



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102458655 A

(43) 申请公布日 2012. 05. 16

(21) 申请号 201080028727. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 04. 14

B01J 23/889 (2006. 01)

(30) 优先权数据

B01J 35/04 (2006. 01)

12/427, 375 2009. 04. 21 US

B01D 53/00 (2006. 01)

B01J 23/00 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 21

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/031036 2010. 04. 14

(87) PCT申请的公布数据

W02010/123731 EN 2010. 10. 28

(71) 申请人 约翰逊马西有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 H·Y·陈 A·J·雷宁

P·J·安德森 R·艾罗

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘辛 李炳爱

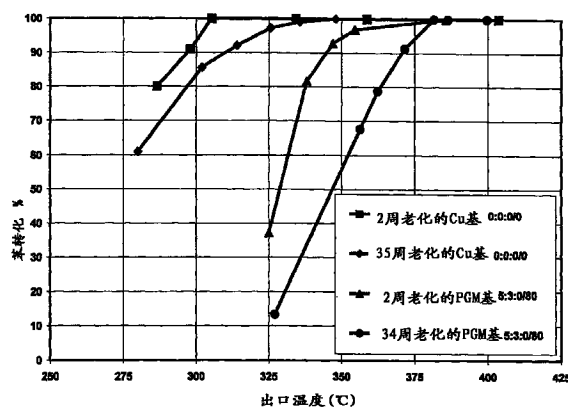
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 11 页

(54) 发明名称

氧化一氧化碳和挥发性有机化合物的含铜和锰的普通金属催化剂

(57) 摘要

氧化一氧化碳(CO)和挥发性有机化合物(VOC)的方法包括使含有水蒸气和所述CO及VOC的气体接触含有至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂的催化剂组合物,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上,其中所述VOC包括乙酸甲酯、甲烷、甲基溴、苯、甲醇、甲基乙基酮、丁烷和丁烯中的一种或多种。



1. 一种氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的方法,包括以下步骤:

使含有水蒸气和所述 CO 及 VOC 的气体接触含有至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂的催化剂组合物,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上,其中所述 VOC 包括乙酸甲酯、甲烷、甲基溴、苯、甲醇、甲基乙基酮、丁烷和丁烯中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述气体中所述水蒸气的存在量是 1.5 摩尔%到 5 摩尔%。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述接触在低于 325℃ 的温度下进行。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述接触在低于 300℃ 的温度下进行。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述接触在低于 250℃ 的温度下进行。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述气体是制备纯化的对苯二甲酸过程的尾气。

7. 一种氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的催化剂组合物,所述组合物包含至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。

8. 如权利要求 7 所述的催化剂,其特征在于,所述至少一种普通金属催化剂选自:铜 (Cu)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 和铬 (Cr)。

9. 如权利要求 7 所述的催化剂,其特征在于,所述至少一种普通金属催化剂促进剂选自:铈 (Nd)、钡 (Ba)、铈 (Ce)、镧 (La)、镨 (Pr)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、铌 (Nb)、锆 (Zr)、钼 (Mo)、锡 (Sn)、钽 (Ta) 和锶 (Sr)。

10. 如权利要求 7 所述的催化剂,其特征在于,所述催化剂组合物不含铂族金属 (PGM)。

11. 如权利要求 7 所述的催化剂,其特征在于,所述至少一种普通金属催化剂是铜,其中所述至少一种普通金属催化剂促进剂是锰。

12. 如权利要求 7 所述的催化剂,其特征在于,所述氧化物支持材料是镧 (La) 稳定的 Al_2O_3 。

13. 如权利要求 7 所述的方法,其特征在于,所述氧化物支持材料是二氧化铈,所述二氧化铈是 Zr- 稳定的 CeO_2 。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述氧化物支持材料包含以 1 : 1 摩尔比存在的 Ce 和 Zr。

氧化一氧化碳和挥发性有机化合物的含铜和锰的普通金属 催化剂

发明领域

[0001] 本发明涉及处理工业和商业过程排放物的方法和催化剂组合物。

[0002] 发明背景

[0003] 催化氧化广泛用于控制工业过程的一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 排放物。由于催化活性高、热稳定性好和对化学中毒耐受良好,大多数催化剂负载贵金属。对于需要大容量催化剂的应用,使用贵金属氧化催化剂需要大量的贵金属资金投入。例如,纯化对苯二甲酸 (PTA) 过程中催化氧化尾气的典型单元需要 300 立方英尺 (ft³) 的贵金属催化剂,加载量为 50g/ft³ 铂 (Pt) 和 30g/ft³ 钯 (Pd),这需要约 482oz. 的 Pt 和 289oz. 的 Pd。因此,极其需要开发活性和耐久性至少与贵金属催化剂相当的替代催化剂。

[0004] 发明概述

[0005] 按照本发明的一个实施方式,氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的方法包括使含有水蒸气和所述 CO 及 VOC 的气体与含有至少一种普通金属促进剂 (promoter) 和至少一种普通金属催化剂的催化剂组合物接触,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。所述 VOC 包括乙酸甲酯、甲烷、甲基溴、苯、甲醇、甲基乙基酮、丁烷和丁烯中的一种或多种。

[0006] 按照本发明的另一实施方式,氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的方法包括使含有水蒸气和所述 CO 及 VOC 的气体与基本上由至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂组成的催化剂组合物接触的步骤,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。所述 VOC 包括乙酸甲酯、甲烷、甲基溴、苯、甲醇、甲基乙基酮、丁烷和丁烯中的一种或多种。

[0007] 按照本发明的另一实施方式,氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的催化剂组合物包含至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。

[0008] 按照本发明的另一实施方式,氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的催化剂组合物基本上由至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂组成,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。

[0009] 附图简述

[0010] 结合附图阅读以下详述可理解本发明。包括以下附图:

[0011] 图 1a 显示了与铂族金属基催化剂相比,本发明的一实施方式的铜基催化剂在模拟 PTA 产生过程尾气的出口温度和条件下的甲基溴转化百分数;

[0012] 图 1b 显示了与铂族金属基催化剂相比,本发明的一实施方式的铜基催化剂在模

拟 PTA 产生过程尾气的出口温度和条件下的苯转化百分数；

[0013] 图 2a 显示了本发明不同实施方式的支持材料在模拟 PTA 产生过程尾气的温度和条件下的甲基溴转化百分数；

[0014] 图 2b 显示了本发明不同实施方式的支持材料在模拟 PTA 产生过程尾气的温度和条件下的一氧化碳转化百分数；

[0015] 图 2c 显示了本发明不同实施方式的支持材料在模拟 PTA 产生过程尾气的温度和条件下的一氧化碳转化百分数；

[0016] 图 3 显示了与铂族金属基催化剂相比，本发明的一实施方式的铜基催化剂在不同温度下的甲醇转化百分数；

[0017] 图 4 显示了与铂族金属基催化剂相比，本发明的一实施方式的铜基催化剂在不同温度和条件下的甲基乙基酮转化百分数；

[0018] 图 5 显示了与铂族金属基催化剂相比，本发明的一实施方式的铜基催化剂的丁烷转化百分数；

[0019] 图 6 显示了与铂族金属基催化剂相比，本发明的一实施方式的铜基催化剂的丁烯转化百分数；

[0020] 图 7a 显示了催化剂组合物的各实施方式的甲基溴转化百分数，作为普通金属催化剂，所述催化组合物各自包含铜、铁、钴和镍；和

[0021] 图 7b 显示了催化剂组合物的各实施方式的苯转化百分数，作为普通金属催化剂，所述组合物各自包含铜、铁、钴和镍。

[0022] 发明详述

[0023] 本发明的各方面包括用于氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的氧化方法和催化剂组合物。按照一个实施方式，氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的方法包括使含有水蒸气和所述 CO 及 VOC 的气体与包含至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂的催化剂组合物接触，所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上，其中所述 VOC 包括乙酸甲酯、甲烷、甲基溴、苯、甲醇、甲基乙基酮、丁烷和丁烯中的一种或多种。按照另一实施方式，氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的方法包括使含有水蒸气、CO 和 VOC 的气体与基本上由至少一种普通金属催化剂组成的催化剂组合物接触，所述催化剂负载于包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上，其中所述 VOC 包括乙酸甲酯、甲烷、甲基溴、苯、甲醇、甲基乙基酮、丁烷和丁烯中的一种或多种。

[0024] 催化氧化广泛用于控制工业和商业过程的 VOC 和 CO 排放物。氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的方法利用催化剂与含有至少水蒸气、CO 和 VOC 的气体接触。所述气体可包含 VOC，例如饱和和不饱和的烃、芳族烃、它们的多卤化衍生物，例如卤代烃、二氧化苈和含有一个或多个硫、氧、氮、磷或溴原子的烃。所述气体可以自工业或商业过程排出。按照一个实施方式，所述气体可以是制备纯化的对苯二甲酸 (PTA) 的过程的尾气。

[0025] 在制备 PTA 的商业过程中，可利用乙酸作为溶剂，通过氧化对 - 二甲苯制备对苯二甲酸。该过程可利用溴促进剂，在有催化剂，例如铜 - 锰存在下进行。可在水溶液中氢化来纯化产物，然后使之冷却。纯化的对苯二甲酸 (PTA) 过程中的尾气可包含氧、氮、氮氧化

物、甲基溴、苯、甲烷、一氧化碳、乙酸甲酯和水。具体地说,典型的 PTA 过程可包括每百万份中 30 份 (ppm) 的甲基溴、10ppm 苯、100ppm 甲烷、1000ppm 一氧化碳、500ppm 乙酸甲酯、1.5mol% 水、4mol% 氧和余量的氮。除了上述成分,本发明一实施方式的催化剂还可氧化和转化其它挥发性有机化合物,例如甲基乙基酮、甲醇、丁烷或丁烯。

[0026] PTA 过程可具有约 2mol% 的蒸汽/水。催化剂和支持材料必须稳定并能在含水份的环境中有效起作用。某些催化剂和支持材料,例如沸石已知能在水热条件下降解,特别是在一段时间后。然而,本发明的催化剂组合物能耐受含水蒸气的气体并在其中有效起作用,例如 1.5mol% 到 5mol% 的水份,温度高于约 400℃,或约 200℃ 到约 400℃、约 200℃ 到约 325℃、约 200℃ 到约 300℃、约 200℃ 到约 250℃,或低于约 325℃、低于约 300℃ 或低于约 250℃。

[0027] 当含有水蒸气、CO 和 VOC 的气体,例如 PTA 的尾气,与本发明实施方式的催化剂组合物接触时,一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 氧化。可预先加热工艺流出物,使之在过量氧存在下通过催化剂床,物流中的污染组分氧化成二氧化碳 (CO₂)、水 (H₂O) 和溴化氢。使气体通过苛性洗涤器不难从流出物中除去催化剂下游的溴化氢,因而在将废气排放至大气之前除去了流出物中的污染物。本发明的实施方式已显示甲基溴、苯和一氧化碳的转化效率至少与铂族金属催化剂相当,甚至更有效,例如图 1a 和 1b 所示。

[0028] 当气体含有其它 VOC,例如甲醇、甲基乙基酮、丁烷或丁烯时,本发明实施方式的普通金属催化剂还能实现与铂族金属参比催化剂相当的转化率,只要催化剂床温度达到一定水平,例如图 3-6 所示。

[0029] 所述催化剂组合物包含至少一种普通金属催化剂。所述至少一种普通金属催化剂可选自铜 (Cu)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 和铬 (Cr)。在本发明的示范性实施方式中,所述至少一种普通金属催化剂是铜。发现至少一种普通金属催化剂能负载在支持材料上(下文所述)并可用至少一种普通金属促进剂,例如锰,促进以使得无需使用贵金属。可以硝酸盐或乙酸盐形式加入普通金属催化剂。具体地说,可在支持材料上浸渍铜(例如,硝酸铜形式),或将其涂布在颗粒或单块上。与目前的市售贵金属催化剂相比,本发明的催化剂显示优秀的活性(例如,它们是高度活性的催化剂)和耐久性。对于 PTA 尾气排放控制,这些催化剂能在较低温度下转化 CO 和 VOC,优于在相当的温度下的 PGM 催化剂。这些催化剂还显示优秀的耐久性和使用寿命。

[0030] 所述催化剂组合物包含至少一种普通金属促进剂。本文所用的“促进剂”或“促进的”应理解为表示在加入催化剂时能提高该催化剂活性的物质。所述至少一种普通金属催化剂促进剂可选自铈 (Nd)、钡 (Ba)、铈 (Ce)、镧 (La)、镨 (Pr)、镁 (Mg)、钙 (Ca)、锰 (Mn)、锌 (Zn)、铌 (Nb)、锆 (Zr)、钼 (Mo)、锡 (Sn)、钽 (Ta) 或锶 (Sr)。在一个示范性实施方式中,所述至少一种普通金属催化剂促进剂是 Mn。所述至少一种普通金属催化剂促进剂可以例如溶液中的硝酸盐形式或乙酸盐形式加入。例如,当使用 Mn 时,所述 Mn 可以硝酸锰的形式加入。所述至少一种普通金属催化剂促进剂和至少一种普通金属催化剂,例如铜可自水溶液浸渍到氧化物支持材料上,可加入包含氧化物支持材料的涂层 (washcoat),或可浸渍入之前已涂布了该涂层的支持材料。

[0031] 在示范性的实施方式中,铜是所述至少一种普通金属催化剂,且锰是所述至少一种普通金属促进剂。不想局限于特定的理论,但据信使用 Cu 和 Mn 的组合作为负载在所述

至少一种氧化物支持材料上的活性催化组分, Cu 和 Mn 增加催化剂的活性, 且 Mn 还改善催化剂的耐久性。此外, Mn 看来能在降低的温度下显著改善催化剂活性。参考附图 1a 和 1b, Cu:Mn 催化剂在降低的温度下(例如低于 325℃)显示优秀的 VOC 转化率。

[0032] 所述至少一种普通金属促进剂和所述至少一种普通金属催化剂负载在氧化物支持材料上。所述氧化物支持材料可包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中的一种或多种。氧化物支持材料可以是氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2)、氧化锆 (ZrO_2)、二氧化铈 (CeO_2) 和二氧化钛 (TiO_2), 或它们的混合物或它们与其它氧化物材料, 例如钙钛矿、氧化镍 (NiO)、二氧化锰 (MnO_2)、氧化镨 (III) (Pr_2O_3) 的混合物。因此, 所述氧化物支持材料可包括它们中两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物(例如, CeZrO_2 混合氧化物、 TiZrO_2 混合氧化物、 TiSiO_2 混合氧化物和 TiAlO_x 氧化物, 其中 x 取决于 TiO_2 与 Al_2O_3 之比)。氧化物支持材料可以不仅用作支持物功能, 还可提供粘合剂功能。例如, 氧化铝在氧化铝和 CeZrO_2 混合氧化物中可用作支持物和粘合剂。氧化物支持材料可以制成浆液, 或者如果有超过一种氧化物, 可将氧化物支持材料与水一起制成浆液从而形成涂层。

[0033] 还可使氧化物支持材料稳定化。稳定剂可选自锆 (Zr)、镧 (La)、铝 (Al)、钇 (Y)、镨 (Pr)、铈 (Nd)、其氧化物、其中任两种或更多种的复合氧化物或混合氧化物、或至少一种碱土金属, 如钡 (Ba)。如果稳定各氧化物支持材料, 稳定剂可以相同或不同。在一个实施方式中, 所述氧化物支持材料是 Al_2O_3 和 CeO_2 。如果氧化物支持材料是 Al_2O_3 , 其可以是, 例如 α -、 γ -、 β -、 δ - 或 θ - Al_2O_3 。按照一个实施方式, 氧化物支持材料是 La- 稳定的 Al_2O_3 和 Zr- 稳定的 CeO_2 。在另一实施方式中, 支持材料包含 20 摩尔% La- 稳定的 Al_2O_3 和 80 摩尔% Zr- 稳定的 CeO_2 。按照另一实施方式, 支持材料包含以约 1 : 1 摩尔比存在的 Ce 和 Zr。例如, 在混合的 Zr- 稳定 CeO_2 中, 有约 50% Ce 和约 50% Zr。更具体地说, 所述支持材料可包含精确 1 : 1 摩尔比的 Ce 和 Zr。

[0034] 制备包含负载在氧化物支持材料上的至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂的催化剂组合物时, 可采用以下方法。可制备涂层。可研磨或不研磨氧化物支持材料支持物。如果研磨, 可将氧化物支持材料研磨成粒度小于约 20 μm , 或更具体地说小于 15 μm 的范围。可用水将氧化物支持材料制成浆液。可将该涂层涂布于基材, 例如多道或多层。然后可用至少一种普通金属催化剂(例如铜)和至少一种普通金属促进剂(例如锰)的水溶液浸渍该支持物。所述水溶液可包括硝酸铜和硝酸锰。或者, 可在涂布前将盐, 例如锰盐或铜盐直接加入该涂层。

[0035] 本发明的一个有利方面是催化剂可在没有贵金属存在下有效起作用, 在某些实施方式中, 其作用甚至比含有贵金属的常规催化剂更有效。因此, 所述催化剂组合物可不含铂族金属 (PGM)。例如, 在本发明的实施方式中的 Cu 基催化剂出乎意料地显示有效转化 CO 和 VOC 而不用任何铂族金属。事实上, 在某些实施方式中, 所述 Cu 基催化剂的活性和耐久性优于 PGM 催化剂。现在参考图 1a 和 1b, 与市售铂 / 钯催化剂相比, 铜基催化剂已显示优秀的活性。催化剂中贵金属用量的降低明显节约制备催化剂组合物的成本。

[0036] 按照另一实施方式, 氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机化合物 (VOC) 的催化剂组合物包含至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂, 所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载在包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。按照另一实施方式, 氧化一氧化碳 (CO) 和挥发性有机

化合物 (VOC) 的催化剂组合物基本上由至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂组成,所述至少一种普通金属促进剂和至少一种普通金属催化剂负载在包含氧化铝、二氧化硅、氧化锆、二氧化铈和二氧化钛中一种或多种的氧化物支持材料上。“基本上由...组成”表示排除某些其它不要求保护的替代品,例如铂族金属。

[0037] 所述催化剂组合物可负载在基本上惰性的基材上,例如本领域公知的。该基材可以是任何总体上合适的形式。例如,所述基材可包含流通式整体件 (flow through monolith),例如陶瓷或蜂窝结构,或者所述基材可以是泡沫形式,或者所述基材可以是丸粒、流化床颗粒形式,或可包含粒子,例如小球或短的挤出片段。催化剂可涂布在基材上,或者催化剂可挤出以形成自负载的丸粒或珠子。本领域已知,可视需要和使用情况补充和替换催化剂,例如丸粒催化剂。

[0038] 本发明提供催化剂组合物以供氧化,例如各种工业和商业过程排放的 CO、烃、卤代烃和 VOC 排放物。可将催化剂置于温度和流速可控的合适氧化装置中。随着含有例如水、CO 和 VOC 的流出物流接触催化剂,流出物的组分通常转化成 CO_2 和 H_2O ,对于卤代烃,则转化成卤代酸 (haloacid) 或卤素气体。

[0039] 应该知道,可在工业、商业或产能过程的废气中常遇到的宽广温度范围上使用所述催化剂组合物。该催化剂、氧化物支持材料和支持物应在该宽广温度范围上稳定,特别是高气体温度下稳定。如上所述,该组合物还必须稳定并能在含水蒸气的气体中有效起作用。本发明的催化剂组合物能耐受这些环境并在其中有效起作用,例如 PTA 制备过程尾气中通常遇到的环境。

[0040] 本发明实施方式的组合物甚至在老化数周后还显示极其耐用。老化可包括,例如长时间暴露于高温、水份和暴露于 VOC。代表性的老化环境可包括约 500°C 的温度及约 1.5mol% 水含量和 100ppm 的甲基溴。该催化剂可老化 2 周到最多 35 周。再次参见附图 1a 和 1b,即便显著老化后,本发明实施方式的 Cu 基催化剂也明显比相当的 PGM 基催化剂更具活性。

实施例

[0041] 虽然本文参考具体实施方式说明和描述了本发明,但本发明不应局限于所示细节。反而可在权利要求的等价范围内作出各种细节改进而不脱离本发明。

[0042] 实施例 1

[0043] 将氧化物 (氧化铝) 研磨至低于 15 微米的标称粒度以形成浆液。将该浆液涂布到每平方英寸 400 孔 (cell) 的陶瓷整体型基材上,使得载荷为每立方英寸基材 2.75 克。该批件 (block) 在 60°C 干燥,在 500°C 煅烧。然后,用硝酸铜和硝酸锰的水溶液混合物浸渍该批件。目标载荷是每立方英寸基材 0.22 克 CuO 和 0.45 克 MnO 。该批件在 60°C 干燥,在 500°C 煅烧两小时。

[0044] 实施例 2

[0045] 将 La- 稳定的氧化铝和 CeZrO_2 混合氧化物分别研磨至标称粒度 < 15 微米,从而形成浆液。将这两种浆液混合在一起以形成含有 20mol% La- 稳定的氧化铝和 80mol% CeZrO_2 混合氧化物的涂层。将该涂层涂布到每平方英寸 400 孔的陶瓷整体型基材上,使得载荷为每立方英寸基材 2.75 克。干燥和煅烧后,按照以上实施例 1 所述过程用铜和锰浸渍该批件。

[0046] 实施例 3

[0047] 本实施例与实施例 2 相同,除了利用 TiZrO_2 混合氧化物替代 CeZrO_2 混合氧化物。

[0048] 实施例 4

[0049] 本实施例与实施例 2 相同,除了利用 TiSiO_2 混合氧化物替代 CeZrO_2 混合氧化物。

[0050] 实施例 5

[0051] 本实施例与实施例 2 相同,除了利用 TiAlO_x 混合氧化物替代 CeZrO_2 混合氧化物。

[0052] 实施例 6

[0053] 在本实施例中,将第一氧化物,La-稳定的氧化铝研磨至标称粒度 <15 微米。将第二氧化物, CeZrO_2 混合氧化物单独研磨至标称粒度 <15 微米。掺混分别研磨的氧化物,制成浆液。加入乙酸锰晶体并混合,直至它们完全溶解形成均匀的涂层。最终的涂层含有 $17\text{mol}\%$ La-稳定的氧化铝、 $69\text{mol}\%$ CeZrO_2 混合氧化物和 $14\text{mol}\%$ MnO 。将该涂层涂布到每平方英寸 400 孔的整体型基材上,使得载荷为每立方英寸基材 3.20 克。该批件在 60°C 干燥,在 500°C 煅烧。然后,用硝酸铜的水溶液浸渍该批件,获得 Cu 载荷为每立方英寸基材 0.22 克 CuO 。该批件在 60°C 干燥,在 500°C 煅烧两小时。

[0054] 实施例 7

[0055] 在本实施例中,将第一氧化物,La-稳定的氧化铝研磨至标称粒度 <15 微米。将第二氧化物, CeZrO_2 混合氧化物单独研磨至标称粒度 <15 微米。掺混分别研磨的氧化物,制成浆液。加入乙酸锰晶体并混合,直至它们完全溶解形成均匀的浆液。然后,将乙酸铜晶体加入上述浆液,混合直至它们完全溶解形成均匀的涂层。最终的涂层含有 $16\text{mol}\%$ La-稳定的氧化铝、 $64\text{mol}\%$ CeZrO_2 混合氧化物、 $13\text{mol}\%$ MnO 和 $7\text{mol}\%$ CuO 。将该涂层涂布到每平方英寸 400 孔的整体型基材上,使得载荷为每立方英寸基材 3.42 克。该批件在 60°C 干燥,在 500°C 煅烧两小时。

[0056] 实施例 8

[0057] 现在参考附图 1a 和 1b,制备 Cu 基催化剂,其含有负载在 Al_2O_3 和 CeZrO_2 氧化物上的 Cu 并用 Mn 促进,与实施例 2 或实施例 6 相似。该组合物不含铂族金属。市售 Pt50Pd30 催化剂 ($\text{Pt } 50\text{g}/\text{ft}^3$ 和 $\text{Pd } 30\text{g}/\text{ft}^3$) 用作比较例 (50 : 30 : 0/80)。该比例是 Pt : Pd : Rh 之比,该比例后的数值是以 g/ft^3 计的总 PGM 载荷。

[0058] 图 1a 和 1b 分别显示了与铂族金属基催化剂相比,铜基催化剂在模拟 PTA 制备过程尾气的出口温度和条件下的甲基溴转化和苯转化百分数。

[0059] 测试条件模拟 PTA 制备过程尾气的条件,其中每小时气体空间速度 (gas hourly space velocity, GHSV) 等于 $25,000 \text{ 小时}^{-1}$,压降等于 150psig ,气体混合物包含 30ppm 甲基溴、 10ppm 苯、 100ppm 甲烷、 1000ppm CO 、 500ppm 乙酸甲酯、 $1.5\text{mol}\%$ H_2O 、 $4.0\text{mol}\%$ O_2 以及 N_2 作为余量。老化条件是 550°C 与 $1.5\text{mol}\%$ 水、 100ppm 甲基溴,空气作为余量,分别维持 2 周、34 周和 35 周,如图 1a 和 1b 所示。

[0060] 图 1a 和 1b 明确显示,无论是新催化剂 (老化 2 周) 还是长期老化后 (老化 34 或 35 周),Cu 基催化剂显示活性优于市售的 Pt50Pd30 催化剂。因此,所述组合物看来耐久性极好,即使老化数周后依然维持其活性。

[0061] 实施例 9

[0062] 现在参考附图 2a、2b 和 2c,制备 Cu 基催化剂,其含有在 Al_2O_3 上单独负载或与其它

鉴定的氧化物上一起负载的 Cu, 并用 Mn 促进。这些 Cu 基催化剂不含铂族金属。图 2a、2b 和 2c 分别显示了不同支持材料在模拟 PTA 产生过程尾气的温度和条件下的甲基溴转化、苯转化和 CO 转化百分数。所述支持材料包含: (1) 仅有 Al_2O_3 ; (2) 20mol% Al_2O_3 +80mol% CeZrO_2 混合氧化物; (3) 20mol% Al_2O_3 +80mol% TiZrO_2 混合氧化物; (4) 20mol% Al_2O_3 +80mol% TiSiO_2 混合氧化物; 和 (5) 20mol% Al_2O_3 +80mol% TiAlO_x 混合氧化物。

[0063] 测试条件模拟 PTA 制备过程尾气的条件, 其中 GHSV 等于 25,000 小时⁻¹, 压降等于 150psig, 气体混合物包含 30ppm 甲基溴、10ppm 苯、100ppm 甲烷、1000ppm CO、500ppm 乙酸甲酯、1.5mol% H_2O 、4.0mol% O_2 以及 N_2 作为余量。老化条件是在 550℃ 与 1.5% 水、100ppm 甲基溴, 空气作为余量下, 2 周。

[0064] 图 2a、2b 和 2c 明确显示, 所有鉴定的氧化物显示负载于氧化物上的 Cu:Mn 的良好催化活性。因此, 负载于氧化物支持材料上的 Cu:Mn 在宽广温度范围上有效。还明确显示负载于 Al_2O_3 + CeZrO_2 支持物上的 Cu:Mn 的催化活性, 其是最具活性的催化剂。

[0065] 实施例 10

[0066] 现在参考附图 3, 制备 Cu 基催化剂, 其含有负载在 Al_2O_3 和 CeZrO_2 氧化物上的 Cu 并用 Mn 促进。该 Cu 基催化剂不含铂族金属。市售的铂基催化剂用作比较例。图 3 显示了与铂族金属基催化剂相比, 铜基催化剂的与出口温度呈函数关系的甲醇转化百分数。

[0067] 在图 3 中, 测试条件包括: GHSV 等于 50,000 小时⁻¹, 气体混合物包含 1000ppm 甲醇、1000ppm CO、5mol% H_2O 、15mol% O_2 和 N_2 作为余量。图 3 明确显示, 当温度达到 300℃ 时, Cu:Mn 催化剂能获得 100% 的甲醇转化。

[0068] 实施例 11

[0069] 现在参考附图 4, 制备 Cu 基催化剂, 其含有负载在 Al_2O_3 和 CeZrO_2 氧化物上的 Cu 并用 Mn 促进。该 Cu 基催化剂不含铂族金属。市售的铂催化剂用作比较例。图 4 显示了与铂族金属基催化剂相比, 铜基催化剂的与出口温度呈函数关系的甲基乙基酮 (MEK) 转化百分数。

[0070] 在图 4 中, 测试条件包括: GHSV 等于 50,000 小时⁻¹, 气体混合物包含 250ppm 甲基乙基酮、1000ppm CO、5mol% H_2O 、15mol% O_2 和 N_2 作为余量。如图 4 所示, 当温度达到 300℃ 时, Cu:Mn 催化剂与铂基参比催化剂相当, 因为二者均实现约 100% 的 MEK 转化。因此, 本发明的 Cu 基催化剂显示出意料地有效 MEK 转化而不用任何铂族金属。

[0071] 实施例 12

[0072] 现在参考附图 5, 制备 Cu 基催化剂, 其含有负载在 Al_2O_3 和 CeZrO_2 氧化物上的 Cu 并用 Mn 促进。该 Cu 基催化剂不含铂族金属。市售的铂催化剂用作比较例。图 5 显示了与铂族金属基催化剂相比, 铜基催化剂的丁烷转化百分数。

[0073] 在图 5 中, 测试条件包括: GHSV 等于 50,000 小时⁻¹, 气体混合物包含 250ppm 丁烷、1000ppm CO、5mol% H_2O 、15mol% O_2 和 N_2 作为余量。如图 5 所示, Cu:Mn 催化剂性能与铂基催化剂相当。因此, 本发明的至少一种普通金属催化剂, 例如 Cu 基催化剂显示有效丁烷转化而不用任何铂族金属。

[0074] 实施例 13

[0075] 现在参考附图 6, 制备 Cu 基催化剂, 其含有负载在 Al_2O_3 和 CeZrO_2 氧化物上的 Cu 并用 Mn 促进。该 Cu 基催化剂不含铂族金属。市售的铂催化剂用作比较例。图 6 显示了与

铂族金属基催化剂相比,铜基催化剂的丁烯转化百分数。

[0076] 在图 6 中,测试条件包括 :GHSV 等于 50,000 小时⁻¹,气体混合物包含 250ppm 丁烯、1000ppm CO、5mol% H₂O、15mol% O₂ 和 N₂ 作为余量。如图 6 所示,Cu:Mn 催化剂性能不如铂催化剂有效,但其在较高温度下,特别是 300℃ 以上维持良好的丁烯转化活性。

[0077] 实施例 14

[0078] 本实施例与实施例 2 相同,除了在各例中利用硝酸铁、硝酸钴或硝酸镍替代硝酸铜。具体地说,将 La- 稳定的氧化铝和 CeZrO₂ 混合氧化物分别研磨至标称粒度 < 15 微米,从而形成浆液。将这两种浆液混合在一起以形成含有 20mol% La- 稳定的氧化铝和 80mol% CeZrO₂ 混合氧化物的涂层。将该涂层涂布到每平方英寸 400 孔的陶瓷整体型基材上,使得载荷为每立方英寸基材 2.75 克。该批件经干燥和煅烧后,按照以上实施例 1 所述过程用硝酸铜(或分别换以硝酸铁、硝酸钴或硝酸镍)和硝酸锰的水溶液混合物浸渍该批件。

[0079] 现在参考图 7a 和 7b,图 7a 显示含普通金属促进剂和分别为铜、铁、钴或镍普通金属催化剂的催化剂的甲基溴转化百分数。图 7B 显示含普通金属促进剂和分别为铜、铁、钴或镍普通金属催化剂的催化剂的苯转化百分数。虽然铜基催化剂显示甲基溴和苯的转化活性最佳,但铁基、钴基和镍基催化剂也维持良好的甲基溴和苯的转化活性。

[0080] 虽然本文已示出和描述了本发明的优选实施方式,但应该理解提供此类实施方式仅是为了举例。本领域技术人员可想到许多改变、变化和替代方式而不脱离本发明的构思。因此,随附的权利要求应涵盖落在本发明构思和范围内的所有此类改变。

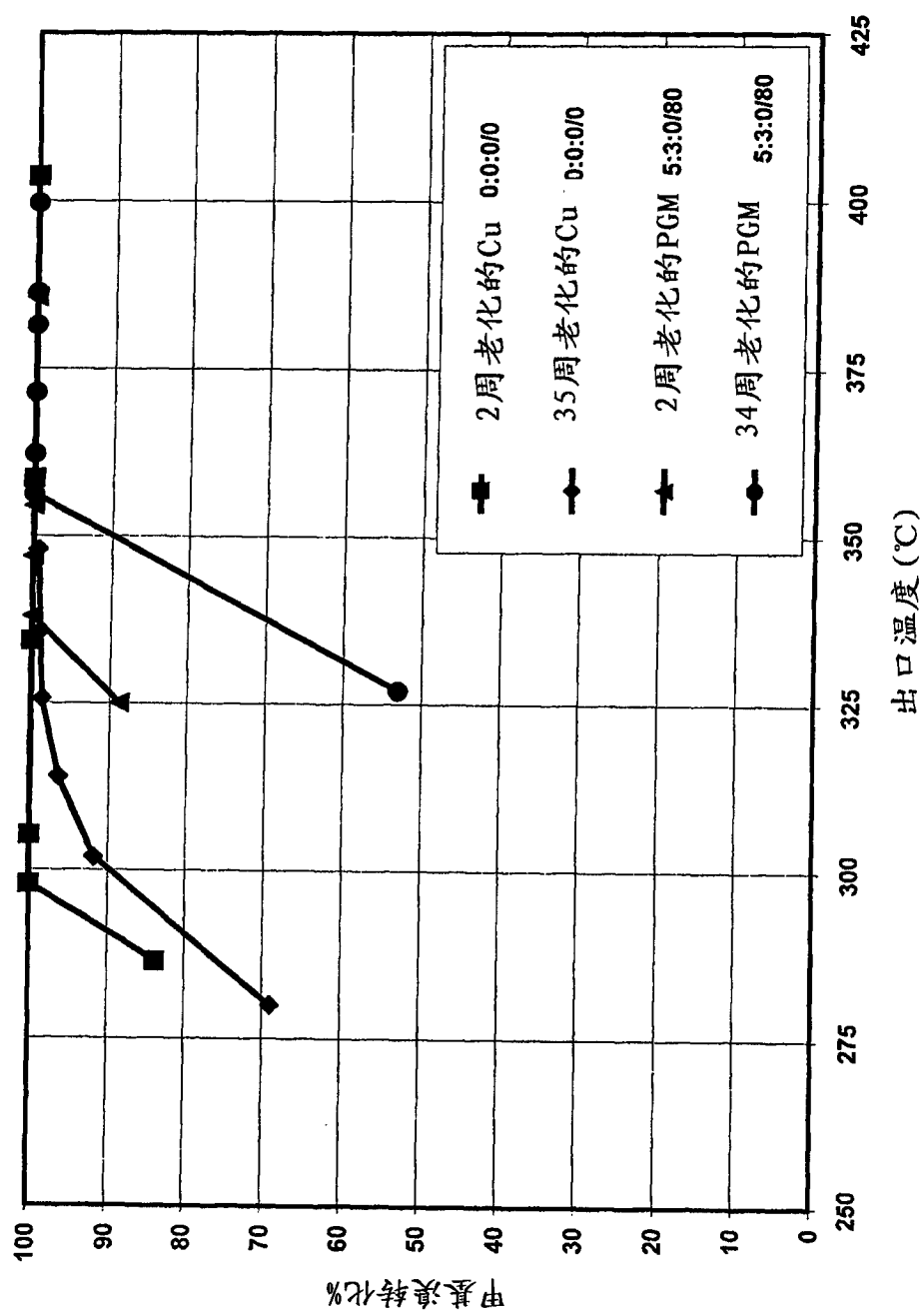


图 1a

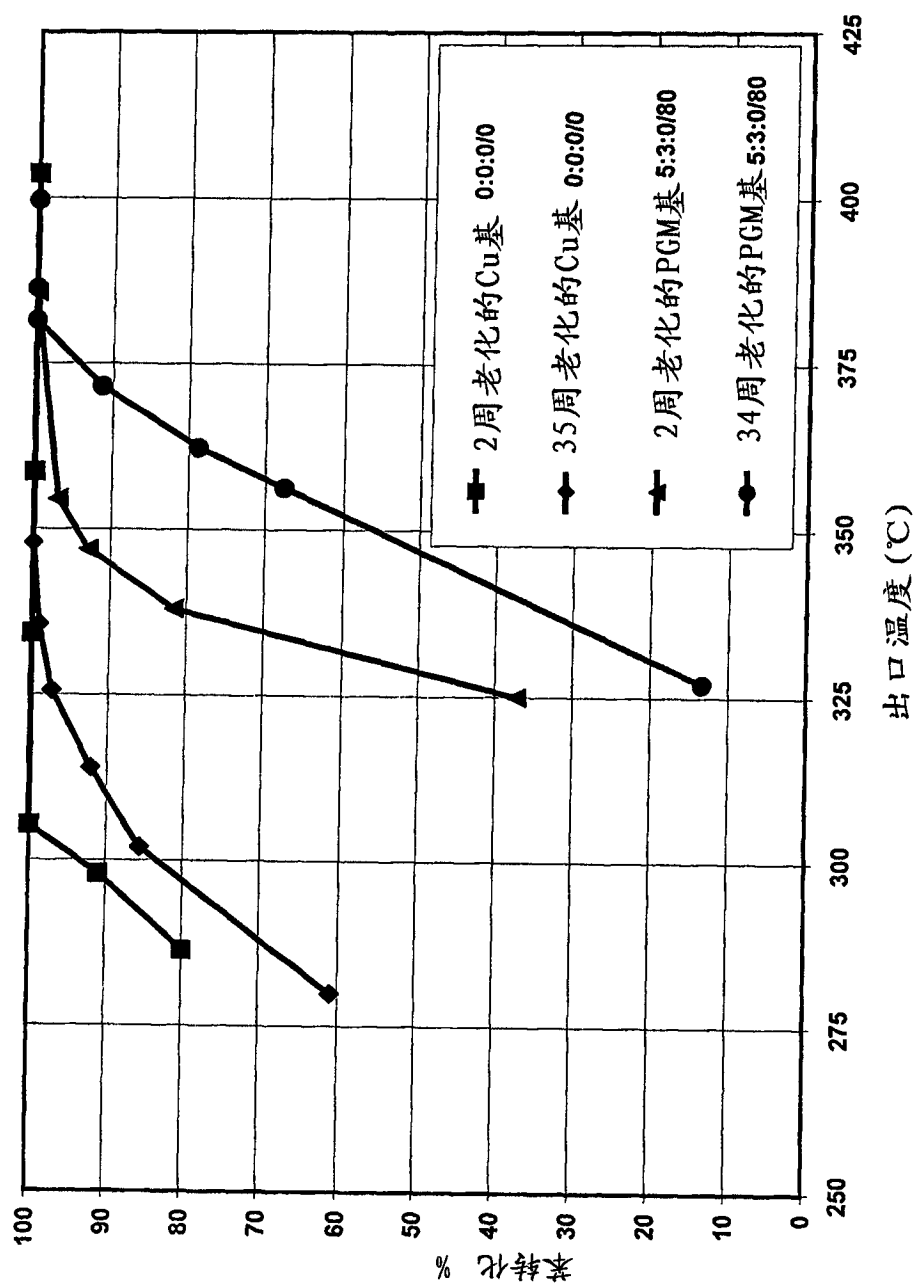


图 1b

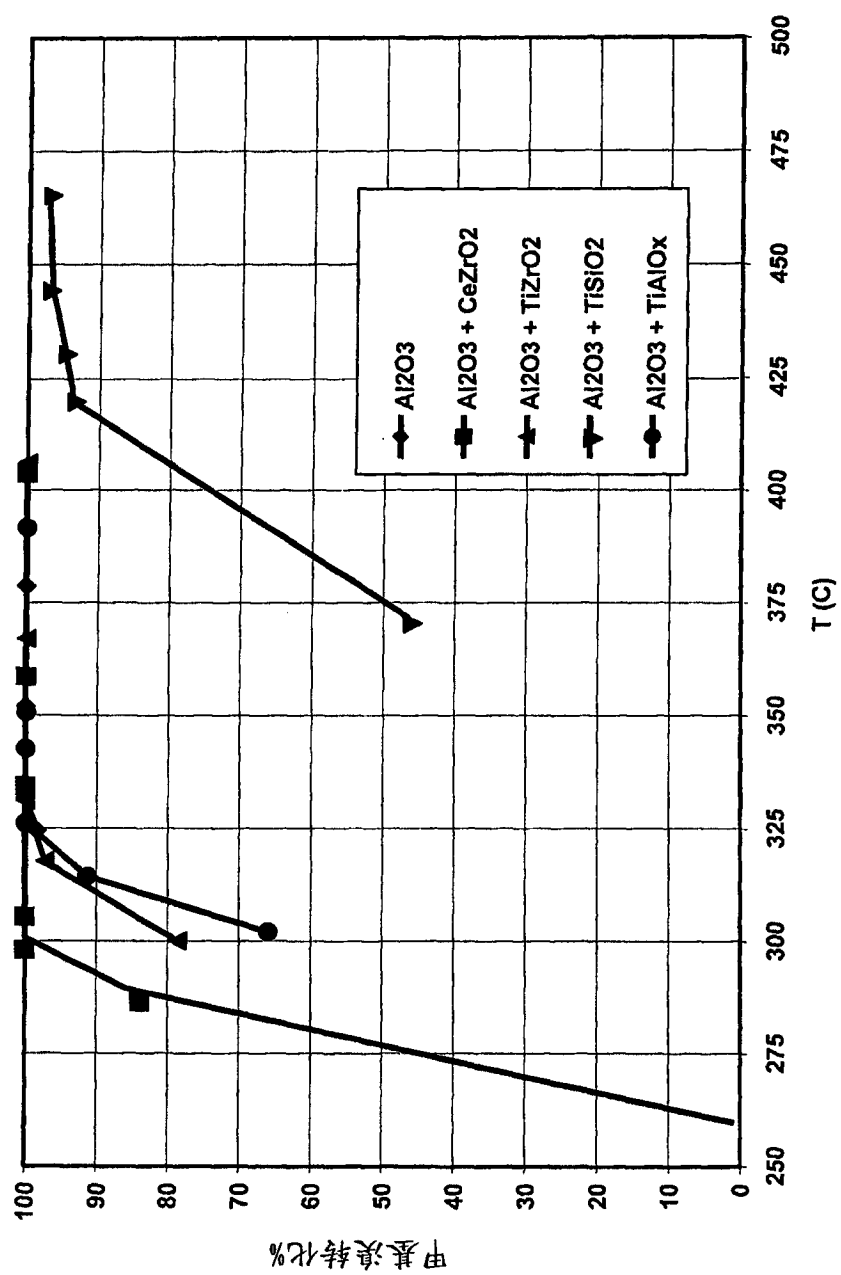


图 2a

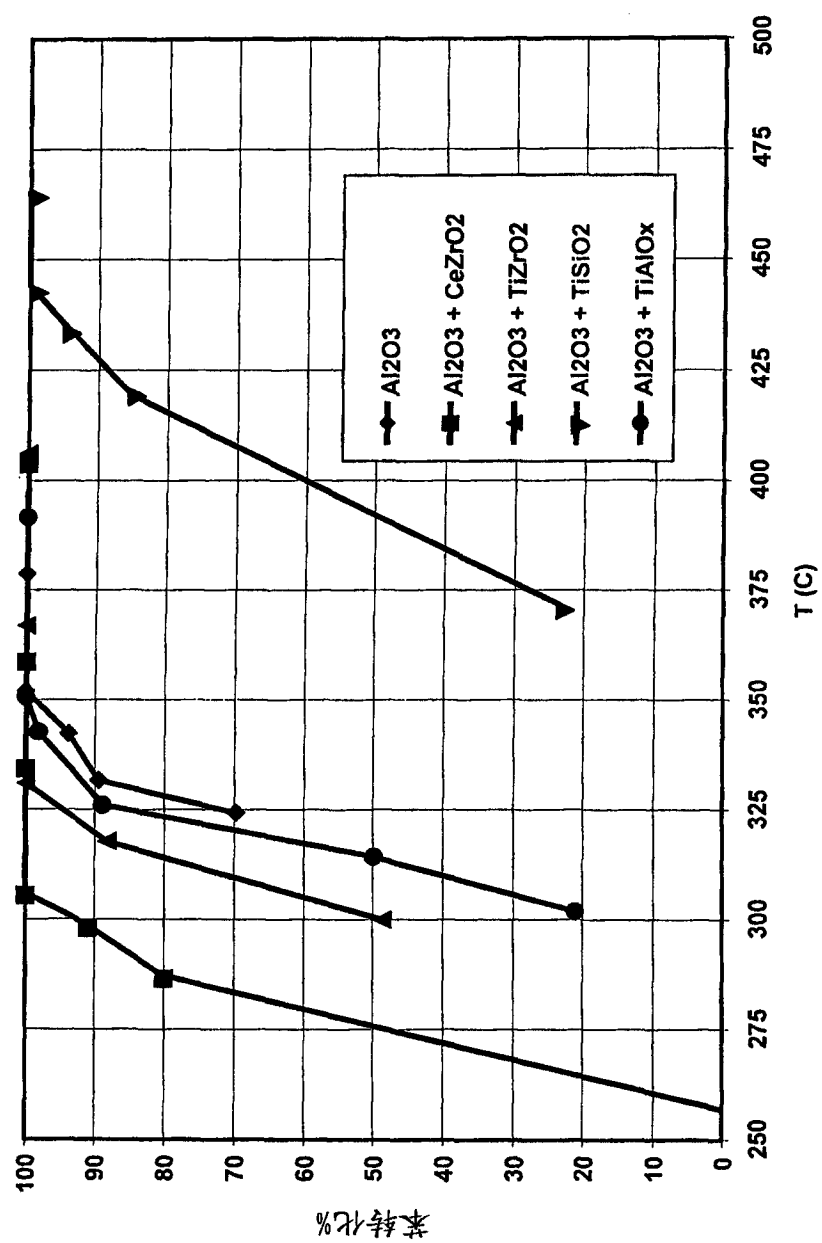


图 2b

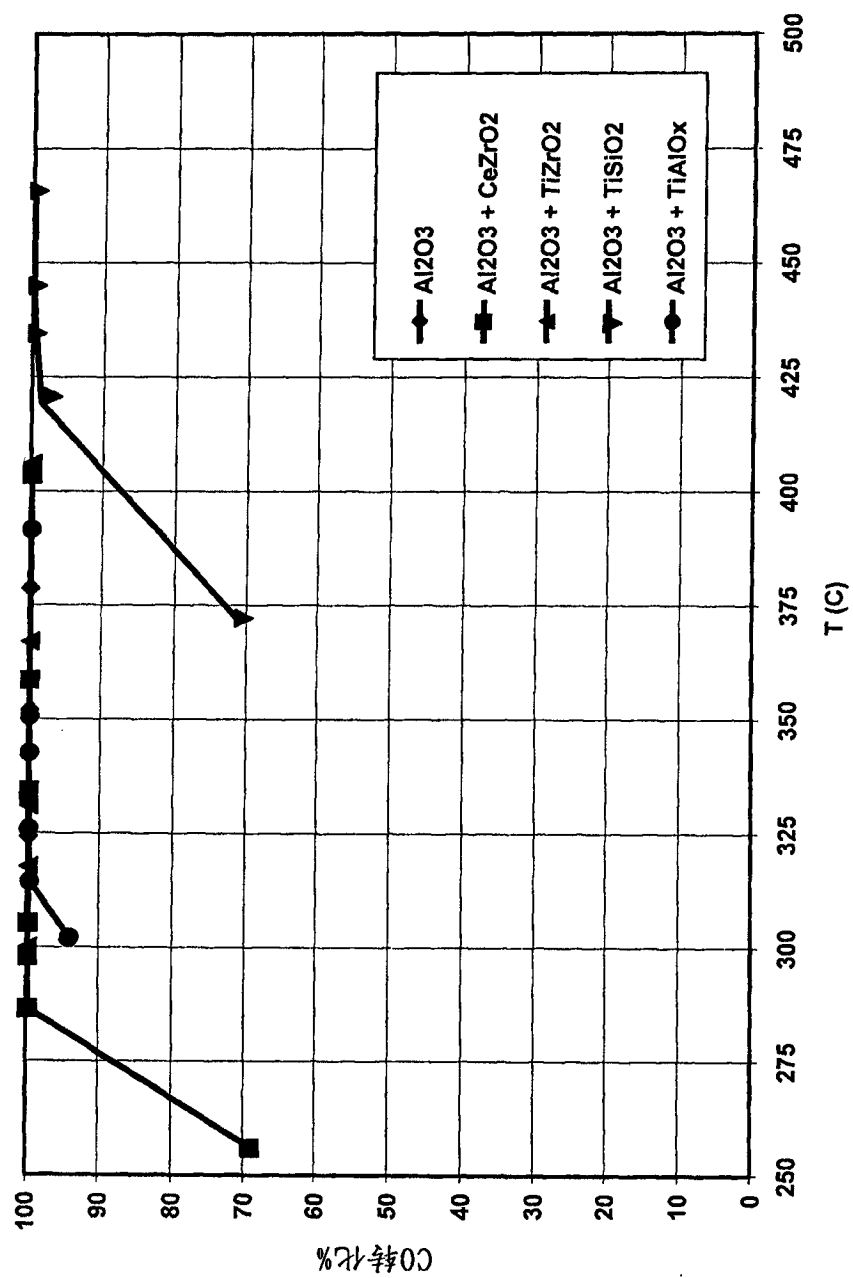


图 2c

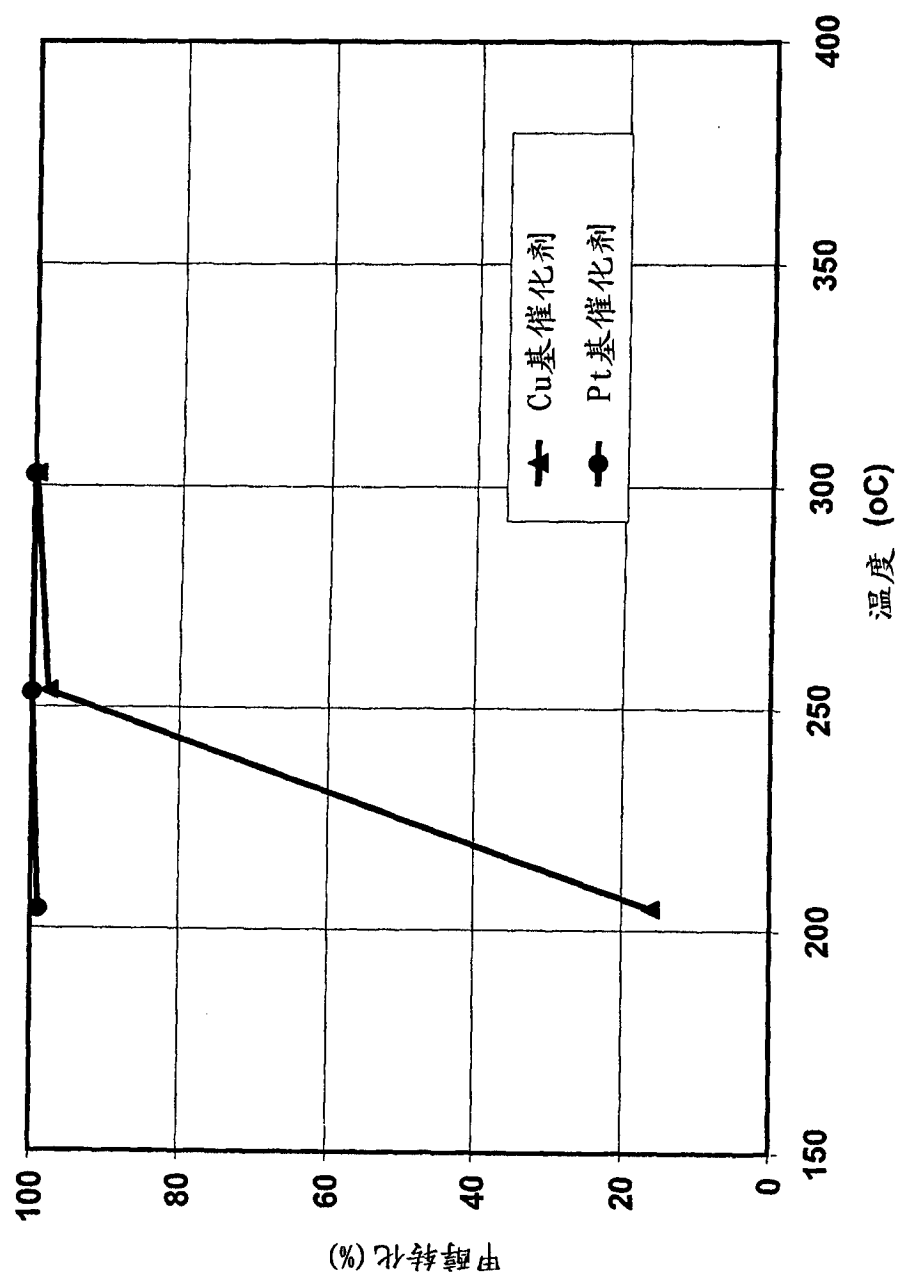


图 3

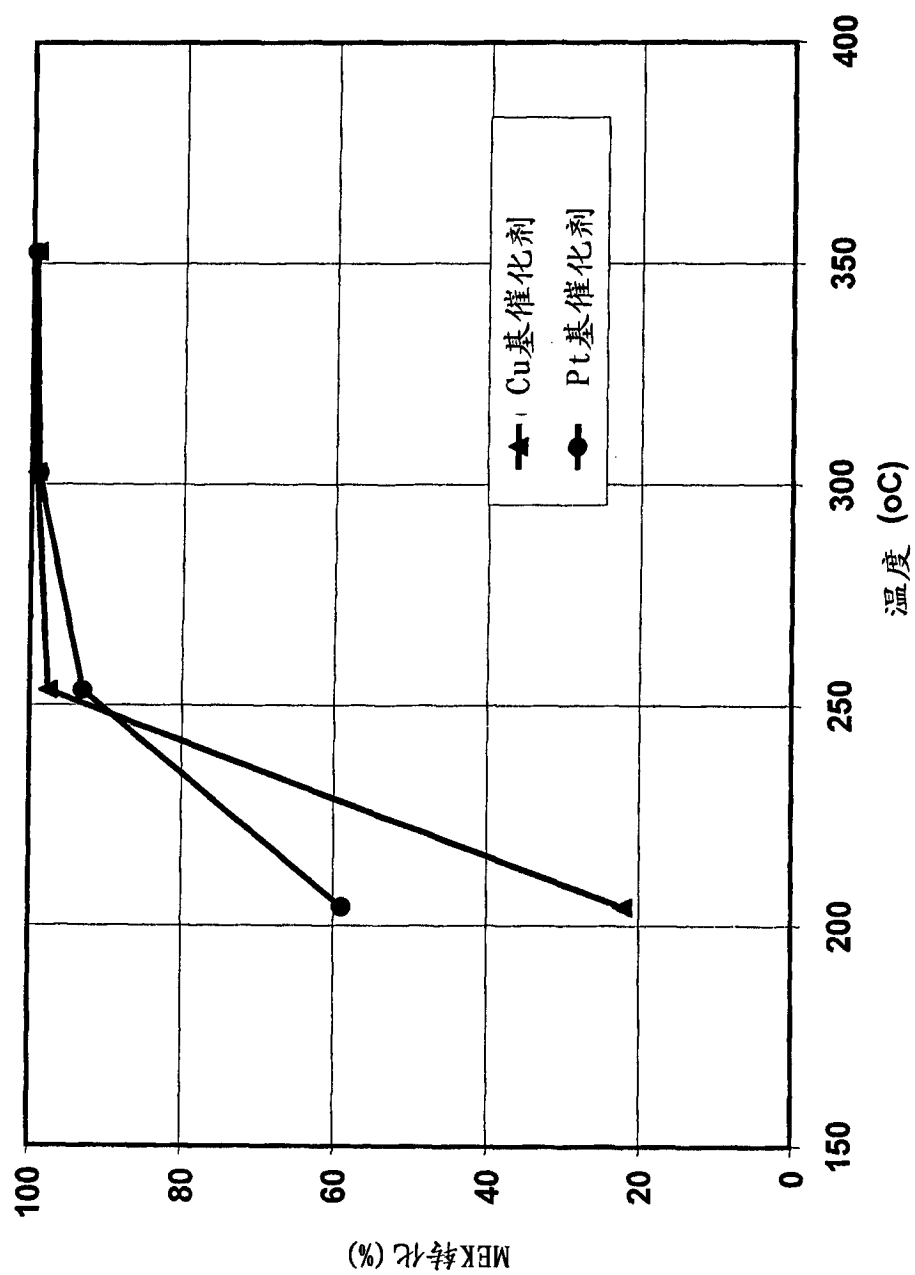


图 4

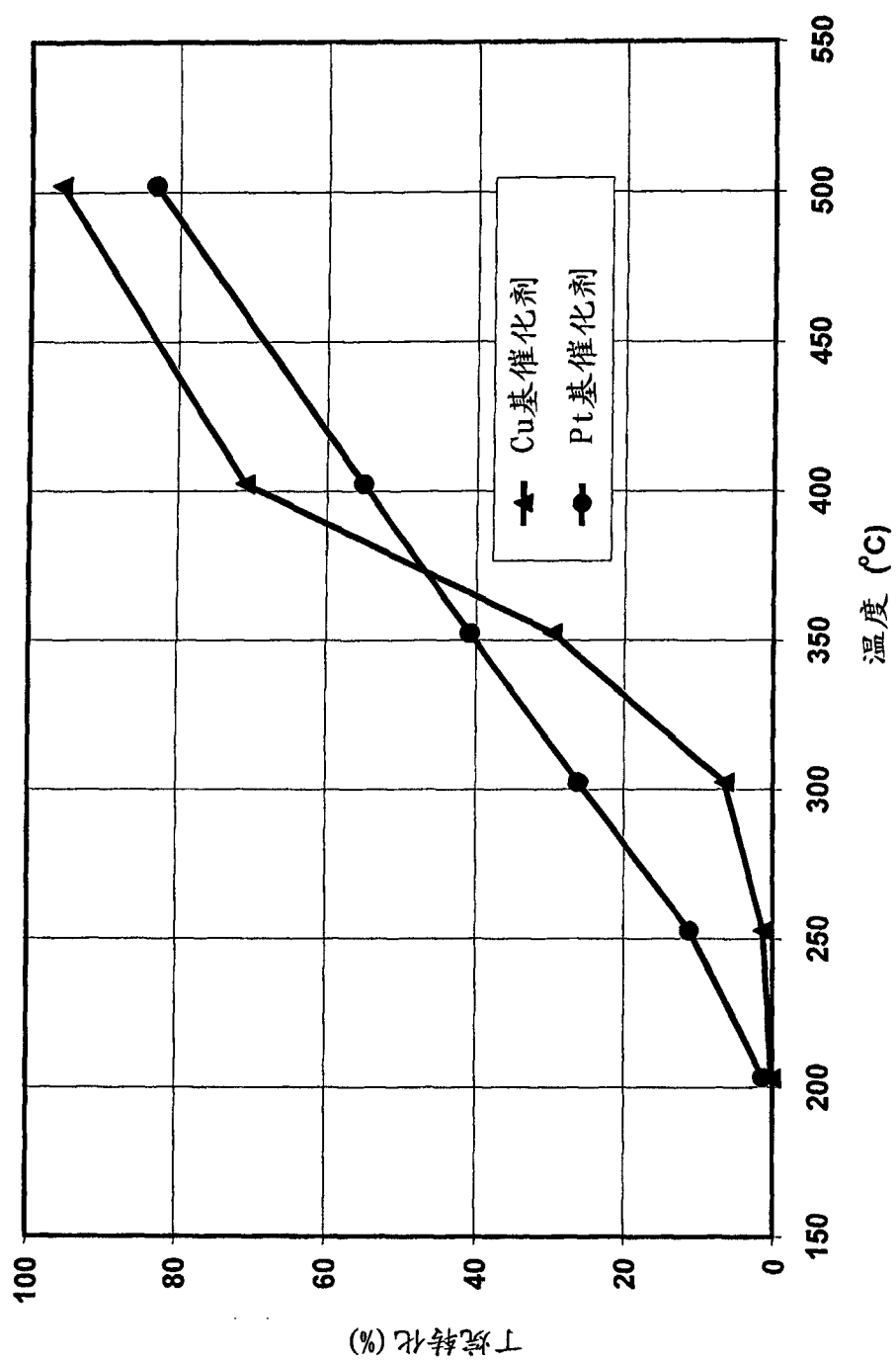


图 5

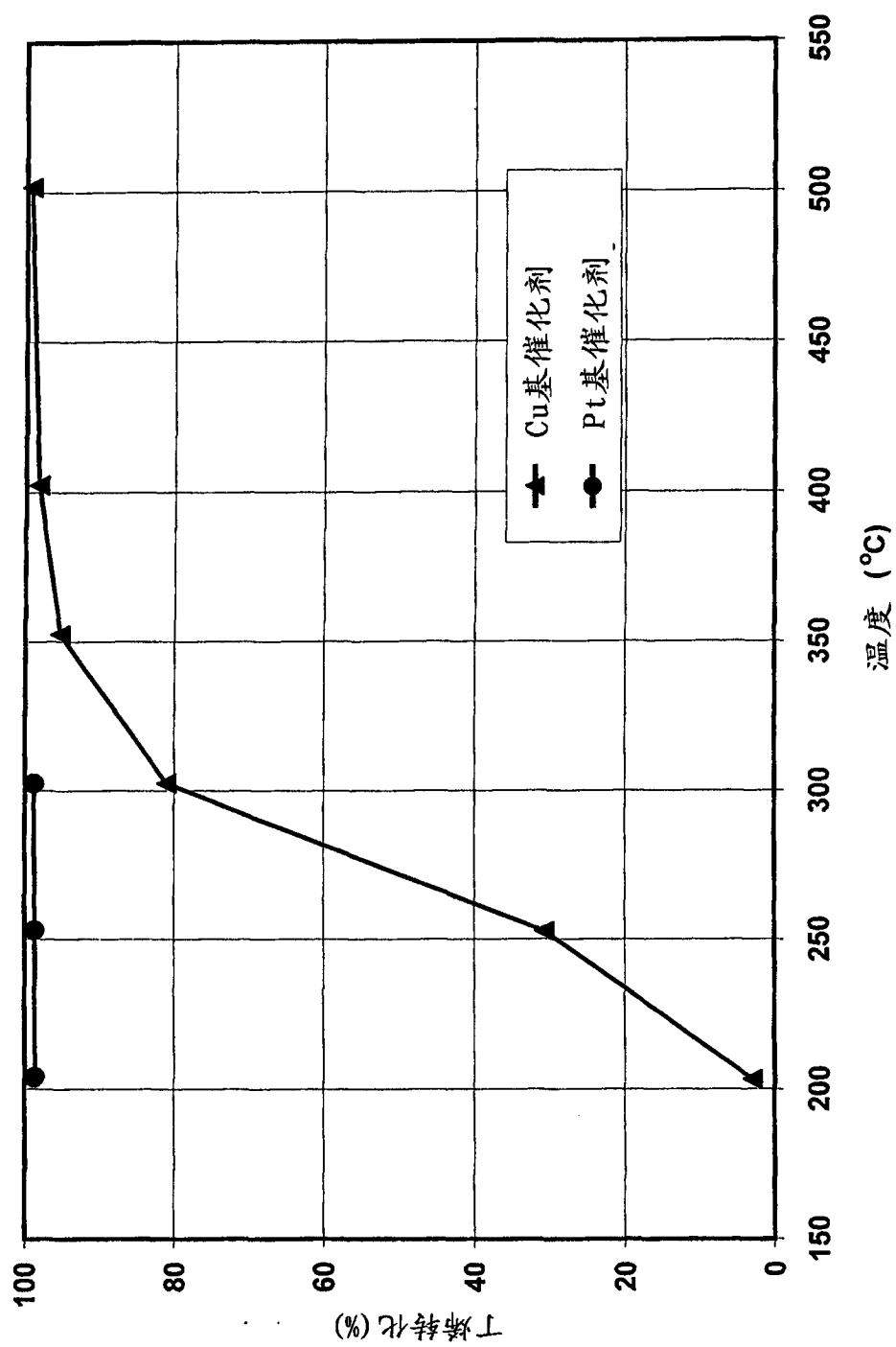


图 6

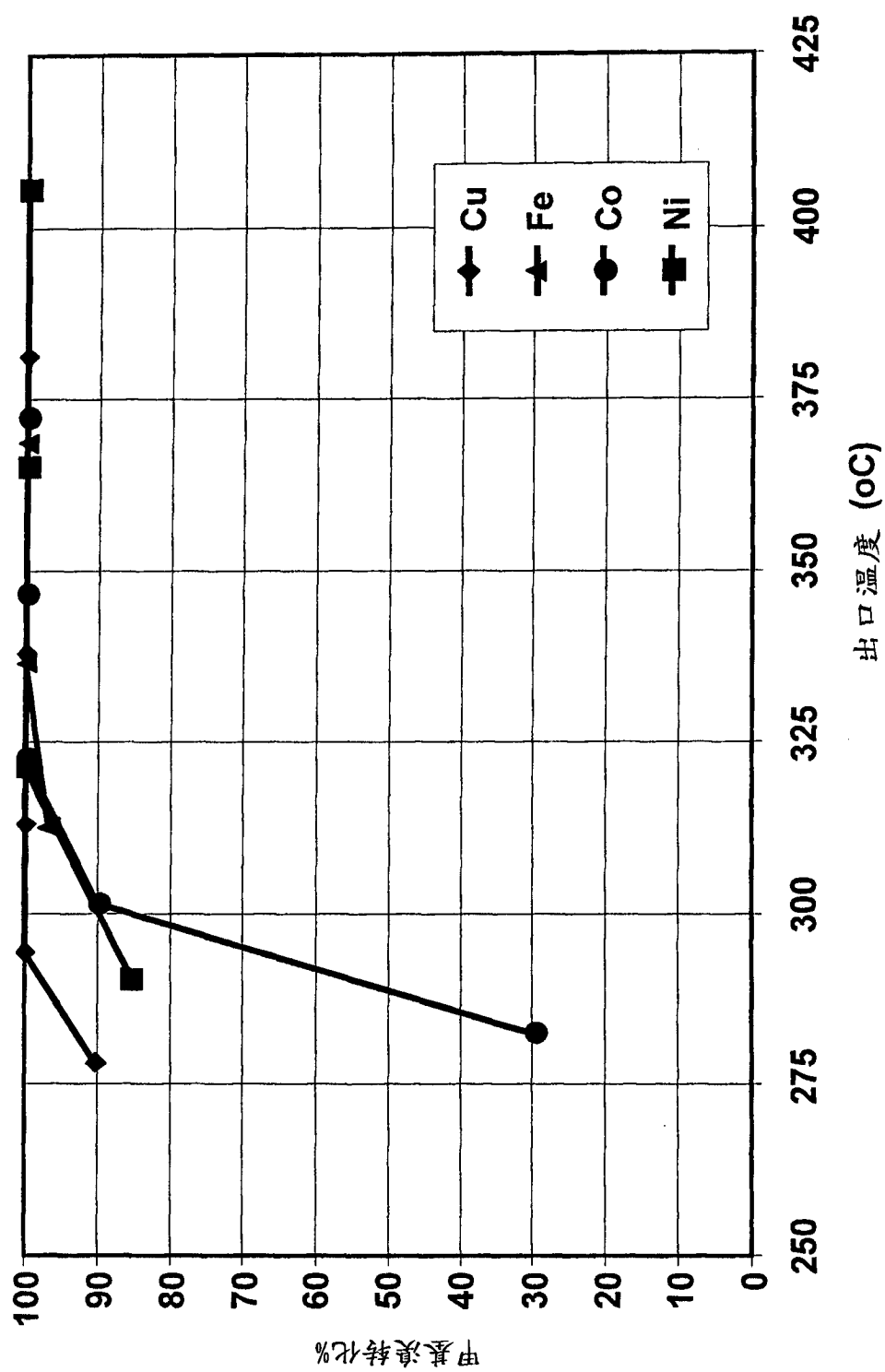


图 7a

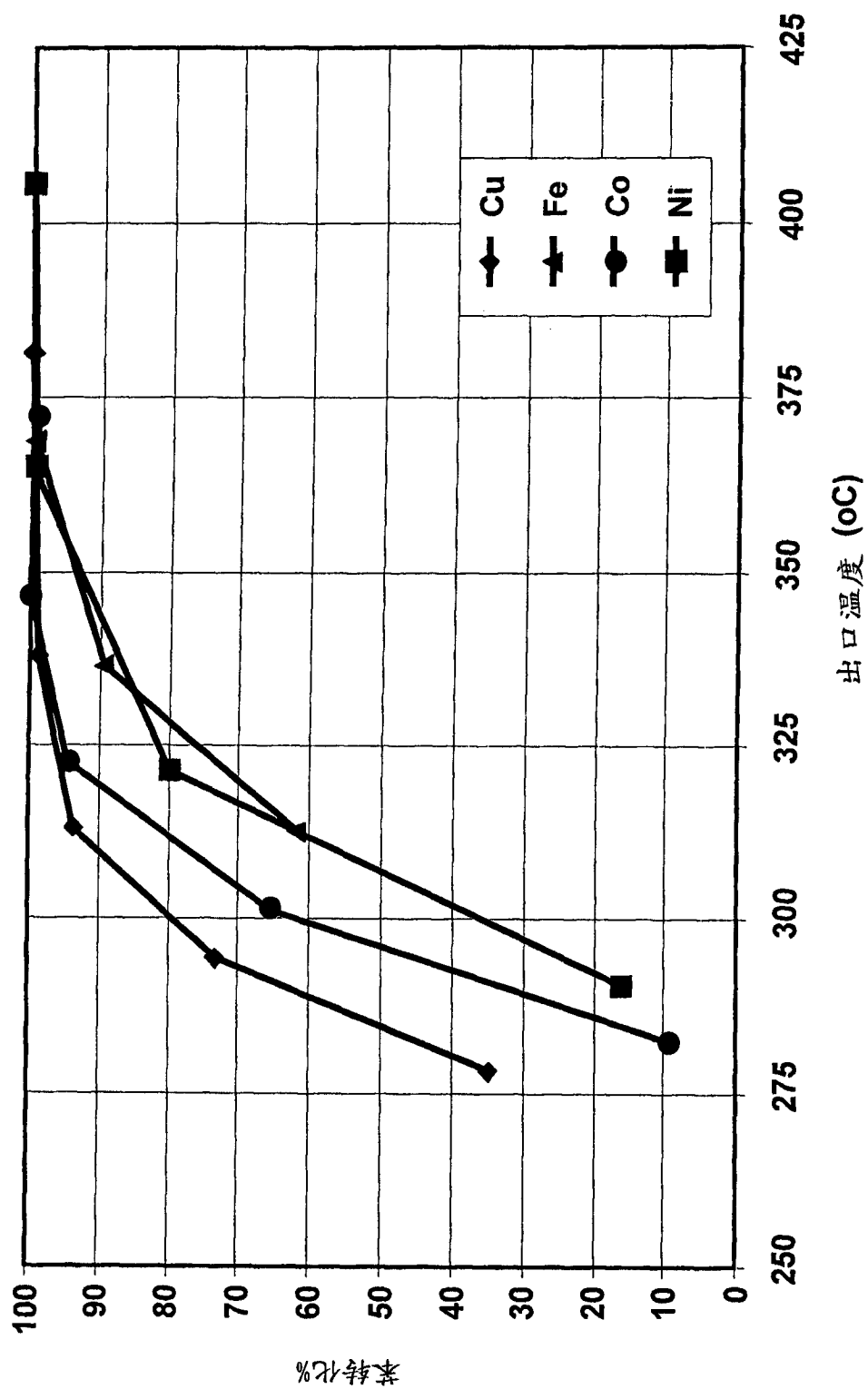


图 7b