



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102441392 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 201010511027.9

审查员 王丹

(22) 申请日 2010.10.12

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司抚顺  
石油化工研究院

(72) 发明人 张舒冬 李杰 张喜文 陈楠  
倪向前

(74) 专利代理机构 抚顺宏达专利代理有限责任  
公司 21102

代理人 李微

(51) Int. Cl.

*B01J 23/755* (2006.01)

*B01J 23/882* (2006.01)

*B01J 23/888* (2006.01)

*B01J 37/02* (2006.01)

*C10G 2/00* (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种低成本高活性钴基费托合成催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种低成本高活性钴基费托合成催化剂的制备方法,包括如下过程:首先采用糖的酸性溶液对硅胶载体进行表面改性,然后采用浸渍法负载金属助剂 X1、金属助剂 X2 和活性组分 Co,所述的金属助剂 X1 为 Re、Zr、Hf、Ce 和 Th 中的一种或几种,金属助剂 X2 为 Ni、Mo 和 W 中的一种或几种。采用本发明方法制备的催化剂活性高、稳定性好、成本低且制备方法简单,适于工业应用。

1. 一种低成本高活性钴基费托合成催化剂的制备方法,其特征在于包括如下过程:首先采用糖的酸性溶液对硅胶载体进行表面改性,然后采用浸渍法负载金属助剂 X1、金属助剂 X2 和活性组分 Co,所述的金属助剂 X1 为 Re、Zr、Hf、Ce 和 Th 中的一种或几种,金属助剂 X2 为 Ni、Mo 和 W 中的一种或几种,所述糖的酸性溶液使用的糖包括单糖或双糖,对硅胶载体的具体改性方法为将硅胶与糖的酸性溶液混合,充分搅拌后干燥、焙烧,焙烧过程采用真空条件或在惰性气体气氛下进行,硅胶与糖的酸性溶液混合的质量比为 1 : 1.5 ~ 1 : 15,糖的酸性溶液中糖的质量浓度为 1% -35%,糖的酸性溶液 pH 为 0.1-6.5,硅胶与糖的酸性溶液混合温度为 50-95℃,混合处理时间为 0.5-10h,混合均匀后干燥温度为 50-150℃,干燥时间为 0.5-36h,焙烧在 600-1200℃ 下焙烧 2-15 小时,硅胶与糖的酸性溶液混合及后续干燥和焙烧反复进行 2 ~ 5 次,所述的金属助剂 X1 的重量百分含量为 0.5% -6%,金属助剂 X2 的重量百分含量为 0.1% -3%,钴的重量百分含量为 5% -35%。

2. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:硅胶与糖的酸性溶液混合的质量比为 1 : 4 ~ 1 : 12,糖的酸性溶液中糖的质量浓度为 5% -20%,糖的酸性溶液 pH 为 1-3。

3. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:硅胶与糖的酸性溶液混合温度为 60 ~ 80℃,混合处理时间为 2-5h,混合均匀后干燥温度为 60-120℃,干燥时间为 8-24h,焙烧在 800-1000℃ 下焙烧 4-10 小时。

4. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:所述的金属助剂 X1 的重量百分含量为 1% -3%;金属助剂 X2 的重量百分含量为 0.5% -1.5%。

5. 按照权利要求 1 所述的方法,其特征在于:金属助剂 X1、金属助剂 X2 和活性组分 Co 采用先浸渍金属助剂 X1,然后浸渍金属助剂 X2 和活性组分 Co 的分步浸渍法。

6. 按照权利要求 1 或 5 所述的方法,其特征在于:金属助剂 X2 和活性组分 Co 采用共浸渍法或采用先浸渍金属助剂 X2,然后浸渍活性组分 Co 的分步浸渍法。

7. 一种钴基费托合成催化剂,以改性硅胶为载体,以钴为活性组分,以 Re、Zr、Hf、Ce 和 Th 中的一种或几种为金属助剂 X1,以 Ni、Mo 和 W 中的一种或几种作为金属助剂 X2,其特征在于:钴基费托合成催化剂采用权利要求 1 至 6 中任一权利要求所述方法制备。

## 一种低成本高活性钴基费托合成催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种低成本高活性钴基费托合成催化剂的制备方法,具体地说涉及一种以改性硅胶为载体,添加金属助剂修饰的低成本、高活性稳定性的钴基费托合成催化剂的制备方法。

### 背景技术

[0002] 费托合成是指合成气( $\text{CO}+\text{H}_2$ )在催化剂上催化合成烃类液体燃料的反应。随着石油资源的日益枯竭,以费托合成反应制备液体燃料更加受到了世界各国的重视。催化剂是费托合成反应的关键技术之一,在近八十年的费托催化剂的研究中,人们已发现 Fe、Co 和 Ru 等是具有费托活性的金属,其中铁催化剂对水煤气变换反应具有高活性,反应温度高时催化剂易积碳和中毒,且链增长能力较差,不利于合成长链产物,而 Ru 是非常有限的自然资源以及昂贵的价格限制了它作为工业催化剂的应用。使用钴基催化剂不仅能最大限度地生成重质烃,而且钴基催化剂积碳倾向低、活性高,因此以钴基催化剂为基础的研究具有重要意义。各种助剂元素对费托催化剂的活性、稳定性起着重要的作用,而催化剂的载体以无定型的  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为主。如何对活性组分、金属助剂和载体改性进行有效合理的搭配,制备出具有高活性稳定性的费托合成催化剂是研究的热点。

[0003] 仅仅只采用活性金属钴,催化剂活性及选择性并不理想。钴基催化剂在制备过程中容易烧结,导致活性中心不能最大限度的发挥作用,因此,在钴基催化剂制备过程中常添加一些贵金属能明显改善催化性能。CN101224430A 报道了一种疏水有机物改性钴基费托合成催化剂,其中当贵金属采用 Pt 时,催化剂体系 15% Co0.8% Pt/ $\text{SiO}_2$ ,有机改性试剂采用二甲基二乙氧基硅烷改性,在加压固定床上,反应条件为  $230^\circ\text{C}$ , 1.0Mpa,  $1000\text{h}^{-1}(\text{V}/\text{V})$ ,  $\text{H}_2/\text{CO} = 3/1$ , CO 的转化率为 72.7%,甲烷的选择性为 8.4%。

[0004] US5733839 报道的采用 Pt 作为助剂,氧化铝作为载体的钴基费托合成催化剂。在浆态床体系中,在反应温度为  $220^\circ\text{C}$ ,压力为 20bar,空速为  $2.0\text{Nm}^3/\text{h}/\text{kgcat}$ .  $\text{H}_2/\text{CO} = 2/1(\text{V}/\text{V})$ ,对于催化剂体系 30% Co0.05% Pt/ $100\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Wt.})$  反应 100h 后 CO 的体积转化率为 87%,产物中碳氢化合物的收率为  $0.349\text{kg}/\text{h}/\text{kg cat.}$ ;反应 400h 后,CO 的体积转化率为 84%,产物中碳氢化合物的收率为  $0.336\text{kg}/\text{h}/\text{kgcat.}$ 。对于催化剂体系 20% Co0.05% Pt/ $100\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Wt.})$  反应 100h 后 CO 的体积转化率为 73%,产物中碳氢化合物的收率为  $0.291\text{kg}/\text{h}/\text{kg cat.}$ 。反应 400h 后,CO 的体积转化率为 63%,产物中碳氢化合物的收率为  $0.250\text{kg}/\text{h}/\text{kg cat.}$ 。

[0005] 虽然采用贵金属 Pt 能够促进钴的还原,同时保持了催化剂的高分散度,增加了活性中心的数目,在一定含量时,可显著增加催化剂的活性稳定性,提高催化剂的 TOF,但是贵金属 Pt 成本高,不适宜在工业上大量使用。现有技术表明,采用现有的常规制备方法,使用其它非贵金属为助剂时,催化剂的稳定性和选择性达不到使用贵金属 Pt 的效果。

### 发明内容

[0006] 针对现有技术的不足,本发明提供一种低成本、高活性的钴基费托合成催化剂的制备方法。

[0007] 本发明钴基费托合成催化剂的制备方法包括如下过程:首先采用糖的酸性溶液对硅胶载体进行表面改性,然后采用浸渍法负载金属助剂 X1、金属助剂 X2 和活性组分 Co,所述的金属助剂 X1 为 Re、Zr、Hf、Ce 和 Th 中的一种或几种,金属助剂 X2 为 Ni、Mo 和 W 中的一种或几种。

[0008] 本发明钴基费托合成催化剂的制备方法中,硅胶载体可以采用现有硅胶产品,如大孔或细孔干燥微球等,硅胶可以按需要采用商品,也可以按现有方法制备。

[0009] 本发明钴基费托合成催化剂的制备方法中,所用的糖的酸性溶液使用的糖包括各种适可溶于水的糖,如各种单糖或双糖,具体包括果糖、葡萄糖、蔗糖、麦芽糖等水溶液,优选蔗糖酸性溶液。对硅胶载体的具体改性方法为将一定量的硅胶与糖的酸性溶液混合,充分搅拌后干燥、焙烧。硅胶与采用含有糖的酸性溶液混合的质量比为 1 : 1.5 ~ 1 : 15,优选为 1 : 4 ~ 1 : 12。糖的酸性溶液中糖的质量浓度为 1% -35%,优选 5% -20%。含糖的酸性溶液 pH 为 0.1-6.5,优选 pH 值为 1-3,可以使用任意的无机酸或有机酸调节溶液的 pH 值,优选为盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸等。硅胶与含有糖的酸性溶液混合温度为 50-95℃,优选为 60 ~ 80℃,混合处理时间为 0.5-10h,优选 2-5h。混合均匀后干燥温度为 50-150℃,干燥时间为 0.5-36h,优选在 60-120℃ 下干燥 8-24h。焙烧在 600-1200℃ 下焙烧 2-15 小时,优选在 800-1000℃ 下焙烧 4-10 小时。其中硅胶与含有糖的酸性溶液混合及后续干燥和焙烧可以进行一次,也可以反复进行多次,如 2 ~ 5 次。焙烧过程采用真空条件或在惰性气体气氛下进行。

[0010] 本发明钴基费托合成催化剂的制备方法中,优选采用的金属助剂 X1 为 Zr,金属助剂 X2 为 Ni。金属助剂和活性组分 Co 的负载方法优选先浸渍金属助剂 X1,然后浸渍金属助剂 X2 和活性组分 Co 的分步浸渍法。金属助剂 X2 和活性组分 Co 可以采用共浸渍法,也可以采用先浸渍金属助剂 X2,然后浸渍活性组分 Co 的分步浸渍法。金属助剂和活性组分 Co 的浸渍过程可以采用本领域技术人员熟知的方法。如采用如下过程:先采用含金属助剂 X1 元素盐的溶液浸渍改性硅胶载体,然后采用含金属助剂 X2 元素盐和活性组分 Co 盐的溶液浸渍,每步浸渍后可以包括干燥步骤和焙烧步骤。干燥步骤在 50-150℃ 下干燥 8-24 小时,焙烧步骤在 280-600℃ 下焙烧 2-10 小时。制备的催化剂中金属助剂 X1 的重量百分含量为 0.5% -6%,优选 1% -3%,活性金属 X2 的重量百分含量为 0.1% -3%,优选 0.5% -1.5%,钴的重量百分含量为 5% -35%。

[0011] 本发明钴基费托合成催化剂以改性硅胶为载体,以钴为活性组分,以 Re、Zr、Hf、Ce 和 Th 中的一种或几种为金属助剂 X1,以 Ni、Mo 和 W 中的一种或几种作为金属助剂 X2,采用本发明上述方法制备。

[0012] 与现有技术相比,本发明方法钴基费托合成催化剂的制备方法得到的催化剂具有如下优点:

[0013] 1、适宜糖的酸性溶液在适宜条件下对硅胶载体的表面处理,与适宜助剂形成协同配合效果,改变载体、助剂金属与活性中心之间的相互作用,实现了以非贵金属助剂代替贵金属助剂来提高催化剂活性的目的。此外,与采用贵金属助剂 Pt 相比,在合成气初始转化率相近的条件下,本发明方法制备的催化剂显示出更好的稳定性和较低的甲烷选择性,甲

烷的选择性较采用贵金属 Pt 时,下降了 2-3 个百分点。

[0014] 2、大大降低了催化剂成本,提高了催化剂工业推广使用。

[0015] 3、催化剂制备简单,工艺技术成熟,有利于催化剂的工业生产。

### 具体实施方式

[0016] 下面结合实施例进一步说明本发明方法的过程和效果。

[0017] 实例 1

[0018] 称取市售硅胶(孔容为 1.06ml/g,比表面积为 386.81m<sup>2</sup>/g,以下实施例均使用该硅胶)30g,滴加蒸馏水至初润,消耗水的体积为 48ml。将蔗糖质量浓度为 5%的水溶液用硫酸调节 pH 值等于 3,并使得硅胶与混合溶液的质量比为 1 : 4,在温度为 60℃下将硅胶与蔗糖酸性溶液充分混合搅拌 2 小时,在 60℃中干燥 24 小时,然后在 800℃中真空或氮气气氛中焙烧 10 小时。

[0019] 按最终催化剂钴含量 1wt%计,称取三水硝酸钴 1.41g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,50℃干燥 24 小时,在 280℃中焙烧 10 小时。按最终催化剂钴含量 5wt%,Ni 含量 0.5wt%计,称取六水硝酸钴 7.41g 及六水硝酸镍 0.74g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述浸渍钴后的样品中,老化 3 小时,50℃干燥 24 小时,在 280℃中焙烧 10 小时。所得催化剂记为 CFT-1。

[0020] 催化剂评价试验在高压连续搅拌釜式反应器中,以石蜡作为溶剂,以纯氢 350℃下还原 12 小时,压力为 1.0MPa。降温后切换合成气进行反应。反应流出物分别由热阱、冷阱收集。反应条件为 180-250℃,2.5Nm<sup>3</sup>/h/kg cat.,2.0MPa, H<sub>2</sub>/CO = 2(摩尔比)。C-1 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

[0021] 实例 2

[0022] 称取市售硅胶,滴加蒸馏水至初润,消耗水的体积为 48ml。将蔗糖质量浓度为 15%的水溶液用盐酸调节 pH 值等于 2,并使得硅胶与混合溶液的质量比为 1 : 9,在温度为 70℃下将硅胶与蔗糖酸性溶液充分混合搅拌 3.5 小时,在 100℃中干燥 16 小时,然后在 900℃中真空焙烧 8 小时。

[0023] 按最终催化剂钴含量 3wt%计,称取三水硝酸钴 4.23g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,150℃干燥 8 小时,在 600℃中焙烧 2 小时。按最终催化剂钴含量 35wt%,Ni 含量 1.5%计,分两步浸渍活性金属及助剂 Ni。第一步称取六水硝酸钴 25.94 及六水硝酸镍 1.11g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述浸渍钴后的样品中,老化 3 小时,150℃干燥 8 小时,在 600℃中焙烧 2 小时,所样品重复上一步骤。所得催化剂记为 CFT-2。催化剂活性评价实验条件同实施例 1。CFT-2 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

[0024] 实例 3

[0025] 称取市售硅胶,滴加蒸馏水至初润,消耗水的体积为 48ml。将蔗糖质量浓度为 20%的水溶液用硫酸调节 pH 值等于 1,并使得硅胶与混合溶液的质量比为 1 : 12,在温度为 80℃下将硅胶与蔗糖酸性溶液充分混合搅拌 5 小时,在 120℃中干燥 8 小时,然后在 1000℃中真空焙烧 4 小时。

[0026] 按最终催化剂钴含量 2wt%计,称取三水硝酸钴 2.82g,加蒸馏水至 48g,待完全溶

解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钴含量 20wt%,Ni 含量 1%计,称取六水硝酸钴 29.64g 及六水硝酸镍 1.48g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述浸渍钴后的样品中,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。所得催化剂记为 CFT-3。催化剂活性评价实验条件同实施例 1。CFT-3 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

#### [0027] 实例 4

[0028] 称取市售硅胶 30g,滴加蒸馏水至初润,消耗水的体积为 48ml。将蔗糖质量浓度为 5%的水溶液用乙酸调节 pH 值等于 3,并使得硅胶与混合溶液的质量比为 1 : 4,在温度为 60℃下将硅胶与蔗糖酸性溶液充分混合搅拌 2 小时,在 60℃中干燥 24 小时,然后在 800℃中真空或氮气气氛中焙烧 10 小时。

[0029] 按最终催化剂钴含量 2wt%计,称取三水硝酸钴 2.82g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钼含量 1wt%,称取钼酸铵 0.55g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述负载钴后的样品中,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钴含量 20wt%,六水硝酸钴 29.64g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述浸渍钴和钼后的样品中,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。所得催化剂记为 CFT-4。催化剂活性评价实验条件同实施例 1。CFT-4 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

#### [0030] 实例 5

[0031] 称取市售硅胶,滴加蒸馏水至初润,消耗水的体积为 48ml。将葡萄糖质量浓度为 15%的水溶液用硫酸调节 pH 值等于 2,并使得硅胶与混合溶液的质量比为 1 : 9,在温度为 70℃下将硅胶与葡萄糖酸性溶液充分混合搅拌 3.5 小时,在 100℃中干燥 16 小时,然后在 900℃中真空焙烧 8 小时。

[0032] 按最终催化剂钴含量 2wt%计,称取三水硝酸钴 2.82g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钨含量 1wt%,称取偏钨酸铵 0.43g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述负载钴后的样品中,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钴含量 20wt%,六水硝酸钴 29.64g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述浸渍钴和钨后的样品中,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。所得催化剂记为 CFT-5。催化剂活性评价实验条件同实施例 1。CFT-5 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

#### [0033] 实例 6

[0034] 按最终催化剂钴含量 2wt%计,称取三水硝酸钴 2.82g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。称取市售硅胶,滴加蒸馏水至初润,消耗水的体积为 48ml。将果糖质量浓度为 15%的水溶液用硫酸调节 pH 值等于 2,并使得硅胶与混合溶液的质量比为 1 : 9,在温度为 70℃下将硅胶与果糖酸性溶液充分混合搅拌 3.5 小时,在 100℃中干燥 16 小时,然后在 900℃中真空焙烧 8 小时。

[0035] 按最终催化剂钴含量 2wt%计,称取三水硝酸钴 2.82g,加蒸馏水至 48g,待完全溶解,加入上述改性后的载体硅胶中浸渍,老化 3 小时,80℃干燥 12 小时,在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钴含量 20wt%,Ni 含量 1%计,称取六水硝酸钴 29.64g 及六水硝酸镍

1. 48g, 加蒸馏水至 48g, 待完全溶解, 加入上述浸渍钴后的样品中, 老化 3 小时, 80℃干燥 12 小时, 在 350℃中焙烧 4 小时。所得催化剂记为 CFT-6。催化剂活性评价实验条件同实施例 1。CFT-6 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

[0036] 比较例:

[0037] 称取市售硅胶 30g, 滴加蒸馏水至初润, 消耗水的体积为 48ml, 将 48ml 浓度为 15% 乙醇胺溶液, 在 80℃下加入硅胶中, 搅拌。老化 30 小时, 90℃干燥 16 小时。按最终催化剂钴含量 2wt% 计, 称取三水硝酸钴 2.82g, 加蒸馏水至 48g, 待完全溶解, 加入上述改性后的载体硅胶中浸渍, 老化 3 小时, 80℃干燥 12 小时, 在 350℃中焙烧 4 小时。按最终催化剂钴含量 20wt%, Pt 含量 0.1% 计, 称取六水硝酸钴 29.64g 及氯铂酸, 加蒸馏水至 48g, 待完全溶解, 加入上述浸渍钴后的样品中, 老化 3 小时, 80℃干燥 12 小时, 在 350℃中焙烧 4 小时。所得催化剂记为 CB-1。催化剂活性评价实验条件同实施例 1。CB-1 催化剂费托合成反应结果如表 1 所示。

[0038] 表 1 催化剂的反应性能

[0039]

催化剂	初始活性及选择性		100h		200h	
	CO 转化率 (%)	CH <sub>4</sub> 选择性 (wt%)	CO 转化率 (%)	CH <sub>4</sub> 选择性 (wt%)	CO 转化率 (%)	CH <sub>4</sub> 选择性 (wt%)
CFT-1	80.7	8.4	67.1	8.0	64.7	9.6
CFT-2	80.3	7.3	64.6	7.2	62.6	10.1
CFT-3	84.7	7.7	67.7	8.4	63.6	9.2
CFT-4	81.8	7.4	63.9	8.7	59.8	9.4
CFT-5	80.6	7.1	64.9	8.4	61.7	9.5
CFT-6	82.9	7.4	66.5	8.1	62.8	9.3
CB-1	81.5	9.7	64.7	10.7	57.9	12.7