



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119972084 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202510143498.5

(22) 申请日 2023.01.10

(30) 优先权数据

63/298402 2022.01.11 US

63/409085 2022.09.22 US

(62) 分案原申请数据

202380016700.7 2023.01.10

(71) 申请人 艾尔控股公司

地址 美国纽约州

(72) 发明人 S·W·希恩 C·陈

M·加雷德-巴拉德 N·卢斯里亚

M·R·沙阿 吴启元

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

专利代理师 彭昶

(51) Int.Cl.

B01J 23/80 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

B01J 37/03 (2006.01)

C07C 1/12 (2006.01)

C07C 9/22 (2006.01)

C07C 9/14 (2006.01)

权利要求书2页 说明书19页 附图3页

(54) 发明名称

用于将二氧化碳转化为长链烃的方法和催
化剂

(57) 摘要

本发明涉及用于将二氧化碳转化为长链烃的方法和催化剂。本公开提供了用于将二氧化碳和氢气转化为链烷烃、烯烃和其它烃产物的催化剂、反应器系统和方法。还包含用于以与传统费托反应器(legacy Fischer-Tropsch reactor)不同的方式利用二氧化碳、一氧化碳和氢气的混合物来产生烃的方法。

19. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述非水性液态产物混合物包括碳数介于6与26之间的直链烷烃或碳数介于8与16之间的直链烷烃。

20. 根据权利要求18所述的方法, 其中所述链烷烃的量为: i) 占所述液态产物混合物的至少2wt. %; ii) 占所述液态产物混合物的至少5wt. %; iii) 占所述液态产物混合物的至少10wt. %; 或iv) 占所述液态产物混合物的至少50wt. %。

21. 根据权利要求16、18或20中任一项所述的方法, 其中所述液态产物混合物中的链烷烃的量与含碳产物的总量为约1:2至约1:10。

22. 根据权利要求16或17所述的方法, 其中所述液态产物混合物中的甲酸的量小于1,000ppm; 和/或所述液态产物混合物中的异丙醇的量小于1,000ppm。

23. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述进料混合物包括C0, 任选地所述C0的量为少于25%的C0、少于20%的C0、少于15%的C0、少于10%的C0、少于5%的C0或少于1%的C0。

24. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述方法进一步包括:

监测所述产物混合物;

从所述进料混合物中捕获未经反应的组分和经部分反应的组分, 以产生再循环的气体混合物;

将所述再循环的气体混合物与所述进料混合物组合; 以及

调整所述再循环的气体混合物与所述进料混合物的比率。

25. 根据权利要求16或24所述的方法, 其进一步包括使所述产物混合物和异构化气体与异构化催化剂在异构化温度和异构化压力下接触, 以获得包括直链链烷烃、支链链烷烃和/或环烷属烃的经异构化的产物混合物。

26. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述液态产物混合物包括碳数介于6与20之间或介于9与16之间的直链的烃。

27. 根据权利要求16或26所述的方法, 其中所述第一催化剂进一步包括碳、二氧化硅、沸石、氧化铝、氧化锆、氧化钛和碳化硅。

28. 根据权利要求16所述的方法, 其中所述第一催化剂进一步包括IA族或IIA族元素促进剂。

29. 根据权利要求28所述的方法, 其中所述IA族或IIA族元素促进剂选自锂、钠、钾或铯。

30. 根据权利要求16、28或29中任一项所述的方法, 其中所述第二元素为锌。

31. 根据权利要求30所述的方法, 其中铁、锌或铁和锌两者以氧化物、氮化物或碳化物的形式存在。

用于将二氧化碳转化为长链烃的方法和催化剂

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求保护于2022年1月11日提交的美国临时专利申请第63/298,402号;以及于2022年9月22日提交的美国临时专利申请第63/409,085号的优先权权益。这些申请中的每一个的整个内容通过引用并入本文。

背景技术

[0003] 随着大气中二氧化碳浓度的增加,从社会福利、人类健康和能源安全的角度出发,开发从空气中除去二氧化碳的技术正变得有利。二氧化碳转化技术具有在地球上的任何地方现场产生商品化学品的额外益处,在与CO₂的空气捕获结合时,没有运输成本或危险风险。从空气中去除CO₂的需求与全球日益增加的对如太阳能光伏和风力涡轮机的利用等可再生发电方法相结合。类似这样的技术使用间歇性能源(如在傍晚落下并在早晨升起的太阳)以及间歇性地吹起的风。因此,从这些来源到电网的电力供应在某些时刻会激增,而在其它时刻会很低。这为可以间歇性地利用电力以在现场产生期望的产物的技术提供了机会。

[0004] 在可用于由二氧化碳产生化学品的技术中,使用来自水电解器的可再生来源的氢气对二氧化碳或一氧化碳进行氢化能够完全由可再生(太阳能、风力、水力发电等)电力提供动力。这样的方法使用外部能源将碳基原料(二氧化碳或一氧化碳)和水转化为烃类化学品;这类似于使我们星球上的生命得以存在的基本光合作用过程。例如,植物利用光合作用以通过产生糖和其它复合烃将二氧化碳、水和太阳能转化为化学能。这有效地将来自太阳的能量储存在碳基化合物的化学键中。数十亿年来,这一过程一直支持着地球的生态系统,并平衡大气中的二氧化碳浓度。

[0005] 在上个世纪,人类利用如化石燃料等光合作用的副产物来提供现代生活所需的能量。这已经将数百万吨的二氧化碳释放到地球的大气中,而这些二氧化碳先前在数百万年的过程中通过光合作用被封存在化石燃料中。科学证据指出,大气中来自人为来源的二氧化碳浓度的这种快速增加对全球气候来说潜在地是灾难性的。因此,模拟自然过程来封存二氧化碳的碳负性过程的开发对于地球的未来至关重要,并且本申请的目的是公开一种这样的发明。

发明内容

[0006] 在某些方面中,本公开提供了催化剂,其包括:铜;锌;一种或多种第一元素,所述一种或多种第一元素选自铁或钴;氧;任选地,铝;一种或多种第二元素,所述一种或多种第二元素选自V族、VI族、VII族、VIII族、IX族、X族和XI族金属(例如,锰、银、铌、锆、钼、钨或钽);以及任选地,一种或多种IA族金属,并且其中所述一种或多种第一元素以占所述铜、所述锌、所述第一元素、所述任选的第二元素和所述任选的IA族金属的总量的约1wt.%至约50wt.%(例如,约1wt.%至约10wt.%,约25wt.%至约40wt.%,约30wt.%至约40wt.%或约35wt.%至约50wt.%)的量存在。

[0007] 在某些方面中,本公开提供了锌铝铜(CZA)催化剂,其包括:铜;锌;任选地,一种或多种第一元素,所述一种或多种第一元素选自铁钴、铁或镍;氧;任选地,铝;任选地一种或多种第二元素,所述一种或多种第二元素选自V族、VI族、VII族、VIII族、IX族、X族和XI族金属(例如,锰、银、铋、铅、钼、钨或钼);以及任选地,一种或多种IA族金属;其中铜与锌的摩尔比约为1至约5。

[0008] 在某些方面中,本公开提供了催化剂,其包括:一种或多种金属,优选地其中所述金属为铁;任选地一种或多种第二元素,所述一种或多种第二元素选自铜和/或锌;任选地,一种或多种VI族、VII族、VIII族、IX族、X族或XI族金属添加剂(例如,锰、银、铋、铅、钼、钨或钼);以及任选地,IA族或IIA族金属促进剂。

[0009] 在某些方面中,本公开提供了催化组合物,其包括本文公开的催化剂和任选的另外的载体。

[0010] 在某些方面中,本公开提供了制备本文公开的催化剂或催化组合物的方法,如包括通过共沉淀、湿浸渍或球磨或其组合来制备催化剂的方法。

[0011] 在某些方面中,本公开提供了使 CO_2 、CO或两者的混合物还原为液态产物混合物的方法,所述方法包括使本文公开的催化剂或其它催化组合物与进料混合物在还原温度和还原压力下接触,由此提供所述液态产物混合物,所述进料混合物包括 CO_2 、CO或两者的混合物以及还原剂气体。

[0012] 在某些方面中,本公开提供了一种催化剂,其包括:一种或多种链烷烃金属氧化物;任选地,载体;以及任选地,一种或多种金属添加剂。

附图说明

[0013] 图1示出了气相色谱图,所述气相色谱图鉴定由示例性钴铜锌催化剂产生的烃混合物,即直链烷烃中的主要单独烃化合物。

[0014] 图2示出了气相色谱图,所述气相色谱图鉴定由示例性铁铜锌催化剂产生的烃混合物,包含直链烷烃和一级烯烃中的主要单独烃化合物。

[0015] 图3示出了放大的气相色谱图,所述放大的气相色谱图鉴定由示例性铁铜锌催化剂产生的烃混合物,包含二级烯烃、芳香族化合物和环烷烃中的单独烃化合物。

具体实施方式

[0016] 实现二氧化碳封存的主要障碍之一是二氧化碳或一氧化碳的有效利用以及二氧化碳或一氧化碳成为有用的化学品的催化转换。植物通过脱氢酶实现这一目的,所述脱氢酶利用过渡金属以催化二氧化碳成为一氧化碳、甲酸或纤维素的许多其它构建块的氢化。人造系统试图复制此途径,并且已知用于二氧化碳转换的化学方法已经有几十年的历史。然而,其中许多的能源需求对于任何大规模部署来说都是不切实际的。

[0017] 对于由碳质原料产生化学品,费托(Fischer-Tropsch, FT)方法是当今用于燃料生产的最广泛使用的方法之一。最初由Fischer和Tropsch于1922年使用碱性铁催化剂进行报告,FT方法利用升高的温度和压力的CO和 H_2 的混合物,以产生链烷烃和其它烃。几乎所有现代FT方法都使用商业催化剂,这些催化剂包含钴、铁、碳化铁或钨,沉积在氧化铝(Al_2O_3)载体上。已经产生了这些催化剂的数千种变体,其最终目标是提高FT方法的经济性。从催化剂

开发角度来看,这些经改进的经济性可以通过提高催化剂的空-时产率以实现更小、更高效的反应器设计,缩小烃产物的分布,或降低对不经济的副产物的选择性来实现。

[0018] 由FT方法产生的产物分布的特征在于, CH_x 反应中间体在FT催化剂的表面上聚合。 CH_x 单体在FT催化剂的表面上聚合成不同碳数的 C_yH_z 中间体,所述中间体在进一步氢化或脱氢下形成链烷烃、烯烃和其它烃化合物。在FT方法中,控制活性 CH_x 和 C_yH_z 在FT催化剂的表面的C-C偶联具有挑战性,这导致烃产物的统计性分布。FT中烃产物的分布通过安德森-舒尔茨-弗洛里 (Anderson-Schulz-Flory, ASF) 模型预测,并且典型地被称为ASF分布。ASF模型取决于链生长概率变量,所述链生长概率变量受FT催化剂的亲核性、活性位点的还原化学势、催化剂对C-C偶联的有效性以及FT反应器中的反应条件影响。

[0019] 在典型ASF分布中,在链生长概率低的情况下,较轻的烃(小于戊烷)是以高选择性产生的。在较大的链生长概率下(接近1),预计较重的烃的碳数大于21。目前产生合成原油(syncrude)的工业FT方法产生碳数介于1与80之间的广泛分布的烃产物。这需要大量的下游处理,包含但不限于分馏和氢化处理,以产生适于用作可持续柴油或航空燃料的烃混合物,其中碳数介于8与20之间的饱和烷烃是优选的。因此,当期望如可持续的航空燃料等特定的燃料产物时,FT方法的总产率会降低。例如,遵循ASF模型的工业FT方法对碳数介于10与20之间的产物的最大选择性为约39%。因此,令人期望的是开发具有使得能够偏离ASF模型的化学的气-液方法。

[0020] 另一种使用合成气体(合成气(syngas))以产生商品化学品的的方法为甲醇产生。由铜与氧化锌在氧化铝支架上制成的催化剂,被称为铜-锌-氧化铝或“CZA”催化剂,通常用于由包含一氧化碳和氢气的合成气体产生甲醇,甲醇是一种以每年数百万吨的规模生产的商品化学品。CZA催化剂的某些变体由于其高选择性而可用于 CO_2 氢化为甲醇,但是存在若干个其它缺点,如产物纯度、甲烷共产生和有限的催化剂寿命。然而,对于可能期望这种高级醇或烃的情况来说,对甲醇的这种高选择性阻碍了高级醇或烃的产生。

[0021] 在这些方法中的任何方法中,一种关键的组分是转化碳质原料和氢气(或氢等效物)的催化剂。具体地,用于 CO_2 转化的催化剂面临的主要挑战在于, CO_2 需要大量的能量以转变为其它化合物。这使得稳定性和活性成为用于 CO_2 转化的工业催化剂的关键挑战。在学术文献中已经示出了用于 CO_2 的热化学还原的一些催化剂,但是由于成本高或者稳定性差,没有一种催化剂已经过渡到工业用途。镍基催化剂主要用于使 CO_2 氢化为 CH_4 。Co、Fe、Ru、Ir、Zn、Pd、Cu和Rh化合物也被用作用于高级烃形成的 CO_2 氢化催化剂。还尝试了具有特定比率的这些元素在双金属和三金属催化剂中的几种组合。然而,尚未证明基于以上列出的适于大规模商业部署的低成本金属(如Cu、Zn、Fe、Co或Ni)(即,不是Pt族金属,如Ru、Ir和Rh)的催化剂作为用于将 CO_2 氢化为链烷烃或适于用作柴油或航空燃料的其它烃的商业催化剂。

[0022] 这主要是因为先前报告的化合物没有显示出按比例放大材料所需的稳定性,因为这些催化剂在反应器中在生产时会衰变为活性较低的材料。这还由于基于在商业反应器条件下产生的碳链长度的分布,其对适当烃的选择性低。在本公开之前,由于缺乏用于此方法的稳定且高效的催化剂,已知没有将 CO_2 转化为CO或 CH_4 的化学方法中(如在萨巴蒂尔方法(Sabatier process)中)在没有单独步骤的情况下首先将二氧化碳转化为适用于柴油或航空燃料的烃产物的商业化学方法。

[0023] 本公开提供了由铜和氧化锌制成的催化剂以及使用这些催化剂以由 CO_2 产生烃的

方法,所述催化剂任选地进一步包括选自铁或钴的用于 CO_2 转化为长链烃的金属,并任选地包含载体材料,如氧化铝、沸石或二氧化硅。如本文进一步描述的,本公开的催化剂包含第一元素(Co或Fe)作为促进碳-碳键形成的金属。先前,尚未证明铜锌族催化剂,如氧化铝上的铜和氧化锌(CZA)催化剂作为用于 CO_2 氢化为多碳产物(如链烷烃)的有效催化剂。在其它益处中,本公开的经改性的铜锌催化剂以比任何其它报告的CZA或FT催化剂的速率更高的速率催化由碳质原料 CO_2 、CO或 CH_4 产生烃。这些催化剂还可以用于抑制操作期间气态副产物(例如, CH_4)的形成,以进一步使得未经反应的气体能够在多通气-液反应器中在产物气体再循环期间有效再循环。

[0024] 在某些实施例中,本公开提供了包括氧化铁的催化剂,所述催化剂任选地进一步包括一种或多种另外的金属,所述一种或多种另外的金属选自铜和/或锌。在某些此类实施例中,所述一种或多种另外的金属有助于 CO_2 活化和转化(例如,通过充当金属促进剂)。在进一步的实施例中,所述包括氧化铁的催化剂进一步包括载体,所述载体包括氧化铝、沸石或二氧化硅。在某些实施例中,所述包括氧化铁的催化剂可用于将 CO_2 转化为长链烃。

[0025] 如本文进一步描述的,本公开的催化剂优选地包含一种或多种另外的金属(Cu和/或Zn)作为促进 CO_2 活化的金属。先前,尚未证明如氧化铁催化剂等铁族催化剂作为用于将 CO_2 氢化为多碳产物(如链烷烃)的有效催化剂。

[0026] 在某些方面中,本公开提供了一种用于在单个反应器中由 CO_2 和 H_2 产生长链烃的化学方法。所述方法相较于先前基于CZA的方法的新颖性在于,其产生多碳物种,并且特别是碳数介于6与20之间的长链烷烃,而先前基于CZA的方法仅产生碳数介于1与约5之间的产物。此外,所述方法与基于FT的方法的不同之处在于, CO_2 为原料,而非CO。典型钴催化的FT方法的原料流中的 CO_2 浓度提高使反应器排他性地产生甲烷,如本领域具有普通技术的人员已知的。因此,本发明代表在通过使用催化剂和反应条件的气-液化学中前进的重要步骤,在所述催化剂和反应条件下,在包含 CO_2 和 H_2 的原料流的情况下会产生很少或不产生甲烷。在一些实施例中,本发明使用钴以促进C-C键合和链生长,同时通过反应器条件、反应产物的自适应监测和催化剂组成的组合来防止 CH_4 的产生。

[0027] 在某些方面中,本公开提供了一种用于在单个反应器中由 CO_2 和 H_2 通过醇中间体产生长链烃的化学方法。在一些实施例中,醇与长链烃共产生。在一些实施例中,所述与长链烃共产生的醇主要为甲醇。在一些实施例中,所述醇为长链烃的在单个反应器中发生的化学反应中的中间体。在这些情况下,长链烃的产生是通过首先产生醇,然后使醇脱水以产生结合的 CH_x 中间体或游离烯烃,如乙烯或丙烯实现的。结合的 CH_x 中间体或游离烯烃进一步寡聚化,以产生长链烃。在一些实施例中,所述醇为长链烃的在单个反应器中发生的化学反应中的副产物。

[0028] 在某些方面中,本公开提供了一种用于由不遵循ASF分布的碳质原料产生长链烃的化学方法。在一些实施例中,ASF分布由于机制独特性而偏离传统FT方法。在一些实施例中,本发明提供了相较于传统FT方法,用于产生用于柴油和航空燃料的期望烃的分布更窄的方法。在一些实施例中,本发明提供了用于选择性地产生碳数介于6与26之间的直链烷烃的方法。在一些实施例中,本发明提供了用于选择性地产生碳数介于8与16之间的直链烷烃的方法。在一些实施例中,本发明提供了用于选择性地产生碳数介于6与30之间的烃的方法。

[0029] 在某些方面中,本公开提供了用于由碳质原料产生长链烃的催化剂,其中在Co促进的催化剂与Fe促进的催化剂之间存在明显差异。如图1中所示,Co促进的铜锌催化剂典型地使长链烃完全氢化,以产生各个碳数介于6与30之间的饱和直链烷烃。如图2中所示,Fe促进的铜锌催化剂典型地使长链烃部分地氢化,以产生饱和烷烃、烯烃以及较小浓度的支链和环烷烃、芳香族化合物、醇和羧酸的混合物。在一些实施例中,本发明在包含铜和氧化锌的催化剂中使用各种比率的Co和Fe,以控制分支发生或反应中间体氢化的程度。在一些实施例中,Co:Fe的比率为100:1、50:1、20:1、10:1、5:1、2:1、1:1、1:2、1:5、1:10、1:20、1:50或1:100。

[0030] 在某些方面中,本公开提供了用于自适应监测反应器,以在单个反应器中连续地由CO₂和H₂产生长链烃,而不形成副产物的方法。在反应器系统操作以由CO₂和H₂产生长链烃期间,存在温度、压力和气体组成的使得能够产生液态产物而没有任何气态副产物的狭窄操作窗口。本发明提供了实时监测气-液反应器系统中的气态再循环回路的组成和自适应调节进料气体比和温度的方法。在一些实施例中,对气态再循环回路的组成的实时监测通过合成气分析仪实现,所述合成气分析仪使用热导检测来确定H₂的相对浓度,并使用红外检测来确定CO₂、CO、CH₄和其它烃的相对浓度。在一些实施例中,使用软件或操作者干预以基于检测器的出口组成来调节CO₂和H₂的进料比,以避免形成不可再循环的副产物,如CH₄。

[0031] 催化剂

[0032] 在某些方面中,本公开提供了催化剂,其包括:铜;锌;一种或多种第一元素,所述一种或多种第一元素选自铁或钴;氧;任选地,铝;任选地,一种或多种第二元素,所述一种或多种第二元素选自V族、VI族、VII族、VIII族、IX族、X族和XI族金属(例如,锰、银、铌、锆、钼、钨、钽、铂或镍);以及任选地,一种或多种IA族金属,并且其中所述一种或多种第一元素以占所述铜、所述锌、所述一种或多种第一元素、所述任选的第二元素和所述任选的IA族金属的总量的约1wt.%至约40wt.%(例如,约1wt.%至约10wt.%,约25wt.%至约40wt.%,约30wt.%至约40wt.%或约35wt.%至约40wt.%)的量存在。

[0033] 在一些实施例中,一种或多种第一元素以占铜、锌、一种或多种第一元素、任选的第二元素和任选的IA族金属的总量的以下的量存在:约0.5wt.%,约1wt.%,约2wt.%,约3wt.%,约4wt.%,约5wt.%,约6wt.%,约7wt.%,约8wt.%,约9wt.%,约10wt.%,约11wt.%,约12wt.%,约13wt.%,约14wt.%,约15wt.%,约16wt.%,约17wt.%,约18wt.%,约19wt.%,约20wt.%,约21wt.%,约22wt.%,约23wt.%,约24wt.%,约25wt.%,约26wt.%,约27wt.%,约28wt.%,约29wt.%,约30wt.%,约31wt.%,约32wt.%,约33wt.%,约34wt.%,约35wt.%,约36wt.%,约37wt.%,约38wt.%,约39wt.%或约40wt.。在一些实施例中,一种或多种第一元素以占铜、锌、一种或多种第一元素、任选的第二元素和任选的IA族金属的总量的以下的量存在:1-10wt.%,10-20wt.%或20-30wt.%,20-25wt.%,22-24wt.%,25-40wt.%,30-40wt.%或35-40wt.。

[0034] 在一些实施例中,催化剂包括由经还原的铜金属纳米颗粒和氧化铝改性的氧化锌构成的钴嵌入的互连基质。在一些实施例中,钴以氧化钴的形式存在。在一些实施例中,铜以氧化铜的形式存在。在一些实施例中,钴与铜与锌的摩尔比(Co:Cu:Zn)为以钴计约0.1-3、以铜计约1-4以及以锌计约0.5-1.5。在一些实施例中,Co:Cu:Zn比率在以下范围内:以钴计1-2、以铜计1-3以及以锌计0.5-1。在一些实施例中,Co:Cu:Zn比率为约1:2.5:1。在一些

实施例中, 锌优选地为铜的摩尔含量的0.3-1。在一些实施例中, 钴优选地为铜的摩尔含量的0.1-1。

[0035] 在一些实施例中, 催化剂包括由经还原的铜金属纳米颗粒和氧化铝改性的氧化锌构成的铁嵌入的互连基质。在一些实施例中, 铁以氧化铁的形式存在。在一些实施例中, 铜以氧化铜的形式存在。在一些实施例中, 铁与铜与锌的摩尔比 (Fe:Cu:Zn) 为以铁计约0.05-3、以铜计约1-4以及以锌计约0.5-4。在一些实施例中, Fe:Cu:Zn比率在以下范围内: 以铁计0.4-2、以铜计1-3以及以锌计0.5-3。在一些实施例中, Fe:Cu:Zn比率为约1:2.3:2.3。在一些实施例中, 锌优选地为铜的摩尔含量的0.3-1。在一些实施例中, 铁优选地为铜的摩尔含量的0.5-5。

[0036] 在某些实施例中, 本公开的催化剂包括支撑在铁载体上的铜 (例如, 经还原的铜纳米颗粒) 和氧化锌。在进一步的实施例中, 铁载体为氧化铁。在又进一步的实施例中, 铜以氧化铜的形式存在。在仍进一步的实施例中, 催化剂包括Fe:Cu:Zn比率为以铁计约0.05至约3、以铜计约1至约3以及以锌计约0.5至约3的铁、铜和锌。在某些实施例中, Fe:Cu:Zn比率为以铁计约0.4至约3、以铜计约0.4至约3以及以锌计约0.4至约3。在某些优选实施例中, Fe:Cu:Zn比率为约2.3:1:1。在某些优选实施例中, 催化剂包括的锌的摩尔含量为铜的摩尔含量的约0.3倍至约1倍。在某些优选实施例中, 催化剂包括的铁的摩尔含量为铜的摩尔含量的约0.5倍至约5倍。

[0037] 在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种元素, 所述一种或多种元素选自过渡金属或VI族、VII族、VIII族、IX族、X族或XI族金属。在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种第二元素, 所述一种或多种第二元素选自VI族金属。在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种第二元素, 所述一种或多种第二元素选自VII族金属。在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种第二元素, 所述一种或多种第二元素选自VIII族金属。在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种第二元素, 所述一种或多种第二元素选自IX族金属。在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种第二元素, 所述一种或多种第二元素选自X族金属。在一些实施例中, 催化剂包括一种或多种第二元素, 所述一种或多种第二元素选自XI族金属。

[0038] 在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括锰、银、铈、镧、钼、钨、钽、钼或镍。

[0039] 在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括镍。在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括银。在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括钼。在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括铈。在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括镧。在一些实施例中, 一种或多种第二元素包括钼。

[0040] 在一些实施例中, 催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15至约2的一种或多种第二元素。在一些实施例中, 催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15至约1.5的一种或多种第二元素。在一些实施例中, 催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15至约1的一种或多种第二元素。在一些实施例中, 催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15至约0.75的一种或多种第二元素。在一些实施例中, 催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15至约0.5的一种或多种第二元素。在一些实施例中, 催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15至约0.25的一种或多种第二元素。

[0041] 在一些实施例中, 催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约0.5至约5的铜。在一些实施例中, 催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约1至约10的

铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约2至约9的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约2.3至约8.4的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约2.3的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约8.4的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约1.5的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约1.0的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约0.75的铜。在一些实施例中,催化剂包括相对于一种或多种第一元素的摩尔比为约0.5的铜。

[0042] 在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.3至约3的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.3至约3的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.4至约1的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约1.5的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约1.0的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.75的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.5的锌。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.4的锌。

[0043] 在一些实施例中,一种或多种第二元素包括铌。在一些实施例中,一种或多种第二元素由铌组成。在一些实施例中,铌以相对于铜约0.05至约1的摩尔比存在。在一些实施例中,铌以相对于铜约0.2的摩尔比存在。在一些实施例中,铌以相对于铜约0.3的摩尔比存在。在一些实施例中,铌以相对于铜约0.1的摩尔比存在。

[0044] 在一些实施例中,催化剂包括一种或多种IA族金属。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.01至约1.0的一种或多种IA族或IIA族金属。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.05至约0.50的一种或多种IA族或IIA族金属。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.20至约0.50的一种或多种IA族或IIA族金属。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.30至约0.50的一种或多种IA族或IIA族金属。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.40至约0.50的一种或多种IA族或IIA族金属。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.15的一种或多种IA族或IIA族金属。

[0045] 在一些实施例中,催化剂包括一种或多种IA族金属。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属包括钾、钠或铯。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属由钾、钠或铯组成。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属包括钾。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属包括钠。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属包括铯。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属由钾组成。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属由钠组成。在一些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属由铯组成。

[0046] 在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.05、约0.09、约0.1、约0.15、约0.2、约0.25、约0.3、约0.35、约0.4、约0.45或约0.5的钾。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.09的钾。

[0047] 在某些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1至约10的铁。在进一步的实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1至约1的铁。在又进一步的实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1至约0.2的铁。在某些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.5至约1的铁。在某些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比选自约0.1、约

0.2、约2、约3、约4、约5、约6、约7、约8、约9和约10的铁。

[0048] 在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1至约10的铝。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1至约1的铝。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1至约0.2的铝。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.5至约1的铝。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.1的铝。在一些实施例中,催化剂包括相对于铜的摩尔比为约0.2的铝。

[0049] 在一些实施例中,催化剂包括氧化锌。

[0050] 在一些实施例中,催化剂包括氧化铜。

[0051] 在一些实施例中,催化剂包括氧化钴。

[0052] 在一些实施例中,催化剂包括氧化铁。

[0053] 在一些实施例中,催化剂包括氧化镍。

[0054] 在一些实施例中,催化剂包括氧化铝。

[0055] 在某些实施例中,一种或多种IA族或IIA族金属包括钠或铯或由其组成。在本公开的催化剂中,用钠或铯代替钾基本上不影响催化活性,并且已经发现钠和铯两者提供的稳定性与钾提供的稳定性相同。这与已知的合成气催化剂形成对比,在已知的合成气催化剂的情况下,选择钾、钠或铯极大地影响活性。

[0056] 在一些实施例中,催化剂包括氧化铝(Al_2O_3)或由其组成,其中铝以相对于铜约0.02至约3的摩尔比存在。在一些实施例中,铝以相对于铜约0.1至约0.8的摩尔比存在。在一些实施例中,铝以相对于铜约0.7的摩尔比存在。在一些实施例中,氧化铝可以作为载体添加以增加铜和锌的表面积,或作为催化剂的组分原位产生,例如,通过硝酸铝与第一元素、铜和锌前体的共沉淀产生。

[0057] 在某些实施例中,催化剂包括氧化铁(例如, Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 和/或 FeO)和铜。在进一步的实施例中,铁以相对于铜约0.2至约20的摩尔比存在。在又进一步的实施例中,铁以相对于铜约0.2至约10、约0.2至约5、约0.2至约2、约0.2至约1、约0.2至约0.5、约1至约20、约1至约10或约1至约2的摩尔比存在。在仍进一步的实施例中,铁以相对于铜选自约1、约2、约5、约10、约15和约20的摩尔比存在。

[0058] 在一些实施例中,催化剂包括氧化铁作为增加铜和锌的表面积的载体。在其它实施例中,氧化铁作为催化剂的组分原位产生,例如通过使硝酸铁与铜和锌前体共沉淀产生。

[0059] 在一些实施例中,催化剂包括铜、氧化锌、钴和氧化铝。在一些此类实施例中,组分的摩尔比如上所述。在一些实施例中,催化剂包括:钴;铜,所述铜相对于钴的摩尔比为约8.4;锌,所述锌相对于钴的摩尔比为约3.3;以及氧化铝,其中铝相对于钴的摩尔比为约1.8。在一些实施例中,催化剂包括:铜,所述铜相对于钴的摩尔比为约8.4;氧化锌,所述氧化锌相对于钴的摩尔比为约3.3;以及氧化铝,所述氧化铝相对于钴的摩尔比为约0.9。

[0060] 在一些实施例中,催化剂包括铜、氧化锌、镍和氧化铝。在一些此类实施例中,组分的摩尔比如上所述。在一些实施例中,催化剂包括:镍;铜,所述铜相对于镍的摩尔比为约2.5;锌,所述锌相对于钴的摩尔比为约1;以及氧化铝,其中铝相对于镍的摩尔比为约0.7。在一些实施例中,催化剂包括:铜,所述铜相对于镍的摩尔比为约2.5;氧化锌,所述氧化锌相对于镍的摩尔比为约1;以及氧化铝,所述氧化铝相对于镍的摩尔比为约0.35。

[0061] 在一些实施例中,催化剂包括铜、氧化锌、铁和氧化铝。在一些此类实施例中,组分

的摩尔比如上所述。在一些实施例中,催化剂包括:铁;铜,所述铜相对于铁的摩尔比为约2.3;锌,所述锌相对于铁的摩尔比为约2.3;以及氧化铝,其中铝相对于铁的摩尔比为约0.8。在一些实施例中,催化剂包括:铜,所述铜相对于铁的摩尔比为约2.3;氧化锌,所述氧化锌相对于铁的摩尔比为约2.3;以及氧化铝,所述氧化铝相对于铁的摩尔比为约0.4。

[0062] 在一些实施例中,催化剂包括铜、氧化锌、钴、氧化铝和IA族金属。在一些实施例中,组分的摩尔比如上所述。在一些实施例中,催化剂包括:钴;铜,所述铜相对于钴的摩尔比为约8.4;锌,所述锌相对于钴的摩尔比为约3.3;氧化铝,其中铝相对于钴的摩尔比为约1.8;以及一种或多种IA族或IIA族金属,所述一种或多种IA族或IIA族金属相对于钴的摩尔比为约0.14。在一些实施例中,催化剂包括:铜,所述铜相对于钴的摩尔比为约8.4;氧化锌,所述氧化锌相对于钴的摩尔比为约3.3;氧化铝,所述氧化铝相对于钴的摩尔比为约0.9;以及一种或多种IA族或IIA族金属,所述一种或多种IA族或IIA族金属相对于钴的摩尔比为约0.14。

[0063] 在一些实施例中,催化剂包括铜、氧化锌、镍、氧化铝和IA族金属。在一些实施例中,组分的摩尔比如上所述。在一些实施例中,催化剂包括:镍;铜,所述铜相对于镍的摩尔比为约2.5;锌,所述锌相对于镍的摩尔比为约1;氧化铝,其中铝相对于镍的摩尔比为约0.7;以及IA族,所述IA族相对于镍的摩尔比为约0.1。在一些实施例中,催化剂包括:铜,所述铜相对于镍的摩尔比为约2.5;氧化锌,所述氧化锌相对于镍的摩尔比为约1;氧化铝,所述氧化铝相对于镍的摩尔比为约0.35;以及一种或多种IA族或IIA族金属,所述一种或多种IA族或IIA族金属相对于镍的摩尔比为约0.1。

[0064] 在一些实施例中,催化剂包括铜、氧化锌、铁、氧化铝和IA族金属。在一些实施例中,组分的摩尔比如上所述。在一些实施例中,催化剂包括:铁;铜,所述铜相对于铁的摩尔比为约2.3;锌,所述锌相对于铁的摩尔比为约2.3;氧化铝,其中铝相对于铁的摩尔比为约0.4;以及一种或多种IA族或IIA族金属,所述一种或多种IA族或IIA族金属相对于铁的摩尔比为约0.4。在一些实施例中,催化剂包括:铜,所述铜相对于铁的摩尔比为约2.5;氧化锌,所述氧化锌相对于铁的摩尔比为约1;氧化铝,所述氧化铝相对于铁的摩尔比为约0.35;以及一种或多种IA族或IIA族金属,所述一种或多种IA族或IIA族金属相对于铁的摩尔比为约0.1。

[0065] 在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Al、O和碱金属。在某些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Fe和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Ni、Al、O和碱金属。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Fe、Al、O和碱金属。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Fe、Al、O和碱金属。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Al和O以及碱金属。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Ni、Al和O以及碱金属。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Mo、Al和O以及碱金属。

[0066] 在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Fe、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Ni、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Fe、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Nb、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Ni、Al和O。在一些实施例中,催化剂包括Cu、Zn、Co、Mo、Al和O。

[0067] 在某些实施例中,催化剂材料的元素组成为Cu (ZnO) CoA/Al₂O₃、Cu (ZnO) CoFeA/

至约300nm的颗粒的形式。

[0089] 在一些实施例中,催化组合物包括约5wt.%至约80wt.%的催化剂。在一些实施例中,催化组合物包括约5wt.%至约70wt.%的催化剂。在一些实施例中,催化组合物包括约20wt.%至约70wt.%的催化剂。在一些实施例中,催化组合物包括约30wt.%至约70wt.%的催化剂。

[0090] 在一些实施例中,载体为高表面积支架。在一些实施例中,载体包括介孔二氧化硅。在一些实施例中,载体包括碳同素异形体。

[0091] 在一些实施例中,催化剂为纳米颗粒催化剂。在一些实施例中,支架的表面上的催化剂的粒度为约1nm至5nm。在一些实施例中,支架的表面上的催化剂的粒度为约5nm至100nm。在一些实施例中,支架的表面上的催化剂的粒度为100-500nm。在一些实施例中,未经受团聚的颗粒的粒度为100-500nm。

[0092] 制备方法

[0093] 本公开的催化剂和催化组合物可以通过任何合适的方法制备。在某些方面中,本公开提供了用于制备本文公开的催化剂或催化组合物的方法,所述方法包括通过共沉淀、湿浸渍或球磨来制备催化剂。

[0094] 在一些实施例中,所述方法包括以下步骤:

[0095] (a) 提供第一溶液,所述第一溶液包括钴源、铜源、锌源、铝源、碱和水;

[0096] (b) 将所述第一溶液在第一温度下加热第一时间段,由此产生第一反应混合物;

[0097] (c) 将所述第一反应混合物在第二温度下加热第二时间段,以除去所述水,由此产生固体前体;以及

[0098] (d) 将所述固体前体加热到第三温度,持续第三时间段,由此分离出所述催化剂。

[0099] 在一些实施例中,所述方法包括以下步骤:

[0100] (a) 提供第二溶液,所述第二溶液包括钴源、铜源、锌源、铁源和水;

[0101] (b) 提供第三溶液,所述第三溶液包括碱;

[0102] (c) 将所述第三溶液在第三温度下加热第三时间段;

[0103] (d) 将氧化铝添加到所述第三溶液中,由此产生第二反应混合物;

[0104] (e) 将所述第二溶液在第四温度下添加到所述第二反应混合物中,持续第四时间段,由此产生第三反应混合物;

[0105] (f) 将所述第三反应混合物在第五温度下加热第五时间段,由此产生固体前体;

[0106] (g) 分离出所述固体前体;

[0107] (h) 使所述固体前体与包括IA族金属的溶液接触,由此产生催化剂前体;以及

[0108] (i) 将所述催化剂前体加热到第六温度,持续第六时间段,由此分离出所述催化剂。

[0109] 在一些实施例中,所述方法包括以下步骤:提供第一溶液,所述第一溶液包括钴源、铜源、锌源和铝源。将第一溶液与如碳酸盐等碱性沉淀剂组合以提高含金属盐的溶液的pH,由此使固体颗粒沉淀。使固体颗粒干燥并煅烧所述固体颗粒,以形成固体催化剂。

[0110] 在某些实施例中,碱包括碳酸盐和选自以下的阳离子:钾、钠、铵、锂和铯。在其它实施例中,碱包括碳酸氢盐和选自以下的阳离子:钾、钠、铵、锂和铯。

[0111] 在一些实施例中,方法包括以下步骤:提供第一溶液,所述第一溶液包括钴源;以

及通过初湿或湿浸渍将所述第一溶液引入到预制的铜-锌氧化铝材料中,随后进行干燥和煅烧,以形成固体催化剂。

[0112] 在一些实施例中,所述方法包括以下步骤:将钴源和载体在磨罐中混合,以提供第一混合物;将第一混合物球磨2小时至2周,由此提供第一沉淀物;过滤第一沉淀物并加热到第一温度,以提供经球磨的钴源;

[0113] 将经球磨的钴源与铜源和锌源以及氧化铝源混合,以提供第二混合物;以及从第二混合物中分离出固体材料。

[0114] 在一些实施例中,方法进一步包括将固体材料与一种或多种IA族金属源混合。在一些实施例中,方法进一步包括将固体材料压制成粒料。在一些实施例中,方法进一步包括在将固体材料引入到流式反应器中之前将所述固体材料压制成粒料。

[0115] 氢化方法

[0116] 在某些方面中,本公开提供了使碳质原料(即, CO_2)还原为液态产物混合物的方法,所述方法包括使本文公开的催化组合物的催化剂与进料混合物在还原温度和还原压力下接触,由此提供液态产物混合物,所述进料混合物包括 CO_2 以及还原剂气体。

[0117] 在一些实施例中,还原剂气体为 H_2 。在一些实施例中,还原剂气体为烃,如 CH_4 、乙烷、丙烷或丁烷。在优选实施例中,烃为 CH_4 。在某些此类实施例中, CH_4 为气体混合物的组分,所述气体混合物还包括其它烃,如乙烷、丙烷或丁烷。例如,用于供应 CH_4 的气体混合物可以为(或可以源自)火炬气、废气、天然气等。

[0118] 在一些实施例中,进料混合物进一步包括CO。在一些实施例中,进料混合物包括少于25%的CO、少于20%的CO、少于15%的CO、少于10%的CO、少于5%的CO或少于1%的CO。在一些实施例中,进料混合物基本上不含CO。

[0119] 在一些实施例中,还原温度为约 100°C 至约 600°C 。在一些实施例中,还原温度为约 275°C 至约 350°C 。在一些实施例中,还原温度为约 275°C 。在一些实施例中,还原温度为约 300°C 。

[0120] 在一些实施例中,还原压力为约50psi至约3000psi。在一些实施例中,还原压力为约900psi至约1100psi。在一些实施例中,还原压力为约1000psi。

[0121] 在一些实施例中,进料混合物中的 CO_2 的分压为约20psi至约1500psi。在一些实施例中,进料混合物中的 CO_2 的分压为约200psi至约800psi、约200psi至约600psi、约200psi至约400psi或约300psi至约400psi。例如,进料混合物中的 CO_2 的分压为约200psi、约250psi、约300psi、约350psi、约400psi、约450psi、约500psi、约550psi、约600psi、约650psi、约700psi、约750psi、约800psi、约850psi、约900psi、约950psi或约1000psi。在一些实施例中,进料混合物中的 CO_2 的分压为约330psi。

[0122] 在一些实施例中,进料混合物中的还原剂气体: CO_2 的比率为约10:1至约1:10。在一些实施例中,进料混合物中的还原剂气体: CO_2 的比率为约5:1至约0.5:1。在一些实施例中,进料混合物中的还原剂气体: CO_2 的比率为约4:1至约1:1。在一些实施例中,进料混合物中的还原剂气体: CO_2 的比率为约3:1。

[0123] 在一些实施例中,液态产物混合物包括甲醇。在一些实施例中,液态产物混合物包括甲醇、乙醇和正丙醇。在一些实施例中,液态产物混合物包括甲醇、乙醇、乙酸和正丙醇。在一些实施例中,乙醇和高级醇的量占总数的至少10wt.%。在一些实施例中,乙醇和高级

醇的量占液态产物混合物的总量的至少7wt. %。在一些实施例中,乙醇和高级醇的量占液态产物混合物的总量的至少5wt. %。在一些实施例中,乙醇和高级醇的量占液态产物混合物的总量的至少2wt. %。在一些实施例中,液态产物混合物中乙醇和高级醇与甲醇和正丙醇的总量的摩尔比为约1:5至约1:10。在一些实施例中,液态产物混合物中的甲酸的量小于10ppm。在一些实施例中,液态产物混合物中的异丙醇的量小于10ppm。

[0124] 在一些实施例中,液态产物混合物包括烃。在一些实施例中,液态产物混合物包括链烷烃。如本文所用,术语“链烷烃”是指优选地为直链的烃,但可以包含支链烃。示例性链烷烃的碳数为6-20,优选地9-16。

[0125] 对于本文所述的方法,术语“液态产物混合物”是指在大气压力和温度下为液体的产物。

[0126] 在一些实施例中,液态产物混合物包括链烷烃、烯烃和其它烃。在一些实施例中,链烷烃的量占总非水性产物的至少50wt. %。在一些实施例中,链烷烃的量占液态产物混合物的总量的至少10wt. %。在一些实施例中,链烷烃的量占液态产物混合物的总量的至少5wt. %。在一些实施例中,链烷烃的量占液态产物混合物的总量的至少2wt. %。在一些实施例中,液态产物混合物中链烷烃与含碳产物的总量的摩尔比为约1:2至约1:10。在一些实施例中,液态产物混合物中的甲酸的量小于1,000ppm。在一些实施例中,液态产物混合物中的异丙醇的量小于1,000ppm。

[0127] 本发明的目的是使用低GHSV(气时空速)以提供高气体产物可再循环性并避免如甲醛或甲烷等某些副产物。在一些实施例中,方法不产生C1烷烃或醛,如甲醛或甲烷。在一些实施例中,方法产生少于约0.5wt %的甲醛或甲烷。在一些实施例中,方法产生少于约0.05wt %的甲醛或甲烷。在一些实施例中,方法产生少于约50ppm的甲醛或甲烷。在一些实施例中,方法产生少于约5ppm的甲醛或甲烷。

[0128] 在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为10。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为100。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为500。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为1,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为2,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为5,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为10,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为20,000或更高。

[0129] 在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约20,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约10,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约5,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约2,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约1,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约500。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为约10至约100。

[0130] 在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约10。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约100。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约500。在一些实施例中,引入到

反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约1,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约2,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约5,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约10,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV小于约20,000。

[0131] 在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为100。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为500。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为1,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为2,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为5,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为10,000。在一些实施例中,引入到反应器的反应物气体和再循环气体的GHSV为20,000。

[0132] 在一些实施例中,方法包括使催化剂与进料混合物接触至少8,000小时。在一些实施例中,方法包括使催化剂与进料混合物接触至少96小时。在一些实施例中,方法包括使催化剂与进料混合物接触至少24小时。

[0133] 在某些实施例中,本公开的方法进一步包括使液态产物混合物和第一还原气体与异构化催化剂在异构化温度和异构化压力下接触,以获得包括直链链烷烃、支链链烷烃和/或环烷属烃的经异构化的产物混合物。

[0134] 在进一步的实施例中,经异构化的产物混合物包括:

[0135] 另外的C₁₋₈烃;

[0136] 另外的C₉₋₁₅烃,所述另外的C₉₋₁₅烃包含直链链烷烃、支链链烷烃和环烷属烃;以及

[0137] 另外的C₁₆₊烃。

[0138] 在一些实施例中,用于描述和要求保护本公开的某些实施例的数字在一些情况下由术语“约”修饰。在一些实施例中,应根据所报告的有效数字的数目且通过应用常规舍入技术来解释数值参数。尽管阐述本发明的一些实施例的宽范围的数值范围和参数是近似值,但在具体实例中阐述的数值尽可能精确地报道。在本发明的一些实施例中呈现的数值可以含有由其相应的测试测量中存在的标准偏差必然产生的某些误差。

[0139] 在某些实施例中,术语“约”意指在给定值或范围的10%、9%、8%、7%、6%、5%、4%、3%、2%、1%、0.5%或0.05%内。

[0140] 实例

[0141] 现在总体上描述本发明,通过参考以下实例将更容易理解本发明,这些实例仅出于说明本发明的某些方面和实施例的目的而被包含在内,并且不旨在限制本发明。

[0142] 实例1:示例性钴铜锌氧化铝催化剂的元素组成。

[0143]

金属氧化物	CuO	ZnO	CoO	Al ₂ O ₃	MgO
wt %	59.0%	23.2%	7.1%	9.3%	1.4%
金属含量	Cu	Zn	Co	Al	Mg
wt %	47.1%	18.7%	5.6%	4.9%	0.8%

[0144] 实例2:通过组合的共沉淀和湿浸渍合成示例性钴铜锌氧化铝催化剂。

[0145] 将包括硝酸锌(1摩尔当量)、硝酸铜(3摩尔当量)、硝酸铝(1.4摩尔当量)的第一溶

液和包括碳酸钠(9.7摩尔当量)的第二溶液在反应器中组合。将所产生的混合物快速搅拌并在70-90℃下加热2小时,然后过滤。使所产生的固体材料在空气下在110℃下干燥12小时,并且将所产生的固体材料粉碎,在空气中以2℃/分钟的加热速率加热到350℃,并在350℃下煅烧6小时。煅烧后,然后用研钵和研杵进一步研磨所产生的粉末。将粉末制粒,并且将包含溶解于水中的 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的液体(水溶液中8wt %的Co)通过初湿浸渍添加到经制粒的催化剂中并加热,以产生钴铜锌氧化铝催化剂(CCZA)。

[0146] 实例3:通过共沉淀和湿浸渍合成示例性铁催化剂。

[0147] 将由硝酸铁(1摩尔当量)构成的第一溶液和包括碳酸钠(1.2摩尔当量)的碱溶液在反应器中在约60℃下组合。将所产生的混合物快速搅拌,并且在70℃至90℃下加热2小时,然后过滤并干燥。使所产生的固体材料在空气下在110℃下干燥12小时,并且将所产生的固体材料粉碎,在空气中以2℃/分钟的加热速率加热到350℃,并在350℃下煅烧6小时。煅烧后,用研钵和研杵进一步研磨所产生的粉末。

[0148] 实例4:具有和不具有氧化铝的铁铜锌催化剂的元素组成。

[0149] 不具有氧化铝的铁铜锌催化剂(FCZK)

[0150]	金属氧化物	CuO	ZnO	Fe_2O_3	K_2CO_3
	wt %	37.7 %	38.5 %	18.9 %	4.9 %
	金属含量	Cu	Zn	Fe	K
	wt %	30.1 %	31.0 %	13.2 %	2.8 %

[0151] 铁铜锌氧化铝催化剂

[0152]	金属氧化物	CuO	ZnO	Fe_2O_3	Al_2O_3
	wt %	35.7 %	36.5 %	17.9 %	10.0 %
	金属含量	Cu	Zn	Fe	Al
	wt %	28.5 %	29.3 %	12.5 %	5.3 %

[0153] 实例5:在存在示例性钴铜锌催化剂的情况下的 CO_2 还原。

[0154] 在14天的过程内在以下条件下进行在存在CCZA的情况下的 CO_2 还原:

[0155] 3:1的 H_2 : CO_2 比率;

[0156] GHSV为约 2000h^{-1} ;

[0157] CO_2 单程转化率为约30%;

[0158] 温度为270℃;

[0159] 压力为1000psi。

[0160] 由反应产生的液态产物级分的组成示出在表1中。

[0161] 表1:CCZA催化剂产物的气相色谱法分析中的产物的化学物种和近似相对丰度。

[0162]

产物	相对于总 GC 峰面积的百分比 (%)
壬烷	12.60
癸烷	15.20
十一烷	15.11
十二烷	13.60
十三烷	11.93
十四烷	9.86
十五烷	7.85
十六烷	6.11
十七烷	4.72
十八烷	3.67
十九烷	2.88

[0163]

二十烷	2.23
二十一烷	1.76
二十二烷	1.39
二十三烷	1.11
二十四烷	0.89
二十五烷	0.69
二十六烷	0.56
二十七烷	0.45

[0164] 实例6:使用铁铜锌催化剂的CO₂催化还原为烃。[0165] 在14天的过程内在以下条件下进行在存在FCZK的情况下的CO₂还原:[0166] 3:1的H₂:CO₂比率;[0167] GHSV为约5000h⁻¹;[0168] CO₂单程转化率为约20%;

[0169] 温度为270℃;

[0170] 压力为1000psi。

[0171] 由反应产生的液态产物级分的组成示出在表2中。

[0172] 表2:FCZK催化剂产物的气相色谱法分析中的产物的化学物种和近似相对丰度。

	产物	相对于总 GC 峰面积的百分比 (%)
[0173]	壬烷	5.69
	壬烯	6.09
	癸烷	11.03
	癸烯	10.75
	十一烷	12.99
	十一烯	11.52
	十二烷	8.62
	十二烯	7.56
	十三烷	8.24
	十三烯	8.31
	十四烷	8.97
	十四烯	7.11
	十五烷	6.65
	十五烯	5.64
	十六烷	5.81
	十六烯	2.68
	十七烷	5.27
	十七烯	1.99
[0174]	十八烷	5.03
	十八烯	1.37
	十九烷	4.85
	十九烯	1.80
	二十烷	4.34
	二十一烷	3.86
	二十二烷	3.23
	二十三烷	2.72
	二十四烷	2.62
	二十五烷	2.33
	二十六烷	1.99
	二十七烷	1.46

[0175] 实例7:用于链烷烃的加氢异构化的一般程序

[0176] 将链烷烃进料到装载有加氢异构化催化剂(Pt于 β -沸石上,0.5wt %Pt)的异构化反应器中。反应在750psi和250°C下进行,其中氢相较于烃的摩尔比设定为500,并且液重时空速为 1.0h^{-1} 。在碳链数介于 C_8 与 C_{15} 之间的选择性范围下,将链烷烃转化为饱和正烷烃和异烷烃的混合物。

[0177] 通过引用并入

[0178] 本文提及的所有出版物和专利都特此通过引用以其整体并入,就好像每个单独的出版物或专利都被具体地且单独地指出通过引用并入。在冲突的情况下,以本申请(包含本

文中的任何定义) 为准。

[0179] 等效形式

[0180] 虽然已经讨论了本发明的具体实施例,但是上述说明是说明性的而不是限制性的。在阅读本说明书和以下权利要求书后,本发明的许多变化对于本领域的技术人员来说将变得显而易见。本发明的全部范围应当通过参考权利要求以及其等同形式的全部范围和说明书以及这些变化来确定。

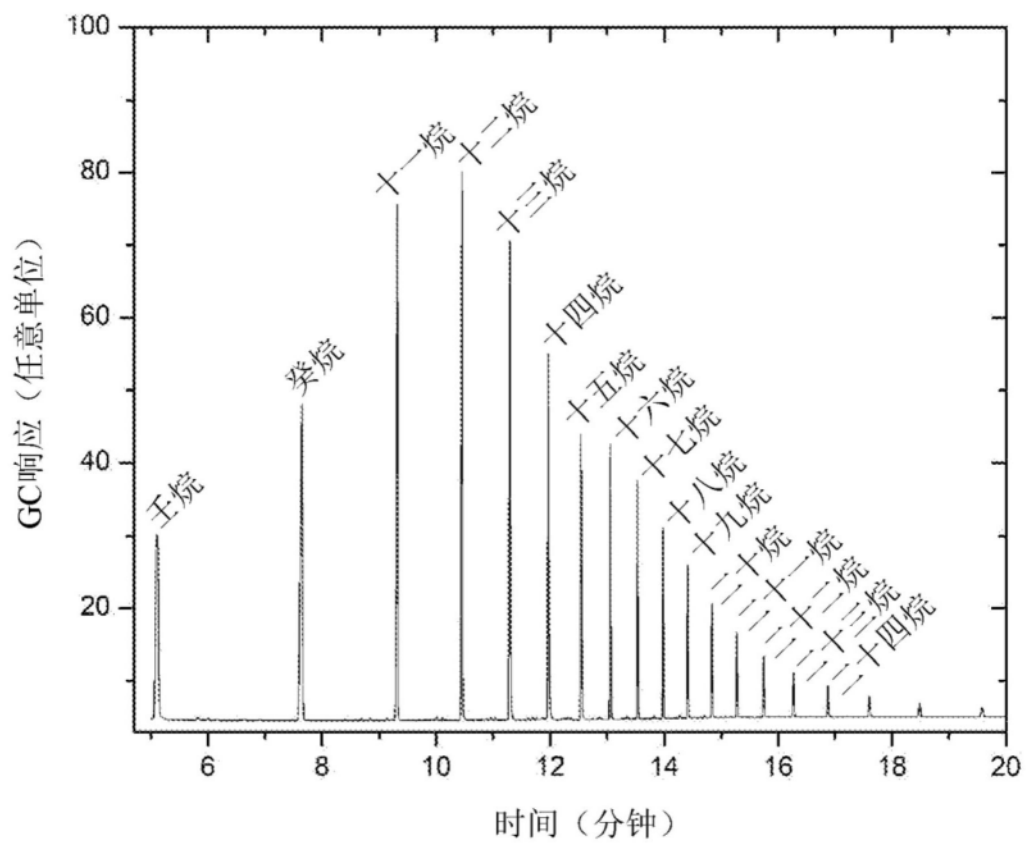


图1

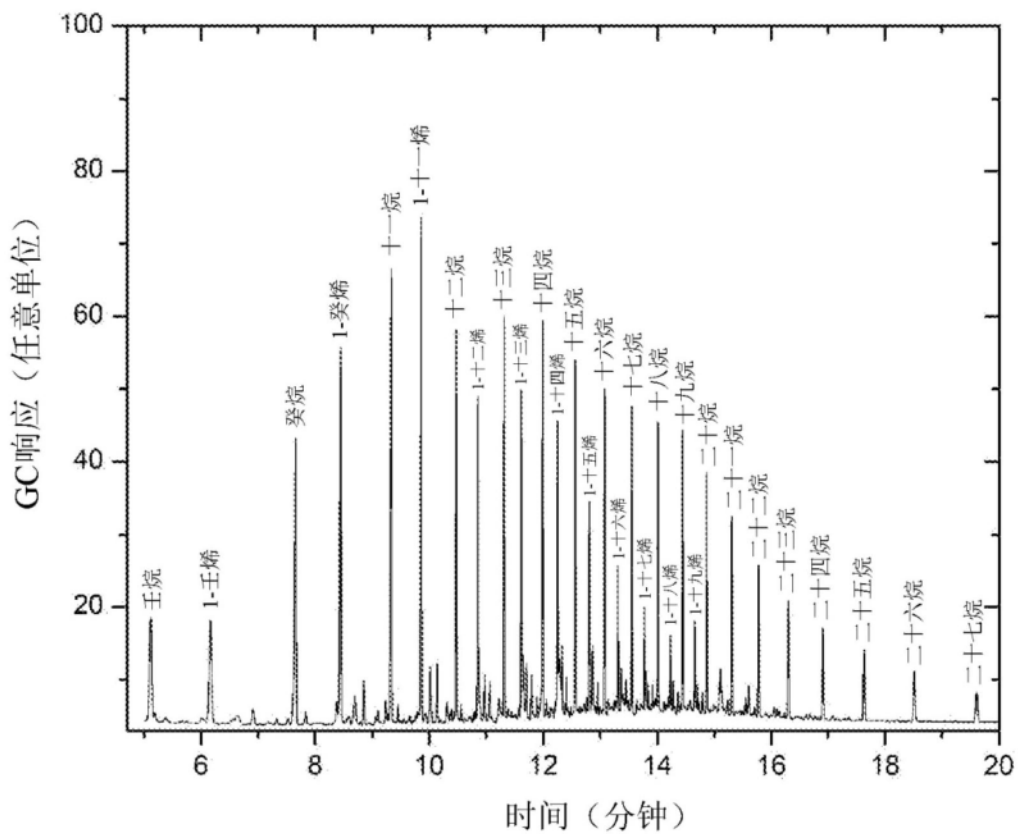


图2

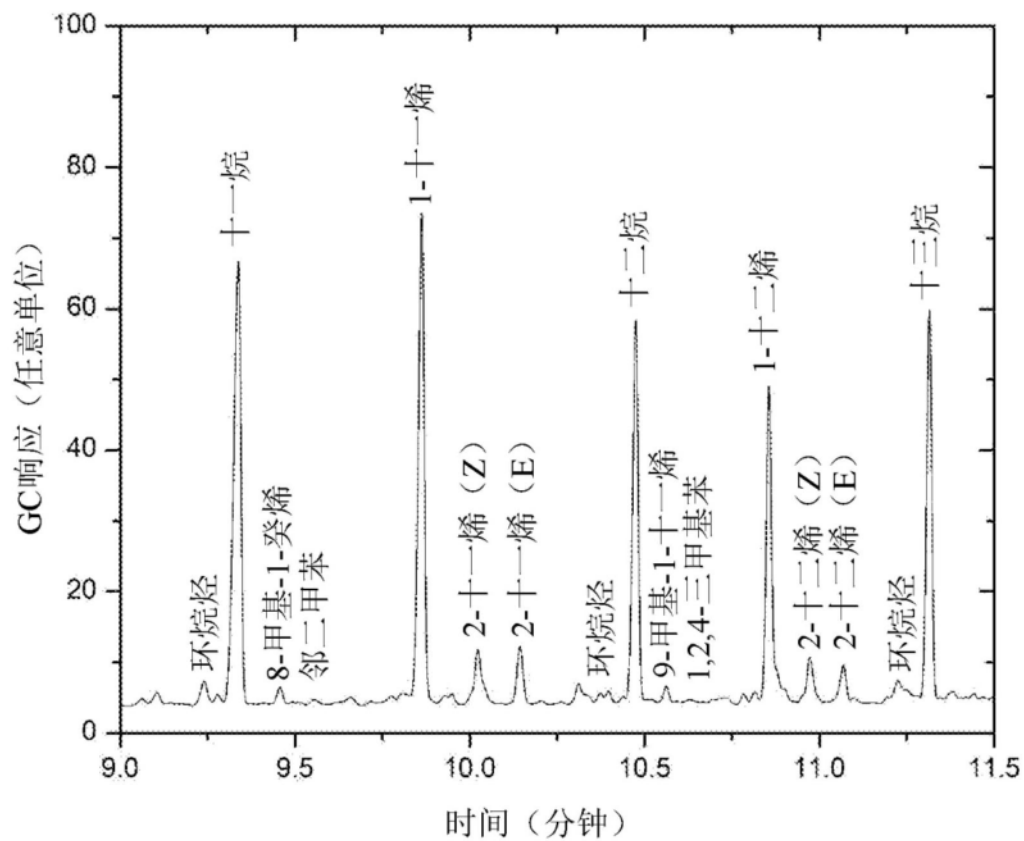


图3