



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101809123 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 30

(21) 申请号 200880109696. 4

(22) 申请日 2008. 08. 05

(30) 优先权数据

2007/06647 2007. 08. 10 ZA

2007/06948 2007. 08. 10 ZA

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 03. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2008/053137 2008. 08. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/022263 EN 2009. 02. 19

(73) 专利权人 SASOL 技术股份有限公司

地址 南非约翰内斯堡

(72) 发明人 J·J·胡塞尔 M·J·扬塞梵维伦

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

C10G 2/00(2006. 01)

B01J 23/745(2006. 01)

B01J 37/18(2006. 01)

C07C 1/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1803281 A, 2006. 07. 19, 说明书第 3 页第 4 段.

CN 1495148 A, 2004. 05. 12, 说明书摘要.

CN 1803281 A, 2006. 07. 19, 说明书第 3 页第 4 段.

Robert J. O'Brien et al.. Activity and selectivity of precipitated iron Fischer-Tropsch catalysts. 《Catalysis Today》. 1997, 第 36 卷 325.

审查员 李锐

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

烃合成方法

(57) 摘要

本发明涉及烃合成方法。更具体地,但并不是排他性地,本发明涉及使用活化催化剂的费托方法,并涉及这种活化催化剂的用途,其中所述费托方法的条件有助于实现低的酸选择性。更具体地,本发明涉及三相低温费托(LTFT)方法,其中通过使H₂与CO在反应区内在铁基费托催化剂的存在下进行接触而将H₂和CO的进料转化成烃及其可能的氧化产物,其中进料中H₂:CO的摩尔比为0.5~小于1.0,且其中根据下列步骤对所述铁基费托催化剂进行活化:(a)提供铁基催化剂,其包括处于正氧化态的铁;和(b)在反应器中将所述铁基催化剂与选自CO以及H₂与CO的组合的还原气体接触;还原温度为至少245℃且低于280℃;还原气体压力为高于0.5MPa且不大于2.2MPa;且进料至反应器的总还原气体的GHSV为至少6000ml(N)/g催化剂/h,由此将催化剂中的处于正氧化态的铁还原。

CN 101809123 B

1. 一种三相低温费托 (LTFT) 方法, 其中通过使 H_2 与 CO 在反应区内在铁基费托催化剂的存在下进行接触而将 H_2 和 CO 的进料转化成烃及其可能的氧化产物, 其中进料中 H_2 : CO 的摩尔比为 0.5 ~ 小于 1.0, 且其中根据下列步骤对所述铁基费托催化剂进行活化:

(a) 提供铁基催化剂, 其包括处于正氧化态的铁; 和

(b) 在反应器中将所述铁基催化剂与选自 CO 以及 H_2 : CO 摩尔比为 100 : 1 至 1 : 100 的 H_2 与 CO 的组成的还原气体接触; 还原温度为至少 245°C 且低于 280°C; 还原气体压力为高于 0.5MPa 且不大于 2.2MPa; 且进料至反应器的总还原气体的 GHSV 为至少 6000ml (N) /g 催化剂 /h, 由此将催化剂中的处于正氧化态的铁还原。

2. 权利要求 1 的方法, 其中每 1 摩尔 CO 转化成烃及其可能的氧化产物就生成小于 1.0×10^{-3} 摩尔的 COOH。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述铁基催化剂包括选自碱金属源、碱土金属源、Cu 源和 Si 源的一种或多种助催化剂。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述铁基催化剂包括每 100g Fe 在 0.5 ~ 8g 之间的 Cu。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述还原气体包含 H_2 与 CO 的混合物, 在所述还原气体中 H_2 : CO 之比为 5 : 1 ~ 1 : 5。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述还原温度为 250°C ~ 265°C。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述还原气体的 GHSV 为至少 10000ml (N) /g 催化剂 /h。

8. 权利要求 1 的方法, 其中在所述进料中 H_2 : CO 之比为 0.60 ~ 0.85。

9. 权利要求 1 的方法, 其中在 150°C ~ 300°C 的温度下对所述进料中的 H_2 和 CO 实施转化。

10. 权利要求 1 的方法, 其中在大气压 ~ 3.5MPa 的压力下对所述进料中的 H_2 和 CO 实施转化。

11. 权利要求 1 的方法, 其中所述 H_2 和 CO 的进料的 GHSV 在 100 ~ 30000ml (n) /g 催化剂 /h 之间。

12. 权利要求 9 的方法, 其中所述 H_2 和 CO 的进料的 GHSV 为至少 1000ml (n) /g 催化剂 /h ~ 8000ml (n) /g 催化剂 /h。

烃合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及烃合成方法。更具体地,但并不是排他性地,本发明涉及使用活化催化剂的费托方法并涉及这种活化催化剂的用途,其中所述费托方法的条件有助于实现低的酸选择性。

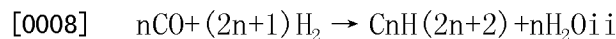
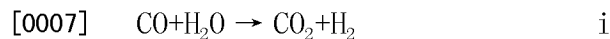
[0002] 发明背景

[0003] 费托 (FT) 方法包括在基于金属例如 Fe、Co 和 Ru 的催化剂的存在下对 CO 进行加氢。由该反应生成的产物为水、气体烃、液体烃和蜡质烃,这些烃可以是饱和或不饱和的。也生成了烃的氧化产物例如醇、酸、酮和醛。

[0004] 可方便地将非均相费托方法分为高温费托 (HTFT) 方法或低温费托 (LTFT) 方法。所述 HTFT 方法被描述为两相费托方法。其通常在 250°C ~ 400°C 的温度下实施且所使用的催化剂通常为铁基催化剂。通常,在流化床反应器中工业化实施所述方法。熟知的是,优选 HTFT 合成来生产高价值的线状烯烃,且催化剂仍被选为在流化床反应器中于高温下运行的铁催化剂。

[0005] 能够将所述 LTFT 法描述为三相费托方法。通常在 220°C ~ 310°C 的温度下实施所述方法,且所使用的催化剂通常为 Co 基催化剂或 Fe 基催化剂。实施该方法的条件导致产物在反应器中为液体且还可能为气相。因此,能够将该方法描述为三相法,其中在反应区内所述反应物为气相,至少一部分产物为液相且催化剂为固相。通常,在固定床反应器或淤浆床反应器中工业化实施该方法。

[0006] 使用 Fe 基催化剂的 LTFT 合成通常为选定的合成程序以将煤衍生的合成气 (H₂ 和 CO) 转化成烃产物。另外在本领域内熟知,Fe 基催化剂具有加氢和水煤气变换 (WGS) 活性,所述 WGS 反应 (下式 i) 与烃合成 (下式 ii) 期间烃的产生同时发生。



[0009] 出于商业原因,考虑 WGS 反应对烃合成反应的影响和烃合成反应对 WGS 反应的影响,期望以最经济的方式运行 FT 烃合成方法。在本领域中熟知,因为将在烃合成期间形成的水用作 WGS 反应中的反应物,且由于 WGS 反应消耗 CO 并产生氢气,因此在用于烃合成的进料 (合成气) 中氢气与 CO 之比可高于或低于用于烃合成反应中的氢气与 CO 的利用比 (即 $\Delta \text{H}_2 / \Delta \text{CO}$)。

[0010] 因此,已知利用具有低的氢气与 CO 之比、典型地在 0.5 和 1.3 之间的合成气,在高转化率下且反应器中水的分压低的条件下运行 FT 烃合成方法。

[0011] 然而,上述经济有利的条件对用于 FT 烃合成方法中的铁基催化剂的活性和稳定性存在影响。

[0012] 尽管在本领域中已经进行并报道了许多研究以试图发现能够在严格的上述条件下运行的铁基催化剂,但是对铁基催化剂进行活化的方式与在低羧酸选择性下催化剂所使用的选定的烃合成条件的组合对催化剂的稳定性和活性、以及对 FT 烃合成方法的烃产率的影响,尚未进行广泛研究。

[0013] Catalysis Today 36(1997)325 ;Canadian J. Chem. Eng. ,74(1996)399-404 ; Applied Catalysis. A :General 186(1999)255-275 ;Journal of Catalysis 155, (1995)366-375 和 Energy and Fuels,10(1996)921-926 对不同的催化剂活化程序及其对 FT 合成的影响进行了描述。公开了在活化期间所使用的不同的还原气体 (H_2 、CO 或 H_2 和 CO 的组合) 的影响。也公开了在不同压力和温度下的还原。然而,没有一篇文献公开本发明的活化条件。

[0014] 另外从本领域了解,较少将重点放在铁基催化剂活化方式与催化剂所使用的选定的烃合成条件的组合对烃产物的氧化产物的产率的影响上和更特别地对羧酸的产率的影响,该羧酸不仅对弱化所述催化剂的机械整体性存在影响,而且还腐蚀用来运行 FT 合成的设备 (B-TTeng, C-H Zang, J Yang, D-B Cao, J Chang, H-W Xiang and Y-W Li ;Fuel,84, (2005)791-800)。

[0015] 本申请人现在已经发现,在本文中列出的条件下对铁基催化剂进行活化与在考虑到 WGS 反应有利的条件下进行 FT 合成的组合允许这样的 FT 合成方法,其中烃的产率可接受而羧酸产率低,且对于本文中所述的特定条件下运行的方法,在下述条件下活化的催化剂具有良好的催化剂寿命和活性。

[0016] 发明概述

[0017] 根据本发明的第一方面,提供一种三相低温费托 (LTFT) 方法,其中通过使 H_2 与 CO 在反应区内在铁基费托催化剂的存在下进行接触而将 H_2 和 CO 的进料转化成烃及其可能的氧化产物,其中进料中 H_2 : CO 的摩尔比为 0.5 ~ 小于 1.0,且其中根据下列步骤对所述铁基费托催化剂进行活化:

[0018] (a) 提供铁基催化剂,其包括处于正氧化态的铁 ;和

[0019] (b) 在反应器中将所述铁基催化剂与选自 CO 以及 H_2 与 CO 的组合的还原气体接触 ;还原温度为至少 245°C 且低于 280°C ;还原气体压力为高于 0.5MPa 且不大于 2.2MPa ;且进料至反应器的总还原气体的 GHSV 为至少 6000ml (N) /g 催化剂 /h,由此将催化剂中的处于正氧化态的铁还原。

[0020] 应理解,是进行 LTFT 方法的条件与活化铁基催化剂的条件的组合形成了本发明的基础。

[0021] 优选地,每 1 摩尔 CO 转化成 FT 产物即烃及其可能的氧化产物就产生小于 1.0×10^{-3} 摩尔的 COOH。

[0022] 低温费托方法

[0023] 所述 LTFT 方法为三相 LTFT 方法,其中在反应条件下,各反应物为气相,至少一部分产物为液相且催化剂为固相。

[0024] 优选地,实施 LTFT 方法的反应器为淤浆床或固定床反应器。优选其为淤浆床反应器。

[0025] 作为 WGS 反应的结果,优选 LTFT 方法的反应条件使得利用比与在进料至反应器的合成气中的 H_2 : CO 之比基本相同。

[0026] 应理解,在铁基催化剂的存在下且作为 WGS 反应的结果, H_2 : CO 的摩尔比可以为低比值,典型地如本文中所述的在 0.5 和小于 1.0 之间,优选 0.60 ~ 0.85。

[0027] 可以在 150 和 300°C 之间、优选 200 和 290°C 之间、更优选 245 和 280°C 之间的温度

下实施所述方法。

[0028] 在本发明的实施方案中,在大气压和 3.5MPa 之间、优选 1 和 3MPa 之间、更优选 1.2 和 2.7MPa 之间的压力下实施所述方法。

[0029] 预计,使用比通常用于 LTFT 方法中的温度和压力更高的温度和更低的压力等并结合使用本文中所述的催化剂活化,提供了有利的 LTFT 方法。

[0030] 用于合成烃及其可能的氧化产物的 H_2 和 CO 的进料的 GHSV 在 100 和 30000ml (n)/g 催化剂/h 之间,优选在 500 ~ 10000ml (n)/g 催化剂/h 之间,更优选在 1000 ~ 8000ml (n)/g 催化剂/h 之间。

[0031] 本申请人预计,在按本文所述活化的铁基催化剂上按本文所述而实施的方法,将导致这样的烃合成方法,其中酸的产率小于 1.0×10^{-3} 摩尔的 COOH 每摩尔转化成 FT 产物的 CO。

[0032] 可以将尾气(即排出 FT 反应器的气体)循环至 H_2 和 CO 的进料中。优选地,尾气中 H_2 : CO 的摩尔比基本上与进料中 H_2 : CO 的摩尔比相同。

[0033] 铁基 LTFT 催化剂的活化

[0034] 所述催化剂可包含低温费托催化剂,其为适用于三相 FT 方法、优选用于淤浆床反应器中的催化剂。

[0035] 可以原位活化所述催化剂,或可以单独地并与所述 FT 方法隔开地活化催化剂。

[0036] 所述铁催化剂可包括一种或多种助催化剂,例如增强还原的助催化剂和/或结构助催化剂。所述一种或多种助催化剂可选自碱金属源、碱土金属源、Cu 源和 Si 源。

[0037] 所述铁催化剂可包括碱金属源和/或碱土金属源的形式助催化剂。优选地,所述助催化剂为碱金属源的形式且优选所述碱金属是 K、Na 或 Cs,优选其为 K。

[0038] 优选地,所述碱金属源为碱金属氧化物例如 Na_2O 、 K_2O 或 Cs_2O ,优选其为 K_2O 。所述碱金属存在的浓度为 0.1 ~ 8g 碱金属氧化物/100gFe,优选 4.3 ~ 5g 碱金属氧化物/100g Fe。

[0039] 所述铁催化剂还可包括过渡金属助催化剂,且该过渡金属优选为 Cu。认为 Cu 强化了铁基催化剂的还原。Cu 存在的浓度为 0.5 ~ 8g Cu/100g Fe,优选 3 ~ 6g Cu/100g Fe。

[0040] 所述铁催化剂还可包括结构助催化剂,优选该结构助催化剂为 SiO_2 。 SiO_2 存在的浓度为 7 ~ 45g SiO_2 /100g Fe,优选 22 ~ 26g SiO_2 /100g Fe。

[0041] 可通过任何合适的程序例如沉淀来制备所述催化剂。

[0042] 优选地,在还原之前,至少一部分铁以 Fe^{2+} 和/或 Fe^{3+} 的形式存在,并优选将至少一部分铁还原成 Fe(0)。

[0043] 在根据本发明进行还原之前,优选地,在催化剂中不大于 15 质量%、优选不大于 10 质量%、优选 0 质量%的铁处于 Fe(0) 的形式。

[0044] 可在反应器中以固定床形式提供催化剂,但优选在反应器中以淤浆床形式提供催化剂。可以将所述催化剂与合适的载体例如蜡进行混合以制备淤浆床反应器中的淤浆床。

[0045] 反应器

[0046] 可以使用任何合适的反应器来还原所述铁催化剂。优选地,所述反应器为适用于实施 LTFT 合成的反应器。优选地,所述反应器为固定床反应器或淤浆床反应器。优选地,所述反应器为淤浆床反应器。

[0047] 还原气体

[0048] 如上所述,还原气体包含选自 CO 以及 H₂ 和 CO 的组合中的气体。也将 H₂ 和 CO 的组合称作合成气。优选地,还原气体为 H₂ 和 CO 的组合。可以以任何合适方式制备合成气,且在本发明的一个实施方案中,所述合成气可以为煤衍生的合成气。优选地, H₂ : CO 的摩尔比为 100 : 1 ~ 1 : 100, 优选 5 : 1 ~ 1 : 5, 优选 1 : 2 ~ 2 : 1。

[0049] 所述还原气体可形成进料气体的一部分,所述进料气体包括一种或多种其它气体例如 FT 合成的轻质烃产物、或惰性气体如 CO₂、氩气和氮气。

[0050] 还原温度

[0051] 如上所述,实施催化剂还原的温度至少为 245°C 且低于 280°C, 优选低于 270°C, 更优选 250°C ~ 265°C。

[0052] 还原压力

[0053] 如上所述,在大于 0.5MPa 且不大于 2.2MPa 的还原气体压力下实施所述催化剂的还原。

[0054] 应理解,所述还原气体压力为在反应器中存在的条件下能够还原铁的反应器中的还原气体的压力,且不包括不还原铁的所有气体(例如 CO₂ 和氩气)的压力。

[0055] 优选地,所述压力低于 2.0MPa 且高于 0.5MPa。优选地,所述压力为 1.0MPa ~ 1.8MPa。

[0056] GHSV

[0057] 如上所述,进料至所述反应器中的全部气体的 GHSV 为至少 6000ml (N) /g 催化剂 /h。优选地,所述 GHSV 为至少 7000ml (N) /g 催化剂 /h, 优选至少 9000ml (N) /g 催化剂 /h, 优选至少 10000ml (N) /g 催化剂 /h。

[0058] 还原

[0059] 还原时间可至多 36 小时, 优选至多 24 小时, 优选至多 16 小时。

[0060] 现在利用下列非限制性实施例对本发明进行描述。

实施例

[0061] 将该实施例中所使用的铁基催化剂制备成具有下述规格并根据 Frohning 等人 (C. D. Frohning, W. Rotting, F. Schnur, J. Falbe (Ed), "Chemierohstoffe aus kohle", Thieme, Stuttgart, 1977, 234 页) 中所述的程序进行制备。应理解,可通过本领域中其他已知方法制备所述催化剂而不背离本发明的主旨和范围。

[0062] Fe 在 30 和 70 质量%之间

[0063] Cu 在 0.5 和 8g/100g Fe 之间

[0064] K₂O 在 0.1 和 8g/100g Fe 之间

[0065] SiO₂ 在 7 和 45g/100g Fe 之间

[0066] 下面实施例 1 和 2 中实施的 LTFT 烃合成方法的稍微不同之处是为了确保利用比与 H₂ : CO 的进料比相似,且对本领域技术人员应该是明显的是,在方法条件中的差别太小而难以对实施例中所示的酸选择性造成影响。

[0067] 实施例 1

[0068] 将如上所述制备的 10g 催化剂添加至淤浆床反应器中处于 150°C 下的 350g 工业

上制造的 H1 蜡（由南非萨索尔制蜡有限公司 (Pty) 工业制造）中。关闭所述淤浆反应器并利用惰性气体即氩气加压至 1.35MPa。将反应器的温度升至 255°C，并在所述温度下，将合成气 ($H_2 : CO = 1.5$) 以 10500ml (n)/g 催化剂/h 的 GHSV 通过所述反应器并保持 16 小时。使用进料气中 ~ 10% 的 Ar 气流作为内标物对新鲜进料和尾气进行 GC 分析，并用于计算速率 (rate) 和转化率。

[0069] 在该活化 / 还原阶段之后，将温度保持在 255°C 下不变并将反应器压力升至 2.0MPa。将新鲜进料的合成气比例变为 0.76 ($H_2 : CO$) 并以 2000ml (N)/g 催化剂/h 的 GHSV 进料至反应器中。这些条件给出了相当的 FT 与 WGS 速率 (rate) (FTS 速率 (rate) = 0.4×10^{-5} 摩尔 CO/g 催化剂/s) 并导致利用比与进料气比例相似 ($\Delta H_2 / \Delta CO = 0.78$)。即使在 7 天之后，该催化剂的活性也未显示出受损失，同时甲烷的选择性稳定为约 4%。总的酸产物（油部分和水部分）为约 0.9×10^{-3} (摩尔 COOH/ 摩尔 CO \rightarrow FT 产物)。

[0070] 实施例 2

[0071] 该实施例显示了未对用于实施例 1 中的相同催化剂选择正确的还原 / 活化条件的负面影响。

[0072] 将 10g 与实施例 1 中相同的催化剂添加至淤浆床反应器中处于 150°C 下的 350g 工业制造的 H1 蜡（由南非萨索尔制蜡有限公司 (Pty) 工业制造）中。关闭所述淤浆反应器并利用惰性气体即氩气加压至 1.8MPa。将反应器的温度升至 240°C，并在所述温度下，将合成气 ($H_2 : CO = 1.5$) 以 5300ml (N)/g 催化剂/h 的 GHSV 通过所述反应器并保持 16 小时。使用进料气中 ~ 10% 的 Ar 气流作为内标物对新鲜进料和尾气进行 GC 分析，并用于计算速率和转化率。

[0073] 在该活化 / 还原阶段之后，将温度升至 260°C 并将反应器压力升至 2.35MPa。将新鲜进料的合成气比例变为 0.83 ($H_2 : CO$) 并以 2000ml (N)/g 催化剂/h 的 GHSV 进料至反应器中。这些条件给出了基本上与实施例 1 中所述方法相同的 FT 速率和 WGS 速率。使用比也为 0.86。甲烷的选择性升至约 4%。然而，总的酸产物（油部分和水部分）为实施例 1 的两倍，为约 1.8×10^{-3} (摩尔 COOH/ 摩尔 CO \rightarrow FT 产物)。

[0074] 实施例 3

[0075] 该实施例将显示具有不同于上面规定的组成以及不同的活化程序的催化剂的负面影响。按实施例 1 所述而制备的组合物如下：

[0076] Fe 61 质量%

[0077] Cu 2.7g/100g Fe

[0078] K_2O 2.4g/100g Fe

[0079] SiO_2 4.8g/100g Fe

[0080] 将 15g 这种催化剂添加至淤浆床反应器中的处于 150°C 下的 350g 工业上制造的 H1 蜡（由南非萨索尔制蜡有限公司 (Pty) 工业制造）中。关闭所述淤浆反应器并利用惰性气体即氩气加压至 1.17MPa。将反应器的温度升至 270°C，并在所述温度下，将 CO 以 1500ml (n)/g 催化剂/h 的 GHSV 通过所述反应器并保持 24 小时。使用进料气中 ~ 10% 的 Ar 气流作为内标物对新鲜进料和尾气进行 GC 分析，并用于计算速率和转化率。

[0081] 在该活化 / 还原阶段之后，将温度变为 230°C 并将反应器压力保持为 1.3M · Pa 不变。将新鲜进料的合成气比例变为 0.7 ($H_2 : CO$) 并以 3500 的 GHSV 进料至反应器中。这些

条件给出了相当的 FT 和 WGS 速率并导致利用比与实施例 1 中列出的进料气比例类似。甲烷的选择性稳定在约 3%。然而,酸产物(仅对水部分进行了确定)为实施例 1 的五倍,为约 4.5×10^{-3} (摩尔 COOH/ 摩尔 CO \rightarrow FT 产物)。

[0082] 由所述实施例可清楚地看出,在已知方法条件下运行催化剂来处理合成气比例低于 1 的进料(利用比与进料比类似),酸的产量非常高(实施例 2 和 3),且在实施例 1 中显示了明显的优势,其中,作为在根据本发明的条件下处理(subjecting)催化剂的结果,当在进料合成气比例低于 1(利用比与进料比类似)的条件下运行所述方法时,在酸的选择性方面能实现清晰且明确的下降。