



(51) МПК

**B01J 37/02** (2006.01)**B01J 23/70** (2006.01)**B01J 35/08** (2006.01)**C07C 5/10** (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2003101707/04, 21.01.2003

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.01.2003(30) Конвенционный приоритет:  
22.01.2002 (пп.1-13) DE 10202127.9

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2004

(45) Опубликовано: 27.02.2008 Бюл. № 6

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: US 20010012816 A1, 09.08.2001. RU  
2178397 C1, 20.01.2002. RU 2189376 C2,  
20.09.2002. JP 2000153163, 06.06.2000. US  
4198318, 15.04.1980.

Адрес для переписки:  
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ГЕЙЕР Райнхард (DE),  
ШЕДЕЛЬ Райнер (DE),  
БИРКЕ Петер (DE),  
ХУНОЛЬД Юрген (DE)

(73) Патентообладатель(и):

ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ МААТСХАППИЙ  
Б.В. (NL)

## (54) СФЕРИЧЕСКИЕ ВЫСОКОАКТИВНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА НОСИТЕЛЕ

(57) Реферат:

Изобретение относится к высокоактивным сферическим металлическим катализаторам на носителе. Описан способ получения формованных сферических металлических катализаторов на носителе с содержанием металла от 10-70 мас.%, сферический металлический катализатор и способ

гидрирования ароматических соединений, в котором ароматические соединения гидрируют с использованием сферического катализатора на носителе. Технический результат - высокая активность и селективность катализатора, высокая пористость и равномерное распределение пор по размерам. 3 н. и 10 з.п.ф-лы, 5 табл.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

**B01J 37/02** (2006.01)**B01J 23/70** (2006.01)**B01J 35/08** (2006.01)**C07C 5/10** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2003101707/04, 21.01.2003**(24) Effective date for property rights: **21.01.2003**(30) Priority:  
**22.01.2002 (cl.1-13) DE 10202127.9**(43) Application published: **10.08.2004**(45) Date of publication: **27.02.2008 Bull. 6**

Mail address:  
**129010, Moskva, ul. B.Spaskaja, 25, str.3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i  
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**GEJER Rajnkhart (DE),  
ShEDEL' Rajner (DE),  
BIRKE Peter (DE),  
KhUNOL'D Jurgen (DE)**

(73) Proprietor(s):

**ShELL INTERNEhShNL RISERCh MAATSKhAPPIJ  
B.V. (NL)**

**(54) SPHERICAL HIGH-ACTIVE SUPPORTED METAL CATALYSTS**

(57) Abstract:

FIELD: hydrogenation-dehydrogenation catalysts.

SUBSTANCE: invention relates to a method for preparing spherical supported metal catalysts with metal content from 10 to 70%, to spherical metal catalyst, to a process of hydrogenation of aromatic compounds wherein the latter are hydrogenised using spherical metal catalyst, and

to a process of hydrogenation of aromatic compounds wherein the latter are hydrogenised using spherical supported metal catalyst.

EFFECT: increased activity and selectivity of catalyst having high porosity and uniform pore size distribution.

13 cl, 5 tbl, 12 ex

Изобретение относится к сферическим металлическим катализаторам на носителе, к способу их получения, а также к способу гидрирования ароматических соединений.

При использовании катализаторов в реакторах с неподвижным слоем сферическая форма катализатора приводит к равномерному распределению его загрузки и тем самым к предотвращению образования нежелательных каналов.

Получение сферических катализаторов описано в литературе достаточно подробно. Многочисленные примеры получения оксидных носителей путем прикапывания гидрозолей защищены различными решениями: в US-PS 4198318 описано получение сферических  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -носителей путем прикапывания кислого гидрозоля в водный раствор аммиака в присутствии неионной поверхностно-активной среды. В DE 4035089 осуществляют прикапывание с помощью вибрирующей пластинчатой фильеры. В US 2001/0012816 A1 описано прикапывание смесей из растворов полисахарида с гидратизированными  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{ZrO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ - или  $\text{TiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -гелями или же с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{B}_2\text{O}_3$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ - или  $\text{Br}_2\text{O}_3$   $\text{SiO}_2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$ -гидратами в водный раствор ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ , или  $\text{Sr}^{2+}$ .

Все описанные до сих пор способы прикапывания относятся, однако, лишь к оксидным носителям. Способы прикапывания для получения металлических катализаторов на носителе с содержанием металла >10 мас.%, которые после прикапывания, сушки и возможного кальцинирования необходимо восстанавливать, до сих пор описаны не были.

Другим способом получения сферических катализаторов является гранулирование, не обеспечивающее, правда, единого размера сфер. Другими недостатками этого способа являются шероховатая поверхность сфер и неравномерное распределение размера пор по сечению сферы.

Далее сферические катализаторы могут быть получены за счет использования «сферонайзеров». При этом предварительно полученные формованные заготовки формуют на вращающейся пластине до получения сфер, как это описано на примере оксидных носителей в WO 99/58236. В этих способах пористость в сильной степени зависит от формования в экструдаты, а единообразие размера и формы сфер к тому же неудовлетворительно.

Задачей настоящего изобретения является получение высокоактивных металлических катализаторов на носителе для процессов гидрирования, которые имели бы единые размер и форму сфер, а также высокую дисперсность металла, высокую пористость и равномерное распределение пор по размерам.

Задачей настоящего изобретения является, кроме того, разработка способа получения таких катализаторов.

Поставленная техническая задача решается согласно изобретению посредством способа получения формованных сферических металлических катализаторов на носителе с содержанием металла от 10 до 70 мас.%, при этом растворенную или суспендированную в жидкой среде смесь, по меньшей мере, из одного полисахарида и, по меньшей мере, одного соединения железа, кобальта, никеля, меди или цинка из группы оксидов, гидроксидов, основных карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, цирконатов, алюминатов, титанатов, хромитов или алюмосиликатов металла прикапывают в раствор соли металла, ионы металла которого являются преимущественно также составной частью, по меньшей мере, одного выбранного соединения металла. В качестве раствора соли металла используют согласно изобретению предпочтительно соединения других многовалентных катионов, например  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Сферические формованные заготовки катализаторов, полученные в этом растворе соли металла из смеси, по истечении времени выдержки от 1 до 180 мин отделяют, сушат при температуре от 80 до 150°C и восстанавливают при температуре от 150 до 600°C. Затем формованные заготовки катализаторов предпочтительно стабилизируют известным образом.

Способом согласно изобретению получают сферические формованные заготовки катализаторов, имеющие единообразную сферическую форму. Полученные способом согласно изобретению катализаторы имеют дополнительно более высокий единообразный размер частиц.

По сравнению с катализаторами, полученными способами, известными из уровня техники, катализаторы, полученные способом согласно изобретению, имеют заметно увеличенный объем пор с заметно большим числом макропор размером свыше 50 нм. Согласно изобретению высокая доля макропор приводит к быстрому удалению

5 восстановительной воды из формованной заготовки катализатора. Особое преимущество способа согласно изобретению состоит поэтому также в очень высокой дисперсности металла восстановленных катализаторов.

Другое преимущество полученных согласно изобретению формованных заготовок катализаторов состоит в высокой даже после восстановления механической прочности при  
10 одновременно большом объеме пор.

За счет выбора, по меньшей мере, одного соединения железа, кобальта, никеля, меди или цинка в смеси и/или за счет соотношения твердых веществ этого соединения, по меньшей мере, с одним добавленным полисахаридом структуру пор полученных согласно изобретению катализаторов можно целенаправленно регулировать. Согласно изобретению  
15 предпочтительными являются соотношения твердых веществ (в расчете на остаток от прокаливания) 4-15, в частности от 4,4 до 8,5. Согласно изобретению в качестве полисахарида используют предпочтительно альгинат. Согласно изобретению в качестве жидкой среды используют предпочтительно воду.

В одной предпочтительной форме выполнения механическую прочность сфер повышают за счет, по меньшей мере, одной твердой и/или жидкой добавки, которую добавляют, по меньшей мере, к одному соединению железа, кобальта, никеля, меди или цинка преимущественно перед прикапыванием и которая действует в качестве связующего. Согласно изобретению используют предпочтительно, по меньшей мере, одну из следующих добавок: тилозу, бентонит, бемиты, каолин, силикагель, метилцеллюлозу, кремниевый  
25 золь и жидкое стекло. Согласно изобретению предпочтительными являются соотношения твердых веществ (в расчете на остаток от прокаливания), по меньшей мере, одного соединения железа, кобальта, никеля, меди или цинка, по меньшей мере, к одной добавке 4-14, в частности 10-12. В одном варианте за счет количества и природы добавок можно целенаправленно регулировать структуру пор полученных согласно изобретению  
30 катализаторов.

Согласно изобретению механическая прочность полученного катализатора определяется природой и концентрацией, по меньшей мере, одного иона металла в растворе соли металла, в частности, в капельной колонке.

Согласно изобретению для железных катализаторов на носителе предпочтительно  
35 используют растворы соли железа, для кобальтовых катализаторов на носителе - растворы соли кобальта, для никелевых катализаторов на носителе - растворы соли никеля, для медных катализаторов на носителе - растворы соли меди и для цинковых катализаторов на носителе - растворы соли цинка. Растворы солей металлов могут содержать также другие ионы многовалентных металлов или их смеси, в частности, таких металлов, как магний,  
40 кальций, стронций, барий, марганец, алюминий или хром, такие как  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  или  $Cr^{3+}$ .

В предпочтительной форме выполнения, по меньшей мере, одна соль металла в вышеназванном растворе присутствует в виде нитрата и/или ацетата металла. В одном варианте этой предпочтительной формы выполнения, по меньшей мере, одна соль  
45 металла присутствует в растворе в количестве 0,3-0,5 мас.%, предпочтительно 1-2 мас.%.  
50

В другой предпочтительной форме выполнения к металлам железо, кобальт, никель, медь и/или цинк дополнительно добавляют, по меньшей мере, один легирующий элемент из группы магний, кальций, марганец, молибден, хром, железо и цинк в количестве 1-5 мас.%, предпочтительно 1-3 мас.%. В особенно предпочтительной форме выполнения марганец добавляют для легирования в количестве 2 мас.%.  
50

В другой предпочтительной форме выполнения сферические формованные заготовки катализатора, полученные при получении катализатора в растворе соли металла, по истечении 1-180 мин отделяют от раствора, а затем сушат при температуре 80-150°C,

после чего сначала кальцинируют, прежде чем они будут восстановлены при температуре 150-600°C.

Преимущественно реакции восстановления и стабилизации высушенных или прокаленных катализаторов проводят в соответствии с уровнем техники, как это изложено в примерах выполнения.

В этой связи другим объектом настоящего изобретения является сферический металлический катализатор на носителе с названными выше свойствами, получаемый одним из способов согласно изобретению.

Другим объектом настоящего изобретения является способ гидрирования преимущественно замещенных и/или незамещенных ароматических соединений и/или их смесей, имеющих жидкую или газообразную форму, причем эти ароматические соединения гидрируют с использованием металлического катализатора на носителе согласно изобретению, полученного одним из способов согласно изобретению.

В связи с настоящим изобретением из нижеприведенных примеров выполнения следуют другие преимущества и другие варианты выполнения, причем поясняемые признаки могут быть использованы не только в указанных комбинациях, но и в других комбинациях или сами по себе.

Пример 1 (согласно изобретению)

0,6 л воды заливают в сосуд с мешалкой, а затем добавляют 9 г альгината натрия.

После полного растворения альгината при помешивании добавляют 5,7 г диоксида кремния в виде раствора натриевого жидкого стекла в концентрации 190 г SiO<sub>2</sub> на 1 л раствора. Полученный раствор продолжают помешивать 5 мин и вслед за этим в раствор вводят 200 г полученного обычным осаждением соединения никеля и диоксида кремния с остатком от прокаливания (2 ч при 800°C) в количестве 20 мас. % (соответствует 40 г твердого вещества в расчете на остаток от прокаливания).

Соотношение соединения металла (в расчете на остаток от прокаливания) и используемого альгината (твердого) в смеси составляет 4,4, а соотношение соединения металла и добавок 7.

Для получения текучей суспензии смесь (Slurry) гомогенизируют с использованием ультратурракса в течение 5 мин (500 об/мин), затем непрерывно закачивают в снабженную щелевыми отверстиями (диаметр 3 мм) керамическую капельную головку (объем около 300 мл) и из нее осуществляют прикапывание.

Прикапывание раствора происходит в жидкостную колонку, содержащую водный раствор нитрата никеля (1% никеля). Расстояние между капельной головкой и поверхностью жидкости составляет около 10 см, а общий объем раствора 1,5 л. Непосредственно после погружения капель в раствор никеля происходит гелеобразование. Равномерно формованные сферические частицы (шарики) осаждаются на дне емкости. После полного прикапывания полученный таким образом материал еще на 30 мин оставляют в растворе для полного отверждения.

Затем раствор декантируют и формованные частицы катализатора промывают примерно 5 л чистого конденсата.

Непосредственно после этого происходит сушка формованных заготовок при 130°C в течение 15 ч. После сушки сферический материал катализатора имеет весьма единообразную форму и размер.

Высушенный катализатор кальцинируют затем в подходящем интегральном реакторе в потоке азота при температуре около 350°C и после переналадки на водород (газовая нагрузка около 2000 об/об.ч) восстанавливают в течение 6 ч при температуре 400°C.

Стабилизация пиррофорного катализатора происходит затем с использованием воздушно-азотной смеси (начиная с концентрации O<sub>2</sub> от 0,1 до 2 об. %).

Полученный согласно изобретению катализатор содержит 58% никеля и имеет степень восстановления 75%. Металлическая поверхность никеля (определяемая хемосорбцией СО) составляет 50 м<sup>2</sup> на 1 г катализатора, средний размер кристаллита никеля 3 нм, а кажущаяся плотность 0,5 кг/л.

Катализатор согласно изобретению имеет, кроме того, высокое единообразие распределения частиц по размерам: средний диаметр составляет 2,15 мкм. Все частицы катализатора имеют диаметр от 2,0 до 2,3 мкм.

В табл.2 приведены показатели механической и физико-химической характеристик полученного согласно изобретению катализатора. Видно, что полученный катализатор отличается предельно высоким объемом пор при одновременно высокой прочности формованных заготовок катализатора.

Пример 2 (согласно изобретению)

В 0,6 л воды при помешивании растворяют 6 г альгината натрия, а затем добавляют 3,5 г оксида кремния в виде раствора кремниевого золя в концентрации 498 г SiO<sub>2</sub> на 1 л раствора. Примерно через 5 мин вводят 60 г высушенного распылением порошкообразного промежуточного продукта катализатора с остатком от прокаливания (2 ч при 800°C) 75% (соответствует 45 г твердого вещества в расчете на остаток от прокаливания), который известным образом получают путем совместного осаждения никеля, оксида алюминия и диоксида кремния с NaOH.

Используемый порошок имеет плотность около 0,3 кг/л и средний размер частиц около 8 мкм.

Соотношение соединения металла (в расчете на остаток от прокаливания) и используемого альгината (твердого) в смеси составляет 7,5, а соотношение соединения металла и добавок 13.

После гомогенизации суспензии посредством ультратурракса суспензию, как и в примере 1, прикалывают в водный раствор ацетата никеля (5% никеля). Прикапанный материал оставляют на 15 мин в растворе ацетата никеля.

После отделения этого раствора формованные заготовки катализатора сушат, а затем без кальцинирования восстанавливают в потоке водорода при температуре 380°C.

Стабилизация пирофорного катализатора происходит в смеси азота, воздуха и диоксида углерода известным образом. Содержание CO<sub>2</sub> в газовой смеси составляет 1 об.%.

Полученный согласно изобретению катализатор содержит 55% никеля и имеет степень восстановления 60%. Металлическая поверхность никеля (определяемая хемосорбцией СО) составляет 33 м<sup>2</sup> на 1 г катализатора, средний размер кристаллита никеля 2,1 нм, а кажущаяся плотность 0,5 кг/л.

Полученный катализатор имеет, кроме того, высокое единообразие распределения частиц по размерам со средним диаметром 2,6 мкм. Все частицы катализатора имеют при этом диаметр от 2,4 до 2,8 мкм.

Результаты механической и физико-химической характеристики катализатора 2 согласно изобретению также приведены в табл.2. Видно, что катализатор также отличается очень высоким объемом пор при одновременно хорошей прочности формованных заготовок.

Пример 3 (согласно изобретению)

В 0,6 л воды при помешивании растворяют 12 г альгината натрия, а затем добавляют механическую смесь, состоящую из 80 г полученного обычным образом порошкообразного, высушенного и кальцинированного никель-оксидаалюминиевого осажденного катализатора и 8 г бемита (Versal 250 фирмы UOP, остаток от прокаливания 74,7%, что соответствует 6 г твердого вещества в расчете на остаток от прокаливания). Оксидный исходный материал катализатора имеет кажущуюся плотность 0,8 кг/л и средний размер частиц 10 мкм.

Соотношение соединения металла (в расчете на остаток от прокаливания) и используемого альгината (твердого) в смеси составляет 6, а соотношение соединения металла и добавок 12.

Прикапываемую суспензию катализатора получают согласно примеру 1. Прикапывание раствора осуществляют в 3%-ный раствор нитрата никеля. Прикапанные частицы катализатора имеют при этом единообразные форму и размер.

После сушки и кальцинирования взятого материала катализатора осуществляют восстановление при 420°C в потоке водорода. Стабилизация сферических частиц катализатора происходит в описанных в примере 1 условиях.

Полученный согласно изобретению катализатор содержит 65% никеля и имеет степень восстановления 70%. Металлическая поверхность никеля (определяемая хемосорбцией СО) составляет 28 м<sup>2</sup> на 1 г катализатора, размер кристаллита никеля 3,7 нм, а кажущаяся плотность 0,75 кг/л.

5 Полученный катализатор имеет, кроме того, высокое единообразие распределения частиц по размерам. Средний размер частиц составляет 2 мкм. Все частицы катализатора имеют диаметр от 1,9 до 2,2 мкм.

Результаты механической и физико-химической характеристик катализатора 3 согласно изобретению приведены в табл.3.

10 Пример 4 (согласно изобретению)

В 0,6 л воды при помешивании растворяют 9 г альгината натрия, а затем добавляют 8 г обычного силикагеля с остатком от прокаливания 90%. После этого осуществляют дозирование 80 г порошкообразного, высушенного и кальцинированного кобальт-марганец-оксидтитанового осажденного катализатора с остатком от прокаливания около 95%, что  
15 соответствует 76,5 г твердого вещества в расчете на остаток от прокаливания. Порошкообразный исходный материал имеет размер частиц менее 63 мкм, а плотность составляет 0,8 кг/л.

Соотношение соединения металла (в расчете на остаток от прокаливания) и используемого альгината (твердого) составляет 8,5. Соотношение соединения металла и добавок составляет 10,6.

20 Прикапываемую суспензию катализатора получают согласно примеру 1. Прикапывание суспензии катализатора осуществляют в 1,5%-ный раствор нитрата кальция. Прикапываемые частицы имеют при этом равномерную и круглую форму.

После сушки и кальцинирования полученный материал катализатора имеет содержание  
25 кобальта 30% и содержание марганца 2%.

Катализатор согласно изобретению перед оценкой его каталитической пригодности для гидрирования замещенных ароматических соединений восстанавливают при температуре 400°C и стабилизируют известным образом.

30 При небольшом распределении частиц по размерам материал имеет средний размер частиц 2,1 мкм. Все частицы катализатора имеют при этом диаметр от 1,8 до 2,2 мкм.

Пример 5 (согласно изобретению)

В 0,3 л водного раствора натриевого жидкого стекла с содержанием SiO<sub>2</sub> 61 г на 1 л раствора, что соответствует 18,3 г SiO<sub>2</sub>, при помешивании добавляют 100 г высушенного распылением медь-диоксидкремниевый осажденный катализатор с остатком от  
35 прокаливания 73,5% (соответствует 73,5 г твердого вещества в расчете на остаток от прокаливания). После этого добавляют 300 г 2%-ного раствора альгината натрия, что соответствует 6 г альгината.

Соотношение соединения металла (в расчете на остаток от прокаливания) и используемого альгината (твердого) в смеси составляет 12,25, а соотношение соединения  
40 металла и добавок 4.

После гомогенизации суспензии ее нагревают при помешивании до 60°C и обрабатывают примерно 15 мин при этой температуре. После охлаждения однородной суспензии и последующей обработки ультратурраксом осуществляют прикапывание в 3%-  
45 ный раствор нитрата меди. По окончании прикапывания сферические частицы катализатора оставляют в растворе нитрата меди еще на 10 мин.

После отделения раствора нитрата меди и промывки полученного материала катализатора осуществляют сушку и кальцинирование.

Полученный катализатор имеет средний размер частиц 2 мкм и отличается  
50 единообразными размером и формой.

Вслед за кальцинированием катализатор восстанавливают в потоке азота и водорода (2% H<sub>2</sub>) при температуре 200°C, а затем стабилизируют в соответствии с примером 1.

Готовый катализатор содержит 65% меди и имеет степень восстановления 70%. Средний размер медных первичных частиц составляет 8,7 нм.

Катализатор согласно изобретению имеет, кроме того, хорошее единообразие распределения частиц по размерам. Все частицы катализатора имеют диаметр 1,8-2,1 мм, средний диаметр частиц составляет 1,9 мм, а кажущаяся плотность 0,4 кг/л.

Пример 6 (сравнительный катализатор)

5 Всушенный и размолотый никель-оксидкремниевый исходный материал со средним размером частиц 10 мкм и кажущейся плотностью 0,7 кг/л смешивают с тилозой в качестве связующего, а затем пептизируют в лабораторном смесителе с добавлением конденсационной воды, азотной кислоты и раствора кремниевого золя. Добавка тилозы составляет 2,5% в расчете на содержание твердого вещества смеси. По истечении  
10 времени смешивания 15 мин всю смесь формуют в лабораторном штранг-прессе с отрезным устройством в жгуты размером 3 мм.

Полученные влажные экструдаты перерабатывают в лабораторном сферонайзере (фирма «Калева», модель 120, Англия) в сферы. Полученный сферический материал высушивают вслед за этим при 130°C, и он имеет приведенный в табл.1 размер частиц.

15

| Таблица 1     |        |
|---------------|--------|
| Размер частиц | мас. % |
| >5            | -      |
| 4-5           | 0,1    |
| 3-4           | 10,7   |
| 2,5-3,0       | 39,9   |
| 2,0-2,5       | 25,8   |
| 1,6-2,0       | 16,1   |
| 1,0-1,6       | 7,4    |
| <1,0          | -      |

20

25 Помимо очень широкого разброса размеров частицы катализатора имеют разную и отчасти неравномерную сферическую форму.

Полученный материал катализатора восстанавливают затем при 400°C в потоке водорода и стабилизируют в стандартных условиях известным образом.

30

Полученный сравнительный катализатор содержит 55% никеля и имеет степень восстановления 75%. Металлическая поверхность никеля (определяемая хемосорбцией СО) составляет 30 м<sup>2</sup> на 1 г катализатора, средний размер кристаллита никеля 4,5 нм, а кажущаяся плотность 0,8 кг/л.

Катализатор имеет широкое распределение частиц по размерам с диаметрами 2-4 мм.

35

Другие показатели физико-химических характеристик полученного сравнительного катализатора приведены в табл.2. Видно, что сравнительный катализатор имеет заметно меньший объем пор с заметно меньшими макропорами выше 5 нм по сравнению с катализаторами, полученными согласно изобретению.

Пример 7 (сравнительный катализатор)

40

Всушенный и кальцинированный в соответствии с примером 4 кобальт-марганец-диоксидтитановый исходный материал катализатора формуют с добавлением графита в таблетки размером 3×3 мм. Вслед за формованием материал катализатора восстанавливают и стабилизируют, как это описано в примере 4.

Готовый катализатор имеет кажущуюся плотность 1,2 кг/л и предел прочности при сжатии 35 МПа.

45

Результаты физико-химических характеристик сравнительного катализатора приведены в табл.2.

Пример 8 (сравнительный катализатор)

50

Применяемый в примере 5 медь-диоксидкремниевый исходный материал катализатора кальцинируют при 350°C, затем пептизируют в подходящем смесительном агрегате с добавлением тилозы, конденсационной воды и азотной кислоты, после чего формуют в экструдаты (Trilobe-Extrudat) размером 1,6 мм трехлепестковой формы сечения. После сушки и кальцинирования формованных заготовок осуществляют восстановление и стабилизацию исходного материала в описанных в примере 5 условиях.

Готовый катализатор содержит 70% меди и имеет степень восстановления 75%.



Кажущаяся плотность составляет 0,85 кг/л, а размер кристаллита меди 9,2 нм.

Пример 9 (сравнительный катализатор)

Для оценки каталитической пригодности привлекают также стандартный сферический никель-алюмосиликатный катализатор со следующими физико-химическими показателями:

|                                   |         |
|-----------------------------------|---------|
| Содержание никеля (мас.%)         | 55      |
| Степень восстановления никеля (%) | 60      |
| Кажущаяся плотность (кг/л)        | 0,95    |
| Средний диаметр частиц (мм)       | 2,5     |
| Диапазон диаметров частиц (нм)    | 1,6-4,7 |
| Размер кристаллита никеля (нм)    | 5,1     |

Помимо очень широкого распределения частиц по размерам, этот катализатор имеет очень неоднородную сферическую форму. Так, помимо сферических частиц разного размера, он содержит также экструдаты и куски экструдатов.

Таблица 2  
Физико-химические и механические показатели полученных согласно изобретению и сравнительных катализаторов

| Катализатор  | Кажущаяся плотность (кг/л) | Износостойкость* (%) | Общий объем пор (см <sup>3</sup> ) | Объем пор >50 нм (см <sup>3</sup> /г) |
|--------------|----------------------------|----------------------|------------------------------------|---------------------------------------|
| 1 (изобр.)   | 0,5                        | 0,8                  | 0,84                               | 0,52                                  |
| 2 (изобр.)   | 0,4                        | 1,0                  | 0,95                               | 0,64                                  |
| 3 (изобр.)   | 0,75                       | 0,7                  | 0,60                               | 0,29                                  |
| 4 (изобр.)   | 0,5                        | 0,3                  | 0,45                               | 0,29                                  |
| 5 (изобр.)   | 0,4                        | 1,2                  | 0,82                               | 0,58                                  |
| 6 (сравнит.) | 0,8                        | 0,55                 | 0,30                               | 0,02                                  |
| 7 (сравнит.) | 1,2                        | 0,5                  | 0,27                               | 0,14                                  |
| 8 (сравнит.) | 0,85                       | 1,2                  | 0,30                               | 0,07                                  |
| 9 (сравнит.) | 0,95                       | 0,8                  | 0,35                               | 0,04                                  |

\* Стандартное испытание на износостойкость (роликовый тест, 25 г катализатора, 40 об/мин, 30 мин).

Пример 10 (гидрирование ароматических соединений никелевыми катализаторами на носителе)

Для каталитической характеристики никелевых катализаторов на носителе в примерах 1-3 по сравнению со сравнительными катализаторами в примерах 6-9 применяют гидрирование керосина в неподвижном слое посредством интегрального проточного реактора (внутренний диаметр 25 мм).

Помещенный объем катализатора составляет 50 мл. 50 мл объема катализатора помещают по 10 порций с 10 порциями SiC в объемном соотношении 1:1.

Перед каталитической реакцией катализаторы реактивируют в потоке водорода (50 л/ч) в течение 4 ч при 250°C. В качестве затравки применяют керосин с содержанием ароматических соединений 18 мас.% и содержанием серы 1,1 м.д. Условия реакции следующие:

|  |             |       |
|--|-------------|-------|
| Давление реакции   | 30 бар      |       |
| Температура реакции                                      | 85°C        | 100°C |
| Время реакции  | 40 ч        | 80 ч  |
| LHSV   | 1,3 мл/мл.ч |       |
| Объемное соотношение газ/продукт H <sub>2</sub> /керосин | 400:1       |       |

Результаты приведены в табл.3.

Таблица 3

| Катализатор  | Температура реакции 85°C                                |  | Температура реакции 100°C                               |  |
|--------------|---|--|---|--|
|              | Доля ароматических соединений в продукте реакции (м.д.) |  | Доля ароматических соединений в продукте реакции (м.д.) |  |
| 1 (изобр.)   | 1600  |  | 150   |  |
| 2 (изобр.)   | 1750  |  | 160   |  |
| 3 (изобр.)   | 1550  |  | 152   |  |
| 6 (сравнит.) | 2640  |  | 259   |  |
| 9 (сравнит.) | 3105  |  | 298   |  |

Сравнение результатов каталитического гидрирования показывает преимущество катализаторов согласно изобретению: степень гидрирования или разложение ароматических соединений в присутствии катализаторов согласно изобретению заметно

выше, чем у обычных катализаторов.

Пример 11 (гидрирование ароматических соединений кобальт-марганцевыми катализаторами на носителе)

Кобальт-марганец-диоксидтитановый катализатор (пример 4) подвергают каталитическому испытанию при гидрировании изокамфилпирокатехина до сандаловых спиртов. В качестве сравнительного катализатора испытывают гранулированный катализатор (пример 7) того же состава.

Каталитическое испытание осуществляют в неподвижном слое посредством интегрального проточного реактора (внутренний диаметр 25 мм). Используют объем катализатора 50 мл. 50 мл объема катализатора помещают по 10 порций с 10 порциями SiC в объемном соотношении 1:1.

Перед каталитической реакцией катализаторы реактивируют в потоке водорода (50 л/ч) в течение 3 ч при 300°C. В качестве затравки применяют смесь изокамфилпирокатехина и циклогексанола (1:1). Другие условия реакции следующие:

|   |             |
|---|-------------|
| Давление реакции  | 70 бар      |
| Температура реакции   | 220°C       |
| Время реакции   | 50 ч        |
| LHSV (изокамфилпирокатехин)   | 0,5 мл/мл.ч |
| Объемное соотношение газ/продукт H <sub>2</sub> /изокамфилпирокатехин | 4000:1      |

Результаты каталитических измерений приведены в табл.4.

| Катализатор  | Форма катализатора<br>Радиус пор | Выход сандалового спирта (%) | Выход углеводов (%) |
|--------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| 4 (изобр.)   | Сфера 2,1 мм                     | 82,1                         | 7,9                 |
| 7 (сравнит.) | Таблетка 3 мм                    | 68,9                         | 10,8                |

Результаты показывают, что катализатор согласно изобретению при том же химическом составе имеет более высокую активность и более высокую селективность, чем жгутообразный катализатор.

Пример 12 (гидрирование ароматических соединений медными катализаторами на носителе)

С помощью той же реакторной системы, что и в примере 11, каталитическую характеристику медь-диоксидкремниевый катализатора (пример 5) получают при гидрировании ацетофенона. В качестве сравнительного катализатора служит катализатор из примера 8. В качестве затравки применяют смесь из 70 мас.% ацетофенона и 30 мас.% метилфенилкарбинола. Другими условиями реакции являются следующие:

|   |             |
|---|-------------|
| Давление реакции  | 20 бар      |
| Температура реакции                                       | 80°C        |
| Время реакции   | 40 ч        |
| LHSV  | 0,5 мл/мл.ч |
| Объемное соотношение газ/продукт H <sub>2</sub> /затравка | 250:1       |

Результаты каталитических измерений приведены в табл.5.

| Катализатор  | Форма катализатора                      | Выход метилфенилкарбинола (%) |
|--------------|---|-------------------------------|
| 5 (изобр.)   | Сфера                                   | 76,4                          |
| 8 (сравнит.) | Экструдат трехлепестковой формы сечения | 66,9                          |

Результаты показывают, что катализатор согласно изобретению при том же химическом составе имеет более высокую активность, чем сравнительный катализатор.

#### Формула изобретения

1. Способ получения формованных сферических металлических катализаторов на носителе с содержанием металла от 10 до 70 мас.%, в котором

- растворенную в жидкой среде смесь альгината и, по меньшей мере, одного соединения металла, выбранного из группы, состоящей из

- а) оксидов металлов;
- б) силикатов металлов;
- в) алюминатов металлов;
- г) титанатов металлов;

5 д) алюмосиликата металлов;

таких как железо, кобальт, никель, медь или цинк, суспендированного в указанной среде прикалывают в раствор соли металла, состоящей, по меньшей мере, из одного многовалентного иона металла, выбранного из группы, состоящей из  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$ ;

10 - полученные в растворе соли металла сферические частицы катализатора по истечении времени выдерживания от 1 до 180 мин отделяют от него;

- сушат при температуре от 80 до 150°C;

- восстанавливают при температуре от 150 до 600°C.

15 2. Способ по п.1, причем раствор соли металла состоит, по меньшей мере, из одного иона металла, по меньшей мере, одного выбранного соединения металла.

3. Способ по пп.1 и 2, причем концентрация ионов металла составляет 0,3-5 мас.%, предпочтительно 1-2 мас.%.

4. Способ по одному из пп.1 и 2, причем раствор соли металла содержит в качестве анионов нитрат и/или ацетат.

20 5. Способ по п.1, причем в смесь вводят, по меньшей мере, одну добавку, действующую в качестве связующего.

6. Способ по п.5, причем добавка выбрана из группы, состоящей из тилозы, бентонита, бемита, каолина, силикагеля, кремниевого золя, метилцеллюлозы и жидкого стекла.

25 7. Способ по п.5 или 6, причем соотношение твердых веществ, находящихся в смеси, по меньшей мере, одного соединения металла и, по меньшей мере, одной добавки составляет 4-15 в расчете на остаток от прокаливания.

8. Способ по п.7, причем соотношение твердых веществ, находящихся в смеси, по меньшей мере, одного соединения металла и, по меньшей мере, одного полисахарида составляет 4-15 в расчете на остаток от прокаливания.

30 9. Способ по п.1, причем к смеси добавляют 0,1-5 мас.% одного или нескольких легирующих элементов.

10. Способ по п.9, причем легирующие элементы представляют собой Mg, Ca, Mn, Mo, Cr, Fe или Zn.

35 11. Способ по п.1, причем полученный сферический катализатор после сушки и перед восстановлением прокалывают при температуре 150-600°C.

12. Сферический металлический катализатор на носителе с содержанием металла от 10 до 70 мас.%, полученный способом по одному из пп.1-11.

40 13. Способ гидрирования ароматических соединений, в котором ароматические соединения гидрируют с использованием сферического металлического катализатора на носителе с содержанием металла от 10 до 70 мас.%, полученного способом по одному из пп.1-11.

45

50