



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108430629 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 12

(21) 申请号 201680075028.9

(22) 申请日 2016.12.20

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108430629 A

(43) 申请公布日 2018.08.21

(30) 优先权数据
15201753.9 2015.12.21 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.06.21

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2016/081922 2016.12.20

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/108791 EN 2017.06.29

(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙

(72) 发明人 A·克勒姆特 L·杜莫克斯
F·弗里德尔 S·伯特歇尔
E·R·施托贝

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
代理人 王长青

(51) Int. Cl.
B01J 37/03 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)
B01J 37/18 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01)

(56) 对比文件
WO 2010097754 A4, 2011.07.28
CN 1522178 A, 2004.08.18
CN 1522178 A, 2004.08.18
CN 103442806 A, 2013.12.11
CA 2826734 A1, 2012.08.16
CN 102333594 A, 2012.01.25
US 2005026776 A1, 2005.02.03
CN 103635256 A, 2014.03.12
CN 104174400 A, 2014.12.03
张保海 等. 沉淀剂对氧化铝及其负载钴费托合成性能的影响.《山西化工》.2015, 第35卷(第4期), 第21-24页.
Lei Shi et al. Studies on surface impregnation combustion method to prepare supported Co/SiO₂ catalysts and its application for Fischer-Tropsch synthesis.《Applied Catalysis A: General》.2012, 第435-436卷(第5期), 第217-224页.
Mostafa Feyzi et al. Effect of preparation and operation conditions on the catalytic performance of cobalt-based catalysts for light olefins production.《FUEL PROCESSING TECHNOLOGY》.2011, 第93卷(第1期), 第90-98页.

审查员 苏航

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称
氢化催化剂及其制备方法

(57) 摘要
本发明涉及用于制备包含催化活性材料和载体材料的氢化催化剂或催化剂前体的方法。所述方法涉及将包含一种金属的金属离子的酸性溶液、包含载体材料的悬浮液以及碱性溶液混

合, 所述金属选自IUPAC第8族、第9族或第10族金属, 优选为钴。本发明还涉及氢化催化剂前体, 其中所述前体包含平均尺寸最大为8nm的金属氧化物微晶。

CN 108430629 B

1. 一种用于制备包含催化活性材料和载体材料的费托催化剂的方法,其中:
包含钴离子的酸性溶液;
包含作为所述载体材料的二氧化钛的悬浮液;
包含含碳酸根的盐的碱性溶液;和
其中,所述酸性溶液、所述悬浮液和所述碱性溶液中的任一种中都不存在氨和/或释放氨的化合物,至少所述碱性溶液包含羧酸的共轭碱和/或所述悬浮液包含羧酸或其共轭碱,其中所述羧酸或其共轭碱具有至少两个pKa值在4.0至6.5的范围内的羧酸基团,所述方法包含以下步骤:
 - d. 将所述酸性溶液、所述悬浮液以及所述碱性溶液混合,导致所述钴在所述载体材料的存在下沉淀,从而获得包含沉淀的混合物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤d之前具有分别在其中制备所述酸性溶液、所述悬浮液以及所述碱性溶液的步骤a、b和c。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羧酸或其共轭碱选自由以下组成的群组:柠檬酸、苹果酸、酒石酸、葡糖酸或其组合。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羧酸至少存在于所述悬浮液中,并且其中在混合过程中所述羧酸或其共轭碱与钴的摩尔比为1:15至1:10。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述羧酸的共轭碱至少存在于所述碱性溶液中,并且其中在混合过程中所述羧酸或其共轭碱与钴的摩尔比为1:15至1:10。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中在步骤d过程中所述混合物的pH被提高到pH为至少5.5。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述混合物的温度保持在最大100°C和至少40°C的温度范围内。
8. 根据权利要求1所述的方法,进一步包含以下步骤:
 - e. 步骤d中获得的所述沉淀从所述混合物分离,获得催化剂前体作为渗余物。
9. 根据权利要求8所述的方法,进一步包含以下步骤:
 - f. 使用洗涤介质将所述渗余物洗涤至少一次。
10. 根据权利要求9所述的方法,进一步包含以下步骤:
 - g. 将步骤e或f中获得的所述渗余物干燥。
11. 根据权利要求1所述的方法,其中在所述酸性溶液和所述悬浮液的混合开始之后添加所述碱性溶液。

氢化催化剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于制备包含催化活性材料和载体材料的氢化催化剂或其催化剂前体的方法。本发明涉及可通过所述方法获得的催化剂颗粒和其催化剂前体。本发明涉及用于制备烃的方法,其中使用所述催化剂。

背景技术

[0002] 从合成气体(即一氧化碳和氢气的混合物)催化制备烃在本领域中是众所周知的,并且通常称作费托合成。

[0003] 适合用于费托合成法的催化剂通常含有催化活性的

[0004] 元素周期表(《化学和物理手册》,第89版,CRC出版社,2008-2009)第8族、第9族或第10族金属,其负载于耐火氧化物上,例如铝土、氧化钛、氧化锆、二氧化硅或者这种氧化物的混合物。特别地,铁、镍、钴和钨是众所周知的这种催化剂的催化活性金属。可参考EP-A-398420、EP-A-178008、EP-A-167215、EP-A-168894、EP-A-363537、EP-A-498976以及EP-A-71770,任选地与作为助催化剂的一种或多种金属氧化物和/或金属结合,所述金属选自锆、钛、铬、钒以及锰,特别是锰。这种催化剂在本领域中是已知的,并且已经在(例如)W09700231A和US4595703的说明书中进行了描述。CN104174400、US2012/083540、US5945459、US2011/301024以及LEISHI等人的《对制备负载型Co/SiO₂催化剂的表面浸渍燃烧方法和其在费托合成中的应用的研究(Studies on surface impregnation combustion method to prepare supported Co/SiO₂ catalysts and its application for Fischer-Tropsch synthesis)》(《应用催化,A辑:总论(APPLIED CATALYSIS A:GENERAL)》,ElsevierScience出版社,荷兰阿姆斯特丹,第435卷,2012年6月6日(2012-06-06),第217-224页,XP028425865,ISSN:0926-860X,DOI:10.1016/J.APCATA.2012.06.007)公开了涉及浸渍的方法。

[0005] 催化剂可如下制备:获得金属氢氧化物,将其小心氧化为金属氧化物,然后将其置于适当的反应器中,在其中将其原位还原为金属。

[0006] CN104174400公开了基于浸渍载体材料制造费托催化剂的方法。

[0007] 根据US2012/083540的方法的第一步需要在溶液中提供羧酸铁(II)。该溶液可借助于溶解步骤形成,其中铁的来源Fe(0)溶于合适的包括一种或多种羧酸的溶液、优选酸性溶液、优选水性溶液中,以便将氧化态为0的铁在溶液中转化为羧酸铁(II),其中铁处于氧化态2。

[0008] US5945459公开了催化剂的制备,其中初步加工的粒状耐火无机固体支持物用催化金属的化合物或盐浸渍。类似地,US2011/301024公开了基于浸渍的制备方法。

[0009] 对于找寻用于费托合成的催化剂一直存在需求,所述催化剂在一氧化碳向有价值的烃、特别是含有5个或更多个碳原子的烃(以下称作“C₅+烃”)的转化中提供改进的活性和/或改进的选择性,并将甲烷(其经常被看作是价值较低的烃碳)的形成最小化。

发明内容

[0010] 发现了一种提供改进的烃合成催化剂和其前体的方法。所述催化剂具有更高的C5+选择性和活性。

[0011] 本发明提供一种改进的催化剂。

[0012] 因此,本发明提供一种用于制备包含催化活性材料和载体材料的氢化催化剂的方法,其中:

[0013] 包含一种金属的金属离子的酸性溶液,所述金属选自IUPAC第8族、第9族或第10族金属,优选为钴;

[0014] 包含载体材料的悬浮液;

[0015] 碱性溶液;和

[0016] 所述方法包含步骤d.:

[0017] d.将酸性溶液、悬浮液以及碱性溶液混合,导致钴在载体材料的存在下沉淀,从而获得包含沉淀的混合物;

[0018] 其中至少碱性溶液包含羧酸的共轭碱和/或悬浮液包含羧酸或其共轭碱,优选在步骤d.之前具有分别在其中制备酸性溶液、悬浮液以及碱性溶液的步骤a.、b.、和/或c.。

[0019] 本发明提供氢化催化剂前体和从所述前体获得的催化剂。所述前体包含在载体材料上的第8族、第9族或第10族金属、优选钴(II)的金属盐,其中所述前体在煅烧之后包含如使用XRD所测量的平均微晶尺寸最大为8nm的金属氧化物微晶。

具体实施方式

[0020] 已经发现,使用本发明方法可获得与现有技术催化剂相比活性增加的氢化催化剂。使用本发明方法和催化剂前体获得的催化剂或催化剂前体优选为烃合成催化剂(或其前体),更优选为费托催化剂(或其前体)。

[0021] 本发明涉及一种方法,其中催化金属组分或其前体被沉淀到载体材料上。发明人发现,金属前体被沉积,以便获得高的分散。这与浸渍不同。通过浸渍,成形的(挤出、成丸等)的负载材料提供有催化活性材料。

[0022] 发明人发现,氨、氨盐和/或像脲这样的释放氨的化合物的存在对催化剂的特性具有负面影响。因此在本发明的一个实施例中,溶液和悬浮液中的任一种中都不存在这些化合物。发明人发现,沉淀的金属前体的高分散不需要氨和释放氨的化合物。

[0023] 混合的意思是将两种或更多种溶液添加到一个容器中并将其混合。所述容器可含有悬浮液并且可添加碱性溶液和酸性溶液。添加可分批进行或以连续方式进行。在搅拌溶液的同时优选在不同位置将两种溶液添加到悬浮液中。

[0024] 可替代地,所述方法可以连续方式进行,其中含有载体材料的悬浮液在步骤d.中与酸性和碱性溶液混合在一起。优选地,添加悬浮液的方式应使得在从混合物取出沉淀材料的同时步骤d.的混合物中悬浮载体材料的含量保持恒定。

[0025] 获得混合物的意思是在将两种或更多种溶液添加到悬浮液中的过程中产生一个混合物。混合物不但在添加结束之后获得,在添加开始时也会产生。如所指出的,在混合过程中金属会以离子形式沉淀在载体材料上。

[0026] 在一个实施例中,羧酸或其共轭碱(一起并且分别称作添加剂)包含至少一个羧酸

基团。羧酸或其共轭碱在 α 碳位置上可具有羟基。

[0027] 在一个实施例中,羧酸或其共轭碱具有至少一个pKa值在3.0至6.5的范围内的羧酸基团,并且在具有更多羧基的优选情况下所述羧酸基团中的至少2个优选具有范围为4.0至6.5的pKa值。

[0028] 在一个实施例中,羧酸或其共轭碱选自自由以下组成的群组:柠檬酸、苹果酸、酒石酸、葡糖酸或其组合,所述酸优选为柠檬酸。

[0029] 在一个实施例中,羧酸至少存在于悬浮液中,并且在混合过程中羧酸或其共轭碱与第8族、第9族或第10族金属的摩尔比最大为1:5,优选至少为1:40,优选至少为1:20,更优选地,在第8族、第9族或第10族金属为钴的情况下,在混合过程中羧酸或其共轭碱与钴的比例为1:15至1:10。

[0030] 在一个实施例中,羧酸的共轭碱至少存在于碱性溶液中,并且在混合过程中其共轭碱与第8族、第9族或第10族金属的摩尔比最大为1:5,优选至少为1:40,优选至少为1:20,更优选地,在第8族、第9族或第10族金属为钴的情况下,在混合过程中羧酸或其共轭碱与钴的比例为1:15至1:10。

[0031] 在一个实施例中,混合物的pH被提高到pH为至少5.5,优选保持在pH范围为5.5至10.5,优选在6.5与9之间。

[0032] 在一个实施例中,混合物的温度被保持在最高95°C、优选至少40°C的温度、优选范围为60至95°C。

[0033] 在一个实施例中,所述方法进一步包含以下步骤:

[0034] e. 步骤d. 中获得的沉淀被从混合物分离,优选借助于在压滤器上过滤分离,从而获得催化剂前体作为渗余物。催化剂前体材料可通过压滤器等获得。如果需要的话,可将所得滤饼(渗余物)进一步干燥。

[0035] 在一个实施例中,所述方法包含步骤:

[0036] f. 用洗涤介质将渗余物洗涤至少一次。优选使用水来洗涤渗余物。

[0037] 在一个实施例中,所述方法包含以下步骤:

[0038] g. 将步骤e. 或f. 中获得的渗余物干燥。

[0039] 在一个实施例中,碱性溶液在酸性溶液和悬浮液的混合开始之后添加,优选地,碱性溶液在酸性溶液和悬浮液的混合完成之后添加。

[0040] 在一个实施例中,在步骤d. 之前具有步骤a、b. 和/或c.。酸性溶液、悬浮液以及碱性溶液分别在步骤a、b. 以及c. 中制备。

[0041] 在一个实施例中,所述方法分批进行,以便首先将碱性溶液添加到悬浮液中,直到混合物达到pH为5.5或更高,继续将碱性溶液添加到悬浮液中,同时添加酸性溶液并混合。优选地,pH保持在5.5至10.5的pH范围、优选6.5与9之间的pH范围内。

[0042] 在一个实施例中,碱性溶液包含含碳酸根的盐。优选地,含碳酸根的盐为碳酸钾、碳酸钠或其组合。可存在另一种碱,其优选选自氢氧化钠和氢氧化钾组成的群组。步骤d. 中可添加碱性溶液以便碳酸盐:IUPAC第8族、第9族或第10族金属的摩尔比为至少0.5。发明人发现,在选择钴的情况下获得良好结果。

[0043] 在本发明的一个实施例中,羧酸具有至少一个范围为3.0至6.5、优选4.0至6.5的pKa值。这些类型的添加剂获得良好结果。在本发明的一个实施例中,添加剂包含至少两个

羧基,并且具有至少一个范围为4.0至6.5的pKa值,优选具有至少2个范围为4.0至6.5的pKa值。

[0044] 在本发明的一个实施例中,添加剂选自由有机缓冲液组成的群组中的一个或多个成员。

[0045] 在本发明的一个实施例中,添加剂包含至少一种多质子酸。

[0046] 在本发明的一个实施例中,添加剂选自由以下组成的群组:柠檬酸、苹果酸、酒石酸或其组合,添加剂优选为柠檬酸或柠檬酸盐。

[0047] 在一个实施例中,根据本发明的方法在步骤d.、e.、f.或g.之后进一步包含煅烧颗粒的步骤。煅烧处理的作用是除去(晶体)水以分解不稳定的分解产物,并将有机和无机化合物转化为其相应的氧化物。在本发明一个实施例中,煅烧在最高650°C、优选最高400°C、更优选最高350°C下进行。

[0048] 根据现有技术(参见例如W02007/068731),煅烧在通常从350至750°C的温度下进行。现有技术中使用的温度对催化剂活性具有不利影响,但是直到现在,与低温度下煅烧的缺点相比,该不利影响仍被看作是比较小的缺点。本发明的发明人发现,对于使用根据本发明的方法获得的催化剂前体颗粒,获得的催化剂具有改进的选择性和活性。

[0049] 本发明提供一种氢化催化剂前体,其包含在载体材料上的第8族、第9族或第10族金属、优选钴(II)的金属盐,其中所述前体在煅烧之后包含如使用XRD所测量的平均微晶尺寸最大为8nm的金属氧化物微晶。发明人发现,具有该尺寸或更小尺寸的氧化微晶的催化剂在活化为其金属态之后显示良好的催化活性和选择性。各实例中提供了XRD的进一步解析。

[0050] 在本发明的一个实施例中,所述前体具有BET值,并且其氧化态的金属对前体在最高350°C下氧化后的总的BET值做出贡献,贡献量为至少120m²/g金属,优选为至少160m²/g。

[0051] 在本发明的一个实施例中,所述前体包含载体材料上的金属的盐,所述金属选自第8族、第9族或第10族金属,其中所述前体与未处理载体之间的BET值相对差异相对于未处理载体材料的BET值为至少20%,优选为至少50%。所述前体可使用根据本发明的方法获得。发明人发现,根据本发明的前体会产生改进的催化剂,其具有良好的活性和选择性特性。当钴作为Co²⁺存在时获得了特别好的结果。

[0052] 在一个实施例中,所述第8族、第9族或第10族金属为钴(II),并且以碱式碳酸钴、氢氧化钴和/或碱式碳酸钴存在,优选以碱式碳酸钴存在。

[0053] 在一个实施例中,最高6%的第8族、第9族或第10族金属、优选钴存在于具有100nm或更大的等效直径的簇中。优选最高4%存在于具有100nm或更大的等效直径的簇中。簇定义为其中钴含量为样品平均金属含量的至少125%的区域。

[0054] 在本发明的一个实施例中,所述方法包含对步骤b.中获得的材料进行干燥、煅烧以及还原的步骤。通过以这种方式处理材料将催化剂前体活化。

[0055] 在本发明的一个实施例中,催化剂颗粒具有至少每克7.0m²的金属表面积(MSA)、优选至少每克催化剂颗粒35.0,并且在催化剂中优选范围为每克金属35.0至100m²。

[0056] MSA表明还原后的金属分散。钴的MSA通过150°C下的H₂-化学吸附确定。在化学吸附之前,催化剂前体已经在350°C下煅烧,并在350°C下还原,每个进行最长4小时的时段。发明人发现,根据本发明获得的具有这种MSA的催化剂颗粒于费托合成中在活性和C₅₊选择性方面给出良好结果。

[0057] 对于其它第8族、第9族或第10族金属,确定MSA的类似方法在本领域中是已知的。

[0058] 在一个实施例中,根据本发明的催化剂颗粒具有至少400g CH₂/kg/h、更优选500g CH₂/kg/h (WTY值,为重量时间产率(WTY),表达为g (CH₂等价的烃)/kg催化剂/h)的活性。在一个实施例中,催化剂颗粒具有至少90%的C₅+选择性。

[0059] 费托催化剂或催化剂前体包含催化活性的金属或其前体和任选的助催化剂,其负载于催化剂载体上。除了氧化钛之外,还可存于催化剂中的合适的载体材料的实例包括:二氧化硅、铝土、氧化锆、二氧化铈、氧化镓以及其混合物,特别是二氧化硅和铝土。在一个实施例中,载体材料选自自由以下组成的群组:铝土、优选一种或多种氧化铝形式的铝土、二氧化硅(SiO₂)、二氧化钛(TiO₂)、氧化镁(MgO)以及氧化锌(ZnO),以及其混合物,优选为二氧化钛或二氧化硅。

[0060] 在这种情况下,催化剂载体优选包含耐火金属氧化物,更优选包含铝土、二氧化硅、二氧化钛或其混合物,最优选为多孔性二氧化钛。作为合适的载体材料的一个实例可提及可商购的二氧化钛P25ex赢创工业(Evonik Industries)。根据本发明的一个实施例,载体可包含二氧化钛和另一种耐火金属氧化物或硅酸盐或其组合。

[0061] 助催化剂优选包含一种或多种选自第2族至第7族和/或第10族至第12族的金属。优选地,助催化剂选自第2族至第7族,活化剂选自第10族至第12族。助催化剂可选自锆、钛、铬、钒以及锰,特别是锰。最合适的催化剂或催化剂前体包含钴作为催化活性金属和锆作为助催化剂。另一种最合适的催化剂或催化剂前体包含钴作为催化活性金属和锰和/或钒作为助催化剂。

[0062] 可在步骤d.之前和/或在步骤d.过程中在第8族、第9族或第10族金属沉淀的同时或之后将助催化剂沉淀。可替代地,可在步骤d.之后形成前体之后,在通过现有技术状态已知的方法(例如浸渍或共研磨)将前体成形为催化剂体之前或之后添加助催化剂。

[0063] 本发明涉及一种用于制备烃的方法,其中应用根据本发明的催化剂。优选地,所述烃在多管反应器、淤浆反应器、微通道反应器或板式反应器中合成。

[0064] 在钴被选作第8族金属的情况下,使用根据本发明的方法获得的催化剂非常适合用作费托催化剂。在本发明的一个实施例中,催化剂在多管反应器中用作费托催化剂。

[0065] 在多管反应器中使用根据本发明的催化剂的情况下,催化剂前体或催化剂优选以催化剂体存在于管中。因此,本发明还提供制造催化剂体的方法,其包含:i.将催化剂前体或者从根据本发明的所述前体得到的煅烧催化剂粉末与液体混合形成糊料;ii.将所述糊料添加至挤出机,即具有包含一个或多个模具的模板的挤出机,每个模具具有多个孔隙;iii.通过所述孔隙挤出糊料,形成挤出物(催化剂体)。这些催化剂体可在高达650°C的温度下煅烧并干燥。发明人发现,本发明的优点不受催化剂体的制造方法的影响,或者影响很小。

[0066] 因此,本发明还提供从合成气体产生液烃的方法,所述方法包含:使用如本文所述制备的催化剂,在升高的温度和压力下在反应器中将合成气体转化为液烃,以及任选的固体烃和任选的液化石油气。

[0067] 费托合成产物可以从甲烷至重石蜡。优选地,甲烷的产生被最小化,并且相当大一部分所产生的烃具有至少5个碳原子的碳链长度。优选地,C₅+烃的量为总产物的重量的至少90%。

[0068] 所附权利要求书通过该参考形成本说明书的整体部分。可将如本说明书和/或所附权利要求书中所述的本发明的各实施例进行结合。

[0069] 本发明通过以下非限制性实例进行说明。

[0070] 实例

[0071] 实例1

[0072] 首先制备了碱性溶液和金属硝酸盐溶液。碱性溶液通过将30g NaOH和40g Na₂CO₃溶于830mL H₂O中获得。金属硝酸盐溶液通过将198g Co(NO₃)₂·6H₂O和11g Mn(NO₃)₂·4H₂O溶于500ml水中制备。其次,将146g TiO₂(Aeroxide P25,由赢创提供)悬浮于830ml水中并在搅拌下加热至95℃。这样获得的悬浮液通过施加少量碱性溶液调节至pH 7。达到95℃之后,在25分钟内将两个溶液并行泵送至pH恒定为7的TiO₂悬浮液。含有沉淀的催化剂前体的悬浮液在95℃下进一步陈化1小时,之后将其泵送至压滤器。在那里将沉淀过滤并用水洗涤。最后,将湿滤饼从压滤器移出,在空气下于循环烘箱中干燥并制成粉末。

[0073] 表1显示对于不同催化剂,悬浮液或碱性溶液中存在柠檬酸或柠檬酸盐(添加剂)的影响。添加剂被添加至碱性溶液或悬浮液中,添加的量应使得在添加步骤和混合步骤结束时添加剂与钴的比例为1:13。在不存在羧酸的情况下制备了样品A,其为对比样品。

[0074] 固定床催化剂体如下制备。将粉末状样品与软化水和几种助挤剂混合。助挤剂充当流动改进剂、胶溶剂以及强度改进剂。添加至混合物中的助挤剂的量低于3重量%。将混合物揉捏为可挤出糊料。通过挤压将可挤出糊料成形为直径为大约2mm的挤出物。将挤出物在80℃下干燥至少4小时并在350℃下煅烧1小时以除去有机材料。所得催化剂含有约20重量%的钴和约1重量%的锰。

[0075] 在小规模催化测试活性测量之前,挤出物样品被压碎为粒径小于0.4mm。实例1的MSA测量在压碎的颗粒上进行。

[0076] 催化活性可在(例如)模型费托反应器中测量。所测量的催化活性可表达为重量时间产率(WTY),而WTY则表达为相对于催化剂重量形成的烃,以g烃/kg催化剂.hr计。选择性可表达为C₅₊选择性,而C₅₊则表示使用催化剂形成的烃的总量中含有5个或更多个碳原子的烃的重量分数。在表1中,根据本发明的样品的活性相对于对比样品A的活性进行表达。

[0077] 根据本发明制备的样品使用含氢气体在280℃下还原至少24小时,然后在费托反应过程中确定样品的活性和选择性。气体进料由25%的N₂、50%的H₂及25%的CO的混合物组成。所述气体在30bar的压力下供应。

[0078] 催化活性在205℃±1℃的温度下测量为运行时间的函数。在测试之前,将催化剂颗粒用惰性陶瓷颗粒稀释,以增强小规模测试反应器存量的等温性能。

[0079] 通过在等温条件下改变空间速度将选择性确定为转化水平的函数。从在线气相色谱上的反应物气体和产物气体组合测量值推导出选择性。所报道的C₅₊选择性在同样的CO转化水平下确定。

[0080] 各结果示于表1中。在表1中,“添加剂位置”表示在制造催化剂的过程中添加剂存在的位置。相对WTY是相对于样品A的WTY。另外,选择性相对于样品A的选择性进行表达。

[0081] 表1.实例1的结果。

样品编号	添加剂位置	Co MSA	WTY	C5+	运行小时范围
		m ² /g 样品	(%)	[%]	[hr]
[0082] A	无	6.2	100	100	85 至 90
1	碱性溶液	8.5	172	102	85 至 90
2	悬浮液	7.1	161	102	85 至 90
3	悬浮液	7.8	166	102	85 至 90

[0083] 表1中所列结果清楚地显示,与对比样品A相比样品1至3的活性和C5+选择性增加。

[0084] 实例2

[0085] 为了进一步理解样品1至3为什么具有增加的活性和选择性,发明人确定了根据本发明获得的样品的微晶尺寸。与实例1相反,实例2的样品用烘箱干燥并制成粉末状样品。

[0086] 实例2的结果列于表2中。表2列出了所用添加剂(“添加剂”列)和在哪个溶液或悬浮液中(“添加剂位置”列)。

[0087] 表2.实例2的结果。

样品编号	添加剂	添加剂位置	Co MSA m ² /g 样品	通过 XRD 测量的 Co ₃ O ₄ 的微晶尺寸(nm)
[0088] A	无	不适用	6.3	12
4	柠檬酸钠	碱性溶液	8.5	6
5	柠檬酸	悬浮液	9.4	6
6	柠檬酸钠	悬浮液	9	6

[0089] 发明人注意到,对于根据本发明的方法获得的所有样品均观察到MSA值的增加和微晶尺寸的减小。如实例1所示,具有这些特性的催化剂在用作费托催化剂时显示出良好的结果。这些催化剂具有增加的活性,同时保持了良好的C5+选择性,甚至观察到略微的改进。发明人将这些改进的特性归因于钴在载体材料上的高分散。发明人注意到,使用本发明的方法获得的催化剂中钴高度分散,从而导致更小的钴簇。

[0090] 已经确定的是,根据本发明获得的催化剂前体和催化剂的特征为在大于100nm的簇中存在很小部分的钴。这种簇可包含小颗粒积聚物或者一个大的钴材料的团聚物,所述材料在性质上可以是无定型的或者晶态的。我们的催化剂系统中的簇定义为富钴区域,即Co含量比样品平均含量高至少25%的区域。等效圆直径为100nm的这种簇中存在的钴的分数低于6%,优选低于4%。