



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101495226 B

(45) 授权公告日 2012.06.20

(21) 申请号 200780028287.7

C01B 3/12(2006.01)

(22) 申请日 2007.07.19

B01J 23/02(2006.01)

(30) 优先权数据

H01M 8/06(2006.01)

06117843.0 2006.07.26 EP

B01J 23/72(2006.01)

审查员 王义刚

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009.01.23

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2007/057450 2007.07.19

(87) PCT申请的公布数据

W02008/012255 DE 2008.01.31

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

(72) 发明人 S·哈特彻 M·黑塞 M·赫尔茨勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B01J 21/04(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

B01J 21/06(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

用于低温转化的催化剂和将一氧化碳和水低温转化为二氧化碳和氢的方法

(57) 摘要

无铬催化剂,用于一氧化碳和水转化为氢和二氧化碳的低温转化,其包含混合氧化物,该混合氧化物至少包含氧化铜、氧化锌和氧化铝,其中催化剂前体基本以水滑石的形式存在,且氧化铜含量不多于 20 重量%。

1. 无铬催化剂,用于一氧化碳和水转化为氢和二氧化碳的低温转化,其包含混合氧化物,该混合氧化物至少包含氧化铜、氧化锌和氧化铝,其中催化剂前体基本以水滑石的形式存在,氧化铜含量为 6 至 12 重量%,氧化锌含量为 40 至 80.5 重量%,氧化铝含量为 17.5 至 45 重量%,且该催化剂是非自燃的。

2. 根据权利要求 1 的催化剂,其中所述混合氧化物还至少包含氧化锆。

3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂,其不含任何贵金属。

4. 根据权利要求 2 的催化剂,其中所述混合氧化物包含最多达 10 重量%的氧化锆。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项的催化剂的用途,用于使一氧化碳和水低温转化成二氧化碳和氢。

6. 根据权利要求 5 的用途,其中所述低温转化在 150 至 350℃进行。

用于低温转化的催化剂和将一氧化碳和水低温转化为二氧化碳和氢的方法

[0001] 本发明涉及用于将一氧化碳 (CO) 和水 (H₂O) 低温转化成二氧化碳 (CO₂) 和氢气 (H₂)、特别是用于燃料电池系统中的催化组合物和方法。本发明进一步涉及制造这种催化剂的方法。该催化剂是用于水煤气变换反应的无铬、非自燃催化剂,其基于作为前体的水滑石相。

[0002] 通过 H₂O 和 CO 在流体介质中形成 H₂ 和 CO₂ 的转化反应 (也称作变换反应) 来制氢的方法,特别是在主要包含氢、水和一氧化碳的气流中制氢的方法,特别用于产生用于燃料电池用途的氢,尤其是用在基于质子交换膜 (PEM) 的燃料电池中的高纯氢。

[0003] 燃料电池将化学能直接转化成电能并因此避免机械法。它们被提议作为用于各种用途的能源。燃料电池的运行效率可以为迄今已知的内燃机的两倍至三倍,并表现出极低的污染物排放,如一氧化碳 (CO)、氮的氧化物 (NO_x) 或烃类。

[0004] 燃料电池,包括 PEM 燃料电池 (也称作 SPE,固体聚合物电解质燃料电池) 通过作为还原剂的氢与作为氧化剂的氧 (它们均被引入电池) 之间的反应产生电能。在是 PEM 燃料电池的情况下,阳极和阴极被膜彼此隔开,该膜通常由离子交换树脂构成。用于阳极和阴极的材料通常是离子交换树脂和碳粒子的细混合物,它们与催化剂粒子紧密混合。在这种电池的典型操作中,在包含在导电炭黑上的铂的阳极处,将氢气电解氧化成质子。质子穿过膜,该膜可以是氟磺酸聚合物。当质子与已在阴极处电解还原的氧接触时,产生水 (H₂O)。电子流过该方法的外部电路并提供能量。膜和电极的构造的实例可见于 US 5,272,017。

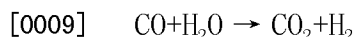
[0005] 燃料电池的工作需要氧源和氢源。氧可以简单地以纯净形式 (O₂) 获自空气。但是,氢在空气中的存在量不足以使用其运行燃料电池。与传统烃类相比,分离出的氢气的低能量密度 (每单位体积) 使得向燃料电池直接供氢对许多用途而言不利,因为需要很大体积的氢气才能获得与体积小得多的传统烃类 (例如天然气、醇或油) 中所含的相同的能量。因此,上述烃基燃料向氢气的转化是用于燃料电池用途的有吸引力的氢源。

[0006] 从原材料中除去硫之类的杂质、降低在转化法过程中形成的氧化产物 (例如一氧化碳) 的浓度是制氢中的挑战。小浓度的 CO 会使燃料电池迅速失效,因为 CO 使阳极上的催化剂中毒。尽管开发出更耐 CO 的 Pt/Ru 阳极,燃料电池仍然需要供应具有低于 50ppm 的 CO 浓度的氢的氢源。

[0007] 目前,制造高纯 H₂ (即包含对燃料电池而言足够低的硫组分和 CO 浓度的氢) 的工业方法不能用于燃料电池用途。由天然存在的烃制造氢气在化学工业中是普遍的,例如用于由氮和氢制备氨,或用于制备醇。在工业制氢中采用需要不同的高度发展催化剂的大量步骤。通常需要例如一系列反应,以使 CO 浓度低于所需阈值,例如 50ppm。许多这些步骤需要高压 (例如高于 70 巴)、高反应温度 (有时高于 800℃) 和采用自发热的自燃催化剂。能够安全进行这类方法所需的装置的尺寸和重量对许多燃料电池用途而言太大,例如在汽车和在固定家用装置中。尽管在工业生产场所环境中可成功控制与这些条件相关的风险,但它们对多数燃料电池用途是不可接受的。

[0008] 水煤气变换反应 (WGS 反应) 是公知的催化反应,其除了其它用途外,还用于通过

CO 与水蒸气的化学反应在气流中制氢,并根据下列化学计量式进行:



[0010] 该反应需要催化剂才能继续。此反应所用的典型催化剂基于氧化铁与氧化铬的组合(在约 350℃的高温),或者铜和锌材料的混合物(在约 250℃的低温)。如果 WGS 在低于 300℃的温度运行,这被称作低温转化(LTC)。

[0011] 目前商业上使用的水煤气变换催化剂(WGS 催化剂)对燃料电池用途表现出一系列缺点。许多商业 WGS 催化剂暴露在大气氧中时是自发热和自燃的。基于还原态下的铁-铬的商业高温 WGS 催化剂暴露在大气条件中时达到大约 400℃的温度。在还原态下的商业铜-锌基低温 WGS 催化剂表现出类似情形;它们在与大气氧接触时达到最多 750℃的温度。空气与在二氧化铈上包含还原态氧化铜的 WGS 催化剂的接触导致温度提高大约 500 至 600℃,且铂-二氧化铈 WGS 催化剂经受大约 400℃的类似升温。在许多情况下,这种迅速和显著的升温造成催化剂烧结,这会造成催化剂的极高破坏。这种升温也会造成还原的催化剂在空气中自燃。

[0012] 尽管所提到的材料适用在工业合成中,因为在此可以准确监测反应条件并采取适当的安全措施以防止与空气接触,但这类催化剂在要安装在燃料电池用途时,例如在汽车或固定家庭用途中时,构成相当大的风险。

[0013] 由于该催化剂中所用的许多材料也非常昂贵,同样在寻找更便宜但具有相同或改进的活性的催化剂。

[0014] 已经大量研究了 WGS 催化剂。Jaques Barbier 和 Daniel Duprez, Applied Catalysis B:Environmental 4(1994)105 to 140 “Steam effects in three way catalysts(三效催化剂中的蒸汽效应)”给出了概述,其中详细公开了一系列催化体系,包括负载在氧化铝、二氧化铈助催化剂上的体系,和包含铂(Pt)、铑(Rh)和钯(Pd)的一系列贵金属体系。

[0015] WO 02/26619A2 描述了用于 WGS 反应的具有低自燃性的催化剂,其优选在添加了二氧化铈和氧化铬的氧化铝上包含 Cu 作为活性组合物,其中载体材料被活性组分浸渍。氧化铬是致癌的,并因此同样不适合添加到催化剂中,因为它们使操作对顾客而言困难得多。

[0016] 自燃催化剂具有明显的缺点。为了进行活化和钝化以使催化剂在空气中稳定,需要必须精确监控的长程序。此外,这些程序需要专用设备,例如流量计。由于铜催化剂的还原的放热性质,基于铜的通常自燃的低温转化(LTC)催化剂的活化要求密切监控温度和经由载气(通常氮气或天然气)实现的还原气体(通常氢气)的计量添加。在典型活化程序中,使载气中的少量氢在低温下通过催化剂。然后将催化剂床的温度缓慢升至中间温度。当达到这点时,逐渐提高载气中的氢浓度。继续这些累接步骤直至催化剂床已完全还原。必须采用合适的预防措施以使温度保持低于 230℃,因为铜催化剂在此温度阈值之上开始烧结。以类似方式,必须采用合适的控制和程序从反应器中安全移出用过的自燃催化剂,因为在放热反应中再次发生含铜材料的氧化。该催化剂要求钝化步骤,以便能够安全地从反应器中移出。在典型钝化程序中,将空气缓慢计量加入惰性载气(通常是氮气)中以逐渐提高氧浓度。空气浓度的缓慢逐步升高需要专用流量计和监控装置(Catalyst Handbook 第2版;Twigg, M. V., Ed.; Wolfe Publishing, 1989)。该材料的活化和钝化的程序和相关设备造成自燃的 LTC 催化剂的应用问题和成本。

[0017] 在 Journal of Power Sources 118(2003)61 to 65, Engelhard Corporation, represented by W. Ruettinger, O. Ilinich 和 R. J. Farrauto 中, 描述了据说为传统 Cu-ZnO 催化剂提供非自燃替代物的 Selekttra 变换催化剂。在 2500h^{-1} 的低 GHSV 和 8% CO、10% CO₂、43% H₂、26% H₂O 的气体组成下, 该催化剂在 220℃ 下实现变换反应中的平衡。如该公开的图 4 所示, 该催化剂在与空气接触时略微钝化。用于显示催化剂对冷凝水的稳定性的图 5 同样表明钝化。相应方法公开在 WO 02/26619 中。

[0018] 在 “Oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts, a new and efficient method for the production of CO-free hydrogen for fuel cells (甲醇在 CuZnAl(Zr) 氧化物催化剂上的氧化蒸汽重整, 用于制造燃料电池用的无 CO 氢的新型有效方法)”, Chem. Commun. (1999), 2341-2342 中, S. Velu 等人描述了包含 Cu/Zn/Al/(Zr) 的催化剂, 其在添加氧时在甲醇重整中表现出高的稳定性和催化活性。

[0019] 需要一种 WGS 催化剂, 其在与大气氧接触时具有明显较低的放热, 具有较低的生产成本, 具有与现有系统至少相当的催化活性, 在与大气氧接触时或在水在催化剂上冷凝的情况下具有稳定性能, 并具有稳定、耐久和实际可用在燃料电池用途中的形式。特别地, 该催化剂必须很好地耐受典型的启动和停工过程 (水在催化剂上冷凝, 或由于使空气经过催化剂 (即气氛改变) 而停工)。

[0020] 本发明的目的因此是提供这种 WGS 催化剂。

[0021] 根据本发明, 该目的通过包含混合氧化物的催化剂实现, 该混合氧化物至少包含氧化铜、氧化锌和氧化铝, 其中催化剂前体基本作为水滑石存在, 且氧化铜含量不多于 20 重量%。

[0022] 本发明相应地提供了用于一氧化碳和水向氢和二氧化碳的低温转化的无铬催化剂, 其包含混合氧化物, 该混合氧化物至少包含氧化铜、氧化锌和氧化铝, 其中催化剂前体基本作为水滑石存在。氧化铜含量不多于 20 重量%。

[0023] 本发明进一步提供了制造这种催化剂的方法和将一氧化碳和水低温转化成二氧化碳和氢的方法。

[0024] 尽管在大约 200 至 300℃ 的相对低温区域中的平衡反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 中所用的含铜催化剂由于高的还原金属铜比例而在其活化态下通常是自燃的, 但已经出乎意料地发现, 降低铜比例能够制备即使在还原态下也不必被归类为自燃的但又具有必需活性的催化剂。此外, 已经出乎意料地发现, 本发明的催化剂在典型的启动和停工法条件下不会发生活性降低, 特别是在气氛改变和水蒸气冷凝的情况下。

[0025] 本发明的催化剂包含混合氧化物, 该混合氧化物至少包含 CuO、ZnO 和 Al₂O₃, 特别优选至少包含 CuO、ZnO、Al₂O₃ 和 ZrO₂。

[0026] 这些催化剂的结构基础是水滑石。水滑石是具有水镁石状层的合成阴离子粘土, 其大致组成为:

[0027] $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其中

[0028] M^{II} 是至少一种二价金属离子, 且

[0029] M^{III} 是至少一种三价金属离子。

[0030] 根据本发明, M^{II} 是铜和锌, 但也可以另外包含其它二价金属阳离子, 例如 Fe、Co、

Mg、Ca、Mn、Ni、Sr、Ba, 优选 Mg、Ca、Sr、Ba 或 Ni。

[0031] 根据本发明, M^{III} 是铝, 但也可以另外包含其它三价金属阳离子, 例如选自镧系元素、La、Sc、Y、Ga、In 和 Fe 组成的组的三价金属阳离子, 优选为选自镧系元素、La、Sc 和 Y 的元素。

[0032] 在本发明的催化剂中, 所提到的元素在催化剂前体煅烧后以氧化物形式以下列比率存在:

[0033] CuO : 2 至 20 重量%, 优选 4 至 15 重量%, 特别优选 6 至 12 重量% ;

[0034] ZnO : 40 至 80.5 重量%, 优选 50 至 77 重量%, 特别优选 60 至 75 重量% ;

[0035] Al_2O_3 : 17.5 至 45 重量%, 优选 17.5 至 35 重量%, 特别优选 17.5 至 25 重量%。

[0036] 为了获得水滑石结构类型, 催化剂中必须存在至少 17.5 重量%的 Al_2O_3 比例。

[0037] F. Trifiró 等人, Preparation and Properties of copper Synthetic Clays (铜合成粘土的制备和性质), 在 : Characterization of Porous Solids 中, 编辑 : K. K. Unger 等人 (1988), 第 571 页及以下各页中给出该主题的其它细节。

[0038] 该混合氧化物有利地进一步包含 0 至 10 重量%、优选 1 至 7 重量%、特别优选 2 至 5 重量%的氧化锆。

[0039] ZrO_2 确保层结构“破裂”, 以使独立的活性位点更容易接近, 从而发挥催化作用。为了实现该有利效应, 在具体实施方案中使用例如大约 2.5 重量%的 ZrO_2 的量。

[0040] 也可以添加 TiO_2 、 SiO_2 和 / 或 MnO_2 , 以执行相同的任务, 它们同样对 CO 具有高亲和力。

[0041] 除了根据本发明的有利氧化物外, 该混合氧化物可以包含其它氧化物, 例如碱土金属氧化物。如果该混合氧化物中包含这类其它氧化物, 它们以不多于 25 重量%、优选不多于 10 重量%的量存在。

[0042] 本发明的催化剂可以不仅包含上述混合氧化物, 还自然也包含例如作为正常杂质出现的少量其它化合物。

[0043] 本发明的催化剂是无铬的。

[0044] 其有利地不含任何贵金属。在上述温度范围内, 贵金属仅在非常高的、因此不经济的浓度下对变换反应表现出令人满意的活性。

[0045] 根据本发明, 本发明催化剂的前体基本以水滑石的形式存在。但还可以存在其它结构, 例如铝氧化物等。对于本发明, “基本”是指至少 80 重量%, 有利地至少 90 重量%, 特别优选至少 95 重量%。

[0046] 通过 XRD 证实水滑石结构。

[0047] 用于一氧化碳和水向氢和二氧化碳的低温转化的本发明催化剂可以通过前体物质的沉淀来制造。

[0048] 所用原材料是铜、锌和铝, 以及如果适当, 如上所述的其它元素。

[0049] 铝含量可以以各种结构变体提供, 例如作为勃姆石或氧化铝溶胶提供。对于其它金属, 可能的原材料是它们的硝酸盐、氯化物、碳酸盐、乙酸盐或硫酸盐形式的盐。特别优选使用金属阳离子的硝酸盐、碳酸盐和乙酸盐。

[0050] 根据本发明, 沉淀相基本是水滑石。为获得该结构, 必须特别注意保持 pH 值和温度。

[0051] 该沉淀有利地在碱性介质中进行。优选为此使用碳酸钠和 NaOH 的混合溶液,特别优选为 2 摩尔 NaOH 和 0.3 摩尔碳酸钠溶液的混合溶液。但是,该沉淀也可以借助其它碱性溶液实现。其优选在高于 7.2 的 pH 值、特别优选在高于 7.5 的 pH 值下进行。

[0052] 该沉淀有利地在 10 至 80°C、优选 15 至 50°C、特别优选 20 至 40°C 的温度进行。

[0053] 在沉淀后,该催化剂以普通方式洗涤、干燥,可能也煅烧和与石墨或其它润滑剂一起制片。可以在制片之后进一步煅烧。

[0054] 根据本发明制成的催化剂不是自燃的。根据 EC guideline 92/69/EEC,附录 A.13 测定材料的自燃性。另一可能的试验是使用 Greuer 的试验方法 (VDI 2263, leaflet 1, 第 1.4.1 章) 的 “test for spontaneous ignition(自燃试验)”,其中观察在样品与大气氧接触时 10 毫升体积样品的升温。另一可能的试验是 “wire basket method(铁丝筐法)”,其用于将运输用途的自燃性能分类 (GGVS/ADR 附录 A, UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Model Regulations, 第 2.4.3.2f 节和 Manual of Tests and Criteria, 第 33.3 节)。

[0055] 本发明的催化剂根据上述三个试验没有自燃性。

[0056] 为了量化催化剂的热性能,使用下列试验方法:

[0057] 将该催化剂研磨,并在氢/氩气氛中在 350°C 还原。然后在 250°C 将它们在包含 10% O₂ 的气流中暴露 2 小时。再氧化中的 DTA 信号与反应中释放的热成比例,因此与自燃性成比例。

[0058] 图 1 显示了由水滑石前体获得的 Cu 催化剂的放热对 Cu 含量的依赖性。因此在其使用时,由空气与还原催化剂接触时的自燃性引起的风险显著降低。该风险的降低使催化剂在其活化及其钝化方面明显更易于控制。

[0059] 本发明催化剂的催化活性与现有体系的相当。但是,优点在于,该催化剂在气氛改变和水蒸气冷凝的情况下不发生活性降低。由于这两个步骤是接通或切断燃料电池系统时的典型条件,重要的是,气氛改变或水蒸气冷凝不会造成活性的破坏性降低。

[0060] 本发明的催化剂是稳定、耐久的并可经济地制造。与空气接触时活性组分的烧结风险非常低。其即使在使用后和水蒸气冷凝后也表现出令人满意的硬度和横向压缩强度。

[0061] 本发明的催化剂可以以任何形式使用,例如作为整料上的涂层,作为挤出件或丸粒形式的成型体或作为粉末。机械稳定的形式是优选的以避免磨损和形成粉尘。

[0062] 本发明符合对改进的 WGS 催化剂的所有要求。本发明的催化剂因此适用于由气流制氢,并可用在燃料电池用途中。

[0063] 本发明的将一氧化碳和水低温转化成二氧化碳和氢的方法与现有技术的传统方法的不同之处在于,使用包含混合氧化物的无铬催化剂,该混合氧化物至少包含氧化铜、氧化锌和氧化铝,其中该催化剂前体基本作为水滑石存在,且氧化铜含量不多于 20 重量%。

[0064] 或者,WGS 反应可以在常规条件下进行。其有利地在 150 至 350°C、特别优选在 180 至 320°C 的温度进行。但是,该催化剂也适用在 WGS 反应中,该反应在可以使用现有技术的传统 LTC 催化剂的温度进行。

[0065] 在一个有利的用途中,进行本发明的方法以由包含 CO 和水的的气流或气体样品制造氢气。在另一些用途中,本发明的催化剂可用在借助 WGS 反应由气流制氢的化学法的中间步骤中。

[0066] 本发明得出了 WGS 催化剂及其使用方法,其中由空气与还原催化剂接触时的自燃性引起的风险显著降低。

[0067] 通过下列实施例以非限制性方式例证本发明:

[0068] 实施例

[0069] 对于本发明,下述术语的定义或解释为:

[0070] “气氛改变”:在操作温度,切断操作气体(CO 、 CO_2 、 H_2O 、 H_2 、 N_2)并使空气经过该催化剂。在几分钟后,再使操作气体经过该催化剂。

[0071] “水蒸气的冷凝”:在该方法运行的同时,关闭反应器入口和出口。反应器冷却过夜。操作气体中所含的水在催化剂上冷凝。在 12 至 16 小时后,使用操作气体如常再启动反应器。

[0072] “DTA”:“差示热分析”是一种分析方法,用于测定样品随温度和/或时间而变化的排出或吸收的热(放热或吸热)。

[0073] “GHSV”:“气时空速”是在标准温度和标准压力下以升/升催化剂/小时为单位的反应气体流量的衡量标准。

[0074] “横向压缩强度”,“LCS”:横向压缩强度是对材料侧面施加压力时材料稳定性的衡量标准。为了测量该强度,将材料夹在两个冲头之间(初始力:0.5N),然后使它们以 1.6 毫米/分钟的试验速度朝彼此移动并压碎该材料。记录压碎该材料所需的力。经由至少 20 个成型体的统计评测获得数据。

[0075] 实施例 1.1

[0076] 合成具有下列组成的催化剂:8 重量% CuO 、72 重量% ZnO 、17.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2

[0077] 将 1.031 千克硝酸铜溶液(19.4%浓度)、9.983 千克硝酸锌溶液(18.03%浓度)和 5.388 千克硝酸铝溶液(8.12%浓度)混合(溶液 1)。将 0.1462 千克碳酸锆溶解在 0.179 千克 HNO_3 (69.3%浓度)(溶液 2)中。溶液 3 由 2 摩尔 NaOH 和 0.3 摩尔碳酸钠溶液构成。最初装入溶液 3,且并行加入溶液 1 和 2。

[0078] 将该混合物加热至 50°C 并再搅拌 1 小时。结束时的 pH 值为 8.0。

[0079] 然后将样品过滤,洗涤,干燥,在 550°C 下加热 4 小时,并最后在加入石墨后制片。

[0080] 实施例 1.2:对比例(类似于 WO 02/26619A2)

[0081] 合成具有下列组成的催化剂:8 重量% CuO 、15 重量% CeO_2 、2 重量% Cr_2O_3 ,在 75 重量% Al_2O_3 上

[0082] 如 WO 02/26619A2 实施例 2 中所述,在 500°C 加热 Al_2O_3 球体 DD-442(表面积:230 平米/克)。将硝酸铈、硝酸铬和硝酸铜的溶液相继喷到球体上,并在各情况下在浸渍后在 500°C 煅烧。

[0083] 实施例 1.3:对比例(典型的高铜催化剂)

[0084] 合成具有下列组成的催化剂:49 重量% CuO 、30 重量% ZnO 、18.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2

[0085] 将 Cu 、 Zn 和 Al 的硝酸盐溶液以 49 : 30 : 18.5 的氧化物比率(重量%)混合。此外,将碳酸锆以 2.5 重量%的氧化物比率溶解在浓硝酸中。配制氢氧化钠和碳酸钠的混合溶液。合并溶液,搅拌并沉淀催化剂前体。然后将样品过滤,洗涤,干燥,在 550°C 加热 4

小时,最后以类似于实施例 1.1 的方式制片。

[0086] 实施例 1.4 :对比例 (Al_2O_3 上的低 CuO 含量)

[0087] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、14 重量% CeO_2 , 在 Al_2O_3 上

[0088] 将 Saso1 Al_2O_3 球体装在瓷皿中,并在搅拌的同时逐滴添加硝酸铈溶液。将球体在浸渍后进一步简短搅拌并立即干燥和煅烧。在与第一步骤类似的第二步骤中,用硝酸铜溶液涂覆球体。干燥在每种情况下在 120°C 进行 2 小时,并在马弗炉中在 550°C 进行煅烧。

[0089] 实施例 1.5 :对比例 (Cr_2O_3 的添加)

[0090] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、67 重量% ZnO 、17.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2 、5 重量% Cr_2O_3

[0091] 重复实施例 1.1 的程序,并另外加入硝酸铬溶液(在溶液 1 中)。

[0092] 实施例 1.6 :对比例(无 Al_2O_3)

[0093] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、89.5 重量% ZnO 、2.5 重量% ZrO_2

[0094] 用完全由硝酸锌溶液构成的溶液 1 重复实施例 1.1 的程序。

[0095] 实施例 1.7 :对比例(使用 Ce_2O_3 代替 Al_2O_3)

[0096] 最终组成 :10% CuO 、50% ZnO 、37.5% Ce_2O_3 、2.5% ZrO_2

[0097] 使用硝酸铈溶液代替硝酸铝溶液重复实施例 1.1 的程序。

[0098] 实施例 1.8 :(组成的变动)

[0099] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、59.5 重量% ZnO 、30 重量% Al_2O_3 (其中 13 重量%为 Versal)、2.5 重量% ZrO_2

[0100] 重复实施例 1.1 的程序,并以 Versal 的形式加入一部分氧化铝(13 重量%)。

[0101] 实施例 1.9 :(组成的变动 - Fe_2O_3 的添加)

[0102] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、67 重量% ZnO 、17.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2 、5 重量% Fe_2O_3

[0103] 重复实施例 1.1 的程序,并另外加入硝酸铁溶液(在溶液 1 中)。

[0104] 实施例 1.10 :(组成的变动)

[0105] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、82 重量% ZnO 、7.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2

[0106] 使用与实施例 1.1 类似的方法。

[0107] 实施例 1.11 :(组成的变动)

[0108] 合成具有下列组成的催化剂 :8 重量% CuO 、74.5 重量% ZnO 、15 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2

[0109] 使用与实施例 1.1 类似的方法。

[0110] 实施例 1.12 :(组成的变动)

[0111] 合成具有下列组成的催化剂 :6 重量% CuO 、74 重量% ZnO 、17.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2

[0112] 使用与实施例 1.1 类似的方法。

[0113] 实施例 1.13 :(组成的变动)

[0114] 合成具有下列组成的催化剂 :10 重量% CuO 、70 重量% ZnO 、17.5 重量% Al_2O_3 、2.5 重量% ZrO_2

[0115] 使用与实施例 1.1 类似的方法。

[0116] 实施例 1.14 : (组成的变动)

[0117] 合成具有下列组成的催化剂: 12 重量% CuO、68 重量% ZnO、17.5 重量% Al₂O₃、2.5 重量% ZrO₂

[0118] 使用与实施例 1.1 类似的方法。

[0119] 图 1 显示了通过实施例 1.1 给出的方法制成但具有不同组成的 Cu 催化剂在氧化中释放的热量的检查, 并作为 Cu 含量的函数绘制。在前体中低于 12 重量%的 CuO 含量下, 催化剂处于非自燃区。

[0120] 实施例 2.1

[0121] 将催化剂引入可加热的反应器。调节体积以使反应器中始终存在相同量的活性铜。在氢下在升高的温度下还原催化剂。

[0122] 使 4 体积% CO、8 体积% CO₂、28 体积% N₂、30 体积% H₂ 以及 30 体积% H₂O 的气体组合物以 7500h⁻¹ 的 GHSV 通过催化剂。施加 130 至 300℃ 的升温, 并测定催化剂达到反应平衡时的温度。

[0123] 结果显示在表 1 中。

[0124] 实施例 2.2

[0125] 在实施例 2.1 所述的装置中在大约 200℃ 作出催化剂上的气氛的许多改变。百分比涉及废气中 CO 浓度的变化。相应地, 对第一催化剂所述的 -20% 是指, 由于气氛的改变, CO 浓度与气氛改变之前的值相比降低 20%。这又表明该催化剂变得明显更活性。

[0126] 结果显示在表 2 中。

[0127] 实施例 2.3

[0128] 在实施例 2.1 中所述的装置中进行水蒸气在催化剂上的冷凝。然后再在重整产品 (reformate) 下使催化剂达到 130℃, 并施加实施例 2.1 所述的升温。测定催化剂然后达到反应平衡时的温度。

[0129] 结果显示在表 2 中。

[0130] 实施例 2.4

[0131] 以类似于实施例 2.1 的方式进行实验, 但 GHSV 为 5000h⁻¹, 气体组成为: 8 体积% CO、10 体积% CO₂、43 体积% H₂、26 体积% H₂O。该催化剂在 220℃ 达到热力学平衡。

[0132] 表 1:

[0133]

催化剂	平衡的实现 [℃]
	描述: 实施例 2.1
实施例 1.1	230℃
实施例 1.2	240℃
实施例 1.3	> 300℃

实施例 1.4	250℃
实施例 1.5	260℃
实施例 1.6	280℃
实施例 1.7	> 300℃
实施例 1.8	245℃
实施例 1.9	235℃
实施例 1.10	240℃
实施例 1.11	235℃
实施例 1.12	260℃
实施例 1.13	220℃
实施例 1.14	215℃

[0134] 表 2 :

[0135]

催化剂	由气氛改变引起的改变 [%] 描述 : 实施例 2.2	水蒸气冷凝后的平衡的实现 [°C] 描述 : 实施例 2.3
实施例 1.1	经 16 小时 -20% ^[1]	230°C ^[1]
实施例 1.2	经 16 小时 +/-0% ^[1]	240°C ^[1]
实施例 1.3	经 28 小时 +/-0% ^[2]	> 300°C ^[2]

[0136] ¹ 从反应器中移出后的机械硬度仍良好 (横向压缩强度 > 5N)

[0137] ² 从反应器中移出后的机械硬度不令人满意 (不再可测)

[0138] 在 220℃ 的严格低温 (典型反应温度 = 250℃) 和 GHSV = 5000 标准升气体 / 升催化剂 · 小时下的实验中, 本发明的催化剂 (水滑石结构 : 10 重量 % CuO) 产生了热力学平衡的大约 99% 的 CO 转化, 并因此与现有技术的含 Cr 的催化剂 (根据 WO 02/26619 的催化剂的再现) 相当或略好。无 Cr 的对比催化剂与本发明的催化剂相比表现出明显较差的性能。

[0139] 图 2 显示催化剂 1.1 上的典型测量曲线。

[0140] 图 3 显示催化剂 1.1 上的气氛改变。

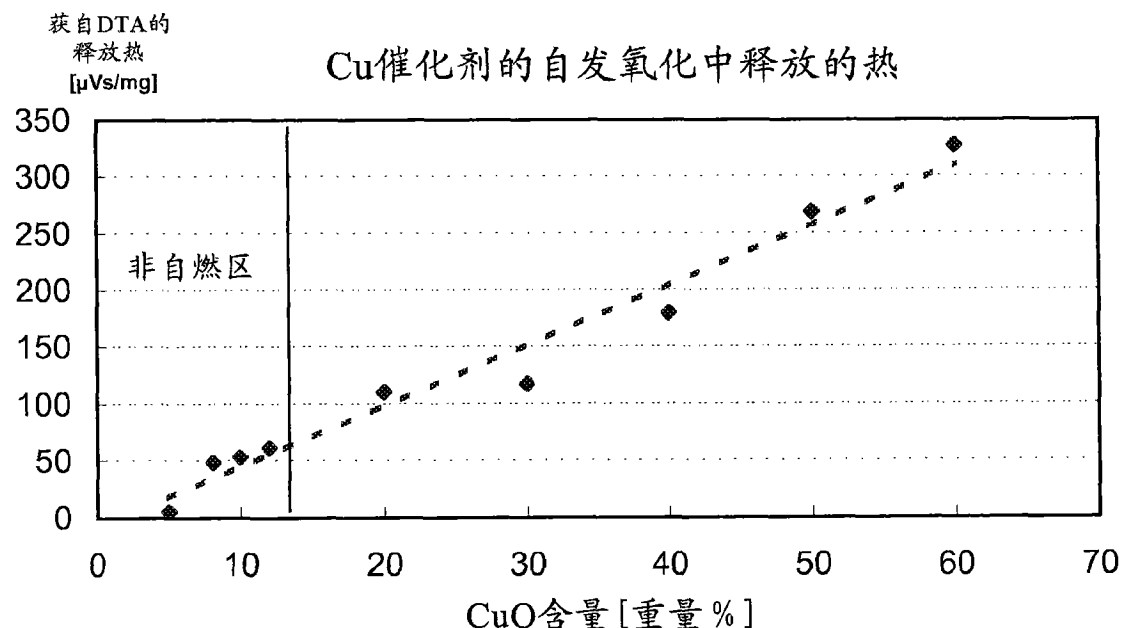
[0141] 图 1

[0142] 通过实施例 1.1 给出的方法制成但具有不同组成的 Cu 催化剂在氧化中释放的热

的检查,作为 Cu 含量的函数绘制。

[0143] 当前体中 CuO 含量低于 12 重量%时,催化剂处于非自燃区。

[0144]

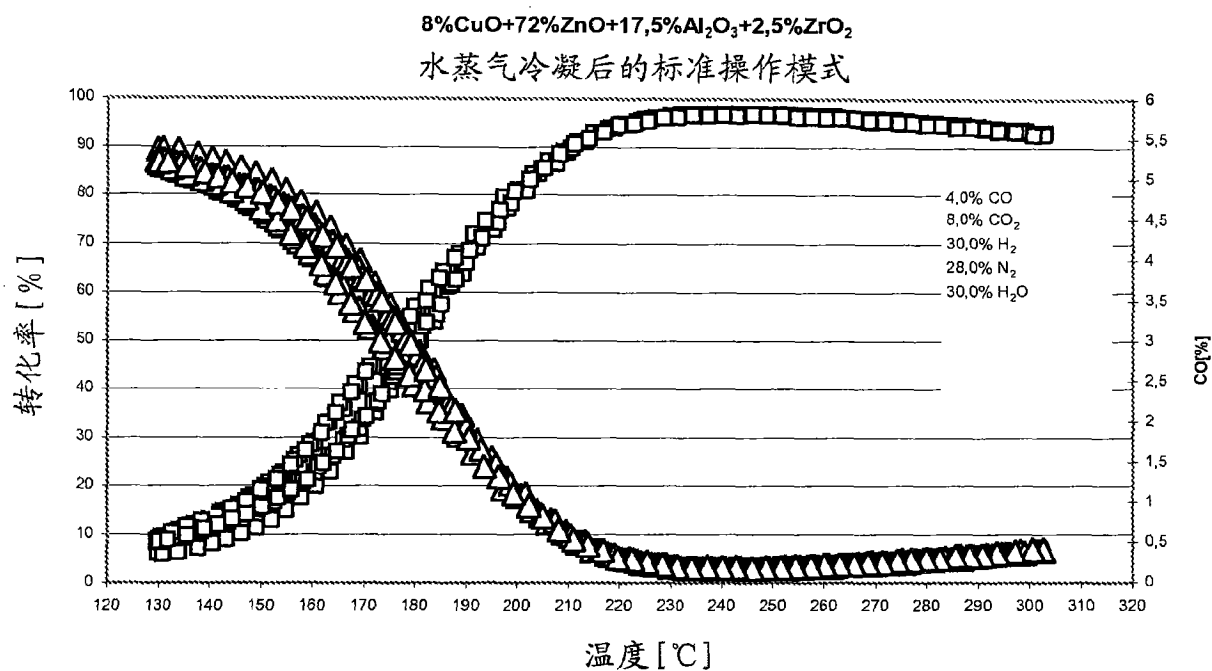


[0145] 具有不同 Cu 含量的催化剂的 DTA 测量信号 $\mu\text{V/mg}$ 。在催化剂前体中 12 重量%的 CuO 下,释放的热使得该材料被分类为自燃的。

[0146] 图 2

[0147] 催化剂 1.1 上的典型测量曲线

[0148]

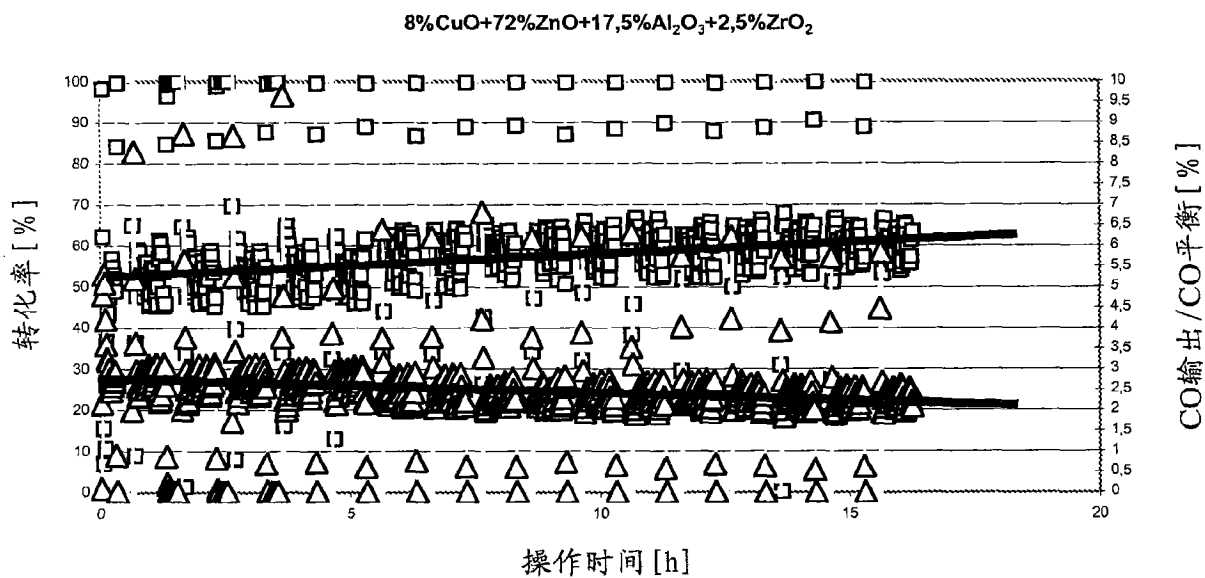


[0149] 三角形表示 CO 浓度。正方形表示反应器中的转化率。在 230°C 达到了反应平衡。

[0150] 图 3

[0151] 催化剂 1.1 上的气氛改变

[0152]



[0153] 正方形表示转化率（绘制趋势线）。

[0154] 三角形表示出口处的 CO 浓度（绘制趋势线）。