



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105032425 A

(43) 申请公布日 2015. 11. 11

(21) 申请号 201510456878. 0

(22) 申请日 2015. 07. 29

(71) 申请人 中国科学院山西煤炭化学研究所

地址 030001 山西省太原市迎泽区桃园南路
27 号

(72) 发明人 李德宝 刘岩 贾丽涛 侯博
孙德魁

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限公司 14101

代理人 刘宝贤

(51) Int. Cl.

B01J 23/75(2006. 01)

B01J 35/04(2006. 01)

C10G 2/00(2006. 01)

C07C 1/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种高稳定性费托合成钴基催化剂及制法和
应用

(57) 摘要

一种高稳定性费托合成钴基催化剂由四氧化三钴、金属助剂氧化物、二氧化硅和氧化铝组成,其摩尔比组成为四氧化三钴:金属助剂氧化物:二氧化硅:氧化铝=0.05-0.25:0.005-0.05:0.01-0.1:1。本发明具有适用于浆态床或固定床反应器的高稳定性的优点。

1. 一种高稳定性费托合成钴基催化剂,其特征在于催化剂由四氧化三钴、金属助剂氧化物、二氧化硅和氧化铝组成,其摩尔比组成为四氧化三钴:金属助剂氧化物:二氧化硅:氧化铝=0.05-0.25:0.005-0.05:0.01-0.1:1。

2. 如权利要求1所述的一种高稳定性费托合成钴基催化剂,其特征在于所述的金属助剂氧化物为氧化铈、二氧化钨、氧化镧或二氧化锆的一种。

3. 如权利要求1或2所述的一种高稳定性费托合成钴基催化剂的制备方法,其特征在于包括如下步骤:

(1)按最终催化剂组成,将65-68wt%的浓硝酸和硅酸钠溶于水配制成溶液A,再将偏铝酸钠溶于水配制成与A等体积的溶液B;其中n硝酸:2n硅酸钠+n偏铝酸钠=0.95-1.02, n表示对应物质的摩尔数;

(2)将溶液A和溶液B在水浴40-80℃下进行并流共沉淀,流速相同,沉淀完毕后在60-90℃下老化1-6h;

(3)老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于2ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于60-120℃干燥6-24h得到含硅铝前驱体,将得到的前驱体于450-800℃焙烧2-12h,得到含硅氧化铝载体;

(4)按最终催化剂组成,称取钴盐和助剂金属盐溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述含硅氧化铝载体,60-120℃下干燥6-24h,250-400℃焙烧2-12h,制得最终催化剂。

4. 如权利要求3所述的一种高稳定性费托合成钴基催化剂的制备方法,其特征在于所述的钴盐为硝酸钴、醋酸钴的一种。

5. 如权利要求3所述的一种高稳定性费托合成钴基催化剂的制备方法,其特征在于所述的助剂金属盐为亚硝酸酞硝酸钨、高铈酸铵、硝酸镧、硝酸氧锆或硝酸锆的一种。

6. 如权利要求1或2所述的一种高稳定性费托合成钴基催化剂的应用,其特征在于所述的费托合成钴基催化剂,在固定床反应器中进行还原、反应;还原条件为:350-500℃,0.1-1.0MPa,GHSV=500-1500h⁻¹,恒温6-48h,采用氮中氢还原气,H₂体积含量为5%-100%;反应条件为:160-250℃,1.5-4.0MPa,GHSV=500-3000h⁻¹,H₂/CO体积比=1.8-2.2。

7. 如权利要求1或2所述的一种高稳定性费托合成钴基催化剂的应用,其特征在于所述的费托合成钴基催化剂,在浆态床反应器中进行还原、反应;还原条件为:250-300℃,0.1-1.0MPa,GHSV=500-1500h⁻¹,恒温6-48h,采用氮中氢还原气,H₂体积含量为5%-100%,转速为400-1000rpm;反应条件为:170-230℃,0.5-3.0MPa,GHSV=500-2000h⁻¹,H₂/CO体积比=1.8-2.2,转速为400-1000rpm。

一种高稳定性费托合成钴基催化剂及制法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钴基费托合成催化剂及制备方法和应用,具体地说是一种高稳定性钴基费托合成催化剂及其制备方法和应用。

技术背景

[0002] 费托合成是指一氧化碳加氢生成烃类和含氧化合物的过程,主要应用于以合成气为原料,生产汽油、柴油、蜡、液化石油气等化工产品。费托合成最早用于煤的气化,20 世纪 90 年代开始用于生物质的气化,即以生物质为原料,通过费托合成生产多种液体燃料。自费托合成技术问世以来,研究者对催化剂的种类进行了广泛的研究,大量试验研究证明,对费托合成最具活性的金属是第Ⅷ族金属,如 Fe、Co、Ni、Ru 等。其中,Fe 基催化剂具有较高的活性,是最早工业化使用的费托合成催化剂,但易于发生水汽变换反应,影响产物的选择性和反应速率。而 Co 基催化剂则没有这种影响,Co 基催化剂具有较高的链增长能力,对水煤气变换反应不敏感,在反应过程中稳定、不易积炭和中毒、产物中含氧化合物少,CO 转化可接近理论转化率。但是 Co 基催化剂多为负载型催化剂,其难点在于调变钴与载体的相互作用,使得金属钴既不与载体作用生成难还原的物质,又不在反应过程中脱离载体而流失,从而获得良好的工业应用。

[0003] 氧化铝是工业上广泛应用的一种催化剂载体,具有较优良的机械强度和水热稳定性,广泛应用于化工和石油加工催化剂等领域。作为催化剂载体,氧化铝的水热稳定性差,特别是对于反应物含水或者是生成物含水体系,氧化铝很容易在水热条件下反应生成拟薄水铝石、碳酸铝氨或者氢氧化铝,同时形貌发生改变 [Reforming Dawsonite by Memory Effect of AACH-Derived Aluminas, Georgiana Stoica, and Javier Pe' rez-Ram' rez, Chem. Mater. 2007, 19, 4783-4790, (基于由氧化铝生成碳酸钠铝氨的记忆效果对片钠铝石进行改性, Georgiana Stoica, and Javier Pe' rez-Ram' rez, 材料化学, 2007 年, 第 19 卷, 4783-4790 页)], 负载其上的金属容易脱落。因此,需要采取措施对氧化铝载体进行改性,以改善其作为载体的催化稳定性。在氧化铝结构中引入某些离子对氧化铝作为载体的水热稳定性和抑制相变具有显著影响,若能有效地去除氧化铝表面的羟基和阴、阳离子空穴就可改善氧化铝的水热稳定性,阻止相变发生并维持其氧化铝固有孔道结构高比表面积。

发明内容

[0004] 本发明目的在于提供一种高稳定性,适用于浆态床或固定床反应器的钴基费托合成催化剂的制备方法及应用。

[0005] 本发明在氧化铝前驱体的制备过程中引入 Si 元素, Si 能与氧化铝前驱体表面羟基结合,生成玻璃状表面层,在前驱体焙烧脱羟基过程中能形成 Si-O-Si 或者 Si-O-Al 键,消除了表面阴离子空穴,提高了焙烧后氧化铝水热稳定性,从而提高了负载钴催化剂的费托合成稳定性。

[0006] 本发明催化剂由四氧化三钴、金属助剂氧化物、二氧化硅和氧化铝组成,其摩尔比组成为四氧化三钴:金属助剂氧化物:二氧化硅:氧化铝 = (0.05-0.25):(0.005-0.05):(0.01-0.1):1。

[0007] 如上所述的金属助剂氧化物为氧化铈、二氧化钨、氧化镧或二氧化锆的一种。

[0008] 本发明催化剂的制备方法如下:

[0009] (1) 按最终催化剂组成,将 65-68wt% 的浓硝酸和硅酸钠溶于水配制成溶液 A,再将偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B;其中 n 硝酸:2n 硅酸钠 + n 偏铝酸钠 = 0.95-1.02, n 表示对应物质的摩尔数;

[0010] (2) 将溶液 A 和溶液 B 在水浴 40-80℃ 下进行并流共沉淀,流速相同,沉淀完毕后在 60-90℃ 下老化 1-6h;

[0011] (3) 老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于 60-120℃ 干燥 6-24h 得到含硅铝前驱体,将得到的前驱体于 450-800℃ 焙烧 2-12h,得到含硅氧化铝载体;

[0012] (4) 按最终催化剂组成,称取钴盐和助剂金属盐溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述含硅氧化铝载体,60-120℃ 下干燥 6-24h,250-400℃ 焙烧 2-12h,制得最终催化剂。

[0013] 如上所述的钴盐为硝酸钴、醋酸钴等的一种。

[0014] 如上所述的助剂金属盐为亚硝酸酞硝酸钨、高铈酸铵、硝酸镧、硝酸氧锆或硝酸锆等的一种。

[0015] 如上所述的费托合成钴基催化剂,可以在固定床反应器中进行还原、反应;还原条件为:350-500℃,0.1-1.0MPa, GHSV = 500-1500h⁻¹,恒温 6-48h,采用氮中氢还原气, H₂含量为 5% -100% (v/v);反应条件为:160-250℃,1.5-4.0MPa, GHSV = 500-3000h⁻¹, H₂/CO(v/v) = 1.8-2.2。

[0016] 如上所述的费托合成钴基催化剂,可以在浆态床反应器中进行还原、反应;还原条件为:250-300℃,0.1-1.0MPa, GHSV = 500-1500h⁻¹,恒温 6-48h,采用氮中氢还原气, H₂含量为 5% -100% (v/v),转速为 400-1000rpm;反应条件为:170-230℃,0.5-3.0MPa, GHSV = 500-2000h⁻¹, H₂/CO(v/v) = 1.8-2.2,转速为 400-1000rpm。

[0017] 本发明掺硅氧化铝负载钴催化剂与现有费托合成钴基催化剂相比,在水热反应条件下,焙烧后氧化铝能维持固有孔道结构和高比表面积,提高了水热稳定性,阻止了氧化铝相变,从而提高了负载钴催化剂费托合成稳定性。

具体实施方式

[0018] 下面实施例将对本发明做进一步说明,本发明的保护范围并不受这些实施例的限制。

[0019] 实施例 1:

[0020] 按照最终催化剂组成,称取 1970.59g 65(wt.%) 的浓硝酸和 48.8g 硅酸钠溶于水配制成 40L 溶液 A,再称取 1640g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B;将溶液 A 和溶液 B 在水浴 40℃ 下进行并流共沉淀,流速相同,沉淀完毕后在 90℃ 下老化 2h;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于 100℃ 干燥 10h 得到含硅氧化铝前驱体;将得到的前驱体置于马弗炉中,于 600℃ 焙烧 6h,得到含

硅氧化铝 ;按最终催化剂组成,称取 2095.56g 六水合硝酸钴和 214.66g 五水合硝酸锆溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述载体,65℃下干燥 24h,275℃焙烧 10h,制得最终催化剂,其摩尔比组成为四氧化三钴 :氧化锆 :二氧化硅 :氧化铝 = 0.24 :0.05 :0.04 :1。

[0021] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 ($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为: 350℃,0.1MPa,恒温 10h,1500h⁻¹(v/v),采用氮中氢, H₂含量为 15% (v/v)。反应条件为: 230℃,3.0MPa,2500h⁻¹(v/v), H₂/CO(mol) = 2.2。评价结果 :CO 转化率 45.5%, CH₄选择性为 11.3%,720h 内失活率为 0.10%。

[0022] 取上述催化剂 20ml 于 1L 浆态床反应器进行评价,还原条件为,350℃,0.1MPa,500h⁻¹(v/v),采用氮中氢, H₂含量为 10% (v/v),恒温 48h,600rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为 235℃,2.0MPa,2500h⁻¹(v/v), H₂/CO(v/v) = 2.2,600rpm。评价结果 :CO 转化率 66%, CH₄选择性为 10.2%,720h 内失活率为 0.03%。

[0023] 实施例 2 :

[0024] 按照最终催化剂组成,称取 193.27g 68(wt.%) 的浓硝酸和 2.44g 硅酸钠溶于水配制成 8L 溶液 A,再称取 164g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B ;将溶液 A 和溶液 B 在水浴 50℃下进行并流共沉淀,流速相同,沉淀完毕后在 80℃下老化 3h ;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于 120℃干燥 8h 得到含硅氧化铝前驱体 ;将得到的前驱体置于马弗炉中,于 500℃焙烧 6h,得到含硅氧化铝 ;按最终催化剂组成,称取 174.63g 六水合硝酸钴和 8.66g 六水合硝酸钼溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述载体,75℃下干燥 18h,300℃焙烧 6h,制得最终催化剂,其摩尔比组成为四氧化三钴 :氧化钼 :二氧化硅 :氧化铝 = 0.2 :0.02 :0.02 :1。

[0025] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 ($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为: 450℃,0.2MPa,恒温 12h,5000h⁻¹(v/v),采用氮中氢, H₂含量为 80% (v/v),。反应条件为: 220℃,2.0MPa,2000h⁻¹(v/v), H₂/CO(mol) = 2.0。评价结果 :CO 转化率 59.6%, CH₄选择性为 8.8%,720h 内失活率为 0.02%。

[0026] 取上述催化剂 10ml 于 1L 浆态床反应器进行评价,还原条件为,330℃,0.4MPa,800h⁻¹(v/v),采用氮中氢, H₂含量为 80% (v/v),恒温 24h,750rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应,反应条件为 200℃,2.2MPa,1200h⁻¹(v/v), H₂/CO(v/v) = 2.2,700rpm。评价结果 :CO 转化率 80.5%, CH₄选择性为 4.4%,720h 内失活率为 0.02%。

[0027] 实施例 3 :

[0028] 按照最终催化剂组成,称取 1042.14g 67(wt.%) 的浓硝酸和 61g 硅酸钠溶于水配制成 16L 溶液 A,再称取 820g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B ;将溶液 A 和溶液 B 在水浴 65℃下进行并流共沉淀,流速相同,沉淀完毕后在 70℃下老化 3h ;老化结束后,用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm,然后过滤得到滤饼,将滤饼置于烘箱于 110℃干燥 7h 得到含硅氧化铝前驱体 ;将得到的前驱体置于马弗炉中,于 450℃焙烧 4h,得到含硅氧化铝 ;按最终催化剂组成,称取 186.81g 四水合醋酸钴和 1.59g 亚硝酰基硝酸合钨溶于水配制溶液,等体积浸渍于上述载体,85℃下干燥 12h,325℃焙烧 6h,制得最终催化剂,其摩尔比组成为四氧化三钴 :二氧化钨 :二氧化硅 :氧化铝 = 0.05 :0.005 :0.1 :1。

[0029] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 ($\Phi 10 \times 500\text{mm}$),还原条件为: 360℃,0.5MPa,恒温 4h,800h⁻¹(v/v),采用氮中氢, H₂含量为 20% (v/v),。反应条件为:

225℃, 2.5MPa, 1800h⁻¹(v/v), H₂/CO(mol) = 2.2。评价结果 :CO 转化率 75.5%, CH₄选择性为 7.5%, 720h 内失活率为 0.03%。

[0030] 取上述催化剂 10ml 于 1L 浆态床反应器进行评价, 还原条件为, 340℃, 0.5MPa, 900h⁻¹(v/v), 采用氮中氢, H₂含量为 70% (v/v), 恒温 18h, 720rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应, 反应条件为 185℃, 2.8MPa, 1100h⁻¹(v/v), H₂/CO(v/v) = 2.5, 800rpm。评价结果 :CO 转化率 79.5%, CH₄选择性为 3.3%, 720h 内失活率为 0.04%。

[0031] 实施例 4 :

[0032] 按照最终催化剂组成, 称取 191.37g 65(wt.%) 的浓硝酸和 1.22g 硅酸钠溶于水配制成 4L 溶液 A, 再称取 164g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B ;将溶液 A 和溶液 B 在水浴 70℃ 下进行并流共沉淀, 流速相同, 沉淀完毕后在 85℃ 下老化 2h ;老化结束后, 用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm, 然后过滤得到滤饼, 将滤饼置于烘箱于 100℃ 干燥 8h 得到含硅氧化铝前驱体 ;将得到的前驱体置于马弗炉中, 于 800℃ 焙烧 2h, 得到含硅氧化铝 ;按最终催化剂组成, 称取 112.09g 四水合醋酸钴和 5.36g 高铈酸铵溶于水配制溶液, 等体积浸渍于上述载体, 95℃ 下干燥 10h, 350℃ 焙烧 6h, 制得最终催化剂, 其摩尔比组成为四氧化三钴 :氧化镧 :七氧化二铈 :氧化铝 = 0.15 :0.01 :0.01 :1。

[0033] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 (Φ10×500mm), 还原条件为 : 390℃, 0.6MPa, 恒温 12h, 1500h⁻¹(v/v), 采用氮中氢, H₂含量为 30% (v/v), 。反应条件为 : 215℃, 2.5MPa, 1500h⁻¹(v/v), H₂/CO(mol) = 2.0。评价结果 :CO 转化率 81.5%, CH₄选择性为 6.6%, 720h 内失活率为 0.01%。

[0034] 取上述催化剂 10ml 于 1L 浆态床反应器进行评价, 还原条件为, 350℃, 0.1MPa, 1000h⁻¹(v/v), 采用氮中氢, H₂含量为 60% (v/v), 恒温 36h, 600rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应, 反应条件为 190℃, 2.5MPa, 1300h⁻¹(v/v), H₂/CO(v/v) = 2.0, 700rpm。评价结果 :CO 转化率 69.8%, CH₄选择性为 5.1%, 720h 内失活率为 0.02%。

[0035] 实施例 5 :

[0036] 按照最终催化剂组成, 称取 197.06g 65 ~ 68(wt.%) 的浓硝酸和 4.88g 硅酸钠溶于水配制成 10L 溶液 A, 再称取 164g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B ;将溶液 A 和溶液 B 在水浴 80℃ 下进行并流共沉淀, 流速相同, 沉淀完毕后在 90℃ 下老化 1h ;老化结束后, 用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm, 然后过滤得到滤饼, 将滤饼置于烘箱于 80℃ 干燥 12h 得到含硅氧化铝前驱体 ;将得到的前驱体置于马弗炉中, 于 500℃ 焙烧 10h, 得到含硅氧化铝 ;按最终催化剂组成, 称取 87.32g 六水合硝酸钴和 12.88g 四水合硝酸铈溶于水配制溶液, 等体积浸渍于上述载体, 120℃ 下干燥 10h, 330℃ 焙烧 6h, 制得最终催化剂, 其摩尔比组成为四氧化三钴 :二氧化铈 :二氧化硅 :氧化铝 = 0.1 :0.03 :0.04 :1。

[0037] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 (Φ10×500mm), 还原条件为 : 450℃, 0.3MPa, 恒温 6h, 800h⁻¹(v/v), 采用氮中氢, H₂含量为 10% (v/v), 。反应条件为 : 220℃, 2.0MPa, 3000h⁻¹(v/v), H₂/CO(mol) = 2.0。评价结果 :CO 转化率 55.5%, CH₄选择性为 13.5%, 720h 内失活率为 0.05%。

[0038] 取上述催化剂 10ml 于 1L 浆态床反应器进行评价, 还原条件为, 320℃, 0.3MPa, 700h⁻¹(v/v), 采用氮中氢, H₂含量为 100% (v/v), 恒温 36h, 700rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应, 反应条件为 195℃, 1.5MPa, 2000h⁻¹(v/v), H₂/CO(v/v) = 2.1,

650rpm。评价结果 :CO 转化率 58.9%，CH₄选择性为 6.8%，720h 内失活率为 0.11%。

[0039] 实施例 6：

[0040] 按照最终催化剂组成，称取 2046.38g 65～68(wt.%) 的浓硝酸和 97.6g 硅酸钠溶于水配制成 50L 溶液 A，再称取 1640g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B；将溶液 A 和溶液 B 在水浴 60℃ 下进行并流共沉淀，流速相同，沉淀完毕后在 80℃ 下老化 4h；老化结束后，用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm，然后过滤得到滤饼，将滤饼置于烘箱于 90℃ 干燥 18h 得到含硅氧化铝前驱体；将得到的前驱体置于马弗炉中，于 600℃ 焙烧 2h，得到含硅氧化铝；按最终催化剂组成，称取 1309.73g 六水合硝酸钴和 69.28g 六水合硝酸钼溶于水配制溶液，等体积浸渍于上述载体，60℃ 下干燥 20h，250℃ 焙烧 9h，制得最终催化剂，其摩尔比组成为四氧化三钴：氧化钼：二氧化硅：氧化铝 = 0.15 : 0.008 : 0.08 : 1。

[0041] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 (Φ10×500mm)，还原条件为：450℃，0.2MPa，恒温 12h，700h⁻¹(v/v)，采用氮中氢，H₂含量为 50% (v/v)，。反应条件为：230℃，2.0MPa，3500h⁻¹(v/v)，H₂/CO(mol) = 2.0。评价结果 :CO 转化率 42.3%，CH₄选择性为 14.0%，720h 内失活率为 0.13%。

[0042] 取上述催化剂 10ml 于 1L 浆态床反应器进行评价，还原条件为，320℃，0.3MPa，700h⁻¹(v/v)，采用氮中氢，H₂含量为 100% (v/v)，恒温 36h，700rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应，反应条件为 190℃，2.5MPa，1000h⁻¹(v/v)，H₂/CO(v/v) = 1.9，700rpm。评价结果 :CO 转化率 85.5%，CH₄选择性为 2.9%，720h 内失活率为 0.03%。

[0043] 实施例 7：

[0044] 按照最终催化剂组成，称取 199.44g 65～68(wt.%) 的浓硝酸和 6.1g 硅酸钠溶于水配制成 4L 溶液 A，再称取 164g 偏铝酸钠溶于水配制成与 A 等体积的溶液 B；将溶液 A 和溶液 B 在水浴 50℃ 下进行并流共沉淀，流速相同，沉淀完毕后在 90℃ 下老化 1.5h；老化结束后，用去离子水洗涤至滤液中钠离子小于 2ppm，然后过滤得到滤饼，将滤饼置于烘箱于 80℃ 干燥 16h 得到含硅氧化铝前驱体；将得到的前驱体置于马弗炉中，于 700℃ 焙烧 5h，得到含硅氧化铝；按最终催化剂组成，称取 104.78g 六水合硝酸钴和 8.05g 高铈酸铵溶于水配制溶液，等体积浸渍于上述载体，105℃ 下干燥 14h，450℃ 焙烧 4h，制得最终催化剂，其摩尔比组成为四氧化三钴：七氧化二铈：二氧化硅：氧化铝 = 0.12 : 0.015 : 0.05 : 1。

[0045] 取上述催化剂 5ml 不稀释装填于固定床反应器中 (Φ10×500mm)，还原条件为：395℃，0.25MPa，恒温 10h，900h⁻¹(v/v)，采用氮中氢，H₂含量为 5% (v/v)，。反应条件为：210℃，2.4MPa，2000h⁻¹(v/v)，H₂/CO(mol) = 2.0。评价结果 :CO 转化率 76.7%，CH₄选择性为 7.5%，720h 内失活率为 0.024%。

[0046] 取上述催化剂 10ml 于 1L 浆态床反应器进行评价，还原条件为，320℃，0.3MPa，700h⁻¹(v/v)，采用氮中氢，H₂含量为 40% (v/v)，恒温 16h，900rpm。还原完毕后降至室温切换成合成气进行反应，反应条件为 200℃，2.0MPa，800h⁻¹(v/v)，H₂/CO(v/v) = 2.4，700rpm。评价结果 :CO 转化率 92.3%，CH₄选择性为 1.8%，720h 内失活率为 0.05%。