



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112543675 B

(45) 授权公告日 2025.06.20

(21) 申请号 201980052365.X
 (22) 申请日 2019.06.06
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 112543675 A
 (43) 申请公布日 2021.03.23
 (30) 优先权数据
 62/681,652 2018.06.06 US
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日
 2021.02.05
 (86) PCT国际申请的申请数据
 PCT/US2019/035895 2019.06.06
 (87) PCT国际申请的公布数据
 W02019/236926 EN 2019.12.12
 (73) 专利权人 奈克斯赛瑞斯创新控股有限责任
 公司
 地址 美国俄亥俄州
 (72) 发明人 马修·西伯奥 纳夫塔利·奥彭贝
 道格拉斯·米切尔

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
 责任公司 11240
 专利代理师 沈敬亭

(51) Int.Cl.
 B01J 27/224 (2006.01)
 B01J 23/755 (2006.01)
 B01J 23/74 (2006.01)
 B01J 23/46 (2006.01)
 B01J 23/40 (2006.01)
 C01B 3/38 (2006.01)
 B01J 37/04 (2006.01)
 B01J 37/08 (2006.01)
 B01J 37/02 (2006.01)
 C10G 2/00 (2006.01)
 B01J 35/53 (2024.01)
 B01J 33/00 (2006.01)
 B01J 35/60 (2024.01)

(56) 对比文件
 CN 103492074 A, 2014.01.01

审查员 施露

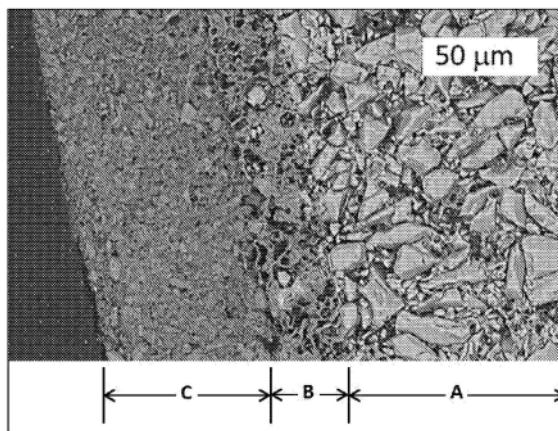
权利要求书5页 说明书39页 附图13页

(54) 发明名称

含碳化硅的催化剂载体材料,包含此类载体材料的催化剂以及使用所述催化剂的反应方法

(57) 摘要

一种催化剂,其具有核和附着到所述核上的含有例如Ni的催化活性层(C),所述核包括SiC晶粒和在所述SiC晶粒之间的空隙中的一种或多种金属氧化物(如氧化铝)的保护性基质的复合物(A),所述核的密度是理论密度的>60%。还提供了一种催化剂载体以及一种制造催化剂核的方法,所述催化剂载体包括SiC晶粒和在所述SiC晶粒之间的空隙中的一种或多种金属氧化物的保护性基质的复合物。所述催化剂可用于费-托合成或蒸汽甲烷重整中。



1. 一种催化剂,其包括:
 - (a) 核,所述核包括SiC晶粒和在所述SiC晶粒之间的空隙中的一种或多种金属氧化物的保护性基质的复合物,所述核的密度是理论密度的 $\geq 60\%$;以及
 - (b) 附着到所述核上的催化活性层,其中,所述催化剂进一步包括位于所述核与所述催化活性层之间的界面层,所述界面层包括覆盖所述核的致密涂层,其中所述界面层的密度是理论密度的从80%至100%。
2. 如权利要求1所述的催化剂,其中,所述一种或多种金属氧化物选自由以下组成的组:氧化铝、二氧化钛和二氧化硅。
3. 如权利要求2所述的催化剂,其中,所述保护性基质包含 Al_2O_3 。
4. 如权利要求3所述的催化剂,其中,所述保护性基质进一步包含一种或多种额外的金属氧化物,所述金属氧化物选自由以下组成的组:二氧化硅以及铝和硅的混合氧化物。
5. 如权利要求4所述的催化剂,其中,所述铝和硅的混合氧化物包括 $Al_6Si_2O_{13}$ 。
6. 如权利要求3所述的催化剂,其中,所述保护性基质进一步包含一种或多种额外的金属氧化物,所述金属氧化物选自由以下组成的组:二氧化钛以及铝和钛的混合氧化物。
7. 如权利要求1-6中任一项所述的催化剂,其中,基于起始材料中的相对量,所述核中的金属氧化物保护性基质中的金属与SiC的体积比是在0.05与0.50之间。
8. 如权利要求1-6中任一项所述的催化剂,其中,基于起始材料中的相对量,所述核中的金属氧化物保护性基质中的金属与SiC的体积比是在0.025与0.80之间。
9. 如权利要求3所述的催化剂,其中,基于起始材料中的相对量,所述核中的铝与SiC的体积比是在0.05与0.50之间。
10. 如权利要求4所述的催化剂,其中,基于起始材料中的相对量,所述核中的保护性基质中的铝和硅与SiC的体积比是在0.05与0.50之间。
11. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述核的密度是理论密度的60%至90%。
12. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述核的密度是理论密度的60%至95%。
13. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述催化活性层包含一种或多种催化活性金属。
14. 如权利要求13所述的催化剂,其中,所述一种或多种催化活性金属选自由以下组成的组: Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Os、Re、Au、Ag、Cu、Fe、Mn、Mg、V、Mo、以及Cr。
15. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述催化活性层包含镍。
16. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述催化活性层包括在所述核上的多孔涂层和布置在所述多孔涂层的内表面和外表面上的催化活性材料。
17. 如权利要求13所述的催化剂,其中,所述催化活性层进一步包括在所述核上的多孔涂层,其中所述一种或多种催化活性金属布置在所述多孔涂层的内表面和外表面上。
18. 如权利要求16所述的催化剂,其中,所述多孔涂层包括在所述核上的多孔氧化物壳。
19. 如权利要求16所述的催化剂,其中,所述多孔涂层包括多孔氧化铝壳。

20. 如权利要求17所述的催化剂,其中,所述多孔涂层具有40%至80%的孔隙率。
21. 如权利要求1所述的催化剂,其中,所述界面层的密度是理论密度的 $\geq 90\%$ 。
22. 如权利要求1或21所述的催化剂,其中,所述界面层包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、或钡锶铝硅酸盐。
23. 如权利要求22所述的催化剂,其中,所述界面层包括 α -氧化铝。
24. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,所述界面层包括氧化铝。
25. 如权利要求24所述的催化剂,其中,所述界面层包括覆盖所述核的致密氧化铝涂层,其中所述界面层的密度是理论密度的 $\geq 90\%$ 。
26. 如权利要求24所述的催化剂,其中,所述界面层包括覆盖所述核的致密氧化铝涂层,其中所述界面层的密度是理论密度的从80%至90%。
27. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其进一步包括位于所述催化活性层与所述核之间的气密性密封保护性涂层。
28. 如权利要求27所述的催化剂,其中,所述气密性密封保护性涂层包括与至少一种玻璃形成剂组合的 Al_2O_3 。
29. 如权利要求28所述的催化剂,其中,所述至少一种玻璃形成剂选自自由以下组成的组:碱土金属铝硅酸盐玻璃、碱土金属铝硼硅酸盐玻璃和镧系元素铝硅酸盐玻璃。
30. 如权利要求28所述的催化剂,其中,所述至少一种玻璃形成剂选自自由以下组成的组: $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SrO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $BaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、混合碱土金属铝硅酸盐、掺杂稀土元素的碱土金属铝硅酸盐、 B_2O_3 改性的碱土金属铝硅酸盐、和/或 TiO_2 改性的碱土金属铝硅酸盐。
31. 如权利要求28所述的催化剂,其中,所述至少一种玻璃形成剂选自自由以下组成的组: $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 和 $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 。
32. 如权利要求1或21所述的催化剂,其进一步包括位于所述催化活性层与所述界面层之间的气密性密封保护性涂层。
33. 如权利要求32所述的催化剂,其中,所述气密性密封保护性涂层包括至少一种玻璃形成剂,所述玻璃形成剂选自自由以下组成的组:碱土金属铝硅酸盐玻璃,碱土金属铝硼硅酸盐玻璃和镧系元素铝硅酸盐玻璃。
34. 如权利要求33所述的催化剂,其中,所述至少一种玻璃形成剂选自自由以下组成的组: $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $SrO-SiO_2-Al_2O_3$ 、 $BaO-SiO_2-Al_2O_3$ 、混合碱土金属铝硅酸盐、掺杂稀土元素的碱土金属铝硅酸盐、 B_2O_3 改性的碱土金属铝硅酸盐、和/或 TiO_2 改性的碱土金属铝硅酸盐。
35. 如权利要求34所述的催化剂,其中,所述至少一种玻璃形成剂选自自由以下组成的组: $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 和 $MgO-SiO_2-Al_2O_3$ 。
36. 如权利要求33-35中任一项所述的催化剂,其中,所述气密性密封保护性涂层进一步包括 Al_2O_3 。
37. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述催化剂具有大于0.9的在甲烷蒸汽重整反应中的有效因子。
38. 如权利要求1-6中任一项所述的催化剂,其中,基于起始材料中的相对量,所述核中的金属氧化物保护性基质中的金属与SiC的体积比是在0.05与0.30之间。

39. 如权利要求1-6中任一项所述的催化剂,其中,基于起始材料中的相对量,所述核中的金属氧化物保护性基质中的金属与SiC的体积比是在0.10与0.25之间。

40. 如权利要求1-6、9和10中任一项所述的催化剂,其中,所述核的密度是理论密度的65%至80%。

41. 一种催化剂载体,其包括SiC晶粒和在所述SiC晶粒之间的空隙中的一种或多种金属氧化物的保护性基质的复合物,核的密度是理论密度的 $\geq 60\%$,所述催化剂载体进一步包括在所述载体上的多孔涂层,所述多孔涂层适于用催化活性材料浸渍,所述催化剂载体进一步包括位于所述载体与所述多孔涂层之间的界面层,所述界面层包括覆盖所述核的致密涂层,其中所述界面层的密度是理论密度的从80%至100%。

42. 如权利要求41所述的催化剂载体,其中,所述一种或多种金属氧化物选自由以下组成的组:氧化铝、二氧化钛和二氧化硅。

43. 如权利要求42所述的催化剂载体,其中,所述保护性基质包含 Al_2O_3 。

44. 如权利要求41-43中任一项所述的催化剂载体,其中,基于起始材料中的相对量,金属氧化物保护性基质中的金属与SiC的体积比是在0.05与0.30之间。

45. 如权利要求41-43中任一项所述的催化剂载体,其中,所述载体的密度是理论密度的65%至80%。

46. 如权利要求41所述的催化剂载体,其中,所述界面层的密度是理论密度的 $\geq 90\%$ 。

47. 如权利要求41或46所述的催化剂载体,其中,所述界面层包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、或钕锆铝硅酸盐。

48. 如权利要求41-43和46中任一项所述的催化剂载体,其进一步包括位于所述多孔涂层与所述界面层之间的气密性密封保护性涂层。

49. 如权利要求48所述的催化剂载体,其中,所述气密性密封保护性涂层包括与至少一种玻璃形成剂组合的 Al_2O_3 。

50. 一种制造催化剂核的方法,所述催化剂核包括SiC晶粒和在所述SiC晶粒之间的空隙中的一种或多种金属氧化物的保护性基质的复合物,所述方法包括以下步骤:

(a) 将SiC粉末和一种或多种金属粉末组合以形成混合物;

(b) 在压缩下使所述混合物形成为预定形状;以及

(c) 在含氧气氛中加热所述预定形状,使得至少一部分金属转化为一种或多种相应的金属氧化物;

其中所述催化剂核的密度是理论密度的 $\geq 60\%$ 。

51. 如权利要求50所述的方法,其中,所述一种或多种金属粉末包括Al和/或Al-Si合金。

52. 如权利要求50所述的方法,其中,在步骤(a)中,将SiC粉末与Al-Si合金组合,所述合金中含有最高达25%的Si。

53. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,在所述压缩步骤之前,将所述SiC粉末和一种或多种金属粉末与一种或多种添加剂组合,所述添加剂选自由以下组成的组:粘合剂、增塑剂、润滑剂和加工助剂。

54. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述使所述混合物形成为预定形状的步骤包括干压、挤出、湿压、粉浆浇铸、等静压压制、或注射模制。

55. 如权利要求54所述的方法,其中,所述使所述混合物形成为预定形状的步骤包括干压、挤出或湿压。

56. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述压缩向所述混合物施加足够的压力以在生坯状态下提供 \geq 理论密度的60%的密度,从而使所述一种或多种金属粉末发生塑性变形,使得金属在所述SiC晶粒周围流动,并且此后,在所述加热步骤期间,在所述SiC晶粒周围形成金属氧化物保护性阻挡层。

57. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述加热步骤包括在含氧气氛中将所述预定形状在850°C与1450°C之间的温度下加热0.5与24小时之间。

58. 如权利要求57所述的方法,其中,所述含氧气氛包括环境空气。

59. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述预定形状选自由以下组成的组:球体、圆柱体、粒料、珠粒、叶状圆柱体、鞍状物、轮、环、带肋或带凹槽的圆柱体、有凹口的立方体和带凹槽的金字塔形。

60. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述预定形状包括圆柱形粒料。

61. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,步骤(a)中使用的一种或多种金属粉末与SiC粉末的体积比是在0.05与0.30之间。

62. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述预定形状选自由以下组成的组:雏菊形粒料和星形粒料。

63. 如权利要求50-52中任一项所述的方法,其中,所述预定形状选自由以下组成的组:鲍尔环和拉西环。

64. 一种进行烃类的费-托合成的方法,所述方法包括:

(a) 由原料产生合成气体,所述合成气体包含CO和H₂;

(b) 将所述合成气体进料到固定床反应器中,所述反应器含有如权利要求1-36和38-40中任一项所述的催化剂,其中,所述催化活性层包括一种或多种适合于费-托合成的催化活性金属;以及

(c) 使所述固定床反应器中的所述合成气体在所述催化剂上反应以产生烃产物混合物。

65. 如权利要求64所述的方法,其中,所述催化活性金属选自由以下组成的组:Fe、Co和Ru。

66. 如权利要求64或65所述的方法,其中,所述合成气体在所述固定床反应器中在10至40巴的压力下在190°C至240°C的温度下反应。

67. 如权利要求64或65所述的方法,其中,所述合成气体在所述固定床反应器中在10至40巴的压力下在300°C至350°C的温度下反应。

68. 一种蒸汽甲烷重整的方法,所述方法包括:

(a) 将甲烷和蒸汽进料到填充有如权利要求1-36和38-40中任一项所述的催化剂的多个固定床反应器管中,其中,所述催化活性层包括一种或多种适合于蒸汽甲烷重整的催化活性金属;以及

(c) 使所述反应器管中的所述甲烷和蒸汽在所述催化剂上反应以产生氢气。

69. 如权利要求68所述的方法,其中,所述催化活性金属选自由以下组成的组:Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Ir和Pt。

70. 如权利要求68或69所述的方法,其中,所述甲烷和蒸汽在所述反应器管中在500°C至900°C的温度下反应。

71. 如权利要求68或69所述的方法,其中,所述催化剂具有大于0.9的有效因子。

72. 如权利要求68或69所述的方法,其中,在甲烷蒸汽重整反应运行期间,在100与1000小时之间的运行时间内,所述催化剂展现出小于1%的活性损失。

73. 一种进行催化反应的方法,所述方法包括:

(a) 将一种或多种反应物进料到含有如权利要求1-36和38-40中任一项所述的催化剂的反应器中,其中,所述催化活性层包括一种或多种适合于催化所述反应的催化活性金属;以及

(b) 使所述反应器中的所述一种或多种反应物在所述催化剂上反应以产生产物。

74. 如权利要求73所述的方法,其中,所述产物包括BTX。

含碳化硅的催化剂载体材料,包含此类载体材料的催化剂以及使用所述催化剂的反应方法

[0001] 关于联邦资助的研究或开发的声明

[0002] 本发明部分地根据美国能源部颁发的拨款号DE-SC0013114在政府支持下完成。政府拥有本发明的某些权利。

[0003] 相关申请的交叉引用

[0004] 本申请要求于2019年6月6日提交的名称为“CATALYST SUPPORT MATERIALS, CATALYST SUPPORTS, CATALYSTS AND REACTION METHODS USING CATALYSTS[催化剂载体材料、催化剂载体、催化剂和使用催化剂的反应方法]”的美国临时专利申请号62/62/681,652的优先权。前述临时专利申请的全部披露内容通过引用并入本文。

背景技术

[0005] 尽管可能存在多种催化剂载体材料、催化剂载体(在此也称为催化剂核)、催化剂、前述的生产方法、以及使用催化剂的反应方法,但是据信诸位发明人之前没有人提出或使用如本文所述的发明。

附图说明

[0006] 虽然说明书以特别指出并明确要求保护本发明的权利要求作为结尾,但是据信结合附图阅读时从本发明的某些实施例的详细描述将更好地理解本发明。除非上下文另外指出,否则在附图中使用相似的数字来标识附图中的相似要素。另外,一些图可能已经通过省略某些要素而简化,以便更清楚地示出其他要素。除了可以在相应的详细描述中明确指出的那样,这样的省略不一定指示任何示例性实施例中特定要素的存在或不存在。

[0007] 图1提供了本发明催化剂在低放大倍率(左)和高放大倍率(右)下的SEM截面图像,示出了在核与外层之间的界面。该材料在1250°C下在空气中进行处理并含有Al-Si外层。

[0008] 图2提供了涂覆有BSAS(A)和与BSAS共同处理(B)并在高温下热处理以将BSAS转变成保护涂层的本发明材料的截面SEM图像。BSAS是白色材料。

[0009] 图3提供了涂覆有混合物 Al_2O_3 (以Al和 Al_2O_3 在浆料中的混合物的形式以25%至75%的体积比引入)的本发明材料的截面SEM图像。

[0010] 图4提供了密封涂覆的SiC/ Al_2O_3 复合核粒料的截面SEM图像。(A)是指含有与CAS玻璃形成剂混合的 Al_2O_3 的涂层,(B)是指 Al_2O_3 涂层,而(C)是材料的核。

[0011] 图5提供了已经涂覆有氧化铝的第一界面层并且然后涂覆有含Ni催化活性材料的外层的SiC/ Al_2O_3 复合核粒料的截面SEM图像。

[0012] 图6提供了展示本发明催化剂在含蒸汽和高温环境下的抗氧化性的照片。图6A是在900°C下在空气中暴露于25%蒸汽44小时之前(左)和之后(右)的按原样的商业SiC粒料的照片,而图6B示出了暴露于相同条件和时间之前(左)和之后(右)的本发明催化剂载体的照片。

[0013] 图7提供了本发明材料的代表性样品在900°C下在合成气体(氮气中3%氢气)中

50%蒸汽的条件下随时间的重量增加结果。

[0014] 图8(A至D)提供了示出对于范围从0.8至0.99的 α 第n种烃的质量分数相对于碳数的曲线图。随着 α 的增加,重质烃的质量分数显著增加。

[0015] 图9提供了粒料孔隙率和温度对归一化的静态填充床径向传导系数的影响的曲线图。

[0016] 图10提供了对于商业SMR催化剂和本发明催化剂两者在 1970h^{-1} (表观速度 0.52m/s)下的有效填充床导热系数的曲线图。

[0017] 图11呈现了商业SMR催化剂(k_r)和本发明催化剂载体(k_s)的稳态导热系数(k_r)的实验数据的比较曲线图。

[0018] 图12提供了在施加的平均热通量为 33.17kW/m^2 的情况下反应器外壁温度相对于轴向距离的曲线图,表明来自本发明催化剂的增强的导热系数将最大壁温降低了 13°C 。

[0019] 图13比较了在 1970h^{-1} 的空间速度下商业和本发明催化剂填充床的壁温和气体温度相对于轴向距离的关系。

[0020] 图14示出了针对本发明催化剂的GHSV增加对干甲烷逃逸的影响,表明对于相当的干逃逸而言使用本发明催化剂作为载体允许36%更高的GHSV。

[0021] 图15提供了对于相当的干甲烷逃逸而言热通量曲线的曲线图。对于相同的壁温和逃逸,本发明材料吸收33%更多的热量。

[0022] 图16提供了在 650°C 至 900°C 的温度范围内,1至20绝对巴的压力以及蒸汽与碳(S/C)之比为3的甲烷的平衡转化率的图形表示。

[0023] 图17示出了在蒸汽甲烷重整条件下本发明催化剂载体的催化性能,其中选项A具有随后煅烧的浸渍有SMR-活性金属离子的外部多孔层,并且其中选项B具有直接沉积在本发明催化剂载体材料外部的活性催化层。

[0024] 图18示出了在蒸汽甲烷重整条件下空间速度研究对本发明的催化剂载体材料的影响,其中选项A具有随后煅烧的浸渍有SMR-活性金属离子的外部多孔层,并且其中选项B具有直接沉积在本发明催化剂载体材料外部的活性催化层。

[0025] 图19示出了在蒸汽甲烷重整条件期间的性能稳定性,其中选项A具有随后煅烧的浸渍有SMR-活性金属离子的外部多孔层,并且其中选项B具有直接沉积在本发明催化剂载体材料外部的活性催化层。

[0026] 图20示出了在 530°C 和 830°C 下商业SMR材料、不同代的本发明催化剂以及致密SiC的填充床导热系数(归一化为作为基准的致密SiC的值)。

[0027] 附图旨在说明而不是限制本发明的范围。本发明的实施例可以以不一定在附图中描绘的方式进行。因此,附图仅旨在帮助解释本发明。因此,本发明不限于附图中所示的精确布置。

具体实施方式

[0028] 以下详细描述仅出于使相关领域的普通技术人员能够制造和使用本披露的实施例的目的而描述本披露的实施例的示例。这样,这些实施例的详细描述和说明本质上纯粹是说明性的并且绝不旨在以任何方式限制本发明的范围或其保护。

[0029] 本披露的实施例提供了催化剂,所述催化剂包括基于碳化硅(SiC)的核(在本领域

中也称为催化剂载体)和附着到其上(例如,在多孔催化剂载体层内在核上形成壳)的一种或多种催化活性材料(例如,一种或多种金属)。本披露的实施例还提供用于制造催化剂、特别是核-壳催化剂的基于SiC的核。为了保护基于SiC的核在催化反应中的随后使用期间,尤其是在H₂O(例如,作为蒸汽)存在下在高温条件下免受氧化和腐蚀,一种或多种保护材料与基于SiC的核结合使用。在一些实施例中,催化剂核的密度是理论密度的 $\geq 60\%$,并且包括SiC晶粒(或亚颗粒)和在SiC晶粒之间的空隙中的一种或多种金属氧化物(例如,氧化铝)的保护性基质的复合物。在其他实施例中,基于SiC的核被位于SiC核与外部催化活性层之间的一个或多个界面层保护。界面层可包括例如致密氧化铝(例如,理论密度的 $\geq 80\%$ 、 $\geq 90\%$ 或 $\geq 95\%$)或另一种保护材料如钡锶铝硅酸盐(“BSAS”)。在还另外的实施例中,该界面层(在本文中也称为“第三层”)可以被施加在复合SiC/氧化物(例如,SiC/Al₂O₃)核上。

[0030] 催化活性材料可以以本领域技术人员已知或此后开发的多种方式中的任一种附着到核上,如以斑点、圆点、纳米簇等形式布置在多孔催化剂载体材料的表面(包括内表面)上,这对于获得包含在氧化物载体上的分散的催化金属的高表面积活性催化剂是典型的。在一些实施例中,在负载在多孔催化剂载体上的一种或多种催化活性材料与由碳化硅(SiC)构成的内部中等固体颗粒核之间提供一个或多个界面层(例如,包括 α -氧化铝的层)。界面层的一个实施例是施加在催化剂载体(即核)的外部周围的基本上致密的Al₂O₃层,其将SiC核与由多孔氧化物构成的多孔催化剂层分开,所述多孔催化剂层具有分散在其中的活性催化剂金属。

[0031] 因此,本披露的催化剂由至少两层、三层以及在一些情况下四层(或更多层)的组合定义。第一层由理论密度的 $\geq 60\%$ 的核定义,所述核由SiC构成,所述核还可以含有分散在其中的其他组分如Al和/或Si,以及Al和Si的氧化物(特别地,氧化铝)。外部第二层对目标反应具有催化活性,并且通常由多孔氧化物载体构成,所述载体具有布置在其中的至少一种活性催化剂金属,如以纳米簇、斑点、圆点等形式。第三界面层以及在一些情况下第四无孔气密性保护性涂层(“第四层”)位于前两层之间。界面层可以是例如一个或多个基本上致密的 α -氧化铝层,其保护或钝化第一层(即,SiC表面)免受蒸汽腐蚀。第四层可以是高度致密(理论值的 $\geq 90\%$ 、 $\geq 95\%$ 、或约100%)无孔密封涂层,其是气密性的并且防止在含蒸汽的环境中在高温下核中的SiC氧化。第三层以及在一些情况下第四层还起到锚定或支持涂覆的催化剂或第二层的附着的作用,以获得长的工作寿命。由多孔催化剂载体构成的第二或外部层从结构表面分层、破碎、剥落或以其他方式损失是不希望的,所述载体具有布置在其中的活性金属。而且,任何或所有层可以包括高发射率材料、与其混合、用其涂覆、或掺杂有其,或者进行表面加工改性以增加载体的整体发射率。

[0032] 在又一个替代实施例中,特别是当核在SiC晶粒之间的空隙内包括保护性基质如氧化铝时,可以在第一层与第二层之间提供多孔界面层。例如,如本文进一步描述的,可以使用氧化铝的半透明多孔层以便增加催化剂的发射率。

[0033] 在一些实施例中,催化剂核包括SiC晶粒或亚颗粒和在SiC晶粒周围的金属氧化物以及在一些情况下残余金属的保护性基质的复合物。晶粒定义为尺寸在0.01至100微米范围内的SiC和其他组分的离散微晶。在本发明的催化剂结构中,第一层(即,核)的SiC晶粒在制造期间被压缩以产生更大且被压缩的统一粒料或其他希望的形状,如本文进一步所述。催化剂粒料通常具有约1mm至50mm的特征尺寸或水力直径。在一些实施例中,催化剂核的密

度是理论密度的从约60%至100%，或理论密度的从约60%至约90%，或理论密度的从约65%至约80%。保护性基质的作用是在反应条件下防止蒸汽以及在一些情况下氧气到达粒料的核(即，第一层)中的SiC。在一个实施例中，保护性基质由氧化铝构成。在替代实施例中，保护性基质阻挡层由氧化铝、二氧化钛、二氧化硅、氧化锆或前述的两种或更多种的组合构成。保护性基质不仅保护SiC晶粒免受腐蚀氧化，其还用作将SiC晶粒结合在一起以形成核的晶间相。结果是 $\geq 60\%$ 理论上致密的复合催化剂核，而不是更多孔($< 60\%$ 理论上致密的)常规SiC催化剂核。

[0034] 如上所指出，在一些实施例中，保护性基质包含 Al_2O_3 。在另外的实施例中，保护性基质包含 Al_2O_3 以及二氧化硅和/或组合的铝和硅的一种或多种氧化物，如莫来石($Al_6Si_2O_{13}$)。类似地，在其他实施例中，保护性基质包含氧化铝以及二氧化钛，氧化锆和/或组合的氧化锆、铝和/或钛的一种或多种氧化物。同样如上所指出，在一些实施例中，催化剂核(即，第一层)在一定程度上被致密化，例如，实际密度为理论密度的在约60%与约100%之间、理论密度的从约60%至约95%、理论密度的从约60%至约90%、理论密度的从约65%至约90%、或理论密度的从约65%至约80%。即使在60%理论密度下，本披露的核也比通常为多孔的可商购SiC催化剂核具有更高的密度。

[0035] 在第二层中，另一方面，活性催化剂金属分散在具有范围从约40%至约80%的孔隙率(也称为空隙体积)的多孔载体内(即，在其内表面和外表面上)。可以布置在第一层与第二层之间的第三任选界面层由致密材料构成，其中该第三层的密度为理论值的从约80%至100%。用作钝化层以保护下面的第一SiC层的第三层可以由例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆或可以在核上形成基本上致密层的其他材料构成，所述第三层基本上对不希望的反应呈惰性，并且作用是帮助附着由多孔载体和布置在其中的活性催化金属构成的第二层。

[0036] 第四气密性保护性涂层当与第三层组合使用时，呈现出更致密、更密封的保护性涂层以增强在腐蚀性气体(对于核材料，其包括蒸汽)和在高温下的高度氧化环境中的稳定性。第四层可以是气密性($\geq 90\%$ 或 $\geq 95\%$ 理论密度)保护性涂层，其包含与玻璃形成剂如碱土金属铝硅酸盐玻璃、碱土金属铝硼硅酸盐玻璃和镧系元素铝硅酸盐玻璃组合的 Al_2O_3 。

[0037] 本披露的实施例还包括通过将SiC和Al(或Al-Si合金)粉末与一种或多种添加剂(如粘合剂、增塑剂、和/或润滑剂)一起混合来制造催化剂核(即，载体)的方法。此后，如通过干压或挤出将该混合物形成为粒料(或其他希望的形状)，并且然后煅烧(例如，在环境空气中)以在 Al_2O_3 的保护性基质中形成包含SiC的致密化催化剂核。

[0038] 本披露的催化剂载体和催化剂可以以各种形状中的任何一种制造，包括本领域技术人员已知的那些以及此后开发的那些。合适的形状包括例如球体、圆柱体、粒料、珠粒、叶状圆柱体(例如，双叶、三叶、四叶等)、鞍状物、轮、环、鲍尔环、拉西环、带肋或带凹槽的圆柱体、有凹口的立方体、带凹槽的金字塔形、雏菊形和星形粒料。可替代地，本披露的催化剂可以被制造为整体式结构。可以通过例如挤出、压制或模制将催化剂载体形成为希望的形状和尺寸。将理解的是，尽管本文的描述的部分明确地涉及粒料，但应理解的是，除非上下文另外指出，否则该描述将同样适用于任何其他催化剂形状。

[0039] 本披露的催化剂可用于多种多样的反应器类型和构造中的任何一种，包括本领域技术人员已知的那些以及此后开发的那些。例如，本披露的催化剂可用于固定床反应器(也

称为填充床反应器)、流化床反应器、中通道反应器、毫通道反应器、微通道反应器、膜反应器、沸腾床反应器、色谱反应器和移动床反应器。本披露的催化剂特别可用于固定床(即,填充床)反应器,其中自由流动的催化剂装载在具有各种截面形状(如圆柱形、矩形、正方形、或其他形状)的反应室内。自由流动的催化剂符合反应室的形状并固定在适当位置以用于反应运行。在运行期间,催化剂基本上固定在一个或多个反应室内的适当位置,而不是像在流化床反应器的情况下那样移动。

[0040] 本披露的催化剂核可以与附着到其上的多种多样的催化活性材料中的任何一种一起使用(直接地或使用一个或多个界面层),包括本领域技术人员已知的那些以及此后开发的那些。合适的催化活性材料包括例如金属,如Ni、Co、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt、Os和Re。额外合适的催化活性材料包括Au、Ag、Cu、Fe、Mn、Mg、V、Mo和Cr。

[0041] 本披露的另外实施例包括使用本文描述的催化剂的反应方法。这些反应方法包括例如蒸汽甲烷重整、乙酰化、加成反应、烷基化、脱烷基化、加氢脱烷基化、还原烷基化、胺化、芳构化、芳基化、自热重整、羰基化、脱羰、还原羰基化、羧化、还原羧化、还原偶联、缩合、裂化、加氢裂化、环化、环低聚、脱卤、二聚、环氧化、酯化、费-托、卤化、加氢卤化、同系化、水合、脱水、加氢、脱氢、加氢羧化、加氢甲酰化、氢解、加氢金属化、硅氢化、水解、加氢处理、加氢脱硫/加氢脱氮(HDS/HDN)、异构化、甲烷化、甲醇合成、甲基化、脱甲基化、复分解、硝化、氧化、部分氧化、聚合、还原、蒸汽和二氧化碳重整、磺化、调聚、酯交换、三聚、水煤气变换(WGS)和反向水煤气变换(RWGS)。

[0042] 如本文进一步描述的,根据本披露的各种实施例的催化剂核和催化剂展现出几种有利的特性和特征。

[0043] ≥60%理论上致密的基于SiC的催化剂核的组成和制造

[0044] 基于镍的催化剂传统上已用于蒸汽甲烷重整(“SMR”)反应以及其他类型的催化重整过程中。通常,将镍(催化活性材料)以小纳米簇(平均直径为5至100nm)形式布置或分散在由多孔陶瓷(例如,氧化铝、二氧化铈、氧化钛、氧化镁、二氧化硅、复合材料、混合物等)构成的高内表面积(10至1500m²/g)催化剂载体上。这种类型的催化剂体系还已经用于催化干重整(DR)或组合蒸汽和干重整(CSR)、氧化蒸汽重整(OSR)、自热重整(ATR)、氧化脱氢(ODR)和催化部分氧化(CPOX),在一些情况下,添加有益于抑制焦炭形成和/或提高反应速率和/或改善在使用蒸汽的高温操作下的催化剂热稳定性的其他元素。

[0045] 除Ni之外,当与Ni组合时,其他金属如Co、Ru、Rh、Pd、Ir和Pt也被用作主要活性催化剂金属或用作促进剂或稳定剂。高温过程(超过600°C)更可能包含与Ni组合使用的一种或多种铂族金属(“PGM”:Ru、Rh、Pd、Ir、Os和Pt)作为主要催化活性材料或作为促进剂或稳定剂。在工业上,由于其足够的活性、低成本和可获得性,Ni是用于通过天然气的SMR生产氢的优选活性金属。镍不是用于SMR的最高活性催化剂,但工业固定床反应器通常受到平衡反应的限制。而且,由于可商购的固定床催化剂的相对较低的有效导热系数,工业固定床反应器(例如,用于SMR)中的吸热反应所需的供热变慢。

[0046] 对于常规的SMR催化剂以及用于其他类型的重整的催化剂,活性金属几乎总是沉积在充当载体或高表面积载体的另一种材料上。下表1提供了一些上述技术中通常使用的催化剂体系的非穷尽总结。如表1所指出,通常使用氧化铝载体,但是也可以使用其他多孔载体的组合物,所述多孔载体含有布置在其中的活性金属。例如,通常使用负载在多孔氧化

铝载体上的Ni来催化使用天然气或沼气原料的工业SMR。在一些情况下,添加少量其他元素以便例如提高催化剂对焦炭形成的耐受性并增强由于在高蒸汽环境中的高温操作而引起的催化剂稳定性。在表1中,ATR是指自热重整反应。CPOX是指催化部分氧化反应。DR是指干重整反应。OSR是指氧化蒸汽重整反应。SMR是指甲烷蒸汽重整反应。

[0047] 表1

[0048]	活性组分	载体	反应
	Ni/ (和/或促进 Ni)	Al ₂ O ₃	ATR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	Al ₂ O ₃	CPOX
	Ni/ (和/或促进 Ni)	Al ₂ O ₃	DR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	Al ₂ O ₃	OSR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	Al ₂ O ₃	ODR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	Al ₂ O ₃	SMR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	CeO ₂ -ZrO ₂	DR
[0049]	Ni/ (和/或促进 Ni)	H-ZSM-5	DR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	MCM-41	DR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	MgAl ₂ O ₄	SMR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	MgO	DR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	MgO	OSR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	MgO-Al ₂ O ₄	OSR
	Ni/ (和/或促进 Ni)	SiO ₂	DR

[0050] 碳化硅(SiC)是一种已被研究作为用于重整反应的催化剂载体的材料。SiC具有吸引力是因为基础材料展现出高导热系数,这对于改善反应器中的热传导是理想的。例如,在室温下,致密氧化铝的导热系数为约25W/m-K,在530℃降至约10W/m-K并且在830℃进一步降至约7W/m-K。另一方面,块状(致密的,非半导体等级的)SiC在室温下的导热系数为约130W/m-K(在530℃降至约60W/m-K,并且在830℃进一步降至约38W/m-K)。当用作催化剂载体时,与氧化铝相比,SiC的更高的导热系数是有利的。SiC在副反应(包括碳形成)、对酸和碱环境的耐受性、机械硬度、以及其他对催化剂载体有利的特征方面也展现出高水平的惰性。但是,对于需要在高反应温度下暴露于氧气和/或蒸汽的应用,SiC并非理想的催化剂载体或核,因为这会通过形成SiO₂(其在蒸汽存在下形成挥发性SiO(OH)物质)来降解材料。

[0051] 因此,尽管具有一些有利的特性,但未受保护的SiC在高温下在氧气(例如,空气)和/或H₂O(例如,蒸汽)环境中缺乏足够的稳定性。在这些条件下,SiC的表面将氧化成SiO₂,其进一步腐蚀以在蒸汽或蒸汽加氧气的存在下形成气态Si(OH)₄。随着时间的推移,这种现象继续直到所有SiC都被氧化为止。这导致SiC结构减弱或弱化,导致材料或催化剂体系失效。这是SiC的主要失效机理,并且是在需要高温和存在氧气(例如,作为空气)或水(例如,作为蒸汽)的反应中其没有被工业应用为催化剂载体的主要原因,尽管其热特性优异。此外,当SiC转变为SiO₂时,材料的热特性会发生很大变化。二氧化硅的导热系数比SiC值低得多,并且因此SiO₂的形成也会降低材料的导热系数。

[0052] 由于这些问题,将催化活性材料直接施加于未受保护的SiC基材(例如,泡沫、整料、粒料等)将导致以下氧化速率,所述氧化速率导致蒸汽甲烷重整催化剂以及还有许多其他反应的催化剂寿命短得令人无法接受。如果要将SiC表面用于包括蒸汽的高温氧化或水热反应,则必须对其进行保护或钝化。因此,在重整和相关反应中使用SiC作为催化剂载体通常限于将外部多孔层如氧化铝沉积到商业SiC(α 或 β)上,然后用催化活性金属如Ni浸渍多孔氧化铝层。可替代地,可以在单个步骤中完成Ni和多孔层(例如,氧化铝)的添加。将多孔陶瓷催化剂载体层如氧化铝涂覆到SiC核的外表面上将减慢在催化剂使用期间蒸汽和氧气进入下面的SiC的速率。然而,腐蚀的轻微延迟不会为工业甲烷重整催化剂提供商业上可接受的寿命。

[0053] 本披露的催化剂核有利地使用SiC,利用其有益的热特性,同时保护SiC核免受氧化和腐蚀,以便显著增加催化剂的使用寿命。在一个实施例中,SiC核包括SiC和氧化铝(以及任选地二氧化硅)的复合物。氧化铝作为复合核内的SiC晶粒周围的保护性基质存在。在替代实施例中(或除了核内的SiC晶粒周围的保护性氧化铝基质之外),致密氧化铝的壳涂层在SiC核的外部延伸。(将理解,如本文进一步描述的,还可以在 $\geq 60\%$ 理论上致密的SiC/ Al_2O_3 复合核上提供例如氧化铝(包括多孔氧化铝)的外涂层。

[0054] 在第一实施例中,在如通过压制或挤出形成核粒料或其他希望的形状之前,将铝(例如,作为粉末,包括作为Al-Si合金的粉末)与SiC(例如,作为粉末)组合。混合物中可以包含各种添加剂,如一种或多种粘合剂、增塑剂、润滑剂、加工助剂等。在压制或挤出(或其他粒料/核形成过程)期间,铝会发生塑性变形,以便在SiC晶粒周围流动。然后,在随后的在氧气存在下的热处理(即,煅烧)期间,铝熔化并重新排列到SiC晶粒之间的空隙中,并在高温(例如,约 850°C 或更高的加工温度)下被氧气转化成氧化铝。铝从热处理气氛中清除氧气,不仅防止SiC晶粒的氧化,而且将大部分铝转化为保护性氧化铝。氧化铝以及将被截留在基质中的任何未氧化的铝在催化剂使用期间提供SiC晶粒免受蒸汽和氧气侵蚀的覆盖和保护。在指定的热处理温度下,当热处理温度超过铝的熔点(660°C)时,在高压压制过程或高温热处理过程中未与体系中的其他材料形成合金的铝变为液态。保持纯的铝的部分将熔化并可能流入SiC晶粒之间和周围的间隙中,从而使铝更易接近氧气以便形成氧化铝基质。在最终结构中,添加到SiC中的铝将转变为氧化铝,其中一部分铝被认为与其他材料形成合金,从而在SiC晶粒周围提供稳定的保护性基质,而不会在催化剂使用期间(例如,在高温甲烷蒸汽重整期间)在核内形成内部液膜。还据信一些形成的氧化铝将暴露在核的表面上,从而为核提供进一步的保护。当将Si与Al结合使用时(例如,作为Al-Si合金粉末),据信一些Si将被截留在氧化铝基质中,并且一些Si在煅烧期间将氧化并与氧化铝反应形成莫来石($Al_6Si_4O_{13}$)。

[0055] 通过在催化剂核的SiC晶粒周围提供内部保护性氧化铝基质,本披露的实施例在很大程度上保留SiC的有利热特性,同时保护SiC免受氧化和腐蚀。氧化铝内部保护性(或阻挡层)基质的添加可以通过限制致密SiC核的氧化和腐蚀来延长催化剂的商业寿命,从而获得更长且商业上可接受的催化剂寿命。在一个实施例中,催化剂的寿命范围从6个月至5年。在另一个实施例中,在需要在工业重整管内更换之前,催化剂的寿命范围从6个月至30个月。这样的延长的催化剂寿命可以在工业压力为20巴,S:C比率为3,气体时空速度(“GHSV”)为 2000h^{-1} ,以及反应温度超过 800°C 下实现。

[0056] 在一些情况下,将SiC粉末与Al-Si合金(例如,含有最高达约25%的Si、在约5%与约20%之间的Si、在约10%与约15%之间的Si、或在约11%与约13%之间的Si的合金)混合,而不是使用纯或基本上纯的Al。此外,合金中的Si用于降低金属成分的熔融温度和/或改善熔融金属的润湿性。在一个实施例中,使用熔点小于600°C的Al和Si的共晶或接近共晶的合金。

[0057] 可替代地,可以将纯或基本上纯的Al和Si粉与SiC组合而不是Al-Si合金。同样,考虑了可以使用熔融温度低于1400°C的其他铝合金或甚至其他金属或金属合金(与Al或Al-Si一起或代替其)。

[0058] 对于高能量需求的反应(例如强烈的吸热或放热的反应),SiC的高导热系数有利于将热量径向地驱入吸热反应室中,或者如果以热有效形式布置了SiC,则从放热反应室中径向地去除热量,如本文关于本披露的粒料或微粒催化剂结构所描述的。本文所述的催化剂还将出人意料地提供用于自热反应的优势。本披露的催化剂的较高的有效导热系数将通过增加轴向传导和热传递而减小由于组合自热反应的强烈放热部分而引起的管式反应器内的局部轴向热梯度。通过催化剂床内的轴向传导,热量更有效地传递到组合自热反应内的吸热反应中。尽管对于自热反应,总体或整体反应能量或热量是平衡的,但放热反应及其热释放的局部速率通常超过吸热反应的局部反应速率。这导致局部热点的形成。本披露的催化剂通过给予更多的时间和更高的温度以使较慢的吸热反应在反应管末端达到较高的反应程度来减少反应通道前部热点的数量并提高总体过程效率。

[0059] 本披露的催化剂核的氧化铝保护性基质可以例如由包含分散在SiC中的铝的组合物通过使铝塑性变形(例如,在粒料形成期间)以便在SiC晶粒周围流动,并且此后通过氧化热处理过程在SiC晶粒周围形成氧化铝保护性阻挡层产生。任选地,可以包括硅,如通过使用分散在SiC粉末中的Al-Si合金和/或通过将Si粉末与Al粉末一起添加。

[0060] 在一个具体实施例中,将SiC粉末与铝以及任选地硅粉末或亚颗粒(这些术语可互换使用)混合。然后将该混合物在高的压力或负荷下压制,或可替代地挤出成粒料(或其他希望的形状),并且然后煅烧以形成结合的(即,熔融的)结构,其中晶粒粘附在一起且不易散开。作为结合结构的测试,如果压制的颗粒从一米的高度掉落,则其不会破碎或破裂成原始晶粒排列。如本文进一步解释的,可以在用催化活性材料或其他涂层(例如,界面层)涂覆之前或之后将粒料煅烧。在环境空气中,粒料煅烧温度可以例如在850°C与1450°C之间变化,持续时间在约0.5与24小时之间,或在约900°C与约1000°C之间持续至少两个小时。如本文进一步指出的,在一些实施例中,可以在各种温度下和在各种条件下采用多个热处理步骤。结果是由通过Al₂O₃的晶间相结合在一起的角形SiC晶粒构成的SiC/Al₂O₃复合核(例如,粒料)。

[0061] 在煅烧之前,粒料(或其他形状)由碳化硅(SiC)粉末和铝-硅(Al-Si)粉末构成—后者作为Al和Si粉末的混合物或作为Al和Si的粉末合金。在一个具体实施例中,将不同粒度的SiC粉末与Al-Si粉末共混。可以使用两种或更多种不同粒度级的SiC粉末,以便优化生坯(例如,粒料)内的颗粒填充。例如,可以将SiC的粗粒部分(例如,平均直径为约30至约70微米)与较少量的SiC的细粒部分(例如,平均直径为约15至约30微米)共混,其中细粒部分用于填充在粗粒部分之间的大空隙中。将粉末混合物进一步与各种添加剂混合,如一种或多种有机粘合剂(聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛(“PVB”,乙基或甲基纤维素等)、和/或一种或

多种增塑剂(例如,邻苯二甲酸丁苄酯(“BBP”)、乙二醇、聚乙二醇等)。这些添加剂允许对细粉末进行加工(例如,通过盘式干燥,粉碎和筛分离,或通过喷雾干燥)以形成较大的附聚粉末,其更易于进料到干压操作(或其他粒料形成设备)中。此外,为了有助于压制操作,可以将润滑剂如硬脂酸锌、硬脂酸和/或碳粉如石墨添加到附聚粉末中以简化干压操作。

[0062] 虽然可以使用干压来形成催化剂核(例如,作为粒料),但是可以使用各种其他方法来形成核,如挤出、湿压、粉浆浇铸、等静压压制、注射模制、以及其他常用的陶瓷形成方法,前提是所述方法施加足够的压力以在生坯状态下达到目标密度(共混的SiC/Al粉末的理论密度的 $\geq 60\%$)并引起铝的塑性变形。

[0063] 虽然压制或挤出的粒料可以在粒料形成后进行煅烧,但是在替代实施例中,粒料可以在进行煅烧前在基本上贫氧的环境中进一步进行煅烧前高温热处理。当使用时,煅烧前热处理步骤可能导致铝(或铝合金)颗粒烧结(例如,在高于约 400°C 的温度下)并进一步熔化和聚结(例如,在高于约 550°C 的温度下),从而允许微结构的重新排列。该液相还可以通过防止氧气或蒸汽(气体)扩散到结构中在空气或含氧气环境中在高于 500°C 的温度下的随后热处理期间进一步减缓或防止SiC的氧化。因此,煅烧前热处理可以在与煅烧温度相同或不同的温度下,特别是在更低的温度下进行。但是,通常,粒料将在粒料形成后(即,没有煅烧前热处理)在 850°C 至 1450°C 或 900 至 1000°C 的温度下煅烧足以将铝转化为SiC晶粒周围的氧化铝基质的一段时间。煅烧在含氧气环境中进行,如氧气、空气、蒸汽,或前述用氮气、氩气、氢气和/或另一种载气的稀释物。在一个实施例中,将包含SiC和Al(或Al-Si)的粒料在环境空气中煅烧,而无需控制煅烧环境中的氧气量,从而降低成本。

[0064] 核形成实例-一种或多种金属氧化物的保护性基质中的SiC晶粒

[0065] 将180克400粒度SiC(平均直径为约40微米)、45克1200粒度SiC(平均直径为约15微米)和21克Al-Si合金粉末(Valimet共晶合金4047(11%-13%Si),等级S-2,平均直径为2微米)组合并转移到粉末混合器中,在所述粉末混合器中它们保持混合。单独地,通过加热将3.5克PVB溶解在50克异丙醇中。然后在连续混合下将IPA溶液中的PVB喷涂到粉末中。然后将均匀湿润的粉末铺展到浅床中,并在 120°C 下干燥直至完全干燥。向该粉末中添加4wt%的硬脂酸和4wt%的石墨碳(KS-6)。将这些粉末干燥添加,但是添加异丙醇以润湿混合物。将该混合物在压制之前再次干燥。然后将干燥粉末共混物在实验室规模的压机中干压成粒料。压制在手动或自动粒料压机中完成,并且压力可以单轴向或等静压地施加。

[0066] 通过改变所使用的粗粒和细粒SiC部分的类型和量可以改变以上实例。在一些实施例中,粗粒SiC可以选自粒度为230(平均直径为约70微米)至600(平均直径为约30微米)的SiC,而细粒SiC可以选自粒度为600(平均直径为约30微米)至1200(平均直径为约15微米)的SiC。混合SiC粉末中的粗粒SiC的重量百分比可在50%与100%之间变化,而细粒SiC的重量百分比可从0%和50%变化。对于Al-Si合金粉末,可以使用Valimet共晶合金4047(11%-13%Si),其中粒径如中值粒度范围为2至50微米。具体实例包括来自Valimet公司的Al-Si共晶合金4047粉末的S-2、S-5、S-8、S-10、S-15、S-20和S-25等级。可以使用其他Al-Si合金,如具有最高达约25%的Si(在摩尔基础上)的那些。混合物中的Al-Si(或Al,当不使用合金时)的体积可以在SiC的体积的约2.5%与约80%之间、在SiC的体积的约5%与约50%之间、在SiC的体积的约5%与约30%之间、在SiC的体积的约10%与约30%之间、或在SiC的体积的约10%与约25%之间变化。当代替Al或Al-Si合金或除其以外使用其他氧化物形成

金属时,使用相似总量的混合物中的氧化物形成金属(例如,SiC的体积的2.5%-80%、SiC的体积的5%-50%、SiC的体积的5%-30%、SiC的体积的10%-30%、或SiC的体积的10%-25%)。

[0067] 组合的PVB和BBP的体积可以在1%与15%之间变化(基于粒料形成之前的总配制品),而硬脂酸和碳的重量百分比可以各自在0%与15%之间变化。最后,BBP与PVB的体积比可以在0%与50%之间变化。这些变化的总结示于下表2中,其中SiC和Al-Si的量报道为SiC和Al-Si粉末的总量的体积%,并且PVP、BBP、硬脂酸和碳的量类似地报道为SiC和Al-Si粉末的%。图5描绘了具有以上述方式生产的SiC/Al₂O₃核、连同外部催化活性层和在SiC/Al₂O₃核与外部催化活性层之间的额外的界面(即,第三)氧化铝层的催化剂颗粒的SEM图像。

[0068] 表2

组分		量 (范围)	
SiC (vol. %)		55	97.5
粗粒 SiC	粒度	230	600
	Vol. %	47.5	97.5
细粒 SiC	粒度	600	1200
	Vol. %	0	50
Al-Si	尺寸 (μm)	2	25
	Vol. %	2.5	45
PVP + BBP (vol. %)		0	15
BBP/PVP (vol. %)		0	0.5
硬脂酸 (wt. %)		0	15
碳 (wt. %)		0	15

[0069] 通过Al-涂层沉积进行氧化铝界面/第三层沉积的实例

[0071] 如前所提及,本披露的催化剂的一些实施例包括涂覆在核上的一个或多个界面(即,第三层)。包括SiC和Al₂O₃的催化剂核涂覆有一个或多个这些界面(即,第三层),以在暴露于高温下的氧化环境时进一步保护SiC成分免受氧化。在此类条件下,在未受保护的SiC上,发展出缓慢生长的二氧化硅鳞层(scale)。该鳞层充当氧气进一步扩散到颗粒的核中的阻挡层并且由此防止了基材的进一步侵蚀。然而,所得二氧化硅鳞层的主要缺点是其易挥发(例如形成Si(OH)₄)和在碱金属盐存在下易腐蚀(例如形成Na₂SO₄),这限制了预期目的适用性。为了减轻这种情况,保护性“第三层”涂层充当了大气与SiC表面之间的阻挡层。在一些实施例中,一个或多个界面层中的每一个包括氧化铝、二氧化硅、二氧化钛、氧化锆、或前述的两种或更多种的混合物或氧化物(例如,莫来石)。

[0072] 在一些实施例中,一个或多个界面层的密度是理论密度的≥80%、≥90%、或≥95%。在一些具体实施例中,一个或多个界面层的密度大于核的密度。

[0073] 作为另一个实例,可以将铝或含有其他过渡金属或金属混合物与金属氧化物的铝合金的外层作为薄涂层施加在载体材料的表面上以便形成界面层,其在煅烧后被转化为基

本上致密的氧化物层。

[0074] 在该体系中用于形成一个或多个界面层的金属和/或金属氧化物的粒度可以控制在特定范围内。例如,可以控制粒度使得基本上大多数颗粒的尺寸落在约2微米。颗粒尺寸的范围可以从小于1微米至高达20微米变化。

[0075] 该方法的一个实例是施加到核表面的薄铝涂层。可以通过多种方法施加涂层,所述方法包括但不限于:浸涂、喷涂、旋涂、或真空渗入,手动施加或通过自动过程施加。所用的涂层浆料可以从完全有机溶剂和粘合剂体系到具有聚合物粘合剂的水性溶剂体系,或其组合变化。涂层材料可以从纯氧化铝材料到与其他金属、金属氧化物或非金属混合的氧化铝变化。而且,可以将界面涂层施加到预煅烧的载体材料上,或者如下文所披露的那样施加到如此形成的核形状上。煅烧后,涂层中的任何金属(例如,铝)转化为氧化铝。

[0076] 在该特定实例中,采用了完全基于有机物的涂层介质。表3披露了用于第三层涂层的涂层浆料的组成。列出了成功的涂层配制品范围的实例,但不应视为对潜在涂层体系的限制。

[0077] 表3

原料	悬浮液中的重量百分比 (%)	
	最小值	最大值
Al-Si 粉末, S-2	5	45
[0078] 乙酸甲酯	40	87.5
乙基纤维素	0.25	5
α 松油醇	7.5	20
乙酰丙酮化物	0.5	2.5

[0079] 将浆料沉积到本披露的预先煅烧或预先未煅烧的材料核上。在该实例中,涂层手动地或可替代地使用自动喷涂设备通过基于有机物的气溶胶喷涂方法沉积到核上。在这两种方法中,取决于最终涂层所需的厚度,喷涂以一步完成或通过具有中间干燥循环的几次重复涂覆来完成。干燥循环可以在从60°C至150°C的不同温度下。一旦干燥,将涂覆的粒料在范围从800°C至1500°C,但优先在1000°C与1300°C之间,并且甚至更优先在1250°C与1350°C之间的温度下煅烧。结果是基本上致密的($\geq 80\%$ 理论值)氧化铝界面层,其还包含少量的莫来石(由于使用了Al-Si合金)。在图1中示出了使用手动喷涂施加并转化为氧化铝层的铝衍生涂层的实例。

[0080] 通过玻璃形成剂的气溶胶沉积获得的BSAS“第三层”保护性涂层的实例

[0081] 如前所讨论,一种保护本披露的催化剂载体材料的核的方法涉及在如前所述的其他元素如铝或铝和硅的混合物或合金的存在下处理SiC。这为SiC提供了在高温条件下在高蒸汽环境中优异的抗氧化保护。

[0082] 在该实例中提出了两种另外的保护SiC核免受氧化的方法,一种方法在基于SiC的复合核中使用钡锶铝硅酸盐(BSAS)作为第二相,以及另一种方法围绕Si-C核使用保护性BSAS涂层。图2描绘了通过这两种方法获得的材料的实例。这些SEM图像中的白色层是BSAS。

[0083] 尽管已经使用BSAS来证明这一概念,但是可以类似地用于这些涂层中的潜在的玻璃相形成剂是通过玻璃形成氧化物的预反应制备的多晶固体,如CaO-SiO₂-Al₂O₃、或MgO-

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、或 $\text{BaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。其他合适的玻璃可以包括在玻璃相形成剂中的碱土金属元素的二元混合物(如BSAS本身),在配制品中添加替代碱土金属元素的稀土元素,或添加少量 B_2O_3 或 TiO_2 作为玻璃改性剂。通常,碱土金属铝硅酸盐,用稀土元素改性,碱土金属铝硅酸盐的硼硅酸盐变体,或这些配制品中任何一种的二氧化钛改性的变体将足以提供密封的气密性涂层。此外,此类玻璃涂层可以包括第二晶体陶瓷相添加物,如氧化铝、二氧化钛、氧化锆莫来石或其他常见的氧化物陶瓷,以改变在热处理期间层的热膨胀及其致密化行为。在此类复合涂层中,晶体氧化物相的含量可高达涂层固体的40体积百分比。

[0084] 在第一实例中,在烧结(即,热处理)粒状Si之前或之后,将BSAS涂覆到粒状SiC上。如果在烧制SiC之后施加,则随后对BSAS涂层进行热处理。该涂层的热处理导致在核材料上形成基本上致密的保护层。BSAS涂层保护SiC核在使用期间免受氧化和腐蚀。

[0085] 可替代地,将BSAS添加到SiC粉末中,并将两种粉末一起制粒。该方法类似于先前关于SiC/ Al_2O_3 复合核的制造所描述的方法。此后将粒状粉末在空气中(例如,在高于 1000°C 的温度下)进行热处理。在该处理期间,BSAS熔化,形成玻璃状复合物,所述玻璃状复合物在SiC周围流动,在所述过程中将其涂覆,从而包封SiC并防止氧化。所展示的通过干压和热处理前体粉末的混合物生产SiC/BSAS复合物是一种独特且先前未披露的获得复合材料的方法。图2示出了通过这两种方法获得的材料的实例。这些SEM图像中的白色层是BSAS。

[0086] 由 $(\text{Al}+\text{Al}_2\text{O}_3)$ 制成的氧化铝“第三层”界面涂层的实例

[0087] 在该实例中,使用了完全基于有机物的方法。表4中披露了涂层浆料的具体组成,其提供了在配制品中使用的确切试剂以及这些组分可以具有的范围。浆料可以任选地由水性介质配制。在该实例中,在涂层浆料中使用铝金属和氧化铝的组合。可以按如表4所示的给定比率混合铝金属和氧化铝,使得Al与 Al_2O_3 之间的比率在按体积计2.5%与50%之间变化。

[0088] 类似于先前的实例,将浆料沉积到本披露的预先煅烧或预先未煅烧的核材料上,并干燥。然后将涂覆的核(例如,粒料)在范围从 800°C 至 1500°C ,但优先在 1000°C 与 1400°C 之间,并且甚至更优先在 1250°C 与 1350°C 之间的温度下煅烧。所得材料是核,在所述核周围具有均匀的基本上致密的氧化铝层,如图3所见。

[0089] 表4

原料	分配量 (%)	
	最小值	最大值
Al-Si 或 Al 粉末	5	45
Al_2O_3	5	45
乙酸甲酯	87.5	87.5
乙基纤维素	0.25	5
α 松油醇	7.5	20
乙酰丙酮化物	0.5	2.5

[0091] 多层保护性涂层的实例:

[0092] 在该实例中,本发明催化剂核涂覆有多层涂层,所述多层涂层包括高度致密的(密

封)保护性涂层(第四层)和下面的界面层(第三层)。所述方法产生70%-90%致密的界面层,然后沉积额外的保护性涂层,所述保护性涂层包括氧化铝粉末涂层,其含有少量添加的玻璃相形成剂,以下称为(Al_2O_3 +玻璃形成剂)。在1000°C-1400°C下烧制后,多层结构在核上产生密封涂层。

[0093] 对于界面层,使用“通过Al-涂层沉积进行氧化铝“第三层”沉积的实例”的方法在核的表面上沉积10-40微米厚的铝金属粉末层。在一个实施例中,将该涂层在空气中在1000°C-1400°C下加热以产生70%-90%致密的氧化铝涂层。在该热处理之后,通过浸涂、喷射沉积等施加厚度为20-80微米厚度的(Al_2O_3 +玻璃形成剂)粉末涂层。然后将沉积的涂层在空气中在1000°C-1400°C下烧制,以产生密封的保护性涂层。

[0094] 在第二实施例中,在通过浸涂、喷射沉积等沉积厚度为20-80微米厚度的(Al_2O_3 +玻璃形成剂)粉末涂层之前,将初始铝衍生层干燥,但不进行热处理。然后将两种沉积的涂层在空气中在1000°C-1400°C下烧制以产生密封涂层。

[0095] (Al_2O_3 +玻璃形成剂)配制品由(75%-99%)商业氧化铝粉末构成,余量(1-25wt%)是玻璃相形成材料。玻璃形成剂的熔化有效地允许提高涂层的致密性,对下面的表面的更好的粘附性以及热处理期间涂层的顺从性以允许实现密封涂层。

[0096] 玻璃形成剂的合适候选物包括通过玻璃形成氧化物的预反应制备的前体共混物,如CaO-SiO₂-Al₂O₃ (“CAS”)或MgO-SiO₂-Al₂O₃ (“MAS”)、SrO-SiO₂-Al₂O₃、或BaO-SiO₂-Al₂O₃。其他合适的玻璃相形成剂包括混合的碱土金属铝硅酸盐(例如,BSAS)、掺杂稀土元素的碱土金属铝硅酸盐、或B₂O₃或TiO₂改性的碱土金属铝硅酸盐。

[0097] 在当前实例中,以预反应的氧化物混合物的形式将CaO-Al₂O₃-SiO₂和MgO-Al₂O₃-SiO₂家族的共晶配制品添加到氧化铝涂层中。将玻璃相形成剂与Al₂O₃粉末以适当比率的混合物在水溶液中混合。

[0098] 为了合成玻璃相形成剂前体(表5),共晶CAS和MAS组合物(基于最终配方中的各种氧化物)由硝酸钙或硝酸镁、胶态二氧化硅(SiO₂)和勃姆石(A100H)在水中共混,然后在150°C下干燥并压碎以形成粉末。然后将前体粉末在1000°C下煅烧以使氧化物预反应,并将粉末的表面积降低到在8与12m²/g之间。

[0099] 表5

条目	氧化物			
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
[0100] CAS 玻璃共晶	24.3%	0.0%	62.4%	13.3%
MAS 玻璃共晶	0.0%	20.3%	61.4%	18.3%

[0101] 然后将玻璃相形成剂粉末与氧化铝和合适的聚合物添加剂(分散剂、增塑剂和粘合剂)在水性悬浮液中共混,如表6所列。以各种比例混合可商购的氧化铝和合成的CAS或MAS,或其他玻璃形成剂。虽然水性悬浮液示于表6中,但也可以使用基于有机物的溶剂体系。

[0102] 涂层施加过程优先地通过浸涂过程来完成,但是也可以通过喷射沉积过程和本领域技术人员已知的其他涂覆过程来完成。涂层厚度通过这些过程控制并且可以从20至超过

80 μm 变化,将涂覆的粒料在空气中在1000 $^{\circ}\text{C}$ 与1500 $^{\circ}\text{C}$ 之间、但优先在1200 $^{\circ}\text{C}$ 与1400 $^{\circ}\text{C}$ 之间的温度下进行热处理。密封涂覆的粒料的截面SEM显微照片示于图4中。

[0103] 表6

	组成	范围 (%)	
		低	高
	氧化铝	12	80
[0104]	铝硅酸钙 (CAS)、铝硅酸镁 (MAS)、或其他玻璃相形成剂	0	30
	聚乙烯醇	0.1	5
	乙二醇	0.1	5
	水	20	80

[0105] 如在下一部分中更详细地描述的,可以在复合核的热处理(即,煅烧)之前或之后,将催化活性材料施加到以上述方式生产的SiC/Al-Si核上。所得核/壳催化剂由至少两个不同的层和功能构成。第一层由高导热系数和高全法向发射率SiC核构成,其作用是改善反应器容器内径向或轴向热传递。任选的第三层是氧化铝的保护层或阻挡层,其作用是最小化腐蚀蒸汽进入下面的SiC核并且从而延长有用的催化剂寿命。在一些情况下,该任选层可能是希望的,以便除了(或代替)在核内晶粒周围形成的氧化铝而完全钝化下面的SiC。该任选的第三阻挡层优先由连续的致密氧化铝层构成,其中密度是理论值的在80%与100%之间。该任选层可以通过施加铝涂层(例如,作为浆料),然后在氧气环境(例如,环境空气)中进行热处理以将铝转化成致密氧化铝涂层来形成。第二层是催化活性材料的外层。在一些实施例中,该第二层由两个子层构成:惰性但多孔的高表面积载体;以及布置在多孔高表面积载体内的催化活性金属,以便催化所希望的反应。

[0106] 在一些实施例中,第一层由从50至50,000微米的平均粒料直径定义,优选范围从200至15,000微米平均直径。第三区域由范围从0.3至50微米的平均厚度定义,其中密度大于理论值的80%。第二区域或活性催化剂涂层由5微米至200微米的平均厚度范围定义,优选范围是10至100微米厚度。

[0107] 涂覆催化剂载体材料的方法

[0108] 许多工业过程的性质要求用其粒状形式代替粉末催化剂。这样做时,避免了与粉末相关的困难,如处理、配量和精确测量。在一些过程如SMR中,由于涉及的过程条件,即,高压、蒸汽和流动条件以及流过小的粉末床的相关过大且因此不经济的压降,因此无法使用粉末催化剂。在这些条件下,粉末催化剂进一步倾向于被吹向反应器的下游并进入产物流中,这是不希望的。

[0109] 通过将粉末造粒,减少压降并显著提高处理性和易用性,避免了与在工业过程中使用粉末有关的问题。工业过程尤其如SMR、催化部分氧化、干重整在反应器中使用粒状催化剂。例如,在SMR中,将活性金属(Ni)浸渍到粒状高表面积氧化铝中。

[0110] 在本披露中,催化剂包括由具有保护性外涂层(例如,致密氧化铝或BSAS)或SiC/ Al_2O_3 的复合物(添加了Si)的预烧结的 α 和 β 碳化硅粒料构成的高导热系数和发射率的载体材料(即,核)。首先通过干压或挤出将粉末造粒,并且然后在氧气环境中进行热处理。此后,将粒料用催化活性层涂覆,由此提供核/壳催化剂。涂覆方法和选项在本文中进一步描述。

[0111] 为了保护核SiC在高的蒸汽和温度条件下免受氧化,可以采用几种方法。首先,可以将SiC与有助于其保护的金属如Al-Si粉末混合,其中在压制后,铝塑性变形以在SiC颗粒周围流动,从而在随后的氧化热处理期间在SiC晶粒周围形成氧化物相。其次,可以将钽铈铝硅酸盐(BSAS)的混合物添加到SiC粉末中并在干压成粒料之前制粒。此后将粒料在空气中在从高于 1000°C 至 1500°C 的温度下进行热处理。在该处理期间,BSAS反应形成玻璃状复合物,其熔化,在SiC晶粒周围流动并将其涂覆。BSAS具有良好的保护特性。第三,可以在烧制核材料之前或之后,将BSAS(或另一个保护层如致密氧化铝)涂覆到粒状SiC上(纯的或作为SiC/ Al_2O_3 复合物)。在 1000°C 至 1500°C 下对该涂层进行热处理导致在核材料上形成保护性BSAS涂层。BSAS涂层确保了保护核免受氧化。在图2中提供了保护核的最后两种方法的实例。

[0112] 在本披露中,以较早讨论的各种选项来加工本发明高导热系数材料,如:(1)可商购的粒状SiC材料可以涂覆有保护性外层如BSAS,(2)可以将BSAS添加到可商购的SiC中并在进行热处理之前制粒,(3)可以将Al和Si的混合物混入可商购的SiC粉末中,制粒,造粒(或以其他方式形成)并且此后进行热处理。在这些选项中,所得粒料进一步用催化活性材料或催化活性材料的载体层(即,界面层)的外层涂覆,导致形成核-壳催化剂。外层可以在催化剂载体(即,核)已经进行热处理之后或在热处理之前(即,施加到“生坯”核材料)施加。在任一种情况下,通常在不同温度下对沉积的外层进行热处理,以便使沉积的外层附着到核载体材料上。沉积的层的尺寸变化,其中平均层厚度是从 $10\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 。正是该层浸渍有用于各种催化应用的催化金属(除非将催化活性材料掺入沉积到核上的外层中)。

[0113] 在一些实施例中,将外层从含有选择的材料的浆料沉积到尚未进行热处理(即,仍是生胚)的粒状高导热催化剂载体材料上。在其他实施例中,外层的沉积是在已经热处理过的核上完成的。在这两种情况下,沉积的外层均在范围从 600°C 至 1500°C 或从 850°C 至 1450°C 的不同温度下进行热处理。

[0114] 本披露的催化剂的一个或多个外层可以以多种方式(包括喷涂或浸涂)施加至SiC/Al-Si复合核。在喷涂中,将外层的材料以有机或水性浆料的形式喷涂到粒料上。在浸涂中,将粒状颗粒浸入含有外层材料的有机或水性浆料中。本发明催化剂载体核的实例在图5的SEM图像中示出,其中含Ni催化活性层的外层(显示为C)已经沉积到SiC/ Al_2O_3 复合核(A)上,介于中间的是氧化铝界面层(B)。

[0115] 如上所指出,本文所述的催化剂是核-壳型的,其是通过将外层物理沉积到SiC/Al-Si固体核上而制备的。该外壳可以是随后浸渍有催化活性材料的界面层,或者是沉积有已经掺入其中的催化活性材料的层(例如,氧化物多孔催化剂相)。

[0116] 在一个实施例中,压制的粒料涂覆有含有呈金属或氧化物形式的第二材料的有机或水性浆料。浆料由已知的过渡金属和金属氧化物催化剂载体材料构成。在一个实施例中,浆料包含通过多元醇工艺合成的Ni颗粒(或其他PGM颗粒)的纳米级悬浮液。涂覆后,使浆料干燥,使得固体涂层保留在表面上。对于基于浆料的催化剂涂层,煅烧步骤是常见的,以氧

化在浆料的形成中使用的粘合剂和其他基于碳的材料。催化剂煅烧步骤的作用还是将催化剂涂层结合到表面上。所述材料大致分为两类：(1) 负载的催化剂粉末，和(2) 催化剂载体粉末。前者是指已经含有活性催化剂的催化剂载体粉末，而后者是指没有活性金属但在形成复合涂层后浸渍有活性催化剂金属的载体粉末。可以作为包括布置在整个高表面积载体上的活性金属的完整的催化剂或者仅高表面积载体而没有将活性金属添加或涂覆到压制的粒料上来将活性催化剂层添加到或涂覆在压制的粒料上。在后一种情况下，在第二步骤中将活性金属浸渍到已经涂覆在粒料上的多孔载体层中。

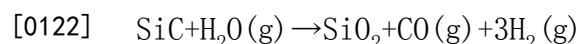
[0117] 可以例如通过将所希望的粉末材料添加到有机介质如但不限于乙基纤维素、聚乙烯醇或 α -松油醇中来制备涂层浆料。粉末材料可以选自以下非穷举性清单：尤其铝-硅、掺杂氧化锆-二氧化铈的氧化铝、氧化铝、掺杂氧化锆的二氧化铈、氧化铝-二氧化硅混合物、 γ -氧化铝、 α -氧化铝、镁促进的氧化铝、钙促进的氧化铝、钠促进的锆-铈氧化物、氧化铈、二氧化钛促进的二氧化硅。这些材料将在核上形成涂层，所述涂层支撑掺入浆料中的催化活性材料，或者在热处理后可以浸渍有催化活性材料。以上氧化物可以以分散的纳米簇、斑点、圆点等形式在有或没有布置在其中的以下催化活性金属的情况下施加：尤其镍、铂、铑、钌、钴、铈、铪。可以任选地添加已知起到促进作用或抑制焦炭形成的元素。

[0118] 通过将温度缓慢升高至目标温度并在所述温度下保持约至少1小时，将如此干燥的涂层在粒料上煅烧。催化剂煅烧温度可以在从约300°C至约800°C的范围内。煅烧过程的氧气环境（例如，环境空气）将导致催化剂浆料形成中使用的任何粘合剂燃烧掉。在催化剂煅烧步骤之后，催化剂涂层将融合到下面的 $\geq 60\%$ 理论上致密的SiC核上，并且催化剂涂层将保留孔隙率并大体上不含有有机粘合剂。

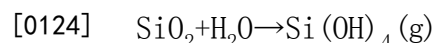
[0119] 如果所施加的涂层不包括催化活性材料，则用于制造核-壳催化剂的最后步骤是用活性催化剂金属离子渗入（即，浸渍）该层。所考虑的金属离子溶解在介质优选水中，但也可以是有机。将粒料浸入介质中，此后离子浸渍多孔外层。在例如范围从约五分钟至约四小时的限定时间之后，将金属离子渗入的载体材料从溶液中排出并例如在120°C下干燥在30与60分钟之间或更长的时间段。最后，将载体材料在空气中在不同目标温度下煅烧，以便例如去除粘合剂（例如残留的有机物）。

[0120] 本发明的催化剂结构及其由其抗氧化性定义的载体

[0121] 当应用涉及暴露于许多化学反应（包括但不限于蒸汽甲烷重整）典型的氧化环境和高温时，碳化硅（SiC）和基于SiC的复合物需要保护性涂层。在这些条件下，SiC经历在蒸汽中同时氧化和挥发。SiC在高温下暴露于氧气通过以下方式氧化：



[0123] SiC的氧化受到氧气向材料核的质量转移的限制。因此，氧化将是不均匀的，朝着材料核减慢。还已经确定，与高温下的干进料混合物相比，在水存在下，SiC的不希望的氧化得到增强。这种氧化是由于SiO₂在水中的显著溶解性，这改变了有利于形成不希望的SiO₂的速率。在水的存在下，SiC的挥发后的反应按照以下：



[0125] 在催化化学反应期间，SiC催化剂载体的潜在氧化特别成问题，因为催化剂涂层下面的基础层可能变弱，使得由于剥落和分层可能损失涂覆在弱基础层顶部的催化剂。催化剂的损失表现为在化学反应器运行期间催化剂失活，这于是降低了效率。此外，剥落在填充

床反应器内引入细粉,其可能阻塞一些气体路径,从而导致压降增加和工艺或反应效率降低。

[0126] 如本文先前所述,根据本披露的实施例的催化剂载体可以通过将SiC与Al(以及任选地Si,特别是通过使用Al-Si合金)预混合,压制成致密粒料,并且然后通过在氧气环境中在高温下加热进一步熔合来制造。与常规的多孔SiC相比,所得材料(SiC/Al₂O₃)具有增加的密度并且具有优异的抗氧化性特性。研究所得的SiC和氧化铝压制的粒料的复合物中SiC的氧化行为的实验揭示了这样的复合材料,不同于在高温下在空气和蒸汽气氛中容易氧化的裸SiC,所述复合材料对氧化和随后的挥发具有高度耐受性,如通过在下面看到的在此类条件下的低重量增加所示。

[0127] 通过在空气中25%蒸汽的环境中在900°C的温度下加热材料来测试具有层1和2的粒料对氧化和挥发的耐受性。在进行老化测试之前,首先将在900°C下在蒸汽中测试的材料在1250°C的温度下进行加工或热处理一小时。对于该测试,至1250°C的加热速率为3°C/min并且冷却速率为5°C/min。类似地,已经研究了在合成气体(3%氢气,其余为氮气)中50%蒸汽的环境中在从1050°C至1450°C的不同温度下加工的材料(涂覆或未涂覆)的氧化行为。已经研究了不同时间段的这些反应。图6A和6B是描绘来自这些研究的样品结果的照片,以及图7是在研究期间样品重量增加的曲线图。在图6B的照片中,在900°C下在空气环境中在25%蒸汽中44小时的时间段后,没有可见的材料变化(没有重量增加也没有颜色变化)。相比之下,在相同条件下的商业SiC粒料(图6A)被完全氧化,如从图6A中未受保护的SiC粒料中的白色所见。图7示出了随着时间的推移显著重量增加是如何发生的,以及在工业甲烷重整催化剂所需的高温环境与蒸汽下使用时保护SiC的重要性。

[0128] 为了进一步量化重量增加,将要进行该测试的粒料称重并首先在150°C的温度下干燥。将干燥的粒料装载到氧化铝陶瓷舟皿上并且然后滑入一英寸镍-因科镍合金(Inconel)管的热区。使合成气体(N₂中的3%H₂)流穿过粒料,并将管以3°C/min的温度加热到900°C。一旦炉温达到超过300°C,就将水(使用HPLC泵泵送)引入管中。水穿过维持在500°C的汽化区,这将水变成蒸汽。引入的水使得蒸汽分压是总气态化合物的50%。当炉达到900°C时开始测试持续时间。在定时测试结束时,炉以5°C/min冷却。当炉温达到约300°C时,将水关闭。当炉已基本上冷却至低于100°C时将粒料卸载,并立即记录其重量。本发明的SiC和氧化铝复合粒料的累积重量增加在300小时内小于1%重量增加,并且更优选地,当在合成气体中50%蒸汽的混合物中在900°C下测试时,受保护的本发明粒料在300小时内将具有小于0.1%重量增加。通过测试催化剂颗粒(即,涂覆有催化活性层的核将获得相似的结果。

[0129] 如本文先前所讨论,首先使用SiC和铝晶粒的混合物形成压制的粒料。铝分散在粒料内并在高压压制操作下在SiC晶粒周围塑性变形。晶粒由基本上微米尺寸的SiC颗粒(范围从0.1微米至50微米)定义,所述颗粒与铝颗粒(从0.1微米至50微米)混合,然后致密化并形成粒料,如通过使用高压造粒压机产生的。当由SiC和铝构成的粒料经受初始热处理过程时,铝优先与氧气(以空气、氧气和/或蒸汽的形式)反应,以在粒料的SiC晶粒的暴露的或气体扩散可达到的(不包括固态扩散)表面积周围形成由氧化铝构成的保护性鳞层。保护性鳞层的最优选形式是 α -氧化铝相。在一个实施例中,保护性鳞层包括氧化铝相的组合。氧化铝的相是通过选择热处理条件(主要是温度)来控制的。高于约900°C, α -氧化铝变得有利,并且在较低温度下形成的氧化物进一步转化为基本上致密的 α -氧化铝相。在一些实施例中,

保护性鳞层由 α -氧化铝构成并且具有范围从约0.3至3微米的平均厚度。保护性氧化铝鳞层的形成在超过约850°C的高温下发生,如通过在900°C至1000°C下煅烧2至20小时。

[0130] 保护内部压制的SiC晶粒的基本上致密的氧化铝层的形成将减少SiC晶粒的氧化或降解并延长催化剂寿命。所得催化剂核材料将示出在300小时内小于1%重量增加,并且更优选地,当在合成气体中50%蒸汽的混合物中在900°C下测试时,受保护的本发明粒料在300小时内将具有小于0.1%重量增加。通过测试催化剂颗粒(即,涂覆有催化活性层的核将获得相似的结果。

[0131] 所得催化剂,如在形成保护性氧化铝阻挡层之后和在随后涂覆活性催化剂之后产生的,将在甲烷蒸汽重整反应运行期间在100与1000小时之间的运行时间内,将展示出小于1%的活性损失。催化剂由于其保护性内部阻挡层耐受下面的高导热系数SiC核的氧化腐蚀,因此在更换前的预期催化剂寿命为至少两年。在两年寿命期间,可能需要原位再生循环以改善催化剂性能,但催化剂对于运行和氢气生产仍然有效。催化剂的运行条件为20巴,蒸汽与碳比率为至少3,GHSV为至少2000h⁻¹,以及管壁温度为至少850°C,其中甲烷转化率超过50%和或平衡接近温度更接近至少50°C。

[0132] 在另一个实施例中,根据本披露的催化剂将匹配蒸汽甲烷重整管的延长寿命。随着管寿命的增加,与管更换相对应的维护和工厂停机时间与催化剂寿命和催化剂更换周期相匹配。最终结果是甲烷蒸汽重整装置以增加的正常运行时间运行。在一个实施例中,通过使用本发明催化剂,甲烷重整装置的正常运行时间大于0.95并且更优选大于0.98,并且在最优的实施例中,装置的正常运行时间超过0.99。超过约0.99的正常运行时间相当于在至少大约两年的运行周期内没有氢气产生的一周的周转时间或停机时间。在一周的周转时间期间,将反应管和容纳在其中的本发明催化剂都进行更换以最大化甲烷蒸汽重整装置所希望的生产率或正常运行时间(由运转率或装置生产产品的的时间比例来定义)。例如,使用本披露的催化剂每天生产至少10MM标准立方英尺氢气的商业氢气装置连续运行12个月,其中连续包括使用持续少于48小时的中间催化剂再生循环但不是完全装置停工(如更换管子将需要的)。

[0133] 使用披露的催化剂的改善的选择性氧化反应

[0134] 选择性或部分氧化反应将小摩尔体积的氧气(以纯氧气,空气或在一定程度上用惰性气体稀释的形式添加)与可以呈气相或液相的烃反应物组合。氧气在固体催化剂上与反应物烃反应,优先生成高价值产物。一小部分氧气可能与反应物和/或所希望的产物组合,以形成不希望的深度完全氧化或燃烧产物。这些反应对于希望的部分或选择性氧化反应是放热的,并且反应能量小于氧分子形成完全燃烧产物而释放的热量。当热量从任何串联-并联反应中释放出来时,温度升高,朝向不希望的深度氧化反应的反应速率增加。因此,有利的是在这些反应期间减少催化剂上的温度升高,以便对目标或所希望的部分或选择性氧化产物产生更高的选择性。

[0135] 示例选择性氧化反应是在商业VPO(钒-磷-氧)催化剂上由正丁烷生产马来酸酐。如Hofmann和Turek(2017)所述,气固反应机理是串联-并联的,其中深度氧化产物可与所希望的产物马来酸酐的生产并联和串联形成。选择性对反应器温度高度敏感,并且通过催化剂微粒床的热量排出是有效生产的重要参数。

[0136] Hofmann和Turek比较了对于4800h⁻¹的GHSV,420°C的反应温度和1.4%的正丁烷初

始浓度的1.5mm和3mm催化剂床厚度的性能。在1.5mm的反应直径(作为填充在微通道缝隙或腔室内的VPO催化剂颗粒测试)和约400微米的平均催化剂颗粒直径下,在约60%的正丁烷转化率下,对马来酸酐的选择性为约65%。在约95%的较高的正丁烷转化率下,马来酸酐的选择性下降至约55%。随着转化率的提高,选择性降低是催化剂床内分压变化的结果,这有利于深度氧化反应路径。

[0137] 对于相同的催化剂粒度和反应条件,在3mm的较大通道缝隙或间隙或直径下,在约95%的转化率下选择性下降至约45%,而在1.5mm缝隙中在相等转化率下选择性为55%。与1.5mm缝隙相比,对于较大的3mm缝隙,在相等的转化率和GHSV下较低的选择性是填充在3mm反应器间隙内的催化剂微粒床内温度升高的结果。

[0138] 在1.5mm缝隙反应器中,所测量的反应器温度是基本上等温的。在这种情况下,3-mm缝隙反应器通过实验示出在3-mm反应器热传递距离上的热点和热梯度为约10°C,其中正丁烷进料浓度为1.4vol%。对于4.5vol%的较高正丁烷进料浓度,对于3-mm填充床缝隙反应器,热点升高至15°C。这种类型的热点形成和选择性氧化反应的产物选择性的降低是常见的。通常降低GHSV以降低局部热量产生速率并保持良好的选择性。

[0139] 在一个实施例中,本披露的基于SiC的催化剂的使用将允许GHSV增加约0.1%至10%,同时保持对等效管直径、进料组成、温度、压力、催化剂组成和平均催化剂粒度的等效选择性。

[0140] 本披露的催化剂能够使固定床或微粒催化剂具有较高的有效导热系数。当将测量的有效导热系数范围应用于选择性氧化反应时,在相同的WHSV、原料组成、温度、压力和活性催化剂组成下,对所希望的部分或选择性氧化反应的选择性的预期增加将高约0.1%至约10%。WHSV(重量时空速度)被定义为每小时原料的重量除以包含在所披露的催化剂的SiC核周围涂覆的活性层或壳中的催化剂的重量。

[0141] 在另一个实施例中,本披露的催化剂可以应用于选择性液相氧化反应。液相反应通常以长得多的停留时间和更低的催化剂WHSV运行。液相反应介质中反应物的质量扩散率比气相质量扩散率低大约3个数量级,并且因此本披露的催化剂的蛋壳(即核-壳)形式将为在液相选择性氧化反应期间有效催化剂使用提供优势。液相氧化也高度放热,并且一些反应可以接近爆炸条件运行。热量排出对于安全运行和维持对目标选择性氧化产物的高选择性至关重要。由于其较高的有效导热系数,因此本披露的催化剂将比传统的固定床粒料更有效地排出热量。预期当在相同的WHSV、进料浓度、温度、压力和催化剂组成下运行时,对高价值选择性氧化产物的选择性将比传统的固定床催化剂增加从约0.5%至15%。在固定床微粒催化剂上进行液相选择性氧化的温度通常是通过在低WHSV下运行来控制的,以最小化热量产生和热的热点,同时最大化所希望的产物选择性。液相选择性氧化反应的选择性通常非常高,因为WHSV非常低。预期使用本披露的催化剂能够增加反应WHSV而不会不利地影响产物选择性。在一个实施例中,液相选择性氧化反应生产率的WHSV将增加1.2倍,同时保持相同的选择性。在替代实施例中,当以相似的烃和氧化剂进料速率、稀释剂组成、温度和压力运行时,与相同组成的催化剂相比,WHSV和反应生产率将从1.05增加到1.3,同时保持相同的选择性。

[0142] 可现场装载而无需装载过程或反应器修改的包含SiC负载催化剂的催化剂

[0143] 蒸汽甲烷重整(SMR)在工业上用于产生氢气并且是高度吸热过程($\Delta H_r = -206\text{kJ/}$

mol)。所述过程在高压(最高达40巴)和高温(高达950°C反应温度或1050°C管温度)下运行,以便确保由于在高的温度和压力下该反应的热力学平衡限制而导致高甲烷转化率。

[0144] 为了维持高温并提供必要的能量以驱动强烈吸热反应,在一系列含有活性催化剂的并联反应器管的外部周围提供热量。已经设计了几种技术来加热反应器。为吸热反应提供热量的方法包括对流热传递、辐射热传递、以及直接燃烧或燃烧器。紧凑型重整器也是加强热传递并降低甲烷重整工业氢气生产的规模和成本的有效开发领域。大多数工业甲烷重整器通过集成的天然气燃烧器提供热量。反应器炉含有容纳燃烧器的箱型辐射段和目的是从离开辐射段的烟气中回收废热的对流段。

[0145] 用于蒸汽甲烷重整的催化剂通常由沉积在高表面积载体、主要是高表面积多孔氧化铝上的Ni制成。替代金属如钴和贵金属也示出高活性,但由于成本尚未被广泛采用。镍表面积是控制催化剂活性的主要因素,但是氢的总生产率主要受热传递而不是催化剂活性的限制。

[0146] 为了用于工业重整器,将典型的Ni/Al₂O₃催化剂成形为长度小于约10cm(通常长度为1至5cm)且直径小于10cm(通常直径为0.5至3cm)的圆柱形粒料。为了确保甲烷与Ni颗粒的最大接触并减少压降增加的可能性,在整个圆柱形粒料中形成了径向孔。将这些催化剂粒料装载到反应器管中,所述反应器管通常直径为约0.1m且长度为最高达约10米。

[0147] 将催化剂粒料装载到工业SMR反应器管中不是简单的过程。典型的10-m管式反应器是从顶部装载催化剂,并且粒料在重力作用下掉落。固有地,当粒料在从高的固定高度装载期间翻滚时,粒料受到大的冲击。公司已经设计了旨在最小化这种机械冲击的装载方法。这些方法包括:(1)使用确保逐渐装入粒料并最小化最大自由下落距离的超大袋和附属袋(supersack and attached sock);(2)使用专有的Unidense设备装载催化剂粒料的Unidense方法;以及(3)其他振动技术可用于沿管长度分阶段致密化催化剂填料,同时最小化催化剂粒料上的机械应力。优选致密填充以便最小化构成工业甲烷重整装置的许多并联管之间的压降不均匀。管之间的流量分配不均将影响性能和催化剂寿命,因为接收较少流量的那些管将不太能够利用外部燃烧器提供的热量并且进而在金属管壁上产生热点。热点会降低反应器管寿命。最终,减少催化剂由于碰撞、磨损和磨损而造成的破碎,以及更致密填充以最小化流动分布不均希望的并有利于催化剂。

[0148] 本披露的催化剂不仅具有有利的热特性,而且它们被设计为自由流动的并且因此可以在当前的SMR反应器管中使用,而无需对现有设备进行任何修改,也无需对现有催化剂装载和填充致密化工具进行修改。本披露的催化剂可以在安装原始管或替换管后现场装载。在替代实施例中,本披露的催化剂可以在装置周转期间被装载到单独的设施中并且与替换反应器管一起运输。该实施例将最小化对现场专用催化剂装载设备的需求,并且可以允许来自专门设施的催化剂装载设备的高利用率。

[0149] 鉴于本披露的催化剂的自由流动性质,其将遵循保形装载特征。如果必须以大于管更换频率的频率更换催化剂,则可以在管变形周围更容易地填充催化剂。在高的温度和压力下运行的工业甲烷重整管在运行期间会由于机械蠕变而随时间变形。由于本披露的催化剂的保形和自由流动的性质,可能不再完全对称的管仍可以相对容易地重新装载。通过允许在工业重整管的使用寿命结束之前更换催化剂或允许与新反应器管同时更换来更换催化剂,本披露的催化剂的保形填充属性将降低装置运行的总成本。

[0150] 本披露的催化剂由具有优异的机械特性的致密化的(理论密度的 $\geq 60\%$)SiC核制成。与传统的多孔氧化铝粒料的抗碎强度和抗振性相比,基于SiC的催化剂粒料的抗碎强度和抗振性得到了改善。所披露的催化剂将通过减少裂纹形成、催化剂断碎和在催化剂装载过程之后形成细粉而提供接近催化剂装载后预期的初始性能和更长的催化剂寿命。

[0151] 所披露的催化剂载体材料已经进行了机械研究,旨在确定它们将如何经受住在工业重整管中使用的典型装载过程。这些机械研究是使用标准ASTM方法开发的并且涉及径向压碎测试,所述测试涉及将粒料置于径向负荷下以研究需要多少力才能压碎粒料。表7总结了与商业催化剂相比,本披露载体的催化剂核的机械特性。结果表明所述材料具有竞争力并且将无需对当前的反应器装载方法进行任何特殊修改。

[0152] 表7.

特性	第1代	第2和3代	第4代	第5代	商业
密度(理论值的%)	45	69	>70	>70	45
抗氧化性(%重量增加)	0.4-6	0.2-0.4	0.9	1	不适用
径向抗压碎性(N/mm)	71-89	53-125	120	>125	44

[0154] 所披露的催化剂载体的抗碎强度超过商业催化剂至少2倍并且在一个实施例中从2至5倍。所披露的催化剂的抗碎强度超过50N/mm,并且在50至150N/mm的范围内,其中商业重整催化剂的抗碎强度为44N/mm。按照已建立的ASTM国际测试方案(ASTM D6175-03(2013))进行所披露的催化剂和商业催化剂的抗碎强度。

[0155] 在表7中,“第1代”是涂覆有BSAS的可商购的多孔SiC催化剂载体。多孔SiC催化剂载体不足够致密(即,理论密度的小于60%)。“第2和3代”是包含SiC/BSAS的复合核,以及“第4代”和“第5代”是在加工期间添加了略有不同的量的润滑剂的包含SiC/Al₂O₃的复合核。

[0156] 费托反应的催化剂

[0157] 费托合成(FTS)(参见下面的等式1和2)是用于将包括煤、煤层气和生物质的非石油碳源转化为液体燃料和化学品的的方法。这些源通过FTS转化为燃料和化学品首先是在通过如蒸汽重整或气化等技术生产合成气体也称为合成气(CO和H₂)之前。通过FTS获得两类产品:非氧化产品如汽油、柴油和轻质烯烃,以及氧化烃类如甲醇、乙醇和混合高级醇。

[0158] $(2n+1)H_2+nCO=C_nH_{2n}+2+nH_2O$ (等式1)

[0159] $2nH_2+nCO=C_nH_{2n}+nH_2O$ (等式2)

[0160] 由于FTS通过合成气转化非石油碳源的作用,因为原油储量的减少和全球对液体燃料需求的快速增长,近年来FTS吸引了很多重新关注。

[0161] FTS成功的关键是在将合成气转化为产品中起积极作用的催化剂。具有较高活性、选择性和稳定性的催化剂是当前FTS研究的主要研究方向。用于FTS的典型活性金属是Fe、Co和Ru。通常,这些金属沉积在载体上,如:尤其Al₂O₃、SiO₂、TiO₂。FTS是放热反应,将热量释放到周围环境。结果是,催化剂表面上的过多热量将导致热点,这可能会损害催化剂的性能(活性和选择性)。为了有效,这种热量必须较快地从催化剂表面散发。因此,能够从反应表面向管外部排出热量的催化剂载体系统是非常希望的。因此,除了催化剂具有活性、选择性和稳定性之外,其有效地从反应表面排出热量并因此防止热点发展的能力使其成为更有效的催化剂。效率提高可导致活性或选择性增加。

[0162] 本披露的催化剂载体(即,核)(高的有效导热系数载体材料)为FTS催化剂提供了

改进的载体。与目前FTS载体的低导热系数相比,高导热系数将增强从反应表面排出热量。这将导致避免热的热点并因此导致更有效的FTS催化剂。

[0163] 费托反应在高的压力和温度下在钴或铁基催化剂上组合一氧化碳和氢气(合成气体),以实现产生合成粗品的链形成反应。产品混合物是从C₁(甲烷气体)到C₁₀₀以及更高(固体蜡)的烃类混合物。随后可以对合成粗品进行精炼和提质以产生独特的产品混合物:汽油、柴油、喷气燃料和蜡。

[0164] 希望将尽可能多的合成气体转化成高于五个碳原子的碳级分,以最小化不希望的轻质气体(主要是甲烷)的量。高碳效率是希望的并具有链增长 α 的特征。 α 是Anderson-Schultz-Flory分布中的链增长参数(参见下面的等式3),其中F_n是碳原子数为n的烃的质量分数(例如,对于辛烷n=8,C₈H₁₈)。

[0165] $F_n = n(1-\alpha)^2 \alpha^{n-1}$ (等式3)

[0166] 图8A-D呈现了对于范围从0.8至0.99的 α 第n种烃的质量分数相对于碳数的关系。随着 α 的增加,重质烃的质量分数显著增加。当 α 接近值1时,所得烃产品由基本上是固体蜡的很长的链烃组成。在实际系统中, α 值为0.95是非常好的并最小化在按摩尔计小于5%的甲烷逃逸或选择性的情况下生产的轻质气体的量。 α 值小于0.8被认为是不好的并且表示甲烷逃逸为按摩尔计大于10%。注意,轻质气体(小于碳数5)成分可能偏离(超过)传统的Anderson-Schultz-Flory分布预测的重量分数。

[0167] 在较低温度下有利于链形成反应(以下等式4),而较高温度有利于轻质气体产生,主要是甲烷(以下等式5)。费托反应强烈放热;在运行期间必须从化学反应器中排出热量以避免热失控并控制对所希望产物的选择性。

[0168] $CO+2H_2 = (-CH_2-)+H_2O \quad \Delta H_{r,298K} = -152kJ/mol$ (等式4)

[0169] $CO+3H_2 = CH_4+H_2O \quad \Delta H_{r,298K} = -206kJ/mol$ (等式5)

[0170] 链形成反应比甲烷形成放热略少并且因此催化剂内的热点趋于通过负反馈回路进一步增强不希望的甲烷形成。在一些情况下,如果不良热量排出和高内部温度促进高甲烷化反应程度,可能发生热失控。

[0171] 固定催化剂床设计对于钴基催化剂是常见的。典型的运行条件范围为从190C至240C并且压力范围为从10至40巴。通常通过随着水在管周围和管之间流动产生蒸汽来冷却反应管以排出每个填充有催化剂的管边缘的反应能。当催化剂床或颗粒内的温度升高10C或更多时,甲烷形成的摩尔选择性提高5%或更多,而 α 降低0.05或更多。希望将催化剂床内的放热或热点最小化至小于10°C并且更优选小于5°C。

[0172] 减少催化剂热点的一个选项是减小容纳微粒或固定床催化剂的管直径。约1至2.5英寸的实际管直径可以减小到约0.5至0.75英寸,但这会不利地影响整个过程的经济性。为了达到给定的容量或生产量,更多数量的管会增加更多金属(更高成本)和在更大容器内增加更多管的更大复杂性。希望在不减小反应器管直径的情况下减少固定床催化剂内的热点。

[0173] 本披露的催化剂具有两个特征,所述特征积极地减少了热点并且为填充有费托催化剂的反应器提供了更好的反应性能。第一个优势是固定床内较高的有效导热系数。改进的径向热传递排出了更多的放热热量并减少了催化剂床内的热点。改进的轴向和径向热传递减小或消除了大的热梯度,从而减少了热点的总数量。较少的热点因此增加了反应 α 并减

少了不希望的甲烷的量。优选较高的反应 α ,因为产生的蜡的价值高并且取决于当前市场驱动因素,蜡可以加氢裂化成有价值的喷气燃料或不同燃料共混物。

[0174] 预期通过在所披露的基于SiC的核顶部上的薄催化剂层产生的费托催化剂将导致当在相同条件下运行时与常规费托催化剂相比放热或热点降低了2°C至8°C。当在类似条件下运行时,通过相应的常规催化剂,所得甲烷摩尔选择性将降低2%或更多,并且可能降低从2%至5%的范围。对于在约0.75与2.5英寸之间的管直径,从约500至5000h⁻¹的GHSV,对于钴基催化剂在约200°C与240°C之间的起始温度和对于铁基催化剂在约300至350°C的起始温度,在约10与40绝对巴之间的压力和约1.9与2.5之间的氢气与一氧化碳进料比,产物 α 高至少0.02并且高从0.02至0.08的范围。

[0175] 所披露的催化剂用于费托反应的第二个有利特征是氢气与一氧化碳比的局部控制。从反应等式来看,接近2的合成气体进料比(H₂/CO比)有利于希望的链形成反应,而接近3的合成气体比有利于不希望的甲烷形成。在催化剂孔隙内,氢气比一氧化碳更加轻巧且更快速地扩散到内部活性催化剂位点。随着氢气与一氧化碳比更接近三,在催化剂内甲烷形成是有利的。催化剂颗粒内甲烷形成的增加具有两个负面特性-形成更多不希望的甲烷并且在颗粒内部释放出更多的热量,其作用是进一步使反应远离所希望的链形成反应并且由此形成甚至更多的甲烷。

[0176] 费托现有技术中已经描述了蛋壳型催化剂的使用,其中活性催化剂浸渍在多孔催化剂粒料外部周围的薄环或壳中。蛋壳催化剂的作用是减少局部合成气体比率大于2并且通常大于约2.5至3的活性催化剂位点的数量。

[0177] 本披露的催化剂结构采用致密化的(理论密度的 $\geq 60\%$)催化剂核而不是多孔核,并且因此催化剂粒料的中心不能填充未转化的氢气,也不能保留形成的液体或蜡产品的储存。在催化剂颗粒内部的液体或蜡的内部储存使催化剂再生更具挑战性。保留在催化剂颗粒的多孔核中的未转化氢气可能反向扩散到蛋壳催化剂的内部边缘,并且从而增加氢气与一氧化碳的局部比并进而增加不希望的甲烷选择性。

[0178] 由于固体核,本文描述的所披露的催化剂具有仅从催化剂颗粒表面的外部扩散的氢气和一氧化碳,并且在致密化的粒料外部的催化剂涂层内扩散距离保持很小,即从10至100微米。预期通过所披露的催化剂,对希望的链形成反应的选择性将增加,并且当在类似条件下运行时, α 值将比常规催化剂粒料高从0.02至0.08,而甲烷选择性将比常规催化剂低从2%至5%。较低的甲烷选择性和较高的 α 的预期性能提高代表了费托方法的整个过程的经济性的显著提高。

[0179] 根据本披露的所披露的费托催化剂可用于传统的气转液装置中。在进入固定床费托反应器之前,对甲烷或天然气进行蒸汽重整以生产合成气体,然后进行加工步骤以降低温度并除去一些氢气(以将合成气体比率调整为接近2比3)。所披露的费托催化剂也可用于非传统的气转液装置,包括使用生物气或生物衍生的合成气体,其是使用废物或生物质原料材料通过气化过程形成的。合成气体产生过程可包括部分氧化、自热重整或传统重整以在利用所披露的催化剂的费托方法之前形成一氧化碳和氢气合成气体进料混合物。

[0180] 用于苯甲苯和二甲苯(BTX)生产的催化剂

[0181] 苯、甲苯和二甲苯(通常称为“BTX”)是重要的石油化学化合物,并且位列世界上生产最丰富的化学品之中。BTX由包含苯、甲苯、和/或二甲苯的产物混合物定义。BTX化学品是

生产汽车产品、纺织品、塑料、溶剂和许多其他常见工业产品的重要原料。BTX主要通过从石油精制的石脑油,特别是通过蒸馏原油获得的石脑油的吸热催化重整生产。生产BTX化学品的生物基方法正在开发中,但面临与常规石脑油重整中存在的相似挑战,包括热限制的生产速率和因冷点而加剧的强催化剂失活。根据本披露生产的催化剂将不仅有效用于使用石脑油原料的常规BTX生产中,而且有效用于生物基方法中。

[0182] 举例来说,用于由石脑油生产BTX的典型催化重整系统包括多个串联运行的反应器(例如,3或4个)。因为催化反应是吸热的,所以通常在第一反应器的上游和反应器之间提供加热器以便加热(和再加热)气体混合物。沿着反应管还提供电加热器以提供吸热反应所需的额外能量。反应器通常填充有由沉积在氯化 Al_2O_3 上的Pt制成的催化剂。通过添加延长催化剂寿命并减少失活的各种元素,基础催化剂经过多年得以改进。反应在最高达 $550^{\circ}C$ 的温度和最高达40巴的压力水平下进行。

[0183] 在催化重整反应器中发生各种反应。对于BTX的生产,石蜡脱氢环化为芳族化合物和石蜡的芳构化导致BTX化合物的形成。这些反应是吸热的并且特征在于随着热量从外部提供给催化剂时消耗热量。由于这个原因,反应器管壁外部的加热器必须保持高热量产生速率以维持穿过反应器壁的足够热通量来驱动反应。还使用放置在反应器之间的气体-气体热交换器将热量从一个反应器阶段提供到冷却的排出气体混合物中,以在进入串联的下一个反应器之前预热反应物。多孔氧化铝催化剂粒料的导热系数特性低并且因此径向热传递的热传递效率受到当前催化剂技术的限制。

[0184] 具有高有效导热系数的本披露的催化剂核有利地用作石脑油重整催化剂以生产BTX。所披露的催化剂载体技术的使用将导致从反应器管壁到整个反应器半径上的活性催化剂位点的热传递得到改善,并因此导致更高的BTX生产率。

[0185] 用于萘的催化重整以形成BTX的半再生反应器设计中使用的固定床反应器通常包括额外的反应器床(例如3个主反应器以及在再生期间使用的备用)以维持连续和稳定的生产。反应易于焦炭形成并且需要每6到24个月内对每个固定床进行再生循环。随着碳在再生循环之间积累,性能将缓慢下降。在必须更换之前,催化剂只能再生3至4次。

[0186] 本披露的所披露的催化剂将改善从管壁到在催化剂内发生的吸热反应的径向供热。随着向反应器中提供更多热量,可以通过减少冷点来提高BTX生产率。反应器内冷点的减少(较高的热梯度)也降低了失活速率,包括碳形成。较低的失活速率增加了反应器再生循环之间的生产能力并且增加了再生循环之间的时间,从而延长了总催化剂寿命。Turaga和Ramanathan报道,石脑油重整为BTX的生产率或最高催化剂活性在 $733-798K$ ($460^{\circ}C-525^{\circ}C$)的温度范围内,并且在 $755-773^{\circ}K$ ($482^{\circ}C-500^{\circ}C$)的温度范围内失活增加。因此,具有较高有效导热系数的本披露的所披露的催化剂将导致较少的冷点并因此导致较低的失活速率。

[0187] 将整个反应器半径上的温度维持高于 $500^{\circ}C$ 降低了失活速率,并且可以通过使用本披露的高有效导热系数的所披露的催化剂来实现。在一个实施例中,本披露的催化剂可以使石脑油重整装置的构造简化。可以对现有的石脑油重整装置进行改造以增加容量,其中基于使用所披露的催化剂的本发明方法可以仅基于两个固定床反应器而不是三个或四个。第一初级固定床反应器以如通过所披露的催化剂实现的改进的径向供热运行以减小内部催化剂热梯度,以维持生产率并最小化失活,包括焦化。可以在仅两个反应器之间切换反

反应器运行,以允许一个固定床反应器再生,同时保持第二个固定床反应器的生产能力。在一个实施例中,可以将四-反应器床石脑油重整装置改造为两个2-反应器石脑油装置,从而增加BTX的总体装置生产能力。

[0188] 石脑油重整为BTX的另一种主要类型是连续催化重整器,其中在运行期间从反应器床中除去一部分催化剂,并在添加回原始催化剂床的顶部之前流向再生反应器。对于这种类型的方法,本披露的催化剂的自由流动性质及其改善的有效导热系数将起到减少失活并增加再生循环之间的时间的作用。

[0189] 在现有技术中已经描述了多种类型的石脑油重整器的实例并且包括生产商或配套催化剂供应商使用的连续催化重整反应器(CCR)或连续循环方法:阿克森斯公司(Axens)、标准催化剂公司(Criterion Catalyst Co)、埃克森美孚公司(Exxon Mobil)、印度石油化工公司(Indian Petrochemicals Corp)、IMP(墨西哥石油协会(Instituto Mexicano del Petroleo))和UOP。生产商或配套催化剂供应商使用的用于石脑油重整器的半再生反应器的实例包括:阿克森斯公司、标准催化剂公司、埃克森美孚公司(强化重整过程)、BP(超重整过程)、雪佛龙公司(Chevron)(铂铈重整过程)、巴斯夫公司(BASF)(由恩格尔哈德公司(Engelhard)开发的麦格纳重整过程)、空气化工产品公司(Air Products and Chemicals)(胡得利重整过程)、印度石油化工公司、IMP(墨西哥石油协会)和UOP。

[0190] BTX也可以由生物质而不是原油生产。Anellotech公司正在开发的一种方法是采用生物质衍生的快速热解油在单级催化流化床反应器中在沸石催化剂上生产BTX。催化剂的滑流连续再生。Virent公司也开发了由生物质原料生产BTX的BioForming工艺,并共同生产了喷气燃料和汽油。其他研究人员[5]正在开发生物原料(包括粗甘油)生产生物-BTX的生产方法。反应保持吸热,并且如本披露的催化剂所提供的那样,改善的供热将提高效率。生物-BTX的生产仍然面临着共同生产覆盖催化剂并限制生产效率的碳或固体焦炭的挑战。

[0191] 预期与由催化剂组成、进料WHSV(克原料每克催化剂每小时)以及等效原料组成定义的常规催化剂相比,本披露的催化剂的使用可以将催化剂再生之间的时间延长1至12个月。

[0192] 可提供较长管寿命的包含SiC负载催化剂的催化剂

[0193] 如本文所述的所披露的催化剂体系所产生的高导热系数催化剂载体能够实现显著能量降低,以用于强烈吸热反应(如甲烷蒸汽重整或甲烷的干或CO₂重整)。所披露的催化剂还降低壁温,从而简化冶金或延长管寿命。替代地并且此外,此类催化剂可以增加反应器生产能力或生产量。

[0194] 在蒸汽甲烷重整中的公认问题是,需要高运行温度(800°C-950°C)以及高运行压力(最高达约40个大气压)来克服对由甲烷生产氢气的反应转化率和选择性的基本热力学限制。这些条件还需要允许通过变压吸附或其他反应器(如费-托合成)进行下游合成气纯化。为了将热量驱动到吸热反应中,容纳传统的微粒或固定床催化剂的金属壁必须在外部燃烧器产生的非常高的温度下运行。管外表面附近的燃烧导致高壁温,这是将足够能量驱动到管中并通过微粒催化剂以匹配强吸热反应的能量消耗需求所需要的。

[0195] 高度吸热的甲烷重整反应在下面的等式6中示出。高度吸热的干重整反应在等式7中示出。并联发生并且随温度变化遵循热力学极限是完全可逆的水煤气变换反应在等式8中示出。甲烷反应的燃烧为吸热反应提供能量并且在等式9中示出。

[0196] $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ $\Delta H_{r,0} = 206\text{kJ/mol}$ (等式6)

[0197] $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ $\Delta H_{r,0} = 247\text{kJ/mol}$ (等式7)

[0198] $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $\Delta H_{r,0} = -41\text{kJ/mol}$ (等式8)

[0199] $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\Delta H_{r,0} = -803\text{kJ/mol}$ (等式9)

[0200] 高壁温加上高内部压力在反应器管上产生巨大的热机械应力。极其昂贵的高铬和高镍合金是离心铸造的以满足运行设计要求。但是,即使这些管也受热和压力的共同作用,这加速晶粒生长、沉淀和晶界空隙形成(由于微结构粗化)。管运行条件完全处于冶金蠕变状态,这限制了这些昂贵组件的实际寿命。在工业服务中,管寿命约为1年并不罕见。

[0201] 通过拉尔森-米勒(Larson-Miller)关系式(Ref API 530),管故障在很大程度上取决于运行温度。由于管寿命对管的绝对运行温度非常敏感,因此在管壁温度明显高于设计值的情况下运行可能导致管故障数量迅速增加。管金属温度升高 20°C 会使管寿命缩短超过50%(参考文献,Boumaza,World Academy of Science,Engineering and Technology International Journal of Chemical and Molecular Engineering[世界科学、工程和技术研究院国际化学与分子工程学杂志],第4卷,第11期,2010)。

[0202] 如本文所述,由高导热系数载体材料构成的催化剂和催化剂载体提高了催化剂微粒床的有效导热系数。由于催化剂床的有效导热系数由于所披露的催化剂体系而增加,实现等效性能所需的壁温降低。更多的热量从管壁吸走并进入催化剂床和反应物气体。这种效果进而减少了反应器燃烧器产生的所需热量,从而大大降低了最高运行温度,同时还减少了燃料消耗。较低的燃料进料速率提高了氢气产生的碳效率并进而降低了生产成本。通过降低金属反应器壁的运行温度,可以显著增加管寿命,导致较少管维护、较高装置运转率并延长反应器运行期间的更换间隔。预期在使用常规的重整催化剂运行时,通过使用所披露的催化剂,与现有的约12个月的管寿命相比,可将管寿命增加3至18个月。当使用所披露的高有效导热系数催化剂体系运行时,蒸汽甲烷重整装置的预期管使用寿命范围为从15至30个月。

[0203] 此外,较低的运行温度可以在系统设计中提供其他优势,从而允许壁更薄的管,比较便宜合金的管或更常规的制造工艺,这也将有助于降低资本成本。

[0204] 可降低金属壁温的包含SiC负载催化剂的催化剂

[0205] 如本文所述,由高导热系数载体(即,核)构成的催化剂和催化剂载体即使在保持与常规材料相似的几何形状和床填充密度时,也在填充床中提供改善的热传递。有效床导热系数通过实验使用在本文稍后提供的题为“使用所披露的催化剂的蒸汽甲烷重整的降低的壁温和增加的氢气产量”的实例中描述的实验程序和设备确定。如该实例中所述,与常规甲烷重整催化剂所需的壁温相比,使用所披露的催化剂体系时的预期壁温可以低 10°C 至 30°C ,同时提供相等的氢气生产率。

[0206] 材料导热系数与床传导系数之间的关系是几个非平凡的非线性关系的函数:

[0207] $k_{\text{有效}} = F(T, P, \rho_p, k_p, k_g, \epsilon_{n,p}, \epsilon_b, \phi_p, d_p, h_p, d_{\text{管}}, U, \text{Re}, \text{Pe})$

[0208] 其中,T是粒料和气体温度,P是气体压力, ρ_p 是催化剂粒料的密度, ϕ_p 是部分粒料孔隙率, k_p 是催化剂粒料的导热系数, $\epsilon_{n,p}$ 是催化剂粒料表面的全法向发射率, d_p 是粒料的直径, h_p 是粒料的高度, $d_{\text{管}}$ 是反应器床的直径,U是表观气体速度(达西), k_g 是空隙气体的导热系数, ϵ_b 平均床空隙率,Re是表观气体相对于 d_p 的雷诺数,Pe是表观气体相对于 d_p 的佩克莱

特数。

[0209] 尽管非常复杂,但是这些关系可以分解为核心要素:

$$k_{\text{有效}} = k_{p,o} + k_{\text{对流}} + k_{\text{辐射}}$$

[0211] 其中, $k_{p,o}$ 是静态粒料传导系数,包括孔隙率和晶界相互作用的影响。 $k_{\text{对流}}$ 是多孔床内对流效应,热扩散,湍流传导以及其他气体,粒料相互作用的结果。 $k_{\text{辐射}}$ 与粒料表面的发射率和粒料的温度直接相关。对于相同的粒料和反应器几何形状,对流的影响大致相同。尽管辐射效应会偏离材料发射率的变化,但出于比较的原因,它们在很大程度上可以被忽略。另外,对于所研究的材料,表面发射率在10%-15%内。因此,传导系数的增加与静态粒料传导系数直接相关。这可以在图11中清楚地看到,如本文中与其相关联的文本中进一步描述的。在宽温度范围内,总有效径向传导系数始终由同一值(其是静态粒料传导系数 $k_{r,o}$)分开。

[0212] 使用简化模型、数值模拟和实验方法来进行代表性几何形状的静态径向床传导系数的计算。静态填充床的粒料孔隙率和温度的影响在图9中示出。导热系数的下降由粒料孔隙率驱动直到孔隙率达到40%。在该孔隙率水平下,内部粒料热传导的损失被气体的传导和粒料表面的发射率所抵消。该模型忽略了高孔隙率对发射率的表面影响。孔隙率分数和致密分数相加为一。因此,材料组成、孔隙率、晶界和表面发射率是控制床传导系数的关键手段。

[0213] 因此,通过用高导热系数的材料代替常规催化剂(即,在包括SiC的致密化载体上用催化涂层代替多孔Ni-Al₂O₃复合材料)来增强催化剂的导热系数,在稳态条件下,床的热传递能力提高了约4倍,并且由于热分散和压力湍流传导的影响在代表高温下的甲烷重整反应的2000至5000GHSV的预期系统流量下具有从约1.5至3.5的额外增加(参见图10、图11和表8)。

[0214] 表8.

[0215] 催化剂类型	稳态固体传导系数	
	500°C	800°C
商业催化剂	0.98 W mK	1.05 W/mK
本发明催化剂	6.29 W/mK	4.82 W/mK

[0216] 有效径向导热系数的增加更有效地将热量从高温反应器管的壁传递到催化剂床和反应物气体,这更有效地驱动吸热反应。完成反应所需的热量没有改变,但是随着峰值温度降低,热损失减少,从而使能量输入以燃料和氧气(或空气)的进料速率的形式降低。

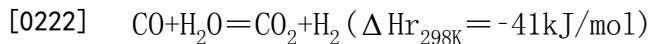
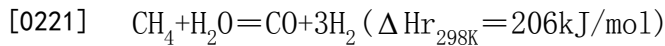
[0217] 管壁与催化剂微粒床的中心之间的热梯度减小,这允许降低的管壁温度以产生等量的氢气。可替代地,可以将管壁保持在与常规催化剂相同的温度与相应地相似的管寿命,而同时与常规催化剂相比,将氢气的生产量或生产率增加5%至40%的范围。可以显著增加管寿命,可以使用壁较薄的管,使用比较便宜合金的管或更常规的制造工艺,所有这些都实现显著系统资本成本降低。

[0218] 证明使用本披露的催化剂的SMR改进的实例

[0219] 使用本发明催化剂的蒸汽甲烷重整的降低的壁温和增加的氢气产量

[0220] 蒸汽甲烷重整(SMR)或重整是用于生产氢气的重要工业反应。氢气通常用于精炼厂应用以将粗品提质为商品燃料、金属加工、脂质加氢以及许多其他不同领域。氢气是通过

将蒸汽添加到甲烷(天然气的主要成分)中并在高的温度和压力下在镍基催化剂上反应来产生的。SMR反应强烈吸热并需要提供大量能量(例如热量)以驱动反应产生氢气:



[0223] 工业甲烷重整器利用燃烧器技术在填充有催化剂粒料或催化剂颗粒的平行管阵列(100cm是典型直径)外部燃烧天然气。由放热燃烧反应释放的热量或能量通过管壁传导并且然后随后传导入填充床或固定床反应器并通过填充床或固定床反应器。这种通过催化剂颗粒的径向热传导驱动吸热重整反应。能量也通过气体对流提供和分散:气体在接触管壁的内表面时加热并且然后随着气体以曲折的路径围绕催化剂颗粒流动而散发热量。

[0224] 通过使用本披露的本发明较高有效导热系数催化剂改善通过固定床的热传递将更多能量驱动到重整反应中并且因此需要较低的壁温以获得相同的性能。降低重整管上的峰值壁温可以起到增加寿命和减少故障率的作用,这增加了氢气装置的运转率。Lao等人2016年报道,壁温降低20°C使预期管寿命加倍。高镍合金SMR管的更换成本和相关的装置停工时间增加了氢气生产的资本和运行成本。由于需要较少燃料,工业燃烧器内的壁温较低也降低运行成本。

[0225] 在相等的壁温下,与常规的商业SMR催化剂相比,由于每相等的反应器体积产生更多的氢气,因此使用本披露的本发明较高有效导热系数催化剂提高了整体反应器生产率。

[0226] 如本文先前所讨论,本披露的催化剂依赖于高导热系数SiC的中心核,所述中心核已被氧化铝的内部基质或/和致密氧化铝、BSAS或其他保护材料的外涂层钝化,并且涂覆有用于甲烷重整的具有催化活性金属(例如,Ni)的高表面积催化剂载体的有效层。

[0227] 收集数据以测量本发明催化剂的有效导热系数,并将其与传统的甲烷重整催化剂进行比较。具体而言,在GHSV(h^{-1})范围内在500°C和800°C下收集数据。在稳态条件下,本发明催化剂的有效导热系数大约是常规SMR催化剂的五倍(在800°C下4.8W/m-K与1.0W/m-K)。随着GHSV增加(较高流量),由于热分散和对流热传递,催化剂的总有效导热系数进一步增加。

[0228] 图10提供了具有和不具有活性催化剂层的商业SMR催化剂与本发明催化剂的有效导热系数的实验数据作为温度的函数的比较。在约1970 h^{-1} 的GHSV和800°C的温度下,本发明催化剂的总有效导热系数为13.1W/m-K并且常规重整催化剂为9.6W/m-K,大致是由于本发明催化剂有效导热系数增加约36%。这些各自的有效导热系数值用于相对于常规工业重整催化剂评价本发明催化剂体系的反应器性能。催化剂载体涂层及其活性金属的添加对整个本发明催化剂体系的有效导热系数影响很小。图11呈现了在500°C和800°C下在稳态条件下,商业SMR催化剂和本发明催化剂的有效导热系数的实验数据的比较。

[0229] 建模结果支持本发明载体材料的高导热系数特性

[0230] 通过实验表明,与商业基于氧化铝的蒸汽甲烷重整催化剂相比,本发明催化剂载体具有优越的粒料导热系数,如图11所示(本发明催化剂(圆圈)与商业催化剂(正方形)相比)。本发明催化剂粒料导热系数(k_s :对于本发明催化剂)从在500°C的温度下6.3W/m-K和至在900°C下4.5W/m-K变化,而商业SMR催化剂的导热系数(k_s :商业)在温度范围内保持几乎不变,为1.0W/m-K。

[0231] 这些通过实验确定的值使得能够使用改进的Zehner, Bauer, Schlünder (ZBS) 模型

确定稳态填充床热特性,如图11所示, ($k_{r,o}:HP$, 本发明催化剂的实线和 $k_{r,o}:Com$, 商业的虚线)。与商业催化剂相比,本发明催化剂保持了一致的1.25-2.00W/m-K填充床导热系数优势。

[0232] 使用可商购的几何形状和反应器运行条件进行比较,与商业材料的有效径向导热系数特性相比,在流动条件下,本发明催化剂的有效径向导热系数特性也得以增强。图10提供了商业和本发明催化剂的填充床导热系数的曲线图。在气体流量条件为 $1970h^{-1}$ (表观速度 $0.52m/s$),蒸汽与碳(S/C)比为2.7,入口气体温度为 $580^{\circ}C$,压力为30.65 (绝对)巴,以及反应器直径为152.4mm (外部,内部127mm)和长度为10.0米下,与商业SMR催化剂相比,使用本发明催化剂,有效径向导热系数提高了35%更多。

[0233] 本发明催化剂的提高了的导热系数对其他反应器特性如管壁温度有影响。图12和图13提供了在施加的平均热通量为 $33.17kW/m^2$ 的情况下反应器外壁温度和内部反应器温度与轴向距离的曲线图。对于固定反应器热通量,本发明催化剂对床传导系数的提高导致:

[0234] 1. 管壁温度提高了 $13^{\circ}C$ 。

[0235] 2. 平衡距离减少,即4.0米(使用本发明的催化剂),与商业SMR催化剂相比(9.0m)。

[0236] 文献表明管壁温度降低 $20^{\circ}C$ 使反应器管的寿命加倍。与商业SMR催化剂相比,本发明催化剂提供了 $13^{\circ}C$ 的管壁温度优势,与商业SMR催化剂相比,这将使管寿命增加65%。

[0237] 将从商业运行获得的管壁温度曲线拟合到本发明催化剂固定床导致在 $1970h^{-1}$ 下0.6vol.%的较低甲烷逃逸。商业催化剂的管壁热曲线导致8.0vol.%甲烷逃逸,当代替使用本发明催化剂时,导致7.4vol.%甲烷逃逸(图14),这证实了本发明催化剂引入的优越特性。

[0238] 图15中呈现的数据表明,在恒定的管壁温度曲线下,增加反应物气体时空速度(GHSV),本发明催化剂导致生产量增加。在GHSV增加至 $3110h^{-1}$ 之后,本发明催化剂的使用仅导致8.0vol.%甲烷逃逸。该GHSV的增加代表比商业催化剂增加36%。对于相同的壁温和逃逸,本发明催化剂吸收33%更多的热量。

[0239] 表9总结了与商业SMR技术相比,通过使用本发明催化剂提供的增加的增强。

[0240] 表9

固定平均热通量曲线			
参数	CH ₄ 逃逸	q", 平均	T 壁
	[% , 千]	[kW/m ²]	[°C]
商业	8.0	33.17	878
本发明催化剂	8.0	33.17	865
本发明催化剂优势	0.0	0	13
固定壁温曲线			
参数	CH ₄ 逃逸	q", 平均	ATE

[0241]

	[%, 千]	[kW/m ²]	[°C]
商业	8.0	33.4	13
本发明催化剂	7.4	34.3	10
本发明催化剂优势	0.6	0.9	3
不受固定壁温曲线约束			
参数	CH ₄ 逃逸	q", 平均	GHSV
	[%, 千]	[kW/m ²]	[h ⁻¹]
商业	8.0	33.4	1970
本发明催化剂	8.0	49.9	3110
本发明催化剂优势	0.0	16.5	1140

[0242] 由催化剂利用率定义的核-壳SMR催化剂

[0243] 在甲烷的蒸汽重整中使用的主要催化剂是沉积在氧化铝上的Ni金属 (Ni/Al₂O₃)。当前的工业催化剂通过将溶液中的Ni离子浸渍到多孔氧化铝上或通过相关方法来制备。典型的工业催化剂是尺寸大约为0.5×0.5英寸(L×OD)的圆柱形粒料,具有多达四个内部孔(或更多)。该催化剂中Ni的成分为在约10%与20wt%之间的任何值(平均值为约12wt%)。与Ni相比,催化剂还含有较少量的其他元素。这是没有外壳或内壳的单粒料催化剂,而Ni分散在整个粒料结构中。这种圆柱形粒料的典型重量是2.9克,但是其可以基于所用粒料的尺寸而变化。使用约12%的平均值和上述圆柱体的重量,每个粒料平均Ni的量为约0.35克。但是由于质量和热传递的限制,每个粒料Ni的该总重量不是有效的。

[0244] 核-壳材料由在其上沉积另一种材料以形成外壳的核材料构成。这些材料通常被设计为达到特定目的。设计核-壳材料有多种目的。形成壳的一个原因是将两种材料组合在一起并且因此在同一种材料内产生两种不同的特性,另一个原因是利用特定设计和几何形状带来的材料特性,并且最后生成一组全新的单独材料没有的特性。例如,在Fe₃O₄/SiO₂核-壳材料中,核的特性如磁化率可以是希望磁分离的系统中的特性,同时利用了SiO₂的独特发光光学特性。可以设计核和壳的特性使得实现最佳的协同效应。核-壳材料为几乎所有科学领域提供了研究机会,尤其包括纳米技术、催化、光学、电子学、医学、催化、材料、生物技术、能量存储。

[0245] 大多数核-壳材料已经在纳米或微米级水平上合成。制备这些结构的合成方法涉及化学或物理方法。化学方法涉及化学合成或阳离子交换过程。化学合成涉及首先合成核材料,然后在核顶部生长壳。阳离子交换依赖于合成核,然后通过晶格元素与溶液中的离子进行阳离子交换而从核本身产生壳。物理方法很少,并且大多数已报道的物理方法涉及将气态组分沉积到基底上。对于重整应用,已经设计了Ni/SiO₂、Ni/Al₂O₃、Ni/CeO₂和Ni/TiO₂催化剂,并研究了它们在乙酸重整中的活性。在所研究的催化剂中,Ni/Al₂O₃示出最佳的活性,这归因于在核处的小且窄的Ni纳米颗粒尺寸。核-壳Ni/SiO₂催化剂也已用于重整生物气。

[0246] 本披露的本发明催化剂是通过将氧化物多孔催化剂相物理沉积在复合固体核上而制备的核-壳结构。在一些实施例中,核包括SiC和氧化铝的保护性基质。催化活性壳可以例如通过从水性或有机介质中喷射沉积所选择的金属或金属氧化物来沉积。在替代实施例

中,除了喷涂或沉积外,催化剂壳或涂层可以通过本领域已知的其他手段沉积。

[0248] 在典型的方法中,本披露的压制的粒料涂覆有催化剂载体粉末的浆料,在浆料中有或没有活性催化剂材料的情况下。如果浆料不包括活性催化剂材料,则在形成涂层之后,催化剂载体层随后用活性催化剂材料浸渍。

[0249] 通过将粉末材料添加到有机介质如但不限于乙基纤维素和 α -松油醇中来制备涂层浆料。用于将活性催化剂负载在粒料核上的粉末材料可以选自以下非穷举性清单:尤其铝-硅、掺杂氧化锆-二氧化铈的氧化铝、氧化铝、掺杂氧化锆的二氧化铈、氧化铝-二氧化硅混合物、 γ -氧化铝、 α -氧化铝、镁促进的氧化铝、钙促进的氧化铝、钠促进的锆-铈氧化物、氧化铈、二氧化钛促进的二氧化硅。以上氧化物可以与或不与以下金属中的一种或多种(或其他催化活性材料)一起施加:尤其镍、铂、铑、钯、钴、铼、铱。可以任选地添加已知起到促进作用或抑制焦炭形成的元素。

[0250] 在实验室规模下,将如此压制的(生胚)催化剂粒料称重并放置在不锈钢过滤器上。将涂层浆料转移到特制的玻璃容器中,所述容器与用于手动沉积的浆料喷涂系统相连。通过用上述浆料手动喷涂粒料将多孔外层的涂层手动施加到粒料上。将粒料不断在过滤器上搅动以均匀涂覆。然后将涂覆的粒料在70°C至120°C的温度下干燥在30与60分钟之间的时间段。干燥后,取最终重量以测定在粒料上沉积了多少呈涂层形式的多孔材料。通过将温度缓慢升高至目标温度并在所述温度下保持至少约一小时来煅烧未煅烧的涂覆的粒料。施加外涂层的另一种方法是通过浸涂。活性催化剂层煅烧温度可以在从约300°C至约800°C的范围内。

[0251] 作为核-壳的最后一步,仅含有载体材料壳而没有活性催化剂的本发明催化剂材料是用活性催化剂金属离子渗入该层。所考虑的金属离子溶解在介质优选水中,但也可以是有机。将粒料浸入介质中,使得金属离子浸渍多孔层。在足以达到所希望装载量的时间段后,将金属离子渗入的载体材料从溶液中排出并在70°C与120°C之间干燥(例如,持续在30与60分钟之间,或有时更长时间)。最后,将涂覆并浸渍的粒料在空气中煅烧。

[0252] 对于蒸汽重整中的预期应用,与早前讨论的甲烷蒸汽重整的当前实践相比,这种用多孔外层(也称为壳或蛋壳)涂覆高导热系数核的方法是独特的。在一些实施例中,壳具有可控制的厚度,所述厚度在从约10微米至约200微米的范围内,或在约50与约100微米之间。对于每克催化剂,实现50微米厚度所需的材料的量为约0.05克。通过用所披露的催化剂代替常规的蒸汽重整催化剂,并假设所披露的催化剂的每个粒料与典型的工业SMR催化剂的重量相同(例如,2.9克),在该粒料上的50微米壳将利用约0.145克的材料形成外壳。沉积已经形成的具有约12%Ni活性金属的催化剂或约12%的目标Ni重量浸渍壳将为每个催化剂粒料增加约0.02克Ni。这表示每个粒料Ni金属重量绝对减少约94%,或减少约80%至95%的范围。如果反应没有质量或热传递限制,那么催化剂金属的绝对量减少94%将降低整体反应速率或生产率。然而,由于传统的甲烷重整粒料受到质量和热传递的强烈限制,因此非常小部分的Ni(约为10%或更少)有效地有助于常规重整催化剂粒料的整体反应速率。

[0253] 外层的孔隙率也很重要并且已经作为设计原理进行了研究。在浆料中添加孔隙率保持元素导致具有改善的孔隙率的层。增加的孔隙率对于本发明材料在催化中的应用是重要的,并且作用还是增加反应物在涂层内的扩散,从而进一步增强其中所含活性催化剂的有效利用。导致改善的外层孔隙率的添加剂可包括:尤其碳酸镧、碳酸镁、石墨碳。图5描绘

了根据本披露的催化剂的截面SEM图像,包括沉积到核上的外层。左边图像示出了未改变的外层,而右边图像示出了改变成分以增强外层孔隙率的效果。

[0254] 尽管在本披露的本发明催化剂粒料上在绝对基础上活性镍的量减少,但是本披露的蛋壳涂层的相关有效因子显著高于常规甲烷重整粒料的有效因子。在高得多的有效因子下,即使降低了催化活性材料的绝对质量,本发明催化剂的净活性也将与常规催化剂相当。在一个实施例中,由本发明催化剂构成的固定床反应器的体积活性将在常规甲烷重整催化剂的活性的80%内。在替代实施例中,在反应器体积基础上本发明催化剂的活性将与常规甲烷重整催化剂相当。在优选实施例中,本发明催化剂的体积活性在常规甲烷重整催化剂的体积活性的从约1.0至1.3倍的范围内。

[0255] 反应在催化剂粒料内部发生并且受质量传递和热传递的限制。随着吸热反应在粒料内部进行,它变冷并且该热力学上受到限制的反应的净催化剂活性降低。优先对于甲烷蒸汽重整反应在蛋壳层中具有催化剂以使得能够高度有效地使用活性金属催化剂,同时还有效地将热量驱动到催化壳涂层中,而不需要在冷粒料深处传递热量。

[0256] 进行经典的有效因子分析以评估根据本披露的催化剂的有效性,其中有效因子与蒂勒模数之间的关系是本领域已知的。已经报道,常规甲烷蒸汽重整反应的有效因子在约1%与10%之间。也就是说,在常规甲烷重整粒料中,超过90%的活性催化剂金属对于所希望的甲烷蒸汽重整反应无效。

[0257] 由于常规催化剂粒料内的质量扩散限制和不良的内部热传递,常规SMR催化剂的有效因子(实际或表观反应速率与本征反应速率的比率)低。随着反应进行,催化剂粒料的内部体积变冷,这进一步减缓了表观反应速率,超过了质量传递极限。Adris报道了甲烷消耗的商业有效因子为约0.008。Lao还报道了商业蒸汽甲烷重整器的有效因子为0.1,其中由于使用内部粒料孔和其他形状修改来降低内部粒料质量传递阻力,因此有效因子增加。

[0258] 蒂勒模数(ϕ)在下面的等式10中示出。有效因子(ϵ)在下面的等式11中示出。

$$[0259] \quad \phi = R \sqrt{\frac{k_1}{D_{eff}}} \quad (\text{等式 } 10)$$

$$[0260] \quad \epsilon = \frac{3}{\phi^2} (\phi \coth(\phi) - 1) \quad (\text{等式 } 11)$$

[0261] 其中R是粒料的半径或催化剂涂层内质量传递的扩散距离。反应速率常数为 k_1 。有效扩散系数($D_{有效}$)是多孔催化剂内的气体扩散除以曲折因子,对于大多数催化剂体系,曲折因子通常为约3。如等式11所示的有效因子的解析方程是针对一阶反应的,但该方程已在文献中容易地示出是鲁棒的,并且对于零阶至二阶速率方程相当好地起作用。

[0262] 对于在约20绝对巴和约850°C下运行的甲烷重整反应,分子扩散系数可以使用质量扩散的查普曼-恩斯考克(Chapman-Enskog)理论来计算,并且对于水(蒸汽)为大约0.143cm²/秒以及对于甲烷为大约0.495cm²/秒。当分子平均自由程在发生扩散的孔径的三分之一以内时,分子扩散就会破坏。在反应条件下,蒸汽和甲烷分别的平均自由程分别为0.03和0.01微米。对于孔径小于约0.1微米的催化剂,应将克努森(Knudsen)而不是分子扩散视为催化剂孔内质量传递的主要模式。两种反应物的克努森扩散系数为约0.05cm²/秒,或比分子扩散慢大约2至3倍。

[0263] 如根据本披露的催化剂及其制造方法的SEM照片所示,催化剂涂层内的空隙(即,

孔) 大于约1微米并且在其中容易通过分子机制发生扩散。为了考虑本发明催化剂的有效因子, 将以分子扩散模式使用最慢反应物(蒸汽)的扩散系数, 估计为 $0.143\text{cm}^2/\text{秒}$ 。

[0264] 常规甲烷重整催化剂粒料已被压缩以形成所希望的形状, 并且反应物的扩散被认为处于克努森状态。通过常规甲烷重整粒料的气相反应物扩散系数为约 $0.05\text{cm}^2/\text{秒}$ 。

[0265] 当增加曲折的影响时, 例如质量传递的迂回路径而不是直的扩散路径, 穿过催化剂层或粒料以使反应物到达布置在其中的活性催化剂位点, 则本发明催化剂的实际或有效扩散系数估计为 $0.0477\text{cm}^2/\text{秒}$, 并且对于商业SMR催化剂, 有效扩散系数估计为 $0.0167\text{cm}^2/\text{秒}$ 。

[0266] 通过使用所设计的具有较大孔的本披露的本发明催化剂的选择的催化剂涂层, 反应物通过催化剂厚度的扩散主要是通过更有利的分子而不是传统甲烷重整粒料中存在的较慢的克努森扩散发生的。

[0267] 已经使用Hoang 2005反应动力学将值 k_1 或反应速率常数(以 秒^{-1} 为单位)估计为约 34.3秒^{-1} 。对于本披露的催化剂, 评估了蒂勒模数方程中的有效距离或 R , 并将其与常规SMR催化剂进行了比较。表10计算了具有最高达约200微米的涂层厚度的本披露的催化剂的有效因子。在所有情况下, 有效因子都很高, 表明实际反应速率非常接近甲烷蒸汽重整的本征反应速率。对于200微米的涂层, 有效因子为约0.98, 而对于50微米的涂层厚度, 有效因子为约0.999。因此, 对于甲烷蒸汽重整反应, 本发明催化剂的有效因子大于约0.90, 并且在优选的实施例中大于约0.95, 并且在最优选的实施例中为从约0.99至0.9999。

[0268] 表10

催化剂厚度(微米)	50	100	200
有效扩散系数($\text{m}^2/\text{秒}$)	4.67×10^{-6}	4.67×10^{-6}	4.67×10^{-6}
速率常数, k_1 (秒^{-1})	34.3	34.3	34.3
蒂勒模数(无单位)	0.14	0.27	0.54
有效因子	0.999	0.995	0.981

[0270] 对于常规甲烷蒸汽重整器, 使用相同的计算方法和条件, 在催化剂粒料尺寸的实际范围内, 所计算的有效因子在表11中示出。如文献中所提出的, 常规催化剂的有效因子非常低。对于1/2英寸催化剂粒料(没有内部孔), 有效因子为约0.051。对于约1/4英寸的有效扩散距离, 常规甲烷重整催化剂的有效因子为约0.1。即使使用非常小的催化剂粒料如直径为约1mm的催化剂粒料, 那么有效因子也仅升高至约0.5。这些直径约1mm的非常小的粒料在全长反应器中将具有非常高的压降, 并且不会在商业上考虑。

[0271] 表11

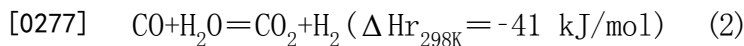
催化剂厚度(微米)	1000	6350	12800	30000
催化剂厚度(m)	1.00×10^{-3}	6.35×10^{-3}	1.28×10^{-2}	3.00×10^{-2}
催化剂尺寸(英寸)	0.04	0.250	0.50	1.18
有效扩散系数($\text{m}^2/\text{秒}$)	1.67×10^{-6}	1.67×10^{-6}	1.67×10^{-6}	1.67×10^{-6}
速率常数, k_1 (秒^{-1})	3.43×10^{-1}	3.43×10^{-1}	3.43×10^{-1}	3.43×10^{-1}
蒂勒模数(无单位)	4.53	28.79	58.04	136.04
有效因子	0.516	0.101	0.051	0.022

[0273] 因此, 本文描述的催化剂提供了比常规甲烷蒸汽重整催化剂明显更高的有效因

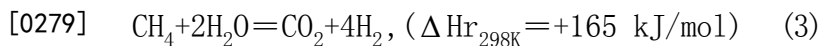
子。本发明催化剂将具有大于约0.9的有效因子,而商业甲烷重整催化剂以约0.1且小于约0.2的有效因子运行。换句话说,本发明催化剂的有效因子比常规甲烷蒸汽重整粒料的有效因子大在9与10倍之间。在本发明催化剂中,每体积活性镍(或其他金属)位点的量可以减少近似约9至10倍,同时保持与常规甲烷蒸汽重整催化剂相同或相似的体积反应器活性。

[0274] 由性能定义的核-壳SMR催化剂

[0275] 氢气的工业生产是通过蒸汽甲烷重整(SMR)实现的,其是天然气的主要组分。在蒸汽重整中,甲烷在催化剂的存在下在高温下与蒸汽反应产生氢气和一氧化碳。产生的CO进一步与蒸汽反应产生更多的氢气和二氧化碳:



[0278] 提供以下的总反应:



[0280] 该反应由特定催化剂催化。在没有催化剂的情况下,反应将需要极高的温度。甲烷的蒸汽重整由金属如镍(Ni)、钴(Co)、钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、铱(Ir)和铂(Pt)催化。Ni是用于SMR的最广泛使用的催化剂。

[0281] 本披露的催化剂核的实施例包括SiC/Al₂O₃的高导热系数复合物。将这些材料混合,压制成粒料,任选地在随后的步骤中进行涂覆,并且然后在氧气环境(例如,环境空气)中烧制。然后将已确认具有高热特性的所得材料用SMR活性金属离子浸渍或用含活性金属的浆料涂覆并烧制。浸渍的金属或涂覆的催化剂浆料来自以上SMR活性金属。这些金属负载在不同载体上,来自以下非排他性清单:尤其铝-硅、掺杂氧化锆-二氧化铈的氧化铝、氧化铝、掺杂氧化锆的二氧化铈、氧化铝-二氧化硅混合物、 γ -氧化铝、 α -氧化铝、镁促进的氧化铝、钙促进的氧化铝、钠促进的锆-铈氧化物、氧化铈、二氧化钛促进的二氧化硅。

[0282] 涂覆的催化剂以例如大于0.9的高有效因子运行,而常规重整粒料以通常小于约0.2,并且在一些实施例中从约0.05至约0.1的低有效因子运行。由于本发明载体材料的高得多的有效因子,具有镍质量的净减少的涂覆的催化剂的净活性将保持与各处都分散有镍的常规粒料相似。

[0283] SMR是吸热平衡控制的反应,即随着反应进行,体积随着摩尔的增加而膨胀。这意味着为了使反应进行到有意义的氢气生产水平,必须提高温度,尤其是当压力升高时。图16表明,随着温度升高,转化率以单调增加的函数增加。转化率随着压力的增加而下降。工业反应器在850°C与950°C之间的温度和20与40绝对巴之间的压力下运行。高压条件是满足下游加工条件所必需的,例如避免昂贵且危险的氢气压缩,同时还实现高转化率以克服平衡约束。为使甲烷转化率保持高于80%,平均催化剂床温度必须保持很高(在约20巴下高于约850°C)。而且,由于SMR的平衡性质,在其中反应动力学比在高的压力和温度下起更大作用的1绝对巴和较低的温度下有意义地进行活性催化剂性能的比较。

[0284] 已经通过实验室和中试规模的反应试验,通过实验评估了本发明催化剂载体材料上或本披露的催化剂的性能,其中将SMR催化剂沉积为SiC核周围的外涂层(即,壳)。在实验室中,反应通过高温1/2英寸的因科镍合金Ni-合金管中装载特定体积的粒料进行。在实验室中使用电加热炉提供热量。实验室规模测试的反应条件在表12中示出。记录的温度是催化剂床外部的管表层温度。在进入反应器之前,甲烷在保持在500°C的汽化室内遇到汽化

蒸汽。

[0285] 表12

参数	极限值	
	下限	上限
温度 (°C)	650	850
压力 (巴)	1	1
空间速度 (h ⁻¹)	3000	9000
蒸汽/碳比率	3	3

[0286] [0287] 称重涂覆有催化剂的粒料,并将其装载到两端由惰性氧化铝介质支撑的一英寸镍-因科镍合金管反应器中。反应物入口侧比出口侧含有显著更多的惰性材料。将反应器装载到电加热炉中。将还原气体(氢气或氢气与氮气的混合物)流引入反应器中,同时以3C/min加热到650C,在其中进行还原持续2h的最短时间段。通过使纯氢气流在100sccm下流动,然后是水开始反应。水穿过加热区将其蒸发成蒸汽。再过15min后,引入甲烷,并且再过15min后,移除氢气。将蒸汽与甲烷含量控制为3,并使用气相色谱法(GC)在650C至850C的温度范围内监控反应进程。在850C下,使用GC通过周期采样来监测催化剂的寿命性能。当通过GC检测不到甲烷信号时,实现了甲烷转化率为100%,而当通过校准的GC将甲烷信号记录为1%时,由于活性损失,实现了甚至1%下降。

[0288] 通过将SMR催化剂涂覆到本披露的本发明高导热系数核上来制备测试的催化剂。类似地,将多孔载体材料涂覆到本发明催化剂核上,并且此后将SMR活性金属浸渍到多孔载体层上。例如,通过将0.21克含有负载在二氧化铈-氧化锆载体上的1.5%贵金属的催化剂喷涂到10克所披露的催化剂载体上来制备催化剂A。在本研究中,将10.2克催化剂A(或约7.5cm³)装载到反应器中。催化剂B是通过用Ni²⁺离子(换算为0.46克Ni金属)渗入沉积到20克所披露的核上的0.8克外层制备的,相当于外层中36.5%Ni。另外,将Mg²⁺离子(换算为0.05克MgO)添加到该外层中。在该实例中,将17.3克催化剂B(或约15cm³)装载到反应器中。这些催化剂的涂层厚度为在25至100μm之间的任何值。

[0289] 图17示出了以上催化剂的低压测试的图形结果。这些催化剂在测试的温度和条件下均显示出平衡转化,例如,从3000至9000h⁻¹的空间速度获得了平衡性能。这些催化剂已经在不同的空间速度下进行了测试,如图18所见。

[0290] 在工业上,在从约2,000至3,000h⁻¹的空间速度下实现了通过SMR的商业氢气生产。对这些材料中的一些的寿命活性进行了600小时的时间段的评估,没有降解、碳形成、压力升高或金属粉尘的迹象。催化剂寿命见图19。这些结果揭示,负载在本发明催化剂载体材料上的催化剂可以负载以催化剂浆料形式沉积或浸渍到预先沉积的多孔涂层上的重整催化剂的外涂层,并且可以保持高活性至少600小时。

[0291] 如图18所见,催化剂A(1.5%PGM涂覆的催化剂)在650°C,1绝对巴,3:1蒸汽:碳,以及GHSV为3,000h⁻¹和WHSV为1.5h⁻¹下示出100%接近平衡。催化剂B(1.5%PGM渗入的催化剂)在GHSV为3,000h⁻¹和WHSV为0.1h⁻¹下示出92%接近平衡。

[0292] 催化剂A(1.5%PGM催化剂)在GHSV为9000h⁻¹和WHSV为1,787,000h⁻¹且温度为850

℃下示出大于95%接近平衡,而催化剂B在相同条件下示出大于90%接近平衡。

[0293] (1) 本披露的基于SiC的催化剂载体核提供的较低OPEX反应器成本和(2) 较高生产率

[0294] SMR是工业氢气生产的主要途径,并且是平衡控制的,高度吸热的反应。在工业上,SMR反应器在高温(850℃至950℃)和高压条件(20至40巴)下运行。高运行压力通常是来自下游过程的压力要求的结果,并且需要高温来克服热力学限制并实现高甲烷转化率(>70%)。

[0295] SMR反应通常在催化剂上进行,所述催化剂布置为紧密填充在放置在反应器箱中的固定床管式反应器内的原本松散颗粒床。所述管以彼此固定的距离成阵列放置,天然气燃烧器散布在它们之间以提供热量。来自燃烧器(在1100℃及更高的温度下)的热量通过反应器管壁和固定床辐射到催化剂位点的表面,在此处发生甲烷与蒸汽的吸热重整。反应的吸热性意味着催化剂表面温度持续降低,这可能导致冷点。作为吸热反应结果的热量降低被来自反应器壁的增加的热通量所抵消。增加的热通量增加了对燃烧器的能量需求。这种增加的效用的结果是增加的天然气使用和运行成本。

[0296] 与当前的SMR催化剂相比,本披露的催化剂已经显示出具有高导热系数特性(参见图20)。表13提供了常规填充床有效导热系数和本发明填充床在20绝对巴进料压力下的性能比较,示出了壁温的影响。当在反应器性能预测模型中使用本披露的本发明催化剂和商业SMR催化剂材料的导热系数时(如本文先前所详细描述),结果表明,本发明材料的导热系数增加导致管壁温度降低最高达30℃,与商业催化剂相比,对于相似的甲烷转化率/氢气产率,代表性的情况是降低13℃。这种现象(完全是由于增加的导热系数)具有几个益处,其中两个如下。

[0297] 表13

	$k_{有效}$ (W/m-K)	GHSV (h^{-1})	壁温 (°C)	进料温度 (°C)	CH ₄ 转 化率	H ₂ 质量 分数	平均出口温 度 (°C)
[0298]	9.5	1,915	800	800	44.2%	0.053	567.7
	13.2	1,915	800	800	46.9%	0.055	578.3
	9.5	1,915	830	800	44.4%	0.053	571.1
	13.2	1,915	830	800	47.1%	0.055	583.1
	9.5	1,915	830	830	47.6%	0.056	574.9
[0299]	13.2	1,915	830	830	50.4%	0.058	587.2
	9.5	1,915	860	860	51.0%	0.059	584.0
	13.2	1,915	860	860	53.9%	0.061	598.2

[0300] 首先,如果管壁温度没有下降而是保持在设定的恒定温度,则本发明催化剂载体材料导致较高的出口温度和较高的甲烷转化率/氢气产率。这种提高的性能是在不降低基线转化率(在类似条件下商业催化剂转化率)的情况下增加进料流量的幅度。进料流量增加导致生产率增加,并且对装置容量有限的氢气生产商有吸引力。

[0301] 其次,由于使用本发明材料而导致的反应器管出口温度的增加意味着反应器管壁温度可以降低类似的幅度并且仍然保持在反应器管上的原始热通量,而没有甲烷转化率损失。管壁温度降低30℃是天然气燃烧器温度降低多达125℃的结果。以降低的温度燃烧的燃烧器具有消耗较少天然气的效果并且因此减少了与天然气燃烧器燃料相关的运行费用

(OPEX)。30℃的降低至1100℃的燃烧器温度。

[0302] 基于本文的详细描述总结了根据本披露的催化剂的关键优势：

[0303] 与商业SMR催化剂相比，在相同的GHSV、温度、压力和进料组成下，管壁金属温度降低了5℃至30℃。

[0304] 与具有相同温度、压力和进料组成的商业SMR催化剂相比，在相同转化率下，进料流量和相应的氢气产量提高了1%至30%。

[0305] 较低的管壁温度导致生产氢气的较低运行成本。如Zolotech所报道，管壁温度降低30-50F (16℃至28℃) 导致1.5至2.5BTU/scf的燃料节省，这对应于1亿SCFD重整器每年\$200,000至\$350,000的OPEX节省。当与相似装置设计中的常规甲烷重整催化剂相比时，本披露的催化剂将SMR OPEX降低至少2.5BTU/scf并且在1至约3BTU/scf的范围内。

[0306] 如通过本披露的催化剂实现的，与保形催化剂填料结合使用的30℃的管壁温度降低将有助于催化剂容易地集成在现有反应器管或现有管和装置设计中。该技术不同于结构化催化剂，其难以集成到现有装置管和反应器设计中。Kumar等人2015年报道，管壁温度降低20℃将使管寿命增加50%。他们还报道，相比将装置OPEX的能源成本部分减少1%导致1亿SCFD氢气装置每年节省\$600,000。管壁温度降低30℃将生产氢气的能源成本降低从约0.25%至约1%。

[0307] Rostrup-Nielsen和Sehested 2003年报道，在没有蒸汽输出的情况下，通过SMR生产氢气的能量消耗为300BTU/scf。管壁温度的降低从而将使用所披露的催化剂通过甲烷重整生产氢气的OPEX降低最高达约1%或从约0.1%至约1%的范围。包括废热回收的甲烷重整装置的总热效率为约95%。运行成本的约1%的降低对于氢气生产非常重要并且是除了减少管更换的成本以及在管周转期间期间相关的装置停机时间（例如维护和管更换周期）之外的额外节省。

[0308] 如在John Zinc Combustion Handbook[约翰辛克燃烧手册]中所述，当在高的温度和压力下运行时，SMR管处于蠕变状态并且接近材料特性的机械极限。管故障可能给装置造成安全隐患和火灾，这也减少了正常运行时间。本披露的催化剂允许较低的壁温并因此使管壁运行温度远离性能机械极限，以降低管破裂、断裂和装置停工。本披露的催化剂可以将管寿命延长3至12个月，并且可以使装置安全地运行，而发生较少的管断裂和装置火灾的事故。

[0309] 包含SiC的催化剂和催化剂核通过改变固体装载量、导热系数和发射率来提高有效填充床传导系数

[0310] 如本文先前所讨论，本披露的催化剂和催化剂核（即，催化剂载体）由SiC/Al₂O₃的高导热系数复合物构成，其在填充床中提供了改善的热传递。另外，与常规商业催化剂相比，这些催化剂和催化剂核提供了更高的全法向发射率，并且因此当在高温环境下运行时，在填充床中提供了改善的热传递。即使当保持与常规催化剂相似的几何形状和床填充密度时，也实现了因催化剂和催化剂核的传导系数和发射率而改善的有效填充床导热系数。

[0311] 使用本文先前描述的实验程序和设备，通过实验确定有效床导热系数。如先前所指出，与使用常规甲烷重整催化剂时所需的壁温相比，使用本披露的催化剂体系时预期的反应器管壁温度可以降低10℃至30℃，同时提供相等的氢气生产速率。

[0312] 用于从各个几何形状和床特性计算有效填充床导热系数的一种标准是ZBS

(Zehner, Bauer和Schlunder)模型。ZBS模型包括由催化剂粒料和流体介质构成的代表性圆柱形单元(unit cell)并考虑了其他粒料与固体/流体域之间的几何相互作用。所述模型基于流体和粒料固体的传导系数、粒料固体的发射率、填充床的孔隙率(即,空隙比)(几何效应)、形状校正、变形参数、压力和基于气体分子的平均自由程的气体动力学变化来调整有效传导系数。

[0313] 在本文先前的实例中,单独地研究了增加的粒料导热系数的影响。在较低的温度下,辐射热传递的影响被最小化或是微不足道的。然而,在蒸汽甲烷重整和其他催化反应期间使用的温度下,辐射热传递是主要手段。辐射起主要作用是由于与温度的立方成比例。ZBS模型可以解决发射率和传导系数的影响。

[0314] 使用测量和计算的参数,针对全法向发射率和粒料导热系数的变化范围,确定有效填充床导热系数。使用固定填充床几何形状,其对应于在以上题为“使用本发明催化剂的蒸汽甲烷重整的降低的壁温和增加的氢气产量”的实例中讨论的实验测量结果。填充床模型保持在800°C的固定温度,在环境压力下,其中床孔隙率为0.40,在氮气下。

[0315] 全法向发射率的影响在较低的粒料导热系数下呈指数变化,而在较高的粒料传导系数下呈线性变化。作为参考,提供了本披露的催化剂核和商业催化剂的测量和计算的参数。本披露的新颖核通过改善其粒料导热系数以及其增加的全法向发射率来实现其增强的有效填充床导热系数。但是,任一参数的增加都会增加总有效传导系数。

[0316] 在本披露的催化剂的一个实施例中,基于SiC的核(例如,SiC在保护性氧化铝基质中)涂覆有多孔氧化铝的薄的、半透明的覆盖层,以便增加由其产生的催化剂的发射率。SiC在高温下的全法向发射率非常高,但其可以使用其他类型的涂层、掺杂剂或基础金属来增加。这些基础金属通常被轻度至重度氧化并且包括但不限于铁、钢、不锈钢、镍、钛、镍铬合金等。SiC不是唯一可用于增加发射率的陶瓷。其他陶瓷包括碳化物涂层、氧化铁、氮化硅、氧化锆、MgO、ZrC等。此外,可以使用高发射率玻璃。BSAS也可以用于增加载体的发射率,同时还保护核SiC材料免受其环境的影响(如本文进一步所述)。可以使用其他玻璃涂层、基础涂层或陶瓷涂层,如硅酸铝、硼硅酸盐、维克玻璃、派热克斯玻璃、各种碳化物材料、用Zr/Fe/Cr氧化物稳定的CaO、金刚砂(carbonundum)和不稳定的氧化锆。

[0317] 因此,通过用高导热系数和高全法向发射率材料代替常规催化剂(即,用在包含SiC的致密核上包含催化涂层的催化剂来代替多孔Ni-Al₂O₃复合催化剂)来增强催化剂的导热系数,在稳态条件下床的热传递能力提高了约5倍,并且由于热分散和压力湍流传导的影响在代表高温下的甲烷重整反应的2000至5000GHSV的预期系统流量下恒定偏移量提高了约1.5至3.5(参见图10和图11)。

[0318] 有效径向导热系数的增加更有效地将热量从高温反应器管的壁传递到催化剂床和反应物气体,从而更有效地驱动吸热反应。完成反应所需的热量没有改变,但是随着峰值温度降低,热损失减少,从而使能量输入以燃料和氧气(或空气)的进料速率的形式降低。

[0319] 管壁与催化剂微粒床的中心之间的热梯度减小,这允许降低的管壁温度以产生等量的氢气。可替代地,可以将管壁保持在与常规催化剂相同的温度与相应地相似的管寿命,而同时与常规催化剂相比,将氢气的生产量或生产率增加5%至30%的范围。可以显著增加管寿命,可以使用壁较薄的管,使用比较便宜合金的管或更常规的制造工艺,所有这些都实现显著系统资本成本降低。

[0320] 以上已经详细描述了根据本披露的催化剂核(即,催化剂载体)和催化剂的各种实施例,以及可以使用本披露的催化剂的各种类型和类别的反应。然而,将理解,组分、特征和构造以及制造催化剂核和催化剂的方法及其使用方法不限于本文所述的具体实施例。

[0321] 举例来说,本文所述的多种催化剂核和采用所述核的催化剂中的任一种可与多种多样的催化反应和方法中的任一种一起使用,所述反应和方法包括但不限于:乙酰化、加成反应、烷基化、脱烷基化、加氢脱烷基化、还原烷基化、胺化、芳构化、芳基化、自热重整、羰基化、脱羰、还原羰基化、羧化、还原羧化、还原偶联、缩合、裂化、加氢裂化、环化、环低聚、脱卤、二聚、环氧化、酯化、费-托、卤化、加氢卤化、同系化、水合、脱水、加氢、脱氢、加氢羧化、加氢甲酰化、氢解、加氢金属化、硅氢化、水解、加氢处理、加氢脱硫/加氢脱氮(HDS/HDN)、异构化、甲烷化、甲醇合成、甲基化、脱甲基化、复分解、硝化、氧化、部分氧化、聚合、还原、蒸汽和二氧化碳重整、磺化、调聚、酯交换、三聚、水煤气变换(WGS)和反向水煤气变换(RWGS)。

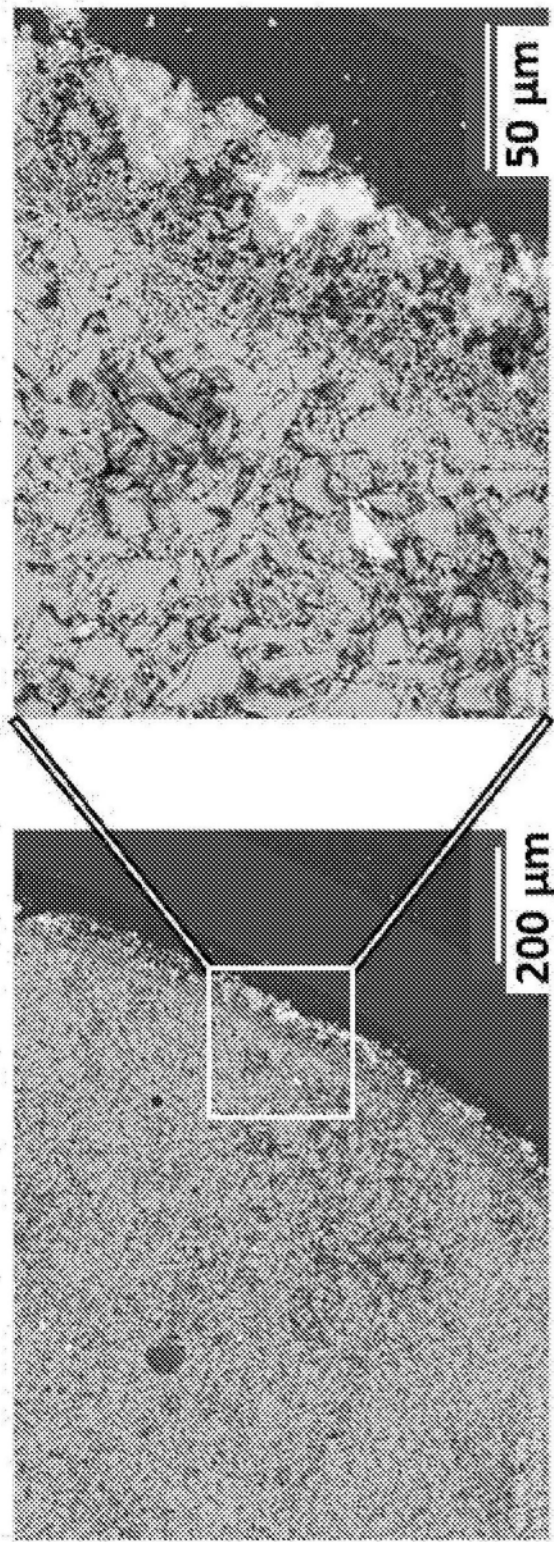


图1

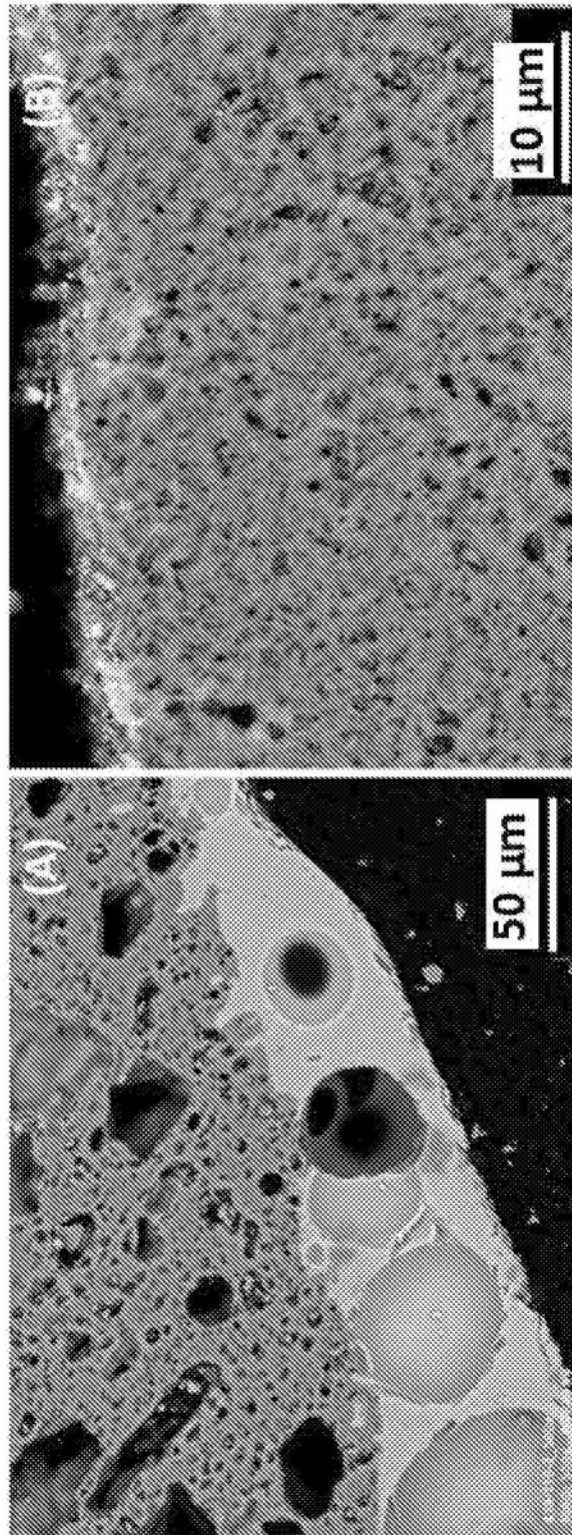


图2

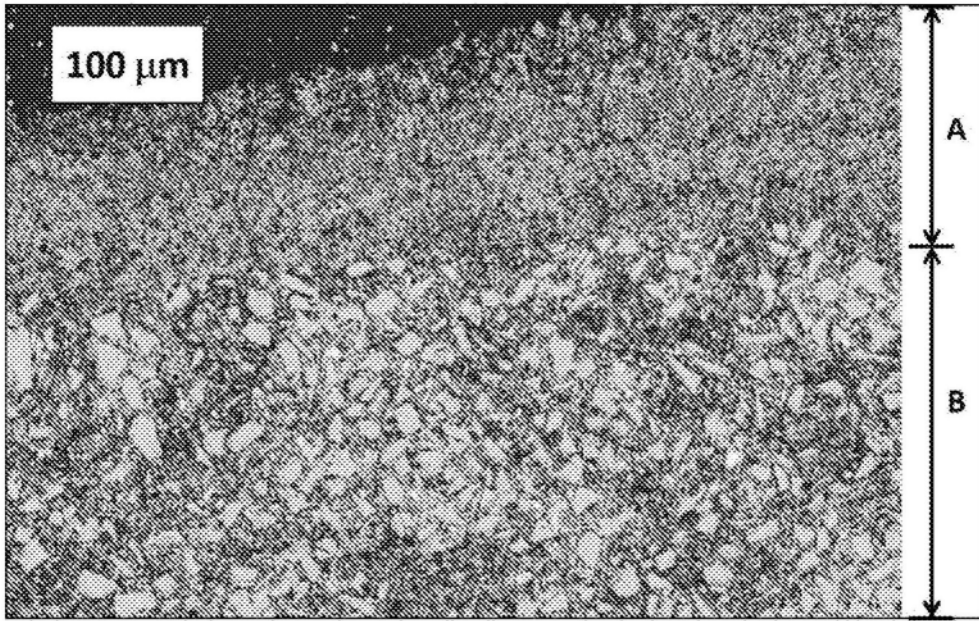


图3

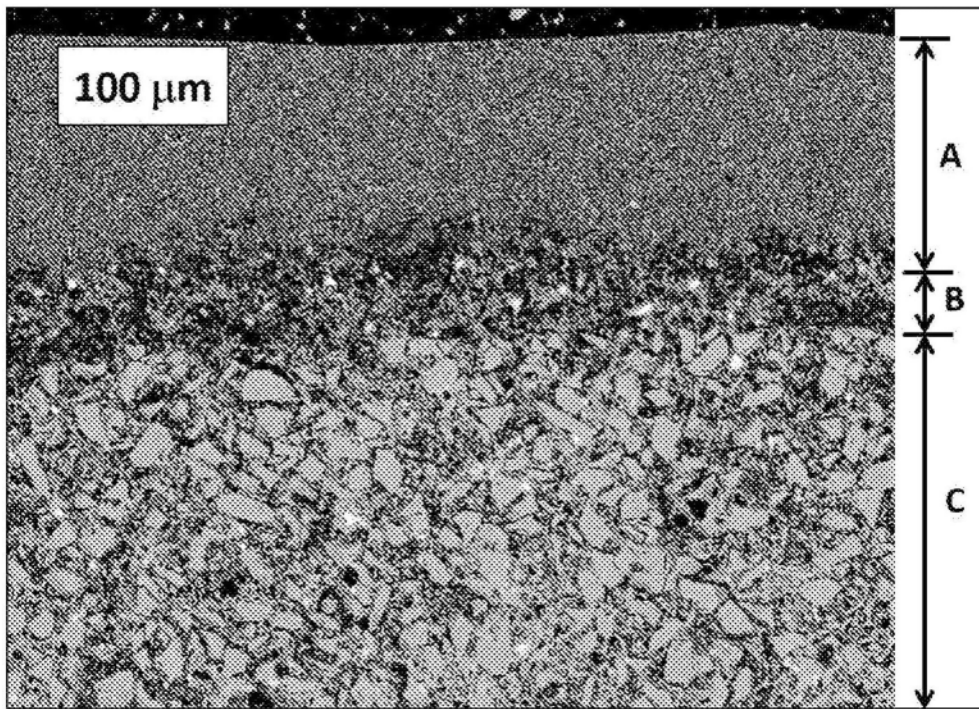


图4

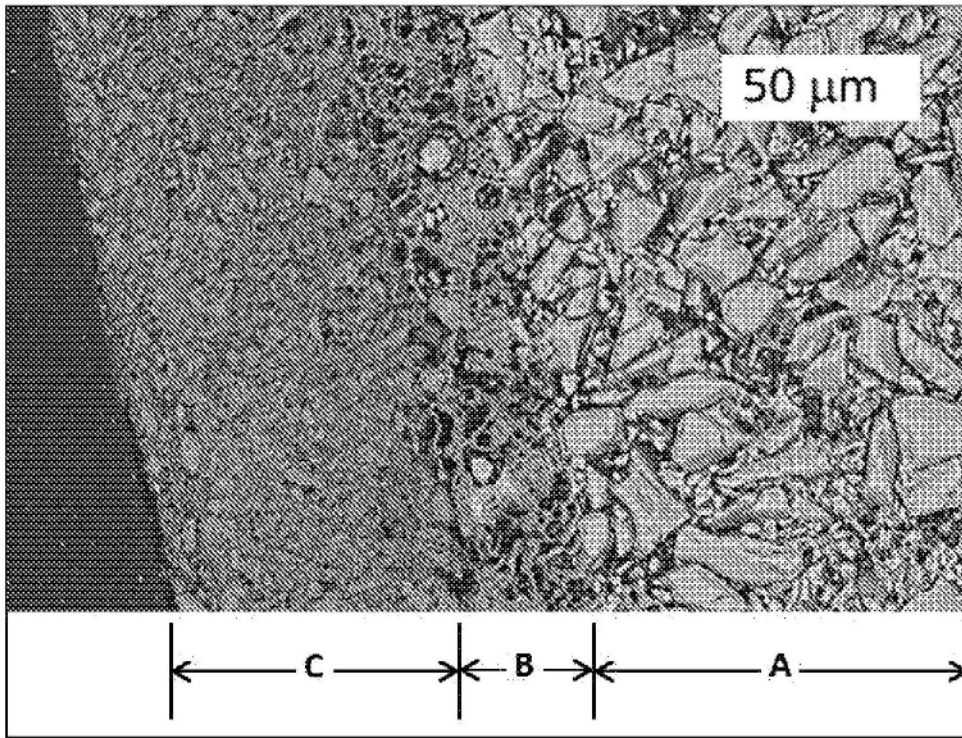


图5



图6

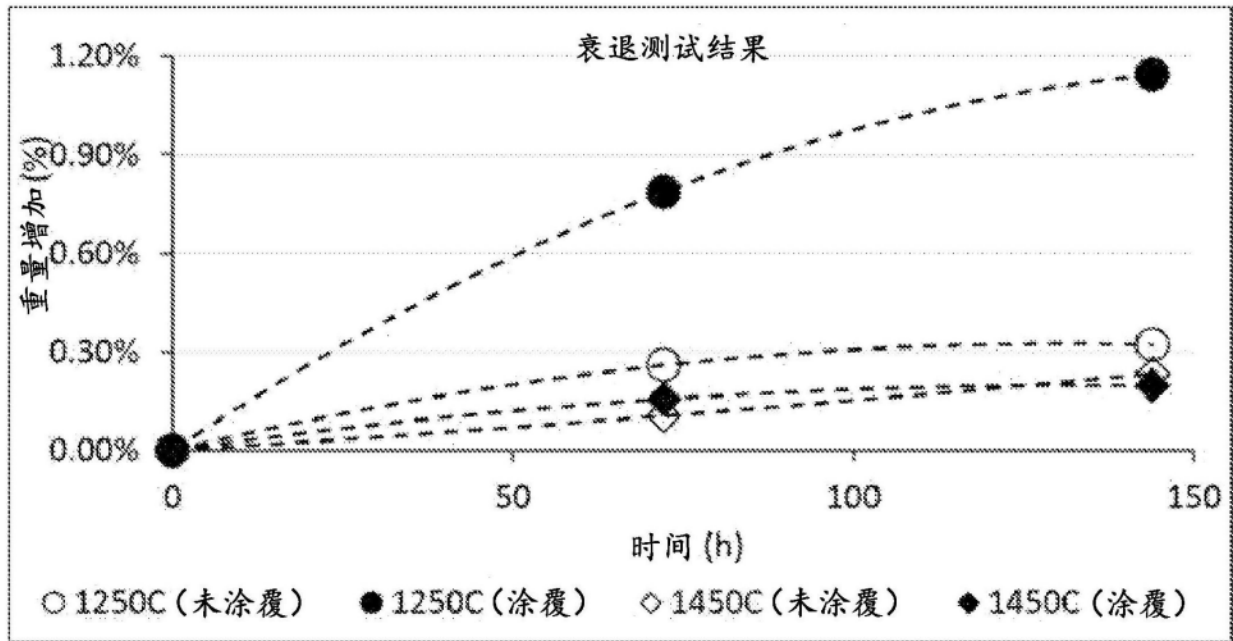


图7

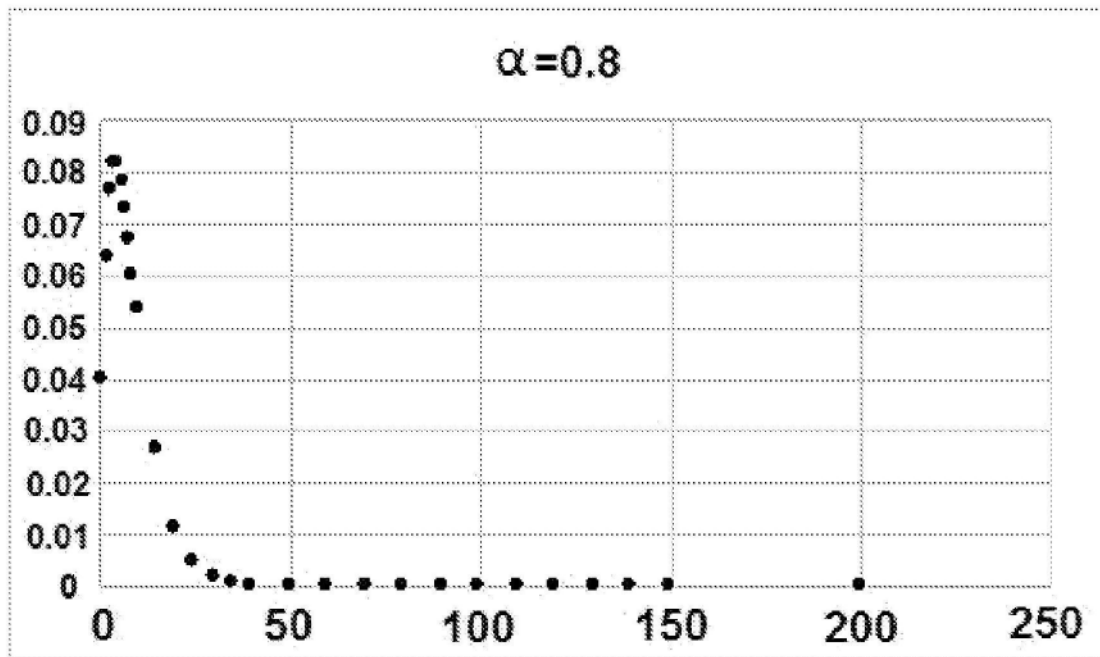


图8A

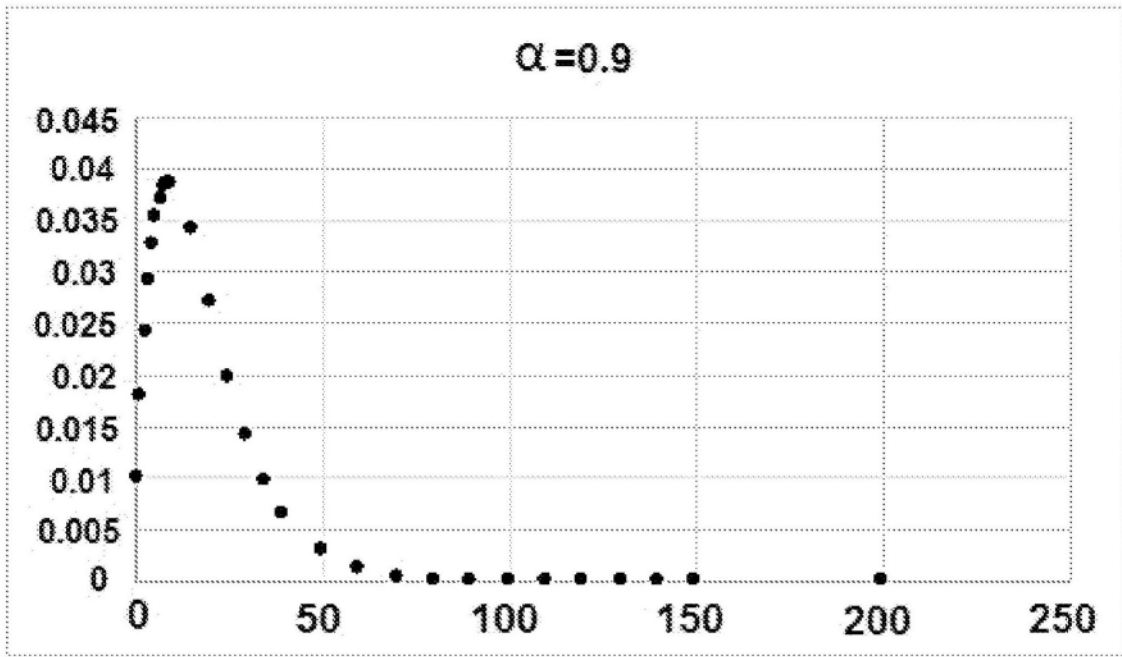


图8B

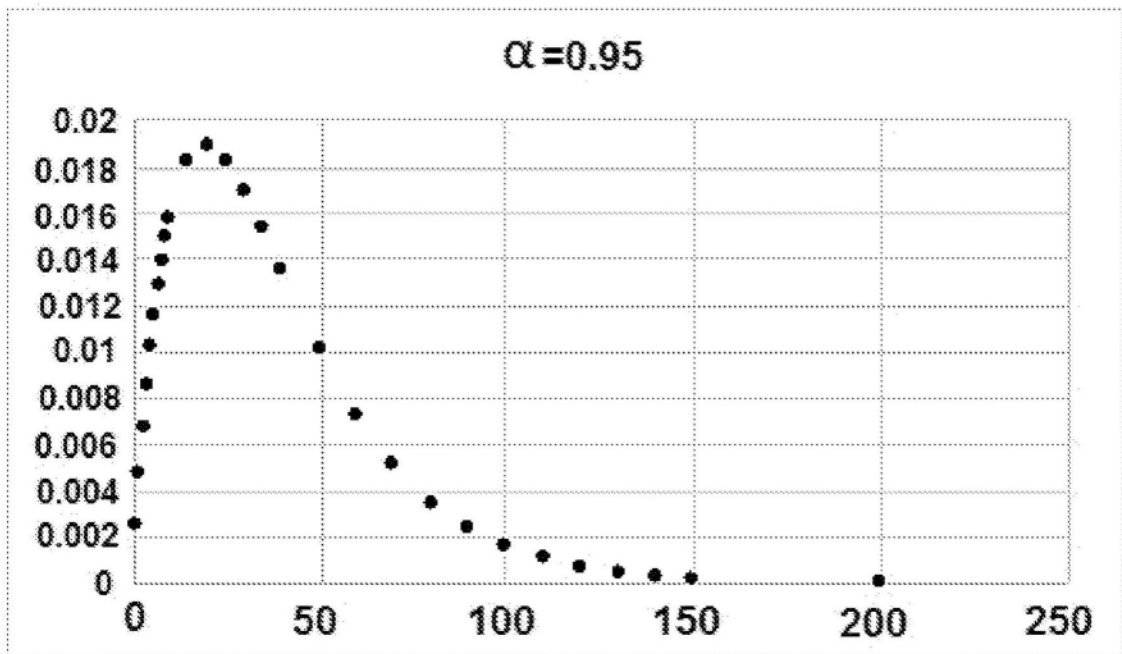


图8C

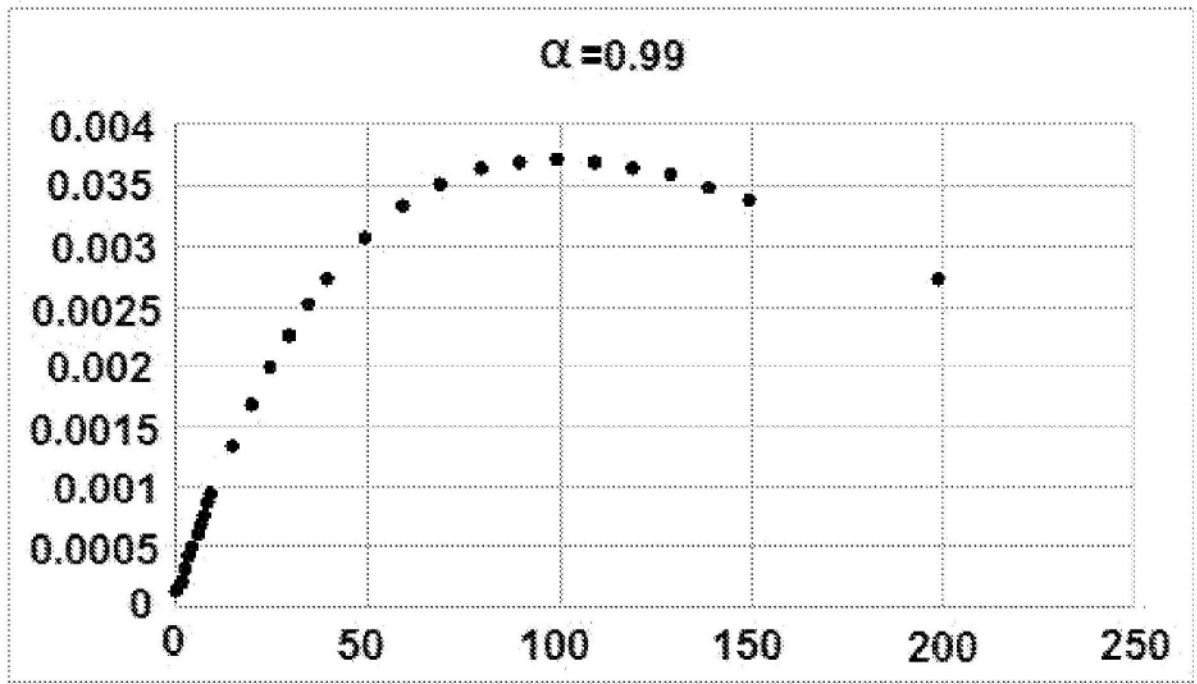


图8D

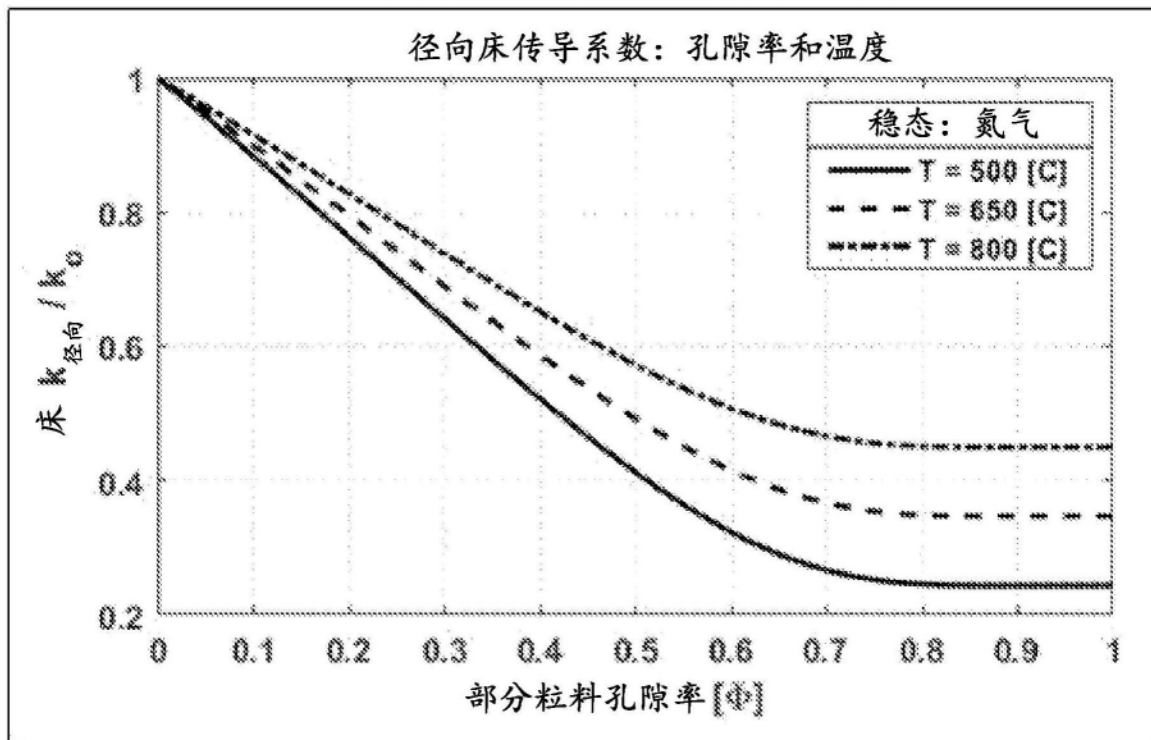


图9

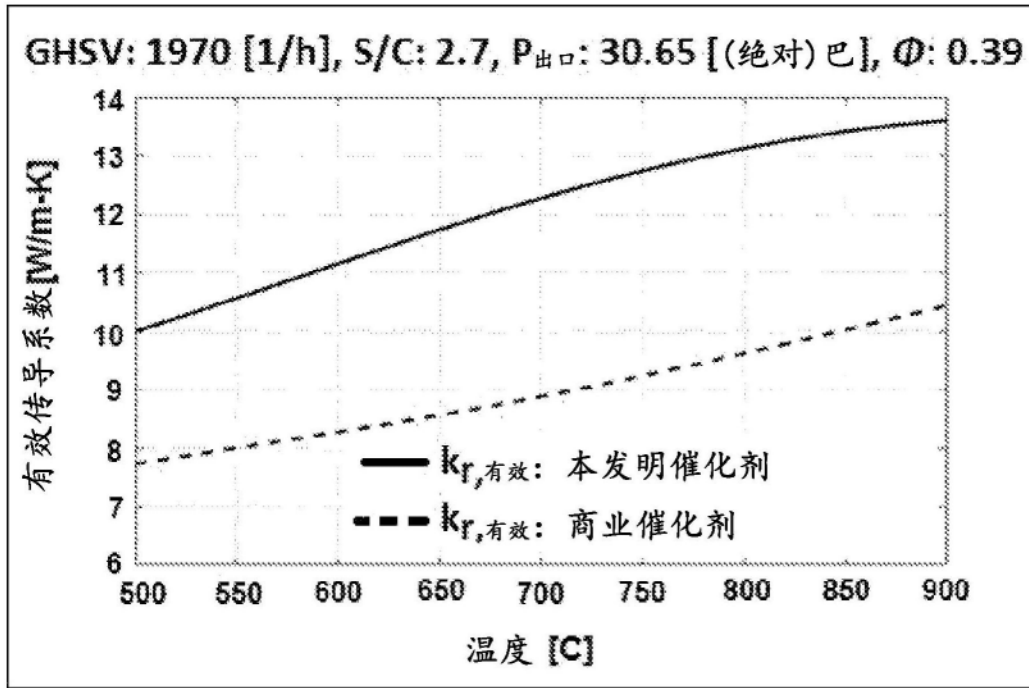


图10

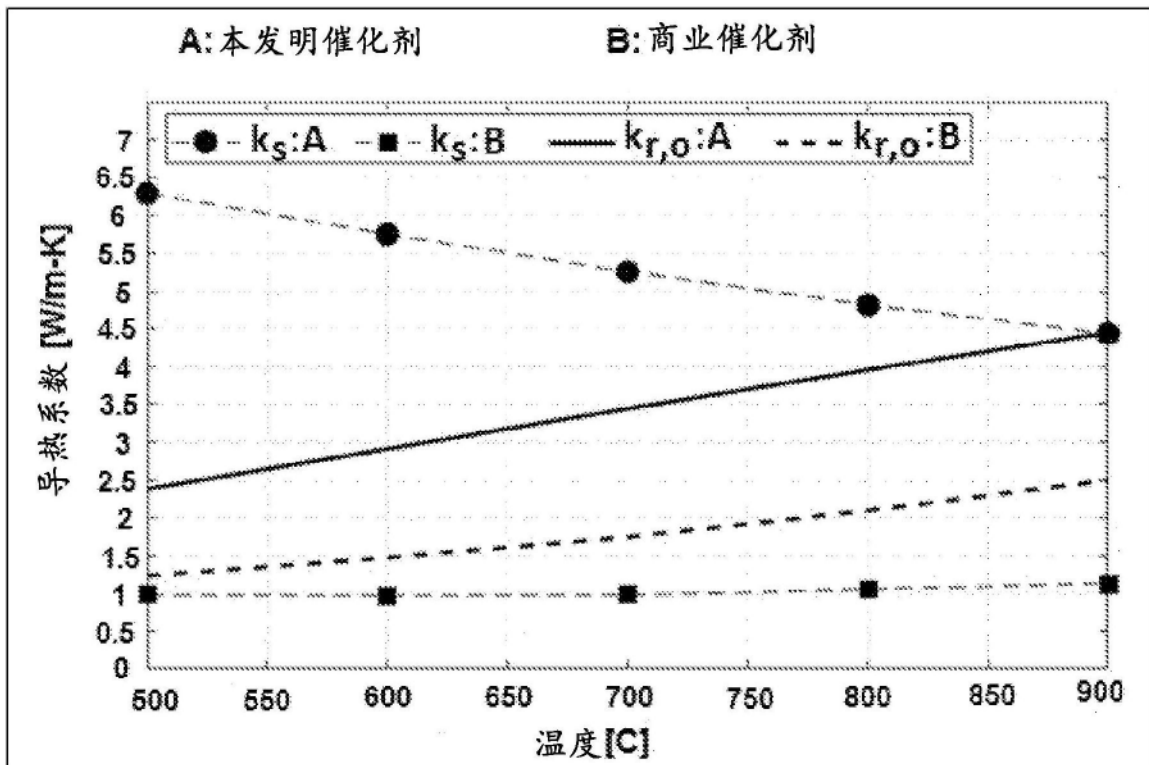


图11

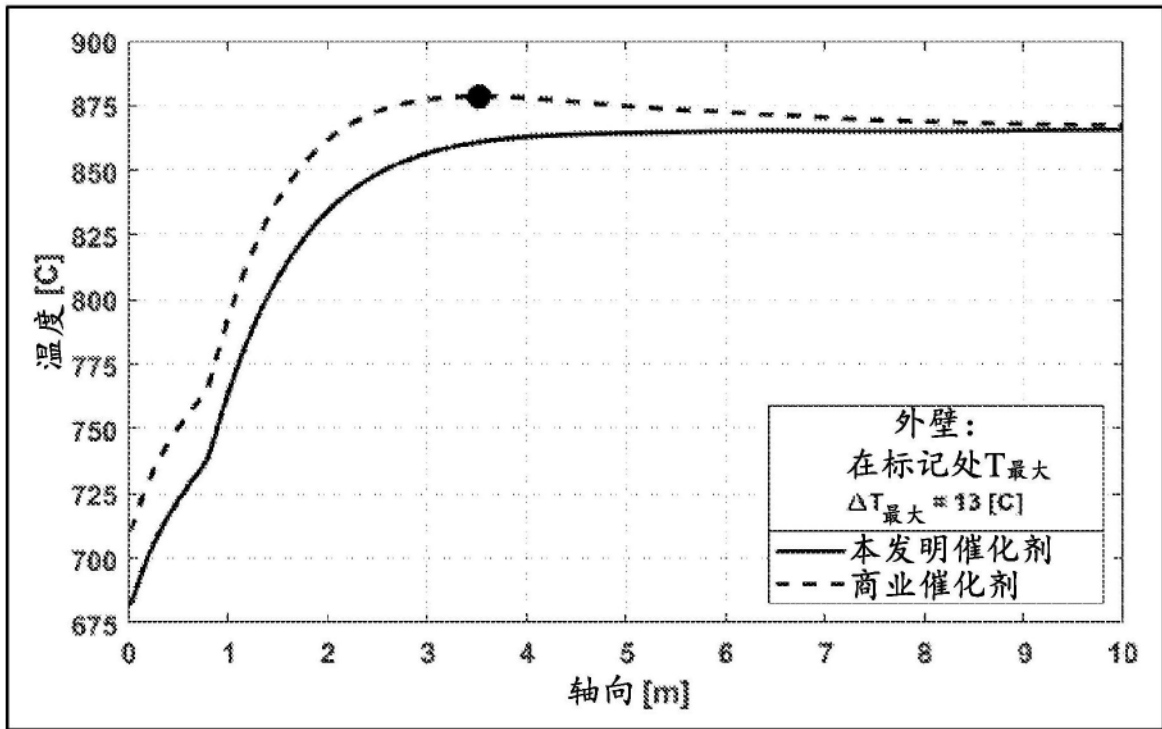


图12

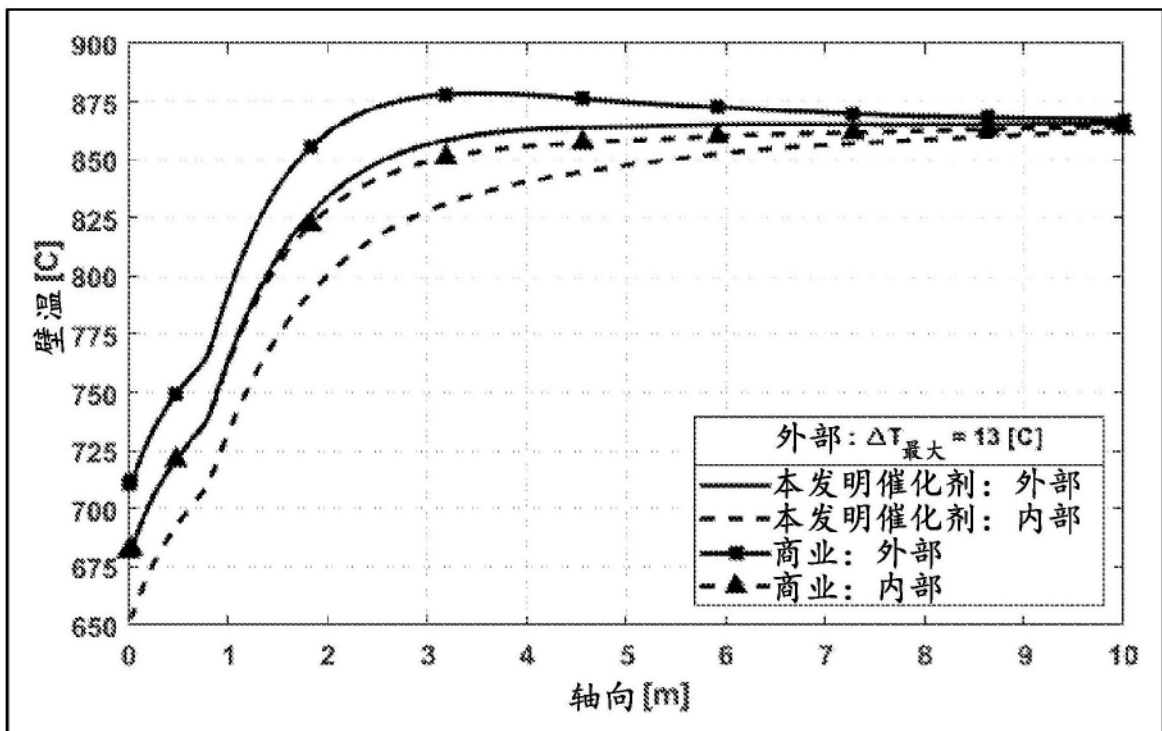


图13

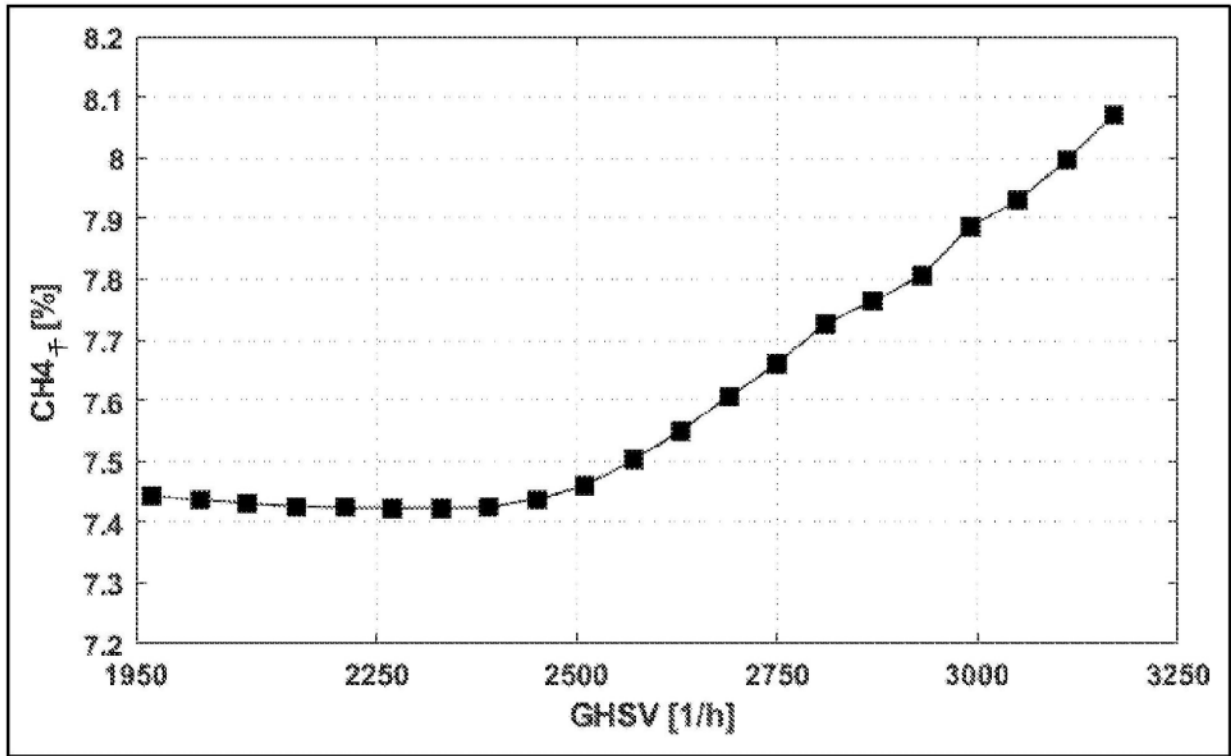


图14

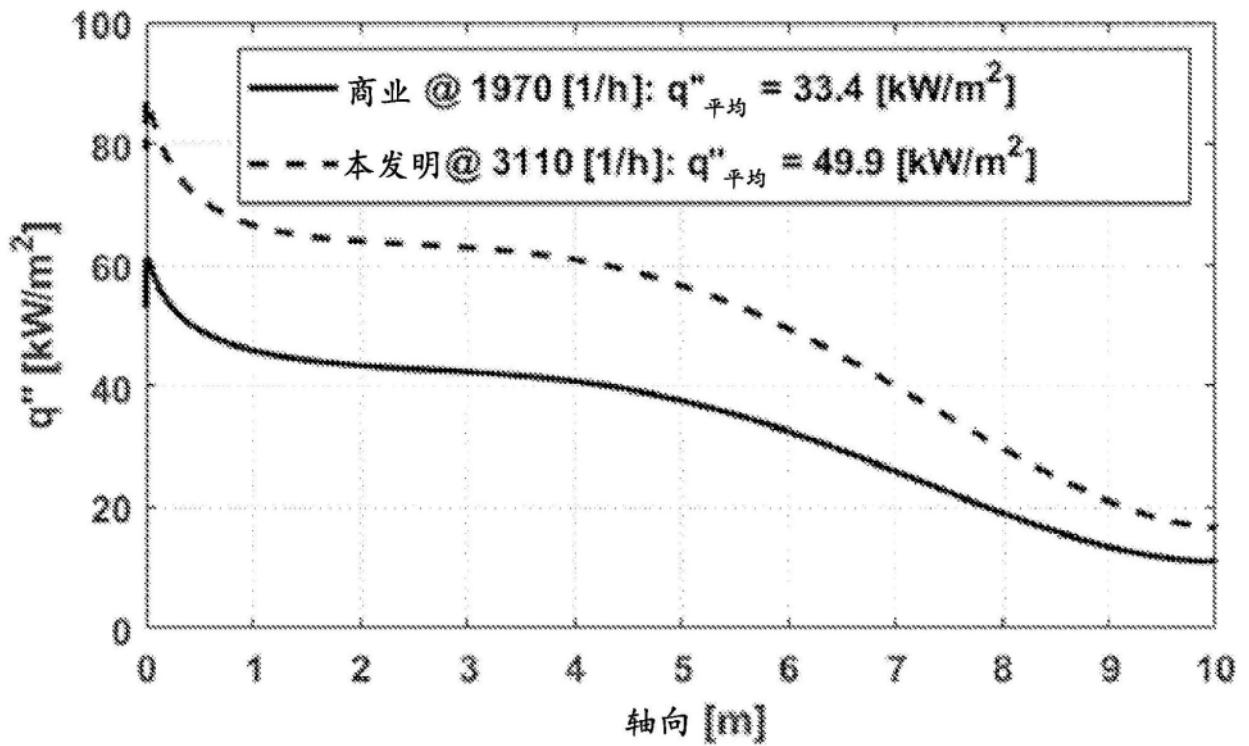


图15

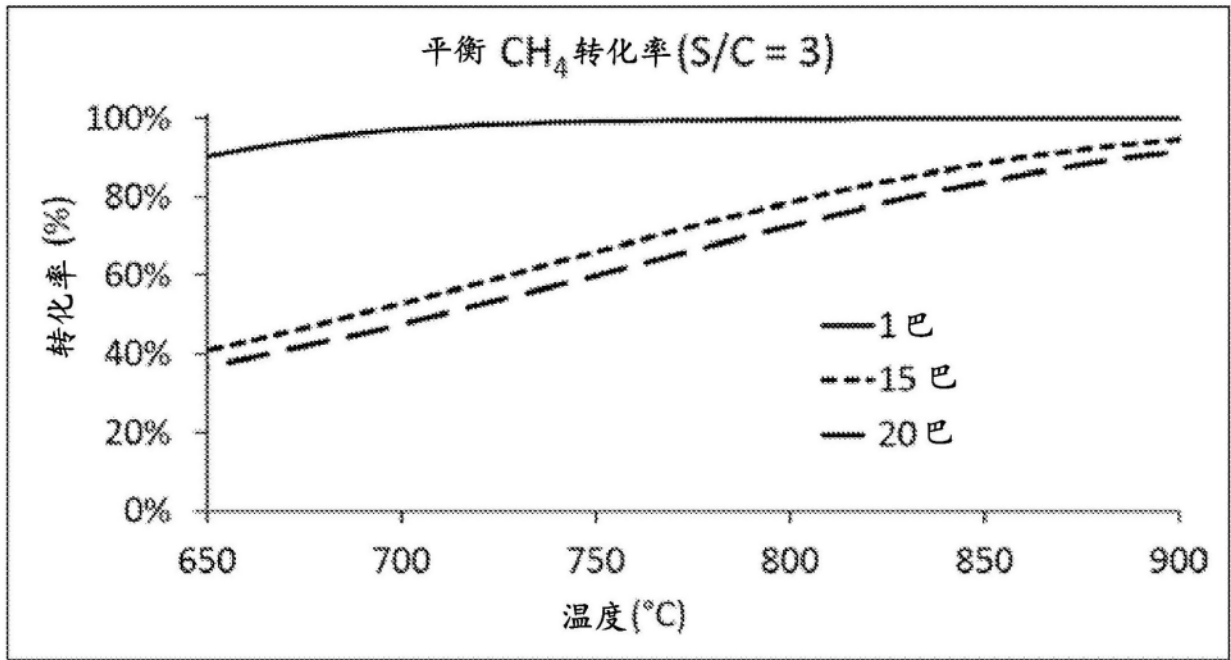


图16

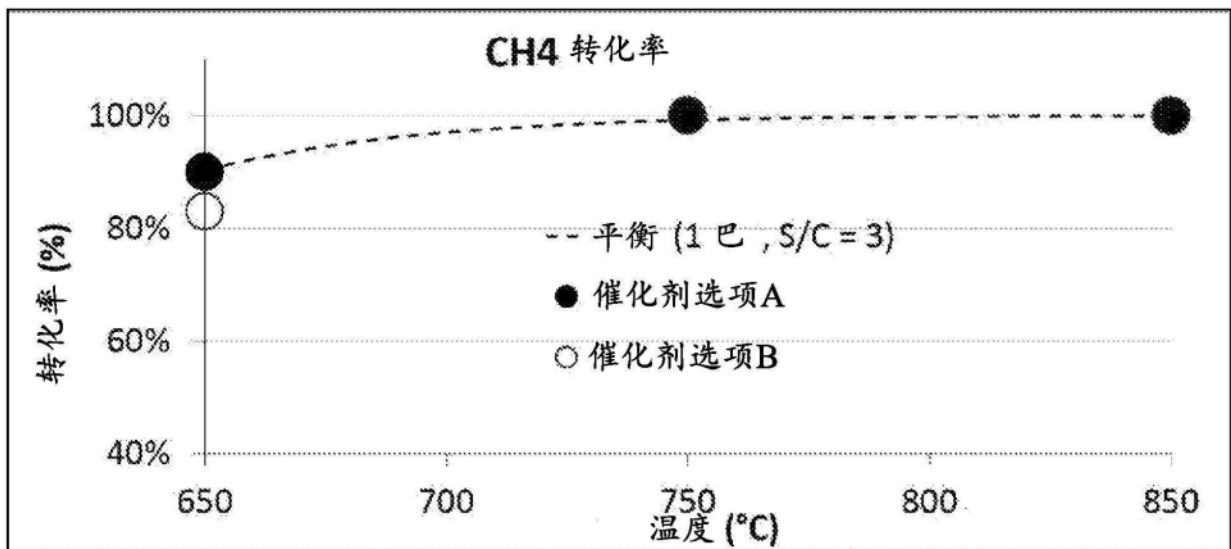


图17

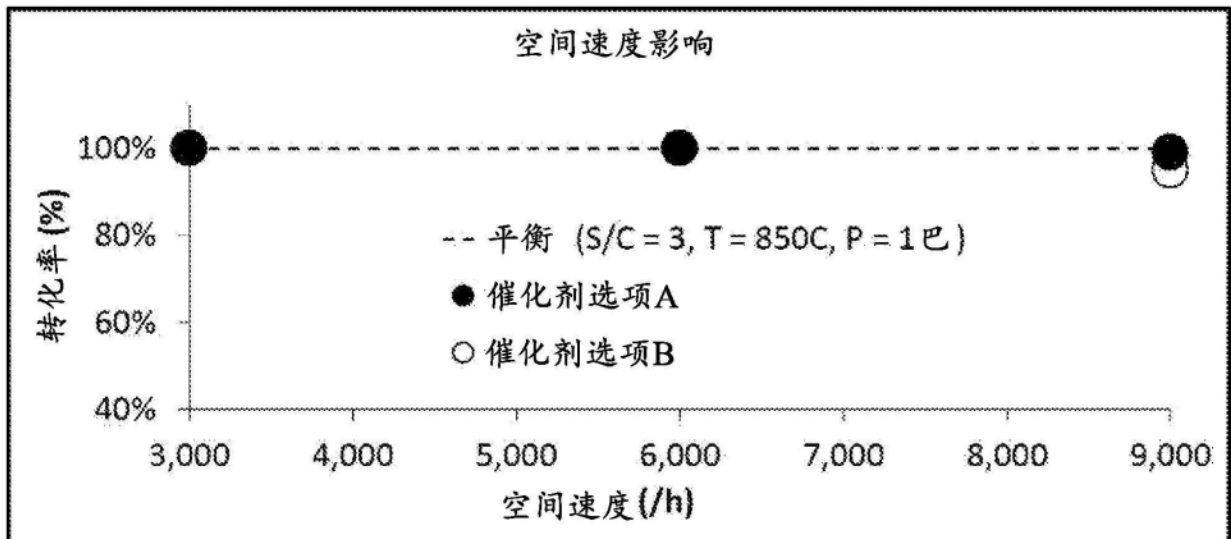


图18

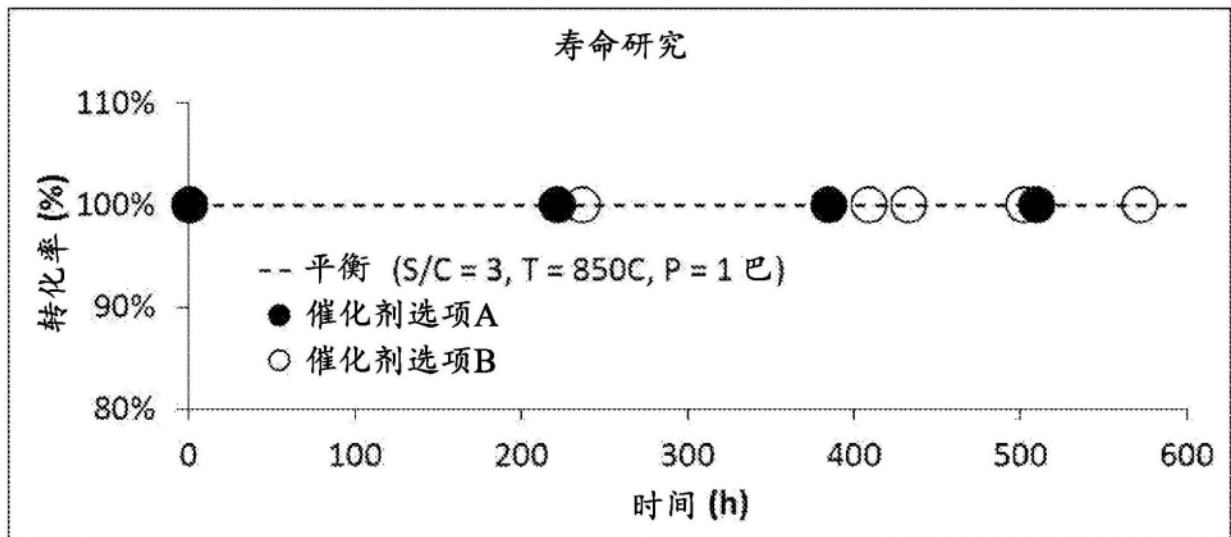


图19

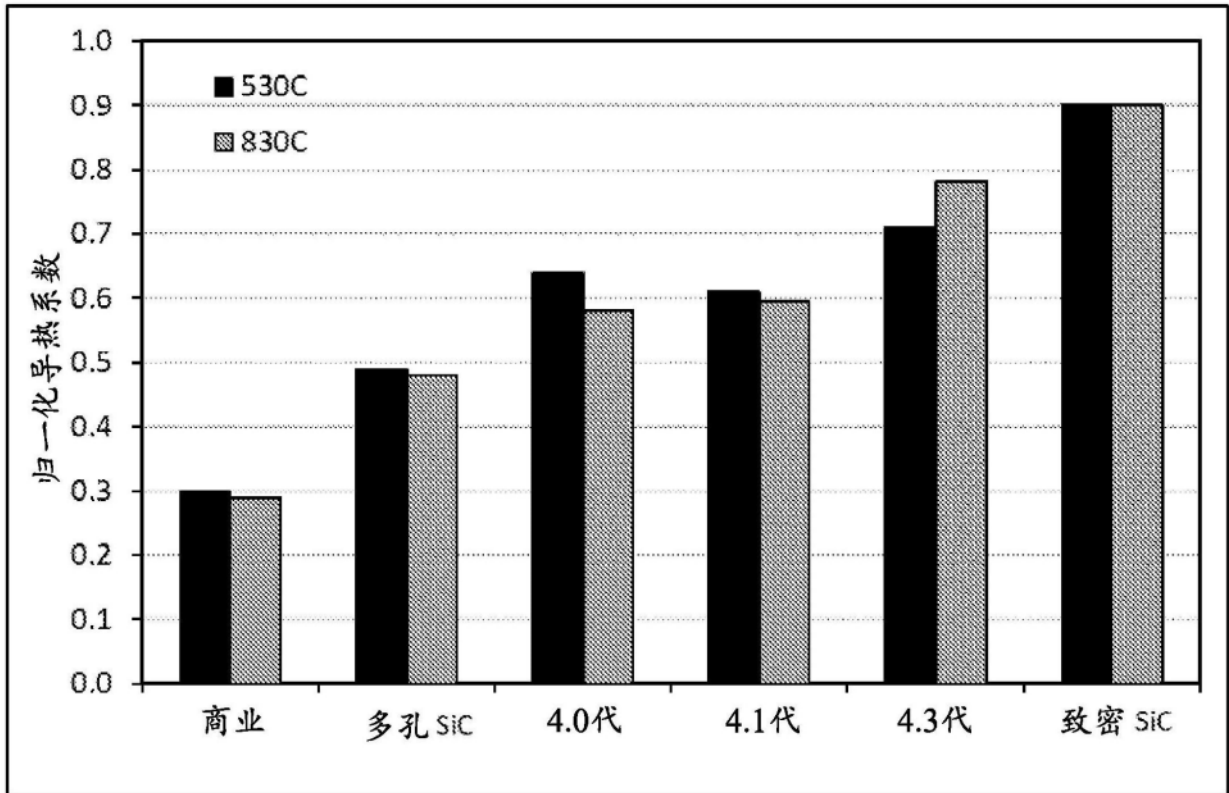


图20