

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>  
B01J 37/14  
B01J 23/889



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97196795.4

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1103247C

[22] 申请日 1997.7.23 [21] 申请号 97196795.4  
[30] 优先权  
[32] 1996. 7.26 [33] DE [31] 19630250.1  
[86] 国际申请 PCT/EP97/03976 1997.7.23  
[87] 国际公布 WO98/04347 德 1998.2.5  
[85] 进入国家阶段日期 1999.1.26  
[71] 专利权人 蒂森克鲁普德国联合金属制造有限公司  
地址 联邦德国韦多尔  
[72] 发明人 W·赫达 U·赫尤布纳 J·科普  
H·劳施  
[56] 参考文献  
DE19503865C 1996.04.04 B01J23/889  
DE4416469A 1995.09.07 B01J23/889  
EP0753345A 1997.01.15 B01J23/24

GB309743A 1992.04.18 B01J37/14  
审查员 许 俊  
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
商标事务所  
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 全金属氧化催化剂  
[57] 摘要

本发明涉及一种全金属催化剂，这用于含一氧化碳和/或烃和/或煤烟的混合物的气相氧化，其表面用一种金属元素掺杂，并使它在含氧气氛中经历第二次热处理。

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

1. 一种全金属催化剂，它用于含一氧化碳和/或烃和/或煤烟的混合物的气相氧化，它由一种含有至少三种选自元素锰、镍、铜、钴、铬、钼、钨、钛、锆、钒、铌、铝和铁的合金组成，这些元素的总含量占至少 95%（重量），其中含有总含量至多为 5%（重量）的 P、N、Si 和 S 以及其它通常的杂质；使该合金在 250 - 1250℃ 下、在一种含氧气氛中进行 0.05 - 5 小时的氧化性热处理；在冷却后使该合金用一种含有一种可氧化的有机物质的水溶液或乳液处理；使该合金的表面或表面附近的区域用一种或多种选自硼、铝、钨、锆、锡、铅、铀、钇、镧、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、铈、铈、铁、钴、镍、铜、铈、镨或钆的元素掺杂；此后在 250 - 1250℃、在含氧气氛中使该合金经历第二次热处理，历时约 5 分钟至 3 小时。

2. 根据权利要求 1 的全金属催化剂，其特征在于，使合金的表面和/或表面附近范围进行掺杂所使用的元素以这样一种浓度加到水溶液或乳液中，它最大对应于该金属化合物的饱和浓度。

3. 根据权利要求 1 的全金属催化剂，其特征在于，使合金的表面和/或表面附近范围进行掺杂所使用的元素在用水溶液或乳液处理之前施加到催化剂上去。

## 全金属氧化催化剂

### 发明领域

本发明涉及一种全金属催化剂，它用于对含一氧化碳和/或烃和/或煤烟的混合物进行气相氧化。

### 背景技术

DE4416469 公开了一种含有镍、锰、铬和铁的全金属催化剂，用它将烃类全氧化成二氧化碳如水。该催化剂由一种包含 10 - 50 %（质量，下同）Ni、至多 50 % Cu、至多 10 % Mn、10 - 30 % Cr 和至多 50 % Fe 的合金在一种含氧气氛中、在 400 - 1000℃ 下热处理 0.25 - 10 小时而制得。在该氧化性热处理后，可用一种含烃混合物进行还原。

这个和其它已知的氧化催化剂存在一个缺点，它仅到达 400℃ 以上的温度后才氧化在气相物流中的有机成分，且尤其是它在 500℃ 以下时不氧化煤烟粒子。

因此，在存在煤烟粒子时存在着这样一种危险，即在低于 500℃ 的、相对较低的操作温度下，催化剂表面被煤烟粒子如此覆盖，以致它不再是催化活性的。当一种废气催化剂不是在其较佳的操作条件和温度范围下操作时，例如在 kfz - 柴油（车）- 催化剂的启动或开始阶段，也会常常出现上述情况。对于这些和许多其它使用情况，总希望催化剂在较“冷”的状态、即在至高 300℃ 的温度下即已是催化活性的。

### 发明内容和具体实施方式

本发明的目的是，提供一种易于制备、易于和性能好的催化剂，以用于使包含烃和/或煤烟的气体混合物全部氧化，它在较低的温度范围已是催化活性的，它不需大的花费而再生，且同时有高的热导能力。

该目的通过这样一种全金属催化剂而能达到，它用于含一氧化碳

和/或烃和/或煤烟的混合物的气相氧化,它由一种含有至少三种选自元素锰、镍、铜、钴、铬、钼、钨、钛、锆、钒、铌、铝和铁的合金组成,这些元素的总含量占至少 95% (重量),其中含有总含量至多为 5% (重量)的 P、N、Si 和 S 以及其它通常的杂质;使该合金在 250 - 1250℃ 下、在一种含氧气氛中进行 0.05 - 5 小时的氧化性热处理;在冷却后使该合金用一种含有一种可氧化的有机物质的水溶液或乳液处理;使该合金的表面或表面附近的区域用一种或多种选自硼、铝、铟、锗、锡、铅、铊、钇、镧、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、铈、铕、铁、钴、镍、铜、铈、镨或钆的元素掺杂;此后在 250 - 1250℃、在含氧气氛中使该合金经历第二次热处理,历时约 5 分钟至 3 小时。

进一步地,使合金的表面和/或表面附近范围进行掺杂所使用的元素以这样一种浓度加到水溶液或乳液中,它最大对应于该金属化合物的饱和浓度。

在更优选的方案中,使合金的表面和/或表面附近范围进行掺杂所使用的元素在用水溶液或乳液处理之前施加到催化剂上去。

该催化剂可以细条状或屑状和/或任一种具有足够大比表面积的形式使用。

按本发明的催化剂具有一个很好粘着的催化有效层,有高的催化活

性和高的热导能力。

按本发明的催化剂 - 必要时在一种机械的、化学的或物理 - 化学的表面净化之后 - 的催化活性下降的一种可能性可通过重复进行的热处理而排除, 在该催化剂上, 必要时用一种含有可氧化的有机物质如糖、淀粉、胶乳、聚丙烯酸酯和/或聚乙烯基醇的水溶液作重新处理, 以及接着用至少一种选自硼、铝、铟、锆、锡、铅、钽、钇、镧、钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、锆、铈、铁、钴、镍、铜、铈、镨、铈的元素, 以上述方式作重新改性处理。

用过的和不能再被再生的催化剂可被熔化和重新加工成本发明的催化剂。

通过以下实施例来解释本发明(所有数据皆以%(质量)表示)。

#### 实施例

向一种流动管式反应器中, 各装入 2.0g 其直径为 0.25mm 的细条状催化剂。在不同的温度和 1 巴压力、负荷为各带有 5000ppm 下列所说烃的 10 标准升空气/小时的条件下进行实验。

| 烃类           | 催化剂                                                                                                                                                                                                                                             | T(°C) | 向 CO <sub>2</sub> 和 H <sub>2</sub> O 的转化率(%) |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------|
| 实施例 1<br>正己烷 | 一种合金, 由以下成分组成: 56.6 % Fe、16.5 % Cr、24.2 % Mn、1.0 % Mo、0.8 % Cu、0.40 % N、其余为 Ni/Ti、Nb、Al、C、P; 使它在 875 °C 下、在空气中锻烧 1 小时, 冷却后, 使它在 10 毫升含 1.5 % 聚乙烯醇、50g/升 Cu <sup>2+</sup> 和 10mg/升 Mn <sup>2+</sup> 离子的水溶液中放置 15 分钟, 从中取出并在 450 °C、空气中重新锻烧 1 小时。 | 350   | 100                                          |
| 实施例 2<br>苯   | 一种合金, 由以下成分组成: 71.8 % Mn、17.55 % Cu、10.4%Ni、0.1%Fe 以及 0.04%Si、0.009%S 和 0.011%C; 使它在 650 °C 下、含空气的气氛下锻烧。冷却后, 使                                                                                                                                  | 350   | 100                                          |

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |     |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|
|              | 它在含 2 % 淀粉和 200g/升 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的水溶液中放置 15 分钟, 从中取出并在 500 °C 下、在空气中重新锻烧 1 小时。                                                                                                                                                                                                                                |     |     |
| 实施例 3<br>正己烷 | 一种合金, 由以下成分组成: 71.8%Mn 、 17.55%Cu 、 10.4%Ni 、 0.1%Fe 、 以及 0.04%Si 、 0.009%S 和 0.017%C , 使它在 650 °C 下、在含空气的气氛中锻烧。冷却后, 将它放置于一种具有 2g/升 $\text{Cu}^{2+}$ 离子的水溶液中 10 分钟且此后放于含 2 % 聚乙烯醇的溶液中, 从中取出, 在 500 °C 下, 在空气中重新锻烧 1 小时。                                                                                            | 300 | 92  |
| 实施例 4<br>甲苯  | 一种合金, 它由以下组分组成: 53.72%Fe 、 24.2%Cr 、 17.7%Ni 、 6.14%Mn 、 4.34%Mo 、 0.53%Cu 、 0.17%Nb 、 0.12%Al 、 以及 0.46%N 、 0.004%S 、 0.012%C 和 0.017%P , 将它在 900 °C 、在空气中锻烧 2 小时。冷却后, 将它放置于一种含 1 % 聚乙烯醇和 100g/升 $\text{Fe}^{3+}$ 、 100g/升 $\text{Cu}^{2+}$ 和 2g/升 $\text{Mo}^{6+}$ 离子的水溶液中 10 分钟, 从中取出, 且在 700 °C 、空气中重新锻烧 1 小时。 | 350 | 100 |
| 实施例 5<br>正己烷 | 一种合金, 它由以下组分组成: 50.85%Co 、 19.95%Cr 、 14.8%W 、 2.28%Fe 、 1.53%Mn 、 以及 0.096%C 、 0.004%S 和 0.006%P , 使它在 1000 °C 、空气中锻烧 0.45 小时。冷却后, 将它置于 10 ml 5% 结晶糖的水溶液中 3 分钟, 此后放于含 150g/升 $\text{Cu}^{2+}$ 、 5g/升 $\text{W}^{6+}$ 和 25g/升 $\text{Co}^{2+}$ 离子的一种溶液中, 从中取出, 在 725 °C 、空气中重新锻烧 1                                 | 325 | 100 |

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                   |     |    |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|
|              | 小时。                                                                                                                                                                                                                                                               |     |    |
| 实施例 6<br>正己烷 | 一种合金，它由以下组分组成：<br>68.01%Cu、30.6%Ni、0.70%Fe、<br>0.67%Mn、以及 0.008%C、0.010%Zn、<br>0.004%S 和 0.002%P，将它在 875 %、空气<br>中锻烧 1.2 小时。经冷却后，将它放于 10ml<br>含 5 % 结晶糖以及 0.5%聚乙烯醇和 20g/升<br>$\text{Cu}^{2+}$ 离子的水溶液中 2 分钟，从中取出，并<br>在 725 °C 下、空气中重新锻烧 1 小时。                     | 385 | 94 |
| 实施例 7<br>正己烷 | 一种合金，它由以下组分组成：37.3%Ni、<br>35.73%Fe、19.45%Cr、3.2%Cu、<br>2.33%Mo、1.51%Mn、0.2%Nb、以及<br>0.26%Si、0.015%P、0.006%C 和<br>0.003%S，使它于 910 °C、空气中锻烧 2 小<br>时。冷却后，将它置于一种 1 % 聚乙烯醇水<br>溶液中 2.5 分钟、此后再置于一种含 150g/升<br>$\text{Cu}^{2+}$ 离子的溶液中，从中取出，并于 880 °C、<br>空气中重新锻烧 1 小时。 | 315 | 96 |
| 实施例 8<br>正己烷 | 一种合金，它由以下组分组成：61.05%Ni、<br>22.5%Cr、15.3%Mo、0.68%Fe、<br>0.26%Al、0.14%Mn、0.03%Co、以及<br>0.006%C、0.004%P 和 0.002%S，使它在<br>880 °C、空气中锻烧 1 小时。冷却后，使它置<br>于一种在含 1.3%聚乙烯醇和 100g/升 $\text{Cu}^{2+}$<br>及 5g/升 $\text{V}^{4+}$ 离子的溶液中 4 分钟，从中取<br>出，随后在 450 °C、空气中锻烧 1 小时。  | 375 | 85 |
| 实施例 9<br>正己烷 | 一种合金，它由以下组分组成：45.64%Fe、<br>24.7%Ni、20.9%Cr、6.43%Mo、<br>0.90%Cu、0.89%Mn、以及 0.192%N、                                                                                                                                                                                | 370 | 80 |

|              |                                                                                                                                                                                                                    |     |    |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----|
|              | 0.017%P、0.006%C和0.003%S，使它在1010℃、空气中锻烧0.5小时。冷却后，将它置于一种含1.5%淀粉和0.2%聚乙烯醇的水溶液中3分钟，此后再置于一种含10g/升 $\text{Cu}^{2+}$ 、1g/升 $\text{W}^{6+}$ 、0.1g/升 $\text{Al}^{3+}$ 和1g/升 $\text{Mn}^{2+}$ 离子的溶液中，从中取出，并于460℃、空气中锻烧1.5小时。 |     |    |
| 实施例10<br>正己烷 | 一种溶液，它由以下组分组成：32.08%Fe、31.3%Ni、26.85%Cr、1.54%Mn、1.34%Cu、以及0.202%N、0.015%P、0.01%C和0.003%S，使它在825℃、空气中锻烧2小时。冷却后将它置于10ml的一种含1.5%聚乙烯醇和60g/升 $\text{Cu}^{2+}$ 以及10g/升 $\text{Ni}^{2+}$ 离子的溶液中，从中取出，且于空气中重新锻烧0.5小时。      | 385 | 95 |