



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103501898 B

(45) 授权公告日 2016. 01. 20

(21) 申请号 201280022128. 7 (51) Int. Cl.
(22) 申请日 2012. 04. 25 *B01J 23/75*(2006. 01)
(30) 优先权数据 *B01J 23/889*(2006. 01)
2011/03330 2011. 05. 06 ZA *B01J 23/89*(2006. 01)
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 *B01J 37/08*(2006. 01)
2013. 11. 06 *C07C 1/04*(2006. 01)
(86) PCT国际申请的申请数据 *B01J 35/00*(2006. 01)
PCT/IB2012/052070 2012. 04. 25 审查员 王晓平
(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/153218 EN 2012. 11. 15
(73) 专利权人 沙索技术有限公司
地址 南非约翰内斯堡
(72) 发明人 科妮莉亚·卡罗琳娜·埃洛夫
扬·万德洛斯德雷希特
雅各布斯·卢卡斯·维萨吉
亨德里克·万伦斯堡
(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227
代理人 顾晋伟 刘媛

权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

用于制备含钴烃合成催化剂前体的方法

(57) 摘要

一种用于制备含钴烃合成催化剂前体的方法包括煅烧包含负载钴化合物的催化剂载体的负载型催化剂载体。煅烧包括通过以下过程使负载型催化剂载体进行热处理：以低于 10°C / 分钟的加热速率将负载型催化剂载体加热至至少 220°C 的温度 T，并且在至少部分加热期间对负载型催化剂载体施加空速为至少 9m³/_n/kg 钴化合物 / 小时的气流。从而产生含钴烃合成催化剂前体。

1. 一种用于制备含钴烃合成催化剂前体的方法,所述方法包括煅烧包含负载钴盐的催化剂载体的负载型催化剂载体,所述煅烧包括分解所述钴盐和 / 或使所述钴盐与氧反应,所述煅烧将所述钴盐转化为钴氧化物,并且所述煅烧包括通过以下过程使所述负载型催化剂载体进行热处理:

以低于 $10^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 的加热速率将所述负载型催化剂载体加热至至少 220°C 的温度 T; 并且

在所述加热至 220°C 的至少一部分期间对所述负载型催化剂载体施加空速为至少 $19\text{Nm}^3/\text{kg}$ 钴盐 / 小时的气流,从而产生所述含钴烃合成催化剂前体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述热处理期间,所述加热延伸至高于 220°C 并且最高至 250°C 的温度。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其中,在所述热处理期间,所述加热速率低于 $6^{\circ}\text{C} / \text{分钟}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述加热的所述至少一部分期间对所述负载型催化剂载体施加的所述气流的空速为至少 $29\text{Nm}^3/\text{kg}$ 钴盐 / 小时。

5. 根据权利要求 4 所述的方法,其中在所述加热的所述至少一部分期间对所述负载型催化剂载体施加的所述气流的空速为最高达 $98\text{Nm}^3/\text{kg}$ 钴盐 / 小时。

6. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在高至所述温度 T 的整个所述热处理中施加至少 $19\text{Nm}^3/\text{kg}$ 钴盐 / 小时的所述空速。

7. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述煅烧期间使用的气体是空气。

8. 根据权利要求 1 所述的方法,其中所述煅烧在流化床煅烧单元中进行。

9. 一种用于制备烃合成催化剂的方法,其包括根据权利要求 1 来制备催化剂前体,然后还原所述催化剂前体,以得到所述催化剂。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其中所述烃合成催化剂是费 - 托合成催化剂。

11. 一种烃合成方法,其包括根据权利要求 9 所述来制备烃合成催化剂,以及在高于 100°C 的温度和至少 10 巴的压力下使氢和一氧化碳与所述催化剂相接触,以产生烃和任选的烃的含氧化合物。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其包括用于将所述烃和任选的其含氧化合物转化为液体燃料和 / 或化学品的加氢处理步骤。

用于制备含钴烃合成催化剂前体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂。特别地,本发明涉及用于制备含钴烃合成催化剂前体的方法,用于制备烃合成催化剂的方法,以及包括使用所述烃合成催化剂来生产烃的方法。

背景技术

[0002] 已知负载型含钴费-托合成(Fischer-Tropsch synthesis, FTS)催化剂可通过以下方法来制备:使钴盐浸渍到催化剂载体上,并且干燥经浸渍载体,然后煅烧所得的干燥的经浸渍载体以得到 FTS 催化剂前体。然后还原催化剂前体以得到包含分散在载体上的钴晶体的 FTS 催化剂。

[0003] 还已知其中进行煅烧步骤的方式可影响催化剂的最终活性。例如, W02010/011332 公开了一种制备具有均匀分散的小晶体的负载型含钴催化剂的方法。所述方法包括在催化剂载体上沉积硝酸钴,然后在含氧的基本无水的气氛下将载体加热至约 160°C 以形成中间分解产物。然后煅烧该中间分解产物并将其还原以产生具有均匀分散的小晶体的催化剂。

[0004] 已知(例如,由 W02010/011332 知道)因为含钴 FTS 催化剂的活性与高于 6nm 的钴粒径成比例,所以预计其小晶体和高分散将导致催化剂活性增加。

[0005] US6, 806, 226 公开了含钴催化剂,其在煅烧步骤期间以所有的可还原钴为式-单元 CoO_aH_b 的方式被煅烧。发现这样制备的催化剂具有增加的活性。

[0006] 还发现,在制备含钴催化剂中,如果根据本发明以高于某一值的空速和低于某一值的加热速率进行煅烧,则得到具有小晶体的催化剂。

发明内容

[0007] 根据本发明的一个方面,提供了一种用于制备含钴烃合成催化剂前体的方法,所述方法包括煅烧包含负载钴化合物的催化剂载体的负载型催化剂载体,所述煅烧包括通过以下过程使负载型催化剂载体进行热处理:

[0008] 以低于 10°C / 分钟的加热速率将负载型催化剂载体加热至至少 220°C 的温度 T; 并且

[0009] 在加热的至少一部分期间对负载型催化剂载体施加空速为至少 $9\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时的气体流,从而产生含钴烃合成催化剂前体。

[0010] 煅烧

[0011] 煅烧负载型催化剂载体可包括使钴化合物分解和 / 或使其与氧反应。在煅烧期间,钴化合物例如硝酸钴可转化为钴氧化物,优选地,选自 CoO 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 或者其一种或更多种之混合物的钴氧化物。

[0012] 应理解,煅烧期间的加热可延伸至高于 220°C 的温度,例如高至 230°C ;或 250°C ;或甚至 270°C。

[0013] 加热速率优选低于 7°C / 分钟,优选低于 6°C / 分钟,优选低于 3°C / 分钟。

[0014] 煅烧期间的所述空速优选为至少 $19\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时,更优选至少 $29\text{m}^3/\text{kg}$

钴化合物 / 小时。所述空速可甚至高达 $98\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时。

[0015] 在本发明的一个优选实施方案中, 在高至 220°C 或甚至高于 220°C 的整个热处理中施加至少 $9\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时的空速。

[0016] 煅烧期间所使用的气体可以是任何合适的气体, 例如惰性气体或含氧气体。惰性气体可以是氮气。含氧气体可以是空气。

[0017] 煅烧可在流化床煅烧单元中进行。应理解, 加热至至少 220°C 的温度指煅烧单元的床温度, 即, 指煅烧单元中负载型催化剂载体床的温度。

[0018] 催化剂载体

[0019] 催化剂载体可以是适合于在其上负载活性催化剂组分或活性催化剂组分之前体化合物的催化剂载体。催化剂载体优选地适合于用作催化剂中的载体, 用以由至少氢和一氧化碳合成烃和 / 或烃的含氧化合物。优选地, 催化剂是费 - 托 (FT) 合成催化剂。FT 合成催化剂可用于待在固定床反应器、淤浆床反应器或甚至在固定流化床反应器中实施的方法。优选地, 在三相淤浆床 FT 合成反应器中实施所述方法。

[0020] 催化剂载体通常是多孔载体, 并且优选地其还是预成型的。载体的平均孔径优选为 8 至 50 纳米, 更优选为 10 至 15 纳米。载体孔隙体积可以为 0.1 至 1ml/g 催化剂载体, 优选为 0.3 至 0.9ml/g 催化剂载体。预成型载体可以是颗粒载体, 优选地平均粒径为 1 至 500 微米, 更优选 10 至 250 微米, 还更优选 45 至 200 微米。

[0021] 催化剂载体可包含催化剂载体基体和任选的一种或更多种改性组分。催化剂载体基体可选自一种或更多种铝氧化物 (aluminium oxides) 形式的氧化铝 (alumina)、二氧化硅 (SiO_2)、二氧化钛 (TiO_2)、氧化镁 (MgO)、氧化锌 (ZnO) 及其混合物。优选地, 载体基体选自一种或更多种铝氧化物形式的氧化铝、二氧化钛 (TiO_2) 和二氧化硅 (SiO_2)。更优选地, 载体基体是一种或更多种铝氧化物形式的氧化铝。载体基体可以是可商购的产品, 例如 Puralox (商品名) (得自于 Sasol Germany GmbH)。

[0022] 优选地, 催化剂载体包括一种或更多种改性组分。特别是在载体基体可溶于中性和 / 或酸性水溶液或者载体基体对水热侵蚀 (hydrothermal attack) 敏感的情况下, 如下文所述。

[0023] 改性组分可包括导致以下一种或更多种效果的组分:

[0024] (i) 降低催化剂载体在水性环境中的溶解;

[0025] (ii) 抑制催化剂载体对水热侵蚀的敏感性 (尤其是在费 - 托合成期间);

[0026] (iii) 增加催化剂载体的孔隙体积;

[0027] (iv) 增加催化剂载体的强度和 / 或耐损耗性和 / 或耐磨性。

[0028] 在本发明的一个优选实施方案中, 改性组分降低催化剂载体在水性环境中的溶解和 / 或抑制催化剂载体对水热侵蚀的敏感性 (尤其是在费 - 托合成期间)。这样的水性环境可包括酸性水溶液和 / 或中性水溶液, 尤其是在水相催化剂浸渍催化剂制备步骤中遇到的这样的环境。水热侵蚀认为是在烃合成尤其是费 - 托合成期间催化剂载体 (例如氧化铝) 由于暴露于高温和水而发生的烧结。

[0029] 改性组分可包括以下元素或由其组成: Si、Zr、Co、Ti、Cu、Zn、Mn、Ba、Ni、Na、K、Ca、Sn、Cr、Fe、Li、Ti、Sr、Ga、Sb、V、Hf、Th、Ce、Ge、U、Nb、Ta、W、La 及其两种或更多种的混合物。

[0030] 改性组分可选自 Si、Zr、Cu、Zn、Mn、Ba、La、W、Ni 及其一种或更多种的混合物。优选地,改性组分选自 Si 和 Zr。在本发明的一个优选实施方案中,改性组分是 Si。

[0031] 当改性组分是 Si 时,所得催化剂载体的硅水平可以是至少 0.06 个 Si 原子 / 平方纳米催化剂载体,优选至少 0.13 个 Si 原子 / 平方纳米催化剂载体,并且更优选至少 0.26 个 Si 原子 / 平方纳米催化剂载体。优选地,上限水平是 2.8 个 Si 原子 / nm² 催化剂载体。

[0032] 在本发明的一个优选实施方案中,催化剂载体包含催化剂载体基体,所述催化剂载体基体任选地包含选自 Si 和 Zr 的改性组分,并且催化剂载体基体选自一种或更多种铝氧化物形式的氧化铝、二氧化钛(TiO₂)和二氧化硅(SiO₂)。优选地,催化剂载体基体是一种或更多种铝氧化物形式的氧化铝,并且优选地其包含优选选自 Si 和 Zr,优选是 Si 的改性组分。在本发明的一个优选实施方案中,催化剂载体可选自一种或更多种铝氧化物形式的氧化铝、二氧化硅(SiO₂)、二氧化钛(TiO₂)、氧化镁(MgO)、二氧化硅改性氧化铝及其混合物。优选地,载体是二氧化硅改性氧化铝,例如可得自于 Sasol Germany GmbH 的商标名为 Siralox 的产品。Siralox 是包含喷雾干燥的二氧化硅的氧化铝载体。二氧化硅改性氧化铝可以是 US5,045,519 中所描述的产品,其通过引用并入本文。

[0033] 一种或更多种铝氧化物可选自包括 γ -氧化铝、 δ -氧化铝、 θ -氧化铝及其两种或更多种的混合物的组(优选地由其组成)。优选地,所述组包括 γ -氧化铝、 δ -氧化铝以及 γ -氧化铝和 δ -氧化铝的混合物或者优选地由其组成。氧化铝催化剂载体可以是可得自于 SASOL Germany GmbH 的商标名为 Puralox, 优选 Puralox SCCa2/150 的载体。Puralox SCCa2/150(商标名)是由 γ -氧化铝和 θ -氧化铝的混合物组成的喷雾干燥的氧化铝载体。

[0034] 氧化铝优选地是可由式 Al₂O₃ · xH₂O (其中 0 < x < 1) 描述的结晶化合物。因此,术语氧化铝不包括 Al(OH)₃ 和 AlO(OH), 但是包括诸如 γ -氧化铝、 δ -氧化铝和 θ -氧化铝的化合物。

[0035] 催化剂载体上携带的钴化合物

[0036] 钴化合物可包含钴盐。

[0037] 钴化合物可包含有机钴化合物,但是优选其包含无机钴化合物。无机钴化合物可包含钴盐,优选硝酸钴,并且特别地其可为 Co(NO₃)₂ · 6H₂O。

[0038] 还可在催化剂载体上提供能够增强活性催化剂组分的还原性的掺杂剂。掺杂剂可以是掺杂剂化合物的形式,所述掺杂剂化合物是选自包括钯(Pd)、铂(Pt)、钌(Ru)、铼(Re)及其一种或更多种之混合物的组的金属的化合物。掺杂剂的金属(尤其是钯金属或铂金属)与钴的质量比可以为 0.01:100 至 3:100。

[0039] 在本发明的一个实施方案中,催化剂载体上携带的钴化合物可通过将钴化合物引入到催化剂载体上和 / 或催化剂载体中来制备。钴化合物可通过任何合适的方式引入到催化剂载体上和 / 或催化剂载体中,但是优选地其通过浸渍引入。优选地,催化剂载体通过形成催化剂前体化合物、用于催化剂前体化合物的液体载剂和催化剂载体的混合物而被钴化合物浸渍。

[0040] 液体载剂可包含用于催化剂前体化合物的溶剂,并且优选地,催化剂前体化合物溶解于液体载剂中。液体载剂可以是水。

[0041] 催化剂前体

[0042] 催化剂前体中的钴可为包括含氧羟基化合物在内的钴氧化物化合物。钴氧化物可

选自 CoO 、 $\text{CoO}(\text{OH})$ 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 或其一种或更多种的混合物。

[0043] 催化剂前体可包含负载为 5 至 70g Co/100g 催化剂载体,优选 20 至 40g Co/100g 催化剂载体,并且更优选 25 至 35g Co/100g 催化剂载体的钴。

[0044] 钴氧化物化合物可以是分布在载体表面上的颗粒或晶体的形式。

[0045] 烃合成催化剂前体可以是费-托合成催化剂前体。

[0046] 催化剂

[0047] 根据本发明的第二方面,提供了一种用于制备烃合成催化剂的方法,其包括根据本发明第一方面制备催化剂前体,然后还原所述催化剂前体,以得到催化剂。

[0048] 烃合成催化剂可以是费-托合成催化剂。

[0049] 催化剂前体优选地用还原气体处理以活化催化剂前体。优选地,还原气体是氢或含氢气体。含氢气体可由氢和对于活性催化剂是惰性的一种或更多种惰性气体组成。含氢气体优选地包含至少 90 体积%的氢。

[0050] 还原气体可与催化剂前体以任何合适方式相接触。优选地,以使还原气体流经颗粒床的床形式提供催化剂前体。颗粒床可以是固定床,但是优选地,其是流化床,并且优选地,还原气体充当用于催化剂前体颗粒的床的流化介质。

[0051] 还原可在 0.6 至 1.5 巴(绝压),优选地 0.8 至 1.3 巴(绝压)的压力下进行。或者,压力可以为 1.5 巴(绝压)至 20 巴(绝压)。更优选地,压力是在约大气压力下。

[0052] 还原优选地在超过 25°C 以上的温度下进行,在该温度下催化剂前体将被还原为活性形式。优选地,活化在高于 150°C 并且优选低于 600°C 的温度下进行,尤其是在活性催化剂组分是钴的情况下。优选地,还原在低于 500°C,优选低于 450°C 的温度下进行。

[0053] 在活化期间可改变温度,并且优选地,使温度增加至以上所述的最大温度。

[0054] 优选地控制还原气体通过催化剂床的流动以确保还原期间产生的污染物维持在足够低的水平。还原气体可再循环,并且优选地,处理再循环的还原气体以移除还原期间产生的一种或更多种污染物。污染物可包括水和氨的一种或更多种。

[0055] 活化可在一个或更多个步骤中进行,在步骤期间可改变还原气体的加热速率和空速之一或两者。

[0056] 在本发明的一个实施方案中,活性催化剂可通过以下方法来涂覆:引入活性催化剂颗粒和涂层介质的混合物,所述涂层介质在温度 T_1 下为熔融有机物质的形式,并且在较低温度 T_2 (使得 $T_2 < T_1$) 凝固或凝结成至少一个模具中;使模具至少部分地浸入冷却液中,使得有机物质冷却至温度 T_3 , 其中 $T_3 \leq T_2$ 。

[0057] 烃合成

[0058] 根据本发明的第三方面,提供了一种烃合成方法,其包括制备如上所述的烃合成催化剂,以及在高于 100°C 的温度和至少 10 巴的压力下使氢和一氧化碳与所述催化剂相接触以产生烃和任选的烃的含氧化合物。

[0059] 氢与一氧化碳相接触的温度可为 180°C 至 250°C,优选 220°C 至 230°C。氢与一氧化碳相接触的压力可为 10 巴至 40 巴。

[0060] 优选地,烃合成方法是费-托法,更优选地是三相费-托法,还更优选地是用于产生蜡产品的淤浆床费-托法。

[0061] 烃合成方法还可包括用于将烃和任选的其含氧化合物转化为液体燃料和/或化

学品的加氢处理步骤。

[0062] 本发明还延伸至通过本发明第三方面的烃合成方法生产的产品。

[0063] 现参照附图并且通过以下非限制性实施例进一步描述本发明。

[0064] 在附图中

[0065] 图 1 示出,对于实施例 28 的表 2 和 4, 钴晶体大小与空速的图;以及

[0066] 图 2 示出,对于实施例 28 的表 4, 相对 FT 活性与空速的图。

[0067] 实施例 1 (比较) (C1107/1T)

[0068] 研究了颗粒负载型钴基或含钴费-托合成催化剂前体,其在活化后产生 16g Co/100g Al₂O₃的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0069] 钴浸渍

[0070] 如下具体地制备该预还原催化剂前体的代表性批次:用硅(使用乙醇中的 TEOS)对来自 SASOL Germany GmbH (Überseering40, 22297Hamburg, 德国)的孔隙体积为 0.48ml/g 的 Puralox SCCa 进行改性使得最终硅水平为 1.3 质量 %Si/g 载体。含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)通过淤浆浸渍(slurry impregnation)来制备。用 50.0g H₂O、39.5gCo(NO₃)₂·6H₂O 和 0.0248g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂的溶液浸渍 50.0g 上述二氧化硅改性 γ-氧化铝载体,并且使其在 60 至 85°C 的增加温度和 260 至 50 毫巴的真空下干燥 6 小时。如下所述煅烧前体。

[0071] 煅烧干燥的含硝酸钴前体

[0072] 将干燥的前体装载到流化床煅烧单元中。在大气压力下进行煅烧。空气流设定为 1.97m³/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/小时。温度以 1°C / 分钟由室温增加至 250°C 并在 250°C 下维持 6 小时。使经煅烧的前体(即,颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体)冷却至室温并卸载下来。

[0073] 实施例 2 (比较) (C1463/1T)

[0074] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0075] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0076] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 9.87m³/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/小时。由此得到了根据本发明的颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体。

[0077] 实施例 3 (本发明) (C1462/1T)

[0078] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0079] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0080] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 19.74m³/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/小时。

[0081] 实施例 4 (本发明) (C1461/1T)

[0082] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0083] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0084] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 29.61m³/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/小时。

[0085] 实施例 5 (本发明) (C1365/1T)

- [0086] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。
- [0087] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0088] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $98.7\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时并且加热速率为 $0.5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。
- [0089] 实施例 6 (比较) (C1466/1P)
- [0090] 如下具体地制备该预还原催化剂前体的代表性批次: 以与实施例 1 类似的方法, 除了不添加 Si 之外, 使用来自 SASOL Germany GmbH (Überseering40, 22297Hamburg 德国) 的孔隙体积为 0.48ml/g 的 Puralox SCCa 来制备 $16\text{g Co}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 催化剂前体。
- [0091] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0092] 以与实施例 1 类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $9.87\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。
- [0093] 实施例 7 (本发明) (C1465/1P)
- [0094] 以与实施例 6 类似的方法来制备该实施例。
- [0095] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0096] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $19.74\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。
- [0097] 实施例 8 (本发明) (C1464/1P)
- [0098] 以与实施例 6 类似的方法来制备该实施例。
- [0099] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0100] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $29.6\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。
- [0101] 实施例 9 (比较) (C1456/1M)
- [0102] 如下具体地制备该预还原催化剂前体的代表性批次: 用水性单硅酸对来自 SASOL Germany GmbH (Überseering40, 22297Hamburg, 德国) 的孔隙体积为 0.48ml/g 的 Puralox SCCa 进行改性并且其包含 $1.6\text{m}\%$ 的 Si 负载。以与实施例 1 类似的方法制备催化剂前体实施例。
- [0103] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0104] 以与实施例 1 类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $9.87\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。
- [0105] 实施例 10 (本发明) (C1457/1M)
- [0106] 以与实施例 9 类似的方法来制备该实施例。
- [0107] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0108] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $19.74\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。
- [0109] 实施例 11 (本发明) (C1458/1M)
- [0110] 以与实施例 9 类似的方法来制备该实施例。
- [0111] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体
- [0112] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $29.61\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。

[0113] 实施例 12 (本发明) (C1428/1S)

[0114] 如下具体地制备该预还原催化剂前体的代表性批次:用水性单硅酸对来自 SASOL Germany GmbH (Überseering40, 22297Hamburg, 德国) 的孔隙体积为 0.48ml/g 的 Puralox SCCa 进行改性并且其包含 1.9m% 的 Si 负载。以与实施例 1 类似的方法制备催化剂前体实施例。

[0115] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0116] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 $98.7\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时并且加热速率设定为 $0.5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 。

[0117] 实施例 13 (比较) (C1429/1S)

[0118] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0119] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0120] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 $3.95\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。

[0121] 实施例 14 (比较) (C1453/1S)

[0122] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0123] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0124] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 $9.87\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。

[0125] 实施例 15 (本发明) (C1454/1S)

[0126] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0127] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0128] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 $19.74\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。

[0129] 实施例 16 (本发明) (C1455/1S)

[0130] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0131] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0132] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 $29.61\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。

[0133] 实施例 17 (本发明) (C1439/1S)

[0134] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0135] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0136] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体,不同在于空气流设定为 $98.7\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。

[0137] 实施例 18 (比较) (C742/1T)

[0138] 研究了颗粒负载型钴基费-托合成催化剂前体,其在活化后产生 16gCo/100g Al_2O_3 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0139] 钴浸渍以得到具有 16g Co/100g 载体的前体

[0140] 如下具体地制备这种预还原催化剂前体的代表性批次:用硅对来自 SASOL Germany GmbH (Überseering40, 22297Hamburg, 德国) 的孔隙体积为 0.48ml/g 的 Puralox

SCCa 进行改性使得最终硅水平为 0 至 1.9 质量 %Si/g 载体。通过淤浆浸渍来制备含硝酸钴前体。用 15kg 蒸馏水、11.9kg $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 7.44g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 的溶液浸渍 15kg 上述的二氧化硅改性 γ -氧化铝载体。将该淤浆的温度增加至 60°C ，然后施加 20kPa (绝压) 的压力。在干燥步骤的前 3 小时期间，缓慢增加温度并在 3 小时后达到 95°C 。3 小时后将压力降低至 3 至 15kPa (绝压)，并在初期润湿时使用 2.5m%/小时的干燥速率。完整的浸渍和干燥步骤花费 9 小时，之后将经处理的未煅烧的含硝酸钴前体卸载下来。如下所述煅烧该前体：

[0141] 在 Torbed (商标名) 流化床反应器中通过将含硝酸钴前体批次装载到给料斗中来煅烧未煅烧的含硝酸钴前体。Torbed 反应器的温度设定为 270°C ，空气流设定为 $75\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ，并且振动给料器速度设定为 $10\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$ 。温度稳定之后，打开通向振动给料器的阀并通过振动将硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $77^\circ\text{C} / \text{分钟}$ ，加热至 255°C ，同时空速为 $20\text{m}^3/\text{kg} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。之后在 Torbed 反应器中处理前体约 14 分钟，同时使温度由 255°C 增加至 270°C ，加热速率为 $1.1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 并且空速为 $20\text{m}^3/\text{kg} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。将氧化钴前体或钴基费-托合成催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0142] 在试验设备(pilot plant)中进行钴浸渍和前体煅烧。在所有情况下，负载型催化剂载体(或经处理的未煅烧的含硝酸钴前体)在装载到 Torbed 反应器的给料斗中时为试验设备的温度。根据季节和天气，试验设备温度在 4°C 至 30°C 的范围中，并且其温度在上文中称为“室温”。

[0143] 实施例 19 (比较) (C1675/1S)

[0144] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0145] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0146] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体，不同在于空气流设定为 $4.0\text{m}^3/\text{kg} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 并且加热速率为 $4.3^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0147] 实施例 20 (比较) (C1676/1S)

[0148] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0149] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0150] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体，不同在于空气流设定为 $10.0\text{m}^3/\text{kg} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 并且加热速率为 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0151] 实施例 21 (本发明) (C1674/1S)

[0152] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0153] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0154] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体，不同在于空气流设定为 $20.0\text{m}^3/\text{kg} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 并且加热速率为 $4.5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0155] 实施例 22 (本发明) (C1673/1S)

[0156] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0157] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0158] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体，不同在于空气流设定为 $100.0\text{m}^3/\text{kg} \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 并且加热速率为 $4.7^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0159] 实施例 23 (比较) (C1751/1T)

[0160] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0161] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0162] 在空气流为 $4.0\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时并且加热速率为 $5.5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 的情况下, 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体。

[0163] 实施例 24 (比较) (C1750/1T)

[0164] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0165] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0166] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $10.0\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时并且加热速率为 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0167] 实施例 25 (本发明) (C1749/1T)

[0168] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0169] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0170] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $20.0\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时并且加热速率为 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0171] 实施例 26 (本发明) (C1748/1T)

[0172] 以与实施例 1 类似的方法来制备该实施例。

[0173] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0174] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $100.0\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时并且加热速率为 $6^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0175] 实施例 27 (比较) (C1878/1S)

[0176] 以与实施例 12 类似的方法来制备该实施例。

[0177] 煅烧干燥的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体

[0178] 以与实施例 1 方法类似的方法煅烧该实施例的前体, 不同在于空气流设定为 $10\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时并且加热速率为 $8.6^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 。

[0179] 实施例 28 (XRD 分析)

[0180] 使实施例 1 至 27 中经煅烧的样品如下进行粉末 X 射线衍射分析:

[0181] 将样品填充到不锈钢样品架中。飞利浦 X' Pert Pro 多功能衍射仪 (XRD-2 系统) 用于进行分析。仪器设定如下:

[0182] 管电压 :40kV

[0183] 管电流 :40mA

[0184] 源 :钴 (波长 1.78897 \AA)

[0185] 索勒狭缝 :0.04 拉德

[0186] 束掩模 :10mm

[0187] 自动发散狭缝辐射长度 :10mm

[0188] 防散射狭缝 : 2°

[0189] 滤波器 :铁

[0190] 检测器 :X' Celerator

[0191] 扫描开始 : $5^\circ 2\theta$

- [0192] 扫描至 :105° 2 θ
 [0193] 步长 :0.0167° 2 θ
 [0194] 每步时间 :150s
 [0195] 扫描持续时间 :2 小时

[0196] X' Pert HighScore Plus 软件用于鉴定样品中存在的结晶相。Topas 用于使用基本参数方法进行定量相分析。全模式细化技术用于确定平均晶体大小。样品吸收固定在 10cm⁻¹。

[0197] 平均晶体大小列于表 1、2、3、4、5 和 6 中。

[0198] 表 1 :组成为 16gCo/0.025gPt/0gSi/100gAl₂O₃之样品的 Co₃O₄晶体大小 (Å)

[0199]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O/ 小时)	HR (°C/分 钟)	Co ₃ O ₄ (Å)
6 (比较)	C1466/1 P	9.87	1	90
7	C1465/1 P	19.74	1	82
8	C1464/1 P	29.61	1	60

[0200] 表 2 :组成为 16gCo/0.025gPt/1.3gSi/100gAl₂O₃之样品的 Co₃O₄晶体大小 (Å)

[0201]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ .6H ₂ O/ 小时)	HR (°C/分 钟)	Co ₃ O ₄ (Å)
1 (比较)	C1107/1 T	1.97	1	128
2 (比较)	C1463/1 T	9.87	1	122
3	C1462/1 T	19.74	1	100
4	C1461/1 T	29.61	1	80
5	C1365/1 T	98.57	1	70

[0202] 表 3 :组成为 16gCo/0.025gPt/1.6gSi/100gAl₂O₃之样品的 Co₃O₄晶体大小

[0203]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/小时)	HR (°C/ 分钟)	Co ₃ O ₄ (Å)
9 (比较)	C1456/1 M	9.87	1	92
10	C1457/1 M	19.74	1	88
11	C1458/1 M	29.61	1	70

[0204] 表 4:组成为 16gCo/0.025gPt/1.9gSi/100gAl₂O₃之样品的 Co₃O₄晶体大小和相对 FT 活性

[0205]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/ 小时)	HR (°C/ 分钟)	Co ₃ O ₄ (Å)	相对 FT 活性*
12	C1428/1 S	98.7	0.5	72	
13 (比较)	C1429/1 S	3.95	1	140	1.00
14 (比较)	C1453/1 S	9.87	1	120	1.12
15	C1454/1 S	19.87	1	112	1.15
16	C1455/1 S	29.61	1	108	
17	C1439/1 S	98.7	1	68	1.17

[0206] * 数据误差为 5%。FT 活性相对于实施例 13 来表示。

[0207] 表 5:组成为 16gCo/0.025gPt/1.9gSi/100gAl₂O₃之样品的 Co₃O₄晶体大小 (Å)

[0208]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/ 小时)	HR (°C/ 分钟)	Co ₃ O ₄ (Å)
19 (比较)	C1675/1 S	4.0	4.3	150
20 (比较)	C1676/1 S	10.0	5.0	120
21	C1674/1 S	20.0	4.5	120
22	C1673/1 S	100	4.7	70

[0209] 表 6:组成为 16gCo/0.025gPt/1.3gSi/100gAl₂O₃之样品的 Co₃O₄晶体大小 (Å)

[0210]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/ 小时)	HR (°C/分 钟)	Co ₃ O ₄ (Å)
23 (比较)	C1751/1 T	4.0	5.5	130
24 (比较)	C1750/1 T	10.0	5.0	100
25	C1749/1 T	20.0	5.0	90
26	C1748/1 T	100	6.2	60

[0211] 表 2 和 4 的数据也示于图 1 中。由图 1 可清楚地看出,对于根据本发明(即,使用超过 9m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/小时的空速,同时加热速率小于 10°C / 分钟)制备的催化剂,钴晶体尺寸更小。更小的钴晶体将给出更高的 FT 活性并由此给出更好的 FT 性能。

[0212] 表 5 和 6 示出,当使用约 5°C / 分钟的加热速率代替 1°C / 分钟时,使用超过 9Nm³空气 /kg Co(NO₃)₂·6H₂O/小时的空速也得到了更小的钴晶体。

[0213] 实施例 29

[0214] 在高通量固定床反应器中对实施例 13、14、15 和 17 进行费-托活性测试。反应器系统首先用氩气进行净化。

[0215] 在大气压力下在固定床反应器中使用 2000ml 氢 /ml 催化剂 / 小时的 H₂ 流原位还原经煅烧的前体,并且使催化剂前体以 1°C / 分钟的速率由室温增加至 425°C。在 425°C 下维持 10 小时后,在氢下使反应器冷却至 190°C。在 190°C 下用氩气将反应器加压至 15 巴_a。

[0216] 使用 35000ml/ml 催化剂 / 小时的合成气空速开始费-托合成,同时共同供给水以在入口原料气流中达到 3 巴的水蒸气。30 分钟后,以 0.25°C / 分钟的加热速率使反应器温度增加至 230°C。达到 230°C 之后,调整气流和水添加以达到 22% 至 25% 的 CO 转化率。

[0217] 费-托活性数据相对于实施例 13 来表示并且示于表 4 中。活性数据也呈现于图 2 中。由这些数据可以看出,当增加的 SV > 9Nm³空气 /kgCo(NO₃)₂·6H₂O/小时(同时使加热速率维持低于 10°C / 分钟)时,增强了 FT 活性。

[0218] 实施例 30

[0219] 通过可商购 Saturn DigiSizer™5200 分析在煅烧步骤之后催化剂前体样品的粒径分布。对实施例 15、18 和 27 进行该操作。

[0220] 催化剂中小于 45 微米的细粒材料的百分比呈现于表 7 中。

[0221] 表 7:对于实施例 15 和 18,催化剂前体中细粒(%) 和 Co₃O₄晶体尺寸 (Å) 的百分比

[0222]

实施例编号	样品名称	SV (Nm ³ 空气/kg Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O/ 小时)	HR (°C/ 分钟)	细粒 < 45 μm (%)	Co ₃ O ₄ (Å)
15 (本发明)	C1454/1 S	20	1	1.1	112
27 ((比较))	C1878/1 S	10	8.6	1.2	100
18 (比较)	C742/1 S	20	77	12.4	88

[0223] 由表 7 可以看出,如果煅烧方法采用高空速(例如,20Nm³空气 /kgCo(NO₃)₂·6H₂O/小时,实施例 15、18 和 27),则其导致相对小的氧化钴晶体(即,分别为 112、88 和 100 Å),并且由此得到具有高 FT 活性的催化剂。但是,如果使用太高的加热速率(例如,实施例 18 中的 77°C / 分钟),则其导致催化剂破裂(即,小于 45 微米的细粒为 12.4%),并且使加热速率维持得足够低防止了催化剂破裂,但是仍确保了小的钴晶体尺寸和高 FT 活性。

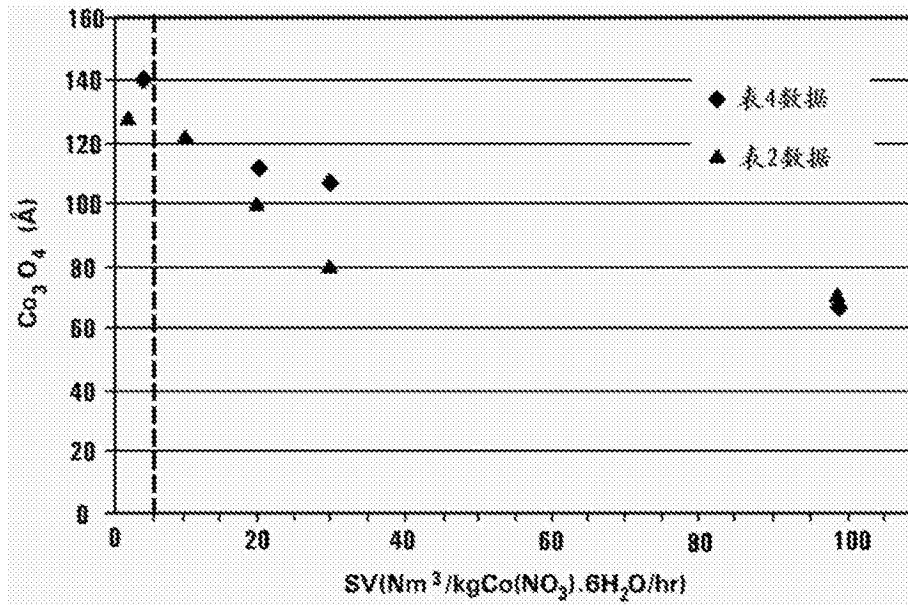


图 1

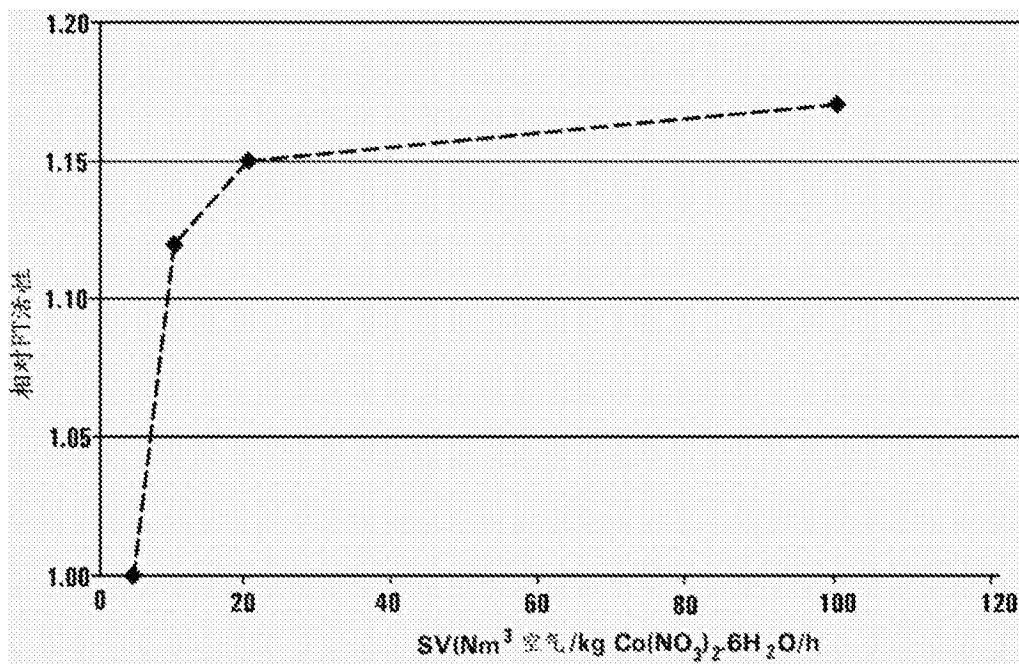


图 2