

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C10G 2/00

C07C 1/04 B01J 23/75



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01810773.7

[43] 公开日 2003 年 7 月 30 日

[11] 公开号 CN 1433456A

[22] 申请日 2001.6.11 [21] 申请号 01810773.7

[30] 优先权

[32] 2000. 6. 12 [33] US [31] 60/210,986

[32] 2000. 6. 30 [33] US [31] 60/215,489

[86] 国际申请 PCT/IB01/01013 2001. 6. 11

[87] 国际公布 WO01/96015 英 2001. 12. 20

[85] 进入国家阶段日期 2002. 12. 6

[71] 申请人 萨索尔技术(控股)有限公司

地址 南非约翰内斯堡

[72] 发明人 彼得·雅各布斯·范伯奇

简·范德卢斯德奇

雅各布斯·卢卡斯·维萨吉

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图 1 页

[54] 发明名称 钴催化剂

[57] 摘要

一种制备钴基催化剂前体的方法，该方法包括：在载体浸渍阶段，用钴盐浸渍含有用碳涂敷的多孔催化剂载体颗粒涂敷的催化剂载体，并部分干燥浸渍的载体。之后在焙烧阶段，焙烧部分干燥的载体以得到钴基催化剂前体。钴基催化剂前体于是在还原阶段进行还原以得到钴基 F-T 催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种制备钴基催化剂前体的方法，该方法包括：
在载体浸渍阶段，用钴盐浸渍含有用碳涂敷的多孔催化剂载体颗粒的涂敷的催化剂载体，并部分干燥浸渍的载体；及
在焙烧阶段，焙烧部分干燥浸渍的载体以得到钴基催化剂前体。
5
2. 一种制备钴基 F-T 催化剂的方法，该方法包括：
在载体浸渍阶段，用钴盐浸渍含有用碳涂敷的多孔催化剂载体颗粒的涂敷的催化剂载体，并部分干燥浸渍的载体；
10 在焙烧阶段，焙烧部分干燥浸渍的载体以得到钴基催化剂前体；
及
在还原阶段，还原钴基催化剂前体以得到钴基 F-T 催化剂。
- 15 3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其中载体上的碳量为 0.1g C/100g 载体~ 40g C/100g 载体。
4. 根据权利要求 3 的方法，其中载体上的碳量为 0.5g C/100g 载体 ~ 20g C/100g 载体。
20
5. 根据权利要求 1-4 的任一项的方法，其中钴盐是硝酸钴，且其中多孔催化剂载体颗粒是氧化铝、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化钛或氧化镁颗粒。
- 25 6. 根据权利要求 1-5 的任一项的方法，其中载体是含有修饰组分硅的被保护的修饰的催化剂载体。
7. 根据权利要求 1-6 的任一项的方法，其中得到的钴催化剂前体是通过 2-步淤浆浸渍、干燥和焙烧的方法得到的，所述的方法包括，
30 在第一步中，用钴盐浸渍碳涂敷的催化剂载体，并部分干燥浸渍的载

体，焙烧部分干燥的载体以得到焙烧的材料，之后，在第二步中，用钴盐浸渍焙烧的材料，部分干燥浸渍的材料，及焙烧部分干燥的材料以得到催化剂前体。

- 5 8. 根据权利要求 7 的方法，在两步淤浆浸渍步骤中的任一步或两步期间，可加入水溶性的前体钨或铂盐或该盐的混合物，作为具有增强钴还原能力的掺杂剂。

钴催化剂

5 本发明涉及钴催化剂。具体地说，本发明涉及制备钴基 Fischer-Tropsch (F-T) 催化剂前体的方法，制备该钴催化剂的方法及使用该钴催化剂生产烃类的方法。

10 申请人注意到制备钴基催化剂前体熟知的方法包括用钴盐淤浆浸渍催化剂载体，干燥浸渍的催化剂载体，焙烧干燥浸渍的催化剂载体，以得到希望的钴负载量。于是通过对得到的前体还原使其活化，以得到钴基 F-T 催化剂。这些催化剂当用于 F-T 合成时表现出良好的固有活性，但是使用熟知的方法不容易得到具有增强或优异的固有活性。因此本发明的目的是提供一种具有增强的初始和/或稳定的固有 F-T 合成活性的钴基 F-T 催化剂，及制备该催化剂的方法。

 根据本发明的第一方面，提供一种制备钴基催化剂前体的方法，该方法包括：

20 在载体浸渍阶段，用钴盐浸渍包括用碳涂敷的多孔催化剂载体颗粒的涂敷的催化剂载体，并部分干燥浸渍的载体；及
 在焙烧阶段，焙烧部分干燥的载体以得到钴基催化剂前体。

1 得到的钴基催化剂前体在实际使用时要还原以得到钴基 F-T 催化剂。惊奇地发现该催化剂具有增强的或优异的初始及稳定的固有 F-T 合成活性。

 因此根据本发明的第二方面，提供一种制备钴基 F-T 催化剂的方法，该方法包括：

30 在载体浸渍阶段，用钴盐浸渍包括用碳涂敷的多孔催化剂载体颗粒的涂敷的催化剂载体，并部分干燥浸渍的载体；

在焙烧阶段，焙烧部分干燥浸渍的载体以得到钴基催化剂前体；
及

在还原阶段，还原钴基催化剂前体以得到钴基 F-T 催化剂。

5 如果需要较高的钴负载量，于是在以下描述的第一次浸渍、干燥和焙烧步骤后进行第二、甚至第三次浸渍、干燥和焙烧步骤。

在本发明说明书中，除非具体另外指出，均指催化剂的质量，给出的质量是相对于焙烧的催化剂的质量，即在任何的催化剂还原前的
10 催化剂质量是有效的。

钴盐可以，特别是硝酸钴， $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

碳涂敷的催化剂载体可以是任何的商业可获得的用碳涂敷的多孔
15 氧化物催化剂载体例如氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化硅氧化铝($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、氧化钛(TiO_2)和氧化镁(MgO)，该载体用碳涂敷。

载体可以是受保护的修饰的催化剂载体，包括例如作为修饰组分的硅，如在 WO 99/42214 中的描述，在此引入作为参考。

20 根据第一和第二方面的方法可以，如果必要，包括制备碳涂敷的催化剂载体，即它们可包括使用碳通过涂敷而修饰多孔的催化剂载体。

25 一般地说，涂敷催化剂载体颗粒可以任何适合的方法完成。例如碳涂敷的催化剂载体可以通过 EP 0681868 中描述的方法，用均一的碳基层涂敷预成型的球形多孔催化剂载体颗粒而制备，在此引入作为参考。

30 应理解作为有效涂敷可使用的碳的最大量可以通过碳的涂敷对原

始催化剂载体孔体积的影响来确定，因为催化剂载体的孔体积决定了有多少（碳）能够被浸渍到催化剂载体中。当需要具有相对高的钴负载量的催化剂时，这一点尤其重要。类似地，可以通过碳的最低水平来确定作为有效涂敷可使用的碳的最低量，所述的最低水平是指其仍然可以对得到的钴催化剂稳定的固有 F-T 合成性能产生积极的影响。因此最大的碳量为 40g C/100g 载体，优选为 20g C/100g 载体，更优选为 10g C/100g，同时碳的最低水平为 0.1g C/100g 载体，优选为 0.5g C/100 载体，更优选为 1.2g C/100g 载体。

一般地说，载体用钴盐浸渍可以通过熟知的浸渍方法完成，例如初始湿法浸渍或淤浆浸渍。类似地，焙烧可以任何熟知的焙烧装置进行，如流化床、固定床、炉子、转窑和/或云母（torbed）锻烧炉，优选的温度为 150°~300°C。具体地说，焙烧可以根据 PCT/IB00/01745 中描述的方法，在此引入作为参考。因此焙烧可包括 PCT/IB00/01745 中描述的流化床焙烧。

钴催化剂前体可以通过二步淤浆浸渍、干燥和焙烧方法而得到。二步法可包括，第一步，用钴盐浸渍碳涂敷的催化剂-载体，部分干燥浸渍的载体，焙烧部分干燥载体，以得到焙烧的材料，之后，在第二步，用钴盐浸渍焙烧的材料，部分干燥浸渍的材料，并焙烧部分干燥的材料以得到催化剂前体。

特别是可根据 WO 00/20116 中描述的方法用钴盐浸渍载体、干燥并焙烧，在此引入作为参考。

载体浸渍和干燥通常可以在配有旋转螺旋桨的圆锥形的真空干燥器中或转鼓真空干燥器中完成。

催化剂的前体可以含有 5g Co/100g~70g Co/100g 的载体，优选为 20g Co/100g ~ 50g Co/100g 载体。

在淤浆浸渍步骤的任一步或两步期间，可以加入水溶性的前体钯(Pd)或铂(Pt)盐或该盐的混合物，作为具有增强钴还原能力的掺杂剂。优选加入的掺杂剂钯金属、铂金属或钯和铂金属混合物与钴金属的质量比例为 0.01:100 到 0.3:100。

本发明也涉及通过本发明的第二方面的方法制备的钴催化剂，及通过本发明的第一方面的方法制备的钴催化剂前体。

根据本发明的第三方面，提供生产烃类的方法，其包括在 180°C~250°C 的高温下、1~40 巴的高压下，使含有氢(H₂)和一氧化碳(CO)的合成气与本发明的钴催化剂接触，由 CO 和 H₂ 淤浆 F-T 反应得到烃类。

本发明也涉及当用上述的方法生产的烃类。

参考附图和以下的非限制性实施例，将更详细地描述本发明。

附图简述

图 1 显示碳水平对碳涂敷催化剂的孔体积的影响。

实施例 1

催化剂 B (30g Co/100g Al₂O₃) (与本发明的一致) 制备

Pt 助催化的催化剂在 SASOL 德国 GmbH 的商标产品：Puralox SCCa 5/150，作为选择的预成型 Al₂O₃ 载体上制备，根据 WO 00/20116 的催化剂实施例 1 或 PCT/IB00/01745 的催化剂 D、E、G 或 H 中任一的方法，即水淤浆浸渍、真空干燥，之后直接进行流化床焙烧的方法制备。

在准备用于试验室规模的淤浆连续搅拌釜式反应器（CSTR）的 F-T 合成试验时，采用如下的步骤对焙烧的材料进行还原和蜡涂敷：

5 27.5g 的催化剂在 1 巴纯氢（空速 $\geq 200 \text{ mLn H}_2/\text{g 催化剂/h}$ ）下还原，同时使温度以 1°C/min 的速度从 25°C 升高到 $380^\circ\sim 425^\circ\text{C}$ ，之后将温度恒定在 $380^\circ\sim 425^\circ\text{C}$ 下保持 16 小时。

10 还原的催化剂冷却到室温，在该阶段用氩气代替氢气，在氩气层的保护下催化剂被卸载于熔融态的 F-T 蜡中。将该蜡涂敷的催化剂于是转移到淤浆反应器中。

CSTR F-T 合成反应试验

扩展的淤浆 CSTR F-T 合成试验（编号 106F）在催化剂 B 上进行。试验持续进行约 90 天，期间保持如下的合成条件：

15 反应器温度： 220.5°C

 反应器压力：20.3 巴

 催化剂装填量：20.8g

 （ H_2+CO ）空速： $2169 \text{ mLn}/(\text{g 催化剂}\cdot\text{h})$

 APG 空速： $2452 \text{ mLn}/(\text{g 催化剂}\cdot\text{h})$

20 其中 APG 是 Arge Pure Gas 的首字母缩写，即根据碳的气化方法，由南非 Sasolburg 的 SchumannSasol (Pty)有限公司生产的商业化的合成气，之后用 Rectisol(商标)净化。

进料气的组成：

25 H_2 : 49.1 vol%

CO : 25.9 vol%

CH_4 : 9.3 vol%

CO_2 : 0.5vol%

 Ar: 15.2%

30

该次试验（即 106F）得到的合成性能数据列于表 1。

相对（F-T）固有活性因子（R. I. A. F.）定义如下：

考虑任意的淤浆钴 F-T 催化剂，在 CSTR 中显示了如下的观察到的合成性能：

τ_{FT} = 在 $T=y$ 开尔文时，每克催化剂每秒 Z 摩尔 CO 转换为 F-T 产品，在如下的一套反应器分压下下观察得到：

$$P_{H_2} = v \text{ 巴}$$

$$P_{CO} = \tau \text{ 巴}$$

于是 R. I. A. F. 定义如下：

$$R. I. A. F. = [Z(1 + 1.82 \tau)^2] / [49480.9 e^{(-11113.4/y)} v \tau]$$

淤浆钴基催化剂的起始固有 F-T 活性（ a_i ）定义如下：

a_i = 连续置于如下一套梯度淤浆合成条件下操作时间为 15 小时（即， t_i =初始时间）后的 R.I.A.F.:

220°C, 20 巴，（ H_2 +CO）%的转化率大于 50%，所用的进料气组成：约 50vol% H_2 及约 25vol% 的 CO ，其余由 Ar , N_2 、 CH_4 和/或 CO_2 组成。

催化剂 C（C239）（40g Co/100g Al_2O_3 ）（与本发明不一致）

制备

催化剂 C 与类似催化剂 B 的方法制备。不同之处为：催化剂 C 通过三个连续的浸渍/干燥/焙烧步骤，而催化剂 B 通过二个这样的步骤。这样作可以将 Co 的负载量从 30g/100g Al_2O_3 提高到 40g/100g Al_2O_3 。

催化剂 C 也进行了 F-T 合成性能的试验（293F 次试验），并将结果列于表 1。

催化剂	C	D
<u>催化剂特征:</u> 组成	40gCo/0.100gPt/100gAl ₂ O ₃	30gCo/0.075gPt/100gAl ₂ O ₃
<u>合成性能数据:</u> 试验分析数	293F	106F
操作时间 (小时)	15	15.5
(H ₂ +CO)%转化率	65	73
反应器分压:		
H ₂ (巴)	5.3	3.7
CO (巴)	2.8	2.4
H ₂ O (巴)	4.7	5.0
CO ₂ (巴)	0.4	0.3
起始相对固有 (F-T) 活性因子 (即: a _i = 在 t _i 时的 R. I. A. F.)	3.5	2.7

实施例 2

5 与发明 (催化剂 E、K、L) 一致的 Al₂O₃ 负载的钴淤浆催化剂样
品的实施例显示了增强的初始固有 F-T 活性。

催化剂 E (40g Co/0.100gPt/100g Al₂O₃)
制备

10 在 Kataleuna GmbH Catalysis (Amhaupttor; D-06236 Leuna; 德国)
用均一的碳基层涂敷 SASOL 德国 GmbH 的商标产品: Puralox SCCa
5/150 (即预成型的球形多孔 Al₂O₃ 催化剂载体材料), 采用 EP 0681868
中描述的方法, 在此引入作为参考。该试验结果得到了
12.4gC/100gAl₂O₃ 修饰的载体。

15 根据 US 5733839、WO 99/42214 和 WO 00/20116 中公开的方法,

采用水淤浆浸渍、真空干燥，之后直接流化床焙烧的方法，在已修饰的 12.4gC/100gAl₂O₃ 预成型载体材料上制备 40gCo/0.100gPt/100g Al₂O₃ 淤浆 F-T 催化剂，该方法在此引入作为参考。具体地讲，催化剂 E 的制备如下：

- 5 将 34.1g Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解在 40ml 蒸馏水中，及 0.0185g (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ 溶解于 10ml 蒸馏水中。该两种溶液在 60°C、大气压下在旋转蒸发仪的 500ml 圆底球形烧瓶中混合，加入 50g 12.4gC/100g Al₂O₃ 修饰的载体。水淤浆浸渍和真空干燥通过如下步骤完成。

油浴的温度 (°C)	旋转蒸发仪的压力 (mbar)	时间 (分钟)
60	大气压	10
60	240	30
70	240	90
85	240	60
85	50	240

10

真空干燥的中间产品直接进行流化床焙烧步骤，其遵循如下的步骤：

-连续气流为 1.7dm³/min

-温度程序：

15 25°C $\xrightarrow{1^\circ/\text{min}}$ 250°C $\xrightarrow{6\text{ 小时}}$ 250°C

50g 中间焙烧的材料进行如下的第二次 Co/Pt 浸渍和焙烧步骤：

20 34.1g Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解在 40ml 的蒸馏水中，及 0.0189g (NH₃)₄Pt(NO₃)₂ 溶解于 10ml 蒸馏水中。该两种溶液在 60°C、大气压下在旋转蒸发仪的 500ml 圆底球形烧瓶中混合，加入 50g 前面第一次 (ex 1st) 浸渍和焙烧的中间体，以第一次 Co/Pt 的浸渍步骤同样的方式完成水淤浆浸渍和真空干燥。真空干燥的中间产品直接进行流化床焙烧步骤，其遵循如下的步骤：

-连续流动的气流为 1.7 dm³/min

25

-温度程序：

25°C $\xrightarrow{1^\circ/\text{min}}$ 250°C $\xrightarrow{6\text{ 小时}}$ 250°C

50g 中间焙烧的材料进行如下的第三次 Co/Pt 浸渍和焙烧步骤:

将 25.4g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40ml 蒸馏水中, 及 0.0446g $(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于 10ml 蒸馏水中。该两种溶液在 60°C、大气压下在旋转蒸发仪的 500ml 圆底球形烧瓶中混合, 加入 50g 前面第二次 (ex 2nd) 浸渍和焙烧的中间体。以第一次 Co/Pt 的浸渍步骤同样的方式完成水淤浆浸渍和真空干燥。真空干燥的中间产品直接进行流化床焙烧步骤, 其遵循如下的步骤:

-连续流动的气流为 1.7 dm³/min

-温度程序:

25°C $\xrightarrow{1^\circ/\text{min}}$ 250°C $\xrightarrow{6 \text{ 小时}}$ 250°C

三个连续浸渍步骤的总 (量) 如其固体材料的孔空体积施加的限制所表示。

在准备用于试验室规模的淤浆连续搅拌釜式反应器 CSTR 的 F-T 合成试验时, 焙烧催化剂的前体在外部 350°C 下还原。为此目的, 22.8g 催化剂在 1 巴纯氢下还原 (空速为 2000ml_n/g 催化剂·h), 同时使温度以 1°C/min 的速度从 25°C 升高到 350°C, 之后将温度恒定在 350°C 下保持 16 小时。

还原的催化剂冷却到室温, 其中用氩气代替氢气, 在氩气层的保护下催化剂被卸载于熔融态的蜡中。将该蜡涂敷的催化剂于是转移到淤浆合成反应器中。

催化剂 K (C258) (30g Co/0.075gPt/1.5gSi/100g Al₂O₃)

制备

在 Kataleuna GmbH Catalysis (Am Haupttor; D-06236 Leuna; 德国) 用均一的碳基层涂敷 SASOL 德国 GmbH 的商标产品: Siralox 1.5 (即预成型的球形多孔 Al₂O₃ 催化剂载体材料, 含有 1.5m% SiO₂), 采用 EP 0681868 中描述的方法, 在此引入作为参考。该试验结果得到了 12.4gC/100gAl₂O₃ 修饰的载体。

根据 US 5733839、WO 99/42214 和 WO 00/20116 中描述的方法，
采用水淤浆浸渍、真空干燥，之后直接流化床焙烧的方法，在已修饰
的 $12.4\text{gC}/1.5\text{gSi}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 预成型载体材料上制备
5 $30\text{gCo}/0.075\text{gPt}/1.5\text{gSi}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ 淤浆 F-T 催化剂，所述的方法在此
引入作为参考。

催化剂 K 因此以类似催化剂 E 的制备方式制备，仅有的区别为
催化剂 K 的钴负载量较低，即为 $30\text{gCo}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ ，相对于 $40\text{gCo}/100\text{g}$
10 Al_2O_3 ，该催化剂通过两步浸渍/干燥/焙烧步骤实现。

催化剂 L (C339) ($30\text{g Co}/0.075\text{gPt}/1.5\text{gSi}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$)
制备

在 Kataleuna GmbH Catalysis (Am Haupttor; D-06236 Leuna; 德
15 国) 用均一的碳基层涂敷 SASOL 德国 GmbH 的商标产品: Siralox 1.5
(即预成型的球形多孔 Al_2O_3 催化剂载体材料, 含有 $1.5\text{m}\% \text{SiO}_2$) ,
采用 EP 0681868 中描述的方法, 在此引入作为参考。该试验结果得到
了 $1.2\text{gC}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 的修饰载体。

根据 US 5733839、WO 99/42214 和 WO 00/20116 中公开的方法，
采用水淤浆浸渍、真空干燥，之后直接流化床焙烧的方法，在已修饰
的 $1.2\text{gC}/1.5\text{gSi}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 预成型载体材料上制备
20 $30\text{gCo}/0.075\text{gPt}/1.5\text{gSi}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ 淤浆 F-T 催化剂，所述的方法在此
引入作为参考。

催化剂 L 因此以类似催化剂 K 的制备方式制备，仅有的区别为
催化剂 L 的碳负载量较低，即为 $1.2\text{gC}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ ，相对于
25 $12.4\text{gC}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 。

用于制备催化剂 B、C、E、K 和 L 的(碳涂敷的)催化剂载体

孔体积作为催化剂载体上碳量的函数示意于表 1 中。可见随碳量的增加催化剂载体的孔体积减少。

5 以类似实施例 1 描述的方式测试催化剂 E、K 和 L 的 F-T 合成试验性能。观察得到的结果列于表 2 中。

催化剂 催化剂特征 组成	E	K	L
	40gCo/0.100gPt/100g Al ₂ O ₃	30gCo/0.075gPt/1.5g Si/100g Al ₂ O ₃	30gCo/0.075gPt/1.5g Si/100g Al ₂ O ₃
<u>合成性能数据:</u>			
试验分析次数	45f	55f	97f
操作时间 (小时)	15	15	15
% (H ₂ +CO) 转化率	76	54	72
反应器分压			
H ₂ (bar)	4.0	6.5	4.1
CO(bar)	2.3	3.5	2.0
H ₂ O(bar)	5.9	3.8	4.5
CO ₂ (bar)	0.5	0.3	0.4
起始的相对固有 (F-T) 活性因子 (即在 t _i 时 a _i =R.I.A.F.)	5.6	4.3	4.0

从表 1 和表 2 得到如下的推论:

10 在用碳涂敷的氧化铝上载体上制备的催化剂 E 即 40gCo/0.100gPt/100gAl₂O₃, 显示出起始 RIAF 为 5.6, 其明显高于催化剂 C, 即在用碳涂敷的氧化铝上载体上制备的 40gCo/0.100gPt/100gAl₂O₃ 的起始 RIAF 3.5。

15 催化剂 K 和 L 即都是 30gCo/0.075gPt/100g 载体, 都在用碳涂敷的氧化铝载体上制备, 显示出明显高于催化剂 B 的起始 RIAF, 即起始 RIAF 分别为 4.3 和 4.0, 催化剂 B 为在用碳涂敷的氧化铝载体上制备的 30gCo/0.075gPt/100g Al₂O₃, 起始 RIAF 为 2.7。

在本发明中，因此惊人地发现当钴基 F-T 合成催化剂在碳涂敷的载体上制备时，这些催化剂显示了增加的固有催化性能，所述的碳涂敷在浸渍/干燥步骤期间活性钴相沉积到载体上并进入其中之前进行。

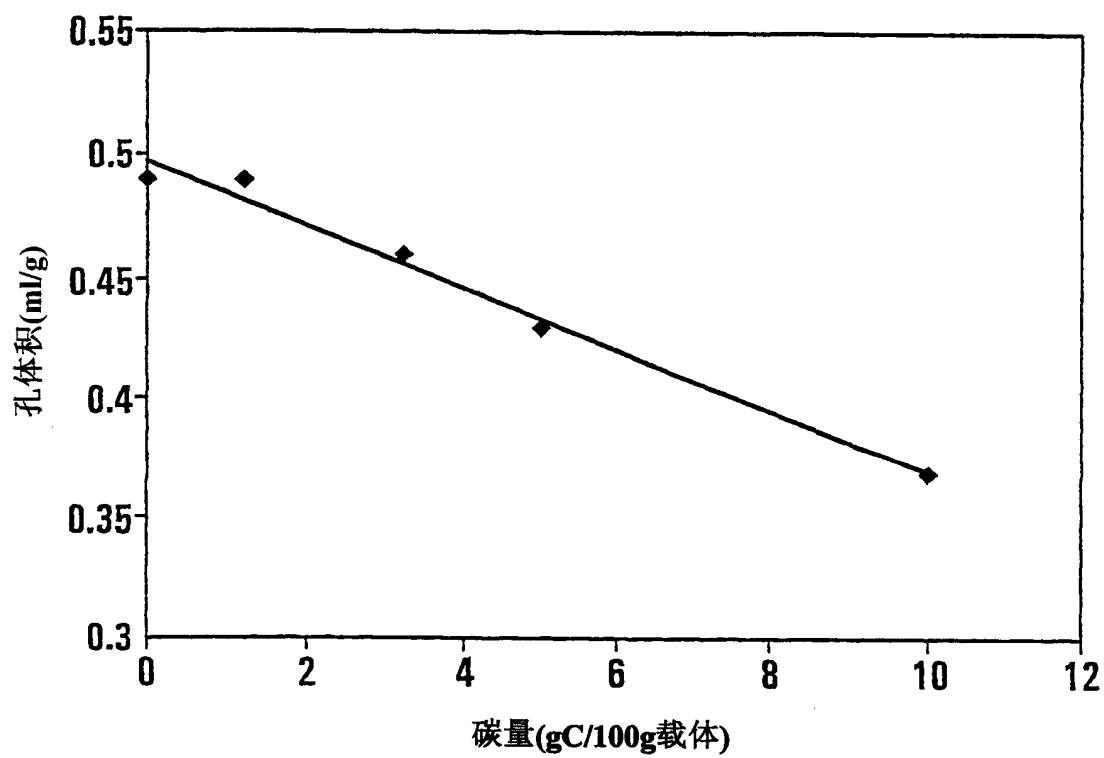


图1