



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103748193 B

(45)授权公告日 2017.06.06

(21)申请号 201280026248.4

(22)申请日 2012.05.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103748193 A

(43)申请公布日 2014.04.23

(30)优先权数据

1101704 2011.06.01 FR

1157096 2011.08.02 FR

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.11.28

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/FR2012/051224 2012.05.31

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/164231 FR 2012.12.06

(73)专利权人 西卡特有限公司

地址 美国纽约

专利权人 道达尔公司

法国国家科学研究中心

斯特拉斯堡大学

(72)发明人 法兰西斯·吕克 夏洛特·彭

帕特里克·恩古延 库翁·彭乌

伯努瓦·德蒂莫夫斯基

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理

有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51)Int.Cl.

C10G 2/00(2006.01)

B01J 21/06(2006.01)

B01J 27/22(2006.01)

B01J 27/22A(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

(56)对比文件

US 5648312 A, 1997.07.15, 权利要求1-2,
说明书第9栏第1-8行.

EP 1985361 A1, 2008.10.29, 全文.

US 2005002838 A1, 2005.01.06, 全文.

审查员 徐国锋

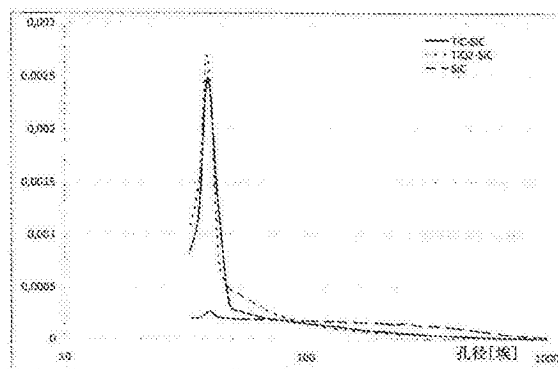
权利要求书2页 说明书10页 附图2页

(54)发明名称

用于将合成气体转化成烃的催化工艺

(57)摘要

本发明提供了一种用于将含有一氧化碳和氢气的气体混合物至少部分转化为烃类混合物的催化方法,包括:使所述气体混合物与固体催化剂接触的步骤,所述固体催化剂包括:-含有复合材料的多孔载体,所述复合材料包含SiC和碳化钛(此复合材料被称作“SiC/TiC”)和/或二氧化钛(此复合材料被称作“SiC/TiO₂”);以及-活性相。所述载体可以被制备成粒状、珠状或挤出物的形式、或者被制备成多孔泡沫的圆柱状或片状。有利的是,相对于Si+Ti的摩尔总量,钛的摩尔含量为0.5%至15%。



1. 一种将含有CO和H₂的气体混合物至少部分催化转化为烃类混合物的方法,包括使所述气体混合物与固体催化剂接触的步骤,所述固体催化剂包括:

-含有复合材料的多孔载体,该复合材料包含SiC/TiC、SiC/TiO₂、或SiC/TiC/TiO₂,以及-活性相;

其中,所述复合材料通过以下方法制备,该方法包括:制备含有至少一种硅源、至少一种碳源和至少一种钛源、以及任选的粘结剂和成形剂的混合物,在所述制备之后进行至少一次热处理,该热处理旨在将所述硅源至少部分地转化成碳化硅,并将所述钛源至少部分地转化为碳化钛,所述热处理在1200℃至1450℃下进行,并且所述的制备所述复合材料的方法还任选地包括另外的氧化步骤,所述氧化步骤在至少350℃的温度下进行,从而将所述碳化钛部分或全部地转化为二氧化钛。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述氧化步骤在至少400℃的温度下进行。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中,相对于具有活性相的所述多孔载体的总质量,所述活性相的含量为1质量%至50质量%。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述活性相的含量为5质量%至35质量%。

5. 根据权利要求3所述的方法,其中,所述活性相的含量为5质量%至30质量%。

6. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中,所述活性相主要包含钴或铁,并且可任选地包含这两种金属中的另一种金属,并且可任选地包含第7族、除所述钴之外的第8族、除所述铁之外的第9族和/或第10族中的一种或多种过渡金属。

7. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中,所述活性相包含促进剂。

8. 根据权利要求7所述的方法,其中,所述促进剂的含量为不超过2质量%。

9. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述促进剂选自由以下物质形成的组:碱土元素及其氧化物、以及过渡金属及其氧化物。

10. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,所述促进剂选自由以下物质形成的组:钪、钼、铈、铈、铈、铈、铈、稀土元素及其氧化物。

11. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中,所述多孔载体的BET比表面积大于5m²/g。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述多孔载体的BET比表面积大于30m²/g。

13. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述多孔载体的BET比表面积大于40m²/g。

14. 根据权利要求11所述的方法,其中,所述多孔载体的BET比表面积大于60m²/g。

15. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中,相对于Si+Ti的摩尔总量,所述多孔载体中钛的摩尔含量为0.5%至15%。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中,相对于Si+Ti的摩尔总量,所述多孔载体中钛的摩尔含量为0.5%至10%。

17. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其中,所述多孔载体的微孔表面积大于10m²/g。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述多孔载体的微孔表面积大于20m²/g。

19. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,通过压汞法测定,所述多孔载体的30nm至300nm范围内的孔的孔容积为大于0.12cm³/g。

20. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述孔容积为大于0.15cm³/g。

21. 根据权利要求19所述的方法,其特征在于,所述孔容积为大于 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ 。
22. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述载体为挤出物的形式。
23. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述载体为粒状的形式。
24. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述载体为多孔泡沫的形式。
25. 根据权利要求1至2中任一项所述的方法,其特征在于,所述载体为珠状的形式。
26. 一种制备和活化用于根据权利要求1至25中任一项所述的催化转化方法中的催化剂的方法,所述制备和活化方法包括:
- (a) 将活性相前体沉积至含有SiC/TiC、SiC/TiO₂或SiC/TiC/TiO₂型复合材料的多孔载体上的至少一个步骤;
- (b) 活化所述活性相前体以形成所述活性相的至少一个步骤。
27. 根据权利要求26所述的方法,其特征在于,所述前体沉积步骤包括:至少一个用所述活性相前体的溶液浸渍所述载体的步骤,随后进行干燥步骤和煅烧步骤。
28. 根据权利要求27所述的方法,其特征在于,所述煅烧在 250°C 至 450°C 下进行1至14个小时。

用于将合成气体转化成烃的催化工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及费托合成反应,更具体而言涉及用于该反应的催化剂。本发明涉及一种新型催化剂,以及该催化剂的制备工艺,其中该催化剂包括沉积于具有高比表面积的SiC/TiC和/或SiC/TiO₂载体上的钴。

背景技术

[0002] 于1923年发现的费托合成反应(本文也称作“FTS”)可将含碳原料(特别是煤)得到的一氧化碳(CO)和氢气(H₂)的混合气体(称作“合成气体”)转化为气态烃和液态烃的混合物。该反应为放热反应,并且在催化剂的存在下发生。一段时期以来,人们对于此工艺产生了新的兴趣。其原因有多种:原油的成本高、对燃料及其燃烧产生的排放物的立法限制、旨在降低能源依赖性的地理政治因素(特别是美国,其具有世界上最大的煤炭储量)、中国和印度对能源的需求不断增加(这两个国家的石油资源都很少,但具有大量的煤炭资源)、以及将生物质(仅有的无穷尽的含碳资源)用于FTS的可能性。

[0003] 于是,人们对该反应的几何学、催化剂和反应条件进行了大量的研究。具体而言,催化剂是许多研究的主题,研究了活性相的组成和微观结构,并研究了催化剂载体。

[0004] 通常,对于用于FTS的工艺,存在两大类使用两种不同类型的催化剂的工艺:浆态型工艺(slurry-type processes)(其使用钴基或铁基催化剂)和固定床工艺(其在多数情况下使用钴基催化剂)。

[0005] 用于FTS的催化剂必须能够使键连续地断开(解离CO和H₂),然后由它们进行重整(通过金属表面上的C-C偶联进行氢化和链增长)。众所周知,能够最好地解离和偶联的金属为第8族的那些金属(Co、Fe和Ru)以及Ni。对金属的选择成为选择性和催化剂价格的决定性因素。

[0006] 众所周知,铁基催化剂可通过被称作“水气转换”(CO+H₂O $\leftrightarrow$ CO₂+H₂)的反应而生成大量的CO₂。这种催化剂不适合GTL(“气体到液体”),而是适合由煤或生物质的气化产生的合成气(“煤到液体”、“生物质到液体”、低H₂/CO比)。另外,这些催化剂可产生直链烯烃以及醇、醛和酮。铑活性最高,但是也最为昂贵。因此,主要使用在稳定性、活性和成本之间达到最佳平衡的钴。

[0007] 已知的钴基催化剂通常包括沉积于具有高比表面积的耐火氧化物基载体(通常被结构掺杂剂改性)上的活性相,该活性相包含10质量%至30质量%的钴、作为促进剂的第二金属(通常为Pt、Ru或Pd)和结构掺杂剂(通常为Zr、Ba、La)。众所周知,Co粒子的大小对于FT催化剂的活性和选择性来说是决定性因素。低于8nm,则活性和选择性会显著降低,而钴粒子的最佳大小似乎为大约8nm至10nm。

[0008] 钴必须为其金属形式,因此必须将其氧化物彻底还原。然而,在氧化物基载体(通常为SiO₂、Al₂O₃、TiO₂或后两者的组合)上,由于存在较强的金属/载体相互作用,因而较小的Co粒子难以被还原。因此,将促进剂(通常为Ru、Pt、Pd)与活性相组合使用以促进其还原。已知这些贵金属会形成双金属粒子颗粒和合金,这些双金属粒子颗粒和合金会影响Co的选

择性、活性和分散性；此外，这些贵金属还会抑制失活作用。然而，过量的促进剂可能会阻塞Co的活性位点。将锆添加到氧化铝基催化剂载体中会促进沉积于所述载体上的氧化钴的还原；Zr限制了铝酸盐的生成。钴粒子必须适当地分散在载体上。如果粒子的分散较差，则钴的活性位点不能被最佳地利用。然而，良好分散的钴粒子会使一氧化碳的催化转化有所提高。

[0009] 通常，催化剂载体在FTS中扮演非常重要的角色。就其功能而言，它必须能够使Co颗粒分散、具有非常好的耐机械性（特别是在“浆态”模式中）、并且能为Co颗粒提供热稳定性。

[0010] 此外，载体还必须耐受水热条件并且耐受自费托合成过程中形成的酸和醇。然而，当存在由FTS生成的水、醇和酸的高分压时，氧化铝、二氧化钛和二氧化硅不能表现出高稳定性。因此为了克服溶解性问题，必须使这种载体稳定化。

[0011] 专利文献US6,875,720公开了通过用硅、锆和钛来保护氧化铝从而提高其耐受性；在将二氧化钛基载体(P25ex-Degussa)转化为金红石并雾化成形之后，通过加入Si从而对其加以保护。

[0012] 专利申请US2005/0124490描述了使用由二氧化硅改进的氧化铝，从而提高其对酸和醇的耐受性。专利文献US7,163,963描述了用稀土元素（特别是La或Nd）掺杂氧化铝，以提高载体的耐化学性。

[0013] 尽管TiO₂基载体也具有优异的性能，但氧化铝和二氧化硅基载体是最常用的。本领域技术人员通常认为，与前述氧化物载体相比，成型的TiO₂（特别是，通过挤出形成的粒状TiO₂、或通过雾化形成的微球状TiO₂）具有较低的耐机械性。专利文献US5,484,757描述了用于制备具有更高的机械强度的TiO₂催化剂载体的方法。

[0014] 在Journal of Catalysis236,2005年,139-152页发表的文章中，证实了对于沉积于具有大孔（直径为790nm）且具有小比表面积的金红石TiO₂上的钴基催化剂和铈促进的钴，其选择性高于在 γ -氧化铝和二氧化硅上制备的相同的催化剂。该作者指出，载体的孔分布对钴粒子的大小和形态有主要影响。

[0015] 为了消除载体的化学性质的影响，该研究团队研究了不同的氧化铝载体的孔大小对C₅₊选择性（即，对具有至少5个碳原子的烃的选择性）的影响。明确地证实了，孔的平均直径越大，C₅₊的选择性就会越好。

[0016] 在Journal of Catalysis259,2008年,第161-164页的文章中，作者没有研究钴粒子的大小，而是合成了在 γ -Al₂O₃和 α -Al₂O₃上制备的多个系列的催化剂。发现在 α 氧化铝上制备的催化剂比在 γ 氧化铝上制备的催化剂系统地更有选择性。在Applied Catalysis A: General154,2010年,第162-182页的文章中，作者观察了相同的氧化铝在不同温度下进行热处理后的结晶相的影响。孔径尺寸越大，C₅₊的选择性越高。发现在具有低孔容积(porous volume)和小比表面积的 α 氧化铝上制备的催化剂比在 γ 氧化铝上制备的相同催化剂同系物具有更高的选择性。

[0017] 在专利文献US7,351,679中，对 γ 氧化铝进行热处理，以使之含有至少10质量%的 α -Al₂O₃，并且比表面积小于50m²/g。该文献引用了在Advances in Catalysis,第39卷,1993年,第221-302页上发表的文章“Selectivity control and catalyst design in the Fischer-Tropsch synthesis:sites,pellets and reactors(费托合成中的选择性控制和

催化剂设计:位点、微球和反应器”,该文章描述了通过设计具有最佳的反应物/产物扩散的载体(或催化剂微粒),从而取得了最大的C₅₊选择性。实际上,在大孔中,α-烯烃在延长其碳链之前易于脱附。在小孔中,CO扩散将变得缓慢,导致催化剂颗粒中的CO不足和氢气富集。这种富集将会导致烯烃的氢化,从而降低重质烃的选择性。

[0018] 引入作为粒径、孔隙率、钴负载量和钴分散量的函数的参数x来表示催化剂颗粒中的扩散阻力;将其定义为:

$$[0019] \quad x = R_o^2 \phi \Theta / r_p$$

[0020] 其中:

[0021] R_o: 催化剂颗粒的直径(m)

[0022] ϕ : 催化剂的孔隙率

[0023] Θ : 催化剂位点的密度(位点/m²)

[0024] r_p: 孔的平均半径(m)

[0025] x为介于 $500 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$ 和 $1000 \times 10^{16} \text{ m}^{-1}$ 之间的值时,获得了最佳C₅₊选择性。为了改变x,最灵敏的参数为催化剂颗粒的宏观大小。在固定床中,催化剂的大小必须大于一毫米,以限制压头损失。在流化床中,x的值低于最佳值,因为不能够单独改变钴分散量、孔容积和钴负载量。

[0026] 前述文献US7,351,679提出了位于具有低比表面积(<50m²/g)、大孔的氧化铝上的钴催化剂。这样的氧化铝可通过在700℃和1300℃之间对γ氧化铝热处理1小时至15小时而得到。理想地,载体必须含有至少80%的α氧化铝,并具有小于30m²/g的比表面积。这样的载体能够合成用于C₅₊高选择性的费托反应的催化剂而具有更高的C₅₊选择性。但是,具有小的比表面积的载体不能使大量的钴沉积,并且发明人将钴沉积量限定为12质量%,以不影响C₅₊的选择性。

[0027] 因此本领域技术人员面临着比表面积、孔径和孔容积之间的平衡:材料含有的α氧化铝越多,比表面积将会越小,并且孔尺寸将会越大;相反,材料含有的γ氧化铝越多,其比表面积将会越大,但是孔将会越小。大的比表面积能使钴更好地分散,这就会获得更好的活性(一氧化碳的转化),并且大的孔会使C₅₊的选择性增加。

[0028] 因此,需要这样一种载体,其能够抵抗费托合成反应的剧烈的水热条件、具有足够大的比表面积以分散活性相、以及具有大孔以提高C₅₊的选择性。

[0029] 此外,还需要这样一种TiO₂基载体,对本领域技术人员已知的是,该载体能够提高C₅₊的选择性,并且其具有的机械稳定性足以使之能够用于费托反应。

[0030] 费托催化剂的另一个问题与它们的耐机械性有关。实际上,用于流化床反应器的费托催化剂的要求之一是,催化剂颗粒必须尽可能长时间地保持其完整性。实际上,费托催化剂的寿命较短的原因之一是由于磨损导致活性钴被损失。此外,反应产物可能会被由其机械降解形成的催化剂细粉末污染。尽管它们取得了非常好的结果,尤其是在C₅₊的选择性方面取得了非常好的结果,但是TiO₂载体不能用于流化床中,因为其缺乏耐磨损性。二氧化硅也不是很令人满意,而且只有改性氧化铝能够承受得住工艺的约束条件。然而,如上所述,没有材料能够除了具有大孔(大于30nm)以外还同时具有大的比表面积(即,至少大于30m²/g,并且优选地大于50m²/g)和可接受的耐机械性。另外,考虑到使用位于TiO₂载体上的FTS催化剂的期望结果,更具体地考虑到C₅₊的选择性,有利的是获得这样的催化剂载体:其

化学表面与TiO₂的化学表面相同或相似,优选地其比表面积大于30m²/g,并且特别是其机械性质能够使该催化剂用于固定床反应器和流化床反应器中。

发明内容

[0031] 本发明的目的

[0032] 本发明的目的是提供一种用于费托反应的催化剂,该催化剂具有非常高的活性并且具有高C₅₊选择性。

[0033] 本发明的另一个目的是提供一种催化剂载体,特别是其能够用于费托反应中,该催化剂载体具有高机械坚固性,从而使其能够用于流化床中(流化床被认为会对催化剂粒子造成重大破坏)。

[0034] 最后,本发明的另一个目的是提供一种催化剂,其可有助于回收所用催化剂中的活性相和掺杂剂元素。

[0035] 在本发明中,本发明人通过提出这样的碳化物基材料,从而提供了针对上述问题的解决方案,该碳化物基材料能够使比表面积、大孔容积和大孔分布得到实际的单独改进。这种类型的材料特别适用于制造费托反应的催化剂,该催化剂既可用于流化床中又可用于固定床中。根据本发明,这种类型的材料包含至少一种碳化硅相(SiC)和至少一种含有以碳化钛(TiC)和/或二氧化钛(TiO₂)形式存在的钛相,其中所述碳化硅的优选相为β相。

[0036] 可对这种类型的材料进行氧化热处理,以使碳化物被部分或全部氧化,更尤其是将TiC氧化为TiO₂,TiO₂可为锐钛矿的形式,或为金红石的形式,或为上述两者混合物的形式,或为无定形的形式。

[0037] 这种材料适用于钴基、铁基或钨基或镍基催化剂的合成。能够添加第7族、第8族、第9族和第10族的金属。在该新型载体上制备的钴基催化剂在保持非常高的C₅₊选择性的同时,还可提高活性。

[0038] 最后,这种材料由于金属和载体的回收能力高于本领域技术人员已知的金属和载体的回收能力,因此能够制备用于费托反应的具有经济优势的催化剂。

[0039] 因此,本发明的第一个目的是一种将含有CO和H₂的气体混合物部分催化转化为烃类混合物的工艺,该工艺包括:使所述气体混合物与固体催化剂接触的步骤,所述固体催化剂包括:

[0040] -含有复合材料的多孔载体,所述复合材料包含SiC和碳化钛(此复合材料被称作“SiC/TiC”)和/或二氧化钛(此复合材料被称作“SiC/TiO₂”),以及

[0041] -活性相。

[0042] 特别地,所述载体可以为粒状、珠状或挤出物的形式,或为多孔泡沫的形式,并且在最后一种情况下,特别地可以为盘状或圆柱体状。

[0043] 在一个实施方案中,所述活性相主要包含钴或铁,并且可任选地包含这两种金属中的另一金属,以及可任选包含第7族、第8族、第9族和/或第10族中的一种或多种过渡金属。所述活性相还可包含促进剂,优选的是,促进剂的含量不超过2质量%。所述促进剂可选自由以下物质构成的组:钨(优选的促进剂)、铂、铈、铈、铈、钕、钕、稀土元素及其氧化物、碱土元素及其氧化物。

[0044] 在可与其他实施方案组合的另一个实施方案中,所述多孔载体的BET比表面积大

于 $5\text{m}^2/\text{g}$,优选地大于 $30\text{m}^2/\text{g}$,更优选地大于 $40\text{m}^2/\text{g}$,甚至更优选地大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0045] 在可与其他实施方案组合的另一个实施方案中,所述多孔载体的微孔表面积大于 $10\text{m}^2/\text{g}$,并且优选地大于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。有利的是,所述多孔载体的孔容积大于 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$,优选地大于 $0.15\text{cm}^3/\text{g}$,甚至更优选地大于 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$,其中该孔容积是在直径为 30nm 至 300nm 的孔中形成的,并且通过压汞法测得。

[0046] 本发明的一个具体方面是用于费托合成反应的催化剂的制备和应用,所述催化剂包含沉积于混合载体上的钴,所述混合载体一方面包含 $\beta\text{-SiC}$,另一方面包含 TiC 和/或 TiO_2 ,所述载体的至少一种比表面积大于 $30\text{m}^2/\text{g}$,优选大于 $40\text{m}^2/\text{g}$,并且更特别大于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0047] 含有 SiC 和 TiC 的非氧化的复合物在本文中被称作“ SiC/TiC 复合物”,含有 SiC 和 TiO_2 的复合物被称作“ SiC/TiO_2 复合物”,除非另有说明并且除了在特定的上下文中,否则应理解到的是,在 SiC/TiO_2 复合物中,小部分的钛可以以碳化物的形式存在;表述“ $\text{SiC}/\text{TiO}_2/(\text{TiC})$ ”在本文中有时是指这样的化合物:其中 TiC 已被不完全氧化为 TiO_2 。

[0048] 优选地,所述载体包含至少 0.5% 的 Ti (特别是以 TiC 和/或 TiO_2 形式存在),并且优选地大于 1% ,这些百分比为相对于载体中的 $\text{Ti}+\text{Si}$ 总量而言的摩尔百分比;这些百分比并未将活性相计算在内。钛的摩尔含量为 0.5% 至 15% (并且优选为 1% 至 10%)是优选的。

[0049] 在具体的实施方案中, SiC/TiO_2 复合物的BET比表面积大于 $60\text{m}^2/\text{g}$,并且对于直径为 30nm 至 300nm 的孔,通过压汞法测定的孔容积大于 $0.12\text{cm}^3/\text{g}$ 。该复合物能够用作费托合成催化剂的载体。这种复合物(例如)可通过将有机钛源(即, TiO_2 前体)沉积到多孔 SiC 载体上而制得,而不经 TiC 相。所述沉积物可为连续层或非连续层的形式;然后将其转化为 TiO_2 。

[0050] 优选地,相对于催化剂的总质量(该总质量相当于载体和沉积在该载体上的活性相的质量总和),所述活性相的负载量(例如,金属钴的负载量)为 1% 至 50% ,并且更具体而言为 5% 至 35% ,甚至更优选为 5% 至 30% 。

[0051] 有利的是,所述催化剂包含至少一种促进剂,优选包含至多 2% 的促进剂。所述促进剂可以为钨、铂、铈、铈、铈、铈。钨是优选的;有利的是,其含量不超过 2% 。所述促进剂也可以选自稀土元素、稀土氧化物、碱土元素及其氧化物,以及过渡金属及其氧化物。作为例子,可以使用 ZrO_2 和/或氧化锰。

[0052] 本发明还涉及催化剂用于费托反应的用途,所述催化剂基于负载在多孔 SiC/TiC 、 SiC/TiO_2 或 $\text{SiC}/\text{TiO}_2/(\text{TiC})$ 复合物上的钴,其中所述复合物的比表面积大于 $30\text{m}^2/\text{g}$,优选地大于 $40\text{m}^2/\text{g}$,更特别地大于 $60\text{m}^2/\text{g}$,有利的是,该复合物具有大的孔。

[0053] 本发明的另一个目的是提供一种制备用于费托合成反应的催化剂的方法,所述催化剂包括基于 SiC/TiC 、 SiC/TiO_2 或 $\text{SiC}/\text{TiO}_2/(\text{TiC})$ 的载体。所述方法包括制备含有至少一种硅源、至少一种碳源和至少一种钛源、以及任选的粘结剂和成形剂的混合物,在混合物制备后,进行至少一次热处理,该热处理用以将所述硅源至少部分转化为碳化硅,并使至少部分所述钛源转化为碳化钛。有利的是,所述热处理至少部分在 1200°C 至 1450°C 的温度下进行。

[0054] 任选的是,可在至少 350°C 、并且优选地在至少 400°C 下进行额外的氧化步骤,以使碳化钛部分或全部地转化为二氧化钛。所述 $\text{SiC}/\text{TiO}_2/(\text{TiC})$ 也具有优异的耐机械性。其具有大的孔,且其比表面积可大于或等于 $60\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0055] 所有能够得到具有相同性能的SiC/TiC或SiC/TiO₂复合物的其他制备技术也可以用于本发明范围内,例如,其上沉积有TiO₂或钛前体的含有硅和/或碳和/或碳前体的预成形体。该技术也能在合成所述复合物之后,使TiC相聚集在所述预成形体的表面上。

[0056] 本发明的另一目的是用于制备并活化根据本发明的催化转化工艺用催化剂的工艺,所述制备和活化工艺包括:

[0057] (a) 将活性相前体沉积至含有SiC/TiC和/或SiC/TiO₂型复合材料的多孔载体上的至少一个步骤;

[0058] (b) 使所述活性相前体活化以形成所述活性相的至少一个步骤。

[0059] 所述前体沉积步骤包括用所述活性相前体溶液浸渍所述载体的至少一个步骤,以及随后的干燥步骤和煅烧步骤。

[0060] 有利地,所述煅烧在250℃至450℃下进行1至14个小时,优选地在300℃至400℃下进行4至16个小时。

[0061] 本发明还涉及根据本发明的催化剂在费托反应中的应用,其包括将H₂和CO的混合气体(混和气体或合成气体)主要转化为C₅₊烃类。

附图说明

[0062] 图2至图4示出了本发明的实施方案,但是其并不限制本发明。

[0063] 图1示出了在浸渍之前,根据现有技术的β-SiC多孔载体样品的扫描电镜显微照片。加速电压为3kv,并且右下侧的白条表示1μm的长度。

[0064] 图2示出了在浸渍之前,根据本发明的β-SiC/TiC多孔载体的扫描电镜显微照片。加速电压为3KV,并且右下侧的白条表示100μm的长度。

[0065] 图3示出了对已知的β-SiC多孔载体、根据本发明的SiC/TiC载体、和根据本发明的SiC/TiO₂载体通过氮吸附法(nitrogen sorptometry)获得的多孔分布。

[0066] 图4示出了对已知的β-SiC多孔载体和根据本发明的TiO₂/SiC载体通过压汞法获得的作为孔径(以纳米计)的函数的孔容积(cm³/g)分布。

具体实施方式

[0067] 总体而言,在本发明中,术语“比表面积”是指本领域技术人员公知的通过Brunauer-Emmet-Teller方法所测定的所谓的BET比表面积。

[0068] 材料的“孔隙率”通常是通过参照大小不同的三种类型的孔来定义的:微孔率(直径小于2nm),中孔率(直径在2nm和50nm之间)以及大孔率(直径大于50nm);关于此,参见F.Rouquerol等人在collection Techniques de l'Ingénieur,vol.P1050发表的文章“Texture des matériaux pulvérulents ou poreux”。

[0069] 除非另有说明,否则表征化学组成的所有百分比均为质量百分比。

[0070] A) 载体的制备

[0071] 此处我们将描述载体制备的典型方式。提供精细分割(finely divided)的硅源,如粉末形式的金属硅(任何硅源都是适用的),以及至少一种碳源或碳前体源。在一个实施方案中,该碳源或碳前体源在制备工艺中起到粘结剂的作用;其可为可碳化树脂。

[0072] 形成了硅源和碳源的混合物。将诸如粉末TiO₂(所有的TiO₂源都可适用)之类的钛

源加入到该混合物中。也可以加入致孔剂以产生中孔和/或大孔。可通过本领域技术人员公知的技术将由此得到的混合物均匀化。

[0073] 可以向上述混合物中添加临时粘结剂,如水、聚乙烯醇(PVA)、聚乙二醇(PEG)或其他本领域技术人员已知的粘结剂。可以添加分散剂或胶溶试剂等分散试剂(例如,在向该混合物中加入 TiO_2 粉末之前或之后),以更好地分散 TiO_2 粉末。然后,例如通过雾化并干燥液滴、或通过挤出以获得圆柱状、多叶状(polylobes)或其他形式,由此使该混合物成型。如果挤出是优选的,那么可加入诸如增塑剂之类的添加剂以赋予混合物以一致性,这有助于混合物的挤出。有利的是,所述增塑剂是可碳化的。

[0074] 在可供替代的工艺中,使所述混合物渗入可碳化聚合物的多孔泡沫(如聚氨酯泡沫)中;此替代工艺尤其能够制备 $\text{SiC}/\text{TiC}/(\text{TiO}_2)$ 的多孔泡沫。

[0075] 成型步骤之后,使干燥的前体在惰性气氛中、在低于 1450°C (优选地低于 1400°C)的温度下进行至少一小时的热循环。由此得到了含有碳化钛相和 β 碳化硅相($\beta\text{-SiC}$)的混合物。可选地,所述载体可以在空气中、在 350°C 至 500°C 的温度下进行2小时至10小时的处理,以将 TiC 完全或部分地氧化成 TiO_2 。

[0076] 根据本发明的载体包括微孔、中孔和大孔。图2示出了在浸渍之前,对根据本发明的载体进行扫描电镜而获得的图像。可以清楚地看见大孔,并且其孔径大于1微米。图3和图4表征了对应于现有技术($\beta\text{-SiC}$)和根据本发明的几种典型载体的孔隙率。

[0077] B) 催化剂的制备和活化

[0078] 此处我们将描述制备和活化催化剂的工艺。首先从上述根据本发明的催化剂载体开始,可以通过本领域技术人员已知的任何技术来制备根据本发明的催化剂。有利的金属和促进剂(promoter、助催化剂)浸渍技术为孔体积浸渍(始润浸渍法)。该技术包括:将金属和促进剂溶于体积大致等于载体孔体积的溶剂中,然后用该溶剂浸渍载体。

[0079] 优选的钴前体为硝酸钴,其可溶于水和其他醇类溶剂。但是其他钴化合物和盐也是适合的,例如醋酸钴、氯化钴和羰基钴。

[0080] 如果需要添加促进剂,则在钴的浸渍步骤之后,可以(例如)通过共浸渍(即,将其可溶盐中的一种引入到含有钴盐的溶液中)、或通过二次浸渍(利用适合的盐的溶液)来使所述促进剂沉积。

[0081] 如果使用二次浸渍,在进行引入促进剂的二次浸渍之前,优选首先通过热处理将钴盐(优选为硝酸盐)分解。然而,也可以在所述二次浸渍之前,将氧化钴还原为金属钴。

[0082] 优选的促进剂为钨。其前体可以为能够溶于水溶液或有机溶液的钨盐。硝酸钨是优选的;可以使用其他盐,如氯化钨或乙酰丙酮钨等。

[0083] 对于同时适合于钴盐(尤其是适合于硝酸钴)和促进剂的盐(尤其是适合于钨盐,更具体为硝酸钨)的有机溶剂,可列举丙酮、甲醇、乙醇、二甲基甲酰胺、乙醚、环己烷、二甲苯和四氢呋喃。

[0084] 浸渍之后,将固体在室温下干燥,通常干燥10小时,然后在更高的温度下、有利地在 100°C 和 130°C 之间(通常在 110°C 下)干燥数个小时。如果使用了有机溶剂,则利用旋转蒸发仪缓慢蒸发是优选的。

[0085] 优选在空气中,在 200°C 至 500°C 的温度下、优选在 200°C 至 350°C 的温度下将干燥

后的催化剂煅烧。在有利的实施方案中,升温速率为0.5℃/分钟至5℃/分钟。处理持续时间可为1小时至24小时,并且优选为2小时至6小时。

[0086] 在使用之前,必须对催化剂进行活化。这可通过在氢气流中进行还原来实现。所述活化可在250℃至450℃的温度下、更特别地在300℃至400℃的温度下进行,活化进行时间为1小时至24小时、更特别地为4小时至16小时。活化可在费托反应器中原位进行。在还原过程中,金属元素(包括促进剂)被还原成金属形式并微细地分布于所述载体的多孔表面上,从而形成所谓的催化剂的活性相,其中所述金属元素(包括促进剂)经过其前体的煅烧之后通常处于氧化态。

[0087] C) 催化剂在费托合成中的应用

[0088] 对于费托合成反应,可以根据本发明的催化剂应用于本领域技术人员已知的反应器中以进行该合成,特别是用于多管式固定床反应器和鼓泡循环床反应器(bubbling circulating bed reactor)。特别地,所述催化剂可以以珠(有利的是直径为20μm至400μm的微珠)或挤出的形式、或以蜂窝泡沫的形式使用。

[0089] D) 本发明的优点

[0090] 根据本发明的载体的第一个优点在于:它能够显著地提高催化剂的活性,而不影响其C₅₊的选择性。所述载体和催化剂的另一个优点是它具有优异的耐机械性、耐水热性和耐化学侵蚀性。当在浆料型反应器中使用所述载体和催化剂时,其高耐磨性是特别有利的。所述催化剂的另一个优点是其在流体下的稳定性。最后,所述催化剂的另一个优点是能够便于回收已使用的催化剂的活性相和促进剂;实际上,该新型载体对于用以回收活性相中金属元素的湿式酸或碱处理具有极高的耐性。SiC/TiC和/或SiC/TiO₂复合物由于具有高比表面积,因而能够更好地分散钴粒子,从而提高了催化剂的生产率。由于存在直径大于约30nm的中孔和直径大于500nm、或者甚至大于1μm的大孔,使得能够消除扩散现象(或者至少显著降低了扩散限制),从而提高C₅₊选择性。

[0091] 根据本发明的催化剂对于固定床工艺也是有利的,这是因为催化剂颗粒的高机械强度能够限制在反应器加载和卸载过程中细粉的形成。

[0092] 在所述新型载体上制备的催化剂还能够提高活性、显著地提高C₅₊的选择性、并且能够耐受费托合成的水热限制。

[0093] 本发明人注意到,使用根据本发明的复合物能够减少费托合成反应期间的活性相负载。例如,当钴的负载量为大约10重量%的级别时得到了良好的结果,而根据现有技术的工艺,所需要使用的钴的负载量大于30%,其负载量还可达到40%、或甚至45%。

[0094] 实施例

[0095] 为了解释本发明并使本领域技术人员能够实施本发明,下面将对一些实施方案进行描述,但是并不限制本发明的范围。实施例1涉及现有技术,实施例2和3涉及本发明。这些实施例的某些方面通过图1至4进行说明。

[0096] 在这些实施例中,通过使用自动Micromeritics Tristar300™仪器,在不同的压力以及液氮温度下,基于氮吸附等温线来测定比表面积。通过本领域技术人员公知的BET法得到总比表面积(称作“BET比表面积”)。通过t-plot法得到了外表面积。由BET总比表面积与外表面积之差得到微孔表面积。基于氮解吸等温线得到微孔和中孔分布。在自动Micromeritics Autopore III™型9420孔隙率测定仪上通过压汞法得到了中孔和大孔分布

以及总孔容积。

[0097] 实施例1:制备位于SiC载体上的30%Co参照催化剂

[0098] 用溶于20g蒸馏水中的42.32g的硝酸钴浸渍质量为20g、平均比表面积为 $26\text{m}^2/\text{g}$ 的 β 碳化硅(β -SiC)催化剂载体(如图1所示)。浸渍之后,将固体在室温下干燥12小时,然后在 110°C 的烘箱中放置2小时。随后将该固体在空气中于 350°C 下煅烧2小时。将由此得到的氧化钴在300cc/分钟的氢气下、于 300°C 下还原6小时。将催化剂在室温下、在含有1体积%的稀释 O_2 的氮气流中钝化。

[0099] 实施例2:制备根据本发明的位于SiC/TiO₂载体上的30%Co催化剂

[0100] 用溶于20g蒸馏水中的42.32g的硝酸钴浸渍质量为20g的SiC/TiO₂催化剂载体(见图2),该催化剂载体具有微孔、中孔和大孔且比表面积为 $86\text{m}^2/\text{g}$ 。浸渍之后,将固体在室温下干燥12小时,然后在 110°C 烘箱中放置2小时。之后,将固体在空气中、在 350°C 下煅烧2小时。将由此得到的氧化钴在300cc/分钟的氢气下、在 300°C 下还原6小时。将催化剂在室温下、在含有1体积%的稀释 O_2 的氮气流中钝化。

[0101] 实施例3:制备根据本发明的位于SiC/TiO₂载体上的10%Co催化剂

[0102] 用溶于20g蒸馏水中的10.97g的硝酸钴浸渍质量为20g的SiC/TiO₂催化剂载体,该催化剂载体具有微孔、中孔和大孔且比表面积为 $86\text{m}^2/\text{g}$ 。浸渍之后,将固体在室温下干燥12小时,然后在 110°C 烘箱中放置2小时。之后,将固体在空气中、在 350°C 下煅烧2小时。将由此得到的氧化钴在300cc/分钟的氢气下、在 300°C 下还原6小时。将催化剂在室温下、在含有1体积%的稀释 O_2 的氮气流中钝化。

[0103] 实施例4:制备根据本发明的位于SiC/TiC载体上10%Co催化剂

[0104] 用溶于20g蒸馏水中的10.97g的硝酸钴浸渍质量为20g的TiC/SiC催化剂载体,该催化剂载体具有微孔、中孔和大孔且比表面积为 $72\text{m}^2/\text{g}$ 。浸渍之后,将固体在室温下干燥12小时,然后在 110°C 烘箱中放置2小时。之后,将固体在空气中、在 350°C 下煅烧2小时。将由此得到的氧化钴在300cc/分钟的氢气下、在 300°C 下还原6小时。将催化剂在室温下、在含有1体积%的稀释 O_2 的氮气流中钝化。

[0105] 实施例5:费托合成活性

[0106] 在费托合成反应中测试实施例1至4中所述的催化剂。将5g直径为 $250\mu\text{m}$ – $400\mu\text{m}$ 的微球状催化剂放置于直径为6mm的不锈钢反应器中。在氩气流中将体系压力升高至4MPa(斜率为 $4\text{MPa}\cdot\text{h}^{-1}$)。当达到了所需的压力时,将反应器的温度升高至 210°C (加热斜率为 $2^\circ\text{C}\cdot\text{分钟}^{-1}$)。当达到了所需的温度时,用体积比为50:50(v:v)的氩气和合成气(H_2/CO ,体积比为2:1(v:v))的混合气体置换氩气流。在进入纯 H_2/CO 反应混合气体之前,将催化剂在稀释气流中活化3天,并且可以改变反应器的温度。实施例1至4的催化剂在不同温度和时空速率下的活性和选择性列于表1至3中。SiC/TiC基催化剂的活性大于SiC基催化剂活性的两倍。可通过大幅提高温度来提升本发明催化剂在反应器中的活性。

[0107] 表1:费托合成中的活性和选择性

[0108]

	GHSV [h ⁻¹]	CO 转化率 [%]		C ₅₊ [质量%]		gC ₅₊ /g 催化剂/h	
		T = 215℃	T = 220℃	T = 215℃	T = 220℃	T = 215℃	T = 220℃
实施例 1 (位于 SiC 上的 30% Co)	1900	43.37	57.38	91	90.23	0.23	0.26
实施例 2 (位于 SiC/TiO ₂ 上的 30% Co)	2750	58.78	68.23	92.42	93.08	0.41	0.48

[0109] 表2:费托合成中的活性和选择性

[0110]

	GHSV [h ⁻¹]	CO 转化率 [%]		C ₅₊ [质量%]		gC ₅₊ /g 催化剂/h	
		T = 225℃	T = 227℃	T = 225℃	T = 227℃	T = 225℃	T = 227℃
实施例 1 (位于 SiC 上的 30% Co)	1900	71.23	-	90.28	-	0.32	-
实施例 2 (位于 SiC/TiO ₂ 上的 30% Co)	3800	58.61	62.49	92.32	90.84	0.54	0.57

[0111] 表3:费托合成中的活性和选择性

[0112]

	GHSV [h ⁻¹]	CO 转化率[%]	C ₅₊ [质量%]	gC ₅₊ /g 催化剂/h
		T = 215℃	T = 215℃	T = 215℃
实施例 3 (位于 SiC/TiO ₂ 上的 10% Co)	2750	36	93.49	0.17
实施例 4 (位于 SiC/TiC 上的 10% Co)	2750	53.05	91.54	0.24

[0113] 表4:载体的物理数据

[0114]

	BET 比表面 积[m ² /g]	微孔的比表 面积[m ² /g]	外比表面 积[m ² /g]	由压汞法得到的 累积孔容积 [cm ³ /g]
SiC	25.6	1.2	24.4	0.52
SiC/TiC	72	43	29	0.43
SiC/TiO ₂	86	50	36	0.43

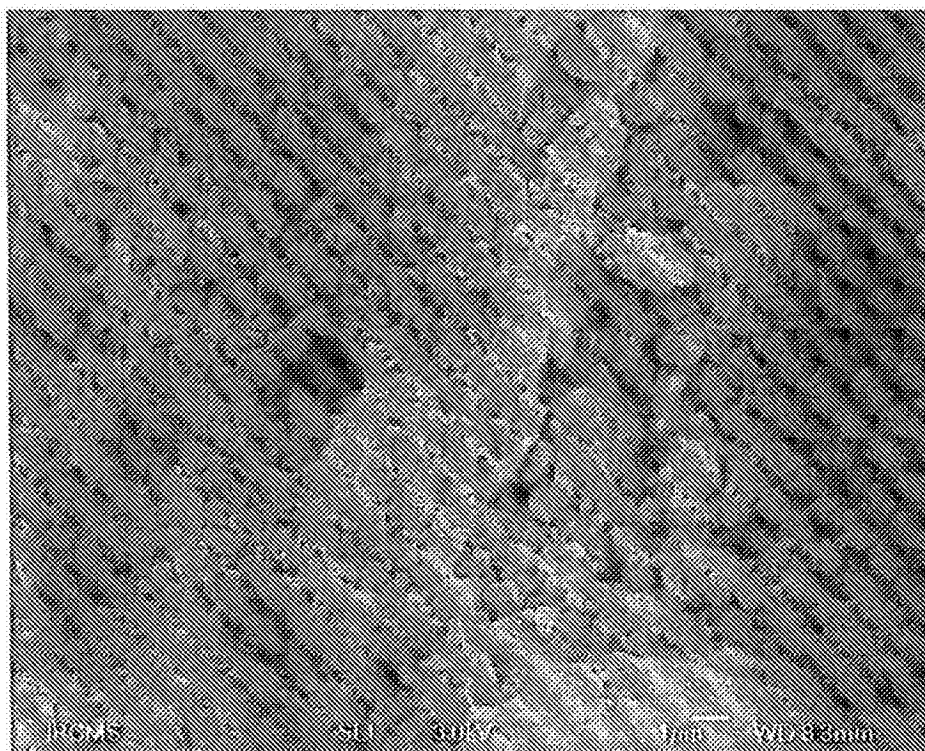


图1

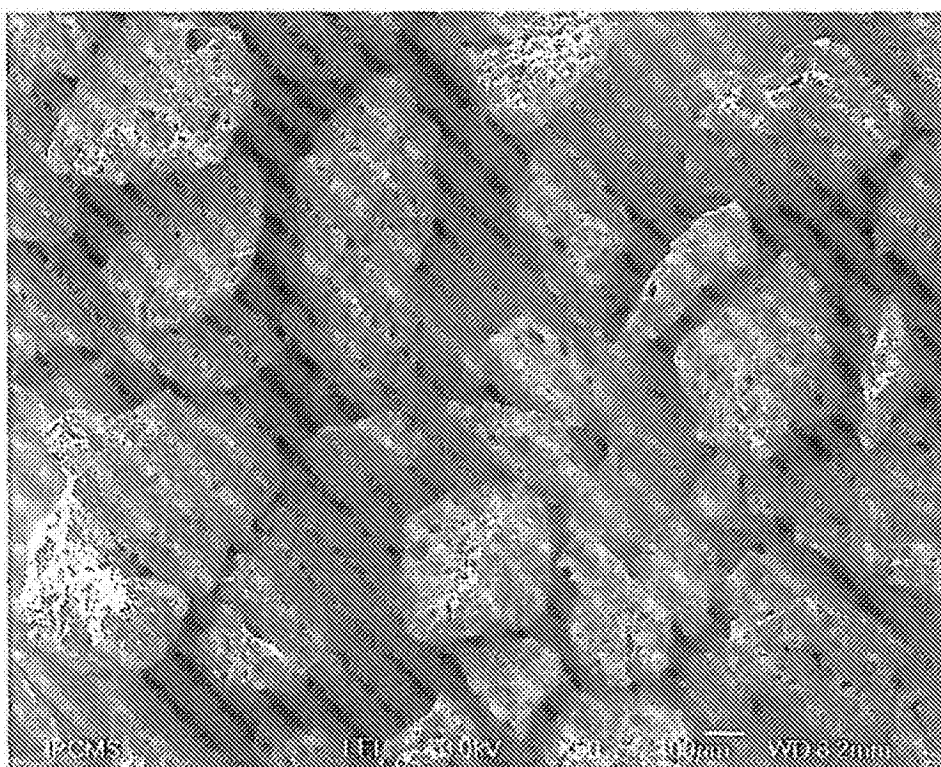


图2

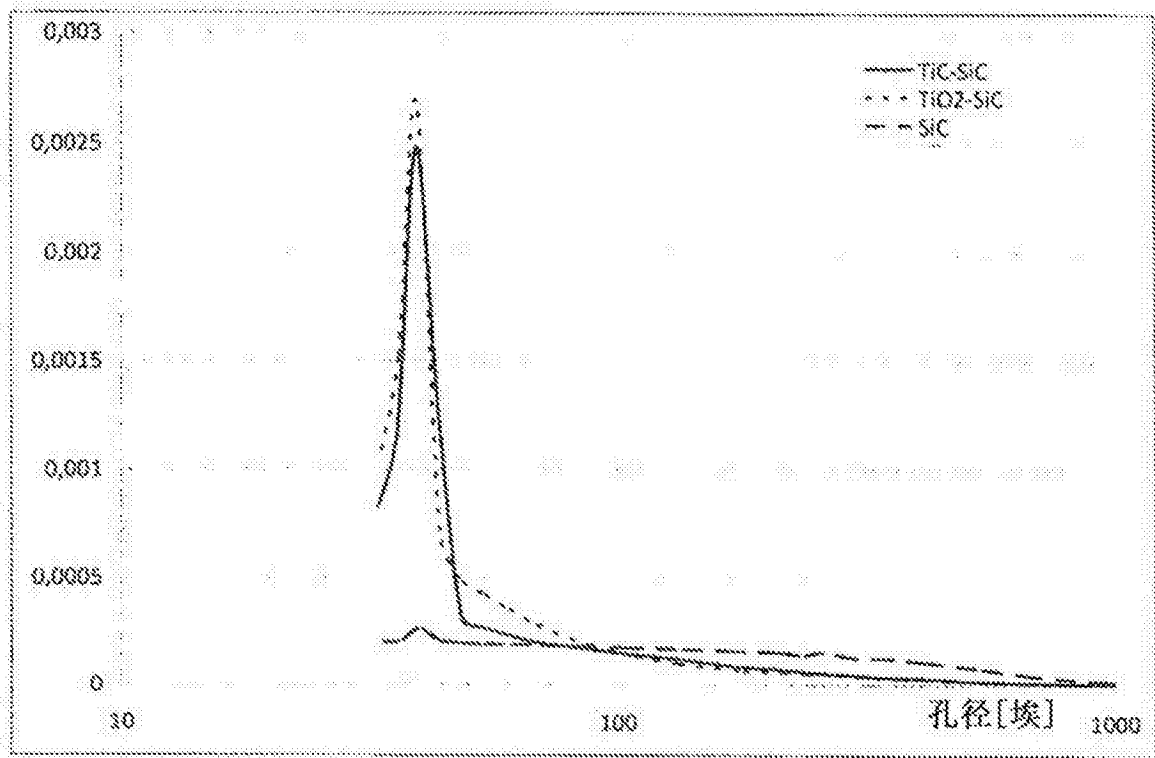


图3

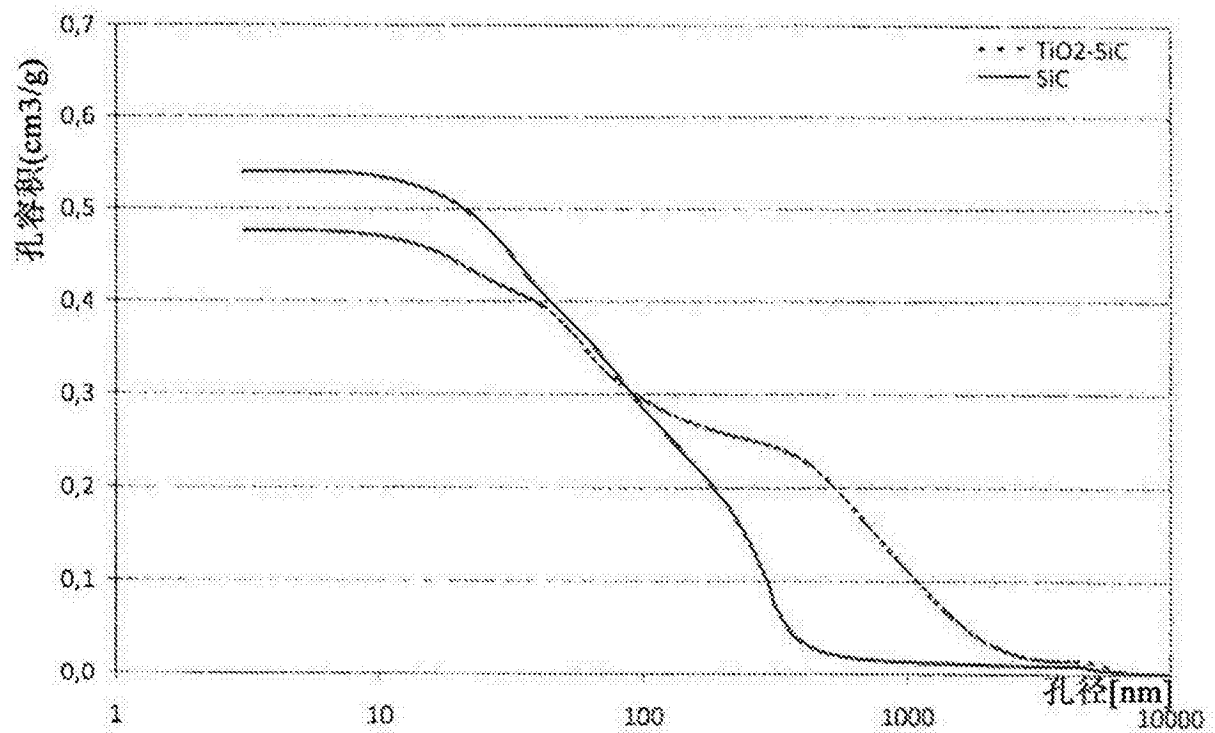


图4