉体。干燥及焙烧方式最好选择缓慢干燥及缓慢焙烧,如在 60°C 真空干燥箱中干燥 15 小时以上,在马弗炉中以 2.5°C / 分钟的升温速率升至 500°C 焙烧 2 小时。

[0118] 在本发明的某些实施方案中, CeO_2 基复合氧化物还可以通过微乳法进行制备。以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体为例,首先将定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于水中得到混合水溶液,将配制好的含有定量辛基苯基聚氧乙烯醚 (NP-10)、正己醇和环己烷的混合溶液加入到上述 Ce-Zr 混合水溶液中,得到含有 Ce、Zr、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液;以同样方式配制含有氨、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液;将上述制备的 Ce-Zr 微乳液和氨水微乳液混合,在搅拌下反应,反应在微乳液滴中进行;将生成的沉淀在水浴中加热回流破乳,然后取出倒入分液漏斗中静置,使油相和水相完全分离。干燥及焙烧分离后的水相得到 Ce-Zr 复合氧化物粉体。干燥及焙烧方式最好选择缓慢干燥及缓慢焙烧,如在 70°C 真空干燥箱中干燥 15 小时以上,在马弗炉中以 2.5°C / 分钟的升温速率升至 500°C 焙烧 2 小时。

[0119] 在本发明的某些较佳实施方案中, CeO_2 基复合氧化物还可以通过共沉淀法进行制备。以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体为例,首先将定量的 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解、过滤、混合得到混合水溶液;然后以氨水作为沉淀剂,将氨水溶液逐滴加入到 Ce-Zr 混合水溶液中,边搅拌边滴加,直到 pH 值大于 9;经陈化、过滤、水洗涤后制得 Ce-Zr 复合氧化物前体;干燥及焙烧该前体得到 Ce-Zr 复合氧化物。干燥及焙烧方式最好选择缓慢干燥及缓慢焙烧,如在 70°C 真空干燥箱中干燥 15 小时以上,在马弗炉中以 2.5°C /

分钟的升温速率升至 500℃焙烧 2 小时。

[0120] 在本发明催化剂制备方法的某些实施方案中,可以将上述由均相沉淀法、微乳法或共沉淀法制得的 CeO_2 基复合氧化物粉体经挤出、压片或其它方法成型后作为催化剂的物理载体使用,再将含有碱金属或碱土金属氧化物助剂一以及含有贵金属催化活性组分的前驱体水溶液依次担载在 CeO_2 基复合氧化物上面,每一步骤均经过干燥和焙烧,由此得到氧化态颗粒催化剂。上述碱金属或碱土金属氧化物助剂一及贵金属催化活性组分的担载可重复进行直至获得所需要的担载量。上述焙烧温度的低限宜选择高于催化剂的使用温度,如自热重整反应的温度为 750–850℃,则焙烧温度选择 750℃以上;但催化剂的焙烧温度太高也是不必要的,高温焙烧易造成贵金属活性组分的挥发流失,如氧化态的贵金属活性组分 Rh_2O_3 在高于 800℃时就可能开始分解挥发。基于此考虑,上述氧化态的催化剂在使用前应进行还原,使贵金属活性组分由氧化态转成单质还原态,而单质态的贵金属例如 Rh 的熔点可达 1966℃,从而可以确保贵金属活性组分在反应过程中不挥发流失。这一点对维持催化剂的长寿命尤为重要。

[0121] 在本发明催化剂制备方法的某些实施方案中,还可以采用 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 MgAl_2O_4 、 CaTiO_3 等耐高温氧化物作为催化剂物理载体,然后将全部催化组分担载到这些耐高温氧化物上面制成颗粒催化剂。这种方式可以提高催化剂制备的经济性,降低生产成本。制备步骤包括将含有 CeO_2 基复合氧化物助剂二、碱金属或碱土金属氧化物助剂一以及含有贵金属催化活性组分的前驱体水溶液依次担载在耐高温氧化物上面,每一步骤均经过干燥和焙烧,得到氧化态颗粒催化剂。同样,上述催化组分的担载过程每一步均可重复进行直至获得所需要的担载量。催化剂宜经过还原以单质态贵金属使用。

[0122] 本发明制备方法的较佳实施方案是采用蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫等规整结构载体作为催化剂物理载体,然后将全部催化组分担载到这些规整结构载体上面制成整体催化剂。整体结构催化剂几何形状的优化,可提供对反应物较低阻力以及反应器中的低压力降,有利于高空速下运行以提高生产强度;可以使催化剂的机械和热稳定性得到改善,避免非稳态操作带来的催化剂磨损、粉碎及催化组分流失;同时与颗粒催化剂相比,整体催化剂热容小,有利于反应实现快速起停。本发明某些实施方案中,整体催化剂是通过将含有 Ce 以及其它镧系或其它过渡金属的溶胶或水溶性浆料担载在整体结构载体上,然后再将含有碱金属或碱土金属氧化物助剂一以及贵金属催化活性组分的前驱体水溶液依次担载在催化剂载体上来实现的。在某些实施方案中, CeO_2 基复合氧化物采用溶胶的形式担载,含有 Ce、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的溶胶采用溶胶-凝胶法制备,制备步骤前已述及;在某些更加优选的实施方案中, CeO_2 基复合氧化物采用水溶性浆料的形式担载,含有 Ce、其它镧系金属和 / 或其它过渡金属的水溶性浆料由 CeO_2 基复合氧化物粉体、 CeO_2 基复合氧化物溶胶以及硝酸按一定配比组成。水溶性浆料中的 CeO_2 基复合氧化物粉体采用上述均相沉淀法、微乳法或共沉淀法制备。同样,上述制备方法中每一步骤均需经过干燥和焙烧,担载过程可重复进行直至获得所需要的担载量。催化剂宜经过还原以单质态贵金属使用。

[0123] 以下通过特定的具体实施例说明本发明的实施方式,所属技术领域的技术人员可由本说明书所揭示的内容理解本发明的其它特征与优点。本发明也可通过其它不同的具体实施例加以施行或应用,本说明书中的各项细节亦可基于不同观点与应用,在不悖离本发明的精神下进行各种修改与变化。

[0124] 至少一部分本发明的实施例的实验结果显示在附图中。所有附图中的标记符号的含义如下：

[0125] S-i 表示样品号码；S-1 代表样品 -1；S-10 代表样品 -10；S-20 代表样品 -20；依此类推。C-i 代表对比样号码；C-1 代表对比样 -1；C-5 代表对比样 -5；依此类推。 $CCH_4(\%)$ 代表甲烷的转化率(%)； $CCO(\%)$ 代表一氧化碳的浓度(%)； $tt(hr)$ 代表时间(hr)。INT(a.u.) 代表 XRD 谱图中的衍射峰信号强度。 $T(^{\circ}C)$ 代表温度($^{\circ}C$)。SIG 代表响应值。 $DA(\mu m)$ 代表孔直径(μm)；PA 代表粉体 A；PB 代表粉体 B；PC 代表粉体 C；CRN 代表一种市售的铈-锆氧化物粉体。ABS(d) 代表吸附强度(d)。RC 代表还原态的催化剂；OC 代表氧化态的催化剂。CSNG(%) 代表模拟天然气的转化率(%)。

[0126] 1、 CeO_2 基复合氧化物粉体的制备

[0127] (1-1) 均相沉淀法制备 Ce-Zr 复合氧化物 (Ce/Zr 摩尔比 1/1)

[0128] 54.823g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 、42.914g $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 和 180g 尿素溶于 1500ml 去离子水中制成混合水溶液；将该溶液在搅拌的状态下加热至尿素分解，有沉淀生成后再于沸腾 ($100^{\circ}C$) 的状态下搅拌 2 小时，然后停止加热继续搅拌 2 小时；将制得的沉淀物抽滤，用 750ml 沸水在搅拌的状态下充分洗涤滤饼两次，每次洗涤后加入 500ml 去离子水再进行抽滤；用去离子水洗涤抽滤两次后，向滤饼上直接倾倒 150ml 异丙醇，将异丙醇抽滤干净；所得的沉淀物在 $60^{\circ}C$ 真空干燥箱中干燥 20 小时，在马弗炉中以 $2.5^{\circ}C$ / 分钟的升温速率升至 $500^{\circ}C$ 焙烧 2 小时制得 29.321g Ce-Zr 复合氧化物粉体，标记为粉体 A。经 BET 比表面积测试、透射电镜 (TEM) 及 X 射线衍射 (XRD) 表征可知，该粉体的比表面积为 $120.4m^2/g$ ，粒径大小 6-7nm 左右，在 XRD 谱图中没有 Zr 的特征衍射峰 (2 θ 角为 29.715° 、 34.631° 、 49.611° 、 59.219° 、 61.66°) 出现，表明 Zr 完全进入了 Ce 的晶格当中，Ce 与 Zr 形成了单相固溶体。见图 1A、图 2 中的曲线 2.4。

[0129] 以 43.447g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 代替上述制备过程中的 54.823g $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ 作为 Ce 的前驱体，依据上述同样过程可以得到 29.591g 的 Ce-Zr 复合氧化物粉体，标记为粉体 B。经 BET、TEM 及 XRD 表征可知，该粉体的比表面积为 $106.3m^2/g$ ，粒径大小在 10-12nm 左右，在 XRD 谱图中出现了 Zr 的特征衍射峰，表明 Ce 与 Zr 没有全部形成单相固溶体。见图 1B 以及图 2 中的曲线 2.3。

[0130] (1-2) 微乳法制备 Ce-Zr 复合氧化物 (Ce/Zr 摩尔比 1/1)

[0131] 将 21.711g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 21.46g $Zr(NO_3)_4 \cdot 5H_2O$ 溶于去离子水中定容至 100ml (标记为溶液甲)。用 50ml 25wt% 的氨水稀释定容至 100ml，配制成 7.5M 的氨水溶液 (标记为溶液乙)。将 100ml 辛基苯基聚氧乙烯醚 (NP-10) 和 120ml 正己醇加入到 400ml 环己烷中，搅拌至混合溶液澄清 (标记为溶液丙)。然后将上述溶液甲和溶液丙混合搅拌至澄清，得到含有 Ce、Zr、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液。同样，将上述溶液乙和溶液丙混合搅拌至澄清，得到含有氨、表面活性剂、助表面活性剂和油相溶剂的含水乳液。将制备的 Ce-Zr 微乳液和氨水微乳液混合，在搅拌下反应 0.5 小时，反应在微乳液滴中进行，将生成的沉淀在 $70^{\circ}C$ 的水浴中加热回流 10min 破乳，然后取出倒入分液漏斗中，静置 1 小时，使油相和水相完全分离。分离后的水相在 $70^{\circ}C$ 的真空烘箱中干燥 20 小时，在马弗炉中以 $2.5^{\circ}C$ / 分钟的升温速率升至 $500^{\circ}C$ 焙烧 2 小时，得到 12.235g Ce-Zr 复合氧化物粉末，标记为粉体 C。经 BET、TEM 及 XRD 表征可知，该粉体的比表面积为 $144m^2/g$ ，粒径大小

在 6-7nm 左右,在 XRD 谱图中没有 Zr 的特征衍射峰出现,表明 Ce 与 Zr 全部形成单相固溶体。见图 1C 以及图 2 中的曲线 2.2。

[0132] (1-3) 共沉淀法制备 Ce-Zr 复合氧化物 (Ce/Zr 摩尔比 1/1)

[0133] 将 43.415g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、42.857g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中定容至 300ml,将 100ml 25% 的氨水溶于 200ml 的去离子水中配制成 NH_4OH 溶液作为沉淀剂。将上述氨水溶液逐滴加入到 Ce-Zr 混合溶液中,边搅拌边滴加,滴加速度为 1.5 秒/滴,直到 pH 值大于 9。然后将所制得的沉淀充分搅拌 2 小时,抽滤,并用 1200ml 去离子水分 3 次洗涤滤饼,将洗涤过的滤饼置于 70℃ 真空烘箱中干燥 20 小时,在马弗炉中以 2.5℃/分钟的升温速率升至 500℃ 焙烧 2 小时,得到 27.104g Ce-Zr 复合氧化物粉末,标记为粉体 D。经 BET、TEM 及 XRD 表征可知,该粉体的比表面积为 105.2m²/g,粒径大小在 12-15nm 左右,在 XRD 谱图中可见轻微的 Zr 的特征衍射峰,表明 Ce 与 Zr 没有全部形成单相固溶体,开始有分相出现。见图 1D 以及图 2 中的曲线 2.1。

[0134] 2、含有 Ce-Zr 复合氧化物的溶胶的制备

[0135] 将 85.8g $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶解于去离子水中,定容到 100ml,配制成 2M 的 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液。将 86.8g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解到上述 100ml $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ 溶液中,并过滤混合后的溶液。将 32ml 25% 氨水逐渐滴加到上述 Ce-Zr 混合溶液中,边加边搅拌,氨水的滴加速度为 1.5 秒/滴,直到形成 Ce-Zr 凝胶。然后用 90ml 2M 的 HNO_3 解胶,酸的滴加速度为 5 秒/滴,直到胶体变得澄清,接着将解胶后的胶体连续搅拌 8 小时制得 260ml 含有 Ce-Zr 复合氧化物的溶胶,其中 Ce/Zr 的摩尔比为 1/1。

[0136] 3、Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 颗粒催化剂制备

[0137] 取上述实施例 (1-1) 中粉体 A 12.365g,研磨至 75 μm 以下,加入浓度为 12.5% 的稀硝酸 2ml 和 0.6g 拟薄水铝石 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),调成湿粉料用挤条机挤成 2mm 的柱形条。得到的柱形条于 120℃ 干燥 2 小时、750℃ 焙烧 2 小时后,将之研磨至 0.8-1.0mm 作为催化剂物理载体备用。

[0138] 取上述 0.8-1.0mm 的 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 柱形条载体 4.152g,将 2.7M 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 1.1ml 等体积浸渍到上述载体上,于 120℃ 干燥 2 小时、750℃ 焙烧 2 小时得到浸渍 MgO 的催化剂中间体。然后取 Rh 含量为 10mg/ml 的 RhCl_3 溶液 1.3ml 等体积浸渍到上述催化剂中间体上,于 120℃ 干燥 2 小时、900℃ 焙烧 2 小时得到氧化态催化剂。将上述催化剂用 10% H_2 -90% N_2 混合气体于 700℃ 下还原 2 小时,得到贵金属单质态催化剂试样 -1,组成为 0.32% Rh/2.77% MgO/96.91% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂。

[0139] 催化剂的还原及评价均在实验室常压固定床反应器中进行。催化剂填装在石英反应管内,外面采用电炉加热。原料水经预热气化后与甲烷及空气混合进入反应床层。原料气中的 O_2/C 比设定为 0.46 左右, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 比设定为 2.0 左右时,在反应温度 (以 T 表示) 为 800℃ 左右时反应可基本维持自热操作。以下实施例和比较例中所有催化剂均采用此评价条件,但为比较方便可能采用不同的反应空速,将在具体图例中标出。

[0140] 催化剂试样 -1 在甲烷空速 GHSV 为 5000hr⁻¹ 条件下的评价结果见图 3。

[0141] 4、Rh/MgO/Ce-M-O/α-Al₂O₃ 颗粒催化剂制备

[0142] 上述通式 Ce-M-O 中 M 为铈以外的其它镧系稀土或过渡金属元素, Ce/M 摩尔比 1/1。

[0143] 取市售 0.8-1.0mm 的 γ - Al_2O_3 小球经马弗炉 1100℃焙烧 2 小时后, 转化为 α - Al_2O_3 作为催化剂的载体。测定 α - Al_2O_3 载体吸水率为 45%, 即吸水量占载体重量的百分数。

[0144] 将 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于去离子水中, 分别配制 1.25M 的含 Ce 溶液和含 Zr 溶液, 将上述两种溶液以 Ce/Zr 摩尔比 1/1 完全混合并过滤备用。

[0145] 取上述 10.236g α - Al_2O_3 载体, 将 4.5ml Ce-Zr 混合水溶液等体积浸渍到 α - Al_2O_3 载体上, 于 120℃干燥 2 小时、750℃焙烧 2 小时得到浸渍 Ce-Zr 复合氧化物的催化剂中间体, 重复此过程直到获得所需的 Ce-Zr 复合氧化物担载量; 接着将 4.3ml 浓度为 2.7M 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液等体积浸渍到上述催化剂中间体上, 于 120℃干燥 2 小时、750℃焙烧 2 小时得到浸渍 Ce-Zr 复合氧化物和 MgO 的催化剂中间体; 最后取 Rh 含量为 10mg/ml 的 RhCl_3 溶液 4.2ml 等体积浸渍到上述催化剂中间体上, 于 120℃干燥 2 小时、900℃焙烧 2 小时得到氧化态催化剂。将上述催化剂用 10% H_2 -90% N_2 混合气体于 700℃下还原 2 小时, 得到贵金属单质态催化剂试样-2, 组成为 0.32% Rh/3.51% MgO/18.82% Ce-Zr-O/77.36% α - Al_2O_3 。

[0146] 采取上述同样的制备步骤可以制得系列的 Rh/MgO/Ce-M-O/ α - Al_2O_3 颗粒催化剂, 其中 M 为铈以外的其它镧系稀土或其它过渡金属元素, Ce/M 摩尔比 1/1。制备出的样品组成见下表 1。同时, 为突出本发明这些实施方案催化剂的优势, 制备的催化剂比较例 Rh/MgO/ α - Al_2O_3 也一并列入表 1 中。上述催化剂的性能评价结果见图 4A 和 4B。由图 4 可见, 本发明这些实施方案的催化剂样品在保持较高甲烷转化率的前提下, 可以有效降低重整产品气中的 CO 含量。

[0147] 表 1

[0148] 系列 Rh/MgO/Ce-M-O/ α - Al_2O_3 颗粒催化剂组成及比较例

[0149] 样品代号组成, %

[0150] 试样-20.30% Rh/3.51% MgO/18.84% Ce-Zr-O/77.35% α - Al_2O_3

[0151] 试样-30.31% Rh/3.29% MgO/18.26% Ce-La-O/78.14% α - Al_2O_3

[0152] 试样-40.32% Rh/3.41% MgO/18.63% Ce-Sm-O/77.64% α - Al_2O_3

[0153] 试样-50.33% Rh/3.52% MgO/18.89% Ce-Gd-O/77.26% α - Al_2O_3

[0154] 试样-60.30% Rh/3.54% MgO/17.96% Ce-Zr-La-O/78.20% α - Al_2O_3

[0155] 试样-70.32% Rh/3.36% MgO/19.32% Ce-O/77.00% α - Al_2O_3

[0156] 对比样-10.33% Rh/3.56% MgO/96.12% α - Al_2O_3

[0157] 5、Rh/M-O/Ce-Zr-O/ α - Al_2O_3 颗粒催化剂制备

[0158] 上述通式中 M 为碱金属或碱土金属元素 K、Mg、Ca。催化剂制备方法同实施例 3。碱金属和碱土金属氧化物助剂的前驱体选用 K、Ca、Mg 的硝酸盐水溶液, 以及不同浓度的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。贵金属浸渍选用 Rh 含量为 5mg/ml 的 RhCl_3 溶液。制备出的样品组成见下表 2。上述催化剂的性能评价结果见图 5。由图 5 可见, 在研究范围内选用含量为 2.16% 的 MgO 助剂的催化剂性能较好。

[0159] 表 2

[0160] 系列 Rh/M-O/Ce-Zr-O/ α - Al_2O_3 颗粒催化剂组成

[0161] 样品代号组成, %

[0162] 著, 有文献表明形成 MgRh_2O_4 尖晶石结构会在 250-400℃温度区间出现还原峰, Rh 和 Mg 的相互作用可以进一步提高催化剂的稳定性和重整活性。图 7 中催化剂的评价结果

与 TPR 表征相吻合。

[0163] 表 3

[0164] H₂-TPR 表征样品颗粒催化剂组成

[0165] 样品代号组成, %

[0166] 试样 -100.15% Rh/2.16% MgO/18.25% Ce-Zr-O/79.44% α -Al₂O₃

[0167] 对比样 -20.14% Rh/18.37% Ce-Zr-O/81.49% α -Al₂O₃

[0168] 对比样 -30.16% Rh/98.40% α -Al₂O₃

[0169] 7、Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂制备

[0170] 将切割好的蜂窝陶瓷载体(孔密度为 400 孔/平方英寸, 400psi)用 3% 的硝酸溶液进行预处理, 用去离子水洗净后 120℃干燥 2 小时, 900℃焙烧 2 小时备用。

[0171] 将 12gCe-Zr 复合氧化物粉体 A, 17mlCe/Zr 摩尔比为 1/1 的 Ce-Zr 溶胶, 5ml pH 值为 1.2 的 HNO₃ 溶液和 10ml 去离子水混合, 采用湿式球磨法球磨 12 小时, 制得含有 Ce-Zr 复合氧化物的水溶性浆料。用适量去离子水和 pH 值为 1.2 的 HNO₃ 溶液调节所得的浆料, 使其 pH 值控制在 3.5-4.0 的范围内, 得到约 50ml 适于蜂窝载体涂敷的 Ce-Zr 水溶性浆料。

[0172] 将重量为 0.7448g 的蜂窝陶瓷载体浸没于上述 Ce-Zr 浆料中, 并适当搅动浆料, 浸没 3 分钟后取出蜂窝, 用压缩空气吹扫蜂窝陶瓷通道内多余的浆料, 然后用微波炉快速干燥上述涂敷过的蜂窝载体 3 分钟, 再于马弗炉中 750℃焙烧 2 小时得到 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 担载量为 0.085g 的催化剂中间体。重复此过程 8 次制得 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 担载量为 0.602g 的催化剂中间体。然后, 再将得到的催化剂中间体浸没于 50ml2.7M 的 Mg(NO₃)₂ 溶液中, 采用上述同样方法使该催化剂中间体上担载 0.035g 的 MgO。接着, 再采用上述同样方法在担载 MgO 的催化剂中间体上担载贵金属催化组分, 使用的浸渍液为 50ml 含有 23mg/ml Rh 的 RhCl₃ 溶液。经过微波干燥及 750℃ 2 小

[0173] 试样 -80.15% Rh/2.23% K2O/18.12% Ce-Zr-O/79.50% α -Al₂O₃

[0174] 试样 -90.16% Rh/2.17% CaO/18.34% Ce-Zr-O/79.33% α -Al₂O₃

[0175] 试样 -100.15% Rh/2.16% MgO/18.25% Ce-Zr-O/79.44% α -Al₂O₃

[0176] 试样 -110.15% Rh/4.12% MgO/18.65% Ce-Zr-O/77.08% α -Al₂O₃

[0177] 试样 -120.16% Rh/1.25% MgO/18.96% Ce-Zr-O/79.63% α -Al₂O₃

[0178] 6、颗粒催化剂的 H₂-TPR 表征

[0179] 对表 3 中的颗粒催化剂样品进行程序升温还原 H₂-TPR 表征, 用以说明催化剂中加入 CeO₂ 基复合氧化物助剂和碱金属和 / 或碱土金属助剂的作用。H₂-TPR 表征结果见图 6, 相应的催化剂评价结果见图 7。由图 6 可见, MgO 和 Ce-Zr 复合氧化物的加入对 Rh₂O₃/ α -Al₂O₃ 的 TPR 谱图有一定的影响, 有新的 Rh 和其它物种相互作用形成。在 Rh₂O₃/ α -Al₂O₃ 的 TPR 谱图中, 在 200℃左右观察到一个 Rh₂O₃ 的弱还原峰, 在 300-500℃较宽的峰可能是由于 Al 和 Rh 相互作用的不同方式所产生的还原峰, 在 700℃的还原峰归属于 Al 和 Rh 氧化物的强相互作用, 尤其是形成了 RhAlO₃ 结构。

[0180] 在 Rh₂O₃/Ce-Zr-O/ α -Al₂O₃ 催化剂的 TPR 谱图中, 在 700℃的还原峰向低温偏移 20℃, 这可能是由于 Rh 和载体 α -Al₂O₃ 之间的相互作用被削弱, 而 Rh 和 Ce-Zr 复合氧化物形成了新的相互作用。有报道表明, Ce-Zr 复合氧化物的还原温度表相在 450-650℃之间, 体相在 900℃左右。如果 CeO₂ 和 ZrO₂ 没有完全形成固溶体, H₂-TPR 的还原峰可能会在

700℃。当 Ce-Zr 复合氧化物负载活性组分后,450-650℃的峰会向低温偏移。所以在 Rh₂O₃/Ce-Zr-O/ α -Al₂O₃ 催化剂的 TPR 谱图中,900℃的还原峰归属于 Ce-Zr 氧化物的体相还原峰。200-560℃的宽峰很可能是由于 Ce-Zr-O 和 Rh 的相互作用所产生的还原峰。而 680℃的还原峰表明,在颗粒催化剂上,CeO₂ 和 ZrO₂ 没有完全形成固溶体。Rh 和 Ce-Zr-O 的相互作用可能大大提高了 Ce-Zr 复合氧化物的氧化还原性能,因此与未添加 Ce-Zr-O 的催化剂相比,催化剂的活性和稳定性得到了提高(见图 7)。

[0181] 此外,当 Rh₂O₃/Ce-Zr-O/ α -Al₂O₃ 催化剂中加入 MgO 后,680℃的还原峰减弱而 200-560℃的还原峰增强,尤其在 200-350℃之间的峰型更加显 时焙烧后得到所需的氧化态贵金属蜂窝陶瓷催化剂,样品代号为试样-13。上述催化剂用 10% H₂-90% N₂ 混合气体于 700℃下还原 2 小时,得到贵金属单质态催化剂,其具体组成为 0.33% Rh/2.52% MgO/43.42% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/53.70% 堇青石(Cordierite)。

[0182] 采用上述同样方法可分别制得表 4 中所列催化剂试样-14 和试样-15。以含有 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 和 CeO₂ 的水溶性浆料分别代替上述制备方法中的 Ce-Zr 水溶性浆料,采用上述同样制备步骤可分别制得表 4 中所列催化剂比较例对比样-4 至对比样-8。含有 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 和 CeO₂ 的水溶性浆料分别由 12g 上述氧化物粉体、5ml pH 值为 1.2 的 HNO₃ 溶液和 10ml 去离子水混合后采用湿式球磨法球磨 12 小时制得。

[0183] 表 4

[0184] Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/ 堇青石蜂窝整体催化剂组成及比较例

[0185] 样品代号组成, %

[0186] 试样-130.33% Rh/2.52% MgO/43.42% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/53.70% 堇青石

[0187] 试样-140.35% Rh/2.52% MgO/32.41% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/64.72% 堇青石

[0188] 试样-150.43% Rh/3.08% MgO/19.26% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/77.23% 堇青石

[0189] 对比样-40.34% Rh/2.81% MgO/33.56% Al₂O₃/63.29% 堇青石

[0190] 对比样-50.36% Rh/2.64% MgO/32.03% TiO₂/64.97% 堇青石

[0191] 对比样-60.34% Rh/2.39% MgO/32.92% ZrO₂/64.35% 堇青石

[0192] 对比样-70.34% Rh/2.51% MgO/34.63% CeO₂/62.52% 堇青石

[0193] 对比样-80.41% Rh/3.87% MgO/95.72% 堇青石

[0194] 上述催化剂的性能评价结果见图 8 和图 9。图 8 表示本发明此类实施方案的催化剂与添加 Al₂O₃、TiO₂、ZrO₂ 和 CeO₂ 等氧化物助剂的催化剂的性能对比。由图 8 可见,引入 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 复合氧化物助剂的作用不仅表现在提高了催化剂的活性,更表现为有效降低了重整气中的 CO 含量。这一结果与颗粒催化剂图 4 一致。添加 CeO₂ 也能使重整气中的 CO 含量维持在较低水平,但遗憾的是催化剂的长时间稳定性较差。图 9 给出了不同 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 含量催化剂的性能对比,可见 Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的含量对催化剂长时间稳定性和重整气中 CO 含量有较大的影响,Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ 的含量越高,催化剂越稳定,同时重整气中 CO 含量也越低。

[0195] 8、不同 Ce-Zr 复合氧化物制备方法的 Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂制备

[0196] 采用含 Ce-Zr 复合氧化物的水溶性浆料涂覆形式制备催化剂的方法与具体实施例 7 相同,不同之处是以具体实施例 (1-1)-(1-3) 中的 Ce-Zr 复合氧化物粉体 B、C、D 替代粉体 A。制备出的 Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂组成列于下表 5。

[0197] 采用 Ce-Zr 溶胶涂覆的形式制备整体催化剂的步骤也与具体实施例 7 基本相同, 不同之处是以具体实施例 2 制备的 Ce-Zr 溶胶代替实施例 7 中的水溶性浆料进行催化剂涂覆。制备出的催化剂组成也列于下表 5。

[0198] 表 5

[0199] Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石蜂窝整体催化剂组成

[0200] (Ce-Zr 复合氧化物制备方法不同)

[0201] 样品代号组成, % Ce-Zr 制备方法

[0202] 试样 -140. 35% Rh/2. 52% MgO/32. 41% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /64. 72% 堇青石粉体 A

[0203] 试样 -160. 34% Rh/2. 85% MgO/33. 66% Ce-Zr-O/63. 15% 堇青石粉体 B

[0204] 试样 -170. 36% Rh/3. 08% MgO/30. 65% $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ /65. 91% 堇青石粉体 C

[0205] 试样 -180. 34% Rh/2. 61% MgO/32. 89% Ce-Zr-O/64. 16% 堇青石粉体 D

[0206] 试样 -190. 35% Rh/2. 67% MgO/31. 42% Ce-Zr-O/65. 56% 堇青石溶胶 - 凝胶法

[0207] 催化剂性能评价结果见图 10。由图可见, 不同 Ce-Zr 复合氧化物制备方法制备的催化剂稳定性有较大差异, 其中以粉体 A 和粉体 C 为原料, 采用水溶性浆料形式涂覆制备的催化剂样品试样 -14 和试样 -17 表现出了较好的稳定性, 采用粉体 D 制备的催化剂次之, 采用粉体 B 制备的催化剂稳定性较差, 而采用溶胶 - 凝胶法制备的催化剂在反应开始 7 小时之后甲烷的转化率就开始下降。

[0208] 不同制备方法制备出的 Ce-Zr 复合氧化物粉体的物理特性的差异, 特别是 Ce 与 Zr 是否形成单相固溶体, 是造成上述采用水溶性浆料形式涂覆制备的催化剂样品稳定性不同的主要原因。Ce-Zr 复合氧化物粉体的物理特性的差异已在具体实施例 1 中进行了详细说明。

[0209] 采用溶胶 - 凝胶法制备的催化剂稳定性下降的原因是由于 Ce-Zr 溶胶的粒径 (纳米级) 小于蜂窝陶瓷载体间壁的孔径 (微米级), 因此可以进入载体孔道中; 而浆料涂覆则在蜂窝陶瓷载体表面形成一涂层 (见图 11 的催化剂扫描电镜 SEM 照片), 从而使活性组分 Rh 更多分散在蜂窝陶瓷间壁的外表面, 对提高催化剂稳定性更加有利。

[0210] 9、Ce-Zr 复合氧化物粉体的孔径分布对催化剂稳定性影响

[0211] 对实施例 8 中使用的 Ce-Zr 复合氧化物粉体 A、粉体 B 和粉体 C 进行了 BET 孔径分布表征, 见图 12, 同时选用了一种市售的 Ce-Zr 复合氧化物粉体 CRN 进行参照对比。采用粉体 CRN 制备的催化剂在本发明此类实验条件下的稳定性不佳。由图 12 可见, 制备出高稳定性催化剂的粉体 A 和粉体 C 的孔径较大, 而另外两个性能不佳的粉体 B 和粉体 CRN 的孔径偏小。这种区别也可能会引起催化剂稳定性的差异。由于甲烷自热重整反应过程受内扩散控制, 因此, 较大的孔径对反应物在催化剂层内部扩散和生成物移出较为有利, 从而使催化剂活性保持长时间稳定。

[0212] 10、不同 Ce/Zr 比例的 Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂制备

[0213] 以 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 采用具体实施例 (1-1) 中的均相沉淀法分别制备 Ce/Zr 摩尔比为 4/1、1/1 和 1/4 的 Ce-Zr 复合氧化物粉体; 以 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 为前驱体, 采用具体实施例 2 中的溶胶 - 凝胶法分别制备 Ce/Zr 摩尔比为 4/1、1/1 和 1/4 的 Ce-Zr 复合氧化物溶胶。采用与具体实施例 7 相同的配比及球磨方法制备含有不同 Ce/Zr 比例的 Ce-Zr 复合氧化物水溶性浆料。采用与具体实施例 7 相同的催

化剂制备方法分别制备不同 Ce/Zr 比例的 Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂, 其组成列于下表 6。

[0214] 催化剂性能评价结果见图 13。由图可见, 除催化剂初活性略有差异外, 不同 Ce/Zr 比例的 Ce-Zr 复合氧化物对催化剂性能的影响主要体现在稳定性上。Ce/Zr 比例为 1/1 的催化剂样品试样 -14 表现出了较好的稳定性, 而其它两个样品稳定性稍差。上述差异可以由不同 Ce/Zr 比例的 Ce-Zr 复合氧化物粉体是否形成单相固溶体, 以及形成的单相固溶体的性质来解释。由 XRD 表征结果可知, Ce/Zr 比例为 1/4 的样品没有完全形成 Ce-Zr 固溶体, Zr 物种保留了大部分 ZrO_2 的四方晶相结构; 而 Ce/Zr 比例为 4/1 的样品虽然大部分的 Zr^{4+} 进入 CeO_2 的立方晶格与之形成固溶体, 但这种固溶体是富铈的; Ce/Zr 比例为 1/1 的样品则形成的是富锆固溶体。据研究报道, 这种富铈的 Ce-Zr 固溶体和非单相固溶体 (CeO_2 和 ZrO_2 的微晶混合物) 在保持催化剂稳定性方面的作用要弱于单相富锆 Ce-Zr 固溶体。这与本发明的结果一致。

[0215] 表 6

[0216] 不同 Ce/Zr 比例的 Rh/MgO/Ce-Zr-O/ 堇青石催化剂组成

[0217] 样品代号组成, % Ce/Zr 比例

[0218] 试样 -140. 35% Rh/2. 52% MgO/32. 41% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /64. 72% 堇青石 1/1

[0219] 试样 -200. 35% Rh/2. 76% MgO/33. 63% Ce-Zr-O/63. 26% 堇青石 4/1

[0220] 试样 -210. 32% Rh/2. 98% MgO/31. 68% Ce-Zr-O/65. 02% 堇青石 1/4

[0221] 11、不同贵金属及复合贵金属的 PGM/MgO/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ / 堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂制备

[0222] 制备步骤与具体实施例 7 相同, 不同之处是在浸渍贵金属活性组分时分别以贵金属含量 (以单质金属计) 为 23mg/ml 的 $PdCl_2$ 溶液或 $RuCl_3$ 溶液、贵金属含量为 12mg/ml 的 H_2PtCl_6 溶液或 H_2IrCl_6 溶液, 以及贵金属含量为 12mg/ml Rh+6mg/ml Pt 或 12mg/ml Rh+6mg/ml Ir 的贵金属混合溶液 代替实施例 7 中的 23mg/ml Rh 的 $RhCl_3$ 溶液。制得的不同贵金属及复合贵金属的 PGM/MgO/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ / 堇青石蜂窝陶瓷整体催化剂组成列于下表 7。

[0223] 催化剂性能评价结果见图 14。由图可见, 以各种铂族贵金属或其组合制备的 PGM/MgO/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ / 堇青石催化剂在甲烷自热重整反应中的活性大小不同, 其顺序为: $Rh > Rh-Pt \approx Rh-Ir > Pt \approx Ir > Pd > Ru$ 。

[0224] 表 7

[0225] 不同铂族贵金属或其组合制备的

[0226] PGM/MgO/ $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ / 堇青石催化剂组成

[0227] 样品代号组成, %

[0228] 试样 -140. 35% Rh/2. 52% MgO/32. 41% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /64. 72% 堇青石

[0229] 试样 -220. 37% Ru/3. 36% MgO/35. 43% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /60. 84% 堇青石

[0230] 试样 -230. 35% Pd/3. 16% MgO/33. 63% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /62. 86% 堇青石

[0231] 试样 -240. 31% Pt/3. 36% MgO/34. 76% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /61. 57% 堇青石

[0232] 试样 -250. 34% Ir/2. 96% MgO/35. 63% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /61. 07% 堇青石

[0233] 试样 -260. 34% Rh-Pt/3. 51% MgO/36. 73% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /59. 42% 堇青石

[0234] 试样 -270. 32% Rh-Ir/2. 99% MgO/34. 68% $Ce_{0.5}Zr_{0.5}O_2$ /62. 01% 堇青石

[0235] 12、不同孔密度蜂窝载体的 Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石整体催化剂制备

[0236] 将不同孔密度 (400cpsi、600cpsi 和 900cpsi) 的蜂窝陶瓷载体切割成形状和体积相同的样品,采用与具体实施例 7 相同的制备步骤制备不同孔密度的 Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石整体催化剂。由于形状和体积相同的不同孔密度载体的重量不同,为保持催化剂可比性,催化剂负载的各种活性组分和助剂重量应保持一致。催化剂具体组成见下表 8。催化剂性能评价结果见图 15。由图可见,孔密度小的 400cpsi 载体制备的催化剂的稳定性较差。这是因为在相同的形状和体积条件下,孔密度小的 400cpsi 载体具有最小的孔道表面积,因而在孔道壁上负载相同重量的活性组分形成的涂层厚度最大,对受内扩散控制的甲烷自热重整反应来说其活性组分的利用率最低。

[0237] 表 8

[0238] 不同孔密度蜂窝载体的

[0239] Rh/MgO/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/堇青石催化剂组成

[0240] 样品代号组成, %孔密度

[0241] 试样 -280. 42% Rh/3. 62% MgO/34. 76% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/61. 20%堇青石 900cpsi

[0242] 试样 -290. 40% Rh/3. 29% MgO/30. 22% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/66. 09%堇青石 600cpsi

[0243] 试样 -300. 32% Rh/2. 51% MgO/22. 96% Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/74. 21%堇青石 400cpsi

[0244] 13、催化剂预先还原对稳定性的影响

[0245] 选用具体实施例 8 中的催化剂试样 -14 和试样 -16 的两组平行样品,一组以氧化态催化剂的形式直接进行实验,另一组用 10% H₂-90% N₂ 混合气在反应装置上 700℃ 还原 2 小时然后进行反应,催化剂评价结果见图 16。评价结果表明预还原过程能够显著改进催化剂的稳定性。实验中发现没有经过预还原的反应器壁上有贵金属活性组分 Rh 的棕红色沉积氧化物,表明催化剂上的贵金属活性组分 Rh₂O₃ 因高温分解而挥发沉积,而催化剂样品经预还原后则没有观察到上述现象。因此,催化剂预先还原是保证催化剂具有长寿命的主要因素之一。由图 16B 还可以发现,虽然预还原能够显著提高催化剂稳定性,但由粉体 B 制备的催化剂在预还原后活性还是会逐渐下降,因而再次证明 Ce-Zr 复合氧化物是否形成单相固溶体也是保持催化剂稳定性的主要因素之一。

[0246] 13、本发明某些实施方案的较佳应用效果

[0247] (1) 抗开停工冲击性能

[0248] 采用具体实施例 7 中催化剂试样 -13 的平行样品试样 -13-1,经过 5 次正常开、停工 (即反应完毕直接关闭所有电源),催化剂活性仍维持不变,从而保证了本发明催化剂可以用于非稳态操作的甲烷自热重整现场制氢燃料电池氢源系统。见图 17。

[0249] (2) 催化剂长时间稳定性实验

[0250] 采用具体实施例 7 中催化剂试样 -13-2 的平行样品,在实验室固定床反应器内,甲烷的气体空速 (GHSV) 为 5000h⁻¹,原料气中 O₂/C 为 0. 46, H₂O/C 为 2. 0,反应床层中心温度为 800℃,反应压力为常压的操作条件下,得到的重整气干基组成为 47. 48% H₂, 10. 48% CO, 8. 08% CO₂, 0. 1% CH₄, N₂ 平衡。催化剂稳定运行 2000 小时,活性仍维持在 99. 5% 以上。见图 18。

[0251] (3) 原料为模拟天然气时催化剂性能

[0252] 采用具体实施例 7 中催化剂试样 -13-3 的平行样品,用于模拟天然气 (组成为

92% CH_4 , 1.2% N_2 , 0.3% CO_2 , 其余为 C2-C5 组分) 自热重整制氢过程, 在实验室固定床积分反应器内, 甲烷的气体空速 (GHSV) 为 5000h^{-1} , 原料气中 O_2/C 为 0.46-0.48, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 为 2.0, 反应床层中心温度为 800°C , 反应压力为常压的操作条件下, 得到的重整气干基组成为 47.07% H_2 , 10.00% CO , 8.76% CO_2 , 0.14% CH_4 , N_2 平衡。催化剂稳定运行 470 小时, 活性仍维持在 99.0% 左右, 未见衰减。见图 19。

[0253] (4) 放大制备的蜂窝陶瓷整体催化剂

[0254] 对本发明某些实施方案的蜂窝陶瓷整体催化剂进一步在 10kW 级甲烷自热重整燃料电池氢源系统中的性能进行了测试。

[0255] 采用具体实施例 7 中催化剂试样 -13 的组分配方和制备步骤, 进行自热重整催化剂的放大制备。催化剂用于甲烷自热重整制氢燃料电池氢源系统, 在甲烷的气体空速 (GHSV) 为 4300h^{-1} , 原料气中 O_2/C 为 0.44, $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ 为 2.2, 反应床层中心温度为 800°C , 反应压力为常压的操作条件下, 得到的重整气产量为 $15.2\text{Nm}^3/\text{hr}$, 重整气干基组成为 45.46% H_2 , 8.19% CO , 9.6% CO_2 , 0.56% CH_4 , N_2 平衡。

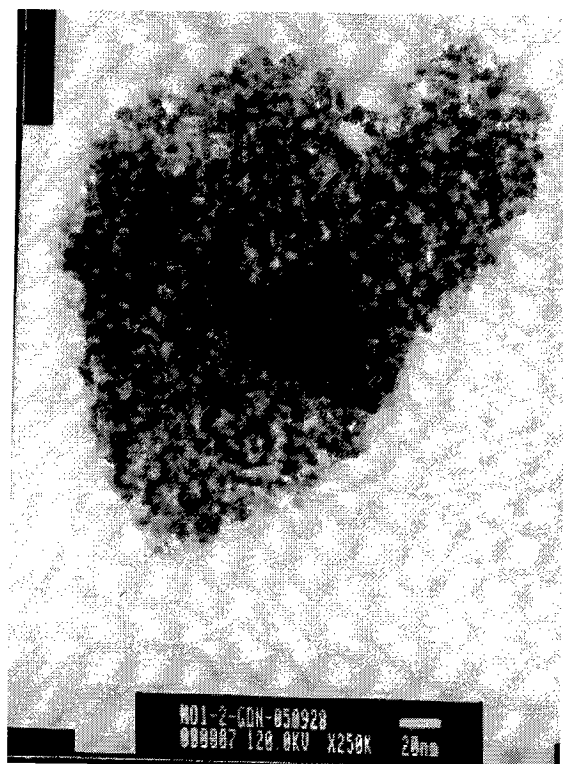


图 1A

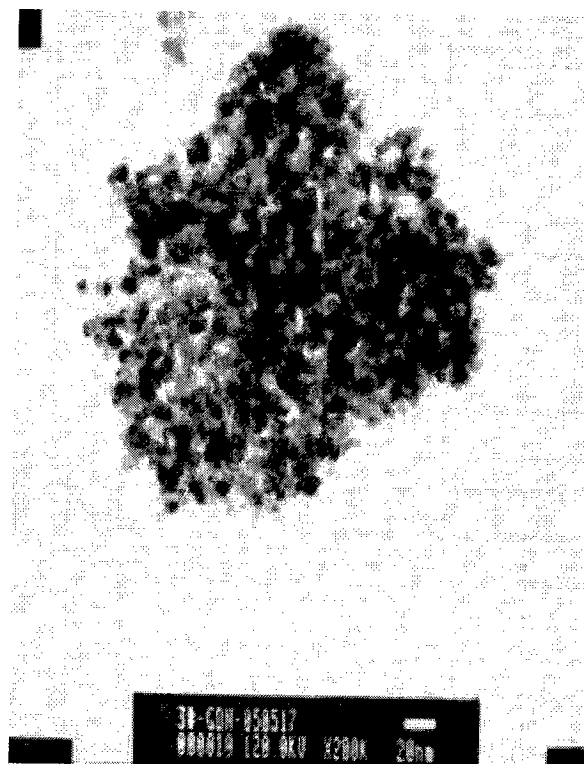


图 1B

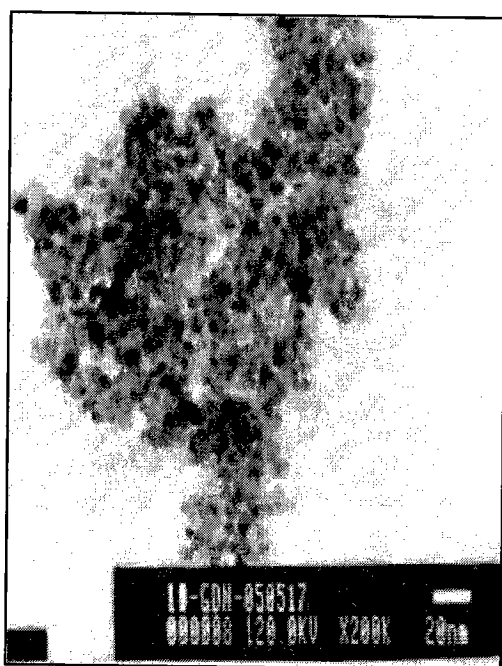


图 1C

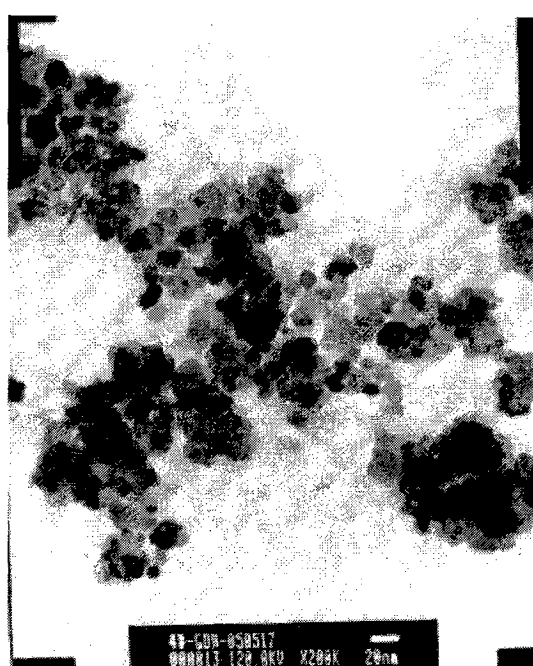


图 1D

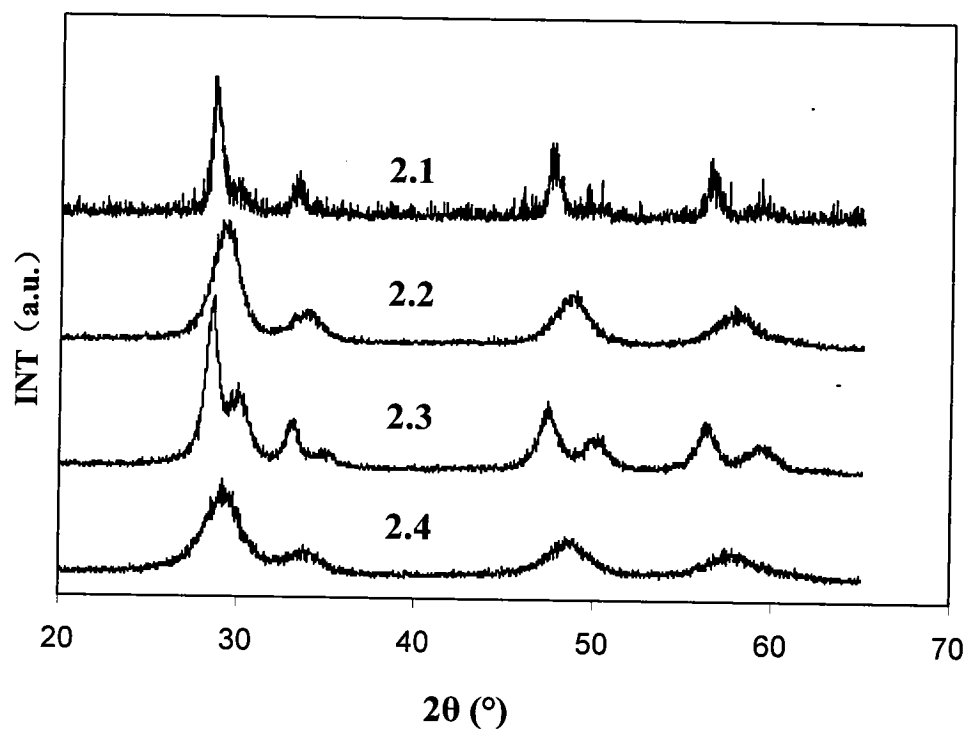


图 2

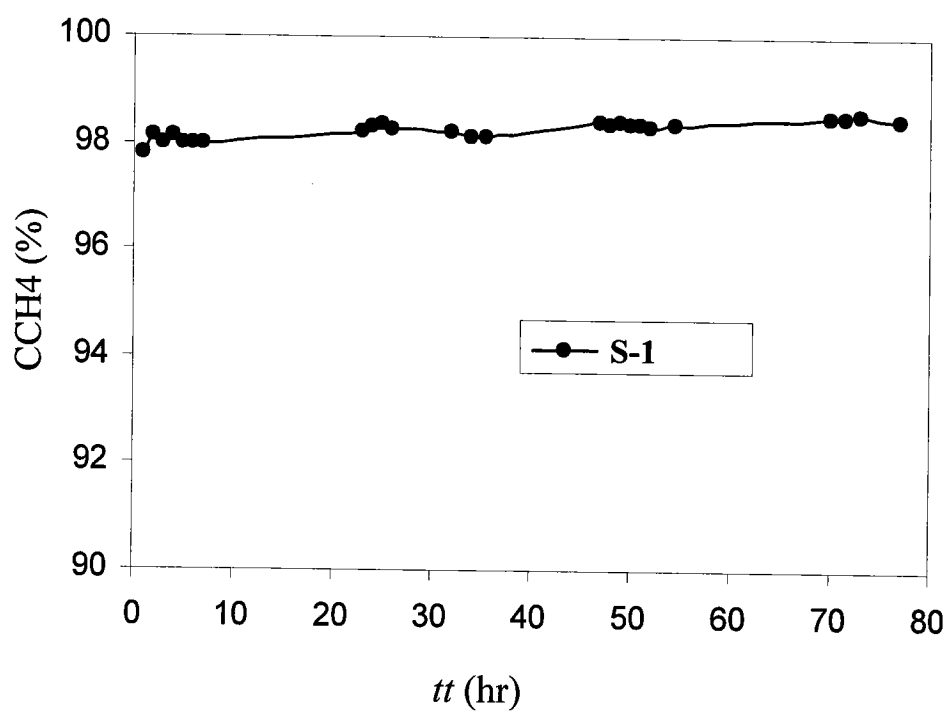


图 3

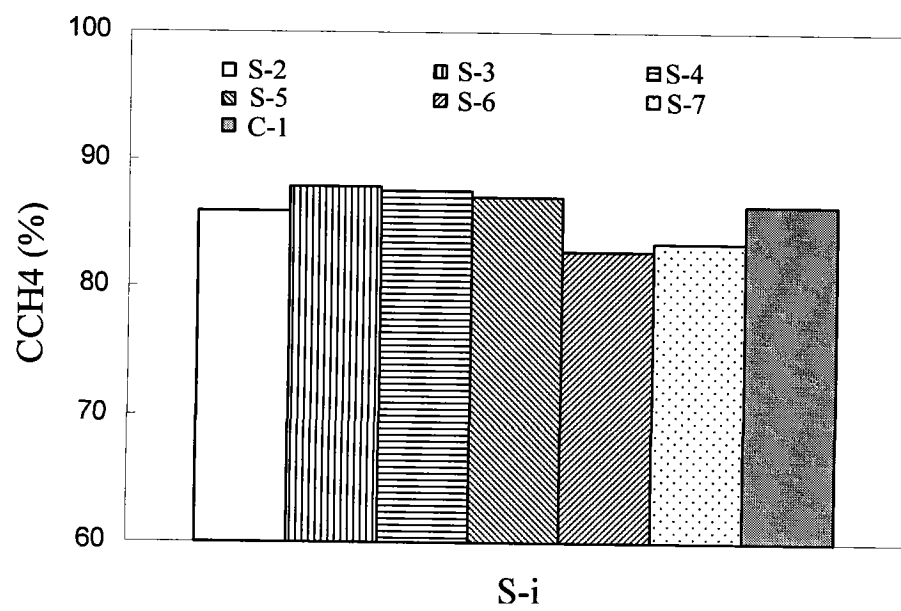


图 4A

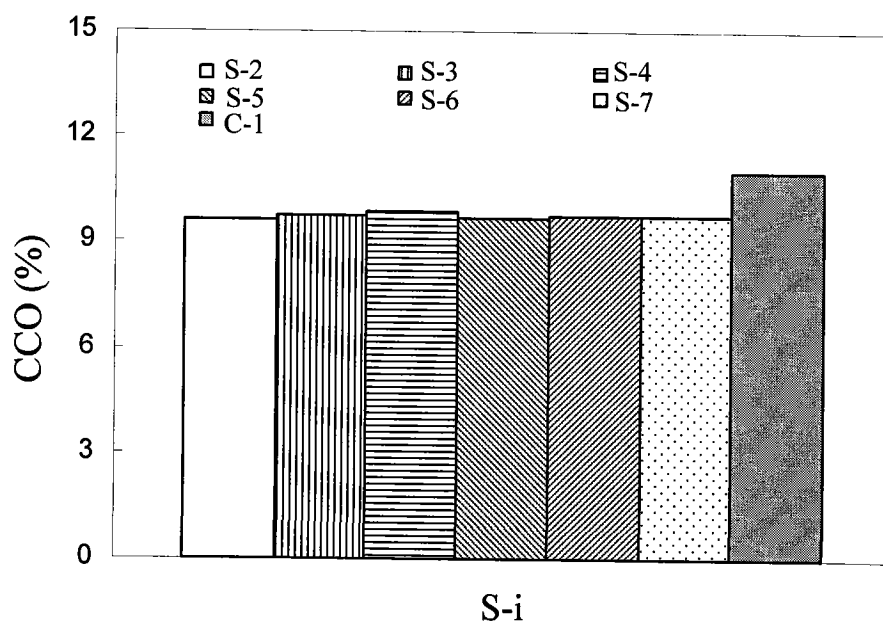


图 4B

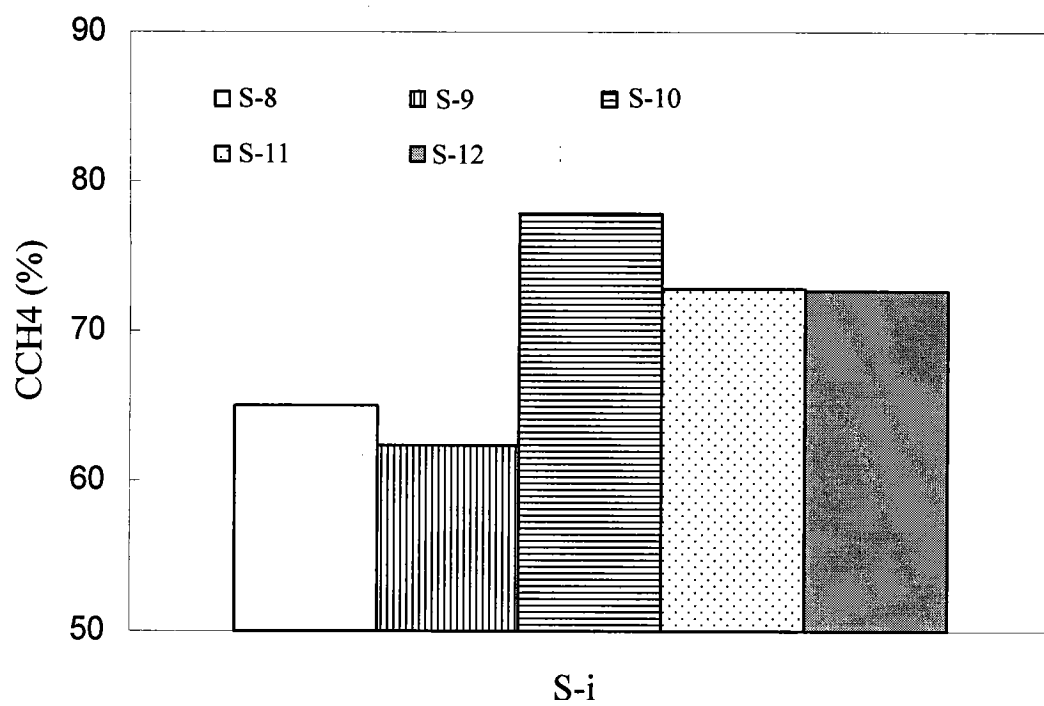


图 5

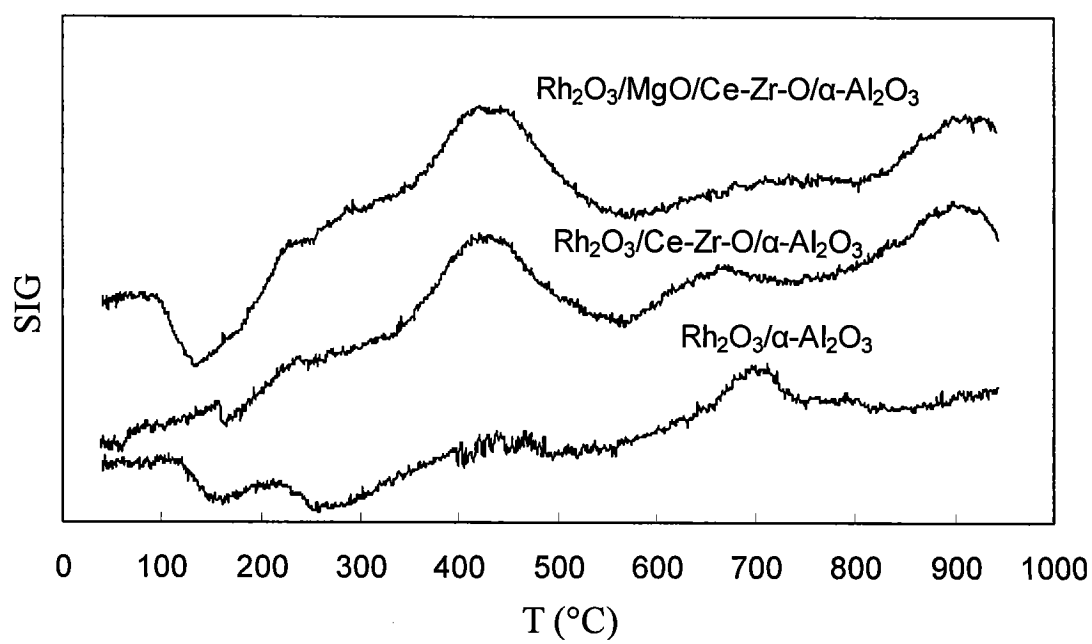


图 6

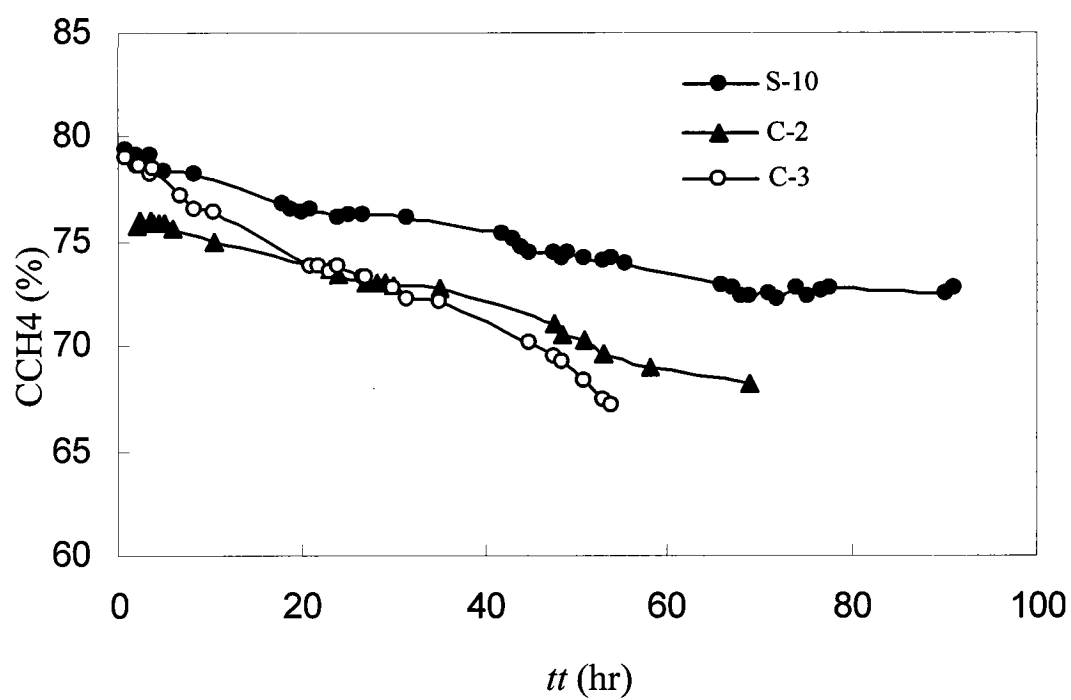


图 7

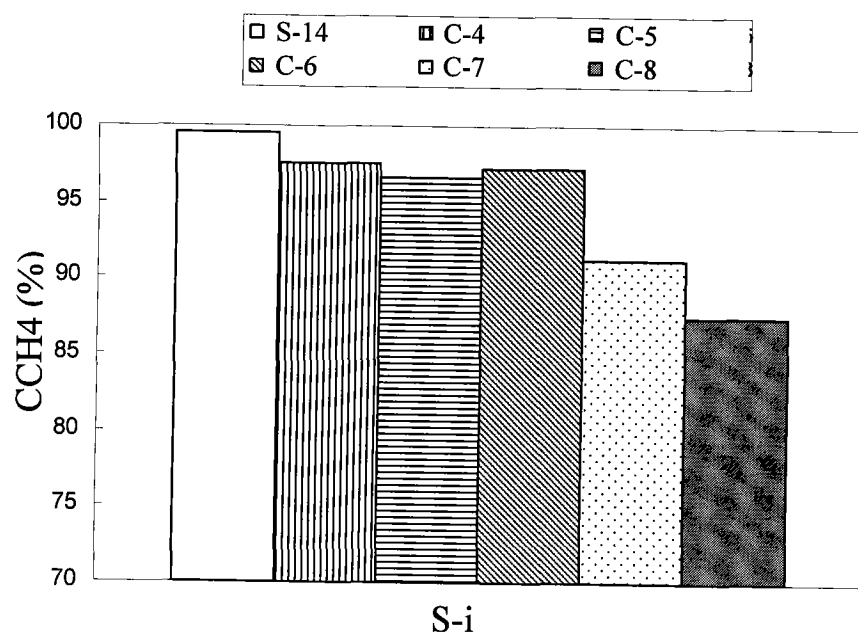


图 8A

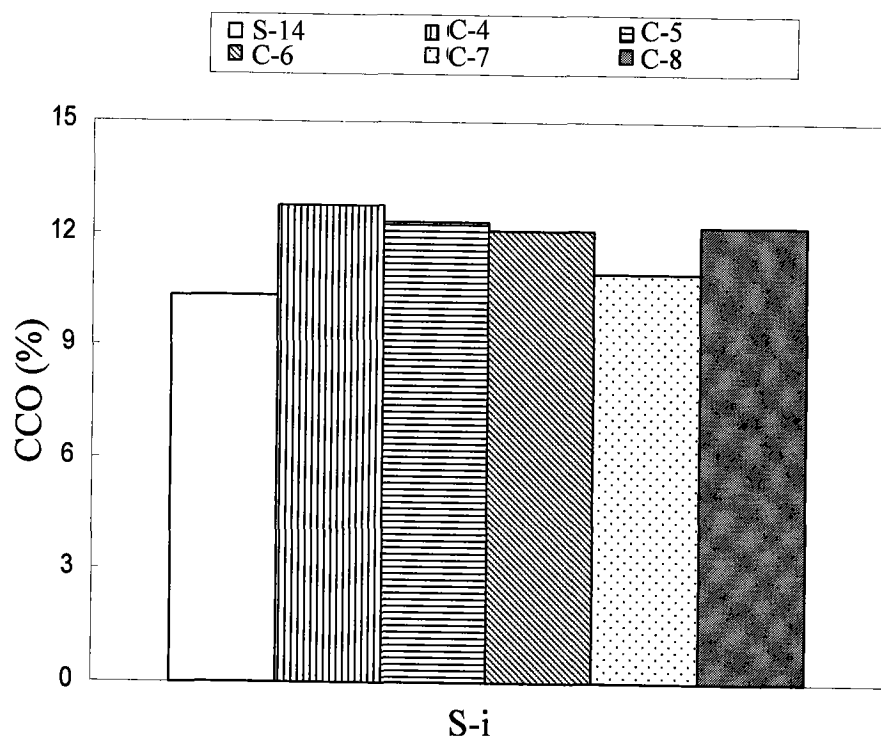


图 8B

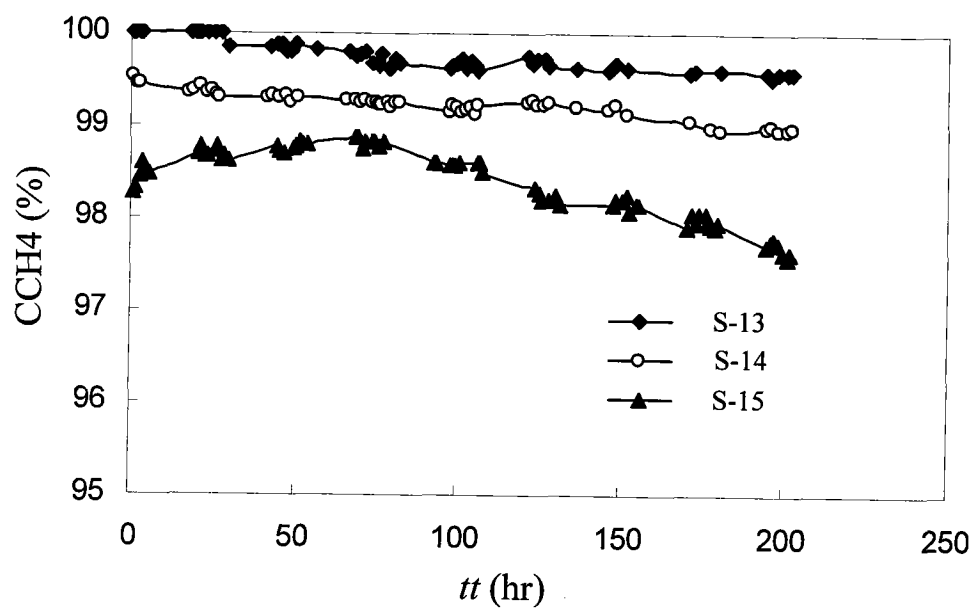


图 9A

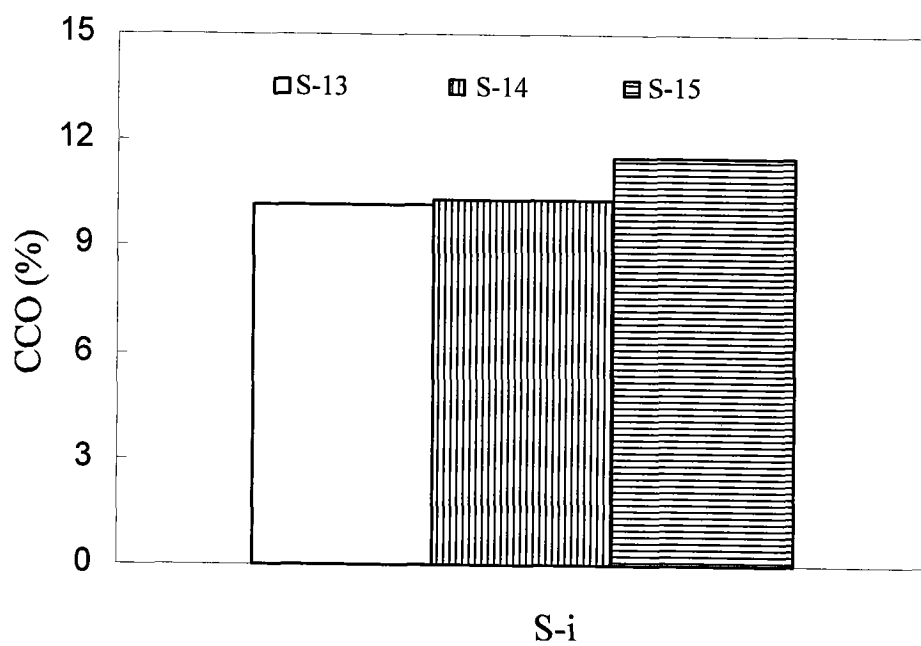


图 9B

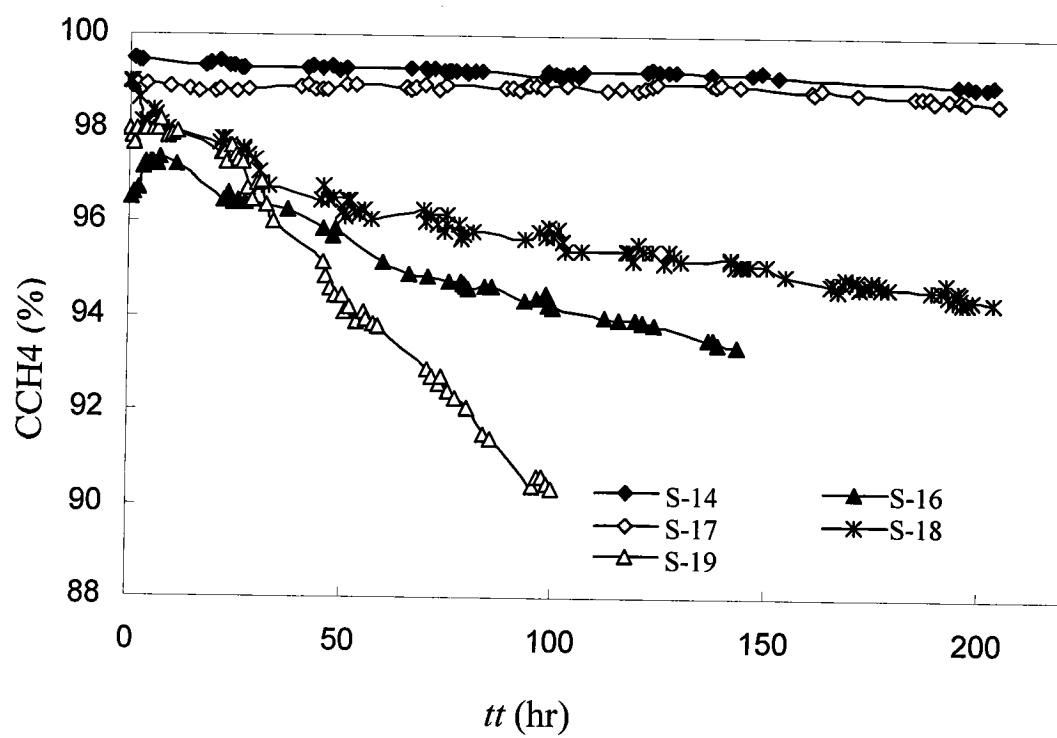


图 10

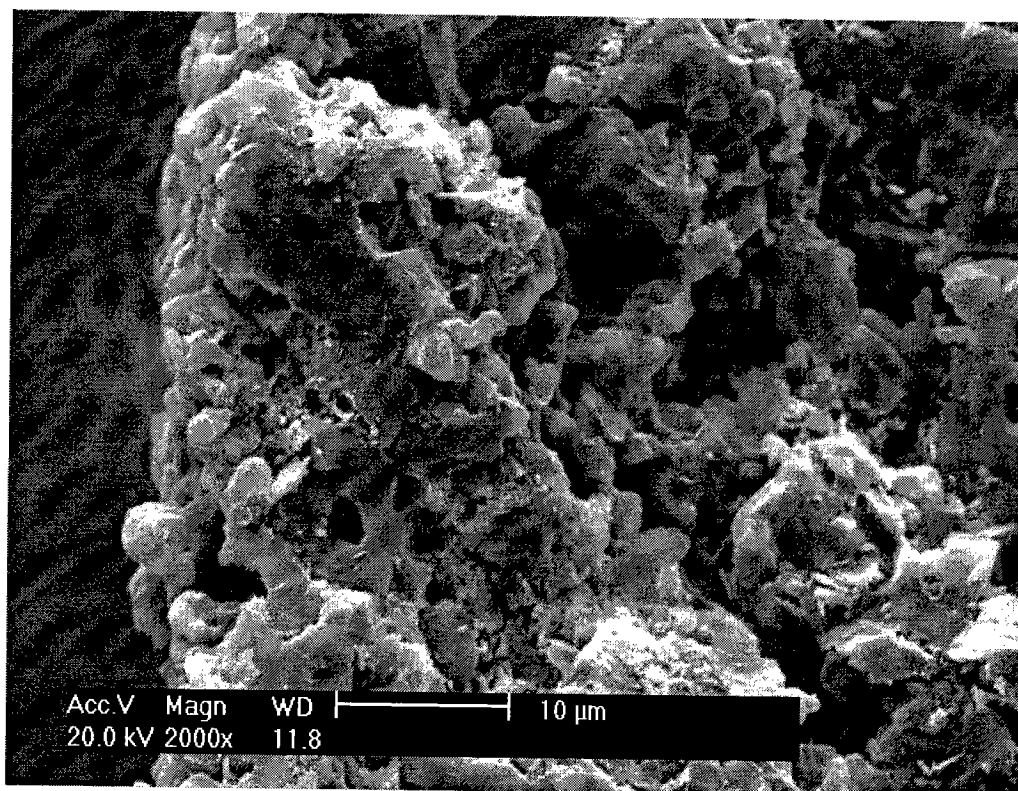


图 11A

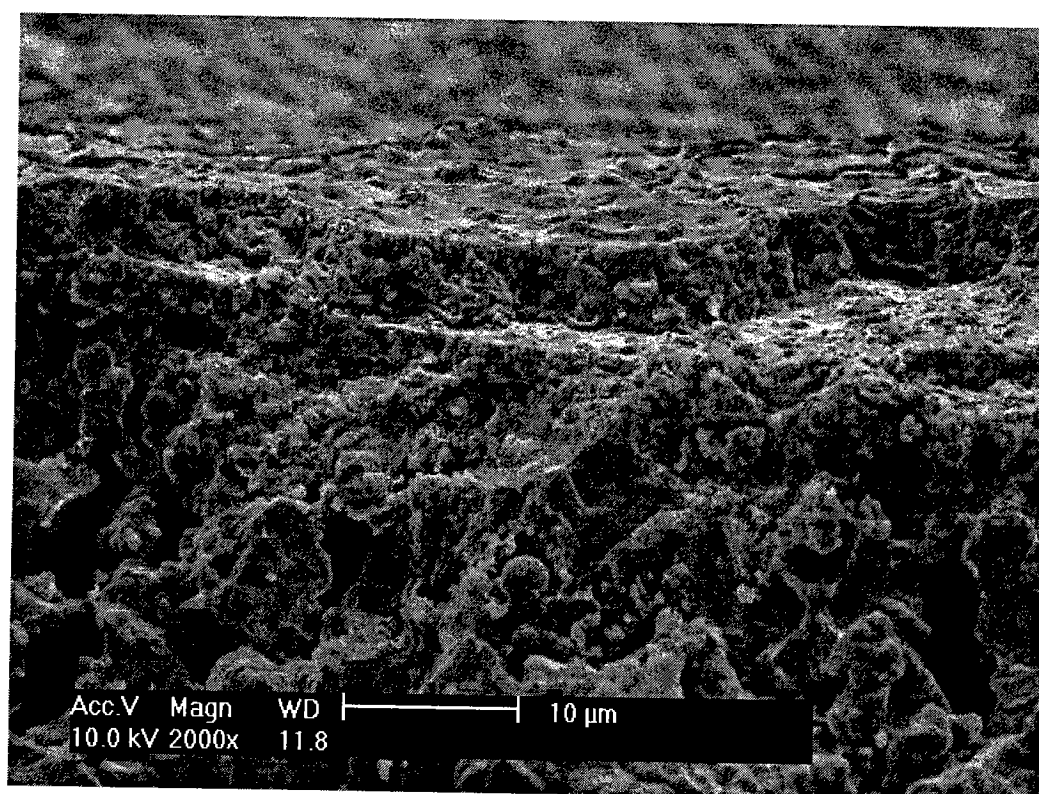


图 11B

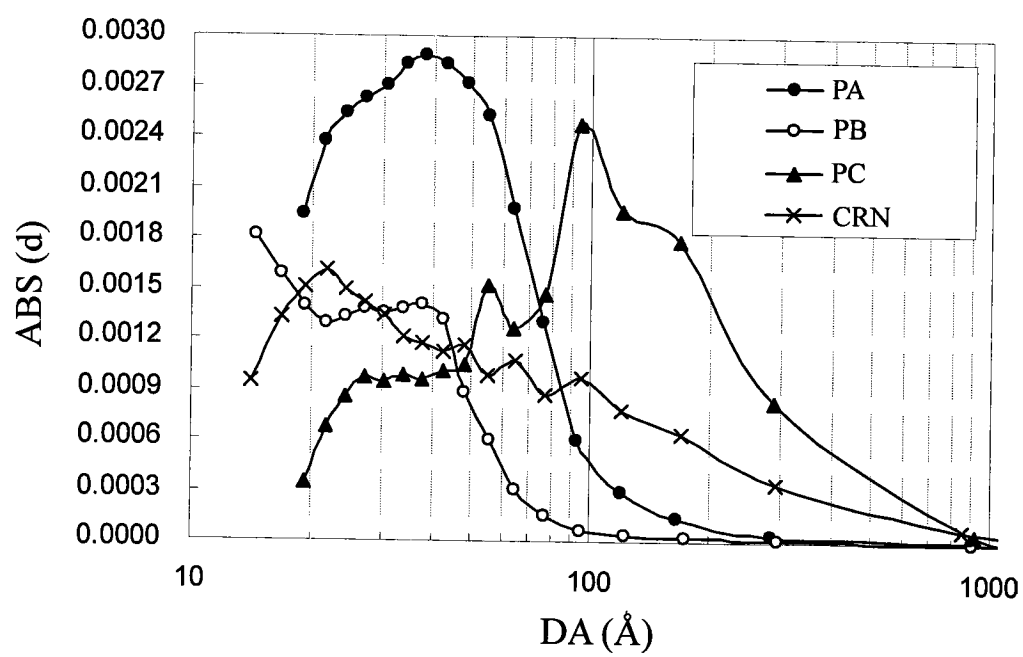


图 12

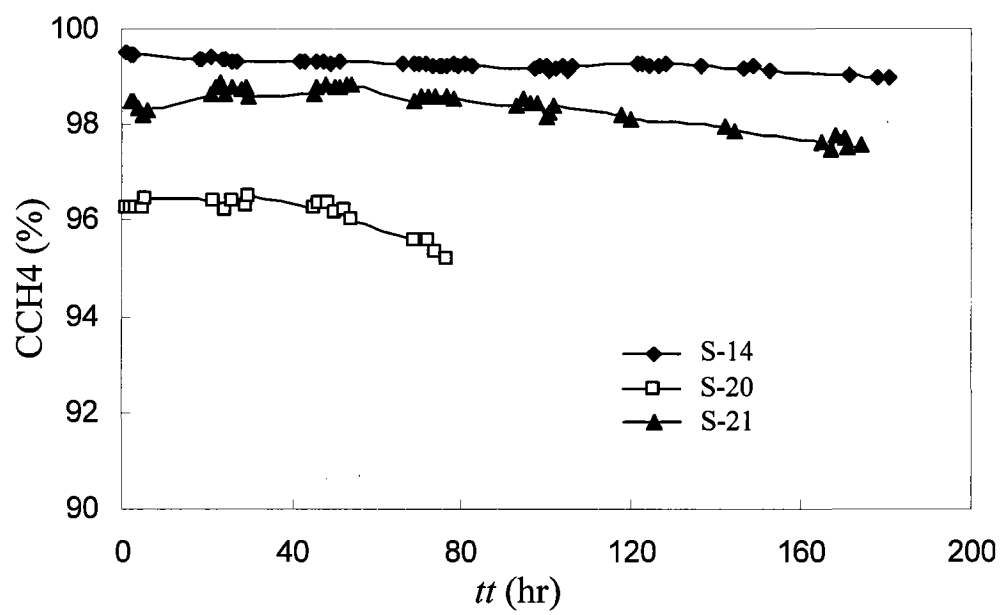


图 13

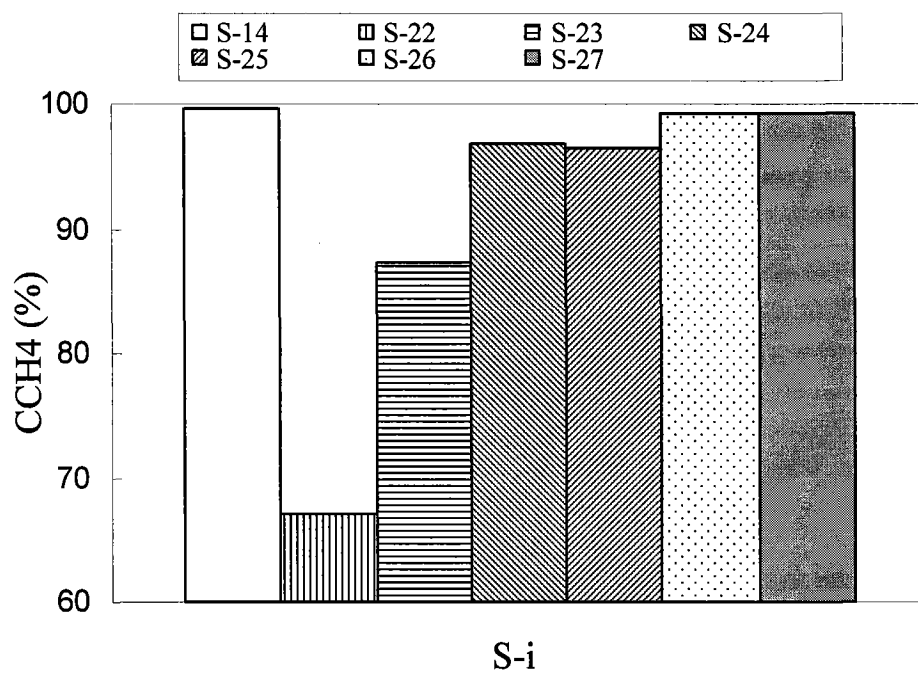


图 14

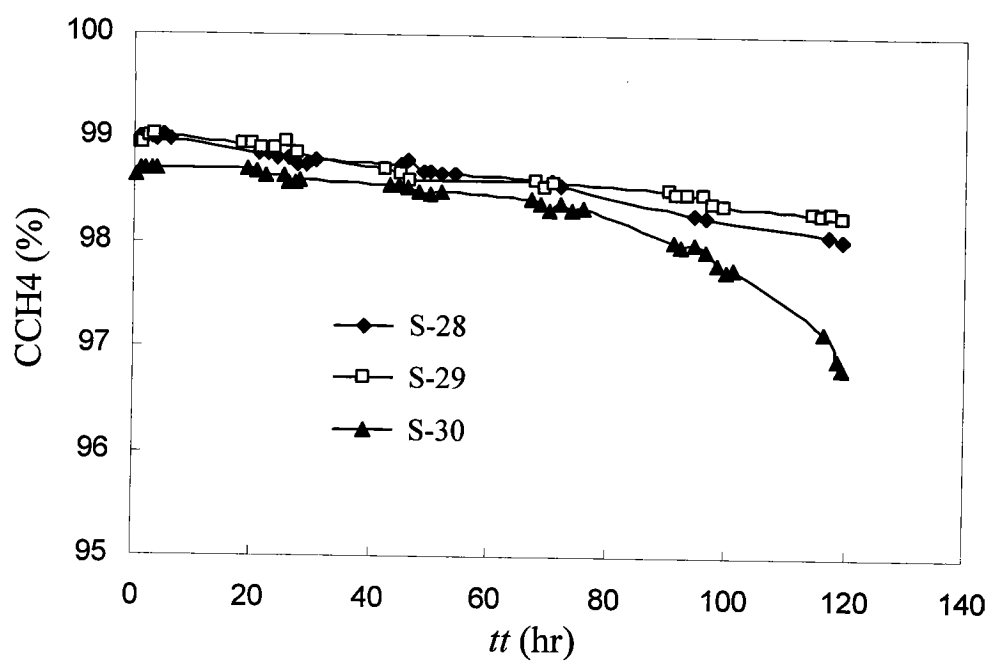


图 15

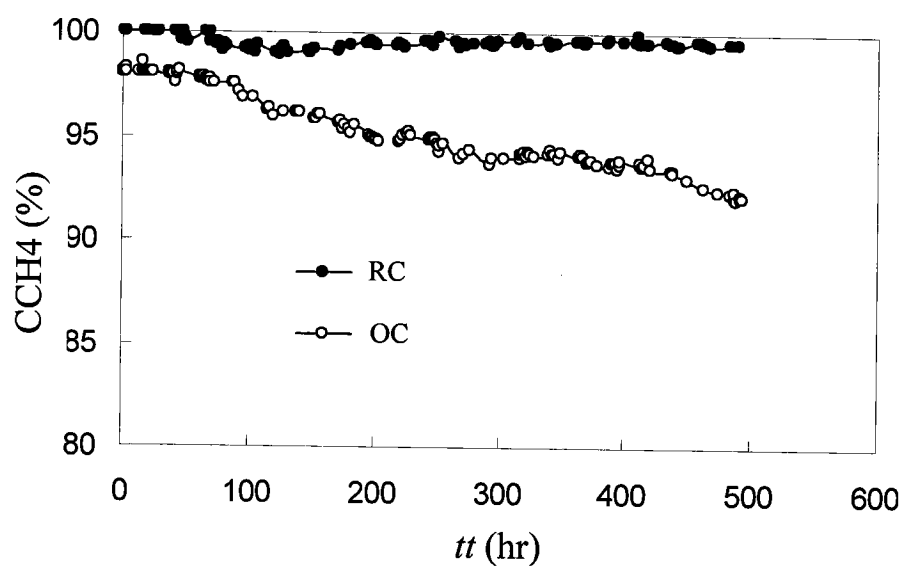


图 16A

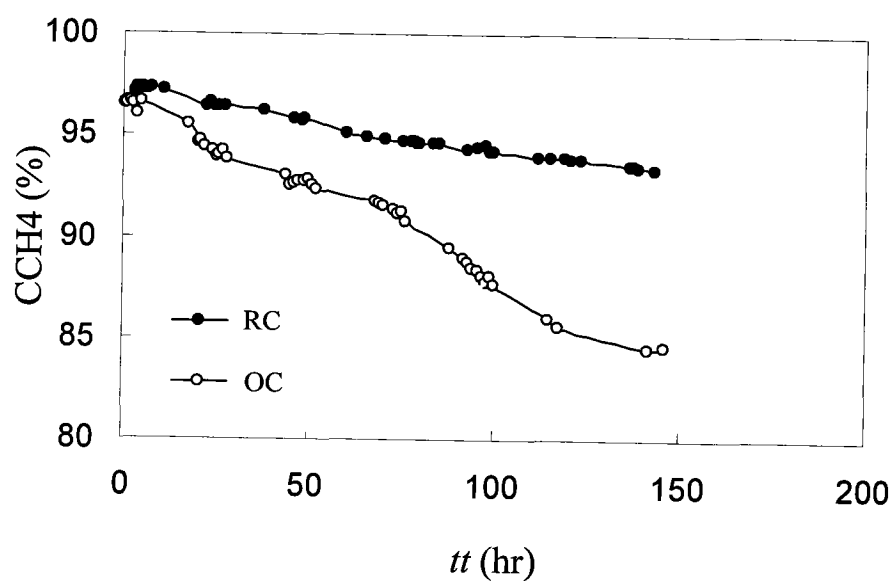


图 16B

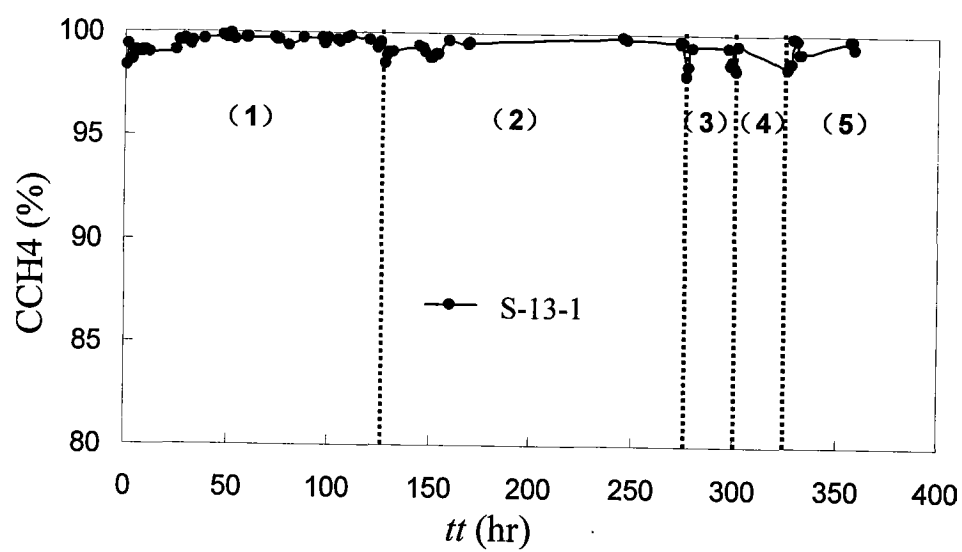


图 17

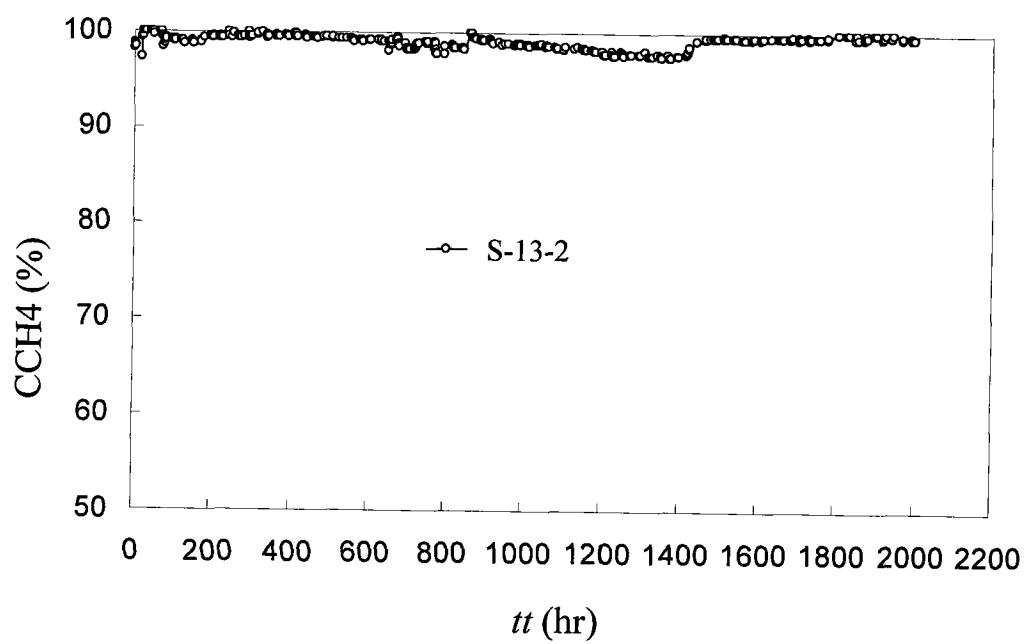


图 18

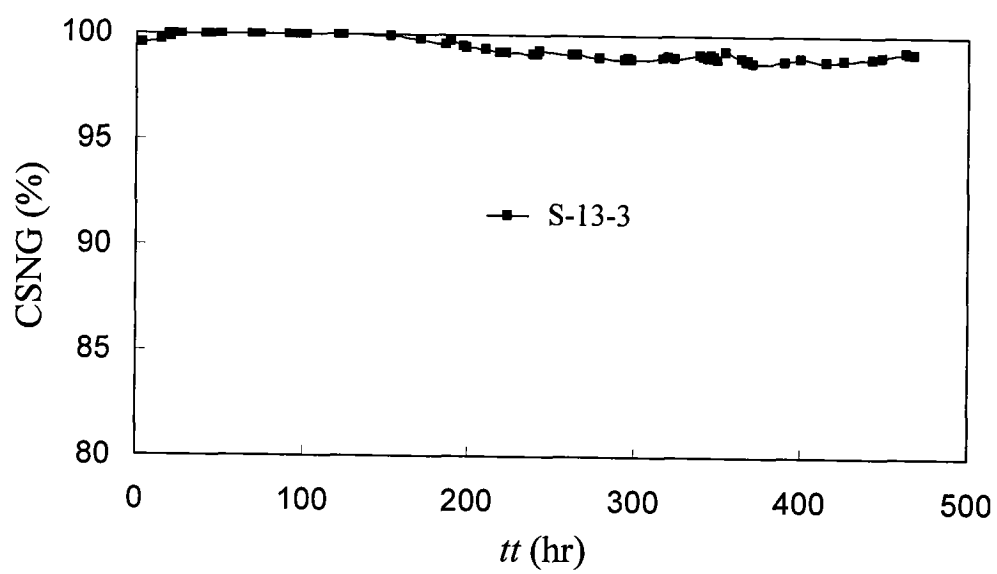


图 19