

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710307244.4

[51] Int. Cl.

C07C 1/06 (2006.01)

B01J 23/74 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月9日

[11] 公开号 CN 101215213A

[22] 申请日 2007.12.29

[21] 申请号 200710307244.4

[71] 申请人 浙江工业大学

地址 310014 浙江省杭州市下城区朝晖六区

[72] 发明人 刘化章 唐浩东

[74] 专利代理机构 杭州天正专利事务所有限公司

代理人 黄美娟 袁木棋

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

一种超临界费托合成的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种超临界费托合成的方法，是以熔铁作为催化剂，在超临界介质存在下将合成气($\text{CO} + \text{H}_2$)转化为烃类，该方法按照如下步骤进行：将合成气和超临界介质混合，在温度为 $180 - 350^\circ\text{C}$ ，压力为 $3.0 - 10.0\text{MPa}$ ，合成气空速 $1000\text{h}^{-1} - 30000\text{h}^{-1}$ 的条件下进行超临界费托合成，将合成气转化成液体燃料。熔铁催化剂具有原料价廉易得、耐磨性强、时空产率高、烯烃选择性高、制备工艺简单、催化剂性能稳定、更适合大工业生产等优点。在相同反应条件下，超临界费托合成较气相、液相费托合成能减小床层飞温、减少催化剂表面积炭，防止催化剂失活，延长催化剂使用寿命。在反应性能上能提高 CO 转化率、降低甲烷选择性、增加产物中 C_{5+} 和烯烃选择性。

1. 一种超临界费托合成的方法，在超临界介质存在下将合成气在催化剂作用下转化为烃类，所述的合成气主要由 H_2 与 CO 组成，其特征在于所述的催化剂为熔铁催化剂。
2. 如权利要求 1 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的用超临界介质为 C_4-C_{12} 的烷烃或 C_4-C_{12} 的烯烃。
3. 如权利要求 1 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的用超临界介质为苯、甲苯或二甲苯。
4. 权利要求 1~3 之一所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的方法按如下步骤进行：合成气和超临界介质混合后，在反应器中，在温度 $180-350\text{ }^\circ\text{C}$ ，总压力 $3.0-10.0\text{MPa}$ ，合成气空速 $1000\text{h}^{-1}-30000\text{h}^{-1}$ 的条件下，将合成气转化成烃类。
5. 如权利要求 4 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的合成气由 H_2 与 CO 组成，所述的 H_2 与 CO 的体积比为 $0.5-5:1$ 。
6. 如权利要求 4 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的反应器为固定床反应器、流化床反应器或浆态床反应器。
7. 如权利要求 4 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的合成气中 H_2 与 CO 的体积比为 $0.5-5:1$ ，所述的合成气中另添加 CO_2 和/或甲烷，所述的甲烷空速 $0-1000\text{h}^{-1}$ ， CO_2 空速为 $0-5000\text{h}^{-1}$ 。
8. 如权利要求 4 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的超临界介质循环使用。
9. 如权利要求 1 所述的超临界费托合成的方法，其特征在于所述的

方法按照如下步骤进行：将熔铁催化剂粉碎成 0.02-0.90mm 颗粒的催化剂，与同粒度的石英砂以 1:1-10 的体积比混装，在 H₂、CO 或 H₂ 和 CO 混合气中还原催化剂，还原温度为 200-500℃，压力为 0.1-1MPa，还原完成后降温至 200℃以下切换成合成气，同时加入已充分预热并处于超临界状态的超临界介质，控制合成气和超临界介质的流量，使超临界介质的分压在其临界压力附近及以上，介质与合成气混合后进入反应器，在温度为 180-350℃，总压力为 3.0-10.0MPa，合成气空速 1000h⁻¹-30000h⁻¹ 的条件下进行反应，在反应器出口用冷阱收集产物，所述的合成气由 H₂ 与 CO 组成，H₂ 与 CO 的体积比为 0.5-5:1。

一种超临界费托合成的方法

技术领域

本发明涉及一种费托合成的方法，尤其是一种超临界费托合成的方法。

背景技术

1923年由德国科学家 F. Fischer 和 H. Tropsch 将合成气 ($\text{CO}+\text{H}_2$) 经过催化剂作用转化为烃类产物的方法，简称费托合成。

费托合成催化剂主要包括 Co、Fe、Ru 催化剂，它们的相对价格为 Fe: Co: Ru=1: 1000: 5000。由于 Ru 价格昂贵，只有 Fe 和 Co 是具有商业应用价值的元素。钴催化剂没有或只具有很弱的水汽变换活性，合成气的 H_2/CO 比必须为 2.0-2.3；而铁催化剂有很强水汽变换活性，可以利用低 H_2/CO 比的合成气[The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Mark E. Dry. Catalysis Today. 2002, 71: 227-241]。随着国际油价的逐步攀升，煤通过费托合成间接液化生成液体燃料已经重新成为热点，也得到国家大力资助，而通过煤汽化得到的合成气 H_2 含量较低，不可能达到 $\text{H}_2/\text{CO}=2$ 的水平，故使用铁催化剂更适合通过煤汽化得到的合成气气源。同时我国又是一个贫油多煤的国家，大量依赖石油进口在国家的角度也是欠妥的。所以无论从国家安全、经济效益还是煤的高效清洁

利用上看，发展铁催化剂进行费托合成更加符合我国国情。铁催化剂分成熔铁催化剂和沉淀铁催化剂，沉淀铁催化剂比较适合低温操作（260℃以下），产品以柴油为主，熔铁催化剂一般在高温下进行操作（300℃以上），产品以汽油为主。

沉淀铁催化剂在低温下有较好的活性，但催化剂机械强度小、制备工艺复杂、时空产率较低。熔铁催化剂是第一个、也是唯一已经实现商业化的费托合成催化剂。它具有原料价廉易得、耐磨性强、时空产率高、烯烃选择性高、制备工艺简单、催化剂性能稳定、更适合大工业生产等优点。但熔铁催化剂由于比表面较小，在反应过程中由于积炭又会损失部分活性位，所以一般低温下活性不高。而且在气相反应中存在催化剂床层飞温，使甲烷选择性增加，催化剂床层易积炭，使催化剂活性位减少，催化剂寿命变短。所以使用熔铁催化剂进行费托合成关键要解决床层飞温和催化剂床层易积炭的缺点，这样才能使熔铁催化剂同时具有较好的低温活性和较长的寿命。

超临界流体是指温度和压力均高于其临界值的物质。这种流体兼有液体和气体的优点：粘度小、扩散系数大、密度大、具有良好的溶解特性和传质特性。且在临界点附近对温度和压力特别敏感。超临界流体不仅可以作为良好的分离介质也可作为一种良好的反应介质。正是这些优点使超临界流体技术已广泛应用于石油化工、医药工业、食品工业、化学工业及煤化工等许多领域中，尤其在多相催化领域有更大的应用潜力。

一般费托合成在固定床、流化床和浆态床上进行。在固定床上的气

相反应有较高反应速率和较快体相扩散能力，但由于不能及时将催化剂床层的热移去，催化剂床层容易产生飞温，使催化剂表面生成积炭，导致催化剂失活寿命缩短，同时产生大量的甲烷。稳态时催化剂孔内充满液态蜡，使合成气及产物在催化剂孔内扩散受到影响，降低合成气的转化率。流化床上的气相反应虽然不存在催化剂床层飞温的问题，但只能使用强度较大的熔铁催化剂，而且由于反应温度高，催化剂容易积炭，催化剂寿命较短。浆态床液相费托合成克服了催化剂床层飞温的问题，同时液相介质较高的溶解能力能及时将产物从催化剂表面萃取下来，但合成气在催化剂微孔内的传质速率比较慢，使反应速率显著较气相反应慢。理想的反应介质应该同时具有像气相的传质速率和液相的热容、溶解能力，而超临界流体同时具有这些性质。

Fujimoto[K. Yokota, K. Fujimoto, Supercritical Phase Fischer-Tropsch Synthesis Reaction [J], Fuel 1989, 68: 255.]首次在固定床反应器上将超临界介质应用到 Co 催化剂费托合成反应中，发现在超临界相费托合成中，催化剂床层温度下降，CO 转化率较气相、液相反应有不同程度的提高，甲烷的选择性下降，产物中 α -烯烃选择性和链增长因子增加。此后范立、阎世润、令狐文生等人也对 Co、Ru 催化剂的超临界相费托合成进行了研究，均得到相似的结论，说明超临界费托合成具有抑制催化剂床层飞温，增加 CO 转化率，增加烯烃选择性等作用。而熔铁催化剂的超临界费托合成工作至今未见报道。

发明内容

本发明要解决的技术问题是提供一种在熔铁催化剂上用超临界介质进行费托合成代替传统的气相、液体费托合成的方法，以提高CO转化率、降低甲烷选择性、增加产物中C₅₊和烯烃选择性、延长催化剂使用寿命。

本发明所述的超临界费托合成的方法，是在超临界介质存在下将合成气在催化剂作用下转化为烃类，所述的合成气主要由H₂与CO组成，为实现本发明目的，所采用的催化剂为熔铁催化剂。

所述的超临界介质为C₄-C₁₂的烷烃、C₄-C₁₂的烯烃或苯、甲苯、二甲苯。

上述的超临界费托合成的方法按如下步骤进行：将合成气和超临界介质混合后，在反应器中，在温度180-350℃，总压力3.0-10.0MPa，合成气空速1000h⁻¹-30000h⁻¹的条件下，将合成气转化成烃类。

所述的合成气由H₂与CO组成，所述H₂与CO的体积比为0.5-5:1。

所述的超临界费托合成反应使用的反应器为固定床反应器、流化床反应器或浆态床反应器。

所述的超临界介质优选为下列之一：正己烷、正辛烷、正戊烯、苯、甲苯、二甲苯。

上述的超临界费托合成反应合成气中可加入CO₂和/或甲烷，使甲烷空速0-1000h⁻¹，CO₂空速为0-5000h⁻¹，其作用是使产物中CO₂、甲烷及其它产物的选择性发生变化。

所述的超临界介质循环使用。具体而言，超临界费托合成反应中加入的超临界介质经过反应器后无需经过超临界介质和液相产物分离，仅

把固体过滤即可循环使用。循环使用的超临界介质不影响费托合成催化剂的活性。

所述的超临界费托合成反应时，超临界介质接近或达到其超临界状态。

具体推荐所述的超临界费托合成方法按照如下步骤进行：将熔铁催化剂粉碎成 0.02-0.90mm 颗粒的催化剂，与同粒度的石英砂以 1:1-10 的体积比混装，在 H₂、CO 或 H₂ 和 CO 混合气中还原催化剂，还原温度为 200-500℃，压力为 0.1-1MPa，还原完成后降温至 200℃ 以下切换成合成气，同时加入已充分预热并处于超临界状态的超临界介质，控制合成气和超临界介质的流量，使超临界介质的分压在其临界压力附近及以上，介质与合成气混合后进入反应器，在温度为 180-350℃，总压力为 3.0-10.0MPa，合成气空速 1000h⁻¹-30000h⁻¹ 的条件下进行反应，在反应器出口用冷阱收集产物。所述合成气由 H₂ 与 CO 组成，H₂ 与 CO 的体积比为 0.5-5:1。一般在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。尾气经背压阀后由气相色谱在线检测，用皂沫流量计计量出口流量，合成气中添加 3% 的 Ar 气作为内标气以便计算合成气转化率和各产物的选择性。

与现有技术相比，本发明的有益效果在于：

(1) 本发明将熔铁催化剂用于超临界费托合成反应，克服了现在技术中，超临界费托合成反应只用 Co、Ru 及沉淀铁催化剂的现状。熔铁催化剂超临界费托合成既利用了熔铁催化剂具有原料价廉易得、耐磨性强、时空产率高、烯烃选择性高、制备工艺简单、产品性能稳定、更

加适合工业化大生产等优点，又能弥补熔铁催化剂的低温活性不高、催化剂床层飞温、催化剂寿命较短等缺点。极大提高熔铁催化剂的低温活性，使其活性温度与沉淀铁、Co 催化剂相似，但反应性能、时空产率、经济效益等明显优于其他催化剂。

(2) 与只用熔铁催化剂而不采用超临界方法的费托合成反应相比，其优势在于：在相同反应条件下，超临界费托合成较气相、液相费托合成能减小床层飞温、减少催化剂表面积炭，防止催化剂失活，延长催化剂使用寿命。在反应性能上能提高 CO 转化率、降低甲烷选择性、增加产物中 C₅₊和烯烃选择性，提高时空产率。超临界介质可以通过简单工艺循环使用，对反应活性和催化剂稳定性均没有影响。

具体实施例

下面结合具体实施例对本发明作进一步说明，但本发明的保护范围并不限于此。

在以下实施例中，所有的预处理方法均一致，具体方法如下：将熔铁催化剂粉碎成 0.02-0.90mm 颗粒的催化剂，与同粒度的石英砂以 1:1-10 的体积比混装，在 H₂、CO 或 H₂ 和 CO 混合气中还原催化剂，还原温度为 200-500℃，压力为 0.1-1MPa，还原完成后降温至 200℃以下切换成合成气，同时加入超临界介质。控制合成气和超临界介质的流量，使超临界介质的分压在其临界压力附近及以上。在反应器前加装预热器，使超临界介质在进入反应器前充分预热，使之处于/近超临界状态。超临界介质与合成气混合后进入反应器进行反应。

实施例 1

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正己烷，控制反应温度为 518K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 10800h^{-1} ， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 6h 后反应达到稳态。在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 77.2%，甲烷选择性为 3.31 (mol%)， CO_2 选择性为 36.97 (mol%)。而相同条件下气相费托合成的 CO 转化率仅为 52.8%，甲烷选择性为 4.54 (mol%)， CO_2 选择性为 39.06 (mol%)。具体如下：

	CO 转化率 (%)	甲烷选择性 (mol%)	CO_2 选择性 (mol%)	C_{5+} 选择性 (wt%)	$\text{C}_2^- - \text{C}_4^- /$ $\text{C}_2 - \text{C}_4$
超临界相	75.2	3.78	32.03	70.23	3.04
500h					
超临界相	77.2	3.31	36.97	71.54	3.15
气相	52.8	4.54	39.06	60.52	2.87

比较反应 12h 后催化剂表面积炭量发现，超临界费托合成反应比气相反应催化剂表面积炭量大大减少。500h 后超临界费托合成反应催化剂表面积炭量仍小于气相反应 12h 后的积炭量，而且费托合成反应活性和产物选择性均没有很大变化。而积炭是气相费托合成反应中催化剂失活、寿命变短的主要原因。说明催化剂在超临界费托合成反应中积炭量少，能有效延长催化剂使用寿命。催化剂表面含碳量数据如下表：

Atom /%	C	O	Al	Si	K	Ca	Fe	剩余 Fe	剩余 C
GAS-12h	60.49	10.03	0.53	3.05	0.29	0.73	24.88	0	17.1
SCF-500h	43.2	17.09	1.19	3.14	1.25	1.51	32.6	2.5	0

SCF-12h	40.94	15.3	0.9	3.36	0.47	1.47	37.58	9.7	0
---------	-------	------	-----	------	------	------	-------	-----	---

*这里假设 Fe_3O_4 和 Fe_2C_5 是费托合成的活性中心，催化剂表面碳和氧以这两种方式与铁结合，铁也可能以零价存在。计算剩余的碳为积炭，

实施例 2

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正戊烯，控制反应温度为 498K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 5400h^{-1} ，催化剂粒度为 0.043-0.075mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 56.6%，甲烷选择性为 3.25 (mol%)。

实施例 3

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为苯，控制反应温度为 578K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 10800h^{-1} ，催化剂粒度为 0.45-0.90mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 88.6%，甲烷选择性为 8.2 (mol%)。

实施例 4

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正辛烷，控制

反应温度为 568K，反应总压为 3.0Mpa，合成气分压为 1.0Mpa，介质分压为 2.0Mpa，合成气空速为 30000h^{-1} ，催化剂粒度为 0.45-0.90mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 69.6%，甲烷选择性为 6.7 (mol%)。

实施例 5

在使用熔铁催化剂的流化床反应器中，超临界介质为正十二烷，控制反应温度为 623K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 2000h^{-1} ，催化剂粒度为 0.043-0.075mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 4h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 98.5%，甲烷选择性为 8.8 (mol%)。

实施例 6

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正己烷，控制反应温度为 518K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 5400h^{-1} ，催化剂粒度为 0.043-0.075mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ ，甲烷空速为 1000h^{-1} ， CO_2 的空速为 2500h^{-1} 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO+ CO_2 转化率为 65.2%，甲烷选择性为 3.04 (mol%)， CO_2 选择性为 37.05 (mol%)。

实施例 7

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正己烷，控制反应温度为 518K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 5400h^{-1} ，催化剂粒度为 0.043-0.075mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 90.5%，甲烷选择性为 3.75 (mol%)， CO_2 选择性为 38.45 (mol%)。超临界介质通过反应器后进入气液分离器分离，不分离超临界介质和液相产物，重新将含有产物的超临界介质循环加入 10 次，其他实验条件同上，发现反应过程中 CO 转化率、甲烷、 CO_2 和烃选择性基本不发生变化，实验结果如表 1 所示：

表 1 超临界介质循环对超临界费托合成的影响

介质循环次数	CO 转化率	甲烷选择性	CO_2 选择性	C_{5+} 选择性
1	90.5	3.75	38.5	73.3
2	89.8	3.54	37.6	73.8
3	91.4	3.35	38.1	73.4
4	89.5	3.71	37.4	71.8
5	90.8	3.86	36.8	74.1
6	90.1	3.65	36.4	74.5
7	89.6	3.45	37.5	72.8
8	89.4	3.86	37.8	73.5
9	90.2	3.97	36.4	74.2
10	88.9	3.64	37.1	74.8

实施例 8

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正戊烷，控制反应温度为 498K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分

压为 4.0Mpa，合成气空速为 5400h^{-1} ，催化剂粒度为 0.043-0.075mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 0.5$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 86.4%，甲烷选择性为 2.97 (mol%)， CO_2 选择性为 45.21 (mol%)。

实施例 9

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正丁烷，控制反应温度为 453K，反应总压为 6.0Mpa，合成气分压为 2.0Mpa，介质分压为 4.0Mpa，合成气空速为 1000h^{-1} ，催化剂粒度为 0.043-0.075mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 5$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 76.4%，甲烷选择性为 1.97 (mol%)。

实施例 10

在使用熔铁催化剂的固定床反应器中，超临界介质为正丁烯，控制反应温度为 468K，反应总压为 10.0Mpa，合成气分压为 3.0Mpa，介质分压为 7.0Mpa，合成气空速为 1000h^{-1} ，催化剂粒度为 0.45-0.90mm， $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ 。经过 6h 后反应达到稳态，在反应器出口用冷阱收集液相，并在冷阱后加装液相储罐便于收集超临界介质和液相产物的混合物。CO 转化率为 78.6%，甲烷选择性为 2.2 (mol%)。