



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113600187 B

(45) 授权公告日 2023. 09. 29

(21) 申请号 202110847363.9

B01J 37/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.07.26

B01J 35/10 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B01J 23/06 (2006.01)

申请公布号 CN 113600187 A

B01J 32/00 (2006.01)

C01B 3/32 (2006.01)

(43) 申请公布日 2021.11.05

(56) 对比文件

(73) 专利权人 四川蜀泰化工科技有限公司

US 4274981 A, 1981.06.23

地址 629300 四川省遂宁市大英县经济开发区

CN 105819849 A, 2016.08.03

CN 111977612 A, 2020.11.24

CN 106732576 A, 2017.05.31

(72) 发明人 严会成 许云波 孔德炜 欧军  
刘阳 李龙

张继光主编. 催化剂制备过程技术. 中国石化出版社, 2011, (第2版), 书籍第408页6.2.4节、第409页第1段.

(74) 专利代理机构 成都弘毅天承知识产权代理有限公司 51230

审查员 孙迪波

专利代理师 聂红霞

(51) Int. Cl.

B01J 23/63 (2006.01)

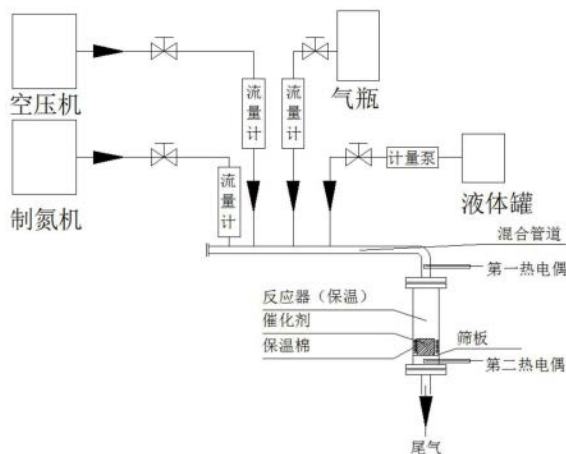
权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂,属于环保型甲醇制氢技术领域,具体涉及用于甲醇及甲醇制氢尾气与空气反应制热所用的催化氧化催化剂技术领域,以解决现有的催化氧化催化剂均需要在一定温度下,通常需要高于100℃,才能起活,需要额外增加能耗的缺陷,所述催化氧化催化剂活性组分负载量占载体质量百分比为:Pt为0.02~0.1%,ZnO为4~8%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为6~12%,CeO<sub>2</sub>为1~3%;载体为堇青石蜂窝陶瓷或者氧化铝陶瓷。制备的催化剂可在常温条件下起活,无需外供热源即可发生催化氧化反应。



1. 低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,所述催化氧化催化剂活性组分负载量占载体质量百分比为:Pt为0.02~0.1%,ZnO为4~8%, $Al_2O_3$ 为6~12%, $CeO_2$ 为1~3%;载体为堇青石蜂窝陶瓷或者氧化铝陶瓷;所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

步骤1、取六水合硝酸锌加入脱盐水中,得到以ZnO计的浓度为1.0~1.5 mol/L,在搅拌条件下加入拟薄水铝石,然后加入尿素,尿素与拟薄水铝石质量的比为1:1~1:2,再加入拟薄水铝石质量5%~10%的表面活性剂,加完后搅拌形成浆料,升温并均质,制备成固体含量为5~8%的溶液,冷却后备用,所述表面活性剂包括聚乙二醇,聚乙烯醇或脂肪醇聚氧乙烯醚;

步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷或氧化铝陶瓷载体置于上述溶液中,自然浸渍40~80 min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,然后置于烘箱内,干燥,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,煅烧,冷却;

步骤3、重复上述步骤2过程2~3次,确保 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石涂层的负载量为载体质量的10%~20%,即得到纳米级 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石改性的载体,载体比表面积在 $30m^2/g$ 以上, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石平均粒径在3~6 nm, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石平均孔径在3~5 nm;

步骤4、将六水合硝酸铈溶于脱盐水中配置成硝酸铈溶液,然后将 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石改性的载体置于硝酸铈溶液中浸渍30~60min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,然后置于烘箱内,干燥,煅烧,冷却备用;

步骤5、取氯铂酸和柠檬酸溶于脱盐水,配制成溶液,备用,经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,后置于烘箱内干燥,控制烘箱内的干燥温度为 $120^{\circ}C$ ,干燥4~6小时,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,在 $400\sim 500^{\circ}C$ 条件下煅烧2~4h,冷却;

步骤6、将步骤5制备的催化剂在 $H_2-N_2$ 氛围条件下,于 $400\sim 450^{\circ}C$ 恒温2~6h,即得催化剂成品。

2. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤1中取六水合硝酸锌加入脱盐水中,得到以ZnO计的浓度为1.0~1.5 mol/L,并升温至 $60\sim 100^{\circ}C$ ,然后在搅拌转速为300~600转/min条件下,加入拟薄水铝石。

3. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤1中表面活性剂加完后搅拌1h形成浆料,然后将料浆升温至 $100\sim 150^{\circ}C$ ,并用多级乳化泵将料浆均质回流4~8 h,制备成固体含量为5~8%的溶液,冷却后备用。

4. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤2置于烘箱内,于 $70\sim 80^{\circ}C$ 干燥4~6h,再升温至 $110\sim 120^{\circ}C$ ,干燥4~6h,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,在 $600\sim 800^{\circ}C$ 条件下煅烧2~4h,冷却。

5. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤4中配置的硝酸铈溶液,以 $CeO_2$ 计的浓度为0.2~0.3mol/L。

6. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤4中然后置于烘箱内,于 $110\sim 120^{\circ}C$ 干燥4~6h,将干燥后的载体置于煅烧炉内,在 $500\sim 600^{\circ}C$ 条件下煅烧2~4h,冷却备用。

7. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在于,步骤6  $H_2-N_2$ 氛围中 $H_2$ 的体积浓度为10~50%。

8. 根据权利要求1所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,其特征在  
于,催化剂成品中,Pt在载体上呈高度均匀分布,Pt的平均粒径在2~5nm。

## 低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂及其制备方法,本发明属于环保型甲醇制氢技术领域,具体涉及用于甲醇及甲醇制氢尾气与空气反应制热所用的催化氧化催化剂技术领域。

### 背景技术

[0002] 传统的甲醇水蒸气重整制氢系统主要包括甲醇重整(含原料汽化)、气体净化(PSA)和导热油加热(导热油靠外部天然气燃烧、煤燃烧等外加热供热)3个部分,如图1所示。该系统中甲醇制氢后的转化气通过PSA提氢后,得到产品 $H_2$ ,剩余为解析尾气,解析尾气中 $H_2$ 含量在30%-40%。解析尾气一般有两种处理方式,一是送入锅炉燃烧系统,供锅炉燃烧使用,由于气源不稳定,对锅炉燃烧系统有明显的安全隐患;另外就是直接排空,大量可燃气体排空,安全隐患极大并且还造成清洁能源浪费。这种可燃尾气的处理已经成为甲醇制氢装置安全生产的一个难题。

[0003] 近年来,随着环保、安全要求的不断升级,传统的甲醇制氢系统已经不能满足现有安全、环保要求;为此,我公司开发出一套催化氧化耦合的甲醇重整制氢工艺。该系统主要包括甲醇重整(含原料汽化)、气体净化和催化燃烧、导热油供热等4个部分,如图2所示。其中,甲醇重整部分的作用是产生富氢气体;气体净化部分的作用是通过PSA分析,提纯 $H_2$ ;催化燃烧部分的作用是将PSA解析尾气或者燃料甲醇完全氧化,并将热量提供给导热油,由导热油给重整制氢系统供热。通过催化氧化技术,回收了原来难以处理的PSA解析尾气的热能,并有效解决了整个甲醇制氢系统存在的安全、环保问题。

[0004] 对于催化氧化耦合甲醇重整制氢工艺而言,由于无外加热系统,原始开车就需要在常温下从液体甲醇起燃并加热重整器至所需温度,现在市面上可见的催化氧化催化剂均需要在一定温度下(通常需要高于 $100^\circ C$ )才能起活,需要额外增加能耗。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于:提供低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂及其制备方法,以解决现有的催化氧化催化剂均需要在一定温度下(通常需要高于 $100^\circ C$ )才能起活,需要额外增加能耗的缺陷。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:

[0007] 低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂,所述催化氧化催化剂活性组分负载量占载体质量百分比为:Pt为0.02~0.1%,ZnO为4~8%, $Al_2O_3$ 为6~12%, $CeO_2$ 为1~3%;载体为堇青石蜂窝陶瓷或者氧化铝陶瓷。

[0008] Pt催化剂具有良好的活性,在汽车尾气处理、工业废气处理方面应用广泛,但是催化剂中的Pt含量一般远远高于0.1%,且载体以改性氧化铝载体为主,在高温下容易出现Pt粒子团聚,从而降低催化剂的活性及使用寿命。

[0009] 本申请基于 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石结构具有良好的热稳定,且采用尿素作为分散剂,表面

活性剂作为乳化剂,硝酸锌与拟薄水铝石在高温水热条件下,得到了高分散、小粒径的 $ZnAl_2O_4$ 相,且均匀分布在载体基体上,以解决纯 $\gamma$ -氧化铝改性载体热稳定性差,使用过程中易出现烧结、相变问题,进而导致催化剂活性大幅度衰减;再在改性载体上,以Ce作为助催化剂,具有 $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ 相互转化,提高催化剂的储氧、释氧功能,且 $Ce^{3+}$ 与 $Al^{3+}$ 有相似的离子价态,容易插入 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石的缺相中,对Pt起到良好的间隔作用,稳定活性组分Pt晶粒不易聚集、长大,提高催化剂活性及稳定性;再者,通过柠檬酸与 $H_2PtCl_6$ 负载时在载体上的竞争吸附,使Pt均匀分散在改性载体表面,最后在 $H_2$ 条件活化,得到2~5nm的Pt粒子均匀分布在载体上,得到的小晶粒的Pt粒子能明显提高Pt的利用率,低含量的Pt就具有高的催化活性。

[0010] 低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0011] 步骤1、取六水合硝酸锌加入脱盐水中,得到ZnO的浓度为1.0~1.5mol/L,在搅拌条件下加入与六水合硝酸锌等摩尔比的拟薄水铝石,然后加入尿素,尿素与拟薄水铝石质量的比为1:1~1:2,再加入拟薄水铝石质量5%~10%的表面活性剂,加完后搅拌形成浆料,升温并均质,制备成固体含量为5~8%的溶液,冷却后备用;

[0012] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体置于上述溶液中,自然浸渍40~80min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,然后置于烘箱内,干燥,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,煅烧,冷却;

[0013] 步骤3、重复上述步骤2~3次,确保 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石涂层的负载量为载体质量的10%~20%,即可得到纳米级 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石改性的蜂窝载体,载体比表面积在 $30m^2/g$ 以上, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石平均粒径在3~6nm, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石平均孔径在3~5nm;

[0014] 步骤4、将六水合硝酸铈溶于脱盐水中配置成硝酸铈溶液,然后将 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍30~60min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,然后置于烘箱内,干燥,煅烧,冷却备用;

[0015] 步骤5、取氯铂酸和柠檬酸溶于脱盐水,配制成溶液,备用,经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,后置于烘箱内干燥,控制烘箱内的干燥温度为 $120^\circ C$ ,干燥4~6小时,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,在 $400\sim 500^\circ C$ 条件下煅烧2~4h,冷却;

[0016] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在 $H_2-N_2$ 氛围条件下,于 $400\sim 450^\circ C$ 恒温2~6h,即得催化剂成品。

[0017] 优选的,步骤1中取六水合硝酸锌加入脱盐水中,得到ZnO的浓度为1.0~1.5mol/L,并升温至 $60\sim 100^\circ C$ ,然后在搅拌转速为300~600转/min条件下,加入与六水合硝酸锌等摩尔比的拟薄水铝石。

[0018] 优选的,步骤1中表面活性剂包括聚乙二醇,聚乙烯醇或脂肪醇聚氧乙烯醚。

[0019] 优选的,步骤1中表面活性剂加完后搅拌1h形成浆料,然后将料浆升温至 $100\sim 150^\circ C$ ,并用多级乳化泵将料浆均质回流4~8h,制备成固体含量为5~8%的溶液,冷却后备用。

[0020] 优选的,步骤2置于烘箱内,于 $70\sim 80^\circ C$ 干燥4~6h,再升温至 $110\sim 120^\circ C$ ,干燥4~6h,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,在 $600\sim 800^\circ C$ 条件下煅烧2~4h,冷却。

[0021] 优选的,步骤4中 $CeO_2$ 质量浓度为0.2~0.3mol/L。

[0022] 优选的,步骤4中然后置于烘箱内,于110~120℃,干燥4~6h,将干燥后的载体置于煅烧炉内,在500~600℃条件下煅烧2~4h,冷却备用。

[0023] 优选的,步骤6H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>氛围中H<sub>2</sub>的体积浓度为10~50%。

[0024] 优选的,催化剂成品中,Pt在载体上呈高度均匀分布,Pt的平均粒径在2~5nm。

[0025] 具体的,所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0026] 步骤1、按照ZnO与Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>摩尔比为1:1,取六水合硝酸锌加入脱盐水中,得到ZnO的浓度为1.0~1.5mol/L,并升温至60~100℃,然后在搅拌转速为300~600转/min条件下,加入与六水合硝酸锌等摩尔比的拟薄水铝石,然后加入尿素,尿素与拟薄水铝石质量的比为1:1~1:2,再加入拟薄水铝石质量5%~10%的表面活性剂(如聚乙二醇,分子量400),加完后搅拌1h形成浆料,然后将料浆升温至100~150℃,并用多级乳化泵将料浆均质回流4~8h,制备成固体含量(指折算成氧化锌与氧化铝固体的质量浓度)为5~8%的溶液,冷却后备用;

[0027] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体置于上述溶液中,自然浸渍40~80min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,然后置于烘箱内,于70~80℃干燥4~6h,再升温至110~120℃,干燥4~6h,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,在600~800℃条件下煅烧2~4h,冷却;

[0028] 步骤3、重复上述步骤2~3次,确保ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石涂层的负载量为载体质量的10%~20%,即可得到纳米级ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体,载体比表面积在30m<sup>2</sup>/g以上,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石平均粒径在3~6nm,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石平均孔径在3~5nm;

[0029] 步骤4、将六水合硝酸铈溶于脱盐水中配置成硝酸铈溶液,CeO<sub>2</sub>质量浓度为0.2~0.3mol/L,然后将ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍30~60min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,然后置于烘箱内,于110~120℃,干燥4~6h,将干燥后的载体置于煅烧炉内,在500~600℃条件下煅烧2~4h,冷却备用;

[0030] 步骤5、取氯铂酸和柠檬酸溶于脱盐水,配置成柠檬酸的浓度为10~20g/L,Pt浓度为1~6g/L的溶液,备用,经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,后置于烘箱内干燥,控制烘箱内的干燥温度为120℃,干燥4~6小时,最后将干燥后的载体置于煅烧炉内,在400~500℃条件下煅烧2~4h,冷却。

[0031] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>氛围(H<sub>2</sub>的体积浓度为10~50%)条件下,于400~450℃恒温2~6h,即得催化剂成品(制得的Pt在载体上呈高度均匀分布,Pt的平均粒径在3~10nm)

[0032] 综上所述,由于采用了上述技术方案,本发明的有益效果是:

[0033] 1、本发明中,改性后载体具有纳米级ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石结构,热稳定性好、比表面积大;

[0034] 2、本发明中,添加CeO<sub>2</sub>助剂,使Pt活性组分分散性好,不易发生团聚;

[0035] 3、本发明中,载体经改性后,活性组分Pt负载量低,贵金属消耗少;

[0036] 4、本方法所制备的催化剂可在常温条件下起活,无需外供热源即可发生催化氧化反应。

## 附图说明

- [0037] 图1为传统甲醇制氢工艺流程图；  
[0038] 图2为催化氧化耦合甲醇制氢工艺流程图；  
[0039] 图3为催化剂常温起活评价装置。

## 具体实施方式

[0040] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。

### [0041] 实施例1

[0042] 所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法，包括如下步骤：

[0043] 步骤1、称量297.5g六水合硝酸锌溶于1000mL脱盐水中，得到ZnO的摩尔浓度为1mol/L，并升温至60℃，然后在搅拌转速为300转/min条件下，加入145.7g拟薄水铝石，然后加入72.9g尿素，再加入3.7g聚乙二醇(分子量400)，加完后再加入2000mL搅拌1h形成浆料，然后将料浆升温至100℃，并用多级乳化泵将料浆均质回流4h，制备成ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体质量浓度为5%的溶液，冷却后备用；

[0044] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体(尺寸为100×100×100mm方形，200目)置于上述溶液中，自然浸渍40min，浸渍完成后，取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴，于70℃干燥6h，再升温至110℃干燥6h，干燥后的载体在600℃条件下煅烧4h，冷却；

[0045] 步骤3、重复上述步骤2过程2次，ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石涂层负载量为载体质量的10%，即得到ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体，测得载体比表面积为30.7m<sup>2</sup>/g，载体平均孔径在3~5nm，ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石层平均粒径在3~6nm；

[0046] 步骤4、将86.8g六水合硝酸铈溶于1000mL脱盐水中配置成硝酸铈溶液，CeO<sub>2</sub>质量浓度为0.2mol/L，然后将ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍30min，浸渍完成后，取出载体沥干残余液体，置于烘箱内于110℃干燥6h，干燥后的载体在500℃条件下煅烧4h，得到以CeO<sub>2</sub>计含量为1.5%，冷却备用；

[0047] 步骤5、取1.58g氯铂酸和10g柠檬酸溶于1000mL脱盐水，配置成柠檬酸的浓度为10g/L，Pt浓度为1g/L的溶液，备用；经步骤4制备好的载体置于容器中，将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上，使其吸收饱和，喷洒完成后，每一块浸渍后的载体用空压机吹干净，在120℃条件下干燥4h后，在400℃条件下煅烧4h，冷却，得到Pt质量含量为0.2%的催化剂。

[0048] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>氛围(H<sub>2</sub>的体积浓度为10%)条件下，于400℃恒温6h，即得催化剂成品，Pt粒径在2~5nm。

[0049] 将1个100×100×100mm催化剂(200目)装入自制反应器中，如图3所示；装填好催化剂后，通过甲醇储罐向反应器通入甲醇，流速为2.4mL/min(甲醇占比为1%)，由空气压缩机向系统通入空气，流速为0.64m<sup>3</sup>/h(空气占比为8%)，余量为N<sub>2</sub>，流速为7.28m<sup>3</sup>/h，即为气体空速为8000h<sup>-1</sup>；混合气体通入反应器几分钟后(实验测试结果如下表所示)，催化剂即可起活，即是出口床层温度明显上升。

	进口温度 (°C)	出口温度升温至 50°C 所需时间 (min)	出口温度升温至 100°C所需时间 (min)
[0050]	8	4	9
	9	3	8
	10	1.5	6

[0051] 实施例2

[0052] 所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0053] 步骤1、称量297.5g六水合硝酸锌溶于1000mL脱盐水中,得到ZnO的摩尔浓度为1mol/L,并升温至60°C,然后在搅拌转速为300转/min条件下,加入145.7g拟薄水铝石,然后加入72.9g尿素,再加入5.8g聚乙二醇(分子量400),加完后再加入2000mL搅拌1h形成浆料,然后将料浆升温至100°C,并用多级乳化泵将料浆均质回流4h,制备成ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体质量浓度为5%的溶液,冷却后备用;

[0054] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体(尺寸为100×100×50mm方形,200目)置于上述溶液中,自然浸渍40min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,于75°C干燥5h,再升温至115°C干燥5h,干燥后的载体在700°C条件下煅烧3h,冷却;

[0055] 步骤3、重复上述步骤2过程3次,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石涂层负载量为载体质量的15%,即得到ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体,测得载体比表面积为31.7m<sup>2</sup>/g,载体平均孔径在3~5nm,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石层平均粒径在3~6nm;

[0056] 步骤4、将130.2g六水合硝酸铈溶于1000mL脱盐水中配置成硝酸铈溶液,CeO<sub>2</sub>质量浓度为0.3mol/L,然后将ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍40min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,置于烘箱内于115°C干燥5h,干燥后的载体在550°C条件下煅烧3h,得到以CeO<sub>2</sub>计含量为2.7%,冷却备用;

[0057] 步骤5、取15.8g氯铂酸和20g柠檬酸溶于1000mL脱盐水,配置成柠檬酸的浓度为20g/L,Pt浓度为6g/L的溶液,备用;经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,在120°C条件下干燥5h后,在500°C条件下煅烧2h,冷却,得到Pt质量含量为0.1%的催化剂。

[0058] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>氛围(H<sub>2</sub>的体积浓度为30%)条件下,于450°C恒温2h,即得催化剂成品,Pt粒径在3~5nm。

[0059] 将1个100×100×50mm催化剂(200目)装入自制反应器中,如图3所示;装填好催化剂后,通过甲醇储罐向反应器通入甲醇,流速为1.2mL/min(甲醇占比为1%),由空气压缩机向系统通入空气,流速为0.32m<sup>3</sup>/h(空气占比为8%),余量为N<sub>2</sub>,流速为3.64m<sup>3</sup>/h,即为气体空速为8000h<sup>-1</sup>;混合气体通入反应器几分钟后(实验测试结果如下表所示),催化剂即可起活,即是出口床层温度明显上升。

	进口温度 (°C)	出口温度升温至 50°C 所需时间 (min)	出口温度升温至 100°C所需时间 (min)
[0060]	8	3	8



[0061]	9	2.5	7
	10	1.5	5

[0062] 实施例3

[0063] 所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0064] 步骤1、称量446.3g六水合硝酸锌溶于1000mL脱盐水中,得到ZnO的摩尔浓度为1.5mol/L,并升温至80℃,然后在搅拌转速为600转/min条件下,加入218.6g拟薄水铝石,然后加入218.6g尿素,再加入21.8g聚乙二醇(分子量400),加完后再加入2000mL搅拌1h形成浆料,然后将料浆升温至100℃,并用多级乳化泵将料浆均质回流6h,制备成ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体质量浓度为8%的溶液,冷却后备用;

[0065] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体(尺寸为50×50mm圆柱体,200目)置于上述溶液中,自然浸渍80min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,于80℃干燥4h,再升温至120℃干燥4h,干燥后的载体在800℃条件下煅烧2h,冷却;

[0066] 步骤3、重复上述步骤2过程3次,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石涂层负载量为载体质量的20%,即得到ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体,测得载体比表面积为33.9m<sup>2</sup>/g,载体平均孔径在3~5nm,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石层平均粒径在3~6nm;

[0067] 步骤4、将108.5g六水合硝酸铈溶于1000mL脱盐水中配置成硝酸铈溶液,CeO<sub>2</sub>质量浓度为0.25mol/L,然后将ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍60min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,置于烘箱内于120℃干燥4h,干燥后的载体在600℃条件下煅烧2h,得到以CeO<sub>2</sub>计含量为2.1%,冷却备用;

[0068] 步骤5、取1.58g氯铂酸和15g柠檬酸溶于1000mL脱盐水,配置成柠檬酸的浓度为15g/L,Pt浓度为4g/L的溶液,备用;经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,在120℃条件下干燥6h后,在450℃条件下煅烧3h,冷却,得到Pt质量含量为0.6%的催化剂。

[0069] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>氛围(H<sub>2</sub>的体积浓度为50%)条件下,于420℃恒温5h,即得催化剂成品,Pt粒径在3~5nm。

[0070] 将1个50×50mm催化剂(200目)装入自制反应器中,如图3所示;装填好催化剂后,通过甲醇储罐向反应器通入甲醇,流速为0.24mL/min(甲醇占比为1%),由空气压缩机向系统通入空气,流速为0.064m<sup>3</sup>/h(空气占比为8%),余量为N<sub>2</sub>,流速为0.728m<sup>3</sup>/h,即为气体空速为8000h<sup>-1</sup>;混合气体通入反应器几分钟后,催化剂即可起活(实验测试结果如下表所示),即是出口床层温度明显上升。

	进口温度 (℃)	出口温度升温至50℃ 所需时间(s)	出口温度升温至 100℃所需时间(min)
[0071]	8	120	5
	9	90	4
	10	45	2.5

[0072] 实施例4

[0073] 所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0074] 步骤1、称量357.1g六水合硝酸锌溶于1000mL脱盐水中,得到ZnO的摩尔浓度为1.2mol/L,并升温至80℃,然后在搅拌转速为600转/min条件下,加入174.4g拟薄水铝石,然后加入139.5g尿素,再加入15.3g聚乙烯醇,加完后再加入2000mL搅拌1h形成浆料,然后将料浆升温至90℃,并用多级乳化泵将料浆均质回流5h,制备成ZnO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固体质量浓度为6.5%的溶液,冷却后备用;

[0075] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体(尺寸为50×50mm圆柱体,200目)置于上述溶液中,自然浸渍60min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,于80℃干燥4h,再升温至120℃干燥4h,干燥后的载体在600℃条件下煅烧4h,冷却;

[0076] 步骤3、重复上述步骤2过程3次,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石涂层负载量为载体质量的16%,即得到ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体,测得载体比表面积为33.2m<sup>2</sup>/g,载体平均孔径在3~5nm,ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石层平均粒径在3~6nm;

[0077] 步骤4、将117.2g六水合硝酸铈溶于1000mL脱盐水中配置成硝酸铈溶液,CeO<sub>2</sub>质量浓度为0.27mol/L,然后将ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍30min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,置于烘箱内于110℃干燥6h,干燥后的载体在500℃条件下煅烧4h,得到以CeO<sub>2</sub>计含量为2.3%,冷却备用;

[0078] 步骤5、取1.58g氯铂酸和17g柠檬酸溶于1000mL脱盐水,配置成柠檬酸的浓度为17g/L,Pt浓度为4g/L的溶液,备用;经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,在120℃条件下干燥4h后,在400℃条件下煅烧4h,冷却,得到Pt质量含量为0.6%的催化剂。

[0079] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>氛围(H<sub>2</sub>的体积浓度为20%)条件下,于430℃恒温4h,即得催化剂成品,Pt粒径在3~5nm。

[0080] 将1个50×50mm催化剂(200目)装入自制反应器中,如图3所示;装填好催化剂后,通过甲醇储罐向反应器通入甲醇,流速为0.24mL/min(甲醇占比为1%),由空气压缩机向系统通入空气,流速为0.064m<sup>3</sup>/h(空气占比为8%),余量为N<sub>2</sub>,流速为0.728m<sup>3</sup>/h,即为气体空速为8000h<sup>-1</sup>;混合气体通入反应器几分钟后,催化剂即可起活(实验测试结果如下表所示),即是出口床层温度明显上升。

	进口温度 (°C)	出口温度升温至50℃ 所需时间(s)	出口温度升温至 100℃所需时间(min)
[0081]	8	120	5.5
	9	95	4.5
	10	50	2.5

[0082] 实施例5

[0083] 所述的低Pt含量常温起活的催化氧化催化剂的制备方法,包括如下步骤:

[0084] 步骤1、称量386.8g六水合硝酸锌溶于1000mL脱盐水中,得到ZnO的摩尔浓度为1.3mol/L,并升温至80℃,然后在搅拌转速为500转/min条件下,加入189.4g拟薄水铝石,然后加入170.5g尿素,再加入15.1g脂肪醇聚氧乙烯醚,加完后再加入2000mL搅拌1h形成浆

料,然后将料浆升温至100℃,并用多级乳化泵将料浆均质回流6h,制备成 $ZnO+Al_2O_3$ 固体质量浓度为7%的溶液,冷却后备用;

[0085] 步骤2、将堇青石蜂窝陶瓷和/或氧化铝陶瓷载体(尺寸为50×50mm圆柱体,200目)置于上述溶液中,自然浸渍60min,浸渍完成后,取出载体用空压机吹干净孔道内残余液滴,于70℃干燥6h,再升温至120℃干燥4h,干燥后的载体在600℃条件下煅烧4h,冷却;

[0086] 步骤3、重复上述步骤2过程3次, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石涂层负载量为载体质量的17%,即得到 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石改性的蜂窝载体,测得载体比表面积为 $33.7m^2/g$ ,载体平均孔径在3~5nm, $ZnAl_2O_4$ 尖晶石层平均粒径在3~6nm;

[0087] 步骤4、将99.8g六水合硝酸铈溶于1000mL脱盐水中配置成硝酸铈溶液, $CeO_2$ 质量浓度为0.23mol/L,然后将 $ZnAl_2O_4$ 尖晶石改性的蜂窝载体置于硝酸铈溶液中浸渍30min,浸渍完成后,取出载体沥干残余液体,置于烘箱内于120℃干燥4h,干燥后的载体在600℃条件下煅烧2h,得到以 $CeO_2$ 计含量为1.8%,冷却备用;

[0088] 步骤5、取1.58g氯铂酸和13g柠檬酸溶于1000mL脱盐水,配置成柠檬酸的浓度为13g/L,Pt浓度为4g/L的溶液,备用;经步骤4制备好的载体置于容器中,将配置好的氯铂酸溶液用喷壶均匀喷洒在载体上,使其吸收饱和,喷洒完成后,每一块浸渍后的载体用空压机吹干净,在120℃条件下干燥5h后,在500℃条件下煅烧2h,冷却,得到Pt质量含量为0.6%的催化剂。

[0089] 步骤6、将步骤5制备的催化剂在 $H_2-N_2$ 氛围( $H_2$ 的体积浓度为40%)条件下,于440℃恒温3h,即得催化剂成品,Pt粒径在3~5nm。

[0090] 将1个50×50mm催化剂(200目)装入自制反应器中,如图3所示;装填好催化剂后,通过甲醇储罐向反应器通入甲醇,流速为0.24mL/min(甲醇占比为1%),由空气压缩机向系统通入空气,流速为 $0.064m^3/h$ (空气占比为8%),余量为 $N_2$ ,流速为 $0.728m^3/h$ ,即为气体空速为 $8000h^{-1}$ ;混合气体通入反应器几分钟后,催化剂即可起活(实验测试结果如下表所示),即是出口床层温度明显上升。

	进口温度 (℃)	出口温度升温至50℃ 所需时间(s)	出口温度升温至 100℃所需时间(min)
[0091]	8	125	5.5
	9	94	3.5
	10	50	2.5

[0092] 实施例6

[0093] 将上述实施例3中的催化剂应用在 $1000Nm^3/h$ 的甲醇水蒸气重整制氢装置(流程如图2),采用催化氧化作为热源的工艺流程,催化氧化反应器尺寸为:直径为1500mm,高度为3000mm,其中实施例3中的催化氧化剂装填体积为 $0.8m^3$ ;启动时,常温下向催化氧化反应器通入的甲醇量控制为300kg/h,配入空气量为 $5200Nm^3/h$ ,反应经过2~5min,催化氧化反应器出口气体温度就可达到200℃以上,然后接入导热油加热系统,将导热油升温至250℃以上,然后甲醇制氢转化反应器以20~30%的轻负荷启动反应;甲醇制氢反应启动后,根据热量逐渐调整甲醇制氢反应系统负荷至100%,控制解析气(其中 $H_2+CO$ 体积分数为38~40%)量为 $680Nm^3/h$ ,空气量为 $640Nm^3/h$ ,回收尾气量为 $1720Nm^3/h$ 进入催化氧化反应器,在

实施例3中催化剂作用下,整个甲醇制氢系统热量能实现自供热;并且整个装置系统排放的尾气符合GB31571-2015排放要求,达标排放。

[0094] 如图3所示,即为本申请催化剂常温起活评价装置,制氮机提供惰性气体氮气,空压机提供反应原料气空气;气瓶提供反应原料气氢气,液体罐提供原料液体甲醇; $H_2$ 、 $N_2$ 、空气或者甲醇、 $N_2$ 、空气通过相应的流量计控制流量进入反应器前的混合管道,即可得到合适氢气浓度或者甲醇浓度的反应混合气体,混合管道上设置有第一热电偶,检测进口气体温度(进口气体温度为室温);在反应器(保温)为直径为150mm的圆柱型反应器(距离反应器底部5cm高度有筛板,用于支撑催化剂),在反应器内筛板上放好待检测的催化剂,催化剂周围用保温棉塞紧,确保反应混合气只能经过催化剂反应后流出;反应器出口管道上面配置第二热电偶,即检测经过催化剂反应后的温度,通过反应气体进出口温度的变化来判断催化剂是否是甲醇或者氢气氧化放热,发生催化氧化反应。

[0095] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

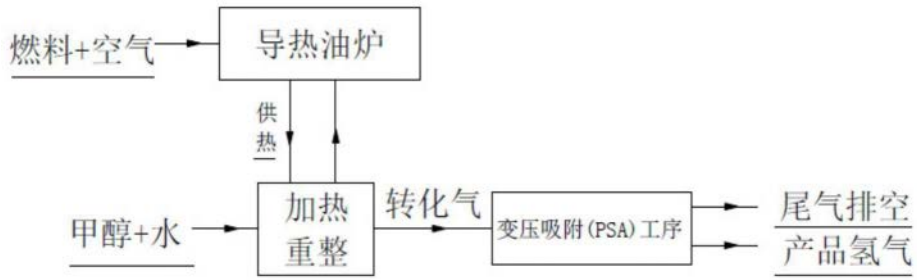


图1

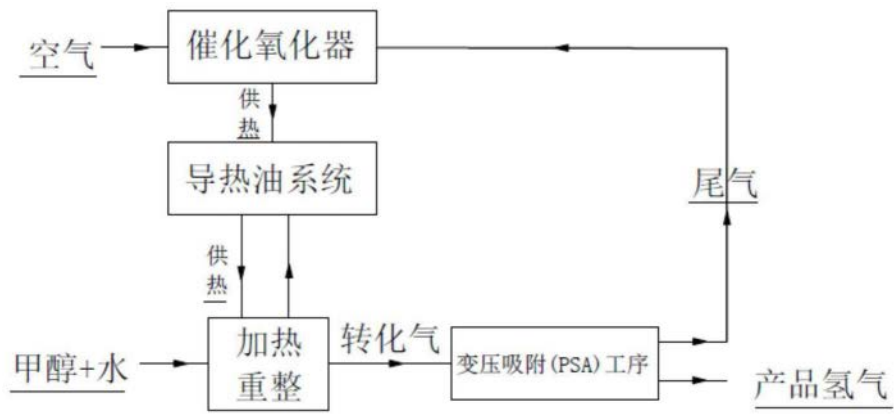


图2

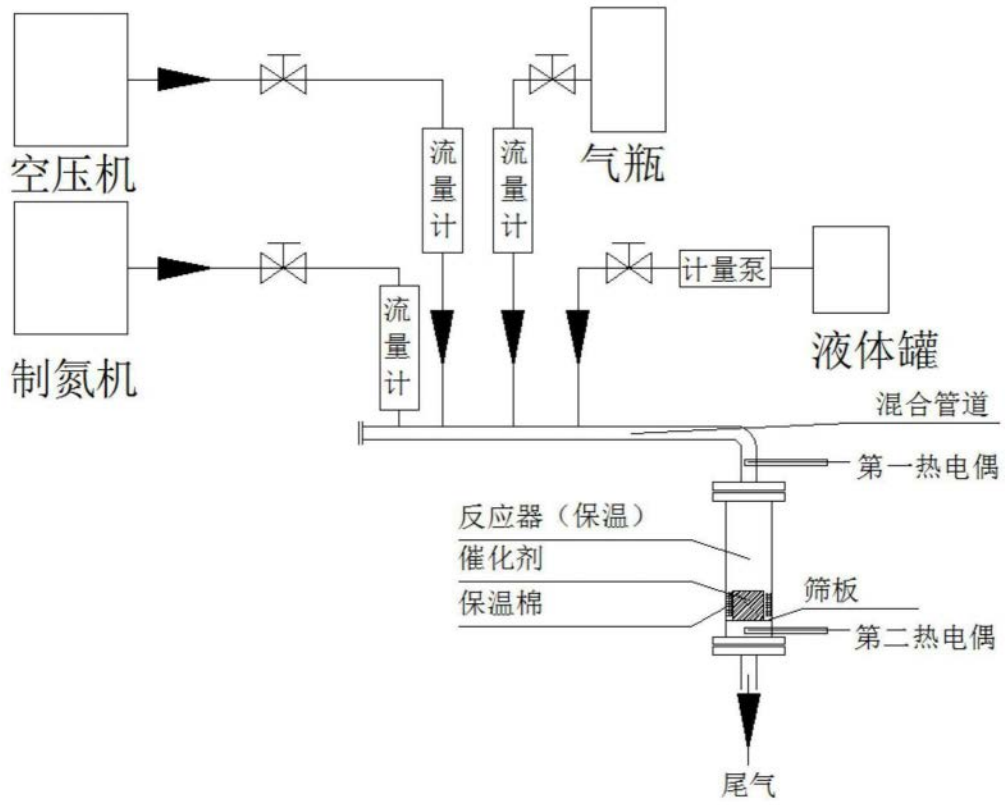


图3