



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104870897 B

(45)授权公告日 2017.07.28

(21)申请号 201380064469.5

(22)申请日 2013.11.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104870897 A

(43)申请公布日 2015.08.26

(30)优先权数据

61/736,173 2012.12.12 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.10

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/071258 2013.11.21

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/092965 EN 2014.06.19

(73)专利权人 3M创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 阿伦·R·比贝尔

托马斯·E·伍德

亚当·C·申德尔

巴德理·维尔拉哈万

伊万·昆·伦·油吉·哈吉米

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51)Int.Cl.

F23D 14/18(2006.01)

(56)对比文件

EP 0542074 A2, 1993.05.19,

US 3291187 A, 1966.12.13,

CN 1735574 A, 2006.02.15,

GB 2396402 A, 2004.06.23,

US 2009053664 A1, 2009.02.26,

审查员 韩菲

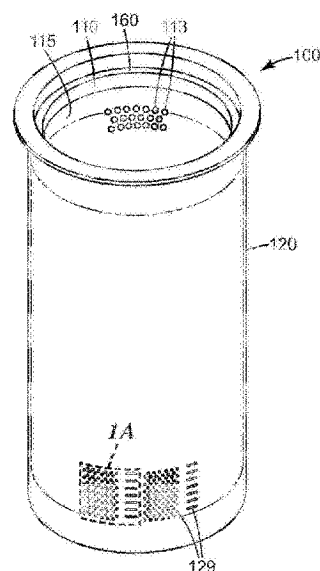
权利要求书1页 说明书13页 附图5页

(54)发明名称

催化燃烧器

(57)摘要

本发明公开了一种催化燃烧器,所述催化燃烧器包括多孔扩散器构件和多孔分配器构件。至少一个密封件在所述多孔扩散器构件与所述多孔分配器构件之间延伸,从而限定氧化室。用于催化燃料料流的氧化反应以产生热量和排出料流的催化剂介质颗粒设置在所述氧化室内。所述催化剂介质颗粒包含载体颗粒。所述载体颗粒包含耐火材料,并且所述载体颗粒的至少一些在其上具有包含氧化催化剂的外涂层。所述催化剂介质颗粒的空隙分数为至少0.6。



1. 一种催化燃烧器,其特征在于所述催化燃烧器包括:

多孔扩散器构件;

多孔分配器构件;

至少一个密封件,所述密封件在所述多孔扩散器构件与所述多孔分配器构件之间延伸,从而限定氧化室;和

催化剂介质颗粒,所述催化剂介质颗粒用于催化燃料料流的氧化反应以产生热量和排出料流,其中所述催化剂介质颗粒设置在所述氧化室内,其中所述催化剂介质颗粒包含载体颗粒,每个载体颗粒包含耐火材料,其中所述载体颗粒中的至少一些在其上具有包含氧化催化剂的外涂层,并且其中所述催化剂介质颗粒的空隙分数为至少0.6,

其中所述外涂层包括含有氧化铈的内层,所述内层与所述载体颗粒接触并支撑包含所述氧化催化剂的外层。

2. 根据权利要求1所述的催化燃烧器,其中所述载体颗粒是鞍形的。

3. 根据权利要求1所述的催化燃烧器,其中所述载体颗粒沿着其长度具有基本上恒定的横截面轮廓。

催化燃烧器

[0001] 联邦政府资助研究的声明

[0002] 本发明是根据由能源部授予的合同号DE-EE0003491在政府支持下进行的。政府在本发明中享有一定的权利。

技术领域

[0003] 本公开涉及催化燃烧器及其中使用的催化剂介质。

背景技术

[0004] 在商用锅炉中,在锅炉内容纳的换热器内部的气态烃燃料源被转换为热能。通常,换热器内部的空间保持为小的,以使锅炉的尺寸最小化。为了使操作和环境成本最小化,希望燃料被有效地转换为热能并且最小化有害副产物(例如,NO_x、CO)的量。

[0005] 先前尝试解决该问题涉及通过多孔分配器和扩散器板(该专门术语较常用,即便“板”可能不平坦)控制气体-空气混合物的流体动力学,该多孔分配器和扩散器板常常被取向为同心、同轴圆柱体并且由耐热金属诸如不锈钢构造。虽然这些设计较紧凑并降低了NO_x排放量,但该降低量正变得无法满足逐渐严格的排放标准。

发明内容

[0006] 本公开通过建立设置在分配器与扩散器板之间的高空隙分数填充的催化剂介质颗粒床而克服了上述问题。催化剂介质颗粒降低了有效燃烧温度,从而减少了所生成的热NO_x的量。填充的催化剂介质颗粒床是在催化剂存在下实现燃料的足够停留时间所需的。然而,催化剂介质颗粒床的厚度(或深度)和空隙分数(ε)极大地影响催化剂介质颗粒床中燃烧的燃料的热传递速率。对于太厚和/或空隙分数太低的催化剂介质颗粒床而言,来自燃烧反应的热量从催化剂介质颗粒床低效地去除,从而导致该床的温度迅速升高并且可能超过催化剂的稳定极限温度,从而使其失活。

[0007] 在低空隙分数下,诸如在球形催化剂介质颗粒(例如,空隙分数为约0.36的单分散球形颗粒)或破碎颗粒的情况下,根据催化剂介质颗粒床的厚度,该床温度可超过800℃。

[0008] 如本文所用,术语“空隙分数”是指在填充满颗粒的容器中颗粒之间的空隙空间的体积与总容器体积(V_{容器},以立方厘米(cm³)表示)的比率,并且由以下表达式定义:

$$[0009] \quad \frac{V_{\text{容器}} - V_{\text{外部}}}{V_{\text{容器}}} \quad (1)$$

[0010] 其中V_{外部}是以立方厘米(cm³)计的外部体积,包括所有固体材料、开放孔和不可渗透的部分。外部体积被定义为

$$[0011] \quad V_{\text{外部}} = W - S \quad (2)$$

[0012] 其中W是以克计的饱和重量,S是以克计的悬浮重量,并且测试液体是密度为1克/立方厘米(g/cm³)的水。例如根据宾夕法尼亚州西康舍霍肯ASTM国际标准组织(ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania)制定的ASTM编号C20-00(2010年再批

准)中对煅烧耐火砖所述的规程“Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water”(用沸水法测定煅烧耐火砖和异型砖的表观多孔性、吸水性、表观比重及体积密度的标准测试方法)来计算这些项。

[0013] 高床温度可导致催化剂失活和/或从表面挥发掉并随排出料流携带出该系统。虽然催化剂介质颗粒可实现低NO_x排放量,但高催化剂床温度逐渐降低了催化剂的有效性。

[0014] 在较大空隙分数下,床温度随空隙分数增加而降低,相伴的是催化剂介质颗粒寿命延长,直到在大于0.6的空隙分数下,床温度通常不超过800℃,并且钯催化剂表现出较长寿命,同时仍然实现低NO_x排放量。

[0015] 在一些实施例中,催化剂介质颗粒基本上不含,或甚至不含内部空隙空间。

[0016] 因此,在一个方面,本公开提供一种催化燃烧器,其包括:

[0017] 多孔扩散器构件;

[0018] 多孔分配器构件;

[0019] 至少一个密封件,该密封件在多孔扩散器构件与多孔分配器构件之间延伸,从而限定氧化室;和

[0020] 催化剂介质颗粒,该催化剂介质颗粒用于催化燃料料流的氧化反应以产生热量和排出料流,其中该催化剂介质颗粒设置在所述氧化室内,其中该催化剂介质颗粒包含载体颗粒,每个载体颗粒包含耐火材料,其中该载体颗粒中的至少一些在其上具有包含氧化催化剂的外涂层,并且其中该催化剂介质颗粒的空隙分数为至少0.6。

[0021] 在一些实施例中,多孔扩散器构件和多孔分配器构件包括基本上平行的多孔板。在一些实施例中,多孔扩散器构件包括第一开口端,多孔分配器构件至少部分地设置在多孔扩散器构件内部,并且多孔分配器构件包括第二开口端。

[0022] 在考虑具体实施方式以及所附权利要求书之后,将进一步理解本公开的特征和优点。

附图说明

[0023] 图1是根据本公开的示例性催化燃烧器100的示意透视图。

[0024] 图1A是图1中的区域1A的放大细部。

[0025] 图2是示例性催化燃烧器200的示意性剖视图。

[0026] 图3是示例性催化剂介质颗粒270的放大示意性剖视图。

[0027] 图4是示例性催化燃烧器400的示意性剖视图。

[0028] 图5是“催化剂介质颗粒E的制备”中制备的示例性鞍形载体颗粒的显微照片。

[0029] 图6是根据本公开的包括催化燃烧器的示例性锅炉的示意性剖视图。

[0030] 在本说明书和附图中重复使用附图标记旨在表示本公开的相同或相似的特征或元件。应当理解,本领域的技术人员能构思出落入本公开的原理的范围和实质之内的多种其他修改和实施例。附图可未按比例绘制。

具体实施方式

[0031] 参见图1,示例性催化燃烧器100具有燃料料流(未示出)的入口开口110、相邻密封

件160,该燃料料流穿过多孔分配器构件115中的孔113(参见图1A),在燃烧器内部被氧化,然后作为排出料流(未示出)穿过多孔扩散器构件120中的孔129释放。

[0032] 催化燃烧器的除催化剂介质颗粒之外的部件可包含能够承受燃料料流的氧化所引起的热量(例如,最高至至少800℃)和腐蚀的任何材料。不锈钢(例如,等级304或316)是示例性的此类材料。

[0033] 催化燃烧器可具有例如如本领域已知的任何合适设计,包括未在本文示例的设计。各种设计的示例包括柱形(例如,如图1-3所示)、截头圆锥形(例如,如PCT公布申请W0 2011/076220 A1(Möller)所述)、平行板和球状构形(例如,如美国专利5,474,443(Viessmann等人)所述)。

[0034] 多孔分配器构件通常包括具有多个贯穿延伸的孔的壁,可被成型为例如柱形管、锥形管、中空球状体、或它们的组合,但这不是必需。孔可具有任何形状(例如,狭缝和/或圆孔)和图案,但优选地尺寸被充分设定成催化剂介质颗粒不从中穿过。在一些实施例中,基于壁的总表面积计,多孔分配器构件的壁中的多个孔占1至30面积百分比、优选地5至25面积百分比、并且更优选地5至15面积百分比,但这不是必需。优选地,孔应足够小,这防止回火点火。孔形状和尺寸的选择可取决于燃料料流的成分及其压力,并且将是本领域普通技术人员已知的。在一些实施例中,多孔分配器构件包括烧结的多孔金属玻璃料。

[0035] 同样,多孔扩散器构件通常包括具有多个贯穿延伸的孔的壁,可被成型为例如柱形管、锥形管、中空球状体、或它们的组合,但这不是必需。和此前一样,孔可具有任何形状和图案,但优选地尺寸被充分设定成催化剂介质颗粒不从中穿过。在一些实施例中,基于壁的总表面积计,多孔分配器构件的壁中的多个孔占10至90面积百分比、优选地15至45面积百分比,但这不是必需。在一些实施例中,多孔扩散器构件包括丝网。

[0036] 通常,多孔扩散器构件适于至少部分地包封多孔分配器构件,同时形成在多孔扩散器构件与多孔分配器构件之间具有基本上恒定的间隙的氧化室(例如,至少部分地填充有催化剂介质颗粒)。针对用于家用锅炉,间隙通常为0.5毫米至3毫米,而较高的间隙通常具有旨在与商用和工业锅炉一起使用的较大燃烧器。

[0037] 在一些实施例中,多孔分配器构件和/或多孔扩散器构件是中空的。

[0038] 在图2中所示的一个实施例中,具有催化燃烧器100(图1中所示)的相同外部概貌的催化燃烧器200包括多孔扩散器构件220,该多孔扩散器构件220包括柱形导管221并且包括第一开口端225和第二开口端227,柱形导管221具有带有多个从中穿过的孔(未示出)的壁222。多孔分配器构件230(包括具有壁232的柱形导管231,壁232带有多个从中穿过的孔233)设置在多孔扩散器构件220内部并且包括第三开口端235和第四开口端237。第一开口端225被第一端盖240覆盖并且包括对准销245,该对准销沿着多孔扩散器构件220的纵向轴线250向内延伸。第二端盖244覆盖第四开口端237,但适于接收对准销245的中央开口239除外。环形密封件260在多孔扩散器构件220与多孔分配器构件230之间延伸,从而限定(与第一端盖240结合)氧化室270。

[0039] 催化剂介质颗粒280设置在氧化室270内,并且催化燃料料流中的氧化反应,从而产生热量和排出料流。催化剂介质颗粒280包括含有耐火材料的载体颗粒284。催化剂介质颗粒以至少0.6的空隙分数填充。

[0040] 任选地,管状筛网可设置在多孔分配器构件内部以防止可能形成的催化剂介质颗

[0048] 催化剂介质颗粒以其间具有大量空间的方式填充(例如,它们以至少0.6的空隙分数填充)。在一些实施例中,空隙分数为至少0.63、至少0.65、至少0.68、至少0.70、至少0.72、至少0.75、至少0.78、或甚至至少0.80。优选地,催化剂介质颗粒不以有序的阵列填充。

[0049] 可使用以所需空隙分数填充的任何形状或形状组合。可以所需空隙分数填充的成型颗粒的示例包括弯棒、弯管和鞍形颗粒(例如,如下文的实例中)。

[0050] 催化剂介质颗粒可具有任何合适的理论密度。例如,它们可具有至少 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $2.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $2.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、至少 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 或甚至至少 $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ 的理论密度。

[0051] 载体颗粒中的至少一些、优选地载体颗粒的至少大多数或甚至全部在其外表面的至少一部分上具有外涂层。被外涂层覆盖的程度通常将取决于用于将其沉积在载体颗粒上的工艺。例如,溶剂涂覆工艺可有效涂覆整个表面,而物理气相沉积可导致单独载体颗粒表面的部分覆盖。外涂层可包括一个或多个层(例如,一、二或三个层)。外层可具有任何厚度,但通常较薄。例如,其可具有1纳米(nm)至10微米的厚度,优选地1纳米至1微米。

[0052] 外涂层包含用于氧化燃料料流中的可氧化气体的氧化催化剂。此类材料是本领域熟知的并且包括例如包含铂、铈、钨、钼、钨、钨、它们的合金、它们的氧化物、以及它们的组合的材料。其中,钨及其氧化物是优选的。

[0053] 基于钨的催化剂已知具有用于甲烷氧化的高催化活性。据信,这些催化剂中活性最强的相是通常在300至600°C之间稳定的氧化物形式。在高于约800°C的升高的温度下,除了通过例如烧结使活性表面积减小之外,氧化钨(PdO)还分解为Pd金属,据信,Pd金属活性不及氧化物形式。重要的是,金属形式还具有比氧化物更高的挥发性,因此存在催化材料在燃烧器操作期间通过蒸发过程损失的更大风险。这些考虑因素指示介于300至600°C之间的最佳温度范围使得钨催化剂在根据本公开的催化燃烧器中有效且长期地使用。

[0054] 在一些实施例中,外涂层包括内层和外层,这些层可包含不同材料。在一个实施例中,内层(即,与载体颗粒接触的层)包含氧化钨。内层支撑包含氧化催化剂的外层。示例性双层构造及其制备在下文实例中的“催化剂介质颗粒G的制备”中有所描述。

[0055] 在一些示例性实施例中,使用物理气相沉积将催化活性钨沉积在载体颗粒上。物理气相沉积是指钨从含钨源或钨向载体颗粒的物理转移。物理气相沉积可被视为涉及一个原子接一个原子地沉积,但在实际的实施过程中,钨也可以作为极其细小的团粒进行转移,每个团粒由多于一个原子构成。一旦处于载体颗粒的表面,钨可以与表面发生物理、化学、离子和/或以其他方式的相互作用。

[0056] 有多种不同的用于实施物理气相沉积(PVD)的方法。代表性的方法包括溅射沉积、蒸发、和阴极电弧沉积。可以使用这些方法中的任一种或其他PVD法,但采用的PVD技术的性质会影响催化活性。例如,使用的物理气相沉积技术的能量可影响移动性,并且因此沉积的钨原子和簇趋于在载体表面上聚结成较大的团粒。较高的能量趋于对应于增加的钨聚结趋势。增加的聚结继而趋于降低催化活性。一般来讲,蒸发中沉积物质的能量最低,溅射沉积中的较高(其中可以包含一些离子含量,其中小部分碰撞的金属物质发生离子化),阴极电弧中的最高(其中的离子含量可以占百分之几十)。因此,如果一种具体的PVD技术导致沉积

的钯比所需的更容易移动,则用较低能量的PVD技术来替代可能是有用的。

[0057] 一般来讲,物理气相沉积是钯源与载体颗粒之间的瞄准式/表面涂覆技术。这意味着仅直接涂覆载体颗粒的暴露外表面,而不涂覆完全在基质内的内孔(如果有的话)。虽然非直接瞄准源的内表面也将趋于不直接涂覆有钯,但在一些基质上,沉积的钯的原子和小簇可以通过扩散到多孔载体颗粒中小距离而渗透。

[0058] 在一些优选的实施例中,活性钯物质基本上完全在载体颗粒的最外侧部分上收集到。这可是可取的,因为例如在燃烧器系统中,这是最易于与可氧化的气体相互作用的催化剂体系的表面。

[0059] 钯金属可以是金属、氧化物、或一些其他氧化形式的形式,并且可具有例如0、+2、或+4的氧化态。一般来讲,优选的是,钯的至少一部分在催化燃烧器正促进燃烧的期间以氧化形式存在。

[0060] 在一些实施例中,物理气相沉积在载体颗粒上的钯金属可具有0.1nm至500nm、1nm至400nm、或甚至5nm至250nm的厚度。

[0061] 对于在锅炉中使用,催化燃烧器通常联接到入口构件并且安装在锅炉内,该入口构件具有入口端口,该入口端口与入口开口流体连通以用于从源供应燃料料流。

[0062] 现在参见图6,示例性锅炉600包括催化燃烧器605,该催化燃烧器联接到入口构件610并且设置在外壳630中的腔体615内。入口构件610包括入口端口620,该入口端口与催化燃烧器605的入口开口625流体连通以用于从源供应燃料料流670。外壳630具有排出端口640和换热器盘管650以用于循环热交换流体(例如,水)。一旦氧化,则燃料料流被转变为排出料流690,该排出料流从催化燃烧器600排放,绕过绝缘挡板680,穿过热交换盘管650,然后穿过排出端口640排出。

[0063] 锅炉还可包括一个或多个另外的部件,诸如例如冷凝物排放管。

[0064] 典型的燃料料流是气态的,并且通常包含可氧化组分和氧化性组分(即,氧化剂)。合适的可氧化组分的示例包括乙炔、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、以及它们的组合,但也可使用其他可氧化气态材料。合适的氧化性组分的示例包括空气、氧气(纯的或与其他气体诸如氮气、二氧化碳、和/或稀有气体结合,例如在空气中)或另一种氧化性气体(例如,一氧化二氮)。

[0065] 根据本公开的催化燃烧器可用于例如家用、商用、和/或工业锅炉。

[0066] 如本文所用,词语形式“包含”、“具有”和“包括”在法律上等同且具有开放式含义。因此,除了列举的元件、功能、步骤、或限制之外,还可存在其他未列举的元件、功能、步骤或限制。

[0067] 本公开的精选实施例

[0068] 在第一实施例中,本公开提供一种催化燃烧器,其包括:

[0069] 多孔扩散器构件;

[0070] 多孔分配器构件;

[0071] 至少一个密封件,该密封件在多孔扩散器构件与多孔分配器构件之间延伸,从而限定氧化室;和

[0072] 催化剂介质颗粒,该催化剂介质颗粒用于催化燃料料流的氧化反应以产生热量和排出料流,其中所述催化剂介质颗粒设置在氧化室内,其中所述催化剂介质颗粒包含载体

颗粒,每个载体颗粒包含耐火材料,其中所述载体颗粒中的至少一些在其上具有包含氧化催化剂的外涂层,并且其中所述催化剂介质颗粒的空隙分数为至少0.6。

[0073] 在第二实施例中,本公开提供根据第一实施例所述的催化燃烧器,其中所述多孔扩散器构件包括第一开口端,其中所述多孔分配器构件至少部分地设置在所述多孔扩散器构件内部,其中所述多孔分配器构件包括第二开口端。

[0074] 在第三实施例中,本公开提供根据第一或第二实施例所述的催化燃烧器,所述催化燃烧器还包括第一端盖,其中所述多孔扩散器构件还包括第三开口端,并且其中所述第一端盖覆盖所述第一开口端。

[0075] 在第四实施例中,本公开提供根据第三实施例所述的催化燃烧器,所述催化燃烧器还包括第二端盖,其中:

[0076] 所述第一端盖包括沿着所述多孔分配器构件的纵向轴线从其向内延伸的对准销;

[0077] 所述多孔分配器构件还包括第四开口端;并且

[0078] 所述第二端盖覆盖所述第四开口端,但适于接收所述对准销的所述第二端盖中的中央开口除外。

[0079] 在第五实施例中,本公开提供根据第三或第四实施例所述的催化燃烧器,其中所述多孔扩散器构件包括柱形导管或截头圆锥导管中的至少一种。

[0080] 在第六实施例中,本公开提供根据第一至第五实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述多孔扩散器构件包括球状部分。

[0081] 在第七实施例中,本公开提供根据第一至第六实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述外涂层是不连续的。

[0082] 在第八实施例中,本公开提供根据第一至第七实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述空隙分数为至少0.65。

[0083] 在第九实施例中,本公开提供根据第一至第八实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述多孔分配器构件和所述多孔扩散器构件彼此分隔开1至6毫米的平均距离。

[0084] 在第十实施例中,本公开提供根据第一至第九实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述催化剂介质颗粒的平均粒径为0.5毫米至3毫米。

[0085] 在第十一实施例中,本公开提供根据第一至第十实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述载体颗粒为鞍形的。

[0086] 在第十二实施例中,本公开提供根据第一至第十一实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述载体颗粒沿着其长度具有基本上恒定的横截面轮廓。

[0087] 在第十三实施例中,本公开提供根据第十二实施例所述的催化燃烧器,其中所述氧化催化剂包含钯。

[0088] 在第十四实施例中,本公开提供根据第十三实施例所述的催化燃烧器,其中所述钯通过物理气相沉积来沉积。

[0089] 在第十五实施例中,本公开提供根据第一至第十四实施例中任一项所述的催化燃烧器,其中所述外涂层包括含有氧化铈的内层,所述内层与所述载体颗粒接触并支撑包含所述氧化催化剂的外层。

[0090] 在第十六实施例中,本公开提供根据第二实施例中任一项所述的催化燃烧器,所述催化燃烧器还包括气体入口构件,所述气体入口构件覆盖所述多孔分配器构件的所述第

一开口端,其中所述气体入口构件包括气体入口端口。

[0091] 在第十八实施例中,本公开还包括至少部分地设置在所述多孔分配器构件内部的筛网。

[0092] 在第十九实施例中,本公开提供一种锅炉,所述锅炉包括:

[0093] 根据本公开的催化燃烧器,所述催化燃烧器设置在外壳中的腔体内,其中所述催化燃烧器联接到入口构件,所述入口构件包括入口端口以用于供应燃料料流;

[0094] 用于循环热交换流体的换热器,所述换热器设置在所述外壳内,并且与所述催化燃烧器流体连通,其中所述外壳还包括排出端口,所述排出端口通过所述催化燃烧器与所述入口端口流体连通。

[0095] 通过以下非限制性实例进一步说明本公开的目的和优点,但这些实例中所述的具体材料及其用量,以及其它条件和细节不应视为对本公开进行不当限定。

[0096] 实例

[0097] 除非另有说明,否则在实例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均为以重量计。

[0098] 钯含量测定方法

[0099] 使用电感耦合等离子体-光发射光谱法(ICP-OES)设备(以商品名OPTIMA 4300DV购自马萨诸塞州沃尔瑟姆的珀金埃尔默公司(Perkin Elmer,Waltham,Massachusetts))测定催化剂介质颗粒的钯含量。针对使用包含0、0.5、1和2百万分率(ppm)钯的酸性比对溶液标准品生成的外部校准曲线,分析催化剂介质颗粒。使用0.5ppm的质量控制标准物来监测分析期间校准曲线的精确性。0.5ppm的钯溶液与催化剂介质颗粒和作为内标的标准品一起在线流动。

[0100] 以重复样品来测量催化剂介质颗粒。将约100mg的每个重复样品称量到相应的酸洗石英烧杯中。将约2mL的浓硫酸添加到样品烧杯中和两个空对照烧杯中。在烧杯上覆盖酸洗的石英表面皿,并在回流(约337℃)下加热两小时。接着,部分揭开烧杯以允许过量的酸蒸发,直至获得约0.5mL的溶液体积。向每个烧杯中添加约1mL的30%过氧化氢,随后添加4mL的王水(3:1HCl:HNO₃),并且将溶液加热至约90-100℃持续15分钟。然后添加约10mL的去离子水,并渐渐地加热溶液,直到剩余的固体已经部分溶解。冷却重复样品和对照物,定量转移到聚丙烯离心管中,用去离子水稀释至25mL,并置于ICP-OES设备中。钯含量以基于催化剂介质颗粒总重量计的钯重量百分比记录。

[0101] 催化剂介质颗粒的制备

[0102] 催化剂介质颗粒A的制备

[0103] 在1200℃下对1.8mm的 γ 氧化铝球体(德克萨斯州休斯敦的萨索尔公司(Sasol LLC,Houston,Texas))进行初始热处理8小时(下文称为载体颗粒A)。载体颗粒A的空隙分数为0.38,如使用公式1和2以及ASTM C20-00(均在上文描述)所计算。然后通过金属氧化物溶胶和金属盐溶液的受控溶剂蒸发,将基于可见于Haneda等人,Bull.Chem.Soc.Jpn.(1993),vol.66,pp.1279-1288(Haneda等人,《日本化学会通报》,1993年,第66卷,第1279-1288页)的修改合成法由铈和铝的氧化物(5.25重量%)构成的纳米多孔载体材料沉积在载体颗粒A的表面上。简而言之,用包含勃姆石和硝酸铈的酸性水溶胶润湿载体颗粒A(润湿到接近初期湿度),并去除溶剂,从而产生部分干燥、涂覆的球体,然后在600℃下煅烧4小时以形成金

属氧化物(下文称为“Ce/Al氧化物”)涂层。基于重量增益,Ce/Al氧化物的典型重量百分比为所得涂覆的载体颗粒的约5重量%。

[0104] 然后使用磁控溅射和颗粒搅拌器系统,通过物理气相沉积(PVD)将钯沉积在Ce/Al氧化物涂覆的载体颗粒上至各种负载水平。将Ce/Al氧化物涂覆的载体颗粒的每个样品置于图1和2中、尤其是美国专利申请公布2009/054230 A1 (Veeraraghavan等人)的第[0074]–[0076]段中所述的PVD设备中,不同的是,叶片42不包括孔44。颗粒搅拌器16具有6.3mm的叶片间隙。然后把真空室14抽空至约 5×10^{-5} 托(6.6mPa)或更低的背景压力,使氩溅射气以约10毫托(133.3mPa)的压力进入该室。具有读出器的质量流量控制器(可购自马萨诸塞州威尔明顿的MKS仪器公司(MKS Instruments, Inc., Wilmington, Massachusetts))用来控制室内氩气的流速,并且氩气流速保持在47标准立方厘米每分钟(sccm)。然后通过向钯溅射靶32供电2小时的预先设定时段进行钯沉积工艺,其中颗粒搅拌器轴40和叶片42以6rpm旋转。钯沉积工艺的持续时间为2小时。施加的钯溅射靶功率为110瓦特。

[0105] 在完成钯沉积工艺之后,在真空室中通入空气达到环境条件,并将所得的涂覆颗粒(催化剂介质颗粒A)从PVD设备中去除。根据钯含量测定方法(上文)测得钯含量为0.19重量%Pd。

[0106] 催化剂介质颗粒B的制备

[0107] 催化剂介质颗粒B是50%(以体积计)的载体颗粒A与50%的催化剂介质颗粒A的混合物。

[0108] 催化剂介质颗粒C的制备

[0109] 根据催化剂介质颗粒A的制备方法将钯沉积在载体颗粒A上,从而得到催化剂介质颗粒C。催化剂介质颗粒C不包含Ce/Al氧化物涂层。根据钯含量测定方法(上文)测得钯含量为0.18重量%Pd。

[0110] 催化剂介质颗粒D的制备

[0111] 催化剂介质颗粒D的制备物是50%(以体积计)的载体颗粒A与50%的催化剂介质颗粒C的混合物。

[0112] 催化剂介质颗粒E的制备

[0113] 利用40重量%的如下固体勃姆石凝胶,使用针挤出工艺来形成鞍形载体颗粒。通过在包含水(7087份)和70%的水性硝酸(212份)的溶液中进行高剪切混合13分钟,来分散勃姆石氧化铝粉(4824份,以“DISPERAL”购自德克萨斯州休斯敦的沙索北美有限公司(Sasol North America Inc. Houston Texas))。在使用前将所得溶胶-凝胶老化至少1小时。

[0114] 使老化的溶胶-凝胶挤出通过10号针,该10号针已沿着纵向轴线卷边且末端切成约45°以引起所挤出的部件的卷曲。一旦挤出,则将鞍形溶胶-凝胶颗粒切断、干燥并焙烧。焙烧分布图(firing profile)为20℃/分钟渐升到750℃、18分钟热炼、20℃/分钟渐升到1200℃、48分钟热炼、以及20℃/分钟冷却到25℃。

[0115] 图5是经焙烧的鞍形 α 氧化铝载体颗粒的代表性光学显微镜图像。经焙烧的鞍形 α 氧化铝载体颗粒具有约2毫米的平均最长尺寸。这些颗粒的空隙分数为0.61,如使用公式1和2以及ASTM C20-00(均在上文描述)所计算。该介质此后称为载体颗粒B。根据催化剂介质颗粒A的制备方法将钯沉积在载体颗粒B上,导致Pd含量为0.21重量%,从而得到催化剂介

质颗粒E。催化剂介质颗粒E不包含Ce/Al氧化物涂层。

[0116] 催化剂介质颗粒F的制备

[0117] 催化剂介质颗粒F是50% (以体积计) 的载体颗粒B与50%的催化剂介质颗粒E的混合物。

[0118] 催化剂介质颗粒G的制备

[0119] 对以商品名BEKAERT BEKINIT 100购自比利时科特赖克的贝卡尔特公司(Bekaert, Kortrijk, Belgium)的厚度为约1.5mm且面密度为1,500g/m²的FeCrAl金属纤维网片进行热处理至900℃持续4小时,从而得到载体网片A。使用与催化剂介质颗粒A中所述的方法类似的方法施加Ce/Al氧化物,从而得到3.56重量%的Ce/Al氧化物含量。然后使用物理气相沉积在250瓦特下用Pd气相涂覆载体网片A持续5分钟,从而得到0.06重量%的Pd含量(相对于总基质质量)。PVD设备在图1和2中描述,并且尤其在美国专利申请公布2009/054230 A1 (Veeraraghavan等人)的第[0074]–[0076]段中描述,不同的是基质安装在与Pd靶平行的平坦载体(取代16)上。

[0120] 性能测试

[0121] 压降测试

[0122] 在内径为17mm且床厚度为3至20mm的竖直填充的管中测量跨越载体颗粒A和B的床的压降。通过网片筛网(任一侧上的150–160微米开口不锈钢网片)将颗粒或网片的床保持在适当位置,其中计量的空气在床的底部进入,行进通过颗粒床,然后在顶部排出到大气环境中。通过测量刚好在介质上游的压力以及下游的大气压,来计算压差。使用相同的设备测量跨越载体网片A的压降,其中纤维网片替换了填充床并且具有等于测试设备的内径的直径。表1和2(以下)记录了载体颗粒A和B以及载体网片A的结果。

[0123] 表1

[0124]

流速 (标准升每分钟)	压降(kPa) 载体网片 A	压降(kPa), 床厚度= 3mm 厚	
		载体颗粒 A	载体颗粒 B
20	0.13	0.14	0.08
40	0.38	0.43	0.24
60	0.76	0.88	0.47
80	1.24	1.44	0.74

[0125] 表2

[0126]

流速 (标准升每分钟)	压降(kPa) 床厚度= 20mm	
	载体颗粒 A	载体颗粒 B
20	0.69	0.25
40	2.16	0.78
60	4.5	1.62
80	7.48	2.7

[0127] 实例1

[0128] 在家用尺寸的锅炉 (NTI Trinity T150, 可从加利福尼亚州新不伦瑞克省圣约翰的NY Thermal公司 (NY Thermal-St. John, New Brunswick, California) 商购获得) 中进行锅炉测试。燃烧器可商购获得, 且具有FeCrAl金属纤维网片。将该网片移除并替换为各种用于测试的介质。以30%过量空气 (EA) 和15.8-158MJ/h (15-150kBtu/h) 的焙烧速率 (等同于544-5440MJ/h/m² (48-480kBtu/h/ft²) 的输入功率密度) 开展实验。锅炉入口水温恒定保持在60℃, 且穿过锅炉的温升 (出口温度减去入口温度) 为11℃。从锅炉的排烟中对气体排放物采样, 并在发送到一系列气体分析仪之前, 使气体排放物穿过冷却器以去除任何水蒸气。使用Horiba VIA-510气体分析仪 (加利福尼亚州尔湾 (Irvine, California)) 通过红外吸收方法测定所采样的气体中的二氧化碳、一氧化碳、和甲烷的浓度。使用得自加利福尼亚州圣地亚哥的特利丹先进污染检测仪器公司 (Teladyne Advanced Pollution Instrumentation, San Diego, California) 的Teledyne T200m NO_x分析仪通过化学发光法测量氮氧化物 (NO_x) 浓度。排放数据被稀释校正到采样气体中的0%氧气。表3记录了来自这些测试的NO_x排放结果。

[0129] 首先的两组数据比较了载体网片A与催化剂介质颗粒G。在整个焙烧范围, 催化剂介质颗粒G未表现出与载体网片A的显著偏差。这是由于物理气相沉积的瞄准限制, 从而产生仅有限穿透网片厚度的表面涂层。该表面集中的覆盖提供了燃料与催化剂之间的不充分接触, 并限制了其有效性。其次的两组数据是对于催化剂介质颗粒B和催化剂介质颗粒A而言的。相对于载体网片A和催化剂介质颗粒G, 填充的介质在低焙烧速率和高焙烧速率下均示出NO_x排放量的显著降低。

[0130] 表3

[0131]

燃烧速率		NO _x 排放量 (以体积计的 ppm)			
		载体网片 A	催化剂介质颗粒 G	催化剂介质颗粒 B	催化剂介质颗粒 A
kBtu/h	kW				
15	4.4	5.8	4.7	3.1	1.5
30	8.8	9.3	9.3	8.0	11.6
50	14.7	12.8	11.7	13.7	12.8
100	29.3	24.5	24.5	15.7	14.2
150	44.0	23.4	22.2	14.8	14.0

[0132] 实例2

[0133] 在定制的露天燃烧器中进行燃烧器测试。使用质量流量控制器 (以AALBORG GFCS-010066购自纽约州奥尔治堡的奥尔堡公司 (Aalborg, Orangeburg, New York)) 来计量甲烷和干燥空气, 并将其发送通过包含一系列穿孔圆盘的混合室。然后在半柱形燃烧器头部中燃烧预混合的气体, 该半柱形燃烧器头部模拟实例1中的锅炉燃烧器的几何结构并且安装在平坦面上。使用K型热电偶 (康乃狄克州斯坦福的欧米茄工程公司 (Omega Engineering, Stamford, Connecticut)) 监测填充床的温度, 同时使用实例1中所述的方法测量排放量。由于气体采样中夹杂环境气体, 使用测得的二氧化碳和未燃烧的甲烷浓度来将NO_x结果缩放

到对于已知输入适当的燃烧产物。表4、5汇总了载体B、载体A、催化剂介质颗粒D、和催化剂介质颗粒F的NO_x排放量和填充床温度数据。首先比较催化剂对NO_x排放量的效应,当介质被催化时,载体B和载体A的排放量均显著降低。但催化剂介质颗粒F的NO_x排放量示出相比于催化剂介质颗粒D的最小限度的改善,尽管存在表1、2中所示的压降差异。然而,介质温度数据具有显著差异。对于催化剂介质颗粒F,不仅填充床温度在所有焙烧条件下均保持低于600℃,而且在整个焙烧范围内保持稳定的322-575℃,而非下降到低于200℃(如催化剂介质颗粒D所示)。另外,催化剂介质颗粒F在低烧制条件下不发生1200℃温度峰值,如在初始循环期间催化的球体可见。这导致更宽的工作范围,在该范围内,催化剂既有活性又是热稳定的。这对催化剂寿命而言有着重大意义。

[0134] 表4

[0135]

功率密度, BTU/h/ft ²	功率密度 (kW/m ²)	NO _x 排放量 (以体积计的 ppm)			
		载体颗粒 B	载体颗粒 A	催化剂介质颗粒 D	催化剂介质颗粒 F
29000	92	20.3	11.1	未测量	未测量
58000	183	12.7	17.5	7.7	3.9
116000	366	28.7	27.9	4.3	15.0
174000	549	41.9	43.4	22.7	15.6
232000	732	48.0	63.2	21.7	20.1
290000	915	68.3	72.9	29.7	22.4

[0136]

348000	1098	89.5	97.0	34.0	28.3
406000	1281	79.8	74.3	26.1	22.8
464000	1464	90.3	87.2	32.3	30.0

[0137] 表5

[0138]

功率密度 (BTU/h/ft ²)	功率密度 (kW/m ²)	填充床温度, °C			
		载体颗粒 B	载体颗粒 A	催化剂介质颗粒 D	催化剂介质颗粒 F
29000	92	306	286	未测量	未测量
58000	183	256	238	641	566
116000	366	192	173	1177	503
174000	549	125	101	147	457
232000	732	84	69	113	428
290000	915	64	56	90	402
348000	1098	53	50	78	378
406000	1281	50	43	67	358
464000	1464	46	42	61	342

[0139] 在不脱离本公开的实质和范围的情况下,本领域的普通技术人员可以实践本公开

的其他修改和变型,本公开的实质和范围在所附权利要求书中有更具体地示出。应当理解,各种实施例的方面可以整体地或部分地与各种实施例的其他方面互换或结合。以上获得专利证书的专利申请中所有引用的参考文献、专利或专利申请的全文通过一致的方式以引用方式并入本文。在并入的参考文献部分与本专利申请之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实践受权利要求书保护的本公开而给定的前述说明不应理解为是对本公开的范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式所限定。

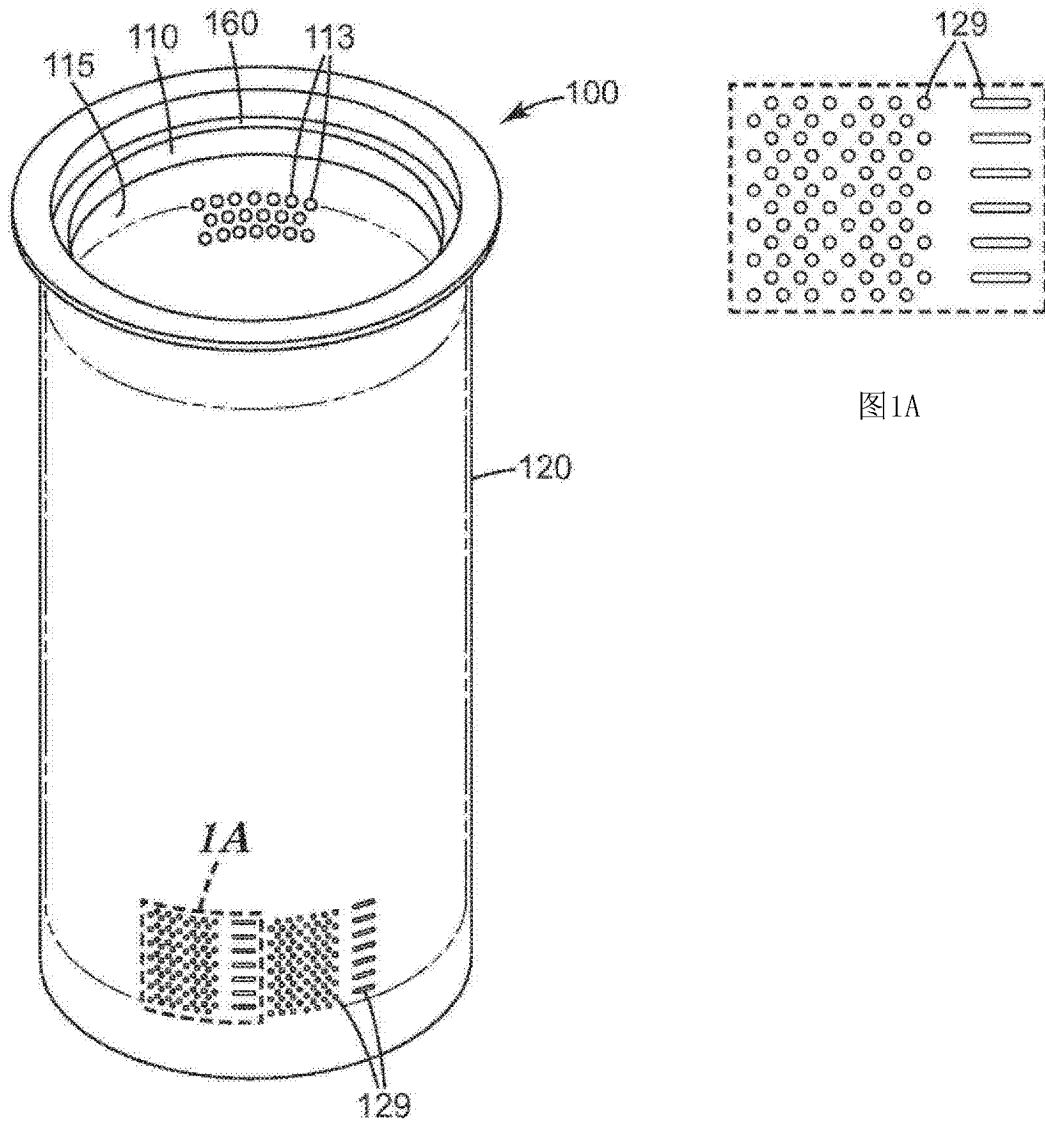


图1A

图1

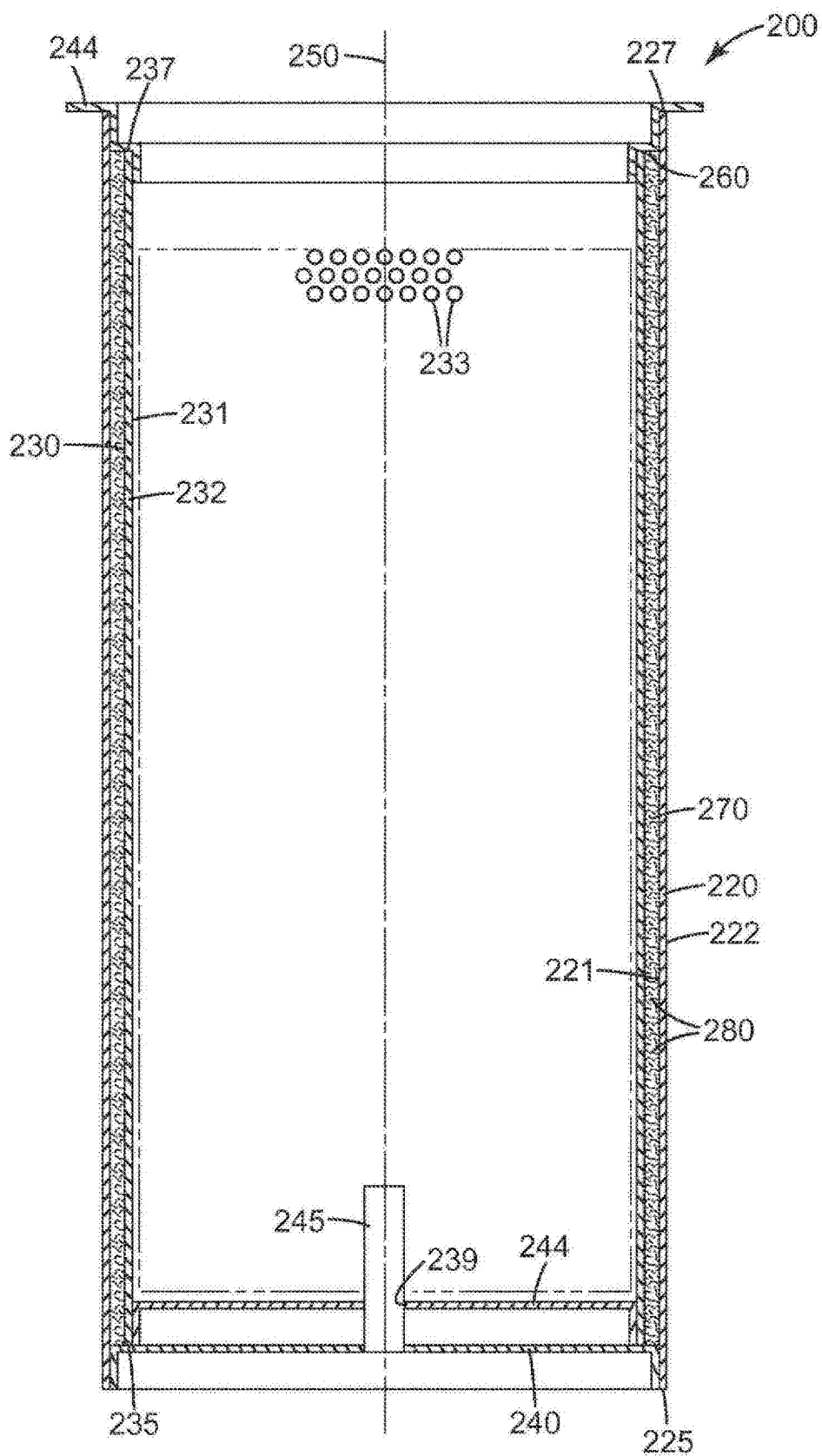


图2

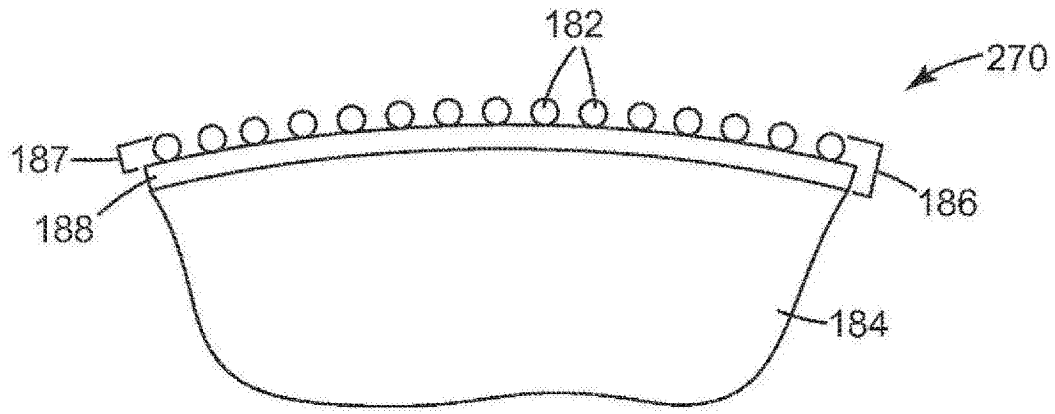


图3

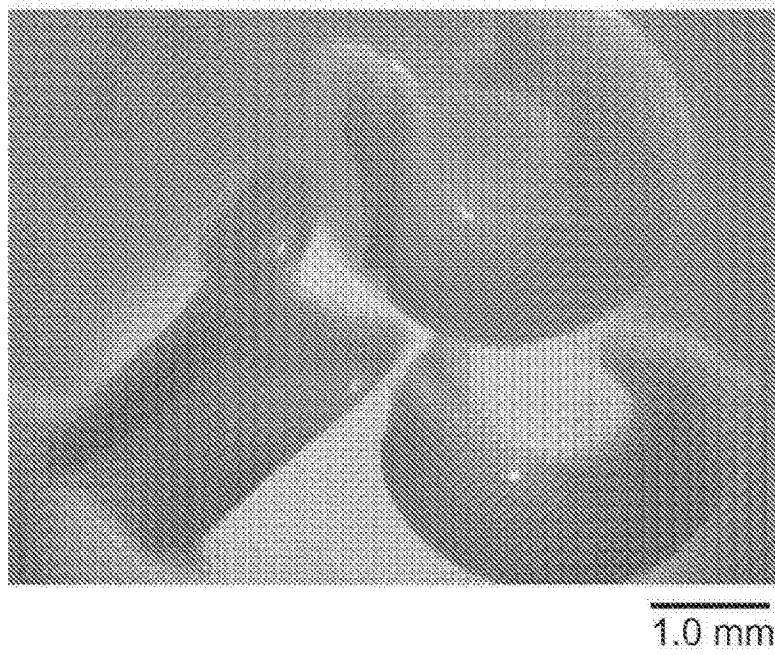


图5

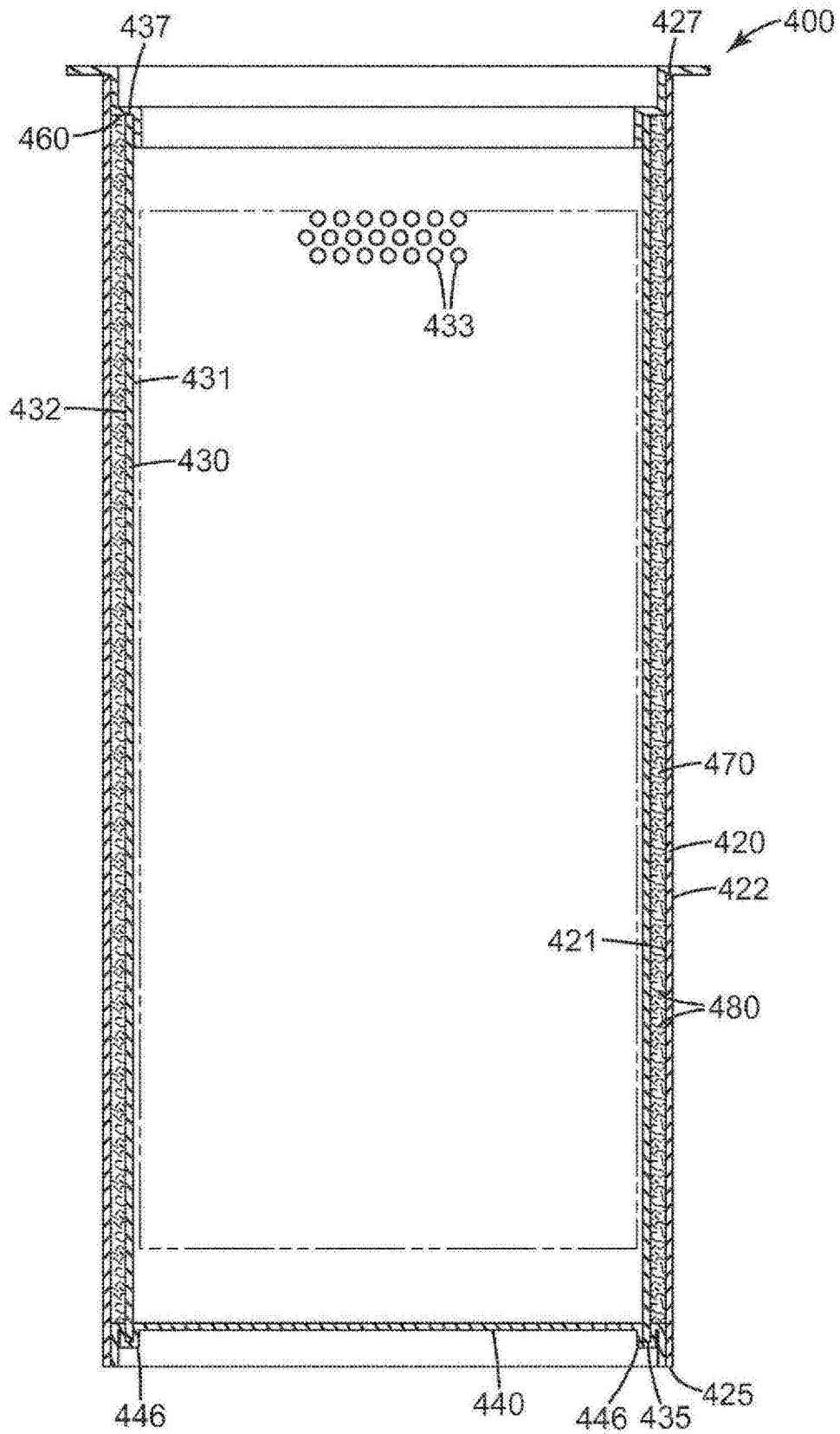


图4

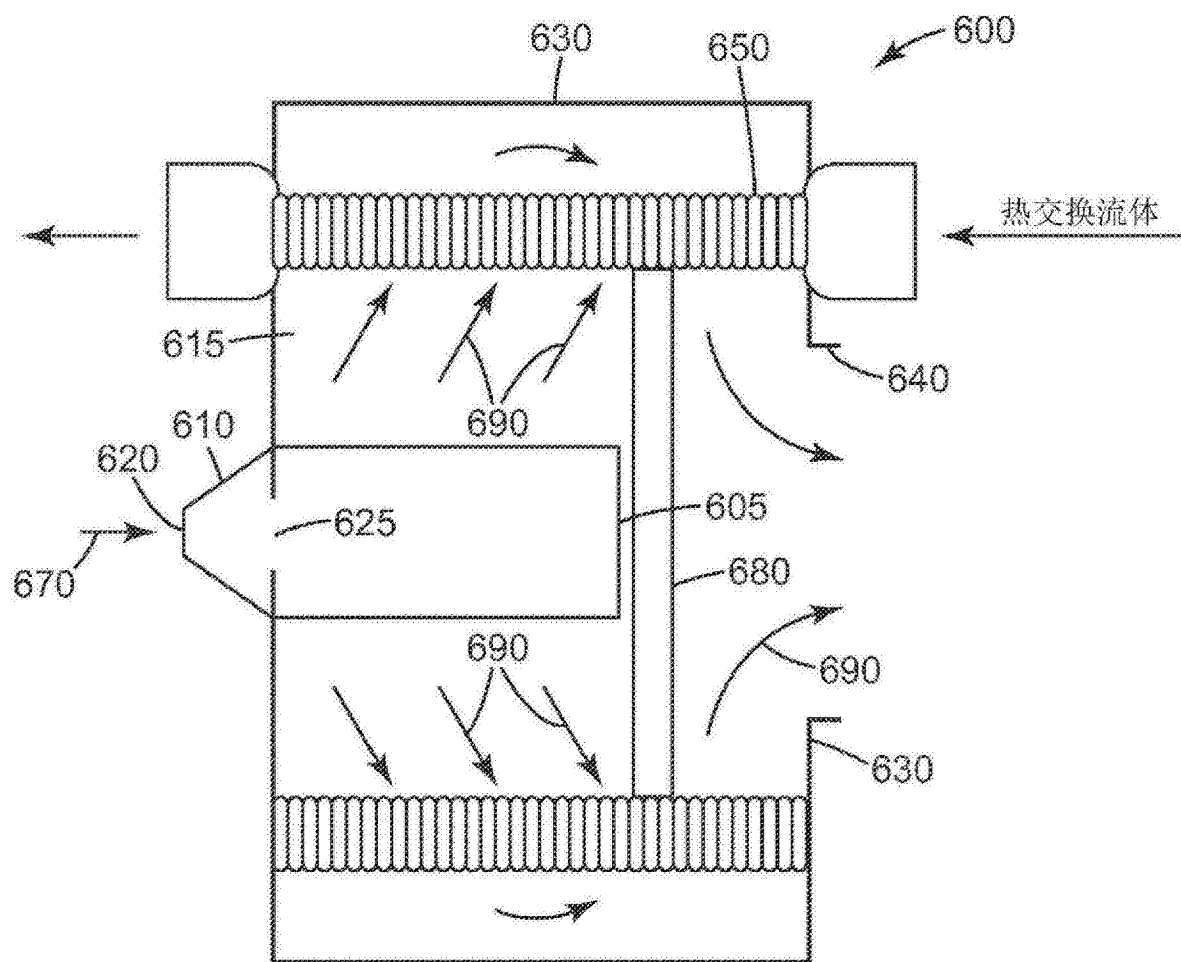


图6