

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 23/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 01130394.8

[45] 授权公告日 2005 年 3 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1192819C

[22] 申请日 2001. 11. 22 [21] 申请号 01130394. 8

[30] 优先权

[32] 2000. 11. 22 [33] DK [31] PA20001755

[71] 专利权人 赫多特普索化工设备公司

地址 丹麦灵比

[72] 发明人 J · - D · 格伦瓦尔德特

H · 特尼森

审查员 左嘉勋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 卢新华 钟守期

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 一氧化碳和 / 或甲醇的催化氧化方法

[57] 摘要

一种优先氧化含氢工艺物流中一氧化碳和/或 CH₃OH 的方法, 该方法是让该工艺物流与载于载体上的含金催化剂接触, 该载体中包含 MgAl₂O₄ 尖晶石形式的不可还原的镁铝氧化物。

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

1. 一种用于优先氧化含氢工艺物流中一氧化碳和/或 CH_3OH 的方法，该方法是让该工艺物流与载于载体上的含金催化剂接触，该载体中包含 MgAl_2O_4 尖晶石，其中，该载体上的金浓度范围为催化剂的
- 5 0.01-10 质量 %。
2. 按照权利要求 1 的方法，其中，该载体形式为粉末状、整体状、挤出状、环状、丸状、片状和/或珠状。
3. 按照权利要求 1 的方法，其中，该工艺物流另外包含氧气和/或氢气和/或水和/或二氧化碳。

一氧化碳和/或甲醇的催化氧化方法

技术领域

- 5 总的来说, 本发明是涉及一种含碳原料的催化氧化方法以及该方法中所用的催化剂。具体地说, 本发明是涉及, 在催化剂存在下, 优先氧化含氢原料中的一氧化碳及其它含碳化合物的方法, 该催化剂中包含用作活性催化组分

背景技术

- 10 许多工业过程中所存在的一氧化碳和低级烃, 通常都是这些过程的产品中所不需要的。有许多脱除这类化合物的方法是本技术领域所公知的。例如, 美国专利 5,662,873 和 5,693,302 中公开了一种主要从惰性气体中脱除 CO 的方法, 使用的金属催化剂是载于二氧化钛上的金/钯、金和金/银或金/铂。在使用上述已知方法时, 也有一定的量的氢因氧化作用而损失掉。

- 例如, 用蒸汽转化法生产氢时, 在许多过程中都必须从气体产品中有选择地脱除残余量的 CO, 而不发生氢的氧化作用。优先氧化是一种选择脱除 CO 的方法, 使用该方法时, CO 被氧气氧化成二氧化碳。在优先氧化方法中, 希望对 CO 氧化的优先性基本上要高于氢的氧化, 以避免有价值的氢的损失。美国专利 5,955,395 中公开了使用 Pt/沸石催化剂的内容, 美国专利 3,216,783 涉及到用于脱除 CO 的 Pt/Al₂O₃ 催化剂。Oh 和 Sinkewik (S. H. Oh and R. M. Sinkewitch, J. Catal. 142, 254 (1993)) 曾提到将 Ru/Al₂O₃ 和 Rh/Al₂O₃ 催化剂用于 CO 的选择脱除, 而美国专利 5,702,838 中是使用一种包含 A 型沸石和至少一种选自 Pt、Pd、Ru、Au、Rh 和 Ir 金属, 或两种或多种金属的合金。人们一直在研究少数以金为基础, 载于可还原金属氧化物载体上的催化剂体系, 在 H₂: Au/MnO_x (R. M. Torres-Sanchez, A. Ueda, K. Tanaka, M. Haruta, J. Catal. 168, 125-127 (1997)) 和 Au/Fe₂O₃ (M. J. Kahlich, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, J. Catal. 182, 430-440 (1999)) 存在下, 该体系可用于 CO 的氧化。 “可还原的” 氧化物一词是用在那些含过渡金属离子的催化剂文献中, 该催化剂可以至少存在于两种不同的氧化状态 (参见, M. Haruta, Gold as

low temperature oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity, 3rd World Congress on Oxidation Catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons, San Diego, Elsevier Science B.V., 123-134 页 (1997)) ,
5 根据这一定义, 不可还原氧化物和可还原氧化物之间是有如下区别的。

一般来说, 用金催化剂, 通过含空气或氧的气体来氧化 CO 是该技术领域中所公知的。在美国专利 4, 698, 324 中, Haruta 等人描述过金催化剂的制备和通过共沉淀将金淀积在可还原金属氧化物上的方法。
10 在美国专利 4, 698, 324 中金负载量是很高的(约为 10 wt %), 在例如美国专利 5, 789, 337 中, 曾报道过改进的方法。美国专利 5, 550, 093 中曾提及用沸石来作优选地与过渡金属氧化物结合的金基质。在公开文献(J.-D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O. S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, J. Catal. 186, 458 (1999)) 中,
15 曾描述过小的金颗粒的制备和金胶体的淀积过程。但是, 人们已经发现并在文献中指出 CO 的氧化活性在很大程度上取决于载体材料的性质(M. Haruta, Catal. Today 36, 153(1997), J. -D. Grunwaldt, M. Maciejewski, O.S. Becker, P. Fabrizioli, A. Baiker, J. Catal. 186, 458 (1999))。也有人提及水对某些 Au/金属氧化物催
20 化剂的毒性(M.A. Bollinger, M.A. Vannice, Appl. Catal. B. Environm. 8, 417 (1996), J.-D. Grunwaldt, C Kiener, C. Woegerbauer, A. Baiker, J. Catal. 181, 223 (1999))。一般来说, 要想得到活性更好的金催化剂, 优选使用可还原氧化物。此外, 结合使用金和 Al_2O_3 , 金和 $MgO/Mg(OH)_2$ 是本技术领域所公知的。在
25 $Be(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 上的 Au 的簇尺寸是大约 1 nm, 也是大家所熟悉的(M. Haruta, Gold as low temperature oxidation catalyst: factors controlling activity and selectivity, 3rd World congress on Oxidation catalysis, R.K. Grasselli, S.T. Oyama, A.M. Gaffney, J.E. Lyons, San Diego, Elsevier Science B.V.,
30 pages 123-134 (1997))。

美国专利 5, 895, 772 中曾提到用在作为过渡金属的氧化钴(Co_3O_4)或氧化铁(Fe_3O_4)上的作为贵金属的金来氧化 CO 和烃。

还有某些含碳化合物（例如，醇类、烯烃、炔烃）以及加氢反应和水煤气轮换反应等都可用金来进行催化（M. Haruta Catalysis Today 36, 163 (1997), H. Sakurai, A. Ueda, K. Atsushi, M. Haruta, Chem. Commun., Issue 3, 271 (1997); D. Andreeva, T. Tabakova, V. Idakiev, P. Christov, R. Giovanoli, Appl. Catal. A: General 169, 9 (1998)）。

但是，在本领域的上述陈述中并没有公开有关用单一的不可还原的金属氧化物载体上的金来作催化剂，在氢存在下用于含碳化合物的优先氧化反应。

10 现在已经发现，在不可还原的 MgAl_2O_4 尖晶石载体上的金，一般来说，可为上述的金催化过程，特别是一氧化碳的氧化脱除过程提供一种改良的催化剂。在水和二氧化碳的存在下，该催化剂具有很高的稳定性，在氢存在下也显示出对一氧化碳氧化的选择性。

MgAl_2O_4 的制备方法及其在不同过程中用作载体的情况是本领域所公知的，参见，J. Am. Cer. Soc., Discussion and Notes, Vol. 53(1), 56 (1970), J. Mater. Sci. Lett. 19, (2000) 1033; Mater. Lett. 31 (1997) 281, 美国专利 5,997,835。

发明内容

20 根据以上发现和了解，本发明是使含碳化合物与催化剂接触而使该化合物氧化的一种方法，该催化剂中包含载于不可还原 MgAl_2O_4 载体上的金。 MgAl_2O_4 在含有氢、一氧化碳、二氧化碳、甲醇和水的气氛中是稳定的。因此，本发明特别适用于一氧化碳的氧化过程和在水和二氧化碳存在下的一氧化碳的氧化过程。

25 本发明的催化剂还适用于以气体提纯为目的的 CO 的选择氧化、其它含碳化合物的氧化反应和水煤气轮换反应。

30 在 $\text{Au-MgAl}_2\text{O}_4$ 体系中的 CO 氧化过程中，催化剂的活性可以得到保持，在水和/或二氧化碳存在下甚至可以得到改善，在氢的存在下，催化剂材料对于 CO 氧化反应有选择性。如果金的粒度小于 10 nm，在镁铝氧化物催化剂上就可得到最佳的结果，如果在 200-600℃ 下进行煅烧，在大多数情况下都是有利的。粉末状和预成型的载体两者都可以使用。

具体实施方式

在镁铝氧化物上的金催化剂的制备

在以金为基础的 MgAl_2O_4 催化剂的制备过程中:

(a) 使用含有 MgAl_2O_4 的多孔陶瓷载体材料 (以下仅称为 MgAl_2O_4); 和 (b) 采用一种方法将小颗粒的金涂敷在陶瓷载体上。

5 这些通过下述方法即可达到:

(a) 将金胶体淀积在载体上;

(b) Au(III) 前体, 如 $\text{Au(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ 的均匀沉积沉淀; 和

(c) 挥发性 Au(III) 化合物, 如 $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 的化学蒸汽沉积。

10 这些和其它生产小颗粒金的方法是现有技术并在文献中描述过。

在文献(J. Am. Cer. Soc., Discussion and Notes, 53(1), 56 (1970), J. Mater. Sci. Lett. 19, (2000) 1033; Mater. Lett. 31 (1997) 281) 中曾描述过载体材料 MgAl_2O_4 , 而优选的是过量的 AL. 高的比表面积是优选的。

现给出若干实施例对本发明作更详细的说明, 但也并非限制采用其它技术来进行制备, 这些技术的目的是用于生产负载于 MgAl_2O_4 载体上的小金颗粒。

实施例 1.1

20 采用胶体方法制备以 MgAl_2O_4 为载体的 Au 催化剂。

首先, 在 5.5 mL 水中制备 98 mg $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的溶液 (溶液 A)。然后, 制备含 210 mL 水, 和 4.55 mL 含四羟甲基氯化磷 (THPC: $(\text{CH}_2\text{OH})_4\text{PCl}$) 的水溶液的溶液, 放在一起便成溶液 B。将 1.2 mL 80% 的商品 THPC 溶液稀释到 100 mL 即可制成 THPC 溶液。加入 0.2 M NaOH 溶液, 将 B 溶液的 pH 值调至 10.0。将溶液 A 滴入溶液 B, 同时将 pH 保持恒定为 10。溶液变为黑色并在室温下搅拌 10 分钟。然后, 加入稀硫酸将胶体的 pH 调至 2.0。另外, 将 10 g MgAl_2O_4 (粉碎成小于 106 μm 的颗粒) 悬浮在 200 mL pH 值为 2.0 的稀硫酸中。用超声波辐照 15 分钟, 对后者悬浮液进行处理。然后, 将胶体加入 MgAl_2O_4 悬浮液中, 接着在室温下搅拌 10 分钟。对最终的悬浮液进行过滤、水洗并在 110 $^\circ\text{C}$ 下进行干燥。透射式电子显微镜和 EXAFS 的测定表明, 金的粒度主要为 20-50 埃左右。

实施例 1.2

采用淀积沉淀法制备以 MgAl_2O_4 为载体的 Au 催化剂。

- 5 在 375 mL 水中制备含 171.9 mg $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ 和 51.7 mg 脲的溶液。然后加入 10 g MgAl_2O_4 (粉碎成小于 $350\mu\text{m}$ 的颗粒) 并将该悬浮液加热至 90°C , 保持 20 小时。接着, 对反应产物进行过滤、水洗并在 110°C 下进行干燥。在 300°C 下, 将该产物煅烧 1 小时。

实施例 1.3

采用淀积沉淀法和预成型载体制备以 MgAl_2O_4 为载体的 Au 催化剂。

- 10 在 375 mL 水中制备含 171.9 mg $\text{Au}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_3$ 和 51.7 mg 脲的溶液。然后, 加入 10 g 圆柱状的 MgAl_2O_4 (直径 4 mm; 高 4 mm), 并将悬浮液加热至 90°C , 保持 20 小时。接着, 对反应混合物进行过滤、水洗并在 110°C 下进行干燥。在 300°C 下, 将该产物煅烧 1 小时。

实施例 1.4

- 15 采用胶体法和预成型载体制备以 MgAl_2O_4 为载体的 Au 催化剂。

首先, 按实施例 1 所描述的方法制备一种 Au 的胶体。按实施例 1.1 的方法, 用 10 g 圆柱状的 MgAl_2O_4 (直径 4 mm; 高 4 mm) 在 pH 2.0 下完成胶体的吸附。

实施例 1.5

- 20 采用挥发性 $(\text{CH}_3)_2\text{Au}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ 来制备以 MgAl_2O_4 为载体的 Au 催化剂。将 0.016 g 有机前体 (相当于 0.01 g 金) 在真空下进行蒸发并吸附在载体 (1.0g) 上。将该材料加热至 200°C 使前体分解。

共氧化过程中的催化活性

- 25 按照本发明的金催化剂在低温, 任选地在水、二氧化碳和氢的存在下对一氧化碳的氧化经过证实具有高活性。气体混合物中的一氧化碳浓度可能比较低, 如 10-100 ppm, 或其浓度也可能高达 10 体积% 或更高。因此, 该催化剂不仅可用于惰性气体中的一氧化碳的氧化, 而且, 也可用于选择脱除转化气体中的一氧化碳或脱除其它含一氧化碳、氢气、二氧化碳和/或水气体中的一氧化碳。

- 30 氧的含量最好是稍高于一氧化碳的含量。

现给出若干实施例来说明这种独特的催化特性, 但并非限制其范围。例如, 使用了含 0.5% CO /0.5% O_2 /5% H_2 /余量的 Ar (气体 A) 和

1.8% O_2 /1.0% CO /21% CO_2 /余量的 H_2 (气体 B)的两种不同原料气,加入 3 体积%的水来显示水的影响.与根据现有技术制备的 Au/Al_2O_3 催化剂和 $Au/Mg(OH)_2$ 催化剂对比表明,这些催化剂的活性较低并且在二氧化碳存在下 $Au/Mg(OH)_2$ 会失去活性。

5 实施例 2.1

按实施例 1.1 制备的催化剂在积分活塞流反应器中得到的催化结果如以下表 1 所示。

表1

温度/ $^{\circ}C$	原料气 ¹	H_2 转化率 % ²	CO 转化率 % ³	流量 ($l \cdot h^{-1} g_{cat}^{-1}$)
50	A	1.8	18	90
75	A	2.4	33	90
100	A	3.6	49	90
75	A + 3% H_2O	2.4	60	90
75	B	0.51	19	90
100	B	0.58	42	90
150	B	0.97	59	90

1 气体 A: 0.5% CO /0.5% O_2 /5% H_2 /Ar, 气体 B: 1.8% O_2 /1.0% CO /21% CO_2 /余量 H_2 。

2 以气体 A (5 体积%) 和气体 B (76.2 体积%) 中的氢总量为准计的转化率。

3 以气体 A (0.5 %体积) 和气体 B (1.0%体积) 中的 CO 总量为准计的转化率。

15

所用的催化剂为筛分后的级分 (0.3-0.7 mm)。化学分析法测定的金含量为 0.79wt%。按透射式电子显微镜测定和对广延 X 射线吸收光谱 (EXAFS) 中的配位数的测定, 其主要的粒度为 20-50 埃。

实施例 2.2

20 按实施例 1.2 制备的催化剂并且根据化学分析法测定, 其 Au 的含量为 0.42%, 试验结果如以下表 2 所示。

表 2

温度/℃	原料气 ¹	H ₂ 转化率 % ²	CO 转化率 % ³	流量 (l·h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
50	A	< 1.0%	86	60
75	A	3.2	89	60
100	A	6.6	98	60
100	A	4.6	83	90
100	A + 3% H ₂ O	3.0	84	90
100	B	3.2	79	90
75	B	0.1	49	90
50	B	<0.1	22	90

1 气体 A: 0.5% CO/0.5% O₂/5% H₂/Ar, 气体 B: 1.8% O₂/1.0% CO/21% CO₂/余量 H₂.

2 以气体 A (5 体积%) 和气体 B (76.2 体积%) 中的氢总量为准
5 计转化率。

3 以气体 A (0.5 体积%) 和气体 B (1.0 体积%) 中的 CO 总量为
准计的转化率。

下面表 3 给出一个实施例, 用来在 100℃ 和相同的条件下, 在更
10 长的时间内对催化剂进行试验(当用含 1.7% O₂/1.0% CO/20.4% CO₂/3%
H₂O/余量 H₂ 的原料气开始试验时, 时间=0)。

表3

时间/小时	原料气	H ₂ 转化率 % ²	CO 转化率 % ³	流量 (l·h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
0	B + 3%H ₂ O	3.1	79	90
90	B + 3%H ₂ O	3.2	81	90

实施例 2.3

15 按实施例 1.5 制备的催化剂, 其性能如下(表 4)。金的标定负
载量为 0.1 重量%。

表 4

温度/℃	原料气 ¹	H ₂ 转化率 % ²	CO 转化率 % ³	流量 (l·h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
75	A	< 1%	38	60
100	A	3.0	53	60
150	A	4.8	73	60
50	B	0.34	14	60
75	B	0.53	39	60
100	B	1.3	69	60

1 气体 A: 0.5% CO/0.5% O₂/5% H₂/Ar, 气体 B: 1.8% O₂/1.0% CO/21% CO₂/余量 H₂。

2 以气体 A (5 体积%) 和气体 B (76.2 体积%) 中的氢总量为准计的转化率。

5 3 以气体 A (0.5 体积%) 和气体 B (1.0 体积%) 中的 CO 总量为准计的转化率。

实施例 2.4

载于预成型载体 (实施例 1.3) 上的催化剂性能如以下表 5 所示。

10 按化学分析法测定, 该催化剂的负载量为 0.10 重量%。

表 5

温度/℃	原料气 ¹	H ₂ 转化率 % ²	CO 转化率 % ³	流量 (l·h ⁻¹ g _{cat} ⁻¹)
50	A	1.0	37	18
75	A	1.8	62	18
100	A	4.2	84	18
50	A + 3% H ₂ O	0.2	67	18
75	A + 3% H ₂ O	0.8	85	18
50	B	0.1	28	18
75	B	2.0	> 99	18

1 气体 A: 0.5% CO/0.5% O₂/5% H₂/Ar, 气体 B: 1.8% O₂/1.0% CO/21% CO₂/余量 H₂。

15 2 以气体 A (5 体积%) 和气体 B (76.2 体积%) 中的氢总量为准计的转化率。

3 以气体 A (0.5 体积%) 和气体 B (1.0 体积%) 中的 CO 总量为准计的转化率。