



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1617766 B

(45) 授权公告日 2011.08.17

(21) 申请号 02827660.4

(22) 申请日 2002.12.27

(30) 优先权数据

10/059,928 2002.01.29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2004.07.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2002/041513 2002.12.27

(87) PCT申请的公布数据

W003/064040 EN 2003.08.07

(73) 专利权人 埃克森美孚研究工程公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 M·达格 R·J·科威尔

J·R·克拉克 D·O·马勒

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 隗永良

(51) Int. Cl.

B01J 38/12 (2006.01)

B01J 20/34 (2006.01)

B01J 38/08 (2006.01)

(56) 对比文件

US 4795726 A, 实施例.

US 5283216 A, 1994.02.01, 实施例.

US 4954244 A, 1990.09.04, 实施例.

US 5188995 A, 1993.02.23, 实施例.

US 5438028 A, 1995.08.01, 实施例.

WO 0149809 A1, 2001.07.12, 实施例 7.

US 5968991 A, 1999.10.19, 实施例.

审查员 孙瑞丰

权利要求书 2 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

载体催化剂的处理

(57) 摘要

本发明提供了生成烃混合物的一氧化碳加氢作用所使用的载体金属催化剂恢复活性的方法,该方法含有:降低催化剂中烃的含量(优选通过在升高的温度下使其与含氢气体接触),在非氧化性气氛下用铵盐和烷基铵盐中至少一种的溶液浸渍,可选结合使用氨的浓度高达约 5 摩尔每升的溶液,直到催化剂吸收的溶液的体积等于催化剂微孔体积计算值的至少约 10%;在浸渍溶液的存在下用气态氧化剂氧化催化剂,并通过在升高的温度下使用氢的还原作用活化催化剂。可选择在氧化步骤之后焙烧催化剂,及在活化步骤后钝化催化剂。

1. 由已使用的、包含烃的、含有一种或多种选自 Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Re、Pd、Pt、Os 和 Ir 组成的组的元素的载体催化剂生成活性催化剂的方法,其中所述载体催化剂用于将一氧化碳进行催化加氢生成烃混合物,该方法包括以下步骤:

- a) 降低已使用的催化剂的烃的含量,以产生低烃含量的催化剂;
- b) 在非氧化性气氛下用铵盐和烷基铵盐中的至少一种的溶液浸渍所述低烃含量的催化剂,非必要地结合使用每升溶液最高可达 5 摩尔的氨;
- c) 在浸渍溶液的存在下用气态氧化剂氧化步骤 b) 的催化剂,以产生被氧化的催化剂;并且
- d) 用含氢气体在 200°C -600°C 的温度下还原所述被氧化的催化剂,并因此生成活性催化剂。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中采用至少一种下列步骤降低已使用的催化剂中烃的含量:

使其在 200°C -600°C 的温度下与含氢气体接触;

使其与溶剂或超临界流体接触;及

使其与溶剂或超临界流体接触并且然后在 200°C -600°C 的温度下与含氢气体接触。

3. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 a) 另外还包括将催化剂干燥的步骤。

4. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 中浸渍溶液中盐的量低于将所述至少一种催化剂金属基本上全部转化为其相应的盐所需要的量。

5. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 中浸渍溶液中的铵盐或烷基铵盐选自硝酸盐、碳酸盐和羧酸盐组成的集合。

6. 根据权利要求 5 的方法,其中步骤 b) 中浸渍溶液中的铵盐或烷基铵盐选自硝酸盐、乙酸盐、柠檬酸盐、甲酸盐和碳酸盐组成的集合。

7. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 中浸渍溶液中含有氨并且根据下列方程式选择氨的浓度:

$$[\text{NH}_3]/(n \cdot [(\text{NH}_4^+)_n\text{X}]) \leq 1$$

其中 X 是盐的阴离子,n 是盐的阴离子的电荷,括号部分是以摩尔每升表示的浸渍溶液的浓度。

8. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 c) 另外还包括将催化剂干燥的步骤。

9. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 c) 中的气态氧化剂选自氧气、空气、臭氧和氮的氧化物组成的集合。

10. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 b) 中使用的所述溶液的量是从催化剂微孔体积计算值的 10%到 1,000%。

11. 根据权利要求 10 的方法,其中步骤 b) 中使用的所述溶液的量是从催化剂微孔体积计算值的 30%到 200%。

12. 根据权利要求 1 的方法,其中步骤 c) 中氧化期间的温度保持低于 100°C。

13. 根据权利要求 1 的方法,另外还包括在步骤 c) 和 d) 之间于含氧化剂的气氛下的焙烧步骤。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中含氧化剂的气氛为空气。

15. 根据权利要求 13 的方法,其中含氧化剂的气氛含有从 10ppm 到 21 体积%的氧气、

其余为非氧化性的气体。

16. 根据权利要求 1 的方法,另外还包括通过以下处理使步骤 d) 中生成的催化剂钝化的步骤:

用含一氧化碳的气体在一氧化碳不会被显著分解的环境下处理;或

用含一氧化碳和氢气的气体在一氧化碳不会被显著氢化的环境下处理。

17. 根据权利要求 1 的方法,其中所述催化剂含有钴。

载体催化剂的处理

[0001] 本发明涉及的是使用载体金属催化剂（特别是钴催化剂）以合成气生产较高级的烃。

[0002] 发明背景

[0003] 合成气，即一氧化碳和氢气，转化为价值更高的产物，这是众所周知的并且已在工业上运用多年。典型的方法包括，例如，甲醇合成、较高级醇的合成、加氢甲酰基化和费－托合成。合成气混合物与合适的、通常含有至少一种 VIII 族金属的催化剂相接触。合适的费－托催化剂含有一种或多种具有催化性的 VIII 族金属，例如铁、钴和镍。对于氧化合成，铜也可以包括在内。

[0004] 可用于合成气转化的催化剂的配方和制备有许多种。催化剂一般分为两大类：无载体金属，即所知的分散活跃金属；和以难熔氧化物，如氧化硅、氧化铝、氧化钛或其混合物为载体的更大一类的催化剂金属。这些催化剂，无论是有载体还是无载体的，可以通过加入其它金属或金属氧化物（即所知的助催化剂金属）增强性能。

[0005] 催化剂金属的载体通常是丸形、小球形、水珠形，经挤出、喷雾干燥或过筛的材料。文献报道了许多种制备载体催化剂金属的方法。这些技术的例子包括初始湿度 (incipient wetness) 浸渍、浆液浸渍、共沉淀等等。值得注意的是高金属装载催化剂一般通过共沉淀或多次，即二次或三次浸渍获得，而低金属装载金属可只用一次浸渍制备。这些催化剂中的催化金属含量可是 1 到 50 重量百分比的不同值。助催化剂金属或金属氧化物可在浸渍步骤中使用各个金属，如 Pt、Pd、Rh、Ru、Os、Ir、Mo、W、Cu、Si、Cr、Ti、Mg、Mn、Zr、Hf、Al、Th 等的可溶性盐加入。还应注意依据在合成气转化中的特殊应用来选择所要使用的特定的金属组合及其数量。当例如使用浸渍法将一种或多种金属浸渍入合适的载体形成催化剂前体后，可将其干燥并接着在含氧环境中焙烧。然后前体在升高的温度、一种还原气体（通常含有氢）的存在下通过还原作用活化。可选择如第 5, 292, 705 号美国专利公开的在液态烃的存在下使其与氢气接触活化催化剂。

[0006] 无论采用何种特定的配方和制备方法，所有的催化剂在使用中都会损失生产率和/或选择性。选择性可因特定的合成而不同，但一般都用混合产物中不希望得到的物质的百分比来表示。例如，费－托反应中甲烷的选择性就是伴随所需的较高级烃生成的甲烷的百分比。催化剂生产率的降低可能是由于多种原因，包括但不限于催化毒物的污染、含碳残渣的分解、烧结、一种或多种金属的相的转化等等。第 5, 283, 216 号美国专利公开了已经在浆液合成过程中部分可逆失活的烃合成催化剂通过与氢气在升高的温度、液态烃的存在下的接触而再生的方法。但是，并非所有失活的催化剂都可再生。通过不同的处理过程，例如，采用再生方法延长已使用的催化剂的使用寿命，在工业上具有重要意义。

[0007] 文献中描述了催化剂再生的方法。一般而言，这些技术依赖的是使已使用的催化剂在升高的温度下与含氧气体和/或蒸汽接触。这种处理可用于除去含碳沉降物和毒物，另外还将金属转化为其相应的一种或多种氧化物。然后在升高的温度下用含氢气体通过还原作用将再生的催化剂再次活化。这种处理在例如第 4, 399, 234 号美国专利中有描述。

[0008] 第 2, 369, 956 号美国专利描述了费－托催化剂的一种再生方法，在此方法中，催化

剂溶解后通过催化金属的再沉淀而复原。但人们注意到,在接触物中仍然有沉降物存在,这就大大增加了催化剂复原的困难。这种物质的一个实例是已使用的催化剂中的高分子量的链烷烃,链烷烃使催化剂溶解于酸产生的金属盐的过滤变得困难。因为这些材料使盐的净化变得困难,根据专利的教导,开始时必须在升高的温度下用流动的氢进行处理,将沉降在催化剂上的烃除去。然后才可能进行溶解和再沉淀。专利还教导,在用强酸溶解之前用蒸汽处理,处理过的催化剂的自燃性就下降。但是专利中没有报道关于公开方法的效率,或如上所述用酸处理催化剂载体的效果。

[0009] 第 3, 256, 205 号美国专利公开了一种催化剂再生方法,即在除去催化循环中积累的含碳沉积物之前,用强酸将催化剂处理至其初始湿度点。该专利还特别指出除去含碳沉积物是有害的,原因是催化剂载体会因为与所用强酸接触而损坏。该专利指出,合适的酸是电离常数大于 10^{-2} 的酸,而且加到催化剂中的量为从 0.5 倍化学计量量到形成催化剂中存在的金属的盐所需的化学计量量之间的不同值。

[0010] Khodakov 等人在 Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP, 54, 525 (1999) 中的一篇文章中指出,使还原的钴催化剂与水接触,然后在空气中干燥并焙烧,可生成相对通过最初钴盐的分解生成的钴氧化物微晶更小的微晶。该文既没有明确指出也没有暗示公开的方法是否可用于催化剂再生。

[0011] 从前述讨论中可清楚地看出,本领域中并没有运用任何特别方法以期改进催化剂再生工艺的启示。事实上,上述讨论的两个专利似乎在相互否定,因为第一个专利指出用酸处理之前有必要从催化剂中除去含碳的沉降物,而第二个专利指出含碳沉降物对于防止酸损害载体结构是必要的。还必须考虑到一般不可能对含有蜡质烃沉降物的催化剂使用水基溶剂,因为典型地以费-托催化剂而论,催化剂是疏水性的。因此,第二个专利的方法对费-托催化剂似乎没有适用性,因为该方法的一个特征就是使用过的催化剂的微孔中充满了蜡,使含水处理溶液不能很好地打湿催化剂。

[0012] 在催化剂的加氢处理或氧化中,一般通过在升高的温度下用含氧气体的焙烧除去含碳沉降物。在这种处理中,催化剂含有金属的活性相转化为氧化物。为进一步改进催化活性的还原,接着要用碱溶液,特别是含有碳酸铵或氰化钠的溶液处理,除去杂质金属。这种处理方法在例如第 4, 795, 726 号美国专利和 DE 4302992 号德国专利中有说明。

[0013] 在例如第 5, 438, 028 号美国专利中指出了加氢处理催化剂的改进,其中通过加入溶液中的改性剂,然后将催化剂干燥并且可选择地加热到从 120°C 到约 1000°C 的温度,从而增强成品催化剂的性能。该方法没有包含再活化催化剂的最后还原步骤。除了非金属元素硼以外,其它所有在第三栏公开的改性剂都被认为是费-托催化剂的毒物。第 5, 389, 502 号美国专利公开了使用相同方法增强通过氧化处理而再生的加氢处理催化剂的性能。改进剂在催化剂表面上的运用可以进行到初始湿度点。在这两个专利中,优选的改进剂都是硼。

[0014] 第 6, 201, 030 号美国专利公开了在反应器的运行时再生微粒型催化剂的方法和设备。该方法包括:将部分失效的催化剂以浆液的形式从反应器抽入两个并行的再生站中的一个,用氢处理浆液并将其返回到反应器中。所用的两个再生站异相交替运行,从而有利于连续抽取并返回浆液而反应器中的液面没有实质性的变化。该公开方法没有有效地提供再生严重失活的催化剂或提高方法的可靠性(如通过除去反应器在湍流条件下可能生成的细粉)的任何手段。

[0015] 一般认为,某一催化剂的经济价值是其最初成本、活性、可再生性和作为使用过的催化剂的价值(例如,用于金属回收)的函数。从前述讨论中可清楚地看出,有效提高催化剂价值并/或延长其必须通过常规金属回收进行处理之前的使用寿命的方法,将显著地提高催化剂的价值,因此,追溯到许多年以前,已经为提高催化剂的经济价值进行了巨大的努力。为了进行有效的催化剂再生,同时保持方法的可靠性,需要将特定的设备或特殊设备部件的组合与特定处理技术结合使用。根据本发明,提供了这些方法技术及能够实现这些技术的设备。

发明概要

[0016] 根据本发明,在将一氧化碳进行催化加氢处理生成烃混合物方面有了显著改进,其中催化剂是含载体费-托金属催化剂。通过对已使用的催化剂进行再生的方法延长了这些催化剂的使用寿命,该方法包括:降低催化剂中的烃含量,用铵盐或烷基铵盐的溶液浸渍,可选与氢结合使用,在低温、浸渍溶液的存在下氧化催化剂并在升高的温度下使用含氢气体进行还原生成活性催化剂。

[0017] 可选择在活化之前在含有氧化剂的气体的存在下焙烧催化剂。已活化的催化剂也可被钝化。另外,催化剂可以在最开始就被还原,例如用氢气在如上所述的浸渍步骤之前进行处理。还原作用对于消除某些杂质以及使处于最低或零氧化状态下的催化金属的量最大化是有益的。催化剂的还原宜与减少烃含量同时进行,因为用氢处理是一项降低烃含量,即对催化剂去蜡的技术。

[0018] 发明内容

[0019] 载体金属催化剂基本上对应的是通过以上讨论的一项公知技术,在合适的载体结构(通常是难熔无机氧化物,例如氧化钛、氧化硅、氧化硅-氧化铝、氧化铝等等)上形成的被还原的金属,它们具有宽广的运用领域,例如烃和一氧化碳的加氢作用。对于根据本发明进行处理的催化金属底物,氧化钛是优选的载体材料。这些反应的启动程序可能包含特定的活化次序,高度依赖于催化反应、工艺设计,并特别依赖于反应容器的设计和配置。浆料泡罩塔是进行一氧化碳加氢反应的优选容器。CO加氢作用使用浆料泡罩塔,特别便于与本发明的催化剂再生方法的结合。在这种反应器中,固相催化剂被持续从液相鼓泡的气相分散或保持悬浮在液态烃相中。可用于这种运用的载体催化剂含有至少5重量%、优选从10到50重量%的还原金属形式的催化剂金属。优选催化剂含有Co、Ni、Cu、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Re和Pt中的一种或多种。

[0020] 在一氧化碳加氢反应中,在轮换或不轮换的条件下(优选后者,其中很少或没有水煤气轮换发生),含有氢和一氧化碳混合物的合成气与催化剂接触,并因而转化为液态或气态产物(优选 C_{10+} 液态烃)。这种烃合成(“HCS”)过程通常在从约160°C到260°C的温度,从约1atm到约100atm、优选从约10atm到40atm的压力,从约100V/Hr/V到约40,000V/Hr/V、优选从约1,000V/Hr/V到15,000V/Hr/V的气体空间速度下进行。表达式“V/Hr/V”分别代表每小时每升催化剂气态一氧化碳和氢的混合物在25°C和1atm下的标准体积通量。用于生产较高级烃的合成气进料中氢对一氧化碳的摩尔比约为2.1:1。这一比率可在约1:1到4:1之间变化,并优选从约1.8:1到2.2:1。这些反应条件是公知的,而且可轻易地从这里给出的参数中确定特殊设置的反应条件。在此过程中生成的含烃产物基本

上没有硫和含氮的杂质。

[0021] 通过对全部或部分 C_{5+} 的烃进行分馏和 / 或转化, 上述过程生成的烃通常可升级为更有价值的产物。通过“转化”是指一项或多项操作, 在操作中至少一部分烃的分子结构发生了变化, 而且既包括非催化方法, 例如蒸汽裂化, 也包括催化方法, 例如催化裂化, 在催化裂化中, 烃的部分或片断与合适的催化剂接触。如果氢作为一种反应物存在, 这种方法步骤典型地被称为加氢转化, 还可称为加氢异构、加氢裂化、加氢去蜡、加氢精炼等等。更为严格的加氢精炼被典型地称为加氢处理。进行这些反应的条件在烃进料 (包括富含链烷烃的烃进料) 的加氢转化文献中有较好的记载。通过这些过程由这些进料生成更有价值产物的示范性、但非限制性的示例包括合成原油、液态燃料、乳状液、纯化的烯、溶剂、单体或聚合物、润滑油、医用油、含蜡烃、多种含氮或含氧产物等等。液态燃料的示例包括汽油、柴油和喷气发动机燃料, 而润滑油包括汽车机油、喷气发动机机油、涡轮机油等等。工业油包括钻井液、农业油、传热油等等。

[0022] 一氧化碳加氢作用中使用的合成气可通过本领域普通技术人员周知的多种方法制成, 例如在如第 4, 888, 131 号和第 5, 160, 456 号美国专利中公开的流化床合成气生成单元。无论来源何处, 合成气通常会含有经过一段时间后会致催化剂失活的化学物类, 例如氰化氢。其它使催化剂失活的化学物质可能在一氧化碳加氢作用的过程本身中生成。通常认为那些杂质引起的失活可以通过用氢处理从而更新催化剂来逆转。其它不能通过氢处理的引起催化剂失活的特定因素常常通过蒸汽处理和 / 或在空气中焙烧来解决, 这些处理在高温下进行。

[0023] 无论其特定配方、制备方法、形态和大小如何, 所有的催化剂在使用中都会损失生产率 and / 或选择性。选择性可根据特定的合成而不同, 但一般都用混合产物中不希望得到的物质的百分比来表示。例如, 甲烷是费 - 托反应混合产物中存在的不需要的物质, 因为该反应的目标是生成较高分子量的烃。因此, 表示催化剂价值的一个方式是其甲烷选择性, 即不需要的甲烷在反应器混合物中的数量。

[0024] 催化剂生产率的降低可能是由于许多现象, 包括催化毒物的污染、含碳残渣的分解、烧结、一种或多种金属的相转化等等。催化剂微粒也会发生磨损, 并且由于尺寸典型地小于 10 微米的细粉、微粒的积累, 可能会引起浆液反应器的操作上的问题。提高反应的运行可靠性、并例如采用再生方法延长给定催化剂在废弃之前的使用寿命, 具有重要的工业意义。

[0025] 根据本发明, 借助通过再生使已使用的载体费 - 托催化剂的使用寿命得到实质性延长这一方法, HCS 方法得到了增强。“已使用”是指催化剂已经经过一氧化碳加氢作用的反应条件。开始时要对催化剂进行处理以减少其烃含量。这一处理步骤常被称作“催化剂去蜡”。这可通过几种技术中的一种或多种实现。例如, 可通过重力或离心分离进行分离, 这就可以将烃倾析或通过过滤除去, 所有这些都需要烃处于液态。催化剂也可以用能有效削弱烃与催化剂表面之间的作用、从而使液相和固相可用同样的方法轻易分离的溶剂或超临界流体进行处理。这被称为溶剂洗涤。合适的溶剂包括, 例如, 链烷烃溶剂或石脑油、醇及芳香溶剂。超临界流体包括, 例如, 二氧化碳、轻质链烷烃和环戊烷。

[0026] 减少催化剂所含的烃的另一种方法, 是使其与含氢气体在升高的温度下接触, 即从约 200°C 到 600°C, 优选从 250°C 到 400°C。典型地, 氢的压力为从大气压到约 100atm, 优

选从大气压到 30atm, 并且气体每小时空间速度为从约 100V/Hr/V 到约 40,000V/Hr/V, 优选从约 1,000V/Hr/V 到约 20,000V/Hr/V, 该单位分别表示为每小时每升催化剂气态一氧化碳和氢混合物的标准体积 (25°C、1atm) 的通量。这种处理是有利的, 因为它还将至少部分催化金属还原为金属态。另一种方法是, 可在升高的温度下使催化剂与含氧气体或蒸汽接触, 以有效减少烃含量。由于在这一步中可能发生氧化反应, 接着要使催化剂与含氢气体接触以将至少部分催化金属还原为金属态。溶剂洗涤和氢处理还适宜在本方法中结合使用。

[0027] 即使采用其它技术对催化剂去蜡, 如以上讨论的, 接着使其与含氢气体接触从而使至少部分去蜡的催化剂处于金属态也是有利的。由于减少烃含量后至少部分催化剂处于金属态, 所以有必要在非氧化的气氛中回收催化剂, 原因是有些催化剂有自燃的趋势。“非氧化”是指不需要是纯惰性气体的气氛, 只要在回收期间催化剂没有发生实质性的氧化反应, 也可以含有氧化气体。使用本领域公认的非氧化气体的一种或其混合物, 例如氮气、氩气等, 可产生这种气氛, 其中优选氮气。去蜡的期间调整为可产生低残余碳含量, 例如小于 5 重量%, 优选小于 2 重量%, 并且该期间的范围通常为 30 分钟到约 8 小时。如果去蜡步骤涉及或包括了使催化剂与溶剂或超临界流体的接触, 优选在浸渍步骤之前将催化剂干燥。

[0028] 根据本发明, 应使去蜡后的催化剂与至少铵盐和烷基铵盐之一的溶液 (可选择结合氨) 接触进行浸渍, 然后在浸渍溶液的存在下氧化。烷基铵包括单、二、三和四烷基铵盐或它们的任一混合物。在一个非限制性的优选实施方案中, 使用的是盐与氨的组合物并且溶液中氨的浓度不超过约 5 摩尔每升。溶剂的选择将如下所述主要依赖于它溶解铵盐、烷基铵盐及其混合物的能力。溶剂优选水, 但是其它溶剂, 如某些有机溶剂, 只要它们与水可互溶并且不会引入任何已知的催化毒物, 也可与水结合使用。除了水与溶剂的混合物之外, 水与不互溶的有机溶剂的混合物结合了合适的分散剂或乳化剂后也可以使用。分散剂或乳化剂的存在可以产生连续相, 即乳状液。其它这种合适的液体包括烃, 特别是那些衍生自费-托合成的烃; 稠密的流体, 例如超临界流体如液相轻质烃, 即 C₃₋₅ 烷、环戊烷等等。优选的混合液体包括但不限于水/低级烷醇、水/费-托反应产物和水/烷醇/烷。

[0029] 浸渍溶液中使用的铵盐或烷基铵盐优选那些可轻易从催化剂中除去、不会沉降任何可能有害于催化剂性能的物质的盐。后者的示例包括含有卤素、硫、磷等的铵或烷基铵的盐。优选的铵或烷基铵盐包括但不限于硝酸盐、氰氢酸盐、碳酸盐和羧酸盐。这里所用的“羧酸盐”一词包括具有通式 R-(COOH)_n 的羧酸的盐, 其中 n 为 1-3 并且 R 代表环状或脂肪族的、饱和或不饱和的基团, 该基团可用硝基、氨基、羧基或烷氧基中的一个或多个取代。合适的盐的优选示例包括但不限于硝酸盐、碳酸盐、甲酸盐、乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐、戊酸盐、己酸盐、戊二酸盐、己二酸盐、乳酸盐、苯甲酸盐、邻苯二甲酸盐、水杨酸盐、抗坏血酸盐、柠檬酸盐、琥珀酸盐、草酸盐和丙二酸盐, 特别优选硝酸盐和乙酸盐。浸渍溶液中各种组分的浓度依赖于多种因素, 包括一种或多种盐的溶解度、所用液体的体积、催化剂的金属负载等等。

[0030] 浸渍溶液也可选择性地含有氨, 其含量不高于两倍于至少一种的盐的摩尔当量, 在任何情况下所述含量不超过 5 摩尔每升浸渍溶液。浸渍溶液通常含有从约 1 重量%到约 30 重量%, 优选从约 5 重量%到约 15 重量%的铵或烷基铵盐, 及最高可达 5 摩尔每升的氨。在有氨存在的一个优选实施方案中, 其浓度根据下列公式进行选择:

[0031]
$$[\text{NH}_3]/(n \cdot [(\text{NH}_4^+)_n\text{X}]) \leq 1$$

[0032] 其中 X 是盐的阴离子, n 是盐的阴离子的电荷, 括号代表浸渍溶液以摩尔每升表示的浓度。

[0033] 任何条件下存在的铵盐或烷基铵盐的数量都应小于将存在的催化剂金属全部转化为它们相应的盐所需要的量。一种或多种铵或烷基铵盐的浸渍溶液可简单地通过把盐溶入选择的溶剂中制备, 或通过混合现场生成盐的合适的反应剂的溶液来制备, 例如用乙酸和氨水获取乙酸铵溶液。

[0034] 浸渍一般进行到载体催化剂基体吸收的浸渍溶液的体积等于至少约微孔体积计算值的 10%, 优选直到获得初始湿度的条件。初始湿度是指催化剂基体吸收的溶液的量一般等于其微孔体积计算值。微孔体积是一个可辨别的量, 可通过已知的技术 (例如孔隙度测定法) 直接或间接地测量。浸渍溶液的体积预计在从催化剂微孔体积计算值的 10% 到 1,000% 之间变化。优选处理溶液的体积为从催化剂微孔体积计算值的 30% 到 200%, 最优选从约 70% 到 100%。

[0035] 浸渍溶液与催化剂保持接触的时间为从 1 分钟到 24 小时, 优选从约 5 到 120 分钟。所需的处理时间会根据一些因素而不同, 例如将被处理的催化剂负载的金属、其数量、浸渍溶液的成分及体积、反应器配置等等。处理在从约 0°C 到约 100°C, 优选从室温 (即 20-25°C) 到约 80°C 的温度下进行。压力不是特别关键的, 可从 0.1 到 100 个大气压, 优选大气压力。但重要的是浸渍在以上定义的非氧化性气氛中进行, 优选惰性气氛。

[0036] 一旦吸收了所需体积的浸渍溶液, 去蜡的载体催化剂就在浸渍溶液的存在下进行氧化。根据本发明, 已经发现浸渍溶液成分的存在显著增强了催化剂的氧化作用。我们并不希望受到任何特定理论的约束, 但可以相信一种或多种铵或烷基铵盐的存在, 使形成催化金属 (如 Co^{3+}) 的络合物成为可能, 并增大了络合物的溶解度。氨的存在也促进了这种络合物的形成。铵盐、烷基铵盐或它们的混合物增强络合物溶解度的作用, 促使它们在催化剂表面上微孔中的分布。催化金属的这种分散或再分散, 增强了催化剂活化方面的性能。这在下文将有描述。

[0037] 氧化是通过与含氧气体的接触而进行的。如以上所讨论的, 铵盐、烷基铵盐或者一种或多种这些盐的混合物可以自身就是氧化剂, 如硝酸铵。虽然这种铵盐或烷基铵盐在浸渍时会对催化金属产生一定的氧化, 但在氧化剂气体被引入与催化剂接触之前, 可能不会发生所需程度的氧化作用。氧化剂气体可以是氧、空气、臭氧、氮的氧化物或其它气态氧化剂, 优选空气或者氧与惰性气体的混合物。一般来说, 氧化剂 (优选为氧) 在氧化剂气体中的浓度在 10 体积 ppm 和 21 体积% 之间, 优选在 1 体积% 和 21 体积% 之间。典型地, 处理气体的压力为从约 0.1 atm 到约 100 atm, 优选大气压到约 10 atm, 气体每小时空间速度为从约 10 V/Hr/V 到约 10,000 V/Hr/V, 优选从约 100 V/Hr/V 到约 1,000 V/Hr/V (分别表示为每小时每升催化剂气态一氧化碳和氢混合物的标准体积 (25°C、1 atm) 通量)。

[0038] 氧化作用通常是放热的, 必须注意把温度保持在低于约 100°C, 优选低于约 80°C。这通常可通过调整处理气体中氧化剂的浓度来实现, 并因此可防止浸渍溶液的大量蒸发。已发现逐步增大处理气体中氧化剂的浓度可提供控制放热的有效方式。可选择在氧化过程中不断增加更换浸渍溶液。这起到两方面的作用: 防止催化剂干燥并通过蒸发的冷却效果帮助控制放热。含氧气体结合氧化剂盐如铵盐, 例如硝酸铵使用, 对催化剂的氧化特别有效。

[0039] 氧化步骤通常进行到催化剂和 / 或反应环境发生可分辨的变化。催化剂的变化包括颜色的改变。反应环境的变化包括氨停止增加和 / 或放热的减少。这通常需要从约 1 到 120 分钟。一旦氧化进行完毕, 优选将催化剂颗粒干燥 (一般在从约 50℃ 到 150℃ 下进行), 可选择使用气体吹扫。

[0040] 处理后的催化剂颗粒通过使用含氢气体在升高的温度下, 即从约 200℃ 到 600℃, 优选从约 250℃ 到 400℃ 的还原作用进行活化。还原期间氢分压的范围为从约 1 到 100 个大气压, 优选从约 1 到 40 个大气压, 并且每小时空间速度为从约 100V/Hr/V 到约 40,000V/Hr/V, 优选从约 1,000V/Hr/V 到约 20,000V/Hr/V (分别表示为每小时每升催化剂气态一氧化碳和氢混合物的标准体积 (25℃、1atm) 通量)。已经发现, 最后得到的根据本发明再生的载体催化剂颗粒, 它们大部分最初的活性, 从所需烃的生产率及甲烷的选择性方面而论都得到了恢复。

[0041] 作为本发明方法中的一个可选择的步骤, 如上所述的载体催化剂可在活化步骤之前在含氧化剂的气氛中焙烧。该气氛优选空气, 但可以是含有控制量的氧的惰性气氛, 例如从空气分离设备产生的产物气流或废气流。这种受控制的含氧化剂的气氛含有从 10ppm 到 21% (体积)、优选从约 1% 到 21% (体积) 的氧, 其余的是非氧化性气体, 优选惰性气体, 例如氮。炉内的气流为从约 100 到 10,000、优选从约 1,000 到 5,000GSHV。焙烧在升高的温度下进行, 即从约 150℃ 到约 600℃, 优选从约 200℃ 到 450℃, 进行从约 1 到 8 小时, 优选从 1 到约 4 小时。焙烧步骤所用的合适的设备可以是: 旋转的焙烧炉, 如在《佩里化学工程师手册》(Perry's chemical Engineer's Handbook), Seventh Edition, Chapter 12, McGraw-Hill, New York (1997) 中描述的; 将在下面描述的液化处理器或者 HCS 反应器本身。

[0042] 本发明领域另一个可选择的步骤是, 在用含氢气体将催化剂活化后把处理过的催化剂钝化。钝化可通过使催化剂与含一氧化碳、或一氧化碳及氢的气体在一氧化碳没有显著地分解和被氢化到实质性程度的条件下进行。这种条件是, 例如, 温度低于约 150℃、优选在约 25℃ 到 100℃ 之间; 压力低于约 20atm, 尤其是在约 1 到 10atm 之间; 气体每小时空间速度为从约 1V/Hr/V 到约 1,000V/Hr/V, 优选从约 10V/Hr/V 到约 500V/Hr/V (分别表示为每小时每升催化剂气态一氧化碳和氢混合物的标准体积 (25℃、1atm) 通量)。无论操作人员如何谨慎, 都会发现一氧化碳仍会分别发生一些分解或氢化。但是已发现, 如果进料气中一氧化碳或一氧化碳和氢的浓度不超过约 5 体积%, 通常其中就不会发生明显的分解 / 氢化。已发现, 以这种方式钝化的催化剂一般比类似的但未钝化的催化剂表现出更高的初始一氧化碳氢化活性。其它钝化剂包括, 例如, 痕量的氧或二氧化碳。

[0043] 根据本发明的处理过程可在一个或多个 HCS 反应器中, 在一系列特别用于某一个或多个特定步骤或它们任意组合的设备中进行。例如, 减少从 HCS 反应器抽取的催化剂中烃含量的步骤, 宜在如《催里化学工程师手册》(Perry's chemical Engineer's Handbook), Seventh Edition, Chapter 18, McGraw-Hill, New York (1997) 中描述的混合沉降器中进行。这种容器一般装有加热夹套、搅拌器和液相抽取装置。催化剂在其中处理之后, 被典型地以浆液抽出, 并被送入处理器中除去溶剂并干燥。另一种选择是, 降低烃含量的步骤也可在 HCS 反应器中进行。

[0044] 处理器是一种能够为反应提供混合和流化的装置。它的配置可以增强热传导、混合液体的接触及气固传递。合适的处理器的示例有气体流化床、振动流化床、机械搅拌器

(如双锥形、V形、条板形等)及混合器(如搅拌棒式、行星式、平桨式等)。这些装置通过直接将气体通过加工过的材料、机械搅拌或者两种方法的结合将加工过的材料流化。在这种设备里的加工可把材料处理成具有类流体的性质,使每个颗粒与气流之间的接触紧密,因而产生效率极高的传质和传热。特别优选至少能提供机械流化的设备,因为尽管浆液和粉末都可加工得容易流动,但在从浆液到粉末的干燥过程中,材料会经过所谓的“泥浆阶段”,在此阶段材料极难流化。因而在催化剂是浆液的场合,为进行干燥,处理器应至少有机机械流化、并优选既有机械流化又有气体流化的功能。

[0045] 实现本主题方法的优选的处理器是搅拌棒处理器,这种设备带有装着夹套的水平圆柱体,圆柱体装有一轴向搅拌器杆,杆上有几套叶片或三角形搅拌器。这种设备还典型地具有气体和液体的入口和出口,而且有利于待加工固体材料的入口和出口。当然这是一种优选的设备,任何具有前述功能的类似混合器都可使用,只要它能够将材料在整个干燥的泥浆阶段持续地流化。这种设备还便于进行可作为降低材料所含烃的工序的一部分的溶剂洗涤以及随后在升高的温度下的氢处理。这是一种优选的降低烃含量的方法,因为这样可以回收蜡。这是一个重要的考虑因素。

[0046] 下一步,如上所述的用浸渍溶液处理可同样在机械混合器,例如搅拌棒混合器中进行,理由同上所述。混合器的优势在于当材料处于流化状态时可加入液体。由于混合器有利于气体的入口和出口,所以当材料被浸渍到所需的程度时,随后用气态氧化剂的氧化也可在其中进行。低温氧化步骤完成时(可通过放热的停止显示出来),材料可保留在处理器中,也可移出做进一步的处理,例如上文讨论的除去细粉、干燥和焙烧步骤。如果需要,所有这些操作都可在处理器中进行。但是,用于从干燥固体微粒中除去细粉(例如通过过筛、从流化床中淘洗、气体分级等等)的合适的设备,在《催里化学工程师手册》(Perry's chemical Engineer's Handbook), Seventh Edition, Chapters 17, 19 and 20, McGraw-Hill, New York (1997) 中有描述。

[0047] 为生成活性催化剂而进行的材料最后的活化可在如上所述的流化处理器中进行。这一步可用的设备种类更多,但由于材料不经过泥浆阶段,所以也可以使用能提供优良固气接触的气体流化器。出于同样的原因,气体流化器也能用于上述的可选择钝化步骤,仍然因为材料不经过泥浆阶段。可以看出,一系列不同的设备可以用于实现本发明的方法,这对于大规模的操作可能是有利的。但是如上所述,也可以在具有固体、气体和液体传递性能的机械流化器中,进行再生已使用的载体催化剂的全过程。根据本发明处理的更新后的载体催化剂颗粒,恢复了绝大部分的原有活性和甲烷选择性。

[0048] 可以理解,在本发明的实践中,在不偏离上述本发明的范围和实质的前提下,其它不同的实施方案和改进对于本领域的普通技术人员是明显并能轻易实现的。因此,并不意味着将这里所附的权利要求范围仅仅局限于上述描述中,而应当解释为包含着本发明具有的可获专利的新颖性的所有特征,包括被本发明所属领域的技术人员当作这些特征等同物的所有特征和实施方案。参考以下实验性的工作,对本发明作进一步的说明。

[0049] 实施例 1:失活催化剂的溶剂去蜡

[0050] 将重 83 克、从运行超过 200 天的费-托反应器中移出的、包在蜡中的二氧化钛载体上的钴基催化剂块放于烧杯中,并用甲苯覆盖。将混合物加热到 85-90℃并用手搅拌。在加热、搅拌过程中,催化剂块分裂。5 分钟后,将甲苯/蜡溶液倒出,加入新的甲苯,并且该过

程再重复两次。第三次倒出之后,余下的甲苯 / 催化剂浆液被移到布氏漏斗中并进行热过滤。在滤饼上三次倒上热的甲苯,并通过使用的真空装置将甲苯透过滤饼抽出。通过使用的真空装置将漏斗上的滤饼干燥,得到 58.4 克非自燃性的催化剂。该催化剂含有大量还原的钴,这可以通过其高导磁性显示出来。用小块永久磁铁可轻易移动催化剂。第二个样品用同样的方式制备,增加了于漏斗上干燥之后以空气干燥一夜的步骤。其特征是相同的。

[0051] 实施例 2 :经溶剂去蜡的催化剂的氢去蜡

[0052] 根据实施例 1 制备的催化剂 (120g), 催化剂装入用氮气净化 30 分钟的固定床反应器中。反应器温度升高到 100℃ 并且气流改换为含 10% 氢气的氮气。然后温度升高到 288℃ 并且气流固定为 450sccm (每分钟标准立方厘米) 的纯氢气。将催化剂保持 3 小时,以彻底除去有机化合物并还原金属成分。冷却反应器,当温度降低到低于 100℃ 时气流换为氮气。反应器冷却到室温时,在氮气气氛中将催化剂移出,得到 118.4g 还原的金属。催化剂含有大量的金属钴并可轻易用永久磁铁移动。

[0053] 实施例 3 :失活催化剂的直接氢去蜡

[0054] 将重 70-100 克、从运行超过 200 天的费 - 托反应器中移出的、包在蜡中的二氧化钛载体上的钴基催化剂小块装入用氮气净化 30 分钟的固定床反应器中。反应器温度升高到 100℃ 并且气流改换为含 10% 氢气的氮气。然后温度升高到 288℃ 并且气流固定为 450sccm 的纯氢气。将催化剂保持 3 小时,或者直至完全除去有机化合物并还原金属成分。冷却反应器,当温度降低到低于 100℃ 时气流换为氮气。反应器冷却到室温时,在氮气气氛中将催化剂移出,得到 40-80g 还原的金属。催化剂含有大量的金属钴并可轻易用永久磁铁移动。

[0055] 实施例 4 :得自实施例 1 (经溶剂去蜡) 的催化剂的测试

[0056] 在实验室固定床反应器中对从实施例 1 得到催化剂进行测试。将催化剂 (2mL, 2.80g) 与石英稀释剂 (4mL, 6.54g) 混合并放入内径为 1cm 的管状反应器中。催化剂床用玻璃棉塞固定在合适的位置。催化剂床中插入一支多点热电偶以监测温度。开始时在 375℃、19.7atm 及 315sccm 氢气的条件下用氢还原催化剂 2 小时。催化剂在 10sccm 氩气和 260sccm 氢气的气流下冷却到 177℃、19.7atm。冷却后,进料组合物改为 12sccm 的氩气、134sccm 的氢气和 94sccm 的一氧化碳 / 二氧化碳混合物,给出一个含 56.0% 的 H_2 、11.6% 的 CO_2 、4.9% 的 Ar 及 27.5% 的 CO 的标称进料组合物,其中百分比是以摩尔百分数给出的。然后反应器以 2.8℃ / 小时的速度加热到 199℃ 并在此温度下保持 24 小时。然后反应器以 2.8℃ / 小时的速度加热到 213℃ 并在此温度下保持到测试结束。

[0057] 在此温度下,CO 的转化率为 27.3%,而且甲烷的选择性为 7.6%。在这些条件下 24 小时后,CO 的转化率为 24.3%,而且甲烷的选择性为 7.6%。甲烷的选择性定义为作为已转化的一氧化碳中的一部分碳所生成的甲烷中的碳。

[0058] 实施例 5 :溶剂去蜡的催化剂的空气再生

[0059] 将 30 克得自实施例 1 的催化剂放在一陶瓷盘中并在 300℃ 下于空气中焙烧 2 小时。焙烧后的催化剂回收为干燥的灰黑色粉末。按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 55.0%、甲烷选择性为 10.9%。在这些条件下 24 小时后,CO 转化率为 52.4%、甲烷选择性为 10.5%。这个例子表明,催化活性可以通过失活催化剂的空气焙烧而恢复。

[0060] 实施例 6 :用水和空气作氧化剂的含水低温氧化的催化剂

[0061] 在氮气气氛下将根据实施例 3 制备的催化剂 (3.2g) 放入 2oz. 瓶中, 并加入 0.82mL 水至初始湿度。然后将浸渍后的催化剂在空气气氛中放置 1 小时, 之后将其放入 80℃ 的真空炉中干燥并接着在空气中于 300℃ 下焙烧 2 小时。按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 55.1%、甲烷选择性为 9.5%。在这些条件下 24 小时后, CO 转化率为 52.8%、甲烷选择性为 9.2%。这个例子表明, 通过在液态水的存在下的低温空气氧化恢复的活性与空气焙烧恢复的活性基本上相等。

[0062] 实施例 7 :实施例 3 的催化剂的含水低温硝酸铵氧化

[0063] 将 5 克得自实施例 3 的催化剂放入 2oz. 瓶中。在氮气气氛中逐滴加入总量为 1.28mL 的 2mol/l 的硝酸铵溶液至初始湿度。将浸渍后的催化剂放置在空气气氛中并搅拌数分钟, 在此期间会有轻微放热将温度升高至 40 到 50℃ 之间。几分钟后放热停止, 而且催化剂的颜色从灰黑色变为普鲁士绿和棕色。然后在 80℃ 的真空炉中将催化剂干燥并接着在空气中于 300℃ 下焙烧 2 小时。

[0064] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 67.2%、甲烷选择性为 6.8%。在这些条件下 24 小时后, CO 转化率为 64.9%、甲烷选择性为 6.8%。这个例子表明, 使用硝酸铵比实施例 5 和 6 描述的再生方法更为有效。

[0065] 实施例 8 :氢去蜡的催化剂的乙酸铵辅助含水低温空气氧化

[0066] 向约 20 克去离子水和 2.95 克氢氧化铵 (30% NH_3) 中加入 3.0 克冰乙酸, 并将此溶液稀释至 50ml 体积以制备 1 摩尔浓度的乙酸铵溶液。在惰性环境下将 3.13 克乙酸铵溶液加向 10 克得自实施例 2 的催化剂。然后样品放置在空气气氛中并用力混合。会有轻微的放热发生, 几分钟之后停止。另外再在空气中放置 2 小时后, 浅灰绿色的样品于 100℃ 下干燥 2 小时, 然后在 300℃ 下焙烧 2 小时, 生成灰黑色的粉末。

[0067] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 73.9%、甲烷选择性为 7.7%。在这些条件下 24 小时后, CO 转化率为 71.4%、甲烷选择性为 7.8%。

[0068] 实施例 7 和 8 表明, 使用铵盐溶液比实施例 5 和 6 描述的再生方法更为有效。

[0069] 实施例 9 :溶剂 / 氢去蜡的催化剂的氨水 / 乙酸铵辅助低温空气氧化

[0070] 向 1g 水中加入 2g 冰乙酸制备 3.3 摩尔浓度的乙酸铵和 10.2 摩尔浓度的氢氧化铵溶液。加入足量的 30% 氨水溶液使体积达到 10ml (重 9.7g, 密度 0.970g/ml), 生成含过量氨的乙酸铵溶液。在氮气气氛下, 将 5.0g 在实施例 2 中制备的催化剂放入 2oz. 的瓶中, 并加入 2.3g 的溶液。在空气下搅拌混合物数分钟, 其间会有轻微的放热发生将温度升高至 40 到 50℃ 之间。几分钟后放热停止。混合物在室温下进行空气干燥 $2_{1/4}$ 小时。把瓶子盖上并保持 2 天。然后催化剂于 100℃ 下在空气中干燥 2 小时。干燥后催化剂呈棕色。催化剂于 300℃ 在空气中焙烧 2 小时。

[0071] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 80.7%、甲烷选择性为 6.5%。在这些条件下 24 小时后, CO 转化率为 78.5%、甲烷选择性为 6.5%。

[0072] 实施例 10 :氢去蜡的催化剂的氨水 / 乙酸铵辅助低温空气氧化

[0073] 向约 20 克去离子水中加入 7.2 克冰乙酸制备一溶液。然后向其中加入 15.3 克氢氧化铵 (30% NH_3), 并将溶液稀释至 50ml 的体积, 生成含有过量氨的乙酸铵溶液。在惰性环境下将 2.47 克溶液加向 10 克得自实施例 2 的催化剂至初始湿度点。然后样品放置在空

气气氛中并用力混合。会有轻微的放热发生,几分钟之后停止。样品另外再在空气中放置 2 小时后呈浅灰绿色。样品于 100℃ 下干燥 1 小时,并接着在 300℃ 下焙烧 2 小时。回收得到 10.11 克灰黑色粉末。

[0074] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 82.1%、甲烷选择性为 7.1%。在这些条件下 24 小时后,CO 转化率为 78.1%、甲烷选择性为 7.3%。实施例 9 和 10 表明,使用乙酸铵和氨进一步提高了再生的效果。

[0075] 实施例 11 溶剂去蜡的催化剂的氨水辅助低温空气氧化

[0076] 将根据实施例 1 制备的催化剂 (5.4g) 放入 2oz. 的瓶中并加入 1.9 克 30% 的氨水溶液。在空气中搅拌混合物数分钟,其间有轻微放热发生将温度升高至 40 到 50℃ 之间。几分钟后放热停止。混合物在室温下进行空气干燥 1 小时。然后催化剂于 70℃ 下真空干燥一夜。催化剂的颜色为灰褐、浅灰绿色。催化剂呈现非常低的或没有导磁性,表现为小块永久磁铁的磁场不能将其移动。催化剂于 300℃ 下在空气中焙烧 2 小时,其间颜色变为中度灰色。由此获得 5.2 克催化剂。

[0077] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 35.2%、甲烷选择性为 9.6%。在这些条件下 24 小时后,CO 转化率为 32.7%、甲烷选择性为 9.7%。这个实施例表明,单独使用氨水对再生没有效果,如实施例 9 和 10 描述的那样结合使用乙酸铵和氨水产生了协同作用。

[0078] 实施例 12 经焙烧、去蜡的催化剂的氨水 / 乙酸铵辅助的含水低温空气氧化

[0079] 将 30 克得自实施例 1 的催化剂放在陶瓷盘中并于 300℃ 下在空气中焙烧 2 小时。材料回收为干燥的灰黑色粉末。向约 20 克去离子水中加入 7.2 克冰乙酸制备一溶液。然后向其中加入 15.3 克氢氧化铵 (30% NH_3),并将溶液稀释至 50ml 的体积。在惰性环境下将 2.75 克溶液加向 10 克催化剂至初始湿度点。然后将样品放置在空气气氛中并用力混合。没有放热发生。样品另外再在空气中放置 2 小时后呈灰色。样品在 100℃ 下干燥 1 小时并接着在 300℃ 下焙烧 2 小时。回收得到 9.77 克灰黑色粉末。

[0080] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 59.5%、甲烷选择性为 6.0%。在这些条件下 24 小时后,CO 转化率为 58.0%、甲烷选择性为 5.7%。这个实施例表明,对还原后的催化剂进行的再生更为有效。

[0081] 实施例 13 实施例 3 的催化剂的氨水 / 碳酸铵低温空气氧化

[0082] 向 0.8 克碳酸铵中加入 30 重量%的氨水溶液至总体积达 5ml 制备一溶液,得到含过量氨的碳酸铵溶液。向此混合物中另外再加入 5ml 氨水溶液和 2ml 水。溶液的总容积约为 12ml,密度为 0.907g/ml。在氮气气氛中将 5.0g 在实施例 3 中制备的催化剂放入 2oz. 的瓶中并加入 2.4g 溶液。在空气下搅拌混合物数分钟,其间有轻微放热发生将温度升高到 40℃ 至 50℃ 之间。放热几分钟后停止,催化剂的颜色从灰黑色变为普鲁士绿和棕色,然后变为灰色,最后变为淡绿 / 灰色。另外再加入 0.5ml 溶液补充因蒸发造成的损失。这会使颜色变暗。混合物在室温下空气干燥 2 小时。然后于 102℃ 下在空气中干燥,接着于 300℃ 下在空气中焙烧 2 小时。

[0083] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 62.1%、甲烷选择性为 7.6%。在这些条件下 24 小时后,CO 转化率为 60.9%、甲烷选择性为 7.1%。

[0084] 实施例 14 实施例 2 的催化剂使用氨水 / 甲酸铵的含水低温氧化

[0085] 将 5.52 克甲酸加入约 20 克去离子水中制备一溶液。然后加入 15.327 克氢氧化铵 (30% 的 NH_3)，并将溶液稀释到 50ml 的体积，生成含有过量氨的甲酸铵溶液。将 2.52 克氨 / 甲酸铵溶液加向 10 克得自实施例 2 的催化剂。然后样品放置在空气气氛中并有力混合。会有轻微放热发生，几分钟后停止。样品另外再在空气中放置 2 小时后呈浅灰绿色。样品于 100℃ 下干燥 1 小时，并接着在 300℃ 下焙烧 2 小时。回收得到 9.89 克灰黑色粉末。按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 59.6%、甲烷选择性为 8.1%。在这些条件下 24 小时后，CO 转化率为 57.2%、甲烷选择性为 7.9%。

[0086] 实施例 15 得自实施例 3 的催化剂的氨水 / 柠檬酸铵辅助含水低温空气氧化

[0087] 将 23.05 克柠檬酸加入约 20 克去离子水中制备一溶液。然后加入 15.4 克氢氧化铵 (30% 的 NH_3)，并将溶液稀释到 50ml 的体积，生成含有过量氨的柠檬酸铵溶液。在惰性环境下将 2.75 克氨 / 柠檬酸铵溶液加向 10 克得自实施例 3 的催化剂。然后样品放置在空气气氛中并有力混合。会有轻微放热发生，几分钟后停止。样品另外再在空气中放置 2 小时后呈浅灰色。样品于 100℃ 下干燥 1 小时，并接着在 300℃ 下焙烧 2 小时。回收得到 10.95 克灰黑色粉末。

[0088] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率为 72.0%、甲烷选择性为 7.2%。在这些条件下 24 小时后，CO 转化率为 67.2%、甲烷选择性为 6.6%。实施例 13、14 和 15 表明，乙酸铵和硝酸铵之外的铵盐对再生也是有效的。

[0089] 实施例 16 经氢去蜡的催化剂制备为低于至高于初始湿度后在氨水 / 乙酸铵辅助下的含水低温空气氧化

[0090] 用不同量的氨水 / 乙酸铵溶液制备一系列催化剂。将 7.2 克冰乙酸加入 20g 去离子水中制备一溶液。然后加入 15.3 克氢氧化铵 (30% 的 NH_3)，并将溶液稀释到 50ml 的体积，生成含有过量氨的乙酸铵溶液。表 1 列出了在惰性环境下浸渍到根据实施例 2 制备的催化剂样品上的溶液的量。这些量是根据 10 克样品使用 2.47 克溶液可达到初始湿度进行计算的。然后样品放置在空气气氛中并有力混合。所有样品都会有轻微放热发生，并在几分钟后停止。样品另外再在空气中放置 2 小时后呈浅灰绿色。样品于 100℃ 下干燥 1 小时，并接着在 300℃ 下焙烧 2 小时。回收得到灰黑色粉末。

[0091] 表 1

[0092]

样品	样品范围, 克	加入的溶液, 克	相对初始湿度的百分比
A	10	0.87	30
B	10	1.25	50
C	10	1.86	80
D	10	2.47	100
E	5.8	2.69	180
F	10	5.0	200
2(参考)	5	0	0

[0093] 按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。CO 转化率及甲烷选择性在表 2 中列出。

[0094] 表 2

[0095]

样品	占初始湿度的百分比	CO 转化率	甲烷选择性
A	30	56.3	7.9
B	50	69.3	7.2
C	80	71.3	7.6
D	100	78.2	6.4
E	180	68.5	7.2
F	200	62.6	7.2
4(参考)	0	27.3	8.5

[0096] 这一实施例表明,如果浸渍在催化剂上的处理溶液的体积超过初始湿度体积的 50%,可获得有效的再生。

[0097] 实施例 17 经氢去蜡的催化剂在乙酸三乙胺辅助下的含水低温空气氧化

[0098] 将 12.13 克三乙胺加入约 25ml 去离子水中制备一溶液。然后加入 7.25 克冰乙酸并将总体积稀释至 50ml,贮存于氮气气氛中。在惰性环境下将 2.38 克溶液加向 10 克已还原、去蜡的失效催化剂。然后样品放置在空气气氛中并有力混合。会有轻微放热发生,并在几分钟后停止。样品另外再在空气中放置 2 小时后呈绿色。样品于 100℃下干燥 1 小时,并接着在 300℃下焙烧 2 小时。回收到 10.32 克灰黑色粉末。按照实施例 4 描述的步骤对催化剂进行催化活性测试。达到 213℃以后,CO 转化率为 76%、甲烷选择性为 7.2%。在这些条件下 1 天后,CO 转化率为 73%、甲烷选择性为 7.1%。