

(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
2014 年 2 月 20 日 (20.02.2014)



(10) 国际公布号
WO 2014/026353 A1

- (51) 国际专利分类号:
B01J 23/75 (2006.01) *C07C 29/156* (2006.01)
B01J 23/835 (2006.01) *C07C 31/125* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2012/080222
- (22) 国际申请日: 2012 年 8 月 16 日 (16.08.2012)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。
- (72) 发明人: 及
- (75) 发明人/申请人 (仅对美国): **丁云杰 (DING, Yunjie)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **裴彦鹏 (PEI, Yanpeng)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **朱何俊 (ZHU, Hejun)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **王涛 (WANG, Tao)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 **吕元 (LV, Yuan)** [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限责任公司 (CHINA SCIENCE PATENT AND TRADEMARK AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路 87 号国际财经中心 D 座 11 层, Beijing 100089 (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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, 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, 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: FT SYNTHESIS CATALYST FOR SELECTIVELY PROMOTING THE PRODUCTION OF HIGHER ALCOHOLS, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 提高 FT 合成制高碳醇选择性的催化剂和其制备方法及应用

(57) Abstract: A FT synthesis catalyst for selectively promoting the production of higher alcohols, preparation method therefor and application thereof, specifically a CO hydrogenation catalyst for selectively promoting the production of C₆+ higher carbon primary alcohols among mixed primary alcohols. The catalyst is comprised of 1 to 30 percent by weight of active component in terms of Co, 0.01 to 5 percent by weight of promoter, and activated carbon as carrier. The promoter is at least one selected from Al, B or Ga. An improved selectivity of C₆+ higher carbon primary alcohols among C₁-C₁₈ mixed primary alcohols from CO hydrogenation can be obtained due to the catalyst. The higher carbon primary alcohols can be used as major raw materials for producing detergents and plasticizers.

(57) 摘要: 一种提高 FT 合成制高碳醇选择性的催化剂及其制备方法及应用, 具体而言是一种提高 CO 加氢生成混合伯醇中 C₆ 以上高碳伯醇选择性的催化剂及其制备方法及应用。催化剂载体为活性炭, 活性组分为 Co 元素, 助剂为 Al、B 或 Ga 中的一种或几种, 活性组分以 Co 计含量为 1-30 重量%, 助剂含量为 0.01-5 重量%。该催化剂可以提高 CO 加氢合成 C₁-C₁₈ 混合伯醇中 C₆ 以上高碳伯醇的选择性。高碳伯醇可以作为洗涤剂和增塑剂等的主要原材料。



WO 2014/026353 A1

提高 FT 合成制高碳醇选择性的催化剂和其制备方法及应用

技术领域

本发明涉及提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇(C₆ 以上)选择性的催化剂和制备方法及其应用。具体地, 本发明涉及一种以活性炭为载体负载的 Co 基催化剂, 其中添加 Al、B 或 Ga 等助剂提高 CO 加氢合成混合伯醇中高碳伯醇(C₆ 以上)选择性。

技术背景

C₆~C₁₈高碳伯醇具有独特的优良性能, 在国民经济的多个领域中有着广泛的应用, 其中C₆~C₁₁高碳醇可作为增塑剂, 并且C₁₂~C₁₈高碳醇可作为表面活性剂的原料。与合成油相比, 合成高碳伯醇的单位重量产值大和附加值高, 其中偶数碳的高碳直链伯醇的市场售价在15000~20000元/吨, 奇数碳的高碳直链伯醇的市场售价在30000~40000元/吨。近年来全球高碳醇的需求量很大, 年均增长率为约3.1%。我国是一个高碳醇的消费大国, 高碳醇市场前景广阔, 对高碳醇的需求也在逐年增加。

目前, 工业上化学合成生产高碳醇的主要方法是齐格勒法和高碳烯烃氢甲酰化法。

齐格勒法以乙烯为原料, 以三乙基铝为催化剂实现碳链增长, 再进行氧化、水解和分离工艺, 制得 C₆-C₁₂ 直链偶数伯醇。但是, 该方法工艺流程长, 技术复杂, 开发难度大, 催化剂三乙基铝消耗量大且安全性差。

高碳烯烃氢甲酰化法是以南非 Sasol 工艺为代表的生产方法, 通过费托(FT)合成制取烃类产品(烷烃和烯烃), 随后将其中的烯烃分离出来, 再以羰基钴为催化剂在高温高压条件下烯烃与 CO 和 H₂ 的混合气进行氢甲酰化生产高碳醛, 最后再加氢生产高碳醇。但是, 该工艺流程长, 反应条件苛刻, 均相催化剂羰基钴与反应产物分离复杂, 生产成本较高。

因此, 迫切需求工艺简单、反应条件温和、原料易得, 来源广泛的高碳醇生产新技术。

CO 加氢一步法可以直接合成混合醇(C₁~C₆), 具有工艺简单的优点。US 4775696 专利公开了一种利用合成气合成低碳混合醇的方法, 其催化剂为 Mo、W 或 Re 基催化剂。

US 4752622 和 US 4882630 专利提供了以合成气为原料气合成低碳混合醇的方法，采用 Fe、Co 和 Ni 助剂调变的 Mo、W 基催化剂，并添加碱金属或碱土金属。

US6753353 公开了纳米的 MoS_2 或 W_2C 作为催化剂催化 CO 加氢合成低碳混合醇。

US 8048933 专利公开了一种以合成气为原料生产低碳混合醇的方法，采用的催化剂为 Mo_2C ，并添加 Ni 和/或 Na 作为助剂，改善了催化剂合成醇的性能。

CN 01130481 公开了 Mn-Ni-K- MoS_2 催化剂，在 MoS_2 基催化剂的制备中引入 Mn 元素，使得催化剂催化合成醇活性显著提高，同时， C_2^+ 醇的选择性有所提高。

CN 200610097869 提供一种用于合成气合成低碳醇的催化剂及其制备方法，催化剂主要组分为 CuO 、 ZnO 、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 和适量的其它助剂(V、Mo、Mn、Mg、Ce)，具有较高的 CO 转化率和较高的 C_2 以上醇的选择性。

但是，以上通过费托合成生产混合醇的碳数比较低，一般为 $\text{C}_1\sim\text{C}_6$ ，基本上得不到高附加值 C_6 以上的高碳醇，且附加值低的甲醇比重较大，达到 40%以上，制约了该技术的经济性。

中国科学院大连化学物理研究所研发了用于通过费托合成制取含有 C_6 以上的高碳醇的 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ 混合醇产物的催化剂，其中 US 7670985 和 CN101310856 公开了其催化剂体系为活性炭负载的 Co 基催化剂，在其催化作用下 CO 加氢直接合成高碳混合伯醇，液体产品中 $\text{C}_2\sim\text{C}_{18}$ 醇的选择性可以高达约 60%，其中甲醇在醇中的分布只占约 2~4%。

但是，在本领域中仍然需要提供一种进一步提高 FT 合成制高碳醇选择性的催化剂和其制备方法及应用。

发明内容

因此，本发明的一个目的在于提供一种提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇(C_6 以上)选择性的催化剂和制备方法及其应用，所述的催化剂可以调控 CO 加氢产物中烃和醇的碳链，从而提高 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 高碳混合伯醇的选择性，进一步提高 CO 加氢合成高碳混合伯醇技术的经济性。

本发明的发明人经过深入细致的研究，在活性炭负载 Co 基(合成醇的主要活性相为金属态 Co 和类贵金属 Co_2C ，金属 Co 活性中心具有解离 CO 以及增长碳链的催化作用， Co_2C 活性位具有较强的 CO 非解离吸附活化以及 CO 线性插入的性能)催化剂的

研究基础上,通过添加 Al、B 或 Ga 等助剂调变催化剂性能,从而提高了长碳链(C₆-C₁₈)高碳伯醇的选择性,进一步提高了 CO 加氢合成高碳伯醇技术的经济性。

为实现上述目的,本发明提供以下内容。

在本发明的一个方面,提供一种用于提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇选择性的催化剂,所述催化剂包括活性组分、助剂和载体,其中,所述活性组分为金属 Co 及 Co₂C 的混合相,所述助剂为 Al、B 或 Ga 中的一种或多种,并且所述载体为活性炭,其中所述高碳伯醇是指碳数为 6 以上的伯醇。

在本发明的一个优选的实施方案中,所述载体为杏壳活性炭或椰壳活性炭。

在本发明的另一个优选的实施方案中,所述活性炭的比表面积为 200~2000 m²/g,平均孔径为 1~10 nm,并且孔容为 0.1~2 mL/g。

在本发明的另一个优选的实施方案中,所述活性组分重量含量以 Co 计为催化剂重量的 1~30%。

在本发明的另一个优选的实施方案中,所述助剂重量含量为催化剂重量的 0.01~5%。

在本发明的另一个更优选的实施方案中,所述催化剂由活性组分、助剂和载体组成。

在本发明的另一个方面,提供一种制备如上所述的催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:(1) 活性炭经过去离子水煮沸洗涤处理;(2) 采用湿式浸渍方法将主活性组分和助剂的可溶性盐或酸的水溶液浸渍在活性炭载体上,在室温下阴干;在 323~353 K 温度下空气气氛中烘干 8~24 小时,制得催化剂可溶性盐前驱物;(3) 所述前驱物在氮气或氩气惰性气氛下 373~393 K 干燥 2~10 小时,在氮气或氩气惰性气氛下 473~773 K 焙烧 4~20 小时,制备得到催化剂氧化物前驱物;以及(4) 上述催化剂氧化物前驱物还原活化成主活性组分为金属态的催化剂前驱体。

在根据本发明的一个优选的实施方案的方法中,所述载体为杏壳活性炭或椰壳活性炭;所述活性炭的比表面积为 200~2000 m²/g,平均孔径为 1~10 nm,并且孔容为 0.1~2 mL/g;所述活性组分重量含量以 Co 计为催化剂重量的 1~30%;或者所述助剂重量含量为催化剂重量的 0.01~5%。

在本发明的一个更优选的实施方案中,所述方法还包括以下步骤:(5) 主活性组分为金属态的催化剂前驱体经 H₂/CO 混合气进行预处理,制备得到所述催化剂,其中 H₂/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。

在本发明的另一个优选的实施方案中，所述催化剂用于固定床反应或用于浆态床反应。在本发明的另一个更优选的实施方案中，用于固定床反应的催化剂采用原位还原方式进行。在本发明的另一个更优选的实施方案中，用于浆态床反应的催化剂采用流化床还原进行，还原后通过气体吹扫转移至浆态床反应器。

在本发明的另一个优选的实施方案中，还原所用的还原气体为含氢混合气，氢含量为 10~100 %，含氢混合气中氢气以外的其他气体为氮气或氩气，并且还原所用的温度为 473~873 K，压力为 0.1~1.0 MPa，空速为 300~2000 h⁻¹，时间为 2~48 小时。在本发明的另一个更优选的实施方案中，所述预处理为原位预处理，并且所述预处理在 H₂/CO 混合气空速为 100~10000 h⁻¹，压力为 0.1~10.0 MPa 的条件下进行 1~24 小时，其中 H₂/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。

在本发明的再一个方面，提供一种用于提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇选择性的方法，所述方法包括在如上所述的催化剂存在下，CO 由 H₂ 加氢生成 C₁-C₁₈ 混合伯醇，其中所述高碳伯醇是指碳数为 6 以上的伯醇。

在本发明的一个优选的实施方案中，所述方法在如下条件下进行：反应温度 473~500 K、反应压力 0.5~8.0 MPa、空速 500~3000 h⁻¹，H₂/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。

在本发明的另一个优选的实施方案中，H₂/CO 混合气连续进料，得到反应尾气、气相产物和液相产物，其中 H₂/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。

在本发明的另一个优选的实施方案中，所述方法采用固定床进行，其中反应尾气和气相产物持续出料，并且用冷阱收集液相产物。

在本发明的另一个优选的实施方案中，所述方法采用浆态床进行，其中反应尾气和气相产物持续出料，用冷阱收集液相产物，并且液相产物经过滤器过滤催化剂后连续出料。

采用本发明的催化剂或本发明的制备方法所制备的催化剂或采用本发明的用于提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇选择性的方法，CO 加氢生成的醇中甲醇分布为 2~4%，C₆-C₁₈ 直链混合伯醇分布为 56%以上。该催化剂可以用于 CO 加氢直接合成 C₂-C₁₈ 直链混合伯醇联产石脑油和柴油，具有较高的 CO 转化率和合成的 C₂-C₁₈ 直链混合伯醇的选择性，尤其是 C₆-C₁₈ 直链混合伯醇的选择性。

本发明可以提供一种提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇(C₆ 及其以上)选择性的催化剂和制备方法，其催化剂可以由主活性组分，助剂和载体组成。主活性组分可以为金属态 Co 和类贵金属 Co₂C，金属 Co 活性中心具有解离 CO 以及增长碳链的催

化作用， Co_2C 活性位具有较强的 CO 非解离吸附活化以及 CO 线性插入的性能，助剂可以为 Al、B 或 Ga 中的一种或几种助剂。活性炭载体的比表面积可以为 200~2000 m^2/g ，平均孔径可以为 1~10 nm，孔容可以为 0.1~2 mL/g 。

基于催化剂的重量，活性组分重量含量可以为 1~30 % (以 Co 计)；助剂重量含量可以为 0.01~5 %。

本文中的高碳伯醇是指碳原子数为 6 以上的伯醇，优选碳原子数为 6 至 18 的伯醇。

可以采用浸渍法将催化剂组分负载到活性炭载体上。所述载体可以为杏壳活性炭或椰壳活性炭。催化剂可以经烘干、焙烧后，含 H_2 气氛中还原活化以及经 H_2/CO 气进行预处理，其中 H_2/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。

活性炭可以经过去离子水煮沸洗涤处理，然后进行浸渍负载催化剂组分，制备得到催化剂可溶性酸盐前驱物。

催化剂前驱物可以首先在 323~353 K 空气气氛中干燥 8~24 小时，随后在 373~393 K 惰性气体气氛中干燥 2~10 小时。催化剂可以在 473~773 K 氩气或氮气气氛中焙烧 4~20 小时，制备得到催化剂氧化物前驱物。

催化剂氧化物前驱物可以进行还原活化，使至少一部分钴元素被还原为金属钴，优选至少 10 重量%，更优选至少 50 重量%，还更优选至少 80 重量%，并且最优选至少 95 重量%的钴元素被还原为金属钴。在一个实施方案中，基本上所有的钴元素被还原为金属钴。还原条件可以为：还原气体为含氢混合气，氢含量按摩尔计为 10~100%，含氢混合气中氢气以外的其他气体为氮气、氩气或氦气，温度可以为 473~873 K，压力可以为 0.1~1 MPa，空速可以为 300~2000 h^{-1} ，时间可以为 2~48 小时。制备得到主活性组分为金属态的催化剂。

催化剂可以在使用前，进行 H_2/CO 预处理，其中 H_2/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。在固定床和浆态床中反应的催化剂可以采用原位预处理方式，预处理温度可以为 453~553 K， H_2/CO 混合气空速可以为 100~10000 h^{-1} ，压力可以为 0.1~10.0 MPa 的条件下预处理 1~24 小时，由此可以制备得到高碳醇合成催化剂。

在该催化剂的作用下，CO 加氢产物中 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 直链混合伯醇的选择性可以较高。

根据本发明，提供所述用于提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇(C_6 及其以上)选择性的催化剂的制备方法，其中活性组分为金属 Co，浸渍水溶液的 Co 可溶性盐可以为硝酸钴、草酸钴和柠檬酸钴中的一种以上，优选为硝酸钴，其中基于催化剂的重

量,活性组分以钴计的重量含量可以为 1~30 重量%,优选钴元素的重量含量为 5~25 %。

助剂组分可以是 Al、B 或 Ga 中的一种或几种。基于催化剂的重量,助剂组分重量含量可以为 0.01~5 重量%,其中以 Al 为助剂时,原料可以为硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。以 B 为助剂时,原料可以为硼酸。以 Ga 为助剂时,原料可以为硝酸镓($\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$)。

催化剂载体可以为活性炭,其中活性炭可以是杏核炭或椰壳炭,活性炭载体的比表面积可以为 200~2000 m^2/g ,平均孔径可以为 1~10 nm,并且孔容可以为 0.1~2 mL/g 。优选的活性炭比表面积可以为 500~1500 m^2/g ,平均孔径可以为 3~8 nm,并且孔容可以为 0.5~1 mL/g 。可以采用湿式浸渍方法将催化剂组分负载到载体上,其中可以采用过量浸渍法,也可采用等体积浸渍法,优选的方法为等体积浸渍法;可以采用常规浸渍方法,也可以采用真空浸渍方法,优选的方法为常规浸渍方法。用于浸渍液中所含有的组分可以包括催化剂活性组分和助剂组分,其中可以采用共浸或分浸,优选的方法为共浸法。

该催化剂可以应用于 CO 加氢可提高产物中的 $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ 直链混合伯醇选择性。制备催化剂的具体方法的实例如下:

以活性炭为载体,活性炭经过去离子水煮沸洗涤处理,将 Co 以及所有助剂的可溶性盐或酸的水溶液等体积浸渍在活性炭载体上,浸渍时可以先浸催化剂的活性组分后浸催化剂助剂组分,或先浸催化剂助剂组分后浸催化剂活性组分,也可以采用共浸的方法。浸渍后样品在室温下阴干,在 323~353 K 温度下空气气氛中烘 8~24 小时制得催化剂可溶性盐前驱体。该前驱物在 373~393 K 氩气或氮气中干燥 2~10 小时,随后在 473~773 K 氩气或氮气气氛中焙烧 4~20 小时,获得催化剂氧化物前驱物。最后在含氢混合气中(氢含量为 10~100%,含氢混合气中氢气以外的其他气体为氮气或氩气)473~873 K 还原活化 2~48 小时,还原压力为 0.1~1 MPa,空速为 300~2000 h^{-1} ,获得催化剂主催化组分为金属态的前驱体。催化剂在使用前,进行 H_2/CO 预处理,其中 H_2/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。在固定床和浆态床中反应的催化剂采用原位预处理方式,预处理温度为 453~553 K, H_2/CO 混合气空速为 100~10000 h^{-1} ,压力为 0.1~10.0 MPa 的条件下预处理 1~24 小时。制备得到高碳醇合成催化剂,所述催化剂包括活性组分、助剂和载体,其中,所述活性组分为金属 Co 及 Co_2C 的混合相,所述助剂为 Al、B 或 Ga 中的一种或多种,并且所述载体为活性炭。由于预处理所用的气体为 H_2/CO 混合气并且催化剂的载体为活性炭,预处理过程中金属钴会有一部分被碳化成 Co_2C 。碳化程度取决于碳化的条件,如温度、压力、时间、活性炭载体以及 H_2/CO 混合气的比率

等。在金属 Co 及 Co_2C 的混合相中, Co 与 Co_2C 的比率是变化的, 因此不需要进行限定。另外, 由于载体为活性炭, 元素分析也不能用于确定碳化钴的含量。但是, 通常, 取决于碳化的条件, 如温度、压力、时间、活性炭载体以及 H_2/CO 混合气的比率等, 在金属 Co 及 Co_2C 的混合相中, Co/ Co_2C 摩尔比为约 0.5~99.5: 1, 更优选为约 1~99: 1, 并且最优选为约 5~95: 1。

金属 Co 活性中心具有解离 CO 以及增长碳链的催化作用, Co_2C 活性位具有较强的 CO 非解离吸附活化以及 CO 线性插入的性能。

本发明的反应可以采用浆态床反应器, 也可以采用固定床反应器, 其中优选采用浆态床反应器。反应温度: 473~500 K、反应压力: 0.5~8.0 MPa、空速 500~3000 h^{-1} 。

具体实施方式

下面通过具体实施例对本发明做进一步说明。除非另有具体说明, 本申请中所用的“百分比”和“份”都基于重量。

在下面的实施例中, 所有的原料如下:

椰壳活性炭: 唐山联合炭业有限公司

杏壳活性炭: 唐山联合炭业有限公司

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

二水柠檬酸钴: 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

$\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$: 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

H_3BO_3 : 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

$\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 中国医药(集团)上海化学试剂公司, 分析纯

SiO_2 : 青岛海洋化工厂, 纯度 $\geq 99.5\%$

H_2 : 大连大特气体有限公司, 纯度 $\geq 99.999\%$ 体积%

Ar: 大连大特气体有限公司, 纯度 $\geq 99.999\%$ 体积%

H_2/CO 混合气(含有 66.6 体积 % H_2 、33.4 体积 %CO): 大连大特气体有限公司, 纯度 $\geq 99.999\%$ 体积%

实施例 1

椰壳活性炭的比表面积和孔径分布测定在 QUANTACHROME 公司的 AS-1 型吸附仪上进行。样品先在 573 K 下脱气处理 3 h, 在液氮温度下进行氮吸附测试, N_2 分子横截面积取 0.162 nm^2 。用 BET 法计算样品的比表面积, 用 BJH 法计算孔分布。所测得的椰壳活性炭比表面积为 $1012 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.5 nm, 孔容为 0.42 mL/g 。

取 1000 克椰壳活性炭载体, 采用去离子水煮沸洗涤方法进行处理 3 次, 具体方法为: 取 1000 克椰壳活性炭, 加入 5000 克去离子水, 一起煮沸 0.5 小时, 随后将活性炭与沸水分离, 再次加入去离子水进行下一次煮沸洗涤。洗好的活性炭在 393 K 温度下干燥 8 小时, 备用, 标记为 AC1。采用以上方法测定 AC1 活性炭比表面积为 $1053 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.7 nm, 孔容为 0.46 mL/g 。

催化剂 A 的组成为 $15\text{Co}0.1\text{Al}/\text{AC1}$ 。以 20~40 目处理过的活性炭为载体, 催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭。称取 0.163 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 8.7 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将它们溶解于 10 mL 去离子水中制成溶液。用常规浸渍法将制得的溶液担载在活性炭上, 即在室温下, 将活性炭浸泡在制得的溶液中, 搅拌 1~2 分钟, 使得溶液均匀浸渍在活性炭载体上。室温下阴干, 时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准, 随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时, 随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 4 小时; 最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 8 小时, 得到 Co 重量含量为 15%、Al 重量含量为 0.1% 的催化剂 A 氧化物前驱物。催化剂 A 氧化物前驱物的 BET 测定同上, 其比表面积为 $778 \text{ m}^2/\text{g}$, 平均孔径为 3.8 nm, 孔容为 0.35 mL/g 。采用 PHILIPS 公司的 Magix 型 X-射线荧光 (XRF) 仪测定催化剂 A 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量, 实际测量 Co 含量为 14.83 重量%, Al 含量为 0.12 重量%。

实施例 2

催化剂 B 组成为 $15\text{Co}0.5\text{Al}/\text{AC1}$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体, 催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭, 置于抽滤瓶中。称取 0.822 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 8.7 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 将它们溶解于 10 mL 去离子水中制成溶液, 并置于分液漏斗中。用中间开孔的橡皮塞将分液漏斗与锥形抽滤瓶密封连接。用真空浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上, 即在室温下, 关闭分液漏斗活塞, 先将活性炭在真空条件下 (0.01 MPa) 处理 20 分钟, 然后打开活塞将分液漏斗中的溶液流入抽滤瓶中的活性炭, 使之浸泡在溶液中。将制得的样品在室温下阴干, 阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准, 随后在空气气氛 353 K 温度下干燥 24 小时, 随后在氩气

气氛中 383 K 温度下烘干 8 小时；最后在氩气气氛中 603 K 温度下焙烧 8 小时，得到 Co 重量含量为 15%、Al 重量含量为 0.5% 的催化剂 B 氧化物前驱物。催化剂 B 氧化物前驱物的 BET 测定同上，其比表面积为 $810 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.345 mL/g。催化剂 B 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 14.75 重量%，Al 含量为 0.54 重量%。采用 XRD 检测反应后催化剂中 Co 的晶相，XRD 测试在 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。 $\text{Cu K}\alpha_1$ 辐射源，管压 40 KV，管流 40 mA，扫描范围为 $2\theta=5^\circ\text{-}75^\circ$ ，扫描速度为 $0.2^\circ/\text{s}$ 。

实施例 3

催化剂 C 组成为 $15\text{Co}1\text{Al}/\text{AC}1$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体，催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭，称取 1.65 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 5.53 克 $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于 13 mL 去离子水中制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂达到干爽状态的时间为准，随后在空气气氛 343 K 温度下干燥 24 小时，随后在氩气气氛中 383 K 温度下烘干 4 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 4 小时，得到 Co 重量含量为 15%、Al 重量含量为 1% 的催化剂 C 氧化物前驱物。催化剂 C 氧化物前驱物的 BET 测定同上，其比表面积为 $804 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.9 nm，孔容为 0.33 mL/g。催化剂 C 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量方法测量同上，实际测量 Co 含量为 14.62 重量%，Al 含量为 1.13 重量%。

实施例 4

催化剂 D 组成为 $15\text{Co}2\text{Al}/\text{AC}1$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体，催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭，称取 3.34 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 5.67 克二水柠檬酸钴于 10 mL 去离子水中制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准，随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时，随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 2 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 6 小时，得到 Co 重量含量为 15%、Al 重量含量为 2% 的催化剂 D 氧化物前驱物。催化剂的 BET 测定方法同上，其比表面积为 $804 \text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.9 nm，孔容为 0.32 mL/g。催化剂 D 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 14.55 重量%，Al 含量为 2.31 重量%。

实施例 5

催化剂 E 组成为 30Co4Al/AC2。催化剂按照下述步骤制备。

杏壳活性炭的比表面积和孔径分布测定在 QUANTACHROME 公司的 AS-1 型吸附仪上进行。样品先在 573 K 下脱气处理 3 h，在液氮温度下进行氮吸附测试，N₂ 分子横截面积取 0.162 nm²。用 BET 法计算样品的比表面积，用 BJH 法计算孔分布用 BET 法计算样品的比表面积，用 BJH 法计算孔分布。杏壳活性炭比表面积为 646 m²/g，平均孔径为 3.7 nm，孔容为 0.60 mL/g。

1000 克杏壳活性炭载体采用去离子水煮沸洗涤方法进行处理 3 次，具体方法为：取 1000 克杏壳活性炭，加入 5000 克去离子水，一起煮沸 0.5 小时，随后将活性炭与沸水分离，再次加入去离子水进行下一次煮沸洗涤。洗好的活性炭在 393 K 温度下干燥 8 小时，393 K 温度下干燥 8 小时，备用，标记为 AC2。采用以上方法测定 AC2 活性炭的比表面积和孔分布，AC2 杏壳活性炭比表面积为 673 m²/g，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.64 mL/g。

以 20~40 目 AC2 活性炭为载体，催化剂制备步骤如下。称取 10 克 AC2 活性炭，称取 8.41 克 Al(NO₃)₃·9H₂O 和 22.41 克 Co(NO₃)₂·6H₂O 于 20mL 去离子水中制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上，即在室温下，将活性炭浸泡在制得的溶液中，搅拌 1~2 分钟，使得溶液均匀浸渍在活性炭载体上。室温下阴干，时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准，随后在空气气氛 353 K 温度下干燥 12 小时，随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 8 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 4 小时，得到 Co 重量含量为 30%、Al 重量含量为 4%的催化剂 E 氧化物前驱物。催化剂 E 氧化物前驱物的 BET 测定同上，其比表面积为 561 m²/g，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.51 mL/g。催化剂 E 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 29.21 重量%，Al 含量为 4.2 重量%。

实施例 6

催化剂 F 组成为 15Co0.5B/AC1。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体，催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭，称取 0.328 克 H₃BO₃ 和 8.7 克 Co(NO₃)₂·6H₂O 于 10 mL 去离子水中，加热至 333 K 制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准，随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时，随后在氩气气氛中 393 K 温度下

烘干 6 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 4 小时，得到 Co 重量含量为 15%、B 重量含量为 0.5% 的催化剂 F 氧化物前驱物。催化剂 F 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上，其比表面积为 $812\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.34 mL/g。催化剂 F 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同实施例 1，实际测量 Co 含量为 14.8 重量%，B 含量为 0.42 重量%。催化剂 F 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 14.86 重量%，B 含量为 0.46 重量%。

实施例 7

催化剂 G 组成为 $1\text{Co}0.01\text{B}/\text{AC}1$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体，催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭，称取 0.007 克 H_3BO_3 和 0.498 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 10 mL 去离子水中，加热至 333 K 制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准，随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时，随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 4 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 6 小时，得到 Co 重量含量为 1%、B 重量含量为 0.01% 的催化剂 G 氧化物前驱物。催化剂 G 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上，其比表面积为 $853\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.37 mL/g。催化剂 G 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 0.87 重量%，B 含量为 0.01 重量%。

实施例 8

催化剂 H 组成为 $15\text{Co}0.5\text{Ga}/\text{AC}1$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体，催化剂按照下述步骤制备。称取 10 克处理好活性炭，称取 0.216 克 $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ 和 8.7 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 10 mL 去离子水中制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准，阴干时间以催化剂达到干爽状态的实际时间为准，随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时，随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 4 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 6 小时，得到 Co 重量含量为 15%、Ga 重量含量为 0.5% 的催化剂 H 氧化物前驱物。催化剂 H 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上，其比表面积为 $785\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.35 mL/g。催化剂 H 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 14.83 重量%，Ga 含量为 0.51 重量%。采用 XRD 测定反应后催化剂中

Co 的晶相, XRD 测试在 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。Cu $k_{\alpha 1}$ 辐射源, 管压 40 KV, 管流 40 mA, 扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}$ - 75° , 扫描速度为 $0.2^{\circ}/s$ 。

实施例 9

催化剂 I 组成为 $15Co1Al0.5B/AC1$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体, 催化剂按照下述步骤制备。

称取 10 克处理好活性炭, 称取 1.66 克 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、0.33 克 H_3BO_3 和 8.7 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 于 10mL 去离子水中, 加热至 333 K 制成溶液, 采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干, 阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准, 随后在空气气氛 343 K 温度下干燥 24 小时, 随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 2 小时; 最后在氩气气氛中 673 K 温度下焙烧 2 小时, 得到 Co 重量含量为 15%、Al 重量含量为 1%、B 重量含量为 0.5% 的催化剂 I 氧化物前驱物。催化剂 I 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上, 其比表面积为 $812 m^2/g$, 平均孔径为 3.8 nm, 孔容为 0.34 mL/g。催化剂 I 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上, 实际测量 Co 含量为 14.76 重量%, Al 含量为 1.07 重量%。B 含量为 0.47 重量%。采用 XRD 测定反应后催化剂中 Co 的晶相, XRD 测试在 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。Cu $k_{\alpha 1}$ 辐射源, 管压 40 KV, 管流 40 mA, 扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}$ - 75° , 扫描速度为 $0.2^{\circ}/s$ 。

对比例 1

催化剂 J 组成为 $15Co2Zr/AC1$ 。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体, 催化剂按照下述步骤制备。

称取 10 克处理好活性炭, 称取 8.7 克 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 1.13 克 $Zr(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$ 于 10mL 去离子水中制成溶液, 采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干, 阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准, 随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时, 随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 4 小时; 最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 2 小时, 得到 Co 重量含量为 15%、Zr 重量含量为 2% 的催化剂 J 氧化物前驱物。催化剂 J 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上, 其比表面积为 $802 m^2/g$, 平均孔径为 3.7 nm, 孔容为 0.35 mL/g。催化剂 J 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上, 实际测量 Co 含量为 14.73 重量%, Zr 含量为 1.95 重量%。采用 XRD 测定反应后催化剂中 Co 的晶相, XRD 测试在 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上

进行。Cu $k_{\alpha 1}$ 辐射源，管压 40 KV，管流 40 mA，扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}$ - 75° ，扫描速度为 $0.2^{\circ}/s$ 。

对比例 2

催化剂 K 组成为 15Co/AC1。以实施例 1 中处理好的椰壳活性炭为载体，催化剂按照下述步骤制备。

称取 10 克处理好活性炭，称取 8.7 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 10mL 去离子水中制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂达到干爽状态耗费时间为准，随后在空气气氛 333 K 温度下干燥 24 小时，随后在氩气气氛中 393 K 温度下烘干 4 小时；最后在氩气气氛中 623 K 温度下焙烧 2 小时，得到 Co 重量含量为 15% 的催化剂 K 氧化物前驱物。催化剂 K 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上，其比表面积为 $810\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 3.8 nm，孔容为 0.37 mL/g 。催化剂 K 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 14.82 重量%。采用 XRD 测定反应后催化剂中 Co 的晶相，XRD 测试在 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。Cu $k_{\alpha 1}$ 辐射源，管压 40 KV，管流 40 mA，扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}$ - 75° ，扫描速度为 $0.2^{\circ}/s$ 。

对比例 3

催化剂 L 组成为 15Co/SiO₂。催化剂按照下述步骤制备。

100 克 SiO₂ 采用去离子水煮沸洗涤方法进行处理 3 次，具体方法：取 100 克 SiO₂，加入 500 克去离子水，一起煮沸 0.5 小时，随后将活性炭与沸水分离，再次加入去离子水进行下一次处理，洗好的 SiO₂ 在 393 K 温度下干燥 8 小时，备用。SiO₂ 的比表面积和孔分布测定在 QUANTACHROME 公司的 AS-1 型吸附仪上进行。样品先在 573 K 下脱气处理 3 h，在液氮温度下进行氮吸附测试，N₂ 分子横截面积取 0.162 nm^2 。用 BET 法计算样品的比表面积，用 BJH 法计算孔分布。经处理的 SiO₂ 比表面积为 $276\text{ m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为 10.8 nm，孔容为 0.85 mL/g 。采用 XRD 测定反应后催化剂中 Co 的晶相，XRD 测试在 PANalytical 公司 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪上进行。Cu $k_{\alpha 1}$ 辐射源，管压 40 KV，管流 40 mA，扫描范围为 $2\theta=5^{\circ}$ - 75° ，扫描速度为 $0.2^{\circ}/s$ 。

称取 10 克处理好 SiO₂，称取 8.7 克 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 于 10mL 去离子水中制成溶液，采用上述常规浸渍法将制得的溶液浸渍在活性炭上。室温下阴干，阴干时间以催化剂

达到干爽状态耗费时间为准，随后在空气气氛 393 K 温度下烘干 8 小时；最后在空气气氛中 623 K 温度下焙烧 2 小时，得到 Co 重量含量为 15% 的催化剂 L 氧化物前驱物。催化剂 L 氧化物前驱物的 BET 测定方法同上，其比表面积为 247 m²/g，平均孔径为 10.1 nm，孔容为 0.78 mL/g。催化剂 L 氧化物前驱物的活性组分和助剂含量测量方法同上，实际测量 Co 含量为 14.86 重量%。

催化剂 A-L 反应评价在固定床反应器中进行。各取催化剂 4mL 装填在固定床反应器中，固定床反应器的直径为 9mm，长度为 40mm。催化剂反应前需还原活化，还原活化的条件为纯氢气氛，压力为常压，空速为 500 h⁻¹，温度 703 K，时间为 6 小时。即得主活性组分为金属态的前驱体。活化以后催化剂床层温度降至 373K 以下，切换合成气(含有 66.6 体积%H₂、33.4 体积%CO，其中催化剂 D 所使用的合成气组分为：60.0 体积%H₂、40.0 体积%CO，并且其中催化剂 G 所使用的的合成气组分为：75.0 体积%H₂、25.0 体积%CO)，在温度为 493 K，反应压力为 3.0 MPa，空速为 500 h⁻¹ 连续进料的条件下进行预处理 24 小时，即得高碳混合醇催化剂。继续在温度为 493 K，反应压力为 3.0 MPa，空速为 500 h⁻¹ 连续进料的条件下进行反应，反应尾气和气相产物持续出料，用冷阱收集液相产物，冷阱温度维持在 273~293 K。反应前期(TOS=24 小时)为预处理期及稳定期，稳定期后收集 48 小时样品进行分析并计算。反应尾气采用 HP-6890 气相色谱仪(Porapark QS 填充柱，TCD 检测器)在线分析，液体产物包括油相和水相产品，采用 HP-6890 气相色谱仪(HP-5 毛细管，FID 检测器)离线分析油相和水相产品，水相产物分析以仲丁醇为内标。根据分析结果计算 CO 的转化率和产物的选择性。催化剂 A-L 的组成和评价结果列于表 1。

分别取上述实施例 3 和 9 中制备所得催化剂 C 和 I 氧化物前驱物各 5 mL，研磨至 150 目以下粉末，分别置于流化床反应器中，流化床反应器的直径为 20 mm，体积为 100 mL，通入氢气在流化状态下进行还原活化，在温度为 703 K、常压、空速 800 h⁻¹ 的条件下活化 10 小时。催化剂评价在浆态床反应器中进行。待催化剂温度降至 333 K 以后，将所述活化后的催化剂采用吹扫的方式转移至预先装有 300 mL 液体石蜡的 1 升浆态床反应器(不锈钢高压反应釜，体积 1 升)中，吹扫气体为 H₂，体积空速为 3000 h⁻¹，吹扫时间为 2 小时；转移完成后在高压釜中通入 H₂ 和 CO 混合气(含有 66.6 体积%H₂、33.4 体积%CO)进行预处理，预处理温度为 493 K，压力为 3.0 MPa，空速为 500 h⁻¹，合成气连续进料预处理 24 小时。预处理结束后继续在浆态床反应器中进行

CO 加氢反应，反应条件与预处理条件相同。反应尾气和产物持续出料，用冷阱收集液相产物，冷阱温度维持在 273~293 K，液相产物经过滤器过滤催化剂后连续出料。经 24 小时预处理气和稳定期后，每 48 小时取反应样品分析。反应尾气采用 HP-6890 气相色谱仪(Porapark Q S 填充柱，TCD 检测器)在线分析，液体产物包括油相和水相产品，采用 HP-6890 气相色谱仪(HP-5 毛细管，FID 检测器)离线分析油相和水相产品，水相产物分析以仲丁醇为内标。根据分析结果计算 CO 的转化率和产物的选择性，评价结果列于表 1。

由表 1 可见，实施例采用 Al、B 或 Ga 中的一种或多种助剂调变的催化剂具有较高的活性和合成 C₂~C₁₈ 高碳醇选择性，所生成的醇中 C₆~C₁₈ 高碳醇分布高于 50%，最高可达 56.4%。专利 US 7670985 和 CN101310856 公开了 Zr 等助剂调变的活性炭负载催化剂合成 C₂~C₁₈ 醇的活性和选择性，未给出 C₆~C₁₈ 高碳醇的分布。本申请对比例 1 以专利 US 7670985 和 CN101310856 中具有代表性的 Zr 助剂研制催化剂 15Co2Zr/AC1，表 1 显示，其合成产物醇中 C₆~C₁₈ 醇分布为 47.3%，低于本申请实施例中催化剂合成产物醇中 C₆~C₁₈ 高碳醇的分布。本申请对比例 2 未用助剂制备了活性炭负载的 15Co/AC1。由表可见，其合成产物醇中 C₆~C₁₈ 醇选择性较低。表 1 显示，对比例 3 采用 SiO₂ 载体负载 15Co/ SiO₂ 催化剂合成 C₂~C₁₈ 醇的选择性极低，且合成产物醇为 C₁~C₅ 低碳醇，没有生成 C₆~C₁₈ 高碳醇。

表 1: 催化剂(A-L)催化 CO 加氢合成混合伯醇反应性能

催 化 剂	催化剂组成	CO 转 化率, %	选择性 (碳数, %) (碳数选择性是基于单个碳原子计算)				醇分布(重量, %)			醇时空 收率 (g/kg*h)	C ₆ -C ₁₈ 醇 时空收率 (g/kg*h)	α_{OH}
			C ₁ -C ₄ 烃	CO ₂	C ₅₊ 烃	醇	甲醇	C ₂ -C ₅ OH	C ₆ -C ₁₈ OH			
A	15Co0.1Al/AC1	75.6	28.3	2.2	44.8	24.7	3.9	45.4	50.7	13.8	6.15	0.67
B	15Co0.5Al/AC1	79.2	25.6	2.3	50.5	21.6	4.3	43.9	51.8	13.4	6.17	0.69
C	15Co1Al/AC1	84.9	19.4	2.9	58.8	18.9	4.8	41.6	53.6	12.9	6.05	0.71
D	15Co2Al/AC1	71.8	18.1	3.8	51.8	26.3	4.2	40.5	55.3	13.6	6.08	0.75
E	30Co4Al/AC2	90.3	26.2	3.2	51.1	20.8	5.6	43.5	50.9	9.5	4.2	0.68
F	15Co0.5B/AC1	74.0	24.5	1.6	50.1	23.8	3.8	46.3	50.5	13.3	6.07	0.68
G	1Co0.01B/AC1	11.3	40.3	1.6	35.3	22.8	4.2	45.6	50.2	2.5	1.06	0.63
H	15Co0.5Ga/AC1	76.9	22.6	2.1	48.9	26.4	4.0	45.0	51.0	13.0	6.1	0.69
I	15Co1Al0.5B/AC1	74.0	20.5	2.6	50.6	26.3	3.3	40.1	56.4	14.3	6.09	0.70
J	15Co2Zr/AC1	76.3	32.5	2.8	44.2	20.5	4.0	48.7	47.3	13.3	5.82	0.69
K	15Co/AC1	69.6	33.9	1.6	40.9	23.6	2.5	48.5	49.0	13.0	5.74	0.64
C	15Co1Al/AC1*	81.6	18.8	3.8	58.1	19.3	3.9	42.5	53.6	13.2	6.22	0.70
I	15Co1Al0.5B /AC1*	70.2	19.7	3.2	50.6	26.5	4.0	43.6	52.4	12.8	6.03	0.68
L	15Co/SiO ₂	78.6	19.2	2.4	76.9	1.5	38.8	61.2	0	0.8	0	0.23

反应条件: 温度 493 K; 压力 3.0 MPa; 空速 500 h⁻¹; 时间为 48 小时。 * 浆态床反应

权 利 要 求

1、一种用于提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇选择性的催化剂，所述催化剂包括活性组分、助剂和载体，其中，所述活性组分为金属 Co 及 Co₂C 的混合相，所述助剂为 Al、B 或 Ga 中的一种或多种，并且所述载体为活性炭，其中所述高碳伯醇是指碳数为 6 以上的伯醇。

2、按照权利要求 1 所述的催化剂，其中，所述载体为杏壳活性炭或椰壳活性炭，所述活性炭的比表面积为 200~2000 m²/g，平均孔径为 1~10 nm，并且孔容为 0.1~2 mL/g。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的催化剂，其中，所述活性组分重量含量以 Co 计为催化剂重量的 1~30 %，并且所述助剂重量含量为催化剂重量的 0.01~5 %。

4、一种制备按照权利要求 1 至 3 中任何一项所述的催化剂的方法，所述方法包括以下步骤：

(1) 活性炭经过去离子水煮沸洗涤处理；

(2) 采用湿式浸渍方法将主活性组分和助剂的可溶性盐或酸的水溶液浸渍在活性炭载体上，在室温下阴干；在 323~353 K 温度下空气气氛中烘干 8~24 小时，制得催化剂可溶性盐前驱物；和

(3) 所述前驱物在氮气或氩气惰性气氛下 373~393 K 干燥 2~10 小时，在氮气或氩气惰性气氛下 473~773 K 焙烧 4~20 小时，制备得到催化剂氧化物前驱物。

5、按照权利要求 4 所述的制备方法，所述方法还包括以下步骤：

(4) 将上述催化剂氧化物前驱物还原活化成主活性组分为金属态的催化剂前驱体，还原所用的还原气体为含氢混合气，氢含量为 10~100 %，含氢混合气中氢气以外的其他气体为氮气或氩气，并且还原所用的温度为 473~873 K，压力为 0.1~1.0 MPa，空速为 300~2000 h⁻¹，且时间为 2~48 小时。

6、按照权利要求 4 所述的制备方法，所述方法还包括以下步骤：

(5) 主活性组分为金属态的催化剂前驱体经 H₂/CO 混合气进行预处理，制备得到所述催化剂，其中 H₂/CO 摩尔比为 0.5~4.0 : 1。

7、按照权利要求 6 所述的制备方法，其中所述催化剂用于固定床反应，并且用于固定床反应的催化剂采用原位还原方式进行；或者

所述催化剂用于浆态床反应，并且用于浆态床反应的催化剂采用流化床还原进行，还原后通过气体吹扫转移至浆态床反应器。

8、按照权利要求 6 所述的制备方法，其中所述预处理为原位预处理，并且所述预处理在 H_2/CO 混合气空速为 $100\sim 10000\text{ h}^{-1}$ ，预处理温度为 $453\sim 553\text{ K}$ ，压力为 $0.1\sim 10.0\text{ MPa}$ 的条件下进行 $1\sim 24$ 小时，其中 H_2/CO 摩尔比为 $0.5\sim 4.0:1$ 。

9、一种用于提高 CO 加氢生成混合伯醇中高碳伯醇选择性的方法，所述方法包括在权利要求 1 至 3 中任何一项所述的催化剂存在下， CO 由 H_2 加氢生成 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 混合伯醇，其中所述高碳伯醇是指碳数为 6 以上的伯醇，

其中所述方法在如下条件下进行：反应温度 $473\sim 500\text{ K}$ 、反应压力 $0.5\sim 8.0\text{ MPa}$ 、空速 $500\sim 3000\text{ h}^{-1}$ ， H_2/CO 摩尔比为 $0.5\sim 4.0:1$ ，并且

其中 H_2 和 CO 混合气连续进料，得到反应尾气、气相产物和液相产物，其中 H_2/CO 摩尔比为 $0.5\sim 4.0:1$ 。

10、按照权利要求 9 所述的方法，其中所述方法采用固定床进行，其中反应尾气和气相产物持续出料，并且用冷阱收集液相产物；或

其中所述方法采用浆态床进行，其中反应尾气和气相产物持续出料，用冷阱收集液相产物，并且液相产物经过滤器过滤催化剂后连续出料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/080222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See the extra sheet

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)

IPC: B01J 23/-, C07C 29/-, C07C 31/-

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)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA, GOOGLE SCHOLAR: FT, hydrocarbon, alcohol, CO, H₂, Co, Al, B, Ga, Fischer Tropsch, syngas, carbon monoxide, carbon oxide, high?? hydrocarbon?, high?? Alcohol?, C₆, catalys+, selectiv+, cobalt, alumina, aluminium, boron, gallium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 101310856 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 November 2008 (26.11.2008), description, page 4, line 8 to page 8, line 21, page 9, lines 7-8, and page 13, lines 1-8, and table 1	1-10
Y	WO 02/068564 A1 (CONOCO INC.), 06 September 2002 (06.09.2002), description, page 4, lines 5-15, and page 5, lines 7-20, and embodiments 2-3	1-10
A	JP 61-189240 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.), 22 August 1986 (22.08.1986), abstract	1-10
A	US 4504600 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.), 12 March 1985 (12.03.1985), abstract	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 28 April 2013 (28.04.2013)	Date of mailing of the international search report 30 May 2013 (30.05.2013)
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 HU, Juan Telephone No.: (86-10) 82245731

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2012/080222

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 101310856 A	26.11.2008	US 2008293563 A1	27.11.2008
		US 7670985 B2	02.03.2010
		CN 101310856 B	13.10.2010
WO 02/068564 A1	06.09.2002	US 2002173555 A1	21.11.2002
		EP 1363982 A1	26.11.2003
		US 6727289 B2	27.04.2004
		AU 2002245459 A1	12.09.2002
		ZA 200305171 A	29.09.2004
JP 61-189240 A	22.08.1986	US 4504600 A	12.03.1985
		EP 0188860 A	30.07.1986
		CA 1233833 A	08.03.1988
US 4504600 A	12.03.1985	EP 0188860 A	30.07.1986
		JP 61189240 A	22.08.1986
		CA 1233833 A	08.03.1988

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2012/080222

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B01J 23/75 (2006.01) i

B01J 23/835 (2006.01) i

C07C 29/156 (2006.01) i

C07C 31/125 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2012/080222

A. 主题的分类

见附加页

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

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: B01J 23/-, C07C 29/-, C07C 31/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

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))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, CA, GOOGLE SCHOLAR:

FT, 合成气, 费脱, 费托, 高碳醇, C6, 烃, 醇, 催化剂, CO, H2, 选择性, Co, 钴, Al, 铝, B, 硼, Ga, 镓, Fischer Tropsch, syngas, carbon monoxide, carbon oxide, high?? hydrocarbon?, high?? Alcohol?, C6, catalys+, selectiv+, cobalt, alumina, aluminium, boron, gallium

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN101310856A(中国科学院大连化学物理研究所), 26.11 月 2008(26.11.2008), 说明书第 4 页第 8 行至第 8 页第 21 行, 第 9 页第 7-8 行, 第 13 页第 1-8 行, 表 1	1-10
Y	WO02/068564A1(CONOCO INC.), 06.9 月 2002(06.09.2002), 说明书第 4 页第 5-15 行, 第 5 页第 7-20 行, 实施例 2-3	1-10
A	JP 昭 61-189240A(EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.), 22.8 月 1986(22.08.1986), 说明书摘要	1-10
A	US4504600A(EXXON RESEARCH ENGINEERING CO.), 12.3 月 1985(12.03.1985), 说明书摘要	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“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)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“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

“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

“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

“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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

28.4 月 2013 (28.04.2013)

国际检索报告邮寄日期

30.5 月 2013 (30.05.2013)

ISA/CN 的名称和邮寄地址:

中华人民共和国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088

传真号: (86-10)62019451

受权官员

扈娟

电话号码: (86-10) 82245731

国际检索报告

关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2012/080222

检索报告中引用的 专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN101310856A	26.11.2008	US2008293563A1	27.11.2008
		US7670985B2	02.03.2010
		CN101310856B	13.10.2010
WO02/068564A1	06.09.2002	US2002173555A1	21.11.2002
		EP1363982A1	26.11.2003
		US6727289B2	27.04.2004
		AU2002245459A1	12.09.2002
		ZA200305171A	29.09.2004
JP 昭 61-189240A	22.08.1986	US4504600A	12.03.1985
		EP0188860A	30.07.1986
		CA1233833A	08.03.1988
US4504600A	12.03.1985	EP0188860A	30.07.1986
		JP61189240A	22.08.1986
		CA1233833A	08.03.1988

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

B01J 23/75(2006.01)i

B01J 23/835(2006.01)i

C07C 29/156(2006.01)i

C07C 31/125(2006.01)i