

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2011 年 1 月 27 日 (27.01.2011)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2011/009283 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/63 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
B01J 23/58 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
B01J 21/12 (2006.01) *C07C 9/04* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2010/000528
- (22) 国际申请日: 2010 年 4 月 19 日 (19.04.2010)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
200910012669.1 2009 年 7 月 23 日 (23.07.2009) CN
200910012670.4 2009 年 11 月 17 日 (17.11.2009) CN
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人; 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): 王树东 (WANG, Shudong) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。王胜 (WANG, Sheng) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。袁中山 (YUAN, Zhongshan) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。张纯希 (ZHANG, Chunxi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。倪长军 (NI, Changjun) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。李德意 (LI, Deyi) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (74) 代理人: 沈阳晨创科技专利代理有限公司 (SHENYANG CHENCHUANG TECHNICAL PATENT AGENT LTD.); 中国辽宁省沈阳市沈河区奉天街 346 号格林自由成 B 座 711 室, Liaoning 110013 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 发明人资格(细则 4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) Title: CATALYST FOR DEOXIDATION OF COALBED GAS, PREPARATION METHOD AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 煤层气脱氧催化剂机器制备方法和应用

(57) Abstract: A catalyst for deoxidation of coalbed gas comprises a main catalytic active component, catalytic promoters, and a monolithic carrier, wherein the main catalytical active component selected is at least one of the platinum group of noble metals; the palladium content of the main catalytic active component should amount to 50-100wt%. The catalytic promoters consist of alkali metals and/or alkaline earth metal oxides, and cerium dioxide-based composite oxides. A preparation method of the catalyst and deoxidation method of coalbed gas in the presence of the catalyst are also provided. The deoxidation method can effectively remove oxygen from oxygen-containing coalbed gas with an oxygen concentration of 1 vol%-15 vol%.

(57) 摘要:

一种煤层气脱氧催化剂, 含有主要催化活性组分、催化助剂以及整体式载体。主要催化活性组分选自铂族贵金属中的至少一种, 其中 Pd 的含量占主要催化活性组分总重量的 50-100wt%。催化助剂为碱金属和/或碱土金属氧化物, 以及 CeO₂ 基复合氧化物。还提供了催化剂的制备方法, 以及在该催化剂存在下, 煤层气的脱氧工艺。该煤层气的脱氧工艺可以有效地脱除氧浓度为 1vol%-15vol% 的含氧煤层气中的氧气。

WO 2011/009283 A1

煤层气脱氧催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于化学领域，具体提供了一种煤层气脱氧催化剂、其制备方法及其应用于含氧煤层气催化脱氧的工艺。

5 背景技术

煤层气是一种吸附于煤层中的可燃气体，主要成份为高纯度甲烷。由于煤层气不含常规天然气中的硫（ H_2S ）等有害杂质，也不含苯、汞、铅等可致癌的有毒物，所以煤层气是世界公认的优质清洁能源。

10 通过地面钻采和井下抽放两种技术开采出的煤层气质量差异很大，其利用方式也有很大不同。前者开采出的煤层气中 CH_4 浓度在 90%以上，适合输入天然气管道系统，可用作发电燃料、工业燃料、
车用燃料、化工原料和居民生活燃料。而后者回收的煤层气中 CH_4
15 浓度平均为 30-50%，压力也较低，通常只能就地作为民用燃料，绝大部分被燃烧放空，造成了极大的能源浪费。同时，我国天然气资源供求矛盾日趋严重。因此，这种中、低浓度的煤层气必须要考虑加工提纯、加压以便长距离输送、使用。

煤层气提纯技术是指将 N_2 或空气与 CH_4 分离，使煤层气中甲烷含量相应增加，从而可以提高煤层气的热值及降低输送成本。煤层气
20 提纯技术主要包括低温深冷分离、变压吸附和膜分离等三种。专利 CN1952569A 和 CN1908559A 公开了一种含空气煤层气的低温双级精馏液化分离工艺，其液化和分离都在低温下进行，液化天然气的产品

纯度可以达到 99%以上。然而该技术在分离过程中，随着甲烷浓度的提高，排放废气的氧含量也被浓缩提高，不可避免地有一个阶段正好是属于甲烷的燃烧和爆炸的范围，存在着很大的安全风险。

一种较为安全的分离提纯方案是先以催化燃烧的方法选择性脱除煤层气中的氧气再进行提纯处理。这种方法可以将煤层气中含氧量降到 0.5%以下，并彻底消除了操作过程的安全隐患。目前可采用的煤层气脱氧方式主要包括催化脱氧（ZL02113628.9、CN101139239A 等）、焦炭燃烧法（ZL02113627.0、CN1919986A）等。煤层气焦炭燃烧法脱氧工艺虽然能够有效脱除含氧煤层气中的 O_2 ，但是该工艺采用焦炭做燃料（如采用无烟煤代替焦炭则带来 SO_2 排放等问题），能耗较高；补焦和除尘工艺也相对比较复杂；较高的反应温度不仅对反应器材质提出了更高的要求，同时可能导致 CH_4 高温裂解及重整等副反应发生，使煤层气中 CH_4 回收率降低。这些都增加了焦炭燃烧法脱氧工艺的成本。

催化脱氧工艺的本质是富燃贫氧气氛下 CH_4 的催化燃烧，该过程发生的主要反应为 $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ 。由上述反应可见，若直接脱除 10%左右的 O_2 ，则需消耗 5%左右的 CH_4 ，由此可能导致催化剂床层温度达 $1000^\circ C$ 以上（气体绝热温升约 $700^\circ C$ 左右）。因此，采用循环反应器和部分产品气循环工艺是必然的选择，不仅可以将反应床层温度控制在 $650^\circ C$ 以下以利于反应器材质选择和催化剂寿命的延长，同时可以有效消除由于反应温度过高而引起的副反应发生（由反应体系热力学分析可知， $650^\circ C$ 以下甲烷的水蒸汽重整反应和裂解积

碳反应发生的可能性较小)。专利 CN101139239A 公开了一种富含甲烷气体的耐硫催化脱氧工艺,通过循环部分脱氧冷却后的气体来降低氧浓度控制反应温度。但是,该工艺采用锰系耐硫脱氧催化剂,为维持催化剂活性以达到要求的脱氧深度,必然要采用较高的反应温度和较低的反应空速。较高的反应温度会增加 CH_4 发生副反应的机会,降低了 CH_4 回收率;较低的反应空速会使反应器设备体积庞大,增加煤层气脱氧成本。此外,非贵金属催化剂的使用会使得催化脱氧反应的点火起动变得困难;颗粒型催化剂则增加了床层的阻力降,不利于入口压力较低的煤层气脱氧工艺。上述问题均使得该催化脱氧工艺技术方案5 的可行性降低。相应地,寻求一种起燃温度较低、能在富燃贫氧气氛下长时间稳定操作的 CH_4 催化燃烧催化剂,是该催化脱氧工艺的关键所在。10

通常意义上的 CH_4 催化燃烧是指在富氧的条件下(燃料/空气摩尔比可低至 1-5%),借助催化剂在低起燃温度下(200-350℃)进行无焰燃烧,并将 CH_4 氧化转化为 CO_2 和 H_2O 的过程。与各种金属氧化物催化剂相比,负载型贵金属催化剂由于其具有更高的催化活性、更低的起燃温度以及更好的抗毒性能而被广泛地应用于 CH_4 催化燃烧过程(特别是低温燃烧段)。对 CH_4 的氧化而言,贵金属 Pd 的活性高于 Pt 和 Rh,且普遍使用 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 以及 ZrO_2 等为载体。15 针对贵金属 Pd 催化剂,一个不可忽略的现象是,在富氧反应条件下,Pd 极易向 PdO 转变,随着反应温度的升高,PdO 又可被还原分解为金属 Pd。 $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ 的分解转换温度因原料气及催化剂组成的影响而20

有所不同，一般在 700-800℃左右。这种 PdO 和 Pd 之间的平衡及相互转换，某些情况下会使得催化燃烧过程变得很不稳定，有振荡现象产生（Oscillatory behavior），即催化活性随着反应温度升高而上升又伴随着突然的活性下降。为缓解这种催化活性振荡现象，人们通过诸如采用多金属活性组分催化剂如 Pd-Pt（K. Persson et al., J. Catal., 231 (2005) 139.）和 Pd-Pt-Ni（JP61033233）、在 Pd 基催化剂中加入 Ce、La、Nd、Sm 等稀土元素（US Patent 5216875）、以及采用贵金属 PdO/Pd 多层分布（JP63088041）的特殊催化剂制备方法等来延缓 PdO→Pd 形态的转变，上述手段在一定程度上均抑制了催化剂活性的衰减。

针对本发明所涉及的富燃贫氧条件下的 CH₄ 催化燃烧工况，上述催化活性振荡现象不仅依然存在，而且表现得更为频繁和剧烈。这是因为，一方面随着反应的进行和 O₂ 浓度的逐渐降低，PdO→Pd 的分解转换温度会逐渐前移；另一方面，在整体的还原性气氛下，PdO 会在较低的温度下就被迅速完全还原为 Pd，造成催化剂活性位丧失，严重时可能引起反应床层温度低于催化剂起燃温度，导致反应终止/熄火，从而使通过煤层气催化燃烧的方式进行脱氧净化的技术方案难以实现。

鉴于此，上述针对富氧条件下开发的各种负载型贵金属 Pd 催化剂可能并不适用于本发明所涉及的富燃贫氧条件下的 CH₄ 催化燃烧工况，有必要专门针对富燃贫氧的还原性气氛，开发新型的负载型贵金属 Pd 催化剂。在催化剂中引入具有一定储放氧功能的稀土催化组分，通过其与 Pd 的相互作用来调节催化剂上的微观氧化还原气氛，

提高 $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ 的分解转换温度并使完全还原后的 Pd 能够快速氧化为 PdO ，从而稳定催化剂上 PdO/Pd 的比例，缓解催化活性振荡现象，达到稳定燃烧过程的目的。针对和煤层气处理量大、压头低、氧气浓度变化频繁剧烈等工艺特点，有必要开发出更为高效实用的煤层气催化脱氧循环工艺，进一步提高技术可行性和降低脱氧成本。

发明内容

本发明的目的是提供了一种煤层气脱氧催化剂、其制备方法及其用于含氧煤层气催化脱氧的工艺，解决了煤层气液化、储运过程中由于 O_2 的存在而导致的安全，可应用于含氧煤层气催化脱氧以及其它含氧气体的催化脱氧过程隐患。

本发明提供了一种煤层气脱氧催化剂，该催化剂包括主要催化活性组分、催化助剂以及催化剂载体；其中主要催化活性组分和催化助剂以涂层的形式担载在结构规整的惰性载体上制成整体催化剂。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂，主要催化活性组分为铂族贵金属 Pd、Pt、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种的组合，优选 Pd、Pd-Rh、Pd-Pt、Pd-Rh-Pt 中的一种；主要催化活性组分的含量以贵金属单质计，占催化剂总重量的 0.01-5%（优选 0.1-1%）；在贵金属或其组合中，Pd 的含量以单质计，占贵金属总重量的 50-100%（优选 70-90%）。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂，催化助剂为碱金属/碱土金属氧化物和 CeO_2 基复合氧化物；碱金属/碱土金属氧化物含量占催化剂总重量的 1-10%（优选 2-5%）； CeO_2 基复合氧化物含量占催化剂总重量的 1-70%（优选 5-30%）；在 CeO_2 基复合氧化物中， CeO_2 的含量

占 CeO_2 基复合氧化物总重量的 30-100% (优选 40-75%); 碱金属/碱土金属氧化物为 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的一种或其组合, 优选 MgO 、 K_2O 、 CaO ; CeO_2 基复合氧化物为 CeO_2 与镧系稀土元素 Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 或/和过渡元素 Y、Zr、La 或/和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 5 的双元或多元复合物, 优选 Ce-Zr、Ce-Sm、Ce-Zr-Al、Ce-Zr-Y 复合氧化物。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂, 催化剂载体选自堇青石蜂窝陶瓷、莫来石蜂窝陶瓷、 Al_2O_3 蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫等整体结构载体材料的一种或多种。

10 本发明提供了上述催化剂的制备方法, 步骤如下: (1) 制备 CeO_2 基复合氧化物助剂, 将其担载到结构规整的惰性催化剂载体上, 经干燥和焙烧, 得到催化剂前体 A; (2) 将碱金属/碱土金属氧化物担载到上述步骤 (1) 得到的催化剂前体 A 上, 并经干燥和焙烧, 得到催化剂前体 B; (3) 将铂族贵金属活性组份担载到上述步骤 (2) 得到 15 的催化剂前体 B 上, 经干燥和焙烧, 制成氧化态催化剂 C; (4) 将氧化态催化剂 C 进行还原, 得最终催化剂 D。

本发明提供的催化剂的制备方法, 所述 CeO_2 基复合氧化物助剂是 CeO_2 与镧系稀土元素的氧化物或/和过渡元素的氧化物或/和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的粒径小于 500nm 的双元或多元微晶混合物。

20 本发明提供的催化剂的制备方法, 所述步骤 (1) 为采用共沉淀法、均相沉淀法、反相微乳液法、高温水热合成法、速分解法等中的任意一种方法 (优选均相沉淀法) 制备的 CeO_2 与镧系稀土元素的氧

化物或/和过渡元素的氧化物或/和 γ - Al_2O_3 形成完全复合的 CeO_2 基二元或多元复合物；将制备的粉末态 CeO_2 基复合氧化物分散在去离子水中，采用湿法高能球磨制得含有 CeO_2 基复合氧化物助剂重量百分含量在 20-40% 之间的水溶性浆料，用硝酸调整浆料的 pH 值在 3-4 之间，然后将此浆料涂覆到惰性催化剂载体上，经过干燥和焙烧，得到催化剂前体 A；催化剂前体 A 的干燥及焙烧方式最好选择快速干燥及缓慢焙烧，如在微波炉中快速干燥 3-10 分钟，在马弗炉中以 $2.5^\circ\text{C}/$ 分钟的升温速率升至 700°C 焙烧 2-4 小时；此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量；此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量。

10 以采用 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体制备 Ce-Zr-Al 复合氧化物为例，包括以下步骤：

(A-1) 配制含有 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ，以及尿素的混合水溶液；

15 (A-2) 加热上述步骤 (A-1) 中的混合水溶液至尿素分解并进一步加热至沸腾状态搅拌数小时，经均相共沉淀制得 CeO_2 基复合氧化物前体；

(A-3) 陈化、过滤、洗涤、干燥及焙烧步骤 (A-2) 所得的复合氧化物前体，得到粉末态的完全复合的 CeO_2 基三元复合氧化物。干燥及焙烧方式最好选择缓慢干燥及缓慢焙烧，如在 60°C 真空干燥箱中干燥 15 小时以上，在马弗炉中以 $2.5^\circ\text{C}/$ 分钟的升温速率升至 500°C 焙烧 2-4 小时。

本发明提供的催化剂的制备方法，所述步骤 (2) 为碱金属/碱土

金属氧化物是通过含有碱金属或碱土金属氧化物助剂组分的前驱体水溶液浸渍的方式担载在催化剂前体 A 上（如以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍催化剂前体 A 以担载 MgO ），经过干燥和焙烧，得到催化剂前体 B；同样地，催化剂前体 B 的干燥及焙烧方式最好选择快速干燥及缓慢焙烧，如在微波炉中快速干燥 3-10 分钟，在马弗炉中以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升至 700°C 焙烧 2-4 小时；此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量。

本发明提供的催化剂的制备方法，所述步骤（3）为铂族贵金属催化活性组分是通过含有贵金属组分的前驱体水溶液/混合水溶液浸渍的方式担载在催化剂前体 B 上（如以 PdCl_2 、 RhCl_3 、 PtCl_2 的混合溶液浸渍催化剂前体 B 以担载 Pd-Pt-Rh），经过干燥和焙烧，制成氧化态催化剂 C；同样地，催化剂 C 的干燥及焙烧方式最好选择快速干燥及缓慢焙烧，如在微波炉中快速干燥 3-10 分钟，在马弗炉中以 $2.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速率升至 700°C 焙烧 2-4 小时；此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量。

本发明提供的催化剂的制备方法，所述步骤（4）中氧化态催化剂 C 的还原方式可以为 H_2 还原和水合肼还原，优选 $10\%\text{H}_2$ - $90\%\text{N}_2$ 气氛下于 450 - 550°C 下还原 2-4 小时。

本发明提供的催化剂应用于以煤层气脱氧净化为目的的甲烷催化燃烧过程。

本发明的催化剂应具有如下特性：能在富燃贫氧气氛下稳定燃烧、活性高、寿命长、点火起燃温度低、副反应少（ CH_4 重整、 CH_4

裂解积碳反应)等。其中,能在富燃贫氧气氛下稳定燃烧是本发明所涉及的催化剂及催化脱氧工艺的最关键所在。

本发明提供的用于煤层气脱氧净化工艺的甲烷催化燃烧催化剂在实验室近 3000 小时的生命实验中, O_2 的转化率始终维持在 96%以上,与常规的用于富氧条件下甲烷催化燃烧过程的 Pd/Al_2O_3 催化剂体系相比,催化剂的活性振荡现象基本被消除,表明本发明所提供的甲烷催化燃烧催化剂具有活性高、燃烧稳定性好、寿命长等优点。通过向催化剂体系中引入具有一定储放氧功能的稀土催化组分,利用其与贵金属 Pd 的相互作用实现了催化剂上的微观氧化还原气氛的自我调节,提高了 $PdO \rightarrow Pd$ 的分解转换温度并使还原后的 Pd 能够快速氧化为 PdO,从而使催化活性组分 PdO/Pd 的比例保持稳定,缓解了催化活性振荡现象,达到了稳定燃烧过程的目的。将催化剂使用前进行还原,所得催化剂不仅会提高燃烧过程稳定性,同时其低温点火起动性能可以获得较大幅度提升。本发明催化剂的上述优良性能表明该催化剂特别适合于在以煤层气脱氧净化为目的的甲烷催化燃烧过程中应用。

本发明所提供的催化剂还可进一步拓展应用于富燃贫氧还原性气氛下的 CO 及低碳烃类的催化燃烧过程。

具体如下:

通过向含氧煤层气原料气中引入预热到 25-50°C 的小股氢气,在脱氧催化剂上与氧气反应,燃烧放热预热催化剂床层达到甲烷催化燃烧的起燃温度;稳态操作时,初始含氧煤层气和循环返回的煤层气产

品气混合进入装有贵金属整体结构催化剂的固定床绝热脱氧反应器，煤层气中的甲烷与氧气在催化剂作用下反应生成二氧化碳和水，产品气经过换热/冷却以降温和脱除其所含的水分，得到合格的煤层气产品气；部分产品气以一定循环比返回至脱氧反应器入口与初始含氧煤层气混合以控制脱氧反应器入口的煤层气氧浓度；其中：

(1-1) 含氧煤层气中氧气的体积百分比浓度为 1%-15%；

(1-2) 合格的煤层气产品气中氧气体积百分比浓度小于 0.2% (优选为 0.1%)；

(1-3) 脱氧反应器的操作压力 (表压) 为 0-10MPa，稳态操作时催化剂床层的入口温度为 250-450℃，催化剂床层的出口温度为 450-650℃，体积反应空速为 1,000-80,000hr⁻¹；优选条件为脱氧反应器的操作压力 (表压) 为 0.01-0.03MPa，稳态操作时催化剂床层的入口温度为 285-325℃，催化剂床层的出口温度为 550-650℃，体积反应空速为 30,000-50,000hr⁻¹。

(1-4) 煤层气产品气经过至少两级换热/冷却使其温度降至 30-50℃并脱除其所含的水分；

(1-5) 循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比为 0:1 至 6:1。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂应用于含氧煤层气催化脱氧的工艺，所述换热/冷却装置包括至少一个高温的气气换热器或废热锅炉，以及至少一个低温的气液换热器；高温气气换热器或废热锅炉可将脱氧反应器出口气体温度冷却至 150-500℃；低温气液换热器可将

高温气换热器或废热锅炉出口气体温度冷却至 30-50℃。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂应用于含氧煤层气催化脱氧的工艺，所述循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比为 0:1 至 4:1。气体循环可以采用多种方式。如循环返回的煤层气产品气是经过换热/冷却脱水后的煤层气产品气，该股气体和高温反应气体换热以进行预热，然后和常温原料气混合进入反应器。又如，循环返回的煤层气产品气是脱氧反应器出口的高温气体，该股气体和常温原料气混合进入反应器。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂应用于含氧煤层气催化脱氧的工艺，所述低温起动过程有两种方式，一种方式是通过直接向初始煤层气原料气中引入占煤层气原料气体积流量 4-10% 的小股 H_2 ，煤层气中的氧气和氢气在脱氧催化剂上燃烧放热预热床层到 250-450℃，达到甲烷的催化燃烧的起燃温度；另一种方式是通过向经过加热器预热到 30-50℃ 的初始煤层气原料气中引入占煤层气原料气体积流量 4-10% 的小股 H_2 ，煤层气中的氧气和氢气在脱氧催化剂上燃烧放热预热床层到 250-450℃，达到甲烷的催化燃烧的起燃温度。

本发明提供的煤层气脱氧催化剂应用于含氧煤层气催化脱氧的工艺，所述循环返回的煤层气产品气是经过换热/冷却脱水后的煤层气产品气，该股气体和高温反应气体换热以进行预热，然后和常温原料气混合进入反应器；或者循环返回的煤层气产品气是脱氧反应器出口的高温气体，该股气体和常温原料气混合进入反应器。

本发明工艺能够在低温下实现催化脱氧反应的点火起动并能在

低压、高空速和小于 650℃ 的温度条件下进行稳定、高效的脱氧反应，最终将含氧煤层气中氧气的体积百分比含量脱除到 0.2% 以下。高的催化剂活性、反应空速以及低的催化剂床层压力降提高了单位体积催化剂上含氧煤层气的处理量，从而降低了催化脱氧成本；低的反应温度避免了非贵金属催化剂反应温度高导致的 CH_4 裂解结碳及水蒸汽重整等副反应的发生，提高了煤层气中 CH_4 的回收率。本发明工艺特别适用于处理量大、压头低、 O_2 浓度变化频繁剧烈的含氧煤层气的催化脱氧过程。

附图说明

图 1 为本发明催化剂样品 Example-1、Example-2 和 Example-3 的 H_2 -TPR 谱图（曲线（1）为 Example-1，曲线（2）为 Example-2，曲线（3）为 Example-3；实验条件为 10vol% H_2 /90vol%Ar 混合气氛，升温速率 10℃/min）；

图 2 为本发明催化剂样品 Example-1 在脱氧反应过程中催化剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成为 50% CH_4 ，2.85% O_2 ， N_2 平衡；原料气中的水蒸汽（ H_2O ）摩尔含量为 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000 hr^{-1} （干基空速））；

图 3 为本发明催化剂样品 Example-2 在脱氧反应过程中催化剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成为 50% CH_4 ，2.85% O_2 ， N_2 平衡；原料气中的水蒸汽（ H_2O ）摩尔含量为 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000 hr^{-1} （干基空速））；

图 4 为本发明催化剂样品 Example-3 在脱氧反应过程中催化剂床

层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成为 50%CH₄，2.85%O₂，N₂ 平衡；原料气中的水蒸汽（H₂O）摩尔含量为 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹（干基空速））；

图 5 为本发明催化剂样品 Comparison-1 在脱氧反应过程中催化
5 剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成为 50%CH₄，2.85%O₂，N₂ 平衡；原料气中的水蒸汽（H₂O）摩尔含量为 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹（干基空速））；

图 6 为本发明催化剂样品 Comparison-5 在脱氧反应过程中催化
剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成为
10 50%CH₄，2.85%O₂，N₂ 平衡；原料气中的水蒸汽（H₂O）摩尔含量为 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹（干基空速））。

图 7 为本发明催化剂样品 Comparison-8 在脱氧反应过程中催化
剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成为
50%CH₄，2.85%O₂，N₂ 平衡；原料气中的水蒸汽（H₂O）摩尔含量为
15 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹（干基空速））；

图 8 为本发明催化剂样品 Example-2-1 在 3000 小时以上的脱氧
反应过程中催化剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔
组成为 50%CH₄，2.85%O₂，N₂ 平衡；原料气中的水蒸汽（H₂O）摩
尔含量为 9.1%；原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹（干基空速））；

20 图 9 为本发明催化剂样品 Example-2-2 在高 O₂ 浓度的脱氧反应
过程中催化剂床层温度随反应时间变化曲线（原料气的干基摩尔组成
为 39.15%CH₄，12.60%O₂，N₂ 平衡；原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹（干

基空速)。本发明提供了一种含氧煤层气催化脱氧工艺,包括系统低温启动过程、工艺流程及工艺操作参数;

附图 10、11 所示为本发明含氧煤层气循环催化脱氧工艺,包括两种循环方式。

5 图 10 为部分煤层气产品气低温循环工艺,其中:1 为反应器;2 为循环增压风机;3 为废热锅炉或高温换热器;4 为水冷换热器;5 为分水罐;循环返回的煤层气产品气是经过换热/冷却脱水后的煤层气产品气,该股气体和高温反应气体换热以进行预热,然后和常温原料气混合由低温循环风机送入反应器;在本发明所述的含氧煤层气催化脱氧工艺的某些实施方案中,常温原料气还可以在高温换热器中和高温反应气体换热以进行预热,然后和循环产品气混合进入反应器;

10

图 11 为部分煤层气产品气高温循环工艺,其中:1 为反应器;2 为循环增压风机;3 为废热锅炉或高温换热器;4 为水冷换热器;5 为分水罐;循环返回的煤层气产品气是脱氧反应器出口的高温气体,该股气体和常温原料气混合后由高温循环风机送入反应器。

15

本发明最佳具体实施方式

以下实施例将对本发明予以进一步的说明,但并不因此而限制本发明。

除非另外指出,在本发明说明书的具体实施例(不含比较例)中出现的催化剂,在本发明说明书所描述的反应工艺条件下,其脱 O₂ 转化率均在 96%以上。同时,为更好地描述在本发明说明书的具体实施例及比较例中给出的催化剂的催化燃烧过程,其燃烧稳定性情况均

20

以催化剂床层上、中、下三部分的温度变化表示。在本发明说明书和权利要求书中出现的所有数字，例如各个单元设备的进、出口温度范围，压力范围，表示气体组分构成的体积百分比等数值均不应该被理解为绝对精确值，该数值是在本领域内的普通技术人员所理解的、公知技术所允许的误差范围内。在本发明说明书和权利要求书中出现的精确的数值应该被理解为构成本发明的部分实施例。尽管在本发明给出的实例中努力做到保证数值的精确性，但由于各种测量技术的标准偏差，任何测量得到的数值都不可避免地存在一定误差。

10 本发明所述的反应空速定义为反应气体原料（干基）每小时进入反应系统的体积流量除以催化剂的体积。以 GHSV 表示，单位为 hr^{-1} 。

本发明所述的催化剂点火起燃温度是指在本发明说明书所描述的反应工艺条件下，催化剂床层达到某一温度时，床层温度突然急剧上升并最终能够使催化剂的燃烧呈稳定状态。定义该温度为催化剂点火起燃温度。

15 本发明所述的脱 O_2 转化率定义为原料气中 O_2 被转化的摩尔百分比，即原料气与产品气中 O_2 的摩尔数之差相对于原料气中 O_2 的摩尔百分比，单位为%。

本发明所述的循环比是指循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比，以 R 表示。

20 通常意义上的甲烷催化燃烧是在富氧条件下进行的，负载型贵金属催化剂（如 $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 等）是应用最广泛的低温燃烧段 CH_4 燃烧催化剂。对 $\text{PdO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂而言， PdO 和 Pd 之间的分解转换不可避

免,从而引起催化剂活性振荡现象。这种振荡现象的本质是催化剂上的催化活性组分 PdO/Pd 比例的周期性改变。目前,越来越多的证据表明,在催化剂上维持一定的 PdO/Pd 比例,不仅可以获得更高的甲烷燃烧活性,同时也使得燃烧过程更加稳定 (C. A. Muller et al., Catalysis Today, 47 (1999) 245.), 这可能与甲烷催化燃烧过程涉及的氧化还原机理有关。

在富氧燃烧条件下,由于过量 O_2 的存在,使得 PdO 分解为 Pd 的温度大大后移,同时分解后的 Pd 又较易重新氧化成 PdO。因此在富氧燃烧条件下,催化剂的活性振荡现象在低温下表现得并不剧烈和频繁。Y. Deng 等人的研究表明,在富氧气氛下甲烷的催化燃烧过程中,催化剂的活性振荡现象只在 O_2/CH_4 比为 1.0-2.0 的较小范围内存在 (Y. Deng et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 142 (1999) 51.)。

而在本发明申请所涉及的富燃贫氧条件下,一方面随着反应的进行和 O_2 浓度的逐渐降低, PdO $\rightarrow$ Pd 的分解转换温度会逐渐前移;另一方面,在整体的还原性气氛下, PdO 会在较低的温度下就被迅速完全还原为 Pd,造成催化剂活性位丧失,严重时可能引起反应床层温度低于催化剂起燃温度,导致反应终止/熄火,从而使通过煤层气催化燃烧的方式进行脱氧净化的技术方案难以实现。为此,本专利通过改变催化剂的催化组分体系构成,向催化剂体系中引入具有一定储放氧功能的稀土催化组分替代 Al_2O_3 ,利用其与贵金属 Pd 的相互作用,实现催化剂上微观氧化还原气氛的自我调节,缓解催化活性振荡现

象，达到稳定燃烧过程的目的。

CeO_2 和含Ce的固溶体在汽车尾气净化三效催化剂中得到了广泛的研究和应用。 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 的相互转换使Ce能够在贫燃的条件下储存 O_2 ，在富燃的条件下释放 O_2 以促进汽车尾气中CO和HC的氧化。

5 同时， CeO_2 的存在还能够抑制 Al_2O_3 载体的烧结和提高贵金属催化组分的分散度。在甲烷的催化燃烧反应中， CeO_2 的作用与在汽车尾气净化三效催化剂中的作用略有不同，主要是利用 Ce^{3+} 和 Ce^{4+} 间的相互转换来提高 $\text{PdO} \rightarrow \text{Pd}$ 的分解转换温度并使还原后的Pd能够快速氧化为PdO。 CeO_2 的上述作用已经在富氧条件下的甲烷催化燃烧过程中
10 得到证明（P. O. Thevenin et al., Journal of Catalysis, 215 (2003) 78.），少量 CeO_2 （如5 wt%）的应用即可起到上述作用。但在富燃贫氧的还原性条件下，PdO和Pd之间的分解转换更加频繁，同时转换温度也将更低，少量 CeO_2 的引入将难以达到上述目的。因此，在本专利申请中，将以 CeO_2 全部或大部取代 Al_2O_3 用以担载和分散贵金属Pd。
15 更进一步地，在 CeO_2 中引入其他镧系金属或/和其他过渡金属或/和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，与 CeO_2 形成二元或多元复合氧化物，通过金属之间的相互作用，可以提高 CeO_2 的稳定性、 CeO_2 的氧交换能力并增大比表面积、改善催化剂的点火起动性能。

CeO_2 基复合氧化物催化材料的一些物理特性如比表面积、粒径
20 大小与分布、孔径分布、是否形成单相固溶体等都将直接影响 CeO_2 基复合氧化物的氧交换能力，进而影响催化剂的活性和稳定性。本发明某些实施方案提供的较佳的 CeO_2 基复合氧化物催化材料组分构成

和制备方法可使其具有较佳的性能，如高比表面积、高的氧交换能力和热稳定性等。

由热力学分析可知，在本发明专利所涉及的煤层气催化脱氧反应工艺条件下，甲烷的水蒸汽重整反应（ $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ ）和裂解积碳反应（ $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ ）发生的可能性较小。尽管如此，在本发明某些实施方案中，仍然引入碱金属和碱土金属氧化物助剂，这将有利于在反应过程中提高水的吸附强度，促进催化剂表面碳物种与水分子之间的反应，从而抑制催化剂表面积碳。

为使本发明催化剂发挥最佳效果并具有良好的点火起动性能，在本发明某些较佳的实施方案中，需要将催化剂预先进行还原。经过预还原的催化剂在点火起动过程中将保持较佳的 PdO/Pd 比例，并且能够在常温下（25℃）实现点火起动。

此外，为适应煤层气大流量、低压头的气源条件，催化剂床层还必须具有较低的阻力降。具有规整几何形状的催化剂结构如蜂窝状催化剂等在获得较低的催化剂床层阻力降方面具有优势。

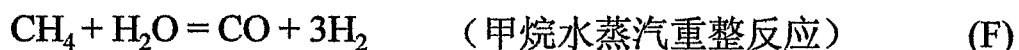
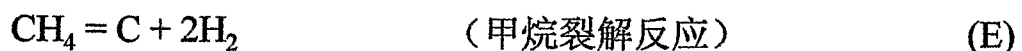
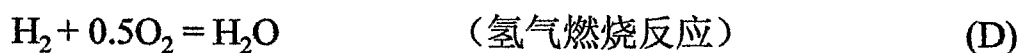
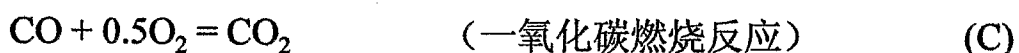
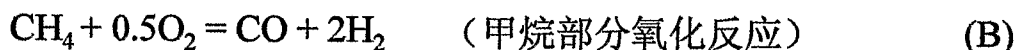
煤层气催化脱氧工艺的本质是富燃贫氧气氛下 CH_4 的催化燃烧。众所周知， CH_4 分子具有正四面体结构，是一种较难活化的有机物。因此，如何在较低的温度下实现煤层气催化脱氧反应的点火起动，是本发明技术方案中所要解决的首要问题。与各种金属氧化物型、钙钛矿型以及六铝酸盐型甲烷燃烧催化剂相比，负载型贵金属催化剂由于其具有更高的催化活性、更低的起燃温度以及更好的抗毒性能而被广泛地应用于 CH_4 催化燃烧过程的低温起燃阶段。

煤层气催化脱氧过程发生的主要反应如下：



该反应为强放热反应，放热量为802.32kJ/mol。含氧煤层气中的O₂浓度有时可高达15%，由热力学计算可知，若直接脱除15%左右的O₂，气体绝热温升约1000℃左右，由此可能导致催化剂床层温度达到1300℃以上。如此高的反应温度是绝大多数催化剂和反应器材质所无法承受的。因此，如何移走反应过程中放出的大量的热，是本发明技术方案中所要解决的另一个关键问题。采用具有内构件的等温床反应器会使得反应器设备造价急剧升高；如采用绝热床反应器，则循环反应器和部分产品气循环工艺是必然的选择。

煤层气催化脱氧过程除发生上述主要反应(A)外，在一定的温度范围内还可能发生如下副反应(B)–(F)：



根据上述各个反应的标准热力学数据，可以计算得出在250-1450℃的温度范围内，CH₄完全燃烧反应(A)占主导地位。在温度低于650℃时，CO和H₂的燃烧反应(C)和(D)也占一定的比例；CH₄裂解积碳反应(E)以及水蒸汽重整反应(F)基本上不会发生反应。当温度高于650℃时，反应(E)和(F)可能发生，而且本发明工艺的富CH₄气氛更增加

了反应(E)和(F)发生的机会。同时,随着温度的增加, H_2 和CO的平衡浓度增加, CH_4 的收率降低。由此可知,较低的反应温度有助于抑制 CH_4 裂解积碳反应和水蒸汽重整反应的发生,降低脱氧煤层气产品气中的 H_2 和CO含量,提高甲烷收率和操作的安全性。控制催化剂床层温度在相对较低的水平(如 $650^{\circ}C$ 以内)以减少副反应的发生,是本发明催化脱氧工艺的又一个关键所在。本发明催化脱氧工艺将采用负载型贵金属催化剂来实现上述目的。

此外,为适应含氧煤层气大流量、低压头的气源条件,催化剂床层还必须具有较低的阻力降。与传统的颗粒状催化剂相比,具有规整几何形状的催化剂结构如蜂窝状催化剂等在获得较低的催化剂床层阻力降方面具有优势,使得脱氧反应可以在较高的体积反应空速下操作,提高了单位体积催化剂的含氧煤层气处理量,从而降低了脱氧成本。

基于以上考虑,本发明的第一个方面提供了一种含氧煤层气的催化脱氧循环工艺流程,见附图 10 和附图 11。附图 10 和附图 11 只是本发明工艺流程的简单的示意图,只公开了本发明工艺的最基本特征,其中省略了许多细节,例如自动控制系统、传感器件、阀门等等。熟悉本领域工作的技术人员完全可以根据附图披露的工艺流程基本特点设计出更为详细的集成工艺图纸。

根据本发明提供的含氧煤层气催化脱氧循环工艺流程,稳态操作时,含氧煤层气原料气和由增压循环风机 2 送回的煤层气产品气混合进入脱氧反应器 1,煤层气中的 CH_4 与 O_2 在催化剂作用下反应生成

CO₂ 和 H₂O, 产品气经过至少两级换热/冷却使其温度降至 30-50℃并脱除其所含的水分, 得到 O₂ 体积百分比浓度小于 0.2% 的合格煤层气产品气; 部分产品气以一定循环比返回至脱氧反应器 1 入口与初始含氧煤层气混合以控制脱氧反应器入口的煤层气氧浓度。在上述的含氧

5 煤层气催化脱氧工艺的实施方案中, 换热/冷却装置包括至少一个高温的气气换热器或废热锅炉 3, 以及至少一个低温的气液换热器 4。高温气气换热器或废热锅炉 3 可将脱氧反应器出口气体温度冷却至 150-500℃。低温气液换热器 4 可将高温气气换热器或废热锅炉 3 出口气体的温度冷却至 30-50℃。气体循环可以采用两种方式, 如在某

10 些实施方案中, 循环返回的煤层气产品气是经过换热/冷却脱水后的煤层气产品气, 该股气体和高温反应气体换热以进行预热, 然后和常温原料气混合进入反应器, 即产品气低温循环; 在另一些实施方案中, 循环返回的煤层气产品气是脱氧反应器出口的高温气体, 该股气体和常温原料气混合进入反应器, 即产品气高温循环; 在另一些实施方案

15 中, 常温原料气和和循环产品气混合, 与高温反应气体换热以进行预热, 然后进入反应器。

本发明的第二个方面提供了一套适用于上述含氧煤层气催化脱氧循环工艺的的工艺参数和条件。

在本发明所述的含氧煤层气催化脱氧循环工艺的实施方案中, 脱

20 氧反应器为装有贵金属整体结构催化剂的固定床绝热反应器, 其中贵金属整体结构催化剂是指含有铂族贵金属 Pd、Pt、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种催化活性组分、载体为堇青石蜂窝陶瓷、莫来石蜂窝陶瓷、

Al_2O_3 、金属、金属等结构规整惰性材料的催化剂。

例如一个较佳的负载型贵金属整体催化剂实例是以铂族贵金属 Pd 为主要催化活性组分，以 $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ 双元复合氧化物为催化助剂，以堇青石蜂窝陶瓷为物理载体。然而，在本发明所述的脱氧工艺中，催化剂可以但不限于采用上面的较佳实例，任何在小于 650°C 的温度条件下具有较高的低温催化脱氧活性和稳定性的贵金属整体结构催化剂均可在本发明所述的脱氧工艺中应用。

在本发明所述的含氧煤层气催化脱氧工艺的实施方案中，含氧煤层气原料中 O_2 的体积百分比浓度可在 1-15% 之间变化，适应煤层气中 O_2 浓度变化幅度较大的特点。脱氧反应器的操作压力（表压）为 0-10MPa，稳态操作时催化剂床层的入口温度为 $250\text{-}450^\circ\text{C}$ ，催化剂床层的出口温度为 $450\text{-}650^\circ\text{C}$ ，体积反应空速为 $1,000\text{-}80,000\text{hr}^{-1}$ ，低压和高空速适应煤层气原料气处理量大、压头低等特点，可进行高负荷操作以降低脱氧成本；且 650°C 以下操作能够有效消除 CH_4 裂解及水蒸汽重整等副反应，提高 CH_4 回收率。在本发明专利的较佳实施方案中，脱氧反应器的操作压力（表压）为 0.01-0.03MPa，稳态操作时催化剂床层的入口温度为 $285\text{-}325^\circ\text{C}$ ，催化剂床层的出口温度为 $550\text{-}650^\circ\text{C}$ ，体积反应空速为 $30,000\text{-}50,000\text{hr}^{-1}$ 。

在本发明所述的含氧煤层气催化脱氧工艺的实施方案中，循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比为 0:1 至 6:1。在本发明所述的含氧煤层气催化脱氧工艺的较佳实施方案中，循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比为 0:1 至 4:1，

应在满足催化剂使用条件的前提下尽量减小循环比以降低增压风机能耗。

本发明的第三个方面提供了一种实现本发明所述含氧煤层气催化脱氧工艺系统低温启动的方法。

- 5 为实现整个含氧煤层气催化脱氧工艺系统的低温启动,本发明利用氢氧催化燃烧反应起燃温度低的特点,通过向含氧煤层气原料气中引入小股氢气 (H_2), 使 H_2 在脱氧催化剂上与煤层气中的 O_2 反应, 燃烧放热预热催化剂床层达到 CH_4 催化燃烧的起燃温度使整个脱氧系统顺利启动, 系统稳定运行时停止供入 H_2 。在本发明所述的含氧
- 10 煤层气催化脱氧工艺的某些实施方案中, 催化脱氧反应低温启动是通过直接向含氧煤层气原料气中引入占煤层气原料气体积流量 4-10% 的小股 H_2 , 煤层气中的 O_2 和 H_2 在脱氧催化剂上燃烧放热预热床层到 250-450 $^{\circ}C$, 达到甲烷的催化燃烧起燃温度。在另一些实施方案中, 催化脱氧反应低温启动是通过向已经预热到 30-50 $^{\circ}C$ 的初始煤层气原
- 15 料气中引入占煤层气原料气体积流量 4-10% 的小股 H_2 , 煤层气中的氧气和氢气在脱氧催化剂上燃烧放热预热床层到 250-450 $^{\circ}C$, 达到甲烷的催化燃烧的起燃温度。

实施例 1

- 将 393.574g $Zr(NO_3)_4 \cdot 3H_2O$ 分散于 800ml 去离子水中, 在搅拌的情况下加热至 75-80 $^{\circ}C$ 使之完全溶解, 待溶液冷却后定容至 1000ml
- 20 得浓度为 1M 的 $Zr(NO_3)_4$ 溶液。取上述溶液 100ml, 连同 43.465g $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、37.876g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水中定容至

300ml, 在不断搅拌的情况下, 用分液漏斗向上述混合溶液中滴入 25-28%氨水, 氨水量根据 pH 值控制, 直至 pH 值达到 8-9。然后将所制得的沉淀充分搅拌 2 小时, 抽滤, 并用 1200ml 去离子水分 3 次洗涤滤饼, 将洗涤过的滤饼置于 60℃真空烘箱中干燥 20 小时, 在马弗炉中以 2.5℃/分钟的升温速率升至 500℃焙烧 2 小时, 得到 34.314g 重量百分比组成为 50%CeO₂-35%ZrO₂-15%Al₂O₃ 的复合氧化物粉体。该粉体的 BET 比表面积为 154.7 m²/g, 其 H₂-TPR 谱图示于图 1, 还原过程 H₂耗量为 638.5μmol/g。

将上述粉体与 15ml pH 值为 1.2 的 HNO₃ 溶液和 30ml 去离子水混合, 采用湿式球磨法球磨 18 小时, 制得含有上述 Ce-Zr-Al 复合氧化物的水溶性浆料。用适量去离子水和 pH 值为 1.2 的 HNO₃ 溶液调节所得的浆料, 使其 pH 值控制在 3-4 的范围内, 固体物重量百分含量在 34%左右, 得到约 100ml 适于蜂窝载体涂敷的水溶性浆料。

将重量为 0.3764g 的堇青石蜂窝陶瓷载体浸没于上述含有 Ce-Zr-Al 复合氧化物的浆料中, 并适当搅动浆料, 浸没 3 分钟后取出蜂窝, 用压缩空气吹扫蜂窝陶瓷通道内多余的浆料, 然后用微波炉快速干燥上述涂敷过的蜂窝载体 3 分钟, 再于马弗炉中 700℃焙烧 2 小时得到 Ce-Zr-Al 复合氧化物担载量为 0.031g 的催化剂中间体。重复此过程 2 次制得 Ce-Zr-Al 复合氧化物担载量为 0.0565g 的催化剂中间体。然后, 再将得到的催化剂中间体浸没于 50ml 2.7M 的 Mg(NO₃)₂ 溶液中, 采用上述同样方法使该催化剂中间体上担载 0.014g 的 MgO。接着, 再采用上述同样方法在担载 MgO 的催化剂中间体上

担载贵金属催化组分 PdO，使用的浸渍液为 50ml 含有 7mg/ml Pd 的 PdCl₂ 溶液。经过微波干燥及 700℃ 2 小时焙烧后得到所需的氧化态贵金属蜂窝陶瓷催化剂。上述催化剂用 10%H₂-90%N₂ 混合气体于 450℃ 下还原 2 小时，得到贵金属单质态催化剂，样品代号为 Example-1，
5 其具体组成为 0.18%Pd/3.13%MgO/12.62%Ce-Zr-Al-Ox/84.07%堇青石（Cordierite）。

实施例 2

在 70L 的反应釜内加 30L 去离子水，搅拌状态下将 6459g 的尿素、1311g 的 (NH₄)₂Ce(NO₃)₆ 投入釜内，最后将浓度为 1M 的 Zr(NO₃)₄
10 溶液 2.39L 和另外 12L 去离子水加入釜中。加热釜内料液至尿素分解并进一步加热至沸腾状态（98-100℃）搅拌 4 小时，然后停止加热继续搅拌陈化 2 小时，经均相共沉淀制得 CeO₂-ZrO₂ 复合氧化物前体。将制得的沉淀物离心过滤，用 60L 的沸水在搅拌的状态下于反应釜内充分洗涤滤饼两次，每次洗涤后均进行离心过滤。用去离子水洗涤过
15 滤两次后，再将所得滤饼充分分散于 10L 的异丙醇溶剂中以带走沉淀物中残余水，将异丙醇离心过滤干净。所得的沉淀物在 60℃ 真空干燥箱中干燥 20 小时，在马弗炉中以 2.5℃/分钟的升温速率升至 500℃ 焙烧 2 小时制得 700g 重量百分比组成为 58%CeO₂-42%ZrO₂ 的 Ce-Zr 复合氧化物粉体。

20 采用上述同样的方法，以 750g 的 Al(NO₃)₃·9H₂O 制得 100g 的 γ-Al₂O₃ 粉体。将上述 700g 的 Ce-Zr 复合氧化物粉体与 100g 的 γ-Al₂O₃ 粉体均匀分散在 500ml pH 值为 1.2 的 HNO₃ 溶液和 600ml 去离子水

中, 采用湿式球磨法球磨 18 小时, 制得含有上述 Ce-Zr 氧化物及 γ - Al_2O_3 的三元微晶混合物水溶性浆料。用适量去离子水和 pH 值为 1.2 的 HNO_3 溶液调节所得的浆料, 使其 pH 值控制在 3-4 的范围内, 固体物重量百分含量在 34%左右, 得到约 2.3L 适于蜂窝载体涂敷的水溶性浆料。经粒度分析仪测定, 该浆料中微晶混合物的粒度小于 500nm。取部分上述浆料样品经干燥及 500℃焙烧后进行 BET 及 H_2 -TPR 表征, 该微晶混合物的 BET 比表面积为 $143.2 \text{ m}^2/\text{g}$, 其 H_2 -TPR 谱图示于图 1, 还原过程 H_2 耗量为 $647.6 \mu\text{mol/g}$ 。

将重量为 790g 的堇青石蜂窝陶瓷载体浸没于上述含有 Ce-Zr-Al 微晶混合物的浆料中, 并适当搅动浆料, 浸没 3 分钟后取出蜂窝, 用压缩空气吹扫蜂窝陶瓷通道内多余的浆料, 然后用微波炉快速干燥上述涂敷过的蜂窝载体 15 分钟, 再于马弗炉中 700℃焙烧 2 小时得到 Ce-Zr-Al 微晶混合物担载量为 63.2g 的催化剂中间体。重复此过程 2 次制得 Ce-Zr-Al 微晶混合物担载量为 118.5g 的催化剂中间体。然后, 再将得到的催化剂中间体浸没于 2L 的 2.7M 的 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中, 采用上述同样方法使该催化剂中间体上担载 29.1g 的 MgO 。接着, 再采用上述同样方法在担载 MgO 的催化剂中间体上担载贵金属催化组分 PdO , 使用的浸渍液为 2L 含有 7mg/ml Pd 的 PdCl_2 溶液。经过微波干燥及 700℃2 小时焙烧后得到所需的氧化态贵金属蜂窝陶瓷催化剂。

上述催化剂用 10% H_2 -90% N_2 混合气体于 450℃下还原 4 小时, 得到贵金属单质态催化剂。从上述制得的催化剂上随机切割下重量为 0.4521g 的样品, 样品代号为 Example-2, 其具体组成为

0.18%Pd/3.09%MgO/12.62%Ce-Zr-Al-Ox/84.11%堇青石。

实施例 3

采用实例 2 中所述的制备 Ce-Zr 复合氧化物的方法制备重量百分
组成为 58%CeO₂-42%ZrO₂ 的 Ce-Zr 复合氧化物粉体并取样进行 BET
5 及 H₂-TPR 表征。该 Ce-Zr 复合氧化物的 BET 比表面积为 120.4 m²/g，
其 H₂-TPR 谱图示于图 1，还原过程 H₂ 耗量为 810.7 μmol/g。

以上述制备的 Ce-Zr 复合氧化物粉体代替实例 1 及实例 2 中的
Ce-Zr-Al 三元复合物或微晶混合物，采用实例 1 及实例 2 中制备 CeO₂
基复合氧化物浆料的方法制备 Ce-Zr 复合氧化物浆料，并以相同的涂
10 层涂覆方法进行 Ce-Zr 复合氧化物、MgO 及贵金属 Pd 的涂覆，制得
具体组成为 0.18%Pd/3.12%MgO/12.76%Ce-Zr-Ox/83.94%堇青石的催
化剂样品，样品代号为 Example-3。

实施例 4

在固定床反应器上对实施例 1、实施例 2 及实施例 3 所制备的催
15 化剂样品 Example-1、Example-2 和 Example-3 进行了煤层气脱氧性能
测试评价。根据本发明所描述的煤层气脱氧净化的循环工艺设定了如
下的反应评价条件：原料气的摩尔百分比组成为 50%CH₄，2.85%O₂，
N₂ 平衡（干基组成）；原料气中的水蒸汽（H₂O）摩尔含量为 9.1%；
原料气的 GHSV 为 40000 hr⁻¹（干基空速）。原料气连同水被预热到
20 300℃通入催化剂床层进行脱氧催化燃烧反应。为减少反应热损失，
反应器外用电加热炉维持温度 330℃。原料气和产品气中的 CH₄、N₂、
CO₂、CO 以及 H₂ 通过气相色谱热导检测器检测；原料气和产物中的

O₂ 通过 PROLINE[®]过程质谱仪在线检测。催化床层温度每隔 3 秒采集一个数据。在固定床反应器中布置四根热电偶, 分别检测催化剂上、中、下以及气流主体的温度 (分别以 T_{in}、T_{mid}、T_{out} 及 T_g 表示)。除非另有说明, 以下本发明催化剂的具体实施例中催化剂的催化燃烧脱氧性能测试均在上述实验条件下进行。

在样品 Example-1、Example-2 及 Example-3 的催化脱氧反应过程中, 通过 PROLINE[®]过程质谱仪在线检测的产品气中 O₂ 浓度始终维持在 0.1% 以内, 即 O₂ 的转化率在 96% 以上。由气相色谱分析的典型产品气体组成如下: 49.02%CH₄, 1.61%CO₂, 0.2%H₂, 0.14%CO, N₂ 平衡。H₂ 和 CO 来自过程伴生的 CH₄ 部分氧化或 CH₄ 的水蒸汽重整等副反应, 但副反应量极小。反应过程中催化剂样品 Example-1、Example-2 及 Example-3 的温度变化曲线示于图 2、图 3 及图 4。由图可见, 在数百小时的反应时间内, CH₄ 的催化燃烧过程均较为平稳, 没有观察到催化活性振荡现象。对比图 2 至图 4 可以发现, 催化剂样品 Example-1、Example-2 的催化剂床层上点温度有随着反应时间的延长缓慢下降的趋势, 而样品 Example-3 的温度则比较平稳, 可见样品 Example-3 的催化脱氧反应稳定性更好, 这与其中的 CeO₂ 基复合氧化物助剂具有更高的氧化还原能力有关 (见图 1 的 H₂-TPR 图谱)。

为考察本发明催化剂在煤层气脱氧条件下的点火起动性能, 在固定床反应器上对实施例 1、实施例 2 及实施例 3 所制备的催化剂样品 Example-1、Example-2 及 Example-3 进行了点火起动性能测试。

为最大限度地适应初始煤层气原料气中的 O₂ 浓度之变化 (变化

范围为 6-12%), 本发明所描述的煤层气脱氧净化的循环工艺设定了如下的点火工艺条件: 原料气的摩尔百分比组成为 50%CH₄, 6%O₂, N₂ 平衡 (干基组成); 更进一步地, 为确保室温下 (25℃) 点火成功, 需引入占上述原料气总流量 6% 的 H₂; 全部气体的 GHSV 为 5000hr⁻¹ (干基空速)。除非另有说明, 以下本发明催化剂的具体实施例中催化剂的点火起动性能测试均在上述实验条件下进行。

室温下催化剂点火成功与否以点火条件下催化剂床层温度是否上升并达到稳定燃烧状态为准。由本实验可知, 实施例 1 及实施例 2 所制备的催化剂样品 Example-1 和 Example-2 均能够在气体 GHSV 为 5000hr⁻¹ (干基空速) 的条件下于室温顺利点火起动, 而实施例 3 制备的催化剂样品 Example-3 则室温下点火起动困难, 需要将之预热到 50℃ 以上才能顺利起动。这与 Example-1 和 Example-2 中的 CeO₂ 基复合氧化物助剂具有更高的比表面积从而具有更好的贵金属分散度有关。

15 实施例 5

本实施例试图阐明的是不同的 CeO₂ 基复合氧化物助剂组成及含量对本发明催化剂的催化脱氧性能及点火性能的影响。采用实施例 2 中制备 CeO₂ 基复合氧化物粉体的均相沉淀方法制备不同组成的 CeO₂ 基单元或多元复合氧化物粉体, 以及 γ-Al₂O₃ 粉体及 ZrO₂ 粉体; 然后采用实施例 2 中所述的制备催化剂的方法制备一系列催化剂, 催化剂的详细组成列于下表 1。其中 CeO₂ 含量较少的催化剂样品 Comparison-1 和 Comparison-2, 以及不含 CeO₂ 助剂的催化剂样品

Comparison-3 和 Comparison-4 作为本发明催化剂的对比样。

表 1 CeO₂ 基复合氧化物助剂组成及含量不同的催化剂样品

样品代号	组成, wt%	CeO ₂ 基复合氧化物组成, wt%
Example-4	0.18%Pd/3.35%MgO/13.52%CeO ₂ /82.95%堇青石	100%CeO ₂
Example-5	0.18%Pd/2.77%MgO/12.30%Ce-Zr-Ox/84.75% 堇青石	66%CeO ₂ -34%Sm ₂ O ₃
Example-6	0.18%Pd/3.32%MgO/16.55%Ce-Zr-Ox/79.95% 堇青石	51%CeO ₂ -49%La ₂ O ₃
Example-7	0.18%Pd/3.87%MgO/14.03%Ce-Zr-Ox/81.92% 堇青石	85%CeO ₂ -15%ZrO ₂
Example-8	0.18%Pd/3.47%MgO/35.18%Ce-Zr-Al-Ox/61.17% 堇青石	41%CeO ₂ -29%ZrO ₂ -30%Al ₂ O ₃
Example-9	0.18%Pd/3.96%MgO/56.95%Ce-Zr-Ox/38.91% 堇青石	58%CeO ₂ -42%ZrO ₂
Comparison-1	0.18%Pd/3.14%MgO/15.58%Ce-Zr-Al-Ox/81.10% 堇青石	29%CeO ₂ -21%ZrO ₂ -50%Al ₂ O ₃
Comparison-2	0.18%Pd/2.16%MgO/18.25%Ce-Zr-Ox/79.41% 堇青石	26%CeO ₂ -74%ZrO ₂
Comparison-3	0.18%Pd/3.42%MgO/14.25% γ -Al ₂ O ₃ /82.15%堇青石	
Comparison-4	0.18%Pd/2.96%MgO/13.89% ZrO ₂ /82.97%堇青石	

对上述催化剂样品分别进行了催化脱氧性能测试。实验结果表明, 在本发明权利要求所述催化剂配方组成范围内的催化剂样品

5 Example-4 至 Example-9, 在脱氧反应过程中催化剂的床层温度均较为平稳, 表明燃烧过程稳定; 而本实施例中的对比样 Comparison-1 至 Comparison-4, 则在反应过程中均出现了较大程度的温度波动。典型的温度波动见样品 Comparison-1 的反应过程温度变化曲线图 5。上述事实表明, 在本发明专利的催化剂配方组成中, 适量 CeO₂ 的引入

10 对富燃贫氧条件下的催化燃烧过程稳定性起到了决定性的作用。

同样地, 对上述催化剂样品分别进行了催化脱氧点火起动性能测

试。实验结果列于表 2。由表 2 可见,在本发明专利的催化剂配方组成中,适量 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的引入对催化剂的低温点火起动起到了好的作用。

表 2 CeO_2 基复合氧化物助剂组成及含量不同的催化剂样品的点火起动性能

样品代号	室温 (25℃) 点火起动性能	点火起动温度, °C
Example-4	否	45
Example-5	否	50
Example-6	否	50
Example-7	否	50
Example-8	是	25
Example-9	否	40
Comparison-1	是	25
Comparison-2	否	50
Comparison-3	是	25
Comparison-4	否	55

5 实施例 6

本实施例试图阐明的是不同的贵金属催化活性组分组成及含量对本发明催化剂的催化脱氧性能及点火性能的影响。除了贵金属 Pd 用不同组成及含量的贵金属单元或多元贵金属代替外,催化剂样品的制备及组成均与实施例 3 相同(由于贵金属含量的不同及不同批次的样品制备可能造成催化剂组分配方组成略有差异)。催化剂的详细组成列于下表 3。其中不含贵金属活性组分 Pd 的催化剂样品

Comparison-5 至 Comparison-7 作为本发明催化剂的对比样。

表 3 贵金属催化活性组分组成及含量不同的催化剂样品

样品代号	组成, wt%	贵金属活性组分组成, wt%
Example-10	0.36%Pd/3.79%MgO/13.94%Ce-Zr-Ox /81.91%堇青石	100%Pd
Example-11	0.36%Pd-0.04%Rh/3.77%MgO/13.60%Ce-Zr-Ox/82.23%堇青石	90%Pd-10%Rh
Example-12	0.36%Pd-0.04%Rh-0.04%Pt/3.43%MgO/11.96%Ce-Zr-Ox /84.17%堇青石	82%Pd-9%Rh-9%Pt
Example-13	0.18%Pd-0.02%Rh-0.02%Pt/3.82%MgO/13.65%Ce-Zr-Ox /82.31%堇青石	82%Pd-9%Rh-9%Pt
Comparison-5	0.18%Pt/3.46%MgO/12.99%Ce-Zr-Ox/83.37%堇青石	100%Pt
Comparison-6	0.18%Rh/2.86%MgO/17.85%Ce-Zr-Ox/79.11%堇青石	100%Rh
Comparison-7	0.18%Pt-0.04%Rh/3.61%MgO/15.42%Ce-Zr-Ox//80.75%堇青石	82%Pt-18%Rh

对上述催化剂样品进行的催化脱氧性能测试结果表明, 在本发明权利要求所述催化剂配方组成范围内的催化剂样品 Example-10 至 Example-13, 在脱氧反应过程中催化剂的床层温度均较为平稳, 表明燃烧过程稳定; 而本实施例中的对比样 Comparison-5 至 Comparison-7, 则在反应过程中均出现了较大程度的温度波动, 其中对比样 Comparison-5 更是出现了反应温度随反应时间延长逐渐降低的情况, 表明催化剂的燃烧活性逐渐衰减 (见图 6)。上述事实表明, 在本发明专利的催化剂配方组成中, 适量的贵金属 Pd 对维持富燃贫氧条件下的催化燃烧过程稳定性是必不可少的。

同样地, 对上述催化剂样品分别进行了催化脱氧点火起动性能测试。实验结果列于表 4。由表 4 可见, 在本发明专利的催化剂配方组成中, 贵金属含量的适当增加将对催化剂的低温点火起动起到好的作

用。

表 4 贵金属催化活性组分组成及含量不同的催化剂样品的点火起动性能

样品代号	室温 (25℃) 点火起动性能	点火起动温度, °C
Example-10	是	25
Example-11	是	25
Example-12	是	25
Example-13	否	35
Comparison-5	否	40
Comparison-6	否	55
Comparison-7	否	35

实施例 7

- 5 本实施例试图阐明的是不同的催化剂还原条件对本发明催化剂的催化脱氧性能及点火性能的影响。除还原条件不同外, 催化剂样品的制备及组成均与实施例 3 相同 (由于不同批次的样品制备可能造成催化剂组分配方组成略有差异)。催化剂的详细组成列于下表 5。其中氧化态的催化剂样品 Comparison-8 作为本发明催化剂的对比样。

表 5 不同还原条件的催化剂样品

样品代号	组成, wt%	还原条件
Example-14	0.18%Pd/3.55%MgO/13.41%Ce-Zr-Ox/82.86%堇青石	10%H ₂ -90%N ₂ 混合气体于 450℃下还原 4 小时
Example-15	0.18%Pd/3.28%MgO/13.12%Ce-Zr-Ox/83.42%堇青石	室温 (25℃) 条件下 3%水合肼还原 24 小时
Example-16	0.18%Pd/2.89%MgO/12.76%Ce-Zr-Ox/84.17%堇青石	室温 (25℃) 条件下 3%水合肼还原 2 小时
Comparison-8	0.18%Pd/3.54%MgO/12.76%Ce-Zr-Ox/83.52%堇青石	不还原

对上述催化剂样品进行的催化脱氧性能测试结果表明, 在本发明权利要求所述催化剂配方组成范围内的催化剂样品 Example-14 至 Example-16, 在脱氧反应过程中催化剂的床层温度均较为平稳, 表明燃烧过程稳定; 而本实施例中的对比样 Comparison-8, 则在反应过程中则出现了较大程度的温度波动 (图 7)。上述现象可以解释为, 经过 H₂ 还原或水合肼还原的催化剂样品, 其 PdO 和 Pd 之间的分解转换温度更高, 并且重新还原后的 Pd 能够快速氧化为 PdO, 从而使得燃烧过程更加稳定。

同样地, 对上述催化剂样品分别进行了催化脱氧点火起动性能测试。实验结果表明, 低温下不同还原状态催化剂的点火起动由易到难顺序为 H₂ 还原>肼还原 24 小时>肼还原 2 小时>氧化态。

实施例 8

本实施例给出的是本发明催化剂在催化脱氧反应中的长期稳定性实验结果。实验采用具体实施例 2 中催化剂 Example-2 的平行样品 Example-2-1, 在实验室固定床反应器内进行。催化剂于室温下 (25℃)

在摩尔百分比组成为 45%CH₄, 6%O₂, 6%H₂, N₂ 平衡 (干基组成), 全部气体的 GHSV 为 5000hr⁻¹ (干基空速) 的气氛下点火起动, 并于燃烧稳定时切换为反应原料气组成。原料气的摩尔百分比组成为 50.5%CH₄, 2.83%O₂, N₂ 平衡 (干基组成); 原料气中的水蒸汽 (H₂O) 摩尔含量为 9.1%; 原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹ (干基空速)。在 3000 小时以上的反应过程中, 通过 PROLINE[®]过程质谱仪在线检测的产品气中 O₂ 浓度始终维持在 0.1%以内, 即 O₂ 的转化率在 96%以上。由气相色谱分析的典型产品气体组成如下: 49.13%CH₄, 1.56%CO₂, 0.18%H₂, 0.15%CO, N₂ 平衡。见图 8。本发明催化剂的上述优良性能表明该催化剂特别适合于在以煤层气脱氧净化为目的的甲烷催化燃烧过程中应用。

实施例 9

本实施例给出的是本发明催化剂在高 O₂ 浓度下 (即采用非循环脱氧工艺) 的催化脱氧反应实验结果。实验采用具体实施例 2 中催化剂 Example-2 的平行样品 Example-2-2, 在实验室固定床反应器内进行。催化剂于室温下 (25℃) 在摩尔百分比组成为 45%CH₄, 6%O₂, 6%H₂, N₂ 平衡 (干基组成), 全部气体的 GHSV 为 5000hr⁻¹ (干基空速) 的气氛下点火起动, 并于燃烧稳定时切换为反应原料气组成。原料气的摩尔百分比组成为 39.15%CH₄, 12.60%O₂, N₂ 平衡 (干基组成); 原料气中不含水蒸汽 (H₂O); 原料气的 GHSV 为 40000hr⁻¹ (干基空速)。在近 240 小时的反应过程中 (图 9), 燃烧过程稳定, 通过 PROLINE[®]过程质谱仪在线检测的产品气中 O₂ 浓度始终维持在 0.1%

以内，即 O_2 的转化率在 96% 以上。上述实验结果表明本发明催化剂还可应用于更高 O_2 浓度的富燃贫氧还原性气氛下并进一步拓展至 CO 及低碳烃类的催化燃烧过程。

实施例 10—实施例 17

5 实施例 10—实施例 17 给出了本发明工艺中不同的煤层气产品气循环方式以及不同煤层气原料气 O_2 浓度、反应床层入口温度、出口温度、入口压力、循环比 R、反应空速等操作工艺参数对脱氧煤层气产品气组成的影响，其中实施例 15 和实施例 17 为比较例，不在本发明保护之列。

10 实施例 10—实施例 17 中实验所用催化剂均为重量百分比组成为 0.2%Pd/15%CeO₂-5%La₂O₃/79.8%堇青石的蜂窝陶瓷整体催化剂。原料气和产品气中的 CH₄、N₂、CO₂、CO 以及 H₂ 通过气相色谱热导检测器检测；原料气和产物中的 O_2 通过 PROLINE® 过程质谱仪在线检测。

15 实验时首先向煤层气原料气中引入占上述原料气总流量 6% 的 H₂，在全部气体的 GHSV 为 5000hr⁻¹（干基空速）和反应器入口温度为 25℃ 的条件下，H₂ 和煤层气中的 O_2 在催化剂上开始发生反应，燃烧放热预热催化剂床层达到 CH₄ 催化燃烧的起燃温度使整个脱氧系统顺利起动，系统稳定运行时停止供入 H₂。各个不同条件下稳定运行实验数据列于下表 6。其中，实施例 10—实施例 15 的产品气循环方式为低温循环，实施例 16 和实施例 17 的循环方式为高温循环。

20

由表 6 可见，除实施例 15（比较例 15）和实施例 17（比较例 17）

外,按照本发明所述的工艺参数操作的实施例均获得了较好的脱氧效果,煤层气产品气中的 O_2 含量小于 1000ppm,即脱 O_2 转化率大于 98.5%;同时产品气中的 H_2 和 CO 含量较低, CH_4 量损失较小,接近按照 CH_4 和 O_2 完全转化计算得到的理论回收率,从而保证了较高的 CH_4 回收率。对比比较例 15 和比较例 17 可见,虽然煤层气产品气中的 O_2 含量也小于 1000ppm,但由于脱氧反应器的操作温度较高,使得 CH_4 裂解积碳和水蒸汽重整等副反应加剧,导致了煤层气产品气中较高的 H_2 和 CO 含量,从而增加了后续煤层气液化工艺过程的难度。

由此可见,通过调节煤层气产品气的循环比从而将脱氧反应器的操作

温度控制在 $650^{\circ}C$ 以内,是本发明工艺的关键所在。

表 6 实施例 10-实施例 17 中各个不同条件下稳定运行实验数据

实施例	10	11	13	13	14	15	16	17
含氧煤层气原料气:								
流量, Nm^3/hr	30	30	30	40	30	30	30	30
压力 (表压), MPa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00
温度, $^{\circ}C$	25	25	25	25	25	25	25	25
干基组成, vol% CH_4	40.0	44.0	40.0	40.0	40.0	40.0	44.0	40.0
vol% N_2	48.0	50.0	48.0	48.0	48.0	48.0	50.0	48.0
vol% O_2	12.0	6.0	12.0	12.0	12.0	12.0	6.0	12.0
反应器入口气:								
流量, Nm^3/hr	90	60	120	160	120	60	60	210
压力 (表压), MPa	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.03	0.03	0.03
温度, $^{\circ}C$	336	285	380	385	385	300	325	574
干基组成, vol% CH_4	35.72	42.29	35.22	35.17	35.19	34.49	42.17	32.02
vol% N_2	48.00	50.00	48.00	48.00	48.00	48.00	50.00	48.00
vol% O_2	4.03	3.05	3.07	3.07	3.05	6.01	3.05	1.76
vol% H_2	0.09	0.04	0.09	0.08	0.06	0.66	0.11	1.09
vol% CO	0.07	0.07	0.07	0.09	0.11	0.78	0.08	1.30
vol% CO_2	4.08	1.56	4.56	4.60	4.59	3.57	1.61	5.55
vol% H_2O	8.00	3.00	9.00	9.00	9.00	6.50	3.00	10.29
反应器出口气:								
流量, Nm^3/hr	90	60	120	160	120	60	60	210
压力 (表压), MPa	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
温度, $^{\circ}C$	640	530	603	640	600	750	575	703
干基组成, vol% CH_4	33.58	40.57	33.62	33.56	33.59	28.98	40.33	30.69
vol% N_2	48.00	50.00	48.00	48.00	48.00	48.00	50.00	48.00

vol% O ₂	0.05	0.09	0.09	0.09	0.07	0.02	0.09	0.05
vol% H ₂	0.14	0.08	0.12	0.10	0.08	1.32	0.21	1.27
vol% CO	0.11	0.14	0.09	0.12	0.14	1.55	0.16	1.52
vol% CO ₂	6.12	3.12	6.08	6.13	6.12	7.13	3.21	6.47
vol% H ₂ O	12.00	6.00	12.00	12.00	12.00	13.00	6.00	12.00
煤层气产品循环气:								
流量, Nm ³ /hr	60	30	90	120	90	30	30	180
压力 (表压), MPa	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
温度, °C	444	481	474	485	480	573	570	689
循环比 R	2	1	3	3	3	1	1	6
干基组成, vol% CH ₄	33.58	40.57	33.62	33.56	33.59	28.98	40.33	30.69
vol% N ₂	48.00	50.00	48.00	48.00	48.00	48.00	50.00	48.00
vol% O ₂	0.05	0.09	0.09	0.09	0.07	0.02	0.09	0.05
vol% H ₂	0.14	0.08	0.12	0.10	0.08	1.32	0.21	1.27
vol% CO	0.11	0.14	0.09	0.12	0.14	1.55	0.16	1.52
vol% CO ₂	6.12	3.12	6.08	6.13	6.12	7.13	3.21	6.47
vol% H ₂ O	12.00	6.00	12.00	12.00	12.00	13.00	6.00	12.00
脱氧煤层气产品气:								
流量, Nm ³ /hr	26	26	26	35	26	26	26	26
压力 (表压), MPa	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
温度, °C	25	25	25	25	25	25	25	25
干基组成, vol% CH ₄	38.16	43.16	38.20	38.14	38.17	33.31	42.90	34.88
vol% N ₂	54.55	53.19	54.55	54.55	54.55	55.17	53.19	54.55
vol% O ₂	0.06	0.10	0.10	0.10	0.08	0.02	0.10	0.06
vol% H ₂	0.16	0.09	0.14	0.11	0.09	1.52	0.22	1.44
vol% CO	0.13	0.15	0.10	0.14	0.16	1.78	0.17	1.73
vol% CO ₂	6.95	3.32	6.91	6.97	6.95	8.20	3.41	7.35

实施例 18—实施例 21

实施例 18—实施例 21 给出了不同条件下催化脱氧反应工艺系统的点火起动性能对比。实验所用催化剂为重量百分比组成为 0.2%Pd/15%CeO₂-5%La₂O₃/79.8%堇青石的蜂窝陶瓷整体催化剂，点

5 火气源的体积空速为 5,000hr⁻¹。由表 7 的实验数据可见，对于含氧煤层气原料气来（对比例 21）说，在本实验条件下，只有将其预热到 280℃以上才能使脱氧反应开始进行，需要在进入脱氧反应器之前外加预热器预热反应原料，这无疑增加了脱氧工艺的复杂程度。通过向煤层气原料气中引入一定量的 H₂，H₂ 和煤层气中的 O₂ 在催化剂上开

10 始发生反应，燃烧放热预热催化剂床层达到 CH₄ 催化燃烧的起燃温度，可以使整个脱氧系统在较低的温度下顺利起动。

表 7 不同条件下催化脱氧反应工艺系统的点火起动性能

实施例	点火起动气源条件	点火起动温度/气源预热温度, °C
9	$37\%CH_4 + 47\%N_2 + 6\%O_2 + 10\%H_2$	25
10	$50\%CH_4 + 42\%N_2 + 2\%O_2 + 6\%H_2$	50
11	$37\%CH_4 + 55\%N_2 + 6\%O_2 + 2\%H_2$	78
12	$40\%CH_4 + 48\%N_2 + 12\%O_2$	280

权 利 要 求

1、一种煤层气脱氧催化剂，其特征在于：该催化剂包括主要催化活性组分、催化助剂以及催化剂载体；其中：

主要催化活性组分选自铂族贵金属中的一种或几种的组合；主要

5 催化活性组分的含量以贵金属单质计，占催化剂总重量的 0.01-5%；
在贵金属或其组合中，Pd 的含量以单质计，占贵金属总重量的
50-100%；

催化助剂为碱金属/碱土金属氧化物和 CeO_2 基复合氧化物；碱金属/碱土金属氧化物含量占催化剂总重量的 1-10%； CeO_2 基复合氧化物含量占催化剂总重量的 1-70%；在 CeO_2 基复合氧化物中， CeO_2 的
10 含量占 CeO_2 基复合氧化物总重量的 30-100%；

催化剂载体选自堇青石蜂窝陶瓷、莫来石蜂窝陶瓷、 Al_2O_3 蜂窝陶瓷、金属蜂窝、金属泡沫中整体结构载体材料的一种或多种；

上述全部催化活性组分及催化助剂以涂层的形式担载在上述催化剂载体上制成整体催化剂。
15

2、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：
所述主要催化活性组分为铂族贵金属 Pd、Pt、Ru、Rh、Ir 中的一种或几种的组合。

3、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述
20 碱金属/碱土金属氧化物为 Na_2O 、 K_2O 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 中的一种或其组合。

4、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述

CeO₂基复合氧化物为 CeO₂与镧系稀土元素 Pr、Nd、Sm、Eu、Gd 或/和过渡元素 Y、Zr、La 或/和 γ -Al₂O₃ 的双元或多元复合物。

5、按照权利要求 2 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述主要催化活性组分为 Pd、Pd-Rh、Pd-Pt、Pd-Rh-Pt 中的一种。

5 6、按照权利要求 3 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述碱金属/碱土金属氧化物助剂为 MgO、K₂O、CaO 中的至少一种。

7、按照权利要求 4 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述 CeO₂基复合氧化物为 Ce-Zr、Ce-Sm、Ce-Zr-Al、Ce-Zr-Y 复合氧化物中至少一种。

10 8、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述主要催化活性组分的含量以贵金属单质计，占催化剂总重量的 0.1-1%。

9、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述在贵金属或其组合中，Pd 的含量以单质计，占贵金属总重量的 15 70-90%。

10、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述碱金属/碱土金属氧化物含量占催化剂总重量的 2-5%。

11、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述 CeO₂基复合氧化物含量占催化剂总重量的 5-30%。

20 12、按照权利要求 1 所述煤层气脱氧催化剂，其特征在于：所述在 CeO₂基复合氧化物中，CeO₂的含量占 CeO₂基复合氧化物总重量的 40-75%。

13、一种权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于：步骤如下：

(1) 制备 CeO_2 基复合氧化物助剂，将其担载到结构规整的惰性催化剂载体上，经干燥和焙烧，得到催化剂前体 A；

5 (2) 将碱金属/碱土金属氧化物担载到上述步骤 (1) 得到的催化剂前体 A 上，并经干燥和焙烧，得到催化剂前体 B；

(3) 将铂族贵金属活性组份担载到上述步骤 (2) 得到的催化剂前体 B 上，经干燥和焙烧，制成氧化态催化剂 C；

(4) 将氧化态催化剂 C 进行还原，得最终催化剂 D。

10 14、按照权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：所述 CeO_2 基复合氧化物助剂是 CeO_2 与镧系稀土元素的氧化物或/和过渡元素的氧化物或/和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成的粒径小于 500nm 的双元或多元微晶混合物。

15 15、按照权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：所述 CeO_2 基复合氧化物助剂的制备是采用共沉淀法、均相沉淀法、反相微乳液法、高温水热合成法、速分解法中的任意一种方法制备的 CeO_2 与镧系稀土元素的氧化物或/和过渡元素的氧化物或/和 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 形成完全复合的 CeO_2 基双元或多元复合物。

20 16、按照权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：所述步骤(1)为将制备的粉末态 CeO_2 基复合氧化物分散在去离子水中，采用湿法高能球磨制得含有 CeO_2 基复合氧化物助剂重量百分含量在 20-40%之间的水溶性浆料，用硝酸调整浆料的 pH 值在 3-4 之间，然

后将此浆料涂覆到惰性催化剂载体上，经过干燥和焙烧，得到催化剂前体 A，此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量。

17、按照权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：所述步骤（2）为碱金属/碱土金属氧化物是通过含有碱金属或碱土金属氧化物助剂组分的前驱体水溶液浸渍的方式担载在催化剂前体 A 上，经过干燥和焙烧，得到催化剂前体 B；此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量。

18、按照权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：所述步骤（3）为铂族贵金属催化活性组分是通过含有贵金属组分的前驱体水溶液/混合水溶液浸渍的方式担载在催化剂前体 B 上，经过干燥和焙烧，制成氧化态催化剂 C；此步骤可重复进行直至获得所需要的担载量。

19、按照权利要求 13 所述催化剂的制备方法，其特征在于：所述步骤（4）中氧化态催化剂 C 的还原方式为 10% H_2 -90% N_2 气氛下于 450-550℃还原 2-4 小时。

20、权利要求 1 所述催化剂应用于以煤层气脱氧净化为目的的甲烷催化燃烧过程。

21、一种权利要求 1 所述催化剂应用于含氧煤层气催化脱氧的工艺，包括系统低温起动过程、工艺流程及工艺操作参数；

具体如下：

通过向含氧煤层气原料气中引入预热到 25-50℃的小股氢气，在脱氧催化剂上与氧气反应，燃烧放热预热催化剂床层达到甲烷催化燃

烧的起燃温度；稳态操作时，初始含氧煤层气和循环返回的煤层气产品气混合进入装有贵金属整体结构催化剂的固定床绝热脱氧反应器，煤层气中的甲烷与氧气在催化剂作用下反应生成二氧化碳和水，产品气经过换热/冷却以降温和脱除其所含的水分，得到合格的煤层气产品气；部分产品气以一定循环比返回至脱氧反应器入口与初始含氧煤层气混合以控制脱氧反应器入口的煤层气氧浓度；其特征在于：

(21-1) 含氧煤层气中氧气的体积百分比浓度为 1%-15%；

(21-2) 合格的煤层气产品气中氧气体积百分比浓度小于 0.2%；

(21-3) 脱氧反应器的操作压力为 0-10MPa，稳态操作时催化剂床层的入口温度为 250-450℃，催化剂床层的出口温度为 450-650℃，体积反应空速为 1,000-80,000hr⁻¹；

(21-4) 煤层气产品气经过至少两级换热/冷却使其温度降至 30-50℃并脱除其所含的水分；

(21-5) 循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比为 0:1 至 6:1。

22、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述合格的煤层气产品气中氧气体积百分比浓度小于 0.1%。

23、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述脱氧反应器的操作压力为 0.01-0.03MPa，稳态操作时催化剂床层的入口温度为 285-325℃，催化剂床层的出口温度为 550-650℃，体积反应空速为 30,000-50,000hr⁻¹。

24、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在

于：所述换热/冷却装置包括至少一个高温的气气换热器或废热锅炉，以及至少一个低温的气液换热器。

25、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述循环返回的煤层气产品气与初始含氧煤层气的体积流量之比为 0:1 至 4:1。

26、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述低温起动过程是通过直接向初始煤层气原料气中引入小股氢气，煤层气中的氧气和氢气在脱氧催化剂上燃烧放热预热床层到 250-450℃，达到甲烷的催化燃烧的起燃温度。

27、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述低温起动过程是通过向经过加热器预热的初始煤层气原料气中引入小股氢气，煤层气中的氧气和氢气在脱氧催化剂上燃烧放热预热床层到 250-450℃，达到甲烷的催化燃烧的起燃温度。

28、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述循环返回的煤层气产品气是经过换热/冷却脱水后的煤层气产品气，该股气体和高温反应气体换热以进行预热，然后和常温原料气混合进入反应器。

29、按照权利要求 21 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述循环返回的煤层气产品气是脱氧反应器出口的高温气体，该股气体和常温原料气混合进入反应器。

30、按照权利要求 24 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述高温气气换热器或废热锅炉可将脱氧反应器出口气体温度冷

却至 150-500℃。

31、按照权利要求 24 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述低温气液换热器可将高温气气换热器或废热锅炉出口气体温度冷却至 30-50℃。

5 32、按照权利要求 26 和 27 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：所述供入的氢气量为初始煤层气原料气体积流量的 4-10%。

33、按照权利要求 27 所述含氧煤层气催化脱氧工艺，其特征在于：其特征在于：所述初始煤层气原料气的预热温度为 30-50℃。

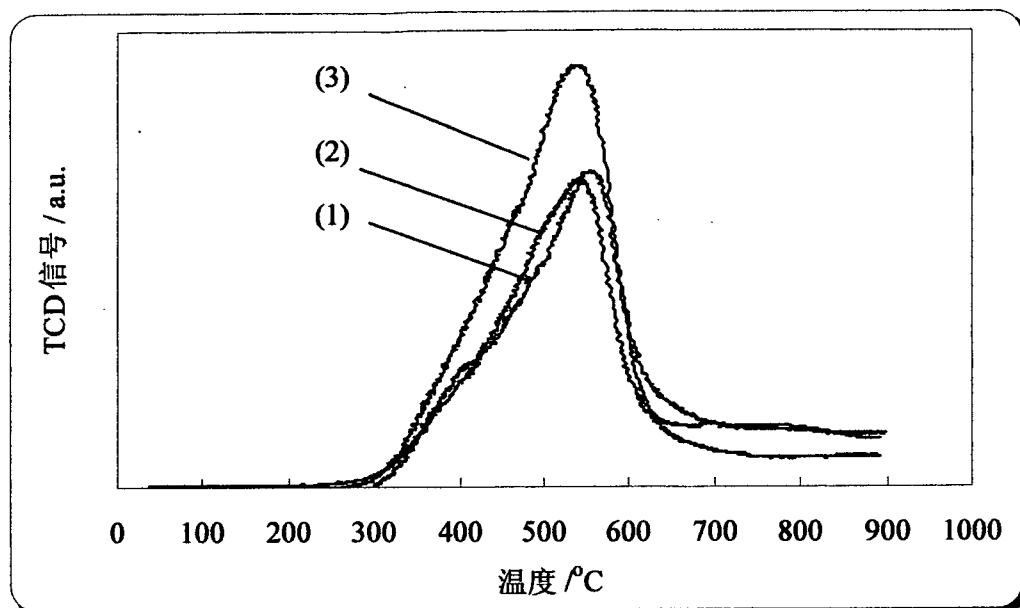


图 1

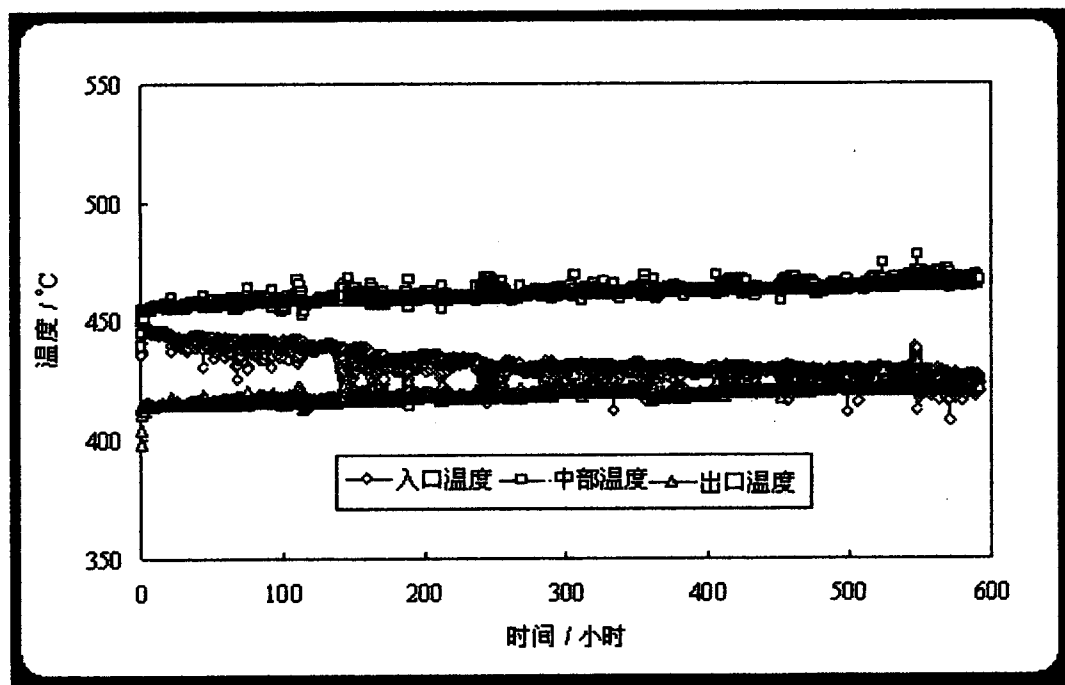


图 2

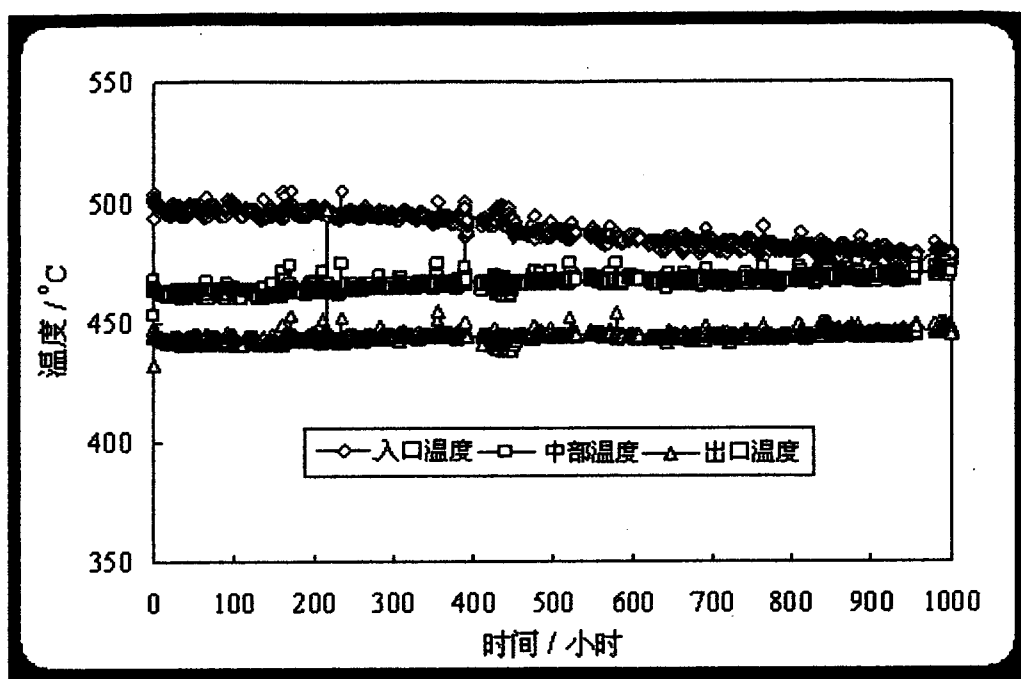


图 3

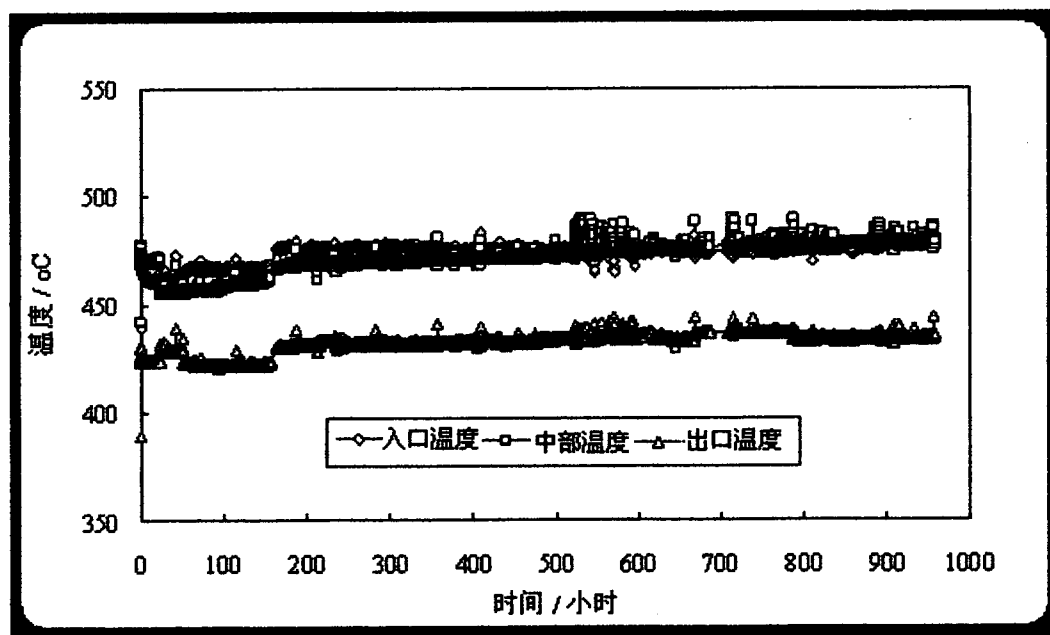


图 4

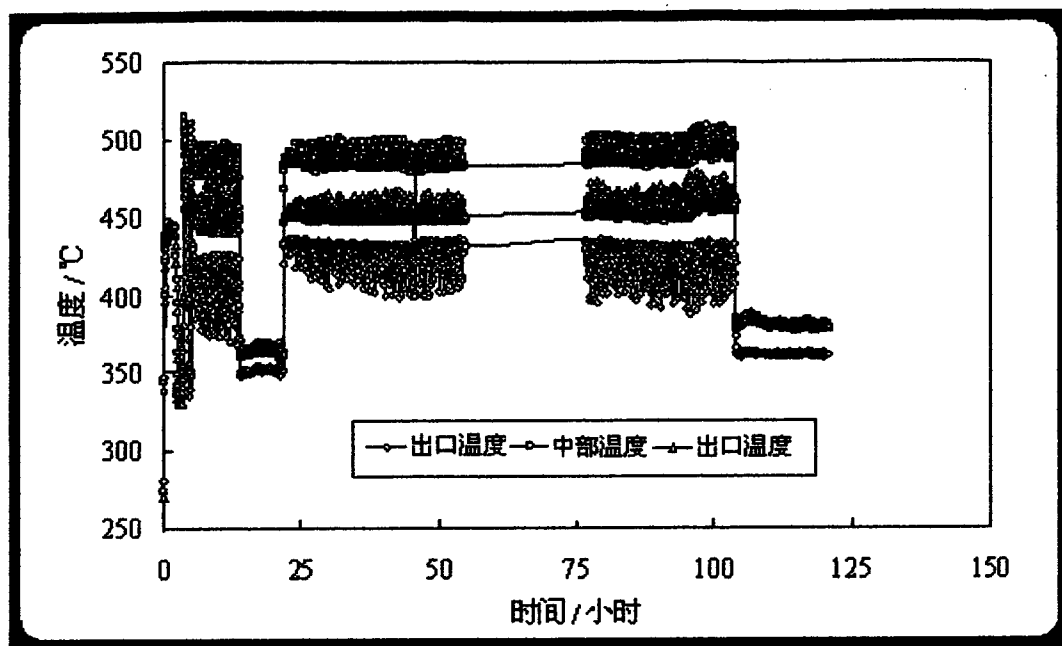


图 5

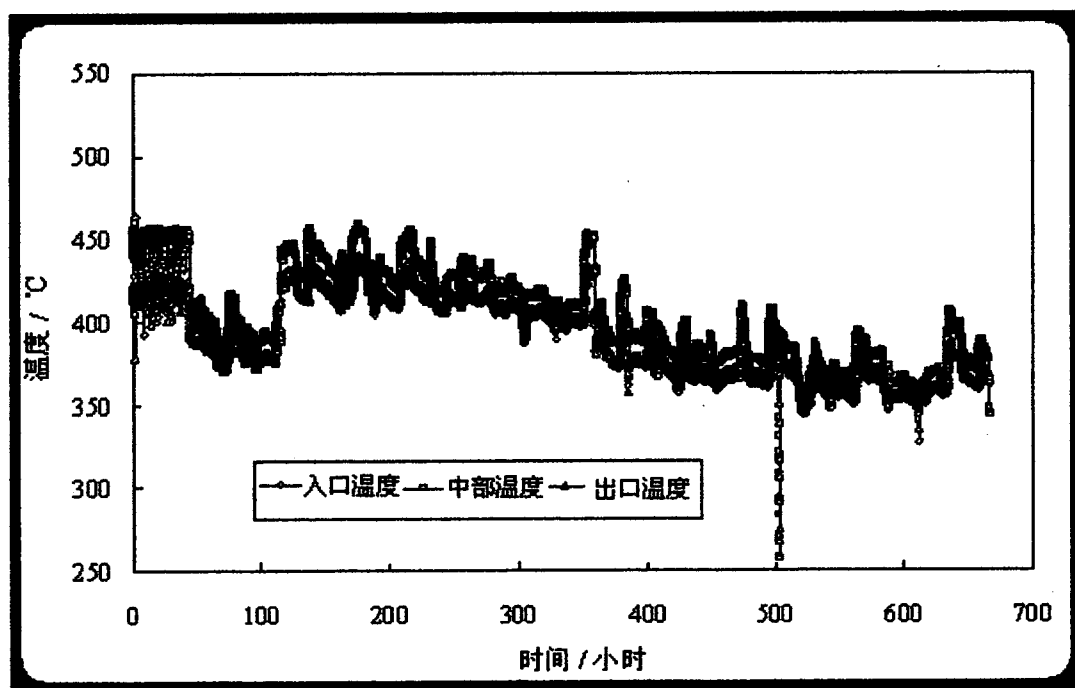


图 6

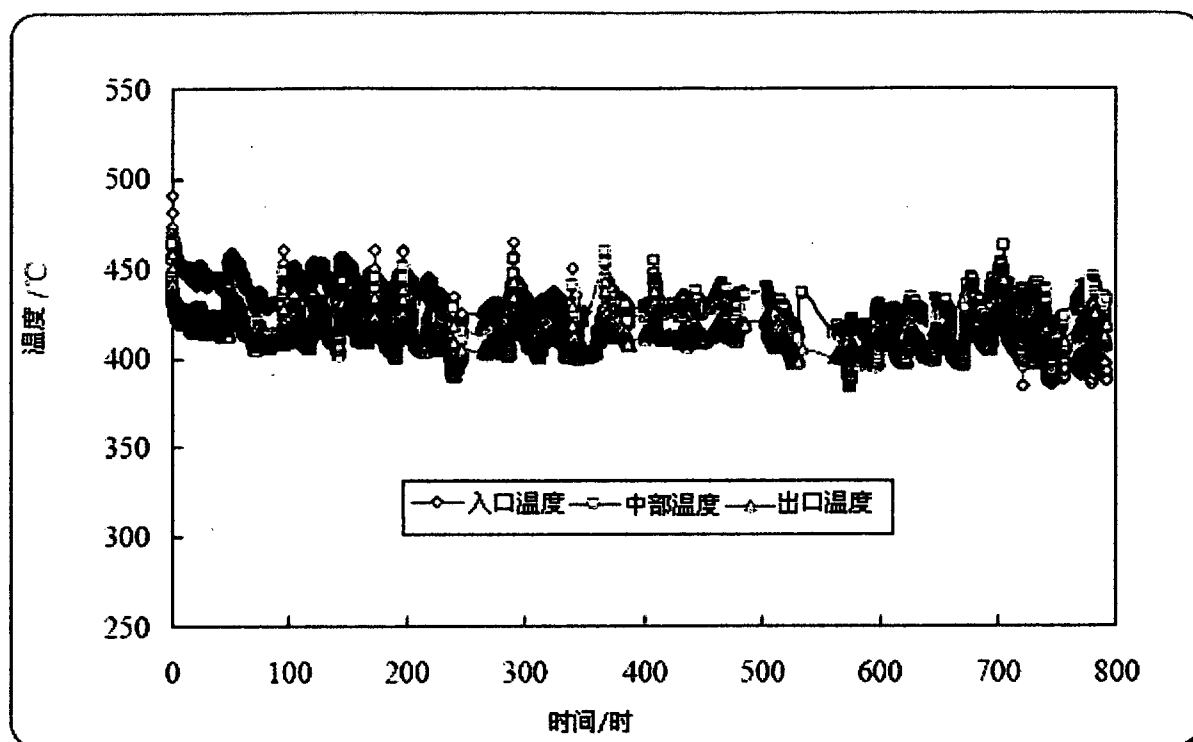


图 7

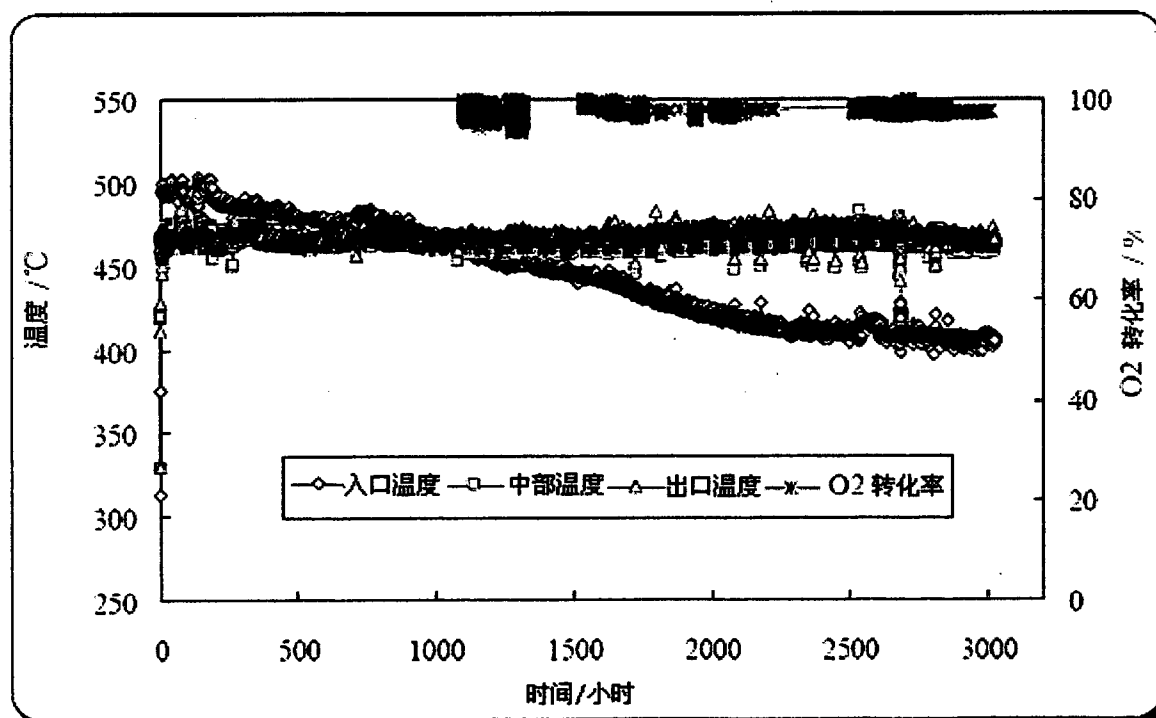


图 8

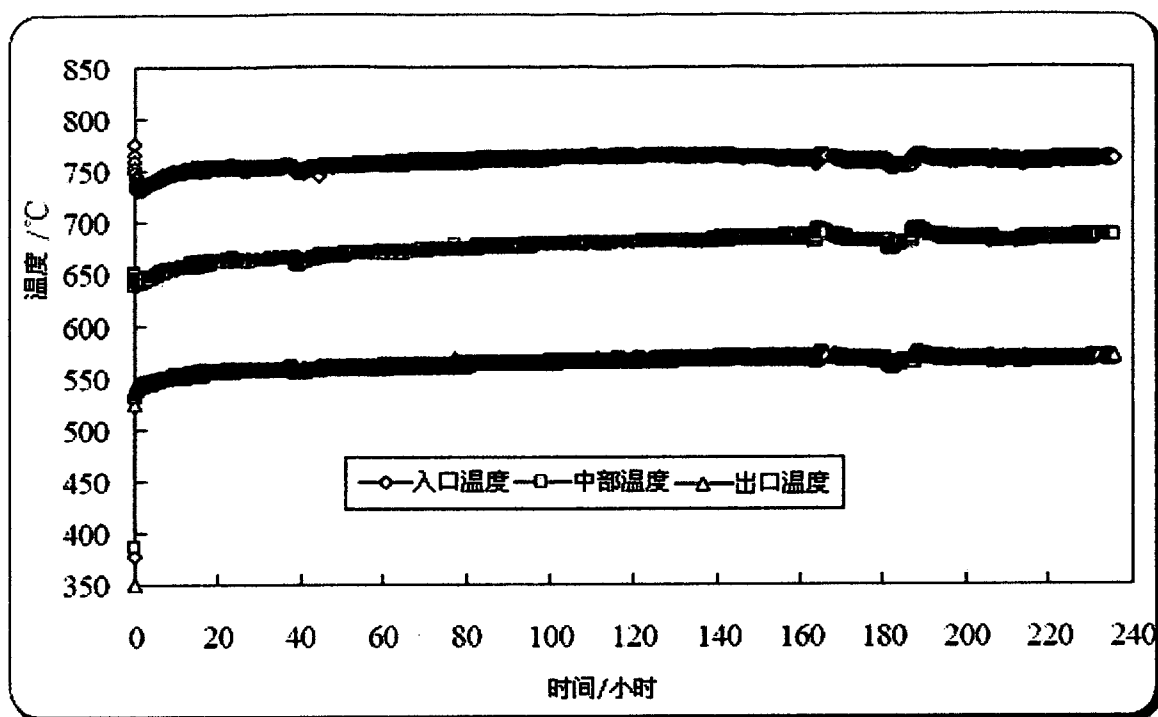


图 9

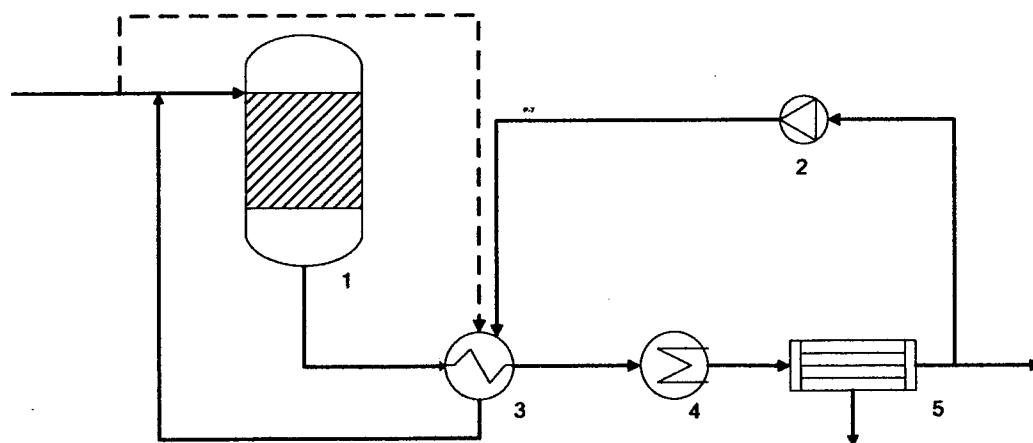


图 10

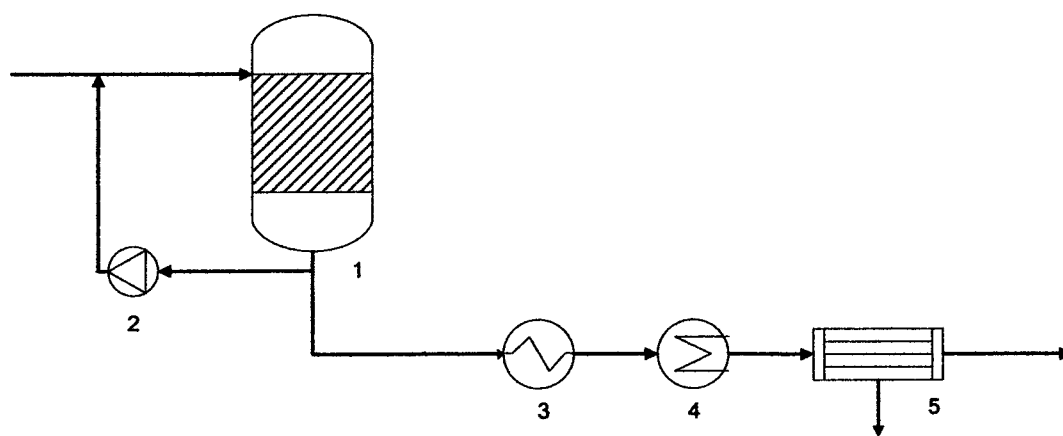


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/000528

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: B01J C10L C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPIEPODOC CNPAT CNKI: Pd Ce Na K Mg Ca Ba Sr PALLADIUM CERIUM CERIA CEO2 CERIC OXIDE
CERIUM DIOXIDE DEOXID+ DISOXID+ DEOXYGENAT+ HONEYCOMB OR FOAM? OR MONOLITH??

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN1030709 A (KUNM-N) 1 Feb. 1989(01.02.1989) claim 3;	1-20
Y	page 3, lines 1-2 of the description; example 2	21-33
PY	claim 1; page 3, lines 1-2 of the description	
PX	CN101613627 A (CHSC-N) 30 Dec. 2009(30.12.2009) claims 1-2, 4-14; page 5, last	21-33
X	lines 2-4 of the description	
PX	CN101664679 A (CHSC-N) 10 Mar. 2010(10.03.2010) claims 1-20	1-20
X	US5260249 A (NIPPON SHOKUBAI, CO., LTD.) 9 Nov. 1993(09.11.1993)	1-19
A	abstract, claim 1	
	CN1495247 A (XI NAN CHEMICAL RES DESIGN INS)	1-20
	12 May 2004(12.05.2004) the whole document	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search

18 Jun. 2010(18.06.2010)

Date of mailing of the international search report

16 Sep. 2010 (16.09.2010)

Name and mailing address of the ISA/CN

The State Intellectual Property Office, the P.R.China
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China
100088
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

XU, Jun

Telephone No. (86-10)62084049

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2010/000528

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN1030709 A	01.02.1989	CN1004401 B	07.06.1989
CN101613627 A	30.12.2009	NONE	
CN101664679 A	10.03.2010	NONE	
US5260249 A	09.11.1993	EP0507590 A1	07.10.1992
		CA2064977 A	06.10.1992
		BR9201213 A	01.12.1992
		JP5023593 A	02.02.1993
		JP5049940 A	02.03.1993
		JP5168927 A	02.07.1993
		JP5200286 A	10.08.1993
		JP5200287 A	10.08.1993
		JP5200288 A	10.08.1993
		JP5200294 A	10.08.1993
		JP5212284 A	24.08.1993
		JP5277373 A	26.10.1993
		EP0507590 B1	12.03.1997
		DE69218017 E	17.04.1997
		JP2690654 B2	10.12.1997
		JP2690661 B2	10.12.1997
		CA2064977 C	22.09.1998
		KR960006924 B1	25.05.1996
		JP3264696 B2	11.03.2002
		JP3264697 B2	11.03.2002
		JP3272015 B2	08.04.2002
		DE69218017 T	19.06.1997
		AT149870 T	15.03.1997
CN1495247 A	12.05.2004	CN1330739 C	08.08.2007

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2010/000528

Continuation of A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER:

B01J23/63 (2006.01) i

B01J23/58 (2006.01) i

B01J21/12 (2006.01) i

B01J37/02 (2006.01) i

C10L3/10 (2006.01) i

C07C9/04 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2010/000528

A. 主题的分类

见附加页

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J C10L C07C

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI EPODOC CNPAT CNKI: 王树东 袁中山 王胜 张纯希 倪长军 煤层气 甲烷 天然气 瓦斯 脱氧 碱金属 碱土 钡 铷 钠 钾 镁 钙 钡 镧 Pd Ce Na K Mg Ca Ba Sr PALLADIUM CERIUM CERIA CEO2 CERIC OXIDE CERIUM DIOXIDE DEOXID+ DISOXID+ DEOXYGENAT+ HONEYCOMB OR FOAM? OR MONOLITH??

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN1030709 A (中国有色金属工业总公司昆明贵金属研究所) 1.2 月 1989 (01.02.1989) 权利要求 3; 说明书第 3 页第 1-2 行; 实施例 2	1-20
Y	权利要求 1; 说明书第 3 页第 1-2 行	21-33
PY	CN101613627 A (中国科学院大连化学物理研究所) 30.12 月 2009 (30.12.2009) 权利要求 1-2, 4-14; 说明书第 5 页倒数第 2-4 行	21-33
PX	CN101664679 A (中国科学院大连化学物理研究所) 10.3 月 2010 (10.03.2010) 权利要求 1-20	1-20
X	US5260249 A (NIPPON SHOKUBAI, CO., LTD.) 9.11 月 1993 (09.11.1993) 摘要, 权利要求 1	1-19
A	CN1495247 A (西南化工研究设计院) 12.5 月 2004 (12.05.2004) 说明书全文	1-20

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期
18.6 月 2010 (18.06.2010)

国际检索报告邮寄日期
16.9 月 2010 (16.09.2010)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:
中华人民共和国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088
传真号: (86-10)62019451

受权官员

许俊
电话号码: (86-10) **62084049**

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2010/000528

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1030709 A	01.02.1989	CN1004401 B	07.06.1989
CN101613627 A	30.12.2009	无	
CN101664679 A	10.03.2010	无	
US5260249 A	09.11.1993	EP0507590 A1	07.10.1992
		CA2064977 A	06.10.1992
		BR9201213 A	01.12.1992
		JP5023593 A	02.02.1993
		JP5049940 A	02.03.1993
		JP5168927 A	02.07.1993
		JP5200286 A	10.08.1993
		JP5200287 A	10.08.1993
		JP5200288 A	10.08.1993
		JP5200294 A	10.08.1993
		JP5212284 A	24.08.1993
		JP5277373 A	26.10.1993
		EP0507590 B1	12.03.1997
		DE69218017 E	17.04.1997
		JP2690654 B2	10.12.1997
		JP2690661 B2	10.12.1997
		CA2064977 C	22.09.1998
		KR960006924 B1	25.05.1996
		JP3264696 B2	11.03.2002
		JP3264697 B2	11.03.2002
		JP3272015 B2	08.04.2002
		DE69218017 T	19.06.1997
		AT149870 T	15.03.1997
CN1495247 A	12.05.2004	CN1330739 C	08.08.2007

续 A.主题的分类:

B01J23/63 (2006.01) i

B01J23/58 (2006.01) i

B01J21/12 (2006.01) i

B01J37/02 (2006.01) i

C10L3/10 (2006.01) i

C07C9/04 (2006.01) i