

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00813468.5

[43] 公开日 2002 年 11 月 27 日

[11] 公开号 CN 1382104A

[22] 申请日 2000.7.27 [21] 申请号 00813468.5

[30] 优先权

[32]1999.7.28 [33]GB [31]9917583.8

[86] 国际申请 PCT/GB00/02893 2000.7.27

[87] 国际公布 WO01/07359 英 2001.2.1

[85] 进入国家阶段日期 2002.3.27

[71] 申请人 马科尼光学元件有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 M·R·哈里森 G·胡姆普斯顿

P·C·奥斯邦德

[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 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 0 页

[54] 发明名称 烃类燃料处理器催化剂

[57] 摘要

一种在用于转化或重整烃类燃料,如柴油,成简单燃料,尤其是氢,的烃类燃料处理器中用的催化剂,包括具有钙钛矿晶体结构的稀土金属(M)钴氧化物(MCoO₃)。在一组合物中,该催化剂包括稀土金属钴氧化物,优选镧钴氧化物 LaCoO₃,和碱土金属钴氧化物,优选锶钴氧化物 SrCoO₃,具有钙钛矿晶体结构的固溶体。为进一步提高催化活性,催化剂还包括一种贵金属如铂或钨的氧化物。

ISSN 1008-4274

1. 一种具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物，在烃类燃料处理器中作为催化剂，用于转化或重整一种烃类燃料成简单燃料，尤其是氢方面的应用。
- 5 2. 按权利要求 1 的应用，其中催化剂还包括贵金属或贵金属氧化物。
3. 按权利要求 1 或 2 的应用，其中催化剂包括具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物和碱土金属钴氧化物的固溶体。
4. 按任何前述权利要求的应用，其中稀土金属是镧。
- 10 5. 按权利要求 2-4 任一项的应用，其中贵金属或贵金属氧化物是钌或氧化钌。
6. 按权利要求 2-4 任一项的应用，其中贵金属或贵金属氧化物是铂或氧化铂。
7. 按权利要求 3 或从属于权利要求 3 的权利要求 4-6 任何一项的应用，其中碱土金属是钙、锶或钡。
- 15 8. 按权利要求 3 或从属于权利要求 3 的权利要求 4-7 任一项的应用，其中催化剂还包括比例最高达 50%的碱土金属钴氧化物。
9. 按权利要求 2 或从属于权利要求 2 的权利要求 3-8 任一项的应用，其中包括贵金属或贵金属氧化物最高达 2 mole%。
- 20 10. 按任何前述权利要求的应用，其中催化剂经受热分解，因而其表面变成被催化活性的氧化镧、水合氧化镧和钴金属粒子覆盖。
11. 一种烃类燃料处理器催化剂，其特征在于包括具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物。
12. 按权利要求 11 的催化剂，还包括贵金属或贵金属氧化物。
- 25 13. 按权利要求 11 或 12 的催化剂，包括具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物和碱土金属钴氧化物的固溶体。
14. 按权利要求 11-13 任一项的催化剂，其中稀土金属是镧。
15. 按权利要求 12-14 任一项的催化剂，其中贵金属或贵金属氧化物是钌或氧化钌。
- 30 16. 按权利要求 12-14 任一项的催化剂，其中贵金属或贵金属氧化物是铂或氧化铂。
17. 按权利要求 13 或从属于权利要求 13 的权利要求 14-16 任一

项的催化剂，其中碱土金属是钙、锶或钡。

18. 按权利要求 13 或从属于权利要求 13 的权利要求 14-17 任一项的催化剂，包括比例最高达 50%的碱土金属钴氧化物。

19. 按权利要求 12 或从属于权利要求 12 的权利要求 13-18 任一项的催化剂，包括贵金属或贵金属氧化物最高达 2 mole%。

20. 一种用于转化烃类燃料成氢的烃类燃料处理器，其中装有按权利要求 11-19 任一项的催化剂。

烃类燃料处理器催化剂

5 本发明涉及一种把烃类燃料转化或重整成简单燃料的烃类燃料处理器催化剂，尤其是，虽不是唯一的是涉及一种把燃料电池中所用的液态烃类燃料转化成氢的催化剂。

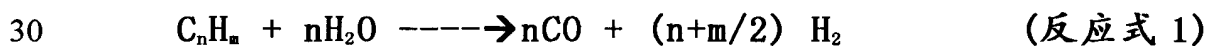
燃料电池有望提供体积较小、重量较轻、工作时可瞬时起动且无噪声的能源。例如，燃料电池驱动的工具现在正作为燃料更有效、污染更少的内燃机替代物而研制。

10 对于一般的、大规模静态应用，可用固体氧化物燃料电池。由于它们的工作温度高，一般在 800°C 左右，这种燃料电池可直接使用像甲醇、甲烷或天然气燃料。尽管适用于大规模工作，如用于建造综合结构的热电组合设施，但由于体积笨重，因工作温度高而起动慢，这些电池不适于流动使用。

15 对于如运输工具那样的流动使用，提议用聚合物燃料电池。由于它们的工作温度比较低（一般在 80°C 左右），这些电池在需要使用时可快速起动。聚合物燃料电池用纯氢工作最有效，但目前困难是在运输工具上贮存氢的安全和成本效率方面。一种燃料处理器或重整炉可把烃类燃料转化成氢气，有可能使燃料电池驱动的工具，靠今日广泛使用的，像液化石油气 (LPG)、链烷烃、汽油或柴油开动。

20 对轻质烃类燃料，如甲醇，已研制出在运输工具上适用的小型燃料处理器。但是，这些处理器常专用于一种类型燃料，而且进料纯度要求高，因为杂质，如硫，对重整催化剂十分有害并可使催化剂永久失活。因此，希望生产一种能从各式各样商品燃料中提取允许量的氢，而且燃料类型变化时其功能无需调整的小型燃料处理器。这些新的重整催化剂应该比现有的可用催化剂更能抗焦化或抗硫致失活。

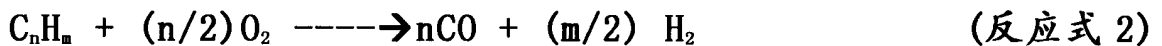
已提出许多以蒸汽-重整为基础，把烃类燃料转化成氢气的各种燃料处理器设计，其中气化的烃类燃料与蒸汽 (H₂O) 反应。该反应可用下述吸热反应式表示：



也可用一种催化剂增加此反应速率，但仍需要高温和高压。由反应式 1 可看出，烃类燃料中的碳靠蒸汽提供的氧经氧化转化成一氧化碳，

而燃料和蒸汽中的氢以氢气释放出来。最佳的蒸汽与碳之比 ($H_2O:C$) 与处理器条件 (温度和压力) 相关, 但这个比例总是随烃中碳含量增加而增加。因此, 对像柴油这样的重质燃料需要大量蒸汽, 这要求高能量输入用以汽化水, 导致热效率低、响应时间慢以及冷启动慢。

- 5 另一个可能更好的响应方法是靠烃类燃料的部分氧化。这可用下述放热反应表示:



- 最佳的氧与碳之比 ($O_2:C$) 与处理器条件相关, 并随烃中碳含量增加而增加。也可用一种催化剂增加此反应速率。为防止催化剂堵塞, 最典型的是焦沉积, 最初的燃烧可在无催化剂情况下在高温进行, 以便烃类燃料裂解成较简单的分子。然后, 在催化剂上再通气流, 进一步把这些分子裂解成一氧化碳和氢。虽然这样的处理器呈现较快响应, 但与蒸汽-重整系统相比, 氢转化率低些。
- 10

- 还提出应用“自热重整法”的燃料处理器, 综合上述两种方法把烃类燃料转化成氢气和一氧化碳。在这种处理器中, 用放热的部分氧化反应 (反应式 2) 放出的热驱动吸热的蒸汽-重整反应 (反应式 1), 因而增进了处理器的总热效率。在这种处理器内, 在物理上分开的部分氧化和蒸汽-重整反应体积内可使用不同的专用催化剂, 或者部分氧化和蒸汽-重整反应可在共用的催化剂床上进行。后者导致系统设计比较
- 15
- 20 简单, 但对催化剂材料提出许多要求。在一已知设计中, 气化的燃料与空气和蒸汽混合, 然后进入含粒状催化剂材料的箱中。

- 目前已知的、能处理像柴油这样重烃燃料的燃料处理器并不完美地适用于小规模移动使用。首先, 蒸汽发生和蒸汽-重整过程的吸热性不太适用于小规模有效操作。第二, 许多烃类燃料如柴油中较高的碳含量 (碳对氢比 $C:H$ 高), 由于焦 (碳) 在催化剂表面上沉积, 封闭了到催化剂活性表面的通道而堵塞催化剂。第三, 许多重烃类燃料中较高的硫含量致中毒, 亦即减少了蒸汽-重整法中所用已知催化剂的活性, 降低了转化效率。
- 25

- 用于燃料转化或重整的已知催化剂包括贱金属 (如镍)、贵金属 (如铂) 或它们的混合物, 呈粉末状形式或呈作为惰性陶瓷基底表面上的涂料形式。贵金属一般以小粒子形式分散, 以使金属成本最小而表面活性最大。但是, 这些催化剂也受燃料中存在硫的不利影响, 且易
- 30

5 结焦，因为一旦焦沉积，没有从催化剂表面除去碳的机制。因此，研制比现有材料更便宜、更有效、更多用途的改进催化剂体系有着相当大的余地。本发明尽力研制一种新的、适用于自热燃料处理系统中柴油和其它重烃类燃料的催化剂配方，它至少部分地抗硫致中毒和焦沉积堵塞。

根据本发明，提供具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物 ($MCoO_3$) 作为烃类燃料处理器中的催化剂，用于转化或重整烃类燃料成简单燃料，尤其是氢。由于在这种燃料处理器工作时温度一般低于 800°C ，此时氧离子流动性高，用这种催化剂比已知催化剂有许多优点：
10 (I) 催化剂表面涂层存在的氧离子促进了燃料裂解过程；(II) 氧离子使燃料裂解反应期间可能沉积在催化剂表面涂层上的任何碳或污染物氧化，这减少了催化剂发生堵塞的可能性，尤其在使用高 C:H 比燃料如柴油时；(III) 氧离子阻止了可使催化剂失活的污染物，如硫，结合到表面涂层。本发明者还相信在催化剂使用期间，表面分解并被
15 稀土氧化物、水合稀土氧化物和钴金属粒子的催化活性涂层覆盖，这能阻止由于碳沉积和/或硫或其它污染物的作用而使催化剂活性的快速下降。因此，按本发明的催化剂可以说是自清洁的。与此相反，已知催化剂包含一种带有催化活性涂层的惰性支承结构，它易受碳和/或硫的作用。

20 有利的是该催化剂还包括贵金属或贵金属氧化物。这种催化剂提供高催化活性，其中氧离子提供洗净活性，能保护贵金属或贵金属氧化物在燃料处理器工作温度时的活性。在一个实施方案中，贵金属或贵金属氧化物包括铂或铂氧化物。在一个特优选的实施方案中，贵金属或贵金属氧化物包括钨或钨氧化物，发现它至少给出相同的活性，
25 但其成本明显低于铂。优选的贵金属或贵金属氧化物量最高达 2 摩尔 %。

优选的催化剂还包括具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物和碱土金属钴氧化物的固溶体，例如镧钴氧化物和铈钴氧化物的固溶体。稀土离子被碱土离子取代，增加了钙钛矿晶体结构中氧的空位数，
30 因而增加了氧离子在晶格中的数目和流动性。碱土金属钴氧化物包含比例最高达 50%。

在优选的催化剂组合物中，碱土金属包括铈，尽管钙和钡可用。

根据本发明的第二方面，烃类燃料处理器催化剂特征在于包括上述具有钙钛矿晶体结构的稀土金属钴氧化物。根据本发明的第三方面，转化烃类燃料成氢的烃类燃料处理器包括上述催化剂。

现在根据本发明仅作为实例描述九种催化剂组合物。所述的第一种催化剂组合物是具有钙钛矿晶体结构的镧钴氧化物 (LaCoO_3)。在 1000°C 空气中加热氧化镧 (La_2O_3) 粉末来分解材料中存在的任何氢氧化镧 $\text{La}(\text{OH})_3$ ，得到单相 La_2O_3 。单相 La_2O_3 与氧化钴 (CoO) 粉末以适当重量混合，给出 LaCoO_3 ，此混合物以约 40 克装料量球磨 4 小时，然后在 1050°C 空气中煅烧(在炉中加热)3 小时。煅烧后粉碎陶瓷产物，并分选成所要的粒子大小，试验前约为 1-10 μm 。本领域技术人员知道，所要的粒子大小与燃料处理器类型相关，而且根据所需应用很易优选出来。

材料的 X-射线衍射证明，此晶体结构基本上是纯钙钛矿晶体结构相。该钙钛矿晶体结构是存在于钙钛矿 CaTiO_3 中、在通式 ABO_3 化合物中通常具有的那种，其中 A 是比较大的阳离子(本实例中是镧)，B 是比较小的阳离子(本实例中是钴)。B 阳离子各自最多被 6 个氧离子包围，形成一个角共享的正八面体三维网络，而 A 阳离子占据八面体之间的空隙。在 A 和 B 的两个位置上并与 B 阳离子的变价性质相结合，不同价阳离子的容易混合有助于产生一种为氧离子提供高流动性的复杂缺陷结构。样品的 X-射线衍射图证明，大量 La_2O_3 仍留在样品中，它不能用长时间煅烧来消除。相信这是由于 CoO 其实是 CoO 和 Co_3O_4 混合物的缘故，后者靠热处理难于转变成 CoO 。为此，补加过量 5 mole% CoO 到原料混合物中。以这种方式制备的样品显示仅有痕量 La_2O_3 残留在最终组合物中。

八个其它催化剂组合物按表 1 所示如下合成。首先，靠煅烧 La_2O_3 和 PtO_2 或 RuO_2 以及过量 5 mole% CoO (表中组合物 2 和 3) 的混合物制备含贵金属钌(Ru)和铂(Pt)的样品。氧化铂和氧化钌粉末的扫描电镜分析表明，这是一种极细粉末，初级粒子大小多半低于 0.1 μm (分析时尺寸超出扫描电镜设备现有的分辨力)。所得催化剂材料的单个晶粒扫描电镜中能量分散 X-射线分析证实，铂/钌或存在于晶粒间，或作为涂料存在于晶粒表面上。没有鉴定出极富铂/钌的粒子，表明贵金属不以第二相(或以金属或以金属氧化物)存在。

已经发现,含贵金属或贵金属氧化物的催化剂比 LaCoO_3 显示出更强的活性。这归功于贵金属的催化活性,来自 LaCoO_3 钙钛矿晶体结构高流动性氧离子的洗净作用使催化剂免遭堵塞和/或污染。这就是说,应当理解贵金属浓度的选择要使得有足够的 LaCoO_3 来保证充分洗净金属。试验结果表明钨至少像铂一样有效,但有成本低得多的显著优点。

组合物1 LaCoO_3	组合物4 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$	组合物7 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$
组合物2 LaCoO_3 + 2 摩尔% PtO_2	组合物5 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ + 2 摩尔% PtO_2	组合物8 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ + 2 摩尔% PtO_2
组合物3 LaCoO_3 + 2 摩尔% RuO_2	组合物6 $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{CoO}_3$ + 2 摩尔% RuO_2	组合物9 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ + 2 摩尔% RuO_2

表1: 催化剂组合物

在余下的组合物(4-9)中,部分钨离子被铈离子取代,形成 LaCoO_3 和 SrCoO_3 固溶体。这个组合物的原料混合物中也加过量 5 mole% CoO 。完全消除 La_2O_3 必需的煅烧温度随铈含量增加而下降,对于 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$ 为 950°C 。合成样品的全部目录列在表1中。钨离子被铈离子取代增加了钙钛矿结构中氧的空位数,因而增加了氧离子在晶格中的数目和流动性。

该催化剂与柴油和其它烃类燃料在燃料处理器中的试验表明,此材料具有优良催化活性,它既抗结焦或污染物的堵塞又抗硫致中毒。

下列结果与表 1 中组合物 3 有关。此组合物在包括液化石油气(LPG-丙烷和丁烷的混合物)、链烷烃、汽油和柴油的液态烃类燃料范围内作了试验。

尽可能对每一种燃料使用相同的试验步骤。在最初程序升温试验期间，固定蒸汽与碳之比($H_2O:C$)和空气与碳之比($O_2:C$)。然后，进料温度从约 $350^\circ C$ 跃升到 $850^\circ C$ ，再回落到 $350^\circ C$ ，同时测定干的输出气流中氢(H_2)、一氧化碳(CO)、二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)和较重烃的含量。目的在于确定在温度跃升的区段上是否出现焦沉积或硫致失活。例如，在低温常出现焦沉积，但在高温时常被催化剂烧掉。氢含量对温度作图显示一种滞后效应，其中在选定进料温度下，氢含量在催化剂温度上升时比催化剂温度降低时低。

温度跃升后，燃料、空气和蒸汽进料温度恒定在所选值，一般在 $600^\circ C$ 或 $800^\circ C$ 。然后改变进料的组成，亦即改变蒸汽与碳之比($H_2O:C$)和空气与碳之比($O_2:C$)，尤其是空气氧含量与碳之比，重复测量来确定达到最佳催化活性的条件。所用蒸汽和空气与碳之比列在表 2 中。选定这些条件是因为它们导致重质液体燃料(链烷烃、汽油和柴油)近乎自热转化。

$H_2O:C$	$O_2:C$
1.0	0.38
1.5	0.50
2.0	0.64

表 2 催化剂试验中所用蒸汽和空气与碳之比

所得结果总结在表 3 中。这些数据是在进料温度保持恒定值时得到的，表中还列出了对每一种测试燃料产生最高氢含量的条件下，输出气流中氢(H_2)、一氧化碳(CO)和甲烷(CH_4)的含量。如以下讨论，输

出气流的剩余部分还包括氮和二氧化碳，前者是来自反应过程中使用了空气而不是氧。一般来说，这在用 $H_2O:C$ 为 1.0、 $O_2:C$ 为 0.38 近乎自热条件下出现的。但是，在这些情况下，使用 LPG 给出很高的反应器温度，超过约 $1000^{\circ}C$ 。因此使用较高 $H_2O:C$ 比和较低 $O_2:C$ 比对这种燃料有利，因为这使催化剂床维持在较低温度，也增加了输出气流中氢的浓度。

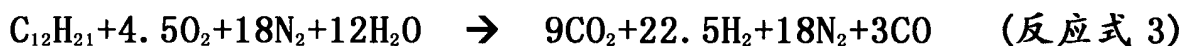
燃料	试验结果				试验条件		
	输出气流的百分含量			催化剂温度 ($^{\circ}C$)	$O_2:C$	$H_2O:C$	进料温度 ($^{\circ}C$)
	H_2 最大	CO	CH_4				
LPG	32.9	11.8	1.2	1007	0.38	2.0	600
	28.1	12.9	2.0	980	0.38	2.0	800
链烷烃	40.5	10.1	0.5	587	0.38	1.0	600
	35.2	15.2	2.6	758	0.38	1.0	800
无铅汽油	13.5	7.6	0.9	743	0.50	1.0	600
	21.6	13.2	3.7	781	0.38	1.0	800
城市柴油	34.9	9.5	0.6	594	0.38	1.0	600
	32.5	13.9	2.4	755	0.38	1.0	800

表 3 对各种烃类燃料用催化剂组合物 3 的试验结果和试验条件

10

离开反应器的燃料和其它烃类浓度小 ($<5\%$) 表明，对 LPG、链烷烃和柴油达到了几乎完全转化。对所有这些燃料，在这些条件下，最大氢含量计算落在 $42\%-48\%$ 。以柴油为例，燃料的平均分子量假定为约 170，化学组成近似为 $C_{12}H_{21}$ 。对于 $H_2O:C=1$ 和 $O_2:C=0.38$ ，完全转化的反应化学计量为：

15



因此，重整产品的组成为：



因此, 在这些条件下, 从这燃料可提取的最大氢含量为约 43%。

5 汽油的转化率比其它测试燃料低些, 这归因于汽油中硫含量较高。LPG、链烷烃和城市柴油含硫量很低(<10ppm), 而无铅汽油硫含量高得多, 为 100ppm。但是用汽油得到的程序升温数据表明, 在催化剂表面上残留的硫物种在约 800°C 高温时解吸, 因此, 在这些条件下工作, 催化剂活性至少部分复原。

10 本发明者相信, 这些材料的优良催化性能是由于它们在这种燃料处理器中使用温度一般低于 800°C, 此时氧离子流动性高。首先, 催化剂表面上氧离子的存在促进了燃料裂解过程。第二, 氧离子在燃料裂解反应期间, 使可能沉积在催化剂表面上的任何碳或污染物氧化, 这减少了催化剂发生堵塞的可能性, 尤其在使用高碳氢比燃料如柴油时。第三, 氧离子阻止了污染物, 如硫, 结合到表面, 要不然可使催化剂失活。相信

15 在催化剂使用期间, 在材料表面上钙钛矿晶体结构出现某种程度分解, 因而材料表面变成被氧化镧(La₂O₃)和钴金属粒子的催化活性涂层覆盖, 阻止了由于碳沉积和/或硫或其它污染物的作用而使催化剂活性的快速衰退。

应当理解, 本发明不限于所述的特定组合物, 还可在本发明范围内设想更多的组合物。例如, 描述的基本催化剂与 LaCoO₃ 有关, 可是

20 也能使用具有钙钛矿晶体结构的其它稀土金属(M)钴氧化物(MCoO₃)。而且可以设想加入其它贵金属或贵金属氧化物或它们的混合物。还应理解, 除铈之外用其它碱土金属, 如钙或钡的固溶体也可用来增加氧离子流动性。而且还应理解, 按本发明的催化剂能用于除柴油之外的其它类型烃燃料, 特别适用于重烃类燃料。

25