

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2017年10月12日 (12.10.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/173791 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 27/22 (2006.01) *C07C 11/06* (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01) *B01J 23/75* (2006.01)
C07C 11/02 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/100772
- (22) 国际申请日: 2016年9月29日 (29.09.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610210920.5 2016年4月6日 (06.04.2016) CN
- (71) 申请人: 中国科学院上海高等研究院 (SHANGHAI ADVANCED RESEARCH INSTITUTE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。山西潞安环保能源开发股份有限公司 (SHANXI LU'AN ENVIRONMENTAL ENERGY DEVELOPMENT CO.,LTD.) [CN/CN]; 中国山西省长治市襄垣县侯堡镇, Shanxi 046299 (CN)。
- (72) 发明人: 李正甲 (LI, Zhengjia); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。钟良枢 (ZHONG, Liangshu); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。孙予罕 (SUN, Yuhuan); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。于飞 (YU, Fei); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。安芸蕾 (AN, Yunlei); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。齐行振 (QI, Xingzhen); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。林铁军 (LIN, Tiejun); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。肖亚宁 (XIAO, Yaning); 中国上海市浦东新区海科路99号, Shanghai 201210 (CN)。
- (74) 代理人: 上海光华专利事务所 (J.Z.M.C. PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国上海市杨浦区国定路335号5022室余明伟, Shanghai 200433 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: COBALT CARBIDE-BASED CATALYST FOR DIRECT PREPARATION OF OLEFIN FROM SYNGAS, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂及其制备方法和应用

(57) Abstract: A cobalt carbide-based catalyst for direct preparation of olefin from syngas, as well as a preparation method therefor and an application thereof. The method for preparing the catalyst comprises the following steps: mixing a cobalt source with water or a cobalt source, an electron additive and water to obtain a first solution; mixing a precipitant with water to obtain a second solution; 2) adding the first solution and the second solution to water, or water and a structural additive, for precipitation, crystallization, separation, drying and calcination; and 3) reducing a solid obtained in step 2) in a reducing atmosphere, and then carbonizing in a carbonizing atmosphere. The prepared catalyst has good selectivity and high conversion rate in the reaction of olefin preparation by direct conversion of syngas.

(57) 摘要: 一种用于合成气直接转化制备烯烃的碳化钴基催化剂及其制备方法和应用, 催化剂的制备方法包括以下步骤: 1) 将钴源与水或者钴源、电子助剂与水混合得到第一溶液; 将沉淀剂与水混合得到第二溶液; 2) 将第一溶液和第二溶液加入水或者水和结构助剂中进行沉淀, 晶化, 分离, 干燥, 焙烧; 3) 将步骤2) 得到的固体在还原气氛中还原, 然后在碳化气氛中碳化。制得的催化剂在合成气直接转化制备烯烃反应中选择性好, 转化率高。



WO 2017/173791 A1

一种用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂及其制备方法和应用

技术领域

本发明涉及催化剂技术领域，具体涉及一种用于合成气直接转化制备烯烃的碳化钴基催化剂及其制备方法和应用。

背景技术

烯烃的生产是石油化工中最重要的部分之一。合成气(Syngas, 氢气 H_2 和一氧化碳 CO 的混合气体)费托合成作为一种潜在的非石油资源路线制备烯烃(Fischer-Tropsch to Olefins)受到了极大的关注。

费托合成是合成气转化利用的主要途径，当前费托合成工艺分两类：高温费托合成和低温费托合成。南非索萨(Sasol)公司的高温费托合成工艺使用 Fe 基催化剂，采用流化床反应器，温度在 $300-350^{\circ}C$ 之间，主要生产汽油和直链低分子量烷烃。低温费托合成使用 Fe 基或 Co 基催化剂，温度在 $200-240^{\circ}C$ 之间，主要生产高分子量直链烃。影响费托合成的因素有多种，如催化剂结构、反应器及反应条件等。就反应条件而言，反应温度、反应压力、空速及气体组成皆可能极大影响最终的催化性能。从热力学角度来说，反应温度主要影响的是反应化学平衡，温度越高，对 F-T 合成反应不一定有利。温度升高， CO 转化速率加快，但积炭反应为吸热反应，升高温度有利于积炭反应的发生，此外，若温度过高，易使催化剂超温烧结，缩短了使用寿命，严重时甚至会损坏装置。而从动力学角度考虑，温度升高，反应速度加快，同时副反应速度也随之加快。因此，合适的反应温度的寻求是十分有必要的，而操作温度取决于所用催化剂。对于压力对费托反应的影响，研究人员发现，增大压力一般可加快 F-T 合成反应速度加快，但副反应速度也加快。同时过大的压力需要高压容器，设备的投资费用高且能耗随之增大。总之，为得到最佳的费托催化性能，需要综合优化各种影响因素。

Krijn P. de Jong 等(文献 Science, 2012, 335, 835-838.)报道了 FTO 负载型铁基催化剂。该方法以惰性载体碳纳米管负载铁物种为催化剂，减弱载体与活性中心相互作用，从而提高烯烃选择性，其低碳烯烃选择性可达 61%，但甲烷选择性高达 23%，且反应活性较低，转化率约 1%。Yi Zhang 等(文献 ACS Catalysis, 2015, 5, 3905-3909.)报道了在实心 Fe_3O_4 微球表面进行 MnO_x 修饰，由于只有微球表面的 FeC_x 活性位参与反应进而降低了扩散限制的影响，该催化剂体现出高达 60.1%的低碳烯烃选择性，但催化剂制备方法较为繁琐。

Bruce C. Gates 等（文献 J. Am. Chem. Soc., 1980, 102, 2478–2480.）报道了利用 Cd 气体还原法在 A 型分子筛笼内负载 Co 团簇，发现该催化剂在 151 °C 下产物几乎以丙烯为主，但笼内的 Co 团簇很不稳定，随着反应的进行，易于迁移至笼外并发生团聚长大，最终体现出传统 Co 基费托性能。

上述文献中 FTO 催化剂普遍存在烯烃选择性不高，甲烷选择性过高的不足之处。因此，有必要研发性能优异的 FTO 催化剂，同时实现较高的烯烃选择性及较低的甲烷选择性。

发明内容

本发明的目的在于克服现有技术的缺陷，提供一种用于合成气直接转化制备烯烃的碳化钴基催化剂及其制备方法和应用，该制备方法简单，所制得的催化剂选择性好，转化率高。

本发明是通过以下技术方案实现的：

本发明第一方面提供一种用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂的制备方法，包括以下步骤：

- 1) 将钴源与水或者钴源、电子助剂与水混合得到第一溶液；将沉淀剂与水混合得到第二溶液；
- 2) 将第一溶液和第二溶液加入水或者水和结构助剂中进行沉淀，晶化，分离，干燥，焙烧；
- 3) 将步骤 2) 得到的固体在还原气氛中还原，然后在碳化气氛中碳化。

所述分离可以为过滤分离或离心分离。

优选的，还包括将步骤 3) 得到的固体通过等体积浸渍法添加碱金属助剂，干燥，焙烧；或者将步骤 2) 得到的固体通过等体积浸渍法添加碱金属助剂，干燥，焙烧后再在还原气氛中还原。

更优选的，所述碱金属助剂为碱金属碱和/或碱金属盐。

所述碱金属助剂可以为本领域所公知的碱金属碱和/或碱金属盐。所述碱金属碱可以为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化铷及氢氧化铯。所述碱金属盐可以为硝酸锂、碳酸锂、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铷、硝酸铯等。

更优选的，还包括以下特征中任一项或多项：

- 1) 钴源以 Co 计，钴源与碱金属助剂的摩尔比为 1:0.001~0.5，更优选为 1:0.001~0.1，如 1:0.001~0.01、1:0.01~0.1 或 1:0.1~0.5；

2) 干燥温度为 60~120 °C, 更优选为 60~100 °C, 干燥时间为 4~48 小时, 更优选为 4~24 小时;

3) 焙烧温度为 200~500 °C, 更优选为 300~500 °C, 焙烧时间为 1~24 小时, 更优选为 1~12 小时。

优选的, 还包括以下特征中任一项或多项:

- 1) 所述钴源为有机钴源和/或无机钴源;
- 2) 所述电子助剂选自过渡金属盐、碱土金属盐和稀土金属盐中的一种或多种;
- 3) 所述沉淀剂为碱和/或碱性盐;
- 4) 所述结构助剂选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁和碳材料中的一种或多种。

所述钴源可以为本领域所公知的各种能够得到钴氧化物的有机钴源和/或无机钴源。所述有机钴源可以为甲酸钴、乙酸钴等有机钴源中的一种或多种; 所述无机钴源可以为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴等无机钴源中的一种或多种。更优选为硝酸钴和/或氯化钴。

所述电子助剂可以为本领域所公知的过渡金属助剂、碱土金属助剂及稀土金属助剂中的一种或多种。所述过渡金属助剂可以为钒、铬、锰等过渡金属中的一种或多种; 所述碱土金属助剂可以为铍、镁、钙、锶和钡中的一种或多种; 所述稀土金属助剂可以为镧系金属、铈和钇中的一种或多种。更优选为锰、镧和铈中的一种或多种。

所述沉淀剂可以为本领域所公知的碱和/或碱性盐。所述碱可以为氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氨水等碱中的一种或多种; 所述碱性盐可以为碳酸钠、碳酸铵、碳酸氢钠、碳酸钾等碱性盐中的一种或多种。更优选为碳酸钠和/或碳酸铵。

所述结构助剂可以为本领域所公知的载体中的一种或多种。所述载体可以为氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁、碳材料等载体中的一种或多种。更优选为碳材料和/或氧化锆。

优选的, 还包括以下特征中任一项或多项:

- 1) 步骤 1) 中, 钴源以 Co 计, 钴源:电子助剂:水的摩尔比为 1:0~10:1~1000; 更优选为 1:0~5:1~1000; 进一步更优选为 1:0~5:25~1000; 再进一步更优选为 1:0~2:25~500; 如: 钴源:电子助剂的摩尔比为 1:0~0.1、1:0.1~0.2、1:0.2~0.3、1:0.3~0.5、1:0.5~1、1:1~2、1:2~5 或 1:5~10, 钴源: 水的摩尔比为 1: 1~25、1: 25~35、1:35~40、1: 40~50、1: 50~60、1:60~100、1: 100~500 或 1: 500~1000;
- 2) 步骤 1) 中, 沉淀剂与水的摩尔比为 1:1~1000; 更优选为 1:25~800; 如: 1:1~25、

1:25~30、1:30~50、1:50~75、1:75~100、1:100~200、1:200~500、1:500~800 或 1:800~1000;

3) 步骤 2) 中, 当第一溶液和第二溶液加入水时, 钴:水的质量比为 1:1~1000; 如: 1:1~10、1:10~20、1:20~50、1:50~80、1:80~100、1:100~110、1:110~150、1:150~250、1:250~500、1:500~800、1:800~900 或 1:900~1000;

4) 步骤 2) 中, 当第一溶液和第二溶液加入水和结构助剂时, 结构助剂: 钴:水的质量比为 1:0.05~1:1~1000; 更优选为 1:0.1~0.5:10~1000, 如: 结构助剂: 钴的质量比为 1:0.05~0.1、1:0.1~0.2、1:0.2~0.3、1:0.3~0.4、1:0.4~0.5、1:0.5~0.8 或 1:0.8~1; 结构助剂: 水的质量比为 1:10~100、1:100~500、1:500~800 或 1:800~1000。质量比中的水是指步骤 2) 中加入的水。

优选的, 还包括以下特征中任一项或多项:

1) 步骤 2) 中, 沉淀温度为 0~90 °C, 更优选为 0~80 °C, pH 控制在 7~12, 更优选为 7~10; 如: 沉淀温度为 0~15°C、15~20 °C、20~25 °C、25~30 °C、30~50 °C、50~60 °C、60~80°C 或 80~90 °C; pH 控制在 7~7.5、7.5~8、8~9、9~10 或 10~12;

2) 步骤 2) 中, 晶化温度为 0~200 °C, 更优选为 30~180 °C, 晶化时间为 1~72 小时, 更优选为 2~48 小时; 如: 晶化温度为 0~30°C、30~60°C、60~70°C、70~80°C、80~100°C、100~120°C、120~150°C、150~180°C 或 180~200 °C; 晶化时间为 1~2 小时、2~4 小时、4~5 小时、5~6 小时、6~10 小时、10~12 小时、12~48 小时或 48~72 小时;

3) 步骤 2) 中, 干燥温度为 60~120 °C, 更优选为 60~100 °C, 干燥时间为 4~48 小时, 更优选为 4~24 小时; 如: 干燥温度为 60~80°C、80~100°C 或 100~120 °C; 干燥时间为 4~10 小时、10~12 小时、12~24 小时或 24~48 小时;

4) 步骤 2) 中, 焙烧温度为 200~500 °C, 更优选为 300~500 °C, 焙烧时间为 1~24 小时, 更优选为 1~12 小时; 如: 焙烧温度为 200~300°C、300~330 °C、330~400 °C 或 400~500 °C; 焙烧时间为 1~3、3~4、4~5、5~6、6~12 或 12~24;

5) 步骤 3) 中, 还原条件为: 还原温度为 100~600 °C, 更优选为 300~500 °C, 还原压力为 0.1~10 MPa, 更优选为 0.1~1 MPa, 体积空速为 500~100000 h⁻¹, 优选为 2000~10000 h⁻¹, 还原时间为 1~24 小时, 更优选为 1~12 小时; 如: 还原温度为 100~250°C、250~300 °C、300~400°C、400~500°C 或 500~600°C; 还原压力为 0.1~0.7MPa、0.7~0.8MPa、0.8~1MPa、1~2MPa、2~3MPa、3~5MPa、5~6MPa、6~7MPa、7~8MPa 或 8~10MPa; 体积空速为 500~2000 h⁻¹、2000~4000 h⁻¹、4000~5000 h⁻¹、

5000~8000 h⁻¹、8000~10000h⁻¹；还原时间为 1~4 小时、4~5 小时、5~8 小时、8~12 小时或 12~24 小时；

6) 步骤 3) 中，碳化条件为：碳化温度为 100~500 °C，更优选为 150~300 °C，碳化压力为 0.1~10 MPa，更优选为 0.1~1 MPa，体积空速为 500~100000 h⁻¹，更优选为 2000~10000 h⁻¹，碳化时间为 1~72 小时，更优选为 1~48 小时；如：碳化温度为 100~150 °C、150~200 °C、200~250 °C、250~300 °C、300~320 °C、320~350 °C、350~400 °C 或 400~500 °C；碳化压力为 0.1~0.2MPa、0.2~0.5MPa、0.5~0.9MPa、0.9~1MPa、1~2MPa、2~4MPa、4~5MPa、5~7MPa、7~8MPa 或 8~10MPa；体积空速为 500~2000 h⁻¹、2000~8000 h⁻¹、8000~10000 h⁻¹、10000~20000 h⁻¹ 或 20000~100000 h⁻¹；碳化时间为 1~4 小时、4~6 小时、6~8 小时、8~12 小时、12~18 小时、18~24 小时、24~48 小时或 48~72 小时。

步骤 3) 中所述还原气氛可以为本领域所公知的还原气中的一种或多种。优选的，步骤 3) 中，所述还原气氛为氢气、一氧化碳、氢气或一氧化碳与惰性气体任意比例的混合气。更优选的，所述还原气氛为氢气和/或 10 %氢气氩气混合气。

步骤 3) 中所述碳化气氛可以为本领域所公知的碳化气氛中的一种或多种。优选的，步骤 3) 中，所述碳化气氛为一氧化碳、一氧化碳与其他气体混合气，所述其他气体为氢气和/或惰性气体。更优选为一氧化碳和/或合成气。

本发明第二方面提供一种用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂，采用上述任一项所述的制备方法制得。

本发明第三方面提供一种上述用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂的应用，用于合成气直接制备烯烃，反应条件：反应温度为 150~500 °C，优选为 200 °C~300 °C，反应压力以为 0.1~10 MPa，优选为 0.1~1 MPa，体积空速为 500~100000 h⁻¹，优选为 1000~40000 h⁻¹，H₂ 与 CO 摩尔比为 1:10~10:1，优选为 1:3~3:1；如：反应温度为 150~200 °C、200~230 °C、230~240 °C、240~250 °C、250~260 °C、260~270 °C、270~300 °C 或 300~500 °C；反应压力为 0.1~0.5 MPa、0.5~1 MPa 或 1~10 MPa；体积空速为 500~1000 h⁻¹、1000~2000 h⁻¹、2000~4000 h⁻¹ 或 4000~100000 h⁻¹；H₂ 与 CO 摩尔比为 1:10~1:3、1:3~2:1、2:1~3:1 或 3:1~10:1。

优选的，所述反应在固定床、浆态床或流化床中进行。更优选的，所述反应在固定床中进行。

上述技术方案中，所述沉淀的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在一定的温度及 pH 下以一定滴加速率进行双滴法或单滴法。

上述技术方案中，所述晶化的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在一定的温度下搅拌或水热法晶化一定时间。

上述技术方案中，所述干燥的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在一定的温度下干燥一定的时间。所述干燥可以在真空条件、空气气氛以及惰性气氛下进行。

上述技术方案中，所述焙烧的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在一定的温度下焙烧一定的时间。所述焙烧可以在真空条件、空气气氛以及惰性气氛下进行。

上述技术方案中，所述还原的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在一定的温度体积空速还原气氛下还原一定的时间。

上述技术方案中，所述碳化的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在一定的温度体积空速碳化气氛下碳化一定的时间。

上述技术方案中，所述等体积浸渍的方法为本领域技术人员所公知的方法。例如在按一定比例配置溶液，在一定的温度下干燥一定的时间，一定温度下焙烧一定时间。所述干燥可以在真空条件、空气气氛以及惰性气氛下进行；所述焙烧可以在真空条件、空气气氛以及惰性气氛下进行。

本发明用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂的制备方法，通过先将活性中心钴源与电子助剂的混合溶解形成混合溶液，再以沉淀剂溶液沉淀于载体上，通过精确控制沉淀温度及沉淀 pH 值，制备所得催化剂低温还原温和碳化处理后，所得的碳化钴基催化剂具有较高的烯烃选择性，较低的甲烷选择性，较高的转化率。

附图说明

图 1 为实施例 1 中所得催化剂 X 射线衍射谱图，可知该催化剂为 Co_2C 。

具体实施方式

以下通过特定的具体实例说明本发明的技术方案。应理解，本发明提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还存在其他方法步骤或在这些明确提到的步骤之间还可以插入其他方法步骤；还应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。而且，除非另有说明，各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具，而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围，其相对关系的改变或调整，在无实质变更技术内容的情况下，当亦视为本发明可实施的范畴。

本发明技术细节由下述实施例加以详尽描述。需要说明的是所举的实施例，其作用只

是进一步说明本发明的技术特征，而不是限定本发明。

【实施例 1】

按硝酸钴:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 60 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:10 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 60 °C 下晶化 2 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 4 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C, 0.1 MPa, 还原 4 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 CO 气氛中 250 °C, 0.1 MPa, 碳化 6 小时, 空速为 8000 h⁻¹, X 射线衍射谱图见图 1, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 240 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 2】

按硝酸钴:硝酸锰:水=1:5:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:100 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 30 °C 下晶化 4 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 3 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 300 °C, 1 MPa, 还原 5 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 CO 气氛中 250 °C, 0.1 MPa, 碳化 8 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 以 H₂/CO=10 的合成气为原料气, 260 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 3】

按乙酸钴:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:1000 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 60 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:20 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 180 °C 下晶化 2 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 4 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C, 10 MPa, 还原 4 小时, 空速为 10000 h⁻¹, 在 CO 气氛中 250 °C, 0.1 MPa, 碳化 6 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 以 H₂/CO=0.1 的合成气为原料气, 240 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 4】

按甲酸钴:水=1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:500 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 60 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:1000 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在

温度为 60 °C 下晶化 2 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 4 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C，0.1 MPa，还原 4 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 250 °C，10 MPa，碳化 6 小时，空速为 10000 h⁻¹，以 H₂/CO=1:3 的合成气为原料气，240 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 5】

按硝酸钴:水=1: 25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。氢氧化钾:水=1:1 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 60 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:500 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 2 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 4 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C，0.1 MPa，还原 4 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 250 °C，5 MPa，碳化 6 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=3 的合成气为原料气，240 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 6】

按硝酸钴:水=1: 50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。氢氧化钠:水=1:75 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 60 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:50 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 2 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 5 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C，5 MPa，还原 4 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 250 °C，0.1 MPa，碳化 4 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，250 °C 反应，0.1 MPa，空速为 40000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 7】

按硝酸钴:水=1: 50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸铵:水=1:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 80 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:900 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 2 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 5 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C，1 MPa，还原 4 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 250 °C，1 MPa，碳化 12 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，230 °C 反应，0.1 MPa，空速为 500 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 8】

按硝酸钴:水=1: 50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸氢钠:水=1:50 的摩尔比充

分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 80 °C 下，pH 控制在 9，按照钴:水=1:80 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 2 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 12 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 5 小时。在纯 H₂ 气氛中 250 °C，0.1 MPa，还原 4 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 300 °C，10 MPa，碳化 6 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，250 °C 反应，0.1 MPa，空速为 1000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 9】

按硝酸钴:硝酸镧:水=1:0.5:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 20 °C 下，pH 控制在 7.5，按照钴:水=1:10 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 4 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 3 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 500 °C，1 MPa，还原 5 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 350 °C，2 MPa，碳化 6 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，270 °C 反应，0.1 MPa，空速为 100000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 10】

按硝酸钴:硝酸铈:水=1:0.3:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:800 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:110 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 4 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 4 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 300 °C，3 MPa，还原 5 小时，空速为 500 h⁻¹，在 CO 气氛中 350 °C，8 MPa，碳化 12 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，260 °C 反应，10 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 11】

按硝酸钴:偏钒酸铵:水=1:0.1:1000 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:1000 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 20 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:100 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 2 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 4 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 300 °C，8 MPa，还原 1 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 CO 气氛中 300 °C，0.1 MPa，碳化 12 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，150 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表

1。

【实施例 12】

按硝酸钴:铬酸钾:水=1:0.3:1 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:50 的质量比配置一定量的去离子水, 将两种溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 60 °C 下晶化 5 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 5 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 100 °C, 5 MPa, 还原 24 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 CO 气氛中 400 °C, 7 MPa, 碳化 6 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 240 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 13】

按硝酸钴:硝酸镧:水=1:10:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 15 °C 下, pH 控制在 7.5, 按照钴:水=1:100 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 70 °C 下晶化 6 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时, 将干燥所得固体于 300 °C 焙烧 5 小时。在 H₂ 气氛中 600 °C, 0.1 MPa, 还原 5 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 250 °C, 7 MPa, 碳化 6 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 500 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 14】

按硝酸钴:氯化镁:水=1:0.2:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 25 °C 下, pH 控制在 9, 按照钴:水=1:80 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 70 °C 下晶化 6 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时, 将干燥所得固体于 300 °C 焙烧 5 小时。在 H₂ 气氛中 300 °C, 10 MPa, 还原 5 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 300 °C, 0.1 MPa, 碳化 72 小时, 空速为 500 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 260 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 15】

1) 按乙酸钴:硝酸铈:水=1:5:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸铵:水=1:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化锆以质量计, 与水按照氧化锆:钴:水=1:0.05:10 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下, pH 控制在 9, 将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后, 在温度为 150 °C 下晶化 72 小时,

过滤或离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 48 小时，将干燥所得固体于 500 °C 焙烧 4 小时。在纯 H₂ 气氛中 300 °C，10 MPa，还原 5 小时，空速为 4000 h⁻¹，在 10 %CO/He 气氛中 250 °C，10 MPa，碳化 12 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，270 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 16】

1) 按氯化钴:硝酸镧:水=1:2:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钾:水=1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 活性炭以质量计，与水按照活性炭:钴:水=1:0.3:1000 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 50 °C 下，pH 控制在 7.5，将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后，在温度为 100 °C 下晶化 10 小时，离心分离，并将所得固体产物于 120 °C 干燥 48 小时，将干燥所得固体于 300 °C 焙烧 4 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 300 °C，6 MPa，还原 5 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 10 %CO/He 气氛中 100 °C，0.1 MPa，碳化 1 小时，空速为 2000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，240 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 17】

1) 按硝酸钴:硝酸镁:水=1:1:50 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸铵:水=1:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化硅以质量计，与水按照氧化硅:钴:水=1:1:1 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 0 °C 下，pH 控制在 7，将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后，在温度为 120 °C 下晶化 12 小时，过滤或离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 24 小时，将干燥所得固体于 400 °C 焙烧 6 小时。在纯 H₂ 气氛中 400 °C，2 MPa，还原 12 小时，空速为 2000 h⁻¹，在 10 %CO/He 气氛中 500 °C，2 MPa，碳化 6 小时，空速为 2000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，300 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 18】

1) 按乙酸钴:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。氢氧化钾:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 二氧化钛以质量计，与水按照二氧化钛:钴:水=1:0.4:800 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下，pH 控制在 10，将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后，在温度为 80 °C 下晶化 72 小时，离心分离，并将所得固体产物于 60 °C 干燥 48 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 12 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 400 °C，0.1 MPa，还原 8 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 10 %CO/He 气氛中 250 °C，2 MPa，碳化 6 小时，空速为 100000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，200 °C

反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 19】

1) 按硝酸钴:水=1:35 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钾:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化铝以质量计, 与水按照二氧化钛:钴:水=1:0.8:1000 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下, pH 控制在 9, 将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后, 在温度为 80 °C 下晶化 72 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 48 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 12 小时。在 10 %CO/Ar 气氛中 400 °C, 0.1 MPa, 还原 8 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 320 °C, 5 MPa, 碳化 18 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 200 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 20】

1) 按硝酸钴:水=1:40 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钾:水=1:30 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化铝以质量计, 与水按照二氧化钛:钴:水=1:1:500 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下, pH 控制在 9, 将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后, 在温度为 80 °C 下晶化 72 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 48 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 12 小时。在 10 %CO/Ar 气氛中 400 °C, 0.1 MPa, 还原 8 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 300 °C, 10 MPa, 碳化 24 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 200 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 21】

按硝酸钴:硝酸锰:水=1:0.5:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:800 的质量比配置一定量的去离子水, 将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后, 在温度为 60 °C 下晶化 4 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 3 小时。在 10 %H₂/Ar 气氛中 300 °C, 7 MPa, 还原 5 小时, 空速为 8000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 150 °C, 4 MPa, 碳化 48 小时, 空速为 2000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 230 °C 反应, 1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 22】

按硝酸钴:硝酸锰:水=1:0.5:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下, pH 控制在 8, 按照钴:水=1:150

的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 4 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 3 小时。在 H₂ 气氛中 300 °C，6 MPa，还原 5 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 10 %CO/He 气氛中 400 °C，0.1 MPa，碳化 24 小时，空速为 20000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，240 °C 反应，0.5 MPa，空速为 4000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 23】

按硝酸钴:硝酸锰:水=1:0.5:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:250 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 4 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 3 小时。在 H₂ 气氛中 300 °C，0.1 MPa，还原 5 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 10 %CO/Ar 气氛中 350 °C，0.5 MPa，碳化 12 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，240 °C 反应，0.5 MPa，空速为 4000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 24】

按硝酸钴:硝酸锰:水=1:0.5:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钠:水=1:25 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。在沉淀温度为 30 °C 下，pH 控制在 8，按照钴:水=1:500 的质量比配置一定量的去离子水，将第一溶液和第二溶液同时滴加入去离子水中。滴加完毕后，在温度为 60 °C 下晶化 4 小时，离心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 10 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 3 小时。将焙烧所得固体按钴源:氢氧化钠=1:0.001 的摩尔比进行等体积浸渍，于 60 °C 干燥 24 小时，将干燥所得固体于 400 °C，0.7 MPa，焙烧 3 小时。在 H₂ 气氛中 300 °C，0.2 MPa，还原 5 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 10 %CO/Ar 气氛中 200 °C 碳化 6 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，240 °C 反应，1 MPa，空速为 4000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

【实施例 25】

1) 按乙酸钴:硝酸镁:水=1:1:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸铵:水=1:200 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化锆以质量计，与水按照氧化锆:钴:水=1:0.2:10 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下，pH 控制在 9，将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后，在温度为 100 °C 下晶化 12 小时，过滤或离心分离，并将所得固体产物于 120 °C 干燥 4 小时，将干燥所得固体于 400 °C 焙烧 5 小时。在纯 H₂ 气氛中 300 °C，0.1 MPa，还原 5 小时，空速为 4000 h⁻¹，在 10 %CO/N₂ 气氛

中 150 °C, 0.9 MPa, 碳化 48 小时, 空速为 8000 h⁻¹。将碳化所得固体按钴源:碳酸钠=1:0.5 的摩尔比进行等体积浸渍, 于 80 °C 干燥 24 小时, 将干燥所得固体于 400 °C 焙烧 3 小时。以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 270 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 26】

1) 按硝酸钴:水=1:60 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钾:水=1:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化铝以质量计, 与水按照二氧化钛:钴:水=1:0.4:100 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下, pH 控制在 8, 将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后, 在温度为 80 °C 下晶化 72 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 80 °C 干燥 48 小时, 将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 12 小时。将焙烧所得固体按钴源:氢氧化锂=1:0.01 的摩尔比进行等体积浸渍, 于 100 °C 干燥 12 小时, 将干燥所得固体于 300 °C 焙烧 6 小时。在 10 %CO/Ar 气氛中 400 °C, 0.8 MPa, 还原 8 小时, 空速为 5000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 300 °C, 0.1 MPa, 碳化 18 小时, 空速为 10000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 300 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 27】

1) 按硝酸钴:水=1:500 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钾:水=1:100 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化铝以质量计, 与水按照二氧化钛:钴:水=1:0.1:100 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下, pH 控制在 8, 将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后, 在温度为 0 °C 下晶化 1 小时, 离心分离, 并将所得固体产物于 100 °C 干燥 48 小时, 将干燥所得固体于 200 °C 焙烧 24 小时。将焙烧所得固体按钴源:氢氧化锂=1:0.1 的摩尔比进行等体积浸渍, 于 100 °C 干燥 12 小时, 将干燥所得固体于 300 °C 焙烧 6 小时。在 10 %CO/Ar 气氛中 400 °C, 0.8 MPa, 还原 8 小时, 空速为 5000 h⁻¹, 在 10 %CO/He 气氛中 300 °C, 0.1 MPa, 碳化 18 小时, 空速为 10000 h⁻¹, 以 H₂/CO=2 的合成气为原料气, 300 °C 反应, 0.1 MPa, 空速为 2000 h⁻¹, 其实验结果列于表 1。

【实施例 28】

1) 按硝酸钴:水=1:40 的摩尔比充分搅拌溶解得到第一溶液。碳酸钾:水=1:30 的摩尔比充分搅拌溶解得到第二溶液。2) 氧化铝以质量计, 与水按照二氧化钛:钴:水=1:0.5:500 的质量比充分搅拌均匀。在沉淀温度为 90 °C 下, pH 控制在 9, 将步骤 1) 所得的第一溶液和第二溶液同时滴加入步骤 2) 所得液体中。滴加完毕后, 在温度为 200 °C 下晶化 48 小时, 离

心分离，并将所得固体产物于 80 °C 干燥 48 小时，将干燥所得固体于 330 °C 焙烧 1 小时。在 10 %CO/Ar 气氛中 400 °C，0.1 MPa，还原 8 小时，空速为 8000 h⁻¹，在 10 %CO/He 气氛中 300 °C，10 MPa，碳化 24 小时，空速为 8000 h⁻¹，以 H₂/CO=2 的合成气为原料气，200 °C 反应，0.1 MPa，空速为 2000 h⁻¹，其实验结果列于表 1。

表 1 实施例催化剂反应结果

实施例序 号	CO 转化 率 (C %)	烃类中甲 烷选择性 (C %)	烃类中烯 烃选择性 (C %)	烯烃产物分布 (C %)			
				C ₂ 烯	C ₃ 烯	C ₄ 烯	C ₅₊ 烯
1	8	15	76	13	55	16	16
2	58	6	81	28	22	23	27
3	5	16	69	18	57	23	2
4	10	18	74	16	38	24	22
5	3	20	72	22	29	28	21
6	7	18	68	18	35	25	22
7	12	15	81	13	38	26	23
8	20	10	67	18	36	26	20
9	32	23	73	15	42	25	18
10	28	21	78	19	35	25	21
11	22	19	79	22	40	20	18
12	35	30	80	31	32	21	16
13	27	25	83	43	21	19	17
14	45	19	72	28	43	18	11
15	38	11	75	17	39	23	21
16	32	12	81	21	36	23	20
17	12	19	65	30	35	18	17
18	29	20	82	30	41	16	13
19	33	21	79	21	35	23	21
20	18	19	59	16	35	28	21

21	52	4	86	21	42	19	18
22	45	8	79	15	37	24	24
23	38	12	84	18	37	26	19
24	42	16	76	23	41	26	10
25	23	23	82	23	51	18	8
26	61	43	32	50	31	11	8
27	20	31	60	32	25	28	15
28	30	15	80	22	35	24	19

由表 1 可以看出，本催化剂可有效用于合成气直接制烯烃，该催化剂具有较高的反应活性，较高的烯烃选择性及较低的甲烷选择性。

以上所述，仅为本发明的较佳实施例，并非对本发明任何形式上和实质上的限制，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员，在不脱离本发明方法的前提下，还将可以做出若干改进和补充，这些改进和补充也应视为本发明的保护范围。凡熟悉本专业的技术人员，在不脱离本发明的精神和范围的情况下，当可利用以上所揭示的技术内容而做出的些许更动、修饰与演变的等同变化，均为本发明的等效实施例；同时，凡依据本发明的实质技术对上述实施例所作的任何等同变化的更动、修饰与演变，均仍属于本发明的技术方案的范围。

权利要求书

- 1、一种用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
 - 1) 将钴源与水或者钴源、电子助剂与水混合得到第一溶液；将沉淀剂与水混合得到第二溶液；
 - 2) 将第一溶液和第二溶液加入水或者水和结构助剂中进行沉淀，晶化，分离，干燥，焙烧；
 - 3) 将步骤 2) 得到的固体在还原气氛中还原，然后在碳化气氛中碳化。
- 2、根据权利要求 1 所述的制备方法，其特征在于，还包括将步骤 3) 得到的固体通过等体积浸渍法添加碱金属助剂，干燥，焙烧；或者将步骤 2) 得到的固体通过等体积浸渍法添加碱金属助剂，干燥，焙烧后再在还原气氛中还原。
- 3、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述碱金属助剂为碱金属碱和/或碱金属盐。
- 4、根据权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，还包括以下特征中任一项或多项：
 - 1) 钴源以 Co 计，钴源与碱金属助剂的摩尔比为 1:0.001~0.5；
 - 2) 干燥温度为 60~120 °C，干燥时间为 4~48 小时；
 - 3) 焙烧温度为 200~500 °C，焙烧时间为 1~24 小时。
- 5、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，还包括以下特征中任一项或多项：
 - 1) 所述钴源为有机钴源和/或无机钴源；
 - 2) 所述电子助剂选自过渡金属盐、碱土金属盐和稀土金属盐中的一种或多种；
 - 3) 所述沉淀剂为碱和/或碱性盐；
 - 4) 所述结构助剂选自氧化铝、氧化硅、氧化钛、氧化锆、氧化镁和碳材料中的一种或多种。
- 6、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，还包括以下特征中任一项或多项：
 - 1) 步骤 1) 中，钴源以 Co 计，钴源:电子助剂:水的摩尔比为 1:0~10:1~1000；
 - 2) 步骤 1) 中，沉淀剂与水的摩尔比为 1:1~1000；
 - 3) 步骤 2) 中，当第一溶液和第二溶液加入水时，钴:水的质量比为 1:1~1000；
 - 4) 步骤 2) 中，当第一溶液和第二溶液加入水和结构助剂时，结构助剂:钴:水的质量比为 1:0.05~1:1~1000。

- 7、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，还包括以下特征中任一项或多项：
- 1) 步骤 2) 中，沉淀温度为 0~90 °C，pH 控制在 7~12；
 - 2) 步骤 2) 中，晶化温度为 0~200 °C，晶化时间为 1~72 小时；
 - 3) 步骤 2) 中，干燥温度为 60~120 °C，干燥时间为 4~48 小时；
 - 4) 步骤 2) 中，焙烧温度为 200~500 °C，焙烧时间为 1~24 小时；
 - 5) 步骤 3) 中，还原条件为：还原温度为 100~600 °C，还原压力为 0.1~10 MPa，体积空速为 500~100000 h⁻¹，还原时间为 1~24 小时；
 - 6) 步骤 3) 中，碳化条件为：碳化温度为 100~500 °C，碳化压力为 0.1~10 MPa，体积空速为 500~100000 h⁻¹，碳化时间为 1~72 小时。
- 8、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 3) 中，所述还原气氛为氢气、一氧化碳、氢气或一氧化碳与惰性气体任意比例的混合气。
- 9、根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其特征在于，步骤 3) 中，所述碳化气氛为一氧化碳、一氧化碳与其他气体混合气，所述其他气体为氢气和/或惰性气体。
- 10、一种用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂采用权利要求 1 至 9 任一项所述的制备方法制得。
- 11、一种根据权利要求 10 所述的用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂的应用，其特征在于，用于合成气直接制备烯烃，反应条件：反应温度为 150~500 °C，反应压力以为 0.1~10 MPa，体积空速为 500~100000 h⁻¹，H₂ 与 CO 摩尔比为 1:10~10:1。
- 12、根据权利要求 11 所述的用于合成气直接制备烯烃的碳化钴基催化剂的应用，其特征在于，所述反应在固定床、浆态床或流化床中进行。

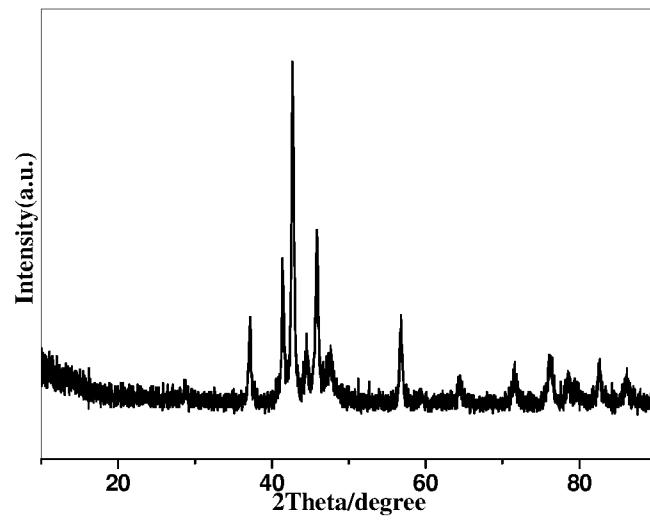


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/100772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J 27/22 (2006.01) i; C07C 1/04 (2006.01) i; C07C 11/02 (2006.01) i; C07C 11/06 (2006.01) i; B01J 23/75 (2006.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J 27/-; B01J 23/-; C07C 1/-; C07C 11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNKI; WPI; EPODOC: Fischer-Tropsch, cobalt, synthesis gas, Fischer, Tropsch, olefin, cobal, carboniz+, reduc+, activat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 105107523 A (SHANGHAI ADVANCED RESEARCH INSTITUTE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.), 02 December 2015 (02.12.2015), description, paragraphs [0030]-[0058]	1-12
Y	CN 102770204 A (JXTG NIPPON OIL & ENERGY CORPORATION), 07 November 2012 (07.11.2012), claims 1, description, paragraphs [0027], [0040]-[0046] and [0089], embodiment 1 and comparative example 1	1-12
Y	US 6509382 B1 (INST FRANCAIS DU PETROLE et al.), 21 January 2003 (21.01.2003), claims 1-4	1-12
PX	CN 105772049 A (SHANGHAI ADVANCED RESEARCH INSTITUTE, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.), 20 July 2016 (20.07.2016), claims 1-12	1-12

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
13 December 2016 (13.12.2016)

Date of mailing of the international search report
12 January 2017 (12.01.2017)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
PAN, Hui
Telephone No.: (86-10) **62084769**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/100772

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102770204 A	07 November 2012	RU 2556211 C2	10 July 2015
		CN 102770204 B	12 November 2014
		AU 2011219264 A1	06 September 2012
		WO 2011105118 A1	01 September 2011
		US 2013041052 A1	14 February 2013
		ZA 201206409 B	27 March 2013
		JP 5676120 B2	25 February 2015
		US 8557879 B2	15 October 2013
		AU 2011219264 B2	14 July 2016
		JP 2011177626 A	15 September 2011
		MY 156584 A	15 March 2016
		CA 2790389 A1	01 September 2011
		RU 2012141026 A	10 April 2014
		ZA 201206409 A	24 April 2013
		VN 31686 A	26 November 2012
		ID 201300213 A	31 January 2013
US 6509382 B1	21 January 2003	CA 2326645 A1	22 May 2001
		CA 2326645 C	09 June 2009
		EP 1101531 B1	25 June 2014
		FR 2801228 A1	25 May 2001
		FR 2801228 B1	28 December 2001
CN 105772049 A	20 July 2016	EP 1101531 A1	23 May 2001
		None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>B01J 27/22(2006.01)i; C07C 1/04(2006.01)i; C07C 11/02(2006.01)i; C07C 11/06(2006.01)i; B01J 23/75(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>B01J 27/-; B01J 23/-; C07C 1/-; C07C 11/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;CNKI;WPI;EPODOC:合成气, 费托, 烯, 钴, 碳化, 炭化, 还原, 活化, synthesis gas, Fischer, Tropsch, olefin, cobal, carboniz+, reduc+, activat+</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105107523 A (中国科学院上海高等研究院等) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第[0030]-[0058]段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102770204 A (吉坤日矿日石能源株式会社) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 权利要求1, 说明书第[0027], [0040]-[0046], [0089]段, 实施例1, 比较例1</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 6509382 B1 (INST FRANCAIS DU PETROLE等) 2003年 1月 21日 (2003 - 01 - 21) 权利要求1-4</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105772049 A (中国科学院上海高等研究院等) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-12</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 105107523 A (中国科学院上海高等研究院等) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第[0030]-[0058]段	1-12	Y	CN 102770204 A (吉坤日矿日石能源株式会社) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 权利要求1, 说明书第[0027], [0040]-[0046], [0089]段, 实施例1, 比较例1	1-12	Y	US 6509382 B1 (INST FRANCAIS DU PETROLE等) 2003年 1月 21日 (2003 - 01 - 21) 权利要求1-4	1-12	PX	CN 105772049 A (中国科学院上海高等研究院等) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-12	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 105107523 A (中国科学院上海高等研究院等) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第[0030]-[0058]段	1-12															
Y	CN 102770204 A (吉坤日矿日石能源株式会社) 2012年 11月 7日 (2012 - 11 - 07) 权利要求1, 说明书第[0027], [0040]-[0046], [0089]段, 实施例1, 比较例1	1-12															
Y	US 6509382 B1 (INST FRANCAIS DU PETROLE等) 2003年 1月 21日 (2003 - 01 - 21) 权利要求1-4	1-12															
PX	CN 105772049 A (中国科学院上海高等研究院等) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 权利要求1-12	1-12															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2016年 12月 13日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2017年 1月 12日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>潘慧</p> <p>电话号码 (86-10)62084769</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/100772

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	105107523	A	2015年 12月 2日	无			
CN	102770204	A	2012年 11月 7日	RU	2556211	C2	2015年 7月 10日
				CN	102770204	B	2014年 11月 12日
				AU	2011219264	A1	2012年 9月 6日
				WO	2011105118	A1	2011年 9月 1日
				US	2013041052	A1	2013年 2月 14日
				ZA	201206409	B	2013年 3月 27日
				JP	5676120	B2	2015年 2月 25日
				US	8557879	B2	2013年 10月 15日
				AU	2011219264	B2	2016年 7月 14日
				JP	2011177626	A	2011年 9月 15日
				MY	156584	A	2016年 3月 15日
				CA	2790389	A1	2011年 9月 1日
				RU	2012141026	A	2014年 4月 10日
				ZA	201206409	A	2013年 4月 24日
				VN	31686	A	2012年 11月 26日
				ID	201300213	A	2013年 1月 31日
US	6509382	B1	2003年 1月 21日	CA	2326645	A1	2001年 5月 22日
				CA	2326645	C	2009年 6月 9日
				EP	1101531	B1	2014年 6月 25日
				FR	2801228	A1	2001年 5月 25日
				FR	2801228	B1	2001年 12月 28日
				EP	1101531	A1	2001年 5月 23日
CN	105772049	A	2016年 7月 20日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)