



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101688124 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200880014754. 5

代理人 于辉

(22) 申请日 2008. 05. 05

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C10G 2/00 (2006. 01)

2007/03621 2007. 05. 04 ZA

B01J 23/75 (2006. 01)

B01J 37/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2009. 11. 04

CN 1625441 A, 2005. 06. 08, 全文.

(86) PCT申请的申请数据

CN 1736594 A, 2006. 02. 22, 全文.

PCT/IB2008/051723 2008. 05. 05

WO 01/39882 A1, 2001. 06. 07, 说明书第 3 页

(87) PCT申请的公布数据

第 8 行 - 第 8 页第 28 行.

W02008/135939 EN 2008. 11. 13

审查员 司彦斌

(73) 专利权人 沙索技术有限公司

地址 南非约翰内斯堡

(72) 发明人 J·L·维萨吉 J·M·波塔

J·G·科尔特增 M·S·达塔

A·博默 J·范德洛斯德雷茨

A·M·赛义卜

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

权利要求书 1 页 说明书 13 页

(54) 发明名称

催化剂

(57) 摘要

一种制备负载的钴基费-托合成催化剂的方法,包括在第一活化阶段,在加热速率 HR1 下,用还原性气体处理微粒催化剂前体,直到所述前体达到温度 T_1 ,以获得部分处理的前体,其中 $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$ 。在第二活化阶段,在加热速率 HR2 下,用还原性气体处理所述部分处理的前体,时间为 t_1 ,以获得部分还原的前体,其中 $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$, t_1 为 0.1 ~ 20 小时。然后,在第三活化阶段,在加热速率 HR3 下,用还原性气体处理所述部分还原的前体,直到所述部分还原的催化剂前体达到温度 T_2 ,其中 $\text{HR3} > \text{HR2}$ 。将所述部分还原的前体保持在 T_2 ,时间为 t_2 ,以获得活化的催化剂,其中 t_2 为 0 ~ 20 小时。

1. 一种制备负载的钴基费-托合成催化剂的方法,所述方法包括

在第一活化阶段,在第一加热速率 HR1 下,用含氢的还原性气体或含氮气体处理包含用钴浸渍的催化剂载体并含有钴氧化物的微粒状负载的钴基费-托合成催化剂前体,直到所述前体已经达到温度 T_1 ,以获得部分处理的催化剂前体,其中 $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$;

在第二活化阶段,在第二加热速率 HR2 下,用含氢的还原性气体处理所述部分处理的催化剂前体,时间为 t_1 ,以获得部分还原的催化剂前体,其中 $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$, t_1 为 0.1 ~ 20 小时;和

在第三活化阶段,在第三加热速率 HR3 下,用含氢的还原性气体处理所述部分还原的催化剂前体,直到所述部分还原的催化剂前体达到温度 T_2 ,并将所述部分还原的催化剂前体保持在 T_2 ,时间为 t_2 ,以获得活化的负载的钴基费-托合成催化剂,其中 $\text{HR3} > \text{HR2}$, $300^{\circ}\text{C} \leq T_2 \leq 600^{\circ}\text{C}$, $0 < t_2 \leq 20$ 小时。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第一活化阶段, $0.5^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第一活化阶段, $1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第二活化阶段, $1 \leq t_1 \leq 10$ 小时。

5. 如权利要求 4 所述的方法,其中,在第二活化阶段, $2 \leq t_1 \leq 6$ 小时。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第二活化阶段,将所述前体保持在温度 T_1 。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第二活化阶段, $0.05^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR2} \leq 0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

8. 如权利要求 7 所述的方法,其中,在第二活化阶段, $0.1^{\circ}\text{C}/\text{min} \leq \text{HR2} \leq 0.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第三活化阶段, $1 \leq t_2 \leq 10$ 小时。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第一、第二和第三活化阶段的处理中,气体空速恒定。

11. 如权利要求 1 所述的方法,其中,第一、第二和第三活化阶段的处理各自在 0.6 ~ 1.3bar(a) 的压力下进行。

12. 如权利要求 1 所述的方法,其中,在第一活化阶段使用含氢的还原性气体,在各活化阶段中的所述含氢的还原性气体含有 $> 90\text{vol}\%$ 的 H_2 和 $< 10\text{vol}\%$ 的惰性气体。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其中,在各活化阶段中的所述含氢的还原性气体含有 $> 97\text{vol}\%$ 的 H_2 和 $< 3\text{vol}\%$ 的惰性气体。

催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂。特别地,本发明涉及一种活化催化剂前体的方法,从而获得负载的钴基费-托(Fischer-Tropsch)合成催化剂,还涉及一种从该方法获得的催化剂。

背景技术

[0002] 关于负载的钴基费-托合成催化剂,众所周知的是,使用金属前体和微粒载体制备这类催化剂的前体。催化剂前体的制备涉及多个不同的催化剂制备步骤。然后,使用诸如氢气的还原性气体在活化过程或步骤中还原催化剂前体,从而获得活性的费-托合成催化剂。

[0003] 在负载的钴基费-托合成催化剂前体的已知活化过程中,即涉及到在流动氢在或含氢气流中在高温下还原催化剂前体,本申请人知道,在 $250^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 的温度下进行氢还原过程,并优选在低压和高线性气体速度下进行,以将任何产物的水蒸气压最小化,从而提高还原的金属的烧结。众所周知的是,以不同方式从钴氧化物到钴金属的还原影响了由此产生的费-托合成催化剂的活性和选择性。特别地,US 4605679 披露了通过在氢气中还原,然后再次氧化催化剂,然后在氢气中再次还原,可以提高钴催化剂的活性。在 US 5292705 中表明,在烃液体存在下的氢还原增强了催化剂的初始费-托合成性能。US 5585316 声称,如果首先氧化催化剂,然后用一氧化碳还原,那么较重费-托产品的选择性增加。EP 1444040 披露了使用纯氢还原催化剂前体的两阶段步骤,其中通过式-单元 CoO_aH_b (其中: $a \geq 1.7$ 和 $b > 0$) 可以描述组合的所有可还原的氧化钴物质,因此获得更经济的还原过程,而没有牺牲费-托合成催化剂的活性。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种具有较高的烃合成活性的负载的钴基费-托合成催化剂。这种催化剂可以使用本发明的方法获得。

[0005] 根据本发明,提供一种制备负载的钴基费-托合成催化剂的方法,所述方法包括

[0006] 在第一活化阶段,在第一加热速率 HR1 下,用含氢的还原性气体或含氮气体处理包含用钴浸渍的催化剂载体并含有钴氧化物的微粒状负载的钴基费-托合成催化剂前体,直到所述前体已经达到温度 T_1 ,其中 $80^{\circ}\text{C} \leq T_1 \leq 180^{\circ}\text{C}$,以获得部分处理的催化剂前体;

[0007] 在第二活化阶段,在第二加热速率 HR2 下,其中 $0 \leq \text{HR2} < \text{HR1}$,用含氢的还原性气体处理所述部分处理的催化剂前体,时间为 t_1 ,其中 t_1 为 $0.1 \sim 20$ 小时,以获得部分还原的催化剂前体;和

[0008] 在第三活化阶段,在第三加热速率 HR3 下,其中 $\text{HR3} > \text{HR2}$,用含氢的还原性气体处理所述部分还原的催化剂前体,直到所述部分还原的催化剂前体达到温度 T_2 ,并将所述部分还原的催化剂前体保持在 T_2 ,时间为 t_2 ,其中 t_2 为 $0 \sim 20$ 小时,以获得活化的负载的钴基费-托合成催化剂。

[0009] 令人惊讶的发现是,当对催化剂前体进行本发明的还原或活化过程时获得具有高

固有活性的负载的钴基费-托合成催化剂。

[0010] 通过使用催化剂前体与还原性气体的任何合适的接触配置可以至少大体上影响第一、第二和第三活化阶段中的处理,如催化剂前体粒子的流化床与作为流化介质的还原性气体;催化剂前体粒子的固定床,还原性气体通过该固定床,等等。然而,流化床配置是优选的。

[0011] 当在第一加热速率 HR1 下,用含氢的还原性气体或含氮气体处理催化剂前体时,第一活化阶段开始。第一活化阶段中的气体具有气体空速 SV1。优选地, $1 \leq SV1 \leq 35 \text{ m}^3/\text{kg}$ 可还原的 Co/h;更优选地, $3 \leq SV1 \leq 15 \text{ m}^3/\text{kg}$ 可还原的 Co/h。‘可还原的 Co’或‘可还原的钴’指能够在正常还原中被还原的钴,例如,如果催化剂或催化剂前体含有 20 质量%的钴并且 50%的钴可以被还原,那么可还原的钴的量为 0.1g/g 催化剂或催化剂前体。第一活化阶段继续进行,直到前体达到温度 T_1 。

[0012] 优选地, $0.5^\circ\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 10^\circ\text{C}/\text{min}$;更优选地, $1^\circ\text{C}/\text{min} \leq \text{HR1} \leq 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0013] 在第一活化阶段, T_1 可以为 $\geq 90^\circ\text{C}$ 。在本发明的一个实施方案中, $125^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 150^\circ\text{C}$ 。该实施方案通常适用于通过以下过程获得的前体:形成微粒催化剂载体、作为活性成分前体的钴化合物和水的浆料;用钴化合物浸渍催化剂载体;干燥浸渍过的催化剂载体;和煅烧浸渍过的载体,如后面实施例 2 中记载的前体 B₃-B₉。在本发明的另一个实施方案中, $80^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 110^\circ\text{C}$,或 $90^\circ\text{C} \leq T_1 \leq 110^\circ\text{C}$ 。该实施方案通常适用于通过使用以上过程获得的前体如后面实施例 3 中记载的前体 C₂-C₅,但在浸渍步骤中包含有机改性剂,如顺丁烯二酸酐。

[0014] 当前体已经达到温度 T_1 时,第二活化阶段开始,并且如前所述持续时间 t_1 。关于第二活化阶段处理时间 t_1 ,更优选 $1 \leq t_1 \leq 10$ 小时,典型 $2 \leq t_1 \leq 6$ 小时。

[0015] 在本发明的一个实施方案中,在第二活化阶段前体可以保持在温度 T_1 ,即 $\text{HR2} = 0$ 。因此,温度 T_1 持续恒定,前体在该温度下保持处理时间 t_1 。

[0016] 然而,在本发明的另一个实施方案中,在第二活化阶段,可以将前体从温度 T_1 加热到温度 T_H ,其中 $T_H > T_1$,即 $\text{HR2} > 0$,和 $T_H < 200^\circ\text{C}$ 。如果需要,前体可以在温度 T_1 下保持一段时间,然后开始加热到温度 T_H 。

[0017] 在第二活化阶段,优选 $0.05^\circ\text{C}/\text{min} \leq \text{HR2} \leq 0.5^\circ\text{C}/\text{min}$;更优选 $0.1^\circ\text{C}/\text{min} \leq \text{HR2} \leq 0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0018] 一旦时间 t_1 之后,第三活化阶段开始。因此,第三活化阶段开始和在本发明的一个实施方案中的前体仍在温度 T_1 ,即在 $80^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 的温度下。然而,在本发明的另一个实施方案中,在第三活化阶段开始的前体在较高温度 T_H 下。第三活化阶段处理持续,直到第三处理阶段的温度,即活化的费-托催化剂的温度达到 T_2 。优选地, $300^\circ\text{C} \leq T_2 \leq 600^\circ\text{C}$ 。更优选地, T_2 可以为 $300^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$, T_2 的典型值为 $300^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 。催化剂可以在 T_2 保持 0-20 小时(即 t_2),优选 $0 < t_2 \leq 20$ 小时,更优选 $1 \leq t_2 \leq 10$ 小时,典型 $2 \leq t_2 \leq 6$ 小时。

[0019] 气体在第二活化阶段也具有空速,以下称作 SV2,在第三活化阶段也具有空速,以下称作 SV3。

[0020] 在本发明的一个实施方案中, SV1、SV2 和 / 或 SV3 在各自活化阶段的处理过程中可以是常量。例如,在不同阶段的空速的关系可以是 $\text{SV1} = \text{SV2} = \text{SV3}$ 。然而,在本发明的另一个实施方案中, SV1、SV2 和 SV3 在各自活化阶段过程中可以变化。

[0021] 在第一活化阶段,优选使用含氢的还原性气体,并且三个活化阶段中所使用的气体可以具有相同组成。‘含氢的还原性气体’指含有氢的气体混合物,包含 $10\text{vol}\% < \text{H}_2 \leq 100\text{vol}\%$,更优选 $> 90\text{vol}\% \text{H}_2$ 和 $< 10\text{vol}\%$ 惰性气体,最优选 $> 97\text{vol}\% \text{H}_2$ 和 $< 3\text{vol}\%$ 惰性气体。惰性气体可以是 Ar、He、 NH_3 和 H_2O 的任何组合,含氢的还原性气体的优选露点为 $\leq 4^\circ\text{C}$,更优选 $\leq -30^\circ\text{C}$ 。

[0022] 在第一活化阶段,可以使用含氮气体。‘含氮气体’指气体混合物,包含 $> 90\text{vol}\% \text{N}_2$ 和 $< 10\text{vol}\%$ 的其他成分,其他成分可以是 Ar、He 和 H_2O 的任何组合。含氮气体的优选露点为 $\leq 4^\circ\text{C}$,更优选 $\leq -30^\circ\text{C}$ 。该含氮气体不含有任何氢(即氢 = $0\text{vol}\%$)。

[0023] 第一、第二和第三活化阶段的处理可以在相同或不同压力下进行,并可以在大约大气压力下进行,优选 $0.6 \sim 1.3\text{bar(a)}$ 。

[0024] 微粒状负载的钴基费-托合成(‘FTS’)催化剂前体可以是需要活化或还原以获得活性费-托催化剂的任何合适的催化剂前体,并可以是在新鲜催化剂的制备中或从再生的催化剂获得的前体。

[0025] 因此,它可以是在新鲜催化剂的制备中获得的前体,即通过以下步骤形成:形成微粒催化剂载体、作为活性成分前体的钴化合物和水的浆料;用钴化合物浸渍催化剂载体;干燥浸渍过的催化剂载体;和煅烧浸渍过的载体,以获得含有钴氧化物的催化剂前体。然而,由此获得的催化剂前体在使用其催化费-托反应之前仍必须被活化或还原,这种还原或活化根据本发明的方法进行。因此,由此产生的催化剂是新鲜的活化的费-托催化剂。

[0026] 相反,新鲜的催化剂前体可以是使用以上过程获得的前体,但在浸渍步骤中包含有机改性剂,如顺丁烯二酸酐。

[0027] 再生的催化剂前体可以是利用任何合适的再生方法,通过使在 FTS 过程中使用一段时间的使用过的钴费-托催化剂再生而获得,所述任何合适的再生方法得到含有负载的钴氧化物的氧化的催化剂前体。

[0028] 可以使用任何市售的预成形的多孔氧化物催化剂载体,如氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2)、氧化钛(TiO_2)、氧化镁(MgO)、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和氧化锌(ZnO)。载体优选的平均孔径为 $8 \sim 50$ 纳米,更优选 $10 \sim 15$ 纳米。载体孔体积可以为 $0.1 \sim 1.5\text{ml/g}$,优选 0.3 和 0.9ml/g 。

[0029] 载体可以是受保护的改性催化剂载体,例如,含有硅作为改性成分,一般如 EP 申请 No. 99906328.2(欧洲公开 No. 1058580)中记载的,在此通过引用加入。

[0030] 更具体地说,受保护的改性催化剂载体可以通过以下步骤得到:

[0031] 例如,通过浸渍、沉淀或化学气相沉积,使硅前体,例如有机硅化合物,如四乙氧基硅烷(‘TEOS’)或四甲氧基硅烷(‘TMOS’),与催化剂载体接触,以获得含有硅的改性催化剂载体;并且例如在 $100^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ 、优选 $450^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 的温度下,在旋转煅烧炉中煅烧含有硅的改性催化剂载体 1 分钟到 12 小时,优选 0.5 小时到 4 小时。

[0032] 钴加载量可以为 $5\text{gCo}/100\text{g}$ 载体 $\sim 70\text{gCo}/100\text{g}$ 载体,优选 $20\text{gCo}/100\text{g}$ 载体 $\sim 55\text{gCo}/100\text{g}$ 载体。

[0033] 钴盐可以尤其是硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。

[0034] 原则上,可以通过任何已知的方法或过程进行催化剂载体的浸渍,如初湿浸渍或浆料浸渍。因此,一般可以 US 6455462 或 US 5733839 中记载的方式进行浸渍,在此通过引

用加入。

[0035] 更具体地说,浸渍可以通过以下步骤进行:在高温下使包含微粒催化剂载体、水和钴盐的浆料处于下降到 5kPa(a) 的低于大气压力环境下,优选在大气压力 $\sim$ 10kPa(a) 之间;按前文所述,在高温和低于大气压力环境下干燥浸渍过的载体。再更具体地说,浸渍可以通过以下步骤进行:在初始处理阶段,在前述高温和低于大气压力环境下处理浆料,以用钴盐浸渍载体并部分地干燥浸渍过的载体,然后,在后续处理阶段,在前述高温和低于大气压力环境下处理部分干燥的浸渍过的载体,使得后续处理阶段中的温度超过初始处理阶段中的温度和/或后续处理阶段中的低于大气压力比初始处理阶段中的低于大气压力的低,从而在后续处理阶段中获得比初始处理阶段中对浸渍过的载体更剧烈的干燥,以获得干燥的浸渍过的载体。

[0036] 浸渍可以包括使载体经历两个或更多个浸渍步骤,以获得所需的钴加载量。每个浸渍步骤可以包括如前所述的初始和后续处理阶段。

[0037] 该方法在每个浸渍步骤中可以包括将浆料的干燥速率控制到指定的干燥范围。

[0038] 因此,载体浸渍可以涉及 2-步浆态浸渍过程,这依赖于所需的钴加载量要求和催化剂载体的孔体积。

[0039] 载体浸渍和干燥一般可以在带有旋转螺丝的圆锥形真空干燥器或在翻滚真空干燥器(tumbling vacuum drier)中进行。

[0040] 在钴浸渍步骤中,可以加入铂(Pt)、钯(Pd)、钌(Ru)、铼(Re)的水溶性前体盐或它们的混合物,作为能够提高活性成分的还原能力的掺杂剂。

[0041] 浸渍过和干燥过的材料的煅烧可使用本领域技术人员已知的任何方式在 200-400 $^{\circ}$ C 下进行,例如在流化床或回转窑煅烧器中。特别是可以根据 PCT 专利申请 WO 01/39882 中的记载进行,在此通过引用并入。

[0042] 本发明还延伸到通过本发明第一方面的方法获得的活化的费-托催化剂。

[0043] 活化的费-托催化剂可以用在利用氢与一氧化碳的费-托反应来生产碳氢化合物的方法中,其包括使含有氢气(H_2)和一氧化碳(CO)的合成气体在 180 $^{\circ}$ C $\sim$ 250 $^{\circ}$ C 的高温下和在 10 $\sim$ 40bar 的高压下与前述活化的费-托催化剂接触。

具体实施方式

[0044] 以下参照非限制实施例详细说明本发明:

[0045] 实施例 1

[0046] 研究微粒状负载的钴基费-托合成催化剂前体,经活化,其产生本申请人专有的记载在 WO 01/39882 中的 30g Co/0.075Pt/1.5Si/100g Al_2O_3 浆态费-托合成催化剂。

[0047] 这种预还原的催化剂前体的代表性批料具体制备如下:用硅使从 SASOL Germany GmbH of Uberseering 40,22297 Hamburg, Germany 得到的 Puralox SCCa 2/150(孔体积 0.48ml/g)改性,使得最终硅水平为 2.5 Si 原子/ nm^2 载体。将 TEOS(四乙氧基硅烷)加到乙醇中,将氧化铝(11 乙醇/kg 氧化铝)加到该溶液中,由此产生的混合物在 60 $^{\circ}$ C 下搅拌 30 分钟。随后,使用护套温度为 95 $^{\circ}$ C 的干燥设备在真空下除去溶剂。然后,将干燥的改性载体在 500 $^{\circ}$ C 下煅烧 2 小时。通过将载体加到溶液中,将 17.4kg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、9.6g $(NH_3)_4Pt(NO_3)_2$ 和 11kg 蒸馏水的溶液与 20.0kg 上述氧化硅改性的 γ 氧化铝载体混合。将浆料加到圆锥

形真空干燥器中并继续混合。将该浆料温度升高到 60℃,之后施加 20kPa(a) 的压力。在干燥步骤的头 3 小时,温度缓慢升高,3 小时后达到 95℃。3 小时后,压力下降到 3-15kPa(a),初湿时的干燥速率为 2.5m% /h。完全的浸渍和干燥步骤花费 9 小时,之后,将浸渍过并干燥的催化剂载体立即直接装载到流化床煅烧炉中。在装载到煅烧炉中时,干燥的浸渍过的催化剂载体的温度约为 75℃。装载花费约 1~2 分钟,煅烧炉内的温度保持在约 75℃的设置点。使用 0.5℃ /min 的加热速率和 1.0m³_n/kg Co(NO₃)₂·6H₂O/h 的空气空速,将干燥的浸渍过的催化剂载体从 75℃加热到 250℃,并保持在 250℃ 6 小时。为了获得钴加载量为 30gCo/100gAl₂O₃ 的催化剂,进行第二浸渍 / 干燥 / 煅烧步骤。通过将催化剂前体加到溶液中,将 9.4kg Co(NO₃)₂·6H₂O、15.7g(NH₃)₄Pt(NO₃)₂ 和 15.1kg 蒸馏水的溶液与 20.0kg 来自第一浸渍和煅烧的催化剂前体混合。将浆料加到圆锥形真空干燥器中并继续混合。将浆料温度升高到 60℃,之后施加 20kPa(a) 的压力。在干燥步骤的头 3 小时,温度缓慢升高,3 小时后达到 95℃。3 小时后,压力下降到 3-15kPa(a),初湿时的干燥速率为 2.5m% /h。完全的浸渍和干燥步骤花费 9 小时,之后,将处理过的催化剂载体立即直接装载到流化床煅烧炉中。在装载到煅烧炉中时,干燥的浸渍过的催化剂载体的温度约为 75℃。装载花费约 1~2 分钟,煅烧炉内的温度保持在约 75℃的设置点。使用 0.5℃ /min 的加热速率和 1.0m³_n/kgCo(NO₃)₂·6H₂O/h 的空气空速,将干燥的浸渍过的催化剂载体从 75℃加热到 250℃,并保持在 250℃下 6 小时。由此获得在氧化铝载体上的负载的钴催化剂前体。

[0048] 这种前体的一个样品,称作前体 A1,将其进行标准的一步还原或活化过程,如下:

[0049] 在流化床(20mm 内径)还原单元中,利用总进给气空速为 13.7m³_n/kg 可还原的钴 / 小时的未稀释的 H₂ 还原性气体(即 100vol% H₂),在大气压力下还原催化剂前体 A1,同时采用以下温度程序:以 1℃ /min 从 25℃加热到 425℃,并在 425℃下等温保持 16 小时。

[0050] 因此,前体 A1 转化为比较催化剂 A1。

[0051] 前体的另一个样品,称作催化剂前体 A2,以与催化剂前体 A1 相同方式还原,唯一不同只是前体 A2 在 425℃下等温保持 4 小时。

[0052] 前体的再一个样品,称作前体 B1,进行以下 3- 阶段还原过程:

[0053] (i) 在第一活化阶段,样品在 1℃ /min 的第一加热速率下从 25℃加热到 140℃;

[0054] (ii) 在第二活化阶段,样品在与第一活化阶段所用相同的空速和 140℃的温度下保持 3 小时;

[0055] (iii) 在第三活化阶段,样品在 1℃ /min 的加热速率下和使用与第一和第二活化阶段中相同的空速从 140℃加热到 425℃;温度在 425℃下保持 16 小时。

[0056] 该还原过程也在前述流化床还原单元中进行,在所有三个活化阶段中使用相同的未稀释的 H₂ 还原性气体(即 100vol% H₂)。在所有三个阶段中,使用 13.7m³_n/kg 可还原的钴 / 小时的空速。

[0057] 因此,对前体 B1 进行根据本发明的 3- 阶段还原 / 活化过程,以获得根据本发明的催化剂 B1。

[0058] 在还原过程中,前体 A1、A2 和 B1 分别转化成费-托合成(‘FTS’)催化剂 A1、A2 和 B1。在实际 FTS 条件下(230℃,在进入气体混合物中 16.2-16.4bar 的 H₂ 和 CO 压力,1.9 : 1 的 H₂ : CO 进入比,获得 60±5%的合成气体转化率),在实验室规模反应器中评价这些催化剂。

[0059] 表 1: 实施例 1 的 FTS 实验总结

[0060]

实验	催化剂	CH ₄ 选择性 (%) [*]	RIAF (相对于催化剂 A1)	时间 (小时)
198 £	A1 (比较)	6.4	1.00	15
CB036	A2 (比较)	—	1.04	15
406\$	B1	6.8	1.25	21

[0061] RIAF = 相对固有的费-托合成活性因子

[0062] 从表 1 明显可见, 根据本发明的 3-阶段还原没有影响到催化剂对甲烷形成的选择性。

[0063] 从表 1 (RIAF 数据) 明显可见, 1 天后, 3-阶段还原的催化剂 B 的活性 (实验 406\$) 明显高于标准还原的催化剂 A1 或 A2 的活性 (分别为实验 198 £ 和 CB036)。

[0064] 负载的钴浆态催化剂的相对固有的费-托合成活性因子 (‘RIAF_x’), 严格根据规定的催化剂制备过程 X 制备它的预还原催化剂前体, 即催化剂前体 X 定义为:

[0065] $RIAF_x = [A_{xi}/A_x]$ (1)

[0066] 其中:

[0067] a) A_{xi} 是根据任意还原过程活化的催化剂前体 X 的阿累尼乌斯指数前的因子 (Arrhenius pre-exponential factor)

[0068] b) A_x 是在实际条件下, 从对流浆态连续搅拌釜式反应器 (CSTR) 15 小时的费-托合成性能评价得到的催化剂前体 X 的阿累尼乌斯指数前的因子, 利用标准的一步还原过程:

[0069] 流化床 (20mm 内径), 利用总进给空速为 13700 ml_n/kg 可还原的钴 / 小时的未稀释的 H₂ 还原性气体 (纯度 5.0), 在大气压力下还原 15 ± 5g 催化剂前体 A, 同时采用以下温度程序: 以 1°C /min 从 25°C 加热到 425°C, 并在 425°C 下等温保持 16 小时。

[0070] c) 指数前的因子 A, 即同时适用于 A_{xi} 和 A_x , 从普遍接受的钴基费-托经验动力学表达式定义:

[0071] $r_{FT} = [Ae^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}] / [1 + K P_{CO}]^2$ (2)

[0072] 因此:

[0073] $A = [r_{FT} (1 + K P_{CO})^2] / [e^{(-E_a/RT)} P_{H_2} P_{CO}]$ (3)

[0074] 其中:

[0075] r_{FT} 是对于每单位时间, 每单位质量的预还原态的催化剂前体, CO 转化为费-托合成产品的摩尔数。

[0076] d) x 是任何的催化剂前体。

[0077] 实施例 2

[0078] 催化剂前体 B_i (i = 3 ~ 9) 也是微粒状负载的钴基费-托合成催化剂前体, 经活化, 其产生 30g Co/0.075Pt/1.5Si/100g Al₂O₃ 本申请人专有的浆态费-托合成催化剂, 记载在 WO 01/39882 中。以与实施例 1 中记载的催化剂前体 A1、A2 和 B1 相似的方式制备它们。

[0079] 该前体的样品, 称作前体 B_i, 进行以下 3-阶段还原过程 (表 2):

[0080] (i) 在第一活化阶段, 样品在 1°C /min 的第一加热速率下和使用气体混合物 Y 从 25°C 加热到 X°C;

[0081] (ii) 在第二活化阶段, 样品在与第一活化阶段所用相同的空速和 X°C 的温度下保

持 3 小时,使用气体混合物 V;

[0082] (iii) 在第三活化阶段,样品在 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的加热速率下和使用与第一和第二活化阶段中相同的空速从 $X^{\circ}\text{C}$ 加热到 425°C ;温度在 425°C 下保持 4 小时。

[0083] 该还原过程也在前述流化床还原单元中进行,在所有三个阶段中,使用 $13.7\text{m}_n^3/\text{kg}$ 可还原的钴/小时的总空速。

[0084] 因此,对前体 B_i 进行根据本发明的 3-阶段还原/活化过程,以获得催化剂 B_i 。对前体 B_3 - B_9 进行根据本发明的 3-阶段还原/活化过程,因此相应的催化剂 B_3 - B_9 也是根据本发明的。

[0085] 在还原过程中,前体 B_i ($i = 3 \sim 9$) 分别转化成费-托合成(‘FTS’)催化剂 B_i ($i = 3 \sim 9$)。在实际 FTS 条件下 (230°C , 17.5bar_g 压力, $1.9 : 1$ 的 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 进入比,入口气体含有 15% 的惰性气体(因此入口 85% 是 H_2 和 CO), $50 \sim 65\%$ 的合成气体转化率),在实验室规模的反应器中评价这些催化剂。

[0086] 表 2:催化剂 B_i 的 FTS 实验总结

[0087]

催化剂	温度 X°C	气体混 合物 Y	气体混 合物 V	实验	相对于样品 A 在 线 15 小时后的 RIAP
A1 (比较)	-	-	-	198 £	1.00
A2 (比较)	-	-	-	CB036	1.04
B3	125	100% H ₂	100% H ₂	CC037	1.12
B4	130	100% H ₂	100% H ₂	CC032	1.21
B5	135	100% H ₂	100% H ₂	CC033	1.27
B6	140	100% H ₂	100% H ₂	CC035	1.22
B7	145	100% H ₂	100% H ₂	CC041	1.21
B8	150	100% H ₂	100% H ₂	CC030	1.09
B9	140	N ₂	100% H ₂	CC036	1.22

[0088] 从表 2 可以得出结论,根据本发明的 3-阶段还原方法使用正确的气体混合物和温度制备的催化剂,具有增加的催化剂活性。

[0089] 实施例 3

[0090] 使用水性浆态浸渍和干燥,然后通过一般在 US 5733839、WO 99/42214 和 WO 00/20116 中公开的直接流化床煅烧,在微粒改性的 1.5g Si/100gPuralox SCCa 2/150(商

标) 预成形的载体上制备 30g Co/0.075g Pt/100g(1.5gSi/100g Puralox SCCa 2/150) 浆态费-托合成 (“FTS”) 催化剂, 在此通过引用加入它们。Puralox SCCa 2/150 是纯的预成形的 γ -氧化铝微粒催化剂载体, 通过煅烧勃姆石制备。然而, 在这种情况下, 载体在其制备过程中已经被改性, 使得其含有 1.5g Si/100g 载体。对于这种制备, 所用的过程记载在 W099/42214 中。

[0091] 特别地, 催化剂制备如下:

[0092] 将 43.70g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40ml 蒸馏水中, 将 0.024g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (溶解在 10ml 蒸馏水中) 和 3.75 克顺丁烯二酸酐加到置于旋转蒸发仪上的 500ml 圆底烧瓶中的该溶液中, 溶液处于 60°C 和大气压力下, 之后将 50.0g 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 改性的预成形的载体加到该溶液中。使用以下过程进行水性浆态浸渍和真空干燥:

[0093]

油浴温度 (°C)	旋转蒸发仪压力 (mbar) (a)	时间 (分钟)
60 60 70 85 85	大气压 260 260 260 50	10 30 90 60 240

[0094] 根据以下过程使真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤:

[0095] ● 1.7dm³/min 的连续气流

[0096] ● 温度程序:

[0097] 以 1°C/min 从 25°C 到 250°C 并在 250°C 下保持 6 小时

[0098] 将 50.0g 中间煅烧的材料进行以下第二次钴/铂浸渍和煅烧步骤:

[0099] 将 23.51g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 40ml 蒸馏水中, 将 0.039g $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4 \cdot (\text{NO}_3)_2$ (溶解在 10ml 蒸馏水中) 加到置于旋转蒸发仪上的 500ml 圆底烧瓶中的该溶液中, 溶液处于 60°C 和大气压力下, 加入 50.0g 之前第一次钴/铂浸渍并煅烧的中间体。使用以下过程进行水性浆态浸渍和真空干燥:

[0100]

油浴温度 (°C)	旋转蒸发仪压力 (mbar) (a)	时间 (分钟)
60 60 70 85 85	大气压 260 260 260 50	10 30 90 60 240

[0101] 根据以下过程使真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤:

[0102] ● 1.7dm³/min 的连续气流

[0103] ● 温度程序:

[0104] 以 1°C/min 从 25°C 到 250°C 并在 250°C 下保持 6 小时

[0105] 在准备实验室规模的浆态连续搅拌釜式反应器 (‘CSTR’) 费-托合成 (FTS) 实验时, 根据以下过程还原煅烧的材料, 并涂蜡:

[0106] 该前体的样品, 称作前体 C₁, 进行以下 3- 阶段还原过程 (表 3):

[0107] (i) 在第一活化阶段, 样品在 1°C/min 的第一加热速率下和使用纯 100% 氢气从 25°C 加热到 X°C;

[0108] (ii) 在第二活化阶段, 样品在与第一活化阶段所用相同的空速和 X°C 的温度下保持 3 小时, 使用纯 100% 氢气;

[0109] (iii) 在第三活化阶段, 样品在 1°C/min 的加热速率下和使用与第一和第二活化阶段中相同的空速从 X°C 加热到 425°C; 温度在 425°C 下保持 10 小时。

[0110] 该还原过程也在前述流化床还原单元中进行, 在所有三个阶段中, 使用 13.7m³/kg 可还原的钴/小时的总空速。

[0111] 因此,对前体 C_i ($i = 2-5$) 进行根据本发明的 3- 阶段还原 / 活化过程,以获得根据本发明的催化剂 C_i ($i = 2-5$)。

[0112] 在还原过程中,前体 C_i ($i = 1 \sim 5$) 分别转化成费 - 托合成 (‘FTS’) 催化剂 C_i ($i = 1 \sim 5$)。在实际 FTS 条件下 (230°C , 17.5bar_g 压力, $1.6 : 1$ 的 $\text{H}_2 : \text{CO}$ 进入比,入口含有 15% 的惰性气体 (因此入口 85% 是 H_2 和 CO), $50 \sim 65\%$ 的合成气体转化率),在实验室规模反应器中评价这些催化剂。

[0113] 表 3 : 催化剂 C_i 的 FTS 实验总结

[0114]

催化剂	温度 $^\circ\text{C}$	实验	相对于 C_1 在线 15 小时后的 $\text{RIAF}_{1.6}$
C_1 (比较)	70	BG009	1.00
C_2	80	BG010	1.09
C_3	90	BH008	1.14
C_4	100	BG007	1.10
C_5	110	BH007	1.17

[0115] 从表 3 可以得出结论,含有 $30\text{gCo}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 和使用有机改性剂 (即顺丁烯二酸酐) 制备并根据本发明的 3- 阶段还原方法在第一活化阶段中使用正确的温度而还原的催化剂,具有增加的催化剂活性。

[0116] 实施例 4

[0117] 研究微粒状负载的钴基费 - 托合成催化剂前体,经活化,其产生 $18\text{gCo}/0.15\text{gPd}/1.5\text{gSi}/100\text{gAl}_2\text{O}_3$ 本申请人专有的浆态费 - 托合成催化剂,记载在 WO 01/39882 中。

[0118] 这种预还原的催化剂前体的代表性批料具体制备如下:用硅使从 SASOL Germany GmbH of Uberseering 40,22297 Hamburg, Germany 得到的 Puralox SCCa 2/150 (孔体积 0.48ml/g) 改性,使得最终硅水平为 $2.5\text{Si 原子}/\text{nm}^2$ 载体。将 TEOS (四乙氧基硅烷) 加到乙醇中,将氧化铝 ($11\text{ 乙醇}/\text{kg 氧化铝}$) 加到该溶液中,由此产生的混合物在 60°C 下搅拌 30 分钟。随后,使用护套温度为 95°C 的干燥设备在真空下除去溶剂。然后,干燥的改性载体在 500°C 下煅烧 2 小时。将 $88.89\text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $2.297\text{g } 6.53\% (\text{NH}_3)_4\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液和 100ml 蒸馏水的溶液置于与 Büchi 蒸发仪连接的 1000ml Büchi 圆底烧瓶中,并在油浴中加热到 60°C 。将 100.0g 上述氧化硅改性的 γ 氧化铝载体加到溶液中。浆料继续混合。10 分钟后,对烧瓶施加 200mbar 真空。在上述条件下继续混合。30 分钟后,温度升到 70°C 。90 分钟后,温度升到 85°C 。60 分钟后,真空升到 50mbar 。在这些条件下继续混合 240 分钟。完全的浸渍和干燥步骤花费 7 小时 10 分钟,之后,将浸渍和干燥的催化剂载体立即直接装载到流化床煅烧炉中。使用 $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率和 $1.0\text{m}^3/\text{kg Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{h}$ 的空气空速,将干燥的浸渍过的催化剂从催化剂温度 $\pm 50^\circ\text{C}$ 加热到 290°C ,并保持在 290°C 下 6 小时。由此获得在氧化铝载体上的负载的钴催化剂前体。

[0119] 这种前体的一个样品,称作前体 D_1 ,进行标准的还原或活化过程,如下:

[0120] 在流化床 (20mm 内径) 还原单元中,利用总进给气空速为 $22.8\text{m}^3/\text{kg}$ 可还原的钴 / 小时的未稀释的 H_2 还原性气体,在大气压力下还原催化剂前体 D_1 ,同时采用以下温度程序:以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 从 25°C 加热到 425°C ,并在 425°C 下等温保持 4 小时。因此,前体 D_1 转化为比较催化剂 D_1 。

[0121] 该前体的样品,称作前体 D_i ($i = 2-4$),进行以下连续还原过程 (表 4):

[0122] (i) 在第一活化阶段,样品在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的第一加热速率下和使用纯 100% 氢气从

25℃加热到 X℃；

[0123] (ii) 在第二活化阶段,样品在与第一活化阶段所用相同的空速和 X℃的温度下保持 3 小时,使用纯 100%氢气；

[0124] (iii) 在第三活化阶段,样品在 1℃/min 的加热速率下和使用与第一和第二活化阶段中相同的空速从 X℃加热到 425℃;温度在 425℃下保持 4 小时。

[0125] 该还原过程也在前述流化床还原单元中进行,在所有三个阶段中,使用 22.8m³/kg 可还原的钴/小时的总空速。

[0126] 因此,对前体 D_i (i = 2 ~ 4) 进行根据本发明的 3-阶段还原/活化过程,以获得根据本发明的催化剂 D_i。

[0127] 在还原过程中,前体 D_i (i = 1 ~ 4) 分别转化成费-托合成(‘FTS’)催化剂 D_i (i = 1 ~ 4)。在实际 FTS 条件下 (230℃, 17.5bar_g 压力, 1.6 : 1 的 H₂ : CO 进入比, 入口含有 15% 的惰性气体 (因此入口 85% 是 H₂ 和 CO), 50 ~ 65% 的合成气体转化率), 在实验室规模反应器中评价这些催化剂。

[0128] 表 4: 催化剂 D_i 的 FTS 实验总结

[0129]

催化剂	温度 X℃	实验	相对于 D ₁ 在线 15 小时后的 RIAF _{1.6}
D ₁ (比较)		BI015	1.00
D ₂	110	BL017	1.08
D ₃	120	BK019	1.12
D ₄	130	BI014	1.15

[0130] 从表 4 可以得出结论,含有 18gCo/100g Al₂O₃ 和使用 Pd 作为促进剂的根据 3-阶段方法在第二活化阶段中使用正确的温度而还原的催化剂前体,可以产生催化剂活性增加的催化剂。

[0131] 实施例 5

[0132] 催化剂前体 E 也是微粒状负载的钴基费-托合成催化剂前体,经活化,其产生 30g Co/0.075Pt/1.5Si/100g Al₂O₃ 本申请人专有的浆态费-托合成催化剂,记载在 WO 01/39882 中。以与催化剂前体 A 和 B 相似的方式制备。

[0133] 前体的样品,称作前体 E,进行以下 3 阶段还原过程 (表 5)：

[0134] (i) 在第一活化阶段,样品在 1℃/min 的第一加热速率下和使用未稀释的氢气从 25℃加热到 120℃；

[0135] (ii) 在第二活化阶段,样品在 0.11℃/分钟的第二加热速率下在与第一活化阶段所用相同的空速下从 120℃加热到 140℃；

[0136] (iii) 在第三活化阶段,样品在 1℃/min 的加热速率下和使用与第一和第二活化阶段中相同的空速从 140℃加热到 425℃;温度在 425℃下保持 4 小时。

[0137] 该还原过程也在前述流化床还原单元中进行,在所有三个阶段中,使用 13.7m³/kg 可还原的钴/小时的总空速。

[0138] 因此,对前体 E 进行根据本发明的 3-阶段还原/活化过程,以获得根据本发明的催化剂 E。

[0139] 在还原过程中,前体 E 分别转化成费-托合成(‘FTS’)催化剂 E。在实际 FTS 条件下 (230℃, 17.5bar_g 压力, 1.9 : 1 的 H₂ : CO 进入比, 入口含有 15% 的惰性气体 (因此

入口 85% 是 H_2 和 CO), 50 ~ 65% 的合成气体转化率), 在实验室规模反应器中评价该催化剂。

[0140] 表 5: 催化剂 A 和 E 的 FTS 实验的概要

[0141]

催化剂	阶段 2 条件	气体混合物	实验	相对于样品 A 在线 15 小时后的 RIAF
A		100% H_2	198f	1.00
E	以 0.11 的加热速率从 120°C 加热到 140°C	100% H_2	CC042	1.20

[0142] 从表 5 可以得出结论, 根据本发明的 3- 阶段还原方法在活化阶段 2 的过程中使用正确的缓慢加热速率而还原的催化剂前体, 可以产生催化剂活性增加的催化剂。

[0143] 实施例 6

[0144] 通过以下过程使在费 - 托合成中使用一段时间的使用过的含有 30gCo/100g 载体的钴 FTS 催化剂样品再生:

[0145] 在 350°C 下, 在氢气中使涂蜡的使用过的催化剂氢化, 并在冷却后使用干冰 (即 CO_2) 钝化。然后, 在实验室流化床煅烧单元中, 使用空气氧化钝化的催化剂样品。这种再生的催化剂前体是催化剂前体 F。

[0146] 使用以下标准一步比较过程还原催化剂前体 F1:

[0147] 在流化床实验室还原单元中, 使氧化的催化剂前体进行以下还原过程: 氢气空速 $1500ml_n/(g \text{ 催化剂})/hr$; 加热速率 $1^\circ C/min$, 达到温度 425°C; 在 425°C 下保持 16 小时。在氢气中冷却到室温后, 将还原 (活化) 的催化剂取出, 在使用之前放到蜡中。

[0148] 使用本发明的 3- 阶段还原过程还原催化剂前体 F2:

[0149] 然后, 在流化床实验室还原单元中, 使用氢气空速 $1500ml_n/(g \text{ 催化剂})/hr$, 使氧化的催化剂前体进行以下还原过程:

[0150] (i) 加热速率 $1^\circ C/min$, 达到温度 90°C;

[0151] (ii) 加热速率 $0.07^\circ C/min$, 从 90°C 到 160°C, 和

[0152] (iii) 加热速率 $1^\circ C/min$, 从 160°C 到 425°C, 并在 425°C 下保持 16 小时。在氢气中冷却到室温 ($\pm 25^\circ C$) 后, 将还原 (活化) 的催化剂取出, 在使用之前放到蜡中。

[0153] 在实验室微型浆态反应器中, 测试使用标准还原过程 (即 F1) 和 3- 阶段还原过程 (即 F2) 再生的样品的费 - 托合成性能 (参见表 6)。

[0154] 表 6: 催化剂 F_1 的 FTS 实验总结

[0155]

催化剂	实验	相对于 F_1 在线 15 小时后的 $RIAF_{1.6}$
F_1 (比较)	480Yen	1.00
F_2	490Yen	1.13

[0156] 从表 6 可以得出结论, 根据本发明的 3- 阶段还原方法还原的再生催化剂前体, 可

以产生催化剂活性增加的催化剂。

[0157] 实施例 7

[0158] 通过以下过程使在费-托合成中使用一段时间的使用过的含有 30gCo/100g 载体的另一钴 FTS 催化剂样品再生：

[0159] 在 350℃ 下，在氢气中使涂蜡的使用过的催化剂氢化，并在冷却后使用干冰（即 CO₂）钝化。然后，在实验室流化床煅烧单元中，使用空气氧化钝化的催化剂样品。这种再生的催化剂前体是催化剂前体 G。

[0160] 使用以下标准一步比较过程还原催化剂前体 G1：

[0161] 在流化床实验室还原单元中，使氧化的催化剂前体进行以下还原过程：氢气空速 1500ml_n/(g 催化剂)/hr；加热速率 1℃/min，达到温度 425℃；在 425℃ 下保持 16 小时。在氢气中冷却到室温后，将还原（活化）的催化剂取出，在使用之前放到蜡中。

[0162] 使用本发明的 3-阶段还原过程还原催化剂前体 G2：

[0163] 然后，在流化床实验室还原单元中，使用氢气空速 1500ml_n/(g 催化剂)/hr，使氧化的催化剂前体进行以下还原过程：

[0164] (i) 加热速率 1℃/min，达到温度 130℃；

[0165] (ii) 在 130℃ 下保持时间 3 小时；

[0166] (iii) 加热速率 1℃/min，从 130℃ 到 425℃，并在 425℃ 下保持 16 小时。在氢气中冷却到室温（±25℃）后，将还原（活化）的催化剂取出，在使用之前放到蜡中。

[0167] 在实验室微型浆态反应器中，测试使用标准还原过程（即 G1）和 3-阶段还原过程（即 G2）再生的样品的费-托合成性能（参见表 7）。

[0168] 表 7：催化剂 G_i 的 FTS 实验总结

[0169]

催化剂	实验	相对于 G1 在线 15 小时后的 RIAF _{1.6}
G1（比较）	BF039	1.00
G2	BC084	1.17

[0170] 从表 7 可以得出结论，根据 3-阶段还原方法还原的再生催化剂前体，可以产生催化剂活性增加的催化剂。