



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101842156 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 30

(21) 申请号 200880012214. 3

(22) 申请日 2008. 01. 30

(30) 优先权数据

10-2007-0075065 2007. 07. 26 KR

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 16

(86) PCT申请的申请数据

PCT/KR2008/000549 2008. 01. 30

(87) PCT申请的公布数据

W02009/014292 EN 2009. 01. 29

(73) 专利权人 韩国化学研究院

地址 韩国大田

专利权人 大林产业株式会社

韩国石油公社

现代 ENGINEERING 株式会社

SK 新技术

韩国气公社

(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 11038

代理人 郭建新

(51) Int. Cl.

*B01J 27/185* (2006. 01)

*B01J 23/75* (2006. 01)

*C07C 1/04* (2006. 01)

(56) 对比文件

US 7186757 B2, 2007. 03. 06, 实施例 1-2.

CN 1896190 A, 2007. 01. 17, 说明书第 2 页第  
6 段至第 5 页第 2 段.

US 5552361 A, 1996. 09. 03, 实施例 1-2.

审查员 史立红

(72) 发明人 全基元 裴钟昱 金承文 李闰祖

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 2 页

(54) 发明名称

用于在钴 / 磷 - 氧化铝上费 - 托合成的催化  
剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及其中钴作为活性组分负载在  
磷 - 氧化铝载体上的钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 在所  
述磷 - 氧化铝载体中磷负载在氧化铝表面上。由  
于相对不同的孔隙尺寸的双峰孔结构, 该  
催化剂提供了优越的传热和传质性能以及优越的  
催化活性。特别地, 当使用该催化剂进行费 - 托  
(F-T) 反应时, 抑制了由 F-T 反应期间产生的水引  
起的失活, 同时钴和其它活性组分的分散和还原  
性能得到改善。因此, 本发明的用于 F-T 反应的钴  
/ 磷 - 氧化铝催化剂提供了良好的一氧化碳转化  
率和对液体烃的稳定的选择性。

1. 用于费 - 托反应的催化剂, 该催化剂中钴作为活性组分负载在载体上,

该催化剂是其中钴 (Co) 负载在磷 - 氧化铝载体上的钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 在所述磷 - 氧化铝载体中, 磷 (P) 负载在具有 300 至 800m<sup>2</sup>/g 比表面积的氧化铝表面上, 并且该催化剂具有双峰孔结构, 该结构带有相对较小尺寸 PS<sub>1</sub> 的孔隙和较大尺寸 PS<sub>2</sub> 的孔隙, 孔径 PS<sub>1</sub> 和 PS<sub>2</sub> 在下述范围内,

每 100 重量%的氧化铝包含 0.05 至 20 重量%的磷并且每 100 重量%的磷 - 氧化铝载体包含 5 至 40 重量%的钴:

1nm ≤ PS<sub>1</sub> ≤ 25nm ; 和

25nm < PS<sub>2</sub> ≤ 150nm,

其中较小孔隙的体积 PV<sub>1</sub> 与较大孔隙的体积 PV<sub>2</sub> 的比例或 PV<sub>1</sub>/PV<sub>2</sub> 维持在 0.5 至 2.0。

2. 权利要求 1 所述的催化剂, 其中钴 / 磷 - 氧化铝催化剂具有 120 至 400m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

3. 用于费 - 托反应的钴 / 磷 - 氧化铝催化剂的制备方法, 包含步骤:

将溶解在醇基有机溶剂中的烷氧基铝溶液、pKa 值为 3.5 至 5 的有机羧酸和水混合, 在 80 至 130°C 下加热以制备勃姆石溶胶, 并且将其干燥并在 400 至 700°C 下焙烧以制备比表面积在从 300 至 800m<sup>2</sup>/g 范围内的氧化铝;

将磷前体负载在氧化铝上并且在 300 至 800°C 下焙烧以制备比表面积在从 200 至 500m<sup>2</sup>/g 范围内的磷 (P) - 氧化铝载体 ; 和

将钴前体负载在磷 - 氧化铝载体上并且在 300 至 800°C 下焙烧以制备具有双峰孔结构的钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 所述结构带有较小尺寸 PS<sub>1</sub> 的孔隙和较大尺寸 PS<sub>2</sub> 的孔隙, PS<sub>1</sub> 和 PS<sub>2</sub> 在下述范围内:

1nm ≤ PS<sub>1</sub> ≤ 25nm ; 和

25nm < PS<sub>2</sub> ≤ 150nm。

4. 权利要求 3 所述的制备方法, 其中磷前体是选自磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、三氯化磷 (POCl<sub>3</sub>)、五氧化二磷 (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 和三氯化磷 (PCl<sub>3</sub>) 的化合物或它们的混合物。

5. 权利要求 3 所述的制备方法, 其中磷 - 氧化铝载体是其中每 100 重量%氧化铝负载 0.05 至 20 重量%磷的载体。

6. 权利要求 3 所述的制备方法, 其中钴前体是选自硝酸盐、乙酸盐和氯化物盐的化合物或它们的混合物。

7. 权利要求 3 所述的制备方法, 其中在钴 / 磷 - 氧化铝催化剂中, 每 100 重量%磷 - 氧化铝载体负载 5 至 40 重量%钴。

## 用于在钴 / 磷 - 氧化铝上费 - 托合成的催化剂及其制备方法

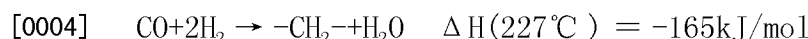
### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于费 - 托 (F-T) 反应的催化剂, 其中钴作为活性组分负载在包含磷 (P) 的氧化铝载体上, 涉及该催化剂的制备方法, 以及涉及由产生自天然气、煤或生物质的气化的合成气制备液体烃的方法。

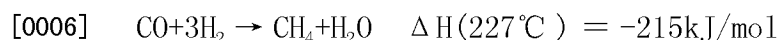
### 背景技术

[0002] 作为天然气转化为液体 (GTL) 技术的核心方法的费 - 托 (F-T) 合成源自德国化学家 Fischer 和 Tropsch 在 1923 年发明的通过煤气化过程从合成气制备合成燃料。GTL 过程由三个主要的子过程组成: (1) 天然气的重整, (2) 合成气的 F-T 合成和 (3) 产物的改质。可通过下面四个关键反应描述使用铁基和钴基催化剂在 200 至 350°C 的反应温度和 10 至 30atm 的压力下进行的 F-T 反应。

[0003] (a) F-T 合成中的链增长



[0005] (b) 甲烷化



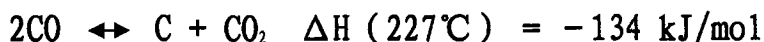
[0007] (c) 水煤气变换反应

[0008]



[0009] (d) Boudouard 反应

[0010]



[0011] 对于 F-T 反应, 主要使用铁基和钴基催化剂。在早期, 优选铁基催化剂。但最近, 为了提高液体燃料或蜡的产量和改善转化率, 钴催化剂占据主要地位。铁基催化剂的特征在于, 它们是在高温下生产较少甲烷且表现出对烯烃的高选择性的最廉价 F-T 催化剂, 并且产物可用作化学工业中的起始材料如轻烯烃或  $\alpha$ -烯烃以及用作燃料。此外, 伴随烃的形成产生许多副产物例如醇、醛和酮等。并且, 铁基催化剂主要由 Sasol 用于低温 F-T 反应用以蜡的生产, 该催化剂由作为助催化剂的 Cu 和 K 组分构成并且通过使用  $\text{SiO}_2$  作为粘合剂的沉淀方法合成。并且, Sasol 的高温 F-T 催化剂是通过熔化磁铁矿、K、氧化铝、 $\text{MgO}$  等进行制备。钴基催化剂的价格约是 Fe 催化剂价格的 200 倍。但是, 其显示出较高的活性、较长的寿命和较高的液体石蜡基烃产率且显示出较低的  $\text{CO}_2$  生成。然而, 它们仅能在低温下使用, 这是因为在高温下主要产生  $\text{CH}_4$ 。并且, 因为使用昂贵的钴前体, 该催化剂通过分散在具有大表面积的稳定载体例如氧化铝、二氧化硅、二氧化钛等上制得。并且, 加入少量贵金属例如 Pt、Ru 和 Re 等作为助催化剂。

[0012] 生产主要产物或直链烃的机理主要通过 Schulz-Flory 聚合动力学方案来解释。在 F-T 方法中, 多于 60% 的主要产物具有比柴油更高的沸点。因此, 柴油可通过下面的加氢

裂化方法生产并且蜡组分通过脱蜡处理可转变成高品质润滑剂基础油。

[0013] 一般而言,用于炼油厂的目前的常压渣油或减压渣油重整方法由于催化剂和处理技术的改进而是一种可靠的方法。然而,对于F-T合成油,需要进一步开发合适的烃重整方法,因为用于炼油厂的源材料的组分和物理性能存在重大差异。处理F-T反应的主要产物的方法的例子包括加氢裂化、脱蜡、异构化、烯丙基化等。并且,F-T反应的主要产物包括石脑油/汽油、具有高的十六烷值的中间馏份、不含硫和不含芳烃的液体烃、 $\alpha$ -烯烃、含氧化合物、蜡等。

[0014] 通常,为了分散高价格的活性组分,将钴或其它活化物质引入到具有大表面积为载体(例如氧化铝、二氧化硅和二氧化钛等)中来制备催化剂。特别地,在F-T反应中,商业上利用通过将钴分散在单组分或多组分载体上制备的催化剂。然而,如果包含在载体中的钴的粒度是相似的,则F-T反应的活性在载体之间不发生很大改变[Applied Catalysis A 161(1997)59]。相反地,钴的分散和粒度极大地影响F-T反应的活性[Journal of American Chemical Society, 128(2006)3956]。因此,进行了很多尝试来改善FTS活性和稳定性,其通过用不同金属组分预处理载体来调整载体的表面性能。

[0015] 例如,当使用负载钴的氧化铝时, $\gamma$ -氧化铝的表面特性因为反应期间产生的水可转变为例如勃姆石的表面特性。其结果是,由于钴组分载体的氧化率提高,催化剂可变得钝化或热稳定性可降低。为了解决这个问题,提供了一种通过使用硅前体预处理氧化铝的表面来改善催化剂稳定性的方法[WO 2007/009680A1]。还提出了用包括各种金属例如镁、锆、钡、硼、镧等的结构稳定剂处理氧化铝载体以改善催化剂的水热稳定性的方法[美国专利 No. US7071239 B2]。

[0016] 作为另一种改善F-T催化剂活性的方法,报导了通过提高F-T反应期间产生的高沸点化合物的转移速率,以及通过制备具有双峰孔结构的二氧化硅-氧化铝催化剂来改善催化剂稳定性的方法[US 2005/0107479 A1; Applied Catalysis A 292(2005)252]。

[0017] 然而,上述方法与合成具有双峰孔结构的载体的复杂方法有关,该复杂方法使用聚合物基材或将制得的两种氧化铝-二氧化硅凝胶物理混合以便具有不同的孔径,然后负载钴或其它活性组分。

[0018] 相比于氧化铝载体,如果二氧化硅用作载体,由于钴和载体之间的强相互作用而观察到钴金属的还原性降低和随之的活性降低。据报导,将二氧化硅表面用锆或其它材料进行预处理在克服这种问题上是有用的[EP 0167215 A2; Journal of Catalysis 185(1999)120]。

[0019] 上述F-T催化剂显示出各种比表面积,但是已知F-T反应的活性与钴组分的粒度、载体的孔径分布和钴组分的还原趋势密切相关。为了改善这些性能,已报导通过公知的方法在经由复杂过程制备的载体上纳入钴组分来制备F-T催化剂的方法。

## 发明内容

[0020] 技术问题

[0021] 因此,本发明的一个方面是提供新概念的F-T催化剂,该催化剂用于通过F-T反应由合成气制备液体烃,其具有改善的水热稳定性并且能够降低初始失活速率。

[0022] 技术方案

[0023] 钴 / 磷 - 氧化铝催化剂具有双峰孔结构, 该结构带有相对较小孔径  $PS_1$  的孔隙和较大孔径  $PS_2$  的孔隙, 在该催化剂中, 钴 (Co) 负载在磷 - 氧化铝载体上, 其中磷 (P) 作为活性组分负载在比表面积为 300 至  $800\text{m}^2/\text{g}$  的氧化铝表面上。因此, 当在所述催化剂存在下进行费 - 托 (F-T) 反应时, 可抑制在 F-T 反应期间产生的水所引起的失活并且改善钴或其它活性组分的分散和还原性能。其结果是, 可获得良好的一氧化碳转化率和对液体烃的稳定选择性。

[0024] 有利效果

[0025] 在 GTL 技术的开发中, GTL 技术作为应对最近油品成本急剧提高的解决方案而获得关注, F-T 合成催化剂的改进与 GTL 技术的竞争力直接相关。特别地, 因为有可能通过改善 F-T 反应催化剂来改善热效率和碳利用率以及使 F-T 反应在 GTL 方法中最优化, 本发明的使用经磷处理的氧化铝载体的 F-T 反应催化剂, 能够提供对液体烃的稳定选择性并且抑制失活, 提供对甲烷的低选择性和对  $C_5$  或更高液体烃的稳定选择性, 因此有望帮助竞争性 GTL 方法的开发。

[0026] 附图简述

[0027] 图 1 显示了通过使用实施例 1 至 6 和对比例 1 至 5 中制备的催化剂进行 F-T 反应获得的取决于载体的磷含量的对液体烃的选择性和一氧化碳转化率。

[0028] 图 2 显示了使用实施例 4 和对比例 1 中制备的催化剂进行 F-T 反应时随反应时间的一氧化碳转化率。

[0029] 图 3 显示了实施例 2 和 3 及对比例 4 中制备的催化剂的孔径和孔分布。

[0030] 本发明的模式

[0031] 本发明提供了用于费 - 托反应的催化剂, 其中钴作为活性组分负载在载体上, 该催化剂是其中的钴负载在磷 - 氧化铝载体上的钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 在所述磷 - 氧化铝载体中, 磷 (P) 负载在氧化铝表面上, 并且该催化剂具有双峰孔结构, 该结构具有相对较小孔径  $PS_1$  的孔隙和较大孔径  $PS_2$  的孔隙, 所述孔径  $PS_1$  和  $PS_2$  在下述范围内, 每 100 重量%的氧化铝包含 0.05 至 20 重量%的磷, 每 100 重量%的磷 - 氧化铝载体包含 5 至 40 重量%的钴 (Co) :

[0032]  $1\text{nm} \leq PS_1 \leq 25\text{nm}$  ; 和

[0033]  $25\text{nm} < PS_2 \leq 150\text{nm}$ 。

[0034] 下文给出本发明的详细描述。

[0035] 在从由合成气制备液体烃的 F-T 反应中, 通常将钴组分或其它活性组分分散在具有大的比表面积的载体例如氧化铝、二氧化硅和二氧化钛等上。如果使用具有大的比表面积的氧化铝载体, 所述比表面积往往因磷处理而减小。与通常使用的具有相对小的比表面积的氧化铝载体相比时, 鉴于活性钴组分的分散和由载体的表面性能改变所致的催化剂失活的抑制而获得较好的 F-T 反应性, 所述性能改变是由反应期间产生的水或其它物质引起的。

[0036] 特别地, 就最常用作载体的氧化铝而言, 在 F-T 反应期间产生的水可以导致  $\gamma$ -氧化铝的表面性能改变为勃姆石等的性能, 因此, 由于活性钴组分的加速氧化, 催化剂趋于经历失活或热稳定性降低。为了克服该问题, 通过用另一种金属组分例如硼、锆、碱土金属、镧等对载体预处理以尝试提高 F-T 反应的活性和稳定性。例如, 作为提高氧化铝的水热稳定

性的方法,通过加入各种金属性结构稳定剂(包括硼、锆、碱土金属、镧等)以尝试确保催化剂的长期稳定性,从而使氧化铝表面性能的改变最小化并且使转化为氧化钴最小化。

[0037] 本发明的特征在于钴/磷-氧化铝催化剂,其中钴作为活性组分负载在磷-氧化铝载体上,该载体通过将磷负载在具有大的比表面积氧化铝上来制备,以便改善钴组分的分散并同时使氧化铝表面性能的改变最小化,所述性能的改变是由反应期间产生的水以及结果形成的氧化物例如铝酸钴所致。如上所述,磷抑制了氧化铝表面性能因反应期间产生的水而改变,由此抑制了转变为氧化钴(已知该转变是钴催化剂失活的原因),并且提高钴组分的分散性。因此,当与为提高氧化铝的物理性能而常规使用的金属组份例如硼、锆、碱土金属、镧等相比时,可获得较好的水热稳定性并且解决了由载体和钴之间的强相互作用引起的还原性能降低的问题。此外,由于进一步改善了活性钴组分的分散性,液体烃可通过 F-T 反应由合成气更加有效地进行生产。

[0038] 本发明的钴/磷-氧化铝催化剂具有双峰孔结构,该结构带有相对较小孔径  $PS_1$  的孔隙和较大孔径  $PS_2$  的孔隙,其中  $1\text{nm} \leq PS_1 \leq 25\text{nm}$  和  $25\text{nm} \leq PS_2 \leq 150\text{nm}$ 。如本文所使用的,双峰孔结构是指可在制备磷-氧化铝载体和钴组分负载期间形成的有较小和较大孔隙的孔隙结构。将磷和钴组分负载在具有大的比表面积并且包含亚微米尺寸氧化铝颗粒的氧化铝载体上的同时形成这样的孔隙。因为细氧化铝颗粒聚结形成大的颗粒,在颗粒之间形成大的孔隙。并且,由于氧化铝的较大孔隙的内部被磷和钴涂布而形成双峰孔结构。特别是,当比表面积是  $150\text{m}^2/\text{g}$  或更大时该结构良好地生成。较小和较大孔隙的界限(为  $25\text{nm}$ )是较小孔隙的分布减少和较大孔隙的分布增加所处的近似孔径,这可从 Barret-Joyner-Halenda (BJH) 孔分布看出,并且认为是区分较大孔隙和较小孔隙的孔径。

[0039] 钴/磷-氧化铝催化剂具有  $120$  至  $400\text{m}^2/\text{g}$  的比表面积,并且较小孔隙的体积  $PV_1$  与较大孔隙的体积  $PV_2$  的比例或  $PV_1/PV_2$  维持在  $0.5$  至  $2.0$ 。如果催化剂的比表面积小于  $120\text{m}^2/\text{g}$ ,钴的分散性降低,因此 F-T 反应性降低。并且,如果其超过  $400\text{m}^2/\text{g}$ ,还原性能降低,这是由于钴粒度降低引起的载体和钴组分之间的强相互作用,这导致 F-T 反应性降低。如果该体积比例  $PV_1/PV_2$  小于  $0.5$ ,催化剂的总比表面积由于较大孔隙的增加而降低,结果钴的分散性降低。并且,如果  $PV_1/PV_2$  超过  $2.0$ ,由较小孔隙的增加所致的比表面积突然增加可导致还原性能由钴组分粒度的减小引起,其导致 F-T 反应性的降低。因此,上述范围是优选的。

[0040] 本发明的特征还在于用于费-托反应的钴/磷-氧化铝催化剂的制备方法。

[0041] 特别地,该方法包含步骤:

[0042] 将溶解在醇基有机溶剂中的烷氧基铝溶液、pKa 值为  $3.5$  至  $5$  的有机羧酸和水混合,在  $80$  至  $130^\circ\text{C}$  下加热以制备勃姆石溶胶,并且将其干燥并在  $400$  至  $700^\circ\text{C}$  下焙烧以制备具有  $300$  至  $800\text{m}^2/\text{g}$  比表面积的  $\gamma$ -氧化铝;

[0043] 将磷前体负载在  $\gamma$ -氧化铝上并且在  $300$  至  $800^\circ\text{C}$  下焙烧以制备具有  $200$  至  $500\text{m}^2/\text{g}$  比表面积的磷(P)-氧化铝载体;然后

[0044] 将钴前体负载在磷-氧化铝载体上并且在  $300$  至  $800^\circ\text{C}$  下焙烧以制备具有双峰孔结构的钴/磷-氧化铝催化剂,所述结构带有较小尺寸  $PS_1$  的孔隙和较大尺寸  $PS_2$  的孔隙, $PS_1$  和  $PS_2$  在上述范围内。

[0045] 详细描述本发明的制备方法的 3 个步骤中的每一步。

[0046] 首先,将烷氧基铝溶解在醇基有机溶剂中以制备烷氧基铝溶液。

[0047] 对于醇基有机溶剂,使用具有 1 至 4 碳原子、沸点不高于 150°C 并且容易干燥的溶剂。例如,该醇基有机溶剂可选自甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇和 2-甲基丙醇。优选地,每 1 摩尔的烷氧基铝使用的醇量为 5-200 摩尔,如果其用量小于 5 摩尔,不容易用该醇溶剂溶解烷氧基铝。并且,超过 200 摩尔的量在反应效率和经济性方面是不利的。

[0048] 随后,加入 1 摩尔(基于烷氧基铝计)烷氧基铝溶液、0.01 至 1 摩尔 pKa 值为 3.5 至 5 的有机羧酸和 2 至 12 摩尔的水并且进行加热以制备勃姆石溶胶。然后,迅速发生水解,并且在醇溶剂中形成白色无定形的氢氧化铝沉淀,将其用有机酸胶化以形成纳米尺寸的勃姆石溶胶。

[0049] 勃姆石溶胶是影响晶体尺寸和结晶度的重要因素,这取决于酸的种类、使用量和反应温度。在本发明中,使用 pK<sub>a</sub> 值为 3.5 至 5 的 C<sub>1</sub> 至 C<sub>4</sub> 弱有机羧酸,例如,使用选自甲酸、乙酸和丙酸中的一种。每 1 摩尔烷氧基铝使用 0.01 至 1 摩尔、更优选 0.01 至 0.5 摩尔的有机羧酸。如果用量小于 0.01 摩尔,不会获得预期效果。并且,如果使用的酸过量,勃姆石的晶体尺寸减小并且溶胶变为透明。随着酸量增加,通过烷氧基铝水解形成的氢氧化铝迅速胶化,产生更多的勃姆石晶核,因而获得较小的晶体尺寸。因此,勃姆石的晶体尺寸可易于用酸的投入量进行控制。同样地,勃姆石的物理性能例如比表面积、孔隙率等可容易地得到控制。然而,如果使用的酸超过 1 摩尔,有机羧酸可与铝结合形成三羧基铝。此外,使用有机酸比使用无机酸有利,因为其在低温干燥时相对容易去除并且所得勃姆石不经历结构或晶相的改变。

[0050] 用于水解的水的量维持在最小。每 1 摩尔烷氧基铝使用 2 至 12 摩尔的水。如果其用量小于 2 摩尔,水解进行得不充分。并且,超出 12 摩尔时,分离和回收处理变得复杂。

[0051] 反应在 80 至 130°C 下进行 1-48 小时。如果反应温度低于 80°C,勃姆石的晶体生长变得缓慢,从而导致杂质例如水铝矿的形成。并且,如果超过 130°C,勃姆石晶体变得过大。

[0052] 在 400 至 700°C 下焙烧所制得的勃姆石溶胶以制备  $\gamma$ -氧化铝载体。如果焙烧温度低于 400°C,氧化铝的晶体生长减缓。然而,如果其超过 700°C,比表面积由于氧化铝相的改变而突然降低。因此,建议在上述范围内制备  $\gamma$ -氧化铝。制得的  $\gamma$ -氧化铝具有 300 至 800m<sup>2</sup>/g 的比表面积。如果载体的比表面积小于 300m<sup>2</sup>/g,则在负载磷期间该比表面积可显著降低。然而,如果其超过 800m<sup>2</sup>/g,则在负载磷期间孔隙可受到过度阻塞或者热稳定性降低。因此,上述范围是优选的。

[0053] 其次,在制得的氧化铝载体上负载磷后,在 300 至 800°C 下进行焙烧以制备磷-氧化铝载体。

[0054] 磷前体可以是本领域常用的一种并且不受特定限制。但是,具体地讲,可使用选自磷酸(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)、三氯化磷(POCl<sub>3</sub>)、五氧化二磷(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)和三氯化磷(PCl<sub>3</sub>)中的化合物或它们的混合物。

[0055] 通过用本领域常用的方法例如直接负载、共沉淀等负载磷前体而制备磷-氧化铝载体,,接着进行焙烧。在 300 至 800°C 下进行焙烧。如果焙烧温度低于 300°C,氧化铝表面通过磷前体改性的效果最小。并且,如果其超过 800°C,孔隙由于烧结而阻塞,这导致载体的

比表面积降低。因此,上述范围是优选的。

[0056] 所述的磷-氧化铝载体在每 100 重量%的氧化铝下包含 0.05 至 20 重量%的磷并且具有 200 至 500m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

[0057] 如果磷的负载量小于 0.05 重量%,氧化铝表面通过磷的加入而进行改性的效果最小且因此 F-T 反应性的改善也变得最小。并且,如果其超过 20 重量%,氧化铝的孔隙可被磷组分阻塞,这可导致催化剂的比表面积降低。并且,如果比表面积小于 200m<sup>2</sup>/g,在负载钴组分期间钴的分散降低,因此 F-T 反应性降低。并且,如果其超过 500m<sup>2</sup>/g,钴的还原性能由于钴和载体之间强的相互作用而降低,这还引起 F-T 反应性的降低。因此,上述范围是优选的。

[0058] 接下来,在将钴前体负载在磷-氧化铝载体上后,在 300 至 800°C、优选在 400 至 700°C 下进行焙烧。可通过本领域常用方法进行催化剂的负载,所述方法包括浸渍、共沉淀等。具体地讲,在 40 至 90°C 下于水溶液或乙醇溶液中进行浸渍。将所得沉淀物洗涤并且在烘箱中于约 100°C 或以上干燥约 24 小时后用作催化剂。

[0059] 并且,通过使钴前体在磷-氧化铝载体于 pH 为 7 至 8 的水溶液中的浆料内共沉淀来进行共沉淀并且在 40 至 90°C 下进行老化。过滤所得沉淀物并进行洗涤以获得经磷处理的氧化铝载体,每 100 重量%载体下,该载体包含 5 至 40 重量%钴组分。在共沉淀期间,使用碱性沉淀物维持 pH 处于 7 至 8。优选地,使用碳酸钠、碳酸钙、碳酸铵、氨水等。催化剂的老化进行 0.1 至 10 小时,优选 0.5 至 8 小时。所述的老化时间对于获得较高活性的负载钴的载体是合适的。如果老化时间较短,由于钴的分散降低而对 F-T 的反应性不利。并且,如果其超过 10 小时,活化部位的数量由于钴的粒度增加而减少并且合成时间延长。制得的钴/磷-氧化铝催化剂经洗涤和干燥而获得最终的负载钴的 F-T 催化剂。洗涤并在炉中于约 100°C 或以上干燥约 1 天,然后将制得的沉淀物直接用于 F-T 反应催化剂的合成或者可在负载第二贵金属催化剂组分并焙烧后使用。

[0060] 钴前体可以是本领域常用的并且不受特定限制。特别地,可使用选自硝酸盐、乙酸盐和氯化物的化合物或它们的混合物。任选地,还可加入活性助剂例如铈、钨和铂。每 100 重量%的载体可负载 0.05 至 1 重量%的活性助剂以进一步提高催化剂的活性。

[0061] 如果焙烧温度低于 300°C,溶剂和前体组分可保留在催化剂中并且可引起副反应。并且,如果其超过 800°C,活性组分的粒度由于烧结而增大,这可导致钴或其它活性组分的分散性降低以及载体的比表面积降低。因此,优选维持上述条件。

[0062] 在所得的钴/磷-氧化铝催化剂中,每 100 重量%的磷-氧化铝载体,钴的负载量为 5 至 40 重量%。如果负载量低于 5 重量%,F-T 反应性由于活性组分不足而降低。并且,如果其超过 40 重量%,催化剂制造成本增加。因此,上述范围是优选的。

[0063] 本发明还提供了在制备的催化剂存在下通过费-托反应由合成气制备液体烃的制备方法。在氢气氛下还原后,在固定床、流化床或浆料反应器中使用催化剂于 200 至 700°C 温度下进行 F-T 反应。使用经还原的 F-T 反应催化剂,在标准条件下,特别在 300 至 500°C 温度下、在 30 至 60kg/cm<sup>2</sup> 压力下和在 1000-10000h<sup>-1</sup> 空速下(尽管不限于此)进行 F-T 反应。

[0064] 所制得的催化剂在 220°C、20atm 和 2000h<sup>-1</sup> 空速的条件下提供了 20-60 碳%摩尔的 F-T 反应转化率,并且提供了 15 至 40 碳%摩尔的对 5 个碳原子或更高的烃、特别是石脑



油、柴油、中间馏份、重油、蜡等的选择性。

[0065] 以下通过实施例详细地描述本发明。然而，下面的实施例并不限制本发明。

[0066] 实施例 1

[0067] 通过溶胶-凝胶法制备具有大表面积氧化铝。将乙酸和水加入到通过将异丙醇铝与 2-丙醇溶液混合所制备的浆料中。通过水解获得无定形氢氧化铝。反应物异丙醇铝、2-丙醇、乙酸和水的摩尔比例维持在 1 : 25 : 0.1 : 3。将制得的浆液在 90°C 和 1atm 下老化 20 小时并同时使 2-丙醇回流。然后，通过在烘箱中保持处于 100°C 进行干燥获得勃姆石粉末。将该勃姆石粉末在 500°C 下焙烧 5 小时从而获得具有大表面积（比表面积 = 455m<sup>2</sup>/g）的氧化铝。

[0068] 将 5g 制备的氧化铝、0.093g 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 溶解在 60mL 水中以制备负载磷的氧化铝，将其在 500°C 下焙烧 5 小时以制备粉末形式的磷-氧化铝载体。制备的磷-氧化铝载具有 400m<sup>2</sup>/g 的比表面积。

[0069] 将 3g 粉末状磷-氧化铝载体与 3.055g 硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) 即钴前体相混合，溶解在 60mL 去离子水中并且在室温下搅拌 12 小时。然后，在 100°C 下干燥 12 小时后，在空气气氛下于 400°C 进行焙烧 5 小时以制备钴/磷-氧化铝催化剂。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/0.5 重量% P-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，并且最终比表面积为 168m<sup>2</sup>/g。

[0070] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中，并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积% H<sub>2</sub>/He) 下于 400°C 还原 12 小时。随后，在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂/小时的条件下，将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0071] 实施例 2

[0072] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴/磷-氧化铝催化剂，不同之处在于每 5g 氧化铝使用 0.186g 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 以制备负载磷的氧化铝并且负载 3.055g 硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/1.0 重量% P-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，并且最终比表面积为 201m<sup>2</sup>/g。

[0073] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中，并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积% H<sub>2</sub>/He) 下于 400°C 还原 12 小时。随后，在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂/小时的条件下，将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0074] 实施例 3

[0075] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴/磷-氧化铝催化剂，不同之处在于每 5g 氧化铝使用 0.372g 磷酸 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 以制备负载磷的氧化铝并且负载 3.055g 硝酸钴 (Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/2.0 重量% P-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，并且最终比表面积为 222m<sup>2</sup>/g。

[0076] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中，并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积% H<sub>2</sub>/He) 下于 400°C 还原 12 小时。随后，在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂/小时的条件下，将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和

氩气（内标）以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0077] 实施例 4

[0078] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 不同之处在于每 5g 氧化铝使用 0.930g 磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 以制备负载磷的氧化铝并且负载 3.055g 硝酸钴 ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/5.0 重量% P- $\gamma$ - $Al_2O_3$ , 并且最终比表面积为  $132m^2/g$ 。

[0079] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中, 并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积%  $H_2/He$ ) 下于  $400^\circ C$  还原 12 小时。随后, 在反应温度 =  $220^\circ C$ 、反应压力 =  $20kg/cm^2$  和空速 =  $2000L/kg$  催化剂 / 小时的条件下, 将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气（内标）以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0080] 实施例 5

[0081] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 不同之处在于每 5g 氧化铝使用 1.861g 磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 以制备负载磷的氧化铝并且负载 3.055g 硝酸钴 ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/10 重量% P-- $Al_2O_3$  并且最终比表面积为  $128m^2/g$ 。

[0082] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中, 并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积%  $H_2/He$ ) 下于  $400^\circ C$  还原 12 小时。随后, 在反应温度 =  $220^\circ C$ 、反应压力 =  $20kg/cm^2$  和空速 =  $2000L/kg$  催化剂 / 小时的条件下, 将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气（内标）以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0083] 实施例 6

[0084] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂, 不同之处在于每 5g 氧化铝使用 2.792g 磷酸 ( $H_3PO_4$ ) 以制备负载磷的氧化铝并且负载 3.055g 硝酸钴 ( $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ )。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/15 重量% P- $\gamma$ - $Al_2O_3$  并且最终比表面积为  $122m^2/g$ 。

[0085] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中, 并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积%  $H_2/He$ ) 下于  $400^\circ C$  还原 12 小时。随后, 在反应温度 =  $220^\circ C$ 、反应压力 =  $20kg/cm^2$  和空速 =  $2000L/kg$  催化剂 / 小时的条件下, 将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气（内标）以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0086] 实施例 7

[0087] 重复实施例 1 的操作, 不同之处在于在反应温度 =  $240^\circ C$ 、反应压力 =  $20kg/cm^2$  和空速 =  $2000L/kg$  催化剂 / 小时的条件下进行费-托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0088] 实施例 8

[0089] 重复实施例 2 的操作, 不同之处在于在反应温度 =  $240^\circ C$ 、反应压力 =  $20kg/cm^2$  和空速 =  $2000L/kg$  催化剂 / 小时的条件下进行费-托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运

行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0090] 实施例 9

[0091] 重复实施例 3 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费 - 托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0092] 实施例 10

[0093] 重复实施例 4 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费 - 托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0094] 实施例 11

[0095] 重复实施例 5 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费 - 托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0096] 实施例 12

[0097] 重复实施例 6 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费 - 托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0098] 对比例 1

[0099] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂,不同之处在于使用从 Strem 商购的氧化铝载体 (比表面积 = 200m<sup>2</sup>/g)。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且最终比表面积为 140m<sup>2</sup>/g。

[0100] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中,并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积% H<sub>2</sub>/He) 下于 400°C 还原 12 小时。随后,在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下,将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费 - 托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0101] 对比例 2

[0102] 按照与实施例 1 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂,不同之处在于使用具有大比表面积并且没有磷负载在其上的纯氧化铝载体。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且最终比表面积为 243m<sup>2</sup>/g。

[0103] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中,并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积% H<sub>2</sub>/He) 下于 400°C 还原 12 小时。随后,在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下,将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费 - 托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0104] 对比例 3

[0105] 按照与实施例 3 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂,不同之处在于使用从 Sasol 商购的氧化铝载体 (Catapal B;比表面积 = 198m<sup>2</sup>/g)。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/2 重量% P-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且最终比表面积为 52m<sup>2</sup>/g。

[0106] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中,并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积%  $H_2/He$ ) 下于 400°C 还原 12 小时。随后,在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下,将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0107] 对比例 4

[0108] 按照与实施例 4 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂,不同之处在于使用从 Strem 商购的氧化铝载体 (比表面积 = 200m<sup>2</sup>/g)。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/5 重量% P- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,并且最终比表面积为 36m<sup>2</sup>/g。

[0109] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中,并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积%  $H_2/He$ ) 下于 400°C 还原 12 小时。随后,在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下,将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0110] 对比例 5

[0111] 按照与实施例 5 相同的方式制备钴 / 磷 - 氧化铝催化剂,不同之处在于使用从 Strem 商购的氧化铝载体 (比表面积 = 200m<sup>2</sup>/g)。该催化剂的组成基于金属重量计为 20 重量% Co/10 重量% P- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 并且最终比表面积为 25m<sup>2</sup>/g。

[0112] 将 0.3g 该催化剂放入 1/2 英寸不锈钢固定床反应器中,并且在进行反应之前在氢气气氛 (5 体积%  $H_2/He$ ) 下于 400°C 还原 12 小时。随后,在反应温度 = 220°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下,将反应物一氧化碳、氢气、二氧化碳和氩气 (内标) 以 28.4 : 57.3 : 9.3 : 5 的固定比例供给到反应器中。费-托反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0113] 对比例 6

[0114] 重复实施例 2 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费-托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0115] 对比例 7

[0116] 重复实施例 3 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费-托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0117] 对比例 8

[0118] 重复实施例 4 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费-托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0119] 对比例 9

[0120] [143] 重复实施例 5 的操作,不同之处在于在反应温度 = 240°C、反应压力 = 20kg/cm<sup>2</sup> 和空速 = 2000L/kg 催化剂 / 小时的条件下进行费-托反应。反应结果汇总于表 1 中。在运行约 60 小时后获得稳态条件并且在该稳态下就 10 个小时取平均值。

[0121] [表 1]

[0122]

	CO 转化率 (碳摩尔%)	选择性 C <sub>1</sub> /C <sub>2</sub> 到 C <sub>4</sub> /C <sub>5</sub> 或更高 (碳摩尔%)	收率 C <sub>5</sub> 或更高 (%)	BET 表面 积	孔隙体积 比 (PV <sub>1</sub> /PV <sub>2</sub> )
实施例 1	51.7	16.6/14.2/69.2	35.8	168	1.86
实施例 2	38.3	14.2/10.2/75.6	28.9	201	1.16
实施例 3	40.6	8.6/11.2/80.2	32.6	222	1.94
实施例 4	31.6	11.3/13.4/75.3	23.8	132	0.84
实施例 5	25.3	19.2/14.2/66.6	16.9	128	
实施例 6	26.5	15.4/14.2/70.4	18.7	122	
实施例 7	93.9	18.2/15.9/65.9	61.9	-	
实施例 8	58.0	21.6/14.8/63.6	36.9	-	
实施例 9	72.2	17.2/15.6/67.2	48.5	-	
实施例 10	76.6	15.7/14.3/70.0	53.6	-	
实施例 11	55.5	21.2/17.3/61.5	34.1	-	
实施例 12	58.5	20.1/15.6/64.3	37.6	-	
对比例 1	19.2	18.7/16.6/64.7	12.4	140	
对比例 2	22.5	12.2/14.0/73.8	16.6	243	
对比例 3	23.0	23.0/17.3/59.7	13.7	52	
对比例 4	6.1	29.2/32.6/38.2	2.3	36	
对比例 5	6.0	16.6/21.1/62.3	3.8	25	
对比例 6	45.2	18.7/17.3/64.0	28.9	-	
对比例 7	35.8	27.0/17.5/55.5	19.9	-	
对比例 8	29.9	21.1/20.3/58.6	17.5	-	

对比例 9	19.1	18.6/20.7/60.7	11.6	-	
-------	------	----------------	------	---	--

[0123] 如表 1 中所示,本发明(实施例 1 至 12)的钴/磷-氧化铝催化剂在对液体烃(C<sub>5</sub>或更高)的选择性和一氧化碳转化率方面优于对比例 1 至 9。

[0124] 具体地讲,图 1 显示了通过使用实施例 1 至 6 和对比例 1 至 5 中制备的催化剂进行 F-T 反应,获得了取决于磷含量的对液体烃的选择性和一氧化碳转化率。当用磷处理具有大表面积的氧化铝时,在磷的含量为 20 重量%或更大时氧化铝的比表面积显著降低,其可负面地影响 F-T 反应活性。当用 2 重量%的磷处理具有大表面积的氧化铝时(实施例 3),对液体烃的选择性最优越。

[0125] 图 2 显示了当使用实施例 4 和对比例 1 中制备的催化剂进行 F-T 反应时随反应时间的一氧化碳转化率。对于负载磷的催化剂(实施例 4),氧化铝表面性能的改变降低,因此,由于载体的水热稳定性提高,催化剂的失活降低并且长期稳定性提高。这还在实施例 7 至 12 和对比例 6 至 9(在 240°C 下进行 F-T 反应)中得到证实。

[0126] 图 3 显示了实施例 2 和 3 和对比例 4 中制备的催化剂的孔径和孔分布。然而,通过将钴负载在用磷处理的具有大表面积的氧化铝上所制备的本发明催化剂显示出双峰孔结构,该结构具有小于 25nm 孔径的孔隙和大于 25nm 孔径的孔隙,使用商购的氧化铝制备的催化剂仅具有孔径小于 10nm 的孔隙。当既存在较大又存在较小的孔隙时,由于较高的传质和传热性能从而获得好的 FT 反应性。

[0127] 对于本领域技术人员明显的是,可对本发明作出各种修饰和改变而不背离本发明的精神或范围。通过考虑本文公开的本发明的说明书和实施,本发明的其它实施方案对本领域技术人员是明显的。说明书和实施例意欲仅按示例进行理解,本发明的真实范围和精神由下面的权利要求书指出。

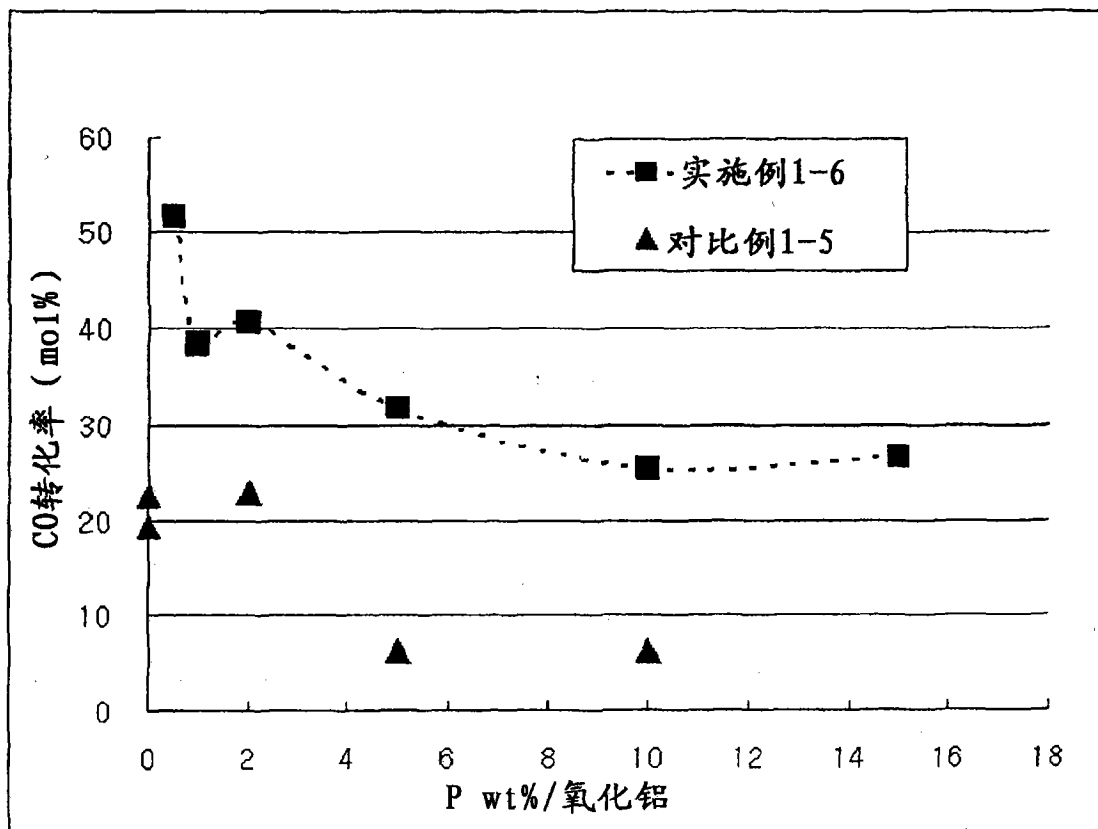


图 1

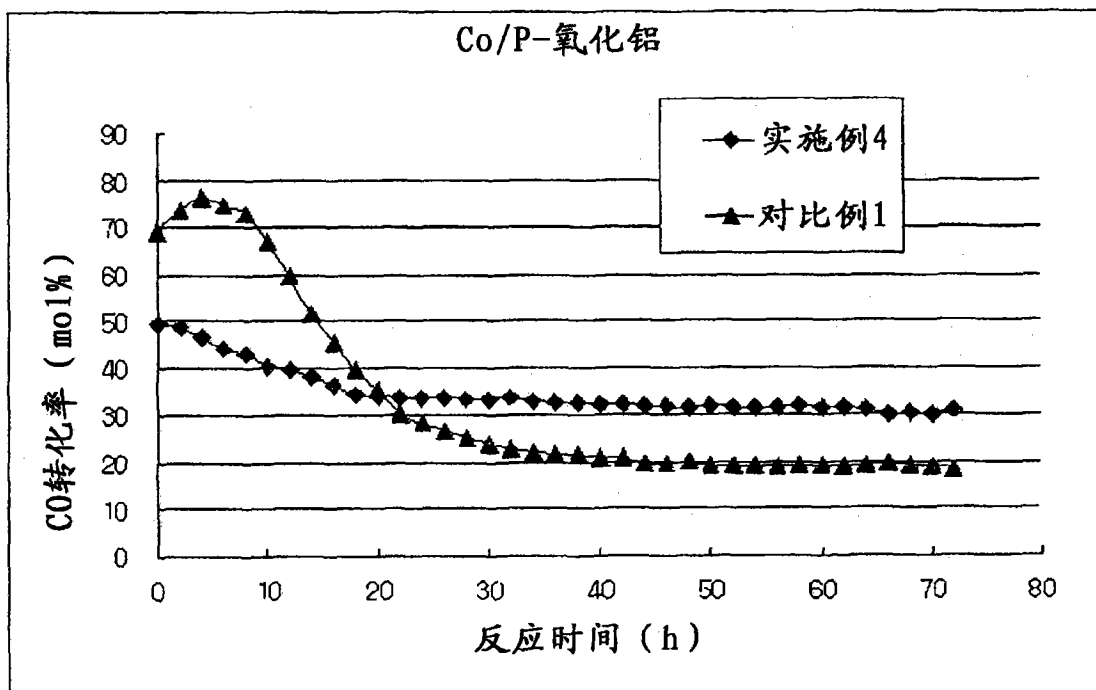


图 2

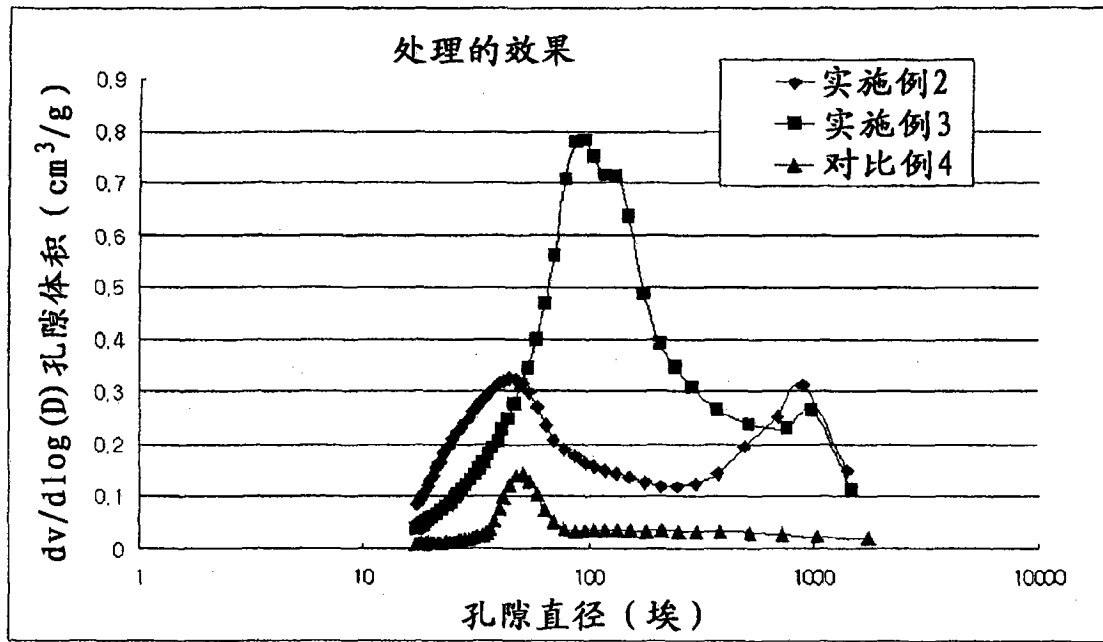


图 3