



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101965321 B

(45) 授权公告日 2013.09.25

(21) 申请号 200880125956.7

(22) 申请日 2008.12.29

(30) 优先权数据

MI2008A000007 2008.01.04 IT

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.07.30

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/011174 2008.12.29

(87) PCT申请的公布数据

W02009/086924 EN 2009.07.16

(73) 专利权人 艾尼股份公司

地址 意大利罗马

专利权人 法国石油研究所

(72) 发明人 A·塔索 S·罗西尼 P·珀雷塞

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C07C 1/04 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1113905 A, 1995.12.27, 全文.

J.R. Inga 等. A Novel Approach for the Assessment of the Rate-Limiting Step in Fischer-Tropsch Slurry Process. 《Energy &

Fuels》. 1996, 第 10 卷 (第 3 期), 第 566-572 页.

A.M. Hilmen 等. Study of the effect of water on alumina supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts. 《Applied Catalysis A: General》. 1999, 第 186 卷 (第 1-2 期), 第 169-188 页.

Yulong Zhang 等. Effect of Water Vapor on the Reduction of Ru-Promoted Co/Al₂O₃. 《Journal of Catalysis》. 1999, 第 188 卷 (第 2 期), 第 281-290 页.

Christopher J. Bertole 等. The Effect of Water on the Cobalt-Catalyzed Fischer-Tropsch Synthesis. 《Journal of Catalysis》. 2002, 第 210 卷 (第 1 期), 第 84-96 页.

Sundaram Krishnamoorthy 等. An Investigation of the Effects of Water on Rate and Selectivity for the Fischer-Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts. 《Journal of Catalysis》. 2002, 第 211 卷 (第 2 期), 第 422-433 页.

审查员 李成伟

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

稳定费-托反应催化剂性能的方法

(57) 摘要

维持用于在三相体系下的浆态鼓泡塔反应器中进行的费-托反应的催化剂性能的稳定性方法, 所述方法包括: 在启动阶段期间, 在不短于 100-150 小时和不长于 200-300 小时的时间段内逐渐将 P_{H_2O}/P_{H_2} 比和 P_{H_2O}/Z 比从 0.4 增大至 0.8, 其中 $Z = P_0 \cdot (T/T_1)^4 \cdot e^{-(K_2/(t \cdot K_3))}$, 和在启动结束时, 维持 P_{H_2O}/P_{H_2} 比和 P_{H_2O}/Z 比基本等于或低于 0.8。

CN 101965321 B

1. 一种维持用于在浆态鼓泡塔反应器中进行的费-托反应的催化剂性能的稳定性的方法,其中由细分形式的金属钴基催化剂组成的固相分散在由烃组成的连续液相中和通过由合成气组成的气相保持在悬浮液中,所述气相以气泡形式通过所述液相,所述方法包括:

a. 在反应启动阶段中,调节操作变量,使得反应期间产生的水分压 P_{H_2O} 与氢分压 P_{H_2} 之间的 P_{H_2O}/P_{H_2} 比在不短于 100 小时和不长于 300 小时的时间段内逐渐从 0.4 增大至 0.8,没有超出这些极限值;

b. 在反应启动阶段中,调节操作变量,使得 P_{H_2O}/Z 比在不短于 100 小时和不长于 300 小时的时间段内逐渐从 0.4 增大至 0.8,没有超出这些极限值,其中 Z 通过以下方程式给出:

$$Z = P_0 \cdot (T/T_1)^4 \cdot e^{-(K2/(t \cdot K3))}$$

其中 $P_0 = 1\text{bar}$

$T_1 = 100^\circ\text{C}$

T = 反应器内的温度,以 $^\circ\text{C}$ 表示

$K2$ = 恒定等于 $7745\text{K} \cdot \text{nm}$

t = 反应器内的温度,以 K 表示

$K3$ = 催化剂孔的平均直径;和

c. 在启动结束时,通过在前述两阶段相同的操作参数下操作,维持 P_{H_2O}/P_{H_2} 比和 P_{H_2O}/Z 比等于或低于 0.8。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤 a 中的调节操作变量是调节合成气的流量。

3. 权利要求 1 的方法,其中步骤 b 中的调节操作变量是调节合成气的流量。

稳定费-托反应催化剂性能的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于稳定费-托反应催化剂性能的方法。

[0002] 更具体地,本发明涉及在流化床或浆态鼓泡塔反应器中操作的、利用合成气控制费-托反应的初始阶段从而使稳定后氧化铝上支撑的钴基催化剂性能稳定的方法。

背景技术

[0003] 如所知道的,自从二十世纪初就已经开发了将合成气(包含氢、一氧化碳和可能的二氧化碳的混合物)转化成烃,并且将其通常定义为费-托合成。德国和南非建造的生产装置(它们中的一些仍然在运转)基本用于生产合成燃料,利用铁基催化剂进行操作。

[0004] 最近,对这类合成的新兴趣已经导致开发了基于钴的催化剂,当在浆态鼓泡塔反应器中进行费-托反应时,所述基于钴的催化剂对于生产较重的烃、基本是 C_{5+} 链烷烃(即分子中具有至少5个碳原子的链烷烃)是特别活性的,并将甲烷和 C_2-C_4 烃的形成降低至最小。如此获得的烃可以随后在下游的加氢裂化单元中转化成落在煤油类燃料或“柴油燃料”定义内的较轻产物。在欧洲专利1,406,988中描述了这种类型的方法。

[0005] 当费-托反应利用富含氢的合成气(如所知道的,其从甲烷的氧化获得)进行时,使用钴基催化剂是更便利的。

[0006] 在有关用于费-托合成的催化剂的文献中已经描述了基于钴的多种配方。参见,例如欧洲专利EP 313,375和1,233,011。与铁基催化剂不同,所述铁基催化剂具有对CO与 H_2O 的转化反应(根据所谓的“水煤气变换反应” $CO+H_2O = CO_2+H_2$)的活性,钴基催化剂显示对该反应非常差的活性(B. H. Davis, *Catalysis Today*, 84, 2003, 第83页)。因此,同时也作为使用的反应条件(例如压力和温度)的结果,在钴基催化剂存在下进行的费-托反应期间,可能产生高的水蒸气分压,这负面影响催化剂活性,导致它的快速退化。

[0007] 水对费-托钴催化剂的负面作用描述于M. Rothaemel, *Catalysis Today*, 第38卷, 第1期, 1997, 79-84中(该文献详细说明了由于水对表面金属钴的氧化性作用而使氧化铝上支撑的钴催化剂减活)和P. J. van Berge, *Catalysis Today*, 第58卷, 第4期, 2000年5月, 321-334(该文献指出钴的氧化现象与氢分压和水分压之间的 P_{H_2}/P_{H_2O} 比有关)。

[0008] 然而,也已知在费-托反应期间产生的水也具有增强催化活性的作用(如J. Catal. 211, 2002, 422所解释的),并且也对于反应的选择性具有积极作用。因此,为了良好操控费-托反应,可以建议的是良好控制合成反应器内的 P_{H_2O}/P_{H_2} 比。

[0009] 特别地,已经发现通过采用下文描述的特定操作条件(主要是在反应的启动阶段期间),当这是在三相反应器(称为浆态反应器,其中气相(合成气)冒泡(gurgle)通过液相(烃),固相作为细颗粒(催化剂)分散在液相中)中进行时,可能维持催化剂活性基本稳定,此外在反应器的后续正常运行期间也能如此。

发明内容

[0010] 本发明的目的因此涉及维持用于在浆态鼓泡塔反应器中进行的费-托反应的催

化剂性能的稳定性的方法,其中由细分形式的金属钴基催化剂组成的固相分散在由烃组成的连续液相中和通过由合成气组成的气相保持在悬浮液中,所述气相以气泡形式通过所述液相,所述方法包括:

[0011] (1) 在反应启动阶段中,调节操作变量,尤其主要是合成气的流量(但也可以是例如反应器内的总压力和温度以及合成气的组成),使得反应期间产生的水分压(P_{H_2O})与氢分压(P_{H_2})之间的 P_{H_2O}/P_{H_2} 比在不短于100-150小时和不长于200-300小时的时间段内逐渐从0.4增大至0.8(没有显著超出这些极限值);

[0012] (2) 在反应启动阶段中,调节操作变量,尤其主要是合成气的流量(但也可以是例如反应器内的总压力和温度以及合成气的组成),使得 P_{H_2O}/Z 比在不短于100-150小时和不长于200-300小时的时间段内逐渐从0.4增大至0.8(没有显著超出这些极限值),其中Z通过以下方程式给出:

$$[0013] \quad Z = P_0 \cdot (T/T_1)^4 \cdot e^{-(K2/(t \cdot K3))}$$

[0014] 其中 $P_0 = 1\text{bar}$

[0015] $T_1 = 100^\circ\text{C}$

[0016] T = 反应器内的温度,以 $^\circ\text{C}$ 表示

[0017] $K2 = \text{恒定等于 } 7745\text{K} \cdot \text{nm}$

[0018] t = 反应器内的温度,以K表示

[0019] $K3 = \text{催化剂孔的平均直径;和}$

[0020] c. 在启动结束时,通过在前述两阶段相同的操作参数下操作,维持 P_{H_2O}/P_{H_2} 比和 P_{H_2O}/Z 比基本等于或低于0.8。

[0021] 根据本发明,本说明书和权利要求中使用的术语“启动阶段”表示合成反应的初始操作阶段,其包括催化剂装料的第一阶段和催化剂调理的第二阶段。

[0022] 催化剂装料的第一阶段包括:

[0023] a) 在链烷烃蜡基质中加入例如在室温下为圆柱体、粒料或颗粒固体形式的之前还原后的催化剂。基质中的蜡量为30-70重量%;

[0024] b) 在维持在高温下的容器(A)中熔化链烷烃基质以及稀释剂例如 C_6-C_{18+} α -烯烃的单种低聚物或它们的任意混合物,所述稀释剂与熔融链烷烃基质混溶并且在容器中存在的条件下和在室温下都是液体形式。从所述容器(A)底部分布惰性气体(例如氮或纯化天然气(甲烷))流,以获得足够均匀的悬浮液。链烷烃基质中形成球状(englobe)的催化剂加热至等于或高于 150°C 的温度例如 $150-220^\circ\text{C}$,并进行稀释直至获得10-50重量%的固体浓度;

[0025] c) 在比反应器(B)高的压力下对其中已经完成链烷烃基质熔化的容器(A)进行加压,通过从所述容器(A)底部连续加入惰性气体维持系统流化。容器(A)中的压力通常比容器(B)高约0.1-0.4MPa,而反应器内的压力维持在0.1-1MPa;

[0026] d) 通过压力跃变将稀释溶液在压力下从容器(A)转移至反应器(B),所述反应器(B)最初是空的、维持的温度高于或等于容器(A)中存在的温度并且也用来自底部的惰性气体进行冲洗。在整个转移程序期间在反应器(B)底部维持惰性气体流,以保证催化剂的悬浮,从而阻止它的沉降;

[0027] e) 重复步骤(b)-(d),直至在反应器(B)中和在预期用于处理悬浮液的可能外部

设备（例如脱气器、液体-固体分离器、泵等）中达到悬浮液的正常操作水平。

[0028] 在装料阶段结束时，在使系统达到正常反应和生产条件之前，进行催化剂的第二调理阶段。更具体地，一旦装料已经完成，使反应器经历 150-220°C 的温度条件、0.1-1MPa 的压力并连续加入惰性气体。反应器的调理阶段包括：

[0029] a) 将温度和压力调节至预期用于调理的数值，即 200-230°C 和 0.5-1.5MPa；

[0030] b) 逐渐用合成气替换惰性气体，直至惰性气体浓度为 5-50 体积% 并维持水（费-托合成反应的副产物）分压低于 1.0MPa、优选低于 0.5MPa、更优选低于 0.3MPa，以满足上文对于 (1) 和 (2) 的限制；

[0031] c) 维持点 (b) 的条件 24-72 小时；

[0032] d) 逐渐将反应器内的压力增大至状态 (regime) 值 (0.5-5MPa)，继续满足关系 (1) 和 (2)；

[0033] e) 将惰性气体浓度逐渐降低至最佳的最小水平，直至达到状态条件，继续满足对于 (1) 和 (2) 的限制；和随后

[0034] f) 逐渐增大反应温度，直至达到状态值 (200-350°C)，继续满足对于 (1) 和 (2) 的限制以及在 100-150 至 200-300 小时的时间之后的关系 (3)。

[0035] 合成气基本由通常可能与 CH₄、CO₂ 和惰性气体共混的 CO 和 H₂ 组成，它具有的 H₂/CO 摩尔比为 1-3，优选来自蒸汽重整和 / 或来自天然气或其它烃的部分氧化，基于例如美国专利 5,645,613 中描述的反应。作为替代，合成气可以来自其它生产技术，例如自热重整、C. P. O. (催化部分氧化)，或来自在高温下煤与水蒸气的气化，如 Catalysis Science and Technology, 第 1 卷, Springer-Verlag, New York, 1981 中所述。

[0036] 即使在费-托反应中具有活性的任意催化剂可以用于本方法中，但是根据本发明的目的，优选本发明的催化剂是 Co 基的，分散在固体载体上，所述固体载体由至少一种选自以下一种或多种元素的氧化物组成：Si, Ti, Al, Zr, Mg。优选的载体是二氧化硅、氧化铝、二氧化钛或它们的共混物。

[0037] 催化剂中存在的金属钴量为总重量的 1-50 重量%，通常为 5-35%。

[0038] 本发明目的方法中使用的催化剂可以包含另外的附加元素。例如它可以包含相对于总量为 0.05-5 重量%、优选 0.1-3% 的钨和 0.05-5 重量%、优选 0.1-3% 的至少一种选自属于第 3 族 (IUPAC 规定) 的第三元素。这种类型的催化剂是文献中已知的，在欧洲专利 756,895 中描述了这种类型的催化剂以及它们的制备。

[0039] 另外的催化剂实例仍然是钴基的，但是含有相对于总量为 0.05-5 重量%、优选 0.1-3% 的量的钼作为促进剂。

[0040] 这些催化剂通过以下制备：首先将钴盐沉积在惰性载体（二氧化硅或氧化铝）上，例如通过干法浸渍技术进行，之后是煅烧步骤，以及任选对煅烧后产物的还原和钝化步骤。

[0041] 将钼的衍生物（特别是钼的醇化物）沉积到如此获得的催化前体上，优选通过湿法浸渍技术进行，之后是煅烧，以及任选的还原和钝化。

[0042] 无论其化学组成可能是如何，催化剂以细分粉末形式使用，其中颗粒的平均直径为 10-250 μm 且平均孔直径为 0.1-100nm、优选 1-50nm。