(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102333594 B
(45)授权公告日 2014.09.03

(21)申请号 201080009106.8

(22)申请日 2010.02.23

(30)优先权数据
61/155,781 2009.02.26 US
2009/01400 2009.02.26 ZA

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2011.08.24

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/IB2010/050783 2010.02.23

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2010/097754 EN 2010.09.02

(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 罗伯特·约翰·安德烈亚斯·玛丽亚·特罗尔德
卢卡斯·劳伦丘斯·克拉默

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 蔡胜有 李翔

(51)Int.Cl.
B01J 37/02(2006.01)
B01J 37/08(2006.01)
B01J 37/18(2006.01)
C07C 1/04(2006.01)
C07C 5/02(2006.01)
C10G 2/00(2006.01)
C07C 5/05(2006.01)
B01J 23/89(2006.01)
B01J 23/75(2006.01)
B01J 23/755(2006.01)

(56)对比文件
Sun SL.et al.“Active Co/SiO2 Catalysts Prepared from Mixing Precursors for Slurry Phase Fischer-Tropsch Synthesis”.《Chemistry Letters》.1999,第28卷(第4期),第343页左栏第3-4段,右栏表1.

审查员 曾文锋

权利要求书2页 说明书16页

(54)发明名称

催化剂

(57)摘要

一种用于制备催化剂前体的方法包括:在第一制备步骤中,利用在载液中的有机金属化合物浸渍颗粒催化剂载体。所述有机金属化合物的金属为活性催化剂组分。形成经浸渍中间体,并煅烧得到经煅烧中间体。然后,在第二制备步骤中,利用在载液中的无机金属盐浸渍来自所述第一制备步骤的所述经煅烧中间体。所述无机金属盐的金属为活性催化剂组分。得到经浸渍载体,并且煅烧得到所述催化剂前体。

CN 102333594 B

1. 一种用于制备催化剂前体的方法，所述方法包括：

在第一制备步骤中，利用在载液中的有机钴化合物浸渍颗粒催化剂载体以形成经浸渍中间体，并在不高于 400℃的煅烧温度下煅烧所述经浸渍中间体以得到经煅烧中间体；和

随后，在第二制备步骤中，利用在载液中的无机钴盐浸渍来自所述第一制备步骤的所述经煅烧中间体以得到经浸渍载体，并且在 200℃至 350℃的温度下煅烧所述经浸渍载体以得到所述催化剂前体，所述方法的特征在于，在所述第一制备步骤过程中不存在所述第二制备步骤中所用的所述无机钴盐。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在所述第二制备步骤过程中不存在所述第一制备步骤的所述有机钴化合物。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述第一制备步骤的所述经浸渍中间体在其煅烧之前进行至少部分干燥，和其中所述第二制备步骤的所述经浸渍载体在其煅烧之前进行至少部分干燥。

4. 根据权利要求 3 所述的方法，其中所述方法包括：在所述第一制备步骤中，对利用所述有机钴化合物的浸渍过程、所述经浸渍中间体的至少部分干燥过程和至少部分干燥的经浸渍中间体的煅烧过程重复进行至少一次，以在所述经煅烧中间体中得到更高的钴负载量。

5. 根据权利要求 3 所述的方法，所述方法包括：在所述第二制备步骤中，对利用所述无机钴盐的浸渍过程、所述经浸渍载体的至少部分干燥过程和至少部分干燥的经浸渍载体的煅烧过程重复进行至少一次，以在所述催化剂前体中得到更高的钴负载量。

6. 根据权利要求 3 所述的方法，其中使用有机钴化合物和无机钴盐。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述第二制备步骤的无机钴盐为 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$，其中所述 $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解在作为所述载液的水中。

8. 根据权利要求 6 的方法，其中所述第一制备步骤的有机钴化合物为通过钴化合物与有机酸任选在反离子源存在下进行反应得到的化合物。

9. 根据权利要求 8 所述的方法，其中对于所述第一制备步骤的有机钴 化合物而言，所述有机酸选自柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、琥珀酸 ($C_4H_6O_4$)、草酸 ($C_2H_2O_4$)、乙酸 ($C_2H_4O_2$)、葡糖酸 ($C_6H_{12}O_7$) 和 EDTA；所述钴化合物为氢氧化钴；并且如果存在所述反离子源，则其为氨。

10. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述第一制备步骤的有机钴化合物为通过钴化合物与乙酰丙酮 ($C_5H_8O_2$) 反应得到的化合物。

11. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述第一制备步骤的有机钴化合物为柠檬酸钴铵。

12. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述有机钴化合物溶解在作为所述载液的水中。

13. 根据权利要求 6 所述的方法，其中在所述第一和第二制备步骤过程中的所述浸渍和所述至少部分干燥在高于 25℃和低于大气压力下进行，由此提供所述无机钴盐和所述有机钴化合物不易分解的条件。

14. 根据权利要求 6 所述方法，其中所述催化剂前体为钴基费 - 托合成催化剂前体。

15. 根据权利要求 6 所述的方法，其中所述催化剂前体为钴基加氢催化剂前体。

16. 一种制备催化剂的方法，所述方法包括：

在第一制备步骤中，利用在载液中的有机钴化合物浸渍颗粒催化剂载体以形成经浸渍

中间体，并在不高于 400℃的煅烧温度下煅烧所述经浸渍中间体以得到经煅烧中间体；

随后，在第二制备步骤中，利用在载液中的无机钴盐浸渍来自所述第一制备步骤的所述经煅烧中间体以得到经浸渍载体，并且在 200℃至 350℃的温度下煅烧所述经浸渍载体以得到所述催化剂前体，所述方法的特征在于，在所述第一制备步骤过程中不存在所述第二制备步骤中所用的所述无机钴盐；和

还原所述催化剂前体，由此得到所述催化剂。

17. 一种烃合成方法，所述方法包括

通过以下步骤制备催化剂：

在第一制备步骤中，利用在载液中的有机钴化合物浸渍颗粒催化剂载体以形成经浸渍中间体，并在不高于 400℃的煅烧温度下煅烧所述经浸渍中间体以得到经煅烧中间体；

随后，在第二制备步骤中，利用在载液中的无机钴盐浸渍来自所述第一制备步骤的所述经煅烧中间体以得到经浸渍载体，并且在 200℃至 350℃的温度下煅烧所述经浸渍载体以得到所述催化剂前体，在所述第一制备步骤过程中不存在所述第二制备步骤中所用的所述无机钴盐；

还原所述催化剂前体，由此得到所述催化剂；和

使氢气和一氧化碳与所述催化剂在高于 100℃的温度和至少 10 巴的压力下接触，以制备烃和任选的烃的氧合物。

18. 根据权利要求 17 所述的方法，所述方法为用于生产蜡产物的淤浆床费 - 托方法。

19. 根据权利要求 17 所述的方法，所述方法包括氢处理步骤，用以将所述烃和任选的所述氧合物转化为液体燃料和 / 或化学品。

20. 通过权利要求 17 所述的烃合成方法生产的产物。

21. 一种加氢方法，所述方法包括

通过以下步骤制备催化剂：

在第一制备步骤中，利用在载液中的有机钴化合物浸渍颗粒催化剂载体以形成经浸渍中间体，并在不高于 400℃的煅烧温度下煅烧所述经浸渍中间体以得到经煅烧中间体；

随后，在第二制备步骤中，利用在载液中的无机钴盐浸渍来自所述第一制备步骤的所述经煅烧中间体以得到经浸渍载体，并且在 200℃至 350℃的温度下煅烧所述经浸渍载体以得到所述催化剂前体，在所述第一制备步骤过程中不存在所述第二制备步骤中所用的所述无机钴盐；

还原所述催化剂前体，由此得到所述催化剂；和

使氢气和有机化合物与所述催化剂接触，以对所述有机化合物加氢。

22. 通过权利要求 21 所述的加氢方法生产的产物。

催化剂

技术领域

[0001] 本发明涉及催化剂。本发明具体涉及制备催化剂前体的方法和制备催化剂的方法，其中该催化剂可用于例如烃合成（包括费－托(Fisher-Tropsch(FT))反应）和加氢反应。

背景技术

[0002] 利用各种浸渍技术通过在催化剂载体上浸渍金属进行的催化剂前体的制备对于本领域技术人员而言是熟知的。所得的经浸渍载体随后通常进行干燥和煅烧以提供催化剂前体，随后该前体经过还原以最终生产催化剂。

[0003] 具体而言，本申请人注意到，如EP 0736326 B1所记载的，钴浸渍氧化铝基费－托合成催化剂可以例如利用以下方式合成：利用钴盐（如六水合硝酸钴）的水性浆料在氧化铝载体上浸渍，接着干燥经浸渍载体，随后对所得的经浸渍载体进行直接流化床煅烧得到催化剂前体，然后将该前体还原得到费－托合成催化剂。该催化剂含有分散在载体上的钴。利用钴盐浸渍通过根据需要重复进行钴盐浸渍步骤，可以容易地得到足够高的钴负载量以提供所需的高度催化活性。

[0004] 已有报导指出，在浸渍过程中使用有机金属化合物或有机添加剂可有助于提高载体金属催化剂的催化剂活性。例如，US 5856260教导在浸渍过程中使用多元醇和金属盐的混合物得到改善的催化剂性能。

[0005] Van de Loosdrecht et.al.(Applied Catalysis A:General,Volume 150,Number 2,13 March 1997,pp 365-376(12))报导了利用Co-EDTA（乙二胺四乙酸）或柠檬酸钴铵通过浸渍导致初始形成极小的氧化钴颗粒而制备低负载量钴催化剂(2.5% Co)。在热处理过程中，这些小的氧化物颗粒在还原气流中与氧化铝载体反应形成在费－托合成中无活性的铝酸钴。通过2步浸渍工艺，在2步骤中均使用柠檬酸钴铵制备较高负载量的催化剂(5% Co)得到较大的氧化钴颗粒尺寸和较高的还原性，最终得到合理的活性，但仍低于仅由硝酸钴浸渍制备的含有类似钴负载量的参比催化剂的活性。

[0006] 使用有机浸渍化合物由于浸渍溶液的有限溶解度和高粘度导致趋于得到低金属负载量。对于许多催化反应而言，低金属负载量不能提供足够高的活性，特别是由于该催化剂的低还原性的原因。

[0007] Kraum和Baern(Applied Catalysis A:General 186(1999)189-200)描述了通过利用不同的有机钴化合物进行多重浸渍制备的含12%钴的氧化钛负载催化剂的性能研究，所述有机钴化合物包括乙酰丙酮钴(III)、乙酸钴、草酸钴和Co-EDTA。对每种特定催化剂仅使用单一的有机钴化合物进行多重浸渍。在该研究中，仅通过执行多个浸渍循环实现足够高的金属负载量，由此补偿有机钴化合物的低溶解度。但是，必须使用多重浸渍循环来制备催化剂可能在经济性上无吸引力。

[0008] US 6822008B2教导使用分别负载在合适载体上的两种不同的金属前体，使得第一金属负载部分比第二金属负载部分更易还原。例如，首先负载六水合硝酸钴，然后在载体上

负载乙酸钴。由此，第二钴前体可以是有机钴盐例如乙酸钴。但是，US 6822008B2 没有证明提高钴分散度或提高费－托合成活性。

[0009] 由此，本发明的一个目的是提供催化剂前体和／或催化剂，使用该催化剂前体和／或催化剂可克服或至少减少部分上述缺点。

发明内容

[0010] 由此，根据本发明的第一方面，提供一种用于制备催化剂前体的方法，所述方法包括：

[0011] 在第一制备步骤中，利用载液中的有机金属化合物浸渍颗粒催化剂载体，其中所述有机金属化合物的金属为活性催化剂组分，从而形成经浸渍中间体，并且煅烧所述经浸渍中间体以得到经煅烧中间体；和

[0012] 然后，在第二制备步骤中，利用载液中的无机金属盐浸渍来自所述第一制备步骤的所述经煅烧中间体，其中所述无机金属盐的金属为活性催化剂组分，从而得到经浸渍载体，并且煅烧所述经浸渍载体以得到所述催化剂前体。

[0013] 在本发明的一个优选实施方案中，第一制备步骤的经浸渍中间体在其煅烧前进行至少部分干燥。优选地，第二制备步骤的经浸渍载体也在其煅烧前进行至少部分干燥。应该理解的是，部分干燥通常发生在所述浸渍为浆相浸渍的情况下。

[0014] “活性催化剂组分”是指有机金属化合物的金属和无机金属化合物的金属，它们活性催化其中从催化剂前体得到的最终催化剂被用作催化剂的化学反应。因此，排除了利用不能最终活性催化所述化学反应的化合物进行浸渍。这种被排除的化合物的例子为二氧化硅化合物，其在使用时用于改性载体，而不是用于活性催化其中最终催化剂被用作催化剂的化学反应。

[0015] 因此，本发明的特征在于严格按照首先浸渍有机金属化合物接着在经浸渍中间体煅烧后浸渍无机金属盐的次序进行浸渍。优选地，在第一制备步骤过程中不存在第二制备步骤所用的无机金属盐。优选地，在第二制备步骤过程中不存在第一制备步骤所用的有机金属化合物。

[0016] 因此，本发明提供一种用于制备金属基（优选钴基）催化剂前体的方法，由该催化剂前体得到可提高活性的催化剂。出乎意料的是，发现在进行了包括利用诸如柠檬酸钴铵的有机金属化合物进行浸渍的初始或第一制备步骤之后，如果在下一或第二制备步骤中，利用诸如硝酸钴的无机金属盐来浸渍钴，则通常得到高金属（例如钴）分散度，并且同时可实现高金属（例如钴）负载量，并且与在两个顺序浸渍步骤中仅使用无机钴盐制备该催化剂的标准方式相比，通常具有提高的催化剂活性。在金属（例如钴）负载量类似于或甚至低于在两个顺序浸渍步骤中使用浸渍无机金属盐的标准方式制备的催化剂的情况下得到这种提高的催化剂活性。由于在第一制备或浸渍步骤后得到的中间体仅含有有机金属化合物而没有常见的硝酸盐，因此该化合物的放热分解可得到非常好的控制。

[0017] 据信，这种提高的催化剂活性的原因可能是：在利用有机金属前体的第一浸渍之后，通常得到高金属（例如钴）分散度以及有限的还原性，而在无机金属盐的第二浸渍之后，高分散度出乎意料地得以保持，并且还原性和金属负载量得以提高，得到与利用在两个顺序浸渍步骤中浸渍无机金属盐的标准方式制备的催化剂相比具有更好的分散度、类似的

负载量和还原性的催化剂。因此，相信更高的金属（例如钴）分散度以及正确的负载量和还原性导致得到提高的催化剂活性。

[0018] 在本说明书中，术语“有机金属化合物”是指其中至少一个金属原子与至少一个有机基团通过键例如通过共价键、金属－配体配位或离子相互作用而连接的化合物。优选地，金属原子与至少一个有机基团的至 少一个非碳原子连接，特别是与有机基团的氧原子连接。有机金属化合物还可包括一个或更多个与金属键合的无机基团。优选所述一个或更多个无机基团为阳离子基团。

[0019] 在本说明书中，术语“无机金属盐”是指其中至少一个金属原子只与一个或更多个无机基团连接的盐，所述连接通过键例如通过共价键、金属－配体配位或离子相互作用形成。

[0020] 所述方法可包括在第一制备步骤中，对利用所述有机金属化合物的浸渍重复进行至少一次。优选地，随后还重复进行经浸渍的中间体的至少部分干燥。亦即，在进行至少部分干燥时。优选地，随后还重复进行经浸渍的中间体的煅烧。这样，在经煅烧中间体中得到较高的金属负载量。

[0021] 同样地，所述方法包括在第二制备步骤中将所述无机金属盐的浸渍重复进行至少一次。优选地，随后还重复进行经浸渍载体的至少部分干燥，亦即在进行至少部分干燥时。优选地，随后还重复进行经浸渍载体的煅烧。以此方式，在催化剂前体中得到较高的金属负载量。

[0022] 因此，在本发明的一个实施方案中，第一制备步骤可包括利用有机金属化合物的第一浸渍、至少部分干燥（任选）和煅烧，如下文所述，以及随后的利用有机金属化合物的第二浸渍、至少部分干燥和煅烧，如下文所述；第二制备步骤可随后包括利用无机金属盐的单一浸渍、至少部分干燥（任选）和煅烧，如下文所述。

[0023] 但是，在本发明的另一实施方案中，第一制备阶段可包括利用有机金属化合物的单一浸渍、至少部分干燥（任选）和煅烧，如下文所述；第二制备步骤可随后包括利用无机金属盐的第一浸渍、至少部分干燥（任选）和煅烧，如下文所述，以及随后的利用无机金属盐的第二浸渍、至少部分干燥（任选）和煅烧，如下文所述。

[0024] 有机金属化合物的金属和无机金属盐的金属可以是相同或不同的金属。但是，优选是相同的金属。适合本发明目的的金属为高价值金属，例如贵金属。根据本发明最适合的金属为钴和镍。

[0025] 在本发明的第一实施方案中，催化剂前体可以是烃合成催化剂前体。但是，优选地，其可以是费－托合成催化剂前体。更优选地，其可以是浆相费－托合成催化剂前体。有机金属化合物的金属可以是钴。优 选地，无机金属盐的金属也是钴，因此最终催化剂的活性组分为钴。催化剂前体为钴基费－托合成催化剂前体。

[0026] 发现当前述钴基费－托合成催化剂前体通过还原转化为费－托合成催化剂时，该催化剂具有稳定的高费－托活性。此外，出乎意料地发现利用前文限定的两步制备方法，不仅得到所需的高钴负载量，而且得到高度的钴（金属和／或氧化物）分散度。

[0027] 第二制备步骤的无机钴盐至少在原理上可为任意无机钴盐；但是，优选硝酸钴，特别优选 $Co(NO_3)_2.6H_2O$。

[0028] 优选地，无机钴盐至少部分溶解在载液中。因此，载液可以是任意合适的液体溶

剂。但是优选为水。

[0029] 同样地，第一制备步骤的有机金属化合物优选至少部分溶解在载液中。载液可以是任意合适的液体溶剂。但是优选为水。

[0030] 有机钴化合物可以是通过钴化合物例如氢氧化钴与有机酸任选在至少一种反离子源存在下反应得到的有机钴化合物。

[0031] 钴化合物优选为钴碱性化合物。

[0032] 如果存在，则反离子源优选为无机源，并且优选为一种或更多种阳离子源。在本发明的一个实施方案中，反离子源可以是氨。

[0033] 有机钴化合物可以原位形成。因此，诸如氢氧化钴的钴化合物可以溶解在有机酸的水溶液中。

[0034] 有机酸可以是羧酸例如柠檬酸 ($C_6H_8O_7$)、琥珀酸 ($C_4H_6O_4$)、草酸 ($C_2H_2O_4$)、乙酸 ($C_2H_4O_2$)、葡糖酸 ($C_6H_{12}O_7$) 或 EDTA（即乙二胺四乙酸）。优选地，有机酸为柠檬酸。

[0035] 在有机钴化合物溶液中，钴与有机酸的摩尔比可在宽范围内变化，例如为 0.1 ： 1 ～ 10 ： 1。但是，期望钴与有机酸的摩尔比正常为 0.5 ： 1 ～ 2 ： 1，典型的是约 1 ： 1。

[0036] 在本发明的优选实施方案中，第一制备步骤的有机钴化合物可以是柠檬酸钴铵或 EDTA 钴铵。

[0037] 作为替代方案，第一制备步骤的有机钴化合物可以是通过钴化合物与乙酰丙酮 ($C_5H_8O_2$) 反应得到的有机钴化合物。

[0038] 催化剂载体可以是颗粒多孔载体。

[0039] 催化剂载体可包括催化剂载体基底和任选的一种或更多种改性组分。催化剂载体基底可选自一种或更多种氧化铝形式的氧化铝、二氧化硅 (SiO_2)、氧化钛 (TiO_2)、氧化镁 (MgO) 和氧化锌 (ZnO) 及其混合物。优选地，载体基底选自一种或更多种氧化铝形式的氧化铝、氧化钛 (TiO_2) 和二氧化硅 (SiO_2)。通常，载体基底为一种或更多种氧化铝形式的氧化铝。所述一种或更多种氧化铝可选自包括（优选由以下组成）γ－氧化铝、δ－氧化铝、θ－氧化铝及其中两种以上的混合物的组。优选所述组包括或优选由以下组成：γ－氧化铝、δ－氧化铝以及 γ－氧化铝和 δ－氧化铝的混合物。氧化铝催化剂载体可以是可得自 SASOL Germany GmbH的商品名为Puralox，优选Puralox SCCa 2/150的载体。Puralox SCCa 2/150（商品名）为由 γ 和 δ－氧化铝的混合物组成的喷雾干燥的氧化铝载体。

[0040] 氧化铝优选为结晶化合物，其可由式 $Al_2O_3.xH_2O$ ($0 < x < 1$) 描述。因此，术语“氧化铝”不包括 $Al(OH)_3$ 和 AlO(OH)，但包括诸如 γ、δ 和 θ－氧化铝的化合物。

[0041] 优选地，催化剂载体包括一种或更多种改性组分。特别是在载体基底可溶于中性和／或酸性水溶液中或载体基底易于水热腐蚀的情况下，如下文所述。

[0042] 改性组分可包括得到以下一种或更多种效果的组分：

[0043] (i) 降低催化剂载体在水性载体中的溶解；

[0044] (ii) 抑制催化剂载体的水热腐蚀敏感性（特别是在费－托合成过程中）；

[0045] (iii) 增加催化剂载体的孔隙体积；

[0046] (iv) 增加催化剂载体的强度和／或耐磨损性和／或耐磨性。

[0047] 在本发明的一个优选实施方案中，改性组分降低催化剂载体在水性环境中的溶解

即增加催化剂载体相对于水性环境中溶解的惰性和/或抑制催化剂载体的水热腐蚀敏感性，特别是在费-托合成过程中。这样的水性环境可包括酸性水溶液和/或中性水溶液，特别是在水相浸渍催化剂制备步骤过程中遇到的环境。在烃合成特别是费-托合成过程中，水热腐蚀可由于暴露于高温和水而导致催化剂载体（例如氧化铝）的烧结、Al 离子的溶解或催化剂颗粒的破裂。

[0048] 改性组分通常的存在量为在催化剂载体中其含量为至少 0.06 原子/平方纳米。

[0049] 改性组分可包括或由以下元素组成：Si、Zr、Co、Ti、Cu、Zn、Mn、Ba、Ni、Na、K、Ca、Sn、Cr、Fe、Li、Ti、Sr、Ga、Sb、V、Hf、Th、Ce、Ge、U、Nb、Ta、W、La 以及其中两种或更多种的混合物。

[0050] 更具体而言，改性组分可选自 Si；Zr；Cu；Zn；Mn；Ba；La；W；Ni 以及其中两种或更多种的混合物。优选改性组分选自 Si 和 Zr。在本发明的一个优选实施方案中，改性组分为 Si。

[0051] 当改性组分为 Si 时，所得催化剂载体中的硅含量为至少 0.06Si 原子/平方纳米催化剂载体，优选至少 0.13Si 原子/平方纳米催化剂载体，更优选 0.26Si 原子/平方纳米催化剂载体。

[0052] 优选地，更高的含量为 2.8Si 原子/平方纳米催化剂载体。

[0053] 在本发明的一个实施方案中，一种或更多种氧化铝形式或二氧化硅改性氧化铝的催化剂载体优于诸如二氧化硅和氧化钛的载体，这是因为这些载体提供耐磨损性更高的催化剂。一种或更多种氧化铝形式或二氧化硅改性氧化铝的催化剂载体还可包含 La。据信 La 改善耐磨损性。

[0054] 在本发明的另一实施方案中，一种或更多种氧化铝形式或二氧化硅改性氧化铝的催化剂载体可包含 Ti，优选其量以单质钛表示为至少 500 重量 ppm，优选约 1000 重量 ppm～约 2000 重量 ppm。据信，添加钛增加由该载体形成的催化剂的活性，特别是在钴 FT 催化剂的情况下，尤其是在催化剂中不含贵金属促进剂，优选不含 Re 或 Te 促进剂的情况下。优选地，在载体内部结构中包含钛，并且优选钛不作为载体上的沉积物存在。据信，在载体中这种钛的存在也改善包含这种载体的催化剂的耐磨损性。

[0055] 在本发明的又一实施方案中，催化剂载体可为碳涂覆的多孔颗粒形式。但是，在本发明的一个替代实施方案中，多孔颗粒可以不含这种碳涂层。

[0056] 催化剂载体可通过引入改性组分前体来改性，所述改性组分前体包括在催化剂载体材料上和/或其中的前述改性组分。

[0057] 当在第一和/或第二制备步骤过程中，优选在这两个制备步骤中均 存在干燥时，可在无机钴盐和有机钴化合物不易分解的条件进行干燥。优选地，在第一和/或第二制备步骤过程中的干燥在 25℃以上和优选在低于大气压力的条件下进行。

[0058] 在第一制备步骤过程中的浸渍，优选还包括干燥，可在 25℃以上和优选在低于大气压力的条件下进行。可使用充足的在如前文所述优选为水的载液中的有机钴化合物的混合物，使得该混合物的体积超过载体的孔隙体积，通常超出约 30％。在载体与有机钴盐和载液的混合物接触后，湿浸渍的载体可在低于大气压力、温度为 40～120℃，通常约 100℃下缓慢干燥，最终压力通常为 50～120m 巴，通常约 80m 巴。

[0059] 在第一制备步骤中，可利用由载体和有机钴化合物组成的浆料通过浆相浸渍进行

浸渍。优选地，有机钴化合物的溶液为水溶液。

[0060] 在第二制备步骤过程中，第一制备步骤的颗粒煅烧中间体可利用由煅烧中间体颗粒和无机钴盐在载液（优选水）中的溶液组成的浆料进行浆相浸渍。同样地，通常，浸渍，优选还包括干燥，可在25℃以上和/或低于大气压力下进行。

[0061] 作为替代方案，第一和/或第二制备步骤过程中的浸渍可利用足够的浸渍液通过初期湿浸渍以填充载体或经煅烧中间体颗粒的孔隙。经浸渍载体或中间体可在25℃以上和根据需要在低于大气压力下进行干燥。也可以在诸如空气或氮气的气流中在大气压力下进行干燥。

[0062] 可使用足够的有机钴化合物和无机钴盐，以使所得催化剂前体含有5g Co/100g载体～70g Co/100g载体，优选15g Co/100g载体～40g Co/100g载体。

[0063] 还可以在催化剂载体上和/或其中引入掺杂剂。当存在时，掺杂剂优选为能够提高活性催化剂组分的还原性的掺杂剂。掺杂剂可作为掺杂剂化合物引入，其为选自钯(Pd)、铂(Pt)、钌(Ru)、铼(Re)及其中一种或更多种的混合物中的金属的化合物。优选地，掺杂剂化合物为无机盐，优选可溶于水。掺杂剂的金属（尤其是钯或铂）与活性组分金属（尤其是钴）的质量比可为0.01 ： 100～3 ： 100。

[0064] 催化剂前体中的氮含量可低于1重量%，优选低于0.5重量%。

[0065] 煅烧优选在25℃以上进行，以使经浸渍的钴化合物和盐分解和/或与氧反应。因此，煅烧优选在氧化条件下进行。例如，硝酸钴可转化为 选自CoO、CoO(OH)、Co_3O_4、Co_2O_3或其中一种或更多种的混合物中的化合物。

[0066] 在第一和第二制备步骤中的煅烧通常在流化床或在转窑中进行。在第一制备步骤中，至少部分干燥的经浸渍载体可利用空气/氮气混合物进行煅烧。该气体混合物中的氧含量可为0.01%～20%（体积），优选0.5～20%（体积）。煅烧温度可为95℃以上，优选120℃以上，更优选200℃以上，但优选不高于400℃。因此，煅烧温度可为250℃～400℃，优选280～330℃。温度通常以0.1～10℃/分钟（优选0.5～3℃/分钟）的速率从环境温度（通常为25℃）升至250～400℃。在煅烧期间氧浓度可保持恒定或者可从低氧浓度（即0.5～2体积%）升至高浓度（即10～20体积%）。氧浓度的增加可在升温过程中或在终温(250～400℃）保持期间进行。煅烧期间的GHSV通常为100～3000h^{-1}，通常为约2000h^{-1}。

[0067] 在第二制备步骤中，至少部分干燥的经浸渍中间体可在空气中煅烧。煅烧期间的温度可为200℃～350℃。该温度通常以0.1～10℃/分钟（优选0.5～3℃/分钟）的速率从环境温度（通常为25℃）升至200～350℃。煅烧期间的GHSV通常为100～3000h^{-1}，通常为约2000h^{-1}。更具体而言，第二制备步骤中的煅烧条件可选择为使得在催化剂前体中基本上所有可还原的钴均处于煅烧状态。

[0068] 第一和/或第二制备步骤中的煅烧可利用符合以下标准的升温速率和空间速度进行：

[0069] (i)当升温速率≤1℃/分钟时，空间速度为至少0.76m_n^3/(kg$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)/h；和

[0070] (ii)当升温速率大于1℃/分钟时，空间速度满足以下关系：

[0071]

$$\log(\text{空间速度}) \geq \log 0.76 + \frac{\log 20 - \log 0.76}{2}\log(\text{加热速率})$$

[0072] 如前文所述，有机金属化合物的金属和无机金属盐的金属可以相同，并且可以为钴或镍。镍特别适合用于制备根据本发明的加氢催化剂前体。

[0073] 在本发明的第二实施方案中，催化剂前体因此可以是适合进行有机化合物加氢的加氢催化剂前体。更具体而言，催化剂前体可为芳族化合物或醛的加氢催化剂前体或者是加氢脱氯催化剂前体。例如，该催化 剂前体可以为醇合成催化剂前体。

[0074] 当氢处理催化剂前体为钴基时，其可利用与前述钴基费－托合成催化剂前体相同的方式形成。

[0075] 根据本发明的第二方面，提供一种用于制备催化剂的方法，所述方法包括使通过本发明第一方面的方法得到的催化剂前体还原，由此得到所述催化剂。

[0076] 当催化剂前体为前述的钴基费－托合成催化剂前体时，该催化剂自然是费－托合成催化剂。

[0077] 当催化剂前体为前述的加氢催化剂前体时，该催化剂自然是加氢催化剂。加氢催化剂可用于有机化合物例如油脂化学品（脂肪材料：脂肪和油、脂肪酸和衍生物例如脂肪腈、醇和醛）；石油级分例如蒸馏物、树脂等；硝基化合物；烯烃；二烯烃；芳族化合物等的加氢。

[0078] 更具体而言，加氢催化剂可非常适合应用于精细化学品的生产，其中重要的是保持高选择性。可由根据本发明制备的镍基催化剂催化的反应的例子为加氢反应、加氢脱氯反应等。

[0079] 在加氢脱氯反应中，本发明的加氢催化剂使得能够可以非常精细地控制系统中的氢气量和氢气 /HCl 分压，由此显著改善反应的选择性。

[0080] 催化剂前体可通过使催化剂前体与纯氢或与含氢的气体混合物接触进行还原而活化。该气体混合物可由氢气和对于活性催化剂为惰性的一种或更多种不活泼气体组成。该气体混合物优选含有至少 90 体积％的氢气。该还原反应可在 250℃～ 550℃，优选约 300℃～约 425℃的温度下和在大气压力至约 40 个大气压力下进行 0.5 小时～约 24 小时的时间段。

[0081] 根据本发明的第三方面，提供一种烃合成方法，所述方法包括利用本发明第二方面的方法制备催化剂；和在 100℃以上温度和至少 10 巴压力下，使氢气和一氧化碳与所制备的催化剂接触，以生产烃和任选的烃氧合物。

[0082] 该温度可为 180℃～ 250℃，更优选 210℃～ 240℃。该压力更优选可为 10 巴～ 40 巴。

[0083] 优选地，烃合成方法为费－托法，更优选为三相费－托法，进一步优 选用于生产蜡产品的淤浆床费－托法。

[0084] 烃合成方法还可包括氢处理步骤，用以将烃和任选的氧合物转化为液体燃料和 / 或化学品。

[0085] 本发明还延伸至通过本发明第三方面的烃合成方法生产的产品。

[0086] 根据本发明的第四方面，提供一种加氢方法，所述方法包括利用本发明第二方面

的方法制备催化剂；和使氢气和有机化合物与所制备的催化剂接触以对所述有机化合物加氢。

[0087] 本发明还延伸至通过本发明第四方面的加氢方法生产的产品。

实施例

[0088] 下文将参考以下非限制性实施例更具体地描述本发明。

[0089] 实施例 1- 制备对比催化剂 A

[0090] 利用水浆相浸渍和干燥以及随后的直接流化床空气煅烧，在颗粒改性 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150（商品名）预成型载体上制备 30g Co/0.075g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) 浆相费 - 托合成（“FTS”）催化剂。

[0091] 该制备通过均使用无机钴化合物的两个浸渍和煅烧步骤进行。

[0092] 具体而言，催化剂制备如下：

[0093] 将 43.70g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 溶解在 40ml 蒸馏水中，在该溶液中加入 0.024g 的 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$（溶解在 10ml 蒸馏水中），然后在溶液中加入 50.0g 的 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 改性预成型载体。进行水浆相浸渍和真空干燥。利用 1.7dm^3_n/ 分钟的连续空气流，对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。将 50.0g 的该中间煅烧材料进行随后的第二钴 / 铂浸渍和煅烧步骤：在该溶液中加入溶解在 40ml 蒸馏水中的 23.51g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 0.039g $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$（溶解在 10ml 蒸馏水中），并且加入 50.0g 的前第一钴 / 铂浸渍和烧结的中间体。进行水浆相浸渍和真空干燥。利用 1.7dm^3_n/ 分钟的连续空气流，对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0094] 在用于实验室规模的浆相连续搅拌釜反应器（“CSTR”）费 - 托合成运行的制备中，根据以下程序还原该经煅烧材料并涂覆蜡：在 1 巴下、纯 H_2（空间速度＝ 2000ml_n H_2/g 催化剂 /h) 中还原 10g 催化剂，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 425℃，然后保持 425℃的该温度恒定 16 小时。使被还原的催化剂冷却到室温，在该阶段将氢气替换为氩气，并且在氩气帘保护下催化剂卸载在熔融费 - 托蜡中。该蜡涂覆催化剂随后转移至淤浆反应器。

[0095] 实施例 2- 制备根据本发明的催化剂 B

[0096] 利用两个相继的水浆相浸渍和干燥以及随后的直接流化床空气 / 氮气混合物煅烧，在颗粒改性 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150（商品名）预成型载体上制备 24g Co/0.011g Pd/0.061g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) 浆相费 - 托合成（“FTS”）催化剂。

[0097] 该制备通过两个制备步骤进行：第一制备步骤包括利用有机钴化合物的单一浸渍步骤，而第二制备步骤包括利用无机钴化合物的单一浸渍步骤。

[0098] 具体而言，催化剂制备如下：

[0099] 制备浸渍液 1

[0100] 通过将氢氧化钴溶解在柠檬酸溶液中制备密度为 1.3g/ml 且含 125g/l 钴的柠檬酸钴铵溶液，其中水 / 柠檬酸 / 氢氧化钴的重量比为 1/1/0.44。在氢氧化钴完全溶解后，利

用氨将溶液的 pH 调节至 7。在所得溶液中，加入硝酸四胺钯以在最终溶液中得到钯：钴重量比为 0.0015 ： 1。

[0101] 浸渍 / 煅烧步骤 1

[0102] 将 39.6g 浸渍液 1 加入 50.0g 的 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 改性预成型载体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。

[0103] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以 2℃ / 分钟的加热速率加热直至 300℃、在 2dm^3_n/ 分钟氮气流中 1.6％（体积）氧气中进行煅烧。在这些条件下，由于有机物燃烧产生的放热为约 40℃。一旦燃烧开始，则降低并调节气体进口温度以产生 300 ～ 310℃的反应温度。燃烧阶段进行 3.5 小时，然后假定煅烧结束。

[0104] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0105] 将 50.0g 来自浸渍 / 煅烧步骤 1 的中间煅烧材料进行随后的第二钴 / 铂浸渍和煅烧步骤：

[0106] 将 37.04g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 溶解在 25ml 蒸馏水中并在该溶液中加入 0.056g of $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$（溶解在 10ml 蒸馏水中），。然后加入 50.0g 前第一步骤的钴 / 铂浸渍和煅烧的中间体。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤：利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0107] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体（即在第二浸渍和煅烧后）以得到催化剂，只是终点还原温度为 375℃。

[0108] 实施例 3- 制备根据本发明的催化剂 C

[0109] 利用两个相继的水浆相浸渍和干燥以及随后的直接流化床空气 / 氮气混合物煅烧，在颗粒改性 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150（商品名）预成型载体上制备 24g Co/0.072g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) 浆相费 - 托合成（“FTS”）催化剂。

[0110] 该制备通过两个制备步骤进行：第一制备步骤包括利用有机钴化合物的单一浸渍步骤，而第二制备步骤包括利用无机钴化合物的单一浸渍步骤。

[0111] 除了浸渍液 1 的制备外，利用与催化剂 B 完全相同的方式制备催化剂 C。

[0112] 实施例 3 的浸渍液 1 的制备进行如下：

[0113] 通过将氢氧化钴溶解在柠檬酸溶液中制备含 125g/l 钴的柠檬酸钴铵溶液，其中水 / 柠檬酸 / 氢氧化钴的重量比为 1/1/0.44。在氢氧化钴完全溶解后，利用氨将溶液的 pH 调节至 pH7。在所得溶液中，加入硝酸四胺钯以在最终溶液中得到钯：钴重量比为 0.0015 ： 1。

[0114] 利用浆相 CSTR 对所有的催化剂 A、B 和 C 进行费 - 托合成性能的测试。保持以下费 - 托合成反应条件：

[0115] 反应温度：230℃

[0116] 反应器压力：15 巴

[0117] 催化剂总量：约 10 克

[0118] (H_2+CO) 转化率：60％

[0119] H_2 ： CO 输入比：1.6 ： 1

[0120] 氩气内部标准：15 体积%

[0121] 当所有的 FT 条件相同时，通过计算每种催化剂的 FT 活性为摩尔 CO 转化 /g 催化剂 / 秒来确定相对 FT 活性并与催化剂 A 参比。

[0122] 在上述反应条件下，根据本发明的利用第一浸渍中的柠檬酸钴和第二浸渍中的硝酸钴制备的催化剂 B 和 C 与在第一和第二浸渍步骤中均利用硝酸钴制备的对比催化剂 A 相比，具有相对低 15%的钴负载量并且表现出分别为 27%和 30%的活性增强。

[0123] 根据本发明的催化剂 B 和 C 相对于仅浸渍硝酸钴常规制备的催化剂 A，表现出明显更高的较小钴晶体的分散度。这种改善的分散度通过 XRD 晶体尺寸测定得到证明，如表 1 所示。

[0124] 表 1：催化剂 A、B 和 C 的钴含量、氧化钴晶体尺寸和相对费 - 托 (FT) 活性

[0125]

	催化剂 A	催化剂 B	催化剂 C
还原前的钴含量 [m%]	21	18	18
还原前的氧化物前体的 XRD 晶体尺寸 [nm]	15	7	7
相对 FT 活性	100	127	130

[0126] 通过 XRD 测定的催化剂 A 的平均氧化钴晶体尺寸为 15nm，而催化剂 B 和 C 的平均氧化钴晶体尺寸明显更小。

[0127] 实施例 4- 制备根据本发明的催化剂 D

[0128] 利用两个相继的水浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空气 / 氮气混合物煅烧，在颗粒改性 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150（商品名）预成型载体上制备 18g Co/0.011g Pd/0.061g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) 浆相费 - 托合成（“FTS”）催化剂。

[0129] 该制备通过两个制备步骤进行：第一制备步骤包括利用有机钴化 合物的单一浸渍步骤，而第二制备步骤包括利用无机钴化合物的单一浸渍步骤。

[0130] 具体而言，催化剂制备如下：

[0131] 制备浸渍液 1

[0132] 通过将氢氧化钴溶解在 EDTA 溶液中制备含 71.4g/l 钴的 EDTA 钴铵溶液，其中水 /EDTA/ 氢氧化钴的重量比为 1/1/0.25。在氢氧化钴完全溶解后，利用氨将溶液的 pH 调节至 7。在所得溶液中，加入硝酸四胺钯以在最终溶液中得到钯：钴重量比为 0.0015 ： 1。

[0133] 浸渍 / 煅烧步骤 1

[0134] 将 64.6g 浸渍液 1 加入 50.0g 的 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 改性预成型载体中并且进行真空干燥。

[0135] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以 2℃ / 分钟的加热速率加热材料直至 330℃、在 $2dm^3_n$/ 分钟氮气流中 1.6%（体积）氧气中进行煅烧。在这些条件下，由于有机物燃烧产生的放热为约 20℃。一旦燃烧开始，则降低并调节气体进口温度以产生 300 ～ 330℃

的反应温度。燃烧阶段进行 5 小时，然后假定煅烧结束。

[0136] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0137] 对中间钴 / 钯浸渍和煅烧的前步骤 1 的材料进行以下第二钴浸渍和煅烧步骤：

[0138] 将钴含量为 142.5g/l、Pt 含量为 0.21g/ml、密度为 1.34g/ml 和 pH 为 2.8（用氨调节）的 49.5g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 的溶液加入 35.0g 前第一钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤：利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0139] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体（即在第二浸渍和煅烧后）以得到催化剂，只是终点温度为 375℃。

[0140] 实施例 5- 制备根据本发明的催化剂 E

[0141] 利用两个相继的水浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空气 / 氮气混合物煅烧，在氧化钛 (VI) 载体上制备 18g Co/0.011g Pd/0.061g Pt/100g（氧化钛 (VI)）浆相费 - 托合成（“FTS”）催化剂。

[0142] 该制备通过两个制备步骤进行：第一制备步骤包括利用有机钴化合物的单一浸渍步骤，而第二制备步骤包括利用无机钴化合物的单一浸渍步骤。

[0143] 具体而言，催化剂制备如下：

[0144] 制备浸渍液 1

[0145] 通过将氢氧化钴溶解在柠檬酸溶液中制备含 127g/l 钴的柠檬酸钴铵溶液，其中水 / 柠檬酸 / 氢氧化钴的重量比为 1/1/0.44。在氢氧化钴完全溶解后，利用氨将溶液的 pH 调节至 7。在所得溶液中，加入硝酸四胺钯以在最终溶液中得到钯：钴重量比为 0.0015 ： 1。

[0146] 浸渍 / 煅烧步骤 1

[0147] 将 39.1g 浸渍液 1 加入 50.0g 氧化钛 (VI) 载体中并进行真空干燥。

[0148] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以 2℃ / 分钟的加热速率加热直至 300℃、在 2dm^3_n/ 分钟氮气流中 1.6％（体积）氧气中进行煅烧。在这些条件下，由于有机物燃烧产生的放热为约 30℃。一旦燃烧开始，则降低并调节气体进口温度以产生 300 ～ 310℃的反应温度。燃烧阶段进行 3.5 小时，然后假定煅烧结束。

[0149] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0150] 对中间钴 / 钯浸渍和煅烧的前步骤 1 的材料进行以下第二钴浸渍和煅烧步骤：

[0151] 将钴含量为 139.4g/l、Pt 含量为 0.21g/ml、密度为 1.34g/ml 和 pH 为 2.9（用氨调节）的 36.1g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 的水溶液加入 25.0g 前第一钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤：利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0152] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体（即在第二浸渍和煅烧后）以得到催化剂，只是终点温度为 375℃。

[0153] 实施例 6- 制备根据本发明的催化剂 F

[0154] 利用两个相继的水浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空 气煅烧，在氧

化钛 (VI) 载体上制备 21g Co/0.075g Pt/100g(氧化钛 (VI)) 浆相费 - 托合成 (“FTS”) 催化剂。

[0155] 该制备通过均使用无机钴化合物的两个浸渍和煅烧步骤进行。

[0156] 具体而言,催化剂制备如下 :

[0157] 浸渍 / 煅烧步骤 1

[0158] 将钴含量为 151.5g/l、Pt 含量为 0.07g/ml、密度为 1.37g/ml 和 pH 为 2.7(用氨调节) 和含 10g 水的 74.1g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 的水溶液加入 50.0g 氧化钛 (VI) 载体中并进行真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的载体直接进行流化床煅烧步骤 :利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流,同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0159] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0160] 对中间钴 / 钯浸渍和煅烧的前步骤 1 的材料进行以下第二钴浸渍和煅烧步骤 :

[0161] 将钴含量为 140.3g/l、Pt 含量为 0.21g/ml、密度为 1.34g/ml 和 pH 为 2.6(用氨调节) 的 30g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 的水溶液加入 30.6g 前第一钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤 :利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流,同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0162] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体 (即在第二浸渍和煅烧后) 以得到催化剂,只是终点温度为 375℃。

[0163] 实施例 7- 制备根据本发明的催化剂 G

[0164] 利用两个相继的水浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空气 / 氮气混合物煅烧,在二氧化硅载体上制备 18g Co/0.011g Pd/0.061g Pt/100g(二氧化硅) 浆相费 - 托合成 (“FTS”) 催化剂。

[0165] 该制备通过两个制备步骤进行 :第一制备步骤包括利用有机钴化合物的单一浸渍步骤,而第二制备步骤包括利用无机钴化合物的单一浸渍步骤。

[0166] 具体而言,催化剂制备如下 :

[0167] 浸渍 / 煅烧步骤 1

[0168] 将 39.1g 来自实施例 5(催化剂 E) 的浸渍液 1 和 40g 水加入 50.0g 二氧化硅载体中并进行真空干燥。

[0169] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以 2℃ / 分钟的加热速率加热直至 300℃、在 2dm^3_n/ 分钟氮气流中 1.6%(体积) 氧气中进行煅烧。在这些条件下,由于有机物燃烧产生的放热为约 30℃。一旦燃烧开始,则降低并调节气体进口温度以产生 300 ～ 310℃的反应温度。燃烧阶段进行 3.5 小时,然后假定煅烧结束。

[0170] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0171] 对中间钴 / 钯浸渍和煅烧的前步骤 1 的材料进行以下第二钴浸渍和煅烧步骤 :

[0172] 将钴含量为 139.4g/l、Pt 含量为 0.21g/ml、密度为 1.34g/ml 和 pH 为 2.9(用氨调节) 的 28.9g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 和 10g 水的水溶液加入 20.0g 前第一钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤 :利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流,同时以 1℃ / 分钟的速

率将温度从25℃升高至250℃并在250℃下保持6小时。

[0173] 利用实施例1中所述的程序活化/还原催化剂前体（即在第二浸渍和煅烧后）以得到催化剂，只是终点温度为375℃。

[0174] 对催化剂D、E、F和G的钴含量和氧化钴晶体尺寸进行分析。结果示于表2中。

[0175] 表2：催化剂D、E、F和G的钴含量和氧化钴晶体尺寸

[0176]

	催化剂 D	催化剂 E	催化剂 F	催化剂 G
还原前的钴含量 [m%]	18	18	21	18
还原前的氧化物前体的 XRD 晶体尺寸 [nm]	8	10	32	8

[0177] 在第一制备步骤中利用与制备催化剂B所用有机前体（柠檬酸钴）不同的有机前体（EDTA钴）制备的催化剂D与常规制备的仅浸渍硝酸 钴的催化剂A相比，也表现出良好的钴晶体分散度。

[0178] 根据本发明在不同的载体（TiO_2、SiO_2）上制备的催化剂E和G与常规制备的仅浸渍硝酸钴的对比催化剂F相比，表现出明显更高的较小钴晶体的分散度。这些改善的分散度得到XRD晶体尺寸测定的证明，如表2所示。

[0179] 实施例8- 制备根据本发明的催化剂H

[0180] 利用两个相继的水浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空气/氮气混合物煅烧，在颗粒改性1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150（商品名）预成型载体上制备23g Co/0.00375g Pd/0.075g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150)浆相费-托合成（“FTS”）催化剂。

[0181] 该制备通过两个制备步骤进行：第一制备步骤使用有机钴化合物，而第二制备步骤使用无机钴化合物。在第二制备步骤中利用无机钴化合物的浸渍重复进行一次（即浸渍2a和2b）。

[0182] 具体而言，催化剂制备如下：

[0183] 制备浸渍液1

[0184] 通过将氢氧化钴溶解在柠檬酸溶液中制备含125g/l钴的柠檬酸钴铵溶液，其中水/柠檬酸/氢氧化钴的重量比为1/1/0.44。在氢氧化钴完全溶解后，利用氨将溶液的pH调节至7。在所得溶液中，加入硝酸四胺钯以在最终溶液中得到钯：钴重量比为0.0015：1。

[0185] 浸渍/煅烧步骤1

[0186] 将13.0g浸渍液1和40g水加入50.0g的1.5g Si/100gPuralox SCCa 2/150改性预成型载体中并进行真空干燥。

[0187] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以2℃/分钟的加热速率加热材料直至300℃、在2dm^3_n/分钟氮气流中1.6%（体积）氧气中进行煅烧。在这些条件下，由于有机物燃烧产生的放热为约30℃。一旦燃烧开始，则降低并调节气体进口温度以产生300～310℃的反应温度。燃烧阶段进行2小时，然后假定煅烧结束。

[0188] 浸渍 / 煅烧步骤 2a

[0189] 对中间钴 / 钯浸渍和煅烧的前步骤 1 的材料进行以下第二钴浸渍和煅烧步骤 :

[0190] 将钴含量为 151g/l、Pt 含量为 0.21g/ml、密度为 1.37g/ml 和 pH 为 2.7(用氨调节) 的 59.4g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 的水溶液加入 40.0g 前第一钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤 :利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流,同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0191] 浸渍 / 煅烧步骤 2b

[0192] 对中间前步骤 2a 的钴 / 钯 / 铂浸渍和煅烧的材料进行以下钴浸渍和煅烧步骤 :

[0193] 将钴含量为 139g/l、Pt 含量为 0.53g/ml、密度为 1.34g/ml 和 pH 为 2.9(用氨调节) 的 40.9g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 的水溶液加入 40.0g 前步骤 2a 的钴 / 钯 / 铂浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤 :利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流,同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0194] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体 (即在第二浸渍和煅烧后) 以得到催化剂,只是终点温度为 375℃。

[0195] 实施例 9- 制备根据本发明的催化剂 I

[0196] 利用三个相继的水浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空气 / 氮气混合物煅烧,在颗粒改性 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150(商品名) 预成型载体上制备 18g Co/0.011g Pd/0.023g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) 浆相费 - 托合成 (“FTS”) 催化剂。

[0197] 该制备通过两个制备步骤进行 :第一制备步骤使用有机钴化合物,而第二制备步骤使用无机钴化合物。在第一制备步骤中利用有机钴化合物的浸渍重复进行一次 (即浸渍 1a 和 1b)。

[0198] 具体而言,催化剂制备如下 :

[0199] 制备浸渍液 1

[0200] 通过将氢氧化钴溶解在柠檬酸溶液中制备含 125g/l 钴的柠檬酸钴铵溶液,其中水 / 柠檬酸 / 氢氧化钴的重量比为 1/1/0.44。在氢氧化钴完全溶解后,利用氨将溶液的 pH 调节至 7。在所得溶液中,加入硝酸四胺钯 以在最终溶液中得到钯 : 钴重量比为 0.0015 : 1。

[0201] 浸渍 / 煅烧步骤 1a

[0202] 将 13.0g 浸渍液 1 和 40g 水加入 50.0g 的 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 改性预成型载体中并进行真空干燥。

[0203] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以 2℃ / 分钟的加热速率加热直至 300℃、在 2dm^3_n/ 分钟氮气流中 1.6% (体积) 氧气中进行煅烧。在这些条件下,由于有机物燃烧产生的放热为约 30℃。一旦燃烧开始,则降低并调节气体进口温度以产生 300 ～ 310℃的反应温度。燃烧阶段进行 2 小时,然后假定煅烧结束。

[0204] 浸渍 / 煅烧步骤 1b

[0205] 将 20.8g 浸渍液 1 加入 40.0g 前步骤 1a 的钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中并进行

真空干燥。

[0206] 将经干燥浸渍载体在流化床反应器中通过以 2℃ / 分钟的加热速率加热直至 300℃、在 2dm^3_n/ 分钟氮气流中 1.6%（体积）氧气中进行煅烧。在这些条件下，由于有机物燃烧产生的放热为约 30℃。一旦燃烧开始，则降低并调节气体进口温度以产生 300 ～ 310℃的反应温度。燃烧阶段进行 3.5 小时，然后假定煅烧结束。

[0207] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0208] 对中间前步骤 1b 的钴 / 钯浸渍和煅烧的材料进行以下第三钴浸渍和煅烧步骤：

[0209] 将钴含量为 143g/l、Pt 含量为 0.54g/ml、密度为 1.34g/ml 和 pH 为 2.8（用氨调节）的 42.4g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $Pt(NH_3)_4 \cdot (NO_3)_2$ 的水溶液加入 30.0g 前步骤 1b 的钴 / 钯浸渍和煅烧的中间体中。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤：利用 1.6dm^3_n/ 分钟的连续空气流，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0210] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体（即在最后一次浸渍和煅烧后）以得到催化剂，只是终点温度为 375℃。

[0211] 在与前述催化剂 A、B 和 C 完全相同的基础上，对催化剂 H 和 I 的费 - 托合成性能进行测试。结果示于表 3。

[0212] 表 3：催化剂 A、H 和 I 的钴含量、氧化钴晶体尺寸和相对费 - 托 (FT) 活性

[0213]

	催化剂 H	催化剂 I	催化剂 A
还原前的钴含量[m%]	23	18	21
还原前的氧化物前体的 XRD 晶体尺寸[nm]	12	7	15
相对 FT 活性	143	138	100

[0214] 因此，出乎意料地发现，当在第一制备步骤期间使用有机钴化合物 / 配位化合物，随后在第二制备步骤中使用钴盐浸渍时，得到具有提高的费 - 托活性的催化剂。这很可能是由于高钴（金属和 / 或氧化物）分散度以及同时所需的高钴负载量所致。

[0215] 因此，本发明克服了制备费 - 托催化剂的已知方法相关的问题，即一方面可以实现当采用低金属负载量时在催化剂载体上的高钴分散度，而另一方面，对于许多费 - 托合成反应而言，低钴负载量不能提供所需的高活性。迄今为止，当尝试提高钴负载量时，金属分散度经常降低至不可接受的程度。因此，出乎意料地发现利用本发明的方法可以避免该问题。

[0216] 实施例 10- 制备根据本发明的催化剂 J

[0217] 利用两个相继的浆相制备步骤和干燥以及随后的直接流化床空气煅烧，在颗粒改性 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150（商品名）预成型载体上制备 26g Co/0.075g Pt/100g(1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150) 浆相费 - 托合成（“FTS”）催化剂。

[0218] 该制备通过两个制备步骤进行：第一制备步骤包括利用有机钴化合物和有机溶剂的单一浸渍步骤，而第二制备步骤包括利用无机钴化合物和作为溶剂的水的单一浸渍步

骤。

[0219] 具体而言，催化剂制备如下：

[0220] 浸渍 / 煅烧步骤 1

[0221] 将 43g $Co(acac)_2$（即乙酰丙酮酸钴；$Co(C_5H_7O_2)_2$）和 0.049g$Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$ 溶解在 120ml 甲苯中。随后，将 100.0g 的 1.5g Si/100g Puralox SCCa 2/150 改性预成型载体加入该溶液中。进行有机浆相浸渍和真空干燥。

[0222] 利用 1.7dm^3_n/ 分钟的连续空气流，对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0223] 浸渍 / 煅烧步骤 2

[0224] 将 100.0g 该中间煅烧材料进行随后的第二钴 / 铂浸渍和煅烧步骤：

[0225] 将 69.5g $Co(NO_3)_2.6H_2O$ 溶解在 100ml 蒸馏水中并在该溶液中加入 0.087g of $Pt(NH_3)_4.(NO_3)_2$（溶解在 10ml 蒸馏水中），然后加入 100.0g 前第一步骤的钴 / 铂浸渍和煅烧的中间体。进行水浆相浸渍和真空干燥。根据以下程序对该真空干燥的中间体直接进行流化床煅烧步骤：利用 1.7dm^3_n/ 分钟的连续空气流，同时以 1℃ / 分钟的速率将温度从 25℃升高至 250℃并在 250℃下保持 6 小时。

[0226] 利用实施例 1 中所述的程序活化 / 还原催化剂前体（即在第二浸渍和煅烧后）以得到催化剂。

[0227] 表 4：催化剂 A、B、C 和 J 的钴含量和氧化钴晶体尺寸

[0228]

	催化剂 A	**催化剂 B**	**催化剂 C**	**催化剂 J**
还原前的钴含量 [m%]	**21**	**18**	**18**	**18**
还原前的氧化物前体的 XRD 晶体尺寸[nm]	**15**	**7**	**7**	**9**

[0229] 实施例 11- 脂肪酸加氢

[0230] 通过 150g 牛脂脂肪酸（碘值为 50.6）的加氢来测定（催化剂 B）的加氢性能。在 300ml 高压釜中使用 830mg 预还原的钴催化剂进行催化剂运行，使得反应器中的钴含量为 0.1 重量%。在 20 巴的氢气压力、200℃的温度和 1600rpm 的搅拌速度下进行反应。

[0231] 监测氢气消耗 4 小时。此外，通过如 A.O.C.S. 正式方法 Cd 1-25(1990) 中描述的 Wijs 方法测量最终碘值。

[0232] 在 4 小时后，催化剂提供 56%的脂肪酸样品转化率。这得到 22.5 的最终碘值。

[0233] 结果示于表 5 中。

[0234] 表 5

[0235]

时间（分钟）	H_2 消耗 (l)	转化率（%）	碘值
0	0.0	0	50.9
20	0.93	14	44
40	1.55	23	39.3
80	2.50	36	32.3
160	3.42	50	25.5
240	3.81	56	22.5