

(19)



**Евразийское  
патентное  
ведомство**

(11) **027722**(13) **B1**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

**(45)** Дата публикации и выдачи патента  
**2017.08.31**

**(21)** Номер заявки  
**201400487**

**(22)** Дата подачи заявки  
**2012.10.22**

**(51)** Int. Cl. **B01J 37/03** (2006.01)  
**B01J 37/02** (2006.01)  
**B01J 29/06** (2006.01)  
**B01J 29/064** (2006.01)  
**B01J 29/068** (2006.01)  
**B01J 29/072** (2006.01)  
**B01J 29/076** (2006.01)  
**B01J 29/12** (2006.01)  
**B01J 29/14** (2006.01)  
**B01J 29/16** (2006.01)  
**B01J 29/72** (2006.01)  
**B01J 29/74** (2006.01)  
**B01J 29/76** (2006.01)  
**B01J 29/78** (2006.01)  
**B01J 37/18** (2006.01)

**(54) СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ АКТИВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ**

**(31)** 1118228.4; PCT/GB2012/000803

**(32)** 2011.10.21; 2012.10.19

**(33)** GB

**(43)** 2014.11.28

**(86)** PCT/EP2012/070897

**(87)** WO 2013/057319 2013.04.25

**(71)(73)** Заявитель и патентовладелец:  
**ИГТЛ ТЕКНОЛОДЖИ ЛТД. (GB)**

**(72)** Изобретатель:  
**Хаймен Ричард (GB)**

**(74)** Представитель:  
**Фелицына С.Б. (RU)**

**(56)** US-A1-2010168258  
WO-A2-2009051353  
US-A-4622308

BENGGOA J. F. ET AL.: "Fischer-Tropsch reaction on Fe/Zeolite-L system. Structure and catalytic behavior", MATERIALS LETTERS, NORTH HOLLAND PUBLISHING COMPANY, AMSTERDAM, NL, vol. 53, no. 1-2, 1 March 2002 (2002-03-01), pages 6-11, XP004335352, ISSN: 0167-577X, DOI: 10.1016/S0167-577X(01)00444-X abstract par. "Introduction" par. "Experimental"

SUK-HWAN KANG ET AL.: "Fischer-Tropsch Synthesis Using Zeolite-supported Iron Catalysts for the Production of Light Hydrocarbons", CATALYSIS LETTERS, KLUWER ACADEMIC PUBLISHERS-PLENUM PUBLISHERS, NE, vol. 125, no. 3-4, 25 July 2008 (2008-07-25), pages 264-270, XP019640287, ISSN: 1572-879X, DOI: 10.1007/S10562-008-9586-2 abstract par. 2.1.: "Catalyst preparation"

EP-B1-1222027  
US-A-5194244

**(57)** Изобретение относится к способу получения нанесенного катализатора, причем способ включает стадии: (i) обеспечения пористого носителя катализатора, содержащего каркас, имеющий внутреннюю пористую структуру, включающую одну или больше пор, внутренняя пористая структура которых содержит основной осадитель; (ii) контактирования носителя катализатора с раствором или коллоидной суспензией, содержащей каталитически активный металл, такой что при контакте с осадителем частицы, содержащие каталитически активный металл, осаждаются в пределах внутренней пористой структуры каркаса носителя катализатора. Изобретение также относится к нанесенным катализаторам, изготовленным по вышеуказанному методу, и к применению таких катализаторов в катализе химических реакций, например, в синтезе углеводородов способом Фишера-Тропша.

**B1****027722****027722****B1**

### Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способам получения и формирования осажденных нанесенных активных металлических катализаторов и предшественников, и в особенности (но не исключительно) к катализаторам, полезным для процессов гидрирования оксида углерода. В частности, изобретение относится к способам получения катализаторов, которые содержат каркасы функционализированных пористых носителей, как найдено, например, в цеолитах, содержащих инкапсулированные, каталитически активные металлсодержащие частицы, наночастицы или кластеры, которые могут быть частично или полностью восстановлены. Аспекты изобретения относятся к способам использования катализаторов, полученных таким образом, с определенным применением в синтезе и/или конверсии различных классов углеводородов.

### Уровень техники

Гетерогенные катализаторы используются в большом числе химических и нефтехимических процессов. Во многих случаях жизнеспособность процесса зависит от успешной комбинации активности катализатора и его селективности и стабильности. Катализатор, который имеет высокую активность, но показывает недостаточную селективность по желаемым продуктам, не может быть полезным, чтобы осуществить химическую реакцию в промышленном масштабе. Кроме того катализатор, имеющий хорошую активность и хорошую селективность по желаемому продукту, но показывающий недостаточную стабильность, не может быть пригодным для промышленного применения. Оптимальный баланс между активностью, селективностью и стабильностью должен быть достигнут, чтобы рассматривать практическое применение катализатора.

Практическое применение катализаторов также ограничено экономикой и масштабом способов их получения. В научной литературе описан ряд катализаторов, показывающих приемлемые рабочие характеристики с точки зрения активности, селективности и стабильности, но их способы получения часто невыполнимы вне химической лаборатории или просто экономически нежизнеспособны при промышленном применении.

Малые частицы металла или оксида металла, имеющие диаметры в наноразмерном интервале, часто упоминаются как кластеры. Имеется важная мотивация, чтобы исследовать каталитические свойства металлических или металлоксидных кластеров, потому что они отличаются в значительной степени от свойств, показываемых большими частицами. Часто оказывается, что неожиданные каталитические эффекты могут быть приписаны действию кластеров.

Имеется преимущество в нанесении каталитически активных металлсодержащих кластеров на цеолитные материалы. Цеолитные материалы являются уникальными носителями для металлических кластеров, потому что стерические ограничения, придаваемые полостями и порами, ограничивают размер кластеров, которые могут формироваться в них. Ограничения, обеспеченные отверстиями (часто называемых "окнами") между полостями и порами, ограничивают размер того, что может войти и оставаться в порах и полостях. Таким образом, кластеры могут формироваться из малых предшественников (например, солей металлов) в полостях и захватываться ими.

Полости цеолитных материалов являются достаточно малыми, чтобы оказывать действия, подобные растворителю, на кластеры, которые сформировались в их пределах, и, таким образом, полости могут вызывать различные каталитические свойства кластеров, которые они содержат. Размещение кластеров в полости цеолитного материала препятствует взаимодействиям и агрегации кластеров и, таким образом, увеличивает стабильность кластера.

Нанесенные металлические и металлоксидные кластерные катализаторы могут быть получены различными способами. Патент США 4552855 описывает способ получения, который предложен, чтобы производить ноль-валентные металлические кластеры, нанесенные на цеолиты. Нанесение металла осуществляют испарением металла в высоком вакууме.

Альтернативные способы получения нанесенных металлических кластерных катализаторов включают пропитку носителя предшественниками металлкарбонильного комплексного соединения. Пример такого способа получения описан в патенте США 4192777.

Патент США 5194244 описывает композиции, содержащие цеолит и соединение щелочного металла, в котором сумма количества щелочного металла в соединении плюс любой металлический катион, обмененный в цеолите, находятся в избытке над требуемым количеством, чтобы обеспечить цеолит с полностью обмененным металлическим катионом. Как только соединения загружают в цеолит, цеолит прокалывают, чтобы производить при повышенной температуре основной материал, который может использоваться в качестве основного катализатора, или в качестве адсорбента. Хабер и др., (Haber et al., Pure and Applied Chemistry, vol. 67, nos. 8/9, pp1257-1306), обсуждают нанесение-осаждение как способ образования нанесенных катализаторов (секция 2.1.2.2), в котором активный металл осаждают на носитель в растворе осаждения медленным добавлением осадителя или образованием осадителя in situ. Замечено, что для пористого носителя осаждение имеет место предпочтительно во внешних частях.

Патент США 4113658 описывает способ нанесения-осаждения для получения материалов, включающих тонко раздробленные частицы металлических материалов, в основном, однородно осажденных на поверхности нуклеации (зародышеобразования), такой как диоксид кремния. Это достигают получе-

нием суспензии поверхности нуклеации, и кристаллизацией металлического соединения на поверхности в местах нуклеации из раствора, содержащего соединение металла.

Патент ЕР 2314557 описывает катализатор для производства низших олефинов из синтез-газа, используя катализатор, в котором железо было нанесено на носитель, который является химически инертным к железу, такой как оксид алюминия.

Промоторами являются химические частицы, добавленные к твердым катализаторам, или в процессы, включающие катализаторы, чтобы улучшить их рабочие характеристики в химической реакции. Сам по себе промотор имеет небольшой или не имеет никакого каталитического эффекта. Некоторые промоторы взаимодействуют с активными компонентами катализаторов и, таким образом, изменяют их химический эффект на катализируемое вещество. Взаимодействие может вызвать изменения в электронной или кристаллической структурах активного твердого компонента. Обычно используемыми промоторами являются металлические ионы, включенные в металлы и металлоксидные катализаторы, восстанавливающие и окисляющие газы или жидкости, и кислоты и основания, добавленные во время реакции или к катализаторам до использования.

Калий является известным промотором катализатора металла VIII группы, обычно используемого в высокотемпературном катализаторе Фишера-Тропша (ВТКФТ) на основе железа. Калий, однако, облегчает спекание металлов и оксидов металлов VIII группы. Например, патент США 6653357 описывает эффект миграции калия в процессе Фишера-Тропша. Дезактивация вследствие миграции промотора является особо важной, если промотор является ядом для вторичной каталитической функции в бифункциональных катализаторах, например, в способе синтеза углеводородов, где используется катализатор синтеза углеводородов и кислотный катализатор, как описано, например, в патенте США 7459485. Высокая загрузка калия может также привести к потере активности вследствие блокировки пор носителя и в некоторых применениях было показано, что промотирующие эффекты ухудшаются при загрузке калия больше 2 вес. %.

Другой проблемой, связанной с получением нанесенных металлических катализаторов, является тенденция металлов к агрегации или спеканию во время использования, или во время любой высокотемпературной предварительной обработки, которая может требоваться для активации. Такая агрегация или спекание снижает эффективную область поверхности катализатора, доступную для катализируемой реакции, которая снижает активность катализатора.

Желательно обеспечить металлический или металлоксидный катализатор, который имеет долгосрочную стабильность, и предоставить способ изготовления такого катализатора, который позволяет избежать проблем, таких как спекание, а также миграция активных компонентов катализатора во время синтеза, или использования, которые могут привести к дезактивации катализатора.

### **Сущность изобретения**

Согласно первому объекту данного изобретения, предложен способ получения нанесенного катализатора, причем способ включает стадии:

- (i) обеспечение пористого носителя катализатора, содержащего каркас, имеющий внутреннюю пористую структуру, причем внутренняя пористая структура содержит осадитель;
- (ii) контактирование носителя катализатора с раствором или коллоидной суспензией, содержащей каталитически активный металл, таким образом, что на контакте с осадителем частицы, содержащие каталитически активный металл, осаждаются в пределах внутренней пористой структуры каркаса носителя катализатора.

Согласно второму объекту данного изобретения предложен нанесенный катализатор, полученный вышеуказанным способом.

Согласно третьему объекту данного изобретения предложено применение нанесенного катализатора в каталитическом процессе, таком как синтетический процесс Фишера-Тропша.

### **Подробное раскрытие изобретения**

Внутренняя пористая структура каркаса носителя катализатора может быть загружена осадителем, либо во время синтеза носителя катализатора, например, включением осадителя в смесь синтеза носителя катализатора или гель. Альтернативно, осадитель может быть загружен последующей обработкой носителя катализатора, например, посредством способа пропитки, используя раствор, включающий осадитель, такого как пропитка по влагоемкости. Результатом является носитель катализатора, в котором осадитель расположен в пределах внутренней пористой структуры каркаса.

Когда носитель катализатора контактирует с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл, раствор или коллоидная суспензия входят во внутреннюю пористую структуру каркаса носителя катализатора и, при контакте с осадителем имеет место осаждение или образование нерастворимых частиц, которые включают каталитически активный металл. Такие частицы, включающие каталитически активный металл, определяют здесь как "кластеры". Как правило, такие кластеры имеют эффективные диаметры меньше, чем 5,0 нм, более предпочтительно меньше чем 2,0 нм, например, меньше чем 1,3 нм. Как правило, максимальный размер или эффективный диаметр кластера определяются внутренней структурой пор каркаса носителя катализатора. Каталитически активный металл может быть растворен в растворе, или может быть составной частью коллоида в суспензии, или то и

другое.

Кластеры, образованные таким образом, содержащие каталитически активный металл, могут быть каталитически активными сами по себе, или могут быть обработаны с получением активного катализатора, например, путем химического восстановления, термообработки или добавлением дополнительных компонентов, таких как промоторы катализатора или сокатализаторы. В одном варианте осуществления осадитель включает источник дальнейшего компонента, такого как сокатализатор и/или промотор.

Поры носителя катализатора преимущественно включают одну или больше областей или каналов, где диаметр пор изменяется от низшего диаметра до большего диаметра. Такие области или каналы часто упоминаются как "полости". Предпочтительно, эти полости доступны только от внешней поверхности носителя катализатора через поры более низкого диаметра сечения, такие сечения более низкого диаметра часто упоминаются как "окна". В таких вариантах осуществления образование кластеров каталитически активного металла преимущественно имеет место в пределах полостей, таких, что кластеры имеют эффективные диаметры, больше чем окна. Это помогает препятствовать миграции кластеров из полостей во время использования или активации, что улучшает их задержку в пределах пор пористого носителя катализатора, и помогает снизить или избежать спекания. Спекания желательно избегают, потому что агломерация кластеров в большие кластеры или частицы уменьшает полную площадь поверхности каталитически активного металла, доступную реагентам, что снижает активность катализатора и, следовательно, приводит к дезактивации катализатора.

Носитель катализатора может быть кристаллическим или аморфным, предпочтительно кристаллическим, вследствие его четкой пористой структуры и, обычно, большей стабильности. Носителем катализатора является предпочтительно неорганический носитель, и более предпочтительно, оксидный носитель. Примеры оксидных носителей включают диоксид кремния, оксид алюминия, диоксид циркония, диоксид титана, оксид церия, оксид лантана, и их смешанные оксиды, такие как диоксид кремния-оксид алюминия. Другие примеры носителей катализатора включают те, которые имеют структуры расширенных фосфатов, например, алюмофосфатов, галлофосфатов, силикоалюмофосфатов и силикогаллофосфатов.

Носителем катализатора является предпочтительно оксидный материал, имеющий цеотипную структуру, иллюстрируемую цеолитами. Многочисленные цеотипные структуры известны, и описаны в "Атласе цеолитных структур", изданном и поддержанном Международной цеолитной ассоциацией. Предпочтительными структурами являются те, которые имеют 2-мерную или 3-мерную пористую сетку, пересекающуюся в полостях, имеющих диаметр, больше, чем диаметр пор. Примеры цеотипных структур, имеющих такую 2-мерную и 3-мерную конфигурацию пор, включают CHA, FAU, BEA, MFI, MEL и MWW. Трехмерные пористые структуры наиболее предпочтительны, поскольку это имеет тенденцию содействовать улучшенной диффузии реагентов и продуктов, когда катализаторы используются для катализа химических реакций.

Для оксидных материалов "окна" пор часто определяются числом так называемых "Т" атомов, которые образуют окружность отверстия поры или поры/полости "Т" атомом является неокислородный атом в каркасе оксидного носителя. Например, в алюмосиликатном материале, "Т" атомы являются атомами алюминия и кремния, а в алюмофосфате "Т" атомами являются алюминий и фосфор. Предпочтительно, в по меньшей мере 1-мерной структуре внутренних пор, окна пор образуются кольцом из, по меньшей мере, 10 "Т" атомов, более предпочтительно, по меньшей мере, 12 "Т" атомов. Предпочтительными структурами являются FAU, BEA, MFI и MWW.

Носители катализаторов, которые являются или содержат каркасы цеолитов, обеспечивают высокую площадь поверхности для нанесения каталитически активных металлсодержащих кластеров и дают возможность упорядоченной дисперсии кластеров однородного размера и распределения по всей пористой структуре носителя катализатора.

Каркас носителя катализатора может быть составлена из заряженных структур. Например, структуры алюмосиликатного и силикоалюмофосфатного цеолита имеют отрицательный заряд, который требует баланса экстра-каркасным катионом. Использование носителей катализатора, которые имеют такой отрицательно заряженный каркас, может быть выгодным, так как катион баланса заряда может быть выбран так, чтобы быть дальнейшим компонентом конечного активного катализатора, например, сокатализатором или промотором катализатора, который взаимодействует или может являться частью кластеров, содержащих каталитически активный металл.

Когда носитель катализатора содержит отрицательно заряженный каркас, например, алюмосиликатные материалы, в определенных алюмосиликатных цеолитах, каркас носителя преимущественно включает промежуточное или низкое мольное отношение кремния к алюминию. В этом контексте, промежуточное или низкое мольное отношение кремния к алюминию означает отношение меньше, чем 10 (то есть, отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  меньше, чем 20). Предпочтительно, мольное отношение кремний : алюминий находится в интервале приблизительно от 2 до 5 (то есть, отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале от 4 до 10). В определенном варианте осуществления изобретения отношение  $\text{Si}:\text{Al}$  составляет приблизительно 2,4 (то есть, отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет приблизительно 4,8). В альтернативных вариантах осуществления изобретения отношение кремний : алюминий в цеолите составляет меньше, чем 2 (то есть,

отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  меньше, чем 4), и в одном варианте осуществления отношение кремний : алюминий в цеолите составляет приблизительно 1,0 (то есть, отношение  $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет приблизительно 2), такое как в цеолите X.

Обеспечивая носитель катализатора с низким или промежуточным содержанием диоксида кремния, каркас цеолита имеет улучшенную емкость для ионного обмена с катионами баланса заряда. Когда катионы баланса заряда могут действовать как сокатализаторы или промоторы катализатора, то может быть достигнута повышенная загрузка такими сокатализаторами или промоторами.

Каркасы цеолита являются микропористыми каркасами, которые: включают множество полостей, связанных окнами. Предпочтительно, полости каркаса цеолита имеют самый большой размер, который больше, чем диаметр окна, которое обеспечивает доступ в полость.

Самый большой размер полости каркаса цеолита может быть больше, чем 5 ангстрем (0,5 нанометра). Предпочтительно, самый большой размер полости каркаса цеолита составляет больше, чем 10 ангстрем (1 нанометр), и более предпочтительно составляет приблизительно 13 ангстрем (1,3 нанометра). В предпочтительном варианте осуществления изобретения носитель катализатора представляет собой или содержит цеолит фожазит, который может быть цеолитом-Y или цеолитом-X. В структуре фожазита (FAU) только полости доступны через окна, максимальные размеры которых составляют меньше, чем максимальные размеры полостей. Другим примером желательной структуры является структура MWW, как найдено, например, в цеолите MCM-22.

Предпочтительно, носитель катализатора имеет поры, которые включают полости и окна, например, в цеотипной или цеолитной структурах, в которых кластеры, включающие каталитически активный металл, образуются в полостях до кинетического диаметра, который составляет больше, чем диаметр окон, которые обеспечивают доступ в полость. При получении кластеров с максимальными размерами больше, чем размеры окон, агрегация или спекание металл оксидных кластеров смягчается или предотвращается, даже если катализатор подвергают высокотемпературной реакции.

Диаметр окна, которое обеспечивает доступ в полость, обычно больше, чем 2 ангстрема (0,2 нанометра). Предпочтительно, самый большой размер окна каркаса цеолита больше, чем 4 ангстрема (0,4 нанометра), и более предпочтительно составляет приблизительно 7,4 ангстрема (0,74 нанометра). Предпочтительно, кластеры, включающие каталитически активный металл, имеют кинетический диаметр, который больше, чем 2 ангстрема (0,2 нанометра), предпочтительно больше, чем 4 ангстрема (0,4 нанометра), и более предпочтительно больше, чем 7,4 ангстрема (0,74 нанометра).

Для каталитических применений, где используются процессы в суспензии или в псевдооживленном слое, носитель катализатора должен предпочтительно быть выбран из носителей с хорошими свойствами сопротивления истиранию. Цеолиты, в частности, алюмосиликатные цеолиты, такие как цеолит Y, полезны в этом отношении.

Нанесенный катализатор, полученный согласно данному способу, может использоваться, чтобы катализировать химические реакции. При наличии высокой дисперсии кластеров по всей внутренней пористой структуре каркаса носителя катализатора, площадь поверхности каталитически активного металла, подвергнутого действию реагентов, является высокой, что приводит к высокому числу оборотов катализатора и высокой конверсии реагентов. Кроме того, инкапсулирование кластеров каталитически активного металла в пределах пор, позволяет избежать миграции кластеров и спекания, приводя к образованию больших кластеров при более низкой полной площади поверхности. Это в свою очередь снижает дезактивацию катализатора и улучшает срок службы катализатора. Инкапсулирование и пониженное спекание усиливается, когда пористая структура включает полости повышенного диаметра, как описано выше, причем такие пористые структуры иллюстрируются цеотипными структурами. Предпочтительные структуры включают 2-мерную или 3-мерную сетку пор, пересекающихся в полостях повышенного диаметра по сравнению с "окном" полости. Взаимосвязанная пористая структура является выгодной, поскольку улучшенная дисперсия каталитически активного металла в растворе или коллоидной суспензии достигается посредством более эффективной диффузии через поры. Кроме того, меньшее блокирование пористой сетки будет иметь место, если некоторое блокирование пор кластерами будет иметь место во время синтеза нанесенного катализатора, или если какое-либо спекание действительно происходит во время использования.

Каталитически активный металл добавляют к носителю катализатора как раствор или коллоидную суспензию, которая диффундирует во внутреннюю структуру пор каркаса носителя катализатора. Когда используют коллоидную суспензию, содержащую каталитически активный металл в суспензированной фазе, эффективный диаметр суспензированной фазы/коллоидных частиц должен быть достаточно низким, чтобы был позволен вход через отверстия пор или окна во внутреннюю пористую структуру. Однако, поскольку частицы, содержащиеся в коллоидной суспензии, были бы медленнее при диффузии через ограниченную сетку пор, и имели бы больший потенциал, чтобы вызвать блокирование пористой структуры по сравнению с полностью растворенным каталитически активным металлом, раствор каталитически активного металла является предпочтительным.

Другие компоненты катализатора могут также быть добавлены в структуру внутренних пор каркаса носителя катализатора похожим способом, то есть раствором или коллоидной суспензией. Они могут

быть включены отдельно в каталитически активный металл, или как часть того же самого раствора или коллоидной суспензии.

Когда каркас носителя катализатора является анионной по природе, например, в алюмосиликатах и алюмосиликатных цеолитах, может быть выполнен ионный обмен, чтобы заменить катионы баланса заряда, например катионы, по меньшей мере, одного металла группы I или группы II. Такой процесс часто называют "ионным обменом", и предпочтительно ионный обмен включает обеспечение катиона замены, действием на каркас цеолита солевого раствора, содержащего катион замены. Солевой раствор может быть водным. Альтернативно, или дополнительно растворитель может включить органический растворитель, такой как спирт. Катионом является предпочтительно промотор или сокатализатор каталитически активного металла, и в предпочтительном варианте осуществления его выбирают из группы, состоящей из лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция и бария. Предпочтительно катион обеспечивают в форме солевого раствора, такого как раствор карбоната и наиболее предпочтительно раствора бикарбоната. Использование карбонатов, и особенно, бикарбонатов, как найдено, вызывает меньше нарушений в каркасе носителя катализатора. В случае алюмосиликатов и алюмосиликатных цеолитов, например, использование карбоната и бикарбоната имеет тенденцию снижать дезалюминирование каркаса, которое иначе приводило бы к нарушению структуры каркаса, и образованию внекаркасных частиц оксида алюминия, которые могут блокировать поры, и снижать емкость каталитически активных металлсодержащих кластеров. Нарушение структуры каркаса также отрицательно влияет на способность снижать спекание.

Согласно одному варианту осуществления данного изобретения, носитель катализатора является или включает анионный каркас цеолита, например, алюмосиликатного цеолита. Способ может включать выполнение ионного обмена, используя известные методики, чтобы загрузить каркас катионом, например, катионом металла группы I или группы II. Этот ионный обмен может быть выполнен несколько раз в случае необходимости, чтобы гарантировать, что каркас носителя настолько полно обменен с катионом, насколько это возможно. Когда катионом является промотор или сокатализатор, это приводит к увеличению загрузки промотора, что может увеличить активность катализатора. Кроме того, снижением или удалением любых протонов в качестве катионов, уравнивающих заряд каркаса (катионы баланса), происходит меньшая нейтрализация основного осадителя.

В дальнейшем варианте осуществления первый ионный обмен на каркасе цеолита выполняют, чтобы загрузить каркас цеолита катионами металла одной или больше групп I или групп II; и затем выполняют второй ионный обмен. Второй ионный обмен может увеличить нагрузку промотора катиона в каркасе. Катион, загруженный на втором ионном обмене, является предпочтительно тем же самым, что и катион, загруженный в первом ионном обмене, но может быть и другим катионом. В предпочтительном варианте осуществления изобретения метод включает выполнение первого, второго и третьего ионных обменов на каркасе цеолита, чтобы увеличить загрузку предпочтительных катионов в каркасе.

Ионный обмен может включать нагревание ионообменного раствора. Ионный обмен может далее включать сушку и прокаливание ионообмениваемого цеолита до добавления или пропитки каталитически активным металлом.

Когда носитель катализатора включает анионный каркас, например, в алюмосиликатах и алюмосиликатных цеолитах, степень ионного обмена одним или больше катионами баланса заряда составляет предпочтительно больше, чем 2 вес. %. Предпочтительно, пропорция катионов баланса заряда в каркасе составляет больше, чем 5 вес. %, и более предпочтительно, пропорция катионов баланса заряда в каркасе составляет больше, чем 10 вес. %. В определенном варианте осуществления изобретения доля катионов баланса заряда в каркасе составляет больше, чем 12 вес. %.

Пропитка по влагоемкости является одним из способов включения каталитически активных металлов и металлов промоторов или сокатализаторов во внутреннюю пористую структуру каркаса носителя катализатора. Пропитка по влагоемкости включает добавление объема раствора, содержащего растворенные соединения (например, соли) одного или большего количества металлов, равных расчетному объему пространства пор внутренней пористой структуры носителя катализатора. Метод пропитки по влагоемкости может включать нагревание раствора, чтобы улучшить растворение металлических соединений (например, солей) в растворе. Примерами соответствующих металлсодержащих солей являются нитраты, сульфаты, карбонаты, цитраты, галогениды, алкоксиды, феноксиды, ацетаты, бензоаты, оксалаты, ацетилацетонаты, и карбоксилаты. Предпочтительными анионами солей являются те, которые имеют эффективный диаметр, достаточно малый, чтобы позволить вход во внутреннюю пористую структуру каркаса носителя катализатора. Предпочтительные анионы имеют, по меньшей мере, некоторый кислотный характер, когда соль растворяют в водном растворе, который может затем реагировать эффективно с основным осадителем, таким как карбонат или бикарбонат щелочного металла, чтобы получить каталитически активный металлсодержащий кластер. Нитрат является особенно предпочтительным анионом.

Метод обычно включает единственную обработку носителя катализатора раствором, включающим каталитически активный металл. Последующая обработка тем же самым или другими металлами может быть выполнена в случае необходимости, хотя предпочтительно после промывки первоначально пропитанного материала, и добавления дальнейшего осадителя, если необходимо.

Методика может считаться как метод нанесения-осаждения, включающий осаждение каталитически активных частиц из раствора или коллоидной суспензии на твердый носитель, в котором осадитель (будучи в пределах внутренней пористой структуры носителя катализатора) находится в твердой фазе в точке контакта с пропиточным составом или жидкостью. В предпочтительном варианте осуществления осаждение имеет место реакцией кислоты/основания.

Идентичность растворителя или жидкой фазы раствора или коллоидной суспензии особенно не ограничивают. Его цель заключается в том, чтобы облегчить диффузию каталитически активного металла через внутреннюю пористую структуру носителя катализатора, и его выбирают согласно его способности гарантировать раствор соединения, содержащего каталитически активный металл, или стабилизировать каталитически активный металлсодержащий коллоид, такой, что получают соответствующего размера коллоидные частицы. Раствор или коллоид может содержать дополнительные компоненты, например, один или больше дополнительных каталитически активных металлов, компонентов любого сокатализатора или компонентов любых промоторов. Могут использоваться смеси жидкостей, действующих как растворитель или жидкая фаза. Вода является удобным растворителем, особенно если требуется pH контроль раствора, чтобы гарантировать эффективное осаждение кластеров в пределах пор носителя катализатора. Однако, использование других растворителей/жидкостей и смесей не исключено. Например, органические жидкости, такие как спирты, кетоны, альдегиды, эфиры карбоновых кислот и простые эфиры могут использоваться, или индивидуально, или в комбинации с другой жидкостью.

Осадитель в пределах внутренней пористой структуры каркаса носителя катализатора вызывает осаждение каталитически активного металла из суспендированного коллоида или раствора с получением кластеров, включающих каталитически активный металл. Осадитель не является частью структуры каркаса носителя катализатора, и при этом это не просто катион баланса заряда отрицательно заряженной структуры каркаса, например. Как правило, осадителем является соединение, которое может быть включено во внутреннюю пористую структуру каркаса носителя катализатора, например, включением в качестве не реагирующего компонента геля синтеза, или пропиткой во внутреннюю пористую структуру методиками постсинтеза, такими как пропитка по влагоемкости. Осадитель может быть, может содержать, или может быть преобразован в дальнейший компонент конечного активного катализатора, например, он может функционировать как промотор или сокатализатор, необязательно, после дальнейшей обработки, такой как термическая обработка или химическое восстановление.

Осадитель предпочтительно включают во внутреннюю пористую структуру носителя катализатора при загрузке 2 вес. % или больше в расчете на сухой вес необязательно ионообменного носителя катализатора. Более предпочтительно загрузка составляет 5 вес. % или больше, и еще более предпочтительно 10 вес. % или больше. Чем больше осадителя, который может быть включен во внутреннюю пористую структуру носителя катализатора, тем большая потенциальная загрузка каталитически активного металла может быть достигнута.

Перед контактом с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл, носитель катализатора с осадителем находится в сухой форме. Таким образом, когда осадитель был добавлен к носителю катализатора методом пропитки, основанным на растворе, затем растворитель удаляют, прежде, чем контакт с каталитически активным металлом будет иметь место. Это гарантирует, что внутренняя пористая структура носителя катализатора не содержит какой-либо жидкой фазы, которая могла бы препятствовать проникновению каталитически активного металлсодержащего раствора или коллоидной суспензии во внутреннюю пористую структуру, и помогает улучшить эффективность и скорость осаждения каталитически активных металлсодержащих кластеров.

Осадитель может работать посредством кислотно-основного осаждения. В одном примере осадитель может быть основным, таким как карбонат или бикарбонат щелочнометаллической соли. Когда раствор или коллоидную суспензию, содержащие каталитически активный металл (и необязательно дополнительный компонент, такой как другой каталитически активный металл, промотор и сокатализатор), контактируют с основным осадителем, нерастворимые кластеры, содержащие каталитически активный металл, образуются, например, посредством осаждения нерастворимых гидроксидных или оксидных частиц. Такие осажденные кластеры могут быть преобразованы в металлические кластеры процессом восстановления перед использованием в качестве катализатора, например, посредством нагревания в восстанавливающей атмосфере, содержащей газ водород.

Когда осадитель вызывает образование кластеров посредством кислотно-основного осаждения, pH пропитываемого раствора, содержащего каталитически активный металл, можно контролировать или регулировать заранее, чтобы оптимизировать степень и эффективность осаждения в пределах внутренней пористой структуры. Показатель pH может быть отрегулирован известными средствами, например, добавлением соответствующего гидроксида или соли карбоната или бикарбоната, чтобы увеличить pH раствора или коллоидной суспензии, содержащей каталитически активный металл, или посредством добавления соответствующей кислоты, чтобы снизить pH.

Просто в качестве иллюстративных примеров, для водного раствора или коллоидной суспензии, раствор гидроксида, такой как предпочтительно гидроксид натрия, калия или аммония может использоваться, чтобы увеличить pH, в то время как азотная или угольная кислота могут использоваться, чтобы

снизить pH. В вариантах осуществления раствор или коллоидная суспензия до добавления к носителю катализатора имеют pH в интервале от приблизительно 1 до 2, например, pH в интервале от 1,1 до 1,7. Как правило, после контакта с носителем катализатора, содержащим осадитель, pH раствора или жидкой фазы коллоидной суспензии предпочтительно увеличится до значения 4 или больше, более предпочтительно 5 или больше, например, 6 или больше. Дополнительный способ контролировать pH конечного пропиточного состава или коллоидной суспензии состоит в том, чтобы регулировать количество основного осадителя, загруженного в носитель катализатора, так, что более высокая загрузка будет иметь, следовательно, более сильный эффект в увеличении конечного pH пропиточного состава.

Дальнейшее преимущество осадителя, имеющего основной характер, и конечного раствора с pH 4 или более, состоит в том, что он может восстановить или нейтрализовать любые разрушительные эффекты любой кислотности, связанные с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл на носителе катализатора. Например, в случае алюмосиликатных цеолитов, подвергание таких цеолитов воздействию кислотных растворов может ухудшать кристалличность, приводя к потере структуры каркаса. Нарушение может быть вызвано удалением некоторых компонентов из каркаса, например, алюминий может быть удален из каркаса, чтобы образовать внекаркасные частицы оксида алюминия в пределах пористой структуры. Это нарушает не только пористую структуру, которая может снижать ингибирование спекания, но может также потенциально приводить к блокировке пор, что также снижает объем внутренней пористой структуры, которая доступна, чтобы образовать каталитически активные металлсодержащие кластеры. Следовательно, такое нарушение имеет отрицательные последствия для предотвращения спекания, миграции и/или агрегации активных продуктов катализатора, которые, в свою очередь, оказывают сильное отрицательное воздействие на площадь поверхности и рабочие характеристики катализатора, включая его активность, селективность, и/или стабильность.

Использование самого основного осадителя также смягчает такие эффекты, давая возможность растворам соли металла большей кислотности быть использованными в пропитке каталитически активным металлом и другими компонентами. Это имеет дополнительную выгоду, заключающуюся в том, что растворы и/или коллоидные суспензии с более высокой концентрацией солей металла, чем ранее рассмотренные, могут использоваться при желании, что улучшает загрузку соответствующих металлов в носитель катализатора. Когда носитель катализатора является анионным по природе, гарантирование, что анионные места настолько полно обменены, насколько это возможно, на катионы баланса заряда, такие как катионы щелочного металла, также помогает смягчить любой эффект кислотности любого пропиточного состава или жидкости, а также снижает возможные потери активности осадителя посредством нейтрализации.

Таким образом, в способе по данному изобретению, хотя определенное количество нарушений каркаса носителя катализатора может происходить во время получения катализатора, изобретение предусматривает лучшее сохранение структуры каркаса. Это является особенно полезным в носителях катализатора, имеющих кристаллические, пористые структуры каркаса, такие как цеолиты.

Необязательно, любой осадитель, который может присутствовать на внешней поверхности частиц носителя катализатора, смывают до контакта с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл, избегая удаления осадителя внутри внутренней пористой структуры, например избегая повторной промывки. Удаление внешнего осадителя может помочь снизить тенденцию для металлических кластеров формироваться на внешней поверхности частиц носителя катализатора во время пропитки, облегчая осаждение каталитически активных металлсодержащих кластеров в пределах внутренней пористой структуры. Однако, небольшое количество основного осадителя на поверхности может помочь смягчить любое потенциальное повреждение от кислотного пропиточного раствора на внешней поверхности каркаса носителя катализатора.

В случае носителя катализатора, имеющего отрицательно заряженный каркас, например, алюмосиликатный цеолит, и который подвергнут ионнообменной обработке, носитель катализатора, может быть промыт после ионного обмена, в то время как цеолитный носитель является частично сухим, в состоянии влажной суспензии или пастообразном состоянии.

Чтобы пояснить принципы, изложенные выше, теперь описан пример получения нанесенного промотированного калием железного катализатора. Чтобы получить такой катализатор, цеолит, имеющий анионный каркас, может использоваться в качестве носителя катализатора, такой как алюмосиликатный цеолит, который часто поставляется или готовится с натрием в качестве катиона баланса заряда. Анионный носитель катализатора может быть полностью обменен с калием посредством одной или более пропиток водным раствором соли калия, так что каркас является полностью заряд-сбалансированным калием, и там остается избыток соли калия в пределах внутренней пористой структуры. Обычным источником соли калия в таких обстоятельствах является карбонат калия и/или бикарбонат калия, соли как таковые являются основными по характеру, и имеют тенденцию не вызывать значительного повреждения или нарушения в структуре каркаса носителя катализатора. Избыток карбоната или бикарбоната калия может затем действовать как осадитель. Загруженный калием материал может быть мягко промыт или смыт, чтобы удалить поверхностные следы осадителя карбоната/ бикарбоната с внешних поверхностей носителя катализатора, но не так сильно, чтобы удалить осадитель с внутренней пористой структуры до

любой значительной степени. Раствор железосодержащей соли, например, водный раствор нитрата железа(III), может быть затем добавлен к конечному цеолиту, модифицированному калием, что приводит к осаждению железосодержащих кластеров в пределах внутренней пористой структуры цеолита.

В некоторых аспектах и вариантах осуществления изобретения, способ может включать образование катион-вакантного металлоксидного кластера. Катион-вакантным металлоксидным кластером является оксидный материал, который имеет катионные вакансии, где потенциально избыточный отрицательный заряд, происходящий из вакансии, компенсируется увеличением окислительного состояния от других катионов в кластере, имеющих способность принимать несколько окислительных состояний, например, переходный металл или лантанид-ионы. Альтернативно, как описано более подробно ниже, избыточный отрицательный заряд может балансироваться различным катионом, например, катионом баланса заряда каркаса или катионом, связанным с осадителем.

Кластер может быть кристаллическим по структуре. В одном варианте осуществления кластер, содержащий каталитически активный металл, имеет структуру перовскита общей формулы  $ABO_3$  или структуру шпинели общей формулы  $AB_2O_4$ . Структура перовскита является кристаллической фазой, выраженной соединением  $CaTiO_3$ , хотя Ca и Ti могут быть заменены другими элементами, поддерживая тот же самый тип структуры. Структура шпинели основана на структуре  $MgAl_2O_4$ , где Mg и Al могут аналогично быть заменены другими элементами, поддерживая ту же самую структуру. Примеры катализаторов, которые имеют структуру перовскита, включают структуры, описанные в патенте WO 2007/076257, которые полезны в реакциях Фишера-Тропша, и включают катализаторы, включающие элементы K, Fe, Cu и La. Примеры катализаторов, имеющих структуру шпинели, и которые являются активными в реакциях Фишера-Тропша, включают структуры, описанные в патенте США 4537867, включая железо и кобальт как металлы A и B соответственно, формулы  $Fe_xCo_yO_4$  ( $x+y = 3$ ), и который может также быть промотирован щелочным металлом. Согласно данному изобретению, такие материалы структуры перовскита или шпинели могут быть получены добавлением раствора, содержащего каталитически активный металл (металлы) и любые промоторы и со-промоторы (например, водный раствор, содержащий растворенные соли Fe, Mn и/или Co, или водный раствор, включающий соли Fe, Cu и La), и пропиткой носителя, который содержит соль K в качестве осадителя, например, в форме основной соли калия, такой как карбонат или бикарбонат калия в полностью обмененном на калий алюмосиликатом цеолите, необязательно, смытом или промытом водой, за которыми следует сушка пропитанного материала, чтобы удалить любую воду, и прокаливание высушенного материала при высокой температуре, например, температуре в интервале от 500 до 630°C, в кислородсодержащей атмосфере, которая может приводить к образованию материала кристаллического перовскита или шпинели во внутренней пористой структуре каркаса носителя катализатора. Могут быть получены материалы перовскит или шпинель, имеющие вакансии катионов или дефицит катионов. Вследствие малого размера кластеров, и потому что кластеры образуются из растворимых предшественников, то температуры, требуемые для получения любых таких кристаллических фаз, являются обычно меньшими, чем в способах создания массивной кристаллической структуры, которые часто используют отдельные, нерастворимые оксидные материалы в качестве исходных материалов.

Различные типы и структуры металлоксидных кластеров могут быть получены, используя способ по данному изобретению. Полная конечная структура будет зависеть не только от идентичности самих металлов, но также и от их относительных отношений и их положительных зарядов. Таким образом, соответствующий выбор металлов и их относительных количеств может использоваться, чтобы управлять структурой конечного металлоксидного кластера.

Предполагается, что с вакансией катиона (иногда называемой "недостающим катионом" или "недостающим металлом"), металлсодержащий кластер будет иметь электростатическое взаимодействие с катионами, связанными с отрицательно заряженным каркасом, и что это электростатическое взаимодействие может помочь смягчить или предотвратить миграцию катионов баланса заряда и кластеров, которые дополнительно действуют, чтобы смягчать или предотвращать спекание или агрегацию кластеров, особенно в структурах "окно"/"полость", таких как те, что проявляются в цеотипных структурах, например, цеолитах. Миграция и/или спекание и агрегация обычно вредны для рабочих характеристик катализатора. Предотвращением миграции катионов баланса заряда из катализатора, и когда катионы баланса заряда действуют как промоторы или сокатализатор, каталитически активные металлсодержащие кластеры могут быть получены с более высокими нагрузками сокатализатор/промотор, что увеличивает любой промотирующий эффект или эффект сокатализатора. Это находится в противоречии с предшествующей технологии, которая учит, что избыточная нагрузка промотора является вредной для характеристик активных частиц металла, где избыточный промотор мигрирует из носителя катализатора, приводя к потере активности, которая может также воздействовать на другие компоненты, которые могли бы присутствовать в комбинации с нанесенным катализатором, например, вторым катализатором в двойном катализаторе или системе бифункционального катализатора.

После контактирования с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл, носитель катализатора может быть высушен, например, на воздухе в обычном сушильном шкафу. Альтернативно сушка может быть выполнена микроволнами. В других вариантах осуществ-

ления сушка может быть выполнена сублимацией в окислительной или нейтральной атмосфере. Любой из этих методов сушки может быть выполнен под вакуумом.

После образования кластеров каталитически активного металла конечный материал может быть прокален в нейтральной или окислительной атмосфере, и может далее включать удаляемые газообразные оксиды. До прокаливания или другой последующей обработки, такой как сушка или восстановление, носитель катализатора может быть промыт, чтобы удалить избыточную жидкость с внешней поверхности носителя катализатора. Тщательная промывка на данном этапе является полезной, поскольку осажденный катализатор или каталитически активные металлы улавливаются в пределах внутренней пористой структуры каркаса носителя катализатора, и, следовательно, не будут удалены в какой-либо значительной степени промывкой, позволяющей удалить любые примеси или непрореагировавший материал без значительного вреда загрузке осажденных каталитически активных металлсодержащих кластеров.

Предыдущие способы получения инкапсулированных каталитически активных металлсодержащих кластеров не выполнимы легко в большом масштабе. Данный способ обеспечивает экономический метод для коммерческого производства в массе термически устойчивого нанесенного инкапсулированного металла и частиц металлоксидного катализатора.

Нанесенные катализаторы, полученные способом по данному изобретению, могут быть полезны в катализе химических реакций.

Например, катализаторы могут использоваться, чтобы катализировать паровой риформинг или реакции сдвига водяного газа. В паровом риформинге вода контактирует с углеводородом или другим органическим материалом с получением синтез-газа. Реакция сдвига водяного газа конвертирует монооксид углерода в диоксид углерода и водород в присутствии воды. Металлоксидные кластеры, такие как структуры шпинели или перовскита, могут использоваться в качестве катализаторов для таких реакций без необходимости в предварительном восстановлении катализаторов, чтобы получить металлические кластеры.

Процесс Фишера-Тропша (ФТ) является другим примером реакции, которая может быть катализирована катализаторами, изготовленными способом по данному изобретению. Процесс ФТ может использоваться, чтобы конвертировать синтез-газ (смесь монооксида углерода, водорода и обычно также диоксида углерода) в жидкие углеводороды. Синтез-газ может быть произведен посредством процессов, таких как парциальное окисление или паровой риформинг исходного сырья, такого как биомасса, природный газ, уголь или твердые органические или углеродсодержащие отходы или отбросы. Продукты процесса ФТ могут быть настроены изменением условий реакции и компонентов катализатора, например, чтобы изменить отношение углеводородов парафин/олефин, и увеличить или уменьшить степень окисленных продуктов, таких как спирты, кетоны и альдегиды, которые могут быть произведены. В ФТ реакциях каталитически активные металлсодержащие кластеры будут обычно химически восстановлены до использования, например, обработкой при высокой температуре газом водород.

Обычно имеются два типа процессов Фишера-Тропша, а именно, процесс высокотемпературный Фишера-Тропша (ВТФТ) и процесс низкотемпературный Фишера-Тропша (НТФТ). Каталитически активные металлы, часто используемые в катализаторах ФТ, содержат металлы, выбранные из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа, рутения, осмия, платины, иридия, рения, молибдена, хрома, вольфрама, ванадия, родия, марганца и их комбинаций. Эта группа металлов упоминается здесь как Группа А. Каталитически активный металл или, по меньшей мере, один из каталитически активных металлов, предпочтительно выбирают из железа и кобальта.

Катализаторы ФТ могут также включить один или больше щелочных металлов или щелочно-земельных металлов, предпочтительно из группы, состоящей из лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния, кальция, стронция и бария. Щелочно-металлические и щелочно-земельные металлические промоторы могут использоваться в качестве единственного типа промоторов, или в комбинации с другими промоторами. Предпочтительным промотором в этой категории является калий.

Примеры других промоторов, которые могут использоваться в катализаторе Фишера-Тропша, включают металлы, выбранные из группы, состоящей из иттрия, лантана, церия, любого другого металла лантанида, и их комбинации. Эта группа металлов упоминается здесь как Группа В. Такие промоторы могут использоваться в качестве единственного типа промоторов, или в комбинации с другими промоторами. Предпочтительный промотор из этой группы выбирают из одного или больше металлов: лантана и церия.

Дальнейшие примеры промоторов, которые могут использоваться, включают металлы, выбранные из группы, включающей медь, цинк, галлий, цирконий, палладий и их комбинации. Эта группа металлов упоминается здесь как Группа С. Такие промоторы могут использоваться в качестве единственного типа промотора, или в комбинации с другими промоторами. Предпочтительным промотором в этой группе является медь.

Газофазные процессы Фишера-Тропша обычно классифицируют на высокотемпературные (ВТФТ) и низкотемпературные (НТФТ) процессы. ВТФТ процессы обычно катализируют, используя железосодержащий катализатор, и работают при температурах в интервале от 300 до 400°C, и давлениях в интервале от 10 до 25 бар (от 1,0 до 2,5 МПа). Процессы НТФТ обычно катализируют, используя железо- или

кобальтсодержащие катализаторы, и могут функционировать при температурах в интервале от 150-240°C, и давлениях от 10 до 25 бар (от 1,0 до 2,5 МПа). Газофазные процессы НТФТ обычно приводят к образованию более длинноцепочечных углеводородов. Однако, катализаторы, полученные способом по данному изобретению, могут быть устойчивыми при более высоких температурах, и, следовательно, способ обеспечивает гибкость в интервале условий переработки, который может быть вынесен конечными катализаторами, что позволяет настроить температуру в реакционной зоне катализируемых реакций.

Один или более каталитически активных металлов могут быть единственным металлом в кластерах, образованных способом по данному изобретению. Альтернативно, кластеры могут включать один или больше дополнительных металлов катализатора, сокатализаторы и промоторы. Для нанесенного катализатора процесса ФТ каталитически активный металл может быть выбран предпочтительно из металлов Группы А или их комбинации. Предпочтительно по меньшей мере один из металлов катализатора является железом для процесса ВТФТ и по меньшей мере один является кобальтом для процесса НТФТ. Предпочтительно дополнительно присутствуют один или больше металлов, выбранных из щелочных или щелочно-земельных металлов, металлов Группы В и металлов Группы С. Предпочтительно присутствует по меньшей мере один щелочной металл, который является предпочтительно калием.

В одном варианте осуществления способ по изобретению включает: обеспечение носителя катализатора, включающего каркас цеолита, причем каркас цеолита содержит катионы баланса заряда по меньшей мере одного металла группы I или группы II или их комбинации;

обеспечение раствора соли металла, содержащего: первую соль металла, выбранного из Группы А выше, и их комбинации; вторую соль металла, выбранного из Группы В выше, и их комбинации; и третью соль металла, выбранного из Группы С выше, и их комбинации; пропитку каркаса цеолита раствором соли металла методом пропитки по влагоемкости; и

прокаливание пропитанного каркаса цеолитного носителя с получением смешанных металлоксидных кластеров в носителе с каркасом цеолита, причем смешанные металлоксидные кластеры имеют формулу  $A_xB_yC_zO_n$ , где  $x$ ,  $y$  и  $z$  представляют собой соответствующие относительные соотношения металлов А, В и С в оксиде, где  $x + y + z$  является целым числом, и где  $n$  представляет собой относительное соотношение кислорода, который делает заряд оксида нейтральным.

В этом варианте осуществления кластер включает каталитически активный металл из Группы А, и другие металлы из Групп В и С, в дополнение к металлу Группы I или II, в оксидной форме. Цеолит в этом варианте осуществления является предпочтительно алюмосиликатным цеолитом.

Кластеры, полученные таким образом, могут быть или могут содержать гидроксиды или оксиды пропиточных металлов и металлов баланса заряда. Следовательно, способ может включать восстановление и/или обуглероживание кластеров, чтобы активировать катализатор до начала реакции путем образования металлических или карбидных частиц.

В условиях реакции кластеры, содержащие каталитически активный металл, могут проявлять несколько окислительных состояний, в зависимости от условий и количества кислорода из реагентов и продуктов в реакции. Например, в реакциях ФТ, присутствие монооксида углерода и диоксида углерода обеспечивает источник кислорода в реакции, которая может закончиться продуктами в форме кислородсодержащих соединений, таких как спирты, кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты. Они могут также обеспечить источник кислорода, который может вызвать окисление или неполное окисление компонентов катализатора. Следовательно, во время реакции, такой как реакция ФТ, кластеры могут быть окислены или частично окислены, частично или полностью восстановлены до металлического состояния, и/или до фазы карбида или неполного карбида.

Нанесенный катализатор, полученный способом по данному изобретению, может быть комбинирован с другими катализаторами, например, с получением би- или полифункциональных катализаторов.

Например, необязательно, нанесенный катализатор, полученный способом по данному изобретению, может быть комбинирован с кислотным катализатором в единой реакционной зоне. При использовании нанесенного катализатора в комбинации с кислотным катализатором, продукты, полученные на нанесенном катализаторе, далее модернизируют в продукты более высокого коммерческого значения. Например, добавлением кислотного катализатора к катализатору ФТ, степень олигомеризации олефина может быть увеличена, что может увеличить выход полезных жидких углеводородов, имеющих длины углеводородных цепей в интервале, пригодном для использования в качестве дизельных топлив.

Преимущество способа по данному изобретению состоит в том, что снижением миграции компонентов катализатора, например, каталитически активных металлов, промоторов, сокатализаторов и катионов баланса заряда, миграция таких катионов из внутренней пористой структуры носителя катализатора замедляется, что предотвращает их контакт с другими компонентами, например, дополнительным кислотным катализатором, который снижает или устраняет дезактивацию посредством нейтрализации или других процессов. Таким образом, даже там, где нанесенные катализаторы используют, например, катализаторы, которые включают цеолиты с большим количеством щелочных или щелочноземельных катионов, дезактивация кислотного компонента катализатора бифункционального катализатора путем миграции этих катионов, снижается или даже устраняется.

В одном варианте осуществления такой бифункциональный катализатор для использования в про-

цессах гидрирования оксида углерода, включает нанесенный катализатор ФТ, полученный по способу, описанному выше, и кислотный катализатор. Кислотный катализатор может быть твердым телом, выбранным из группы, состоящей из кислотного цеолита, диоксида кремния-оксида алюминия, сульфидированного оксида, кислотных смол, твердой фосфорной кислоты, кислотных глин или их комбинации. Примером такого кислотного катализатора является цеолит H-ZSM-5.

Кислотный компонент может иметь активность в реакциях, таких как крекинг углеводородов, олигомеризация, циклизация и изомеризация и дегидратация кислородсодержащих соединений.

Нанесенный катализатор может быть или может включать каркас цеолита в качестве носителя катализатора, которая, в свою очередь, может включать, по меньшей мере, один катион баланса заряда металла группы I или II, например, калий, как описано выше, и кластеры, содержащие каталитически активный металл, такой как железо.

В таком варианте осуществления один функциональный компонент бифункционального катализатора (компонент синтеза ФТ) может быть промотирован основным катионом, в то же самое время избегая любых отрицательных эффектов такого основного катиона на отдельный функциональный компонент бифункционального катализатора (кислотный компонент).

Таким образом, катализатор, полученный способом по данному изобретению, может использоваться в бифункциональном катализаторе, например, том, который эффективен в реакциях получения углеводородов (например, процессы ФТ), которые используют нанесенный катализатор, включающий каталитически активные металлсодержащие кластеры, в комбинации с кислотным катализатором, например, который может изомеризовать углеводороды, чтобы производить углеводороды с высоким октановым числом в интервале выкипания бензина.

Бифункциональный катализатор может включать различные каталитические компоненты, связанные в едином теле, например, частице, таблетке, экструдате или грануле. Альтернативно, бифункциональный катализатор может включать отдельные, несвязанные тела различных каталитических компонентов, которые физически смешаны вместе, например, по существу, беспорядочно распределены или разделены в подслои в пределах слоя катализатора.

Нанесенные катализаторы, которые получены способом по данному изобретению могут использоваться в реакциях гидрирования монооксида углерода/ диоксида углерода.

Например, газовое исходное сырье, включающее водород и по меньшей мере один из монооксида углерода и диоксида углерода, может быть подан в реакционную камеру, содержащую нанесенный катализатор, такой что, в присутствии нанесенного катализатора (необязательно, после химического восстановления до реакции), монооксид углерода и/или диоксид углерода гидрируют, чтобы производить углеводородные продукты, которые могут быть удалены из реактора.

Углеводородные продукты могут включать насыщенные, ненасыщенные, кислородсодержащие, не содержащие кислорода, ароматические, линейные, разветвленные или циклические углеводороды. В одном варианте осуществления предпочтительными углеводородными продуктами являются кислородсодержащие углеводороды, из которых спирты являются самыми желательными. В другом варианте осуществления разветвленные и/или линейные неокислородсодержащие углеводороды в интервале  $C_4$ - $C_9$ , такие как интервал  $C_6$ - $C_9$ , являются предпочтительными углеводородными продуктами. В еще одном варианте осуществления линейные неокислородсодержащие углеводороды в интервале  $C_{10}$ - $C_{23}$ , такие как интервал  $C_{16}$ - $C_{20}$ , являются предпочтительными углеводородными продуктами. Селективностью по желаемым продуктам можно управлять многими средствами, например, управлением температурой и давлением реакции, относительными концентрациями или парциальным давлением реагентов и компонентами катализатора, и добавлением или рециркулированием различных компонентов в реактор. Процессы гидрирования монооксида углерода и диоксида углерода известны в технологии. В одном варианте осуществления второй набор углеводородных продуктов может быть произведен реакцией всех или части продуктов из реактора с другим катализатором, или с компонентом бифункционального катализатора, например, посредством реакции риформинга с получением высокооктановых бензиновых компонентов. Второй набор углеводородных продуктов может быть  $C_{4+}$  углеводородами, насыщенными или ненасыщенными с интервалом кипения бензина, керосина, дизельного топлива или масла или их комбинации.

Риформинг первого набора углеводородных продуктов, или их части, может включать любой процесс, который изменяет углеводородные продукты с низкими оценками детонационной стойкости в продукты с более высокими оценками детонационной стойкости, включая, но не ограничиваясь ими, олигомеризацию, изомеризацию, ароматизацию, гидрокрекинг, реакции алкилирования или их комбинацию.

#### **Краткое описание чертежей**

Теперь будут описаны, посредством только примера, различные варианты осуществления изобретения с отсылкой к чертежам, на которых

фиг. 1А показывает схематическое представление структуры цеолита Y;

фиг. 1В показывает схематическое представление структуры цеолита MCM-22;

фиг. 2 показывает схематическое представление катализатора по варианту осуществления изобретения;

фиг. 3 изображает блок-схему, показывающую схематично общий способ получения катализатора

по варианту осуществления изобретения;

фиг. 4 показывает схематическое представление бифункциональной таблетки катализатора по варианту осуществления изобретения;

фиг. 5 показывает схематическое представление схемы реакции, в которой могут использоваться катализаторы согласно вариантам осуществления изобретения;

фиг. 6 показывает схематическое представление экспериментального устройства, используемого в испытании катализаторов по изобретению;

фиг. 7 изображает график, показывающий конверсию и селективность катализатора согласно варианту осуществления изобретения, тестируемого в реакции гидрирования CO; и

фиг. 8 изображает график, показывающий конверсию и селективность катализатора по альтернативному варианту осуществления изобретения, тестируемого в реакции гидрирования CO.

### **Подробное описание вариантов осуществления изобретения**

Данное изобретение может поясняться производством катализатора для использования в производстве или получении углеводородов, и будет описана со ссылкой на неограничивающие примеры в применениях, относящихся к реакциям гидрирования монооксида углерода и диоксида углерода с получением полезных углеводородов. Изобретение имеет более широкое применения, и принципы изобретения будут продемонстрированы в отношении соотнесенной теории и применения теории изобретателями.

Каркасы цеолитного носителя могут использоваться в качестве носителя катализатора для активных металлических кластерных катализаторов. Фиг. 1А показывает схематическое представление единицы основного каркаса цеолита Y, обычно изображаемой как 10. Цеолит Y имеет структуру цеолита фожазит (FAU) согласно комиссии по номенклатуре Международной структурной цеолитной ассоциации. Цеолит X является другим примером структуры цеолита фожазит, отличающейся от цеолита Y по химическому составу, в особенности его модификации с более низким мольным отношением кремния к алюминию.

Цеолиты со структурой фожазит являются подходящими носителями для составов катализатора, описанных здесь, потому что они имеют пустоты или полости 12 в кристаллической структуре цеолитного материала с размером порядка от нескольких ангстремов до одного или двух нанометров. К этим пустотам или полостям получают доступ через отверстия или окна 14, которые обычно имеют максимальные размеры меньше, чем максимальные размеры пустот, которые они окружают. Пустоты могут упоминаться как нанополости или суперполости, в зависимости от их положения в каркасе и их размеров. В случае цеолитной структуры фожазит, соответствующей цеолиту Y, представленной на фиг. 1А, пустоты суперполости имеют максимальный размер 1,3 нанометра. Отверстия, предоставляющие доступ к пустотам суперполости, имеют максимальный размер 0,74 нанометра и образуются двенадцатичленными кольцами. Пустоты суперполости в цеолитной структуре фожазит также окружены десятью полостями содалита более малого размера, которые соединены через шестиугольные призмы.

Цеолит со структурой фожазита является пригодным для получения состава катализатора способом по данному изобретению, поскольку кластеры с максимальными размерами больше, чем размеры отверстий цеолита, могут сформироваться в пустотах. Таким образом, агрегация или спекание каталитически активных металлосодержащих кластеров смягчается, потому что кластеры инкапсулированы в суперполостях носителя, поэтому предотвращается контакт между соседними кластерами.

Фиг. 1В показывает структурную единицу цеолита MCM-22 (Mobil Composition of Matter № 22), обычно изображаемую как 20, которая имеет структуру каркаса MWW согласно Структурной Комиссии Международной Цеолитной Ассоциации. Цеолит MCM-22 имеет суперполости 22, как определено его кристаллической структурой, и который имеет пустоты с максимальным размером 1,82 нм и минимальной шириной 0,71 нм. К пустотам суперполости цеолита MCM-22 получают доступ через отверстия 24, максимальные размеры которых составляют меньше, чем размеры пустот суперполости. Как с цеолитами фожазит, можно получать металлоксидные кластеры в пустотах цеолита MCM-22, чтобы смягчать или предотвращать агрегацию или спекание металлоксидных кластеров.

Фиг. 2 показывает схематично структурную единицу катализатора по варианту осуществления изобретения, обычно изображаемую как 30. Единицу катализатора, представленную на фиг. 2, наносят на каркас 32 цеолита Y, которая была подвергнута ионному обмену с катионом 34 группы I или II, которые в этом случае являются катионами калия. Катионы калия являются экстра-каркасными катионами и закрепляются в обменных (отрицательно заряженных) положениях каркаса цеолита Y. Катионы калия загружают и связывают с каркасом, окружающим пустоты полостей цеолита Y. Ионы калия и другие ионы группы I и II, как известно, имеют промотирующий эффект на каталитическую функцию в процессах производства углеводородов, таких как процессы Фишера-Тропша, особенно калий понижает селективность по метану, увеличивает вероятность роста цепи и олефиновый характер продуктов в процессе Фишера-Тропша. Изобретатель признал, что желательно загружать промотирующие катионы на каркас, чтобы обеспечить избыток по ионообменной емкости, и, следовательно, полностью обмениваться на местах ионного обмена. Избыточный калий, не функционирующий как катион баланса заряда, присутствует в форме отдельной соли или соединения в пределах внутренней пористой структуры. В этом варианте осуществления полная загрузка калия в цеолит Y составляет больше, чем 14 вес.%, и предпочтительно больше, чем 15 вес.%, и еще более предпочтительно больше, чем 20 вес.%. Если используемым осадите-

лем является карбонат калия или бикарбонат калия, то загрузка такого карбоната или бикарбоната калия на калий-обменный цеолит составляет предпочтительно 5 вес.% или больше, более предпочтительно 10 вес.% или больше в расчете на сухой вес ионообменного носителя цеолитного катализатора.

В пустотах полостей цеолита Y, активные металлоксидные кластеры 36 (то есть, активные в каталитических реакциях, для которых катализатор предназначен) образуются пропиткой раствором соли металла в пустотах. Соль металла осаждается в пустотах и, после прокаливании, образует оксид металла. Оксид металла образуется такой, чтобы иметь кинетический диаметр, который больше, чем максимальный размер отверстий, который дает доступ в полости цеолита Y. Это снижает вероятность перемещения кластера и, следовательно, снижает агрегацию или спекание соседних кластеров.

Определенные комбинации металлов могут образовать смешанный металлоксидный кластер, которые являются катион-дефицитным. В одном варианте осуществления такие смешанные металлоксидные кластеры имеют структуру перовскита или шпинели. Не будучи связанными теорией, считают, что образование такого металлоксидного кластера, который является катионо-вакантным или -дефицитным, может улучшать стабильность против миграции и спекания. Катионо-вакантным металлоксидным кластером является кластер, который имеет вакансии катионов в структуре или каркасе. Катионо-дефицитный кластер может объединяться с или принимать катионы баланса заряда, такие как ионы промотора калия, которые связаны с каркасом цеолита.

Не будучи связанными теорией, изобретатели полагают, что эта комбинация дает начало электростатическому взаимодействию между экстра-каркасными катионами (в этом случае катионы баланса заряда калиевого промотора) и катионо-вакантным металлоксидным кластером. Это взаимодействие может помочь дополнительно снизить миграцию катионов промотора. В катализаторах, полученных ранее известными методами, миграция атомов промотора группы I и группы II является частой причиной дезактивации катализатора, промотированной щелочью. Ограничением или предотвращением миграции, дезактивацию снижают и стабильность катализатора увеличивают. Кроме того, доля катионов промотора, которые могут быть включены в катализатор, может быть увеличена. В прошлом было признано, что имеется верхний предел на количество катиона промотора, который может быть включен в активный металлический катализатор, вследствие наблюдаемых влияний на стабильность катализатора и дезактивацию, когда катион промотора мигрирует. Напротив, предполагают, что в способе получения по данному изобретению комбинация высокой загрузки катионов промотора и катионо-вакантного кластера может приводить к устойчивой структуре каркаса и ограниченной миграции катионов.

Предпочтительными структурами носителя являются структуры цеолитов с промежуточным или относительно низким содержанием диоксида кремния, поскольку они будут иметь тенденцию иметь большее число отрицательно заряженных мест каркаса, где катионные промоторы могут быть включены, и могут, следовательно, разрешить большую степень загрузки катионных промоторов.

Смешанный металлоксидный кластер может иметь формулу  $A_xB_yC_zO_n$ , где x, y, и z имеют значения соответственно относительных соотношений металлов A, B и C в оксиде. Сумма x, y, z является целым числом, и n - относительная пропорция кислорода, который делает нейтральным заряд оксида.

Металлом A является каталитически активный металл, выбранный из группы, состоящей из никеля, кобальта, железа, рутения, осмия, платины, иридия, рения, молибдена, хрома, вольфрама, ванадия, родия, марганца и их комбинаций. Железо используется во многих применениях, включая процессы Фишера-Тропша, и в предпочтительном варианте осуществления металлом A является железо или кобальт.

Металл B выбирают из группы, состоящей из иттрия, лантана, церия, или любого металла лантанида, и их комбинаций. Присутствие металла B, как полагают, (снова, не будучи ограниченным теорией) предоставляет кластеру катионо-вакантный характер, который может улучшить стабильность не только кластера, но также и каркаса. Кроме того, металл B может также предоставить нанесенному катализатору улучшенные характеристики поглощения водорода.

Металл C выбирают из группы, состоящей из меди, цинка, галлия, циркония, палладия и их комбинаций. Не будучи ограниченным теорией, присутствие металла C, в частности меди, как полагают, имеет положительный промотирующий эффект на металл A в дополнение к понижению температуры восстановления смешанных металлоксидных кластеров, чтобы получить металлические кластеры. В предпочтительном варианте осуществления металлом C является медь.

Фиг. 3 является блок-схемой, представляющей общий способ получения катализатора согласно вариантам осуществления изобретения, обычно изображаемого в схеме 40. Следующие стадии предпринимают, чтобы получить катализатор по данному изобретению.

Для алюмосиликатного цеолитного носителя катализатора материал носителя обычно обеспечивают или получают с катионами натрия баланса заряда; то есть катионы баланса отрицательного заряда каркаса носителя, являются катионами натрия ( $Na^+$ ). Положения катионов баланса заряда в каркасах цеолита хорошо определены, и число способных к обмену катионов зависит от отношения диоксида кремния к оксиду алюминия материала носителя. Это является полезным, но не существенным, для материалов носителя с низкими отношениями диоксида кремния к оксиду алюминия, которые будут использоваться, поскольку они предлагают большую емкость для обменных катионов. В предпочтительных вариантах осуществления цеолит Y или цеолит X являются используемыми материалами носителя.

Если желательно заменить ионы натрия баланса заряда другим катионом, ионный обмен 41 материала 51 цеотипного носителя может быть выполнен. Это является процессом, в котором катионы, присутствующие в цеотипном материале, обмениваются на другие катионы. Этот процесс может быть выполнен несколькими методами, известными в технологии. Наиболее распространенным является ионный обмен в растворе, в котором разбавленный раствор 52 одной или больше солей, включающий катион или катионы, подлежащие обмену, перемешивают, и материал носителя добавляют к этому раствору. Во время ионного обмена катионы в растворе постепенно заменяют катионы, ионносвязанные с каркасом носителя, и конечный раствор 53 из процесса ионного обмена исключают.

Раствор может быть нагрет, чтобы увеличить скорость, при которой имеет место обмен. Чтобы достигнуть уровней ионного обмена, желательного в данном изобретении, может быть необходимо выполнить больше, чем один ионообменный процесс, потому что полный обмен не может быть достигнут за одну стадию.

Емкость ионного обмена определенного цеотипного материала может быть рассчитана, если отношение диоксида кремния к оксиду алюминия известно, и можно определить содержание металла в цеотипном материале и сравнить содержание металла в цеотипном материале с расчетной обменной емкостью. Это указывает, был ли полный обмен достигнут, или если больше или меньше металла, чем максимальная обменная емкость была сохранена в цеотипном материале.

В типичных вариантах осуществления изобретения ионный обмен выполняли, используя цеолит Na-Y в качестве материала носителя и карбонат или бикарбонат калия в качестве источника катионов баланса заряда, а также осадитель. После каждой стадии ионного обмена выполняли промывку конечного материала водой. Конечная стадия ионного обмена может привести к материалу, содержащему избыток карбоната или бикарбоната калия в пористой структуре цеолита, который функционирует как осадитель. В этом случае конечная стадия промывки может быть выполнена, которая нацелена частично удалить раствор соли карбоната или бикарбоната калия, который остается на внешней поверхности материала, но не избыток солевого раствора внутри пор носителя. Альтернативно, после конечной стадии ионного обмена, ион-обменный цеолитный материал может быть тщательно промыт после завершения ионного обмена, и затем высушен до последующей обработки конечного материала избытком раствора карбоната или бикарбоната калия, например, посредством пропитки по влагоемкости, используя раствор карбоната или бикарбоната калия, чтобы загрузить поры цеолита осадителем карбонатом или бикарбонатом калия. В этой точке умеренная промывка/полоскание, чтобы удалить избыток карбоната или бикарбоната калия с внешней поверхности, может быть выполнена, чтобы избежать осаждения каталитически активных металлических кластеров на внешней поверхности. Альтернативно, такой промывки можно избежать, которая может помочь предохранить внешнюю поверхность носителя катализатора от повреждения кислотным каталитически активным металлсодержащим раствором. Использование конечной пропитки по влагоемкости осадителя является полезным, поскольку при использовании известной концентрации раствора осадителя, и со знанием объема пор носителя катализатора, известное количество осадителя может быть загружено во внутренние поры носителя, которое может помочь управлять конечной загрузкой каталитически активных металлсодержащих кластеров.

После стадии промывки конечный материал высушивают, чтобы удалить избыточную влажность. Сушка может быть выполнена любым из обычных способов сушки, известных в технологии, например, материал может быть высушен в печи при 100-120°C в течение ночи.

После того, как материал был высушен, раствор или коллоидная суспензия, включающие каталитически активный металл, могут быть получены, используя, например, метод пропитки по влагоемкости. Методика пропитки по влагоемкости включает производство раствора или коллоидной суспензии, включающие каталитически активный металл, например, в форме одной или больше растворенных солей, которые должны быть включены в материал носителя катализатора. Объем жидкости (раствор или коллоидная суспензия), подлежащей смешиванию с носителем близок к или немного выше, чем объем пор используемого носителя, так что, в основном, вся жидкость поступает в поры носителя. Количество соли, использованной чтобы производить раствор или коллоидную суспензию, определит конечную загрузку металла катализатора. Как правило, каталитически активный металл (и любые другие металлы, такие как промоторы или сокатализаторы) пропитывают носитель, используя водный раствор. Типичные варианты осуществления изобретения используют дважды деминерализованную воду в качестве растворителя для солей, таких как соли железа, церия и меди, в методе пропитки по влагоемкости. Однако изобретение распространяется на использование других солей металлов и растворителей.

Во время пропитки 42a по влагоемкости, раствор, включающий каталитически активный металл 54, может быть кислотным раствором, например, он может включать соль нитрат, которая является кислотной. Раствор проникает в поры носителя, где присутствует осадитель, такой как соли карбоната или бикарбоната металла группы I или группы II. В этой точке, pH раствора увеличивается вследствие присутствия основного осадителя до точки, где каталитически активный металл осаждается, 42b, например, в форме оксида или гидроксида. Это увеличение pH вызывает эффективное и однородное осаждение каталитически активных металлсодержащих солей предшественника в порах и полостях носителя с получением каталитически активных металлсодержащих кластеров. Следовательно, методом является метод

нанесения-осаждения пропиткой по влагоемкости. Конечный материал может быть промыт на данном этапе, чтобы удалить избыток ионов нитрата и калия из каркаса и внешней поверхности.

До пропитки pH каталитически активного металлосодержащего раствора может быть отрегулирован так, чтобы сделать его более основным до точки сразу ниже pH точки осаждения, чтобы максимизировать степень осаждения в пределах внутренних пор, а также уменьшить отрицательные эффекты кислотности, которая может воздействовать на структуру каркаса цеолита. Управление pH может также помочь в улучшении степени осаждения осадителем.

После стадии пропитки материал высушивают 43. Жидкую суспензию можно оставить сохнуть в печи, или она может быть высушена другими обычными методами. Воду 55 удаляют из материала.

Когда материал был высушен, материал прокаливают 44. Эта стадия прокаливания является термообработкой на воздухе 56, которая удаляет анионы соли, используемой в обработке пропиткой, производит оксиды металлов, которые действуют как каталитически активные частицы. Например, соли нитраты распадаются, чтобы образовать оксиды металлов и летучие азотистые соединения 57. Оксиды металлов, образующиеся во время прокаливания, преимущественно располагаются в полостях материала цеолита, тогда как азотистые соединения, если не вымыты из материала во время промывки, оставляют носитель в виде газа. В предыдущих методах, где каталитически активный металл был добавлен к носителю катализатора (например, цеолиту) как катион баланса заряда, процедура прокаливания может частично воздействовать на кристаллический цеолитный каркас, трансформируя его частично в аморфный материал. Чрезмерная агрегация оксидных кластеров может также производить повреждения структуры в цеолитном каркасе материала. Однако в данном варианте осуществления считается, что благодаря осадителю, стабилизирующее влияние оказывается такое, что оксиды металлов не агрегируются во время прокаливания (или во время их последующего использования). Таким образом, повреждение цеолитного каркаса может быть ограничено, и активные металлоксидные кластеры сохраняются, и производят стабилизированный нанесенный смешанный оксидный кластерный предшественник 58 катализатора.

Катализатор может использоваться в реакторах с неподвижным слоем, реакторах с псевдоожиженным слоем или суспензионных реакторах. Чтобы использовать в реакторах с неподвижным слоем, полезно комбинировать катализатор со связующим компонентом или связующими компонентами и получить частицы или таблетки подходящего размера, чтобы избежать избыточного падения давления на реакторе, улучшить прочность катализатора и сопротивление истиранию катализатора. Соответствующие связующие компоненты включают глину каолин, диоксид титана, оксид кальция, оксид бария, диоксид кремния, оксид алюминия, их смеси и другие связующие компоненты, известные в технологии. Катализаторы, полученные по данному изобретению, имеют тенденцию иметь высокое сопротивление истиранию, даже без связующего компонента, который полезен в процессах с неподвижным слоем, псевдоожиженным слоем и суспензионным слоем.

Катализатор может использоваться в процессах производства углеводородов, таких как процесс Фишера-Тропша, в процессах захвата диоксида углерода, чтобы снизить выделение диоксида углерода и произвести ценные углеводороды и другие процессы конверсии углеводородов, такие как дегидрирование этилбензола или гидроизомеризация углеводородов. Катализаторы, изготовленные согласно данному изобретению, могут также использоваться в конверсиях, которые не включают синтез или конверсию углеводородов, например, производство аммиака из азота и водорода, или синтез метанола из синтез-газа.

Принципы изобретения сами имеют тенденцию производить бифункциональные катализаторы на основе одного или больше вариантов осуществления изобретения. Фиг. 4 показывает бифункциональный катализатор, обычно изображаемый как 60, полученный комбинированием первичного металлоксидного катализатора 30 согласно варианту осуществления изобретения с твердым кислотным катализатором 62 (который является цеолитом H-ZSM-5 в этом варианте осуществления). Бифункциональный катализатор 60 комбинируют со способным пептизироваться алюминийоксидным связующим компонентом с получением таблетки 64. Другие твердые кислотные катализаторы могут использоваться для получения бифункциональных катализаторов.

Бифункциональный катализатор по этому варианту осуществления может использоваться, например, в способе производства углеводородов, который использует исходное сырье, богатое диоксидом углерода. Функцией твердого кислотного катализатора является риформинг основных продуктов, произведенных на первичном металлоксидном кластерном катализаторе, в продукты с более высокой детонационной стойкостью реакциями, обычно производимыми на твердых кислотных катализаторах. Такие реакции включают реакции изомеризации, ароматизации, олигомеризации и гидрокрекинга. Бифункциональный катализатор приводит к улучшенному бензиновому интервалу продуктов из способа производства углеводородов с расширенным коммерческим значением.

Характеристической особенностью бифункционального катализатора по фиг. 4 является то, что дезактивация отравлением твердого кислотного катализатора вследствие миграции катионов группы I или группы II из первичного катализатора значительно снижается по сравнению с другими катализаторами, известными в технологии. Это происходит несмотря на повышенное содержание катионов группы I или группы II, связанных с каркасом первичного катализатора. Это восстановительное отравление относится

к характеристикам первичного катализатора по изобретению. Следовательно, катализатор по фиг. 4 является бифункциональным катализатором с высоким содержанием промотирующих катионов группы I и группы II, которые показывают пониженный уровень отравления вследствие миграции катионов группы I или группы II в кислотный катализатор H-ZSM-5, таким образом, давая возможность поддерживать его функцию риформинга в действии в течение более длительного времени.

Фиг. 5 представляет основной процесс 70 производства углеводородов, который выполняют в реакторе 72 с псевдооживленным слоем, который является типичным применением для катализаторов по изобретению. Реактор включает охлаждающие и нагревающие элементы 74. Охлаждение достигают циркулирующей воды, хотя внутреннюю часть реактора и нагревание выполняют циркулирующей паров воды через нагревающий змеевик, расположенный во внутренней части реактора.

Поток загрузки реактора является потоком синтез-газа и вводится через вход 76 у днища реактора 78. Давление у днища реактора достаточно, чтобы преодолеть перепад давления реакционной среды и псевдооживить слой катализатора.

Синтез-газ преобразуют в углеводородные продукты, поскольку он течет через псевдооживленный слой 80. Углеводородные продукты экстрагируют через выпускное отверстие 82 наверху реактора. Псевдооживленный слой содержит катализатор согласно варианту осуществления по данному изобретению плюс другие материалы, которые помогают в сохранении слоя катализатора в псевдооживленном состоянии и в сохранении однородной температуры через весь слой катализатора.

### Примеры

Теперь следует подробное описание вариантов осуществления изобретения. Примеры проверяли в экспериментальной установке, показанном схематично на фиг. 6. Экспериментальное устройство 90 включает реактор 92 объемом 840 мл, определенным гравиметрически из наполнения водой.

Во время экспериментов объемная скорость потока подачи обычно сохранялась постоянной в 1000 стандартных кубических сантиметров за минуту (sccm), который иногда изменялся до 200 стандартных кубических сантиметров за минуту (sccm) или 100 стандартных кубических сантиметров за минуту (sccm) во время тестов. С 5 г катализатора и объемной скоростью потока подачи 1000 стандартных кубических сантиметров за минуту (sccm), модифицированное время пребывания становится 0,3 грамм секунда на стандартные кубические сантиметры (g/sccm) при газовой часовой объемной скорости 7800 в час (h-1).

Корзина 94 катализатора (7 см диаметром) включает две сетки с круговыми 3-мм отверстиями, каждое содержащее 15 мкм войлока спеченной нержавеющей стали (15 мкм отверстия) на месте. Катализатор (5 г), размещенный между верхним и нижним уплотнительными элементами сита/войлок, имеет средний диаметр частиц 35 мкм после просеивания, чтобы удалить фракцию меньше, чем 25 мкм. Катализатор наполняет отверстия сита, равномерно покрывая общую площадь корзины до глубины 2 мм.

До инициирования реакции катализаторы восстанавливали *in situ* (на месте) водородом при 723 К в течение 18 ч. Небольшая часть вытекающей фазы из реактора проходит через игольчатый клапан 96 к вентиллю GC-FID 98 отбора образца (оборудованному неполярной капиллярной колонкой CP-Sil 5B) туда куда она возвращается на стадию 99 выбрасывания, чтобы конденсировать воду и C5+ углеводороды до того, как микро-GC-TCD отберет образец, чтобы анализировать постоянные газы: Ar, CO, CFU, CO<sub>2</sub> на колонке CO<sub>x</sub> с газом-носителем H<sub>2</sub> и колонке молекулярного сита для разделения H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO с газом-носителем аргон.

#### Пример 1. Катализатор А.

Следующие стадии предпринимали, чтобы получить Катализатор А (Fe/Ce/Cu/KY).

У-цеолит получали в Na<sup>+</sup>-катионообменной форме. Однако ионный обмен выполняли с K<sup>+</sup>, потому что K<sup>+</sup> является лучшим промотором, чем Na<sup>+</sup> для катализатора ВТФТ на основе Fe.

Ионный обмен NaY выполняли, добавляя 12 г NaY к 600 мл раствора 0,5М K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в дважды деминерализованной воде. Количество K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в растворе представляет 6-кратный избыток K<sup>+</sup> относительно количества катионообменивающих мест цеолита. Конечную суспензию перемешивали и нагревали при 80°C при кипячении, охлаждали в течение минимум 4 ч. Затем конечный ионообменный цеолит отфильтровали и промывали дважды деминерализованной водой.

Эту процедуру повторяли три раза, чтобы получить полный ионный обмен, и обеспечить избыток катионов над ионообменной емкостью каркаса и высушивали перед использованием.

Конечный цеолит KY пропитывали подходящим количеством раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Объем используемого раствора равен объему пор добавленного цеолита. Эти соли нитраты высоко растворимы и позволяют пропитку металлами совершать одновременно.

Конечную суспензию высушивали при 120°C и прокаливали на воздухе при 550°C в течение 18 ч.

Полный состав пропиточных ионов переходных металлов в катализаторе отражают следующие атомные отношения: Fe:Ce:Cu = 86:9,5:4,5. Цеолит Y с отношением Si/Al = 2,9 содержит теоретические 14,4 вес. % K, когда полностью обменен.

5 г конечного катализатора загружали в реактор. До реакции катализатор восстанавливают *in situ*

(на месте) водородом при 723 К в течение 18 ч.

Поток загрузки в реактор составил 159 мл/мин CO, 100 мл/мин Ag, 635 мл/мин Hg и 106 мл/мин CO<sub>2</sub>, которые смешивали до входа в реактор. Отношение  $H_2 / (2CO + 3 CO_2) = 1$ . Температура реакции составляет 603К, и газовая часовая объемная скорость (GHSV) составляет 7800 ч<sup>-1</sup>. Давление в реакторе было 20 бар.

Гидрирование CO<sub>2</sub> является двухстадийным процессом, во-первых катализатор показывает высокую активность для обратной реакции сдвига водяного газа, конверсия CO<sub>2</sub> в CO следует за конверсией CO в углеводороды.

Результаты тестов представлены графически на фиг. 7 и суммированы в таблице А.

Можно заметить, что динамическое равновесие конверсии CO составляет 74% и нет никакой дезактивации катализатора, как это может наблюдаться на фиг. 7. Можно также наблюдать, что во время переходного периода есть тенденция к понижению активности реакции сдвига водяного газа, как доказано уменьшающейся селективностью по диоксиду углерода, и увеличивающейся тенденцией в селективности конверсии по C5+ углеводородам и по монооксиду углерода. Селективность по метану показывает очень устойчивый профиль.

Очень значительной является высокая величина вероятности роста цепи, полученная в этом примере, которая не наблюдается с обычными катализаторами ВТФТ. Типичные величины вероятности роста цепи (максимальное теоретическое значение которой равно 1) коммерческого катализатора высокотемпературного процесса Фишера-Тропша на основе Fe составляют приблизительно 0,70 в условиях реакции этого теста. Однако катализатор по этому примеру имеет вероятность роста цепи 0,81 в тестах, выполненных и описанных в этом примере, и показывает высокую конверсию монооксида углерода (74%), низкую селективность по метану (8,4%) и высокую фракцию конденсата (59,2%) в динамическом равновесии.

Наблюдаемые хорошие рабочие характеристики устойчивы в течение долгого времени, и никакие эффекты дезактивации не были замечены во время тестов. Эта стабильность рабочих характеристик делает это изобретение очень подходящим для коммерческой реализации процесса получения углеводорода, используя катализаторы, полученные по методу, описанному в данном изобретении.

Таблица А

	Кат А
ЧОСПГ (часовая объемная скорость подачи газа) (ч <sup>-1</sup> )	7800
$H_2/(3CO_2+2CO)$	1
Температура (К)	603
Давление (бар)	20
Конверсия CO	74
Селективность (C, мол. %)	18,5
C1	8,4
C2 – C4	24,9
C5+	39,7
Кислородсодержащие соединения (КС)	8,7
Фракция конденсата (%)	
(C5+ + КС)/УВ	59,2
Вероятность роста цепи	0,81
Общее содержание олефинов (осо) / (осо + пара)	83,9

Катализатор А также проверяли на гидрирование диоксида углерода. Результаты теста катализатора А в гидрировании диоксида углерода суммированы в таблице В.

Поток загрузки реактора состоит из 100 мл/мин Ag, 675 мл/мин H<sub>2</sub> и 225 мл/мин CO<sub>2</sub>, которые смешивают до входа в реактор. Отношение  $H_2 / (2CO + 3CO_2) = 1$ . Температура реакции составляет 603 К, и газовая часовая объемная скорость (GHSV) составляет 7800 ч<sup>-1</sup>. Давление в реакторе составляет 20 бар.

Полученная конденсированная фракция составляет 45,6% продуктов. Вероятность роста цепи составляет приблизительно 0,7. Селективность по метану составляет 9,3 и селективность по C5+ углеводородам составляет 21,8.

Для целей сравнения, другой катализатор, катализатор В, был получен, следуя той же самой процедуре получения катализатора А за исключением того, что медную соль не добавляли в стадию пропитки по влагоемкости. Результаты испытаний катализатора В в гидрировании диоксида углерода суммированы в таблице В.

Конверсия CO<sub>2</sub> и селективность по CO является одинаковой для обоих катализаторов А и В. Катализатор производит немного больше кислородсодержащих соединений, а селективность по метану ниже, чем с катализатором В. Вероятность роста цепи более высока с катализатором А, так же как селективность по C5+ углеводородам. Фракция конденсата, полученная с катализатором А, составляет 45,6, тогда как фракция конденсата, полученная с катализатором В, составляет 33,7.

Это сравнение иллюстрирует, что добавление металла, выбранного из группы С, медь в этом случае, с получением нанесенного смешанного оксидного кластерного катализатора имеет дополнительную

пользу над нанесенным смешанным оксидным кластерным катализатором, который не содержит металла группы С.

Таблица В

	Кат А	Кат В
ЧОСПГ (часовая объемная скорость подачи газа) (ч <sup>-1</sup> )	7880	7880
H <sub>2</sub> /(3CO <sub>2</sub> +2CO)	1	1
Температура (К)	603	603
Давление (бар)	20	20
Конверсия СО	22,1	22,2
Селективность (С, мол. %)	35,5	37,0
С1	9,3	12,5
С2 – С4	25,7	29,3
С5+	21,8	16,8
Кислородсодержащие соединения (КС)	7,6	4,5
Фракция конденсата (%)		
(С5+ + КС)/УВ	45,6	33,7
Вероятность роста цепи	0,71	0,65
Общее содержание олефинов (осо) / (осо + пара)	79,8	77,4

#### Пример 2. Катализатор Е.

Как описано выше, катализаторы по данному изобретения являются также подходящими компонентами для получения бифункциональных катализаторов. В этом примере катализатор Е получали комбинированием 5 г катализатора с 5 г экструдатов цеолита ZSM-5 (80% цеолита H-ZSM-5, 20% алюминий-оксидного связующего компонента), которые размещены поверх катализатора А в корзине катализатора реактора STIRR. Это расположение эквивалентно бифункциональному катализатору, содержащему катализатор А и цеолит H-ZSM-5.

Катализатор Е проверяли в гидрировании монооксида углерода при различных весовых часовых объемных скоростях. Результаты испытаний показаны на фиг. 8, и таблица С суммирует результаты теста при самой высокой весовой часовой объемной скорости.

На фиг. 8, катализатор Е показывает 74,3% конверсии монооксида углерода в динамическом равновесии при 7800 ч<sup>-1</sup> часовой объемной скорости газа с фракцией конденсата в продуктах 43,4% и селективностью по С5+ углеводородам 35,9%. Селективность по метану составляет 19,3%.

Таблица С

	Кат Е
ЧОСПГ (часовая объемная скорость подачи газа) (ч <sup>-1</sup> )	7800
H <sub>2</sub> /(3CO <sub>2</sub> +2CO)	1
Температура (К)	603
Давление (бар)	20
Конверсия СО	74,3
Селективность (С, мол. %)CO <sub>2</sub>	18
С1	19,3
С2 – С4	27,3
С5+	35,9
Кислородсодержащие соединения (КС)	0,3
Фракция конденсата (%)	
(С5+ + КС)/УВ	43,4

Таблица D является сравнением результатов испытаний в гидрировании диоксида углерода с катализатором А и катализатором Е при тех же самых условиях тестов. Основные отличия находятся в селективности по С5+, 21,8% для катализатора А и 30,0% для катализатора Е, и в селективности по кислородсодержащим соединениям, которая составляет 7,6% для катализатора А и 0,9% для катализатора Е. Фракция конденсата катализатора Е составляет 49,3%, тогда как для катализатора А составляет 45,6%.

Из сравнения результатов испытаний может быть заключено, что катализатор Е приводит к большему количеству жидкого углеводородного продукта, и меньше кислородсодержащего соединения, чем катализатор А.

Стабильность рабочих характеристик катализатора Е может быть замечена на фиг. 8, которая не показывает никаких признаков конверсионного разложения. Обычно кислотную функцию бифункционального катализатора отравляют основными катионами, мигрирующими из первичного катализатора в кислотные места твердого кислотного катализатора. Постоянная селективность к ароматическим соединениям после 340 ч на потоке является доказательством, что кислотная функция остается незатронутой из-за отсутствия миграции катионов группы I или группы II из первичного катализатора. Изменения за 268 часов на потоке на фиг. 8 появляются, так как GHSV (ЧОСПГ) в этой точке изменяется от 7800 до 1560.

Таблица D

	Кат А	Кат Е
ЧОСПГ (часовая объемная скорость подачи газа) (ч <sup>-1</sup> )	7800	7800
H <sub>2</sub> /(3CO <sub>2</sub> +2CO)	1	1
Температура (К)	603	603
Давление (бар)	20	20
Конверсия СО	22,1	24,2
Селективность (С, мол. %)	35,5	37,1
C1	9,3	12,0
C2 – C4	25,7	20,5
C5+	21,8	30,0
Кислородсодержащие соединения (КС)	7,6	0,9
Фракция конденсата (%)		
(C5+ + КС)/УВ	45,6	49,3

Таблица Е демонстрирует влияния калиевого осадителя во внутренней пористой структуре каркаса носителя катализатора. Анализ Кат А показал 19% К, и Кат А 2880 показал 13% К.

Таблица Е

	Кат А	Кат А2880
ЧОСПГ (часовая объемная скорость подачи газа) (ч <sup>-1</sup> )	7800	7800
H <sub>2</sub> /(3CO <sub>2</sub> +2CO)	1	1
Температура (К)	603	603
Давление (бар)	20	20
Конверсия СО	22,1	6,7
Селективность (С, мол. %)	35,5	37,0
C1	9,3	26,4
C2 – C4	25,7	12,2
C5+	21,8	1,5
Кислородсодержащие соединения (КС)	7,6	0,0
Фракция конденсата (%)		
(C5+ + КС)/УВ	45,6	3,8
Вероятность роста цепи	0,71	0,48
Общее содержание олефинов (осо) / (осо + пара)	79,8	11,4

Различные модификации могут быть сделаны в рамках объема изобретения как здесь имеется в виду, и варианты осуществления изобретения могут включать комбинации признаков, отличных от тех, что явно заявлены здесь.

### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения катализатора, где способ включает стадии:
  - (i) получение пористого носителя катализатора, имеющего пористую структуру, содержащую одну или больше пор, при этом пористая структура содержит основной осадитель;
  - (ii) введение в контакт носителя катализатора в сухой форме с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл, такой, что при контакте с основным осадителем частицы, содержащие каталитически активный металл, осаждаются в пределах пористой структуры носителя катализатора.
2. Способ по п.1, в котором
  - а) носитель катализатора содержит каркас;
  - б) каркас содержит пористую структуру в виде внутренней пористой структуры и
  - с) внутренняя пористая структура содержит основной осадитель.
3. Способ по п.2, в котором носитель катализатора включает отрицательно заряженный каркас, сбалансированный одним или больше катионами баланса заряда.
4. Способ по п.3, в котором катионы баланса заряда выбирают из катионов щелочного металла или щелочно-земельного металла.
5. Способ по п.4, в котором катионом баланса заряда является калий.
6. Способ по п.4 или 5, в котором
  - а) основной осадитель включает тот же самый катион, как и катион баланса заряда, и полное содержание катиона в катализаторе составляет больше, чем полная ионообменная емкость носителя катализатора; и/или
  - б) каталитически активный металл выбирают из одного или больше элементов группы, состоящей из никеля, кобальта, железа, рутения, осмия, платины, иридия, рения, молибдена, хрома, вольфрама, ванадия, родия, марганца; и/или
  - с) катализатор включает Fe, Cu, K.
7. Способ по п.6, дополнительно включающий:
  - а) контактирование носителя катализатора с раствором или коллоидной суспензией, содержащими один или больше металлов, выбранных из группы, состоящей из иттрия, лантана, церия и любого друго-

го металла лантанида, причем такие металлы также образуют часть каталитически активных металлосодержащих частиц; и/или

б) контактирование носителя катализатора с одним или больше элементами, выбранными из группы, состоящей из меди, цинка, галлия, циркония, палладия, причем такие элементы также образуют часть каталитически активных металлосодержащих частиц.

8. Способ по любому одному из пп.1-7, включающий дальнейшую стадию (стадии):

а) прокаливание конечного материала, содержащего носитель катализатора с каталитически активными металлосодержащими частицами, на воздухе; и/или

б) химическое восстановление каталитически активных металлосодержащих частиц.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором пористая структура имеет одну или больше областей (полостей), которые доступны через сечения пор (окна) с меньшим диаметром.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором носитель катализатора имеет цеолитную структуру.

11. Способ по п.10, в котором цеолитная структура имеет структуру FAU, BEA или MWW.

12. Способ по пп.10 или 11, в котором носителем катализатора является алюмосиликатный цеолит.

13. Способ по п.12, в котором алюмосиликатный цеолит имеет молярное отношение кремния к алюминию меньше чем 10.

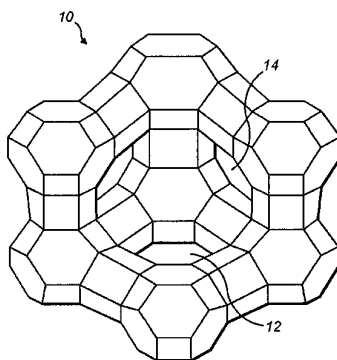
14. Способ по любому из пп.1-13, в котором основным осадителем является карбонат или бикарбонат, например карбонат или бикарбонат калия.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором носитель катализатора вводят в контакт с раствором или коллоидной суспензией, содержащими каталитически активный металл, используя пропитку по влагеомкости.

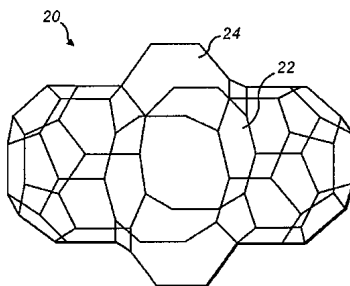
16. Способ по любому из пп.1-15, в котором катализатором является катализатор Фишера-Тропша.

17. Катализатор, содержащий пористый носитель катализатора, имеющий пористую структуру, содержащую одну или больше пор, в которой присутствуют частицы, содержащие каталитически активный металл, при этом катализатор получен способом по любому из пп.1-16.

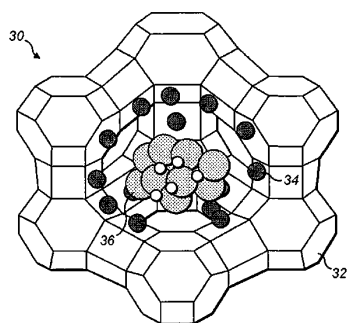
18. Применение катализатора по п.17 в процессе Фишера-Тропша.



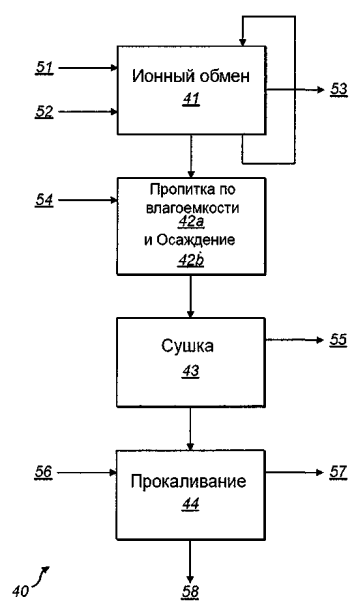
Фиг. 1А



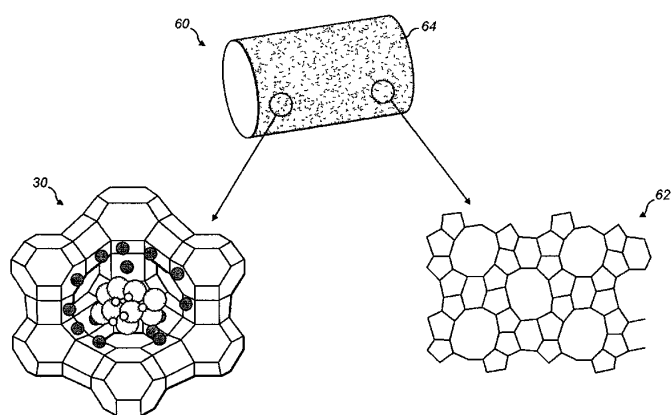
Фиг. 1В



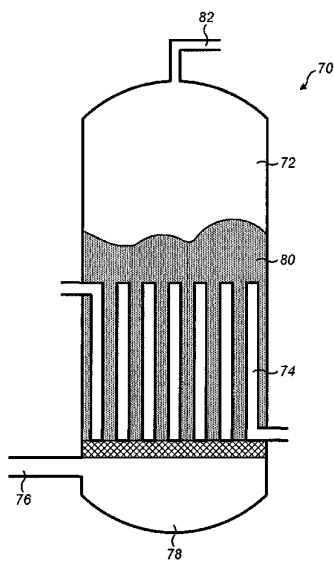
Фиг. 2



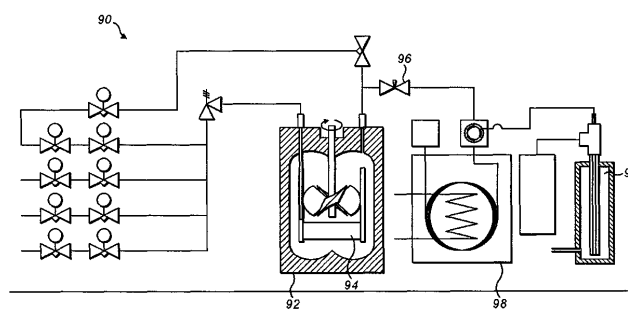
Фиг. 3



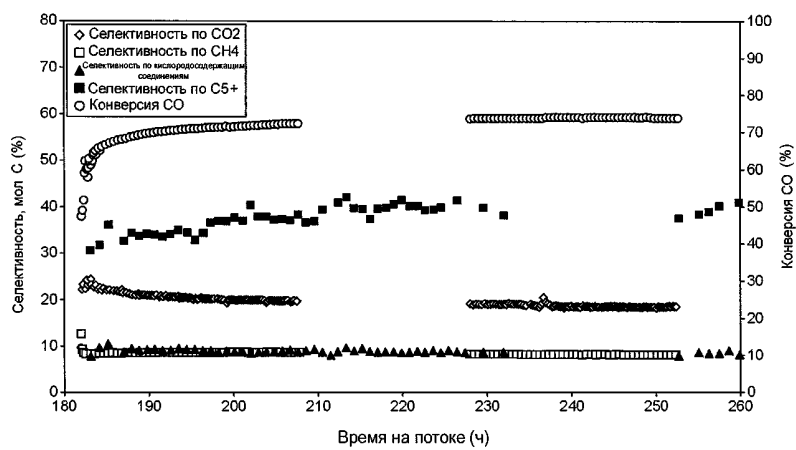
Фиг. 4



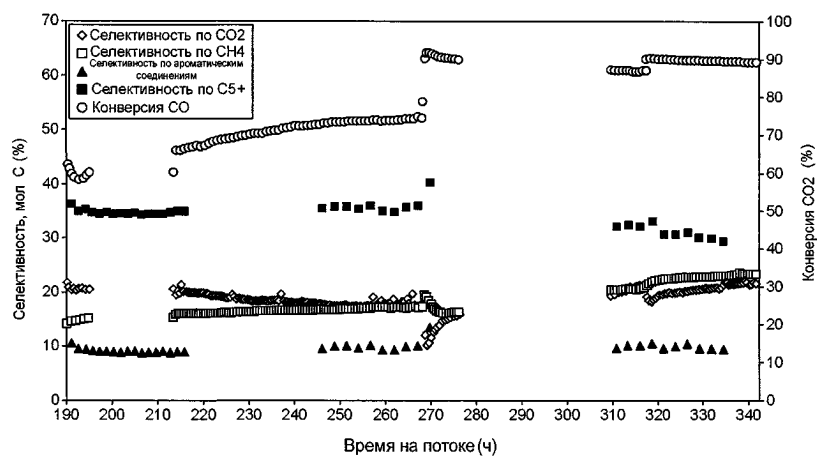
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2