



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103599788 B

(45) 授权公告日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201310529488. 2

(22) 申请日 2013. 11. 01

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22 号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺
石油化工研究院

(72) 发明人 袁长富 李杰 张舒冬 倪向前
尹泽群 刘全杰

(51) Int. Cl.

B01J 23/83(2006. 01)

B01J 23/889(2006. 01)

C10G 2/00(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102397784 A, 2012. 04. 04,

CN 102861587 A, 2013. 01. 09,

CN 102861587 A, 2013. 01. 09,

CN 1058357 A, 1992. 02. 05,

房玉真. 纳米钙钛矿催化剂用于CO加氢反应的研究. 《中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑》. 2012, (第 6 期), 第 B014-107 页.

房玉真. 纳米钙钛矿催化剂用于CO加氢反应的研究. 《中国博士学位论文全文数据库 工程科技 I 辑》. 2012, (第 6 期), 第 B014-107 页.

审查员 蒋美玲

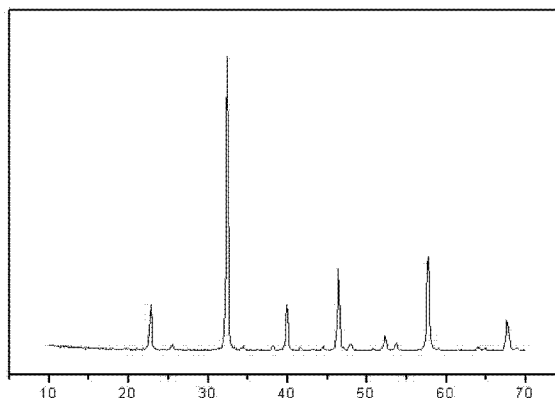
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种用于 CO 加氢的钴基催化剂及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开一种用于 CO 加氢的催化剂, 所述催化剂由具有钙钛矿结构的复合金属氧化物和金属助剂组成, 具有钙钛矿结构的复合金属氧化物结构式为 ABO_{3-y} , 其中, A 为稀土金属, B 为至少包括钴的过渡金属, 钴与其余过渡金属的摩尔比不低于 3:1, 优选不低于 4:1, y 为复合氧化物中存在的氧空位的摩尔数; 以催化剂的重量计, 金属助剂单质含量为 1-15%, 优选 5%-10%。该催化剂能够提高液态烃产物中柴油馏分的比例、降低甲烷的选择性。



1. 一种用于 CO 加氢的费托合成催化剂,其特征在于:所述催化剂由稀土金属钕和过渡金属钛和钴组成的具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ 和助剂锌组成,其中复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ 中 $0.8 < x < 0.95$,以催化剂的重量计,助剂锌单质含量为 5-10%。

2. 权利要求 1 所述催化剂的制备方法,其特征在于:包括具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ 的制备及助剂锌的负载过程。

3. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:以硝酸钕、硝酸钴、硝酸钛为前驱体,以柠檬酸或乙二醇为络合剂,配成溶液并混合搅拌均匀,然后进行水分蒸发,溶液由透明的溶胶转变成粘稠的凝胶,最后干燥、焙烧,焙烧后制备出具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$,其中 $0.8 < x < 0.95$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于:络合剂与金属离子摩尔比为 1:1 ~ 8:1;配制和搅拌溶液在 20 ~ 90°C;搅拌速率为 200 ~ 500rpm;搅拌时间为 3 ~ 8 小时;干燥温度为 60 ~ 200°C;干燥时间为 1 ~ 36 小时;焙烧温度为 600 ~ 1000°C,焙烧时间为 2~15 小时。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其特征在于:络合剂与金属离子摩尔比为 1:1 ~ 4:1;配制和搅拌溶液在 50 ~ 70°C 下进行;搅拌速率为 300 ~ 400rpm;搅拌时间为 4 ~ 6 小时;干燥温度为 80 ~ 150°C;干燥时间为 8 ~ 24 小时;焙烧温度为 700 ~ 900°C,焙烧时间 3 ~ 8 小时。

6. 根据权利要求 2 所述的方法,其特征在于:所述的助剂锌负载过程采用浸渍法。

7. 根据权利要求 6 所述的方法,其特征在于:在具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ 上采用等体积浸渍法负载金属助剂 Zn,其中 $0.8 < x < 0.95$ 。

8. 权利要求 1 所述催化剂的还原方法,其特征在于:还原温度为 400 ~ 1000°C,还原时间为 1-5h,还原气氛为氢气或 C1-C3 的低碳烷烃。

9. 根据权利要求 8 所述的还原方法,其特征在于:还原温度为 500-700°C,还原气氛为 C1-C3 的低碳烷烃。

一种用于 CO 加氢的钴基催化剂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于 CO 加氢的钴基催化剂及其制备方法和应用,具体地说涉及一种以合成气为原料,制备碳原子分布集中的 CO 加氢钴基费托合成催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 液体燃料是现代社会赖以运转的血液,它主要是通过原油炼制、加工来生产的。近年来,由于对原油供给前景的担忧造成了液体燃料价格持续上涨,同时液体燃料的大量使用也带来了严重的环境污染问题,建立可持续的清洁液体燃料生产方法是解决上述两个问题的有效手段。费托合成工艺是指将煤、天然气、生物质等含碳资源先转化为合成气(CO 和 H₂的混合物),再将合成气在催化剂上聚合为气态、液态和固态烃的过程,后面的合成气聚合反应过程被称为费托合成反应(Fischer-Tropsch Synthesis)。费托合成制备的液态烃经过加氢提质后,具有与石油炼制生产的液体燃料相同的性质。由于煤、天然气的已知贮量远大于石油的探明贮量,生物质是一种可再生的资源,因此费托合成工艺可以在较长的时间内为社会提供充足的以汽油和柴油等为代表的液体燃料,是理想的生产替代石油燃料的技术。

[0003] 费托反应是在催化剂上进行的,具有优异性能的催化剂(高活性、高选择性、高稳定性)是实现高效费托合成工艺的技术保障。催化剂活性高,能够提高反应装置的单位生产率,选择性高可以提高反应原料的利用率,稳定性高有利于维持反应装置的满负荷运转、减少非正常停车。在对费托反应的长期研究中发现:镍、钨、铁和钴具有费托反应活性。镍基催化剂在费托反应条件下,会产生太多的甲烷,同时自身易于生成挥发性的羰基镍而从反应器中流失,难以实现工业应用。钨是已知的最活泼的费托反应催化剂,但它的高昂价格和有限的贮量阻碍了它在工业费托装置上的使用,它一般是以助剂形式添加到铁基和钴基催化剂中、改善它们的反应性能。只有铁基和钴基催化剂被成功地使用于费托合成工业。铁基催化剂和钴基催化剂在反应性能上有着较大差别。

[0004] 铁基催化剂可以具有很高的反应活性,但研究 [Fuel 76(1997)273.] 发现随着 CO 转化率升高,发生反应的 CO 以更高的比例转化为 CO₂而不是烃,即生成烃的选择性随着 CO 转化率升高而下降。为了获得较高的烃产率,铁基催化剂被认为适宜以较低的 CO 单程转化率工作,通过反应尾气循环进行二次反应方式达到高的 CO 总转化率(合成气利用率)和高的烃选择性,但这种工作方式增加了尾气分离、气体循环压缩等工作量及相应的能耗,限制了费托合成工艺的总效率提高。

[0005] 与铁基催化剂反应性能形成对照的是钴基催化剂,它的性能受费托反应中生成水的影响较少,由于它的水汽变换活性很弱,合成气中的 CO 主要是转化为烃。所以,使用钴基催化剂的费托合成工艺能够以高的单程转化率方式工作,可以省却对反应尾气压缩循环的操作,缩短了工艺流程,有利于提高费托合成工艺的总效率。

[0006] US6765026B2 公开了一种应用特殊催化剂进行催化的费托合成方法。该方法采用

的催化剂前驱体为一种铁族(尤其是钴)金属的可溶化合物或盐和铂的可溶化合物或盐。将前驱体与羟基胺或氢氧化铵的溶液接触,得到一种特殊的催化剂,使 C_5^+ 烃类选择性达到 58%~80%。

[0007] CN101224430A 报道了一种疏水有机物改性钴基费托合成催化剂,贵金属和钴负载到二氧化硅载体上,然后进行有机改性。其中当贵金属采用 Pt 时,催化剂体系 15%Co0.8%Pt/SiO₂,有机改性试剂采用二甲基二乙氧基硅烷改性,在加压固定床上,反应条件为 230℃,1.0MPa,1000h⁻¹ (V/V),H₂/CO=3/1,CO 的转化率为 72.7%。

[0008] CN200810039490.0 公开了一种用于费托合成的沉淀铁钴催化剂,该催化剂的组成包括:元素铁、元素钴 2~50g/100gFe,元素钾 1~10g/100gFe 以及以二氧化硅重量计的含硅氧物质 5~100g/100gFe。制备方法为将沉淀剂加入含铁溶液和含钴溶液的混合溶液,待沉淀老化 24h 后,洗涤过滤,获得含铁钴的共沉淀滤饼,将去离子水加入滤饼中,打浆使其均匀,在不断匀速搅拌下加入二氧化硅粉末和碳酸钾粉末,或者加入二氧化硅粉末和硅酸钾胶体,混合均匀,将所制得催化剂浆料干燥、焙烧,即得到所述沉淀铁钴催化剂,其重量比组成为 Fe:Co:K:SiO₂=100:2~50:1~10:5~100。所述催化剂浆料的焙烧温度为 400~500℃、焙烧时间为 2~6 小时。该方法同样具有较高的气体转化率。

[0009] 综上所述,钴基费托合成催化剂相比铁基催化剂而然,在合成气的转化率及降低二氧化碳的选择性上具有明显的优势,但是在高转化率的同时也存在着液态烃产物分布比较分散,碳链过长石蜡组分偏多,甲烷的选择性高等问题;不利于后续的加工利用,这些问题的解决能够进一步提高钴基费托合成催化剂的应用及推广。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明公开一种用于 CO 加氢的钴基费托合成催化剂及其制备方法和应用。该催化剂能够提高液态烃产物中柴油馏分的比例、降低甲烷的选择性。

[0011] 一种用于 CO 加氢的催化剂,所述催化剂由具有钙钛矿结构的复合金属氧化物和金属助剂组成,具有钙钛矿结构的复合金属氧化物结构式为 ABO_{3-y},其中,A 为稀土金属,B 为至少包括钴的过渡金属,钴与其余过渡金属的摩尔比不低于 3:1,优选不低于 4:1,y 为复合氧化物中存在的氧空位的摩尔数;以催化剂的重量计,金属助剂单质含量为 1-15%,优选 5%-10%。

[0012] 本发明用于 CO 加氢的催化剂中,所述的稀土金属包括镧、铈、镨、钕、钷、铈、铈、钆、钇、铈、钆、铈中的一种或几种。所述的过渡金属除钴外包括铁、镍、锰、铜、锌、铬、钒、钛、钼、钨中的一种或几种。所述的助剂为现有费托合成技术中所用的各种助剂,如锆、钾、钨、铂、镍、锰、铜、锌、铬、钒、钛、钼、钨中的一种或几种。

[0013] 本发明用于 CO 加氢的催化剂中,所述催化剂由稀土金属钕和过渡金属钛和铁组成的具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 NdTi_{1-x}Co_xO_{3-y},其中 0.8<x<0.95 和助剂锌组成。含钕钙钛矿结构的复合金属氧化物能够与助剂锌产生协同作用进一步提高液态烃产物中柴油馏分。

[0014] 一种用于 CO 加氢的催化剂的制备方法,包括具有钙钛矿结构的复合金属氧化物的制备及金属助剂负载过程。

[0015] 本发明方法中,所述的具有钙钛矿结构的复合金属氧化物的制备采用络合法,但

不局限于该方法。所述的络合法包括如下过程：首先将计量比的稀土金属与含铁的过渡金属前驱体与络合剂混合配成溶液并搅拌均匀，然后进行水分蒸发，溶液由透明的溶胶转变成粘稠的凝胶，最后干燥、焙烧，焙烧后制得具有钙钛矿结构的复合金属氧化物。以制备具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ ，其中 $0.8 < x < 0.95$ 为例，具体包括如下内容：以硝酸钕、硝酸钛、硝酸镍为前驱体，以柠檬酸或乙二醇为络合剂，配成溶液并混合搅拌均匀，然后进行水分蒸发，溶液由透明的溶胶转变成粘稠的凝胶，最后干燥、焙烧，焙烧后的样品即为用于 CO 加氢的催化剂。

[0016] 上述络合法制备具有钙钛矿结构的复合金属氧化物中，络合剂与金属离子摩尔比为 $1:1 \sim 8:1$ ，优选为 $1:1 \sim 4:1$ 。配制和搅拌溶液在 $20 \sim 90^\circ\text{C}$ ，优选为 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 下进行。搅拌速率为 $200 \sim 500\text{rpm}$ ，优选为 $300 \sim 400\text{rpm}$ 。搅拌时间为 $3 \sim 8$ 小时，优选为 $4 \sim 6$ 小时。干燥温度为 $60 \sim 200^\circ\text{C}$ ，优选为 $80 \sim 150^\circ\text{C}$ 。干燥时间为 $1 \sim 36$ 小时，优选为 $8 \sim 24$ 小时。焙烧温度为 $600 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，焙烧时间为焙烧 $2 \sim 15$ 小时，优选为在 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 下焙烧 $3 \sim 8$ 小时。

[0017] 本发明方法中，所述的金属助剂负载过程采用浸渍法，等体积浸渍或过体积浸渍均可。可以根据实际情况进行一次浸渍或多次浸渍。例如在具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-y}$ ($0.8 < x < 0.95$) 上采用等体积浸渍法负载金属助剂 Zn。

[0018] 一种用于 CO 加氢的催化剂的还原方法，还原温度为 $400 \sim 1000^\circ\text{C}$ ，优选 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ ，还原时间为 $1 \sim 5\text{h}$ ，还原气氛为氢气或 C1-C3 的低碳烷烃，优选后者。采用低碳烷烃还原的 CO 加氢催化剂能够在还原的同时对催化剂进行适当的改性处理，降低甲烷的选择性。

[0019] 本发明采用 B 位含钴的具有钙钛矿结构的复合金属氧化物作为费托合成催化剂，在保持高转化率的同时提高了液态烃产物中柴油馏分的含量，降低了甲烷的选择性，解决了现有技术中钴基费托合成催化剂普遍存在的液态烃产物碳原子数高且分布广、甲烷选择性偏高的问题。本发明具有钙钛矿结构的复合金属氧化物的制备过程中，制备条件的变化会严重影响钙钛矿结构的生成及纯度。在所有的条件控制中，焙烧温度的选取是至关重要的，现有技术中的某些催化剂虽然组成和本发明比较相近，但是由于组分含量及内在的晶形结构明显不同，所以不具有本发明催化剂的优良性能。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例 1 制备的具有钙钛矿结构的复合金属化合物 LaCoO_{3-y} 的 XRD 图。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例进一步说明本发明方法的过程和效果，但不局限于以下实施例。

[0022] 实施例 1

[0023] 配制含有硝酸钴和硝酸镧的混合水溶液，按柠檬酸与混合水溶液中金属离子总量摩尔比为 $1.2:1$ 称取适量柠檬酸，向混合水溶液中缓慢的加入柠檬酸，边滴加边搅拌。搅拌 5 个小时后，棕色溶液已经脱水变成粘稠状的凝胶，将凝胶取出放入到 110°C 的干燥箱中，干燥过夜。然后取出干燥后的前驱物，置于马弗炉中在 800°C 下恒温焙烧 4 个小时，得到具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 LaCoO_{3-y} ，采用浸渍法在复合金属氧化物 LaCoO_{3-y} 上负载

重量含量为 5% 的助剂钾, 在 80℃ 干燥 8 小时, 在 350℃ 中焙烧 4 小时, 制得催化剂记为 C-1, 评价结果见表 1。

[0024] 实施例 2

[0025] 配制含有硝酸钴、硝酸铈和硝酸钛的混合水溶液, 按柠檬酸与混合水溶液中金属离子总量摩尔比为 2 : 1 称取适量柠檬酸, 向混合水溶液中缓慢的加入柠檬酸, 边滴加边搅拌。搅拌 5 个小时后, 棕色溶液已经脱水变成粘稠状的凝胶, 将凝胶取出放入到 110℃ 的干燥箱中, 干燥过夜。然后取出干燥后的前驱物, 置于马弗炉中在 700℃ 下恒温焙烧 6 个小时, 得到具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{CeCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-y}$, 采用浸渍法在复合金属氧化物 $\text{CeCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ 上负载重量含量为 10% 的锌, 制得催化剂记为 C-2, 评价结果见表 1。

[0026] 实施例 3

[0027] 配制含有硝酸钕、硝酸钴和硝酸钛的混合水溶液, 按柠檬酸与混合水溶液中金属离子总量摩尔比为 2 : 1 称取适量柠檬酸, 向混合水溶液中缓慢的加入柠檬酸, 边滴加边搅拌。搅拌 5 个小时后, 棕色溶液已经脱水变成粘稠状的凝胶, 将凝胶取出放入到 110℃ 的干燥箱中, 干燥过夜。然后取出干燥后的前驱物, 置于马弗炉中在 700℃ 下恒温焙烧 6 个小时, 得到具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-y}$, 采用浸渍法在复合金属氧化物 $\text{NdCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{O}_{3-y}$ 上负载重量含量为 10% 的锌, 制得催化剂记为记为 C-3, 评价结果见表 1。

[0028] 实施例 4

[0029] 配制含有硝酸钕、硝酸钴和硝酸钛的混合水溶液, 按柠檬酸与混合水溶液中金属离子总量摩尔比为 4 : 1 称取适量柠檬酸, 向混合水溶液中缓慢的加入柠檬酸, 边滴加边搅拌。搅拌 5 个小时后, 棕色溶液已经脱水变成粘稠状的凝胶, 将凝胶取出放入到 110℃ 的干燥箱中, 干燥过夜。然后取出干燥后的前驱物, 置于马弗炉中在 600℃ 下恒温焙烧 8 个小时, 得到具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{3-y}$, 采用浸渍法在复合金属氧化物 $\text{NdTi}_{0.15}\text{Co}_{0.85}\text{O}_{3-y}$ 上负载重量含量为 5% 的助剂锌, 在 80℃ 干燥 8 小时, 在 350℃ 中焙烧 4 小时, 制得催化剂 C-4, 评价结果见表 1。

[0030] 实施例 5

[0031] 配制含有硝酸钴、硝酸铈的混合水溶液, 按柠檬酸与混合水溶液中金属离子总量摩尔比为 3 : 1 称取适量柠檬酸, 向混合水溶液中缓慢的加入柠檬酸, 边滴加边搅拌。搅拌 5 个小时后, 棕色溶液已经脱水变成粘稠状的凝胶, 将凝胶取出放入到 110℃ 的干燥箱中, 干燥过夜。然后取出干燥后的前驱物, 置于马弗炉中在 1000℃ 下恒温焙烧 5 个小时, 得到具有钙钛矿结构的复合金属氧化物 CeCoO_{3-y} , 采用浸渍法在复合金属氧化物 CeCoO_{3-y} 上负载重量含量为 8% 的助剂锰, 制得催化剂记为 C-5, 评价结果见表 1。

[0032] 比较例 1

[0033] 采用常规的共沉淀法制得非钙钛矿结构的钴、镧复合金属氧化物, 焙烧温度为 450℃, 然后浸渍助剂钾, 制得催化剂记为 B1, 氧化物中镧、钴、钾的重量含量同实施例 1, 评价结果见表 1。

[0034] 对上述实施例及比较例制备的催化剂进行活性评价, 评价试验在高压连续搅拌釜式反应器中进行, 以石蜡作为溶剂。首先对催化剂进行还原 5 小时, 还原温度为 650℃, 其中实施例 3 采用甲烷气还原, 其余采用氢气还原。还原后将催化剂放入反应器内进行费托合成反应, 反应具体条件为 200℃, 1000h^{-1} , 2.0MPa, $\text{H}_2/\text{CO}=2$ (摩尔比)。200h 的运转结果见表

1, CO 的转化率为单程转化率。

[0035] 表 1 实施例和比较例费托合成催化剂评价结果

[0036]

催 化 剂	CO 转化率 (%)	C ₅ ⁺ 选 择 性 (wt%)	CH ₄ 选 择 性 (wt%)	C12-C18 的 选 择 性 (wt%)
C-1	68.1	78.8	6.5	30
C-2	63.5	81.5	7.7	37
C-3	74.4	86.1	3.9	58
C-4	82.5	84.3	5.6	64
C-5	70.4	80.8	7.1	42
B-1	49.5	75.3	15.2	17

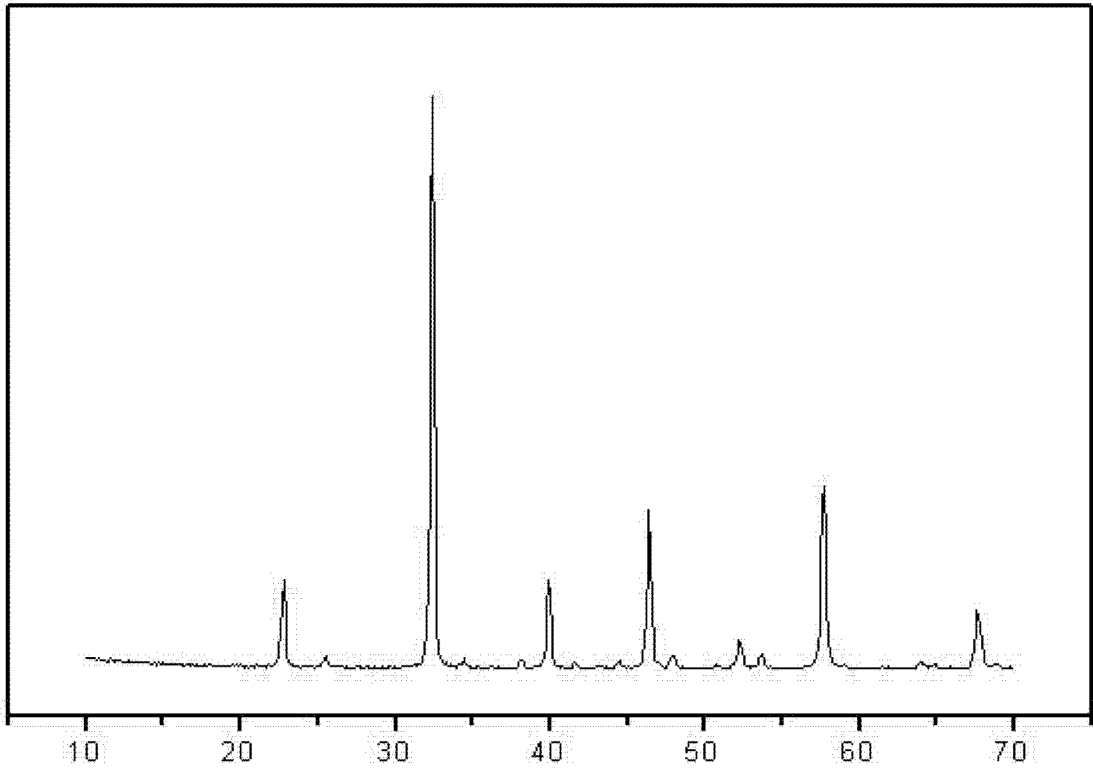


图 1