



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105289613 B

(45)授权公告日 2017.12.19

(21)申请号 201510742620.7

(22)申请日 2015.11.04

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105289613 A

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市迎泽区桃园南路27号

(72)发明人 李德宝 刘岩 贾丽涛 侯博

(74)专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51)Int.Cl.

B01J 23/75(2006.01)

C07C 1/04(2006.01)

C07C 9/04(2006.01)

(56)对比文件

CN 102233282 A, 2011.11.09, 第14段、第42段、第56-57段及第61-63段.

CN 101060929 A, 2007.10.24, 全文.

CN 101448565 A, 2009.06.03, 全文.

CN 101786024 A, 2010.07.28, 全文.

US 2002/0013375 A1, 2002.01.31, 全文.

CN 1291116 A, 2001.04.11, 全文.

US 2004/0132834 A1, 2004.07.08, 全文.

郑金玉等.“硅改性对工业氧化铝材料结构及裂化性能的影响”.《石油学报(石油加工)》.2010, 第26卷(第6期), 第846-851页.

徐明霞等.“水解条件及煅烧温度对Al₂O₃-SiO₂粉末性能的影响”.《硅酸盐通报》.1990, 第28-31页.

审查员 钟玉姣

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

氧化铝负载钴费托合成催化剂及制法和应用

(57)摘要

一种氧化铝负载钴费托合成催化剂由四氧化三钴、二氧化硅和氧化铝组成,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.1-0.25:0.02-0.2:1。本发明催化剂具有高稳定性,能应用于浆态床或固定床反应器的优点。

1. 一种氧化铝负载钴费托合成催化剂,其特征在于催化剂由四氧化三钴、二氧化硅和氧化铝组成,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.1-0.25:0.02-0.2:1;

并由包括如下方法制备:

(1) 按最终催化剂组成,称取硝酸配制成水溶液A,称取偏铝酸钠配制成水溶液B,再称取硅源配制成乙醇溶液C,A溶液体积=B溶液体积+C溶液体积,其中,硝酸:(偏铝酸钠+硅源)物质的量比 =0.95-1.1:1;

(2) 先将溶液A和溶液B在水浴50-85℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同,溶液B沉淀完毕后,将溶液A和溶液C在相同温度的水浴下继续进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;

(3) 沉淀完毕后,在70-90℃下老化2-24h;

(4) 老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于90-120℃干燥10-24h得到含硅铝前驱体,将得到的前驱体于400-800℃焙烧4-10h,得到含硅氧化铝载体;

(5) 按最终催化剂组成,称取硝酸钴溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述含硅氧化铝载体,90-120℃下干燥10-24h,300-400℃焙烧4-10 h,制得最终催化剂;

所述的硅源为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯的一种。

2. 如权利要求1所述的一种氧化铝负载钴费托合成催化剂的应用,其特征在于所述的费托合成钴基催化剂,在固定床反应器中进行还原、反应;还原条件为:350-450℃,0.3-1.5MPa,GHSV=300-1000h⁻¹,恒温12-24h,采用氮中氢还原气,H₂体积含量为15 %-85%;反应条件为:170-230℃,2.0-5.0Mpa,体积空速GHSV=700-2500h⁻¹,H₂/CO体积比=2.0-2.5。

3. 如权利要求1所述的一种氧化铝负载钴费托合成催化剂的应用,其特征在于所述的费托合成钴基催化剂,在浆态床反应器中进行还原、反应;还原条件为:270-320℃,0.2-1.2MPa,GHSV=500-800h⁻¹,恒温12-36h,采用氮中氢还原气,H₂体积含量为15%-85%,转速为400-800rpm;反应条件为:170-230℃,2.0-3.0MPa,体积空速GHSV=700-2000h⁻¹,H₂/CO体积比=2.0-3.0,转速为400-800rpm。

氧化铝负载钴费托合成催化剂及制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钴基费托合成催化剂及制备方法和应用,具体地说是一种氧化铝负载钴费托合成催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 费托合成反应是CO催化加氢生成烃类化合物的过程,其产物环境友好,不含芳烃、硫化物以及氮化合物等,受到了日益广泛的关注。用于费托合成反应的钴基催化剂具有较高的链增长能力,对水煤气变换反应不敏感,在反应过程中稳定、不易积炭和中毒、产物中含氧化合物少,CO转化可接近理论转化率。钴基催化剂通常采用钴负载到氧化铝来制备,然而氧化铝的水热稳定性差,很容易在费托合成反应的水热条件下进行水合反应,形成Al-O-Al桥键而生成拟薄水铝石,造成氧化铝比表面积大幅下降、孔结构破坏,负载其上的金属容易脱落,最终导致催化剂失活。

[0003] 因此,需要采取措施对氧化铝载体进行改性,以改善其作为载体的催化稳定性。在氧化铝结构中引入某些离子,能有效地去除氧化铝表面的羟基和阴、阳离子空穴,并能维持其固有孔道结构和比表面积,对改善氧化铝的水热稳定性、抑制相变具有显著影响。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种能用于浆态床或固定床反应器的高稳定性的钴基费托合成催化剂及其制备方法和应用。

[0005] 本发明在氧化铝前驱体的制备过程中引入Si元素,Si能与氧化铝前驱体表面羟基结合,生成玻璃状表面层,在前驱体焙烧脱羟基过程中能形成Si-O-Si或者Si-O-Al键,消除了表面阴离子空穴,提高了焙烧后氧化铝水热稳定性,从而提高了负载钴催化剂的费托合成稳定性。

[0006] 本发明催化剂由四氧化三钴、二氧化硅和氧化铝组成,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=(0.1-0.25):(0.02-0.2):1。

[0007] 本发明催化剂的制备方法如下:

[0008] (1)按最终催化剂组成,称取硝酸配制成水溶液A,称取偏铝酸钠配制成水溶液B,再称取硅源配制成乙醇溶液C,A溶液体积=B溶液体积+C溶液体积,其中,硝酸:(偏铝酸钠+硅源)物质的量比=(0.95-1.1):1;

[0009] (2)先将溶液A和溶液B在水浴50-85℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同,溶液B沉淀完毕后,将溶液A和溶液C在相同温度的水浴下继续进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;

[0010] (3)沉淀完毕后,在70-90℃下老化2-24h;

[0011] (4)老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于90-120℃干燥10~24h得到含硅铝前驱体,将得到的前驱体于400-800℃焙烧4-10h,得到含硅氧化铝载体;

[0012] (5) 按最终催化剂组成,称取硝酸钴溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述含硅氧化铝载体,90-120℃下干燥10-24h,300-400℃焙烧4-10h,制得最终催化剂。

[0013] 如上所述的硅源为正硅酸甲酯、正硅酸乙酯、正硅酸丙酯、正硅酸丁酯的一种。

[0014] 如上所述的费托合成钴基催化剂,可以在固定床反应器中进行还原、反应;还原条件为:350-450℃,0.3-1.5MPa,GHSV=300-1000h⁻¹,恒温12-24h,采用氮中氢还原气,H₂含量为15%-85%(v/v);反应条件为:170-230℃,2.0-5.0MPa,体积空速GHSV=700-2500h⁻¹,H₂/CO(v/v)=2.0-2.5。

[0015] 如上所述的费托合成钴基催化剂,可以在浆态床反应器中进行还原、反应;还原条件为:270-320℃,0.2-1.2MPa,GHSV=500-800h⁻¹,恒温12-36h,采用氮中氢还原气,H₂含量为15%-85%(v/v),转速为400-800rpm;反应条件为:170-230℃,2.0-3.0MPa,体积空速GHSV=700-2000h⁻¹,H₂/CO(v/v)=2.0-3.0,转速为400-800rpm。

[0016] 本发明掺硅氧化铝负载钴催化剂与现有费托合成钴基催化剂相比,在水热反应条件下,焙烧后氧化铝能维持固有孔道结构和高比表面积,提高了水热稳定性,阻止了氧化铝相变,从而提高了负载钴催化剂费托合成稳定性。

具体实施方式

[0017] 下面实施例将对本发明做进一步说明,本发明的保护范围并不受这些实施例的限制。

[0018] 实施例1:

[0019] 按照最终催化剂组成,称取1909g 66(wt.%)的浓硝酸配制成40L水溶液A,称取1640g偏铝酸钠配制成32L水溶液B,再称取304g正硅酸甲酯配制成8L乙醇溶液C;先将溶液A和溶液B在水浴60℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在60℃下进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在80℃下老化4h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于100℃干燥10h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于550℃焙烧6h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取1746g六水合硝酸钴配制水溶液,等体积浸渍于上述载体,65℃下干燥24h,300℃焙烧8h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.2:0.2:1。

[0020] 取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中(Φ10×500mm),还原条件为:370℃,0.5MPa,恒温12h,1000h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为25%(v/v)。反应条件为:230℃,3.0MPa,2000h⁻¹(v/v),H₂/CO(mol)=2.3。评价结果:CO转化率41.5%,CH₄选择性为12.3%,720h内失活率为0.22%。

[0021] 取上述催化剂20ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为,320℃,0.1MPa,500h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为15%(v/v),恒温12h,600rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为225℃,2.0MPa,1800h⁻¹(v/v),H₂/CO(v/v)=2.2,600rpm。评价结果:CO转化率46.5%,CH₄选择性为11.2%,720h内失活率为1.13%。

[0022] 实施例2:

[0023] 按照最终催化剂组成,称取1286g 98(wt.%)的发烟硝酸配制成20L水溶液A,称取1640g偏铝酸钠配制成19L水溶液B,再称取208g正硅酸乙酯配制成1L乙醇溶液C;先将溶液A

和溶液B在水浴70℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在70℃下进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在90℃下老化2h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于90℃干燥24h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于400℃焙烧10h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取2182.5g六水合硝酸钴配制水溶液,等体积浸渍于上述载体,90℃下干燥24h,300℃焙烧10h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.25:0.1:1。取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中(Φ 10×500mm),还原条件为:450℃,1.5MPa,恒温15h,300h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为70%(v/v),。反应条件为:220℃,2.0MPa,1000h⁻¹(v/v),H₂/CO(mol)=2.5。评价结果:CO转化率52.6%,CH₄选择性为6.9%,720h内失活率为0.03%。

[0024] 取上述催化剂10ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为,300℃,1.2MPa,700h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为80%(v/v),恒温12h,750rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为210℃,2.2MPa,1500h⁻¹(v/v),H₂/CO(v/v)=2.2,700rpm。评价结果:CO转化率60.5%,CH₄选择性为6.4%,720h内失活率为0.92%。

[0025] 实施例3:

[0026] 按照最终催化剂组成,称取926.5g 68(wt.%)的浓硝酸配制成20L水溶液A,称取620g偏铝酸钠配制成19.5L水溶液B,再称取26.4g正硅酸丙酯配制成0.5L乙醇溶液C;先将溶液A和溶液B在水浴50℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在50℃下进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在70℃下老化24h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于100℃干燥8h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于500℃焙烧8h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取873g六水合硝酸钴配制水溶液,等体积浸渍于上述载体,10℃下干燥20h,320℃焙烧8h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.2:0.02:1。取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中(Φ 10×500mm),还原条件为:360℃,0.5MPa,恒温24h,600h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为25%(v/v),。反应条件为:225℃,2.5MPa,800h⁻¹(v/v),H₂/CO(mol)=2.2。评价结果:CO转化率75.3%,CH₄选择性为7.7%,720h内失活率为0.05%。

[0027] 取上述催化剂10ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为,340℃,0.5MPa,900h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为70%(v/v),恒温18h,720rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为225℃,2.8MPa,2500h⁻¹(v/v),H₂/CO(v/v)=3.0,850rpm。评价结果:CO转化率49.5%,CH₄选择性为5.0%,720h内失活率为0.34%。

[0028] 实施例4:

[0029] 按照最终催化剂组成,称取1894.7g 66.5(wt.%)的浓硝酸配制成30L水溶液A,称取1640g偏铝酸钠配制成27.5L水溶液B,再称取160g正硅酸丁酯配制成2.5L乙醇溶液C;先将溶液A和溶液B在水浴80℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在80℃下进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在85℃下老化4h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于120℃干燥12h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于700℃焙烧5h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取873g六水合硝酸钴配制水溶液,等

体积浸渍于上述载体,95℃下干燥18h,340℃焙烧6h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.1:0.05:1。取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为:310℃,0.3MPa,恒温18h,600h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为30%(v/v),。反应条件为:215℃,5.0MPa,2000h⁻¹(v/v),H₂/CO(mol)=2.0。评价结果:CO转化率71.3%,CH₄选择性为9.6%,720h内失活率为0.21%。

[0030] 取上述催化剂10ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为,350℃,0.1MPa,1000h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为60%(v/v),恒温36h,600rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为190℃,3.0MPa,1300h⁻¹(v/v),H₂/CO(v/v)=2.0,700rpm。评价结果:CO转化率72.8%,CH₄选择性为5.8%,720h内失活率为0.22%。

[0031] 实施例5:

[0032] 按照最终催化剂组成,称取1928.6g 98(wt.%)的发烟硝酸配制成80L水溶液A,称取2460g偏铝酸钠配制成75L水溶液B,再称取342.5g正硅酸甲酯配制成8L乙醇溶液C;先将溶液A和溶液B在水浴80℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在80℃下进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在85℃下老化6h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于120℃干燥10h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于750℃焙烧5h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取3273.8g六水合硝酸钴配制水溶液,等体积浸渍于上述载体,100℃下干燥16h,380℃焙烧4h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.25:0.15:1。

[0033] 取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为:400℃,0.5MPa,恒温12h,800h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为10%(v/v),。反应条件为:170℃,2.0MPa,700h⁻¹(v/v),H₂/CO(mol)=2.5。评价结果:CO转化率85.5%,CH₄选择性为7.5%,720h内失活率为0.02%。

[0034] 取上述催化剂10ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为,270℃,0.12MPa,500h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为85%(v/v),恒温36h,700rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为195℃,1.5MPa,700h⁻¹(v/v),H₂/CO(v/v)=2.2,600rpm。评价结果:CO转化率88.8%,CH₄选择性为6.7%,720h内失活率为0.11%。

[0035] 实施例6:

[0036] 按照最终催化剂组成,称取940.3(wt.%)的浓硝酸配制成40L水溶液A,称取820g偏铝酸钠配制成37.5L水溶液B,再称取52.1g正硅酸乙酯配制成2.5L乙醇溶液C;先将溶液A和溶液B在水浴85℃下进行并流共沉淀,A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在5℃下进行并流共沉淀,A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在90℃下老化12h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于105℃干燥12h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于800℃焙烧4h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取654.8g六水合硝酸钴配制水溶液,等体积浸渍于上述载体,120℃下干燥10h,400℃焙烧5h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.15:0.05:1。

[0037] 取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为:450℃,0.3MPa,恒温12h,500h⁻¹(v/v),采用氮中氢,H₂含量为85%(v/v),。反应条件为:230℃,

2.0MPa, 1500h^{-1} (v/v), H_2/CO (mol) = 2.0。评价结果:CO转化率52.3%, CH_4 选择性为10.0%, 720h内失活率为0.07%。

[0038] 取上述催化剂10ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为, 330°C , 1.2MPa, 800h^{-1} (v/v), 采用氮中氢, H_2 含量为45% (v/v), 恒温20h, 700rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应, 反应条件为 180°C , 2.5MPa, 1200h^{-1} (v/v), H_2/CO (v/v) = 3.0, 750rpm。评价结果:CO转化率77.5%, CH_4 选择性为2.5%, 720h内失活率为0.09%。

[0039] 实施例7:

[0040] 按照最终催化剂组成,称取128.6g 98 (wt.) %的发烟硝酸配制成2L水溶液A,称取164g偏铝酸钠配制成1.8L水溶液B,再称取14.6g正硅酸乙酯配制成0.2L乙醇溶液C;先将溶液A和溶液B在水浴 60°C 下进行并流共沉淀, A、B体积流量相同;待溶液B沉淀完毕后,继续将溶液A和溶液C在 60°C 下进行并流共沉淀, A、C体积流量相同;待溶液A、C沉淀完毕后,在 70°C 下老化10h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于5ppm,过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于 95°C 干燥20h得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于 500°C 焙烧7h,得到含硅氧化铝;按最终催化剂组成,称取1746g六水合硝酸钴配制水溶液,等体积浸渍于上述载体, 110°C 下干燥24h, 400°C 焙烧4h,制得最终催化剂,其摩尔组成为四氧化三钴:二氧化硅:氧化铝=0.15:0.07:1。

[0041] 取上述催化剂5ml不稀释装填于固定床反应器中 ($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为: 390°C , 1.5MPa, 恒温12h, 900h^{-1} (v/v), 采用氮中氢, H_2 含量为15% (v/v),。反应条件为: 200°C , 2.4MPa, 1000h^{-1} (v/v), H_2/CO (mol) = 2.4。评价结果:CO转化率76.8%, CH_4 选择性为5.6%, 720h内失活率为0.01%。

[0042] 取上述催化剂10ml于1L浆态床反应器进行评价,还原条件为, 340°C , 0.7MPa, 800h^{-1} (v/v), 采用氮中氢, H_2 含量为50% (v/v), 恒温24h, 700rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应, 反应条件为 205°C , 2.0MPa, 800h^{-1} (v/v), H_2/CO (v/v) = 2.6, 650rpm。评价结果:CO转化率92.3%, CH_4 选择性为2.7%, 720h内失活率为0.1%。