[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int.Cl[6]
B01J 23/847
C07C 1/04 B01J 23/755

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 98800932.3

[43]公开日 1999年10月6日

[11]公开号 CN 1230902A

[22]申请日 98.6.26 [21]申请号 98800932.3
[30]优先权
[32]97.7.3 [33]IT [31]MI97A001574
[86]国际申请 PCT/EP98/04035 98.6.26
[87]国际公布 WO99/01218 英 99.1.14
[85]进入国家阶段日期 99.3.3
[71]申请人 阿吉佩罗里股份公司
地址 意大利罗马
共同申请人 艾尼股份公司
法国石油研究所
[72]发明人 R·茨纳罗 A·古索 P·朔密特
M·罗伊

[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
代理人 孙 爱

权利要求书1页 说明书17页 附图页数0页

[54]发明名称 适用于费－托方法的催化组合物

[57]摘要

一种用于费－托过程的催化组合物，基本上由惰性载体、1—50%，优选为5—35%重量的钴和0.05—5%，优选为0.1—3%重量的钽组成。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种催化组合物，基本上由惰性载体、 1-50%重量的钴和0.05-5%重量的钽组成，余量为惰性载体；钴和钽以金属形式或衍生物形式存在。
2. 权利要求 1 的催化组合物，其特征在于钴的量为 5-35%重量，钽为 0.1-3%重量。
3. 权利要求 1 的催化组合物，其特征在于惰性载体选自至少一种以下元素的至少一种氧化物：硅、铝、锌、镁、钛、锆、钇、锡和相应混合物。
4. 权利要求 1 的催化组合物，其特征在于惰性载体选自氧化硅、γ-氧化铝、γ-氧化铝、δ-氧化铝、氧化钛以及其相应混合物。
5. 权利要求 4 的催化组合物，其特征在于惰性载体选自氧化硅、γ-氧化铝以及其相应混合物。
6. 一种制备权利要求 1 的催化组合物的方法，包括：

   a) 先在惰性载体，优选为氧化硅和氧化铝上沉积钴盐；然后，煅烧得到催化前体；再任选地还原和钝化煅烧的产物；

   b) 在如此获得的催化前体上沉积钽的衍生物；然后，煅烧，再任选地还原和钝化。
7. 权利要求 6 的方法，其特征在于钴是通过干浸技术沉积在惰性载体上的。
8. 权利要求 6 的方法，其特征在于钽是通过湿浸技术沉积的。
9. 一种从基本上由 CO 和 H_2 组成的—可能由氮气稀释的—合成气合成基本上为直链饱烃的方法，包括使这一混合物在 1-100 巴的压力和 150 ℃-350 ℃的温度下，在权利要求 1 的催化剂存在，合成气中 H_2/CO 的摩尔比率为 1:2-5:1 的条件下反应。
10. 权利要求 9 的方法，其特征在于反应温度为 170 ℃-300 ℃，压力为 10-75 巴，合成气中 H_2/CO 的摩尔比率为 1.2:1-2.5:1 。
11. 权利要求 10 的方法，其特征在于反应温度为 200 ℃-240 ℃。

说 明 书

适合于费-托方法的催化组合物

本发明涉及一种利用所谓的费－托合成制备烃的催化组合物；还涉及一种使用该催化组合物制备烃的催化方法。

更具体地说，本发明涉及一种利用费－托合成生产烃的新催化组合物，该组合物含有钴和助催化剂钽，这一组合物是通过使上述元素的衍生物在有适当载体存在的条件下反应获得的，在下面将详细描述。

之所以选择钴作为催化相的主要组分，是由于与已知的以铁为基的催化系统相比，它能形成高分子量的饱和直链烃，并使含氧的和烯烃化合物最小。

现有技术中提出了许多以钴为基的催化剂，用于合成具有不同分布的烃产品。

自从 Fischer 最初在 1932 年所做的研究(H.H. Storch, N. Golumbic, R.B. Anderson, "The Fischer Tropsch and Related Synthesis", John Wiley & son, Inc., New york, 1951)—其中开发了一种负载在硅藻土上的 $Co/ThO_2/MgO$ 系统—至今，申请了专利的以钴为基的系统主要有如下这些：负载在硅藻土上的 $Co/MgO/ThO_2$ (1954, Reinpruessen A.G.)、负载在膨润土上的 Co/MgO (1958, M.W. Kellog)、Co/Th/Mg (1959,Rurchemie)、负载在硅胶上的 Co/Th (1960, Esso Res. & ENG.)、Co/Mg/Zr/硅藻土(1968, SU-A-660 324, Z INST.)、Co/Ru/硅藻土(1976, US-A-4 088 671 GULF)、$Co/Zr/SiO_2$ (1980, GB-A-2 073 237, Shell)、负载在钛上的 Co/Ru (1988, US-A-4 738 948, Exxon)、负载在氧化铝上的 Co/Re/REO,K (1988, EP-A-313 375, Statoil)、$Co/Mo,W/K,Na/SiO_2$ (1991, GB-A-2 258 414, IFP)、$Co/Ru/Cu/K,Sr/SiO_2$ (1993, EP-A-581 619, IFP)。

描述在文献中的以钴为基的系统中，助催化剂的作用多种多样，

然而按助催化剂的功能可以细分为几个组(B. Jager, R.Espinoza in Catalysis Today 23, 1995, 21-22)。

例如，如 K、Na、Mg、Sr、Cu、Mo、W 和第 VIII 族金属的助催化剂主要是提高活性。Ru、Zr、稀土氧化物(REO)、Ti 主要是提高对高分子量烃的选择性。Ru、REO、Re、Hf、Ce、U、Th 有利于催化剂的再生。

在各种助催化剂中，钌是使用最广泛的，可以单独使用，也可以与其它元素一起使用。

合成烃催化系统的最近发展导致确认了与钴一起使用的各种助催化剂，来提高催化系统对反应物的转化活性以及对高分子直链烃的选择性。这些发展主要发生在最近的二十年。70 年代的原油价格上涨刺激了对液体燃料和化学品生产方法的开发，其中包括通过费－托合成将合成气转化为高分子量烃产品。

就费－托合成而言，是指一氧化碳加氢生产主要为直链的高级烃和含氧分子。反应是在有氢气和一氧化碳混合物(所谓的合成气)(可以有或没有二氧化碳)存在的条件下，在低于 350 ℃的温度和 1-100 atm 下进行的。

描述在现有技术中的多种催化剂及其改进和用氢还原一氧化碳的宽操作条件使得产品的选择具有相当大的弹性，包括从甲烷到重质蜡，醇和烯烃是副产物。产品的分布可以已知的聚合动力学生长机理来解释，该机理是 Anderson Shultz and Flory 提出的(P.Biloen, W.M.H. Sachtler, Advance in Catalysis, Vol. 30, pages 169-171, Academic Press, New York, 1981; R.B. Anderson, Catalysis, Vol. IV, P.H. Emmett ed. , Renhold, New York, 1956)。按照这种模型，限制产品的范围使例如 C_5-C_{11} 馏分最少(汽油)，导致了对甲烷和 C_2-C_4 馏分的选择性大于 40%。此外，可以获得低辛烷值的基本上为直链烃和烯烃的产品。改变费－托聚合动力学所赋予的性质的唯一可能性是找到不遵循这一动力学机理的催化系统。典型的例子是由 mobil 开发的系统，它紧密地结合了费－托催化剂的性质和沸石的形状选择性(US-A-

4 157 338)。

对重质液体和蜡(主要是烃，无硫)的选择性最大的可能性提供了各种优点。特别是可以使对甲烷和气体馏分的选择性最小。与从石油中获得的中级柴油相比，这些烷烃的液－固馏分的后处理(例如加氢裂解、加氢异构化)得到了高质量的柴油(Ball J., Gas. Matters, April 27 1989, pages 1-8)。在这种意义上讲，以钴为基的催化剂的典型特征是对高级烷烃具有高的选择性，是明显有利的。此外，与传统的以铁为基础的催化剂相比，使用具有低水煤气转移活性(reduced water gas shift activity)的催化剂，如钴为基的催化剂，意味着对 CO_2 具有低的选择性。

至于以钴为基的催化剂的产率，在文献中规定以 C_{2+}烃重量/催化剂重量/时间计，变动很大，而且直接取决于操作温度。然而，提高操作温度对提高高质量液体和固体烃的产率是无效的，这是因为会引起对甲烷和轻质气体的选择性的提高。从经济的观点来看，使产率最大同时使甲烷的选择性最低是很重要的。换句话说，使高质量液体和固体烃(C_{9+}, C_{22+})的选择性最大是很重量的。

与这一重要目的相一致，需要一种结合高产率(C_{2+}产率)和低甲烷选择性(CH_4选择性)的催化剂。

现已发现了一种用于费-托方法的催化组合物，对 C_{2+}具有高选择性，同时甲烷具有低的选择性。

因此，本发明涉及一种能使 CO 和 H_2 混合物转化成饱和直链烃的以钴为基的催化组合物，所述 CO 和 H_2 混合物即合成气，具有或不具有 N_2 和/或 CO_2 和/或轻质气体(C_1-C_4)，所述饱和直链烃含有 77%-88%重量的 C_{5+}和 24-31%重量的 C_{9+}, C_{2+}的产率为 180-330 g C_{2+}/Kg 催化剂/h，同时甲烷的选择性低。

本发明的催化组合物基本上由惰性载体、1-50%，优选 5-35%重量的钴和 0.05-5%，优选 0.1-3%重量的钽组成，余量为惰性载体，钴和钽以金属形式或衍生物形式存在。

钴和钽的百分数以金属表示。

钴和钼可以金属或衍生物形式存在，在后一情况下，氧化物是优选的。

至于惰性载体，优选选自至少一种以下元素的至少一种氧化物：硅、铝、锌、镁、钛、锆、钇、锡和相应混合物。

可以使用的惰性载体与上述氧化物的晶体结构无关。例如，可以使用任何相组成的氧化铝，如η、γ、δ、θ、α氧化铝以及其相应混合物。

同样，当惰性载体基本上由 TiO_2 组成时，可为金红石和/或锐钛矿。

在优选的实施方案中，惰性载体选自氧化硅、γ-氧化铝、δ-氧化铝、氧化钛和相应混合物，进一步优选氧化硅、γ-氧化铝和相应混合物。

本发明的进一步的目的是涉及一种本发明催化组合物的制备方法，包括：

a) 先在惰性载体，优选为氧化硅和氧化铝上沉积钴盐，优选通过干浸；然后，煅烧得到催化前体；再任选地还原和钝化煅烧的产物；

b) 在如此获得的催化前体上沉积钼的衍生物，优选通过湿渍；然后，煅烧，再任选地还原和钝化。

钴和钼可以通过本领域中技术人员已知的各种方法沉积，例如，离子交换、干浸、湿浸；沉淀和共沉淀，胶凝和机械混合。

然而，在沉积钴时，干浸是优选的。按照这种技术，要浸渍的材料与其体积大于或小于相当于孔体积的溶液接触。在步骤(a)中，优选使用钴盐的水溶液。如卤化物、硝酸盐、草酸盐、与乳酸和乳酸盐形成的配合物、与酒石酸和酒石酸盐形成的配合物、与乙酰丙酮化合物形成的配合物。在特别优选的方案中，使用硝酸钴。

另一方面，在沉积钼时，可以利用任何浸渍技术，优选湿浸。按照这一技术，已沉积了钴的惰性载体完全被钼衍生物的溶液覆盖，优选钼的醇盐，如乙醇盐、丙醇盐、异丙醇盐、甲醇盐。在优选方案中，使用溶解在 C_1-C_5 醇中的乙醇盐。

在第一阶段可以部分或全部使用惰性载体。在后一种情况下，所

有惰性载体在第一步中用于制备催化前体。在前一种情况下，惰性载体一部分用于第一步，另一部分用于第二步。

在优选方案中，本发明方法包括包括上述步骤 a)和 b)，不经还原和钝化阶段。

就煅烧而论，是在 400 ℃-750 ℃下的加热步骤，以除去挥发性物质和将钴和钽的衍生物分解成氧化物。煅烧是在有氧气、空气或其它含氧气体存在的条件下进行的。

在该步骤之前，材料可以经过干燥，通常是在 80-120 ℃的温度下减压干燥，可以有或没有惰性气体存在。这一操作的目的是除去(或大量减少)可能的溶剂和水，溶剂和水是用于浸渍材料并均匀分散活性相。

关于还原，是用还原剂处理材料的步骤，还原剂优选氢气或含氢气体。还原在 250 ℃-500 ℃，优选 300-450 ℃的温度下，在常压至 40 巴的压力下进行 0.5-24 小时。

就钝化而言，是用惰性气体稀释的氧气处理处理材料，惰性气体通常是氮气。温度优选为 10-80 ℃。作为例子氮气含有 1-2%的氧气，其流量为 2 升/小时/g 催化剂，在 25 ℃下，钝化步骤的时间为 1-5 小时。通过阅读下面的实施例，制备上述催化组合物的操作详情会更明了，但这些实施例并不限制本发明的催化组合物。

本发明的进一步的目的涉及在有上述催化组合物存在的条件下，由合成气(费-托法)制备基本上为直链饱和烃的方法。

将合成气转化为烃是在压力为 1-100 巴，优选 10-75 巴，温度通常为 150-350 ℃，优选 170-300 ℃，进一步优选为 200-240 ℃的条件下进行。以小时计的体积流量通常为 100-20000，优选 400-5000 体积合成气/体积催化剂/小时。合成气中 H_2/CO 比率通常为 1:2-5:1，优选为 1.2:1-2.5:1，可以存在其它气体，特别是 CO_2。

正如本领域技术人员所已知的，CO 和 H_2 混合物的制备可以从主要由甲烷组成的天然气开始。氧化剂可以是氧气或空气。在后一种情况下，很明显，合成气混合物中存在大量的氮气，在费－托反应之前，

可以从 CO/H_2 中除去或不除去氮气。用仍然含有氮气的混合物进行费－托反应的优点是明显的。

催化剂可以细粉末形式(约 10-700 mm)或当量直径为 0.7-10 mm 的颗粒使用，分别在液相(在操作条件下)和气相，或气相中进行。液相可以由每分子中具有至少 5 个，优选至少 15 碳原子的至少一种烃组成。在优选方案中，液相基本上由相同的反应产物组成。

作为例子，本发明催化剂可用于固定床反应器，连续输入 CO 和 H_2 的混合物进料，其操作条件如下：

- 反应温度: 200-240 ℃
- 反应压力: 20 巴
- 空速(GHSV): $500\text{-}1500^{-1}$
- H_2/CO 混合物: 2/1

反应温度调节到进料中 CO 的转化率高于 45%(CO%转化率)。

在这些条件下，对实施例 1-11 中使用不同载体制备的催化剂进行评估。组成列于表 1 。

活性实验的结果列于表 2-4 。

负载在 SiO_2 上的催化剂

比较例 1

比较催化剂 A

($Co/Ru/SiO_2$; 14%Co, 0.2%Ru)

氧化硅载体(表面积为 520 m^2/g，比孔体积为 0.8 m^3/g，平均粒径为 0.5 mm，比重为 0.42 g/ml)用 pH=2.5 的 $Co(NO_3)_2.6H_2O$)硝酸溶液干浸，其量使得 Co 相对于总重量的百分数为 14%。如此浸渍的氧化硅载体在 120 ℃下干燥 16 小时，在 400 ℃下在空气中煅烧 4 小时，然后，在 400 ℃下，在管式反应器中，在空速(GHSV)为 1000 h^{-1} 的 H_2 气流中处理 16 小时。如此还原的样品在常温下，在 $1000h^{-1}$ 的空速下，在(1%)O_2/(99%)N_2 中钝化 2 小时。

将 7.5 10^{-3} M 的 $Ru(NO_3)_3.xH_2O$)溶液添加到单金属样品中，溶液是按以下方法获得的：在 pH=7.2 下，以氢氧化物的形式沉积

$RuCl_3.xH_2O$，然后除去氯化物，再溶解到浓硝酸中，并用 CH_3COCH_3 稀释，比率为 1:250 v/v 。

钌的丙酮溶液被添加到样品上，其量使得相对于总量 Ru 重量为 0.2%。浆液搅拌 2 小时，然后，在<10 mmHg 的真空和 50 ℃下干燥。在 350 ℃下煅烧 4 小时，接着进行还原和钝化，其方法与上面描述的类似。

比较例 2 比较催化剂 B

($Co/Sc/SiO_2$; 14%Co, 0.2%Sc)

为了制备催化剂 B，将 10^{-3} M 的 $Sc(NO_3)_2$ 丙酮溶液添加到 50 g 按实施例 1 制备的单金属 Co/SiO_2 催化剂上，其量使得 Sc 的最终重量数为 0.2%。

如此获得的分散液搅拌 2 小时，然后在 50 ℃下真空干燥。样品在 350 ℃下在空气中煅烧 4 小时，然后，在 400 ℃下，在空速(GHSV)为 1000 h^{-1} 的 H_2 气流中还原 16 小时，在常温下，在 1000h^{-1} 的空速下，在(1%)O_2/(99%)N_2 中钝化 2 小时。

实施例 3 催化剂 C1

($Co/Ta/SiO_2$; 14%Co, 0.5%Ta)

将 0.01 M 的 $Ta(EtO)_5$ 乙醇溶液添加到 50 g 按实施例 1 制备的单金属 Co/SiO_2 催化剂上，其量使得 Ta 的最终重量百分数为 0.5%。

如此获得的分散液搅拌 2 小时，然后在 50 ℃下真空干燥。

样品在 350 ℃下在空气中煅烧 4 小时，然后，在 400 ℃下，在空速(GHSV)为 1000 h^{-1} 的 H_2 气流中还原 16 小时，在常温下，在 1000h^{-1} 的空速下，在(1%)O_2/(99%)N_2 中钝化 2 小时。

实施例 3b 催化剂 C2

($Co/Ta/SiO_2$; 14%Co, 0.2%Ta)

催化剂 C2 按类似于实施例 3 的方法制备。

实施例 4 催化剂 D

($Co/Ta/SiO_2$; 14%Co, 0.5%Ta)

氧化硅载体(表面积为 520 m^2/g，比孔体积为 0.8 m^3/g，平均粒径

为 0.5 mm，比重为 0.42 g/ml)用 pH=2.5 的 $Co(NO_3)_2.6H_2O$)硝酸溶液干浸，其量使得 Co 相对于总重量的百分数为 14%。如此浸渍的氧化硅载体在 120 ℃下干燥 16 小时，在 400 ℃下在空气中煅烧 4 小时。将 0.01 M 的 $Ta(EtO)_5$ 乙醇溶液添加到单金属样品 Co/SiO_2 催化剂上，其量使得钽的最终重量百分数为 0.5%。

如此获得的分散液搅拌 2 小时，然后在 50 ℃下真空干燥。

在空气中在 350 ℃下煅烧 4 小时。

负载在 TiO_2 上的催化剂

比较例 5 比较催化剂 E

($Co/Ru/TiO_2$; 12%Co, 0.2%Ru)

比较催化剂 E 的制备完全类似于实施例 1 中的催化剂 A 的制备方法，不同的是用 TiO_2 代替 SiO_2。在这种情况下，TiO_2 的表面积为 25 m^2/g，比孔体积为 0.31 cm^3/g，金红石的含量为 81%。

比较例 6 比较催化剂 F

($Co/Sc/TiO_2$; 12%Co, 0.5%Sc)

催化剂 F 的按类似于催化剂 B 的制备方法制备。

实施例 7 催化剂 G

($Co/Ta/TiO_2$; 12%Co, 0.5%Ta)

按实施例 4 的方法制备催化剂 G，载体基本上由氧化钛组成。在这种情况下，TiO_2 的表面积为 25 m^2/g，比孔体积为 0.31 cm^3/g，金红石的含量为 81%。

负载在 SiO_2-TiO_2 上的催化剂

实施例 8 催化剂 H

(Co/Ta/[Si-Ti]; 15%Co, 0.5%Ta)

将已在 120 ℃下干燥了 8 小时的氧化硅载体(表面积为 480 m^2/g，比孔体积为 0.8 m^3/g，粒径为 75-150 μm，比重为 0.55 g/ml，平均孔径为 35 埃)在氮气氛下分散到无水正己烷中，6 ml/g SiO_2。向浆液中加入 0.2 M 的 $Ti(i\text{-}PrO)_4$ 溶液，其量使得 Ti 为约 7.0%；混合物搅拌 16 小时，然后在 50 ℃和<10 mmHg 的压力下真空干燥。如此获得

的样品在氮气氛中在 400 ℃下煅烧 4 小时，再在空气中在 600 ℃下煅烧 4 小时。

如此获得的具有混合载体的催化剂 H 上 7.1%的钛，其中约 25 %为结晶形式(50%金红石， 50%的锐钛矿)，其表面积为 440 m^2/g，与实施例 4 中所描述的类似。

负载在 Al_2O_3 上的催化剂

实施例 9 催化剂 I

(Co/Ta/ Al_2O_3; 14%Co, 0.5%Ta)

催化剂 I 使用氧化铝载体(结晶相为 100%的γ-氧化铝，表面积为 175 m^2/g，比孔体积为 0.5 m^3/g，平均孔径为 40 埃，粒径为 20-150 μm，比重为 0.86 g/ml)按类似于实施例 4 的方法制备。

实施例 10 催化剂 L

(Co/Ta/ Al_2O_3; 12%Co, 0.5%Ta)

催化剂 I 使用氧化铝载体(结晶相为 50%的γ-氧化铝和 50%的δ-氧化铝，表面积为 137 m^2/g，比孔体积为 0.46 m^3/g，平均孔径为 45 埃，粒径为 20-120 μm，比重为 0.69 g/ml)按类似于实施例 4 的方法制备。

催化实验

实施例 11 评估负载在氧化硅上的催化剂的催化活性

催化剂(A 、 B 、 C 、 D 相应于实施例 1-4)形成直径为 0.35-0.85 mm 的颗粒，再用与催化剂粒径相同的惰性载体碳化硅稀释，催化剂/惰性载体的体积比为 1:2 。如此稀释的催化剂加载到管式反应器中，在 350-400 ℃的温度和 1 巴的压力下，在氢气(2000 $Nl/h.l_{催化剂}$)和氮气(1000 $Nl/h.l_{催化剂}$)流中活化 16 小时。然后，温度降低到 180 ℃，氢敢和氮气流量分别调节到(333-1000 $Nl/h.l_{催化剂}$)和氮气(5000-1500 $Nl/h.l_{催化剂}$)，系统加压到 20 巴，然后引入一氧化碳(116.5-500 $Nl/h.l_{催化剂}$)使 H_2/CO 体积比为 2 。

在反应的起始阶段，按以下过程使氮气流量逐渐下降，最完全取消(实验中下限流量为 GHSV=500 h^{-1} ，上限流量为 GHSV=1500

h^{-1}。):

时间 (hrs)	H_2 流量 (Nl/h.l 催化剂)	CO 流量 (Nl/h.l 催化剂)	N_2 流量 (Nl/h.l 催化剂)
0	333-1000	166.5-500	5000-15000
1	333-1000	166.5-500	3750-11250
2	333-1000	166.5-500	2500-7500
3	333-1000	166.5-500	1250-3750
4	333-1000	166.5-500	0

在起始阶段结束时，调节反应温度使相应于进料体积的一氧化碳转化率(CO 转化率)在至少 48 小时内小于 20%，然后逐渐升高温度直到 CO 转化率最小达到 45%，但反应温度不超过 240 ℃，以使产生甲烷以及轻馏分(C_2-C_4)最少。

如表 2 所示，为了使 CO 转化率高于 45%，对于比较催化剂 A，必须提高反应温度(从 200 ℃提高到 240 ℃)，同时提高 H_2-CO 的体积流量(从 500 h^{-1} 提高到 1500 h^{-1})。结果是有利于甲烷的选择性(从 7.8%升高到 29.7%)，以相对于产物中总碳量的百分数表示(C%)，不利于高级烃的选择性(C_{22+}从 15.4%到 3.2%，C_{9+}从 66.9%到 48.8%)，以相对于生产的所有碳馏分总重量的百分数表示(重量%)。

对于以钪作为助催化剂的催化剂 B，总体积流量为 1500 h^{-1}，反应温度为 218 ℃，多于两个碳原子的烃(C_{2+})的小时重量产率为 273 g/kg/h，对 C_{22+}的选择性为 14.2%。从整体上看，催化剂 B 的催化性能高于催化剂 A。

本发明的含钽催化剂 C1、C2 和 D 进行类似的催化实验。如表 2 所示，对于按与催化剂 A 和 B 相同方法制备的催化剂 C1 和 C2，总体积流量(GHSV)为 1500 h^{-1}，反应温度为 220 ℃，CO 转化率分别为 60.3%和 69.3%，C_{2+}产率大于 315 gC_{2+}/kg 催化剂/h，甲烷选择性低于 10%，C_{22+}高级烃的选择性为约 24%，C_{9+}烃的选择性为在 65.6%至 71.3%之间，C_{5+}烃的选择性大于 81%。

与比较催化剂 A 和 B 相比，性能更好，特别是具有高产率，对高

级烃的选择性高，对甲烷和轻质气体馏分(C_2-C_4)的选择性低。

对于按实施例 4 的方法合成的催化剂 D，与比较催化剂相比，Co/Ta 系统的催化性能得到了进一步改进：CO 转化率分别为 71.0%，C_{2+} 产率为 330 gC_{2+}/kg $_{催化剂}$/h，甲烷选择性为 8.4%，C_{22+}高级烃的选择性为 29.1%，C_{9+}烃的选择性为 78.4%，C_{5+}烃的选择性大于 83.5%。

实施例 12 评估负载在氧化钛上的催化剂的催化活性

如表 3 所示，在这里，比较含有助催化剂钌(催化剂 E)或钪(催化剂 F)的参考催化剂与未经中间还原和钝化的催化剂(实施例 3)，可以看出，提高了 CO 转化率、总烃产率和高级烃的选择性，同时维持了甲烷的低选择性(CO 转化率=70.0%，C_{2+}产率=172g/kg $_{催化剂}$/h，C_{22+}=32.9%，CH_4=7.6%)。

实施例 13 评估负载在氧化硅/氧化钛和氧化铝上的催化剂的催化活性

在 209-218 ℃的反应温度和 1500 h^{-1} 的总体积流量下，负载在其它材料上如具有不同相组成的混合载体氧化硅－氧化钛和氧化铝上的 Co/Ta 催化组合物表现出令人感兴趣的催化性能。

如表 4 所示，转化率高于 57%(CO 转化率=65.8 ~ 57.1%)，C_{2+}产率高于 180 g/kg/h (C_{2+}产率：183.1 ~ 260.1 g/kg/h)，C_{22+}选择性高于 23%(C_{22+}选择性：23.2 ~ 28.3)。

表 5 说明了使用氮气稀释的合成气的可能性。

表 1

实施例	催化剂	%Co	%X	X	载体
比较 1	A	14	0.2	Ru	SiO_2
比较 2	B	14	0.2	Sc	SiO_2
3	C1	14	0.5	Ta	SiO_2
3b	C2	14	0.2	Ta	SiO_2
4	D	14	0.5	Ta	SiO_2
比较 5	E	12	0.2	Ru	TiO_2
比较 6	F	12	0.2	Sc	TiO_2
7	G	12	0.5	Ta	TiO_2
8	H	12	0.5	Ta	SiO_2- TiO_2
9	I	14	0.5	Ta	γ-Al_2O_3
10	L	12	0.5	Ta	γ,δ- Al_2O_3

表 2

实施例 11 负载在氧化硅上催化剂				
催化剂	A	A	A	B
反应温度(℃)	200	220	240	218
GHSV h^{-1}	500	1,000	1,500	1,500
CO 转化率(%)	48.5	51.3	47.1	57.6
C_{2+}产率(g/kg/h)	81.4	149	183.5	272.6
CH_4(C%)	7.8	18.8	29.7	10.3
CO_2(C%)	0.3	1.8	2.2	0.1
C_1-C_4 (wt%)	13.5	32.7	49	17.3
C_{22+} (wt%)	15.4	14.1	3.2	14.2
C_{9+} (wt%)	66.9	64.1	48.8	-
C_{5+} (wt%)	86.5	67.3	51	82.8

表 2(续)

实施例 11			
负载在氧化硅上催化剂			
催化剂	C1	C2	D
反应温度(℃)	212	222	220
GHSV h^{-1}	1,500	1,500	1,500
CO 转化率(%)	60.3	69.3	71
C_{2+}产率(g/kg/h)	315.3	326.2	330.1
CH_4(C%)	7.1	9.5	8.4
CO_2(C%)	0.9	0.5	0.6
C_1-C_4 (wt%)	15.9	19	16.5
C_{22+} (wt%)	23.9	24.7	29.1
C_{9+} (wt%)	65.6	71.3	78.4
C_{5+} (wt%)	84.1	81.1	83.5

表 3

实施例 12 负载在氧化钛上催化剂			
催化剂	E	F	G
反应温度(℃)	228	228	214
GHSV h^{-1}	1,500	1,500	1,500
CO 转化率(%)	54.3	61.6	70
C_{2+}产率(g/kg/h)	144.6	152.3	171.7
CH_4(C%)	7.6	13.3	7.6
CO_2(C%)	0.1	0.1	0.1
C_1-C_4 (wt%)	12.6	19	12.1
C_{22+} (wt%)	21.9	17.6	32.9
C_{5+} (wt%)	87.4	81	87.9

表 4 负载在氧化钛上催化剂

实施例 13			
负载在 Si-Ti 和氧化铝上催化剂			
催化剂	H	I	L
反应温度(℃)	209	214	218
GHSV h^{-1}	1,500	1,500	1,500
CO 转化率(%)	65.8	59	57.1
C_{2+}产率(g/kg/h)	260.1	183.1	196.2
CH_4(C%)	10.5	9.8	8.5
CO_2(C%)	0.4	0.5	0.5
C_1-C_4 (wt%)	19.4	22.4	17.6
C22+ (wt%)	23.2	28.3	24.8
C_{9+} (wt%)	68.2	65.5	70.4
C_{5+} (wt%)	80.6	77.6	82.4

表 5

有氮气存在时的实验结果

催化剂	I	I
反应温度(℃)	226	235
GHSV h^{-1}	1,500	1,500
含量&N_2	20.6	20.6
CO 转化率(%)	44	65.4
C_{2+}产率(g/kg/h)	120.4	173.5
CH_4(C%)	15	13.4
CO_2(C%)	0.4	0.9
C_1-C_4 (wt%)	27	28
C_{22+} (wt%)	28.2	21.4
C_{9+} (wt%)	59.1	62.6
C_{5+} (wt%)	73	72