



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105582970 B

(45)授权公告日 2017. 10. 10

(21)申请号 201410581924.5

C07C 29/154(2006.01)

(22)申请日 2014.10.27

C07C 29/157(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C07C 31/04(2006.01)

申请公布号 CN 105582970 A

C07C 31/02(2006.01)

(43)申请公布日 2016.05.18

(56)对比文件

(73)专利权人 中国科学院大连化学物理研究所

US 2008/0293563 A1,2008.11.27,

地址 116023 辽宁省大连市中山路457号

CN 1509816 A,2004.07.07,

(72)发明人 丁云杰 裴彦鹏 朱何俊 董文达

CN 103521249 A,2014.01.22,

杜虹 王涛 吕元

CN 102266790 A,2011.12.07,

审查员 杨磊

(74)专利代理机构 北京科迪生专利代理有限责

任公司 11251

代理人 杨学明 孟卜娟

(51)Int.Cl.

B01J 27/22(2006.01)

C07C 29/153(2006.01)

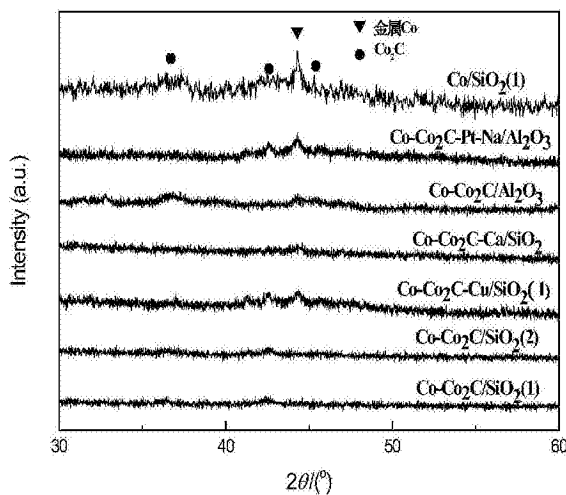
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种合成气为原料的低碳混合醇的催化剂及其制备方法

(57)摘要

一种合成气为原料的低碳混合醇的催化剂及其制备方法。所述催化剂的载体为SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,活性组分为Co<sub>2</sub>C和金属Co的复合物,助剂为Ca、Li、Na、Pt和Cu中的一种或几种。活性组分重量为6~35wt%,助剂重量为0.01~5wt%。采用浸渍等方法将催化剂活性组分和助剂负载在SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上,经过烘干、焙烧和还原活化制得还原态的金属Co催化剂前驱体,再将催化剂在CO气氛下进行炭化,使得金属Co炭化为Co<sub>2</sub>C。在合成气反应过程,部分Co<sub>2</sub>C原位分解为金属Co,从而形成Co<sub>2</sub>C和金属Co复合物的活性中心。按本发明制备的催化剂用于合成气为原料制低碳混合醇,具有较高的活性和合成醇的选择性,较低的甲醇分布。



1. 一种以合成气为原料制备低碳混合醇的催化剂,由载体、活性组分和助剂组成,其特征在于,所述载体为 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,活性组分为金属Co和 $\text{Co}_2\text{C}$ 复合物,助剂为Ca、Li、Na、Pt和Cu中的一种或几种,所述催化剂的载体比表面积为 $100\sim 500\text{ m}^2/\text{g}$ ,平均孔径为 $3\sim 30\text{ nm}$ ,孔容为 $0.3\sim 2.0\text{ mL/g}$ ;所述活性组分中钴元素重量为催化剂重量的 $10\sim 20\%$ ;所述助剂重量为催化剂重量的 $0.01\sim 5\%$ 。

2. 一种权利要求1所述的催化剂的制备方法,其特征在于,该方法包括催化剂的浸渍、烘干、焙烧、还原活化、炭化以及原位反应过程碳化钴的部分分解,反应时,金属Co有炭化为 $\text{Co}_2\text{C}$ 的趋势,达到金属钴和碳化钴在反应条件下的动态平衡,制备 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体负载的活性组分为金属Co和 $\text{Co}_2\text{C}$ 复合物的催化剂。

3. 如权利要求2所述的催化剂的制备方法,其特征在于该方法包括下述步骤:

(A) 制备 $\text{Co}_2\text{C}$ 前驱物:

(1) 采用浸渍方法将活性组分和助剂的可溶性盐的溶液浸渍在 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上;

(2) 浸渍后在室温下阴干,然后在 $373\sim 393\text{ K}$ 温度下空气气氛中烘干 $8\sim 24$ 小时;

(3) 将烘干的催化剂前驱物装填在反应器中,反应器为高压固定床反应器或高压流化床反应器,在氮气、氩气或空气气氛下 $473\sim 673\text{ K}$ 焙烧 $2\sim 10$ 小时,压力为常压,空速为 $300\text{ h}^{-1}\sim 1000\text{ h}^{-1}$ ,制得催化剂氧化态前驱物;

(4) 温度降至 $373\text{ K}$ 以下后切换为氢气,在纯氢气气氛下 $513\sim 703\text{ K}$ 还原 $6\sim 30$ 小时,压力为 $0.1\sim 1.0\text{ MPa}$ ,空速为 $300\text{ h}^{-1}\sim 1000\text{ h}^{-1}$ ,制得催化剂还原态金属Co前驱物;

(5) 温度降至 $473\text{ K}$ 以下后切换为CO,在纯CO气氛下 $473\sim 503\text{ K}$ 炭化 $10\sim 500$ 小时,压力为 $0.1\sim 10.0\text{ MPa}$ ,空速为 $300\text{ h}^{-1}\sim 1000\text{ h}^{-1}$ ,制得催化剂碳化态 $\text{Co}_2\text{C}$ 前驱物;

(B) 制备 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属Co复合物的活性中心:

用常规固定床反应器或浆态床反应器进行CO加氢反应,将上述(A)的 $\text{Co}_2\text{C}$ 前驱物置于固定床反应器或浆态床反应器,在 $\text{H}_2$ 和CO的混合气, $\text{H}_2$ 和CO的摩尔比为 $1\sim 3$ 的合成气气氛下,温度为 $473\sim 503\text{ K}$ ,压力为 $2.0\sim 4.0\text{ MPa}$ ,空速为 $300\text{ h}^{-1}\sim 3000\text{ h}^{-1}$ ,合成气连续进料,在催化剂床层进行CO加氢反应,反应尾气和产物持续出料,反应生成的液相产物先用热罐收集其重质组分,再用冷阱收集其轻质组分,热罐温度维持在 $383\sim 413\text{ K}$ ,冷阱温度维持在 $278\sim 283\text{ K}$ ;

反应时,部分 $\text{Co}_2\text{C}$ 分解为金属Co,部分金属Co炭化为 $\text{Co}_2\text{C}$ ,达到 $\text{Co}_2\text{C}$ 与金属Co物种之间相互转化的动态平衡,从而原位形成了 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属Co复合物的活性中心。

4. 权利要求1所述的催化剂在合成气为原料制备低碳混合醇中的应用,其特征在于,该应用具有较高的CO转化率和合成醇的选择性,较低的甲醇分布。

## 一种合成气为原料的低碳混合醇的催化剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于化工催化剂技术领域,具体涉及一种合成气为原料制备的低碳混合醇的催化剂,更具体地,涉及一种以 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体负载的钴基催化剂,活性组分为 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属Co的复合物,助剂为Ca、Li、Na、Pt和Cu中的一种或几种。

### 背景技术

[0002]  $\text{C}_1$ - $\text{C}_5$ 低碳混合醇应用十分广泛,可以用作清洁汽油添加剂、液体燃料和代油品以及化学品及化工原料。由合成气通过费托合成(F-T合成)反应直接合成低碳混合醇,具有较高的经济效益和资源利用优势。US 4513100公开了一种由碱金属和碱土金属改性的甲醇合成催化剂 $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ ,CO加氢合成的主要产物是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_6$ 直链和支链醇,副产物是少量的其它含氧化合物和烃类。法国石油研究所(IFP)研制了Cu-Co基CO加氢合成低碳醇催化剂(US 4122110和US 4291126)。美国Dow化学公司和联碳化学公司分别发现,由碱金属掺杂的 $\text{MoS}_2$ 新催化剂可以催化转化合成气为低碳直链混合醇。碱助剂的添加极大地抑制了催化剂上烃的生成、促进了醇类产物的生成,生成醇的选择性得到大幅度提高(WO 8503073和US 4882360)。CN 01130481公开了Mn-Ni-K- $\text{MoS}_2$ 催化剂,在 $\text{MoS}_2$ 基催化剂的制备中引入Mn元素,使得催化剂催化合成醇活性显著提高,同时, $\text{C}_2^+$ 醇的选择性有所提高,最高至62%。以上合成气为原料制低碳混合醇的专利技术合成的甲醇分布比重较大,达到40%左右,而甲醇为低附加值产品,制约了该工艺的经济性。

[0003]  $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体具有较高的比表面积和较大的孔径,其孔道以中孔为主,并且可以在2-50nm中孔范围内进行一定程度的调节和控制,可以满足催化反应的要求。 $\text{SiO}_2$ 以及 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体也被用来负载钴基催化剂,用于合成气转化领域,但是其CO加氢的产物一般为烃类,很少含有醇类含氧化合物。

[0004] 在合成低碳混合醇领域中,仍然需要研制新的合成醇的催化剂体系,改善和提高CO加氢合成醇的性能,尤其是降低甲醇的比重。

[0005] 本发明采用 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体负载可溶性钴盐,通过调节催化剂的制备方法,包括催化剂的浸渍、烘干、焙烧、还原活化、炭化,制得炭化钴前驱物,随后在在位反应过程碳化钴部分分解制得金属钴,并且在反应条件下,金属Co也有炭化为 $\text{Co}_2\text{C}$ 的趋势,这样达到 $\text{Co}_2\text{C}$ 与金属Co物种之间相互转化的动态平衡,制备 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体负载的活性组分为金属Co和 $\text{Co}_2\text{C}$ 复合物的催化剂。按本发明制备的催化剂用于合成气为原料制低碳混合醇,具有较高的活性和合成醇的选择性,较低的甲醇分布。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种性能优异的 $\text{SiO}_2$ 或 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体负载的用于CO加氢合成醇的催化剂及其制备方法和应用。

[0007] 为了实现本发明的上述目的,本发明提供了如下的技术方案:

[0008] 一种合成气为原料的低碳混合醇的催化剂,由载体、活性组分、助剂组成,所述载

体为SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,活性组分为金属Co和Co<sub>2</sub>C复合物,助剂为Ca、Li、Na、Pt和Cu中的一种或几种。

[0009] 按照所述的催化剂,其中所述载体比表面积为100~500m<sup>2</sup>/g,平均孔径为3~30nm,孔容为0.3~2.0mL/g。

[0010] 按照所述的催化剂,其中所述载体比表面积为200~400m<sup>2</sup>/g,平均孔径为5~20nm,孔容为0.5~1.5mL/g。

[0011] 按照所述的催化剂,其中所述活性组分含钴的化合物为硝酸钴、草酸钴或柠檬酸钴,其重量为催化剂重量的6~35%。

[0012] 按照所述的催化剂,其中所述活性组分钴元素重量为催化剂重量的10~20%。

[0013] 按照所述的催化剂,其中所述助剂重量为催化剂重量的0.01~5%。

[0014] 按照所述的催化剂,其中所述助剂重量为催化剂重量的0.02~2%。

[0015] 本发明同时提供了上述催化剂的制备方法,包括催化剂的浸渍、烘干、焙烧、还原活化、炭化以及原位反应过程碳化钴的部分分解,反应时,金属Co有炭化为Co<sub>2</sub>C的趋势,达到金属钴和炭化钴在反应条件下的动态平衡,制备SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体负载的活性组分为金属Co和Co<sub>2</sub>C复合物的催化剂。

[0016] 如所述的催化剂的制备方法,包括下述步骤:

[0017] (A) 制备Co<sub>2</sub>C前驱物:

[0018] (1) 采用浸渍方法将活性组分和助剂的可溶性盐的溶液浸渍在SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上载体上;

[0019] (2) 浸渍后在室温下阴干,在373~393K温度下空气气氛中烘干8~24小时;

[0020] (3) 将烘干的催化剂前驱物装填在反应器中,反应器用高压固定床反应器,或高压流化床反应器,在氮气、氩气或空气气氛下473~673K焙烧2~10小时,压力为常压,空速为300h<sup>-1</sup>~1000h<sup>-1</sup>,制得催化剂氧化态前驱物;

[0021] (4) 温度降至373K以下,在氢气气氛下513~703K还原6~30小时,压力为0.1~1.0MPa,空速为300h<sup>-1</sup>~1000h<sup>-1</sup>,制得催化剂还原态金属Co前驱物;

[0022] (5) 温度降至473K以下,在CO气氛下473~503K炭化10~500小时,压力为0.1~10.0MPa,空速为300h<sup>-1</sup>~1000h<sup>-1</sup>,制得催化剂碳化态Co<sub>2</sub>C前驱物;

[0023] (B) 制备Co<sub>2</sub>C和金属Co复合物的活性中心:

[0024] 用常规固定床反应器,或浆态床反应器进行CO加氢反应,将上述(A)的Co<sub>2</sub>C前驱物置于固定床反应器或浆态床反应器,在H<sub>2</sub>和CO的混合气,H<sub>2</sub>和CO的摩尔比为1~3的合成气气氛下,温度为473~503K,压力为2.0~4.0MPa,空速为300h<sup>-1</sup>~3000h<sup>-1</sup>,合成气连续进料,在催化剂床层进行CO加氢反应,反应尾气和产物持续出料,反应生成的液相产物先用热罐收集其重质组分,再用冷阱收集其轻质组分,热罐温度维持在383~413K,冷阱温度维持在278~283K;

[0025] 反应时,部分Co<sub>2</sub>C分解为金属Co,部分金属Co炭化为Co<sub>2</sub>C,达到Co<sub>2</sub>C与金属Co物种之间相互转化的动态平衡,从而原位形成了Co<sub>2</sub>C和金属Co复合物的活性中心。

[0026] 本发明还提供了上述催化剂在合成气为原料制备低碳混合醇中的应用,具有较高的CO转化率和合成醇的选择性,较低的甲醇分布。

[0027] 按本发明制备的催化剂,具有较高的CO转化率,较低的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>气态烃选择性,较高的

合成低碳混合醇的选择性, 较低的甲醇分布。另外, 采用Ca、Li、Na、Pt和Cu助剂, 改善和提高催化剂合成醇的活性和选择性。

[0028] 本发明的技术方案可以更加详尽地表述如下:

[0029] 按本发明提供的一种制备催化剂, 其中载体为SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其比表面积为100~500m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为3~30nm, 孔容为0.3~2.0mL/g。优选的载体比表面积为200~400m<sup>2</sup>/g, 平均孔径为5~20nm, 孔容为0.5~1.5mL/g。其活性组分为活性组分为金属Co和Co<sub>2</sub>C复合物, 含钴的化合物为硝酸钴、草酸钴和柠檬酸钴的一种, 优选为硝酸钴。其重量为6~35%, 优选钴元素重量含量为10~20%。助剂组分为Ca、Li、Na、Pt和Cu中的一种或几种, 添加助剂可以调变催化剂的结构和电子性质, 可以改善和提高催化剂的合成醇性能。助剂重量为0.01~5%, 优选助剂重量含量为0.02~2%。采用浸渍方法将催化剂组分负载到载体上; 用于浸渍液中所含有的组分包括催化剂活性组分和助剂组分。

[0030] 本发明提供用于CO加氢合成低碳混合醇的催化剂具体的制备方法如下: 以为SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体, 将Co的可溶性溶液和助剂的可溶性溶液浸渍在SiO<sub>2</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体上, 浸渍时可以先浸催化剂的活性组分后浸催化剂助剂组分, 或先浸催化剂助剂组分后浸催化剂活性组分, 也可以采用共浸的方法; 催化剂浸渍后在室温下阴干, 将阴干样品在373~393K温度下空气气氛中烘干8~24小时; 将烘干的催化剂前驱物装填在反应器中, 反应器可采用高压固定床反应器, 也可采用高压流化床反应器。在氮气、氩气或空气气氛下473~673K焙烧2~10小时, 压力为常压, 空速为300h<sup>-1</sup>~1000h<sup>-1</sup>, 制得催化剂氧化态前驱物; 温度降至373K以下, 在氢气气氛下513~703K还原6~30小时, 压力为0.1~1.0MPa, 空速为300h<sup>-1</sup>~1000h<sup>-1</sup>, 制得催化剂还原态前驱物; 温度降至473K以下, 在CO气氛下473~503K炭化10~500小时, 压力为0.1~10.0MPa, 空速为300h<sup>-1</sup>~1000h<sup>-1</sup>, 制得催化剂碳化态(Co<sub>2</sub>C)前驱物。

[0031] 将上述Co<sub>2</sub>C前驱物置于固定床反应器或浆态床反应器, 在合成气(H<sub>2</sub>和CO的摩尔比为1~3)气氛下, 温度为473~503K, 压力为2.0~4.0MPa, 空速为300h<sup>-1</sup>~3000h<sup>-1</sup>, 合成气连续进料, 在催化剂床层进行CO加氢反应, 反应尾气和产物持续出料, 反应生成的液相产物先用热罐收集其重质组分, 再用冷阱收集其轻质组分。热罐温度维持在383~413K, 冷阱温度维持在278~283K。

[0032] 在反应过程, 部分Co<sub>2</sub>C分解为金属Co, 并且在反应条件下, 金属Co也有炭化为Co<sub>2</sub>C的趋势, 这样达到Co<sub>2</sub>C与金属Co物种之间相互转化的动态平衡, 从而原位形成了Co<sub>2</sub>C和金属Co复合物的活性中心。

## 附图说明

[0033] 图1为催化剂A、B、F和G在固定床反应器或高压流化床反应器炭化处理后、反应前的催化剂XRD谱图。

[0034] 图2为催化剂A、B、D、E、F和H在固定床反应器中反应后的催化剂XRD谱图, 以及催化剂G在浆态床反应器中反应后的催化剂XRD谱图。

## 具体实施方式

[0035] 下面结合附图, 通过具体实施例对本发明做进一步说明, 并不以此来限定本发明。

[0036] 实施例1

[0037] 采用两种不同比表面积和孔径的 $\text{SiO}_2$ 作为催化剂载体,分别标记为 $\text{SiO}_2$  (1) 和 $\text{SiO}_2$  (2)。 $\text{SiO}_2$ 的比表面积和孔径分布测定在QUANTACHROME公司的AS-1型吸附仪上进行。样品先在623K下脱气处理3h,在液氮温度下进行氮吸附测试, $\text{N}_2$ 分子横截面积取 $0.162\text{nm}^2$ 。用BET法计算样品的比表面积,用BJH法计算孔分布。所测得的 $\text{SiO}_2$  (1) 和 $\text{SiO}_2$  (2) 的比表面积分别为 $203\text{m}^2/\text{g}$ 和 $337\text{m}^2/\text{g}$ ,平均孔径分别为19.3nm和12.5nm,孔容分别为 $0.98\text{mL}/\text{g}$ 和 $1.05\text{mL}/\text{g}$ 。

[0038] 催化剂A的组成为 $\text{Co}-\text{Co}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  (1),其中,金属Co的重量百分含量为15%, $\text{Co}-\text{Co}_2\text{C}$ 表示为金属Co和 $\text{Co}_2\text{C}$ 的复合物,下同。以20~40目 $\text{SiO}_2$  (1) 为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克 $\text{SiO}_2$  (1),称取8.70克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于12克去离子水中,采用常规浸渍法将硝酸钴溶液负载在 $\text{SiO}_2$  (1) 载体上。室温下阴干,在烘箱中393K温度下烘干8小时。随后在马弗炉中623K温度下焙烧4小时,得到Co重量含量为15%的催化剂氧化物前驱物。

[0039] 取4mL催化剂A的氧化物前驱物,装填在固定床反应器中,固定床反应器的内径为10mm,长度为40mm。通入纯氢进行还原活化,还原压力为常压,空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,还原温度543K,时间为24小时,即得主活性组分为金属钴的催化剂。活化以后催化剂床层温度降至373K以下,切换纯CO进行炭化,炭化压力为常压,空速为 $500\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为493K,时间为140小时,制得催化剂碳化钴( $\text{Co}_2\text{C}$ )前驱物。炭化后催化剂床层温度降至室温,通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积%CO)进行反应,反应温度为493K,反应压力为3.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。本实施例中的催化剂反应前期过程也为整个催化剂制备过程的一个步骤,在该过程,部分 $\text{Co}_2\text{C}$ 分解为金属Co,并且在反应条件下,金属Co也有炭化为 $\text{Co}_2\text{C}$ 的趋势,这样原位形成 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属Co复合物的催化活性中心。以下实施例相同。

[0040] 实施例2

[0041] 催化剂B的组成为 $\text{Co}-\text{Co}_2\text{C}/\text{SiO}_2$  (2),其中,金属Co的重量百分含量为15%。以20~40目 $\text{SiO}_2$  (2) 为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克 $\text{SiO}_2$  (2),称取8.70克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于12克去离子水中,采用常规浸渍法将硝酸钴溶液负载在 $\text{SiO}_2$  (2) 载体上。室温下阴干,在烘箱中383K温度下烘干6小时。随后在马弗炉中603K温度下焙烧6小时,得到Co重量含量为15%的催化剂氧化物前驱物。

[0042] 取4mL催化剂B的氧化物前驱物,装填在固定床反应器中。通入纯氢进行还原活化,还原压力为常压,空速为 $800\text{h}^{-1}$ ,还原温度543K,时间为20小时。活化以后催化剂床层温度降至373K以下,切换纯CO进行炭化,炭化压力为常压,空速为 $600\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为493K,时间为145小时。炭化后催化剂床层温度降至室温,通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积%CO)进行反应,反应温度为493K,反应压力为3.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

[0043] 实施例3

[0044] 催化剂C的组成为 $\text{Co}-\text{Co}_2\text{C}-\text{Li}/\text{SiO}_2$  (1) 其中,金属Co的重量百分含量为15%,Li的重量百分含量为0.02%。以20~40目 $\text{SiO}_2$  (1) 为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克 $\text{SiO}_2$  (1),称取8.70克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.02克 $\text{LiNO}_3$ 溶解于12克去离子水中,采用常规浸渍法将硝酸钴和硝酸锂混合溶液负载在 $\text{SiO}_2$  (1) 载体上。室温下阴干,在烘箱中383K温度下烘干6小时。随后在马弗炉中623K温度下焙烧8小时,得到Co重量含量为15%、Li重量含量为0.02%的催化剂氧化物前驱物。

[0045] 取10mL催化剂C的氧化物前驱物,研磨至150目以下粉末,置于高压流化床反应器中,高压流化床反应器的直径为20mm,体积为100mL,通入氢气在流化状态下进行还原活化,

还原压力为0.5MPa,空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,还原温度523K,时间为8小时。活化以后催化剂床层温度降至373K以下,切换纯CO进行炭化,炭化压力为1.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为493K,时间为80小时。炭化后催化剂床层温度降至室温,切换 $\text{H}_2$ ,压力为常压,空速为 $2000\text{h}^{-1}$ ,将催化剂吹扫至预先装填有液体石蜡(装填量为500mL)的浆态床反应器。通入合成气(含有66.6体积% $\text{H}_2$ 、33.4体积%CO)进行反应,反应温度为493K,反应压力为3.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

#### [0046] 实施例4

[0047] 催化剂D的组成为Co-Co<sub>2</sub>C-Cu/SiO<sub>2</sub>(1)。以20~40目SiO<sub>2</sub>(1)为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克SiO<sub>2</sub>(1),采用分布浸渍法进行浸渍。称取1.88克Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O溶解于12克去离子水中,将硝酸铜溶液负载在SiO<sub>2</sub>(1)载体上。室温下阴干,在烘箱中383K温度下烘干4小时。随后在马弗炉中673K温度下焙烧2小时。9.13克Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解于12克去离子水中,将硝酸钴溶液负载在焙烧后的样品上,室温下阴干,在烘箱中383K温度下烘干6小时。随后在马弗炉中623K下温度下焙烧8小时,得到Co重量含量为15%、Cu重量含量为4%的催化剂氧化物前驱物。

[0048] 取4mL催化剂D的氧化物前驱物,装填在固定床反应器中。通入纯氢进行还原活化,还原压力为常压,空速为 $800\text{h}^{-1}$ ,还原温度533K,时间为10小时。还原后催化剂床层温度降至373K以下,切换纯CO进行炭化,炭化压力为2.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为493K,时间为50小时。炭化后催化剂床层温度降至室温,通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积%CO)进行反应,反应温度为493K,反应压力为3.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

#### [0049] 实施例5

[0050] 催化剂E组成为Co-Co<sub>2</sub>C-Ca/SiO<sub>2</sub>(1)。以20~40目SiO<sub>2</sub>(1)为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克SiO<sub>2</sub>(1),称取4.30克Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O和0.192克Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O溶解于12克去离子水中,采用常规浸渍法将硝酸钴和硝酸钙混合溶液负载在SiO<sub>2</sub>(1)载体上。室温下阴干,在烘箱中393K温度下烘干2小时,随后在马弗炉中613K温度下焙烧8小时,得到Co重量含量为8%、Ca重量含量为0.3%的催化剂氧化物前驱物。

[0051] 取4mL催化剂E的氧化物前驱物,装填在固定床反应器中。通入纯氢进行还原活化,还原压力为常压,空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,还原温度543K,时间为8小时。还原后催化剂床层温度降至373K以下,切换纯CO进行炭化,炭化压力为3.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为493K,时间为20小时。炭化后催化剂床层温度降至室温,通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积%CO)进行反应,反应温度为493K,反应压力为3.0MPa,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

#### [0052] 实施例6

[0053] 催化剂F组成为Co-Co<sub>2</sub>C/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积和孔径分布测定在QUANTACHROME公司的AS-1型吸附仪上进行。样品先在623K下脱气处理3h,在液氮温度下进行氮吸附测试,N<sub>2</sub>分子横截面积取 $0.162\text{nm}^2$ 。用BET法计算样品的比表面积,用BJH法计算孔分布。所测得的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的比表面积为 $105\text{m}^2/\text{g}$ ,平均孔径为21.0nm,孔容为 $0.55\text{mL}/\text{g}$ 。

[0054] 以20~40目Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,称取8.70克Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O溶解于12克去离子水中,采用常规浸渍法将硝酸钴溶液负载在Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体上。室温下阴干,在烘箱中383K温度下烘干12小时。随后在马弗炉中623K温度下焙烧6小时,得到Co重量含量为15%的催化剂氧化物前驱物。

[0055] 取4mL催化剂F的氧化物前驱物,装填在固定床反应器中。通入纯氢进行还原活化,

还原压力为常压,空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,还原温度 $543\text{K}$ ,时间为24小时,即得主活性组分为金属钴的催化剂。活化以后催化剂床层温度降至 $373\text{K}$ 以下,切换纯 $\text{CO}$ 进行炭化,炭化压力为常压,空速为 $500\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为 $493\text{K}$ ,时间为140小时,制得催化剂碳化钴( $\text{Co}_2\text{C}$ )前驱物。炭化后催化剂床层温度降至室温,通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积% $\text{CO}$ )进行反应,反应温度为 $493\text{K}$ ,反应压力为 $3.0\text{MPa}$ ,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

#### [0056] 实施例7

[0057] 催化剂G组成为 $\text{Co-Co}_2\text{C-Pt-Na/Al}_2\text{O}_3$ 。以20~40目 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,称取0.07克 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于2克去离子水中,称取12.36克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.023克 $\text{NaNO}_3$ 溶解于10克去离子水中,将两种溶液充分混合,采用常规浸渍法将硝酸钴和氯铂酸混合溶液负载在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 载体上。室温下阴干,在烘箱中 $393\text{K}$ 温度下烘干6小时。随后在马弗炉中 $623\text{K}$ 温度下焙烧4小时,得到 $\text{Co}$ 重量含量为20%、 $\text{Pt}$ 重量含量为0.02%、 $\text{Na}$ 重量含量为0.05%的催化剂氧化物前驱物,催化剂标记为 $\text{Co-Co}_2\text{C-Pt-Na/Al}_2\text{O}_3$ 。

[0058] 取10mL催化剂G的氧化物前驱物,研磨至150目以下粉末,置于高压流化床反应器中,高压流化床反应器的直径为20mm,体积为100mL,通入氢气在流化状态下进行还原活化,还原压力为常压,空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,还原温度 $533\text{K}$ ,时间为10小时。活化以后催化剂床层温度降至室温,切换纯 $\text{CO}$ 进行炭化,炭化压力为 $3.0\text{MPa}$ ,空速为 $500\text{h}^{-1}$ ,炭化温度为 $493\text{K}$ ,时间为10小时。炭化后催化剂床层温度降至室温,切换 $\text{H}_2$ ,压力为常压,空速为 $2000\text{h}^{-1}$ ,将催化剂吹扫至预先装填有液体石蜡(装填量为500mL)的浆态床反应器。通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积% $\text{CO}$ )进行反应,反应温度为 $493\text{K}$ ,反应压力为 $3.0\text{MPa}$ ,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

#### [0059] 对比例1

[0060] 催化剂H的组成为 $\text{Co/SiO}_2(1)$ 。以20~40目 $\text{SiO}_2(1)$ 为载体,催化剂按照下述步骤制备。称取10克 $\text{SiO}_2(1)$ ,称取8.70克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于12克去离子水中,采用常规浸渍法将硝酸钴溶液负载在 $\text{SiO}_2(1)$ 载体上。室温下阴干,在烘箱中 $393\text{K}$ 温度下烘干8小时。随后在马弗炉中 $623\text{K}$ 温度下焙烧4小时,得到 $\text{Co}$ 重量含量为15%的催化剂氧化物前驱物。

[0061] 取4mL催化剂H的氧化物前驱物,装填在固定床反应器中,固定床反应器的内径为10mm,长度为40mm。通入纯氢进行还原活化,还原压力为常压,空速为 $1000\text{h}^{-1}$ ,还原温度 $543\text{K}$ ,时间为24小时,即得主活性组分为金属钴的催化剂。活化以后催化剂床层温度降至 $373\text{K}$ 以下,通入合成气(含有50.0体积% $\text{H}_2$ 、50.0体积% $\text{CO}$ )进行反应,反应温度为 $493\text{K}$ ,反应压力为 $3.0\text{MPa}$ ,空速为 $500\text{h}^{-1}$ 。

[0062] 催化剂A、B、D、E、F和H的评价在通过固定床反应器中进行。在反应过程,部分 $\text{Co}_2\text{C}$ 分解为金属 $\text{Co}$ ,此外,在反应条件下,金属 $\text{Co}$ 也有炭化为 $\text{Co}_2\text{C}$ 的趋势,这样达到 $\text{Co}_2\text{C}$ 与金属 $\text{Co}$ 物种之间相互转化的动态平衡,从而原位形成了 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属 $\text{Co}$ 复合物的活性中心。在合成气(含有66.6体积% $\text{H}_2$ 、33.4体积% $\text{CO}$ )气氛下,在 $220^\circ\text{C}$ , $3.0\text{MPa}$ 和 $\text{GHSV}=500\text{h}^{-1}$ 的条件下连续反应。反应生成的液相产物先用热罐收集其重质组分,再用冷阱收集其轻质组分。热罐温度为 $393\text{K}$ ,冷阱温度为 $280\text{K}$ 。反应经过48h进入稳定态后,液相产物每24h放样一次,热罐和冷阱收集的产品混合在一起,静置分成油相和水相,用HP-6890气相色谱仪在非极性毛细柱(5%PH ME毛细管柱),氢火焰离子化检测器(Flame Ionization Detector, FID)离线分析,尾气在Agilent Micro 3000微型色谱上进行在线分析。油相产物计算采用归一化法,水相产物分析以仲丁醇作内标分析其中的醇含量。评价结果列于表1。



[0063] 催化剂C和G评价在浆态床反应器中进行。催化剂在经过炭化处理,将催化剂吹扫至预先装填有液体石蜡(装填量为500mL)的浆态床反应器。通入合成气(含有66.6体积% H<sub>2</sub>、33.4体积% CO)进行反应,在反应过程,部分Co<sub>2</sub>C分解为金属Co,此外,在反应条件下,金属Co也有炭化为Co<sub>2</sub>C的趋势,这样达到Co<sub>2</sub>C与金属Co物种之间相互转化的动态平衡,从而原位形成了Co<sub>2</sub>C和金属Co复合物的活性中心。在合成气(含有66.6体积% H<sub>2</sub>、33.4体积% CO)气氛下,在493K,3.0MPa和GHSV=500h<sup>-1</sup>的条件下连续反应。反应生成的液相产物先用热罐收集其重质组分,再用冷阱收集其轻质组分。热罐温度为393K,冷阱温度为280K。反应经过48h进入稳定态后,液相产物每24h放样一次,热罐和冷阱收集的产品混合在一起,静置分成油相和水相,用HP-6890气相色谱仪在非极性毛细柱(5%PH ME毛细管柱),氢火焰离子化检测器离线分析,尾气在Agilent Micro 3000微型色谱上进行在线分析。油相产物计算采用归一化法,水相产物分析以仲丁醇作内标分析其中的醇含量。评价结果列于表1。

[0064] 采用XRD测定催化剂A、B、F和G炭化后、反应前的Co物种的晶相,并测定催化剂A、B、D、E、F、G和H反应后催化剂中Co的晶相,XRD测试在PANalytical公司X'Pert PRO型X射线衍射仪上进行。Cu k<sub>α1</sub>辐射源,管压40kV,管流40mA,扫描范围为2θ=5°-75°,扫描速度为0.2°/s。炭化后、反应前的催化剂XRD图见图1,反应后的催化剂XRD图见图2。

[0065] 表1催化剂(A-H)上CO加氢制低碳混合醇的反应性能

[0066]

催化剂	催化剂组成	CO 转化率, %	选择性 ( 碳数, %)				醇分布 (重量, %)		
			C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> 烃	CO <sub>2</sub>	C <sub>5+</sub> 烃	醇	甲醇	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub> 醇	C <sub>6+</sub> 醇
A	Co-Co <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> (1)	43.9	13.3	4	17.1	65.6	19.3	76.5	4.2
B	Co-Co <sub>2</sub> C/SiO <sub>2</sub> (2)	8.8	21.5	1.6	15.8	61.1	23.1	74.9	2
C	Co-Co <sub>2</sub> C-Li/SiO <sub>2</sub> (1) *	62.2	19.1	1.6	19.2	60.1	15	73.2	11.8
D	Co-Co <sub>2</sub> C-Cu/SiO <sub>2</sub> (1)	56.5	16.8	2.8	10.3	70.1	25.3	72	2.7
E	Co-Co <sub>2</sub> C-Ca/SiO <sub>2</sub> (1)	20.2	17.7	1.3	12.5	68.5	21.5	74.6	3.9
F	Co-Co <sub>2</sub> C/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.4	12.0	1.7	78.1	8.2	20.9	59.4	19.7
G	Co-Co <sub>2</sub> C-Pt-Na/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	69.9	18.8	3.1	23.5	54.6	7.8	73.9	18.3
H	Co/SiO <sub>2</sub> (1)	51.3	21.2	3.8	74.5	0.5	37.6	62.4	0

[0067] 表1:反应条件:温度:493K;压力3.0MPa;空速500h<sup>-1</sup>;反应时间:48小时;\*为浆态床反应数据,未特殊说明均为固定床反应数据。

[0068] 由表1可见,实施例中采用SiO<sub>2</sub>(1)负载的Co-Co<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>(1)催化剂表现出了良好的CO加氢合成醇的性能。其CO转化率为43.9%,C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>气态烃选择性低为13.3%,C<sub>5+</sub>烃的选择性为17.1%,合成醇的选择性高达65.6%。在醇类产品,C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>低碳醇在醇中的分布高达76.5%,甲醇的分布为19.3%,C<sub>6+</sub>高碳醇的分布仅为4.2%。说明Co-Co<sub>2</sub>C/SiO<sub>2</sub>(1)催化剂上CO加氢合成了以低碳混合醇为主的产物,并且甲醇分布较低。对比例1提供的催化剂为SiO<sub>2</sub>

(1) 负载的常规费托合成钴基催化剂,其合成醇的性能极低,产品基本上为烃类化合物,说明本发明提供的催化剂所具有的优异合成醇性能主要源于本发明独特的制备方法。 $\text{SiO}_2$  (2) 负载的 $\text{Co-Co}_2\text{C/SiO}_2$  (2) 催化剂活性稍低,但仍具有较高的合成低碳醇选择性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  负载的钴基催化剂具有较高的CO加氢合成低碳混合醇选择性。

[0069] 采用Li、Cu、Ca、Pt和Na等助剂调变的催化剂合成低碳醇的活性和选择性得到明显提高。

[0070]  $\text{Co-Co}_2\text{C-Li/SiO}_2$  (1) 和 $\text{Co-Co}_2\text{C-Pt-Na/Al}_2\text{O}_3$  催化剂采用浆态床反应器进行CO加氢反应,具有较高的合成低碳醇活性和选择性,表明本专利提供的催化剂既能适用于固定床反应器,也能适用于浆态床反应器。

[0071] 图1为催化剂A、B、F和G在固定床反应器或高压流化床反应器炭化处理、反应前的催化剂XRD谱图。可见,这四个催化剂均只含有 $\text{Co}_2\text{C}$ 的衍射峰,表明催化剂在炭化后、反应前钴的形态为 $\text{Co}_2\text{C}$ 。

[0072] 图2为催化剂A、B、D、E、F和H在固定床反应器中反应后的催化剂XRD谱图,以及催化剂G在浆态床反应器中反应后的催化剂XRD谱图。可见,A、B、D、E、F、G反应后的催化剂均含有 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属Co的衍射峰。对比图1和图2,说明催化剂在反应过程中,部分 $\text{Co}_2\text{C}$ 分解为金属Co,并且达到 $\text{Co}_2\text{C}$ 与金属Co物种之间相互转化的动态平衡,从而形成了 $\text{Co}_2\text{C}$ 和金属Co复合物的活性中心。从图中也可看出,催化剂中添加Cu等助剂后,Co物种的 $\text{Co}_2\text{C}$ 衍射峰变强,表明Cu的添加促进了 $\text{Co}_2\text{C}$ 物种的形成。对比例1为采用常规方法制备的费托合成钴基催化剂,XRD谱图显示其只有金属Co的衍射峰,说明只含有金属Co物种。

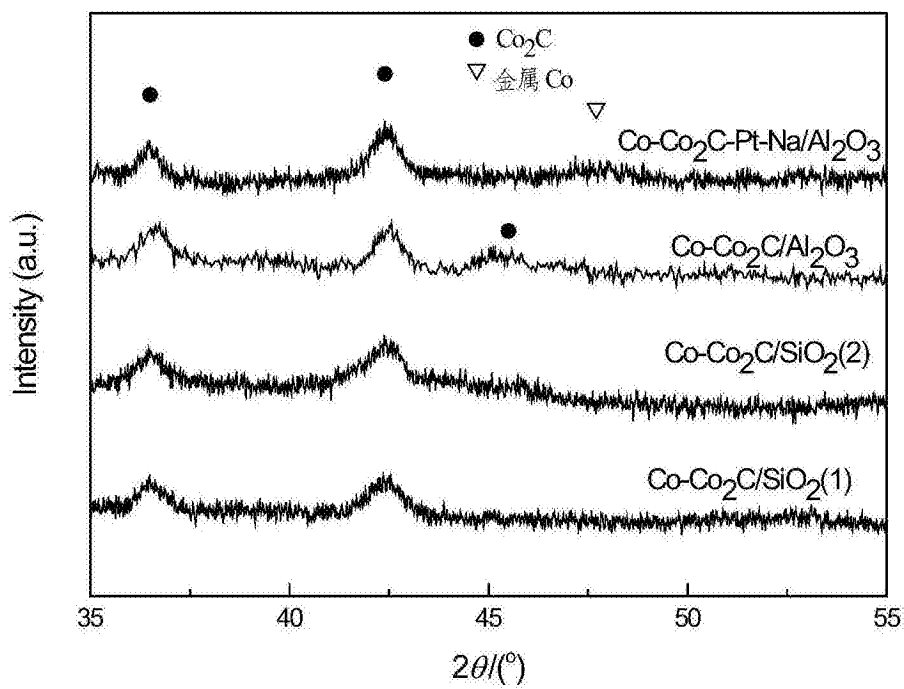


图1

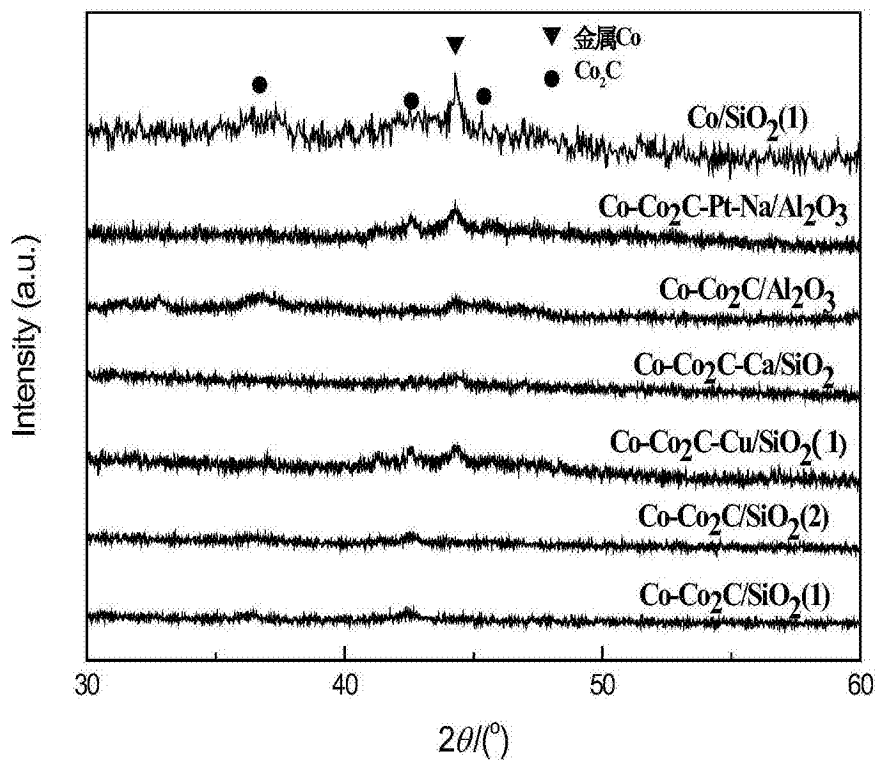


图2