



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103124594 B
(45) 授权公告日 2016. 04. 20

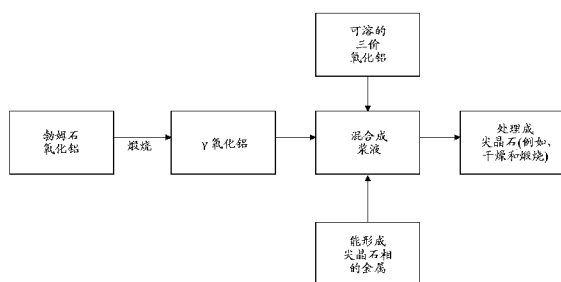
(21) 申请号 201180048794. 3
(22) 申请日 2011. 07. 19
(30) 优先权数据
61/371905 2010. 08. 09 US
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2013. 04. 08
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/US2011/044421 2011. 07. 19
(87) PCT国际申请的公布数据
W02012/021259 EN 2012. 02. 16
(73) 专利权人 格雷斯公司
地址 美国马里兰州
(72) 发明人 M. M. 科兰恩 E. 里特 S. 埃里
O. 博格
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 孔青 李炳爰

(51) Int. Cl.
B01J 21/02(2006. 01)
(56) 对比文件
CN 101342491 A, 2009. 01. 14,
J. Wrzyszc et al. Some catalytic
properties of hydrothermally synthesised
zinc aluminate spinel. 《Applied Catalysis
A: General》. 2001, 第 210 卷
JianJun Guo et al. Improvement of
stability of out-layer MgAl2O4 spinel for a
Ni/MgAl2O4/Al2O3 catalyst in dry reforming
of methane. 《React. Kinet. Catal. Lett. 》. 2005,
第 84 卷(第 1 期),
审查员 史立红

权利要求书2页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称
用于费托催化剂的抗磨载体及其制备方法
(57) 摘要

本发明涉及一种制备用于费托催化剂的抗磨性尖晶石载体的新方法。该方法包括:(a) 将铝氧化物、能形成尖晶石相的金属化合物和可溶的三价铝化合物组合;(b) 用足以形成包含前述组合的浆液的方式混合(a)中产生的组合;和(c) 在足以形成金属铝酸盐尖晶石组合物的条件下处理(b)的混合物。金属铝酸盐尖晶石例如通过在700-1300℃范围内的温度下煅烧来自(b)的混合物而在最后的步骤中形成,但该方法还能在700-1050℃范围内的相对较低温度下产生抗磨载体(例如,具有5或更小的DI)。本发明还用比报道的用于现有抗磨尖晶石载体更低的金属负载产生抗磨性。



CN 103124594 B

1. 一种制造金属铝酸盐尖晶石组合物的方法,该方法包括:
 - (a) 将铝氧化物、能形成尖晶石相的金属化合物和可溶的三价铝化合物组合;
 - (b) 在足以形成包含前述组合的浆液的条件下混合 (a) 的组合;和
 - (c) 在足以形成金属铝酸盐尖晶石组合物的条件下处理 (b) 的混合物,所述金属铝酸盐尖晶石组合物以具有 20-100 微米范围内的中值粒度和具有在煅烧后作为通过 Davison 磨损指数测量的小于 10 的磨损指数的颗粒的形式存在。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述铝氧化物选自 γ 氧化铝、 δ 氧化铝、 θ 氧化铝、 η 氧化铝、 ρ -氧化铝和它们的混合物。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述铝氧化物包括 γ 氧化铝。
4. 权利要求 3 的方法,其中所述 γ 氧化铝通过在足以将勃姆石氧化铝转化为 γ 氧化铝的温度下加热勃姆石氧化铝而制备。
5. 权利要求 4 的方法,其中加热所述勃姆石氧化铝至 400°C -700°C 范围内的温度。
6. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述能形成尖晶石相的金属化合物为二价金属的盐。
7. 权利要求 6 的方法,其中所述二价金属选自镍、铜、锌、钴、镁和它们的混合物。
8. 权利要求 6 的方法,其中所述二价金属选自锌、镍和镁。
9. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中所述可溶的三价铝化合物选自硝酸铝、羟基氯化铝、硫酸铝、氯化铝、乙酸铝、甲酸铝和它们的混合物。
10. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 (b) 中所述混合包括密切地混合 (a) 中组合的组分。
11. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 (b) 中所述混合还包括将所述 (a) 的组合中固体的粒度降低至小于 10 微米的中值粒度。
12. 权利要求 11 的方法,其中 (b) 中所述混合没有显著的凝胶化。
13. 权利要求 11 的方法,其中 (b) 中所述混合在磨机中进行。
14. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 (b) 中所述混合还包括将所述 (a) 的组合中固体的粒度降低至 1-5 微米的中值粒度。
15. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 (c) 包括在 100-400°C 范围内的温度下干燥来自 (b) 的混合物,以形成具有 20-100 微米范围内的中值粒度的所述颗粒,并随后煅烧所述颗粒。
16. 权利要求 15 的方法,其中 (c) 包括在喷雾干燥器中干燥来自 (b) 的混合物。
17. 权利要求 1-5 中任一项的方法,其中 (c) 中所述处理包括在 700-1300°C 范围内的温度下煅烧来自 (b) 的混合物。
18. 权利要求 17 的方法,其中 (c) 中所述处理包括在 700-1050°C 范围内的温度下煅烧来自 (b) 的混合物。
19. 权利要求 17 的方法,其中来自煅烧的产物还包含 α 氧化铝。
20. 权利要求 1 的方法,其中 (a) 包括将以下组合:(1) 选自 γ 氧化铝、 δ 氧化铝、 θ 氧化铝、 η 氧化铝和它们的混合物的铝氧化物;(2) 能形成尖晶石化合物的金属,其包含非铝的金属或金属混合物的盐;和 (3) 选自硝酸铝、羟基氯化铝、硫酸铝、氯化铝和它们的混合物的可溶的三价 Al 化合物;(b) 包括将所述 (a) 的组合中固体的粒度降低至小于 10 微米

的中值粒度；且 (c) 包括在 100–400°C 范围内的温度下干燥 (b) 的混合物，并在 700–1300°C 范围内的温度下煅烧所述经干燥的混合物。

21. 权利要求 20 的方法，其中 (b) 包括将所述 (a) 的组合中固体的粒度降低至 1–5 微米范围内的中值粒度，(c) 包括在 100–400°C 范围内的温度下干燥 (b) 的混合物，并在 700–1050°C 范围内的温度下煅烧所述经干燥的混合物。

22. 权利要求 21 的方法，其中 (a) 包括将 γ 氧化铝、金属硝酸盐和硝酸铝组合。

23. 权利要求 20 的方法，其中 (c) 包括在 100–400°C 范围内的温度下干燥来自 (b) 的混合物，以在煅烧前形成具有 20–100 微米范围内的中值粒度的所述颗粒。

24. 一种金属尖晶石铝酸盐，其以具有 20–100 微米范围内的中值粒度和具有在煅烧后作为通过 Davison 磨损指数测量的小于 10 的磨损指数的颗粒的形式存在，其中所述金属铝酸盐尖晶石通过包括以下的方法制备：

- (a) 将铝氧化物、能形成金属尖晶石化合物的金属和可溶的三价 Al 化合物组合；
- (b) 混合 (a) 的组合，足以形成包含前述组合的浆液；和
- (c) 在足以形成金属尖晶石铝酸盐的条件下处理 (b) 的混合物。

25. 权利要求 24 的金属尖晶石铝酸盐，其中 (a) 包括将以下组合：(1) 选自 γ 氧化铝、 δ 氧化铝、 θ 氧化铝、 η 氧化铝和它们的混合物的铝氧化物；(2) 能形成尖晶石化合物的金属，其包含非铝的金属或金属混合物的盐；和 (3) 选自硝酸铝、羟基氯化铝、硫酸铝、氯化铝和它们的混合物的可溶的三价 Al 化合物；(b) 包括将所述 (a) 的组合中固体的粒度降低至小于 10 微米的中值粒度；且 (c) 包括在 100–400°C 范围内的温度下干燥 (b) 的混合物，并在 700–1300°C 范围内的温度下煅烧所述经干燥的混合物。

26. 权利要求 25 的金属尖晶石铝酸盐，其中 (c) 包括在 100–400°C 范围内的温度下干燥来自 (b) 的混合物，以在煅烧前形成具有 20–100 微米范围内的中值粒度的所述颗粒。

27. 权利要求 24–26 中任一项的金属尖晶石铝酸盐，其在煅烧后具有作为通过 Davison 磨损指数测量的小于 5 的抗磨性。

用于费-托催化剂的抗磨载体及其制备方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2010 年 8 月 9 日提交的美国临时专利申请号 61/371905 的优先权和申请日的权利,其公开内容在此通过引用并入本文。

发明领域

[0003] 本发明涉及在用于费托合成 (Fischer Tropsch synthesis) 的催化剂中使用的抗磨载体,以及从铝氧化物化合物制造所述载体的方法。

[0004] 背景

[0005] 费-托 (FT) 过程 (或费-托合成) 是一种催化化学反应,其中合成气 (一氧化碳和氢的混合物) 转化为液体烃。多种催化剂已用于 FT 过程,但最普遍的活性金属基于钴或铁。另外,向活性金属添加贵金属助催化剂例如钨或铈以增强活性成分的活性/选择性。典型地,将活性金属和助催化剂负载在氧化铝、二氧化硅或氧化钛上。

[0006] FT 过程可在固定床反应器或浆液床反应器中进行。在浆液床过程的情况下,催化剂颗粒悬浮在油中,其中气态反应物鼓泡进入反应器。为使任一过程经济可行,催化剂必须长期呈现良好性能而不具有催化活性的显著损失。典型地,催化剂失活是由于一个或多个以下问题:(a) 活性催化金属 (例如,钴) 的毒化,(b) 催化金属表面积损失 (例如,经由烧结),(c) 活性金属物类由于与载体反应的损失,和 (d) 磨损。

[0007] 催化剂的磨损,即上文问题 (d),主要取决于用于催化活性金属的载体的强度。用浆液床催化剂作为关于磨损问题的实例,这些催化剂中的颗粒经受与其它颗粒或与反应器壁的大量碰撞。这导致催化剂颗粒“磨损 (attrit)”或分解为较小颗粒。较小颗粒不保留在反应器中,因此在不存在新鲜催化剂的连续添加的情况下活性下降。为增强催化剂的性能并提高催化剂寿命,因此载体必须呈现高抗磨性。

[0008] 高表面积氧化铝普遍用作 FT 的催化剂载体。具有高表面积的载体提供必要的载体表面,以将催化位点分散遍及催化剂。高表面积氧化铝常规地通过煅烧氢氧化铝组合物例如勃姆石而制备。然而,经煅烧的高表面积氧化铝本身不呈现良好的抗磨性。事实上,亦基本上认为氧化铝在煅烧后不可容易地粘合成硬颗粒。因此有使用勃姆石氧化铝作为载体前体的趋势,所述勃姆石氧化铝在水中成浆并在酸例如硝酸或盐酸存在下“胶溶”,然后干燥和煅烧以得到抗磨颗粒。此备选呈现其自身的问题,因为这些胶溶的勃姆石氧化铝浆液在高固体含量下凝胶化并需要在干燥和煅烧前稀释。期望处理高固体含量的氧化铝,不仅得到高的生产率,而且在喷雾干燥时还产生具有期望粒度的强固颗粒。

[0009] 另外,并且如关于上文问题 (c) 所提及的,高表面积氧化铝载体在煅烧时与钴的活性金属前体反应形成 Co-铝酸盐尖晶石。这将活性 Co 金属转变为“无活性”尖晶石 Co-铝酸盐并从而降低催化剂活性。

[0010] 为防止 Co-铝酸盐尖晶石形成,可将二价金属如 Ni、Zn 和 Mg 添加至氧化铝载体以形成尖晶石相“先验 (piori)”并从而防止无活性 Co-铝酸盐的形成。二价金属铝酸盐尖晶石在高于 650°C 的高温煅烧时形成。然而,这些尖晶石材料不呈现高强度,并可容易分解

为较小颗粒。换句话说,这些尖晶石相基的颗粒一般不具有充足的抗磨性。

[0011] 已显示若尖晶石组合物在很高的温度下(超过 1100°C)煅烧,则抗磨性显著提高(见 W02005/072866 A1 或 US2007/0161714)。除需要高的煅烧温度外,也显而易见的是,需要高水平的二价金属以获得良好抗磨性。典型地,二价化合物的负载超过 10 重量%(作为金属)。

[0012] 还显示,由于高温煅烧,载体孔直径转换为较高的孔模式。因此,除前述的抗磨性外,由这些高温煅烧的尖晶石载体制备的催化剂还具有对高级烃的高选择性。然而,由于昂贵的处理步骤和作为掺杂物而添加的大量昂贵的二价金属化合物,这些载体的实际用途有限。此外,大量二价掺杂物化合物造成从尖晶石结构流失的风险且不利地影响催化剂活性。

[0013] 因此,本发明的目标是提供具有改进的抗磨金属铝酸盐尖晶石载体的催化剂,所述改进的抗磨金属铝酸盐尖晶石载体在相对低的温度下并优选使用相对低水平的二价金属而制备。

[0014] 发明概述

[0015] 本发明包含一种获得具有抗磨性和尖晶石载体的其它有益属性的载体的新方法。该方法包括:

[0016] (a) 将铝氧化物、能形成尖晶石相的金属化合物和可溶的三价铝(即,本文也称为 Al^{3+}) 化合物组合;

[0017] (b) 以足以形成包含前述组合的浆液的方式混合(a)中产生的组合;和

[0018] (c) 在足以形成金属铝酸盐尖晶石组合物的条件下处理(b)的混合物。

[0019] 金属铝酸盐尖晶石例如可通过在 700-1300°C 范围内的温度下煅烧来自(b)的混合物而在最后步骤中形成。然而,该方法还能在 700-1050°C 范围内的相对较低的温度下产生抗磨载体(例如,具有 4 或更小的磨损指数(DI))。

[0020] 该方法的另一个特征是使用 γ 氧化铝作为铝氧化物,尤其是通过在足以将勃姆石氧化铝转化为 γ 氧化铝的温度下,例如,在 400°C -700°C 范围内的温度下,加热勃姆石氧化铝而制备的 γ 氧化铝。

[0021] 能形成尖晶石相的可溶的金属(非铝)盐,或来自这些金属的混合物的盐,特别适用于本发明。合适的盐是金属例如锌、镍和镁的那些盐。硝酸盐特别适用于本发明的多个实施方案。能形成尖晶石相的金属化合物可按 2-20 重量%范围内的量添加,但可在 3-10 重量%范围内,从而利用较少量的金属制造充分抗磨的载体。

[0022] 包含三价铝的本发明的特征可以是可溶的粘合剂,例如硝酸铝、羟基氯化铝(aluminum chlorohydroxide)、氯化铝和硫酸铝。不受制于特定理论,认为将此可溶组分与其它二种组分组合地混合导致与过去的金属铝酸盐尖晶石载体相比增强的粘合性和抗磨性。三价铝特别合适和期望用于本发明利用经煅烧的过渡型氧化铝(例如铝氧化物,例如,来自经煅烧的勃姆石的 γ 氧化铝、 δ 氧化铝、 θ 氧化铝、 η 氧化铝和它们的混合物)的实施方案。

[0023] 将前述(a)中的三种组分混合成浆液是特别合适的,而且若将所述组分密切混合成良好分散的浆液则尤其合适。

[0024] 在磨机中进一步处理和混合前述组分,其中所述混合将混合物中固体的粒度降低至小于 10 微米的中值粒度,这是本发明特别有用的特征。用前述三种组分的良好分散的浆

液而进行碾磨是尤其有用的。

[0025] (c) 中的处理还通常包含在 100–400°C 范围内的温度下干燥 (b) 的混合物, 然后形成尖晶石组合物。干燥优选在喷雾干燥器中, 以制备微球形颗粒, 其尺寸足够用于 FT 催化剂载体, 例如 20–100 微米范围内的平均粒度。然后如上所述煅烧经干燥的产物。

[0026] 所得产物包含金属铝酸盐尖晶石相 (例如, 本文亦称为金属铝酸盐组合物), 其中尖晶石的金属取决于 (a) 中使用的金属化合物。载体还一般包含可识别的量的 α 氧化铝, 这取决于煅烧程度。

[0027] 通过此处描述的方法制备的载体还具有以下优势: 具有与经煅烧载体有关的高的孔直径, 其导致对高级烃的高选择性。

[0028] 通过该方法制备的载体的高抗磨性因此使得能够在不连续催化剂的情况下保持高活性。同时, 尖晶石和 α 氧化铝相的存在使载体对与活性金属如钴的反应无活性, 因此提高催化剂的有效性。

[0029] 附图简述

[0030] 该图为利用一个实施方案的本发明的示意说明, 其中铝氧化物为通过勃姆石氧化铝煅烧制备的 γ 氧化铝。

[0031] 详述

[0032] 金属铝酸盐尖晶石

[0033] 在本发明上下文中的术语“金属铝酸盐尖晶石”指尖晶石相的常规定义, 即一种具有式 AB_2O_4 的双氧化物的晶体结构, 其中 A 和 B 表示金属元素。本发明的尖晶石为铝酸盐尖晶石, 因此金属 B 是三价 Al。金属 A 变化并取决于下文所述的金属化合物。尖晶石结构是结晶的, 并具有八面体外形 (profile), 其属于紧密堆积的、含氧立方晶格 AB_2O_4 (作为晶格单元)。认为本发明的金属铝酸盐尖晶石产生自铝氧化物和能形成尖晶石相的可溶金属化合物。

[0034] 铝氧化物和氧化铝

[0035] 在本文使用术语铝氧化物和氧化铝, 不仅包括 Al_2O_3 的那些组合物, 而且还包括含铝和氧的水合组合物例如氢氧化铝和碱式氢氧化铝。当在可溶金属存在下煅烧时, 认为铝氧化物是金属尖晶石的铝酸盐的前体。当在可溶金属源存在下煅烧时, 铝氧化物不可溶并作为粉末或适合于形成铝酸盐的其它固体形式而添加。

[0036] 铝氧化物的合适实例包括而限于过渡型氧化铝和结晶水合氧化铝, 例如结晶氢氧化铝。合适的过渡型氧化铝包括 γ -氧化铝、 η -氧化铝、 δ 氧化铝、 θ -氧化铝、 ρ -氧化铝以及它们的两个或更多个的任何组合。这些氧化铝也称为无水氧化铝。合适的结晶氢氧化铝包括过渡型氧化铝的亚稳态形式的前体, 例如水铝矿、三羟铝石、诺三水铝石 (nordstrandite) 和六方水铝石 (tohdite)。水铝矿 ($Al(OH)_3$)、三羟铝石 (水铝矿的多晶型物) 和诺三水铝石是三氢氧化铝的结晶形式。合适的碱式氢氧化铝包括水铝石和勃姆石 ($AlOOH$)。

[0037] γ 氧化铝是适用于本发明多个实施方案的特别合适的铝氧化物。 γ 氧化铝可通过以下制备: 将勃姆石煅烧到至少 350°C, 更典型为 400–700°C 范围内的温度而将勃姆石氧化铝转化为 γ 氧化铝。期望的煅烧可在固定马弗炉或旋转炉中实现。

[0038] 在马弗炉的情况下, 在上文范围的温度下将勃姆石氧化铝加热约 15 分 – 约 24 小

时（更优选约 30 分 - 约 8 小时且最优选约 2 小时）的时期。市售提供的适合于形成 γ 氧化铝载体的勃姆石材料的实例包括由 Sasol（以前为 Condea/Vista）提供的 CATAPAL 和 PURAL 氧化铝。见美国专利 7,011,809。

[0039] 在利用 γ 氧化铝,或将勃姆石转化为 γ 氧化铝的后续处理中,特别有利的是铝氧化物。使用 γ 氧化铝以使得后续处理步骤,例如在干燥器中的固体相对地高 (> 20 重量%)。期望处理高固体的铝氧化物组合物,不仅获得高的生产率,而且在喷雾干燥时还产生具有期望粒度的强固颗粒。当铝氧化物是 γ 氧化铝时,一般约 25-30% 固体可用于本方法。

[0040] 铝氧化物一般为具有 10-100 微米范围内的平均粒度的粉末形式。铝氧化物的表面积和孔体积可变化,且这些参数将决定最终载体的表面积和孔隙率。例如,铝氧化物可具有 100-400m²/g 范围内的表面积和 0.2-1.2cc/g 范围内的孔体积。

[0041] 可任选洗涤铝氧化物,尤其是如果铝氧化物由含有杂质的源(例如硫、碱金属和其它金属物类例如钙)制备。可在去离子水浴中于室温(25℃)至 100℃ 的温度下洗涤铝氧化物。洗涤一般在 50-70℃ 范围内的温度下用浴进行。当进行时,优选的是洗涤铝氧化物,然后进一步将铝氧化物与可溶金属和其它组分处理。或者,还可能在将铝氧化物与下述其它组分处理后,但在形成尖晶石前进行洗涤以去除杂质。

[0042] 能形成尖晶石相的金属

[0043] 一般地,能形成尖晶石相的合适的金属化合物是能形成金属铝酸盐尖晶石的金属的那些化合物,因此包括二价(+2)金属的那些化合物。合适的金属包括但不限于周期表 IIA 族中列出的那些 +2 价金属(包括铍、镁、钙、锶、钡和镭),周期表 IIB 族的那些(包括锌、镉和汞),以及过渡金属(包括铬、锰、铁、钴、镍和铜)。特别合适的金属包括锌和/或镍。

[0044] 一旦其在随后下文描述的条件下与上述的铝氧化物组合和处理,上文选择的金属化合物用以形成尖晶石相。

[0045] 含有金属的合适的化合物一般可溶于介质,所述介质用于将金属源与铝氧化物和下文所述的三价铝化合物组合和混合。化合物优选为衍生自无机酸或有机酸的盐,其中硝酸盐、氯化物和乙酸盐特别适合于水基介质。然而,包括能形成尖晶石相的金属化合物的组分可在有机溶剂例如丙酮、甲醇、乙醇、二甲基甲酰胺、二乙醚、环己烷、二甲苯和四氢呋喃中组合。

[0046] 可溶的三价铝化合物

[0047] 可溶的 Al³⁺ 化合物是这样的 Al³⁺ 化合物:其可溶于经选择以组合和混合前述组分的介质,并应为当与其它组分混合时,不引起显著的凝胶化(例如,与上文的组分反应或与混合介质相互作用)的形式。相比于例如固体颗粒粘合剂,选择可溶化合物增强该化合物将其与其它组分密切混合的能力,尤其是当其它组分分散在浆液中时。因此化合物可取决于以下而变化:最终载体的期望性质和为形成金属铝酸盐尖晶石所选的组分的性质。含有三价 Al 的离子化合物是特别合适的,且包括硝酸铝、羟基氯化铝、氯化铝、硫酸铝。这些离子化合物在粘合不可胶溶,但具有期望的物理性质(例如表面积、孔体积和微晶尺寸)的颗粒方面可为很有效的。

[0048] 特别合适的可溶三价 Al 化合物为硝酸铝,但也可同样有效地使用硫酸铝、氯化铝。基于混合物中的总氧化铝,化合物的典型负载在 2-20 重量% 范围内,且典型地为约 10

重量%。5%的较低负载也是有效的,可能以低至3%或更少的量与无机酸或有机酸添加剂组合,且固体含量使得凝胶化不太可能发生。

[0049] 不受制于特定理论,认为可溶 Al^{3+} 化合物是用于形成金属铝酸盐尖晶石组合物中的粘合剂的粘合剂前体,因为其添加至组分(1)和(2)用于增强最终组合物的抗磨性。化合物的溶解性允许:当将组分混合成良好分散的浆液时广泛的分散,当混合时与铝氧化物的接触,以及当尖晶石形成时与尖晶石的接触。一旦后续处理完成,例如,经干燥然后煅烧以形成最终的尖晶石载体,认为硝酸铝已转化(例如,被分解)为氧化铝物类,其粘合金属铝酸盐尖晶石(和任何过渡型氧化铝或存在的其它化学物类)以形成抗磨催化剂载体。

[0050] 预想其它组分可包括于该过程中以充当铝酸盐尖晶石组合物的粘合剂。本文的描述也不应理解为指三价铝化合物的全部充当或转化为粘合剂。

[0051] 将(1)铝氧化物,(2)能形成尖晶石相的金属化合物,和(3)可溶的三价铝化合物在室温下添加到合适的介质,随后可将其混合,优选在密切的混合条件下,并处理以降低存在的固体的粒度。可在0-100°C范围内的温度下按任何次序添加组分。优选的是温度足以使可溶组分(b)和(c)溶于介质。如上所述,介质可为水基的,或可使用其它介质,例如早先所述的有机介质。在一个其中(1)包含由勃姆石煅烧制备的 γ 氧化铝的实施方案中,可在煅烧勃姆石氧化铝后将组分(2)和(3)直接添加至 γ 氧化铝的水性浆液。

[0052] 添加到介质的组分(1)、(2)和(3)的相对重量比例一般为65-95重量%的氧化物(1)、2-20重量%的氧化物(2)和3-15重量%的氧化物(3)。

[0053] 含有该三种组分的介质的pH小于5。

[0054] 组分(1)和(2)的每个可包含组分的两个或更多个物类。例如,两种不同的铝氧化物的混合物,和/或两种不同的金属化合物的混合物可用于产生包含两种不同的金属铝酸盐尖晶石的尖晶石组合物。虽然不典型,但可期望利用两种或更多种不同的可溶三价铝化合物。

[0055] 除(1)、(2)和(3)外,可还包含有任选组分。这些任选组分可包括织构助剂,例如氧化镧、二氧化硅、粘土、磷等。

[0056] 混合

[0057] 一旦在适当的介质中组合,将铝氧化物、能形成尖晶石相的金属化合物和三价铝化合物在足以分散各组分的条件下,优选在足以形成浆液的条件混合。某些实施方案包含将组分混合成良好分散的浆液以使各组分彼此的接触最大化。“良好分散的浆液”在该情境中可定义为这样的浆液:其中浆液中的固体(例如铝氧化物)不易沉降,例如,在显著量固体沉降前,固体将以分散体保持至少15分-1小时。分散可在室温或更高(例如室温至100°C)下进行。混合使得各组分密切混合,且可在常规混合器中进行。不受制于特定理论,认为形成铝氧化物和能形成尖晶石相的金属化合物的浆液,可添加其它组分,例如可溶的三价Al化合物,并产生更容易有助于形成尖晶石的组分与另外组分的反应和/或相互作用的介质。

[0058] 还在使得无显著凝胶化发生的条件下进行混合,而同时得到具有相对高的固体的混合物,所述混合物进入形成催化剂载体并将混合物转化为金属铝酸盐尖晶石组合物的处理步骤。如上所述,确实有可能并期望产生具有至少20重量%固体的混合物,且更期望获得约25-30%固体。当选择经煅烧的氧化铝为铝氧化物时,这样的固体水平尤其可得到。已

显示产生于煅烧勃姆石氧化铝的 γ 氧化铝在混合期间提供高固体浆液。认为较高的固体倾向于产生更抗磨的载体,且在最小凝胶化的情况下,该过程有效分散三价 AL 并产生至于干燥器的更小粘性的进料。

[0059] 一旦将各组分混合,固体例如铝氧化物的粒度可降低至低于 10 微米,优选为 1-5 微米范围内的中值粒度。事实上,前述混合和粒度降低可同时在高能机械磨机中进行,典型地为诸如球磨机、介质磨机或连续磨机(例如 DRAIS 连续磨机)等磨机。粒度降低可在室温下进行,但含有所述组分的介质可在粒度降低例如碾磨期间加热至较高温度。通常期望同时将各组分混合以形成浆液并将固体粒度降低至低于 10 微米的尺寸,且优选降低至 1-5 微米范围内的尺寸。亦优选的是,同时的混合和粒度降低应在如此条件下进行:使得无显著凝胶化发生,而同时得到具有相对高的固体的混合物,所述混合物进入形成催化剂载体并将混合物转化为金属铝酸盐尖晶石组合物的处理步骤。

[0060] 处理以形成金属铝酸盐尖晶石

[0061] 上文 (1)、(2) 和 (3) 的混合物然后经处理以形成金属铝酸盐尖晶石组合物。这可通过使混合物经受足以产生金属铝酸盐尖晶石的煅烧温度而实现。这可通过煅烧而达到,一般于炉(连续旋转式或固定式)中在 700-1300°C 范围内的温度下进行。

[0062] 在尖晶石形成前,一般将混合物进料至(或者另外引导至)干燥器,优选喷雾干燥器,以去除液体介质并形成具有足以用作 FT 催化剂载体的尺寸的颗粒。当利用喷雾干燥器时,干燥器的入口温度可设定在 100-400°C 范围内的温度,而出口温度为 100-200°C 的范围。期望回收自喷雾干燥器的颗粒具有 20-100 微米的中值粒度。

[0063] 铝酸盐尖晶石组合物中尖晶石的浓度或百分数在某种程度上取决于相对于添加的铝氧化物的量的能形成尖晶石相的金属化合物的量,以及取决于用于处理组合物的温度和在处理前在混合物中添加的其它组分的量。

[0064] 一旦经煅烧,来自本方法的载体颗粒一般具有小于 10DI,更普遍地小于 5DI 的抗磨性。DI 指 Davison 指数,其按以下测量:

[0065] 使用标准粒度分析器例如 MALVERN mastersizer 测量经煅烧的金属铝酸盐尖晶石组合物的粒度。记录小于 20 微米的颗粒部分。使 7.0 克相同载体的样品在具有精密镗削孔(precision bored orifice)的标准硬化钢喷杯(jet cup)中经受 20 分钟磨损。使用 21 升/分钟的空气流。再次测量磨损后的粒度并记录小于 20 微米的部分。Davison 指数按以下计算:

[0066]

$$\text{Davison 指数} = \frac{\text{小于20微米的颗粒部分(磨损前-磨损后)}}{\text{磨损前小于20微米的颗粒部分}}$$

[0067] 还已显示,即使在 700-1050°C 范围内的温度下煅烧后,本发明的方法也能提供 DI 为 5 或更小的金属铝酸盐尖晶石载体,其中迄今为止,这样的 DI 仅见于在大于 1100°C 并接近 1300°C 的温度下煅烧后的金属铝酸盐尖晶石。

[0068] 还有可能使用 ASTM 5757 的方法测量抗磨性。使用此方法用于测量磨损的设备由两个主要部分组成,一个空气供应系统和一个反应器(磨损在其中发生)。压缩空气经过压力调节器(5 巴)至保湿室,在其中将空气增湿至约 30% 相对湿度。然后在质量流量控制器中调节空气的量。湿空气然后经筛板(其中孔具有 0.4mm 直径)进入反应器。所述孔引起

对设备中的颗粒产生“磨损和撕裂”的声波速度。进行此测试的设备为本领域已知。测试一般运行 5 小时,使用 50g 筛分到大于 40 微米的颗粒测试样品。

[0069] 在颗粒运行经过反应器后,将其传送至分离室,该分离室配置为从经测试的材料分离小于 40 微米的颗粒。在测试期间时常将颗粒周期性地发送至分离室以测量小于 40 微米的粉末。然后在测试结束时对测试期间收集的总粉末进行计数并报告为起始量的百分数。当使用该测试时,合适的载体一般呈现小于 5% 的磨损。

[0070] 由本发明产生的产物的组合物包含金属铝酸盐尖晶石,这可通过 X 射线衍射 (XRD) 所证实。XRD 图样中的金属铝酸盐尖晶石峰通常可见于加热到至少 700°C 的组合物,在该温度下一般最先看到尖晶石的形成。对于在沿 700–1300°C 范围的更高温度下加热的组合物,这些峰变得更尖锐。组合物还可包含氧化铝相,主要是 α 氧化铝,取决于起始铝氧化物、来自能形成尖晶石相的金属化合物的金属量和混合物经处理的温度。变化量的其它过渡相氧化铝也可存在,这同样取决于起始铝氧化物和混合物经处理的温度。在一些实施方案中,可能期望将起始铝氧化物中或者另外在处理期间产生的所有反应性氧化铝转化为 α 氧化铝,以减少当将载体处理为成品催化剂时,能使随后添加的催化剂金属物类失活的反应性表面。因此,这些实施方案将需要至少 1000°C 的煅烧温度,在高于该温度的温度下 γ 氧化铝转变为 α 氧化铝。在其它实施方案中,可能期望保持一定水平的较高表面积和较高孔体积氧化铝例如 γ 氧化铝,以提供较多表面积用于催化物类的较高分散,或较多孔体积用于催化活性金属物类的较高负载。因此可选择较低煅烧温度以确保大量的 γ 氧化铝,并同时在较低温度下产生抗磨载体。

[0071] 因此本发明在选择载体的特定特征方面提供灵活性。例如,煅烧混合物至 900–1300°C 范围内的温度,当接近 1300°C 时获得包含增加量的 α 氧化铝的抗磨性载体,从而可能增加利用该载体的催化剂的寿命,这是因为有较少的能使催化金属失活的氧化铝表面。另一方面,若煅烧混合物至 700–900°C 范围内的温度,仍获得抗磨载体,但具有较高表面积和较高孔体积,这是因为该载体会含有较大量的较高表面过渡型氧化铝(非 α 氧化铝)。事实上可发现,期望在 950–1050°C 范围内的温度下煅烧混合物以达到来自两个早先描述的实施方案两者的特征的平衡。

[0072] FT 催化剂

[0073] 一旦形成尖晶石催化剂载体,那么可将其处理以包括适合于催化 FT 合成的催化金属物类。这些金属包括选自以下的催化金属:周期表第 8 族元素,例如铁 (Fe)、钌 (Ru) 和锇 (Os);第 9 族元素,例如钴 (Co)、铑 (Rh) 和铱 (Ir);第 10 族元素,例如镍 (Ni)、钯 (Pd) 和铂 (Pt);和金属钼 (Mo)、铼 (Re) 和钨 (W)。催化金属更优选包含钴、铁、钌、镍或它们的组合。催化金属更加优选包含钴、铁、钌或它们的组合。最优选地,催化金属包含钴。

[0074] 存在于催化剂的催化金属的量可广泛地变化。当催化金属为钴时,催化剂可具有以下总量的钴:总催化剂组合物(催化金属、载体和任何任选的助催化剂)的约 1 重量%–约 50 重量%(作为金属)、更优选约 5 重量%–约 40 重量%、还更优选约 7–约 37 重量%且最优选约 10–约 30 重量%。将理解 % 表示遍及本说明书的百分数。然而,含铁催化剂可包含约 5–约 75 重量%的铁,优选约 10–约 60 重量%的铁,更优选约 20–约 50 重量%的铁。钌催化剂可包含约 0.01–约 5 重量%的钌,优选约 0.5–约 4 重量%的钌,更优选约 1–约 3 重量%的钌。

[0075] 自本发明的载体制备的催化剂还可包含助催化剂。助催化剂可根据催化金属而变化。助催化剂可以是在催化金属不存在下也（以活性形式）具有催化活性的元素。当其以比催化金属更少的重量%存在于催化剂，而且其增强 FT 合成中催化剂的性能时，认为这种元素是助催化剂。性能可被增强的合适测量包括选择性、活性、稳定性、寿命、可还原性和对潜在的毒化（由杂质例如硫、氮和氧导致的毒化）的抗性。

[0076] 合适的助催化剂随催化金属而变化并可选自元素周期表的第 1-15 族。助催化剂可以是元素形式。或者，助催化剂可存在于氧化物化合物。此外，助催化剂可存在于含有催化金属的合金。除非本文另有说明，助催化剂优选以一定的量存在，以提供以下重量比的元素助催化剂：元素催化金属：约 0.00005:1- 约 0.5:1，优选约 0.0005:1- 约 0.25:1（干基）。当助催化剂包含来自周期表的第 7、8、9 和 10 族的金属例如铼、钨、铂或钯时，元素助催化剂：元素催化金属的重量比可在约 0.00005:1 至约 0.05:1 之间。

[0077] 使用本领域技术人员已知的技术可制备包含本发明的载体的催化剂。合适方法的实例不受限制地包括将催化剂材料浸渍到本发明的载体上，将稳定化的载体连同催化剂材料挤出以制备催化剂挤出物，从含有两者的溶液将催化剂材料和载体喷雾干燥，和 / 或将催化剂材料沉淀到载体上。负载型催化剂可按以下形式使用：粉末、颗粒、丸片状、整体式（monoliths）、蜂窝状、填充床、泡沫和气凝胶。催化剂材料可包括以下的任何一个或任何组合：催化金属、催化金属的前体化合物、助催化剂和助催化剂的前体化合物。取决于例如期望的催化剂粒度，最优的制备方法可在本领域技术人员之间变化。本领域技术人员能为给定的需求组选择最合适的方法。

[0078] 本发明的方法有利地提供载体，该载体解决现有载体和它们的制造方法所呈现的若干问题。应理解金属铝酸盐尖晶石不与添加至载体的催化活性金属反应，该反应使催化剂失活和 / 或缩短其活性寿命。本发明的方法通过以下增加额外的益处：提供与尖晶石组合物制备过程相容的粘合性组分和处理步骤，使得克服与未经煅烧的尖晶石有关的磨损问题。该方法还提供相比于本领域已知的经煅烧的抗磨尖晶石载体在更适度的温度和更低的金属含量下的抗磨尖晶石组合物，这继而降低制造载体的费用，同时还在制造者使用的设备方面为制造者提供更广泛的选择范围。例如，若制造者决定在高温下煅烧金属铝酸盐尖晶石组合物以获得抗磨性，该制造者必须选择能处理高温的特定设备。高度煅烧的金属铝酸盐尖晶石不利地与处理设备的金属表面在很高的温度下相互作用例如粘附。

[0079] 为进一步说明本发明及其优势，给出以下具体实施例。给出实施例作为要求保护的本发明的具体说明。然而，应理解本发明不限于实施例中阐述的具体细节。

[0080] 实施例以及本说明书其余部分中关于固体组合物或浓度的所有份数和百分数按重量计，除非另作说明。然而，实施例以及本说明书其余部分中关于气体组合物的所有份数和百分数是摩尔的或按体积计，除非另作说明。

[0081] 此外，在说明书或权利要求书中陈述的任何数值范围，例如表示特定组的性质、测量单位、条件、物理状态或百分数的范围，旨在通过引用或其它方式而明确地将落入该范围的任何数值，包括在如此陈述的任何范围内的任何数值子集，完全结合于本文。

实施例

[0082] 实施例 1 5% ZnO- 氧化铝

[0083] Zn- 铝酸盐载体 (5 重量 %ZnO) 按以下制备 -

[0084] 市售的拟勃姆石例如 Pural SB (Sasol) 首先在 1000 °F 下经煅烧产生 γ -氧化铝。单独地, 将 28 lbs 去离子水称量于鼓中, 向该鼓添加 12.25 lbs 硝酸铝 (13.6% 氧化铝)。将约 15 lbs 的上述经煅烧的氧化铝在恒定搅拌下添加到水和 Al- 硝酸盐溶液的混合物中。最终, 将 3.28 lbs 市售可得的 Zn- 硝酸盐溶液 (22.8%ZnO) 添加到以上混合物。在高速机械磨机中获得氧化铝、粘合剂和二价金属硝酸盐 (Zn- 硝酸盐) 的密切接触。所得经碾磨的粒度为约 1.5 微米。在约 250 °F 出口温度下的喷雾干燥器中干燥经碾磨的浆液以获得微球状载体颗粒。微球的一部分在 900 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0085] 实施例 2 5% ZnO- 氧化铝

[0086] 用与实施例 1 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 但微球在 1000 °C 下煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐。

[0087] 实施例 3 10% ZnO- 氧化铝

[0088] 用与实施例 1 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 不同之处在于将 6.6 lbs Zn- 硝酸盐用于合成。微球的一部分在 900 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0089] 实施例 4 10% ZnO- 氧化铝

[0090] 用与实施例 3 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 不同之处在于微球在 1000 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0091] 实施例 5 10% ZnO- 氧化铝

[0092] 用与实施例 3 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 将经煅烧的 Catapal C 氧化铝 (Sasol) 用于合成。微球的一部分在 900 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0093] 实施例 6 5% ZnO- 氧化铝

[0094] 用与实施例 1 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 不同之处在于机械磨机中的粒度为 3.2 微米。微球的一部分在 1000 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0095] 实施例 7 5% ZnO- 氧化铝

[0096] 用与实施例 5 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 不同之处在于机械磨机中的粒度为 3.2 微米。微球的一部分在 1000 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0097] 实施例 8 10% ZnO- 氧化铝

[0098] 用与实施例 3 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 将经煅烧的 Pural TM-70 氧化铝 (Sasol) 用于合成。微球的一部分在 1000 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0099] 实施例 9 10% ZnO- 氧化铝

[0100] 用与实施例 3 相同的方式制备 Zn- 铝酸盐载体, 将经煅烧的 Catapal 14HT 氧化铝 (Sasol) 用于合成。微球的一部分在 1000 °C 下于烘箱中煅烧 4 小时以获得 Zn- 铝酸盐载体。

[0101] 实施例 10 5% NiO- 氧化铝

[0102] 用与实施例 1 相同的方式 Ni- 铝酸盐载体, 使用经煅烧的 Pural SB (Sasol) 氧化铝, 但不添加 Zn- 硝酸盐, 而将 3 lbs 的 Ni- 硝酸盐晶体 (GFS chemicals; 25.7% NiO) 添加到水和硝酸铝粘合剂的浆液中。微球的一部分在 600 °C 下煅烧 2 小时。

[0103] 实施例 11 5% NiO- 氧化铝

[0104] 实施例 10 中制备的 Ni- 铝酸盐载体的一部分在 1000 °C 下煅烧 2 小时。

[0105] 实施例 12

[0106] 然后测量以上制备的催化剂的每一种的孔体积和表面积。以下报告的具体表面积和孔体积结果是使用标准 BET 法将 N₂ 用作探针分子而测量的。测量表面积和孔体积的详细程序描述于 ASTM 方法 D-3663-03。

[0107] 表 1

[0108]

实施 例编 号	氧化铝	能形成尖 晶石的金 属氧化物	能形成尖晶 石的金屬氧 化物%(按重 量计)	磨損 (%)	溫度 (计算 值)℃	BET 表面 积 (m ² /g)	孔体 积 (cc/g)
1	Pural SB	ZnO	4.5%	< 1.0	900	99	0.20
2	Pural SB	ZnO	4.6%	< 1.0	1000	18	0.15
3	Pural SB	ZnO	7.3%	< 1.0	900	94	0.20
4	Pural SB	ZnO	7.60%	< 1.0	1000	22	0.13
5	Catapal C	ZnO	7.50%	< 1.0	900	89	0.20
6	Pural SB	ZnO	4.3	< 1.0	1000	37	0.15
7	Catapal C	ZnO	4.7	< 1.0	1000	50	0.18
8	Pural TM-70	ZnO	7.5	< 1.0	1000	30	0.24
9	Catapal 14HT	ZnO	7.7	4.5	1000	59	0.31
10	Pural SB	NiO	4.5	< 1.0	600	176	0.27
11	Pural SB	NiO	4.5	< 1.0	1000	88	0.23

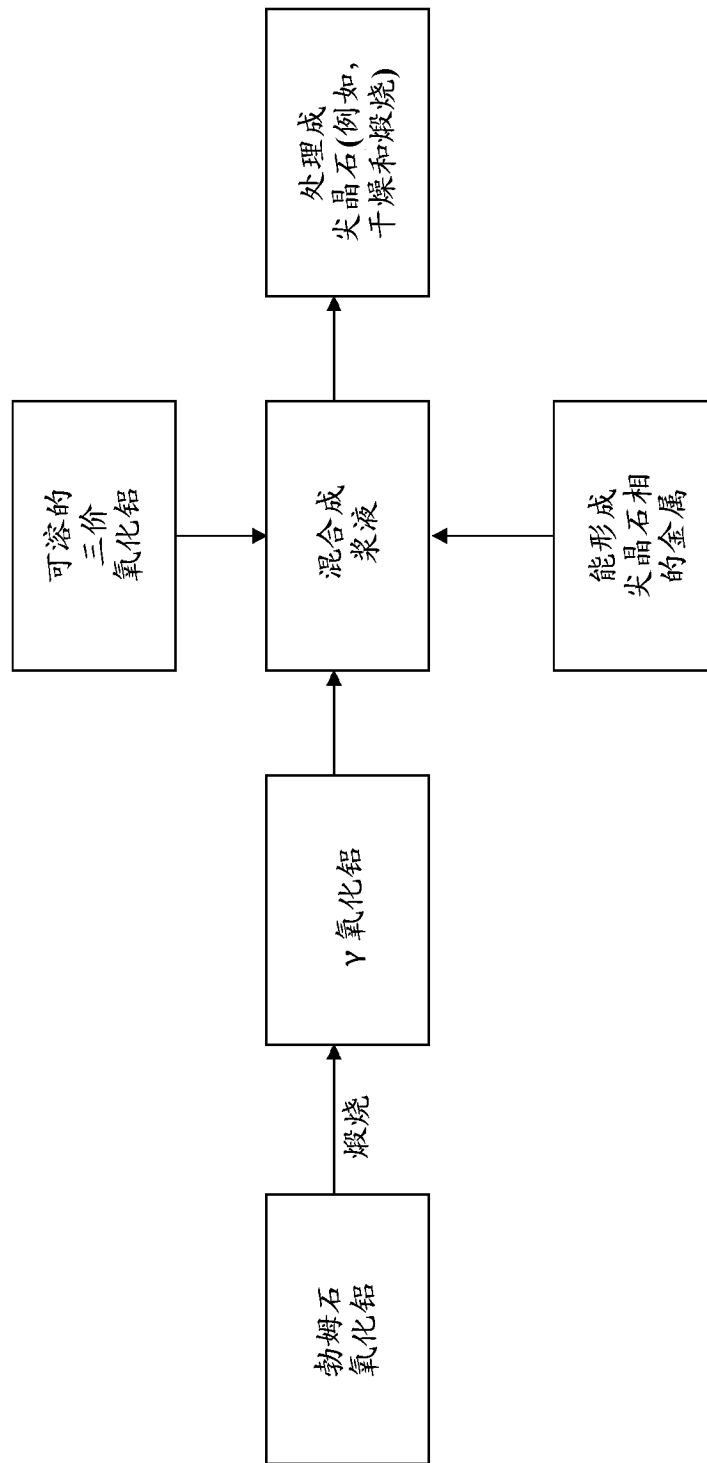


图 1