



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103298552 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 14

(21) 申请号 201180063368. 7

B01J 35/10(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 12. 27

B01J 23/847(2006. 01)

C01B 3/06(2006. 01)

(30) 优先权数据

294076/2010 2010. 12. 28 JP

226628/2011 2011. 10. 14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 06. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/080587 2011. 12. 27

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/091168 EN 2012. 07. 05

(73) 专利权人 丰田自动车株式会社

地址 日本爱知县

专利权人 国立大学法人熊本大学

(72) 发明人 竹岛伸一 町田正人

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(56) 对比文件

CN 101745401 A, 2010. 06. 23, 全文.

W0 9012646 A1, 1990. 11. 01, 全文.

CN 101559376 A, 2009. 10. 21, 全文.

CN 101855013 A, 2010. 10. 06, 说明书第
[0024]、[0026]、[0037]–[0038]、[0046]–[0048]
段.

审查员 吴小莉

(51) Int. Cl.

B01J 23/22(2006. 01)

B01J 37/02(2006. 01)

权利要求书1页 说明书14页 附图5页

(54) 发明名称

用于分解三氧化硫的催化剂和制氢方法

(57) 摘要

提供了三氧化硫分解催化剂,特别是能够降低通过 S-I 循环法制氢时所需温度的三氧化硫分解催化剂。提供了包含钒和至少一种选自过渡金属和稀土元素的金属的复合氧化物的三氧化硫分解催化剂。此外,提供了二氧化硫制造方法,包括通过使用上述三氧化硫分解催化剂将三氧化硫分解成二氧化硫和氧。此外,提供了制氢方法,其中通过 S-I 循环法将三氧化硫分解成二氧化硫和氧的反应通过上述二氧化硫制造方法进行。

1. 二氧化硫的制造方法,包括使用三氧化硫分解催化剂将三氧化硫分解成二氧化硫和氧,其中三氧化硫分解催化剂包含下述元素的复合氧化物:钒和至少一种选自过渡金属和稀土元素组成的组的金属。

2. 如权利要求1中所述的方法,其中所述至少一种金属选自铜(Cu)、铬(Cr)、钛(Ti)、锆(Zr)、镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)及其组合组成的组。

3. 如权利要求1中所述的方法,其中在所述复合氧化物中,所述至少一种金属与钒之间的原子比为1:9至9:1。

4. 如权利要求1中所述的方法,其中所述至少一种金属是铈(Ce),且

在所述复合氧化物中,铈与钒之间的原子比(铈:钒)为0.4:1至小于1:1。

5. 如权利要求4中所述的方法,其中在所述复合氧化物中,铈与钒之间的原子比(铈:钒)为0.8:1至0.95:1。

6. 如权利要求1所述的方法,其中所述复合氧化物负载在载体上。

7. 如权利要求6中所述的方法,其中所述载体选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其组合组成的组。

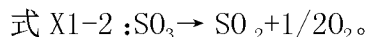
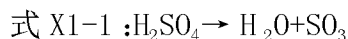
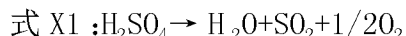
8. 如权利要求7中所述的方法,其中所述载体是具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体。

9. 如权利要求8中所述的方法,其中所述复合氧化物负载在所述多孔二氧化硅载体的孔隙结构内,且

在所述多孔二氧化硅载体的孔隙分布中,可归因于二氧化硅初级粒子之间的间隙的峰存在于5至50纳米的孔径范围内,可归因于二氧化硅粒子内的孔隙结构的峰存在于1至5纳米的孔径范围内。

10. 如权利要求1中所述的方法,其中所述分解是在800℃或更低的温度进行的。

11. 制氢法,包括将水分解成氢和氧,其中所述方法包括通过下式X1所示的反应将硫酸分解成水、二氧化硫和氧,并且在作为下式X1所示反应的元反应的下式X1-1和X1-2所示的元反应中,式X1-2所示的元反应是通过权利要求1至10任一项中所述的方法进行的:



12. 如权利要求11中所述的制氢法,其是S-I循环法、Westinghouse循环法、Ispra-Mark 13循环法、或Los Alamos科学实验室循环法。

用于分解三氧化硫的催化剂和制氢方法

[技术领域]

[0001] 本发明涉及用于分解三氧化硫(SO_3)的催化剂。本发明还涉及制氢方法,其包括通过使用用于分解三氧化硫的催化剂分解三氧化硫的步骤。

[背景技术]

[0002] 近年来,由于诸如全球变暖的问题,氢作为燃烧过程中不生成二氧化碳的清洁能源引人注意。

[0003] 通常,为了制造氢,采用下式(A1)和(A2)所表示的烃燃料的蒸汽重整:

[0004] (A1) $\text{C}_n\text{H}_m + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO} + (n+m/2)\text{H}_2$

[0005] (A2) $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

[0006] 总反应: $\text{C}_n\text{H}_m + 2n\text{H}_2\text{O} \rightarrow n\text{CO}_2 + (2n+m/2)\text{H}_2$

[0007] 因此,尽管氢燃烧本身不生成二氧化碳,在制氢过程中通常还是会生成二氧化碳。

[0008] 在这方面,已经提出使用太阳能或核热能作为无需使用烃燃料的制氢方法(参见专利文献1和非专利文献1)。

[0009] 作为通过利用热能由水制造氢的方法,已经提出了称为S-I(硫-碘)循环法的方法,由下式(B1)至(B3)表示:

[0010] (B1) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{液}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{气}) + \text{SO}_2(\text{气}) + 1/2\text{O}_2(\text{气})$

[0011] (反应温度 = 大约 950°C , $\Delta H = 188.8\text{kJ/mol-H}_2$)

[0012] (B2) $\text{I}_2(\text{液}) + \text{SO}_2(\text{气}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{液}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{液})$

[0013] (反应温度 = 大约 130°C , $\Delta H = -31.8\text{kJ/mol-H}_2$)

[0014] (B3) $2\text{HI}(\text{液}) \rightarrow \text{H}_2(\text{气}) + \text{I}_2(\text{气})$

[0015] (反应温度 = 大约 400°C , $\Delta H = 146.3\text{kJ/mol-H}_2$)

[0016] 式(B1)至(B3)所表示的S-I(硫碘)循环法的总反应如下:

[0017] $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + 1/2\text{O}_2$

[0018] ($\Delta H = 286.5\text{kJ/mol-H}_2$ (在更高热值基础上))

[0019] ($\Delta H = 241.5\text{kJ/mol-H}_2$ (在更低热值基础上))

[0020] 在这里,式(B1)的反应可以分为下式(B1-1)和(B1-2)的两个元反应:

[0021] (B1-1) $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{液}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{气}) + \text{SO}_3(\text{气})$

[0022] (反应温度 = 大约 300°C , $\Delta H = 90.9\text{kJ/mol-H}_2$)

[0023] (B1-2) $\text{SO}_3(\text{气}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{气}) + 1/2\text{O}_2(\text{气})$

[0024] (反应温度 = 大约 950°C , $\Delta H = 97.9\text{kJ/mol-H}_2$)

[0025] 也就是说,在通过S-I循环法制氢的情况下,式(B1-2)的三氧化硫(SO_3)分解反应需要最高的温度,该反应中所需的高温不容易获得。

[0026] 关于此问题,非专利文献1描述了当使用太阳能作为热源时燃烧天然气(如果需要的话)并由此获得附加的热能。

[0027] 而且,为了降低式(B1-2)的三氧化硫分解反应所需温度,已经提出使用铂催化剂。

已知当铂催化剂用于该反应时,该催化剂在开始使用时具有高性能,但是,铂被与反应中产生的氧化,并因为铂粒子的粗化,催化活性降低。此外,铂催化剂价格昂贵,因此其工业规模应用困难。

[0028] 在这方面,非专利文献 2 已经提出了一种技术,其中,为了降低三氧化硫分解反应中所需的温度,通过将其沉积在氧化铝载体上使用选自铂(Pt)、铬(Cr)、铁(Fe)及其氧化物的催化剂。

[0029] 此外,关于 S-I 循环法,专利文献 2 已经提出了一种技术,其中在式(B2)所表示的反应中,也就是说在由碘、二氧化硫和水获得碘化氢与硫酸的反应中,二氧化硫与水的反应在阳离子交换膜的阴极一侧进行,碘的反应在阳离子交换膜的阳极一侧进行,由此省略后继分离操作。

[0030] 顺带提及,除 S-I 循环法之外,Westinghouse 循环法、Ispra-Mark13 循环法、Los Alamos 科学实验室循环法等等作为通过利用热能制氢的方法是已知的。但是,在这些方法中,三氧化硫必须如式(B1-2)中那样分解为二氧化硫和氢。

[0031] [相关技术]

[0032] [专利文献]

[0033] [专利文献 1] 特开(日本未审专利公开)No. 2007-218604

[0034] [专利文献 2] 特开 No. 2005-041764

[0035] 非专利文献

[0036] [非专利文献 1]A.Giaconia 等人,International Journal of Hydrogen Energy, 32, 469-481 (2007)

[0037] [非专利文献 2]H.Tagawa 等人,International Journal of Hydrogen Energy, 14, 11-17 (1989)

[0038] [发明概述]

[0039] [本发明要解决的问题]

[0040] 本发明提供三氧化硫分解催化剂,特别提供能够降低由水制氢时所需温度的三氧化硫分解催化剂。

[0041] [解决问题的手段]

[0042] 作为深入研究的结果,本发明人已经实现了下述本发明。

[0043] <1> 三氧化硫分解催化剂,其包含下述元素的复合氧化物:钒和至少一种选自由过渡金属和稀土元素组成的组的金属。

[0044] <2> 如上文<1>中所述的催化剂,其中所述至少一种金属选自由铜(Cu)、铬(Cr)、钛(Ti)、锆(Zr)、镧(La)、铈(Ce)、钕(Nd)及其组合组成的组。

[0045] <3> 如上文<1>或<2>中所述的催化剂,其中在所述复合氧化物中,所述至少一种金属与钒之间的原子比为 1:9 至 9:1。

[0046] <4> 如上文<1>中所述的催化剂,其中所述至少一种金属是铈(Ce),并且在所述复合氧化物中,铈与钒之间的原子比(铈:钒)为 0.4:1 至小于 1:1。

[0047] <5> 如上文<4>中所述的催化剂,其中在所述复合氧化物中,铈与钒之间的原子比(铈:钒)为 0.8:1 至 0.95:1。

[0048] <6> 如上文<1>至<5>中任一项所述的催化剂,其中所述复合氧化物负载在载体

上。

[0049] <7> 如上文 <6> 中所述的催化剂,其中所述载体选自由二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛及其组合组成的组。

[0050] <8> 如上文 <7> 中所述的催化剂,其中所述载体是具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体。

[0051] <9> 如上文 <8> 中所述的催化剂,其中所述复合氧化物负载在所述多孔二氧化硅载体的孔隙结构内,并且

[0052] 在所述多孔二氧化硅载体的孔隙分布中,可归因于二氧化硅初级粒子之间的间隙的峰存在于 5 至 50 纳米的孔径范围内,可归因于二氧化硅粒子内的孔隙结构的峰存在于 1 至 5 纳米的孔径范围内。

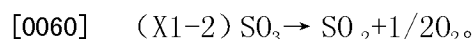
[0053] <10> 制造如上文 <6> 至 <9> 中任一项所述的催化剂的方法,包括:

[0054] 使所述载体吸收含有过渡金属元素或稀土元素的盐的水溶液和钒盐的水溶液中的一种水溶液,然后干燥和煅烧所述载体,使所述载体吸收过渡金属元素或稀土元素的盐的水溶液和钒盐的水溶液的另一水溶液,然后干燥和煅烧所述载体,并烧制所得载体。

[0055] <11> 二氧化硫的制造方法,包括使用如 <1> 至 <9> 中任一项所述的三氧化硫分解催化剂将三氧化硫分解成二氧化硫和氧。

[0056] <12> 如上文 <11> 中所述的方法,其中所述分解在 700℃ 或更低的温度进行。

[0057] <13> 制氢法,包括将水分解成氢和氧,其中所述方法包括通过下式 (X1) 所示的反应将硫酸分解成水、二氧化硫和氧,并且在作为下式 (X1) 所示反应的元反应的下式 (X1-1) 和 (X1-2) 所示的元反应中,式 (X1-2) 的元反应是通过 <11> 或 <12> 中所述的方法进行的:



[0061] <14> 如上文 <13> 中所述的制氢方法,其是 S-I 循环法、Westinghouse 循环法、Ispra-Mark13 循环法或 Los Alamos 科学实验室循环法。

[0062] [发明效果]

[0063] 根据本发明的三氧化硫分解催化剂,可以降低三氧化硫分解反应所需的温度。此外,根据本发明的二氧化硫制造方法,可以使三氧化硫在相对低的温度下分解以获得二氧化硫。此外,根据本发明的制氢方法,可以将水在相对低的温度下分解以获得氢。

[0064] [附图概述]

[0065] [图 1] 图 1 是显示在 (a) 实施例 A1 和 (b) 实施例 A2 中用作未负载催化剂的复合金属氧化物的 X 射线衍射分析结果的图。

[0066] [图 2] 图 2 是显示在 (a) 实施例 A3、(b) 实施例 A4 和 (c) 对比例 A1 中用作未负载催化剂的复合金属氧化物的 X 射线衍射分析结果的图。

[0067] [图 3] 图 3 是显示用于评价该三氧化硫分解催化剂的设备的图。

[0068] [图 4] 图 4 是显示当 (a) 铈 - 钒氧化物或 (b) 镧 - 钒氧化物用作三氧化硫 (SO_3) 分解催化剂时该催化剂表面气氛的示意图。

[0069] [图 5] 图 5 是显示当铈 - 钒氧化物用作三氧化硫 (SO_3) 分解催化剂时基于平衡转化的完成率的图。

[0070] [图 6] 图 6 是铈 - 钒氧化物 (Ce/V 比 :85 摩尔%) 的 X 射线衍射 (XRD) 分析的结果的图。

[0071] [图 7] 图 7 是显示当铈 - 钒氧化物、镧 - 钒氧化物或钕 - 钒氧化物用作三氧化硫 (SO_3) 分解催化剂时基于平衡转化的完成率的图。

[0072] [实施本发明的方式]

[0073] (三氧化硫分解催化剂)

[0074] 本发明的三氧化硫分解催化剂含有下述元素的复合氧化物 : 钒和至少一种选自由过渡金属和稀土元素组成的组的金属。

[0075] 根据本发明的三氧化硫分解催化剂, 可以降低式 (B1-2) 的三氧化硫分解反应所需的温度, 并且例如在大约 700°C 或更低的温度下, 可以使该三氧化硫分解反应以相当高的速率进行。

[0076] 如上所述, 在分解三氧化硫的常规过程中, 通常使用接近 $1,000^\circ\text{C}$ 的温度。但是, 能够承受这样高温的材料非常有限, 并且相当昂贵

[0077] 此外, 接近 $1,000^\circ\text{C}$ 的高温几乎不可能以低成本由太阳能获得。更具体而言, 例如, 作为用于获得太阳热能的激光器, 抛物面型集光器、太阳能塔型集光器和抛物槽型集光器是已知的。其中, 在受益于简单结构和低成本并适于大规模工厂的抛物槽型集光器中, 考虑到在太阳能收集与辐射导致的能量耗散之间的平衡, 在接近 $1,000^\circ\text{C}$ 的高温下收集太阳能是不现实的。

[0078] 因此, 通过使用本发明的三氧化硫分解催化剂降低三氧化硫分解反应所需温度并使三氧化硫分解反应在例如大约 700°C 或更低的温度下以相当高的速率进行具有非常高的工业价值。

[0079] (三氧化硫分解催化剂 - 复合氧化物)

[0080] 关于构成本发明三氧化硫分解催化剂的复合氧化物的过渡金属或稀土元素, 可以使用任意过渡金属或稀土元素, 例如选自铜 (Cu)、铬 (Cr)、钛 (Ti)、锆 (Zr)、镧 (La)、铈 (Ce)、钕 (Nd) 及其组合的金属。

[0081] 在本发明三氧化硫分解催化剂的复合氧化物中, 钒和至少一种选自由过渡金属和稀土元素组成的组的金属之间的原子比 (至少一种金属例如过渡金属 : 钒) 可以为 1:9 至 9:1、2:8 至 8:2、3:7 至 7:3 或 4:6 至 6:4, 也就是说 1.11:1 至 9:1、0.25:1 至 4:1、0.43:1 至 2.33:1 或 0.67:1 至 1.5:1。

[0082] (三氧化硫分解催化剂 - 复合氧化物 - 使用铈的实施方案)

[0083] 在一种实施方案中, 构成本发明三氧化硫分解催化剂的复合氧化物的过渡金属或稀土元素是铈 (Ce), 并且铈与钒之间的原子比 (铈 : 钒) 为 0.4:1 至小于 1:1、0.5:1 至小于 1:1、0.6:1 至 0.99:1、0.6:1 至 0.95:1、0.7:1 至 0.95:1 或 0.8:1 至 0.95:1。

[0084] 在该实施方案中, 当构成本发明三氧化硫分解催化剂的复合氧化物的过渡金属或稀土元素是铈时, 可以通过以比钒小的原子比使用铈来提高催化活性。

[0085] 尽管不被理论束缚, 这被认为与以下事实相关 : 铈 - 钒氧化物具有式 CeVO_4 表示的锆石型或白钨矿型结构, 并且在上面的结构中, 铈 (Ce) 以三价 (Ce^{III}) 状态存在 (Jana Padezenik Gomilseek 等, "X-Ray absorption study of CeO_2 and Ce/V mixed oxide thin films obtained by sol-gel deposition", Thin Solid Films, 第 446 卷, 第 1 期, 第

117-123 页),但是在该复合氧化物作为催化剂的使用条件下,铈(Ce)负责取四价(Ce^{IV})状态。

[0086] 具体而言,相信在该复合氧化物作为催化剂的使用条件下,该复合氧化物处于如图 4(a) 中所示略带正电荷的状态($(\text{Ce}^{\text{III}}_{1-\delta}\text{Ce}^{\text{IV}}_{\delta}\text{V}^{\text{V}}\text{O}_4)^{\delta+}$),这产生了氧(O_2)或阳离子(O^{2-})富集在该复合氧化物表面附近的状况。在这种情况下,通过下式(B1-2)显示的三氧化硫(SO_3)分解反应的平衡据信向左侧移动,该三氧化硫分解反应几乎不发生。

[0087] (B1-2) $\text{SO}_3(\text{气}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{气}) + 1/2\text{O}_2(\text{气})$

[0088] 也就是说,在使用铈-钒氧化物作为催化剂的情况下,由三氧化硫向二氧化硫的转化率据信不仅受反应速率的限制,还受复合氧化物表面附近气氛中的平衡的限制。

[0089] 另一方面,当铈以比钒小的原子比使用时,据信由于在该表面上缺乏铈而减少了该问题,并且同时,脱除了与铈对应的氧的部位变成氧缺陷,加速了三氧化硫在该部位中的吸附和分解。但是,如果铈对钒的比太小,这被认为使得无法保持上述结构,导致三氧化硫分解反应的催化活性降低。在这方面,可以确定,当铈对钒的比降低时,上述结构可以保持,直到铈与钒之间的比(Ce:V)变为大约 0.5:1。

[0090] 顺便提及,与铈类似,在属于稀土的镧(La)和钕(Nd)的情况下,铈所遇到的问题没有发生。这被认为是由于镧和钕稳定地具有三价氧化态(图 4(b))。

[0091] (三氧化硫分解催化剂 - 复合氧化物 - 制造方法)

[0092] 本发明的三氧化硫分解催化剂的复合金属氧化物可以通过任意方法获得。

[0093] 例如,该复合氧化物可以通过将构成该复合氧化物的单独的金属氧化物混合并烧制该混合物来获得。此外,在选择过渡金属元素等的盐和钒盐以便能够将其共沉淀的情况下,该复合氧化物前体通过由含有过渡金属元素等的盐和钒盐的水溶液共沉淀获得,并烧制获得的共沉淀物,由此可以获得该复合氧化物。

[0094] 此外,当本发明的三氧化硫分解催化剂是其中该复合氧化物负载在载体上的负载催化剂时,使该载体吸收含有过渡金属元素或稀土元素的盐的水溶液、干燥并煅烧;然后使该载体吸收钒盐的水溶液、干燥并煅烧;并且然后烧制获得的载体,由此可以获得本发明的三氧化硫分解催化剂。相反,可以使该载体首先吸收钒盐的水溶液、干燥并煅烧;然后使该载体吸收含有过渡金属元素等的盐的水溶液、干燥并煅烧;并且然后烧制获得的载体,由此可以获得本发明的三氧化硫分解催化剂。此外,在选择钒盐和过渡金属元素等的盐以便能够将其共沉淀的情况下,可以使该载体吸收含有钒盐和过渡金属等的盐的水溶液、干燥和煅烧;并且然后烧制获得的载体,由此可以获得本发明的三氧化硫分解催化剂。

[0095] (三氧化硫分解催化剂 - 载体)

[0096] 本发明三氧化硫分解催化剂的复合氧化物可以负载在载体上,由此提高该复合氧化物的表面积和抑制使用过程中该复合氧化物的表面积的降低。在这方面,可用的载体包括选自二氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化钛及其组合的载体。

[0097] 因此,例如,二氧化硅、特别是具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体可以用作该载体。在这种情况下,该复合氧化物优选负载在该多孔二氧化硅载体的孔隙结构内部。此外,在这种情况下,多孔二氧化硅载体优选具有孔隙分布,所述孔隙分布为:可归因于二氧化硅初级粒子之间的缝隙的峰存在于 5 至 50 纳米的孔径、特别是 5 至 30 纳米的孔径范围内,并且可归因于二氧化硅粒子内部孔隙结构的峰存在于 1 至 5 纳米的孔径、特别是 2 至 4 纳米

的孔径范围内。

[0098] 在以这种方式使用具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体的情况下,该复合氧化物可以负载在该多孔二氧化硅载体的孔隙结构的表面附近,并且由此可以抑制该复合氧化物粒子的烧结。尽管不受理论的束缚,但相信通过保持在这种非常微细的状态下的复合氧化物粒子,不仅催化剂的表面积因催化剂的微颗粒化而提高大约 100 倍,有时还改变了该催化剂表面的性质以改善了该复合氧化物的催化性能。

[0099] 此外,相信在具有孔隙结构的多孔二氧化硅粒子的孔隙分布中,产生孔隙的双尺寸分布,并由此将具有高扩散速度的气相气体以高速度从孔隙尺寸为十至几十纳米的孔隙供应到具有广阔表面积和数纳米孔隙尺寸的活性位点处。这提高了使复合氧化物粒子与三氧化硫接触的机会,由此改善了催化剂性能。

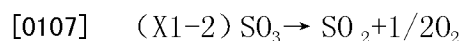
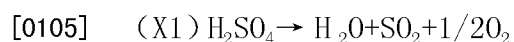
[0100] 顺便提及,具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体可以通过日本未审专利公开号 2008-12382 中描述的方法获得。

[0101] (二氧化硫制造方法)

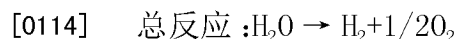
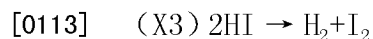
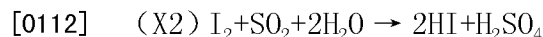
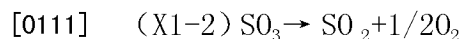
[0102] 本发明的制造二氧化硫的方法包括通过使用本发明的三氧化硫分解催化剂将三氧化硫分解为二氧化硫和氧。在该方法中,使用本发明的三氧化硫分解催化剂,由此该分解可以在比常规的三氧化硫分解方法中更低的温度下进行,例如在 800℃或更低、750℃或更低、700℃或更低、或 650℃或更低的温度。

[0103] (制氢方法)

[0104] 本发明的制氢方法包括将水分成氢和氧,例如通过 S-I 循环法、Westinghouse 循环法、Ispra-Mark13 循环法或 Los Alamos 科学实验室循环法将水分成氢和氧。这里,本发明的方法包括通过由下式(X1)表示的反应将硫酸分解为水、二氧化硫和氧,并且在作为下式(X1)表示的反应的元反应的式(X1-1)和(X1-2)的元反应中,式(X1-2)的元反应是通过本发明的制造二氧化硫的方法进行的:

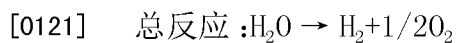
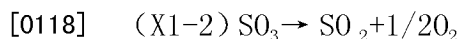


[0108] 也就是说,例如,在下式(X1)至(X3)表示的 S-I (硫-碘)循环法中,本发明的制氢方法包括,在作为式(X1)的反应的元反应的式(X1-1)和(X1-2)的元反应中,通过本发明的制造二氧化硫的方法进行式(X1-2)的元反应:

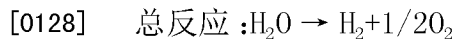
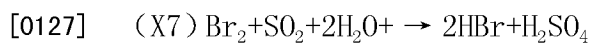
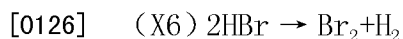
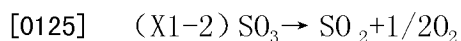
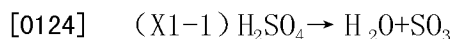
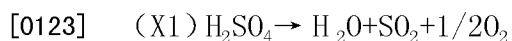


[0115] 此外,例如,在下式(X1)、(X4)和(X5)表示的 Westinghouse 循环法中,本发明的制氢方法包括,在作为式(X1)的反应的元反应的式(X1-1)和(X1-2)的元反应中,通过本发明的制造二氧化硫的方法进行式(X1-2)的元反应:

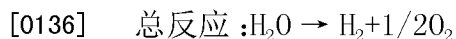
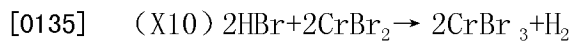
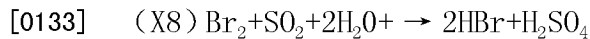
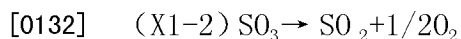
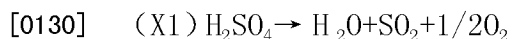




[0122] 此外,例如,在下式(X1)、(X6)和(X7)表示的 Ispra-Mark13 循环法中,本发明的制氢方法包括,在作为式(X1)的反应的元反应的式(X1-1)和(X1-2)的元反应中,通过本发明的制造二氧化硫的方法进行式(X1-2)的元反应:



[0129] 此外,例如,在下式(X1)和(X8)至(X10)表示的 Los Alamos 科学实验室循环法中,本发明的制氢方法包括,在作为式(X1)的反应的元反应的式(X1-1)和(X1-2)的元反应中,通过本发明的制造二氧化硫的方法进行式(X1-2)的元反应:



[0137] [实施例]

[0138] << 实施例 A1 >>

[0139] 在该实施例中,使用铜(Cu)和钒(V)的复合金属氧化物(Cu-V-O)作为催化剂。

[0140] (制造未负载催化剂)

[0141] 将各金属原子比为 1:1 的氧化铜和氧化钒在研钵中研磨并充分混合,并将混合物装入氧化铝制成的坩埚中,在 750℃ 烧制 12 小时,由此获得用作催化剂的未负载催化剂。图 1 (a) 显示了获得的未负载催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)结果。

[0142] (制造负载催化剂)

[0143] 如下制造负载催化剂,其中复合金属氧化物负载在具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体上。

[0144] (制造负载催化剂 - 制造多孔二氧化硅载体)

[0145] 用于该负载催化剂的多孔二氧化硅载体通过类似于 JP-A-2008-12382 中所述方法的方法制得。也就是说,如下制造该多孔二氧化硅载体。

[0146] 在 6L (升) 蒸馏水中溶解 1 千克的十六烷基三甲基氯化铵。将获得的水溶液搅拌超过 2 小时以使该十六烷基三甲基氯化铵自定位。然后,向具有在其中自定位的十六烷基

三甲基氯化铵的溶液中加入四乙氧基硅烷和氨水并将溶液的 pH 调节至 9.5。

[0147] 在该溶液中,使四乙氧基硅烷水解超过 30 小时以便在定位的十六烷基胺周围沉淀二氧化硅,由此形成由具有纳米尺寸孔隙的初级粒子组成的二次粒子,并由此获得多孔二氧化硅载体前体。

[0148] 然后,将获得的多孔二氧化硅载体前体用含水乙醇洗涤,过滤,干燥并在空气中在 800℃ 烧制超过 2 小时以获得多孔二氧化硅载体。

[0149] 这里获得的多孔二氧化硅载体具有可归因于二氧化硅孔结构的大约 2.7 纳米的孔隙和可归因于二氧化硅初级粒子之间缝隙的超过 10 纳米的孔隙。

[0150] (制造负载催化剂 - 复合金属氧化物的加载)

[0151] 通过水吸收加载法在多孔二氧化硅上加载复合氧化物。具体而言,首先,将硝酸铜溶解在水中以制备水溶液,使载体吸收该水溶液,在 150℃ 干燥并在 350℃ 煅烧 1 小时。然后,将偏钒酸铵溶解在水中,使载体吸收所得水溶液,在 150℃ 干燥并在 350℃ 煅烧超过 1 小时。最后,将获得的载体在 600℃ 烧制超过 2 小时以获得负载复合氧化物的多孔二氧化硅载体。

[0152] 负载的铜的量设定为 0.12 摩尔 /100 克载体,负载的钒的量设定为 0.12 摩尔 /100 克载体。

[0153] << 实施例 A2>>

[0154] 在实施例 A2 中,使用铬(Cr)和钒(V)的复合金属氧化物(Cr-V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的方式制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中烧制温度变为 700℃。

[0155] 图 1 (b) 显示了获得的未负载催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)结果。

[0156] << 实施例 A3>>

[0157] 在实施例 A3 中,使用铈(Ce)和钒(V)的复合金属氧化物(Ce-V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的方式制造未负载的催化剂和负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中烧制温度变为 700℃。

[0158] 图 2 (a) 显示了获得的未负载催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)结果。

[0159] << 实施例 A4>>

[0160] 在实施例 A4 中,使用锆(Zr)和钒(V)的复合金属氧化物(Zr-V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的方式制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中烧制温度变为 700℃。

[0161] 图 2 (b) 显示了获得的未负载催化剂的 X 射线衍射分析(XRD)结果。

[0162] << 实施例 A5>>

[0163] 在实施例 A5 中,使用钛(Ti)和钒(V)的复合金属氧化物(Ti-V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的方式制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中烧制温度变为 600℃。

[0164] << 实施例 A6>>

[0165] 在实施例 A6 中,使用镧(La)和钒(V)的复合金属氧化物(La-V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的方式制造负载的催化剂。

[0166] << 实施例 A7>>

[0167] 在实施例 A7 中,使用钕(Nd)和钒(V)的复合金属氧化物(Nd-V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的方式制造负载的催化剂。

[0168] << 对比例 A1>>

[0169] 在对比例 A1 中,使用锌(Zn)和钒(V)的复合金属氧化物(Zn-V-O)作为催化剂。以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中烧制温度变为 700℃。

[0170] 图 2 (c) 显示了获得的未负载催化剂的 X 射线衍射分析(XRD) 结果。

[0171] << 对比例 A2>>

[0172] 在对比例 A2 中,使用铬(Cr)的氧化物(Cr-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂和负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中不进行用于形成复合氧化物的烧制,并且在负载催化剂制造中负载的铬的量设定为 0.24 摩尔 /100 克载体。

[0173] << 对比例 A3>>

[0174] 在对比例 A3 中,使用铁(Fe)的氧化物(Fe-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂和负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中不进行用于形成复合氧化物的烧制,并且在负载催化剂制造中负载的铁的量设定为 0.24 摩尔 /100 克载体。

[0175] << 对比例 A4>>

[0176] 在对比例 A4 中,使用铜(Cu)的氧化物(Cu-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中不进行用于形成复合氧化物的烧制。

[0177] << 对比例 A5>>

[0178] 在对比例 A5 中,使用钒(V)的氧化物(V-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中不进行用于形成复合氧化物的烧制。

[0179] << 对比例 A6>>

[0180] 在对比例 A6 中,使用镍(Ni)的氧化物(Ni-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中不进行用于形成复合氧化物的烧制。

[0181] << 对比例 A7>>

[0182] 在对比例 A7 中,使用钴(Co)的氧化物(Co-O)作为催化剂。这里,以与实施例 A1 相同的程序制造未负载的催化剂,不同的是在未负载催化剂制造中不进行用于形成复合氧化物的烧制。

[0183] << 对比例 A8>>

[0184] 在对比例 A8 中,不使用催化剂。

[0185] << 参考例 A>>

[0186] 在参考例 A 中,将铂加载在 γ -氧化铝载体上以制造负载的催化剂。负载的 Pt 的量设定为 0.5 克 /100 克载体。

[0187] (评价)

[0188] 通过使用图 1 中显示的固定床流动反应器,对实施例、对比例和参考例的未负载催化剂和负载催化剂的下式(X1-2)的三氧化硫分解反应的转化率进行评价:

[0189] $(X1-2) SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$

[0190] 具体而言,如下所述通过参考图 3 评价三氧化硫分解反应的转化率。

[0191] 在石英制反应管 4 (内径:10 毫米)中装入 0.5 克调节为 14 至 20 目的未负载催化剂或负载催化剂作为催化剂床 10。分别由氮供应部件 1 和硫酸供应部件 3 向该石英制反应管 4 的下段供应氮(N_2) (100 毫升/分钟)和 47 重量%的硫酸(H_2SO_4)水溶液(50 微升/分钟)。

[0192] 将供应到该石英制反应管 4 下段中的硫酸(H_2SO_4)在该石英制反应管 4 的下段和中段中加热,以分解为三氧化硫(SO_3)和氧(O_2)并流入催化剂床 10(SO_3 :4.5 摩尔%, H_2O :31 摩尔%, N_2 :余量,以 0℃计的气体流速:148.5 cm^3/min ,重量流量比(W/F 比): $5.61 \times 10^{-5} g \cdot h/cm^3$,气时空速(GHSV):大约 15,000 h^{-1})。

[0193] 这里,在石英制反应管 4 中,通过加热器 4a 将所述下段加热至大约 400℃,通过加热器 4b 将所述中段加热至大约 600℃。此外,将该石英制反应管 4 下段的上段通过加热器 4c 初始加热至大约 600℃,并在到达稳态后加热至 650℃。

[0194] 在通过加热器 4c 将该石英制反应管 4 的上段加热至 650℃后,将来自该石英制反应管 4 的流出气体空气冷却并然后鼓泡穿过 0.05M 的碘(I_2)溶液,二氧化硫(SO_2)吸收在该碘溶液中。用 0.025M 的硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3$)溶液对已经吸收了二氧化硫的碘溶液进行碘量滴定以测定吸收的二氧化硫的量。

[0195] 此外,将鼓泡穿过该碘溶液的流出气体用干冰/乙醇混合物冷却,用雾吸收剂和硅胶完全除去残留的二氧化硫和三氧化硫。然后,通过使用磁压力式氧分析仪(Horiba Ltd. 制造的 MPA3000)和气相色谱仪(Shimadzu Corporation 制造的 GC8A,分子筛 5A, TCD 检测器)测定氧(O_2)的量。

[0196] 由如上测定的二氧化硫与氧的量计算三氧化硫(SO_3)向二氧化硫(SO_2)的转化率。

[0197] 实施例、对比例和参考例的评价结果显示在下表 1 中。

[0198] [表 1]

[0199]

	催化剂	转化率	
		无载体(%)	有载体 (SiO ₂) (%)
实施例 A1	Cu-V-O	51.7	93.6
实施例 A2	Cr-V-O	45.9	-
实施例 A3	Ce-V-O	26.9	67.9
实施例 A4	Zr-V-O	39.3	-
实施例 A5	Ti-V-O	67.2	-
实施例 A6	La-V-O	-	80.0
实施例 A7	Nd-V-O	-	93.6
对比例 A1	Zn-V-O	9.8	-
对比例 A2	Cr-O	40.5	53.3
对比例 A3	Fe-O	25.9	32.4
对比例 A4	Cu-O	6.2	-
对比例 A5	V-O	22.3	-
对比例 A6	Ni-O	(无转化)	-

[0200]

对比例 A7	Co-O	(无转化)	-
对比例 A8	无	(无转化)	-
参考例 A	Pt	-	84.3 (γ -氧化铝载体)

[0201] 由表 1 可以看出,与对比例的催化剂相比,实施例的催化剂在 650℃ 的相对低温度下具有显著优选的三氧化硫分解特性。此外,由表 1 理解的是,不使用贵金属的实施例的催化剂具有等于或高于使用铂(其为贵金属)的参考例的催化剂的三氧化硫分解特性。

[0202] 顺便提及,氧化钒、特别是对比例 A5 中使用的五氧化二钒(V₂O₅)在通过下式(C-1)至(C-3)表示的反应制造硫酸的称为接触法的方法中用于促进将二氧化硫分解以获得三氧化硫的式(C-2)的反应:

[0203] (C-1) S (固) + O₂ (气) → SO₂ (气)

[0204] (C-2) 2SO₂ (气) + O₂ (气) → 2SO₃ (气)

[0205] (C-3) SO₃ (气) + H₂O (液) → H₂SO₄ (液)

[0206] 但是,在使用氧化钒的对比例 A5 中,与实施例相比,转化率明显更低。

[0207] << 实施例 B >>

[0208] 在实施例 B 中,使用铈(Ce) 和钒(V) 的复合金属氧化物用作催化剂。

[0209] (制造负载催化剂)

[0210] 如下制造负载催化剂,其中复合金属氧化物负载在具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体上。

[0211] (制造负载催化剂 - 制造多孔二氧化硅载体)

[0212] 用于该负载催化剂的多孔二氧化硅载体通过类似于 JP-A-2008-12382 中所述方法的方法制得。也就是说,如下制造该多孔二氧化硅载体。

[0213] 在 600mL(毫升)蒸馏水中溶解 100.0 克的十六烷基三甲基氯化铵。将获得的水溶液搅拌超过 1 小时至不生成气泡的程度,以使该十六烷基三甲基氯化铵自定位。然后,向具有在其中自定位的十六烷基三甲基氯化铵的溶液中加入 69.35 克四乙氧基硅烷(有时称为原硅酸四乙酯),将所得溶液搅拌大约 5 分钟直到体系变得均匀。此外,加入 12.1 毫升 28% 的氨水,所得溶液搅拌直到体系变得均匀。获得的溶液的 pH 为 9.5。

[0214] 将该溶液静置 1 天,使溶液中的四乙氧基硅烷水解以便在定位的十六烷基胺周围沉淀二氧化硅,由此形成由具有纳米尺寸孔隙的初级粒子组成的二次粒子,并由此获得多孔二氧化硅载体前体。

[0215] 然后,将获得的多孔二氧化硅载体前体在 120℃干燥整夜,根据图 4 中显示的图煅烧,然后在空气中在 800℃烧制超过 2 小时以获得多孔二氧化硅载体。

[0216] (制造负载催化剂 - 复合金属氧化物的加载)

[0217] 通过水吸收加载法在多孔二氧化硅上加载复合氧化物。具体而言,首先,将硝酸铈溶解在水中以制备水溶液,使载体吸收该水溶液,在 150℃干燥并在 350℃煅烧超过 1 小时。然后将偏钒酸铵溶解在水中,使载体吸收所得水溶液,在 150℃干燥并在 800℃烧制超过 2 小时以获得实施例 B 的负载催化剂。

[0218] 负载的铈和钒的总量设定为 0.24 摩尔 /100 克载体,铈和钒之间的摩尔比(Ce/V 比)设定为表 2 中显示的值。

[0219] (评价)

[0220] 以与实施例 A1 等中的评价相同的方式评价下式(X1-2)的三氧化硫分解反应的转化率。

[0221] $(X1-2) SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$

[0222] 顺便提及,将反应温度设定为 600℃、650℃或 700℃。

[0223] 实施例 B 的评价结果显示在下表 2 和图 5 中。

[0224] [表 2]

[0225] 表 2

[0226]

Ce/V 比 (摩尔 %)	基于平衡转化的完成率 (%)		
	600℃	650℃	700℃
50	15.0	67.9	95.4
66.7	23.4	59.6	81.1
85	97.8	93.0	89.2
95	78.2	90.2	88.1
100	44.0	48.5	49.1

[0227] 由表 2 和图 5 可以看出,在其中 Ce/V 比为 100 摩尔%的情况下,其中在铈与钒之间的摩尔比为 1:1,甚至当反应温度从 600℃提高到 700℃时,基于平衡转化的完成率也没有明显的改善。另一方面,在其中 Ce/V 比为 95 摩尔%或更低的情况下,即其中在铈与钒之间的摩尔比小于 0.95:1,即使在 600℃或 650℃的反应温度下,基于平衡转化的完成率也得到了提高。

[0228] 从表 2 和图 5 还可看出,在 600℃的反应温度下,特别当 Ce/V 比为 85 摩尔%和 95 摩尔%时,基于平衡转化的完成率得到了提高。

[0229] 图 6 显示了其中 Ce/V 比为 85 摩尔%的铈-钒氧化物的 X 射线衍射(XRD)分析的结果。由该 XRD 分析结果可以看出,该复合氧化物的 XRD 灵敏性低,该复合氧化物基本上具有 CeVO_4 结构,即锆石型结构,作为主峰的 (200) 晶面峰略微向低角度一侧移动,并且在比作为主峰的 (200) 晶面峰更高角度一侧上的峰、特别是 (420) 晶面峰较大。

[0230] 在这方面,该复合氧化物的低 XRD 灵敏性被认为显示了该复合氧化物以微细粒子形式存在,并且主峰向低角度一侧移动被认为显示了该复合氧化物具有氧缺陷。

[0231] << 实施例 C >>

[0232] 在实施例 C 中,使用铈(Ce)、镧(La)或钕(Nd)和钒(V)的复合金属氧化物作为催化剂。

[0233] (制造负载催化剂)

[0234] 如下制造负载催化剂,其中复合金属氧化物负载在具有孔隙结构的多孔二氧化硅载体上。

[0235] (制造负载催化剂 - 制造多孔二氧化硅载体)

[0236] 如在实施例 B 中那样制造用于该负载催化剂的多孔二氧化硅载体。

[0237] (制造负载催化剂 - 复合金属氧化物的加载)

[0238] 通过水吸收加载法在多孔二氧化硅上加载复合氧化物。具体而言,首先,将铈、镧或钕的硝酸盐溶解在水中以制备水溶液,使载体吸收该水溶液,在 150℃干燥并在 350℃煅烧超过 1 小时。然后,将偏钒酸铵溶解在水中,使载体吸收所得水溶液,在 150℃干燥并在 800℃烧制超过 2 小时以获得实施例 C 的负载催化剂。

[0239] 负载的铈和钒各自的量设定为 0.12 摩尔 /100 克载体。

[0240] (评价)

[0241] 以与实施例 A1 等中评价相同的方式对下式(X1-2)的三氧化硫分解反应的转化率

进行评价。

[0242] $(X1-2) SO_3 \rightarrow SO_2 + 1/2 O_2$

[0243] 顺便提及,该反应温度设定为 600℃、650℃或 700℃。

[0244] 实施例 C 的评价结果显示在下表 3 和图 7 中。

[0245] [表 3]

[0246] 表 3

	基于平衡转化的完成率 (%)		
	600℃	650℃	700℃
[0247] 铈	44.0	48.5	49.1
镧	55.2	73.8	90.7
钕	56.3	81.5	86.7

[0248] 由表 3 和图 7 可以看出,在铈-钒氧化物的催化剂的情况下,与镧-钒氧化物催化剂和钕-钒氧化物催化剂相比,即使当反应温度高时,基于平衡转化的完成率(%)的改进也小。这表示在使用铈-钒氧化物作为催化剂的情况下,由三氧化硫向二氧化硫的转化率不仅受温度控制下的反应速率的限制,还受平衡、特别是在复合氧化物表面附近气氛中的平衡的限制。

[0249] 也就是说,从表 3 和图 7 可以估计,在铈-钒氧化物催化剂中,复合氧化物处于如图 4(a) 中所示略带正电荷的状态($(Ce^{III}_{1-\delta}Ce^{IV}_{\delta}V^{V}O_4)^{\delta+}$),这产生了氧(O_2)或阳离子(O^{2-})富集在该复合氧化物表面附近的状态,使得该三氧化硫(SO_3)分解反应几乎不发生。另一方面,在镧-钒氧化物催化剂和钕-钒氧化物催化剂中,镧和钕稳定地具有三价氧化态,并由于这种状态,没有发生铈所遇到的问题(图 4(b))。

[0250] [附图标记描述]

[0251] 1 氮供应部件

[0252] 3 硫酸供应部件

[0253] 4 石英制的反应管

[0254] 4a, 4b, 4c 加热器

[0255] 10 催化剂床

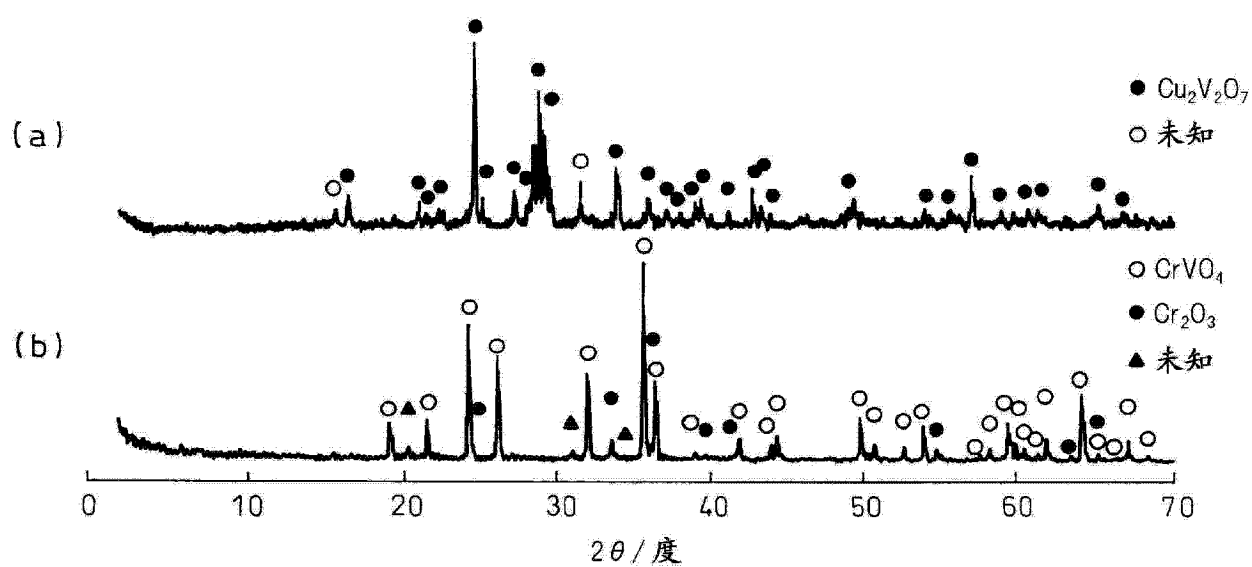


图 1

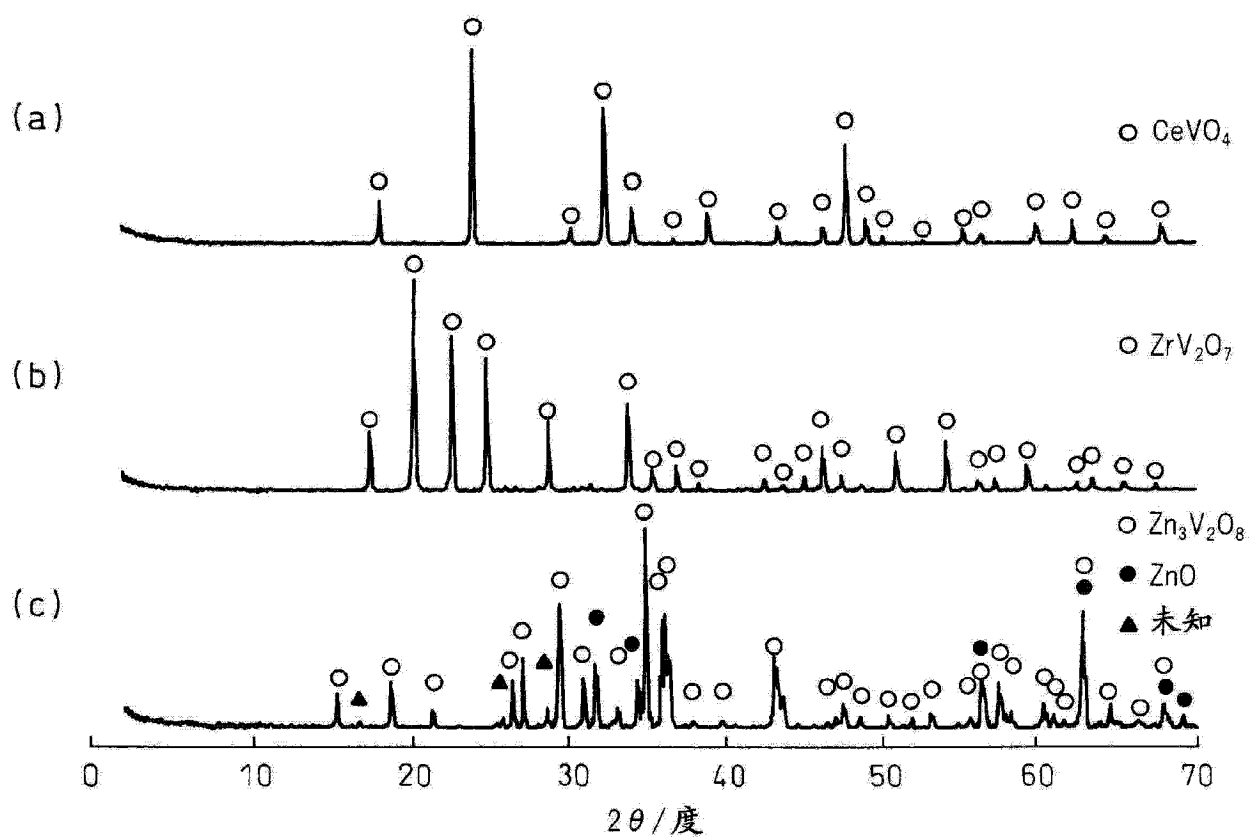


图 2

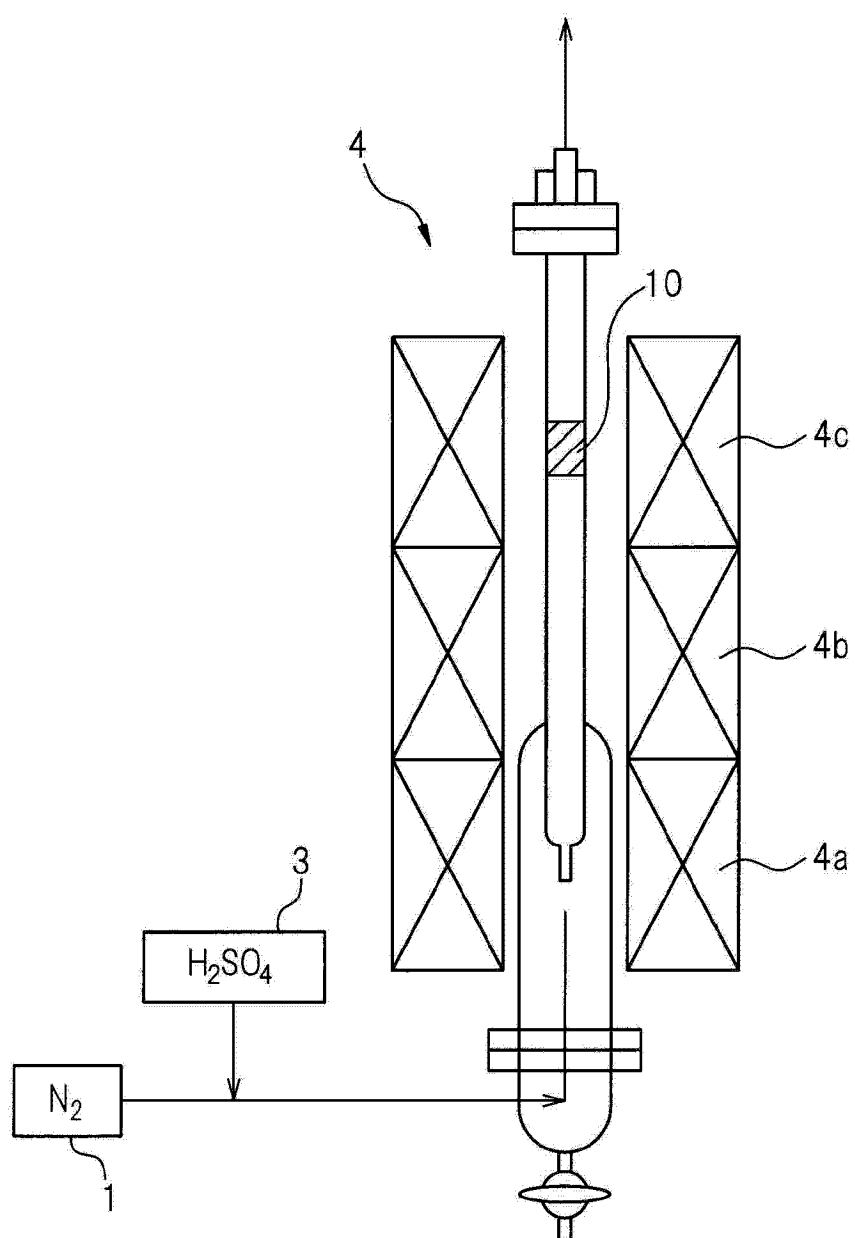


图 3

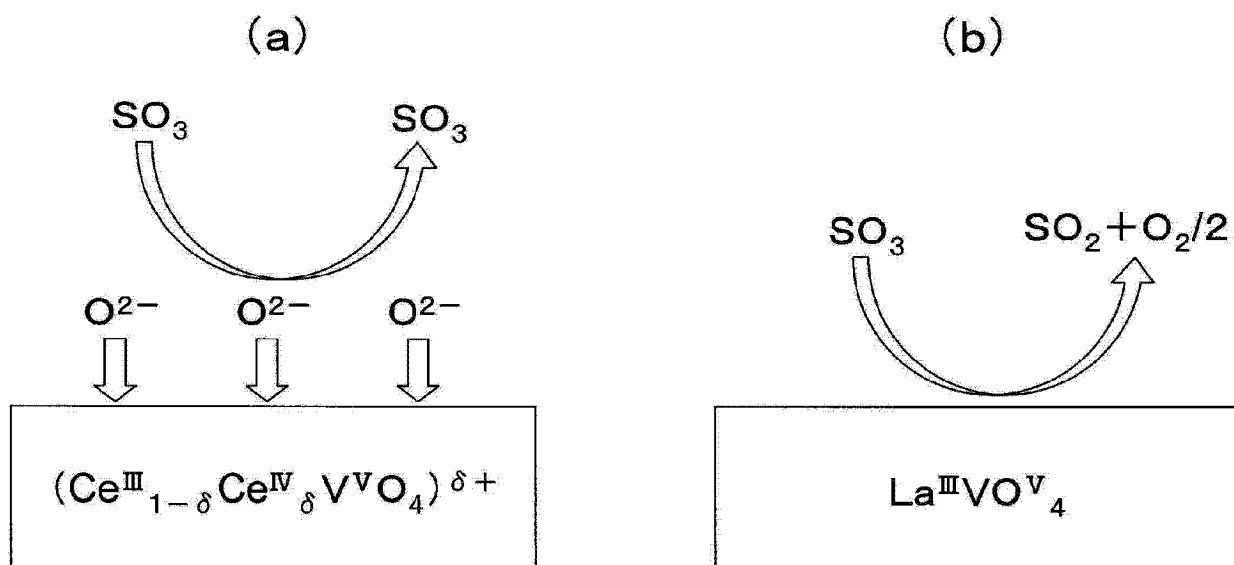


图 4

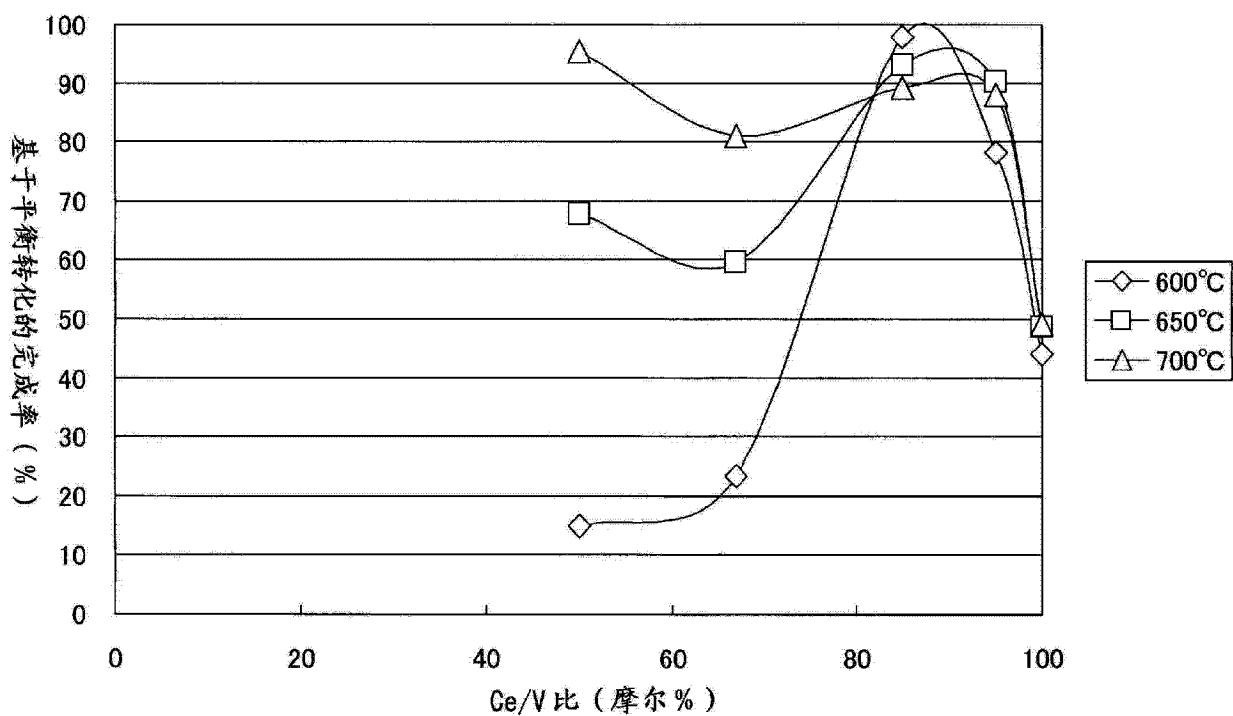


图 5

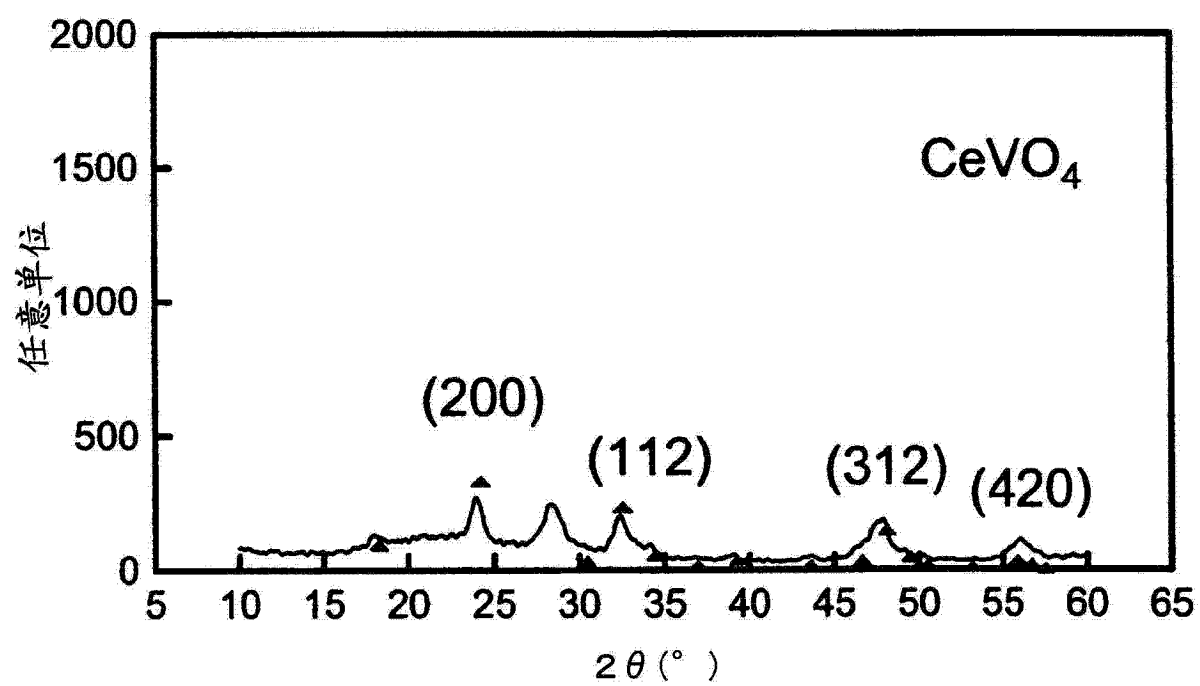


图 6

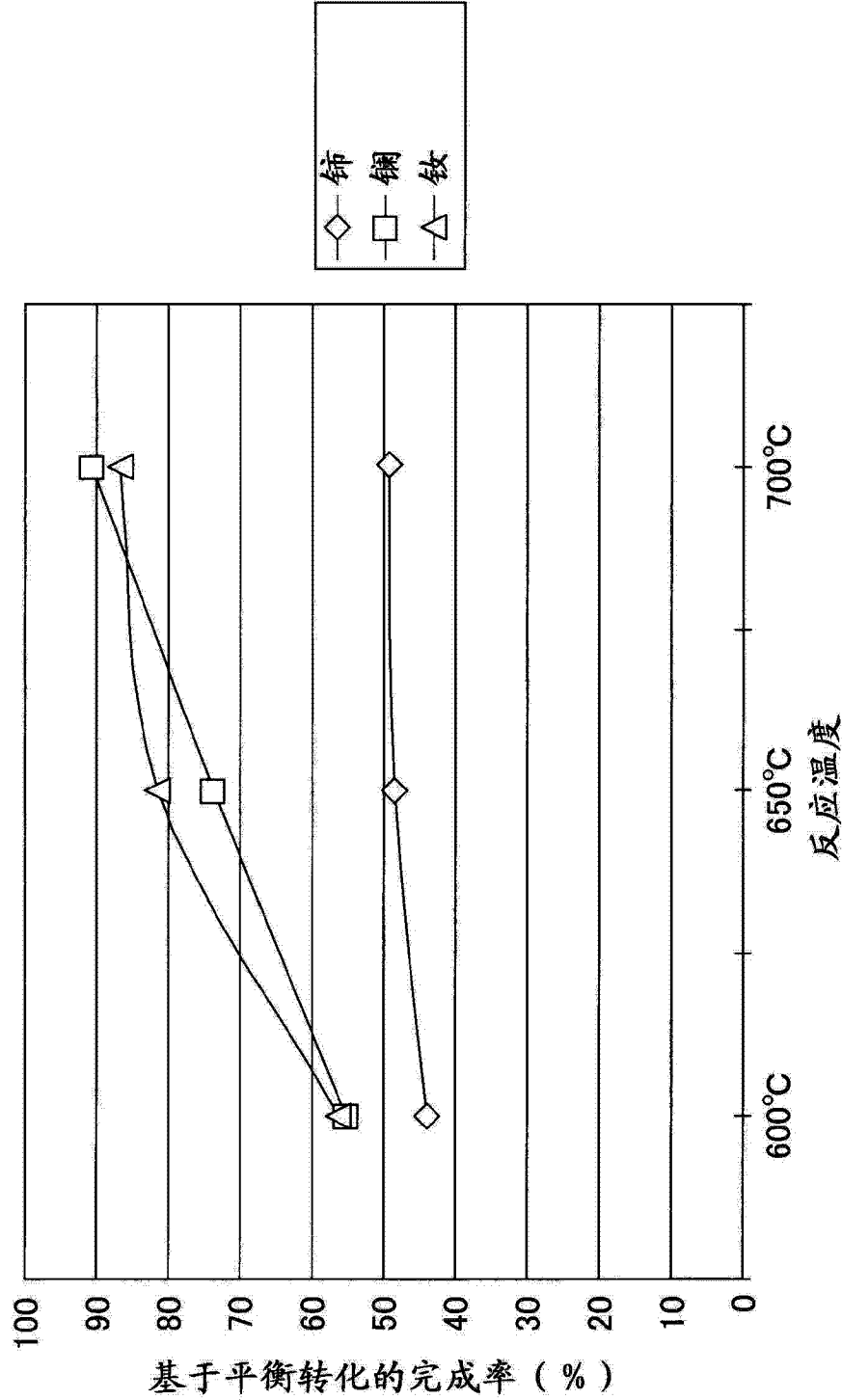


图 7