[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1121701A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191860.2

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1996 年 5 月 1 日

C01B 3/40

[22]申请日 94.4.20

[30]优先权

[32]93.4.22 [33]DE[31]P4313673.7

[86]国际申请 PCT/DE94/00513 94.4.20

[87]国际公布 WO94/24042 德 94.10.27

[85]进入国家阶段日期 95.10.23

[71]申请人 曼内斯曼股份公司

地址 联邦德国杜塞尔多夫

共同申请人 KTI集团公司

[72]发明人 K-I·塞珊 J·R-H·罗斯

P·D·L·默瑟拉

E·薛

[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 樊卫民

B01J 21/06 B01J 23/56

B01J 23/76

权利要求书 2 页 说明书 23 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 制备合成气用的催化剂

[57]摘要

本发明涉及一种通过 CO_2 和 CH_4 和/或其它轻质烃的反应制备合成气（CO 和 H_2）所用的催化剂，其组成是：具有至少 80 重量%ZrO_2 和元素 Y、La、Al、Ca、Ce 和 Si 的氧化物的载体材料以及含有Ⅷ族的金属的涂层，涂层是通过吸附作用以物理方式地加上去的。

权 利 要 求 书

1. 用于通过 CO_2 和 CH_4 和/或其它轻质烃的反应制备合成气（CO 和 H_2）的催化剂，其组成是一种氧化的载体材料和共计 0.1—7.0 重量%的由化学元素周期表 VIII 族的至少一种金属所形成的涂层，其特征是，

—载体材料至少占 80 重量%，优选至少占 90 重量%，是由 ZrO_2 组成，加涂层前在最高 670℃下煅烧，

—通过混入含量为 0.5—10mol%的元素 Y、La、Al、Ca、Ce 和 Si 的一种或多种氧化物使载体材料热稳定，以及

—通过纯物理途径按已知的平浸渍法或湿浸渍法的加涂层是通过以络合化合物的形式存在于溶剂中的涂层物质的吸附作用和紧接着蒸发溶剂进行的，其中这样得到的物质最后在最高 800℃下煅烧。

2. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征是，涂层由 Pt 组成并且占制备成的催化剂的 0.1—5 重量%。

3. 根据权利要求 2 的催化剂，其特征是：涂层共计 0.1—2 重量%。

4. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征是：涂层由 Ni 组成和共计 0.5—5 重量%。

5. 根据权利要求 1 的催化剂，其特征是：涂层至少由 Pt 和 Ni 组成。

6. 根据权利要求 5 的催化剂，其特征是：Pt 的量共计 0.1—2 重量%且 Ni 的量共计 2—5 重量%。

7. 根据权利要求1的催化剂，其特征是，涂层至少由Pt和Pd组成。

说　　明　　书

制备合成气用的催化剂

本发明涉及一种由 CO_2 和 CH_4/或其它轻质烃制备 CO 和 H_2 型合成气用的催化剂。

天然燃料煤、石油、天然气或由此制备得到的尤其在工业国应用的二级燃料的燃烧导致大气中 CO_2 含量越来越多。因为 CO_2 属于所说的那种导致温室效应的气体，较小的浓度升高就已引起世界上很大的气候变化。已发现大气的平均温度已经升高并且预期近年会进一步升高，随之而来的是日益频繁的、且变得越来越严重的自然灾害（如：干旱、水灾、风暴）。因此要求加倍努力以至少减小 CO_2 浓度进一步增加的速度。这首先尝试着通过控制能源消耗来达到。为达到相应的效果一些国家考虑引入能源税，其税率根据能耗中排放的 CO_2 量来确定。另一种减少 CO_2 排放的可能途径在于使这种气体重新利用，也可用来制备其它产品。

在一系列化学工艺中要加入合成气（$CO+H_2$）。这种合成气可以用不同的方式制备。最常使用的方式是甲烷重整。根据下列反应这会得到 H_2/CO 比为 3 的产物：

$$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$$

H_2/CO 比可通过提高 H_2O 相对于 CH_4 的量和紧接着的 CO 转移反应而变得更高。

$$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$$

用这种方式制备的合成气特别适合于合成甲醇，而甲醇又可重新转化成其它的石油化学产品。

甲烷和氧的部分氧化反应提供了另一种制备合成气的途径并且其特点为 H_2/CO 比是 2：

$$CH_4 + 0,5\ O_2 \longrightarrow CO + 2H_2$$

用特殊方式这样的合成气适合于 Fischer—Tropsch 合成，其要求 H_2/CO 比是约 1.7—2.5。

生产羰基合成醇是合成气的另一个重要的应用领域。羰基合成醇可通过 α—烯烃的羰基合成根据下列反应制备：

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH = CH_2 + CO + H_2 \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CHO$$

这种醛紧接着进行氢化得到需要的醇。在这种生产过程中需要 H_2/CO 比是 1。制备这样的合成气的方法是通过煤气化。

制备 H_2/CO 比为 1 的合成气的另一种方法是 CO_2 与 CH_4 的反应：

$$CO_2 + CH_4 \longrightarrow 2CO + 2H_2$$

已知这种反应是在温度500℃和加压下、有催化剂存在时进行。因为这样的方法至今未取得实用意义，这方面题材的公开文献还相对较少（如：Chem. Eng. Science，1988，第11期、3049—3062页以及Chem. Eng. Science，1989，第12期，2825—2829页）。金属Ni、Pt、Rh、Pd是合适的催化剂，其中这些元素总是被涂在一种由Al_2O_3或SiO_2形成的载体材料上。在实验室试验中这种催化剂的基本作用很容易被证明，然而却不适合于商业使用。这在于这样的事实，即通过催化作用也会促进不希望的副反应，即：

$$2CO \longrightarrow C + CO_2 \quad \text{(Boudouard—反应)}$$

$$CH_4 \longrightarrow C + 2H_2 \quad \text{(甲烷裂化)}$$

$$CO + H_2 \longrightarrow C + H_2O \quad \text{(CO—还原)}$$

这些副反应之所以不需要，是因为它们导致碳的生成，这些碳聚集在催化剂上面（即焦化），而催化剂的效用也越来越减少（去活化）。焦化虽然可通过大大提高CO_2的量以使其超出按化学计算的对于加入的CH_4量所必需的CO_2量得以减弱，但是这显然是同必须从

产生的合成气中分离出大大过量的CO_2并且将其返回到工艺中有联系。因此这样所需的额外支出一开始就对这种工艺的经济性提出了难题。

为了减少出现焦化倾向。已知可使CO_2和CH_4在水蒸气存在下进行反应。这也会削弱工艺的经济性，而从技术上考虑效果并不真正令人满意。

在DE 41 02 185 A1中描述了通过含有CO_2的轻质烃的重整制备合成气的催化剂体系，在其中介绍了铂族的一种金属或一种金属化合物作为催化作用的涂层物质。铑、钌和铱作为优选金属。这些金属加到氧化的载体材料上，载体材料选自Al、Mg、Zr、Si、Ce和/或La。实施例只限于使用MgO_2和Al_2O_3两种载体材料。在把涂层物质涂加到载体材料上以前，载体材料在预处理中进行硅化。在加涂层物质的过程中加入物质进行一种以多相的固—液反应形式的化学反应。这时要保持CO环境或惰性环境，紧接着这样得到的物质用已知方式进行干燥和煅烧。通过这种催化体系的特殊的制备方式焦化的倾向大大地减弱了。

本发明的任务是寻找一种催化剂，为了得到CO和H_2较高的收率，它不仅具有足够的活性，而且特别经过足够长的时间后避免不允许的过强焦化，也保持长期足够活性，即使CO_2和CH_4的加入量与化学计量值相对接近，CO_2/CH_4比（摩尔重量）也总计约为1。在此反应过程中尽可能不用加入水蒸气。

根据本发明这一任务已通过权利要求1的特征得到解决。本发明的进一步优点在下面权利要求2—7中说明。

在试验中由加到γ—Al_2O_3载体材料上的Ni（5重量%）形成的

催化剂有很好的催化效果，在各自的温度下使转化率接近热力学平衡值。然而例如在500℃反应温度下催化剂却会在极短时间内通过焦化去活化。相反相应的在γ—Al_2O_3基体上的Ni催化剂尽管没有引起明显的焦化，然而效果却小得多，因为在各自的温度下它只使转化率位于相应于热力学平衡值的20%的范围内。同样加到Al_2O_3基体的Pt（2重量%）形成的催化剂由于它的活性同样产生了好的效果。在650℃的温度下CH_4的转化率为90%尽管是很高的（在文献中曾有850℃时转化率为100%的记载，（参看A. T. Ashcroft, A. K. Cheetham, M. L. H. Green, P. D. F. Vernon, 用CO_2部分氧化甲烷形成合成气，Nature. Vol. 352, 18, Juli 1991)），然而须强调说明在加入8小时以后会有催化剂的去活化发生。相应地也适用于SiO_2基体材料上的催化剂。

在此完全出乎意料地证实在试验中热稳定性的ZrO_2基体材料上的Ni、Pt催化剂具有突出的性能。这些催化剂不仅有令人满意的活性值，而且同时显示具有抗因焦化而去活化的长期稳定性的优点。从而不必加入水蒸气。因此5%的Ni/ZrO_2催化剂能够使CH_4转化率达到在各自温度下热力学平衡值的50%并且例如在500℃时经长时间没有出现明显的焦化。对2% Pt/ZrO_2固定床催化剂来说会出现明显改进、即接近热力学平衡值的CH_4转化率（在650℃如为90%），其中CO_2转化率是55%和对CO的选择性为100%。即使在100个工作时后仍可证实没有明显的焦化。

本发明表明，尤其在主要由ZrO_2形成的热稳定载体材料（至少80%重量，优选90%重量）上的Pt和Ni催化剂不仅有好的活性值，而且同时也有出色的抗因焦化而去活化的稳定性。涂层的重量含量

限制在最大 7%。在 Pt 催化剂中涂层应共计为 0.1—5%的重量含量，优选 0.1—2.0%。对 Ni 催化剂来说重量含量优选 0.5—5.0—%。也可把几种催化剂材料（也可是周期表 VIII 族的其它元素，如 Pd、Co）加到载体材料上。特别合适的是如 0.1—2.0%重量的 Pt 与 2—5 重量%的 Ni 进行化合。Pt 和 Pd 结合也特别好。

对本发明具有决定意义的是使用了主要由 ZrO_2 组成的载体材料。虽然化学上纯净的 ZrO_2 在超过 600℃时会有不期望的强烧结倾向。所以载体材料通过混入 0.5—10mol%的以元素 Y、La、Ce、Si、Ca 或 Al 的一种或多种氧化物形式存在的伴随物而使其热稳定，即，其烧结倾向在上述使用温度下降低。惊奇地发现，基体材料中 Y、La 或 Ce 元素的存在甚至改善了催化剂的催化效果。

本发明的催化剂的制备方式是，为了得到载体物质首先在最高 670℃时煅烧 ZrO_2 并且同热稳定剂（如：Y_2O_3）进行混合。加起催化效果的涂层物质是按已知的干浸渍法或湿浸渍法用纯物理途径进行。这时作为络合化合物存在于溶剂中的涂层物质在载体材料上产生吸附作用。紧接着蒸发溶剂（如：通过低压下的热干燥），然后把这样得到催化剂物质在最高 800℃时重新煅烧。

使用本发明的催化剂制备 CO/H_2 合成气在温度 400—900℃时进行，优选 700—900℃。反应时压力为 1—30bar，优选 10—20bar、CO_2 和 CH_4 的加入量互相限制，以使 CO_2/CH_4 摩尔质量比在 0.5—4 之间，其中尤其优选 0.5—1.5 范围和特别是比值 1。不需要为了避免焦化倾向而再加入水蒸气。

借助下列的实施例能更确切地说明本发明。其中把有关的 CO_2 和 CH_4 的转化率以及 CO 收率和 CO 选择性作为效果标准。数值定义

如下：

$$CO_2\text{ 转化率}=\left(1-\frac{\text{产物中 } CO_2\text{ mol}}{\text{原料 } CO_2\text{ mol}}\right)\times 100\%$$

$$CH_4\text{ 转化率}=\left(1-\frac{\text{产物中 } CH_4\text{ mol}}{\text{原料 } CH_4\text{ mol}}\right)\times 100\%$$

$$\text{CO 选择性}=\frac{\text{产物中 CO mol}}{\text{产物中所有含 C 成份 mol}}\times 100\%$$

$$\text{CO 收率}=\left(1-\frac{\text{产物中 } CH_4\text{ mol}+CO_2\text{ mol}}{\text{原料中 } CH_4\text{ mol}+CO_2\text{mol}}\right)\times\text{CO 选择性}\%$$

首先指出，在下列测量结果中不同条件下 CO_2 和 CH_4 的转化率没有保持根据 CO_2/CH_4 反应方程纯计算得到的结果 1：1。这是由于，另外发生了下列副反应，尽管这副反应没有引起焦化现象，但提高了转化的 CO_2 成份，有利于 CO 的生成。

$$CO_2 + H_2 \longrightarrow CO + H_2O$$

图 1—6 在图解中指出了不同试验条件下 CO_2 和 CH_4 的各自转化率以及 CO 产量。

实施例 1：

按照湿浸渍法（早期湿法）制备催化剂。这时在 650℃下接触空气将 5g 单斜的 ZrO_2 煅烧 15 个小时，使其热稳定、压成球形然后把它粉碎成颗粒大小为 0.3—0.6mm 的颗粒。这种物质的 BET—表面积为 $33m^2/g$ 和孔体积为 $0.17cm^3/g$。然后在 60℃时在旋转蒸发器中用 $5cm^3$ 含水的 $H_2PtCl_4\times H_2O$ 水溶液（0.02g Pt/cm^3）处理这种物质。紧接着在 110℃时把催化剂干燥 4 小时，然后再在 650℃时煅烧 15 小时。

在试验系列中把300mg（0. 8cm^3）该粒状催化剂在原料气流量为170cm^3/min下于400—620℃温度范围内进行检验。原料气的CH_4/CO_2比为1：3.9并且从下到上流经固定床催化剂。得到的产物组成与在下列实施例中一样在的气相色谱中用活性碳柱进行检验。这样得到列在表1中的测量值。高于560℃会有很好的CH_4转化率。值得注意的是，CO的选择性在此实际上为100%。这个效果间接地也显示在图1的图解中，图解显示出了在温度611℃时经长时间CO_2和CH_4转化率的进展以及CO收率。很容易看出，催化剂的效果甚至在500个工作时以后仍有很高的值。例如CH_4的转化率仅从开始时62%下降到57%。这意味着，焦化出现得特别少。

表 1

温度 °C	398	432	473	492	511	529	546	565	611	620
CO_2 转化率(%)	2.07	3.71	7.55	9.21	11.33	14.36	17.56	20.29	27.76	29.64
CH_4 转化率 (%)	3.11	5.67	13.98	18.54	23.27	29.04	35.90	42.74	61.65	66.70
CO (%)	2.28	4.11	8.87	11.59	13.78	17.34	21.30	24.87	34.68	37.36

实施例 2

用与实施例 1 相同的方法制备 Pt 催化剂，用 $ZrO_2—Y_2O_3$ 作为载体物质，其中 ZrO_2 包含 3mol% Y_2O_3。这种催化剂在与实施例 1 相同的条件下试验并且结果如表 2。特别在温度高于 560℃时涉及 CO_2 转化率和 CO 收率会出现甚至比第一个实施例更好的值。

表 2

温度 °C	408	444	470	498	524	553	572	596
CO_2 转化率(%)	4.05	4.36	6.27	7.80	11.89	17.92	23.04	28.50
CH_4 转化率 (%)	6.65	7.38	9.30	17.49	23.05	30.04	39.16	49.14
CO (%)	4.67	5.54	6.53	10.12	14.56	20.82	26.90	33.44

实施例 3

用与实施例 1 相同的方法制备 Pt 催化剂，使用 ZrO_2—La_2O_3 作为载体物质，其中 ZrO_2 包含 3mol% La_2O_3。这种催化剂又在与实施例 1 相同的条件下试验并且得到结果如表 3。这种催化剂在所有的温度范围并且在既考虑到 CO_2 转化率又考虑到 CH_4 转化率和 CO 的收率的情况下会有比第一个实施例的催化剂更好的值。

表 3

温度 °C	402	402	440	475	506	525	562	590	613
CO_2 转化率(%)	5.18	4.23	9.85	15.59	19.78	25.23	30.52	36.53	40.49
CH_4 转化率(%)	7.19	8.14	13.71	22.27	31.05	40.91	51.32	62.91	70.34
CO (%)	5.65	5.13	10.74	17.14	22.39	28.86	35.33	42.64	47.40

实施例 4

在进一步的试验中把第一实施例中的条件改变如下，原料的 CH_4/CO_2 比为 1：2.16。因为这里 CH_4 在原料中的含量增多，必然会引起 CH_4 转化率的相应降低。然而重要的是全部温度范围的 CO_2 转化率和 CO 收率明显高于实施例 1 中的相应值，如表 4 中的测量值。

表　4

温度　°C	399	432	473	491	506	529	547	561
CO_2 转化率(%)	2.53	5.80	9.22	11.78	14.47	17.76	20.54	23.68
CH_4 转化率 (%)	2.37	5.87	10.23	13.34	16.67	20.93	25.41	29.36
CO　(%)	2.48	5.83	9.54	12.28	15.18	18.77	22.09	25.64

实施例 5

表 5 是实验结果，对于 CH_4/CO_2 比为 1：1.09 的原料对实施例 1 中的催化剂进行研究，这比例实际上符合化学计算的比值。CH_4 转化率和 CO 收率的值又比实施例 4 中的值好。

表 5

温度 °C	397	432	467	488	503	520	538	555	596
CO_2 转化率(%)	3.67	6.45	13.23	16.65	19.78	22.39	27.54	31.84	45.8
CH_4 转化率(%)	1.79	3.23	7.97	10.41	12.74	14.80	18.68	22.19	34.7
CO (%)	2.77	4.90	10.71	13.66	16.41	18.75	23.29	27.21	40.5

实施例 6

按照干浸渍法制备另一种催化剂。这时在 650℃时接触空气将 4g 单斜的 ZrO_2 煅烧 15 个小时，使其热稳定，压成球形和紧接着粉碎成大小为 0.3—0.6mm 的颗粒。这种物质的 BET 表面积是 $33m^2/g$ 和孔体积为 $0.17cm^3/g$。然后在 60℃时在旋转蒸发器中用 $1.74cm^3$ 含水的 $Ni(NO_3)_2 \times H_2O$ 溶液（$2mol/dm^3$）处理这种物质。紧接着在 120℃把催化剂干燥 4 小时，然后再在 650℃时煅烧 19 小时。

用这种方式得到 5 重量%的粒状 Ni/ZrO_2 催化剂。在原料气流量为 $170cm^3/min$ 下于 400—620℃温度范围内检验其中的 300mg（$0.8cm^3$）。原料气的 CH_4/CO_2 比为 1：3.9 且从下到上流经固定床催化剂。得到的产物组成在带有活性碳柱的气相色谱中检验。所得测量值列于表 6。直至约 540—550℃的温度范围正如与表 1 对比结果一样这种催化剂在其效果上要略优于第一个实施例的催化剂。但在更高温度时情况却相反。在上述条件下于 601℃的试验温度时使用寿命试验有表 2 的结果。所达到的 CO_2 和 CH_4 的转化率以及 CO 收率尽管随加入时间延长而下降，但即使在 50 个工作时以后仍有很高的值。这意味着，此时证明没有实质性焦化发生并且 CO 选择性几乎是 100%

表 6

温度 °C	400	433	475	493	513	531	554	574	616
CO_2 转化率(%)	2.85	6.23	8.33	11.07	13.78	16.23	18.13	20.84	25.89
CH_4 转化率(%)	7.55	11.23	17.84	22.34	27.68	32.46	37.20	43.44	58.12
CO (%)	3.84	7.25	10.27	13.48	16.63	19.55	22.03	25.46	32.47

实施例 7

对实施例 6 的催化剂在原料气 CH_4/CO_2 比为 1：1.09 的条件下也进行检测，这时正如从表 7 中得出的一样，催化剂同表 6 相比直到约 460℃都比前面的有更好的结果。只是在更高的温度时会出现妨碍性的焦化现象。在使用 $Pt—ZrO_2$ 催化剂时实际上能完全避免这种影响。只是在此须知道，尽管在更高温度时可确定有焦化，$Ni—ZrO_2$ 催化剂比 Al_2O_3 载体物质上的 Ni 催化剂仍有显著更好的稳定性，后者会明显较快地去活化。

表 7

温度 °C	399	420	438	459
CO_2 转化率 (%)	4.97	6.27	9.15	11.92
CH_4 转化率 (%)	3.21	4.19	6.41	9.09
CO (%)	4.13	5.27	7.84	10.51

对比实施例 1

与实施例 1 相似，制备传统的 Pt 催化剂。代替 ZrO_2 加入 5g—Al_2O_3 并且用相同的方法加工成大小为 0.3—0.6mm 的粒状载体物质。这种物质有显然更大的 BET—表面积 $103m^2/g$ 和小得多的孔体积 $0.04m^2/g$。与实施例（1）中完全一样制备催化剂涂层并且形成 1 重量%的 Pt/—Al_2O_3 催化剂。又在与实施例同样的试验条件下得到的测量值列于表 8。其测量值尽管比按照本发明的实施例 1 的表 1 中得出的值要高。但关键的是，这种传统的催化剂在极短的时间内会因焦化而去活化、这由图 3、4、5 的描绘可得出，图表示出了依赖于温度的第一个和仅仅第二个温度周期的 CO_2 和 CH_4 的转化率以及 CO 收率。由此得出，催化剂在经过直到温度范围约 600℃的单个温度周期后实际上完全去活化，也变得不能用了。

表 8

温度 °C	400	421	445	465	489	512	533	555
CO_2 转化率 (%)	3.39	6.13	8.88	12.01	15.85	20.23	24.85	29.75
CH_4 转化率 (%)	7.39	10.13	14.63	20.56	28.17	36.95	46.53	57.09
CO (%)	4.17	6.91	10.00	13.68	18.25	23.49	29.08	35.08

对比实施例 2

首先用与对比实施例 1 一样的方法由 5gγ—Al_2O_3 制备颗粒大小为 0.3—0.6mm 的载体物质。然后用 $10cm^3$ 含水的 Ni（NO_3）×$6H_2O$ 溶液在 60℃时于旋转蒸发器中处理这种物质，以便得到 10 重量% Ni/γ—Al_2O_3 催化剂。与实施例 1 一样浸渍后把催化剂在 110℃下干燥 4 小时，紧接着在 650℃下煅烧 15 小时。从图 6 中可得出第一个温度周期的 CO_2 和 CH_4 转化率以及 CO 收率的结果。在温度 500℃时在第一个周期内就已出现严重的去活化，以至于这样的 Ni 催化剂对实际操作没有用处。

图 1

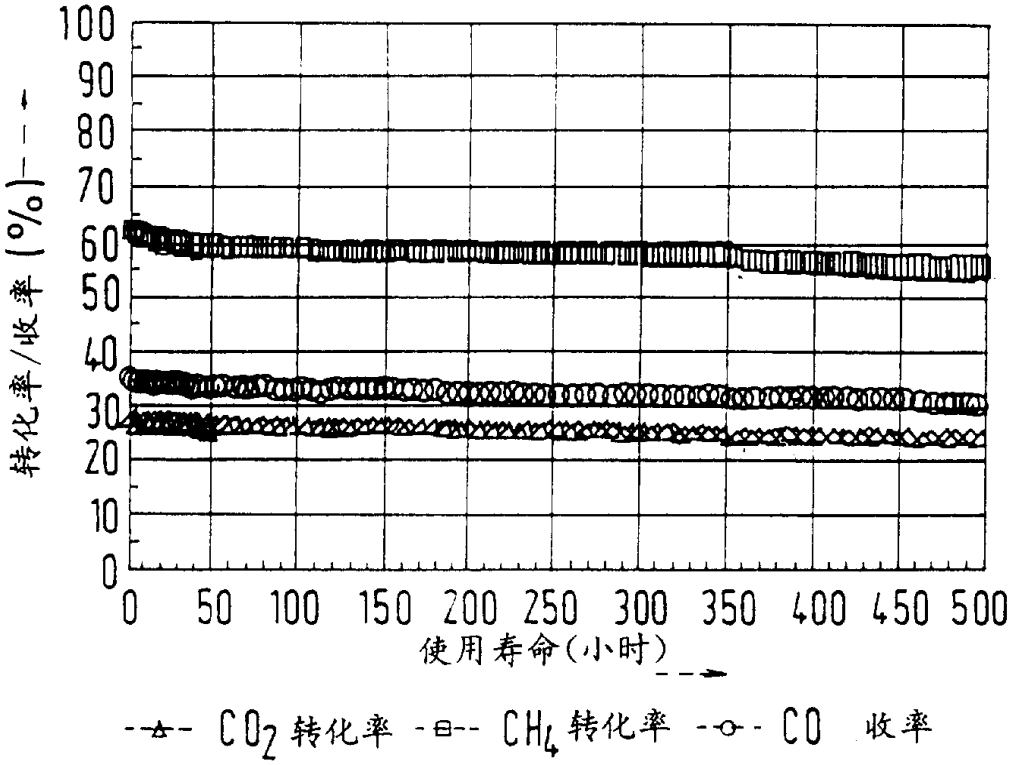

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
转化率/收率 (%)
0 50 100 150 200 250 300 350 400 450 500
使用寿命(小时)
CO_2 转化率
CH_4 转化率
CO 收率

图 2

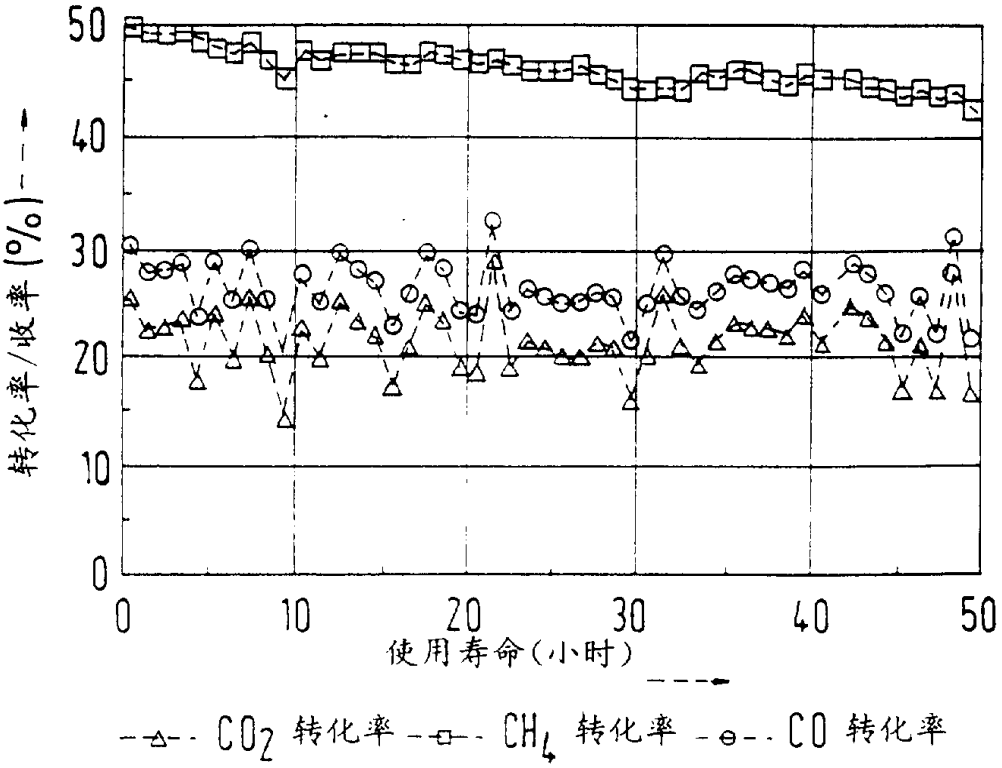

50
40
30
20
10
0
转化率/收率 (%)
0 10 20 30 40 50
使用寿命(小时)
CO_2 转化率
CH_4 转化率
CO 转化率

图 3

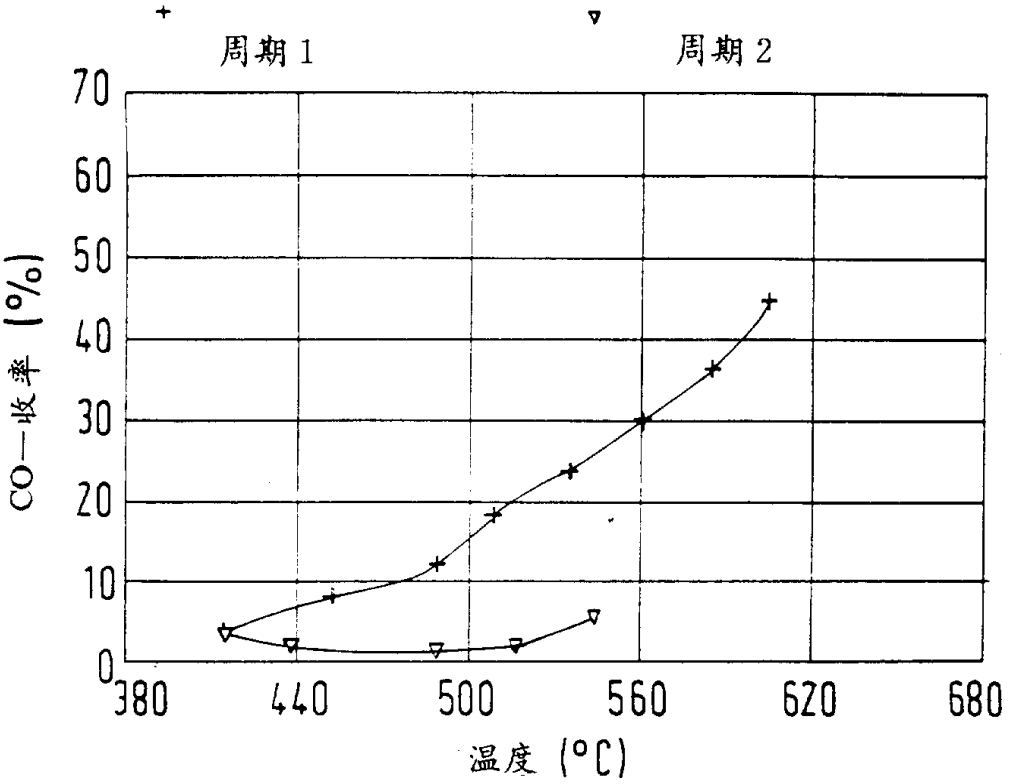

周期 1
周期 2
70
60
50
40
30
20
10
0
CO—收率 (%)
380
440
500
560
620
680
温度 (°C)

图 4

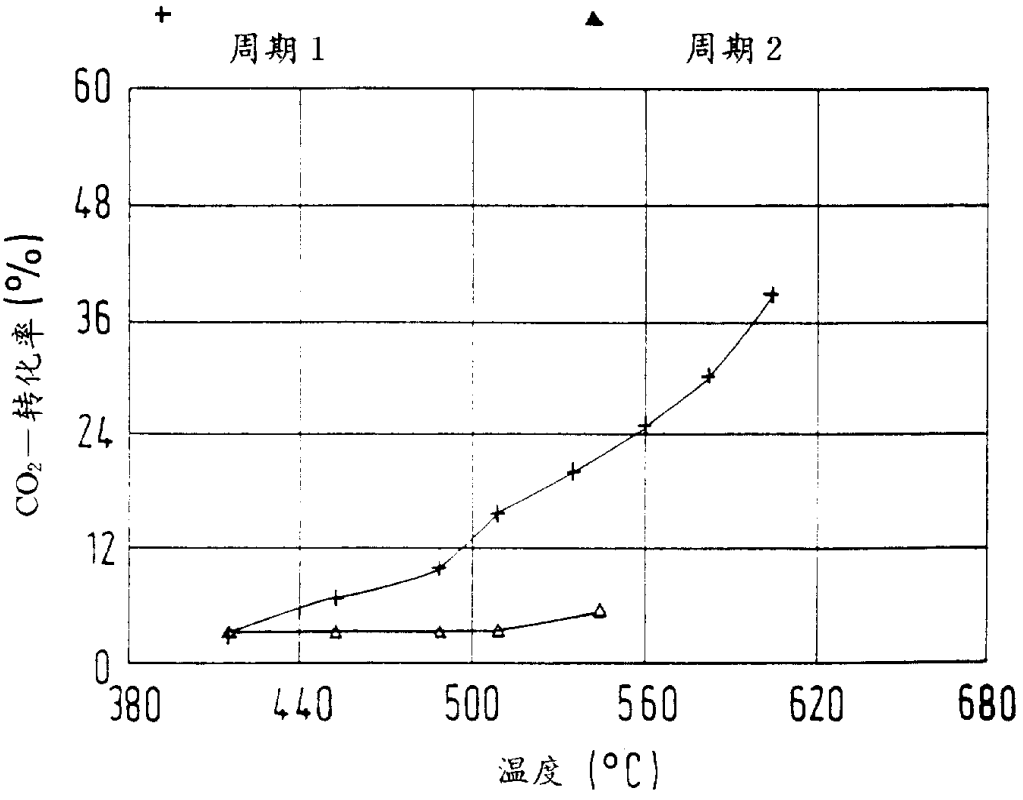

周期 1
周期 2
60
48
36
24
12
0
CO_2—转化率 (%)
380
440
500
560
620
680
温度 (°C)

图 5

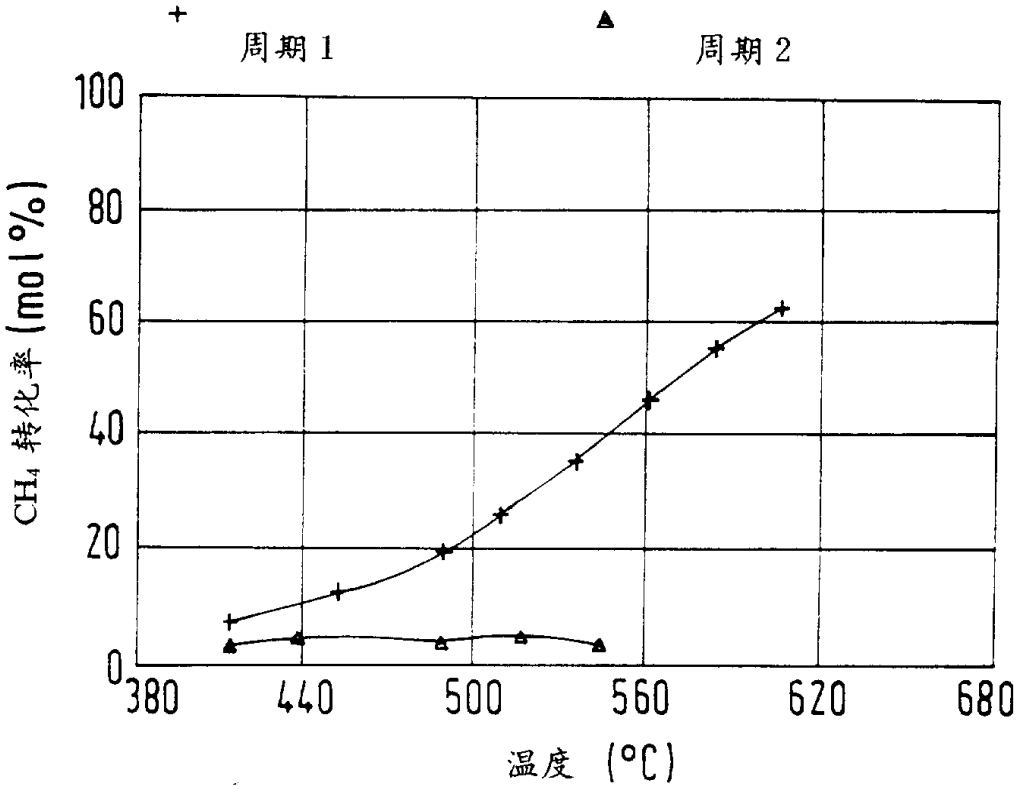
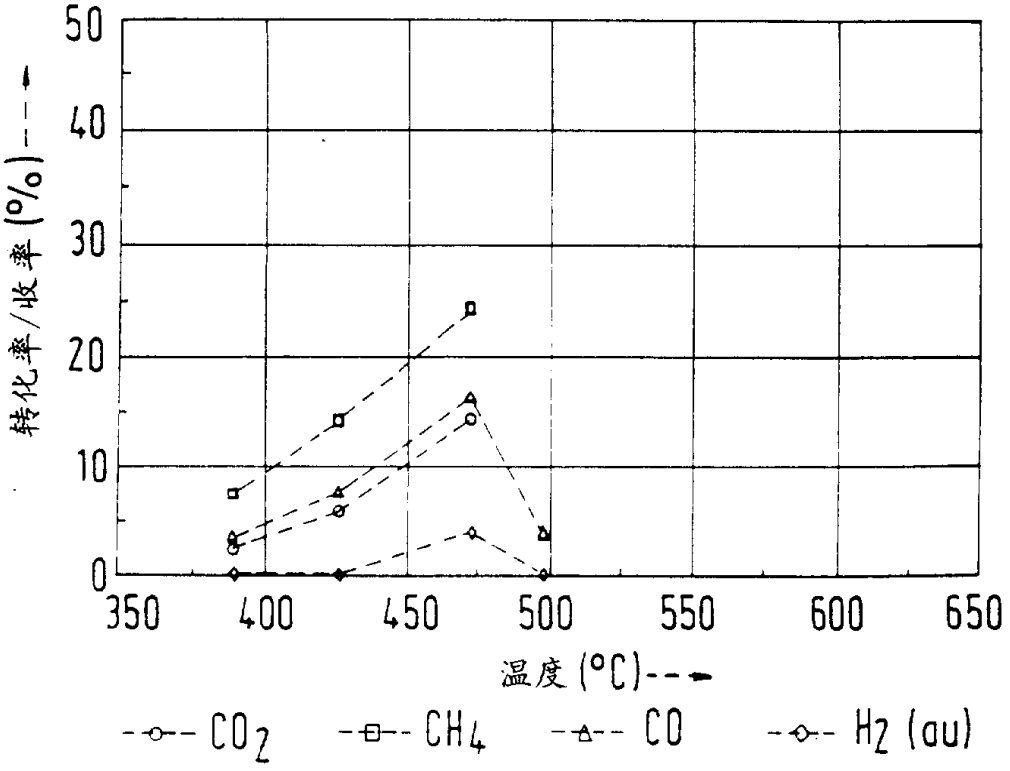

周期 1
周期 2
100
80
60
40
20
0
CH_4 转化率 (mol %)
380
440
500
560
620
680
温度 (°C)

图 6


50
40
30
20
10
0
转化率/收率 (%)
350
400
450
500
550
600
650
温度 (°C)
CO_2
CH_4
CO
H_2 (au)