



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103501899 A

(43) 申请公布日 2014. 01. 08

(21) 申请号 201280022129. 1

代理人 顾晋伟 刘媛

(22) 申请日 2012. 04. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

2011/03329 2011. 05. 06 ZA

B01J 23/75 (2006. 01)

B01J 37/08 (2006. 01)

C07C 1/04 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 11. 06

B01J 35/00 (2006. 01)

B01J 23/889 (2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2012/052069 2012. 04. 25

B01J 23/89 (2006. 01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/153217 EN 2012. 11. 15

(71) 申请人 沙索技术有限公司

地址 南非约翰内斯堡

(72) 发明人 肖恩·巴拉达斯

科妮莉亚·卡罗琳娜·埃洛夫

雅各布斯·卢卡斯·维萨吉

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

11227

权利要求书2页 说明书19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之催化剂载体的负载型催化剂载体。煅烧包括在 90°C 至 220°C 的加热温度范围中使用以下过程来加热负载型催化剂载体:(i) 在所述加热温度范围中进行加热期间的一个或更多个高加热速率阶段,其中加热负载型催化剂载体以至少 10°C / 分钟的加热速率进行,并且其中对负载型催化剂载体施加至少 5m³/_n/kg 钴化合物 / 小时的气体速度;和(ii) 在加热温度范围中进行加热期间使用一个或更多个低加热速率阶段,其中加热负载型催化剂载体以小于 6°C / 分钟的加热速率进行。从而煅烧钴化合物,并且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化合物之催化剂载体的负载型催化剂载体,所述煅烧包括在 90°C 至 220°C 的加热温度范围中使用以下过程来加热所述负载型催化剂载体:

在所述加热温度范围中进行所述加热期间的一个或更多个高加热速率阶段,其中加热所述负载型催化剂载体以至少 10°C / 分钟的加热速率进行,并且其中对所述负载型催化剂载体施加至少 $5\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时的气体速度;和

在所述加热温度范围中进行所述加热期间的一个或更多个低加热速率阶段,其中加热所述负载型催化剂载体以小于 6°C / 分钟的加热速率进行,从而煅烧所述钴化合物,并且产生含钴烃合成催化剂前体。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其中在所述一个或更多个高加热速率阶段中的所述加热使所述负载型催化剂载体的温度增加至少 10°C。

3. 根据权利要求 1 或权利要求 2 所述的方法,其中所述一个或更多个高加热速率阶段仅覆盖 90°C 至 220°C 的所述加热温度范围的一部分。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其中所述一个或更多个高加热速率阶段在 90°C 至 220°C 的所述加热温度范围的至少 50% 中进行。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的方法,其采用两个或更多个高加热速率阶段,并且在所述高加热速率阶段的至少一个之后紧跟着低加热速率阶段。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的方法,其中所述一个或更多个低加热速率阶段覆盖没有被所述一个或更多个高加热速率阶段覆盖的所述加热温度范围。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的方法,其中所述一个或更多个高加热速率阶段期间的所述煅烧在 Torbed (商标名) 反应器中进行。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的方法,其中所述煅烧也在高于 220°C 下进行,并且所述一个或更多个高加热速率阶段在高于 90°C 的整个加热温度范围的至少 50% 中进行。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的方法,其中所述一个或更多个高加热速率阶段期间的所述加热速率为至少 15°C / 分钟。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的方法,其中所述一个或更多个高加热速率阶段期间所述气流的空间速度为至少 $10\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的方法,其中也在所述一个或更多个低加热速率阶段期间施加通过所述负载型催化剂载体的气流。

12. 根据权利要求 11 所述的方法,其中所述一个或更多个低加热速率阶段期间所述气流的空间速度为至少 $5\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时。

13. 根据权利要求 12 所述的方法,其中所述一个或更多个低加热速率阶段期间所述气流的所述空间速度与所述高加热速率阶段期间所述气流的所述空间速度相同。

14. 根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的方法,其中所述一个或更多个低加热速率阶段期间的所述加热速率小于 5°C / 分钟。

15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的方法,其中在高于 120°C 并且低于 190°C 的所述加热温度范围中设置至少一个低加热速率阶段。

16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法,其采用在第一加热温度范围的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段;在高于所述第一加热温度范围之温度范围的第二加

热温度范围的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段；以及在所述第一温度范围中的所述高加热速率阶段与所述第二温度范围中的所述高加热速率阶段之间的至少一个低加热速率阶段。

17. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的方法，其采用在第一加热温度范围的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段；在高于所述第一加热温度范围之温度范围的第二加热温度范围的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段；在高于所述第二加热温度范围之温度范围的第三加热温度范围的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段；在所述第一温度范围中的所述高加热速率阶段与所述第二温度范围中的所述高加热速率阶段之间的至少一个低加热速率阶段；以及在所述第二温度范围中的所述高加热速率阶段与所述第三温度范围中的所述高加热速率阶段之间的至少一个低加热速率阶段。

18. 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 至 17 中任一项来制备催化剂前体，然后还原所述催化剂前体，以得到所述催化剂。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中所述烃合成催化剂是费-托合成催化剂。

20. 一种烃合成方法，其包括根据权利要求 18 或权利要求 19 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。

21. 根据权利要求 20 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。

22. 通过根据权利要求 20 或权利要求 21 所述的烃合成方法生产的产品。

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,根据本发明,如果煅烧包括伴随有高空间速度的气流的高加热速率阶段,以及低加热速率阶段,则得到具有小晶体和 / 或良好活性的催化剂。

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之催化剂载体的负载型催化剂载体,所述煅烧包括在 90°C 至 220°C 的加热温度范围中使用以下过程加热负载型催化剂载体:

[0008] 在加热温度范围中进行加热期间的一个或更多个高加热速率阶段,其中加热负载型催化剂载体以至少 10°C / 分钟的加热速率进行,并且其中对负载型催化剂载体施加至少 $5\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时的气体速度;和

[0009] 在加热温度范围中进行加热期间的一个或更多个低加热速率阶段,其中加热负载型催化剂载体以小于 6°C / 分钟的加热速率进行,从而煅烧钴化合物,并且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] 在一个或更多个高加热速率阶段中进行加热可使负载型催化剂载体(即,钴化合物和催化剂载体)的温度增加至少 10°C;优选至少 20°C;更优选至少 50°C;还更优选至少

90°C。

[0013] 一个或多个高加热速率阶段可覆盖 90°C 至 220°C 的整个加热温度范围,在该情况下,一个或多个低加热速率阶段期间的加热速率可为 0°C / 分钟。或者,可进行一个或多个高加热速率阶段以覆盖 90°C 至 220°C 的加热温度范围的仅一部分,即小于 90°C 至 220°C 的加热温度范围的 100%。

[0014] 优选地,一个或多个高加热速率阶段在 90°C 至 220°C 的加热温度范围的至少 50% 中进行。所述百分比优选为至少 65%;更优选至少 75%;并且在本发明的一些优选实施方案中,所述百分比可为至少 90%。

[0015] 优选地,至少一个高加热速率阶段之后紧跟着至少一个低加热速率阶段。在本发明的一个实施方案中,煅烧可包括两个或多个高加热速率阶段,并且高加热速率阶段的至少一个之后紧跟着低加热速率阶段。优选地,每个高加热速率阶段之后紧跟着低加热速率阶段。

[0016] 一个或多个低加热速率阶段优选地覆盖没有被高加热速率阶段覆盖的煅烧加热温度范围。

[0017] 可在任何合适的锻造设备中进行一个或多个高加热速率阶段期间的煅烧。这样的煅烧设备可包括 Torbed (商标名) 流化床反应器、卧式流化床煅烧炉或微波加热器。优选地,煅烧设备是 Torbed 反应器。应理解,90°C 至 220°C 的加热温度范围指床温度,即,指反应器或煅烧炉中负载型催化剂载体床的温度。

[0018] 应理解,煅烧也可在高于 220°C,例如,高至 230°C;或高至 250°C;或甚至高至 270°C 下进行。在这样的情况下,一个或多个高加热速率阶段可在高于 90°C 的整个加热温度范围的至少 50% 中进行。所述百分比优选为至少 65%;更优选至少 75%;并且在本发明的一些优选实施方案中,百分比可为至少 90%。

[0019] 高加热速率阶段期间的加热速率可为至少 15°C / 分钟,并且优选地其是至少 20°C / 分钟。

[0020] 高加热速率阶段期间气流的空间速度可为至少 $7\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时;优选地其是至少 $10\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时;优选地其是至少 $18\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时。

[0021] 煅烧期间所使用的气体可为任何合适的气体,例如惰性气体或含氧气体。惰性气体可为氮气。含氧气体可为空气。

[0022] 优选地,通过负载型催化剂载体的气流也在低加热速率阶段期间施加。在本发明的一个实施方案中,低加热速率阶段期间气流的空间速度低于 $5\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时,优选地其低于 $3\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时,更优选地其低于 $2\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时。

[0023] 在本发明的另一个优选实施方案中,低加热速率阶段期间的气流的空间速度为至少 $5\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时,优选地其为至少 $7\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时,优选地其为至少 $10\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时,更优选地其为 $18\text{m}^3/\text{kg}$ 钴化合物 / 小时。优选地,低加热速率阶段期间气流的空间速度与高加热速率阶段期间气流的空间速度相同。

[0024] 至少一个低加热速率阶段期间的加热速率可低于 5°C / 分钟,优选地其低于 3°C / 分钟。在本发明的一个实施方案中,所述加热速率为约 1°C / 分钟。在本发明的另一个实施方案中,所述加热速率为约 0°C / 分钟。在本发明的一个优选实施方案中,所述加热速率为至少 0°C / 分钟。应理解,当所述加热速率是至少 0°C / 分钟时,也可以有加热速率低于

0°C / 分钟(即,冷却)的阶段,但是这样的阶段不认为是低加热速率阶段。

[0025] 在煅烧钴化合物期间,钴化合物分解产生分解气体。例如,当钴化合物为 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时,产生了 H_2O 和 NO_x 形式的分解气体。现已发现,在一个或更多高加热速率阶段期间,分解气体的产生速率使得其可导致催化剂前体颗粒破裂。还出乎意料地发现,由煅烧期间分解气体的产生而导致的催化剂前体颗粒的破裂可通过将一个或更多低加热速率阶段与一个或更多高加热速率阶段组合来减少。可改变低加热速率阶段的频率和 / 或时间长度以减少催化剂前体颗粒破裂。

[0026] 在本发明的一个优选实施方案中,在高于 120°C 并且优选低于 190°C 的煅烧加热温度范围中设置至少一个低加热速率阶段。优选地,所述范围高于 120°C,更优选地高于 145°C,并且更优选地其低于 180°C。

[0027] 在本发明的一个优选实施方案中,煅烧可包括在第一加热温度范围(优选 90°C 至 180°C)的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段;高于第一加热温度范围之温度范围的第二加热温度范围(优选高于 180°C)的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段;以及在第一温度范围中的高加热速率阶段与第二温度范围中的高加热速率阶段之间的至少一个低加热速率阶段。

[0028] 在本发明的另一个实施方案中,煅烧可包括在第一加热温度范围(优选 90°C 至 125°C)的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段;在高于第一加热温度范围之温度范围的第二加热温度范围(优选高于 125°C 至 180°C)的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段;在高于第二加热温度范围之温度范围的第三加热温度范围(优选高于 180°C)至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段;在第一温度范围中的高加热速率阶段与第二温度范围中的高加热速率阶段之间的至少一个低加热速率阶段;以及在第二温度范围中的高加热速率阶段与第三温度范围中的高加热速率阶段之间的至少一个低加热速率阶段。

[0029] 优选地,煅烧包括在第一加热温度范围的至少一部分持续的一个高加热速率阶段。优选地,煅烧包括在第二加热温度范围的至少一部分持续的至少一个高加热速率阶段。优选地,煅烧包括在第三加热温度范围的至少一部分持续的一个高加热速率阶段。

[0030] 催化剂载体

[0031] 催化剂载体可为适合于在其上负载活性催化剂组分或活性催化剂组分的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(oxygenates)。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(slurry bed reactor)或甚至在固定流化床反应器中执行的方法。优选地,在三相淤浆床 FT 合成反应器中执行所述方法。

[0032] 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地在 8 与 50 纳米之间,更优选地在 10 与 15 纳米之间。载体孔隙体积可在 0.1 与 1ml/g 催化剂载体之间,优选在 0.3 与 0.9ml/g 催化剂载体之间。预成型载体可为颗粒载体,优选平均粒径为 1 至 500 微米,更优选为 10 至 250 微米,还更优选为 45 至 200 微米。

[0033] 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);以及它们的混合物。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。载体基体可为可商购的产品,例如 Puralox (商品名)(得自于 Sasol Germany GmbH)。

[0034] 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 / 或酸性水溶液的情况下,或者载体基体对水热侵蚀(hydrothermal attack)敏感的情况下,如下文所述。

[0035] 改性组分可包括导致以下一种或更多种效果的组分:

[0036] (i) 降低催化剂载体在水性环境中的溶解;

[0037] (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);

[0038] (iii) 增加催化剂载体的孔隙体积;

[0039] (iv) 增加催化剂载体的强度和 / 或耐损耗性和 / 或耐磨性。

[0040] 在本发明的一个优选实施方案中,改性组合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。水热侵蚀认为是催化剂载体(例如氧化铝)在烃合成尤其是费-托合成期间,由于暴露于高温和水而发生的烧结。

[0041] 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。

[0042] 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。

[0043] 当改性组分是 Si 时,所得催化剂载体的硅水平可为至少 0.06 个 Si 原子 / 平方纳米催化剂载体,优选地至少 0.13 个 Si 原子 / 平方纳米催化剂载体,并且更优选地至少 0.26 个 Si 原子 / 平方纳米催化剂载体。

[0044] 优选地,上限水平是 2.8 个 Si 原子 / nm^2 催化剂载体。

[0045] 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(TiO_2)和二氧化硅(SiO_2)。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地选自 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(SiO_2)、二氧化钛(TiO_2)、氧化镁(MgO)、二氧化硅改性铝氧化物及其混合物。优选地,载体是二氧化硅改性铝氧化物,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铝氧化物载体。二氧化硅改性铝氧化物可为 US5,045,519 中所描述的产品,其通过引用并入本文。

[0046] 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。铝氧化物催化剂载体可为可得自于 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铝氧化物载

体。

[0047] 铝氧化物优选地是可由式 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (其中 $0 < x < 1$) 描述的结晶化合物。因此,术语铝氧化物不包括 $Al(OH)_3$ 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。

[0048] 催化剂载体上携带的钴化合物

[0049] 钴化合物可包含钴盐。

[0050] 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 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 。

[0051] 还可在催化剂载体上提供能够增强活性催化剂组分还原性的掺杂剂。掺杂剂可为掺杂化合物的形式,所述掺杂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。

[0052] 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之液体载剂和催化剂载体的混合物来被钴化合物浸渍。

[0053] 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。液体载剂可为水。

[0054] 催化剂前体

[0055] 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 、 $CoO(OH)$ 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 或其一种或更多种的混合物。

[0056] 催化剂前体可包含负载为 5 至 70g Co/100g 催化剂载体,优选地 20 至 40g Co/100g 催化剂载体,并且更优选地 25 至 35g Co/100g 催化剂载体的钴。

[0057] 钴氧化物化合物可为分布在载体表面上的颗粒或晶体的形式。

[0058] 烃合成催化剂前体可为费-托合成催化剂前体。

[0059] 催化剂

[0060] 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。

[0061] 烃合成催化剂可为费-托合成催化剂。

[0062] 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。

[0063] 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。颗粒床可为固定床,但是优选其为流化床,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。

[0064] 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,压力为约大气压力。

[0065] 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

化形式。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。

[0066] 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。

[0067] 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。

[0068] 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间速度之一或两者。

[0069] 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 $T_3 < T_2$ 。

[0070] 烃合成

[0071] 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含氧化合物。

[0072] 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。

[0073] 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。

[0074] 烃合成方法还可包括用于将烃和任选的烃含氧化合物转化为液体燃料和/或化学品的加氢处理步骤。

[0075] 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。

[0076] 现通过以下非限制性实施例进一步描述本发明。

[0077] 在下文的所有实施例中,在相同的试验设备(pilot plant)中制备催化剂前体。在所有情况下,负载型催化剂载体(或含硝酸钴前体)、经部分煅烧的含硝酸钴前体等在负载到 Torbed 反应器、回转煅烧炉或流化床煅烧炉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,并且在下文的实施例中称为“室温”。

[0078] 实施例 1 (本发明) (Torbed 实施例 C1313/1T)

[0079] 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 Al_2O_3 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0080] 该实施例中的煅烧通过 90 至 220°C 范围中的 3 个高加热速率阶段和 2 个低加热速率阶段进行,所有的阶段都在 Torbed 反应器中进行。

[0081] 钴浸渍

[0082] 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在 1.3 质量 %Si/g 载体之间。含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)通过始润浸渍法(incipient wetness impregnation)来制备。用 12.1kg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 7.2g $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ 的溶液浸渍 15kg 上述二氧化硅改性 γ -氧

化铝载体,并且在 69°C 下搅拌 2 小时。

[0083] 煅烧含硝酸钴前体

[0084] 在 Torbed 反应器(Torfbtech Ltd, Thatcham, RG19, 6HW, 英国)中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 100°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含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $22^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 92°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kgCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 8 分钟,同时使温度由 92°C 增加至 100°C ,加热速率为 $1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,低加热速率阶段)并且空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。

[0085] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。Torbed 反应器的温度设定为 150°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经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $39^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 141°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 11 分钟,同时使温度由 141°C 增加至 150°C ,加热速率为 $0.8^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,低加热速率阶段)并且空气空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。

[0086] 将所得的氧化钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。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氧化钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $77^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 255°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 14 分钟,同时使温度由 255°C 增加至 270°C ,加热速率为 $1.1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 并且空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。将所得的颗粒负载的钴基费-托催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0087] 实施例 2 (本发明) (Torbed 实施例 C1316/1T)

[0088] 该实施例中的煅烧通过 90 至 220°C 范围中的 4 个高加热速率阶段和 3 个低加热速率阶段进行,所有的阶段都在 Torbed 反应器中进行。

[0089] 该实施例的颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体以与实施例 1 方法类似的方法来制备,但是如下进行干燥的含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)的煅烧:

[0090] 煅烧含硝酸钴前体

[0091] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 100°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 $22^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 92°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 8 分钟,同时使温度由 92°C 增加至 100°C ,加热速率为 $1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即,低加热速率阶段)并且空间速度为 $20\text{m}^3_{\text{n}}/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{小时}$ 。

[0092] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。Torbed 反应器的温度设定为 150°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经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $39^\circ\text{C}/\text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 141°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 11 分钟,同时使温度由 141°C 增加至 150°C ,加热速率为 $0.8^\circ\text{C}/\text{分钟}$ (即,低加热速率阶段)并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。

[0093] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。Torbed 反应器的温度设定为 170°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经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $47^\circ\text{C}/\text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 165°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 5 分钟,同时使温度由 165°C 增加至 170°C ,加热速率为 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ (即,低加热速率阶段)并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。将所得的氧化钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。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 $56^\circ\text{C}/\text{分钟}$ (即,高加热速率阶段),加热至 248°C ,同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 10 分钟,同时使温度由 248°C 增加至 270°C ,加热速率为 $2.1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。将所得的颗粒负载的钴基费-托催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0094] 实施例 3 (本发明) (回转煅烧炉 /Torbed 实施例 C1320/1T)

[0095] 该实施例中的煅烧通过在回转窑(rotary kiln)煅烧炉中的 1 个低加热速率阶段以及随后 Torbed 反应器中的 1 个高加热速率阶段进行,所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0096] 该实施例中的颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体以与实施例 1 方法类似的方法来制备,但是如下进行干燥的含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)的煅烧:

[0097] 煅烧含硝酸钴前体

[0098] 在回转煅烧炉中通过将含硝酸钴前体批次(在室温下)负载到不锈钢煅烧管中来煅烧前体。回转煅烧炉的温度以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 由室温增加至 130°C ,并且空气流是低的,其通过煅烧管内侧的自然对流得到(即,低加热速率阶段)。

[0099] 使所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体冷却至室温,然后使材料在 Torbed 反应器中进行进一步煅烧。在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体负载到给料斗中来煅烧经部分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含硝酸钴前体(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 ,同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ (即,高加热速率阶段)。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 14 分钟,同时使温度由 255°C 增加至 270°C ,加热速率为 $1.1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg}\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{小时}$ 。将所得的颗粒负载的钴基费-托催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0100] 实施例 4 (本发明) (流化床煅烧炉 /Torbed 实施例 C1317/1T)

[0101] 该实施例中的煅烧通过在流化床煅烧炉中的 1 个低加热速率阶段以及随后 Torbed 反应器中的 1 个高加热速率阶段进行,所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0102] 该实施例中的颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体以与实施例 1 方法类似的方法来制备,但是如下进行干燥的含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)的煅烧:

[0103] 煅烧含硝酸钴前体

[0104] 在流化床煅烧炉中通过将含硝酸钴前体批次(在室温下)负载到流化床煅烧单元中来煅烧前体。流化床煅烧炉的温度以 1°C / 分钟由室温增加至 130°C,并且空气流是 $2\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时(即,低加热速率阶段)。

[0105] 使所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体冷却至室温,然后使材料在 Torbed 反应器中进行进一步煅烧。通过在 Torbed 反应器中将含硝酸钴前体负载到给料斗中来煅烧经部分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°C / 分钟,加热至 255°C,同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时(即,高加热速率阶段)。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 14 分钟,同时使温度由 255°C 增加至 270°C,加热速率为 1.1°C / 分钟并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kgCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。将所得的颗粒负载的钴基费-托催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0106] 实施例 5 (比较) (流化床煅烧实施例 C1212/1T)

[0107] 该实施例中的煅烧通过在 90 至 220°C 范围中在流化床煅烧炉中的 1 个低加热速率阶段进行。

[0108] 该实施例的前体以与实施例 1 方法类似的方法来制备。

[0109] 煅烧含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)

[0110] 在流化床煅烧炉中通过将含硝酸钴前体批次负载到流化床煅烧单元中来煅烧前体。流化床煅烧炉的温度以 1°C / 分钟由室温增加至 250°C,并且空气流是 $2\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时(即,低加热速率阶段)。使经煅烧的含氧化钴的前体在煅烧炉中冷却至室温,然后将其卸载下来。

[0111] 实施例 6 (本发明) (Torbed 实施例 C1338/1S)

[0112] 该实施例中的煅烧通过在 90 至 220°C 范围中的 3 个高加热速率阶段和 2 个低加热速率阶段进行,所有的阶段都在 Torbed 反应器中进行。

[0113] 该实施例的前体以与实施例 1 方法类似的方法制备和煅烧。Puralox 载体用水性单硅酸进行改性并且与实施例 1 (1.3%) 相比包含较高的 Si 负载(1.9%)。

[0114] 实施例 7 (本发明) (Torbed 实施例 C1339/1S)

[0115] 该实施例中的煅烧通过在 90 至 220°C 范围中的 4 个高加热速率阶段和 3 个低加热速率阶段进行,所有的阶段都在 Torbed 反应器中进行。

[0116] 该实施例的前体以与实施例 2 方法类似的方法制备和煅烧。

[0117] Puralox 载体用水性单硅酸进行改性并且与实施例 1 (1.3%) 相比包含较高的 Si 负载(1.9%)。

[0118] 实施例 8 (本发明) (Torbed/流化床煅烧炉实施例 C1342/1S)

[0119] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 2 个高和 2 个低加热速率阶段,随后

在流化床煅烧炉中的 1 个低加热阶段进行,所有的阶段都在 90℃至 220℃范围中进行。

[0120] 该实施例的含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)以与实施例 1 方法类似的方法来制备。

[0121] Puralox 载体用水性单硅酸进行改性并且与实施例 1 (1.3%) 相比包含较高的 Si 负载(1.9%)。

[0122] 如下进行含硝酸钴前体的煅烧:

[0123] 煅烧含硝酸钴前体

[0124] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 100℃,空气流设定为 75m³.h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg.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 22℃/分钟(即,高加热速率阶段),加热至 92℃,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 8 分钟,同时使温度由 92℃增加至 100℃,加热速率为 1℃/分钟(即,低加热速率阶段)并且空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/小时。将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。

[0125] Torbed 反应器的温度设定为 150℃,空气流设定为 75m³.h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg.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经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 39℃/分钟(即,高加热速率阶段),加热至 141℃,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/小时。之后在 Torbed 反应中处理前体约 11 分钟,同时使温度由 141℃增加至 150℃,加热速率为 0.8℃/分钟(即,低加热速率阶段)并且空间速度为 20m³_n/kgCo(NO₃)₂.6H₂O/小时。将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于流化床煅烧炉中。

[0126] 在流化床煅烧炉中通过将含硝酸钴前体批次负载到流化床煅烧单元中来煅烧经部分煅烧的含硝酸钴前体。流化床煅烧炉的温度以 1℃/分钟由室温增加至 250℃,并且空气流为 2m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/小时(即,低加热速率阶段)。使所得的经煅烧的含氧化钴的前体(即,颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体)冷却至室温,然后将材料卸载下来。

[0127] 实施例 9 (本发明) (Torbed 反应器 / 流化床煅烧炉 / Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1343/1S)

[0128] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 2 个高和 2 个低加热速率阶段,随后在流化床煅烧炉中的 1 个低加热阶段,最后在 Torbed 反应器中的另一个高加热速率阶段进行,所有的阶段都在 90℃至 220℃范围中进行。

[0129] 该实施例的含硝酸钴前体或负载型催化剂载体以与实施例 1 方法类似的方法来制备。

[0130] Puralox 载体用水性单硅酸进行改性并且与实施例 1 (1.3%) 相比包含较高的 Si 负载(1.9%)。

[0131] 如下进行含硝酸钴前体的煅烧:

[0132] 煅烧含硝酸钴前体

[0133] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 100℃,空气流设定为 75m³.h⁻¹,并且振动给料器速度设定为

10kg·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 22℃ / 分钟(即,高加热速率阶段),加热至 92℃,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 8 分钟,同时使温度由 92℃增加至 100℃,加热速率为 1℃ / 分钟(即,低加热速率阶段)并且空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时。

[0134] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。Torbed 反应器的温度设定为 150℃,空气流设定为 75m³·h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg·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经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 39℃ / 分钟(即,高加热速率阶段),加热至 141℃,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 11 分钟,同时使温度由 141℃增加至 150℃,加热速率为 0.8℃ / 分钟(即,低加热速率阶段)并且空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时。

[0135] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于流化床煅烧炉中。流化床煅烧炉的温度以 1℃ / 分钟由室温增加至 160℃,并且空气流为 2m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时(即,低加热速率阶段)。

[0136] 然后在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧所得的经煅烧的含硝酸钴前体。Torbed 反应器的温度设定为 270℃,空气流设定为 75m³·h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg·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℃ / 分钟,加热至 255℃,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时(即,高加热速率阶段)。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 14 分钟,同时使温度由 255℃增加至 270℃,加热速率为 1.1℃ / 分钟并且空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时。将所得的氧化钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0137] 实施例 10A 和 10B (比较) (流化床煅烧炉实施例 C1107/1T 和 C1107/2T)

[0138] 该实施例中的煅烧通过在 90 至 220℃范围中在流化床煅烧炉中的 1 个低加热阶段来进行。

[0139] 研究了颗粒负载的钴基费-托合成催化剂前体,其在活化后产生 30gCo/100g Al₂O₃ 和 16g Co/100g Al₂O₃ 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0140] 钴浸渍

[0141] 第一浸渍以得到具有 16g Co/100g 载体的前体(实施例 10A)

[0142] 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 1.3 质量 %Si/g 载体。通过淤浆浸渍来制备含硝酸钴前体。用 50.0g H₂O、39.5gCo(NO₃)₂·6H₂O 和 0.0248g Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ 的溶液浸渍 50.0g 上述的二氧化硅改性 γ-氧化铝载体,并且在 60 至 85℃的增加温度和 260 至 50 毫巴的真空下干燥 6 小时。如下所述煅烧该前体。

[0143] 二次浸渍以得到具有 30g Co/100g 载体的前体(实施例 10B)

[0144] 将 50.0g 经煅烧的经第一浸渍的前体用于制备包含 30g Co/100g 载体的前体。用 50.0g H₂O、28.38g Co(NO₃)₂·6H₂O 和 0.0407gPt(NH₃)₄(NO₃)₂ 的溶液浸渍经煅烧的前体,并且

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。如下所述煅烧该前体。

[0145] 煅烧干燥的含硝酸钴前体

[0146] 将干燥的前体(在室温下)负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 $2\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。温度以 $1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ (即,低加热速率阶段)由室温增加至 250°C 并在 250°C 下维持 6 小时。使经煅烧的前体冷却至室温并卸载下来。

[0147] 实施例 11A 和 11B (比较) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C742/1T 和 C742/2T)

[0148] 该实施例中的煅烧通过在 90 至 220°C 范围中在 Torbed 煅烧炉中的 1 个高加热速率阶段来进行。

[0149] 研究了颗粒负载的钴基费-托合成催化剂前体,其在活化后产生 $30\text{gCo}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ 和 $16\text{g Co}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0150] 钴浸渍

[0151] 实施例 11A C742/1:第一浸渍以得到具有 $16\text{g Co}/100\text{g}$ 载体的前体。

[0152] 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、 $11.9\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $7.44\text{g Pt(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 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 $2.5\text{m}^3/\text{小时}$ 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。二次浸渍以得到具有 $30\text{g Co}/100\text{g}$ 载体的前体(实施例 11B)

[0153] 将 10kg 经煅烧的含氧化钴的前体用于制备包含 $30\text{g Co}/100\text{g}$ 载体的前体。用 7.5kg 蒸馏水、 $5.7\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $8.15\text{g Pt(NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 的溶液浸渍经煅烧的前体,并且在增加的温度和真空下干燥。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 $2.5\text{m}^3/\text{小时}$ 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。

[0154] 煅烧干燥的含硝酸钴前体

[0155] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负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 , 同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时(即,高加热速率阶段)。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 14 分钟,同时使温度由 255°C 增加至 270°C , 加热速率为 $1.1^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /小时。将所得的钴基费-托合成催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0156] 实施例 12 (本发明) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1118/1T)

[0157] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 2 个高和 1 个低加热速率阶段进行,

所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0158] 研究了颗粒负载的钴基费-托合成催化剂前体,其在活化后产生 16gCo/100g Al₂O₃ 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0159] 钴浸渍

[0160] 以与实施例 11 方法类似的方法制备该实施例的前体,仅进行第一浸渍以得到 16g Co/100g 载体。如下煅烧未煅烧的前体:

[0161] 煅烧含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)

[0162] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 150°C,空气流设定为 75m³.h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg.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含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 39°C / 分钟(即,高加热速率阶段),加热至 141°C,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/ 小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 11 分钟,同时使温度由 141°C 增加至 150°C,加热速率为 0.8°C / 分钟(即,低加热速率阶段)并且空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/ 小时。

[0163] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,负载到 Torbed 反应器的给料斗中。Torbed 反应器的温度设定为 250°C,空气流设定为 75m³.h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg.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 70°C / 分钟,加热至 240°C,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/ 小时(即,高加热速率阶段)。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 10 分钟,同时使温度由 240°C 增加至 250°C,加热速率为 1°C / 分钟并且空间速度为 20m³_n/kgCo(NO₃)₂.6H₂O/ 小时。将所得的颗粒负载之钴基费-托合成催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0164] 实施例 13 (本发明) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1149/2T)

[0165] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 3 个高和 2 个低加热速率阶段进行,所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0166] 研究了颗粒负载的钴基费-托合成催化剂前体,其在活化后产生 30gCo/100g Al₂O₃ 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0167] 钴浸渍

[0168] 该实施例的前体以与实施例 11 方法类似的方法来制备,进行第一浸渍和二次浸渍以得到 30g Co/100g 载体。如下煅烧未煅烧的前体:

[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 类似的方法在 Torbed 反应器中在第一浸渍之后进行煅烧。如下进行二次浸渍之后的煅烧:

[0171] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 100°C,空气流设定为 75m³.h⁻¹,并且振动给料器速度设定为 10kg.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 22°C / 分钟(即,高加热速率阶段),加热至 92°C,同时空间速度为 20m³_n/kg Co(NO₃)₂.6H₂O/ 小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 8 分钟,同时使温度由 92°C 增加至 100°C,加热速率为 1°C / 分钟(即,低加热速率阶段)并且空

间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。

[0172] 将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来,并且置于给料斗中。Torbed 反应器的温度设定为 130°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经部分煅烧的含硝酸钴前体(在室温下)供给到 Torbed 反应器中。前体的加热速率为 $13^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即, 高加热速率阶段), 加热至 101°C , 同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 6 分钟, 同时使温度由 101°C 增加至 130°C , 加热速率为 $5^\circ\text{C} / \text{分钟}$ (即, 低加热速率阶段) 并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。

[0173] 将所得的氧化钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来, 并且置于给料斗中。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 , 同时空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kgCo}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时(即, 高加热速率阶段)。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 14 分钟, 同时使温度由 255°C 增加至 270°C , 加热速率为 $1.1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 并且空间速度为 $20\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。将所得的颗粒负载之钴基费-托合成催化剂前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来。

[0174] 实施例 14 (本发明) (Torbed 实施例 C1212/2T)

[0175] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 3 次高和 2 次低加热速率阶段进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0176] 研究了颗粒负载的钴基费-托合成催化剂前体, 其在活化后产生 $30\text{gCo}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0177] 前体以与实施例 1 方法类似的方法制备和煅烧以得到经第一浸渍和煅烧的含氧化钴的前体。

[0178] 为了得到通过始润浸渍法制备的具有 $30\text{g Co}/100\text{g}$ 载体的前体, 使用 10kg 经煅烧的含氧化钴前体。使用 $6.0\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $7.6\text{gPt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ 来浸渍经煅烧的含氧化钴前体并在 69°C 下搅拌 2 小时。

[0179] 以与实施例 13 二次浸渍之后的煅烧类似的方法进行二次浸渍之后包含硝酸钴和氧化钴的前体的煅烧。

[0180] 实施例 15 (比较) (流化床煅烧实施例 C1441/1S)

[0181] 该实施例中的煅烧通过在 90 至 220°C 范围中在流化床煅烧炉中的 1 次低加热速率阶段进行。

[0182] 研究了颗粒负载的钴基费-托合成催化剂前体, 其在活化后, 产生 $16\text{gCo}/100\text{g Al}_2\text{O}_3$ 的本申请人拥有的淤浆相费-托合成催化剂。

[0183] 钴浸渍

[0184] 含硝酸钴前体以与实施例 10A 类似的方法制备。使用用于制备实施例 6 的相同的 Puralox 改性载体制备前体。

[0185] 煅烧干燥的含硝酸钴前体

[0186] 将干燥的前体负载到流化床煅烧单元中。在大气压力下进行煅烧。空气流设定在 $2\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。温度以 $1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 由室温增加至 250°C 并在 250°C 下维持 6

小时。使经煅烧的前体冷却至室温并卸载下来。

[0187] 实施例 16 (比较) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1871/1S)

[0188] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 3 次高和 2 次低加热速率阶段进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0189] 以与实施例 13 相同的方式制备和煅烧该实施例, 除了在所有的加热速率阶段期间空间速度为 $4.0 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。

[0190] 实施例 17 (本发明) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1209/1T(6))

[0191] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 3 次高和 2 次低加热速率阶段进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0192] 以与实施例 13 相同的方式制备和煅烧该实施例, 除了在所有的加热速率阶段期间空间速度为 $7.4 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。

[0193] 实施例 18 (本发明) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1209/1T(11))

[0194] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 3 次高和 2 次低加热速率阶段进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0195] 以与实施例 13 相同的方式制备和煅烧该实施例, 除了在所有的加热速率阶段期间空间速度为 $13.8 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。

[0196] 实施例 19 (本发明) (Torbed 反应器煅烧炉实施例 C1209/1T(16))

[0197] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 3 次高和 2 次低加热速率阶段进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0198] 以与实施例 13 相同的方式制备和煅烧该实施例, 包括在所有的加热速率阶段期间使用 $20 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时的空间速度。

[0199] 实施例 20 (本发明) (Torbed/ 流化床煅烧炉实施例 C1869/1S)

[0200] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 1 次高和 1 次低加热速率阶段, 随后在流化床煅烧炉中的 1 次低加热阶段进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0201] 该实施例的含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)以与实施例 1 方法类似的方法来制备。

[0202] Puralox 载体用水性硅酸进行改性并且与实施例 1 (1.3%) 相比包含较高的 Si 负载(1.9%Si)。

[0203] 如下进行含硝酸钴前体的煅烧:

[0204] 煅烧含硝酸钴前体

[0205] 在 Torbed 反应器中通过将含硝酸钴前体批次负载到给料斗中来煅烧前体。Torbed 反应器的温度设定为 150°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 39°C / 分钟(即, 高加热速率阶段), 加热至 141°C, 同时空间速度为 $20 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。之后前体在 Torbed 反应器中处理约 11 分钟, 同时使温度由 141°C 增加至 150°C, 加热速率为 0.8°C / 分钟(即, 低加热速率阶段)并且空间速度为 $20 \text{ m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时。将所得的经部分煅烧的含硝酸钴前体从反应器料斗和气旋料斗中卸载下来, 并且置于流化床煅烧炉中。

[0206] 在流化床煅烧炉中通过将含硝酸钴前体批次负载到流化床燃烧单元中来煅烧经

部分煅烧的含硝酸钴前体。流化床煅烧炉的温度以 4°C / 分钟由室温增加至 250°C, 并且空气流为 $2\text{m}^3/\text{kg Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 小时(即, 低加热速率阶段)。使所得的经煅烧的含氧化钴的前体(即, 颗粒负载的含钴费-托合成催化剂前体)冷却至室温, 然后将材料卸载下来。

[0207] 实施例 21 (比较) (Torbed/ 流化床煅烧炉实施例 C1752/1S)

[0208] 该实施例中的煅烧通过在 Torbed 反应器中的 1 次高和 1 次低加热速率阶段, 随后在流化床煅烧炉中的 1 次高加热阶段(但是仅略高于低加热速率阶段所需的加热速率)来进行, 所有的阶段都在 90 至 220°C 范围中进行。

[0209] 该实施例的含硝酸钴前体(或负载型催化剂载体)以与实施例 1 方法类似的方法来制备。

[0210] Puralox 载体用水性硅酸进行改性并且与实施例 1 (1.3%) 相比包含较高的 Si 负载(1.9%Si)。

[0211] 以与实施例 20 类似的方法实施含硝酸钴前体的煅烧, 除了在流化床中的低加热速率阶段中的加热速率为 7°C / 分钟, 而不是 4°C / 分钟。

[0212] 实施例 22 (XRD 分析)

[0213] 使实施例 1 至 21 中经煅烧的样品如下经历粉末 X 射线衍射分析:

[0214] 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:

[0215]

管电压	:	40 kV
管电流	:	40 mA
源	:	钴 (波长 1.78897 Å)
索勒狭缝	:	0.04 拉德
束掩模	:	10 mm
自动发散狭缝辐射长度	:	10 mm
防散射狭缝	:	2°
滤波器	:	铁
检测器	:	X' Celerator
扫描开始	:	5°2θ
扫描至	:	105°2θ
步长	:	0.0167°2θ
每步时间	:	150s
扫描持续时间	:	2 小时

[0216] 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} 。

[0217] 平均晶体大小列于表 1、2、3、4 和 5 中。

[0218] 实施例 23 (费 - 托测试)

[0219] 使一些经煅烧的催化剂前体如下经历还原或活化步骤：在流化床(20mm 内径)还原单元中,利用空间速度为 $13.7\text{m}^3/\text{kg}$ 可还原钴 / 小时的未稀释 H_2 还原气体作为总供给气体,在大气压力下,同时施加以下温度程序:以 $1^\circ\text{C} / \text{分钟}$ 由 25°C 加热至 425°C ,并且在 425°C 下等温维持 10 小时,使经煅烧的含氧化钴前体还原。冷却下来之后,将经还原的催化剂在惰性气氛下负载到融化蜡中以保护样品免于氧化。由此将前体转化为对应的催化剂。

[0220] 将经还原和蜡涂覆的催化剂样品负载到微淤浆反应器中并使用以下步骤测试其费 - 托合成性能:在 FTS 条件 (230°C , 17.5 巴_g 压力,对于催化剂 $\text{H}_2:\text{CO}$ 入口比为 1.6:1,并且合成气体转化率为 $60 \pm 5\%$),在实验室规模反应器中评价催化剂。

[0221] 结果报道于表 1 中。

[0222] 实施例 24 (PSD 分析)

[0223] 通过可商购 Saturn DigiSizer™5200 分析在最后的煅烧步骤之后催化剂前体样品的粒径分布。对实施例 10A、10B、11A、11B、12、13、14、20 和 21 进行该操作。

[0224] 催化剂中小于 45 微米的细粒材料的百分比呈现于表 1 和表 5 中。表 1: 组成为 $30\text{gCo}/0.075\text{gPt}/1.3\text{gSi}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ (10B、11B、13、14) 和 $16\text{gCo}/0.075\text{gPt}/1.3\text{gSi}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ (10A、11A、12) 之样品的催化剂前体中细粒的百分比、 Co_3O_4 晶体大小和相对 FT 活性

[0225]

实施例编号	样品名称	细粒 < 45 μm (%)	Co_3O_4 (\AA)	相对 FT 活性	FT 检验号码(run number)
10A (比较)	C1107/1 T	1.1	128	100	BJ049
11A (比较)	C742/1 T	12.4	88	-	-
12 (本发明)	C1118/1 T	4.3	60	114	BJ048
10B (比较)	C1107/2 T	2.0	170	100	BJ052
11B (比较)	C742/2 T	9.1	118	124	705F
13 (本发明)	C1149.2 T	2.5	100	131	BK057
14 (本发明)	C1212/2 T	1.1	120	143	CE044

[0226] (注意:实施例 10A 和 12 的相对 FT 活性是相对于实施例 10A 的,而实施例 10B、11B、13 和 14 的相对 FT 活性是相对于实施例 10B 的。)

[0227] 表 1 示出通过根据本发明的催化剂制备方法,产生了具有增加的 FT 活性、更小的 Co_3O_4 晶体(即,催化剂前体中)并且煅烧过程中催化剂前体破裂很少的钴 FT 催化剂。还示

出了一般来说增加的 FT 活性伴随有 Co_3O_4 晶体大小的减小。

[0228] 更详细地,在具有低加热速率和低气体空间速度的一步方法中产生的比较催化剂实施例 10A 和 10B 示出,产生了很少的催化剂细粒,但是 100 的催化剂活性对于两个实施例都是相对低的。实施例 10A 的 **128 Å** 的 Co_3O_4 大小是大的(即,对于 16gCo/100gAl₂O₃ 催化剂)并且与相对低的活性很好地吻合。

[0229] 由具有高加热速率和高气体空间速度的一步方法产生的比较催化剂实施例 11B 示出显著增加的催化剂活性 124,同时产生了大量的催化剂细粒。对于实施例 11A 和 11B 分别为 88 和 **118 Å** 的 Co_3O_4 大小是小的(即,分别对于 16gCo/100gAl₂O₃ 和 30gCo/100gAl₂O₃ 催化剂)并且与相对高的活性很好地吻合。

[0230] 由使用 2 次高和 1 次低加热速率阶段的方法产生的本发明催化剂实施例 12 和 14 分别示出显著增加的催化剂活性 114 和 143,并且仅产生少量的催化剂细粒。对于实施例 12 和 14 分别为 60 和 **120 Å** 的 Co_3O_4 大小是小的(即,分别对于 16gCo/100gAl₂O₃ 和 30gCo/100gAl₂O₃ 催化剂)并且与相对高的活性很好地吻合。

[0231] 由使用 3 次高和 2 次低加热速率阶段的方法产生的本发明催化剂实施例 13 示出显著增加的催化剂活性 131,并且仅产生少量的催化剂细粒。对于实施例 13 为 **100 Å** 的 Co_3O_4 大小是小的(即,分别对于 30gCo/100gAl₂O₃ 催化剂)并且与相对高的活性很好地吻合。

[0232] 表 2 :组成为 16gCo/0.04gPt/1.3gSi/100gAl₂O₃ 之样品的 Co_3O_4 晶体大小

实施例编号	样品名称	Co_3O_4 (Å)
1	C1313/1 T	80
2	C1316/1 T	80
3	C1320/1 T	110
4	C1317/1 T	110
5 (比较)	C1212/1 T	130
10A (比较)	C1107/1 T	128

[0233] 表 2 示出,通过根据本发明的催化剂制备方法,产生了包含较小 Co_3O_4 晶体(即,催化剂前体中)的钴 FT 催化剂(即,实施例 1 至 4)。这些实施例都通过使用至少一个高和至少一个低加热速率阶段之组合的方法来制备。根据表 1 中所观察到的 Co_3O_4 晶体大小与 FT 活性之间的关系,表 2 中具有较小晶体的实施例也具有增加的 FT 活性。

[0235] 表 3 :组成为 16gCo/0.04gPt/1.9gSi/100gAl₂O₃ 之样品的 Co_3O_4 晶体大小

[0236]

实施例编号	样品名称	Co ₃ O ₄ (Å)
6	C1338/1 T	140
7	C1339/1 T	110
8	C1342/1 T	140
9	C1343/1 T	120
15 (比较)	C1441/1 T	150

[0237] 实施例 6 至 9 都通过使用至少一个高和至少一个低加热速率阶段之组合的方法来制备。这些实施例产生了 Co₃O₄ 晶体大小在 110 与 **140 Å** 之间的催化剂, 这小于通过一步方法制备的比较实施例 15。较小的 Co₃O₄ 大小导致催化剂具有增加的 FT 活性, 同时高和低加热速率阶段的组合确保了仅产生很少量的催化剂细粒。

[0238] 表 4 : 组成为 16gCo/0.04gPt/1.9gSi/100gAl₂O₃ 之样品的 Co₃O₄ 晶体大小

[0239]

实施例编号	样品名称	SV*	Co ₃ O ₄ (Å)
16 (比较)	C1871/1 S	4.0	120
17	C1209/1 T (6)	7.4	97
18	C1209/1 T (11)	13.8	99
19	C1209/1 T (16)	20	98

[0240] *SV 以 m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时为单位

[0241] 表 4 示出, 当使用小于 5m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时的空间速度时, 得到了不期望的高钴晶体大小。

[0242] 表 5 : 组成为 16gCo/0.04gPt/1.9gSi/100gAl₂O₃ 之样品的 Co₃O₄ 晶体大小

[0243]

实施例编号	样品名称	SV*	HR (°C/分钟)	Co ₃ O ₄ (Å)	细粒 < 45 μm (%)
20	C1869/1 S	2	4	140	1.5
21 (比较)	C1752/1 S	2	7	140	2.6

[0244] *SV 以 m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/ 小时为单位

[0245] 表 5 示出, 当对于低加热速率的加热速率超过 6°C / 分钟时, 催化剂颗粒开始破裂 : 与对于加热速率为 4°C / 分钟的样品的 1.5% 细粒相比为 2.6% 细粒。