



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 89109859.3

[51]Int.Cl⁵

B01J 23 / 89

[45]授权公告日 1994 年 3 月 16 日

[24]颁证日 94.1.2

[21]申请号 89109859.3

[22]申请日 89.12.28

[30]优先权

[32]88.12.28[33]US[31]290936

[73]专利权人 斯塔特石油公司

地址 挪威斯塔万格

[72]发明人 斯戈瑞德·依 詹姆斯·G·哥德温

杰·哥里格·马瑟林 垂哥夫·瑞斯

C07C 1 / 04

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利代
理部

代理人 李 瑛

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 烃合成用含钴催化剂

[57]摘要

本发明公开了用于合成气转化成烃的催化剂,该催化剂田载在氧化铝载体上的 5-60% (重量) 的钴,占钴含量 0.1-5% (重量) 的至少一种选自铂、铈、铈的第二金属和 0.1-5% (重量) 的混合稀土组成,得到的成品催化剂在 2θ 为 65-70 度范围内有 -X-射线衍射峰 (θ 为折射角)。

权利要求书

1.用于合成气转化成烃的催化剂,该催化剂由载在氧化铝载体上的5—60% (重量)的钴,占钴含量0.1—5% (重量)的至少一种选自铂、铈、铈的第二金属和0.1—5% (重量)的混合稀土组成,得到的成品催化剂在 2θ 为65—70度范围内有-X射线衍射峰(θ 为折射角)。

2.根据权利要求1的催化剂,其中所述的钴是以该催化剂量的10—45% (重量)存在。

3.根据权利要求1的催化剂,其中所述的至少一种第二金属是以该催化剂中钴含量的0.5—20% (重量)存在。

4.根据权利要求1的催化剂,其中所述的载体是 γ -氧化铝。

5.根据权利要求1的催化剂,其中所述的载体具有至少 $100\text{ m}^2/\text{克}$ 表面积和至少 $0.3\text{ 厘米}^3/\text{克}$ 的孔体积。

本发明涉及催化剂,更准确地说,涉及使合成气转化成烃的催化剂。

本世纪开始以来人们熟知使一氧化碳和氢的混合物(称为合成气)用金属催化剂转化成高级烃的反应,该反应通常叫做费-托合成法或F-T合成法。在第二次世界大战期间,德国在工业上使用F-T合成法。到1944年,在德国共有九家F-T工厂主要采用由钴、氧化镁、氧化钍和硅藻土组成的催化剂(相对组成为100:5:8:200)在生产。后来,主要由于经济的原因用氧化镁代替大部分氧化钍。现在,在南非采用含各种助催化剂的沉淀铁基催化剂来改善稳定性和产物分配的工业用费-托工厂在生产。

普通的F-T催化剂是镍、钴和铁。镍或许是人们公认的可使合成气进行催化反应转化成烃,主要产生甲烷的第一种物质(例如,参见R.B. Anderson, 费-托合成法, Academic Press (1984) P. 2)。铁和钴能够产生高级链烃,因此,是生成液态烃优选的催化剂。然而,其他金属也能催化转化合成气。在第VIII族金属中,钌是由合成气生成烃的很活泼的催化剂。在低温下,其活性比Fe、Co或Ni的活性高,产生大量重烃。在高

压下,产生大量高分子量的蜡。活性较高的其他金属,例如铈,产生大量氧化物质(参见Ichikawa, Chemtech. 6, 74 (1982))。业已发现,铈具有中等活性,而pt、pd和Ir显示低活性(参见pichler,“催化剂的进展”,第IV卷, Academic press, N.Y. (1952), R.B.Anderson, 费-托合成法, Supra和 Vannice, 催化剂杂志, 50, 228—236)。

已经研究的其他金属包括铈、钼和铬,但这些金属活性很低,大部分产物是甲烷(参见R.B.Anderson, 费-托合成法, Supra)。

各种金属组合物也能用于F-T方法中。在F-T合成中向钴催化剂中掺入镍可增加甲烷产量(参见催化剂,第IV卷, Reinhold 出版公司 (1956), (P29))。T.P.Kobylinski在题目是“用钴-钌催化剂转化合成气”的美国专利4, 088, 671中描述了在F-T合成中将少量钌加到钴中,比单独用钴具有较高的活性和较低的甲烷产量。因此,这些参考文献告诉我们,两种或两种以上F-T活性金属的组合物能得到活性F-T催化剂,其特性与各个单独组分的组合特性相类似。

已报导在某些情况下,在特殊条件下,钴与无F-T活性金属的组合物使合成气转化成具体产物。在Nakaoji的美国专利3, 988, 344中要求保护提高由合成气转化为甲烷产量的钴与第二种金属,即第VIII族金属和钨的组合物。Knifton的美国专利4, 390, 734, 和日本特许公开57/130932, 描述了co和Rn的组合物用来生产氧化产物,例如乙二醇和醛。Sapienza等的美国专利4, 396, 539报导了含钴与铂或钨中任何一个的组合物载于各种固体包括氧化铝上的费-托催化剂。然而,为了在固体载体表面形成固态溶液,这些催化剂应用金属羰基化合物制备。用复盖载体的X-射线不透层识别这些催化剂,结果发现,显示出独特X-射线衍射图的催化剂中固体载体结构完全被金属组分掩蔽。特别是当Sapienza等的专利的催化剂用氧化铝作载体时,通过在65—70度范围内完全没有任何X-射线衍射峰来区别出这些催化剂。X-射线衍射角 θ 等于折射角。

据报导,金属和一些氧化物载体的组合物在F-T合成中使烃收率得到改进。Payne等在题目是“由合成气制备烃”的美国专利4, 595, 703

中,对氧化钛作钴或钴—氧化钛载体的使用情况作了描述。在上述情况下,该载体用来增加生成烃的金属活性。事实上,二氧化钛是已知的显示出强的金属载体相互影响的一种金属氧化物,例如,已报导二氧化钛可改善 F—T 合成中若干金属的活性(例如,参见 M.A.Vannice,“催化剂杂志”,74,199(1982))。含二氧化钛和两种或两种以上金属的组合物也改善 F—T 活性。Mauldin 在美国专利 4,568,663 中要求保护用含钴和铈,或钴、铈和氧化钛载于氧化钛上的组合物,将甲醇或合成气转化成烃产物的方法。

在一系列欧洲专利申请(EP110449, EP142888, EP167215, 和 EP188304)中,壳牌国际研究公司描述了由钴和至少一种选自铈、钛或锆的金属组成,最好用二氧化硅、氧化铝,或者二氧化硅—氧化铝作载体的催化剂。欧洲专利申请 EP221598 报导将第Ⅷ族稀有金属加到用氧化锆作助催化剂的钴催化剂中,该申请描述了将铂加到已用氧化锆作助催化剂的钴催化剂中,使活性改善。因此,壳牌研究公司的研究表明将第Ⅷ族金属加到费—托催化剂中,仅仅在该催化剂已加入熟知的助催化剂例如氧化锆作催化剂主要组分的情况下才有效。

我们意外地发现,将铂、铈、铈加到用氧化铝作载体的钴催化剂中,甚至在没有附加的金属或金属氧化物助催化剂的情况下使合成气转化成烃的活性显著增加。本发明惊人的特点是使该活性的改进比单个组分组合预期的活性高得多,特别是依据下列事实:(1)金属铂、铈、铈是很不活泼的 F—T 催化剂;(2)钴和氧化铝组合物本身与在其他载体上的钴相比,F—T 活性没有明显增加,(3)将第二金属加到钴中没增加甲烷或氧化产物,尽管事实上用铂或铈合成气转化的主要产物是甲烷,而用铈主要产物是氧化产物。

本发明已发现在费—托合成中使用包括一定量催化活性钴和至少一种选自铂、铈、铈的负载不敏感第二金属,用氧化铝作载体的催化剂,可使包括氢和一氧化碳的合成气转化成液态烃。该成品催化剂在约 65—70 度的 2θ 范围内显示有峰的正 X—射线衍射图,其中 θ 是折射角。第二金属含量比钴含量较少,该催化剂最好约含 5—60% (重量) 钴,和含催化剂中钴含量的约 0.1—50% (重量)

的第二金属,氧化铝最好是 γ -氧化铝。

业已发现,将一种或多种选自铂、铈、铈的金属加到主要由钴组成的,以氧化铝等载体的催化剂中,可大大提高合成气转化为烃的活性。铂、铈、铈自身作为费—托催化剂很不活泼,惊奇地发现,将其他非费—托稀有金属加到钴催化剂中,结果没使活性大为改善。此外,还惊奇地观察到将铂、铈、铈加到钴催化剂中,当该催化剂组分载在除氧化铝外的载体例如,氧化硅或二氧化钛上时,活性未改善。

参考附图可更好理解本发明。

图 1 是表示一氧化碳转化率与含有钴和铂的以氧化铝为载体的催化剂中铂含量关系曲线;

图 2 是表示一氧化碳转化率与含有钴和铈的以氧化铝为载体的催化剂中的铈含量的关系曲线;

图 3 是表示一氧化碳转化率与含有钴和铈的以氧化铝为载体的催化剂中铈含量的关系曲线;

图 4 是表示一氧化碳转化率与仅含有钴的以氧化铝为载体的催化剂和含有钴和铂的催化剂中钴含量的关系曲线;

图 5 是表示一氧化碳转化率与仅含有钴的以氧化铝为载体的催化剂和含有钴和铈的催化剂中钴含量的关系曲线;

图 6 是表示一氧化碳转化率与仅含钴的以氧化铝为载体的催化剂和含有钴和铈的催化剂中钴含量的关系曲线;

图 7 是表示一氧化碳转化率与含有钴和铈的以氧化铝为载体的催化剂中铂含量的关系曲线;

图 8 是表示本发明的含有钴和铂的以氧化铝为载体的催化剂的 X 射线衍射图;

图 9 是表示本发明的含有钴和铈的以氧化铝为载体的催化剂的 X 射线衍射图;

图 10 是表示含有钴和铈的以氧化铝为载体的催化剂的 X 射线衍射图。

本发明催化剂包括作为活性催化组分的钴和一种或多种选自铂、铈和铈的金属和载体氧化铝,第二金属含量比钴含量较小。该产品催化剂显示出在约 65—70 度的 2θ 范围内有峰的正 X—射线衍射图。业已发现,该催化剂具有使合成气(氢和一氧化碳的混合物)转化成主要是烷烃混合物的活性高。如上所述,长期以来,人们知道钴是 F—T 合成的活性催化剂。也知道将钌加到钴催化剂中可改

善活性,但已知钌本身是一种活性的费—托金属。在本发明中发现将周期表第Ⅷ族中某些非费—托金属加到载体上的钴催化剂中,不需在载体表面上形成固态溶液,可提高活性,而这些金属中的其他金属没改善活性。虽然,在我们的实验中已对一些载体进行了研究,但仅发现氧化铝可改善本发明催化剂的活性,但是,发现其他具有类似效能的载体效果不显著。

将钴以包括钴的催化剂最多约 60% (重量) 的量加到氧化铝载体中。优选用量约为 5%—45% (重量); 较优选的用量是约 10%—45% (重量)。铂和 / 或铱和 / 或铑的含量约为钴含量的 0.1—50% (重量), 优选的约为 0.1%—30% (重量), 最优选的约为 0.5%—20% (重量)。

除含钴和一种或多种选自铂、铱和铑的金属以外,最好还含少量金属氧化物助催化剂,其量约在 0.1%—5% (重量)。优选的约 0.2—2% (重量) (以催化剂总重量为基准)。助催化剂最好选自周期表ⅢB、ⅣB 和 ⅤB 族的元素,镧系元素和铜系元素。助催化剂氧化物可选自例如: Sc_2O_3 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Ce_2O_3 、 Pr_2O_3 、 ArO_2 、 Ac_2O_3 、 PaO_3 、 NdO_3 、 CeO_2 、 V_2O_5 或 Nb_2O_5 。最优选的氧化物是 La_2O_3 , 或铜含量多的铜系元素的混合物,也可含像 MnO 或 MgO 那样的氧化物。在不作为主要组份时,本领域通常使用这些金属氧化物是因为认为它们可产生较高沸点的产物,在此同时可保持或改善催化活性。然而,不添加助催化剂,该催化剂仍具有高活性和选择性。

在催化活性金属和助催化剂金属氧化物在氧化铝上。虽然,也可使用其他载体,但是,已发现,例如,由氧化硅和二氧化钛制备的催化剂活性低得多,以至添加一种或多种选自铂、铱和铑的金属时,活性无改进,或仅有一点改进。

用氧化铝作载体最有效,氧化铝具有酸性低,表面积大,纯度高的特性。这些特性是催化剂具有高活性和低碱活速率和产生高分子烃产物所必须的。氧化铝载体的表面积至少约为 $100 \text{ 米}^2/\text{克}$; 较优选的至少约为 $150 \text{ 米}^2/\text{克}$ 。孔体积至少和最好大于约 $0.3 \text{ 厘米}^3/\text{克}$ 。该催化剂载体必须是高纯度的,也就是说,对催化剂产生有害影响的元素,如硫和磷的含量应低于 100ppm,最好低于 50ppm。虽然,通常使用 γ -氧化铝并且 γ 氧化铝

优选,但如果在合适条件下制备,其他一些氧化铝结构也满足这些条件,例如, η -氧化铝, ϵ -氧化铝, θ -氧化铝, δ -氧化铝, K-氧化铝,勃姆石,和假勃姆石都可用作载体。

将活性金属和助催化剂氧化物沉积在氧化铝载体上的方法不是苛刻的,可从本领域技术人员熟知的各种方法中选择。已采用一种适合的方法,称为初湿浸渍法。该方法是将金属盐溶于足以使催化剂孔充满的适量的合适溶剂。另一种方法是通过加入沉淀剂,将金属氧化物或氢氧化物从水溶液中共沉淀出来。还有一种方法是在合适混合器中,将金属盐与湿载体混合,制得基本均匀的混合物。如果本发明采用初湿浸渍法,可用水溶液或有机溶液将催化活性金属沉积在载体上。适合的有机溶剂包括;例如丙酮、甲醇、乙醇、二甲基甲酰胺、二乙醚、环己烷、二甲苯和四氢呋喃。当用 $\text{CO}(\text{NO}_3)_2$ 作金属盐时,最好用水溶液浸渍。

适合的钴化合物包括:例如钴盐;硝酸钴、乙酸钴和氯化钴,当用水溶液浸渍时,硝酸盐最优选。适合的铂、铱和铑化合物包括;例如硝酸盐、氯化物和与氨的络合物。助催化剂能可以适合的形式,例如硝酸盐或氯化物,与催化剂混合。

水溶液浸渍后,催化剂在 $110\text{—}120^\circ\text{C}$ 下,干燥 3—6 小时。当用有机溶剂浸渍时,该催化剂最好先在旋转蒸发装置中,在低压和 $50\text{—}60^\circ\text{C}$ 下进行干燥,然后,在 $110\text{—}120^\circ\text{C}$ 再干燥几小时。

干燥的催化剂在空气流下通过逐渐增加温度达到在 $200\text{—}500^\circ\text{C}$ 的上限,最好在 $250^\circ\text{—}350^\circ\text{C}$ 进行焙烧。温度增加的速率最好每分钟 $0.5\text{—}2^\circ\text{C}$ 。将该催化剂保持在最高温度下达 2—3 小时。为了得到要求金属含量的催化剂,该浸渍过程可重复必要的多次。如果钴和铂、铱和铑和助催化剂都存在时,它们可一起浸渍或分步浸渍。如果分步浸渍,浸渍该活性组分的次序是可改变的。

使用前,该焙烧的催化剂用氢还原。当还原约 2 克催化剂时,该还原适合在大气压下氢气流速在 $30\text{—}100 \text{ 厘米}^3/\text{秒}$ 之下进行,对较大的催化剂该流速应该适当增加,该温度可以每分钟 $0.5\text{—}2^\circ\text{C}$ 的速率增加,从常温增加到最高温度 $250\text{—}450^\circ\text{C}$, 优选的 $300\text{—}400^\circ\text{C}$ 。将该催化剂保持在最高温度下达 6—24 小时,较优选的是 10—24 小时。

本发明还原的催化剂的特征是显示出可识别的氧化铝的 X 射线衍射图。特别是在 65—70 度的 2 θ 范围内存在 X 射线衍射峰清楚表明没有任何固态溶液覆盖在载体表面上，正如上面讨论的美国专利 4, 396, 539 中 Sapienza 等描述的那样，并且可把本发明催化剂与 Sapienza 等的专利所述的催化剂明显区分开。

图 8、9 和 10 表示本发明的 X 射线衍射图。这些 X 射线衍射图分别是由实施例 6、9 和 12 催化剂得到的。这些催化剂在进行 X 射线衍射分析前进行还原和纯化。

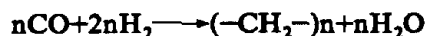
在还原步骤后，在使用前，催化剂可以氧化和再还原，为了进行氧化步骤，在将温度以焙烧期间使用的同样速率增加到同样温度前，该催化剂应在室温下，用稀氧（氮气中含 1—3% 氧）处理 1/2—2 小时，将该催化剂保持在上述最高温度下达 1—2 小时后，慢慢引入空气，并在空气流中，在最高温度下继续处理 2—4 小时。在与第一次还原同样的条件下进行第二次还原。

用于合成气合成烃的反应器可选自本领域技术人员熟知的各种类型反应器，例如，固定床，流化床，沸腾床或悬浮床。适于固定床或沸腾床用的优选的催化剂颗粒大小是 0.1—10 毫米，较优选的是 0.5—5 毫米之间。适于其他操作类型反应器用的优选的颗粒大小是 0.01—0.2 毫米。

合成气是一氧化碳和氢的混合物，可用本领域技术人员熟知的任何原料制得，例如，天然气的蒸汽转化、煤的部分氧化。H₂:CO 的摩尔比优选的为 1:1—3:1，较优选的 1.5:1—2.5:1。二氧化碳不是用本发明催化剂要求的原料组分，但它对催化剂活性不产生有害作用。另一方面，原料中所有的硫化物量必须非常低，最好低于 1ppm。

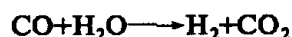
合适的反应温度是 150—300℃，较优选的是 175—250℃。总压力可由常压到约 100 大气压，最好在 1—30 大气压。气体的时空速度，以合成气进料总量为基础，优选的是每小时每克催化剂 100—20,000 厘米³ 气体，较优选的是 1,000—10,000 厘米³/克/小时，其中气体的时空速度定义为每小时每单位重量催化剂供给的气体体积（在标准温度和压力下测定）。

该反应产物是复杂的混合物，但主要反应可用下式说明：



其中 $(-\text{CH}_2-)_n$ 表示碳数为 n 的直链烃。碳数指的是组成分子主要骨架的碳原子数。在 F—T 合成中，产物一般是烷烃，烯属，或者醇，产物的碳原子数是 1—50 或更高些。

此外，用许多催化剂，例如，铁基催化剂，水煤气变换反应是熟知的付反应：



用钴催化剂，最后反应速率通常是非常低的，用除钴外还含铂、铈或铈的催化剂，该水煤气变换反应速率同样低。

按照本领域熟练的技术人员熟知的所谓的舒尔茨—布洛里分配，用费—托合成法制得的烃产物分配为甲烷至高沸点化合物。在数学上，该—舒尔茨—布洛里分配用舒尔茨—布洛里公式表示：

$$W_i = (1-\alpha)^2 i \alpha^{i-1}$$

其中 i 表示碳原子数， α 是舒尔茨—布洛里分配系数，表示链增长速度与链增长速度加上链终止速度之比， W_i 表示碳原子数为 i 的产物的重量分数。

用本发明催化剂得到的产物，除甲烷产率通常高于该分配公式预期产率外，一般都遵循舒尔茨—布洛里分配，这表明甲烷显然是由其他机理产生的。

众所周知，在下面实施例中也表明选自铂、依或铈的金属单独用在主要生成甲烷产物的费—托合成中是活性低的催化剂，或者单独用铈主要产生氧化物时，其也是活性低的。

在下列实施例中对本发明的催化剂作进一步描述。

下列实施例描述了合成气转化成烃的各种催化剂的制备方法和试验这些催化剂得到的结果。

每个催化剂在试验前应进行预处理，预处理包括将氢气以 3000 厘米³/克/小时的速度在催化剂上通过，在此同时，将该催化剂以 1℃/分的速度加热到 350℃，并保持在该温度达 10 小时。在试验中，将由 33%（体积）一氧化碳和 67%（体积）氢组成的合成气，在大气压下，在 185, 195, 和 205℃ 温度下，按下列程序通过 0.5 克催化剂：

在 195℃ 下，9 小时 50 分，

在 205℃ 下，4 小时 20 分，

在 185℃ 下，4 小时 30 分，

在 195℃ 下, 9 小时 50 分

合成气的流速是 1680 厘米³/克催化剂/小时, 将反应器出来的产物送去进行色谱分析, 并将该催化剂与在气流中 10—30 小时的结果进行比较。

实施例 1

含钴但不含第二金属的催化剂

本实施例描述用于比较的, 对照的钴催化剂的制备方法, 该催化剂可按下述方法制备:

将 17.03 克硝酸钴, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.76 克混合的稀土金属硝酸盐, $\text{RE}(\text{NO}_3)_3$, 其中 RE 代表稀土金属, 其组成为 66% La_2O_3 , 24% Nd_2O_3 , 8.2% Pr_6O_{11} , 0.7% CeO_2 , 和 1.1% 其他氧化物 (Molycorb5247), 溶于 30 毫升蒸馏水中制得溶液。将整个溶液在搅拌下加到 25 克 ketjen, CK300γ 一氧化铝中, 在 500℃ 焙烧 10 小时。然后, 将制得的催化剂在烘箱中在 115℃ 下干燥 5 小时。接着, 将干燥的催化剂在空气中焙烧, 以 1℃/分速度加热到 300℃, 在此温度下保持 2 小时。该成品催化剂含 12% (重量) 钴, 和 1% (重量) 稀土金属氧化物, 其余是氧化铝。该催化剂在表 I 中叫做制剂“a”, 重复上述步骤, 可制得表 I 中制剂“b”的催化剂。

用该催化剂的试验结果列在表 I 中。在表 I 和下列表中, 选择性定义为可转化成指定产物的一氧化碳百分率。

(表 I 见文后)

该实施例表明钴催化剂对乙烷和较长链烃显示出优良的选择性, 对甲烷和二氧化碳选择性差。

实施例 2、3、4

含 PtIr 或 Rh, 但不含钴的催化剂

使用实施例 1 的制备方法制备含 1% (重量) Pt, 1% (重量) Ir, 和 1% (重量) Rh, 但不含钴的催化剂。当试验这些催化剂时 (见表 II), 这些催化剂显示出如预期那样非常低的活性, 因为已知 Pt, Ir 和 Rh 的活性比 Co 小 2—3 个数量级 (例如, 参见 M.A. Vannice, 催化剂杂志, 第 50 卷, 第 228—236 页)。

(表 II 见文后)

所有催化剂都包含 1% 稀土金属氧化物。

由表 II 结果可明显看出本发明催化剂的高活性不是由于催化剂组分的相加作用, 而必定是由于某

些更为复杂的相互作用。

实施例 5—14

含钴和铂、铱或铑的催化剂

除了改变加到溶液中的二硝酸四氨铂、三氧化铱或二硝酸铑的量外, 使用实施例 1 的制备方法。

含 12% (重量) 钴和不同量 Pt、Ir 或 Rh 的催化剂的试验结果列于表 III 中。如上所述进行试验。

(表 III 见文后)

除了实施例 5 催化剂不含稀土金属氧化物外, 所有催化剂含 1% 稀土金属氧化物。

将表 I 和表 III 的结果进行比较, 可看出 Co 催化剂中添加 Pt、Ir 或 Rh 可使催化剂活性明显改善, 该催化剂中仅含 0.1% 第二金属, 就可使催化剂活性达到最高值。

实施例 15—22

含钴和铂、铱或铑的催化剂

如同实施例 1 和实施例 5—14 那样来制备这些催化剂, 得到的催化剂中含有不同量钴和不同量铂、铱或铑, 加上 1% (重量) 稀土金属氧化物。

含有 20% Co 和 0.17% Pt、Ir 和 Rh 和 40% Co 和 0.33% Pt、Ir 或 Rh 的试验结果列于表 IV 中。为了进行比较, 表 IV 中包括含 20 和 40% 钴, 但不含第二金属的催化剂的试验结果。这此结果也列于图 4、5 和 6 中。

(表 IV 见文后)

表 IV 中的试验结果和图 4、5 和 6 表明在高 Co 负载量情况下, 向 Co 催化剂中加入 Pt、Ir 或 Rh, 催化剂的活性也得到改善。

实施例 23—25

含钴及铂、铑或铱的组合物的催化剂

如同实施例 1 所述那样制备催化剂, 该催化剂中添加三种金属 (二硝酸四氨铂, 三氧化铱, 或二硝酸铑) 中的两种金属。

用包含 12% (重量) 钴和三种金属 (Pt、Ir 或 Rh) 中两种金属的催化剂进行试验的结果列于表 V 中

(表 V 见文后)

表 V 中的结果表明将从 Pt、Ir 和 Rh 选择的第二金属组合物加到以氧化铝为载体的钴催化剂中, 得到如同仅加这些第二金属中的一种金属一样的催化活性改善。这意味着催化剂中要求的第二金

属负载量可由任何要求的 Pt、Ir 和 Rh 的组合物组成。

实施例 26—35

载在除氧化铝外的载体上的含钴和铂、铱或铑的催化剂

如实施例 1 描述那样制备催化剂，该催化剂中添加 Pt、Ir、或 Rh 盐类。在这些实施例中，用 SiO_2 (59 级, Davison Chemiches) 和 TiO_2 (P25, Degussa)。

这些试验结果列于表 VI 中。为了进行比较，该表还包括用 SiO_2 和 TiO_2 作载体的不含 Pt、Ir 或 Rh 的催化剂的试验结果。

(表 VI 见文后)

这些结果表明用氧化硅或二氧化钛中任何一个作载体时，观察不到用氧化铝作载体的钴催化剂中添加少量 Pt、Ir 或 Rh 所观察到的那种活性改善。

实施例 36—40

含钴的第 VIII 族其他非费一托金属的催化剂

为了说明包含 Pt、Ir 或 Rh 的钴催化剂和包含周期表第 VIII 族其他非费一托金属的钴催化剂之间的差别，制备这些催化剂。除了加入不同量的二硝酸四氨铂，二硝酸镍，或三氯化铱外，采用实施例 1 所述的方法来制备这些催化剂。

这些催化剂的试验结果列于表 VII 中。

(表 VII 见文后)

该结果清楚地表明向钴催化剂中添加 Pt、Ir 或 Rh 比添加第 VIII 族其他非费一托金属更能改善活性，添加第 VIII 族非费一托金属只能略为改善活性或不能改善活性。

正如在图 1、2 或 3 中可看到的，第二金属比较低的含量可达到高的效果。对含 12% (重量) Co 的催化剂而言，当第二金属与 Co 的重量比约为 0.01 时，催化剂活性最高，其中第二金属是 Pt、Ir 或 Rh。然而，这些第二金属添加量对总活性不产生大的作用。因此，第二金属宽的负载量范围可能对第二金属低负载量时达到的催化活性较大提高不产生有害影响。

图 4、5 和 6 表明当第二金属与钴的重量比等于 0.0085 时，随着钴含量的变化，加入第二金属的 Co 催化剂催化活性的改进。

载体上的钴催化剂中添加少量 Pt、Ir 和 Rh

使一氧化碳氢化活性大为改善。看来氧化铝是极好的载体。正如通过分析表 VI 中的数据看到的，以氧化硅或二氧化钛为载体的钴催化剂中添加少量 Pt、Ir 或 Rh，活性没改善。虽然没确定，但是氧化铝的性质能使第二金属促进钴分散在氧化铝载体上。在氧化硅和二氧化钛上，第二金属不能有效的分散钴，结果活性无变化。与氧化铝具有相同性质的其他无机氧化物中添加这些第二金属时可望提高活性。虽然我们不希望受下面解释的约束，但是氧化铝作为本发明催化剂的载体如此有效的原因可能是与在制剂的 pH 溶液中载体的等电点和催化剂金属的带电种类间的复杂关系有关。

以前已发现，Pt、Ir 和 Rh 加到 Ru 和 Re 中 (参见 kabylnski 的美国专利 4, 088, 671 和待审查的美国专利申请 113095 号) 可大大改善烃合成中载于氧化铝上的钴的活性 (由于两个或两个以上因素)。尚未发现包括第 VIII 族其他过渡金属的其他第二金属 (除显示出负载量敏感的 pd 外) 使活性大为增加。这种情况在下面段落中进行讨论。第二金属的作用看来是有助于更好地分散钴。

看来对提高钴的分散必须的第二金属的特性是：容易还原，在所用的浓度中与钴熔合的能力，没有从钴表面分离的倾向性，可能与氧化铝表面相互作用的能力，以至增加形成钴微晶的晶格形成点。对于所有有数的第二金属可能没有改进活性的实用的单一机理。

pt、Ir 和 Rh 作为载于氧化铝上的钴催化剂的添加金属引人注意的特性是：当添加少些这些金属时可显著增加钴催化剂的 CO 氢化活性；添加较大量时对该催化剂活性和选择性的增加无有害影响 (见图 1—3)。在此，将这种特性称为“负载量不敏感”，所有第 VIII 族金属，甚至所有贵金属都不具有这种特性。例如添加有限量 pd 确实增加钴催化剂活性，在与钴催化剂中添加 pt、Ir 和 Rh 的相同范围内，添加大量 pd 会减少 CO 氢化活性，使活性显著低于不含第二金属添加剂的载于氧化铝上的钴催化剂的活性 (见图 7)。

上述负载量不敏感的性质对工业用催化剂的次要组分 (根据相对量) 特别重要。这种情况使得有可能按比例增加和制造大量可再生的具有必需特性的要求的催化剂。工业上制造含有对负载量敏感组分的催化剂会损失活性和要求的选择性，这是由于

13

14

这些组分分布不均匀的结果，即使实验室试验中这些物质的所有浓度是标准的。

表 I

温度℃	制剂	CO 转化率%	C ₂ + 选择性%	CH ₄ 选择性%	CO ₂ 选择性%
105	a	7	91.2	7.1	1.7
	b	11	91.9	7.0	1.1
195	a	12	90.1	8.8	1.1
	b	18	90.3	8.9	0.8
205	a	21	87.8	11.2	1.0
	b	29	86.8	12.3	0.9

表 II

实施 例号	钴重量 %	第二金属		CO 转化率	C ₂ + 选择性	CH ₄ 选择性	CO ₂ 选择性
		类型	重量%	%	%	%	%
2	0	Pt	1.0	<1	11.2	47.7	41.1
3	0	Ir	1.0	<1	12.4	47.4	40.2
4	0	Rh	1.0	<1	12.8	50.4	36.8

表Ⅲ

. 实施 例号	钴重量 %	第二金属		CO 转化率	C ₂ + 选择性	CH ₄ 选择性	CO ₂ 选择性
		类型	重量%				
5	12	Pt	0.1	28	90.1	9.4	0.5
6	12	Pt	0.1	29	89.3	10.0	0.7
7	12	Pt	0.3	30	88.7	10.5	0.8
8	12	Pt	1.0	25	88.3	10.5	1.2
9	12	Ir	0.1	30	89.5	9.7	0.8
10	12	Ir	0.3	31	89.1	9.9	1.0
11	12	Ir	1.0	31	89.1	9.9	1.0
12	12	Rh	0.1	27	88.0	11.0	1.0
13	12	Rh	0.3	27	89.0	10.2	0.8
14	12	Rh	1.0	25	88.5	10.8	0.7

表Ⅳ

实施 例号	钴重量 %	第二金属		CO 转化率	C ₂ + 选择性	CH ₄ 选择性	CO ₂ 选择性
		类型	重量%				
15	20	—	—	20	89.4	9.7	0.9
16	20	Pt	0.17	40	85.9	12.9	1.2
17	20	Ir	0.17	41	86.5	12.2	1.3
18	20	Rh	0.17	42	87.0	12.0	1.0
19	40	—	—	20	89.4	9.6	1.0
20	40	Pt	0.33	53	83.1	14.7	2.2
21	40	Ir	0.33	53	84.0	13.8	2.2
22	40	Rh	0.33	53	83.2	14.7	2.1

表V

实施 例号	钴重量 %	第二金属		CO 转化率 %	C ₂ + 选择性 %	CH ₄ 选择性 %	CO ₂ 选择性 %
		类型	重量%				
23	12	Pt	0.05	25	87.4	12.6	1.1
		Ir	0.05				
24	12	Ir	0.05	26	86.8	13.2	1.2
		Rh	0.05				
25	12	Pt	0.05	26	86.8	13.2	1.3
		Rh	0.05				

表VI

实施 例号	钴重量 %	第二金属		CO	C ₂ +	CH ₄	CO ₂
		类型	重量%	转化率 %	选择性 %	选择性 %	选择性 %
氧化硅载体							
26	12	—	—	11	90.2	8.6	1.2
27	12	Pt	0.1	12	89.1	9.1	1.8
28	12	Pt	1.0	14	89.0	9.0	2.0
				12	86.1	11.1	2.8
29	12	Ir	0.1	13	90.8	7.7	1.5
30	12	Rh	0.1	11	90.0	8.0	2.0
二氧化钛载体							
31	12	—	—	11	87.7	11.7	0.6
32	12	Pt	0.1	12	86.8	11.4	1.8
33	12	Pt	1.0	14	82.5	12.6	4.9
				12	79.5	14.5	6.0
34	12	Ir	0.1	13	87.5	11.1	1.4
35	12	Rh	0.1	12	85.1	11.2	3.7

表VII

实施 例号	钴重量 %	第二金属		CO 转化率 %	C ₂ + 选择性 %	CH ₄ 选择性 %	CO ₂ 选择性 %
		类型	重量%				
36	12	Pd	0.1	22	87.8	12.2	1.7
37	12	Pd	0.3	18	88.3	10.9	0.8
38	12	Pd	1.0	8	83.0	15.6	1.4
39	12	Ni	0.3	16	89.6	9.5	0.9
40	12	Os	1.0	18	90.2	9.0	0.8

说明书附图

转化率%和 P_t 负载量的关系
(12% C_o /氧化铝, 重量%, 1%稀土金属)

图 .1.

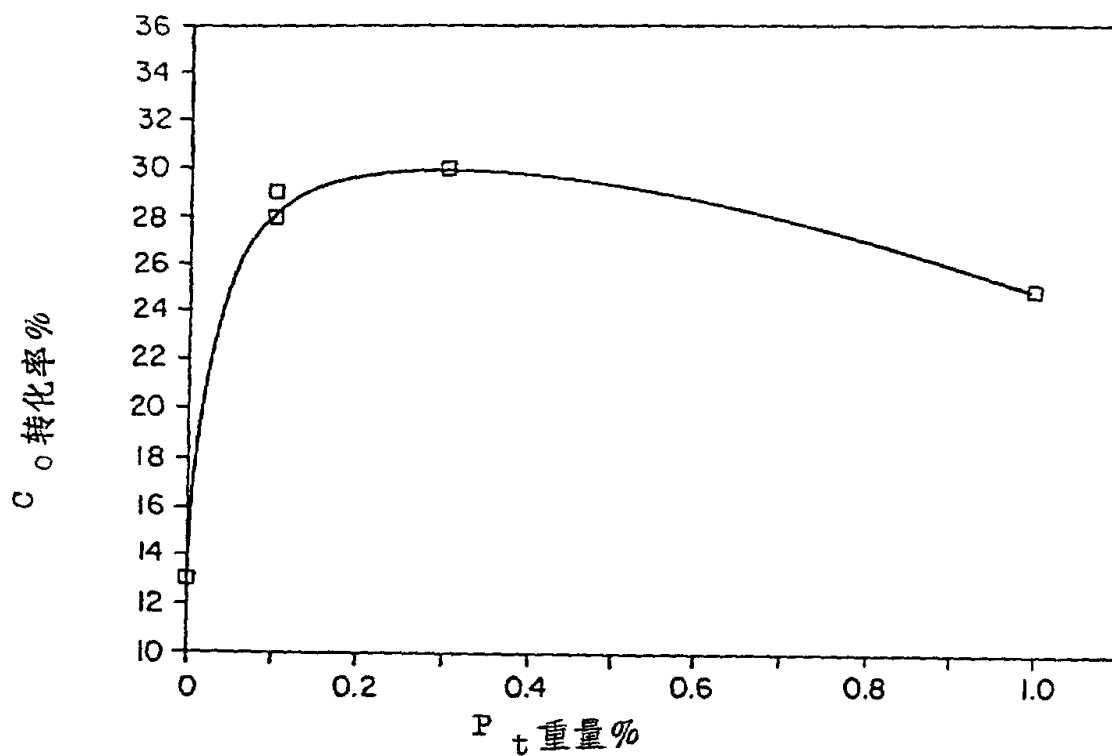


图 .2. 转化率和 I_r 负载量的关系
(12% C_o /氧化铝, 重量%, 1%稀土金属)

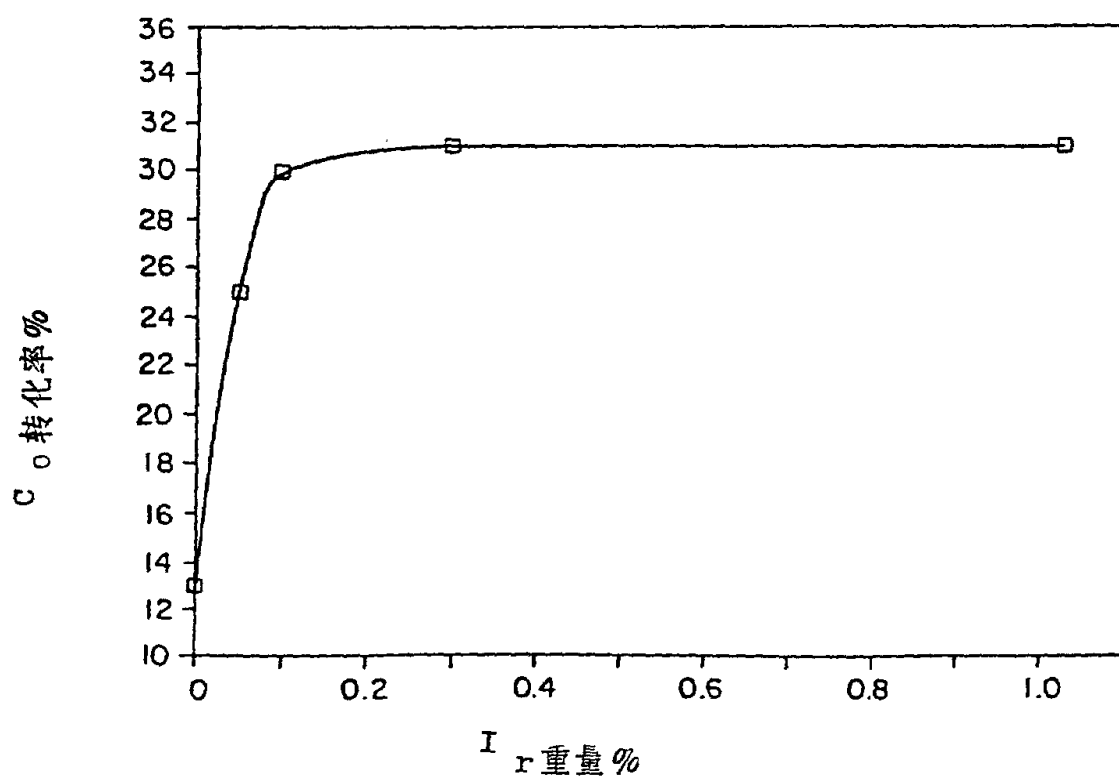


图 3. 转化率%和 R_h 负载量的关系
(12% C_o / 氧化铝, 重量%, 1% 稀土金属) 217

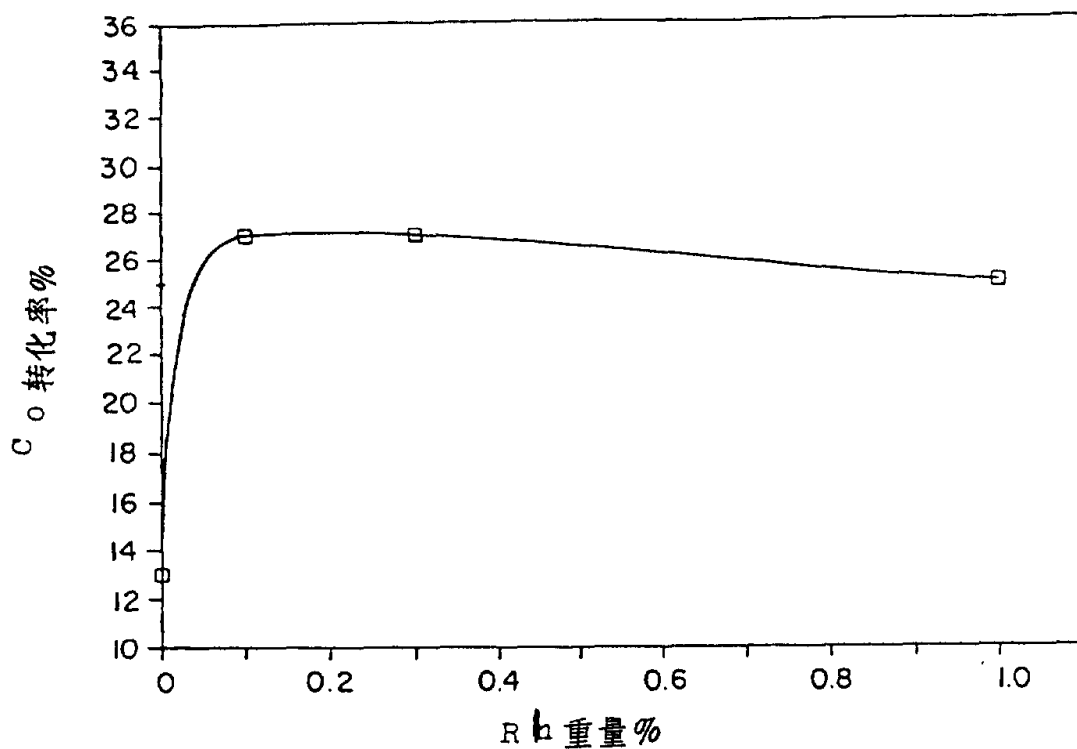


图 4. 转化率%和 C_o 负载量的关系
 P_t 的作用

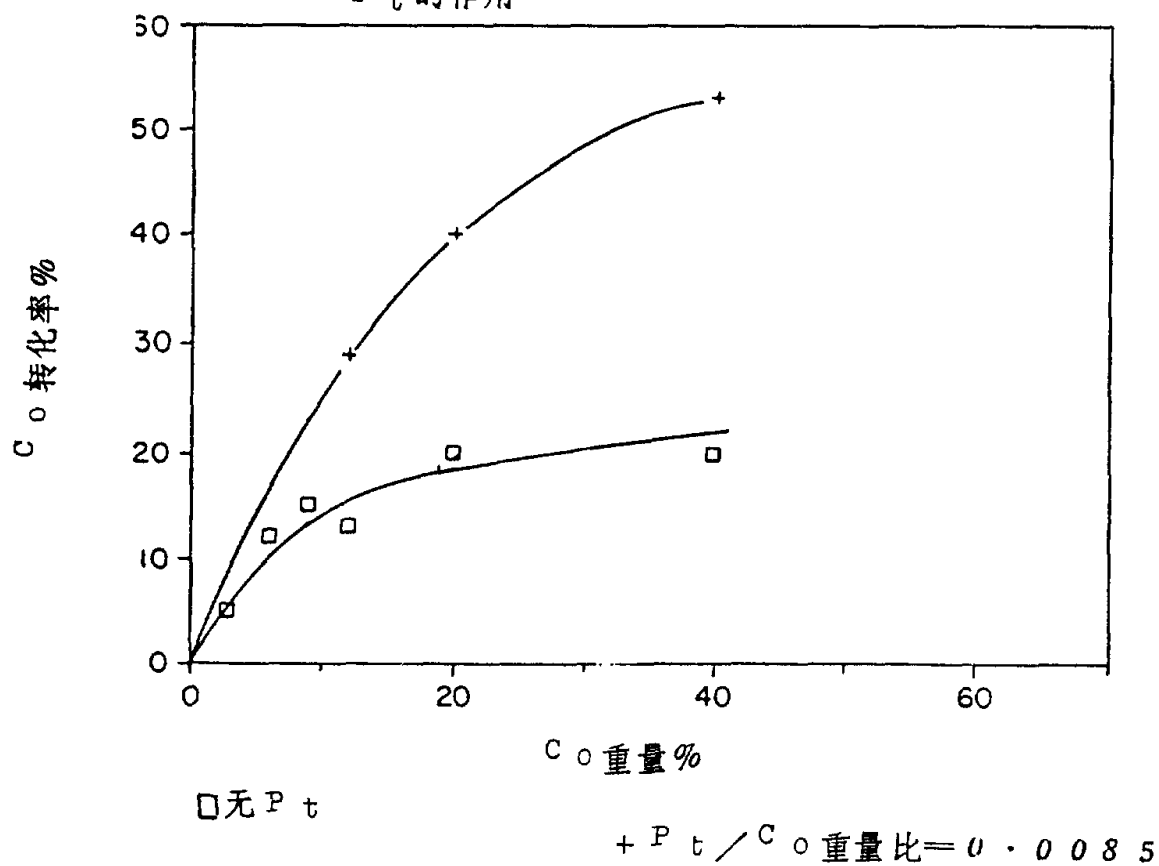


图 5.

转化率%和 C_0 负载量的关系

I_r 的作用

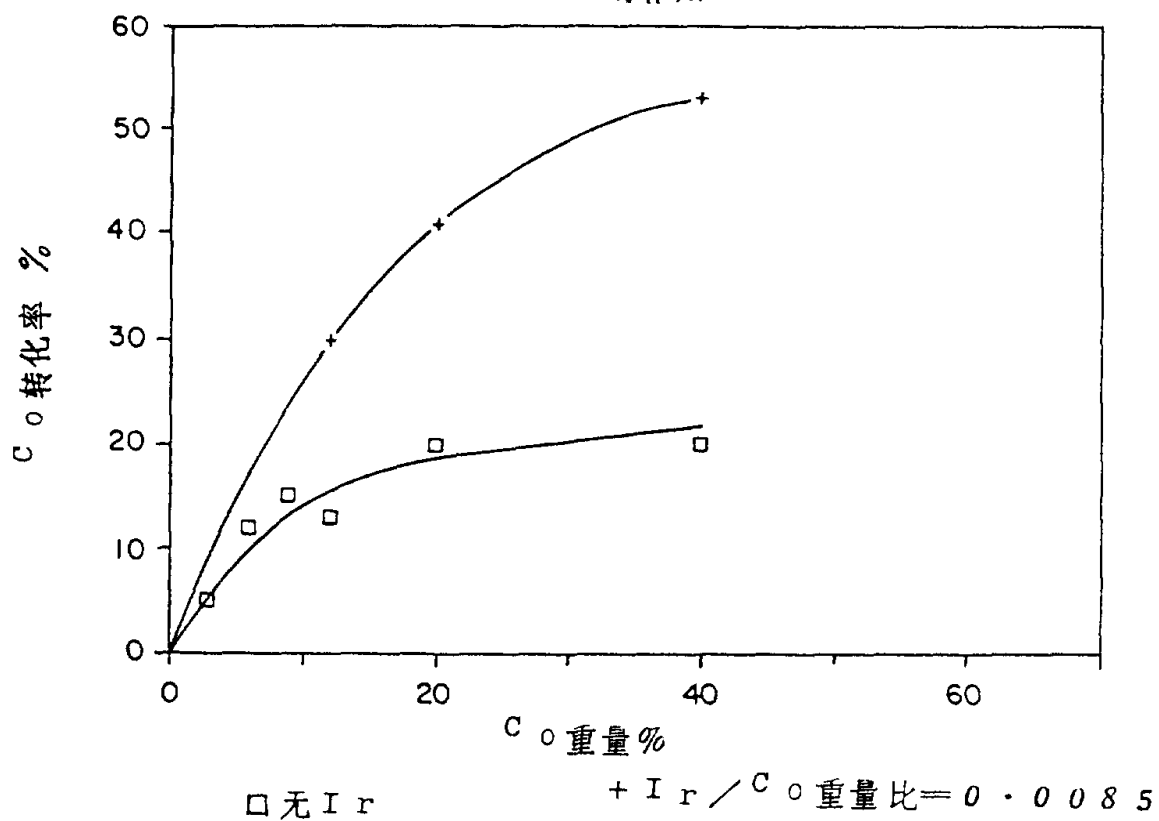


图 6.

转化率%和 C_0 负载量的关系

R_h 的作用

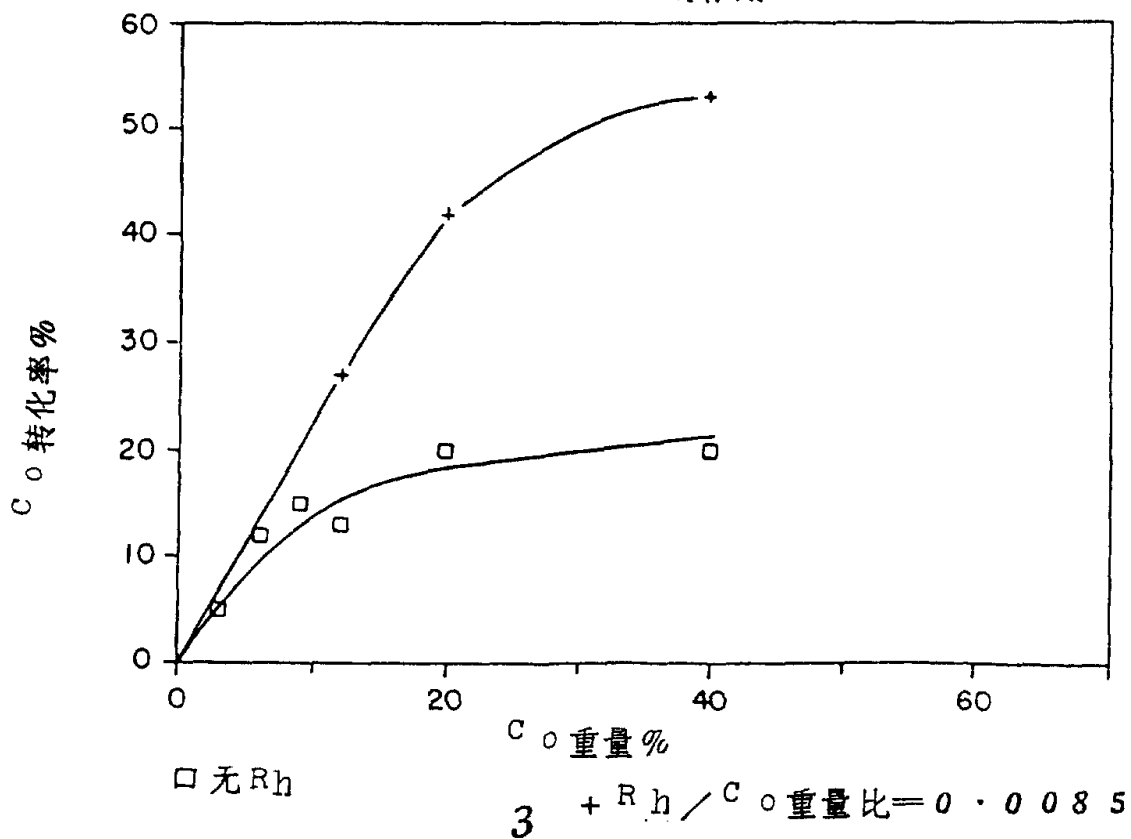
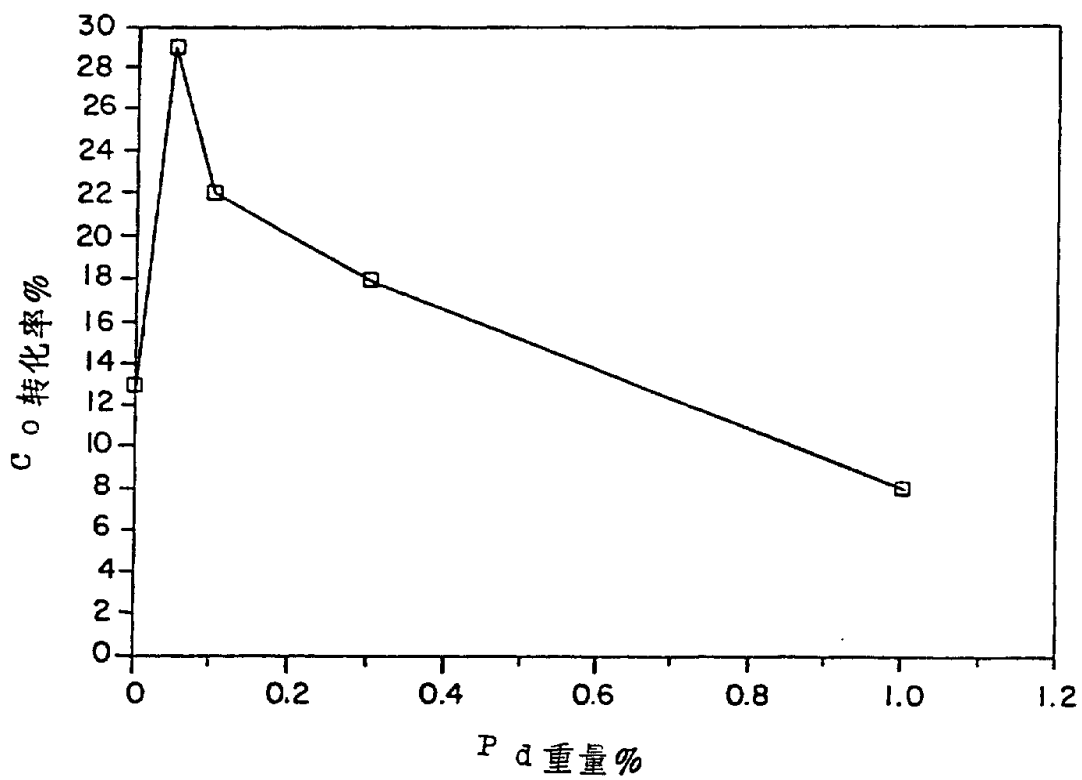


图 7. 转化率%与Pd负载量的关系
(12%Co/氧化铝, 重量%, 1%稀土金属)



实施例 6 催化剂的 X—射线衍射图

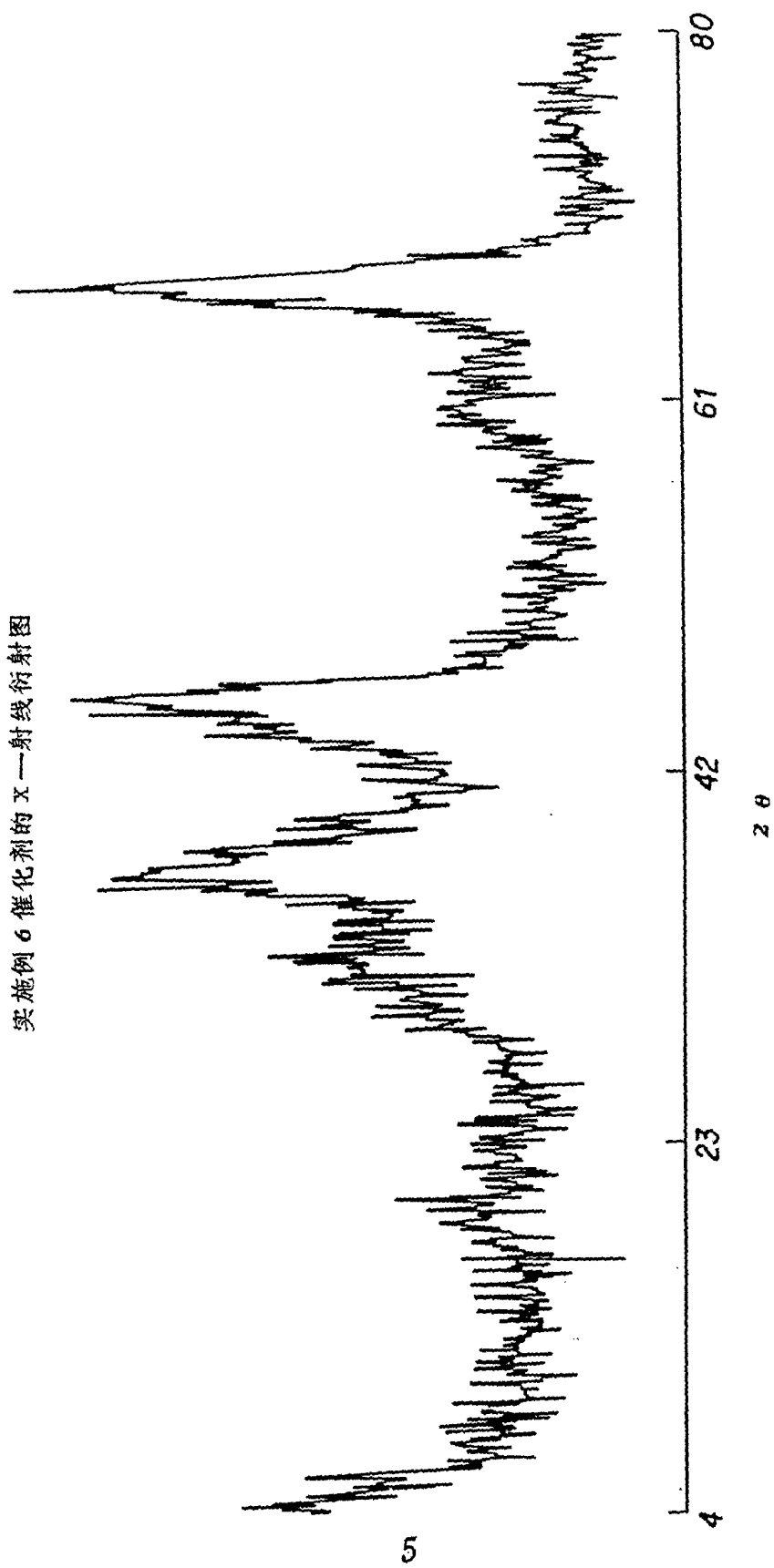


图 8

实施例 9 的 X-射线衍射图

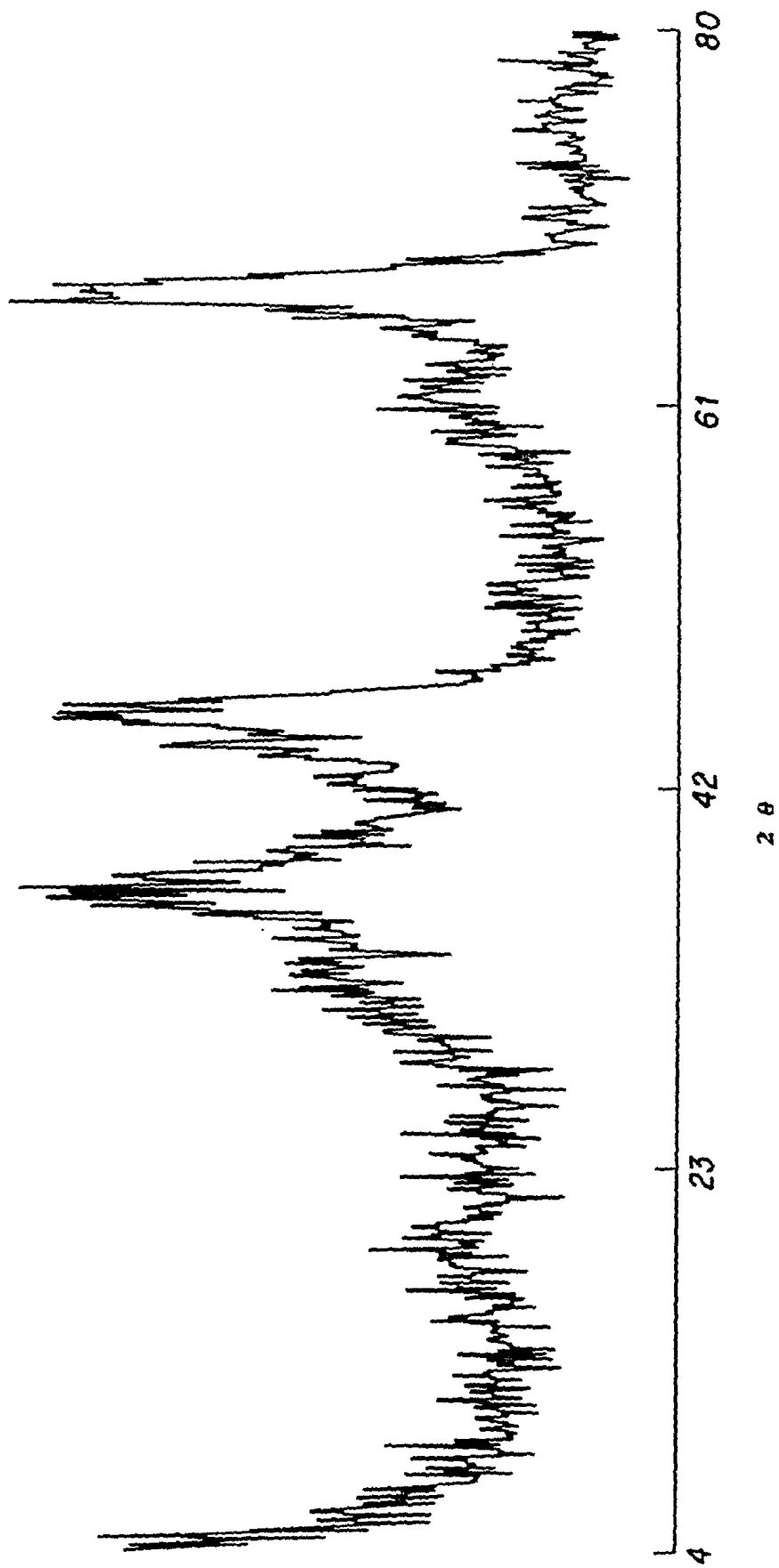
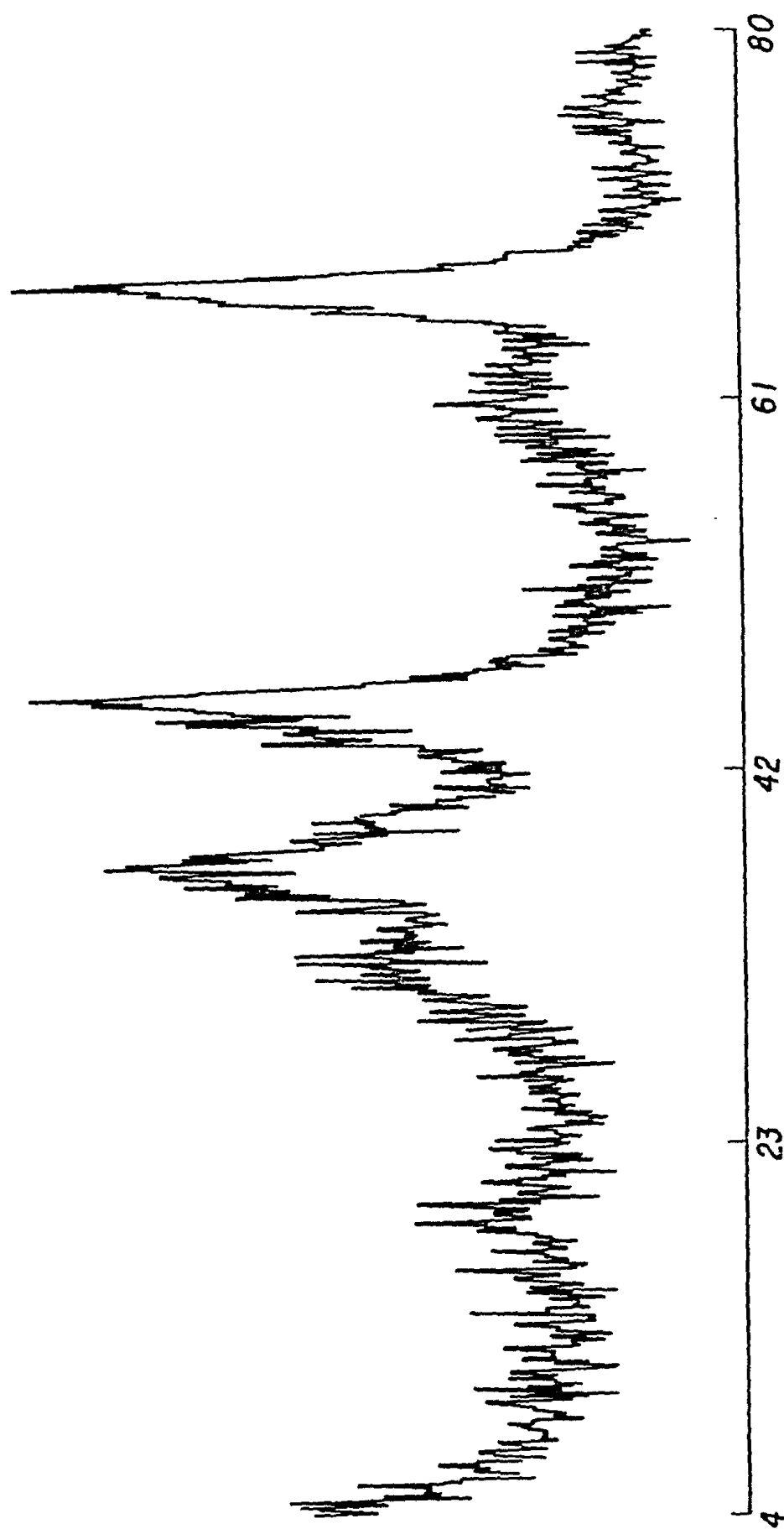


图 9

实施例 12 的 X—射线衍射图



2 θ

10