



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106964391 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(21)申请号 201710229557.6

(22)申请日 2012.10.22

(30)优先权数据

1118228.4 2011.10.21 GB

PCT/GB2012/000803 2012.10.19 GB

(62)分案原申请数据

201280051673.9 2012.10.22

(71)申请人 伊格提尔科技有限公司

地址 英国阿伯丁郡

(72)发明人 理查德·海曼

(74)专利代理机构 北京安信方达知识产权代理

有限公司 11262

代理人 高瑜 郑霞

(51)Int.Cl.

B01J 29/068(2006.01)

B01J 29/72(2006.01)

B01J 29/78(2006.01)

B01J 29/072(2006.01)

B01J 29/14(2006.01)

B01J 29/064(2006.01)

B01J 29/16(2006.01)

B01J 29/076(2006.01)

B01J 29/40(2006.01)

B01J 29/74(2006.01)

B01J 29/76(2006.01)

B01J 29/80(2006.01)

B01J 29/06(2006.01)

B01J 29/12(2006.01)

B01J 37/02(2006.01)

C10G 2/00(2006.01)

B01J 35/00(2006.01)

B01J 37/03(2006.01)

B01J 37/18(2006.01)

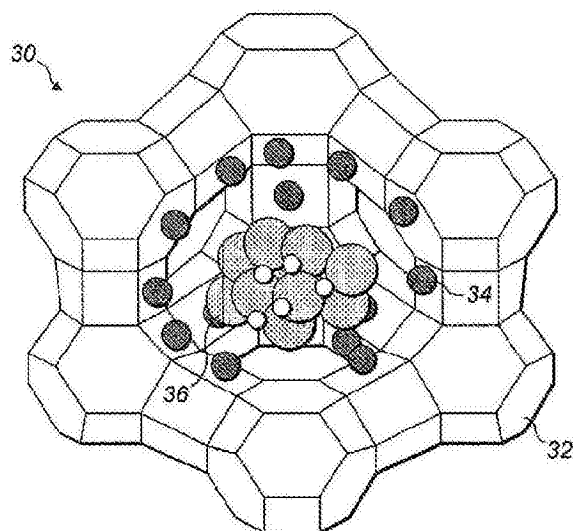
权利要求书1页 说明书22页 附图8页

(54)发明名称

制备和形成负载活性金属的催化剂和前体的方法

(57)摘要

本申请涉及制备和形成负载活性金属的催化剂和前体的方法。本发明涉及制备负载型催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:(i)提供多孔催化剂载体,其包括具有包括一个或多个孔的内部孔结构的框架,所述内部孔结构包括沉淀剂;(ii)使催化剂载体与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触,使得在与沉淀剂接触时,含有催化活性金属的颗粒沉淀在催化剂载体的框架的内部孔结构中。本发明还涉及根据以上方法制备的负载型催化剂,以及该催化剂在催化化学反应中的用途,例如,在烃类的费托合成中的用途。



1. 一种制备负载型催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:

(i) 提供多孔催化剂载体,其包括阴离子沸石框架,所述阴离子沸石框架具有限定离子交换能力的离子交换位点并且具有包括一个或者多个孔的内部孔结构,其中所述内部孔结构包括碱性沉淀剂,其中所述碱性沉淀剂包括I族或II族金属的阳离子;并且所述阳离子相对于所述离子交换能力在所述阴离子沸石框架中过量存在;以及

(ii) 使干燥形式的所述多孔催化剂载体与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触,使得在与所述碱性沉淀剂接触时,含有所述催化活性金属的颗粒沉淀在所述多孔催化剂载体的所述框架的所述内部孔结构中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述内部孔结构具有一个或多个区域(笼),其是通过所述孔的较小直径部分(窗)可进入的。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述多孔催化剂载体是硅酸铝沸石。

4. 根据权利要求1所述的方法,所述方法包括以下另外的步骤:

任选地干燥包括含有所述催化活性金属的颗粒的多孔催化剂载体;和/或
在空气中煅烧包括含有所述催化活性金属的颗粒的多孔催化剂载体;和/或
化学还原含有所述催化活性金属的颗粒,例如在氢气的存在下在高温下。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碱性沉淀剂首先被加载到所述多孔催化剂载体框架的所述内部孔结构中。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述碱性沉淀剂是碳酸盐或碳酸氢盐。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中利用初湿含浸法使所述多孔催化剂载体与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述负载型催化剂是费托合成催化剂。

9. 一种负载型催化剂,其通过根据权利要求1所述的方法产生。

10. 根据权利要求9所述的负载型催化剂在催化化学工艺中作为催化剂使用的方法。

制备和形成负载活性金属的催化剂和前体的方法

[0001] 本申请是申请号为201280051673.9,申请日为2012年10月22日,发明名称为“制备和形成负载活性金属的催化剂和前体的方法”的申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明涉及制备和形成沉淀的负载活性金属的催化剂和前体的方法,且特别地(但不是唯一地)涉及可用于碳氧化物氢化工艺的催化剂。特别地,本发明涉及制备催化剂的方法,所述催化剂包括功能化的多孔载体框架(如例如沸石中发现的),该框架包含含有所包封的催化活性金属的颗粒、纳米颗粒或簇(cluster),其可以是部分或全部还原的。本发明的某些方面涉及如此制备的催化剂的使用方法,且特别应用于不同种类的烃的合成和/或转化。

背景技术

[0003] 非均相催化剂被用于许多化学和石油化工工艺中。在许多情况下,工艺的可行性取决于催化剂的活性及其选择性和稳定性的成功组合。具有高活性但是对期望的产物展现出弱的选择性的催化剂可能不能在商业规模中用于实施化学反应。此外,对期望产物具有良好活性和良好选择性但显示出弱的稳定性的催化剂可能不适合于工业应用。为了考虑催化剂的实际应用,必须达到活性、选择性和稳定性之间的最佳平衡。

[0004] 催化剂的实际应用还受到其制备方法的经济性和可扩展性的限制。在科学文献中描述了许多在活性、选择性和稳定性方面显示出可接受性能的催化剂,但是它们的制备方法通常在化学实验室之外是不能实行的,或者在工业应用中根本不是经济上可行的。

[0005] 具有纳米尺度范围内的直径的小的金属颗粒或金属氧化物颗粒通常被称为簇。由于它们在很大程度上不同于由更庞大的颗粒展现出的性能,因此存在研究金属簇或金属氧化物簇的催化性能的重要动机。常见的情况是,意想不到的催化效果可能归因于簇的作用。

[0006] 将含催化活性金属的簇负载在沸石材料上是存在优势的。对于金属簇来说沸石材料是独特的载体,因为由其笼和孔所赋予的空间障碍限制了可在其之中形成的簇的大小。由笼和孔之间的孔口(通常被称为“窗”)所赋予的障碍限制了可进入和离开孔和笼的尺寸。因此,在笼中簇可由小的前体(例如,金属盐)形成并且被俘获在笼中。

[0007] 沸石材料的笼是足够小的以对形成于其中的簇施加类似溶剂的作用且因此笼可对其含有的簇引起不同的催化性能。沸石材料的笼中的簇的限制阻碍了簇的相互作用和聚集且从而增强了簇的稳定性。

[0008] 负载金属和金属氧化物簇的催化剂可由许多不同的方式制备。US 4,552,855描述了制备方法,其被阐述为产生负载在沸石上的零化合价的金属簇。在高真空下通过金属的气化发生金属沉积。

[0009] 产生负载的金属簇催化剂的可选方法涉及用金属-羰基络合物前体浸渍载体。这样的制备方法的实例描述于US 4,192,777中。

[0010] US 5,194,244描述了包括沸石和碱金属化合物的组合物,其中化合物中的碱金属

加上交换到沸石中的任何金属阳离子的量的总和超过提供完全的金属阳离子交换的沸石所需的量。当化合物被加载到沸石中时,它们在高温下被煅烧以产生形成可被用作碱性催化剂或吸附剂的碱性材料。Haber等人,在Pure and Applied Chemistry,卷67,期8/9,第1257-1306页,讨论了形成负载型催化剂的沉积-沉淀方法(章节2.1.2.2),其中活性金属通过缓慢地添加沉淀剂或原位形成沉淀剂被沉积到沉淀溶液中的载体上。注意,对于多孔载体,沉积优选地在外部部分发生。

[0011] US 4,113,658描述了用于制备包括基本上均匀地沉积在成核表面(诸如二氧化硅)上的金属材料的细碎颗粒的材料的沉积-沉淀工艺。这通过制备成核表面的悬浮液并且使金属化合物在成核位置处从包括金属化合物的溶液中结晶到表面上来实现。

[0012] EP 2 314 557描述了用于由合成气生产低级烯烃的催化剂,利用催化剂,其中铁被沉积在对铁是化学惰性的载体(诸如氧化铝)上。

[0013] 助催化剂是被添加到固体催化剂中或者被添加到涉及催化剂的工艺中以改善它们在化学反应中的性能的化学物质。单独地,助催化剂具有极小的或没有催化效果。某些助催化剂与催化剂的活性组分相互作用且由此改变其对催化物质的化学作用。相互作用可造成活性固体组分的电子结构或晶体结构的改变。常用的助催化剂是被掺入金属催化剂和金属氧化物催化剂中的金属离子、还原性和氧化性气体或液体,以及在反应过程中或在被使用之前被添加到催化剂中的酸和碱。

[0014] 钾是熟知的第VIII族金属催化剂的助催化剂,常用于基于铁的高温费-托(High Temperature Fischer-Tropsch, HTFT)催化剂。然而,钾促进第VIII族金属和金属氧化物的烧结。例如,US 6,653,357描述了在费-托工艺中钾迁移的影响。如果助催化剂对于双功能催化剂中的第二催化功能是毒物,则由于助催化剂迁移而导致的失活是特别相关的,例如,在烃类合成工艺中利用烃类合成催化剂和酸性催化剂,如例如US 7,459,485中所描述的。钾的高加载量也可由于载体的孔的阻塞而导致活性损失,并且在一些应用中,已显示,在钾加载量超过按重量计2%时促进效果退化。

[0015] 与负载金属催化剂的制备相关的另一个问题是金属在使用过程中或者在对于活化所要求的任何高温预处理过程中具有聚集或烧结的趋势。这样的聚集或烧结降低可用于催化反应的催化剂的有效表面积,这降低了催化剂活性。

[0016] 期望提供具有长期稳定性的金属或金属氧化物催化剂,并且提供用于制造这样的催化剂的方法,所述方法避免在合成或使用过程中可导致催化剂失活的诸如烧结以及活性催化剂组分迁移的问题。

发明内容

[0017] 根据本发明的第一方面,提供了制备负载型催化剂的方法,所述方法包括如下步骤:

[0018] (i) 提供多孔催化剂载体,其包括具有内部孔结构的框架,所述内部孔结构包括沉淀剂;

[0019] (ii) 使催化剂载体与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触,使得在与沉淀剂接触时,含有催化活性金属的颗粒沉淀在催化剂载体的框架的内部孔结构中。

[0020] 在一方面,提供了一种制备负载型催化剂的方法,所述方法包括以下步骤:

[0043] 在本发明的方法中,所述含有催化活性金属的颗粒与所述催化剂载体的框架的电荷平衡阳离子可发生静电相互作用。

[0044] 在本发明的方法中,所述负载型催化剂可包括Fe、Cu、K。

[0045] 本发明的方法可包括化学还原所述含有催化活性金属的颗粒的另外的步骤,例如在氢气的存在下在高温下。

[0046] 在本发明的方法中,所述沉淀剂可首先被加载到所述催化剂载体的框架的所述内部孔结构中。

[0047] 在本发明的方法中,所述沉淀剂可以是碱性的。

[0048] 在本发明的方法中,所述沉淀剂可以是碳酸盐或碳酸氢盐,例如碳酸钾或碳酸氢钾。

[0049] 在本发明的方法中,可利用初湿含浸法使所述催化剂载体与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触。

[0050] 在本发明的方法中,可以使所述催化剂载体与具有催化活性金属的溶液接触。

[0051] 在本发明的方法中,所述负载型催化剂可以是费托合成催化剂。

[0052] 根据本发明的第二方面,提供了通过以上方法产生的负载型催化剂。

[0053] 根据本发明的第三方面,提供了负载型催化剂在催化工艺中的用途,诸如在费托合成工艺中的用途。

[0054] 根据本发明的第四方面,提供了一种用于从碳的一种或多种氧化物和氢气生产一种或多种烃的工艺,包括在本发明的催化剂的存在下使碳的一种或多种氧化物与氢气接触。

[0055] 催化剂载体的框架的内部孔结构可在催化剂载体的合成过程中加载有沉淀剂,例如,通过将沉淀剂掺入催化剂载体合成混合物或凝胶中。可选地,沉淀剂可通过催化剂载体的后处理被加载,例如,通过利用包括沉淀剂的溶液的浸渍法,诸如初湿含浸法(*incipient wetness impregnation*)。结果是其中沉淀剂被定位在框架的内部孔结构内的催化剂载体。

[0056] 当催化剂载体与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触时,溶液或胶态悬浮液进入催化剂载体框架的内部多孔结构,并且在与沉淀剂接触时,发生不可溶解的颗粒沉淀或形成不可溶解的颗粒,所述颗粒含有催化活性金属。这样的含有催化活性金属的颗粒在本文中被称为“簇”。通常,这样的簇具有小于5.0nm的有效直径,更优选地具有小于2.0nm的有效直径,例如,小于1.3nm的有效直径。通常,簇的最大尺寸或有效直径由催化剂载体框架的内部孔结果限定。催化活性金属可被溶解在溶液中,或者可以是悬浮液中的胶体的成分,或者两者。

[0057] 如此形成的含有催化活性金属的簇可以凭其自身的因素是催化活性的,或者可被处理以形成活性催化剂,例如通过化学还原、热处理或通过添加另外的组分诸如共催化剂或催化促进剂。在一个实施方式中,沉淀剂包括另一组分的源,诸如共催化剂和/或助催化剂。

[0058] 催化剂载体的孔有利地包括其中孔的直径从较小直径变化至较大直径的一个或多个区域或室。这样的区域或室通常被称为“笼”。优选地,这些笼仅仅从催化剂载体的外表面通过孔的较小直径部分可进入,这样的较小直径部分通常被称为“窗”。在这样的实施方式中,催化活性金属簇的形成有利地在笼中发生,使得簇具有大于窗的有效直径。这帮助阻

止簇在使用或活化过程中迁移离开笼,这改善了其在多孔催化剂载体的孔中的保留,并且帮助减少或避免烧结。烧结期望地被避免,因为簇聚集成较大的簇或颗粒减小了反应物可用的催化活性金属的总表面积,这降低了催化活性且因此导致催化剂的失活。

[0059] 催化剂载体可以是晶体的或非晶体的,晶体载体由于其明确界定的孔结构和通常较强的稳定性而是优选的。催化剂载体优选是无机载体,并且更优选是氧化物载体。氧化物载体的实例包括二氧化硅、氧化铝、氧化锆、二氧化钛、二氧化铈、氧化镧及其混合的氧化物,诸如氧化铝-二氧化硅。催化剂载体的其它实例包括具有延长的磷酸盐结构的催化剂载体,例如铝磷酸盐、镓磷酸盐、硅铝磷酸盐和硅镓磷酸盐。

[0060] 催化剂载体优选是具有类沸石(zeotype)结构(以沸石示例)的氧化物材料。许多类沸石结构是已知的,并且描述于由国际沸石协会出版并且保有的“Atlas of Zeolite Structures”中。优选的结果是在具有大于孔的直径的直径的笼处交叉的具有二维或三维多孔网络的那些结构。具有这样的二维和三维孔构造的类沸石结构的实例包括CHA、FAU、BEA、MFI、MEL和MWW。三维孔结构是最优选的,因为这趋向于在催化剂被用于催化化学反应时有助于改善反应物和产物的扩散。

[0061] 对于氧化物材料,孔“窗”通常由形成孔或孔/笼开口的周长的许多所谓的“T”原子限定。“T”原子在氧化物载体的框架中是非氧的原子。例如,在硅酸铝材料中,“T”原子是铝和硅,并且在磷酸铝中,“T”原子是铝和磷。优选地,在至少1尺寸的内部孔结构中,孔窗由至少10个“T”原子的环形成,更优选至少12个“T”原子的环形成。优选的结构是FAU、BEA、MFI和MWW。

[0062] 为沸石框架或包括沸石框架的催化剂载体提供高的表面积以便负载含有催化活性金属的簇并且使具有平均大小的簇在整个催化剂载体的孔结构之中实现有序分散和分布。

[0063] 催化剂载体的框架可由带电的框架结构构成。例如,硅酸铝和磷酸硅铝沸石结构具有负电荷,其需要与额外的框架阳离子平衡。利用具有这样的带负电荷的框架的催化剂载体可能是有利的,因为电荷平衡阳离子可被选择为最终活性催化剂的另外的组分,例如,共催化剂或催化促进剂,其与含有催化活性金属的簇的一部分相互作用或者可形成含有催化活性金属的簇的一部分。

[0064] 如果催化剂载体包括带负电荷的框架,例如,硅酸铝材料,特别是硅酸铝沸石,则载体的框架有利地包括中等的或低的硅与铝的摩尔比。在这个背景下,中等的或低的硅与铝的摩尔比意味着小于10的比(即,小于20的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比)。优选地,硅:铝的摩尔比在大约2至5的范围内(即 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比在4至10的范围内)。在本发明的特定的实施方式中,Si:Al比是大约2.4(即,大约4.8的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比)。在本发明的可选的实施方式中,在沸石中硅:铝的比小于2(即,小于4的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比),并且在一个实施方式中,在沸石中硅:铝的比大约是1.0(即,大约2的 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 比),诸如沸石X。

[0065] 通过提供具有低的或中等的硅含量的催化剂载体,沸石框架具有增强的与电荷平衡阳离子进行离子交换的能力。如果电荷平衡阳离子可作为共催化剂或催化促进剂,那么可实现这样的共催化剂或催化促进剂的增加的加载量。

[0066] 沸石框架是多微孔框架,其包括多个由窗连接的笼。优选地,沸石框架的笼具有最大的尺寸,其大于提供通向笼的入口的窗的直径。

[0067] 沸石框架的笼的最大尺寸可以大于5埃(0.5纳米)。优选地,沸石框架的笼的最大尺寸大于10埃(1纳米),并且更优选是大约13埃(1.3纳米)。在本发明的优选的实施方式中,催化剂载体是或者包括八面沸石,其可以是沸石-Y或沸石-X。在八面沸石(FAU)结构中,笼仅可以通过其最大尺寸小于笼的最大尺寸的窗进入。期望的结构的一个实例是MWW结构,如例如在沸石MCM-22中发现的。

[0068] 优选地,催化剂载体具有孔,其包括笼和窗,例如,在类沸石结构或沸石结构中,其中含有催化活性金属的簇在笼中形成动态直径,所述动态直径大于提供通向笼的入口的窗的直径。通过制备具有大于窗的尺寸的最大尺寸的簇,即使催化剂经受高的反应温度,金属氧化物的簇的聚集或烧结也得到减轻或阻止。

[0069] 提供通向笼的入口的窗的直径通常大于2埃(0.2纳米)。优选地,沸石框架的窗的最大尺寸大于4埃(0.4纳米),并且更优选是大约7.4埃(0.74纳米)。优选地,含有催化活性金属的簇具有动态直径,所述动态直径大于2埃(0.2纳米),优选大于4埃(0.4纳米),并且更优选大于7.4埃(0.74纳米)。

[0070] 对于利用浆料或流化床过程的催化应用,催化剂载体应该优选地选自具有良好的抗摩擦性能的那些催化剂载体。在这点上,沸石特别是硅酸铝沸石诸如沸石Y是有利的。

[0071] 根据当前所保护的方法生产的负载催化剂可被用于催化化学反应。通过在催化剂载体框架的整个内部孔结构内具有高分散的簇,被暴露于反应物的催化活性金属的表面积是高的,这有利于催化剂的转换数和反应物的转化。另外,通过将催化活性金属的簇封装在孔中,避免了导致形成具有较低总表面积的较大簇的簇的迁移和烧结。这又降低了催化剂的失活并且改善了催化剂的寿命。在多孔结构包括增加直径的笼的情况下,增强了封装和减少的烧结,如以上所描述的,这种孔结构由类沸石结构示例。优选的结构包括在与笼的“窗”相比增加直径的笼处交叉的孔的二维或三维网络。相互连接的多孔结构是有利的,因为催化活性金属在溶液或胶态悬浮液中改善的分散通过更加有效地扩散通过孔来实现。另外,如果通过簇对孔的一些阻塞在负载型催化剂的合成过程中发生,或者如果在使用过程中发生任何烧结,则多孔网络的阻塞将较少发生。

[0072] 催化活性金属作为溶液或胶态悬浮液被添加到催化剂载体,所述溶液或胶态悬浮液扩散到催化剂载体框架的内部孔结构中。当使用呈悬浮相的含有催化活性金属的胶态悬浮液时,悬浮相/胶体颗粒的有效直径应该足够低以允许通过孔开口或窗进入并且进入内部多孔结构中。然而,因为与完全溶解的催化活性金属相比,包含在胶态悬浮液中的颗粒在扩散通过受限制的孔的网络时将是比较慢的,并且将具有较大的可能性引起孔结构阻塞,因此具有催化活性金属的溶液是优选的。

[0073] 催化剂的其它组分也可以类似的方式,即,通过溶液或胶态悬浮液被添加到催化剂载体框架的内部孔结构。它们可单独地被掺入催化活性金属,或者作为相同溶液或胶态悬浮液的一部分被掺入。

[0074] 如果催化剂载体框架本质上是阴离子的,例如,在硅酸铝和硅酸铝沸石中,可进行离子交换以替换电荷平衡阳离子,例如,至少一种I族或II族金属的阳离子。这样的过程通常被称为“离子交换”,并且优选地,离子交换包括通过将沸石框架暴露于包括替换阳离子的盐溶液来提供替换阳离子。盐溶液可以是含水的。可选地或另外,溶剂可包括有机溶剂,诸如醇。阳离子优选是催化活性金属的助催化剂或共催化剂,并且在优选的实施方式中,选

自由锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶和钡组成的组。优选地,提供盐溶液形式的阳离子,诸如碳酸盐,并且最优选是碳酸氢盐溶液。已发现,碳酸盐并且特别是碳酸氢盐的使用对催化剂载体框架带来较小的破坏。在硅酸铝和硅酸铝沸石的情况下,例如,碳酸盐和碳酸氢盐的使用趋向于减轻将另外导致破坏框架结构的框架的脱铝化和形成可阻塞孔的氧化铝的额外的框架颗粒,并且降低含有催化活性金属的簇的能力。通过破坏框架结构,降低烧结的能力也受到不利影响。

[0075] 根据本发明的一个实施方式中,催化剂载体是或包括阴离子沸石框架,例如,硅酸铝沸石。方法可包括利用已知的技术进行离子交换以对框架加载阳离子,例如,I族或II族金属的阳离子。这种离子交换可进行超过一次(如果需要的话)以确保载体框架被阳离子尽可能地完全交换。如果阳离子是助催化剂或共催化剂,则这用来增加助催化剂的加载量,这可有益于催化活性。另外,通过降低或消除作为框架上的对抗平衡阳离子的任何质子,较少地发生碱性沉淀剂的中和。

[0076] 在另外的实施方式中,对沸石框架载体进行第一离子交换以实施向沸石框架加载一种或多种I族或II族金属的阳离子;且然后进行第二离子交换。第二离子交换可增加框架中的阳离子助催化剂的加载量。在第二离子交换中加载的阳离子优选是与第一离子交换中加载的阳离子相同的,但是可以是不同的阳离子。在本发明的优选的实施方式中,方法包括对沸石框架进行第一、第二和第三离子交换以增加框架中的优选阳离子的加载量。

[0077] 离子交换可包括加热离子交换溶液。离子交换还可包括在催化活性金属被添加或浸渍之前干燥和煅烧离子交换沸石。

[0078] 如果催化剂载体包括阴离子框架,例如,在硅酸铝和硅酸铝沸石中,则通过框架的一个或多个电荷平衡阳离子进行离子交换的程度优选地按重量计大于2%。优选地,电荷平衡阳离子在框架中的比例按重量计大于5%,并且更优选地,电荷平衡阳离子在框架中的比例按重量计大于10%。在本发明的特定的实施方式中,电荷平衡阳离子在框架中的比例按重量计大于12%。

[0079] 初湿含浸法是将催化活性金属和助催化剂或共催化剂掺入催化剂载体框架的内部孔结构中的一种方式。初湿含浸法包括添加一定体积的含有一种或多种金属的溶解的化合物(例如,盐)的溶液,所述体积等于经计算的催化剂载体的内部孔结构的孔体积。初湿含浸法可包括加热溶液以改善金属化合物(例如,盐)在溶液中的溶解。合适的含金属的盐的实例是硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、柠檬酸盐、卤化物、醇盐、酚盐、乙酸盐、苯甲酸盐、草酸盐、乙酰丙酮酸盐和羧酸盐。盐的优选的阴离子是具有足够小的有效直径以允许进入到催化剂载体的框架的内部多孔结构中的那些阴离子。当盐被溶解在水溶液中时优选的阴离子具有至少一些酸性特征,然后所述水溶液可与碱性沉淀剂(诸如碱金属碳酸盐或碳酸氢盐)有效地反应以形成含有催化活性金属的簇。硝酸盐是特别优选的阴离子。

[0080] 方法通常包括用含有催化活性金属的溶液单独处理催化剂载体。如果需要的话,可利用相同或不同金属进行额外的处理,尽管这在洗涤初始浸渍的材料之后是优选的,并且如果需要的话,添加额外的沉淀剂。

[0081] 该技术可被认为是沉积-沉淀法,其涉及催化活性的物质从溶液或胶态悬浮液沉淀到固体载体上,在所述固体载体中沉淀剂(在催化剂载体的内部孔结构中)在与浸渍溶液或液体接触时呈固相。在优选的实施方式中,沉淀通过酸/碱反应发生。

[0082] 溶液或胶态悬浮液的溶剂相或液相的性质不是特别受限制的。其目的是促进催化活性金属扩散通过催化剂载体的内部孔结构,并且根据其确保溶解含有催化活性金属的化合物的能力或者使含有催化活性金属的胶体稳定的能力被选择,使得获得合适大小的胶体颗粒。溶液或胶体可含有额外的组分,例如,一种或多种额外的催化活性金属,任何共催化剂的组分或任何助催化剂的组分。可使用用作溶剂相或液相的液体的混合物。水是便捷的溶剂,特别是若要求含有催化活性金属的溶液进行pH控制以确保簇在催化剂载体的孔中有效沉淀。然而,其它溶剂/液体和混合物的使用不被排除。例如,有机液体诸如醇、酮、醛、羧酸酯和醚可被单独地或与其它液体结合地使用。

[0083] 催化剂载体框架的内部孔结构中的沉淀剂使催化活性金属从悬浮的胶体或溶液中沉淀以形成含有催化活性金属的簇。沉淀剂不是催化剂载体的框架结构的一部分,其也不仅仅是例如负电荷框架结构的电荷平衡阳离子。通常,沉淀剂是可掺入催化剂载体框架的内部多孔结构中的化合物,例如,作为合成凝胶的非反应性组分被包括,或通过后合成技术诸如初湿含浸法浸渍到内部多孔结构中。沉淀剂可以是、可包括或可被转化成最终活性催化剂的另一种组分,例如,任选地在进一步处理诸如加热处理或化学还原之后,其可用作助催化剂或共催化剂。

[0084] 沉淀剂优选地基于任选离子交换的催化剂载体的干重以2wt%或更多的加载量包括在催化剂载体的内部孔结构中。更优选地,加载量是5wt%或更多,并且甚至更优选是10wt%或更多。可被包括在催化剂载体的内部孔结构中的沉淀剂越多,可达到的催化活性金属的潜在加载量越大。

[0085] 在与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触之前,具有沉淀剂的催化剂载体是干燥形式的。因此,如果沉淀剂通过基于溶液的浸渍法被添加到催化剂载体,则溶剂在与催化活性金属发生接触之前被除去。这确保了催化剂载体的内部孔结构不含可阻碍含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液渗透到内部孔结构中的任何液相,并且帮助改善含有催化活性金属的簇的沉淀效率和速率。

[0086] 沉淀剂可通过酸-碱沉淀来起作用。在一个实例中,沉淀剂可以是碱性的,诸如,是碳酸盐或碳酸氢盐碱金属盐。当含有催化活性金属(和任选的额外的组分诸如其它催化活性金属、助催化剂和共催化剂)的溶液或胶态悬浮液接触碱性沉淀剂时,含有催化活性金属的不可溶解的簇例如通过不可溶解的氢氧化物或氧化物物质的沉淀而形成。这样的沉淀的簇可在被用作催化剂之前通过还原工艺,例如,通过在含有氢气的还原性气氛中加热被转化成金属簇。

[0087] 如果沉淀剂使得簇通过酸碱沉淀形成,则含有催化活性金属的浸渍溶液的pH可预先被控制或调节以优化在内部孔结构中的沉淀的程度和效率。pH可通过已知的手段来调节,例如通过添加合适的氢氧化物、碳酸盐或碳酸氢盐以增加含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液的pH,或通过添加合适的酸以降低pH。仅仅作为示例性的实例,对于水溶液或胶态悬浮液,氢氧化物溶液诸如氢氧化钠、氢氧化钾,或优选地氢氧化铵可用于增加pH,而硝酸或碳酸可被用于降低pH。在实施方式中,在添加催化剂载体之前,溶液或胶态悬浮液具有从约1至2的范围的pH,例如,从1.1至1.7的范围的pH。通常,在与含有沉淀剂的催化剂载体接触之后,胶态悬浮液的溶液或液相的pH将优选地增加至4或更大的值,更优选地5或更大的值,例如6或更大。控制所得到的浸渍溶液或胶态悬浮液的pH的另一种方法是控制加载到

催化剂载体中的碱性沉淀剂的量,使得较高的加载量将因此在增加所得到的浸渍溶液的pH时具有较强的作用。

[0088] 具有碱性特征并且所得到的溶液的pH是4或更大的沉淀剂的另一个优势在于其可降低或中和与在催化剂载体上含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液相关的任何酸性的任何破坏效果。例如,在硅酸铝沸石的情况下,将这样的沸石暴露于酸性溶液可对结晶性不利,导致框架结构的损失。破坏可由从框架剥离组分中的一些引起,例如,铝可从框架剥离以在孔结构中形成氧化铝的额外框架颗粒。这不仅破坏了可减少烧结抑制的孔结构,而且还可能导致孔的阻塞,这还减小了可用于形成含有催化活性金属的簇的内部孔结构的容积。因此,这样的破坏对于阻止活性催化剂产物的烧结、迁移和/或聚集是不利的结果,这又不利地影响了催化剂的表面积和性能(包括其活性、选择性和/或稳定性)。

[0089] 碱性沉淀剂自身的使用通过允许使用具有更大酸度的金属盐溶液来浸渍催化活性金属和其它组分的可能性也减轻了这样的效果。其额外的益处在于,如果需要的话,可以使用比先前预期的浓度高的金属盐的溶液或胶态悬浮液,这提高了各金属在催化剂载体中的加载量。如果催化剂载体实质上是阴离子的,确保阴离子位点与电荷平衡阳离子诸如碱金属阳离子尽可能完全交换,还帮助减轻任何浸渍溶液或液体的酸度的任何作用,并且还通过中和降低了沉淀剂活性的可能损失。

[0090] 因此,在根据本发明的方法中,虽然一定量的催化剂载体的框架破坏仍然可在催化剂制备过程中发生,但是本发明提供了框架结构的更好的保留。这对具有结晶的、多孔的框架结构的催化剂载体诸如沸石是特别有利的。

[0091] 任选地,可存在于催化剂载体的颗粒的外表面上的任何沉淀剂在与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触之前被洗掉,同时例如通过避免重复洗涤避免了内部孔结构中的沉淀剂的除去。除去外部沉淀剂可帮助减小金属簇在浸渍过程中形成于催化剂载体颗粒的外表面上的趋势,促进了含有催化活性金属在内部孔结构中的沉淀。然而,表面上的少量碱性沉淀剂可帮助减轻来自催化剂载体框架的外表面上的酸性浸渍溶液的任何可能的损坏。

[0092] 在具有负电荷框架的催化剂载体的情况下(例如硅酸铝沸石并且其经受离子交换处理),催化剂载体可在离子交换之后被洗涤,而沸石载体是部分干燥的、湿浆料或糊样的状态。

[0093] 为了说明以上阐明的原则,现描述负载的钾助催化的铁催化剂的制备。为了制备这样的催化剂,具有阴离子框架的沸石可被用作催化剂载体,诸如硅酸铝沸石,其通常以钠作为电荷平衡阳离子来供应或制备。阴离子催化剂载体可通过钾盐水溶液的一次或多次浸渍完全被钾交换,使得框架用钾完全电荷平衡,并且在内部孔结构中保持过量的钾盐。在这种情况下,钾盐的便捷的来源是碳酸钾和/或碳酸氢钾,这样,盐的性质是碱性的,并且不趋向对催化剂载体的框架结构产生显著的损坏或破坏。那么,过量的碳酸钾或碳酸氢钾可用作沉淀剂。钾加载的材料可被温和地洗涤或冲洗以从催化剂载体的外表面除去碳酸钾/碳酸氢钾沉淀剂的表面痕迹,但是内部孔结构中的沉淀剂没有被过多地除去至任何显著的程度。那么,含铁的盐溶液例如硝酸铁(III)水溶液可被添加到所得到的钾改性的沸石,这导致含铁的簇沉淀在沸石的内部孔结构中。

[0094] 在本发明的某些方面和实施方式中,方法可包括形成阳离子空位的金属氧化物的

簇。阳离子空位的金属氧化物的簇是具有阳离子空位的氧化物材料,其中由空位造成的可能的过量的负电荷通过簇中的来自其它阳离子的氧化态的增加来补偿,所述簇具有采用多个氧化态的能力,例如过渡金属或镧系金属。可选地,如以下更加详细描述,过量的负电荷可通过不同的阳离子来平衡,例如,框架的电荷平衡阳离子,或与沉淀剂相关的阳离子。

[0095] 簇的结构可以是晶体的。在一个实施方式中,含有催化活性金属的簇是通式 ABO_3 的钙钛矿型结构或通式 AB_2O_4 的尖晶石型结构。钙钛矿型结构是由化合物 $CaTiO_3$ 采用的结晶相,虽然Ca和Ti可用其它元素代替同时保持相同的结构类型。尖晶石型结构是基于 $MgAl_2O_4$ 的结构,其中Mg和Al可类似地用其它元素代替同时保持相同的结构。具有钙钛矿型结构的催化剂的实例包括描述于W02007/076257中的那些,其可用于费托反应,并且包括含有元素K、Fe、Cu和La的催化剂。具有尖晶石型结构并且其对费托反应有活性的催化剂的实例包括US 4,537,867中描述的那些,包括式 $Fe_xCo_yO_4$ ($x+y=3$)的铁和钴分别作为金属A和金属B的那些,并且其也可由碱金属促进。根据本发明,钙钛矿型结构或尖晶石型结构的这种材料可通过以下步骤来制备,添加含有催化活性金属和任何助催化剂和共催化剂的溶液(例如,包括溶解的Fe、Mn和/或Co盐的水溶液,或包括Fe、Cu和La盐的水溶液),并且浸渍含有K盐作为沉淀剂的载体,例如,例如以碱性钾盐的形式,在完全钾交换的硅酸铝沸石中的碳酸钾或碳酸氢钾,任选地用水洗涤或冲洗,然后干燥浸渍的材料以除去任何水,并且在高温(例如,从 $500^{\circ}C$ 至 $630^{\circ}C$ 的范围内的温度)下在含氧气的气氛中煅烧干燥的材料,这可导致在催化剂载体框架的内部孔结构中形成结晶的钙钛矿型材料或尖晶石型材料。钙钛矿型材料或尖晶石型材料可被制成具有阳离子空位,或阳离子缺陷。由于簇的小的尺寸,并且因为簇由可溶的前体形成,那么产生任何这样的结晶相所需要的温度通常低于制造大体积结晶结构的方法,所述大体积的结晶结构通常利用单独的不可溶的氧化物材料作为起始材料。

[0096] 不同类型和结构的金属氧化物的簇可利用本发明的方法产生。总体得到的结构将不仅取决于金属自身的性质,还取决于他们的相对比及其正电荷。因此,金属及其相对量的适当的选择可被用于指导所得到的金属氧化物的簇的结构。

[0097] 假设,阳离子空位(有时被称为“阳离子缺陷”或“金属缺陷”)的含金属的簇将与关于负电荷的框架的阳离子具有静电相互作用,并且假设,静电相互作用可帮助缓和或阻止电荷平衡阳离子和簇的迁移,这进一步用来缓和或阻止簇的烧结或聚集,在“窗”/“笼”结构诸如由类沸石结构诸如在沸石中所展现的那些结构中特别是这样。迁移和/或烧结和聚集通常不利于催化剂性能。通过阻止电荷平衡阳离子(且其中电荷平衡阳离子用作助催化剂或共催化剂)从催化剂中迁移,含有催化活性金属的簇可由较高加载量的共催化剂/助催化剂形成,这增强了任何助催化效果或共催化剂效果。这与现有技术相反,现有技术教导了过量的助催化剂加载量不利于活性金属颗粒的性能,如果过量的助催化剂从催化剂载体迁移导致活性的损失,则其还可影响可与负载型催化剂组合存在的其它组分,例如,双催化剂或双功能催化剂系统中的第二催化剂。

[0098] 在与含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液接触之后,催化剂载体可被干燥,例如,在常规干燥烘箱的空气中。可选地,干燥可通过微波进行。在其它实施方式中,干燥可通过在氧化性气氛或中性气氛中冷冻干燥来进行。干燥的这些方法中的任何一个可在真空下进行。

[0099] 在形成催化活性金属的簇之后,所得到的材料可在中性气氛或氧化性气氛中被煅

烧,并且还可包括排放气态氧化物。在煅烧或其它后处理诸如干燥或还原之前,催化剂载体可被洗涤以便从催化剂载体的外表面除去过量的液体。在这个阶段时彻底洗涤是有利的,因为沉淀的催化剂或催化活性金属被截留在催化剂载体框架的内部多孔结构中,且因此将不会通过洗涤被除去至任何明显的程度,允许任何杂质或未反应的材料被除去,而不会明显不利于加载的沉淀的含有催化活性金属的簇。

[0100] 用于制备封装的含有催化活性金属的簇的先前的方法不趋向易于以大规模进行。本方法提供了用于商业化大量制造热稳定的负载的封装的金属和金属氧化物催化剂颗粒的经济的方法。

[0101] 根据本发明的工艺制造的负载型催化剂可应用于催化化学反应中。

[0102] 例如,催化剂可被用于催化蒸汽重整反应或水-气变换反应。在蒸汽重整中,水与烃类或其它有机材料接触以产生合成气。水-气变换反应使一氧化碳在水的存在下转变成二氧化碳和氢气。金属氧化物簇诸如尖晶石型结构或钙钛矿型结构可被用作用于这样的反应的催化剂,而不需要催化剂预先还原形成金属簇。

[0103] 费托 (FT) 工艺是可由根据本发明的方法制造的催化剂催化的反应的另一个实例。FT工艺可被用于将合成气(一氧化碳、氢气并且通常还有二氧化碳)转化成液态烃。合成气可通过如下工艺产生,诸如部分氧化或蒸汽重整原料,诸如,生物质、天然气、煤或固体有机废弃物或垃圾或含碳废弃物或垃圾。FT工艺的产物可通过改变反应条件和催化剂组分来调整,例如,以改变烃类的石蜡/烯烃比,并且以增加或减小可被产生的氧化产物(诸如醇、酮和醛)的程度。在FT反应中,含有催化活性金属的簇通常将在使用之前例如通过高温下用氢气处理被化学还原。

[0104] 通常,存在两种类型的费托工艺,即高温工艺 (HTFT) 和低温工艺 (LTFT)。在FT催化剂中通常使用的催化活性金属包括选自由以下组成的组的那些:镍、钴、铁、钨、钼、铑、铂、铱、铈、钼、铬、钨、钒、铈、锰及其组合。这组金属在此被称为A族(Group)。催化活性金属或催化活性金属中的至少一种可优选地选自铁和钴。

[0105] FT催化剂还可包括一种或多种碱金属或碱土金属,优选来自以下组成的组:锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶和钡。碱金属和碱土金属助催化剂可被用作唯一类型的助催化剂,或者与其它助催化剂组合使用。在该种类中优选的助催化剂是钾。

[0106] 可被用于费托合成催化剂中的其它助催化剂的实例包括选自由以下组成的组的金属:钪、镧、铈,任何其它镧系金属,及其组合。该组金属在此被称为B族。这样的助催化剂可被用作唯一类型的助催化剂,或者与其它助催化剂组合使用。来自该组中的优选的助催化剂选自镧和铈中的一种或多种。

[0107] 可被使用的助催化剂的另外的实例包括选自由以下组成的组的金属:铜、锌、镓、锆、钪及其组合。该组金属在此被称为C族。这样的助催化剂可被用作唯一类型的助催化剂,或者与其它助催化剂组合使用。在该组中优选的助催化剂是铜。

[0108] 费托气相工艺通常被分类为高温 (HTFT) 和低温 (LTFT) 工艺。HTFT工艺通常利用含铁的催化剂来催化,并且在从300℃到400℃的范围的温度以及从10巴到25巴(1.0MPa至2.5MPa)的范围的压力下操作。LTFT工艺通常利用含铁或钴的催化剂来催化,并且在从150℃到240℃的范围的温度以及从10巴到-25巴(1.0MPa至2.5MPa)的压力下操作。LTFT气相工艺通常有助于较长链烃类的形成。然而,根据本发明的方法制备的催化剂在较高温度下是

稳定的,且因此该方法提供了可由所得到的催化剂容许的处理条件范围内的灵活性,其允许催化反应的反应区的温度得到调整。

[0109] 一种或多种催化活性金属可以通过本发明的方法形成的簇中的唯一的金属。可选地,簇可包括一种或多种额外的催化剂金属、共催化剂和助催化剂。对于用于FT工艺的负载型催化剂,催化活性金属可优选地选自A族或其组合。优选地,对于HTFT工艺,催化剂金属的至少一种是铁,并且对于LTFT工艺,催化剂金属的至少一种是钴。优选地,额外存在的是一种或多种选自碱金属或碱土金属的金属、B族金属和C族金属。优选地,存在至少一种碱金属,其优选是钾。

[0110] 在一个实施方式中,本发明的方法包括:

[0111] 提供包括沸石框架的催化剂载体,沸石框架含有至少一种第I族金属或第II族金属或其组合的电荷平衡阳离子;

[0112] 提供金属盐溶液,其包括:

[0113] 选自以上A族的金属及其组合的第一盐;

[0114] 选自以上B族的金属及其组合的第二盐;以及

[0115] 选自以上C族的金属C及其组合的第三盐;

[0116] 通过初湿含浸法利用金属盐溶液浸渍沸石框架;以及

[0117] 煅烧浸渍的沸石框架载体以在沸石框架载体中形成混合的金属氧化物的簇,混合的金属氧化物的簇具有式 $A_xB_yC_zO_n$,其中在氧化物中x、y和z分别是金属A、B和C的相对比例,其中 $x+y+z$ 是整数,且其中n是使氧化物电荷中性的氧的相对比例。

[0118] 在该实施方式中,除I族金属或II族金属之外,所形成的簇包括氧化物形式的来自A族的催化活性金属以及B族和C族的其它金属。该实施方式中的沸石优选地是硅酸铝沸石。

[0119] 如此形成的簇可以是或可包括浸渍的且电荷平衡的金属的氢氧化物或氧化物。因此,方法可包括还原和/或碳化簇以在开始反应之前通过形成金属或碳化物物质活化催化剂。

[0120] 在反应条件下,含有催化活性金属的簇可根据反应条件和反应中来自反应物和产物的氧的量展现出多种氧化态。例如,在FT反应中,一氧化碳和二氧化碳的存在提供了反应中的氧源,这可以以氧化化合物形式的产物终止,诸如醇、酮、醛和羧酸。它们还可提供能够氧化或部分氧化催化剂组分的氧的源。因此,在反应诸如FT反应过程中,簇可被氧化或部分氧化,部分地或完全地还原至金属状态,和/或碳化物相或部分碳化物相。

[0121] 根据本发明的工艺制备的负载型催化剂可与其它催化剂组合例如以形成双功能或多功能催化剂。

[0122] 例如,通过本发明的方法任选地产生的负载型催化剂可与酸性催化剂在单个反应区中组合。通过使用与酸性催化剂组合的负载型催化剂,在负载型催化剂上形成的产物被进一步升级为更高商业价值的产品。例如,通过将酸催化剂添加到FT催化剂,烯烃寡聚化的程度可增加,这可增加可用的具有适合用作柴油的范围内的烃链长度的液烃的收率。

[0123] 本发明的方法的优势在于通过降低催化剂的组分例如催化活性金属、助催化剂、共催化剂和电荷平衡阳离子的迁移,那么这种阳离子离开催化剂载体的内部孔结构的迁移被抑制,其阻止它们接触其它组分,例如额外的酸催化剂,其通过中和工艺或其它工艺降低或消除失活。因此,甚至如果使用负载型催化剂,例如,包括高量的碱性阳离子或碱土阳离

子的沸石的那些,降低或者甚至消除了由这些阳离子的迁移造成的双功能催化剂的酸性催化剂组分的失活。

[0124] 在一个实施方式中,这样的双功能催化剂供氧化碳氢化工艺使用,并且包括根据上述方法制备的负载的FT催化剂和酸性催化剂。酸性催化剂可以是选自酸性沸石、二氧化硅-氧化铝、硫化的氧化物、酸性树脂、固体磷酸、酸性粘土或其组合组成的组的固体。这样的酸性催化剂的实例是H-ZSM-5沸石。

[0125] 酸性组分可具有有助于诸如烃裂解、寡聚化、环化和异构化以及氧化脱水的反应的活性。

[0126] 负载型催化剂可以是或可包括沸石框架作为催化剂载体和含有催化活性金属诸如铁的簇,所述催化剂载体又可包括至少一种I族金属或II族金属的电荷平衡阳离子,例如,如以上所描述的钾。

[0127] 在这样的实施方式中,双功能催化剂的一个功能组分(FT合成组分)可通过碱性阳离子被助催化,同时避免了这种碱性阳离子对双功能催化剂的单独的功能组分(酸性组分)的不利影响。

[0128] 因此,根据本发明的方法制备的催化剂可被用于双功能催化剂中,例如,在烃生成反应(例如,F-T工艺)中有效的双功能催化剂,所述烃生成反应利用包括含有催化活性金属的簇的负载型催化剂与酸性催化剂的组合,例如,其可是烃异构化以在汽油沸腾范围中产生高辛烷值的烃。

[0129] 双功能催化剂可包括单个主体中结合的不同的催化组分,主体例如,颗粒、小球、挤出物或小粒。可选地,双功能催化剂可包括可物理地混合在一起的不同催化组分的单独的、未结合的主体,例如,在催化剂床中的层中是基本上随机分布的或分离的。

[0130] 通过本发明的工艺形成的负载型催化剂可被用于一氧化碳/二氧化碳氢化反应中。

[0131] 例如,包括氢和一氧化碳和二氧化碳中的至少一种的气体原料可被供给到含有负载型催化剂的反应室,使得在负载型催化剂的存在下(任选地在反应之前,在化学还原之后)一氧化碳和/或二氧化碳被氢化以产生烃类产物,烃类产物可从反应器中移除。

[0132] 烃类产物可包括饱和的、不饱和的、氧化的、非氧化的、芳族的、直链的、支链的或环状的烃类。在一个实施方式中,优选的烃类产物是氧化的烃,其中醇是最希望的。在另一个实施方式中,在C4-C9范围内诸如C6-C9范围内的支链的和/或直链的非氧化的烃类是优选的烃类产物。在又一个实施方式中,在C10-C23范围内诸如C16-C20范围内的直链的、非氧化的烃类是优选的烃类产物。对希望的产物的选择性可通过许多手段控制,例如,通过控制反应温度和压力,反应物和催化剂组分的相对浓度或分压,以及通过向反应器添加或再循环不同的组分。一氧化碳氢化工艺和二氧化碳氢化工艺是本领域熟知的。在一个实施方式中,第二组烃类产物可通过使反应器的产物的全部或一部分与不同的催化剂或双功能催化剂的组分反应而产生,例如,通过改进反应以产生高或较高辛烷的汽油组分。第二组的烃类产物可以在汽油、煤油、柴油或润滑油沸程范围或其组合中饱和的和饱和的C₄+烃类。

[0133] 改进第一组烃类产物或其一部分可包括将具有低辛烷率的烃类产物改变为具有较高辛烷率的产物的任何工艺,包括但不限于寡聚化、异构化芳香化、氢裂化、烷基化反应或其组合。

附图说明

[0134] 现将仅通过实施例的方式参照附图来描述本发明的不同的实施方式,在所述附图中:

[0135] 图1A是沸石Y的结构示意性图示;

[0136] 图1B是沸石MCM-22的结构示意性图示;

[0137] 图2显示了根据本发明的实施方式的催化剂的示意性图示;

[0138] 图3是示意性地显示制备根据本发明的实施方式的催化剂的一般方法的框图;

[0139] 图4是根据本发明的实施方式的双功能催化剂小球的示意性图示;

[0140] 图5是其中根据本发明的催化剂可被使用的反应方案的示意性图示;

[0141] 图6是用于测试本发明的催化剂的实验装置的示意性图示;

[0142] 图7是显示CO氢化应用中测试的根据本发明的实施方式的催化剂的转化率和选择性的图;以及

[0143] 图8是显示CO氢化应用中测试的根据本发明的可选的实施方式的催化剂的转化率和选择性的图。

具体实施方式

[0144] 本发明可通过供烃类生产或制备使用的催化剂的生产来阐明,并且其将参照与一氧化碳和二氧化碳的氢化反应以形成有用的烃类相关的应用中的非限制性实施例来描述。本发明具有较宽的应用并且本发明的原则将参照相关理论和发明人的理论应用来说明。

[0145] 沸石载体框架可被用作活性金属簇的催化剂的催化剂载体。图1A显示了沸石Y的碱性框架单元的示意性图示,一般描绘为10。沸石Y采用根据国际沸石协会结构委员会的命名法的八面沸石(FAU)的沸石结构。沸石X是八面沸石的沸石结构的另一个实例,在其化学组成上不同于沸石Y,特别是其较低的硅与铝的摩尔比。

[0146] 具有八面沸石结构的沸石对于本文所描述的催化剂组合物来说是合适的载体,因为它们具有具有大约几埃至一或二纳米的尺寸的沸石材料的结晶结构中具有空隙空间或笼12。这些空隙空间或笼通过孔或窗14进入,其通常具有小于它们所围绕的空隙空间的最大尺寸的最大尺寸。空隙空间可根据其在晶格中的位置及其尺寸被称为纳米笼(nanocage)或超级笼(super cage)。在对应于图1A中所表示的沸石Y的八面沸石的沸石结构的情况下,超级笼的空隙空间具有1.3纳米的最大尺寸。给予进入超级笼的空隙空间的孔具有0.74纳米的最大尺寸并且由十二元环形成。八面沸石的沸石结构中的超级笼的空隙空间还由较小尺寸的十个方钠石笼围绕,其通过六方柱连接。

[0147] 具有八面沸石的结构沸石适合于根据本发明的方法生产催化剂组合物,因为具有比沸石孔的尺寸大的最大尺寸的簇可形成于空隙空间中。以这种方式,缓和了含有催化活性金属的簇的聚集或烧结,因为簇被封装在载体的超级笼中因此阻止邻近簇之间的接触。

[0148] 图1B显示了MCM-22沸石的结构单元(Mobil Composition的第22号物质),一般以20描绘,其采用根据国际沸石协会结构委员会的MWW框架结构。沸石MCM-22具有超级笼22,其由其结晶结构所定义的并且具有最大尺寸为1.82纳米并且最小宽度为0.71纳米的空隙

空间。沸石MCM-22超级笼的空隙空间通过孔24进入,所述孔24的最大尺寸小于超级笼的空隙空间的尺寸。与八面沸石的沸石一样,在MCM-22沸石的空隙空间中可能形成金属氧化物的簇以缓和或阻止金属氧化物的簇的聚集或烧结。

[0149] 图2示意性地显示了根据本发明的实施方式的催化剂的结构单元,一般以30描绘。图2中表示的催化剂单元被负载在沸石Y框架32上,其已经与I族阳离子或II族阳离子34经受离子交换,其在该情形中是钾阳离子。钾阳离子是额外框架阳离子并且被附接到沸石Y晶格的交换(带负电荷的)位置。钾阳离子被加载并结合到沸石Y笼的空隙空间周围的框架上。已知钾离子和其它I族和II族离子具有在烃类生产工艺(诸如费托工艺)中促进催化功能的作用,特别地,在费托工艺中,钾降低甲烷的选择性,增加链增长的可能性和产物的烯属特性。发明人认为希望促进阳离子被加载在框架上以提供过量的离子交换能力,且因此在离子交换位点上完全交换。不用作电荷平衡阳离子的过量的钾以单独的盐或化合物存在于内部孔结构中。在这个实施方式中,钾在沸石Y中的总加载量按重量计大于14%,并且优选大于15wt%,并且甚至更优选大于20wt%。如果使用的沉淀剂是碳酸钾或碳酸氢钾,则基于离子交换沸石催化剂载体的干重这样的碳酸钾或碳酸氢钾在钾交换的沸石上的加载量优选是5wt%或更多,更优选是10wt%或更多。

[0150] 在沸石Y笼的空隙空间中,活性金属氧化物的簇36(即,在催化剂所意图的催化反应中是活性的)通过将金属盐浸渍在空隙空间中形成。在空隙空间中并且在煅烧之后的金属盐沉淀物形成金属氧化物。形成金属氧化物以具有大于进入沸石Y的笼的孔的最大尺寸的动态直径。这降低了簇移动的可能性且因此减少了邻近簇的聚集或烧结。

[0151] 金属的特定组合可形成混合的金属氧化物的簇,其是阳离子缺陷的。在一个实施方式中,这样的混合金属氧化物的簇具有钙钛矿型结构或尖晶石型结构。不受理论的簇缚,认为通过形成这样的阳离子空位的或缺陷的金属氧化物的簇可改进抵抗迁移和烧结的稳定性。阳离子空位的金属氧化物的簇是在结构或晶格中具有阳离子空位的金属氧化物的簇。阳离子缺陷的簇可以与电荷平衡阳离子结合或接收电荷平衡阳离子,诸如钾助催化剂离子,这与沸石框架相关。

[0152] 不希望受理论的簇缚,发明人认为这种结合导致额外框架阳离子(在此情形中是钾助催化剂电荷平衡阳离子)和阳离子空位的金属氧化物的簇之间的静电相互作用。这种相互作用可进一步帮助减少助催化剂阳离子的迁移。在通过前述已知的方法制备的催化剂中,I族和II族助催化剂原子的迁移是碱助催化的催化剂失活的常见原因。通过限制或阻止迁移,降低了失活并且增强了催化剂的稳定性。另外,可被包括在催化剂中的助催化剂阳离子的比例可增加。在过去,由于对催化剂稳定性所观察到的效果和助催化剂阳离子迁移时的失活,认可存在可掺入活性金属催化剂中的助催化剂阳离子的量的上限。相反,假设,在本发明的制备方法中,高加载量的阳离子助催化剂和阳离子空位的簇的组合可产生稳定的框架结构并且限制阳离子迁移。

[0153] 优选的载体结构是具有中等的或相对低的二氧化硅含量的那些沸石,因为这些沸石将趋向具有较大数目的框架的其中阳离子助催化剂可掺入的带负电荷的位点,且因此可允许较大程度加载量的阳离子助催化剂。

[0154] 混合的金属氧化物的簇可具有式 $A_xB_yC_zO_n$,其中x、y和z分别是氧化物中金属A、B和C的相对比例。x、y、z的总和是整数,并且n是使氧化物电荷中性的氧的相对比例。

[0155] 金属A是催化活性金属,选自由以下组成的组:镍、钴、铁、钨、钼、铌、铯、钼、铬、钨、钒、铈、锰及其组合。铁被用于许多应用中,包括费托工艺,并且在优选的实施方式中,金属A是铁或钴。

[0156] 金属B选自由钇、镧、铈或任何镧系金属,及其组合组成的组。金属B的存在被认为是(再次不受理论的限制)赋予簇阳离子空位的特性,其不仅可改善簇的稳定性,而且可改善框架的稳定性。另外,金属B还可对负载型催化剂赋予改善的氢吸收特性。

[0157] 金属C选自由铜、锌、镓、铅、钨及其组合组成的组。不受理论的簇缚,除降低混合金属氧化物的簇的还原温度以形成金属簇以外,金属C特别是铜的存在被认为是对金属A具有积极的助催化作用。在优选的实施方式中,金属C是铜。

[0158] 图3是示显示制备根据本发明的实施方式的催化剂的一般方法的示意性框图,一般以40描绘。进行以下步骤以制备根据本发明的催化剂。

[0159] 对于硅酸铝沸石催化剂载体,载体材料通常由钠电荷平衡阳离子提供或制备;即,平衡载体框架的负电荷的阳离子是钠(Na^+)。电荷平衡阳离子在沸石框架中的位置是明确定义的,并且可交换的阳离子的数目取决于载体材料的二氧化硅与氧化铝的比。有利地但不是必须地使用具有低二氧化硅与氧化铝的比的载体材料,因为它们提供更大的交换阳离子的能力。在优选的实施方式中,沸石Y或沸石X是被使用的载体材料。

[0160] 如果希望用不同的阳离子代替电荷平衡的钠离子,则可进行类沸石载体材料51的离子交换41。这是这样的工艺,其中存在于类沸石材料中的阳离子与其它阳离子交换。该工艺可通过本领域中已知的一些方法来进行。最常见的是在溶液中离子交换,其中包括待交换的一种或多种阳离子的一种或多种盐的稀溶液52被搅拌并且载体材料被添加到该溶液中。在离子交换过程中,溶液中的阳离子渐进地代替离子键合到载体框架的阳离子,并且从离子交换工艺得到的溶液53被丢弃。

[0161] 溶液可被加热以增加发生交换的速率。为了达到本发明中希望的离子交换的水平,可能有必要进行超过一次的离子交换工艺,因为完全的交换在单一步骤中可能不会实现。

[0162] 如果二氧化硅与氧化铝的比是已知的,则特定类沸石材料的离子交换能力可被计算,并且可以确定金属在类沸石材料中的含量并且比较金属在类沸石中的含量与计算的交换能力。这表明是否达到完全交换,或者比最大交换能力多或少的金属是否被保留在类沸石材料中。

[0163] 在本发明的示例性实施方式中,离子交换利用沸石Na-Y作为载体材料和碳酸钾或碳酸氢钾作为电荷平衡阳离子源以及沉淀剂来进行。在每个离子交换步骤之后,用水洗涤所得到的材料。最终的离子交换步骤可得到在沸石的孔结构中含有过量的碳酸钾或碳酸氢钾的材料,其用作沉淀剂。在这种情况下,最终的洗涤步骤可以以部分除去留在材料的外表面上的碳酸钾或碳酸氢钾盐溶液而不是载体的孔的内部过量的盐溶液为目的来进行。可选地,在最终的离子交换步骤之后,离子交换的沸石材料可在离子交换完成之后被彻底洗涤,并且在所得到的材料后续用过量的碳酸钾或碳酸氢钾溶液处理之前随后进行干燥,处理例如通过初湿含浸法利用碳酸钾或碳酸氢钾溶液,以用碳酸钾或碳酸氢钾沉淀剂加载沸石的孔。在这点上,可进行温和的洗涤/冲洗以从外表面除去过量的碳酸钾或碳酸氢钾以避免催化活性金属的簇在外表面上的沉淀。可选地,这样的洗涤可被避免,这可帮助保护催化

剂载体的外表面免受含有酸性催化活性金属的溶液的损坏。利用沉淀剂的最终的初湿含浸法是有利的,例如通过使用已知浓度的沉淀剂溶液,并且利用催化剂载体的孔容积的知识,已知量的沉淀剂可被加载到载体的内部孔中,这可帮助控制含有催化活性金属的簇的最终加载量。

[0164] 在洗涤步骤之后,所得到的材料被干燥以除去过量的水分。干燥可通过本领域已知的任一种常规干燥方法来进行,例如,材料可在100℃至120℃的炉中干燥过夜。

[0165] 在材料被干燥之后,含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液可利用例如初湿含浸法来进行。初湿含浸法技术涉及产生例如一种或多种溶解的盐形式的含有催化活性金属的溶液或胶态悬浮液,所述盐被掺入催化剂载体材料中。与载体混合的液体(溶液或胶态悬浮液)的体积接近于或略高于所使用的载体的孔的容积,以便基本上全部液体进入载体的孔中。被用于产生溶液或胶态悬浮液的盐的量将决定催化剂的最终的金属加载量。通常,催化活性金属(和任何其它金属诸如助催化剂或共催化剂)利用水溶液被浸渍到载体中。本发明的示例性实施方式的初湿含浸法利用双去离子水作为用于盐的溶剂,诸如铁盐、钕盐和铜盐。然而,本发明扩展到其它金属盐和溶剂的使用。

[0166] 在初湿含浸法42a的过程中,含有催化活性金属54的溶液可以是酸性溶液,例如,其可包括为酸性的硝酸盐。溶液渗透到载体的孔中,其中存在沉淀剂诸如I族金属或II族金属碳酸盐或碳酸氢盐。此时,由于碱性沉淀剂的存在,溶液的pH增加至催化活性金属以氧化物或氢氧化物的形式沉淀的点42b。这种pH增加引起含有催化活性金属的前体的盐有效且均匀地沉淀在载体的孔和笼的内部以形成含有催化活性金属的簇。因此,该方法是通过初湿含浸法的沉积-沉淀方法。所得到的材料可在该阶段洗涤以从框架和外表面除去过量的硝酸盐和钾离子。

[0167] 在浸渍之前,含有催化活性金属的溶液的pH可被调节使其成为更加碱性的,至刚好在发生沉淀的点的pH之下的点,以便使内部孔中的沉淀程度最大化,并且还削弱酸度的不利影响,所述酸度可侵蚀沸石的框架结构。控制pH还可帮助改善由沉淀剂进行沉淀的程度。

[0168] 在浸渍步骤之后,材料被干燥43。浆料可被在炉中保持干燥或者其可通过其它常规的方法来干燥。水55从材料中除去。

[0169] 当材料被干燥时,将材料煅烧44。该煅烧步骤是在空气中热处理56,其除去用于浸渍处理中使用的盐的阴离子,产生用作催化活性的物质的金属氧化物。例如,硝酸盐分解以形成金属氧化物和挥发性含氮化合物57。在煅烧过程中形成的金属氧化物主要位于沸石材料的笼中,而含氮化合物如果在洗涤过程中没有从材料中洗掉则作为气体离开载体。在先前的方法中,若果催化活性金属作为电荷平衡阳离子被添加到催化剂载体(例如,沸石),则煅烧过程可通过将其部分地转变成非晶体材料而部分地影响结晶的类沸石框架。氧化物簇的过度聚集还可对材料的类沸石框架产生结构损坏。然而,在该实施方式中,认为由于沉淀剂,产生稳定作用以便金属氧化物在煅烧过程中(或在其后续的使用过程中)不聚集。以这种方式,对类沸石框架的损坏可被限制,并且活性金属氧化物的簇被保护,并且产生稳定的、负载的混合氧化物的簇的催化剂前体58。

[0170] 催化剂可被用于固定床反应器、流化床反应器或浆料反应器中。为了被用于固定床反应器中,有利的是结合催化剂与粘合剂并且形成合适大小的颗粒或小球以便避免横跨

反应器的过度压力降,以改善催化剂的结构完整性和耐磨损性。合适的粘合剂包括高岭粘土、二氧化钛、氧化钙、氧化钡、二氧化硅、氧化铝、其混合物以及本领域中已知的其它粘合剂。根据本发明制备的催化剂甚至在没有粘合剂(其在固定床、流体床和浆料工艺中是有利的)的情况下也趋向具有高的耐磨损性。

[0171] 催化剂可被用于烃类生产工艺诸如费托工艺中,在二氧化碳捕获工艺中,以便减少二氧化碳排放量并且产生有价值的烃类和其它烃类转化工艺,诸如乙苯脱氢或烃类的氢化异构化。根据本发明制造的催化剂还可被用于不涉及烃类合成或转化的转化,例如由氮气和氢气制造氨,或由合成气合成甲醇。

[0172] 本发明的原理自身基于本发明的一个或多个实施方式提供产生双功能化催化剂。图4显示了双功能催化剂,一般以60描绘,通过将根据本发明的实施方式的主要金属氧化物催化剂30与固体酸催化剂62(在该实施方式中其是H-ZSM-5沸石)结合来制备。双功能催化剂60与可胶溶的氧化铝粘合剂结合以形成小球64。其它固体酸催化剂可被用于生产双功能催化剂。

[0173] 本实施方式的双功能催化剂可被用于例如烃类生产工艺,所述工艺使用富含二氧化碳的原料。固体酸催化剂的功能是通过对固体酸催化剂通常产生的反应将主要金属氧化物簇的催化剂产生的主要产物改良为具有较高辛烷率的产物。这种反应包括异构化、芳香化、寡聚化和氢裂化反应。双功能催化剂由烃类生产工艺以增强的商业价值产生升级的汽油范围产物。

[0174] 由于与本领域中已知的其它催化剂相比,I族或II族阳离子从主要催化剂的迁移显著减少,图4的双功能催化剂的特异性特征在于通过固体酸催化剂的中毒而失活。尽管升高含量的I族或II族阳离子,其还连接到主要催化剂的框架。这种降低的中毒归因于本发明的主要催化剂的特性。因此,图4的催化剂是具有高含量的I族或II族助催化阳离子的双功能催化剂,其由于I族或II族阳离子迁移到H-ZSM-5酸催化剂中而展现出降低水平的中毒,因此使其能够重整功能以被保持更长的运行时间。

[0175] 图5表示基本的烃类生产工艺70,其在流化床反应器72中进行,所述流化床反应器72是用于本发明的典型应用。反应器包括冷却元件和加热元件74。冷却通过水循环通过反应器的内部完成,并且加热通过水蒸气循环通过被布置于反应器的内部中的加热线圈来进行。

[0176] 反应器原料流是合成气流并且通过在反应容器78的底部的入口76引入。在反应器的底部的压力足以克服反应介质载体的压力降并且足以使催化剂床液化。

[0177] 合成气在其流动通过流化床80时被转变为烃类产物。烃类产物通过在反应容器的顶部的出口82提取出来。流化床包含根据本发明的实施方式的催化剂和帮助将催化剂床保持于液化状态并且在全部催化剂床之间保持均匀温度的其它材料。

[0178] 实施例

[0179] 现在,下面是本发明的示例性实施方式的详细描述。实施例在图6中示意性显示,实验装置90包括具有840ml的容积的反应器92,所述容积由填充水重力分析确定。

[0180] 在实验过程中,原料流速被通常保持在1000标准立方厘米每分钟(sccm),在测试过程中其有时被改变为200sccm或100sccm。对5g的催化剂和1000sccm的原料流速,改良的

滞留时间变为0.3克秒每标准立方厘米($\text{g} \cdot \text{s}/\text{sccm}$)。气时空速是7800每小时(h^{-1})。

[0181] 催化剂筐94(7cm直径)包括两个圆形的3mm的孔网格,其每一个将15微米的烧结的不锈钢毡(具有15微米的孔)保持在适当的位置。在筛选之后位于上部和下部筛/毡闭合物之间的催化剂(5g)具有35微米的平均颗粒直径以便除去小于25微米的部分。催化剂填充筛的孔,均匀地覆盖筐的地面面积至2mm的深度。

[0182] 在开始反应之前,催化剂可在723K下在氢气中被原位还原18h。反应器流出物的一小部分通过针阀96至取样阀GC-FID 98(装备有CP-Sil 5B非极性毛细管柱),其由此返回至敲减阶段(knock-out stage)99以在微-GC-TCD取样以分析如下永久气体之前浓缩水和C5+烃类:在具有 H_2 载气的 CO_x 柱上的Ar、CO、 CH_4 、 CO_2 ,以及用于 H_2 、 CH_4 、CO与Ar载气分离的分子筛柱。

[0183] 实施例1-催化剂A

[0184] 进行以下步骤以制备催化剂A(Fe/Ce/Cu/KY)。

[0185] 制备 Na^+ 阳离子交换形式的Y-沸石。然而,实施与 K^+ 进行的离子交换,原因是对于基于Fe的HTFT催化剂, K^+ 是比 Na^+ 好的助催化剂。

[0186] NaY 的离子交换通过在双去离子水中将12g的 NaY 添加到600ml的0.5M K_2CO_3 溶液中进行。 K_2CO_3 在溶液中的量表示 K^+ 相对于沸石的阳离子交换位点的量的6倍过量。所得到的悬浮液在80℃下被搅拌和加热以回流冷却最少4小时。随后得到的离子交换沸石被过滤并且用双去离子水洗涤。

[0187] 该过程被重复三次以便获得完全的离子交换,并且提供超过框架的离子交换能力的过量的阳离子,并且在使用之前干燥。

[0188] 所得到的KY沸石用合适量的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液浸渍。

[0189] 所使用的溶液的体积等于添加的沸石的孔容积。这些硝酸盐是高度可溶的并且允许同时完成金属的浸渍。

[0190] 将所得的浆料在120℃下干燥并在550℃的空气中煅烧18h。

[0191] 那么催化剂中的浸渍的过渡金属离子的整体组成反映了以下原子比: $\text{Fe}:\text{Ce}:\text{Cu}=86:9.5:4.5$ 。具有2.9的Si/Al比的沸石-Y在被完全交换时含有理论上14.4wt.%的K。

[0192] 5g所得的催化剂被加载到反应器中。在反应之前,催化剂在723K下在氢气中被原位还原18h。

[0193] 反应器原料流由159ml/min的CO、100ml/min的Ar、635ml/min的 H_2 和106ml/min的 CO_2 组成,它们在进入反应器之前被混合。比 $\text{H}_2/(2\text{CO}+3\text{CO}_2)$ 等于1。反应温度是603K并且气时空速(GHSV)是7800 h^{-1} 。反应器中的压力是20巴。

[0194] CO_2 氢化是两步工艺,首先催化剂对反水气变换反应显示出高的活性,将 CO_2 转化成CO,然后将CO转化成烃类。

[0195] 测试结果图解地表示在图7中并且概括于表A中。

[0196] 可见,稳态CO转化率是74%并且不存在催化剂失活,如在图7中可观察到的。还可观察到的是,在转变时段内,水-气变换反应的活性存在向下的趋势,如由下降的二氧化碳选择性证明的,并且在对C5+烃类的选择性和在一氧化碳转化方面存在增加的趋势。甲烷选择性展现出非常稳定的曲线。

[0197] 非常明显的是在该实施例中获得的链增长可能性的高值,这在常规的HTFT催化剂

中没有被观察到。在该测试的反应条件下,商业化高温费托Fe基催化剂的链增长可能性的典型值(其最大理论值是1)是大约0.70。然而,在该实施例实施并描述的测试中该实施例的催化剂具有0.81的链增长可能性,并且在稳态下展现出高的一氧化碳转化率(74%),低的甲烷选择性(84%)和高的浓缩部分(condensate fraction)(59.2%)。

[0198] 所观察到的良好的性能随着时间是稳定的并且在测试过程中未注意到失活效果。这种性能稳定性使本发明非常适合于利用根据本发明描述的方法制造的催化剂的烃类形成工艺的商业实现。

[0199] 表A

催化剂 A	
GHSV (h^{-1})	7800
$\text{H}_2/(3\text{CO}_2 + 2\text{CO})$	1
温度 (K)	603
压力 巴	20
CO 转化率	74
选择性(mol C (%))	
CO ₂	18.5
C1	8.4
C2 – C4	24.9
C5+	39.7
氧化剂 (oxygenate)	8.7
浓缩部分(%)	
(C5+ + 氧(oxyg.))/HC	59.2
链增长的可能性	0.81
含烯度 ol/(ol.+para.)	83.9

[0201] 催化剂A也用于测试二氧化碳氢化。在二氧化碳氢化中催化剂A的测试结果概括于表B中。

[0202] 反应器原料流由100ml/min的Ar、675ml/min的H₂和225ml/min的CO₂组成,它们在进入反应器之前被混合。比H₂/ (2CO+3CO₂) 等于1。反应温度是603K并且气时空速 (GHSV) 是7800h⁻¹。反应器中的压力是20巴。

[0203] 获得的浓缩部分是产物的45.6%。链增长可能性是约0.7。甲烷选择性是9.3并且对C5+烃类的选择性是21.8。

[0204] 为了比较的目的,除了铜盐没有被添加到初湿含浸法步骤之外,另一种催化剂,催化剂B按照催化剂A的制备的相同程序被制备。在二氧化碳氢化中催化剂B的测试结果概括于表B中。

[0205] CO₂转化率和CO选择性对于两种催化剂A和B是类似的。催化剂A产生略微更多的氧化剂并且甲烷选择性低于催化剂B。催化剂A的链增长能力以及C5+选择性是较高的。利用催化剂A获得的浓缩部分是45.6,而利用催化剂B获得的浓缩部分是33.7。

[0206] 这种比较例证了选自C族的金属的添加(在该情形中是铜)以形成负载的、混合的氧化物簇的催化剂相对于不含有C族金属的负载的、混合的氧化物簇的催化剂具有额外的益处。

[0207] 表B

	催化剂 A	催化剂 B
GHSV (h ⁻¹)	7880	7880
H ₂ /(3CO ₂ + 2CO)	1	1
温度 (K)	603	603
压力 巴	20	20
CO ₂ 转化率	22.1	22.2
选择性(mol C (%))		
[0208] C1	9.3	12.5
C ₂ -C ₄	25.7	29.3
C5+	21.8	16.8
氧化剂	7.6	4.5
浓缩部分(%)		
(C5+ + 氧)/HC	45.6	33.7
链增长的可能性	0.71	0.65
含烯度 ol./(ol.+para.)	79.8	77.4

[0209] 实施例2-催化剂E

[0210] 如以上所描述的,本发明的催化剂还是用于制备双功能催化剂的合适的组分。在这个实施例中,催化剂E通过合并5g的催化剂A与5g的ZSM-5沸石挤出物(80% H-ZSM-5沸石, 20%氧化铝粘合剂)来制备,所述ZSM-5沸石挤出物被放置在STIRR反应器的催化剂筐中的催化剂A之上。这种布置等同于含有催化剂A和H-ZSM-5沸石的双功能催化剂。

[0211] 在一氧化碳氢化中以不同的重时空速测试催化剂E。测试结果显示于图8中并且表C概括了在所使用的最高重时空速下的测试结果。

[0212] 在图8中,催化剂E在稳态下在7800h⁻¹的气时空速下展现出74.3%一氧化碳转化率,以及在产物中43.4%的浓缩部分和35.9%的C5+选择性。甲烷选择性是19.3%。

[0213] 表C

	催化剂 E
GHSV (h ⁻¹)	7800
H ₂ /(3CO ₂ + 2CO)	1
温度 (K)	603
压力 巴	20
CO 转化率	74.3
选择性(mol C (%))	
[0214] CO ₂	18
C1	19.3
C ₂ -C ₄	27.3
C5+	35.9
氧化剂	0.3
浓缩部分(%)	
(C5+ + 氧)/HC	43.4

[0215] 表D是在相同测试条件下催化剂A和催化剂E的二氧化碳的测试结果的比较。C5+选择性的主要区别在于催化剂A为21.8%并且催化剂E为30.0%,并且对氧化剂的选择性的主要区别在于催化剂A为7.6%并且催化剂E为0.9%。催化剂E的浓缩部分是49.3%,而催化剂A的浓缩部分是45.6%。

[0216] 由测试结果的比较可以推断,催化剂E产生比催化剂A多的液烃产物和比催化剂A

少的氧化剂。

[0217] 催化剂E的性能的稳定性可见图8,其显示出转化率下降的迹象。通常,双功能催化剂的酸性功能通过碱性阳离子从主要催化剂迁移到固体酸催化剂的酸性位点而中毒。在进行340小时之后,由于没有I族或II族阳离子从主要催化剂的迁移,对芳族化合物的恒定选择性是酸性功能保持未受影响的证据。在图8中在进行268小时时的变化是由于GHSV在该点处从7800变化为1560。

[0218] 表D

	催化剂 A	催化剂 E
GHSV (h^{-1})	7800	7800
$\text{H}_2/(3\text{CO}_2 + 2\text{CO})$	1	1
温度 (K)	603	603
压力 巴	20	20
CO_2 转化率	22.1	24.2
选择性($\text{mol C}(\%)$)		
CO	35.5	37.1
C1	9.3	12.0
$\text{C}_2 - \text{C}_4$	25.7	20.5
C5+	21.8	30.0
氧化剂	7.6	0.9
浓缩部分(%)		
(C5++ 氧)/HC	45.6	49.3

[0221] 表E说明了钾沉淀剂在催化剂载体框架的内部孔结构中的作用。催化剂A被分析为19%K并且催化剂A2880被分析为13%K。

[0222] 表E

	催化剂 A	催化剂 A2880
GHSV (h^{-1})	7800	7800
$\text{H}_2/(3\text{CO}_2 + 2\text{CO})$	1	1
温度 (K)	603	603
压力 巴	20	20
CO_2 转化率	22.1	6.7
选择性($\text{mol C}(\%)$)		
C1	9.3	26.4
$\text{C}_2 - \text{C}_4$	25.7	12.2
C5+	21.8	1.5
氧化剂	7.6	0.0
浓缩部分(%)		
(C5++ 氧)/HC	45.6	3.8
链增长的可能性	0.71	0.48
含烯度 $\text{ol}/(\text{ol} + \text{para})$	79.8	11.4

[0224] 在本发明的范围内可如本文所预期地做出不同的改变,并且本发明的实施方式可包括不同于本文明确声明的那些的特征的组合。

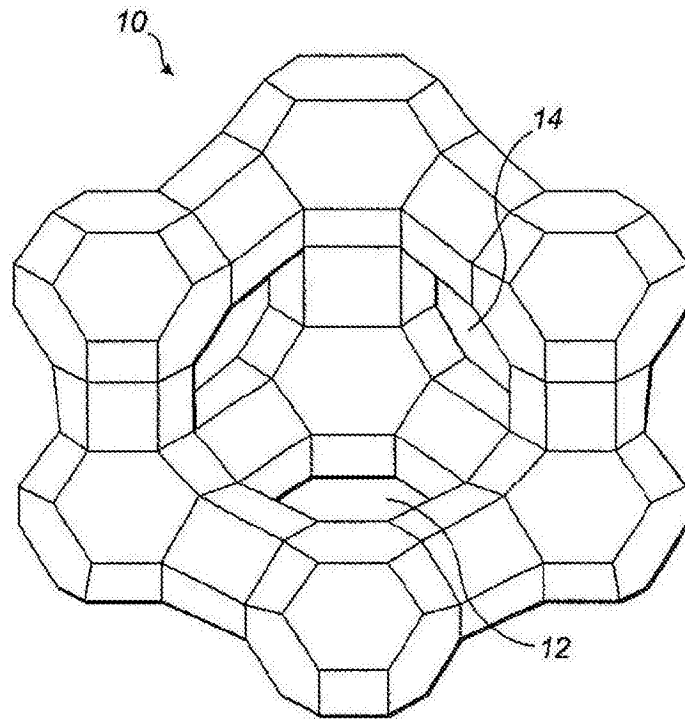


图1A

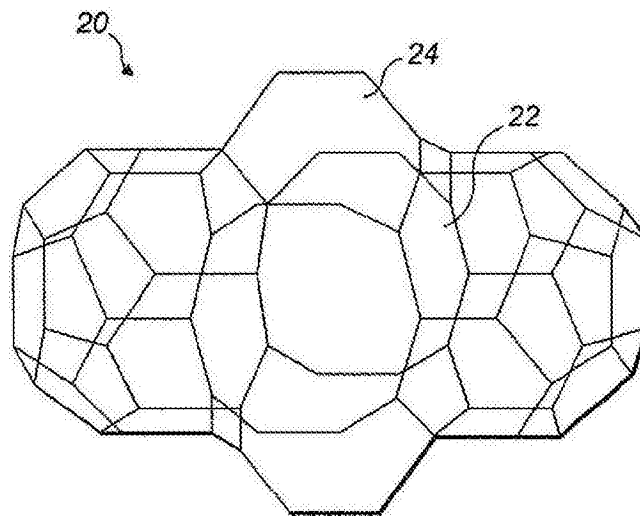


图1B

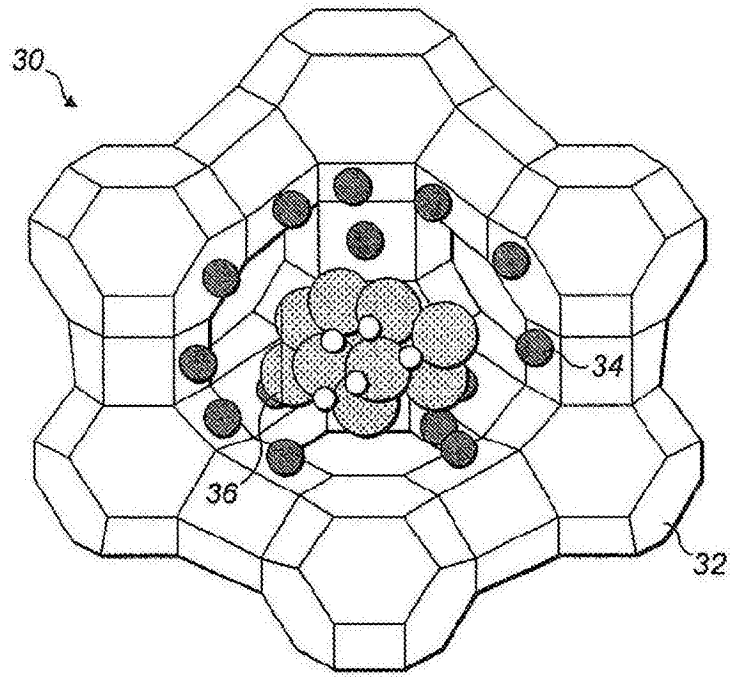


图2

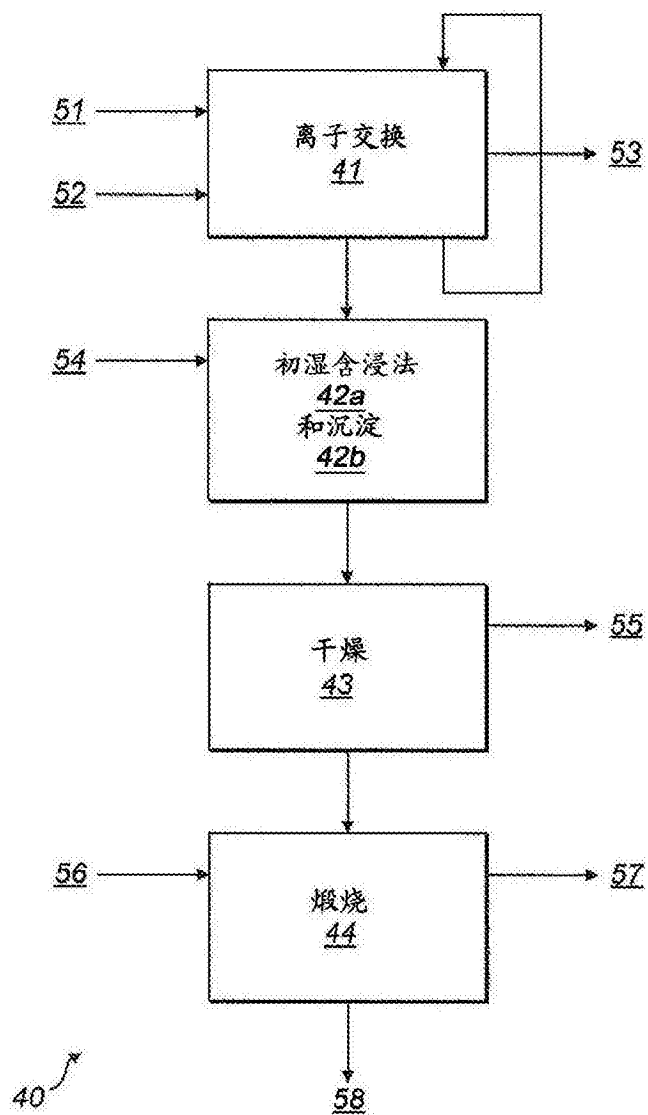


图3

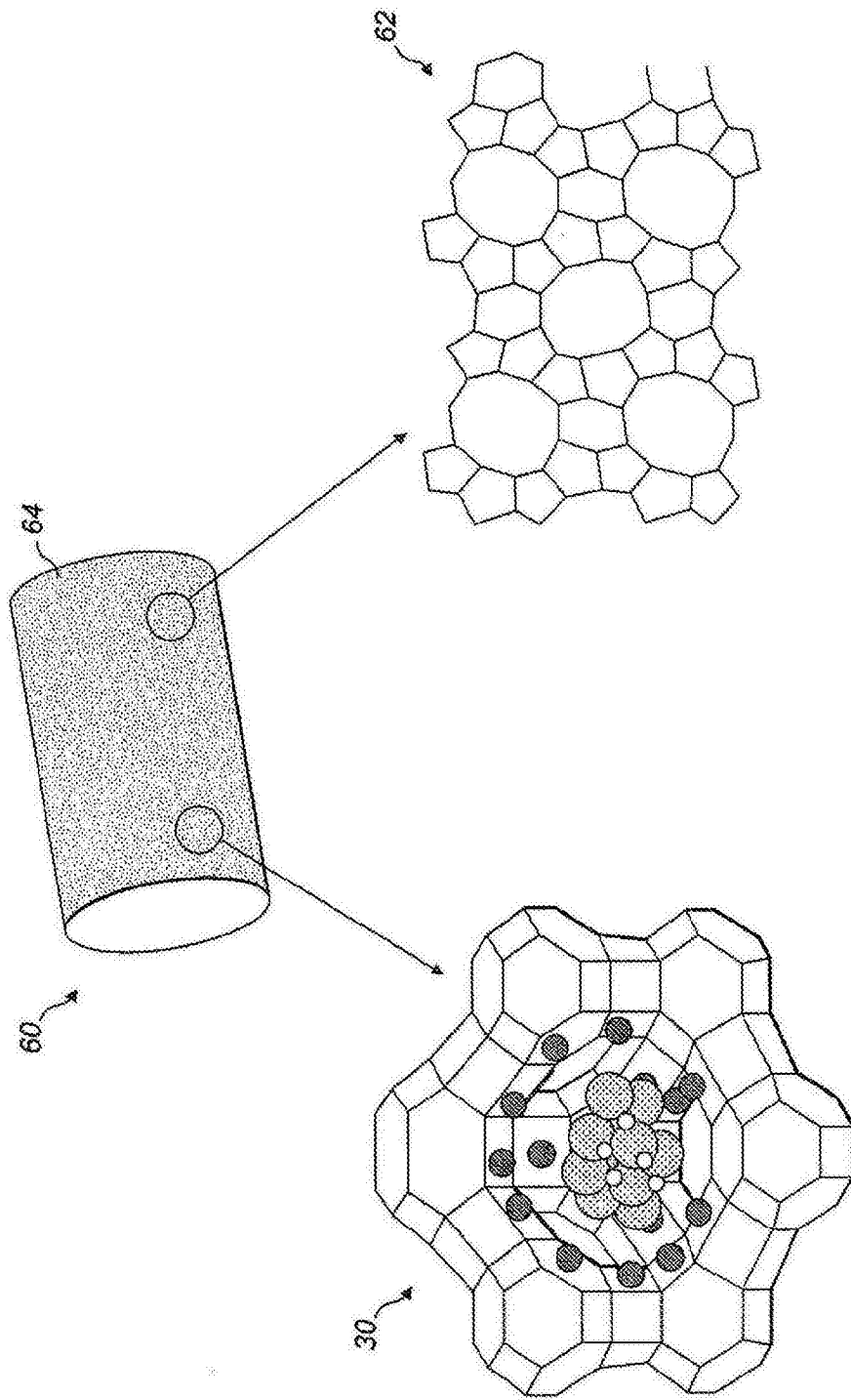


图4

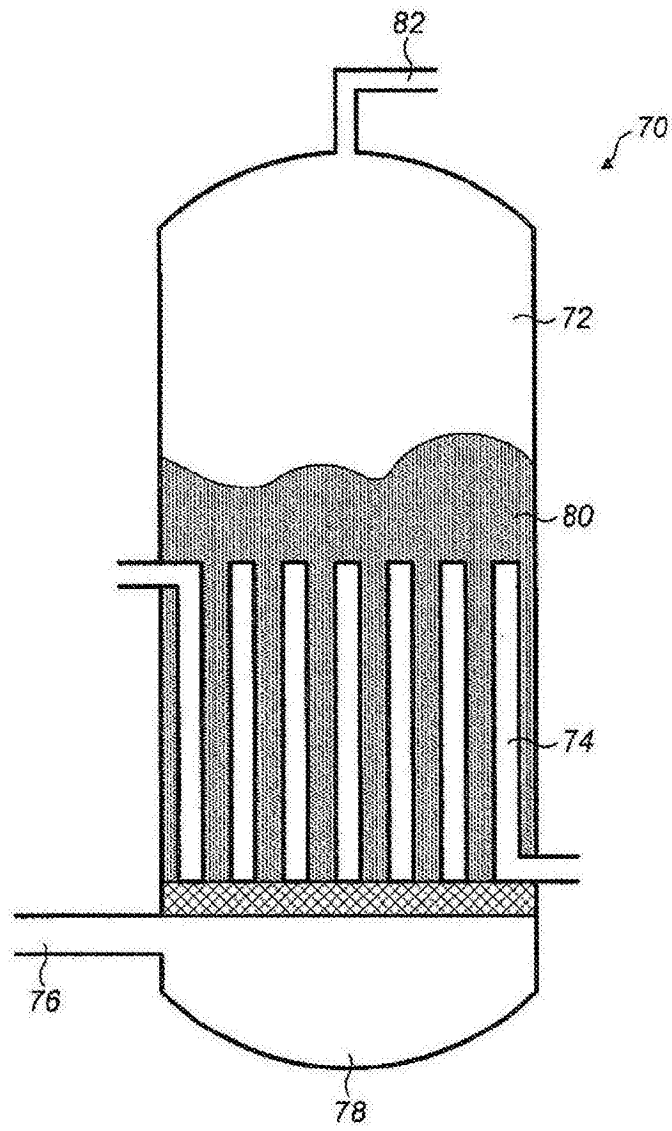


图5

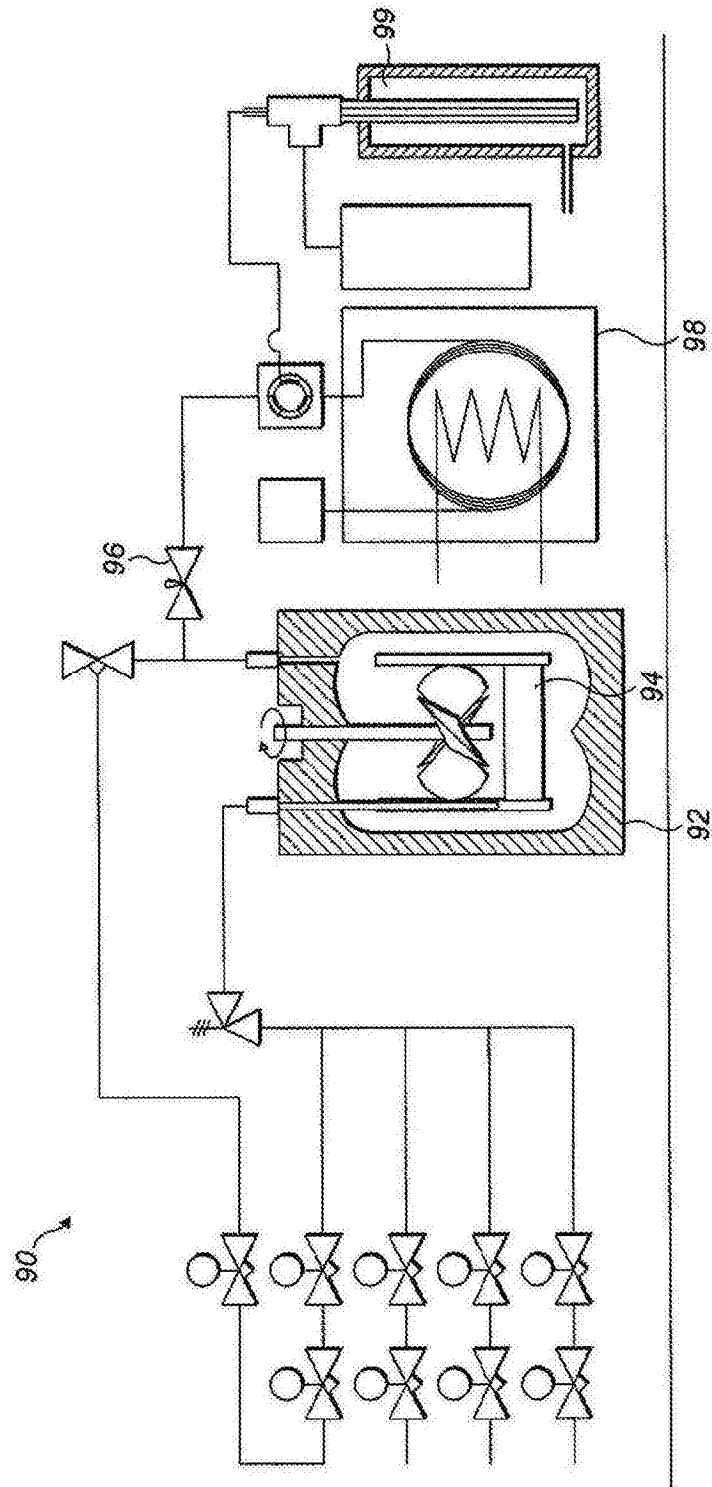


图6

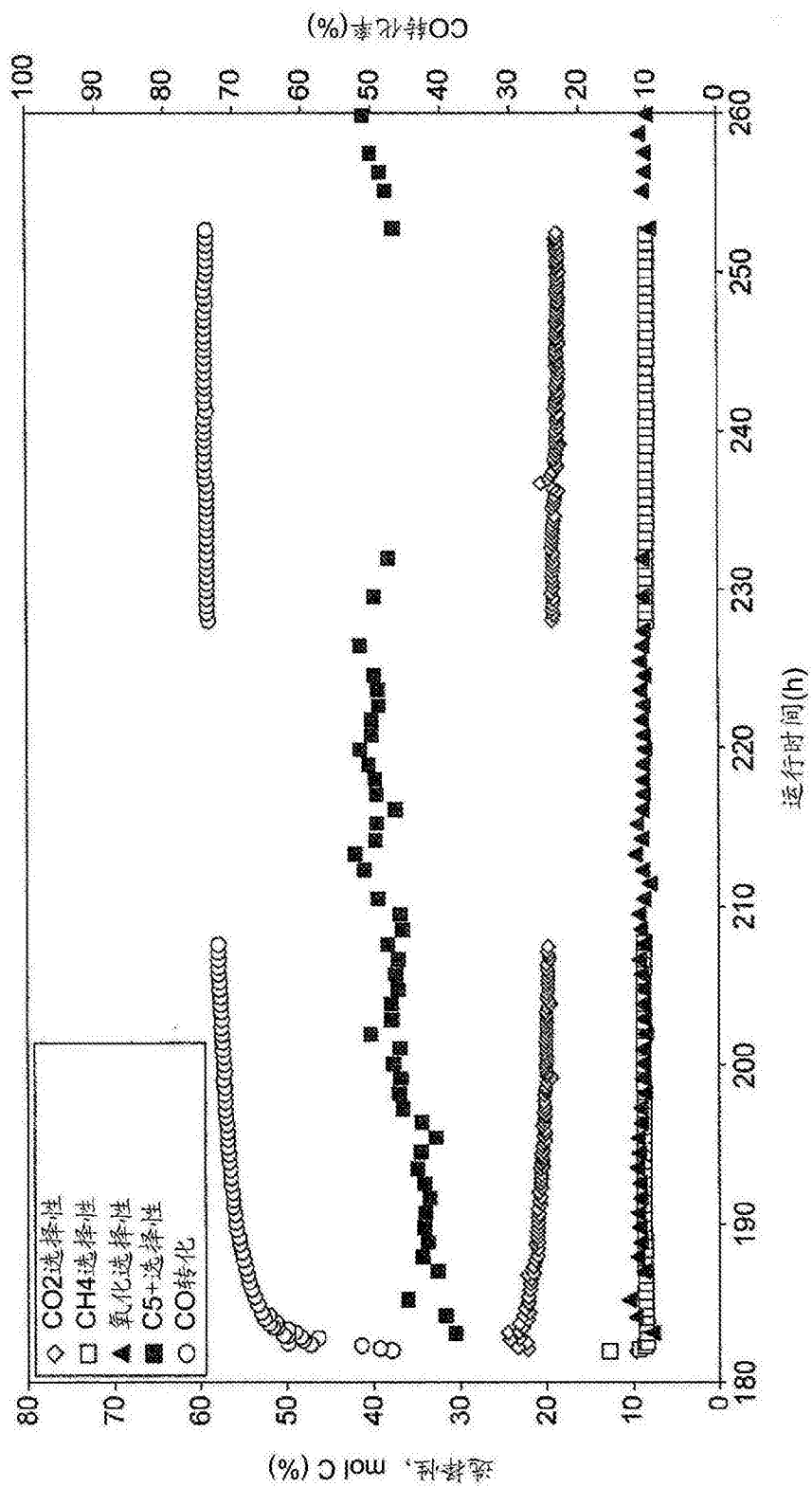


图7

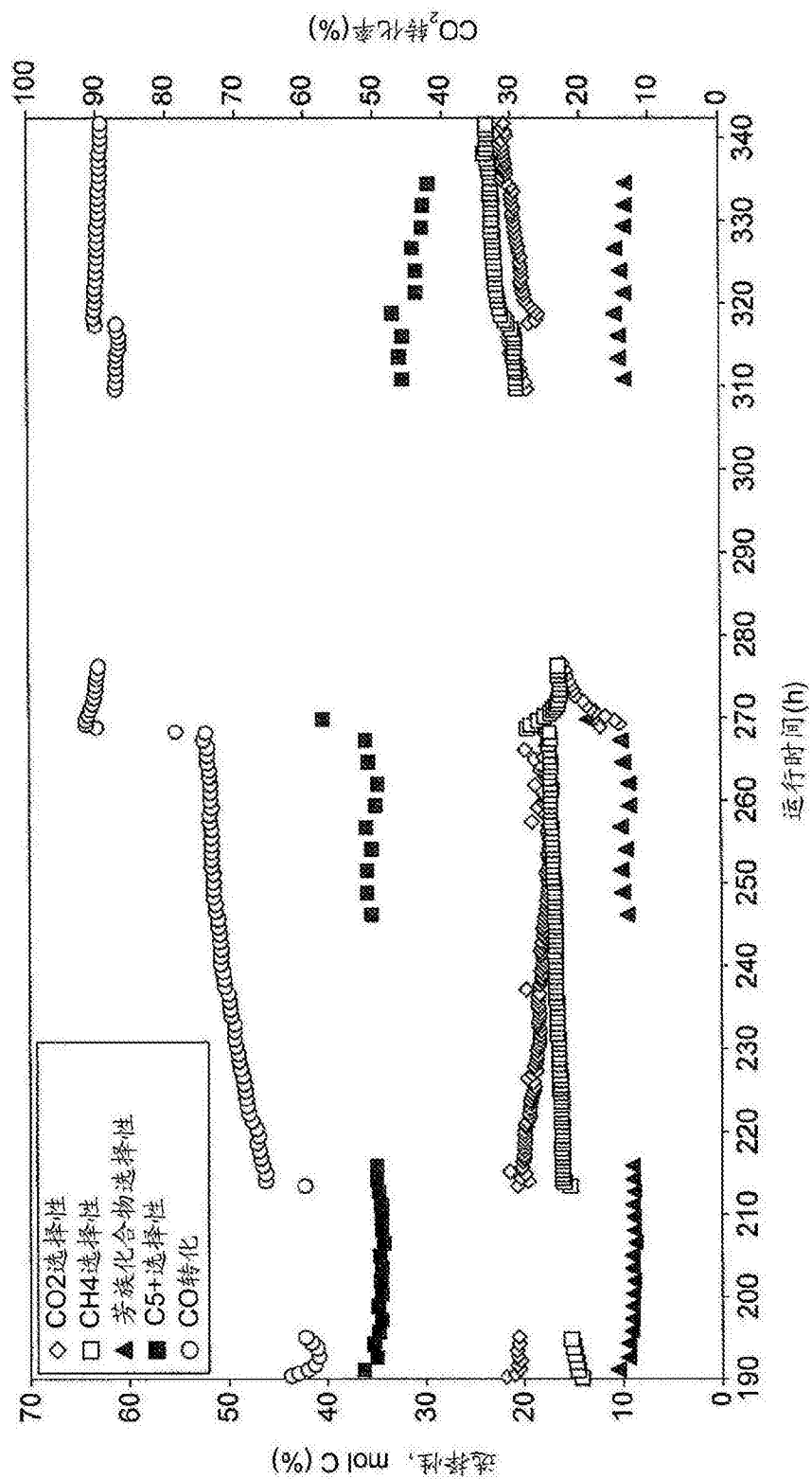


图8