

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C01B 3/40
B01J 23/89



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03103445.4

[43] 公开日 2004 年 6 月 9 日

[11] 公开号 CN 1502547A

[22] 申请日 1998.6.16 [21] 申请号 03103445.4
分案原申请号 98801589.7
[30] 优先权
[32] 1997.10.7 [33] JP [31] 274114/1997
[32] 1997.10.7 [33] JP [31] 274115/1997
[32] 1998.4.17 [33] JP [31] 106829/1998
[32] 1998.4.17 [33] JP [31] 106830/1998
[32] 1998.4.17 [33] JP [31] 106831/1998
[32] 1998.4.17 [33] JP [31] 106832/1998
[32] 1998.4.17 [33] JP [31] 106833/1998
[71] 申请人 JFE 控股公司
地址 日本东京都
[72] 发明人 鹿田勉 大野阳太郎 井上纪夫
水口雅嗣 户村启二 古川武
门胁琢哉 岩渊贞良 小川高志

小野正巳 藤元薰
[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所
代理人 张平元 赵仁临

权利要求书 1 页 说明书 34 页 附图 4 页

[54] 发明名称 制造氢或合成气体用的催化剂及制造氢或合成气体的方法

[57] 摘要
一种能够由二甲醚和水蒸汽或二氧化碳形成的混合气产生氢气的催化剂，作为活性成分它含有铜、铁、钴、钨、铈、铂、铑或镍。使用该催化剂在低温下以高收率生产合成气或氢气的方法，该催化剂可用于燃料电池，发电，铁矿石还原等。

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

1. 一种由二甲醚和水蒸汽形成的混合气生成氢气用的催化剂，作为活性成分，含有铜、铁、钴、钨、铈、铈或镍。
- 5 2. 根据权利要求1中记载的催化剂，活性成分是钴、钨、铈、铂、铈或镍，混合气由二甲醚和水蒸汽构成，而生成气是合成气。
3. 根据权利要求1中记载的催化剂，活性成分是铜或铁，混合气由二甲醚和水蒸汽构成，而生成气是以氢为主要成分的气。
4. 根据权利要求1中记载的催化剂，活性成分是钴，或载带在具有碱性
10 性的金属氧化物上的钨。
5. 根据权利要求1中记载的催化剂，活性成分是铂，混合气由二甲醚和水蒸汽构成，生成气是合成气。
6. 一种氢气的制造方法，特征是，使权利要求1中记载的催化剂与由二甲醚和水蒸汽或二氧化碳构成的混合气接触。
- 15 7. 使用权利要求2的催化剂由二甲醚和水蒸汽构成混合气的制备合成气的方法。
8. 使用权利要求3的催化剂由二甲醚和水蒸汽构成的混合气制备氢的制造方法。

制造氢或合成气体用的催化剂
及制造氢或合成气体的方法

5

本申请是申请日为 1998 年 6 月 16 日、申请号为 99801589.7 的发明专利申请的分案申请。

发明领域

10 本发明是关于由含有二甲醚和水蒸汽或二氧化碳的混合气生产氢或合成气用的催化剂，及用该催化剂制造氢或合成气的方法。

背景技术

15 合成气是一氧化碳和氢所形成的气体，除了直接用于甲醇合成、氧化合成、费-托合成等的原料气外，作为氨合成和各种化学制品的原料也具有广泛的用途。

过去，对于制造合成气的方法，或利用它制氢的方法，多少也知道一些。

20 例如有：(1)煤的气化方法、(2)以天然气、液化石油气(LPG)、石脑油等为原料进行烃的水蒸汽重整方法，(3)以天然气、LPG、石脑油、重油等为原料进行烃的部分氧化方法等。

25 然而，上述(1)的煤气化法，需要极其复杂，而且价格昂贵的煤气化炉，其问题是设备要有大规模的工厂等。上述(2)的烃水蒸汽重整法，由于反应吸收大量的热，必须在 700~1200℃的高温下进行反应，所以需要特殊的重整炉，其问题是所使用的催化剂要求具有很高的耐热性等。而上述(3)的烃部分氧化法，为了满足 1200~1500℃的高温要求，而需要特殊的部分氧化炉，由于伴随着反应产生大量的煤烟，所以存在其处理的问题，此外，所使用的催化剂，用在其表面上析出大量的碳物质而引起催化剂恶化等问题。

30 本发明的目的就是为解决上述存在的老问题，而提供一种在低温下能以高收率获得氢或合成气的催化剂及其制造方法。

发明内容

本发明者们为解决上述课题，进行了大量研究，结果着眼于将二甲醚作为原料气。同时发现，作为使二甲醚和水蒸汽或二氧化碳反应而产生氢或合成气的催化剂，极为有效的是铜、铁、钴、钨、铈、铈、铈和铈，在
5 低温下能有效地产生氢或合成气，并由此完成了本发明。

即，本发明关于氢或合成气的制造方法，其特征是，由二甲醚和水蒸汽或二氧化碳气所形成的混合气产生氢气的催化剂，将含有铜、铁、钴、钨、铈、铈、铈和铈作为活性成分，使该催化剂与含有二甲醚和水蒸汽或二氧化碳的混合气相接触。

10 图 1 是用本发明催化剂的重整器制备的燃料电池结构图。

图 2 是使用二甲醚或氢的固体电介质型燃料电池的结构图。

图 3 是使用二甲醚或氢的固体电介质型燃料电池的发电特性示意图。

图 4 是使用本发明催化剂所得的氢或合成气的动力机发电装置的一般构成的示意系统图。

15 图 5 是使用本发明催化剂所得的氢或合成气的铁矿石还原装置的一般构成的示意系统图。

1. 燃料电池

2. 固体电介质型燃料电池

3. 空气供给管线

20 4. 二甲醚供给管线

5. 水蒸汽供给管线

6. 重整器(重整反应器)

11. 烧结机排气冷却器

12, 13, 14 热交换器

25 15. 重整反应器

16. 燃烧器

17. 压缩机

18. 气轮机

19. 发电机

30 20. 排热回收锅炉

21. 热交换器

- 22. 鼓风机
- 23. 重整反应器
- 24. 加热炉
- 25. 铁矿石还原炉

5

发明的具体最佳方式

本发明本发明的第一种实施方案，提供一种由二甲醚和水蒸汽或二氧化碳气形成的混合气生成氮气用的催化剂，作为活性成分，含有铜、铁、钴、钨、铈、铈或镍。

- 10 根据本发明的上述的方案，催化剂活性成分是铜或铁，混合气是由二甲醚和二氧化碳气构成，而且，生成气是合成气。

根据本发明的上述的方案，活性成分是钴、钨、铈、钨、铈或镍，混合气由二甲醚和水蒸汽构成，而生成气是合成气。

- 15 根据本发明的上述的方案，活性成分是铜或铁，混合气由二甲醚和水蒸汽构成，而生成气是以氮为主要成分的气。

根据本发明的上述的方案，活性成分是钴，或载带在具有碱性的金属氧化物上的钨。

根据本发明的上述的方案，活性成分是钨，混合气由二甲醚和水蒸汽构成，生成气是合成气。

- 20 根据本发明的第二种方案，提供一种氢气的制造方法，特征是，使用上述第一种方案的催化剂与由二甲醚和水蒸汽或二氧化碳构成的混合气接触。

根据上述的方案，催化剂由二甲醚和二氧化碳气构成的混合气制造合成气的方法。

- 25 根据本发明的上述的方案，催化剂由二甲醚和水蒸汽构成混合气的制备合成气的方法。

根据本发明的上述的方案，催化剂由二甲醚和水蒸汽构成的混合气制备氢的制造方法。

- 30 根据本发明的第三种方案，提供一种燃料电池，其特征是，以二甲醚作原始燃料，使用方案1的催化剂。

根据本发明的第四种方案，提供一种固体电解质型燃料电池，其特征

是，以二甲醚和水蒸汽的混合气作为燃料气，使用方案1的催化剂。

根据本发明的第五种方案，提供一种使用二甲醚重整气的发电方法，其特征是，将水蒸汽或二氧化碳气加入到二甲醚中，通过用方案1的催化剂进行催化剂反应，重整二甲醚，得到合成气或氢气，将这种气用作动力
5 机的燃料。

根据本发明的第五种方案的发电方法，其特征是，利用200~500℃的中低温废热进行二甲醚的重整。

根据本发明的第六种方案，提供一种发电装置，包括填装方案1中记载的催化剂的重整反应器，燃烧该合成气或氢气的燃烧器，和由该燃烧器
10 产生的燃烧排气进行旋转的汽轮机的发电机。

根据本发明的第7种方案，提供一种制造还原铁的方法，其特征是，将水蒸汽或二氧化碳气加入到二甲醚中，使用方案1记载的催化剂，通过催化剂反应，重整二甲醚，得到合成气或氢气，使用该气还原铁矿石。

根据本发明的第7种方案记载的制造还原铁的方法，其特征是，使用
15 含有铁矿石还原的水蒸汽和二氧化碳气的排气进行二甲醚的重整。

根据本发明的第7种方案记载的制造还原铁的方法，其特征是，利用还原铁矿石的排气的显热加热二甲醚的重整反应。

根据本发明的第8种方案，提供一种制造还原铁的装置，其特征是，包括填装方案1中记载的催化剂的重整反应器和填装铁矿石的还原炉，并
20 将其连接，将重整反应器所生成的合成气或氢气供入还原炉。

本发明的催化剂是由二甲醚和水蒸汽或二氧化碳所形成的混合气生产氢气的催化剂，是将铜、铁、钴、钨、钼、铂、铑或镍作活性成分的催化剂。

25 这些活性成分中，钴、钨、钼、铂、铑和镍可用于由二甲醚和水蒸汽生产合成气，铜、钴和铑可用于由二甲醚和二氧化碳生产合成气。即，钴和钨可用于由水蒸汽和二氧化碳中的任何一个生产合成气。另一方面，铜和铁，当使用水蒸汽时，主要是生产氢。

30 这些活性成分可以金属或化合物的形式存在于催化剂中。作为铜的化合物，最好是铜的氧化物，铜的氧化物是氧化亚铜(Cu_2O)、氧化铜(CuO)或它们的混合物。作为铁的化合物，最好是铁的氧化物，铁的氧化物是氧化

亚铁(FeO)、氧化铁(Fe_2O_3)或它们混合物。作为钴的化合物,最好是钴的氧化物,钴的氧化物是氧化亚钴(CoO)、氧化钴(Co_2O_3)或它们的混合物。作为钯的化合物,最好是钯的氧化物和氯化物,钯的氧化物是氧化亚钯(PdO)、三氧化二钯(Pd_2O_3)、氧化钯(PdO_2)、或它们的混合物,钯的氯化物是二氯化钯(PdCl_2)、四氯化钯(PdCl_4),或它们的混合物。作为铱的化合物,最好是铱的氧化物、氯化物,铱的氧化物是 IrO_2 、氯化物是 IrCl_3 。作为铂的化合物,最好是铂的氧化物,氯化物,铂的氧化物是 PtO 和 PtO_2 ,氯化物是 PtCl_2 、 PtCl_3 和 PtCl_4 。作为铑的化合物,最好是铑的氧化物、氯化物,铑的氧化物是 Rh_2O_3 ,氯化物是 RhCl_3 。作为镍的化合物,最好是镍的硫化物,镍的硫化物是 NiS 、 Ni_2S_3 或它们的混合物。

本发明的催化剂可以载带到催化剂载体上使用。作为最好的催化剂载体,有氧化铝、硅胶、氧化硅。氧化铝、沸石、二氧化钛、氧化锆、氧化锌、氧化锡、氧化镧、氧化铈等氧化物。其中,由于氧化铝对合成气的收率高,最为理想。催化剂中的含有量,铜的情况下为1~50重量%,最好3~30重量%,铁的情况下为10~100重量%,最好30~100重量%,钴的情况下为1~30重量%,最好3~15重量%,铱、铂和铑的情况下为0.05~10重量%,最好0.1~5重量%。镍的情况下为0.5~30重量%,最好1~15重量%。当含有量超出这些范围时,氢和合成气的收率会降低。

本发明的催化剂,除了上述金属或它们的化合物外,也可以与其它金属或化合物组合使用。作为其它的金属和化合物的实例,在铜催化剂的情况下,可以是锌、铬、镍、锰、锡、铈、镧和它们的化合物。这些第3种成分的含有量低于70重量%,最好在50重量%以下,通常的含有量为1~30重量%。

作为铁催化剂情况下的其它金属和化合物的实例,可以是锌、镍、铬、锰、锡、铈、镧和它们的化合物。其中,锌、镍、铬和锰的氧化物最为理想。这些第3种成分的含有量低于50重量%,最好在30重量%以下,通常含有量为1~20重量%。作为钴催化剂情况下的其它金属和化合物的实例,可以是镍、铁的金属及它们的化合物。这些第3种成分含有量在20重量%以下,最好在10重量%以下,通常的含有量为1~5重量%。

作为铱催化剂、铂催化剂、和铑催化剂情况下的其它金属和化合物实例,可以是铜、钴、镍、铁的金属及它们的化合物。这些第3种成分的含

有量在 20 重量%以下,最好在 10 重量%以下,通常的含有量为 1~5 重量%。

作为镍催化剂情况下的其它金属和化合物的实例,可以是铜、钴、铁的金属和/或化合物。这些第 3 种成分的含有量在 20 重量%以下,最好在 10 重量%以下,通常的含有量为 1~5 重量%。

上述第 3 种成分中的任何一种可单独使用,也可以将 2 种以上混合使用。

在钯催化剂的情况下,最好载带在具有碱性的金属氧化物上。具有碱性的金属氧化物是 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等碱金属的氧化物、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等碱土类金属的氧化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 等稀土类元素的氧化物、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 TiO_2 和上述金属氧化物的 2 种以上的混合物。可以将上述具有碱性的金属氧化物与不具有碱性的其它金属氧化物,如硅胶,或不具有碱性的其它化合物,如碳化硅、活性炭等进行组合使用。钯的载带率,对于具有碱性的金属氧化物为约 0.1~30 重量%,最好为 0.2~20 重量%,钯的载带率不足 0.1 重量%或超过 30 重量%时,合成气的收率会降低。

通过将这种具有碱性的金属氧化物用作活性成分钯的载体,可以抑制以甲烷为主体的烃的生成,能以高收率产生合成气。

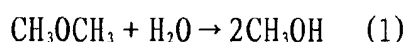
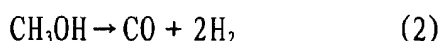
在载带钯的金属氧化物中组合使用固体酸性化合物也是很有效的,通过使用这种催化剂,可以由二甲醚和水蒸汽生产合成气。这种催化剂是将钯载带在金属氧化物上时,和具有固体酸性的化合物进行物理混合而形成的催化剂。

对于载带钯所使用的金属氧化物是硅胶、二氧化钛、氧化铝、氧化硅、氧化铝、氧化锆、氧化锡、氧化锌等,其中硅胶和二氧化钛由于合成气的收率很高,最为理想。载带在金属氧化物上的钯,对于金属氧化物约为 0.05~30 重量%,最好为 0.1~20 重量%。当钯的载带量不足 0.05 重量%或超过 30 重量%时,合成气的收率会降低。构成本发明催化剂一方面的催化剂成分,作了钯之外,可以和其它金属或化合物组合使用。作为其它金属和化合物是 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Rb_2O 、 Cs_2O 等碱金属的氧化物、 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 等碱土金属的氧化物、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 CeO_2 等稀土元素的氧化物和上述金属氧化物的 2 种以上的混合物。这第 3 种成分的含有量低于 20 重量%,

最好在 10 重量 % 以下，通常的含有量为 1~5 重量 %。

具有固体酸性的化合物是氧化铝、氧化硅·氧化铝、氧化硅·氧化钛、沸石、磷酸铝等，其中由于氧化铝对合成气的收率高，所以最为理想。

这种催化剂，由于具有固体酸性化合物的催化作用，使二甲醚与水分
5 解生成甲醇(式(1))，接着，生成的甲醇与金属氧化物上载带钨的催化剂接触，使甲醇分解，生成合成气(式(2))，通过将上述 2 种类型的催化剂进行物理混合使用，可以获得高收率的合成气。



10 对于上述各种催化剂的制造，可使用这种催化剂的一般调制方法。例如，用于制造催化剂的原料，作为催化剂的活性成分金属的化合物，可使用硝酸盐、碳酸盐、卤化物等无机酸盐和醋酸盐、草酸盐等有机酸盐。对于将活性成分载带到催化剂载体上的方法，可以使用通常的沉淀法，混练法、浸渍法以及离子交换法等技术。这样调制的催化剂组合物，如果需要
15 的话，可按常规方法进行烧成。烧成最好在氮气中或空气中进行，于 300-800℃下加热 1-10 小时。

催化剂在进行反应前，最好进行活化处理，对于金属催化剂等，最好在氢气环境中，于 300-600℃的温度下处理 1-10 小时。另一方面，对氧化物催化剂，不需要事前进行活化处理。硫化物的情况下，最好在含有 1~50
20 % 的硫化氢(H_2S)二甲基硫化物(CH_3SCH_3)或二甲基二硫化物(CH_3SSCH_3)的氢气环境下，于 300~600℃处理 1-10 小时。

镍作为硫化物时的硫化处理可按常规方法进行，最好在硫化氢、二甲基硫化物、二甲基二硫化物、二硫化碳中的一种或二种以上的混合气，或它们与氢的混合气的气氛下，于 300-600℃进行加热 1-10 小时。氢和上述
25 硫化化合物的混合比为 1:0.05-1:1，最为适宜。

将钨载带在具有碱性的金属氧化物上制造催化剂时，具有碱性的金属氧化物与含有钨的强酸性水溶液接触时，会失去碱性。因此，在这种催化剂的制造方法中，为了恢复金属氧化物的碱性，将钨载带到金属氧化物上后，再用碱性水溶液进行处理，以此作为特征。通过这种处理操作，能够
30 获得高效率的合成气。即，其特征是，将钨载带到具有碱性的金属氧化物上后，用碱性水溶液进行处理。作为这种催化剂的制造方法，将具有碱性

的金属氧化物放入含有钯的金属盐的水溶液中，例如，含有氯化钯的水溶液中，蒸发干燥固化后进行烧成。烧成最好在氮气中或空气中进行，于 350~600℃下加热 1~10 小时。接着，再将该物质用碱性水溶液处理。作为碱性水溶液，有碱金属的氢氧化物和碳酸盐以及碱土金属的氢氧化物水溶液。

- 5 这些碱性化合物的浓度为 0.5~20%，通常 1~10% 最为适宜。处理是将碱性水溶液与催化剂接触，接着再去除碱性水溶液。这种处理最好在常温~80℃下进行 1~5 小时。用碱性水溶液处理后，例如也可以少量载带上述碱性化合物（例如 0.1~1.0%）。催化剂调制的最终阶段中，是进行活化处理，这种处理最好在氢气气氛下，于 350~600 处理 1~10 小时。

- 10 在含有载带钯的金属氧化物和固体酸性化合物的催化剂的制备，可以使用这种催化剂的一般调制方法。例如，用于制造催化剂的原料，作为钯的化合物，可使用其硝酸盐、碳酸盐、卤化物等无机酸盐和醋酸钯、草酸钯等有机酸盐。将钯载带到金属氧化物载体上的操作，可利用通常的沉淀法，混练法，浸渍法和离子交换法等技术。这样调制的催化剂组合物，必要时可按常规方法进行烧成。烧成最好在氮气中或空气中进行，于 300~600℃温度下加热 1~10 小时。接着，在氢气气氛中，300~600℃下处理 1~10 小时。

- 载带钯的金属氧化物和固体酸性化合物的混合方法，可以将两种成分分别造粒后进行物理混合，也可以将两种成分制成粉末进行物理混合后，再压制成形而造粒。两种成分的混合比，没有特殊限定，可根据各成分的种类或反应条件适当选择，通常以重量比为 1:10~10:1，最好是 1:5~5:1。

通过使二甲醚和水蒸汽或二氧化碳的混合气流过上述这样调制的各种催化剂，可以高收率地制得氢或合成气。

- 本发明中，是将原料二甲醚与水蒸汽或二氧化碳一起供给。水蒸汽时的供给量，按原料二甲醚计，最好高于理论量，生成合成气时，为 1~20 倍摩尔，最好是 1~10 倍摩尔。生成氢时，为 1~30 倍摩尔，最好 1~20 倍摩尔。当水蒸汽供给量少于 1 倍摩尔时，得不到高的二甲醚转化率，若多于 20 倍摩尔或 30 倍摩尔时，又不经济。另一方面，二氧化碳时的供给量，按原料二甲醚计，为 0.8~2.0 倍摩尔，最好 0.9~1.5 倍摩尔。当二氧化碳供给量少于 0.8 摩尔时，得不到高的二甲醚转化率，当多于 2.0 倍摩尔时，生成气中残存大量的二氧化碳，所以必须去除二氧化碳，不很理

想。对于水蒸汽和二氧化碳组合使用，无需多说。对于这种原料气，也可以含有二甲醚和水蒸汽或二氧化碳以外的其它成分。使用二氧化碳时，作为其它成分加入水蒸汽时， H_2 的摩尔比会增高。

特别是，在使用钴作活性成分的催化剂和在具有碱性的金属氧化物上载带钨的催化剂，将原料二甲醚与水蒸汽和/或二氧化碳同时供给。供给水蒸汽或二氧化碳任一种时的供给量与上述相同。同时供给水蒸汽和二氧化碳时，水蒸汽和二氧化碳的总量，按二甲醚计为 1-10 倍摩尔，最好是 1-5 倍摩尔。当水蒸汽和二氧化碳的总量少于 1 倍摩尔时，得不到高的二甲醚转化率，当多于 10 倍摩尔时又不经济，而且需要去除二氧化碳，不很理想。

10 这种原料气中也可以含有二甲醚和水蒸汽、二氧化碳以外的其它成分。作为其它成分，可以含有对反应呈惰性的气体，例如，氮气、惰性气体、 CO 、 H_2 、甲烷等。这些气的含有量在 30 容量%以下最为适宜，当多于此量时，会产生反应速度降低的问题。另一方面，空气(氧)会使二甲醚燃烧，所以尽量将其排除，作为空气允许含量在 5%以下。

15 反应温度，在供给二甲醚和水蒸汽生产合成气时，在 $200^{\circ}C$ 以上，最好在 $250^{\circ}C$ 以上，更好在 $300^{\circ}C$ 以上，而且在 $600^{\circ}C$ 以下，最好 $500^{\circ}C$ 以下，更好在 $450^{\circ}C$ 以下，在 $400^{\circ}C$ 以下尤其好。供给二甲醚和二氧化碳生产合成气时，在 $200^{\circ}C$ 以上，最好 $250^{\circ}C$ 以上，更好 $300^{\circ}C$ 以上，而且在 $600^{\circ}C$ 以下，最好 $500^{\circ}C$ 以下，更好 $450^{\circ}C$ 以下。供给二甲醚和水蒸汽生产氢时，在 20
15 $150^{\circ}C$ 以上，最好 $200^{\circ}C$ 以上，更好 $250^{\circ}C$ 以上，而且在 $500^{\circ}C$ 以下，最好 $450^{\circ}C$ 以下，更好 $400^{\circ}C$ 以下。铜、铂或钨为活性成分的催化剂在低温下活性很大。反应温度低于上述范围时，得不到高的二甲醚转化率，而且生成的二氧化碳的比率增加，使氢和合成气的收率降低。反应温度高于上述范围时，制造合成气时，显著地生成以甲烷为主体的烃，生成物中的氢和合成气的比率降低，很不理想。而制造氢气时，当高于上述范围时，副产物甲醇和一氧化碳的比率增加，氢的收率降低，特别是铜催化剂时，活性成分铜粒子显著地增长，催化剂慢慢地失去活性，很不理想。

反应压力，最好是常压 $\sim 10kg/cm^2$ 。反应压力高于 $10kg/cm^2$ 时，二甲醚的转化率降低。

30 空间速度(每 $1m^3$ 的催化剂在标准状态下混合气的供给速度 m^3/h)，在制造合成气时，为 $1000 \sim 20000m^3/m^3 \cdot h$ ，制造氢时，为 $1000 \sim 50000m^3/m^3 \cdot h$ ，

最好在 $30000\text{m}^3/\text{m}^3 \cdot \text{h}$ 以下。空间速度大于上述范围时，二甲醚的转化率降低，当小于上述范围时，反应器极大，不经济。

另外，本发明的方法中也可以使用固定床，流化床中的任何一种装置。

使用本发明的催化剂制造合成气时，用钴催化剂，二甲醚的转化率为
5 70~100%，通常为 80~100%，合成气收率为 70~100%，通常为 80~95%。所得合成气的 H_2/CO 摩尔比为 0.5~4，通常为 0.6~3。关于副产物，甲醇在 2 以下，通常在 1 以下，烃在 20 以下，通常在 10 以下。

使用载带钨的碱金属氧化物催化剂，二甲醚的转化率为 60~100%，通常为 80~100%，合成气收率为 60~100%，通常为 80~100%。所得合成
10 气的 H_2/CO 摩尔比为 0.5~40，通常为 0.8~3.0。副产物甲醇在 1.0 以下，通常在 0.5 以下，烃在 10 以下，通常在 5 以下。

使用铈催化剂，二甲醚的转化率为 60~100%，通常为 70~100%，合成气的收率为 60~95%，通常为 70~95%。副产物甲醇在 10% 以下，通常在 5% 以下，烃在 20% 以下，通常在 10% 以下。

15 使用铂催化剂，二甲醚的转化率为 60~100%，通常为 70~100%，合成气的收率为 50~90%，通常为 60~80%。副产物甲醇在 20% 以下，通常在 10% 以下，烃在 5% 以下，通常在 1% 以下。

使用铈催化剂，二甲醚的转化率为 50~100%，通常为 60~90%，合成气的收率为 50~90%，通常为 60~80%。副产物甲醇在 10% 以下，通常
20 在 5% 以下，烃在 20% 以下，通常在 10% 以下。

使用由载带钨的金属氧化物和固体酸性化合物构成的催化剂时，二甲醚的转化率为 50~100%，通常为 60~100%，合成气的收率为 40~90%，通常为 50~90%。副产物甲醇在 20% 以下，通常在 5% 以下，烃在 20% 以下，通常在 5% 以下。

25 使用镍催化剂，二甲醚的转化率为 60~95%，通常为 70~90%，合成气的收率为 50~95%，通常为 40~90%。副产物甲醇在 10% 以下，通常在 5% 以下，烃在 20% 以下，通常在 5% 以下。

通过使用二氧化碳的铜催化剂时，二甲醚的转化率为 50~100%，通常为 70~100%，合成气的收率为 50~100%，通常为 70~95%。所得合成
30 气的 H_2/CO 摩尔比为 0.6~1.3，通常为 0.8~1.1，副产物烃在 5% 以下，通常在 2% 以下。

制造氢时,使用铜催化剂,二甲醚的转化率为 60~100%,通常为 80~100%,氢收率为 55-100%,通常为 80~95%。副产物甲醇在 10%以下,通常在 5 以下,烃在 0.5 以下,通常在 0.3 以下,一氧化碳在 10 以下,通常在 5 以下。

- 5 使用铁催化剂,二甲醚的转化率为 80~100%,通常为 90~100%,氢收率为 70-100%,通常为 80~100%。副产物甲醇在 0.5 以下,通常在 0.3 以下,烃在 5 以下,通常在 2 以下,一氧化碳在 10 以下,通常在 5 以下。

使用本发明的催化剂由二甲醚制造的氢和合成气可以在燃料电池中使用。

- 10 利用燃料电池发电,低公害,低噪音,能量损失少,设备条件和操作性等方面也都有利,所以近年来成为世人关注的焦点。

- 燃料电池,由于在原理上将燃料气氢所具有的化学能直接变成电能的能量转换装置,所以需要稳定地供给大量的氢。大量地供氢,例如特开平 7-48101 号公报中所记载的,是将以甲烷或天然气、丙烷、丁烷或石油气、石脑油、煤油、轻油、合成石油等的烃和氢为主成分的都市气体、甲醇等
15 用作原始燃料,再将其通过重整器重整成氢和二氧化碳气或一氧化碳后,再进行供给。

- 这种原始燃料,不可能应用于电动汽车的轻便式电源用途和城镇市用气,用于远距离发电厂的燃料电池时,从运输、贮藏场所、安全等方面考
20 虑,最好的是液体、或能简单液化的丙烷、丁烷、石脑油、煤油、轻油、合成石油、甲醇等。然而使用丙烷、丁烷、石脑油、煤油、轻油、合成石油等重质烃时,在重整时,由于在催化剂表面上产生碳的析出,所以当没有认真关注控制重整器的条件设定时,会产生导致重整效率降低的问题。对于含氧甲醇,虽然不存在析碳问题,但由于重整过程中产生腐蚀性很强的
25 的酸,而产生重整器腐蚀的问题。

- 另一方面,以由低品位碳不含灰分,硫的清洁且易处理性的非常好的二甲醚可大量且廉价地应用于合成燃料,已纳入国家的工程设计计划。由于二甲醚加压到数个气压时就很容易地液化,所以从运输、存放场所。安全性等方面考虑,也从环境保护方面考虑,期待在燃料电池等新型用途中
30 应用。

然而,直到目前,将二甲醚应用于燃料电池的实例还没有公开。

本发明者们利用通常的燃料电池用原始燃料重整为燃料气的重整器，对二甲醚作为燃料气进行重整，是否没有问题，进行了大量研究。

表1表示重整后的气体组成与天然气(甲烷)的比较情况。

表 1

原燃料	H ₂ O	H ₂	CO	其它
二甲基醚	27.3	47.6	12.6	12.5
甲烷	29.2	51.1	9.1	10.6

5 单位: vol %

已知二甲醚可以用通常的重整器进行重整，和天然气一样，能重整为氢、一氧化碳、水蒸汽。

因此，二甲醚用作燃料电池的原始燃料没有问题。

10 在固体电介质型燃料电池情况下，由于运行温度高达1000℃，将甲烷和水蒸汽不通过重整器而作为燃料气体直接供给燃料极(阳极)，在电池内进行重整的固体电解质型燃料电池的低费用运行的技术，已广为所知，将含有二甲醚和水蒸汽的混合气作燃料气直接供给而进行发电，也是可能而没有问题的。

15 图1示出了装备有重整器的燃料电池的结构图。图中1表示燃料电池、3表示空气供给管线、4表示二甲醚供给管线、5表示水蒸汽供给管线、6表示重整器。

将二甲醚用作原始燃料，与水蒸汽同时供入重整器6，重整为氢和一氧化碳或二氧化碳后，供给燃料电池1的阳极、而将氧化剂气体空气供给燃料电池1的阴极，可进行发电。

20 图2示出了固体电介质型燃料电池的结构图。图中，2表示固体电介质型燃料电池。

当将含有二甲醚和水蒸汽的混合气不通过重整器，直接供给固体电介质型燃料电池2的阳极时，由于在接近1000℃的高温下和具有催化剂作用的电极材料接触，二甲醚4在阳极处重整为氢和一氧化碳或二氧化碳等，25 再将氧化剂气体空气供给固体电介质型燃料电池2的阴极，可进行电。

即使在含有二甲醚和水蒸汽的混合气中含有氩气等惰性气体，也不会有任何问题。

使用本发明的催化剂，将二甲醚进行重整得到合成气或氢气，再将这

种气体用作动力机的燃料，就可进行发电。

以前使用二甲醚进行发电的方法，只有少数人知道。

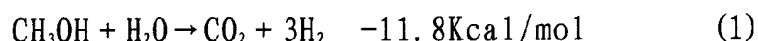
例如，特开平 2-9833 号公报和特开平 3-52835 号公报中公开了一种发电方法，由合成气兼产二甲醚和甲醇，并进行贮藏、再将它们循环复合成综合气体，在发电厂中，用于天然气发电高峰时进行发电。

另一方面，已知使用甲醇重整气进行重整发电的方法。这种方法是通过甲醇重整或分解获得用作发电用燃料的合成气或氢气的方法。

在甲醇重整发电法中，有吸热反应的重整或分解反应中，利用发电用涡轮机的排气和燃烧排气，提出了进行增热的方法。例如，特开昭 62-132701 号公报中公开了一种热回收的方法，在由甲醇和水制造合成气的甲醇分解装置中，将向反应进行和原料气蒸发加热供给必要的热的载热加热炉的燃料排气的热量，应用于原料的加热。

然而，在特开平 2-9833 号公报和特开平 3-52835 号公报中公开的发电方法，有关具体的发电方法却没有任何记载。

在甲醇重整发电法中，通过利用发电用汽轮机排气和燃烧排气的废热，向原料甲醇的重整或分解中进行增热，大大提高了发电效率，由甲醇的水蒸气重整反应和甲醇的分解反应能回收的热未必很大，分别如式(1)和式(2)所示。



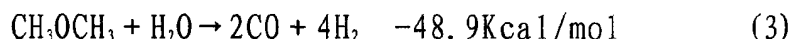
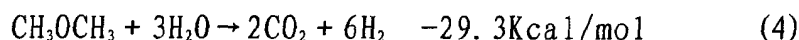
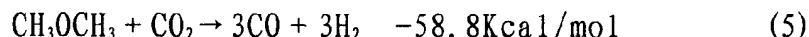
由于甲醇具有毒性，具有对它处理需要注意的问题。

本发明者们基于本发明者们先前开发的将二甲醚进行重整而获得合成气或氢气的方法，提出了将这种气用作动力机用燃料进行发电的方法提案。

该方法的特征是向二甲醚中加入水蒸汽或二氧化碳气，通过催化剂反应重整二甲醚，得到合成气或氢气，将这种气体用作动力机的燃料，是使用二甲醚重整气进行发电的方法。所使用的发电装置包括：填充有使二甲醚和水蒸汽或二氧化碳气进行反应生成合成气或氢气的催化剂的重整反应器、燃烧该合成气或氢气的燃烧器，和具有利用该燃烧器产生的燃烧排气旋转的汽轮机的发电机。

有关本发明二甲醚的重整反应，如下式(3)~(5)所示，吸热反应的热量很大，因此，与现有技术的甲醇重整反应比较，可回收 1.5~2.5 倍的废

热, 同样也增加了重整气体燃烧时的热量。



- 5 例如, 将具有 15580 Kcal/Nm³总发热量的 1Nm³的二甲醚, 按照式(3)进行水蒸汽重整时, 得到由 2Nm³一氧化碳和 4Nm³氢所组成的 6Nm³合成气, 这种合成气的总发热量达到 18240 Kcal, 增热量为 2660 Kcal, 计算增热率(用二甲醚的总发热量除以增热量, 再乘 100 的值)为 17.1%。对此, 在甲醇的重整反应中, 将具有 8150 Kcal/Nm³总发热量的 1Nm³的甲醇蒸气, 例如按照式(2)进行分解时, 得到 1Nm³的一氧化碳和 2Nm³的氢形成 3Nm³的合成气, 这种合成气的总发热量为 9120 Kcal, 增热量为 970 Kcal, 计算增热率(用甲醇蒸气的总发热量除以增热量, 乘 100 的值)为 11.9%。

还可以确认, 二甲醚早已用作喷雾用的喷雾剂, 与甲醇相比, 其毒性非常小。

- 15 本发明方法中, 最好是由炼铁厂和发电厂等所产生的 200~500℃的中低温废热, 向二甲醚的重整反应中提供所必要的反应热。例如, 在炼铁厂的烧结车间所产生的冷却排气的显热就可利用, 或者利用发电厂的汽轮机排气, 估计对所得重整气能增加相当于重整反应热量的发热量。而且, 二甲醚的重整反应是在上述催化剂的存在下进行, 在 200-500℃下进行, 适于回收中低温的废热或排气。

二甲醚的重整气是以氢或氢和一氧化碳为主体的气体燃料, 可以用作汽轮机等发电动力机的燃料。燃烧方法, 除通常的燃烧方法外, 有催化燃烧和稀薄气体燃烧等, 也可以进行低温燃烧, 这时要考虑抑制氮氧化物的产生。

- 25 燃烧条件与使用液化天然气(LNG)和液化石油气(LPG)的现有方法相同。

使用本发明的催化剂, 可重整二甲醚而获得合成气或氢气, 使用这种气体可还原铁矿石和回收的废铁。

- 30 过去, 在还原铁矿石以制造还原铁的方法中, 也知道一些制造合成气或氢气作为还原气的方法。

例如, 有(1)煤的气化方法, (2)以天然气、LPG、石脑油等为原料的烃

的水蒸汽重整方法、(3)以天然气、LPG、石脑油、重油等为原料的烃的部分氧化方法等。

然而，上述(1)的煤气化法需要报其复杂而昂贵的煤气化炉，具有设备要大规模厂等的问题。上述方法(2)的烃的水蒸汽重整方法，由于反应吸收大量的热，反应必须在700-1200℃高温下才能进行，因此具有需要特殊的重整炉，而且要求所使用的催化剂具有很高的耐热性等的问题。上述(3)的烃的部分氧化法，所产生的问题是由于需要在1200-1500℃的高温下进行，所以需要特殊的部分氧化炉，而且伴随着反应，产生大量的煤烟，需要处理，此外，使用催化剂时，催化剂表面析出大量的碳物质，使催化剂恶化等。

本发明者们提出使用本发明的催化剂重整二甲醚而获得合成气或氢气的方法，使用这种气还原铁矿石和回收废铁的方法。

制造还原铁的方法特征是向二甲醚中加入水蒸汽或二氧化碳气，通过催化剂反应重整二甲醚而得到合成气或氢气，再用这种气体还原铁矿石和回收的废铁，上述制造还原铁的方法的特征是：使用含还原铁矿石和回收废铁的水蒸汽和二氧化碳气的排气进行二甲醚的重整反应，上述制造还原铁的方法的特征是：利用还原铁矿石和回收废铁的排气的显热对二甲醚的重整反应进行加热。所使用制造还原铁的装置，其特征包括填充了使二甲醚和水蒸汽或二氧化碳气进行反应而产生合成气或氢气的催化剂的重整反应器、填充了铁矿石和回收废铁的还原炉，并将其连接，将重整反应器产生的合成气或氢气供入还原炉。

关于使用二甲醚重整气还原铁矿石和回收废铁的还原炉，其形式没有特殊限定，可以使用已知的冲天炉、窑炉、流化床炉、旋转炉床炉中的任何一种炉。

还原条件与过去公知的方法一样，优选的温度为800-1100℃，压力为大气压-10个气压，时间为2-8小时。

本发明中，最好将这种水蒸汽或二氧化碳气的一部分或全部作为还原铁矿石排气中所含的水蒸汽和二氧化碳气。作为这种排气的组成，含有0-5vol%的水蒸汽、0-5vol%的二氧化碳气、0-5vol%的氮气、0-1vol%的氧气，中低温排气的温度在还原炉出口处为300~500℃。

实施例1-4

将 91g 硝酸铜 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、73g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 368g 硝酸铝 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 溶解在 2 升离子交换水中制得水溶液, 将 250g 碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶解在 2 升离子交换水中制得水溶液, 将上述二种水溶液在 2 小时内滴加到装有 5 升并保持 80°C 的离子交换水的不锈钢容器内, 同时不断调节以保持 pH 值为 8.0 ± 0.5 。滴加结束后, 原样保持 1 小时进行老化。这期间, 若 pH 值超出 8.0 ± 0.5 的范围, 可滴加 1 摩尔/升的硝酸水溶液或 1 摩尔/升的碳酸钠水溶液, 以保持 pH 为 8.0 ± 0.5 。接着, 将生成的沉淀过滤, 用离子交换水洗涤, 直到洗涤液中检测不出硝酸离子为止。将得到滤并在 120°C 下干燥 24 小时, 随后在空气中 350°C 下烧成 5 小时。再将所得物用 20-40 目的筛进行分级, 得到所要的催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{CuO}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 30:20:50$ (重量比)。

实施例 5-8

除了用 105g 硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 代替实例 1-4 方法中的硝酸锌外, 其它和实例 1-4 的方法相同, 制备催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{Al}_2\text{O}_3 = 30:20:50$ (重量比)。

反应方法

将规定量的上述催化剂填装到内径 20mm 的不锈钢反应管内。再将规定量的二甲醚和二氧化碳供入该反应管内, 在规定的温度下进行反应。

使用气相色谱法分析按以上操作制得的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果

反应条件和实验结果示于表 2, 3。

$$\text{合成气收率}(\%) = \frac{1/6 \times (\text{CO 生成速度} + \text{H}_2 \text{生成速度})}{\text{二甲醚供给速度}} \times 100$$

$$\text{烃收率} = \frac{\Sigma [n/2 \times \text{烃(碳酸 n) 生成速度}]}{\text{二甲醚供给速度}} \times 100$$

$$\text{各速度的单位, 全部是 } [\text{mol/g-cat} \cdot \text{h}]$$

30

表 2

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
--	-------	-------	-------	-------

催化剂(重量比)			CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 20: 50)			
条 件	温度(℃)		250	300	350	300
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)		1	1	1	2
	空间速度(h ⁻¹)		5000	5000	5000	3000
反 应 结 果	二甲醚的转化率(%)		74.8	78.2	83.1	85.5
	收率(%)	合成气	74.1	76.0	79.8	85.1
		烃	0.7	2.2	3.7	0.4
	合成气中的 H ₂ /CO(摩尔比)		0.98	0.92	0.86	0.72

表 3

			实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
催化剂(重量比)			CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 20: 50)			
条 件	温度(℃)		250	300	350	300
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)		1	1	1	2
	空间速度(h ⁻¹)		5000	5000	5000	3000
反 应 结 果	二甲醚的转化率(%)		69.3	73.5	77.4	80.7
	收率(%)	合成气	69.0	72.1	75.6	80.6
		烃	0.3	1.4	1.8	0.1
	合成气中的 H ₂ /CO(摩尔比)		0.99	0.95	0.91	0.89

实施例 9-11

- 将 91g 硝酸铜(Cu(NO₃)₂ · 3H₂O)、39g 硝酸镍(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)、37g 硝酸锌(Zn(NO₃)₂ · 6H₂O)和 368g 硝酸铝(Al(NO₃)₃ · 9H₂O)溶解在 2 升离子交换水中制成水溶液、将 200g 氢氧化钠溶解在 2 升离子交换水中制成水溶液，将上述二种水溶液在 1 小时内滴加到装有保持 60℃的 5 升离子交换水的不锈钢容器中，同时调节保持 pH 值保持在 8.0 ± 0.5。滴加结束后，原样保持 1 小时，进行老化。这期间，pH 值若超出 8.0 ± 0.5 时，可滴加 1mol/升的硝酸水溶液或 1mol/升的氢氧化钠水溶液，使 pH 值在 8.0 ± 0.5。接着将生成的沉淀过滤后，用离子交换水洗涤，直到洗涤液中检测不出硝酸离子为止。将得到的滤并在 120℃下干燥 24 小时，随后在空气中 350℃下烧成 5 小时。将所得物在 20-40 目的筛中分级，得到所要的催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{CuO}:\text{NiO}:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 30:10:10:50$ (重量比)。

实施例 12

除了用 53g 硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 代替实施例 9-11 方法中的硝酸镍外, 其它和实施例 9-11 的方法相同, 制得催化剂。

5 所得催化剂的组成: $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 30:10:10:50$ (重量比)。

实施例 13

除了用 33g 硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 代替实施例 9-11 方法中的硝酸镍外, 其它和实施例 9-11 的方法相同, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{CuO}:\text{MnO}_2:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 30:10:10:50$ (重量比)。

10 实施例 14

除了用 53g 硝酸铬 ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 代替实施例 13 方法中的硝酸锌外, 其它和实施例 9-11 的方法相同, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{CuO}:\text{Cr}_2\text{O}_3:\text{ZnO}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 30:10:10:50$ (重量比)。

反应方法

15 将规定量的上述催化剂填装到内径 20mm 的不锈钢反应管内。向反应管供入规定量的二甲醚和水蒸汽, 在规定的温度下进行反应。

利用气相色谱法分析按以上操作制得的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果

反应条件和实验结果示于表 4、5。

20
$$\frac{1/6 \times (\text{H}_2 \text{ 生成速度} - 2 \times \text{CO 生成速度}) + 1/4 \times \text{CO 生成速度}}{\text{二甲醚供给速度}} \times 100$$

二甲醚供给速度

$1/2 \times \text{甲醇生成速度}$

25
$$\text{甲醇收率}(\%) = \frac{1/2 \times \text{甲醇生成速度}}{\text{二甲醚供给速度}} \times 100$$

二甲醚供给速度

$1/4 \times \text{CO 生成速度}$

$$\text{CO 收率}(\%) = \frac{1/4 \times \text{CO 生成速度}}{\text{二甲醚供给速度}} \times 100$$

二甲醚供给速度

30 各速度单位全部是 $[\text{mol/g-Cat. h}]$

表 4

		实施例 9	实施例 10	实施例 11
催化剂(重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 10: 10: 50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 10: 10: 50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 10: 10: 50)
条件	温度(°C)	200	250	300
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)	10	10	10
	空间速度(h ⁻¹)	15000	15000	15000
反应结果	二甲醚转化率(%)	83.3	98.1	100
	收率(%)	氢(%)	79.2	92.0
		甲醇	2.5	3.8
		烃	0.1	0.1
		CO	1.5	2.2

表 5

		实施例 12	实施例 13	实施例 14
催化剂(重量比)		CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 10: 10: 50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 10: 10: 50)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 10: 10: 50)
条件	温度(°C)	250	250	250
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)	10	10	10
	空间速度(h ⁻¹)	15000	15000	15000
反应结果	二甲醚转化率(%)	94.3	92.2	91.8
	收率(%)	氢(%)	86.4	85.1
		甲醇	4.3	4.1
		烃	0.1	0.1
		CO	3.5	2.9

实施例 15 ~ 17

将 405g 硝酸铁(Fe(NO₃)₃ · 9H₂O)、79g 硝酸铬(Cr(NO₃)₃ · 3H₂O)和 37g 5 硝酸铝(Al(NO₃)₃ · 9H₂O)溶于 2 升离子交换水中制成水溶液,将 180g 氢氧化钠溶于 2 升离子交换水中制成水溶液,将上述二种水溶液在 1 小时内滴加到装有保持在 80℃的 5 升离子交换水的不锈钢容器内,同时调节以保持 pH 为 8.0 ± 0.5。滴加结束后,原样保持 1 小时,进行老化。这期间若 pH 值超

出 8.0 ± 0.5 ，可滴加 1mol/升的硝酸水溶液或 1mol/升的氢氧化钠水溶液，以保持 pH 为 8.0 ± 0.5 。接着，将生成的沉淀过滤，用离子交换水洗涤，直到洗涤液中检测不出硝酸离子为止。将得到的滤并在 120℃ 下干燥 24 小时，随后在空气中 350℃ 下烧成 5 小时，再在 20-40 目的筛上将所得物进行分级，

5 得到所要催化剂。

所得催化剂的组成： Fe_2O_3 : Cr_2O_3 : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80: 15: 5$ (重量比)。

实施例 18-20

除了用 55g 硝酸锌 ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 代替实施例 15-17 方法中的硝酸铬外，其它和实施例 15-17 的方法相同，制得催化剂。

10 所得催化剂的组成： Fe_2O_3 : ZnO : $\text{Al}_2\text{O}_3 = 80: 15: 5$ (重量) 比。

反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内。并向该反应管供入规定量的二甲醚和水蒸汽，在规定的温度下进行反应。

利用气相色谱法分析按以上操作得到的反应生成物和未反应物。

15 反应条件和实验结果示于表 6、7 中。

表 6

			实施例 15	实施例 16	实施例 17
催化剂 (重量比)			Fe_2O_3 - Cr_2O_3 - Al_2O_3 (80: 15: 5)		
条件	温度 (℃)		300	350	400
	CO_2 /二甲醚 (摩尔比)		10	10	10
	空间速度 (h^{-1})		25000	25000	25000
反应结果	二甲醚转化率 (%)		93.7	100	100
	收率 (%)	氢	91.9	95.8	93.6
		甲醇	0.1	0.1	0.2
		烃	0.2	0.9	1.9
		CO	1.5	3.2	4.3

表 7

		实施例 18	实施例 19	实施例 20
催化剂(重量比)		$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (80: 15: 5)		
条 件	温度($^{\circ}\text{C}$)	300	350	400
	CO_2 /二甲醚(摩尔比)	10	10	10
	空间速度(h^{-1})	25000	25000	25000
反 应 结 果	二甲醚转化率(%)		89.1	100
	收率(%)	氢	87.6	94.0
		甲醇	0.1	0.1
		烃	0.1	1.3
		CO	1.3	4.6

实施例 21 ~ 28

将 49.4g 硝酸钴($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶解在 300ml 离子交换水中,并向该水溶液中加入 90gr-氧化铝(日挥化学剂、N612),蒸发至干。再将该物质在空气中, 120°C 下干燥 24 小时,再在空气中 500°C 下烧成 3 小时。接着,在氢气流中 500°C 下进行 3 小时处理,制得催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 10:90$ (重量比)。

反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内。再向该反应管供入规定量的二甲醚和水蒸汽和/或二氧化碳,在规定的温度下反应。

利用气相色谱法分析按以上操作得到的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果示于表 8, 9 中。

$1/2 \times \text{CO}_2$ 生成速度

$$\text{CO}_2 \text{ 收率 } (\%) = \frac{\text{二甲醚供给速度}}{\text{二甲醚供给速度}} \times 100$$

15

二甲醚供给速度

各速度单位全部是 $[\text{mol/g-Cat.h}]$

20

表 8

			实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
反 应 条 件	温度(°C)		250	300	350	400
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		4	4	4	4
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)		0	0	0	0
	空间速度(h ⁻¹)		8000	8000	8000	8000
反 应 结 果	二甲醚转化率(%)		93.8	100	100	100
	收率(%)	合成气	84.6	91.8	92.0	88.8
		甲醇	0.3	0.3	0.5	0.9
		烃	0.4	1.1	3.1	6.5
		CO ₂	8.5	6.8	4.4	3.6
	合成气中的 H ₂ /CO(摩尔比)		2.63	2.45	2.36	2.22

表 9

			实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28
反 应 条 件	温度(°C)		300	400	500	350
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		0	0	0	2
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)		1	1	1	0.5
	空间速度(h ⁻¹)		5000	5000	5000	5000
反 应 结 果	二甲醚转化率(%)		83.7	100	100	96.8
	收率(%)	合成气	80.1	88.4	84.1	90.4
		甲醇	0	0	0	0.6
		烃	3.6	8.9	15.9	2.5
		CO ₂	-	-	-	3.3
	合成气中的 H ₂ /CO(摩尔比)		0.96	0.88	0.61	1.53

实施例 29, 30

将 6ml 盐酸和 8.33g 氯化钯(PdCl₂)溶解在 500ml 离子交换水中制成水溶液, 并向该水溶液中加入 100g 氧化锌(关东化学制、特级试剂), 蒸发至干。再将其在空气中 120°C 下干燥 24 小时, 再在空气中 500°C 下烧成 3 小时。接着将该物质放入在溶解有 10g 氢氧化钠的 1000ml 离子交换水的水溶液中, 加热到 50°C, 进行 1 小时处理后进行洗涤, 直到检测不出氯离子为

止, 在 120℃ 下干燥 24 小时。将该物质压制成型, 用 20-40 目的筛调整颗粒后, 在氢气流中 500℃ 下进行 3 小时处理, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: Pd: ZnO = 5: 100 (重量比)。

实施例 31, 32

- 5 除了用氧化铈(关东化学制, 试剂特级)代替实施例 29、30 方法中的氧化锌外, 其它和实施例 29, 30 方法相同, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: Pd: CeO₂ = 5: 100 (重量比)。

实施例 33, 34

- 10 将 6ml 盐酸和 8.33g 氯化钯(PdCl₂)溶解在 500ml 离子交换水中, 再向该水溶液中放入 100g γ-氧化铝(日挥化学制, N612), 蒸发至干后, 在空气中 120℃ 下干燥 24 小时, 再在空气中 500℃ 下烧成 3 小时。接着将该物质放入溶解有 50g 氢氧化钠的 1000ml 离子交换水的水溶液中, 加热到 50℃, 进行约 1 小时处理后, 不必洗涤, 进行分离后干燥。再将该物质压制成型, 在 20-40 目的筛上整粒后, 于氢气流中 500℃ 下处理 3 小时, 制得催化剂。

- 15 所得催化剂的组成: Pd: NaO: Al₂O₃ = 5: 0.4: 100 (重量比)。

实施例 35、36

- 20 将 6ml 盐酸和 8.33g 氯化钯(PdCl₂)溶解在 500ml 离子交换水中制成水溶液, 再向该水溶液中放入 100g 硅胶(富士化学, ID), 蒸发至干。将该物质在空气中 120℃ 下干燥 24 小时, 再在空气中 500℃ 下烧成 3 小时。接着将该物质放入在溶有 10g 氢氧化钙的 1000ml 离子交换水的水溶液中, 加热到 50℃, 进行 1 小时处理后, 洗涤, 干燥。再将 80g 该物质放入在 200ml 溶解有 6.6g 氢氧化钙的离子交换水的水溶液中, 蒸发至干后, 干燥, 再将该物质压制成型, 在 20-40 目的筛上整粒后, 于氢气流中 500℃ 下处理 3 小时, 制得催化剂。

- 25 所得催化剂的组成: Pd: CaO: SiO₂ = 5: 5: 100 (重量比)。

反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内, 再向该反应管内通入规定量的二甲醚和水蒸汽和/或二氧化碳, 在规定的温度下反应。

利用气相色谱法分析按以上操作所得反应生成物和未反应物。

- 30 反应条件和实验结果示于表 10, 11 中。

表 10

			实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32
催化剂(重量比)			Pd-ZnO (5: 100)		Pd-CeO ₂ (5: 100)	
反 应 条 件	温度(℃)		300	350	300	350
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		5	0	5	0
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)		0	1	0	1
	空间速度(h ⁻¹)		12000	7000	12000	7000
反 应 结 果	二甲醚转化率(%)		99.7	89.4	91.4	90.2
	收率(%)	合成气	93.6	87.2	83.4	87.6
		甲醇	0.2	0	0.3	0
		烃	2.8	2.2	3.3	2.6
		CO ₂	3.1	-	4.4	-
	合成气中的 H ₂ /CO(摩尔比)		2.46	0.95	2.20	0.84

表 11

			实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36
催化剂(重量比)			Pd-Na ₂ O-Al ₂ O ₃ (5: 0. 4: 100)		Pd-CaO-SiO ₂ (5: 5: 100)	
反 应 条 件	温度(℃)		300	350	300	350
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		5	0	5	0
	CO ₂ /二甲醚(摩尔比)		0	1	0	1
	空间速度(h ⁻¹)		12000	7000	12000	7000
反 应 结 果	二甲醚转化率(%)		88. 9	84. 9	95. 1	73. 8
	收率(%)	合成气	79. 5	83. 7	86. 1	72. 1
		甲醇	0. 1	0	0. 1	0. 1
		烃	4. 1	1. 2	5. 1	1. 7
		CO ₂	5. 2	-	3. 8	-
	合成气中的 H ₂ /CO (摩尔比)		2. 38	0. 88	2. 51	0. 89

实施例 37~42

将 0.777g 氯化铱(IrCl₃)溶解在 300ml 离子交换水中,再向该水溶液中

放入 99.5g γ -氧化铝(触媒学会, AL0-4), 蒸发至干。将该物质在空气中 120℃下干燥 24 小时, 再在空气中 500℃下烧成 3 小时。接着于氢气流中 500℃下处理 3 小时, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: Ir: Al₂O₃ = 0.5: 99.5 (重量比)。

5 反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内, 再向该反应管内供入规定量的二甲醚和水蒸汽, 在规定温度下反应。

利用气相色谱法分析按以上操作所得到的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果示于表 12, 13 中。

10

表 12

			实施例 37	实施例 38	实施例 39
催化剂(重量比)			Ir-Al ₂ O ₃ (0.5: 99.5)		
条件	温度(℃)		300	400	450
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		1	1	1
	空间速度(h ⁻¹)		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率(%)		18.7	40.2	98.7
	收率(%)	合成气	4.7	14.5	73.0
		甲醇	14.0	13.7	2.0
		烃	0	12.1	22.8
		CO ₂	0	0	0

表 13

			实施例 40	实施例 41	实施例 42
催化剂(重量比)			Ir-Al ₂ O ₃ (0.5: 99.5)		
条件	温度(℃)		450	450	450
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		3	5	10
	空间速度(h ⁻¹)		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率(%)		98.0	97.3	99.5
	收率(%)	合成气	83.2	89.5	95.6
		甲醇	1.1	0.3	0.2
		烃	13.7	7.5	3.7

		CO ₂	0	0	0
--	--	-----------------	---	---	---

实施例 43 ~ 48

将 0.863g 氯化铂 (PtCl₄) 溶解于 300ml 10 重量 % 的盐酸水溶液中, 再向该溶液中加入 99.5g γ-氧化铝 (触媒学会, AL0-4), 蒸发至干。将该物质在空气中 120℃ 下干燥 24 小时, 再在空气中 500℃ 下烧成 3 小时。接着于

5 氢气流中 500℃ 下处理 3 小时, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: Pt: Al₂O₃ = 0.5: 99.5 (重量比)。

反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内, 向该反应管内供入规定量的二甲醚和水蒸汽, 在规定的温度下反应。

10 利用气相色谱法分析按以上操作得到的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果示于表 14, 15 中。

表 14

			实施例 43	实施例 44	实施例 45
催化剂 (重量比)			Pt-Al ₂ O ₃ (0.5: 99.5)		
条件	温度 (℃)		300	350	400
	H ₂ O/二甲醚 (摩尔比)		1	1	1
	空间速度 (h ⁻¹)		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率 (%)		21.6	40.2	98.0
	收率 (%)	合成气	7.1	19.3	52.9
		甲醇	9.3	11.7	45.1
		烃	2.2	12.5	0
		CO ₂	3.0	0	0

表 15

			实施例 46	实施例 47	实施例 48
催化剂(重量比)			Pt-Al ₂ O ₃ (0.5:99.5)		
条件	温度(°C)		400	400	400
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		3	5	10
	空间速度(h ⁻¹)		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚的转化率(%)		96.6	95.9	97.6
	收率(%)	合成气	74.1	79.4	83.6
		甲醇	18.7	11.4	4.3
		烃	0	0	0
		CO ₂	3.8	5.1	9.7

实例 49 ~ 54

- 5 将 1.40g 硝酸铑(Rh(NO₃)₃)溶解于 300ml 离子交换水中,再向该水溶液
中放入 99.5g γ-氧化铝(触媒学会,AL0-4),蒸发至干。将该物质在空气中
120°C下干燥 24 小时,再在空气中 500°C下烧成 3 小时。接着于氢气流程中
500°C下处理 3 小时。

所得催化剂的组成: Rh: Al₂O₃ = 0.5:99.5(重量比)。

反应方法

- 10 将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内,向该反应管
内供入规定量的二甲醚和水蒸汽,在规定温度下反应。

利用气相色谱法分析按以上操作所得到的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果示于表 16, 17 中。

表 16

			实施例 49	实施例 50	实施例 51
催化剂(重量比)			Pt-Al ₂ O ₃ (0.5:99.5)		
条件	温度(°C)		350	400	450
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		1	1	1
	空间速度(h ⁻¹)		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率(%)		19.1	65.3	89.7
	收率(%)	合成气	7.4	40.5	65.5
		甲醇	11.7	7.2	1.8
		烃	0	17.6	22.4

		CO ₂	0	0	0
--	--	-----------------	---	---	---

表 17

			实施例 52	实施例 53	实施例 54
催化剂(重量比)			Rh-Al ₂ O ₃ (0.5:99.5)		
条件	温度(°C)		400	400	400
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		3	5	10
	空间速度(h ⁻¹)		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率(%)		72.1	88.6	90.9
	收率(%)	合成气	57.0	76.5	78.7
		甲醇	3.1	1.3	0.5
		烃	10.5	7.0	2.8
		CO ₂	1.5	3.8	8.9

实施例 55 ~ 59

将 0.833g 氯化钯(PdCl₂)溶解于 5ml 盐酸中,再加入离子交换水制成 500ml 水溶液,再放入 99.5g 硅胶(触媒学会, SI0-4),蒸发至干。将该物质在空气中 120°C 下干燥 24 小时,再在空气中 500°C 下烧成 3 小时。接着,将该物质在 20-40 目的筛上整粒后,于氢气流中 500°C 下处理 3 小时。该物质的组成: Pd: Al₂O₃ = 0.5: 99.5(重量比)。再将该物质和在 20-40 目的筛上整粒的 γ-氧化铝(触媒学会, AL0-4)按重量比 1: 1 进行物理混合,制得催化剂。

10 实施例 60 ~ 64

将 0.833g 氯化钯(PdCl₂)溶解于 5ml 盐酸中,再加入离子交换水以制成 500ml 水溶液,再入 98.5g 硅胶(触媒学会, SI0-4),蒸发至干。将该物质在空气中 120°C 下干燥 24 小时,再在空气中 500°C 下烧成 3 小时。接着,将该物质放入溶解有 1.46g 碳酸钾(K₂CO₃)的 500ml 离子交换水的水溶液中,蒸发至干。再将该物质在空气中 120°C 下干燥 24 小时,再在空气中 500°C 下烧成 3 小时。之后将该物质在 20-40 目的筛上整粒后,于氢气流中 500°C 下处理 3 小时。该物质组成 Pd: K₂O: Al₂O₃ = 0.5: 1.0: 98.5(重量比)。再将该物质和用 20-40 目的筛整粒过的 γ-氧化铝(触媒学会, AL0-4)按重量比 1: 1 进行物理混合,制得催化剂。

20 实施例 65 ~ 69

除了用二氧化钛(触媒学会, TI0-4)代替实施例 55~59 方法中的硅胶外, 其它和实施例 55~59 的方法相同, 制得催化剂。

反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内, 向该反应管
5 内供入规定量的二甲醚和水蒸汽和/或二氧化碳, 在规定的温度下进行反应。

利用气相色谱法分析按以上操作得到的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果示于表 18~20 中。

表 18

			实施例 55	实施例 56	实施例 57	实施例 58	实施例 59
催化剂(重量比)			Pd/SiO ₂ + Al ₂ O ₃ ((0. 5: 99. 5): 100)				
反 应	温度(℃)		350	400	450	400	400
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)		1	1	1	5	10
	空间速度(h ⁻¹)		10000	10000	10000	10000	10000
反 应 结 果	二甲醚转化率(%)		40. 6	81. 6	95. 6	93. 7	97. 3
	收率(%)	合成气	22. 7	48. 1	40. 2	81. 5	76. 2
		甲醇	8. 5	3. 3	1. 9	0. 3	0. 3
		烃	9. 3	30. 2	53. 5	10. 7	16. 4
		CO ₂	0	0	0	1. 2	4. 4

10

表 19

		实施例 60	实施例 61	实施例 62	实施例 63	实施例 64
催化剂(重量比)		Pd-K ₂ O/SiO ₂ + Al ₂ O ₃ ((0.5:1.0:98.5):100)				
反 应	温度(℃)	350	400	450	400	400
	H ₂ O/二甲醚(摩尔 比)	1	1	1	5	10
	空间速度(h ⁻¹)	10000	10000	10000	10000	10000
反	二甲醚转化率(%)	28.0	24.4	40.9	48.6	76.9

应 结 果	收率(%)	合成气	4.5	5.6	8.2	42.1	72.7
		甲醇	23.5	18.1	7.8	5.5	2.2
		烃	0	0.7	24.9	0.1	0.1
		CO ₂	0	0	0	0.4	1.9

表 20

		实施例 65	实施例 66	实施例 67	实施例 68	实施例 69
催化剂(重量比)		Pd-TiO ₂ + Al ₂ O ₃ ((0.5:99.5):100)				
反 应	温度(°C)	350	400	450	400	400
	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)	1	1	1	5	10
	空间速度(h ⁻¹)	10000	10000	10000	10000	10000
反	二甲醚转化率(%)	23.4	29.5	46.8	69.9	83.5
应 结 果	收率(%)	合成气	11.5	17.4	15.9	60.2
		甲醇	2.8	8.0	12.6	4.6
		烃	5.9	2.1	16.8	1.6
		CO ₂	3.3	2.1	1.4	3.5

实施例 70 ~ 72

- 5 将 24.8g 硝酸镍(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)溶于 300ml 离子交换水中, 再向该溶液中加入 95g γ-氧化铝(触媒学会, AL0-4), 蒸发至干。将该物质在空气中 120℃下干燥 24 小时, 再在空气中 500℃下烧成 3 小时, 接着, 于氢气流中 500℃下处理 3 小时, 制得催化剂。

所得催化剂的组成: Ni: Al₂O₃ = 5: 95(重量比)。

- 10 实施例 73 ~ 75

将 32.1g 硝酸镍(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O)溶于 300ml 离子交换水中, 再向该水溶液中加入 90g γ-氧化铝(触媒学会, AL0-4), 蒸发至干。将该物质在空气中 120℃下干燥 24 小时, 再在空气中 500℃下烧成 3 小时, 接着在硫化氢和氢的摩尔比为 1:1 的硫化氢和氢的混合气流中, 500℃下处理 3 小时, 制

- 15 得催化剂。

所得催化剂的组成: $\text{NiS}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 10:90$ (重量比)。

反应方法

将规定量的上述催化剂装入内径 20mm 的不锈钢反应管内, 向该反应管供入规定量的二甲醚和水蒸汽, 在规定的温度下反应。

5 利用气相色谱法分析按以上操作得到的反应生成物和未反应物。

反应条件和实验结果示于表 21, 22 中。

表 21

			实施例 70	实施例 71	实施例 72
催化剂(重量比)			$\text{Ni}-\text{Al}_2\text{O}_3 (5:95)$		
条件	温度($^{\circ}\text{C}$)		350	400	450
	$\text{H}_2\text{O}/\text{二甲醚}$ (摩尔比)		1	1	1
	空间速度(h^{-1})		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率(%)		31.4	69.7	91.0
	收率(%)	合成气	17.6	41.8	57.3
		甲醇	10.0	5.6	0.9
		烃	3.8	22.3	32.8
		CO_2	1.5	3.2	4.3

表 22

			实施例 73	实施例 74	实施例 75
催化剂(重量比)			$\text{NiS}-\text{Al}_2\text{O}_3 (10:90)$		
条件	温度($^{\circ}\text{C}$)		300	400	450
	$\text{H}_2\text{O}/\text{二甲醚}$ (摩尔比)		1	1	1
	空间速度(h^{-1})		10000	10000	10000
反应结果	二甲醚转化率(%)		36.9	71.2	93.5
	收率(%)	合成气	27.0	65.5	90.7
		甲醇	9.1	4.2	0.1
		烃	0.8	1.5	2.8
		CO_2	0	0	0

使用由多孔性的由镧钙亚锰酸盐 $\text{La}_{0.75}\text{Ca}_{0.25}\text{MnO}_3$ 所形成的阴极板，在该基板上形成稳定的有 8mol % 锆的 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 固体电解质膜，在该电解质膜上设置铂阳极以形成固体电解质型燃料电池，在 1000℃ 下运行，在阳极电极上直接供给有 4.7% 二甲醚、2.6% 水蒸汽、其余为 Ar 气的混合气，在阴极电极上供给氧化剂气体氧，两极通过接线柱连接，研究发电特性。作为比较，向阳极上供给通常进行的氢气，来代替混合气，研究此时的发电特性。

结果示于图 3 中。图中的◆表示二甲醚(电压)、■表示氢(电压)、◇表示二甲醚(产生的电力)、□表示氢(产生的电力)。

即使将二甲醚和水蒸汽直接供给阳极电极，比氢时的发电效率低一些，但知道作为固体电解质型燃料电池进行发电没有问题。几乎也不存在电极变质等问题。

实例 77

图 4 表示使用本发明的二甲醚重整气体进行发电方法的一实例的系统图。

在烧结机冷却器 11 内空气冷却烧结矿，这时将产生 200-500℃ 的排气送入水加热用的热交换器 12、原料气加热用的热交换器 13 和热介质加热用的热交换器 14 中。由烧结机冷却器 11 的排气的显热加热的热介质，送入二甲醚重整反应器 15 中。在同一装置内，由预烧结机排气预热的二甲醚、水蒸汽和二氧化碳气形成的混合气导入配置有数个反应管的重整反应器 15 中。在反应管内，填装二甲醚重整用的催化剂，由二甲醚、水蒸汽和二氧化碳气形成的混合气，通过与该催化剂接触，生成一氧化碳和氢的混合气。重整反应器 15 的内部温度随填装催化剂的种类而不同，一般在 200-500℃ 的温度范围内。在生成的重整气体中含有少量的未反应二甲醚，但二甲醚本身是具有很大发热量的燃料气体，因此，含有二甲醚的重整气体，作为汽轮机用燃烧器 16 的燃料，没有任何问题。将得到的重整气体送入燃烧器 16，由压缩机 17 供给的燃烧用空气进行燃烧。将燃烧器 16 产生的排气送入汽轮机 18，使发电机 19 旋转进行发电。由汽轮机 18 排出的气体送往汽轮机排热回收锅炉 20。由汽轮机排热回收锅炉 20 得到的蒸汽，再用作炼铁厂的工艺蒸汽(没有图示)。

发电例 1~4 和比较发电例

使用由规定的催化剂实例得到的二甲醚重整气，利用单纯开放型气轮机实施发电试验。

表 23

		发电例 1	发电例 2	发电例 3	发电例 4	比较发电例
条	重整气	实施例 2	实施例 5	实施例 10	实施例 27	比较反应例
件	重整气的温度(℃)	337	334	329	342	320
	排气温度(℃)	570	561	547	584	530
结果	发电效率(%)	44.6	44.3	43.6	45.8	41.5

表 24

		比较反应例
	催化剂(重量比)	CuO-ZnO-Al ₂ O ₃ (30: 20: 50)
条	温度(℃)	360
件	H ₂ O/二甲醚(摩尔比)	2
	空间速度(h ⁻¹)	15000
反	甲醇转化率(%)	84.2
应	收率(%)	氢
结		CO ₂
果		CO

5 实施例 78

图 5 是使用本发明的二甲醚重整气还原铁矿石方法的一实例的系统图。

二甲醚在热交换器 21 内，由铁矿石还原后的 200~500℃排气进行预热，与由鼓风机 22 供给的铁矿石还原后的以水蒸汽和二氧化碳气为主体的排气进行混合，送往二甲醚重整反应器 23。在重整反应器 23 内，导入其内部所配置的数个填装有二甲醚重整用的催化剂的反应管内，在反应管的外部导入铁矿石还原后的排气以对吸热反应增补热量。由二甲醚和铁矿石还原后的排气形成的混合气与反应管内部的催化剂接触，生成以一氧化碳和氢气为主体的重整气。重整反应器 23 的内部温度随填装催化剂的种类而不同，一般在 200~500℃范围内。将所得重整气送往加热炉 24，升温到 800~1000℃，再导入还原炉 25。还原炉 25 内，由上部装入铁矿石，通过由中底

部导入的重整气将铁矿石还原，还原的铁由下部排出。

还原例 1~6

向冲天炉型还原炉内填装规定量的粒径 5~10mm 的铁矿石颗粒或块状矿石，将由规定的催化剂实例得到的二甲醚重整气升温到规定的温度，以
5 规定量、规定时间流通，实施铁矿石还原。

10

表 25

		还原例 1	还原例 2	还原例 3	还原例 4	还原例 5	还原例 6
原料	矿石	颗粒	块状矿石	颗粒	颗粒	颗粒	颗粒
	充填量 (kg)	1	1	1	1	1	1
条件	重整气	催化剂 5	催化剂 5	催化剂 10	催化剂 27	催化剂 5	催化剂 5
	重整气流量 (Nm ³ /h)	4	4	3	6	5	3
	入口温度 (°C)	900	900	850	950	850	950
	压力 (atm)	1	1	1	1	1	1
	时间 (h)	3	3	2	3	2	3
结果	金属转化率 (%)	92	92	94	93	91	91

本发明的催化剂可以使二甲醚和水蒸汽或二氧化碳在 150~600℃ 的低
温下反应，以高收率获得氢或合成气。本发明所获得的氢作为还原剂，合
成气作为各种原料，具有广泛的用途，例如可应用于燃料电池、发电用燃
料、铁矿石还原等。
15

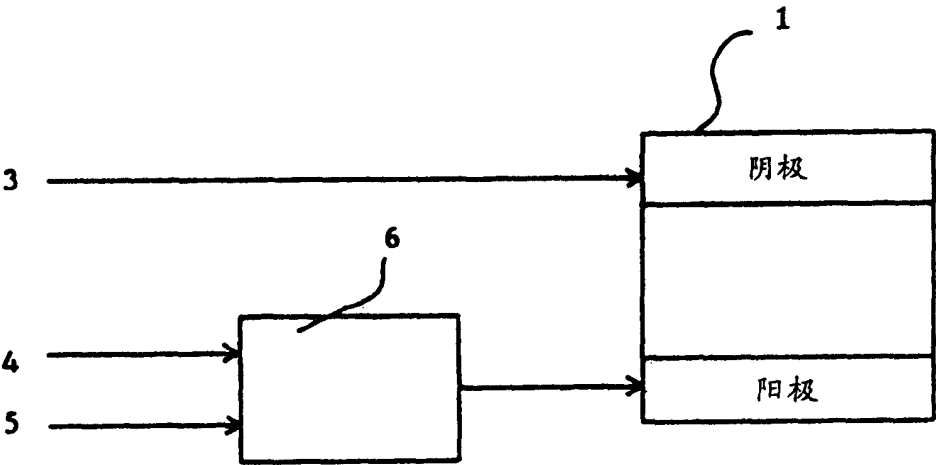


图 1

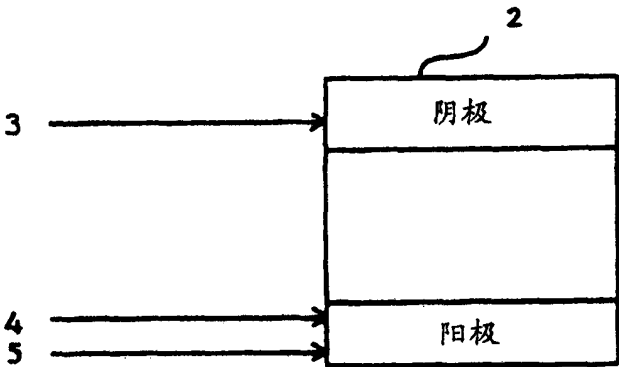


图 2

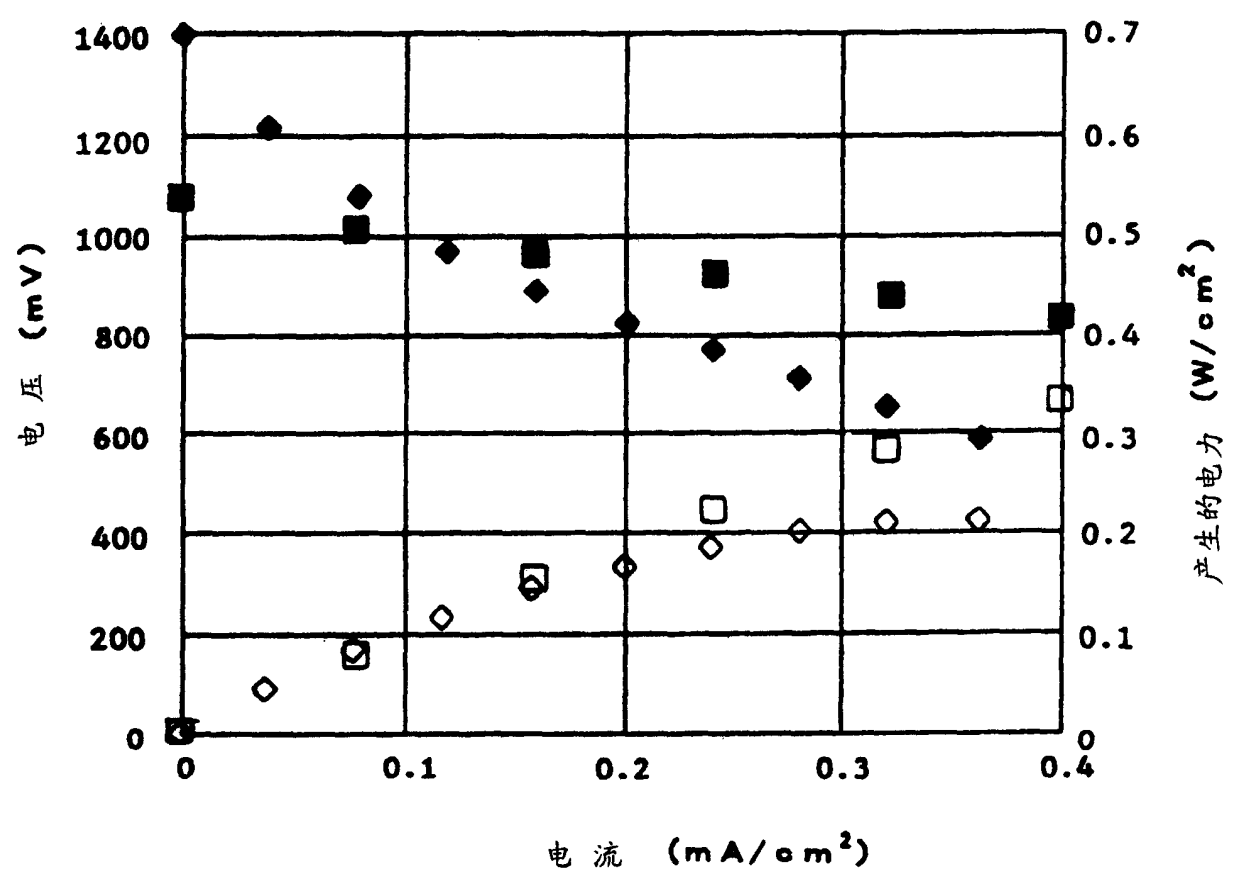


图 3

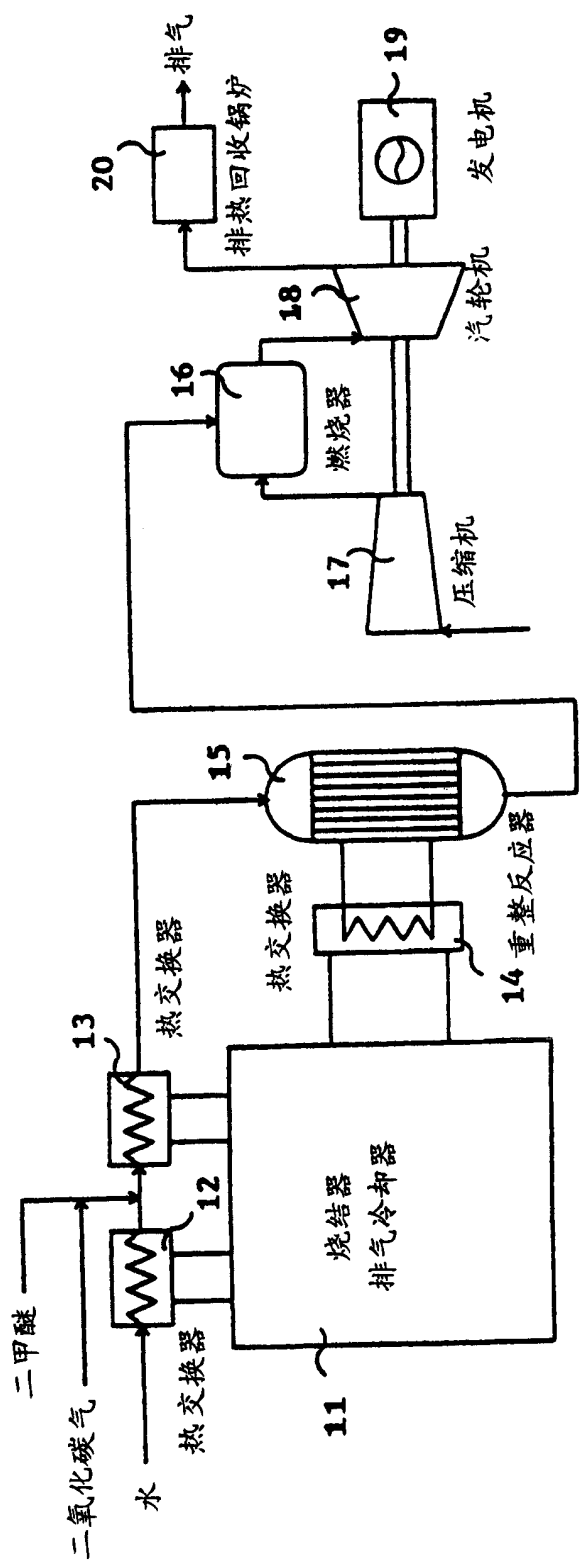


图 4

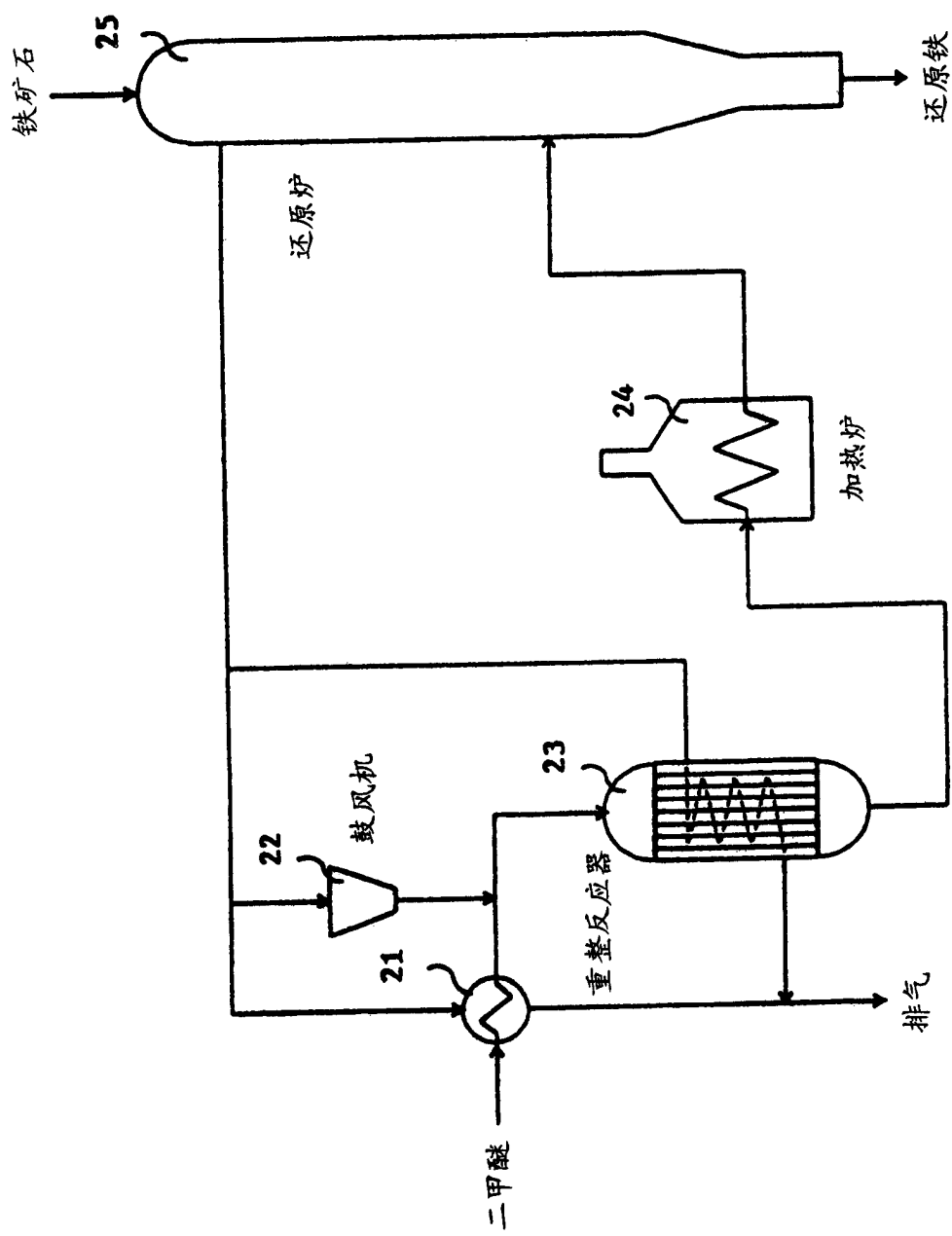


图 5