

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G01C 9/06 G21C 19/317

B01J 12/00 B01J 35/00

B01J 35/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97195401.1

[45] 授权公告日 2003 年 1 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1097721C

[22] 申请日 1997.8.27 [21] 申请号 97195401.1

[30] 优先权

[32] 1996.9.9 [33] DE [31] 19636557.0

[86] 国际申请 PCT/DE97/01860 1997.8.27

[87] 国际公布 WO98/11406 德 1998.3.19

[85] 进入国家阶段日期 1998.12.10

[73] 专利权人 费罗马托姆 ANP 有限责任公司

地址 联邦德国埃朗根

[72] 发明人 伯恩德·埃卡德特 阿克塞尔·希尔

审查员 李 璐

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

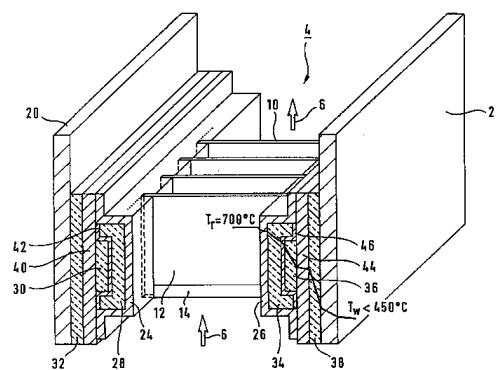
代理人 侯 宇

权利要求书 3 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称 尤其用于一核电站的催化剂系统和使氢与氧复合的复合装置

[57] 摘要

一种使氢与氧复合的催化系统和复合装置,尤其可用于核电站。催化剂系统(10)包括一金属载板,其涂有第一和第二催化贵金属(13、15)涂层。载板的质量很小,并具有良好的导热性能。载板上有涂有第一催化贵金属(13)的第一区域(12)和涂有第二催化贵金属(15)的第二区域(14),该两区域优选在载板的同一侧。贵金属(13、15)优先选用铂和钯。钯用于早期启动催化作用,而铂由于其具有足够的催化剂毒稳定性,所以用于保持良好的活性。



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种用于特别是在一核电站中使氢和/或一氧化碳与氧复合的催化
剂系统(10), 其具有一金属载板, 该载板上涂敷有第一和第二催化贵金属
5 (13、15), 其特征在于: 该载板设计得具有良好的导热性能, 以及在第一区
域(12)上涂敷所述第一催化贵金属(13), 在第二区域(14)上涂敷所述第二催
化贵金属(15), 其中, 所述第一和第二区域(12、14)在载板的同一侧, 所述
第一催化贵金属和所述第二催化贵金属具有不同的化学性质。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 所述第二贵金
10 属(15)的反应温度比第一贵金属(13)的反应温度低。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 所述第一
贵金属(13)比第二贵金属(15)抗毒性好。
4. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 第一贵金属(13)
为铂, 第二贵金属(15)为钯。
- 15 5. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 载板上载有另
一催化层, 该层包括铜(Cu)或氧化铜(CuO)。
6. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 所述载板由一
种特种不锈钢构成。
7. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 所述第一和/或
20 第二催化贵金属(13、15)借助于一层粘合介质层和/或一中间层涂敷在载板
上。
8. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 所述第一区域(12)
比第二区域(14)大。
9. 如权利要求 1 所述, 尤其如权利要求 4 所述的催化剂系统(10), 其
25 特征在于: 所涂敷的第一贵金属(13)的质量大于所涂敷的第二贵金属(15)的
质量 75%。
10. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其特征在于: 所述载板为一
平板。
11. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10), 其中, 可对该系统提供一种
30 气流(6), 该气流包括氢和/或一氧化碳以及氧, 其特征在于: 第一贵金属(13)

涂敷在载板上的第一区域(12)，第二贵金属(15)涂敷在第二区域(14)，该第二区域沿气流(6)的流动方向看过去位于第一区域(12)之前。

12. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10)，其特征在于：第二区域(14)为一狭长区域，其面积大约为第一区域(12)的面积 5-20%，优选小于 10%。

5 13. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10)，其特征在于：以同样的方式对载板的前后两侧涂层。

14. 如权利要求 1 所述的催化剂系统(10)，其特征在于：在第二区域(14)上设置一聚四氟乙烯层。

15. 一种用于使氢和/或一氧化碳与氧复合的复合装置，其特征在于，
10 该复合装置中具有一种催化剂系统(10)，该催化剂系统(10)具有一金属载板，该载板上涂敷有第一和第二催化贵金属(13、15)，该载板设计得具有良好的导热性能，以及在第一区域(12)上涂敷所述第一催化贵金属(13)，在第二区域(14)上涂敷所述第二催化贵金属(15)，其中，所述第一和第二区域(12、14)在载板的同一侧，所述第一催化贵金属和所述第二催化贵金属具有
15 不同的化学性质。

16. 如权利要求 15 所述的复合装置，其特征在于：其具有一个用于容纳至少一个催化剂系统(10)的壳体(2、4)。

17. 如权利要求 15 或 16 所述的复合装置，其特征在于：多个同样的催化剂系统相互平行地固定在具有良好热传导性能的一支撑装置(24)内。

20 18. 如权利要求 17 所述的复合装置，其特征在于：所述催化剂系统(10)固定在支撑装置(24、26)内，固定点在其第二区域(14)的范围内。

19. 如权利要求 17 所述的复合装置，其特征在于：支撑装置(24、26)与一外壁(20、22)相连接。

20. 如权利要求 15 所述的复合装置，其特征在于：所述催化剂系统(10)
25 通过一绝缘件(28、30、32；34、36、38)与一外壁(20、22)相连接。

21. 如权利要求 15 所述的复合装置，其特征在于：多个同样的催化剂系统(10)设置在一个插入件(4)中。

22. 如权利要求 21 所述的复合装置，其特征在于：所述催化剂系统(10)设计成板状，每块板的总厚度等于或小于 0.2mm，两相对边的距离小于
30 20mm，优选大约为 10mm。

23. 一种运行如权利要求 1 所述的催化剂系统或如权利要求 15 所述的

复合装置的方法，其特征在于：可能包含有氢和/或一氧化碳以及氧的一气流(6)首先在第二区域(14)与另一种催化贵金属(15)反应，然后在第一区域(12)与第一催化贵金属(13)接触。

说明书

尤其用于一核电站的催化剂系统 和使氢与氧复合的复合装置

5

本发明涉及一种催化剂系统和一种用于使氢和/或一氧化碳与氧复合的复合装置，该装置带有一金属载板，该载板涂敷以第一和第二催化贵金属层，该装置特别适用于核电站。本发明还涉及一种运行这种催化剂系统和这种复合装置的方法。

10 在核电站出现带有冷却剂损失的故障后，在安全壳内会有大量氢气和一氧化碳生成。如果没有预防措施的话，安全壳内的气体中的氢气会富集到形成易燃混合物的程度。在这种情况下如果出现偶然的火花，则会使大量的氢燃烧，从而损坏安全壳的完整性。

考虑到这种情况下的安全问题，为了通过与氧复合从安全壳内的气体
15 中排除氢气和一氧化碳，人们研制了一种提前作用的复合装置。这种装置应该长期处于安全壳内的气氛中而基本上不失去活性，并且能够在低环境温度时完全被动地起动，因为这种装置在低环境温度下出故障时也应能够使用，这种低环境温度的故障例如在 TMI 故障情况下出现，或者在由于鼓风导致环境温度仅仅为 30° C 或更低时出现。这样一种复合装置必须包含
20 若干特别设计的催化剂系统，通过这种装置可以使核电站的安全性得到决定性的提高，因为这样就能够及时使氢消极地减少。

在 EP0527968B1 中公开了一种复合装置，这种装置中具有若干平板型催化剂系统，板的两侧涂以催化剂材料，例如铂和/或钯。这种装置特别适合于减少核电站的安全壳内的气氛中的氢。各催化剂系统包括一特种钢的
25 载体板，板的两侧各有一薄层，特别是铂和/或钯的薄层，其厚度在微米的范围内。若干这种涂层的单板装在一设计成一模块的壳体内。从该壳体的下面流入受监控的气流，该气流从壳体上部的一侧面出口流出。

必须保持在特种钢板的每侧完全涂敷一种单金属层。在过去，这种复合装置主要是为严重故障下使用而设置的，其中，必须考虑到安全壳内的
30 气体温度会高于 50° C。

在现有技术中还描述了各种各样的用于复合的贵金属混合物

(DE3604416C1, EP0304536A2)。

为了避免钝化，现有技术中的复合装置还要附加过滤器，或者也放置在封闭的容器内，该容器在必要时打开。这种附加装置避免或减缓了催化剂老化，但却增加了成本和复杂性，要用于其它情况(例如地震)下设计上很困难。

本发明的目的是提供一种催化剂系统以及一以此为基础的复合装置，利用这种装置，能够在一种气流中，特别是在一核电站内先后利用不同的特征。本发明还提供一种用于运行这种系统以及这种装置的方法。进一步的改进方案还涉及在低温下启动以及对抗毒素和高温。

关于催化剂系统，本发明的目的是这样实现的，即，将载板设计成具有良好的导热性能，使其在一第一区域上涂敷以第一催化贵金属，在一第二区域上涂敷以第二催化贵金属，其中第一和第二区域优选在载板的同一侧。需要注意的是，载板的质量要小些，从而使其具有较小的热容量。

这里，在一个复合装置中(最好先后)充分利用第一和第二催化贵金属的特性。

有利的是，使第二贵金属具有比第一贵金属低的反应温度和/或比第一贵金属高的催化活性；其浓度也应该高。因此，可以说第二区域是所述复合的一引发区域。也可以这样来选择第一贵金属，使其比第二贵金属的防毒效果好。因此，当第二贵金属由于催化剂毒性已经不活泼时，催化系统还能有效。

本发明的一有利的实施例是，第一贵金属为铂，第二贵金属优选为钯。

选择铂并且其能够胜任首先是因为其良好的耐热性和对催化剂毒素的防抗。此外，除了氢以外，一氧化碳也可以与作为第一催化贵金属的铂复合(与一氧化碳复合后生成二氧化碳)。同样适用于氢复合的钯对抗催化剂毒的稳定性较差。因此且由于一氧化碳可以使其可逆地中毒，所以不应将其大面积地用作载板的涂层。但是钯与铂相比的优点是它在较低的环境温度下就开始起作用的特性。也可以说，一帶有铂和钯的多金属催化剂系统在更低环境温度和氢浓度下，即，温度低于 30° C 和氢的体积含量低于 2% 时就开始其作用。以这种特殊的方式将铂和钯设置在催化剂系统中的一质量较小的载板上导致它们彼此之间产生正面影响。因此，这种双功能系统出色地满足了用于核电站的特殊的化学和技术上的要求。这些要求导致在耐

更高温度和耐毒性的同时，在低的氢浓度时就提早开始作用。

按照本发明的另一改进方案，载板上载有另一催化剂层，该层包括铜(Cu)或氧化铜(CuO)。通过涂敷这另一种催化层可以进一步改善低温下一氧化碳的复合。

5 载板优选由一种特种不锈钢构成，其厚度小于或等于 0.2mm。第一和/或第二催化贵金属优选借助于一层粘合介质层和/或一中间层涂敷在载板上。这方面的细节在 EP0527968B1 中予以公开。载板应该具有较小的质量，从而具有较小的热容量。

有意义的还有，第一封闭区域选得比第二封闭区域大得多。这样就可使第一催化贵金属在功能方面的特征特别突出。因此，在应用铂和钯的一实施形式中规定，所涂敷的第一贵金属的质量大于第二贵金属的质量的 75%。通过在载板局部上涂敷高密度(如上所述，钯的质量为铂的总质量的 25%)钯，结合了铂和钯的有利的催化特征，形成一与每面涂敷单独的一种贵金属相比有所改进的双功能的催化剂系统。

15 为了便于操作，带有由第一和第二贵金属构成的涂敷层的载板被设计成一平板。

为了复合，对上述催化剂系统提供一种气流，这种气流中包含氢和/或一氧化碳以及氧。第一贵金属涂敷在载板上的第一区域，第二贵金属涂敷在第二区域，该第二区域沿气流的流动方向看过去位于第一区域之前。可以这样来表述铂和钯的使用，以有利的方式将敏感的贵金属钯集中在朝向来流方向的部分，而将防毒的贵金属铂(多数不作为贵金属混合物)集中在同一块薄载板的处于流动方向下游的部分。通过使活泼的钯中心具有大的微观厚度，可以在该(通过采用一小质量(热容量)的载板进一步加以改善的)区域进行自身促进的催化反应。通过金属传导，例如通过具有良好导热性的支撑物，可以促进这种催化反应。如此可将初始复合反应时产生的热导入纯铂区域，并在此使反应开始。通过这种结合，可以在很多年(例如五年甚至十年)的长时间运转中使“老化作用”得以补偿，对于安全很重要的自动开始反应功能不会在很短的备用时间后就产生损失。所述老化作用是由于在核电站气氛中使用而引起的，例如由于吸收碳氢化合物和焊接烟雾，有气溶胶的负荷等等。因此，相应地提高了安全性，同时，使成本保持很低，

20

25

30 因为这样可以避免催化剂系统的周期性的更换。

第二区域优选为一狭长区域，其面积大约为第一区域的面积的 5-20%，优选小于 10%。

为了最佳地充分利用载板，以同样的方式对载板的前后两侧涂层。

按照本发明的另一优选的布置，在第二区域上带有聚四氟乙烯层。通过这种有限的聚四氟乙烯层可以实现早期开始作用的性能，特别是在潮湿环境条件下。该聚四氟乙烯层使钯掺杂的狭长区域临时形成不吸潮的特征。然而，这种带有聚四氟乙烯的涂层在超过 200 至 300° C 的温度和高辐射负荷下，以及在形成活性减弱的副产品的情况下就消失。因此，比较有利的是只有限地对掺杂钯的狭长区域进行涂覆，即，总共只涂覆不到 10% 面积的聚四氟乙烯。通过这种定量限制可以避免一种严重的中毒，而且由于所述继续热传导特性，可以同时早期开始催化作用实现进一步的改进。

本发明的第二个目的是通过一复合装置来实现的，其特征在于采用至少一个前述类型的催化剂系统。该装置优选设置一个壳体，例如还可以设置一插入物，用于接收一个或多个上述类型的催化剂系统。

在实践中重要的一种实施是，多个同样的催化剂系统(特别可彼此平行地)固定在一具有良好的导热性能的支撑装置上。固定点优选在第二催化贵金属所在的第二区域。

在复合装置中，各优选为平的催化剂系统被刚性闭锁地且力传递地设置，而且彼此平行地设置在一金属承载件或刚刚提到的支撑装置内。各催化剂系统之间的距离应该小于 2cm，优选大约为 1cm。这样规定催化剂板之间的距离是有利的，因为催化剂板之间的层流间距使得通过对流传导的热量很小。热量主要通过辐射传递。通过一方面薄的催化剂板之间，另一面板与承载件或支撑装置之间的大于 0.1kp 的力传递的连接，在催化剂系统开始催化反应后，热量会直接传导到相邻的板中。

为了使外界的冷却影响较小，优选在催化剂载体与一外壁之间设置一种绝缘，例如一大于 5mm 的不通流的绝缘的空气间隙。这样还可以决定性地减小复合装置旁的外部温度，从而避免在氢浓度很高(例如 8 至 10 体积百分比)时点火。这就是说，尽管反应温度 T_r 例如为 700°C，还是能使外部温度 T_a 保持在燃点 T_z 520° 之下。

与已经公知的另一种催化剂系统相比较，本发明的复合装置没有保护和/或活化装置。

在此描述的用于使氢和/或一氧化碳与氧复合的复合装置的特点是，两种催化贵金属(优选为铂和钯)同时安置在一块共同的热传导性能良好的金属载板上，但它们分别集中在不同的区域。考虑到载板的热容量(质量)很小以及承载单元或支撑装置的热传导特性有利，所以无需附加装置就可实现如下功能：a)低温下起动，b)抗毒，c)抗高温。

下面借助两附图对本发明的实施例作进一步详细说明，附图中：

图 1 表示出在较低的温度下起动的一氢复合装置，

图 2 表示出平行设置在上述复合装置中的多个催化剂系统。

在图 1 中示出的复合装置的几何构造在 EP0527968B1 中已公知。该系统具有一矩形箱体 2，其下部插入一可拉出的催化剂插入物 4。图 1 中示出的是其拉出位置。待复合气流可以通过一设置在底部的进气孔进入箱体 2，正如箭头 6 所示。气流通过上部侧面的出口流出箱体 2，如箭头 8 所示。

插入物 4 包括若干上插入式的催化剂元件或催化剂系统 10。它们彼此平行，间距小于或等于 2cm，例如 10mm。各催化剂系统 10 的前后侧都划分为两个区域。位于上部的第一区域 12 上涂敷有第一催化贵金属 13，位于下部的第二区域 14 上涂敷有第二贵金属 15。两个区域 12 和 14 都是由在一薄载板(未单独示出)上负载催化剂构成，该载板由一种导热性能良好的材料，例如特种钢制成。第一区域 12 占总面积的大约 90%，而在下部的水平狭长条状的第二区域 14 占总面积的大约 10%。第一区域 12 上以公知的方式负载一种反应温度相对高的防毒的铂作为第一贵金属 13，第二区域 14 负载一种具有相对较低的反应温度的、不是特别防毒的钯作为第二贵金属 15。特别是该负载或涂层可以像 EP0527968B1 所描述的那样。催化剂系统 10 的这种卡片盒式结构是一种刚性闭锁且传递力的固定方式。

如图 2 所示，插入物 4 具有两个侧壁 20 和 22，板状催化剂系统 10 设置在该两侧壁之间。侧壁 20 和 22 可以由金属制成。所述刚性闭锁和传递力的固定借助于固定板 24、26 实现，该两板可以具有如图所示的 U 形剖面，它们构成一支撑结构。在板 24、26 及壁 20 或 22 之间是一绝缘件。在此设置了由绝缘材料构成的绝缘壁 28、30、32 或 34、36 和 38，它们由固定板 40、42 或 44 和 46 固定。也可以用绝缘空气间隙(未示出)来代替绝缘壁。这种绝缘结构决定性地降低了复合装置外的温度。因为尽管反应温度 T_r 很高(例如 700℃)，箱体壁处的外温 T_w 还是应该保持在 500℃ 的点火温度 T_z 之

下。这种温度梯度同样以曲线的方式示于图 2。

一 0.05mm 厚的耐高温的不锈钢载板，也就是说，一块质量较小，从而热容量较小的板用作催化剂载体。在形成铂掺杂之后在一连续的局部平面上进行钨施加。为了将催化剂板的上表面加大，在涂敷铂之前先涂敷一中间层(侵蚀涂层 Al_2O_3)。通过该侵蚀涂层将几何上表面系数提高大约 5000(BET 上表面)。铂晶体(<50 埃)在不同的加工步骤中，优选在热处理步骤中均匀分布地固定在该高的特殊的侵蚀涂层上表面上。然后涂敷上厚度较大的与铂涂层局部交界的钨掺杂物。这样，通过钨晶体的微观接近以及铂晶体的覆盖，就可以相应地支持自动启动的反应。催化剂系统 10 的厚度优选小于 0.2mm。

钨催化剂以狭长条带(参照附图标记 14)的形状集中在载板的迎流边，或载板下部三分之一范围内，并迎着来流方向涂敷。上述局部交界的涂层的面积一般小于 10%。钨区域的中心在低温时启动催化反应，反应从该中心向外扩散，从而开始整个板上的反应。这样特别有利于使热量直接经过共同的金属载体 24、26 以及晶粒层向相邻的铂催化剂晶粒区域传递。通过对铂晶体的加热使铂催化剂中的活性减弱的材料得到解吸，因此，铂催化剂的催化引发点基本上在早期产生。

活性减弱的材料的解吸在整个催化剂寄存器上连锁蔓延。在整个催化剂寄存器开始催化反应以后，与铂相比温度稳定性较低的钨催化剂失去其活性(例如通过 CO 的吸收)，但铂的活性不会因此而受到影响。钨催化剂的完全钝化也是允许的。因此，钨起到了祭祀催化剂(Opferkatalysator)的作用。

如上所述，有限的带有聚四氟乙烯的铂掺杂狭长涂层改善了早期开始反应的性能，特别是在潮湿环境条件下。

说明书附图

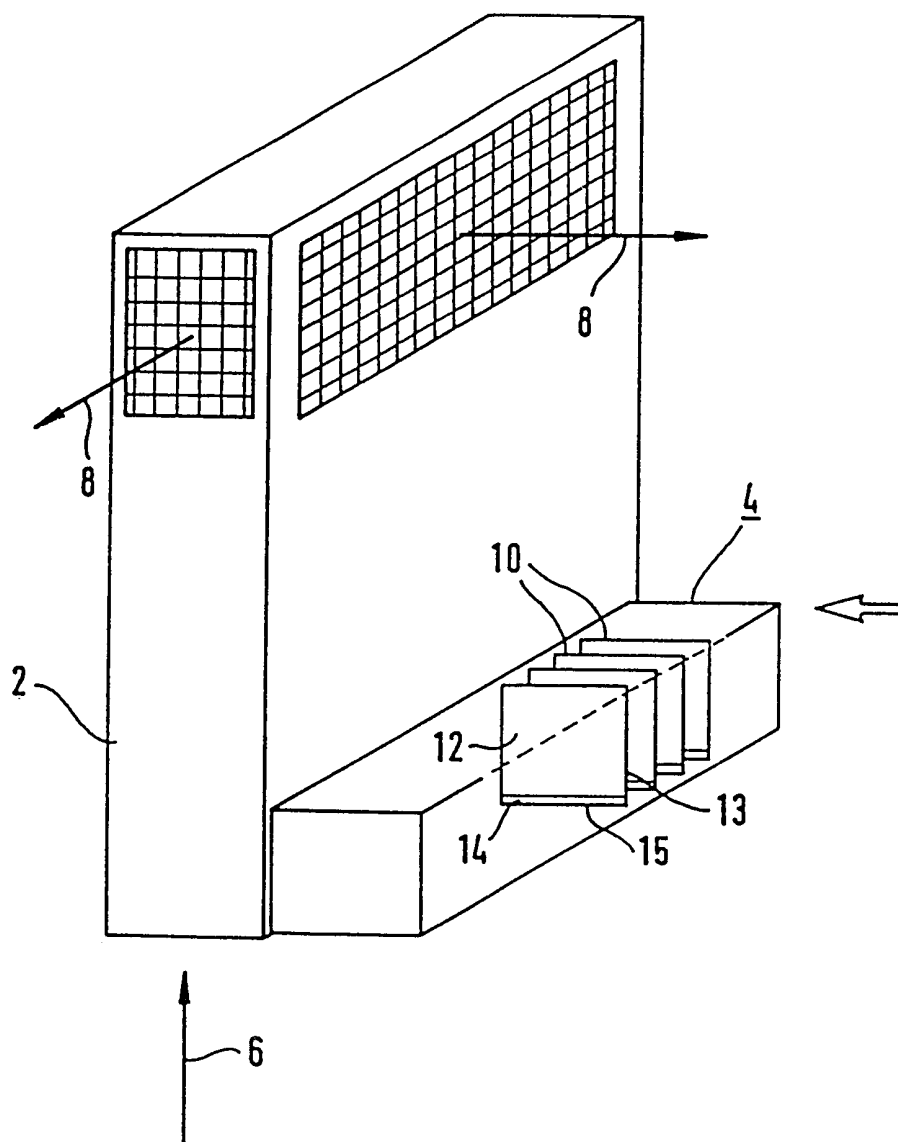


图 1

