



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103301840 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 18

(21) 申请号 201310216779. 6

(22) 申请日 2013. 06. 04

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 何静 赵金海 安哲 王连英

(74) 专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 张慧

(51) Int. Cl.

B01J 23/75 (2006. 01)

C10G 2/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种负载型高分散费托合成金属催化剂、制备方法及应用

(57) 摘要

一种负载型高分散费托合成金属催化剂材料、制备方法及应用,属于催化剂技术领域。MgO上均匀分散负载有纳米金属Fe粒子或均匀分散负载有纳米CoFe合金粒子;首先制备镁铁水滑石前体和镁钴铁水滑石前体;将制得的水滑石前体在氢氮混合气氛下煅烧还原经过拓扑结构变换后形成了负载型高分散金属催化剂;通过调变水滑石前体中金属比例以及煅烧还原过程中的升温程序来控制催化剂活性中心的晶粒尺寸。催化剂活性中心的高分散度提高了反应的活性,而催化剂活性中心类型以及晶粒尺寸的简单易调变,提高了不同种类反应产物的选择性。

1. 一种负载型高分散费托合成金属催化剂,其特征在于, MgO 上均匀分散负载有纳米金属 Fe 粒子或均匀分散负载有纳米 CoFe 合金粒子。

2. 按照权利要求 1 的一种负载型高分散费托合成金属催化剂,其特征在于, Fe 粒子的晶粒尺寸范围为 10nm 至 20nm, CoFe 合金粒子的晶粒尺寸范围为 10nm 至 40nm。

3. 制备权利要求 1 的一种负载型高分散费托合成金属催化剂的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 水滑石前体的制备

a. 镁铁水滑石前体的制备

将硝酸镁($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)溶于去离子水中配成盐溶液;将碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)溶于另一份去离子水中配成碱溶液,其中碱溶液中碳酸钠与氢氧化钠的浓度优选为 $[Na_2CO_3]=2[Fe^{3+}]$, $[NaOH]=1.6([Mg^{2+}]+[Fe^{3+}])$;将两种溶液同时加入旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀,然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中晶化,晶化温度为 40°C 至 200°C,晶化时间为 6 小时至 72 小时,其中晶化温度优选为 100°C,晶化时间优选为 24 小时;经洗涤、干燥、研磨得镁铁水滑石粉末;

或 b. 镁钴铁水滑石前体的制备

将 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、硝酸钴($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水中配成盐溶液;将 Na_2CO_3 、NaOH 溶于另一份去离子水中配成碱溶液,碱溶液中碳酸钠与氢氧化钠的浓度优选为 $[Na_2CO_3]=2[Fe^{3+}]$, $[NaOH]=1.6([Mg^{2+}]+[Co^{2+}]+[Fe^{3+}])$;将两种溶液同时加入旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀,然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中晶化,晶化温度为 40°C 至 200°C,晶化时间为 6 小时至 72 小时,其中晶化温度优选为 100°C,晶化时间优选为 24 小时;经洗涤、干燥、研磨得镁钴铁水滑石粉末;

(2) 负载型高分散金属催化剂的制备

将步骤(1)研磨后得到的镁铁水滑石粉末或镁钴铁水滑石粉末在氢气(H_2)与氮气(N_2)(H_2/N_2 体积比从 1/99 至纯 H_2)组成的还原性气氛下煅烧还原,还原温度为 300°C 至 800°C,升温速率为 0.5°C/min 至 10°C/min,还原时间为 0.5 小时至 12 小时。

4. 按照权利要求 3 的方法,其特征在于,步骤 a 和 b 中盐溶液的体积与碱溶液的体积优选为等体积。

5. 按照权利要求 3 的方法,其特征在于,制备碱溶液时进一步优选每 320mmol NaOH 对应 200mL 去离子水。

6. 按照权利要求 3 的方法,其特征在于,优选步骤(1)中制备镁铁水滑石时, $Mg(NO_3)_2$ 与 $Fe(NO_3)_3$ 配成的盐溶液中 Mg^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比优选为 3/1 到 5/1, Mg^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比进一步优选为 3/1, 4/1 和 5/1;

优选步骤(1)中制备镁钴铁水滑石时, $Mg(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 配成的盐溶液中 $Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$ 的摩尔比优选为 2/1/1 到 4/1/1, $Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$ 的摩尔比进一步优选为 2/1/1, 3/1/1 和 4/1/1。

7. 按照权利要求 3 的方法,其特征在于,还原气中 H_2 与 N_2 体积比优选为 5/95, 最佳还原温度为 450°C,升温速率优选为 1°C/min 或 5°C/min,还原时间优选为 1 小时至 4 小时。

8. 权利要求 1 所述的金属催化剂用于费托合成。

一种负载型高分散费托合成金属催化剂、制备方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于催化剂技术领域,特别涉及一种负载型高分散费托合成金属催化剂材料、制备方法及应用。

背景技术

[0002] 一氧化碳加氢(费托合成)的历史可以追溯到1922年费舍尔和托普索利用碱性化的铁在高压($> 100\text{bar}$)下催化一氧化碳加氢制备烯烃,其自发现之初就引起人们的广泛关注。费托合成可以将合成气(一氧化碳和氢气)转化为烷烃、烯烃以及醇等含氧化合物,这些产物可作为清洁燃料使用。随着石油资源的日益枯竭,费托合成无疑成为解决石油能源危机的一条重要途径。

[0003] 然而,如何提高反应活性与产物的选择性是费托合成亟待解决的两个重要问题:费托合成反应的活性主要由速率控制步骤一氧化碳解离和碳氢中间体加氢决定,降低速率控制步骤的活化能可以加快反应速率,提高反应活性;另一方面,根据聚合机理,费托合成反应的产物一般符合安德森-舒尔茨-弗洛瑞分布,产物种类繁多,包括烷烃、烯烃、醇、酸、以及酮等含氧化合物。

[0004] 催化剂是解决费托合成反应活性与选择性这两个问题的关键。一般而言,贵金属钌催化剂即使没有助剂也具有很高的一氧化碳加氢活性,长碳链烃的选择性也较高,但由于其储量有限,难以在工业上实现大规模应用。第八族金属中的铁和钴同样具有一氧化碳加氢活性。铁基催化剂产物以低碳烃为主,且可生产烯烃和醇等含氧化合物;同时铁基催化剂对水汽变换反应也有催化活性,故其反应物合成气中的氢气与一氧化碳比例可远小于2,通过将合成气中的部分一氧化碳进行水汽变换来提高氢气比例,因此铁基催化剂可以广泛应用于煤和生物质制备的含氢气比例比较低的合成气。钴基催化剂相比铁基催化剂活性更高,其有利于长碳链烃的生成,但产物分布广泛,可从 C_1 到 C_{100} ,同时钴基催化剂对反应物中的氢气与一氧化碳比例要求比较苛刻,氢气与一氧化碳摩尔比一般为2。但无论是铁基还是钴基催化剂,其在催化一氧化碳加氢时反应的活性和特定产物的选择性都有比较大的提升空间。

[0005] 费托合成具有结构敏感性,催化剂活性中心的类型、分散度以及晶粒尺寸会对其催化性能产生影响。针对以上问题,本发明提出一种以水滑石为前体,利用水滑石层板上金属种类、比例易调变,层板上金属离子原子级分散,不同价态的金属离子规避分布的特点来制备不同晶粒尺寸的负载型高分散费托合成金属催化剂的方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种负载型高分散金属催化剂及其制备方法,并将所制备的催化剂应用于费托合成反应。

[0007] 一种负载型高分散费托合成金属催化剂,其特征在于, MgO 上均匀分散负载有纳米金属 Fe 粒子或均匀分散负载有纳米 CoFe 合金粒子。

[0008] Fe 粒子的晶粒尺寸范围为 10nm 至 20nm, CoFe 合金粒子的晶粒尺寸范围为 10nm 至 40nm。

[0009] 本发明的负载型高分散金属催化剂制备方法如下：

[0010] (1) 水滑石前体的制备

[0011] a. 镁铁水滑石前体的制备

[0012] 将硝酸镁($Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、硝酸铁($Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)溶于去离子水中配成盐溶液；将碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠($NaOH$)溶于另一份去离子水中配成碱溶液，碱溶液中碳酸钠与氢氧化钠浓度优选为 $[Na_2CO_3]=2[Fe^{3+}]$ ， $[NaOH]=1.6([Mg^{2+}]+[Fe^{3+}])$ ；将两种溶液同时加入旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀，然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中晶化，晶化温度为 40℃ 至 200℃，晶化时间为 6 小时至 72 小时，其中晶化温度优选为 100℃，晶化时间优选为 24 小时；经洗涤、干燥、研磨得镁铁水滑石粉末；

[0013] 或 b. 镁钴铁水滑石前体的制备

[0014] 将 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、硝酸钴($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)、 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于去离子水中配成盐溶液；将 Na_2CO_3 、 $NaOH$ 溶于另一份去离子水中配成碱溶液，其中碱溶液中碳酸钠与氢氧化钠的浓度优选为 $[Na_2CO_3]=2[Fe^{3+}]$ ， $[NaOH]=1.6([Mg^{2+}]+[Co^{2+}]+[Fe^{3+}])$ ；将两种溶液同时加入旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀，然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中晶化，晶化温度为 40℃ 至 200℃，晶化时间为 6 小时至 72 小时，其中晶化温度优选为 100℃，晶化时间优选为 24 小时；经洗涤、干燥、研磨得镁钴铁水滑石粉末；

[0015] (2) 负载型高分散金属催化剂的制备

[0016] 将步骤(1)研磨后得到的镁铁水滑石粉末或镁钴铁水滑石粉末在氢气(H_2)与氮气(N_2) (H_2/N_2 体积比从 1/99 至纯 H_2 ， H_2/N_2 体积比优选为 5/95)组成的还原性气氛下煅烧还原，还原温度为 300℃ 至 800℃，最佳还原温度为 450℃；升温速率为 0.5℃/min 至 10℃/min，优选为 1℃/min 或者 5℃/min，还原时间为 0.5 小时至 12 小时；优选为 1 小时至 4 小时。还原结束后得到负载型高分散费托合成金属催化剂。

[0017] 优选步骤 a 和 b 中盐溶液的体积与碱溶液的体积相等，制备碱溶液时进一步优选每 320mmol $NaOH$ 对应 200mL 去离子水。

[0018] 优选步骤(1)中制备镁铁水滑石前驱体时， $Mg(NO_3)_2$ 与 $Fe(NO_3)_3$ 配成的盐溶液中 Mg^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比为 3/1 到 5/1，进一步优选 Mg^{2+} 与 Fe^{3+} 的摩尔比为 3/1, 4/1 和 5/1。

[0019] 优选步骤(1)中制备镁钴铁水滑石前驱体时， $Mg(NO_3)_2$ 、 $Co(NO_3)_2$ 、 $Fe(NO_3)_3$ 配成的盐溶液中 $Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$ 的摩尔比为 2/1/1 到 4/1/1，进一步优选 $Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$ 的摩尔比为 2/1/1, 3/1/1 和 4/1/1。

[0020] 本发明的负载型高分散金属催化剂以水滑石为前体制备而来，利用水滑石层板上金属种类易调变来控制活性中心的类型，制备出负载型单一金属催化剂和负载型合金催化剂；利用层板上金属离子原子级分散以及不同价态的金属离子规避分布的特点实现了催化剂活性中心的高分散；将所制得的水滑石前体在还原性气氛下煅烧还原，其经过拓扑结构变换后即形成负载型高分散金属催化剂；通过调变水滑石前体中金属比例以及煅烧还原程序来控制催化剂活性中心的晶粒尺寸，对于负载型单一金属催化剂，其活性中心的晶粒尺寸范围为 10nm 至 20nm，对于负载型合金金属催化剂，其晶粒尺寸范围为 10nm 至 40nm。

[0021] 这种催化剂应用于费托合成反应时，可以提高反应的活性与高碳烃(C_{5+})和含氧化

合物产物的选择性。

附图说明

[0022] 图 1 为不同金属摩尔比例的镁铁(MgFe)、镁钴铁(MgCoFe)水滑石前体 XRD 图,图中 a 为镁铁比为 5/1 (Mg_5Fe), b 为 Mg_4Fe , c 为 Mg_3Fe , d 为 Mg/Co/Fe 为 4/1/1 (Mg_4CoFe), e 为 Mg_3CoFe , f 为 Mg_2CoFe 的水滑石前体 XRD 图。

[0023] 图 2 为由 MgFe、MgCoFe 水滑石前体制备的具有不同晶粒尺寸活性中心的氧化镁负载铁(Fe/MgO),氧化镁负载钴铁合金(CoFe/MgO)催化剂 XRD 图。图中 a 为晶粒尺寸为 11.09nm 的 Fe/MgO 催化剂(Fe/MgO-11.09nm), b 为 Fe/MgO-11.86nm, c 为 Fe/MgO-16.31nm, d 为 Fe/MgO-19.76nm, e 为晶粒尺寸为 14.22nm 的 CoFe/MgO 催化剂(CoFe/MgO-14.22nm), f 为 CoFe/MgO-15.38nm, g 为 CoFe/MgO-27.92nm, h 为 CoFe/MgO-34.27nm 催化剂的 XRD 图。

具体实施方式

[0024] 实施例 1

[0025] (1) Mg^{2+}/Fe^{3+} 为 5/1 (Mg_5Fe) 的水滑石前体制备

[0026] 称取 42.7333g (166.6667mmol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、13.4667g (33.3333mmol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 200mL 去离子水中配成盐溶液;称取 7.0660g (66.6667mmol) Na_2CO_3 以及 12.8000g (320mmol) NaOH 溶于另一份 200mL 去离子水中配成碱溶液。将盐溶液与碱溶液同时加入高速旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀,然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中,在 100℃ 下晶化 24h。晶化完成后经洗涤、干燥、研磨得 Mg_5Fe 水滑石粉末。

[0027] (2) Fe/MgO 催化剂的制备

[0028] 取一定量研磨后的 Mg_5Fe 水滑石前体在 H_2 与 N_2 (H_2/N_2 体积比为 5/95) 组成的还原性气氛下煅烧还原,还原温度为 450℃,升温速率为 1℃/min 或者 5℃/min,还原时间为 1 小时至 4 小时,至还原结束后得 Fe/MgO 催化剂。当 Mg_5Fe 水滑石前体以 5℃/min 的升温速率在 450℃ 还原 1 小时后,其活性中心的晶粒尺寸为 11.09nm (Fe/MgO-11.09nm,附图图 2, a);当 Mg_5Fe 水滑石前体以 1℃/min 的升温速率在 450℃ 还原 4 小时后,其活性中心的晶粒尺寸为 11.86nm (Fe/MgO-11.86nm,附图图 2, b)。

[0029] 实施例 2

[0030] (1) Mg^{2+}/Fe^{3+} 为 3/1 (Mg_3Fe) 的水滑石前体制备

[0031] 称取 38.4600g (150mmol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、20.2000g (50mmol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 200mL 去离子水中配成盐溶液;称取 10.5990g (100mmol) Na_2CO_3 以及 12.8000g (320mmol) NaOH 溶于另一份 200mL 去离子水中配成碱溶液。将盐溶液与碱溶液同时加入高速旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀,然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中,在 100℃ 下晶化 24h。晶化完成后经洗涤、干燥、研磨得 Mg_3Fe 水滑石粉末。

[0032] (2) Fe/MgO 催化剂的制备

[0033] 取一定量研磨后的 Mg_3Fe 水滑石前体在 H_2 与 N_2 (H_2/N_2 体积比为 5/95) 组成的还原性气氛下煅烧还原,还原温度为 450℃,升温速率为 1℃/min 或者 5℃/min,还原时间为 1 小时至 4 小时,至还原结束后得 Fe/MgO 催化剂。

[0034] 实施例 3

[0035] (1) $Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$ 为 4/1/1 (Mg_4CoFe) 的水滑石前体制备

[0036] 称取 34.1867g (133.3333mmol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、9.7010g (33.3333mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、14.4667g (33.3333mmol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 200mL 去离子水中配成盐溶液；称取 7.0660g (66.6667mmol) Na_2CO_3 以及 12.8000g (320mmol) $NaOH$ 溶于另一份 200mL 去离子水中配成碱溶液。将两种溶液同时加入高速旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀，然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中，100℃下晶化 24h。晶化完成后经洗涤、干燥、研磨得 Mg_4CoFe 水滑石粉末。

[0037] (2) $CoFe/MgO$ 催化剂的制备

[0038] 取一定量研磨后的 Mg_4CoFe 水滑石前体在 H_2 与 N_2 (H_2/N_2 体积比为 5/95) 组成的还原性气氛下煅烧还原，还原温度为 450℃，升温速率为 1℃/min 或者 5℃/min，还原时间为 1 小时至 4 小时，至还原结束后得 $CoFe/MgO$ 催化剂。当 Mg_4CoFe 水滑石前体以 5℃/min 的升温速率在 450℃还原 1 小时后，其活性中心的晶粒尺寸为 14.22nm ($CoFe/MgO$ -14.22nm，附图图 2, e)；当 Mg_4CoFe 水滑石前体以 1℃/min 的升温速率在 450℃还原 4 小时后，其活性中心的晶粒尺寸为 15.38nm ($CoFe/MgO$ -15.38nm，附图图 2, f)。

[0039] 实施例 4

[0040] (1) $Mg^{2+}/Co^{2+}/Fe^{3+}$ 为 2/1/1 (Mg_2CoFe) 的水滑石前体制备

[0041] 称取 25.6400g (100mmol) $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、14.5515g (50mmol) $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、20.2000g (50mmol) $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 溶于 200mL 去离子水中配成盐溶液；称取 10.5990g (100mmol) Na_2CO_3 以及 12.8000g (320mmol) $NaOH$ 溶于另一份 200mL 去离子水中配成碱溶液。将两种溶液同时加入高速旋转的全返混旋转液膜反应器中成核得到浆态状沉淀，然后将沉淀物移入聚四氟乙烯釜中，100℃下晶化 24h。晶化完成后经洗涤、干燥、研磨得 Mg_2CoFe 水滑石粉末。

[0042] (2) $CoFe/MgO$ 催化剂的制备

[0043] 取一定量研磨后的 Mg_2CoFe 水滑石前体在 H_2 与 N_2 (H_2/N_2 体积比为 5/95) 组成的还原性气氛下煅烧还原，还原温度为 450℃，升温速率为 1℃/min 或者 5℃/min，还原时间为 1 小时至 4 小时，至还原结束后得 $CoFe/MgO$ 催化剂。

[0044] 催化结果

[0045] 将通过实施例由 $MgFe$ 、 $MgCoFe$ 水滑石前体制备的不同晶粒尺寸的 Fe/MgO 和 $CoFe/MgO$ 催化剂进行 CO 加氢反应，反应气为 H_2 与 CO 的混合气 (H_2/CO 体积比优选为 2/1)，体积空速优选为 $1500h^{-1}$ ，反应温度优选为 270℃，反应压力优选为 2MPa。

[0046] 上述实施例不同晶粒尺寸的 Fe/MgO 和 $CoFe/MgO$ 催化剂的催化性能列于表 1。

[0047] 表 1：水滑石前体制备的不同晶粒尺寸 Fe/MgO 和 $CoFe/MgO$ 催化剂的 CO 加氢性能

[0048]

| 催化剂及活性中心晶粒尺寸 | 活性中心分散度 (%) | 催化剂还原度 (%) | CO 转化率 (%) | 转化频率 (TOF) (10^{-3}s^{-1}) | 产物选择性 (%) | | | |
|-------------------|-------------|------------|------------|--|-----------------|-----------------|--------------------------------|-------------------------------|
| | | | | | CO ₂ | CH ₄ | C ₂ -C ₄ | 高碳烃 (C ₅₊) 与含氧化合物 |
| Fe/MgO-11.09 nm | 90.32 | 20.58 | 30.03 | 4.44 | 18.86 | 6.44 | 18.67 | 54.78 |
| Fe/MgO-11.86 nm | 70.05 | 20.73 | 29.87 | 4.51 | 19.60 | 6.29 | 21.67 | 55.44 |
| Fe/MgO-16.31 nm | 61.54 | 16.70 | 38.68 | 5.16 | 23.04 | 6.98 | 24.45 | 45.53 |
| Fe/MgO-19.76 nm | 35.87 | 22.56 | 31.98 | 4.95 | 18.29 | 7.24 | 21.73 | 52.73 |
| CoFe/MgO-14.22 nm | 41.22 | 18.04 | 94.71 | 12.33 | 34.66 | 16.6 | 22.80 | 25.93 |
| CoFe/MgO-15.38 nm | 52.95 | 15.63 | 42.50 | 6.51 | 33.12 | 7.94 | 22.95 | 38.13 |
| CoFe/MgO-27.92 nm | 30.99 | 28.49 | 54.77 | 8.01 | 37.69 | 8.88 | 21.81 | 31.62 |
| CoFe/MgO-34.27 nm | 15.87 | 41.08 | 54.77 | 8.50 | 35.07 | 8.65 | 22.95 | 33.33 |

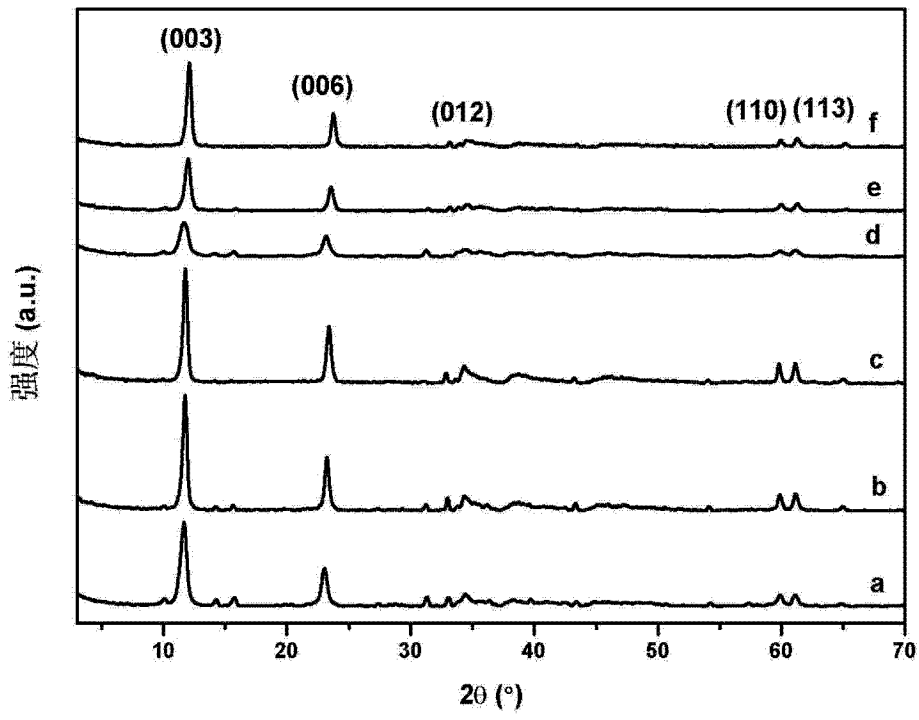


图 1

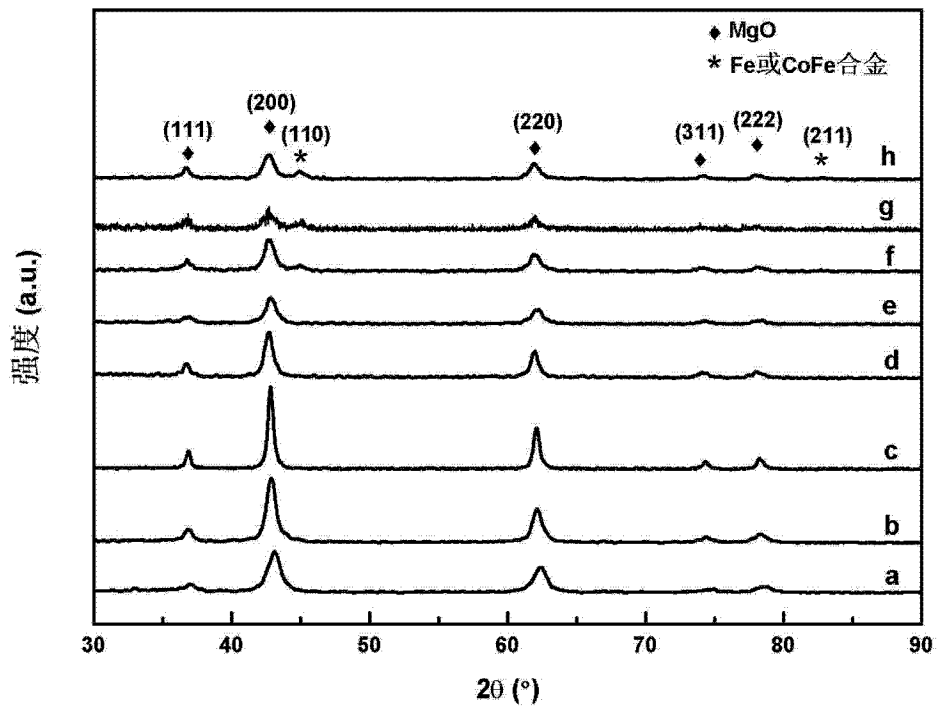


图 2