

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710099011.X

[51] Int. Cl.

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 23/70 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 10 月 3 日

[11] 公开号 CN 101045206A

[22] 申请日 2007.5.8

[21] 申请号 200710099011.X

[71] 申请人 北京大学

地址 100871 北京市海淀区颐和园路 5 号北京
大学

[72] 发明人 寇元 颜宁 肖超贤 蔡志鹏

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 关畅

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种进行费托合成反应的方法及其专用催化
剂

[57] 摘要

本发明公开了一种进行费托合成反应的方法及其专用催化剂。该过渡金属纳米催化剂，包括过渡金属纳米粒子和高分子稳定剂，过渡金属纳米粒子分散在液体介质中形成胶体。本发明进行费托合成反应的方法，是将 CO 和 H₂ 在催化剂作用下进行催化反应，所用催化剂即为本发明过渡金属纳米催化剂。催化剂能够在反应条件下实现三维自由旋转，具有很好的低温活性，在 100 - 200℃ 下即可催化费托合成，远比现行工业催化剂需要的条件 (200 - 350℃) 温和；并且，过渡金属纳米粒子的粒径较小，分布较窄，有利于控制产物的分布；烃类产物容易与催化剂分离，催化剂可实现回收和循环利用，具有广阔的应用前景。

1、一种过渡金属纳米催化剂，包括过渡金属纳米粒子和高分子稳定剂，所述过渡金属纳米粒子分散在液体介质中形成稳定胶体。

2、根据权利要求1所述的过渡金属纳米催化剂，其特征在于：所述过渡金属纳米粒子的粒径为1—10nm；优选为 $1.8\pm 0.4\text{nm}$ ；所述过渡金属选自Ru、Co、Ni、Fe和Rh中的一种或几种。

3、根据权利要求1或2所述的过渡金属纳米催化剂，其特征在于：所述过渡金属纳米催化剂按如下步骤制备：

将过渡金属盐与高分子稳定剂混合分散于液体介质中，在100—200℃下以 H_2 还原，得到所述过渡金属纳米催化剂。

4、根据权利要求3所述的过渡金属纳米催化剂，其特征在于：所述还原反应 H_2 的压力为0.1—4MPa，反应时间为2小时。

5、根据权利要求3所述的过渡金属纳米催化剂，其特征在于：所述高分子稳定剂与过渡金属盐的摩尔比为400:1—1:1；过渡金属盐在液体介质中浓度为0.0014—0.014 mol/L。

6、根据权利要求3所述的过渡金属纳米催化剂，其特征在于：所述过渡金属盐选自 $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 中的一种或几种；所述高分子稳定剂为聚乙烯基吡咯烷酮或[BVIMPVP]Cl；所述液体介质选自水、醇类、烃类、醚类和离子液体，优选为水、乙醇、环己烷、1,4-二氧六环或[BMIM][BF₄]离子液体。

7、一种进行费托合成反应的方法，是将CO和 H_2 在催化剂作用下进行催化反应，其特征在于：所述催化剂为权利要求1—6任一所述的过渡金属纳米催化剂。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于：所述催化反应的温度为100—200℃，优选为100℃或150℃。

9、根据权利要求7所述的方法，其特征在于：CO和 H_2 的总压力为0.1—10MPa；优选为3MPa。

10、根据权利要求7所述的方法，其特征在于：催化反应中， H_2 / CO的摩尔比为0.5—3: 1；优选为0.5、1.0或2.0。

一种进行费托合成反应的方法及其专用催化剂

技术领域

本发明涉及一种进行费托合成反应的方法及其专用催化剂。

背景技术

费托合成反应指一氧化碳和氢气（合成气）在铁、钴、钌等金属催化作用下转化为烃类的反应，其产物分布很宽，从 C₁(甲烷)开始呈连续分布。由于石油资源日益枯竭，而煤、天然气、生物质等资源相对丰富，从煤、天然气、生物质等出发生产合成气，再由合成气通过费托合成制烃（汽油，柴油等），可以缓解对石油资源的依赖，对国家安全和社会利益都有很重要的意义。

目前，在现有费托合成反应条件下，希望得到的汽油、柴油（主要是 C₅₊）选择性较低，而不能利用的甲烷选择性偏高；CO 转化不完全，需要在尾气中回收利用，从而增加生产成本；反应的温度一般在 200-350°C，但是费托合成反应是一个放热反应，高温对反应平衡是不利的，而且容易使催化剂局部过热而烧结；此外费托合成普遍采用块状的熔铁或担载在 SiO₂ 等载体表面的铁、钴、钌等催化剂，此类催化剂由于活性组分被束缚在载体的 2 维表面，不能自由旋转，裸露的催化剂表面积及活性位相对较少，从而降低了反应活性。根据文献报道，催化活性最高的是钌，其次是铁和钴；反应温度基本在 200-350°C，体系的总压力为 1-50 atm 左右。虽然，有在 100-140°C 下非担载的钌催化 CO 加氢的报道，但是需要的总压力非常苛刻，通常为 1000 atm（Robert B. Anderson, in “The Fischer-Tropsch synthesis”, pp.104-105, Academic Press, 1984），得到的产物分子量很大，大部分为大于 10000 的聚乙烯。

发明内容

本发明的目的是提供一种反应速率高、反应温度低的进行费托合成反应的方法及其专用过渡金属催化剂。

该过渡金属纳米催化剂，包括过渡金属纳米粒子和高分子稳定剂，过渡金属纳米粒子分散在液体介质中形成稳定胶体。

过渡金属纳米粒子的粒径为 1—10 nm；优选为 1.8±0.4 nm；过渡金属选自 Ru、Co、Ni、Fe 和 Rh 中的一种或几种。

该过渡金属纳米催化剂可按如下步骤制备：

将过渡金属盐与高分子稳定剂混合分散于液体介质中，在 100—200℃下以 H₂ 还原，得到所述过渡金属纳米催化剂。

还原反应的压力为 0.1—4.0MPa，反应温度为 100-200℃，反应时间为 2 小时。高分子稳定剂与过渡金属盐的摩尔比为 400:1—1:1，过渡金属盐在液体介质中浓度为 0.0014—0.014 mol/L。常用的过渡金属盐选自 Ru、Co、Ni、Fe 和 Rh 中的一种或几种；所述高分子稳定剂为聚乙烯基吡咯烷酮或 poly[(N-Vinyl-2-pyrrolidone)-co-(1-vinyl-3-alkylimidazolium halide)]（一种共聚高分子，简称[BVIMPVP]Cl，制备方法见 J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9694-9695）；所述液体介质选自水、醇类、烃类、醚类和离子液体，优选为水，乙醇，环己烷，1,4-二氧六环或[BMIM][BF₄] 离子液体。

本发明进行费托合成反应的方法，是将 CO 和 H₂ 在催化剂作用下进行催化反应，所用催化剂为本发明过渡金属纳米催化剂。

催化反应的温度为 100—200℃，优选为 150℃。CO 和 H₂ 的总压力为 0.1—10MPa；优选为 3MPa。催化反应中，H₂ / CO 的摩尔比为 0.5—3: 1；优选为 0.5、1.0 或 2.0。

本发明先制备了一种过渡金属纳米催化剂，催化剂是一种纳米级（1-10 nm）的金属纳米粒子，可以均匀分散在液体介质中，形成稳定的胶体，该胶体在反应前后不会聚沉。催化剂能够在反应条件下实现三维自由旋转，具有很好的低温活性，在 100—200℃下即可催化费托合成，远比现行工业催化剂需要的条件（200-350℃）温和；并且，过渡金属纳米粒子的粒径较小，分布较窄，有利于控制产物的分布；烃类产物容易与催化剂分离，催化剂可实现回收和循环利用，具有广阔的应用前景。

附图说明

图 1 为本发明钌纳米催化剂的电镜照片和粒径分布图。

具体实施方式

本发明进行费托合成反应主要是利用一种过渡金属纳米粒子催化剂，该催化剂可按照如下过程制备：

将过渡金属盐与高分子稳定剂混合分散于液体介质中，在 100—200℃下以 H₂ 还原，得到该过渡金属纳米催化剂。

其中，常用过渡金属盐为 RuCl₃·nH₂O、CoCl₂·6H₂O、NiCl₂·6H₂O、FeCl₃·6H₂O、RhCl₃·nH₂O，当选用不同过渡金属元素的盐时，可以得到混合过渡金属纳米催化剂；高分子稳定剂为聚乙烯基吡咯烷酮等；液体介质选自水、醇类、烃类、醚类和离子液体等，优选为水，乙醇，环己烷，1,4-二氧六环或[BMIM][BF₄] 离子液体。高分子稳

定剂与过渡金属盐的摩尔比为 400:1—1:1；过渡金属盐在液体介质中浓度为 0.0014—0.014 mol/L。

进行还原反应时，优选的压力为 0.1—4.0MPa，优选为 2MPa；优选的反应温度为 150℃，反应时间为 2 小时。

应用上述催化剂进行费托合成反应，是在催化剂体系中，充入一定压力的 H₂ 和 CO 合成气，在适当温度下即可以开始反应。反应介质即为催化剂所分散的液体介质。

在上述费托合成反应过程中，反应温度在 100—200℃之间，优选为 150℃；反应压力为 0.1—10MPa，优选为 3MPa；合成气中，H₂ / CO 的摩尔比为 0.5—3: 1，优选为 0.5、1.0 或 2.0。

各种反应条件下的产物分布比较一致，主要为正构烷烃，有少量异构烷烃和 α -烯烃。在以下的各具体实施例中，产物的典型分布为：C₁ 3.4-6.3%，C₂-C₄ 13.2-18.0%，C₅-C₁₂ 53.2-56.9%，C₁₃-C₂₀ 16.9-24.2%，C₂₁₊ 1.5-4.9%。可用的 C₅₊占到产物总量的 76.7-83.4%。

以下结合具体的实施例来描述本发明反应过程。

实施例 1、

将 73mg RuCl₃·nH₂O 和 620mg 聚乙烯基吡咯烷酮（聚乙烯基吡咯烷酮：Ru=20，摩尔比，下同）加入到 20ml 水中，搅拌混匀，然后加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150℃, 20 atm H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。制备的钌纳米粒子平均粒径为 1.8±0.4 nm，钌纳米粒子的透射电镜照片和粒径分布分别如图 1a 和图 1b 所示。

将催化剂冷至室温，放出残余气体，然后充入 10 atm CO, 20 atm H₂，在 150℃ 下反应。反应结果见表 1。

实施例 2

将 73mg RuCl₃·nH₂O 和 106mg 聚乙烯基吡咯烷酮（聚乙烯基吡咯烷酮：Ru=3.4）加入到 20ml 1,4-二氧六环中，搅拌混匀，然后加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150℃, 20 atm H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。冷至室温，放出残余气体，充入 10 atm CO, 20 atm H₂，在 150℃ 下反应。反应结果见表 1。

实施例 3

将 73mg RuCl₃·nH₂O 和 106mg 聚乙烯基吡咯烷酮（聚乙烯基吡咯烷酮：Ru=3.4）加入到 20ml 乙醇中，搅拌混匀，然后加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150℃, 20 atm

H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。冷至室温，放出残余气体，充入 10 atm CO, 20 atm H₂，在 150°C 下反应。反应结果见表 1。

实施例 4

将 73mg RuCl₃·nH₂O 和 1.4mmol poly[(N-Vinyl-2-pyrrolidone)-co-(1-vinyl-3-alkylimidazolium halide)] (简称[BVIMPVP]Cl, 按单体分子量为 126 计算) 的甲醇溶液加入到 10ml [BMIM][BF₄]离子液体中，搅拌混匀，在 60°C 旋蒸 1h, 除去甲醇，剩余溶液加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150°C, 20 atm H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。冷至室温，放出残余气体，充入 10 atm CO, 20 atm H₂，在 150°C 下反应。反应结果见表 1。

实施例 5

将 73mg RuCl₃·nH₂O 和 620mg 聚乙烯基吡咯烷酮 (聚乙烯基吡咯烷酮: Ru=20) 加入到 20ml 水中，搅拌混匀，然后加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150°C, 20 atm H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。冷至室温，放出残余气体，充入 10 atm CO, 5 atm H₂，在 150°C 下反应。反应结果见表 1。

实施例 6

将 73mg RuCl₃·nH₂O 和 620mg 聚乙烯基吡咯烷酮 (聚乙烯基吡咯烷酮: Ru=20) 加入到 20ml 水中，搅拌混匀，然后加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150°C, 20 atm H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。冷至室温，放出残余气体，充入 10 atm CO, 20 atm H₂，在 100°C 下反应。反应结果见表 1。

实施例 7

将 7.3mg RuCl₃·nH₂O 和 62mg 聚乙烯基吡咯烷酮 (聚乙烯基吡咯烷酮: Ru=20) 加入到 20 ml 水中，搅拌混匀，然后加入到容积为 60ml 的高压釜中，在 150°C, 20 atm H₂ 下还原 2 小时，即制得反应用催化剂。冷至室温，放出残余气体，充入 10 atm CO, 20 atm H₂，在 150°C 下反应。反应结果见表 1。

表 1. 过渡金属纳米粒子在不同溶剂中的费托合成反应活性

实施例	反应条件	下降总压力	转化频率 (按 CO 计, 摩尔 CO/(摩尔 Ru·小时))

实施例 1	聚乙烯基吡咯烷酮:Ru=20:1, 20.0 ml 水, 2.79×10^{-4} mol Ru, 150 °C, 20.0 atm H ₂ , 10.0 atm CO	26.2atm/14h	6.1
实施例 2	聚乙烯基吡咯烷酮:Ru=3.4:1, 20.0 ml 1,4-二氧六环, 2.79×10^{-4} mol Ru, 150 °C, 20.0 atm H ₂ , 10.0 atm CO	1atm/8h	0.42
实施例 3	聚乙烯基吡咯烷酮:Ru=3.4:1, 20.0 ml 乙醇, 2.79×10^{-4} mol Ru, 150 °C, 20.0 atm H ₂ , 10.0 atm CO	1atm/10h	0.32
实施例 4	[BVIMPVP]Cl:Ru=5:1, 10.0ml[BMIM][BF ₄]离子液体, 2.79×10^{-4} mol Ru, 150 °C, 20.0 atm H ₂ , 10.0 atm CO	3.2atm/14.3h	0.52
实施例 5	聚乙烯基吡咯烷酮:Ru=20:1, 20.0 ml 水, 2.79×10^{-4} mol Ru, 150 °C, 5.0 atm H₂ , 10.0 atm CO	8atm/11.5h	2.3
实施例 6	聚乙烯基吡咯烷酮:Ru=20:1, 20.0 ml 水, 2.79×10^{-4} mol Ru, 100 °C , 20.0 atm H ₂ , 10.0 atm CO	3.4atm/15h	0.74
实施例 7	聚乙烯基吡咯烷酮:Ru=20:1, 20.0 ml 水, 2.79×10^{-5} mol Ru, 150 °C, 20.0 atm H ₂ , 10.0 atm CO	6.2atm/15.5h	13

以上结果表明, 该过渡金属纳米催化剂在 100-150°C 就具有好的催化活性, 比工业费托催化剂的温度 (200-350°C) 显著降低。产物中可用的 C₅₊组分含量也较高 (76.7-83.4%), 因而该过渡金属纳米催化剂具有很好的工业应用前景。

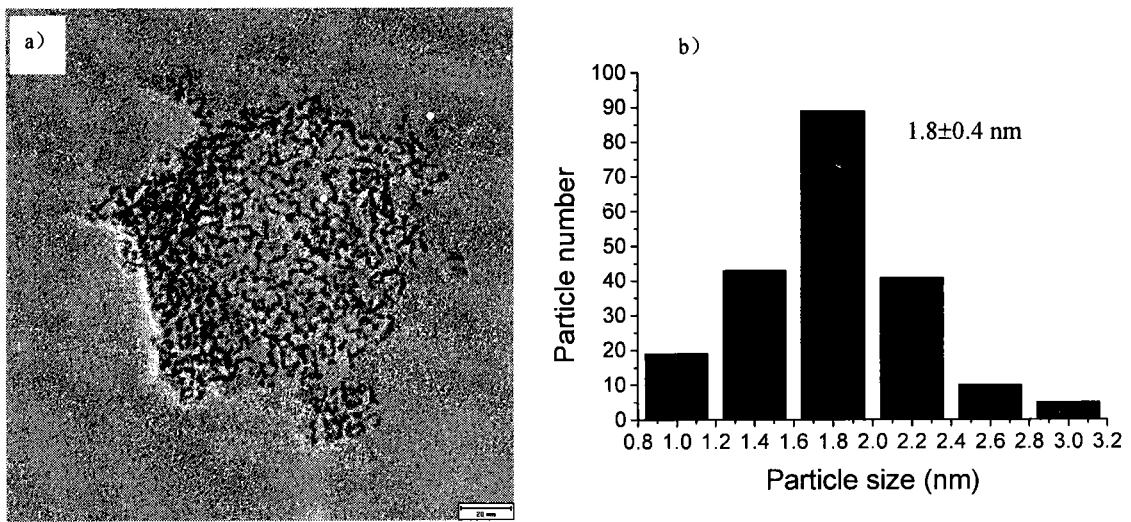


图 1