



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1961058 B

(45) 授权公告日 2012.01.25

(21) 申请号 200580017744.3

B01J 23/80 (2006.01)

(22) 申请日 2005.04.26

B01J 23/60 (2006.01)

(30) 优先权数据

10/836,445 2004.04.30 US

11/113,142 2005.04.25 US

(56) 对比文件

US 2488560 A, 1949.11.22, 权利要求 1-6, 9, 实施例 I, VI, VII, 表 II, 第 14 栏第 34-39 行, 第 17 栏第 1-4 行.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2006.11.30

US 6551657 B, 2003.04.22, 全文.

US 6022590 A, 2000.02.08, 全文.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2005/014228 2005.04.26

US 5208111 A, 1993.05.04, 全文.

审查员 王涛

(87) PCT 申请的公布数据

W02005/116167 EN 2005.12.08

(73) 专利权人 恩格哈德公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 C·R·拜耶森 G·约翰逊

A·莫伊尼

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

C10G 2/00 (2006.01)

B01J 37/02 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

核-壳催化剂、其制备及其在费-托合成中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种催化剂,包含优选氧化物的核材料,围绕所述核材料的氧化锌的壳,以及在壳中或壳上的、基于金属钴、铁、钨和/或镍中一种或多种的催化活性材料,优选费-托催化剂,以及这种催化剂的制备和这种催化剂在 GTL 方法中的用途。

1. 一种催化剂, 包含氧化物的核材料, 围绕所述核材料的氧化锌的壳, 以及在壳中或壳上的、基于金属钴、铁、钨和镍中一种或多种的催化活性材料,
其中所述催化活性材料的量为催化剂总重量的 5 和 50 重量%之间, 和
其中所述催化剂的表面积在 $5-160\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。
2. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述核材料选自于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆以及这些材料的两种或更多种的组合。
3. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述催化剂具有至少 75 容积%的直径在 1-15nm 范围内的孔, 且具有低于 5 容积%的直径低于 5nm 的孔。
4. 权利要求 1 的催化剂, 其中氧化锌的壳为核和壳的总重量的 1 和 30 重量%之间。
5. 权利要求 1 的催化剂, 其中所述催化剂的表面积在 $5-150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。
6. 制备催化剂的方法, 所述催化剂如权利要求 1-5 所限定包含氧化锌核 - 壳载体上的钴、铁、钨和 / 或镍, 其中
用第一反转电荷的离子物质涂布固体核材料, 随后
对被涂布的核材料提供氧化锌的壳以得到载体材料, 随后
向所述载体材料施加钴、铁、钨和镍中一种或多种的催化剂前体金属, 并将其转化成活性催化剂。
7. 权利要求 6 的方法, 其中所述第一反转电荷的离子物质是反转电荷的聚合物离子物质。
8. 权利要求 6 的方法, 还包括在施加氧化锌的壳之前, 将二氧化硅施加到所述第一反转电荷的离子物质的层。
9. 权利要求 7 的方法, 其中在施加氧化锌的壳之前, 将第二反转电荷的离子物质施加到二氧化硅上。
10. 制造液体烃的方法, 其中使用费 - 托催化剂存在下的费 - 托方法, 所述费 - 托催化剂基于金属钴、铁、钨和镍中一种或多种的活性催化活性物质, 其特征在于包括利用权利要求 1-5 的催化剂。

核 - 壳催化剂、其制备及其在费 - 托合成中的应用

[0001] 本发明涉及一种多相催化剂,优选适用于 GTL(气体 - 到 - 液体)方法的费 - 托(FT) 催化剂,其包含至少一种在载体上的催化金属,还涉及一种制备这种催化剂的方法和使用这种催化剂的方法。

[0002] 含有氧化钴和氧化锌的、用于合成 C1-C3 脂肪烃的催化剂在 US-A-4, 039, 302 中是已知的。

[0003] USP4826800 描述了制备含有钴和锌的氧化物的催化剂的方法,该催化剂在还原活化之后用作使合成气转化为烃的催化剂。通过将可溶锌盐和可溶钴盐的溶液与沉淀剂如氢氧化铵或碳酸铵混合并回收沉淀物来制备该催化剂。

[0004] US-A-5, 945, 458 和 US-A-5, 811, 365 描述了在 VIII 族金属如钴在氧化锌载体上的催化剂组合物存在下的费 - 托方法。通过首先将锌盐与其它成分的溶液加入到碱性的碳酸氢盐溶液中制备载体来制造这种催化剂。接下来,通过过滤从碳酸氢盐溶液中分离沉淀以形成滤饼,随后该滤饼可以被干燥、煅烧并装载 VIII 族金属。然后催化剂材料形成小片,压碎这些小片以形成可用于费 - 托方法中的、大小为 250-500 μm 的颗粒。需要额外的后处理如压碎以便获得用于淤浆相方法中的催化剂粉末。然而,如上所指出,所得的平均粒度仍然相对较大。而且,缺乏强度导致压成了不规则形状的颗粒和宽的粒度分布。具有这种大的不规则形状的颗粒和宽的粒度分布的催化剂趋向于更不适合涉及泡罩塔、淤浆相反应器或环管反应器的方法。

[0005] 进一步还发现,当用于催化方法中时,这些常规的催化剂并非总是满足质量转移和 / 或热转移方面的需求。

[0006] 另外,已发现 - 当用于淤浆相方法中时 - 如通过过滤的分离性能,不是特别好,因为宽的粒度分布导致了非常密集的滤饼。此外发现 - 当用于淤浆相方法中时 - 这些常规催化剂的分散行为不是特别好,因为催化剂颗粒趋于聚集。

[0007] 适用于装载催化金属以形成催化剂的市售氧化锌载体的其它问题,包括不适当的粒度分布(特别是由沉淀得到的载体),低的表面积和孔容积(这一般使得它们更难以浸渍,以及需要几个浸渍步骤来沉积装载在载体上的合理量的金属)。一旦施加金属,就得到低水平均匀性的金属分布。此外,市售氧化锌颗粒的固有的强度相当低,这使得当它们用于淤浆相反应器中时强烈地磨损,在 WO-A 03090925 中描述了一种包括具有特定粒度分布的钴和锌共沉淀物的催化剂。所述发明的催化剂在 GTL 方法中具有非常好的质量和热转移。

[0008] 本发明的目的是提供一种适用于费 - 托合成的新型催化剂,其可用作已知催化剂的替代品,并且该催化剂没有各种现有技术催化剂的至少一些缺点,如低强度和宽粒度分布。

[0009] 本发明是基于令人惊奇的发现,即使用基于氧化的核和氧化锌壳的核 - 壳载体,为制备具有比先前已知催化剂更好的抗磨损性的基于氧化锌的催化剂提供了优异的基础。

[0010] 因此,本发明涉及一种催化剂,更特别是一种费 - 托催化剂,其包含优选氧化的核材料、围绕所述核材料的氧化锌壳,以及在壳中或壳上的、基于金属钴、铁、钨和 / 或镍中一种或多种的催化活化材料。

[0011] 特别地,本发明涉及如下方面:

[0012] 1. 一种催化剂,包含氧化物的核材料,围绕所述核材料的氧化锌的壳,以及在壳中或壳上的、基于金属钴、铁、钨和镍中一种或多种的催化活性材料,

[0013] 其中所述催化活性材料的量为催化剂总重量的 5 和 50 重量%之间,和

[0014] 其中所述催化剂的表面积在 $5-160\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0015] 2. 根据项目 1 的催化剂,其中所述核材料选自于二氧化硅、氧化铝、二氧化硅氧化铝、二氧化钛、氧化锆以及这些材料的两种或更多种的组合。

[0016] 3. 根据项目 1 的催化剂,其中所述催化剂具有至少 75 容积%的直径在 1-15nm 范围内的孔,且具有低于 5 容积%的直径低于 5nm 的孔。

[0017] 4. 根据项目 1 的催化剂,其中氧化锌的壳为核和壳的总重量的 1 和 30 重量%之间。

[0018] 5. 根据项目 1 的催化剂,其中所述催化剂的表面积在 $5-150\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内。

[0019] 6. 制备催化剂的方法,所述催化剂如项目 1-5 中所限定包含氧化锌核-壳载体上的钴、铁、钨和 / 或镍,其中

[0020] 用第一反转电荷的离子物质涂布固体核材料,随后

[0021] 对被涂布的核材料提供氧化锌的壳以得到载体材料,随后

[0022] 向所述载体材料施加钴、铁、钨和镍中一种或多种的催化剂前体金属,并将其转化成活性催化剂。

[0023] 7. 根据项目 6 的方法,其中所述第一反转电荷的离子物质是反转电荷的聚合物离子物质。

[0024] 8. 根据项目 6 的方法,还包括在施加氧化锌的壳之前,将二氧化硅施加到所述第一反转电荷的离子物质的层。

[0025] 9. 根据项目 7 的方法,其中在施加氧化锌的壳之前,将第二反转电荷的离子物质施加到二氧化硅上。

[0026] 10. 制造液体烃的方法,其中使用费-托催化剂存在下的费-托方法,所述费-托催化剂基于金属钴、铁、钨和镍中一种或多种的活性催化活性物质,其特征在于包括利用根据项目 1-5 的催化剂。

[0027] 已发现根据本发明的催化剂具有非常有利的性能以用于催化方法中,更特别是气体到液体的 FT- 方法,其中由合成气来制备液体烃。更特别地,本发明的催化剂具有优异的强度,导致非常低的材料磨损,从而使得其非常适于那些需要强的催化剂颗粒的催化反应器。

[0028] 此外,发现当用于催化方法中时,根据本发明的催化剂具有特别好的质量和 / 或热转移性能。

[0029] 已发现根据本发明的催化剂特别适合用于搅拌的淤浆相反应器、泡罩塔反应器、环管反应器或者流化床反应器中。

[0030] 根据本发明的催化剂在干燥形式和 / 或当用于搅拌的淤浆相反应器中时显示了非常好的流动性能,与反应混合物中反应物一起时显示了好的分散性能。本发明的催化剂可制备成具有非常适当的粒度分布,如由干燥催化剂的自由流动性能所显示的,正如例如当在存储烧瓶中保存催化剂时可观察到的。该结论是由以下事实至少部分地得到,即在施

加氧化锌壳之前可单独地制备氧化的核。

[0031] 根据本发明的催化剂显示了非常有利的分离性能并可例如非常适当地由过滤来从反应混合物分离。

[0032] 根据本发明的催化剂具有活性与分离性能之间非常好的平衡。优选本发明的催化剂主要具有（即至少 75 容积%）直径在 1-15nm 范围内的孔。

[0033] 更优选基本上没有直径低于 5nm 的孔（特别是由直径低于 5nm 的孔形成的孔的容积低于 5%）的催化剂。已发现这种催化剂对反应物和产物具有特别好的扩散性能。也发现这种催化剂对费-托反应具有很高的选择性。

[0034] 使用孔容积低于 0.5ml/g 的催化剂获得了非常好的结果。孔容积优选至少 0.05ml/g。特别适合的是孔容积低于 0.45ml/g 的催化剂。

[0035] 催化剂的孔容积由氮吸附 (N_2 -BET) 来确定, 于 180°C 使样品脱气到 3.3Pa (25 毫托) 压力之后, 在 Ankersmit Quantachrome Autosorb-6 装置上测量。已发现这种催化剂具有特别好的物理强度性能, 当用于各种类型的反应器, 包括淤浆相反应器、环管反应器、泡罩塔反应器或者流化床反应器中时, 这是有利的。

[0036] 此外, 根据所要的目的, 可在宽范围内选择表面积, 所述表面积是在 180°C 脱气到 3.3Pa (25 毫托) 压力之后, 由 Ankersmit Quantachrome Autosorb-6 装置所确定的。对于费-托方法, 例如可将该参数选择在 1-500m²/g 的范围内。优选催化剂具有 5-160m²/g 范围内的表面积。使用表面积在 5-150m²/g 范围内的催化剂已经得到非常好的结论。

[0037] 根据本发明的优选催化剂是一种颗粒材料, 其中颗粒具有或多或少的球形几何学。已发现这种催化剂在使用过程中具有非常好的强度和分离性能, 以及相当高的抗磨损性。

[0038] 催化剂的组成可以在宽范围内变化, 根据所要的目的, 本领域技术人员会知道确定什么组成。

[0039] 催化剂可基本由钴、铁、钨和 / 或镍作为金属成分组成。然而催化剂也可以含有一种或多种其它成分, 如在费-托催化剂中通常用作助催化剂的成分。催化剂也可含有一种或多种助催化剂, 例如钨、铂、钨、钨、钨、钨或者其组合物。当存在时, 典型地这些助催化剂以高达 10 : 1 的金属成分与助催化剂的原子比来使用。

[0040] 根据本发明的催化剂含有优选包含氧化物材料的核, 例如基于硅 (Si)、铝 (Al)、镓 (Ga)、锆 (Zr) 和钛 (Ti) 的氧化物或者它们的组合。在优选的实施方式中, 特别优选铝。注意核的材料并不含有氧化锌。更特别地, 制造核-壳载体的方法是其中基本没有氧化锌存在于核材料中的方法。

[0041] 在另一个实施方式中, 内部的核包含其它材料, 如碳化物 (如碳化硅) 或基于粘土的结构 (如高岭土和蒙脱石)。

[0042] 一般而言, 通过这样的一种方法来制备催化剂, 其中任选地在施加另一氧化物如二氧化硅、氧化钨或氧化铝的中间层之后, 将氧化锌层施加到核材料的表面上。在施加不同的层之间, 可以洗涤和 / 或干燥和 / 或煅烧材料, 然而, 这不是必需的。

[0043] 在制造核-壳载体之后, 通过适当的施加方式如浸渍、沉积沉淀或者通过使用所谓的层接层 (layer-by-layer) 的方法来在其上施加催化活化材料。一般而言, 通过适当的方式将作为催化材料施加的钴、铁、钨和 / 或镍的盐带到氧化锌表面上, 接下来通过煅烧和

氢化来制造基于金属的催化剂。

[0044] 各种方法,如喷雾干燥,适合用于将氧化锌壳施加到核上。优选使用基于所谓的层接层(LBL)方法。

[0045] 本发明还涉及一种制造上述催化剂的方法,通过在核材料颗粒上沉积作为壳的氧化锌层,从而利用电荷反转、包括使用离子电荷反转剂来将至少一种材料静电沉积到另一种上,以通过利用层接层(LBL)方法制造适当的催化剂载体前体。

[0046] 这种现有技术 LBL 工艺的例子在 Valtchev 等人的 *Microporous and Mesoporous Materials*, 43(2001)41-49; Wang 等人的 *Chemical Communications*, 2161(2000) 和 Millward 等人的 *Chemical Communications*, 1994(2001) 中有所描述。在 Hoogeveen 等人的 *Polyelectrolyte adsorption on Oxides I and II, J of Colloid and Interface Science* 182, 133-145(1996) 和 182, 145-157(1996) 中也描述了将带电的聚电解质吸附在氧化物表面上。

[0047] 美国专利 5, 208, 111 描述了在相邻层中使用相反电荷的材料将多层的层元件施加到载体。在 Ferguson 的美国专利 6, 022, 590 中,描述了逐步形成多层结构,涉及到在基底上交替吸附阳离子聚电解质和阴离子的硅酸盐片材。

[0048] 一般而言,使用 LBL 方法暗示着在基底(核材料)表面上交替吸附带相反电荷的离子物质,从而反转其电荷,如下文所述。

[0049] 制备本发明的催化剂时 LBL 方法的优点包括对层厚度的优异控制、引入变化的化学组成的层的能力,以及该方法在实验上极简单且可在室温于水性介质中实施。即使在室温下沉积反应也很快。

[0050] 在用至少一种带电的离子物质装载核材料之后,在施加氧化锌之前,任选通过将氧化物(如二氧化硅、氧化钨或氧化铝)的前体优选作为胶体溶液施加到核材料,将氧化物层提供到被涂布的核材料上。

[0051] 适当地,用于施加中间氧化物层的材料是通常的氧化物前体,如胶体氧化物溶液、多氧金属阳离子(polyoxometalocations)或多氧金属盐(polyoxometallate)。

[0052] 典型地,在一系列的连续步骤中装载带电的离子物质和 ZnO(有或没有氧化物),如果需要,接下来进行煅烧。在随后的步骤中,通过初始湿度浸渍,利用金属盐成分的水溶液,用选自于钴、铁、钨和镍的催化剂前体金属装载这样得到的载体材料。在该阶段也可使用助催化剂。

[0053] 特别地,本发明涉及一种制备催化剂的优选方法,通过用至少一种反转电荷的离子物质装载核材料,在分子或胶体氧化物前体溶液如二氧化硅中分散被涂布的核材料,再用至少一种反转电荷的离子物质处理该材料并将所述处理过的核材料分散入胶体的 ZnO 溶液中。

[0054] 该方法已经

[0055] 在更具体的实施方式中,本发明涉及利用层接层控制的表面涂布制备具有氧化锌的坚固载体,即氧化铝。还公开了在氧化铝和氧化锌层之间沉积第二种无机氧化物作为氧化锌层与基底颗粒之间的中间物质。这些沉积依赖于电荷反转,通过利用带电的离子材料如在水溶液中的聚二烯丙基二甲基氯化铵(表示为 PDADMAC)或聚苯乙烯磺酸钠(PSS),可按照需要改变基底颗粒上的电荷。

[0056] 可用于本发明中的带电的离子物质、或者电荷反转剂包括单体物质、低聚物材料以及低、中和高分子量的聚合物,例如在高达约 1,000,000 范围内的,更特别在约 200 到约 1,000,000 范围内的那些。单体物质可选自于各种适当的离子物质,如二烯丙基二甲基氯化铵或苯乙烯磺酸盐等。阳离子无机氧化物前体的例子将是 aluminum chlorohydrate (也称作 Keggin 离子);阴离子的多氧金属盐的例子是偏钨酸铵。

[0057] 当离子化时能够形成大聚阴离子的聚合物物质的例子是众所周知的。优选的聚合物物质是水溶性的乙烯基聚合物或者其碱金属或者铵盐,或者聚硅酸的碱金属或者铵盐。具体的例子包括聚(丙烯)酸,聚(甲基丙烯)酸,取代的聚(丙烯)酸,取代的聚(甲基丙烯)酸,或者任何这些酸的碱金属或者铵盐。一种市售的阴离子物质是聚丙烯酸钠。

[0058] 用于本发明中的适当聚合物物质的另外的例子是在美国专利 5,006,574 中公开的。一种有用的水溶性阳离子聚合物材料是二烯丙基季铵盐聚合物盐。这种阳离子聚合物的特征在于高密度的正电荷。优选地,该聚合物并没有负性基团如羧基或巯基基团。

[0059] 美国专利 5,006,574 也公开了其它的通过共聚脂肪族仲胺与表氯醇得到的季铵阳离子聚合物。再其它的水溶性阳离子聚电解质是聚合物骨架中含有季氮且由基团延长链的聚(季铵盐)聚酯盐。由含有作为侧基的羟基基团的水溶性聚(季铵盐)和双官能的反应性链延长剂来制备这些物质。通过用环氧卤代烷处理 N,N,N',N'-四烷基羟基亚烷基二胺和有机二卤代物如二氢烷烃或者二卤醚来制备这种聚电解质。其它的水溶性阳离子聚电解质是聚胺,如例如聚烯丙胺氯化物和烷基磷 sal

[0060] 阳离子聚合物物质也是市售可得到的。例如市场上有 Calgon Corp. 的商标为“CALGON 261”的阳离子低聚物以及 Nalco Chemical Co. 的商标为“NALCO 7607”的另一种物质,以及从 National Starch and Chemical 以“Flexan 130”的商标可得到的聚(4-苯乙烯磺酸钠)。

[0061] 在沉积阶段,首先制备被沉积的离子电荷反转物质的溶液。随意地调整该溶液的 pH 以控制表面电荷特性。另外,无机盐如氯化钠可溶于所述溶液中以控制溶液的离子强度。将测试量的基底(核材料)加入到所述溶液中,并在室温搅拌混合物 1-30 分钟。沉积之后,从溶液中收集基底所需的沉积时间(通常通过过滤),并用过量的去离子水洗涤以除去过量的、未附着的带电离子物质。

[0062] 然后在具有与第一带电物质相反电荷的第二涂布层的溶液中重新淤浆化基底。重复沉积过程并以相同方式收集基底。通过交替地使基底接触带正电和带负电的离子物质,可随意地重复这一系列步骤许多次。

[0063] 用于在基底上制造正表面电荷的优选材料是聚-(二烯丙基二甲基氯化铵),表示为 PDADMAC。该材料中,二烯丙基二甲基氯化铵片段赋予基底表面正电荷,负的反离子是氯化物阴离子。因此将 PDADMAC 认为是“正聚合物”。市场上可得到具有不同分子量的这种材料,这里可使用分子量大约 200 到 1,000,000 的物质。

[0064] 用于提供负表面电荷的优选聚合物是聚(4-苯乙烯磺酸钠),表示为 PSS。这种情况下正的反离子是钠,苯乙烯磺酸盐赋予基底负的表面电荷。可使用分子量高达约 1,000,000 的 PSS,且可以固体或水溶液的形式使用。

[0065] 用于这种工作的无机材料优选胶体氧化锌和胶体的二氧化硅,优选的粒度是 < 150nm。可使用其它无机氧化物得到相同的成功。

[0066] 使用聚合物材料来调整基底颗粒上的电荷以促进无机氧化物的沉积。为了使氧化

物沉积更有效,优选 PDADMAC 处理基底。

[0067] 注意,通过连续加入控制量的电荷反转剂,可以一次或多次重复施加不同的层,进行或不进行中间的过滤。这使得可以调整不同层的厚度、颗粒的直径和磨损行为。

[0068] 当沉积过程完成时,在空气中煅烧样品以除去带电层,留下主要由无机氧化物组成的材料。煅烧之后,可回收材料并通过元素分析检验材料。也可进行某些性能测定,如在磨损试验之后测定粒度分布。另外,在选定的催化反应中的性能评估之前,通过标准工艺可用适当的金属前体如钴、铁、钨和 / 或镍浸渍载体。

[0069] 下面以实施例 1 详细说明典型的在氧化铝上沉积二氧化硅和氧化锌组合的实验程序。根据组成、形式和实验条件,铝的氧化物和氢氧化物的等电点可显著变化,主要在 5 到 10 的 pH 范围内 (Parks, Chemical Reviews(1965),177-198 页)。

[0070] 本发明进一步涉及在淤浆反应器、环管反应器、泡罩塔反应器或者流化床反应器中使用根据本发明的催化剂。本发明还涉及在费-托方法或官能团氢化方法如腈氢化为胺中使用根据本发明的催化剂。

[0071] 通过下面的实施例进一步说明本发明。

[0072] 实施例 1 (制备催化剂)

[0073] 制备 1.5g PSS (聚苯乙烯磺酸钠, MW 70,000) 在 114g 0.1M 的含水 NaCl 中形成的溶液,利用 0.1M 的含水盐酸将 pH 调整到 ~ 5。向该溶液中加入 30g 的 Condea SB 氧化铝,并在室温搅拌混合物 15 分钟。15 分钟之后,由过滤回收基底并用过量的去离子水洗涤。

[0074] 然后用 114g 0.1M 的含水 NaCl 中包括 3g PDADMAC (聚二烯丙基二甲基氯化铵, MW 100,000-200,000)、并用 0.1M 氨水溶液将 pH 调整到约 9 的溶液处理基底。在室温搅拌 15 分钟之后,通过过滤回收基底并用过量的去离子水洗涤。

[0075] 然后在含 1% 的胶体 SiO₂ (Nalco 2327, 20nm 的粒度) 的 0.1M 的含水 NaCl 中将基底制成浆。不调节 pH (pH ~ 9)。搅拌 15 分钟之后,由过滤回收固体并用过量的去离子水洗涤固体。

[0076] 然后用 114g 0.1M 的含水 NaCl 中包括 3g PDADMAC (聚二烯丙基二甲基氯化铵)、并用 0.1M 氨水溶液将 pH 调整到约 9 的溶液处理基底。在室温搅拌 15 分钟之后,通过过滤回收基底并用过量的去离子水洗涤。

[0077] 然后在含 1% 的胶体 ZnO (Nyacol DP5370, 50nm 的粒度) 的 0.1M 的含水 NaCl 中将基底淤浆化。不调节 pH。搅拌 15 分钟之后,由过滤回收固体并用过量的去离子水洗涤。

[0078] 然后如上所述以交替的方式用 (PDADMAC+ZnO) 的进一步的处理过程来处理基底 2 次。然后于 90°C 在空气中干燥催化剂载体。此处,金属组成可如下所述:

[0079] Al₂O₃+PSS+PDADMAC+SiO₂+(PDADMAC+ZnO)₃

[0080] 于 600°C 在流动的空气中煅烧之后,催化剂用其化学组成和物理性能表征。在 VF 基础上测得硅含量为 1.5% 重量 / 重量 Si, 对应于 3.2% 重量 / 重量 SiO₂。在 VF 基础上测得锌含量为 12.4% 重量 / 重量 Zn, 对应于 15.4% 重量 / 重量 ZnO。

[0081] 随后通过孔容积浸渍用 20% 的钴装载这样得到的被涂布载体,因而将硝酸钴溶于所需体积的 demewater 中并将其浸渍至载体材料。

[0082] 在 110°C 干燥之后,在 500°C 煅烧材料 5 小时。

[0083] 该催化剂的分析数据存在于表 1 中。

[0084] 实施例 2(制备催化剂)

[0085] 除了不使用二氧化硅之外,以与实施例 1 类似的方式制备氧化锌涂布 的氧化铝材料。在空气中煅烧之后,测得最终的锌含量为 2.0%重量 / 重量 Zn,对应于 2.5%重量 / 重量 ZnO。

[0086] 最终催化剂的其他化学和物理性能存在于表 1 中。

[0087] 实施例 3(制备催化剂)

[0088] 在 0.1M 的含水 NaCl 中制备 1%重量 / 重量 PSS 的溶液,利用 0.1M 的含水盐酸将 pH 调整到~5。向 200ml 的该溶液中,加入 30g 的 Condea SB 氧化铝,并在室温搅拌混合物 15 分钟。15 分钟之后,由过滤回收基底并用过量的去离子水洗涤。

[0089] 然后在 200ml 的 1%重量 / 重量的 PDADMAC 在 0.1M 含水 NaCl 中将基底制成浆,用 0.1M 氨水溶液将 pH 调整到 9.5。连续搅动下在室温接触时间是 15 分钟。这种处理之后,通过过滤收集基底并用去离子水洗涤以除去过量的、自由的聚合物。

[0090] 然后在含 1%的胶体 ZnO(Nyaco1 DP5370,50nm 的粒度)的 0.1M 的含水 NaCl 中将基底制成浆。不调节 pH。搅拌 15 分钟之后,由过滤回收固体并用过量的去离子水洗涤。

[0091] 然后如上所述以交替的方式用 (PDADMAC+ZnO) 的进一步的处理过程来处理基底 2 次。然后于 90°C 在空气中干燥催化剂载体。此处,氧化铝组成可如下所述:

[0092] $Al_2O_3 + PSS + (PDADMAC + ZnO)_3$ 。

[0093] 于 550°C 在流动的空气煅烧之后,催化剂以其化学组成表征。在无挥发性基础上,元素分析表明 13.0%重量 / 重量 Zn,对应于 16.2%重量 / 重量 ZnO。

[0094] 实施例 4(制备催化剂 - 对比试验)

[0095] 通过将 292.4g 的 $Zn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$ 和 103.8g 的 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶于 1000ml 软化水中来制备含有 21.0g/l 钴和 64.2g/l 锌的金属溶液(1000ml)。通过将 142g 的 $(NH_4)_2CO_3$ 溶于 1000ml 软化水中来制备碱溶液。将金属和碱溶液以相等的流速(1000ml/hr)同时注入含有 1750ml 软化水的搅拌好的、带有障板的沉淀容器中。沉淀过程中的温度保持在 75°C。

[0096] 通过以相等的添加速率提供酸溶液和碱溶液使 pH 在 pH 6.2 维持恒定。

[0097] 用软化水洗涤所得沉淀并在 110°C 干燥一整夜。将干燥过的催化剂以 150°C / 小时从室温加热到 500°C 并在 500°C 煅烧 5 小时。

[0098] 催化剂的化学和物理性能列在表 1 中。

[0099] 表 1、催化剂的化学和物理性能

		催化剂 实施例 1	催化剂 实施例 2	对比的催化剂 (实施例 4)
钴含量	重量%	19.3	20.0	20
Zn 含量	重量%	12.4	2.0	80
Si 含量	重量%	1.5	--	--
BET- 表面积	m ² /g	106	133	28
N ₂ 孔容积	ml/g	0.29	0.34	0.19
粒度分布				
D(v, 0, 9) ¹	μ m	92	92	30.3
D(v, 0, 5) ¹	μ m	38	38	23.1
D(v, 0, 1) ¹	μ m	8	8	17.9
跨度 (span) ¹		2.3	2.3	0.5
微晶大小 ²	Å	140	137	150
磨损后的细屑 ³	%	2	n. d.	4

[0100] ad1 :跨度 (span) 是由所测得的 Malvern 粒度分布计算得到并给出了粒度分布宽度的指示,如下限定:

$$[0101] \quad \text{跨度} = (D[v, 0.9] - D[v, 0.1]) / D[v, 0.5]$$

[0102] 其中:

[0103] $D[v, 0.9]$ = 所存在的颗粒的 90% 比其低的粒度 (μm) (在 Malvern 体积粒度分布中)。

[0104] $D[v, 0.5]$ = 所存在的颗粒的 50% 比其低的粒度 (μm) (在 Malvern 体积粒度分布中)。

[0105] $D[v, 0.1]$ = 所存在的颗粒的 10% 比其低的粒度 (μm) (在 Malvern 体积粒度分布中)。

[0106] Ad2 :如表 1 中所记载的, Co_3O_4 微晶大小是由 XRD 光谱特别是由 XRD 图中 $d = 2.03$ 线 ($\text{CuK}\alpha$ 辐射) 计算得到的。

[0107] 以 15,000RPM 操作 6 分钟。将细屑 (Fines) 限定为 $5\mu\text{m}$ 以下的颗粒。

[0108] 本文中通过 X 射线荧光来测定钴含量。

[0109] 实施例 5、测定粒度分布

[0110] 在 Malvern Mastersizer MS 20 上测定根据本发明的催化剂的粒度分布。

[0111] 用软化水填充装置的样品容器,并测定充满水的测量池的衍射 (用于本底校正)。然后将适量的催化剂粉末加入到样品容器,在测量之前,在超声波浴中处理所述容器 3 分钟 (最大输出 u. s. power 的 25%) 并搅拌 (最大搅拌速度的 50%)。这种处理之后,测量样品并对所测定的衍射信号进行“本底”测量的校正。

[0112] 利用如下参数计算粒度分布:模型 (Model):与模型无关 (Model Independent);显示 (Presentation):1907;粒度分布:体积分布。

[0113] 实施例 6 (活性试验)

[0114] 用 8ml 的惰性氧化铝稀释实施例 1 的催化剂样品 (2ml) 并将其装入固定床反应器中 (直径 9mm)。首先于 250°C ($60^\circ\text{C}/\text{h}$) 在空气中加热催化剂。在 250°C 停留 2 小时之后,用氮气代替空气,施加该条件 0.2 小时。通过引入一氧化碳 (在 250°C) 开始进行还原并持续 3.5 小时。然后用氮气代替一氧化碳,停留 0.2 小时。随后的步骤中,在氢气下完成还原 1.5 小时,仍然在 250°C 。然后反应器冷却到低于 90°C 的温度。以 $\text{GHSV } 8000\text{h}^{-1}$ 将合成气 (氢气/一氧化碳比率为 2:1) 送入反应器中从而开始费-托试验。然后将反应器慢慢加热直到得到所要的 CO 转化率。

[0115] 生产 40 小时之后在 238°C 的温度下得到 C5+ 的生产率为 493 克/升催化剂/小时。

[0116] 实施例 7 (活性试验 - 对比试验)

[0117] 根据与实施例 6 所述相同的方法还原并活化根据实施例 4 (对比制备) 制造的催化剂样品 (2ml)。

[0118] 这种活化之后,在 225°C 的温度下,催化剂表现出 C5+ 生产率为 558 克/升催化剂/小时。