



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688125 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 200880015666. 7

B01J 38/30(2006. 01)

(22) 申请日 2008. 05. 09

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/917, 356 2007. 05. 11 US

US 6812179 B2, 2004. 11. 02, 说明书第 3 栏
第 21-36 行, 第 4 栏第 31-41 行.

CN 1070594 A, 1993. 04. 07, 全文.

CN 1541139 A, 2004. 10. 27, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2009. 11. 11

审查员 贾钧琳

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2008/051862 2008. 05. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/139407 EN 2008. 11. 20

(73) 专利权人 沙索技术有限公司

地址 南非约翰内斯堡

(72) 发明人 J·范德洛斯德雷茨 A·M·赛义卜

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 柴丽敏 于辉

(51) Int. Cl.

C10G 2/00(2006. 01)

B01J 23/75(2006. 01)

B01J 38/02(2006. 01)

B01J 38/16(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

催化剂

(57) 摘要

本发明涉及用过的钴基费-托合成催化剂的再生方法, 其包括顺次地将用过的粒状的钴基费-托合成催化剂经受脱蜡处理, 在 4-30bar 压力下的氧化处理, 和还原处理, 由此再生所述催化剂。

1. 用过的钴基费-托合成催化剂的再生方法,所述方法包括顺次地将用过的粒状的钴基费-托合成催化剂经受脱蜡处理,在 150℃-400℃的范围内的高温下,在 4-30bar 压力下在空气中的氧化处理,和还原处理,由此再生所述催化剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其包括使所述催化剂再经受至少一个包含在 4-30bar 压力下的氧化处理然后还原处理的进一步的再生循环。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述脱蜡处理包括氢解;溶剂洗涤或萃取;或者溶剂洗涤或萃取,然后氢解。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其包括在所述脱蜡处理之后和所述氧化处理之前使所述催化剂钝化。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述氧化处理包括将脱蜡的催化剂颗粒经受煅烧,其通过在所述高温和 4-30bar 的高压下在空气中流化所述催化剂颗粒而进行,由此氧化所述催化剂颗粒。

6. 如权利要求 5 所述的方法,其中脱蜡催化剂颗粒的所述流化在高压下的反应室中进行,所述煅烧包括将所述催化剂颗粒加热至高达温度 T,并将所述催化剂颗粒保持在温度 T 下一段时间。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中在流化期间通过所述反应室的空速为 100-20000ml_n/g 催化剂/小时。

8. 如权利要求 5 所述的方法,其中以 0.1-10℃/min 的速率将所述催化剂颗粒加热至高达温度 T。

9. 如权利要求 6 所述的方法,其中所述催化剂颗粒保持在温度 T℃的时间段在 0.1 小时至 24 小时的范围。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中进行所述氧化处理的高压是 4-12bar。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述还原处理包括用含氢的还原气体在高温和压力 $P \geq 0.8\text{bar}$ 下处理所述氧化的催化剂颗粒。

催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及钴基催化剂。特别地,本发明涉及用过的钴基费-托合成催化剂的再生方法。

背景技术

[0002] 当在费-托合成中使用钴基费-托合成催化剂时,它们失去活性,由此催化剂变为用过的。本申请人现已出人意料地发现可以通过使用本发明的方法恢复催化剂的活性。

发明内容

[0003] 因此,根据本发明,提供一种再生用过的钴基费-托合成催化剂的方法,所述方法包括顺次地将用过的粒状的钴基费-托合成催化剂经受脱蜡处理,在 4-30bar 压力下的氧化处理,和还原处理,由此再生所述催化剂。

[0004] 本发明中的“bar(a)”表示以 bar 测量的压力值,并以绝对值水平表示,而非测量水平,否则应该表示为“bar(g)”。

[0005] 根据需要,即如果需要对催化剂进行进一步的再生,所述方法还可以包括将所述催化剂经受至少一个包含在 4-30bar 压力下的氧化处理然后还原处理的进一步的再生循环。在进一步的再生循环期间的氧化处理和还原处理可以与用过的催化剂初始所经受的那些相似。

[0006] 所述脱蜡处理可以包括氢解;溶剂洗涤或萃取;或者溶剂洗涤或萃取,然后氢解。因此,例如脱蜡处理可以包括利用合适的溶剂,如己烷或二甲苯使用过的催化剂经受蜡萃取,然后利用氢气使之经受氢解。

[0007] 脱蜡之后,催化剂是以干燥粉末的形式,并典型地含有 5-20m% 残留的碳/蜡。该残留的碳/蜡需要在氧化步骤中除去。

[0008] 在脱蜡处理之后和氧化处理之前,该方法可以包括钝化所述催化剂。例如,这可以通过 CO₂ 或稀释的氧气进行。钝化是氧化外部的钴层以使得材料处理起来是安全的。如果钴基催化剂能够被安全地从其中进行脱蜡处理的脱蜡步骤运输至其中进行氧化处理的氧化步骤中,那么不需要该钝化处理。

[0009] 氧化处理可以包括将所述脱蜡的催化剂颗粒经受煅烧,其通过使所述催化剂颗粒在高温和 4-30bar 的高压下的含氧气体中流化而进行,由此氧化所述催化剂颗粒。更特别地,所述脱蜡催化剂颗粒的流化可以在高压下的反应室中进行,所述煅烧包括将所述催化剂颗粒加热至高达温度 T,并将所述催化剂颗粒保持在温度 T 下一段时间。

[0010] 在流化期间通过所述反应室的空速可以在 100-20000ml_n/g 催化剂/小时的范围。典型地,空速可以为约 1000-约 3000ml_n/g 催化剂/小时。在氧化处理期间空气的空速可以是恒定的。

[0011] 可以以 0.1-10°C/min 的速率将所述催化剂颗粒加热至高达温度 T。典型地,可以以约 0.5-约 3°C/min 的速率加热所述催化剂颗粒。

[0012] 在煅烧期间催化剂颗粒被加热至的温度 T 可以在 150°C - 400°C 的范围内。典型地, T 可以为约 250°C 至约 350°C 。

[0013] 所述催化剂颗粒保持在温度 T 的时间段可以在 0.1 小时至 24 小时的范围。典型地, 所述催化剂颗粒保持在 T 的时间段在约 0.1 小时至约 12 小时的范围。

[0014] 因此, 所述方法可以包括将脱蜡的催化剂颗粒经受在高压下的反应室中的流化, 利用 $100\text{--}20000\text{ml}_n/\text{g}$ 催化剂 / 小时的恒定空速, 同时以 $0.1\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热所述催化剂颗粒至高达温度 150°C - 400°C , 并将所述催化剂颗粒在该温度下保持 0.1 小时至 24 小时。

[0015] 更优选地, 进行氧化处理的高压可以是 4-12bar。1bar 等同于 100kPa 或 kN/m^2 。

[0016] 进行氧化处理的压力可以以大气压开始, 在氧化步骤期间增加至优选的高压 4-30bar, 优选 4-12bar。

[0017] 氧化处理可以在空气下进行, 即在含 21% 氧气的气相中或例如含有 0.1-20% 的氧气的稀释的空气中。氧水平也可以在氧化期间改变, 由低氧浓度例如约 1% 开始, 逐渐增加至氧浓度为约 21%。

[0018] 还原处理原则上可以包括现有技术中已知的任何还原步骤。因此, 还原处理可以包括用含氢的还原气体在高温和压力 $P \geq 0.8\text{bar}$ 下, 即在大气压或高压下处理所述氧化的催化剂颗粒。

[0019] 在本发明的一个实施方式中, 所述还原处理可以包括:

[0020] 在第一活化阶段中, 用含氢的还原气体或含氮气体以第一加热速率 HR1 处理氧化的催化剂颗粒, 直至颗粒达到温度 T_1 , 其中 $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$, 以获得部分处理的催化剂前体;

[0021] 在第二活化阶段中, 用含氢的还原气体以第二加热速率 HR2 处理部分处理的催化剂前体一段时间 t_1 , 其中 $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$, t_1 为 0.1-20 小时, 以获得部分还原的催化剂前体; 然后,

[0022] 在第三活化阶段中, 用含氢的还原气体以第三加热速率 HR3 处理部分还原的催化剂前体, 其中 $\text{HR3} > \text{HR2}$, 直至部分还原的催化剂前体达到温度 T_2 , 并在 T_2 下维持部分还原的催化剂前体一段时间 t_2 , 其中 t_2 为 0-20 小时, 以获得活化的负载的钴基费-托合成催化剂, 即再生的催化剂。

[0023] 在第一、第二、和第三活化阶段中的处理可以通过利用催化剂颗粒的流化床进行。

[0024] 当氧化的催化剂颗粒首先经受用含氢的还原气体或含氮气体的处理并立即施加第一加热速率 HR1 时, 第一活化阶段开始。第一活化阶段中的气体将具有气体空速 SV1 。优选地, $1 \leq \text{SV1} \leq 35\text{m}_n^3/\text{kg red. Co/h}$; 更优选地, $3 \leq \text{SV1} \leq 15\text{m}_n^3/\text{kg red. Co/h}$ 。其中“red. Co”或“可还原的钴 (reducible cobalt)”是指在常规还原期间可以被还原的钴, 例如, 如果催化剂含有 20 重量% 的钴并且 50% 的钴可以被还原, 那么“可还原的钴”的量是 0.1g/g 催化剂。第一活化阶段继续至催化剂颗粒达到温度 T_1 。

[0025] 优选地, $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$; 更优选地, $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

[0026] 当催化剂颗粒达到温度 T_1 时, 第二活化阶段开始, 并持续如上所述的时间 t_1 。关于第二活化阶段处理时间 t_1 , 更优选 $1 \leq t_1 \leq 10$ 小时, 典型地 $2 \leq t_1 \leq 6$ 小时。

[0027] 在本发明的一个实施方式中, 在第二活化阶段中, 催化剂颗粒可以保持在温度 T_1

下,即 $HR2 = 0$ 。因此,温度 T_1 成为了催化剂颗粒保持在处理时间 t_1 下的保持温度。

[0028] 然而,在本发明的另一实施方式中,在第二活化阶段中,催化剂颗粒可以由温度 T_1 加热至温度 T_H ,其中 $T_H > T_1$,即 $HR2 > 0$,和 $T_H < 200^\circ\text{C}$ 。如果需要,催化剂颗粒可以在温度 T_1 下保持一段时间,然后开始将其加热至温度 T_H 。

[0029] 在第二活化阶段中,优选地, $0.05^\circ\text{C}/\text{min} \leq HR2 \leq 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$;更优选地 $0.1^\circ\text{C}/\text{min} \leq HR2 \leq 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0030] 一旦时间 t_1 过去,第三活化阶段开始。在第三活化阶段开始时,在本发明的一个实施方式中,催化剂颗粒将仍然保持在温度 T_1 ,即在 $80-180^\circ\text{C}$ 之间的温度下。然而,在本发明的另一实施方式中,在第三活化阶段开始时,催化剂颗粒将处于更高的温度 T_H 。因此,第三活化阶段处理继续以使得第三处理步骤中的温度,即活化的费-托催化剂的温度达到 T_2 。优选地 $300^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 600^\circ\text{C}$ 。更优选地, T_2 可以是 300°C 至 500°C 的范围, T_2 的典型值为 300°C 至 450°C 。催化剂可以维持在 T_2 下 0-20 小时 (即 t_2),优选地 $0 < t_2 \leq 20$ 小时,更优选 $1 \leq t_2 \leq 10$ 小时,典型地 $2 \leq t_2 \leq 6$ 小时。

[0031] 在第二活化阶段中的气体也将具有空速,在此及后称为 SV2,并且在第三活化阶段中的气体也将具有空速,在此及后称为 SV3。

[0032] 在本发明的一个实施方式中,SV1、SV2 和 / 或 SV3 在它们各自的活化阶段中的处理期间可以是恒定的。例如,在各个阶段中的空速的关系可以是 $SV1 = SV2 = SV3$ 。然而,在本发明的另一实施方式中,SV1、SV2 和 SV3 在各个活化阶段期间可以改变。

[0033] 在第一活化阶段中,优选使用含氢的还原气体,在三个活化阶段中使用的气体可以具有相同的组成。本文中的“含氢的还原气体”是指包含 $10 \text{ 体积}\% < H_2 \leq 100 \text{ 体积}\%$,更优选 $> 90 \text{ 体积}\% H_2$ 和 $< 10 \text{ 体积}\%$ 惰性物,最优选 $> 97 \text{ 体积}\% H_2$ 和 $< 3 \text{ 体积}\%$ 惰性物的含氢气体混合物。惰性物可以是 Ar, He, NH_3 和 H_2O 的任意组合,优选的是含氢的还原气体的露点 $\leq 4^\circ\text{C}$,更优选 $\leq -30^\circ\text{C}$ 。

[0034] 在第一活化阶段中,还可以使用含氮气体,本文中的“含氮气体”是指包含 $> 90 \text{ 体积}\% N_2$ 和 $< 10 \text{ 体积}\%$ 其它组分的气体混合物,其它组分可以是 Ar, He 和 H_2O 的任意组合。优选的是含氮气体的露点 $\leq 4^\circ\text{C}$,更优选 $\leq -30^\circ\text{C}$ 。该含氮气体不含有任何氢 (即氢 = 0 体积%)。

[0035] 在第一、第二和第三活化阶段中的处理可以在相同或不同的压力下进行,并且可以各自在约大气压,优选 0.6-1.3bar 下进行。

[0036] 因此,在本发明的该实施方式中的催化剂还原可以以如 PCT/IB2008/051723 中所述的方式进行,在此以引用的方式将其加入本文。

[0037] 然而,在本发明的另一实施方式中,还原处理可以包括:

[0038] 在第一活化阶段中,用纯的氢气还原气体以第一特定的供料气体空速,SV1,和以第一加热速率,HR1,处理氧化的催化剂颗粒,其包含以煅烧状态的可还原的钴氧化物,并具有如下化学式单元,其中每摩尔钴原子与大于 $4/3$ 摩尔的氧原子结合,并显示至少与 Co_3O_4 尖晶石相等的可还原的钴氧化物的比表面积,以获得部分还原的催化剂前体;和

[0039] 然后,在第二活化阶段中,用纯的氢气还原气体以第二特定的供料气体空速,SV2,和以第二加热速率,HR2,处理部分还原的催化剂前体,以获得活化的负载的费-托催化剂,其中 $SV2 \leq SV1$ 和 / 或 $HR2 \geq 2 \geq HR1$,前提是当 $SV2 = SV1$ 时, $HR2 \neq HR1$ 并当 $HR2 =$

HR1 时, $SV2 \neq SV1$ 。

[0040] 因此, 在本发明的一个实施方式中, 催化剂的还原可以在 W003/035257 中所描述的方式进行, 在此以引用的方式将其加入本文。

[0041] 特别地, 钴基费-托合成催化剂可以通过形成颗粒状催化剂支持体、作为活性组分前体的钴化合物和水的浆料; 用所述钴化合物浸渍所述催化剂支持体; 干燥浸渍的催化剂支持体, 煅烧浸渍的支持体以获得催化剂前体; 并还原所述催化剂前体, 以获得活性的钴基费-托合成催化剂而获得。自然地, 该催化剂然后用于费-托合成, 并在所述合成期间, 其变为失活的或用过的, 然后需要根据本发明进行再生。

[0042] 可以使用任何商购获得的预成型的多孔氧化物催化剂支持体, 如氧化铝 (Al_2O_3)、二氧化硅 (SiO_2)、二氧化钛 (TiO_2)、氧化镁 (MgO)、 $SiO_2-Al_2O_3$ 和氧化锌 (ZnO)。支持体优选地具有平均孔径为 8-50 纳米, 更优选 10-15 纳米。支持体孔体积可以为 0.1-1.5 ml/g, 优选 0.3-0.9 ml/g。平均粒径优选为 1-500 微米, 更优选 10-250 微米, 再更优选 45-200 微米。

[0043] 支持体可以是受保护的改性的催化剂支持体, 包含例如硅作为改性组分, 如 EP 申请 No. 99906328.2 (欧洲公布 No. 1058580) 中所描述, 在此以引用的方式将其加入本文中。

[0044] 更特别地, 受保护的改性的催化剂支持体可以通过将硅前体, 例如有机硅化合物, 如四乙氧基硅烷 ('TEOS') 或四甲氧基硅烷 ('TMOS') 与催化剂支持体接触, 例如通过浸渍、沉淀或化学蒸汽沉积以获得含硅的改性的催化剂支持体; 煅烧所述含硅的改性的催化剂支持体, 例如在旋转煅烧炉中, 温度为 100-800°C, 优选 450-550°C, 时间为 1 分钟至 12 小时, 优选 0.5 小时至 4 小时而获得。

[0045] 代替或者另外地, 改性的催化剂支持体可以通过将具有如下通式 (1) 的多官能团的羧酸:

[0046] $H_2OOC-C^*R_1C^*R_2-COOH$ (1)

[0047] 或其前体引入至颗粒状催化剂支持体中和 / 或上,

[0048] 其中, C^*R_1 和 C^*R_2 中的各个 C^* 是 sp^2 碳, 和

[0049] R_1 和 R_2 是相同或不同的, 各自选自氢、碳正离子和烷基,

[0050] 多官能团的羧酸相对于支持体的比例为 0.3-4.4 μmol 羧酸 / m^2 支持体;

[0051] 任选地, 干燥包含羧酸的催化剂支持体;

[0052] 在将羧酸引入至催化剂支持体中和 / 或上的同时, 或随后, 用钴盐浸渍所述催化剂支持体, 任选地与还原促进剂一起, 并部分干燥浸渍的支持体; 和

[0053] 煅烧所述部分干燥的浸渍的支持体。

[0054] 钴的负载可以为 5g Co/100g 支持体至 70gCo/100g 支持体, 优选为 20gCo/100g 支持体至 55gCo/100g 支持体。

[0055] 钴盐可以特别地是硝酸钴 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 。

[0056] 对催化剂支持体的浸渍原则上可以通过任何已知的方法或步骤, 如始润浸渍法或浆料浸渍进行。然而, 特别地, 所述浸渍可以以 US 6455462 或 US 5733839 中所描述的方式进行, 在此以引用的方式将其加入本文中。

[0057] 更具体地说, 浸渍可以通过将包含颗粒状催化剂支持体、水和钴盐的浆料在高温下经受低于大气压环境, 其可以是低至 5kPa(a), 优选大气压至 20kPa(a) 之间的压力; 并在高温和可以是如上所述的低于大气压环境下干燥所述浸渍的载体而进行。再更具体地说,

浸渍可以通过将浆料在初始处理阶段中在高温和如上所述的低于大气压环境下经受处理以用钴盐浸渍所述支持体,部分地干燥浸渍的支持体,然后在后续处理阶段中,将部分干燥的浸渍的支持体在高温和如上所述的低于大气压环境下经受处理,使得在后续处理阶段中的温度超过在初始处理阶段中的温度,和/或在后续处理阶段中的低于大气压的压力低于在初始处理阶段中的压力,由此,在后续处理阶段中获得比在初始处理阶段中对浸渍的支持体更强烈的干燥,从而获得干燥的浸渍的支持体。

[0058] 浸渍可以包括将支持体经受两个或多个浸渍步骤,以获得理想的钴负载。每个浸渍步骤可以包括如上所述的初始和后续的处理阶段。

[0059] 因此,支持体浸渍可以涉及 2- 步骤的浆料相浸渍工艺,其取决于理想的钴负载要求和催化剂支持体的孔体积。

[0060] 支持体浸渍和干燥可以典型地在具有旋转螺杆的圆锥形真空干燥器或旋转真空干燥器中进行。

[0061] 在钴浸渍步骤中,可以加入铂 (Pt)、钯 (Pd)、钌 (Ru)、铼 (Re) 的水溶性前体盐或它们的混合物,作为能够增强活性组分的可还原性的掺杂剂。

[0062] 另外,如上所述,在浸渍步骤期间,可以加入有机改性剂,如富马酸或马来酸以增强催化剂活性。

[0063] 浸渍的和干燥的材料的煅烧可以使用本领域技术人员已知的任何方法进行,例如,在 200-400°C 下在流化床中或旋转窑、煅烧器中。特别地,以如 W0 01/39882 中所描述的方式进行,在此以引用的方式将其加入本文中。

[0064] 更特别地,可以通过如下获得前体:(i) 如 W0 99/42214, W0 02/07883 和/或 W0 03/12008 中所述,改性支持体;(ii) 如 EP 0736326 中所述,浸渍支持体;(iii) 如 W0 00/20116 中所述,干燥支持体;和 (iv) 如 W001/39882 中所述,煅烧支持体。然后,所获得的前体可以被还原或活化,如 PCT/IB2008/051723 中所述。代替地,前体可以如 W0 03/035257 中所述被还原或活化。这些文献以引用的方式加入本文中。

[0065] 费-托合成典型地包括将包含氢气 (H_2) 和一氧化碳 (CO) 的合成气在高温 180-250°C 和高压 10-40bar 下与活化的钴基费-托催化剂接触,利用氢气与一氧化碳的浆料相费-托反应。

[0066] 本发明将通过如下的非限制性实施例更详细地描述。

实施例

[0067] 从颗粒状的负载的钴基费-托合成催化剂前体,其在 W0 01/39882 中有详细描述,制备本申请的 30g Co/100g Al_2O_3 浆料相费-托合成催化剂(在此及后称为催化剂 S)。

[0068] 如下制备所述预-还原的催化剂前体的代表性批料:用硅改性 PuraloxSCCa 2/150(在颗粒状氧化铝支持体上),孔体积 0.48ml/g,来自 SASOLGermany GmbH of Uberseering 40,22297 Hamburg, Germany,使得最终的硅水平为 2.5Si 原子/nm²支持体。将 TEOS(四乙氧基硅烷)加入至乙醇,将氧化铝支持体(1 升乙醇 1/kg 氧化铝)加入至该溶液,在 60°C 下搅拌所得的混合物 30 分钟。随后,在真空下除去溶剂,其中,干燥器设备的夹套温度为 95°C。然后在 500°C 下煅烧干燥的改性的支持体 2 小时。通过将所述支持体加入至溶液将 17.4kg 的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、9.6g 的 $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ 和 11kg 的蒸馏水的溶液与

20.0kg 的上述二氧化硅改性的 γ -氧化铝支持体混合。将浆料加入至圆锥形真空干燥器并连续混合。浆料的温度升高至 60℃,然后,施加 20kPa(a) 的压力。在干燥步骤的最初 3 个小时期间,温度缓慢增加并在 3 小时后达到 95℃。3 小时后压力降低至 3-15kPa(a),在始润时使用干燥速率 2.5m%/h。完全浸渍和干燥步骤需要 9 小时,然后立即并直接地将浸渍的和干燥的催化剂支持体装入流化床煅烧器中。在装入煅烧器中时,干燥的浸渍的催化剂支持体的温度是约 75℃。装入需要约 1-2 分钟,煅烧器中的温度保持在其设置点约 75℃。利用加热速率 0.5℃/min 和空气空速 1.0m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/h 将干燥的浸渍的催化剂支持体由 75℃加热至 250℃,并在 250℃下保持 6 小时。为了获得钴负载为 30gCo/100gAl₂O₃ 的催化剂,进行第二浸渍/干燥/煅烧步骤。通过将催化剂前体加入至溶液,将 9.4kg 的 Co(NO₃)₂·6H₂O、15.7g 的 (NH₃)₄Pt(NO₃)₂和 15.1kg 的蒸馏水的溶液与 20.0kg 的来自第一浸渍和煅烧的催化剂前体混合。将浆料加入至圆锥形真空干燥器并连续混合。该浆料的温度升高至 60℃,然后施加 20kPa(a) 的压力。在干燥步骤的最初 3 个小时期间,温度缓慢增加并在 3 小时后达到 95℃。3 小时后压力降低至 3-15kPa(a),在始润时使用干燥速率 2.5m%/h。完全浸渍和干燥步骤需要 9 小时,然后立即并直接地将处理的催化剂支持体装入流化床煅烧器中。在装入煅烧器时,干燥的浸渍的催化剂支持体的温度是约 75℃。装入需要约 1-2 分钟,煅烧器中的温度保持在其设置点约 75℃。利用加热速率 0.5℃/min 和空气空速 1.0m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/h 将干燥的浸渍的催化剂支持体由 75℃加热至 250℃,并在 250℃下保持 6 小时。由此获得在氧化铝支持体上的负载的钴基催化剂前体。

[0069] 通过在大气压下,利用未稀释的 H₂还原气体作为总的供料气体,同时施加如下的温度程序在流化床还原单元中还原前体获得催化剂 S:以 1℃/min 从 25℃加热至 425℃,并在 425℃等温保持 4 小时。

[0070] 在半商业化的费-托合成车间使用催化剂 S,其中在高温和如下的浆料相费-托合成(‘FTS’)条件下接触包含氢气和一氧化碳的合成气:

[0071] 反应器温度:230℃

[0072] 反应器压力:21bar

[0073] % (H₂+CO) 转化率:60±10

[0074] 供料气组成:

[0075] H₂:50-60 体积%

[0076] CO:30-40 体积%

[0077] 剩余:CH₄和/或 CO₂

[0078] 在半商业化的 FTS 车间中使用该催化剂 S 一段时间后,发现该催化剂不再足够得有效,由催化剂 FTS 的活性降至初始的 FTS 活性的 80%以下可以看出。

[0079] 将用过的催化剂 S 的第一样品(‘A’)经受如下的实验室再生过程,其是对比性的过程:

[0080] 脱蜡

[0081] 利用纯的氢气空速 1500ml_n/g 催化剂/小时,在如下的加热程序下在实验室固定床还原单元中将 10g 的用过的蜡涂布的催化剂样品经受氢解步骤以除去蜡:1℃/min 加热至 220℃,在 220℃保持 2 小时,1℃/min 加热至 350℃,在 350℃保持 2 小时,冷却至 25℃。由氩气代替氢气,在使催化剂钝化的干冰(即 CO₂)中卸载所得的干燥的粉状催化剂。

[0082] 氧化

[0083] 随后,利用空气空速 1780ml_n/g 催化剂 / 小时,在如下的加热程序下将钝化的催化剂样品经受实验室流化床煅烧单元(反应室)中的氧化:1℃ /min 加热至 250℃,在 250℃ 保持 6 小时。所述单元维持在 0.9bar 压力下,氧浓度为 21 体积%。

[0084] 还原

[0085] 随后,利用氢气空速 1500ml_n/g 催化剂 / 小时,将氧化的催化剂样品在固定床实验室还原单元中经受如下的还原过程:1℃ /min 加热至高达 425℃,在 425℃ 保持 16 小时。在氢气下冷却至室温(±25℃)后,在重新使用之前,所述还原的(活化的)催化剂被卸载于蜡中。

[0086] 用过的催化剂 S 的两个另外的样品(‘B’和‘C’)也经受上述的再生过程;但是,对于这些样品分别进行在 5bar(a) 和 11bar(a) 下的氧化步骤。这些催化剂样品由此根据本发明被再生。

[0087] 所有的三种催化剂实施例再次被测试其在实验室微型浆料反应器中的费-托合成效果,见表 1:

[0088] 已经应用的报道的钴基 FT 动力学方程式,如:

[0089]
$$R_{FT} = (k_{FT} p_{H_2} p_{CO}) / (1 + k p_{CO})^2$$

[0090] 对于该报道的运行,估算由 Arrhenius 衍生的指前因子 k_{FT} 。

[0091] 相对的固有的特定 FT 活性定义为 [(催化剂 R 的指前因子)/(新鲜催化剂的指前因子)]x100%, R 是催化剂 A、B 或 C。

[0092] 表 1

[0093]

数量	222 Euro	223 Euro	480 Yen
催化剂代号	C	B	A
	本发明	本发明	对比例

合成条件:

煅烧的催化剂重量(g)	6.6	7.0	10
反应器温度 (°C)	230	230	230
反应器压力(bar(a))	16	16	15
液流时间(h)	15	15	15

合成效果

合成气转化率 (%)	64	59	62
FT 活性(%)	98	92	80
甲烷选择性 (% C 原子)	5.8	5.9	7.0
%CO 总的 CO 含量 转化为 CO ₂	0.0	1.3	0.5

[0094] 根据本发明的在高压下的氧化影响与在 0.9bar(a) 下的氧化相比,可以由活性恢复率看出,如表 2 所示。换言之,如表 2 可知,根据本发明,利用高压氧化(催化剂再生的一部分),催化剂活性可以恢复至更高的程度或水平。

[0095] 表 2

[0096]

样品	运行	氧化压力 (bar(a))	FTS 活性 (%)
A(对比例)	480Yen	0.9	80
B	223Euro	5	92
C	222Euro	11	98

[0097] 由此可以看出,根据本发明通过利用再生期间的高压,可以恢复几乎完全的催化剂活性(92% -98%)。

[0098] 另外,根据本发明通过利用再生期间的高压,可以恢复催化剂的活性至较高的水平,而不负面地影响甲烷选择性。

[0099] 应当理解的是氧化的催化剂样品可以使用将催化剂前体 F2 经受 PCT/IB2008/051723 的实施例 6 中的 3-步骤还原过程再生,或将催化剂前体 G2 经受 PCT/IB2008/051723 的实施例 7 中的 3-步骤还原过程再生。

[0100] 认为在用过的费-托合成催化剂上存在碳。

[0101] 通过将用过的催化剂经受脱蜡/氧化/还原再生,并且根据本发明在高压下进行

氧化,因此可以去除更多的碳,使得更完全地恢复活性。

[0102] 由于与制备新鲜的催化剂相比,再生用过的 FTS 催化剂更便宜,因此用过的 FTS 催化剂的再生可以提高过程的经济性,前提是催化剂活性可以通过再生被恢复至更完全或更大的程度,而不负面地影响甲烷选择性。