



(51) МПК
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ(21)(22) Заявка: **2010136992/04, 05.02.2009**(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
05.02.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
05.02.2008 EP 08151077.8(43) Дата публикации заявки: **20.03.2012** Бюл. № 8(45) Опубликовано: **10.09.2013** Бюл. № 25(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **WO 2005105299 A1, 10.11.2005. US 5811365 A, 22.09.1998. WO 2007130908 A2, 15.11.2007. RU 2004134343 A, 20.04.2005. RU 2292238 C2, 27.01.2007. EP 261870 B1, 05.09.1990. JP 3689734 B2, 31.08.2005.**(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **06.09.2010**(86) Заявка РСТ:
NL 2009/050051 (05.02.2009)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/099328 (13.08.2009)

Адрес для переписки:

103735, Москва, ул.Ильинка, 5/2, ООО "Союзпатент", пат.пов. О.И.Воль, рег. № 1101

(72) Автор(ы):

БАЙЕНЗЕ Корнелис Роланд (NL)

(73) Патентообладатель(и):

БАСФ КЭТАЛИСТС ЛЛК (US)**(54) КАТАЛИЗАТОР ФИШЕРА-ТРОПША**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к катализатору, подходящему для использования при катализе реакции Фишера-Тропша. Описан катализатор, содержащий металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 масс.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора, причем среднеобъемный размер частиц катализатора составляет от 2 мкм до

менее чем 75 мкм. Описаны применение катализатора в способе Фишера-Тропша или при гидрировании функциональных групп и способ Фишера-Тропша. Технический эффект - улучшение механической стабильности катализатора при балансе между характеристиками активности катализатора и отделения его от реакционной смеси в результате фильтрования. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 1 табл., 6 пр.



(51) Int. Cl.
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 23/80 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2010136992/04, 05.02.2009**(24) Effective date for property rights:
05.02.2009

Priority:

(30) Convention priority:
05.02.2008 EP 08151077.8(43) Application published: **20.03.2012 Bull. 8**(45) Date of publication: **10.09.2013 Bull. 25**(85) Commencement of national phase: **06.09.2010**(86) PCT application:
NL 2009/050051 (05.02.2009)(87) PCT publication:
WO 2009/099328 (13.08.2009)

Mail address:

**103735, Moskva, ul. Il'inka, 5/2, OOO
"Sojuzpatent", pat.pov. O.I.Vol', reg. № 1101**

(72) Inventor(s):

BAJENZE Kornelis Roland (NL)

(73) Proprietor(s):

BASF KEHTALISTS LLK (US)**(54) FISCHER-TROPSCH CATALYST**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to a catalyst suitable for use in catalysis of a Fischer-Tropsch reaction. Described is a catalyst which contains cobalt metal deposited on zinc oxide and zirconium (IV) oxide in amount ranging from 0.5 to 2.5 wt % with respect to the metal, per mass of the calcined catalyst, wherein the volume-average

particle size of the catalyst ranges from 2 mcm to less than 75 mcm. Described is use of the catalyst in a Fischer-Tropsch method or when hydrogenating functional groups and a Fischer-Tropsch method.

EFFECT: improved mechanical stability of the catalyst with balance between catalyst activity properties and separation thereof from the reaction mixture by filtering.

16 cl, 1 tbl, 6 ex

Область техники, к которой относится изобретение

Изобретение относится к катализатору Фишера-Тропша, содержащему кобальт и цинк, а также к использованию такого катализатора в способе Фишера-Тропша.

Уровень техники

5 Катализатор, содержащий оксид кобальта и оксид цинка и предназначенный для использования в синтезе C₁-C₃ алифатических углеводородов, известен из документа US - A-4,039,302.

10 В документе WO-A-03/090925 описывается катализатор, включающий частицы соосажденных кобальта и цинка, при этом упомянутые частицы характеризуются среднеобъемным размером частиц, меньшим чем 150 мкм, и распределением частиц по размеру, где, по меньшей мере, 90% объема частиц катализатора имеют размер, соответствующий среднему размеру частиц с кратностью в диапазоне от 0,4 до 2,5.

15 Несмотря на улучшение данного катализатора в сопоставлении с ранее известными катализаторами все еще остается возможность для улучшения, в особенности в отношении баланса требуемых свойств, достигаемого, с одной стороны, между свойствами, необходимыми во время активации, и, с другой стороны, характеристиками истирания и активности во время осуществления процесса Фишера-Тропша.

20 В случае суспензионных катализаторов Фишера-Тропша всегда нужно поддерживать хороший баланс между характеристиками активности (эксплуатационные характеристики Фишера-Тропша) и разделения. В данном отношении (порошкообразный) катализатор должен обладать оптимизированным распределением частиц по размерам, обеспечивающим получение хороших характеристик массопереноса и разделения. Данные свойства не должны существенно изменяться во время осуществления технологического процесса для того, чтобы характеристики активности и разделения сохранялись бы в течение продолжительного периода времени.

30 Нанесенные на носитель кобальтовые катализаторы Фишера-Тропша предшествующего уровня техники в своей основе в общем случае имеют механически прочный носитель, который пропитывают кобальтовым раствором, а после этого высушивают, прокаливают и восстанавливают. В альтернативном варианте, механически прочная система носителя кобальта может быть осаждена в результате оптимизации условий проведения осаждения. Такие композиции механически стабильны как при активации катализатора в псевдооживленном слое, так и в суспензионном реакторе Фишера-Тропша, хотя истирание в реакторе Фишера-Тропша может привести к образованию частиц мелких фракций (субмикронных частиц), а следовательно, к возникновению проблем с разделением. Распределение частиц по размерам, предпочтительное для достижения хороших характеристик псевдооживления во время активации в псевдооживленном слое, в общем случае отличается от распределения частиц по размерам, необходимого и предпочтительного для способа Фишера-Тропша. Выбираемый размер частиц свежего катализатора всегда является компромиссом между данными двумя характеристиками.

45 Как было описано в различных патентах, катализатор может состоять из кобальта и оксида цинка. Однако, как также было указано, катализатор содержит один или несколько других компонентов, таких как один или несколько промоторов. Без приведения дополнительных примеров могут быть упомянуты промоторы, такие как рутений, гафний, платина, цирконий, палладий, рений, церий или лантан, обычно при атомном соотношении между кобальтом и промотором, достигающим вплоть до 10:1.

Какого-либо эффекта от использования промоторов в данных патентах не описано.

С учетом необходимости продолжительного использования, в том числе и в суровых условиях, существует потребность в катализаторе, характеризующемся улучшенной механической прочностью или (как ее результат) меньшим истиранием.

Раскрытие изобретения

Настоящее изобретение основано на удивительном открытии того, что использование в качестве промотора оксида циркония (IV) и/или оксида алюминия в конкретных ограниченных количествах в катализаторе Фишера-Тропша на основе кобальта и оксида цинка приводит к получению улучшенной механической прочности.

В соответствии с этим, изобретение относится к катализатору, подходящему для использования при катализе реакции Фишера-Тропша, при этом упомянутый катализатор содержит металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) и/или оксид алюминия в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 масс.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора.

В катализаторе изобретения могут быть использованы как оксид алюминия, так и оксид циркония, но предпочтительно использовать цирконий.

В одном предпочтительном варианте реализации количество оксида алюминия и/или оксида циркония находится в диапазоне от 0,8 до 2 масс.% в соответствии с приведенными ранее определениями. Как было установлено, при указанных количествах данных промоторов в стандартном испытании на истирание сохраняется средний размер частиц, и в комбинации с этим уменьшается количество частиц мелких фракций, как это продемонстрировано в примерах.

Катализатор, соответствующий настоящему изобретению, демонстрирует заметное уменьшение количества частиц мелких фракций, вызываемых проведением стандартного испытания на истирание, при этом упомянутое количество частиц мелких фракций характеризуется величиной Δ -минус 5 мкм, то есть, увеличением количества частиц, меньших чем 5 мкм. Данная величина в общем случае является меньшей чем 7,5%. Испытание определяют в примерах.

Дополнительная характеристика низкого истирания заключается в уменьшении среднего размера частиц, определяемом как уменьшение величины $d[v,0,5]$ или Δ - $d[v,0,5]$, меньшем, чем 2,5 мкм, где $d[v,0,5]$ представляет собой размер, меньший которого имеют 50% от объема частиц в объемном распределении кривой распределения частиц по размерам. Данная величина обычно относится к порошкообразному катализатору, характеризующемуся перед проведением стандартного испытания на истирание первоначальным средним размером частиц ($d[v,0,5]$) в диапазоне, достигающем вплоть до 75 мкм.

Как было установлено, катализатор, соответствующий изобретению, является в особенности привлекательным для использования в перемешиваемом суспензионном реакторе, барботажной реакторной колонне, петлевом реакторе или реакторе с псевдооживленным слоем.

Катализатор, соответствующий изобретению, демонстрирует очень привлекательные характеристики разделения и может, например, очень подходящим образом быть отделен от реакционной смеси в результате фильтрования.

Катализатор, соответствующий изобретению, характеризуется чрезвычайно хорошим балансом между характеристиками активности и разделения.

Предпочтительно среднеобъемный размер частиц катализатора является меньшим чем 75 мкм, более предпочтительно меньшим чем 50 мкм. Нижний предел не является в особенности критическим фактором при том условии, что он удовлетворит критерии

изобретения. Для практических целей предпочтительно, чтобы размер был бы, по меньшей мере, таким, чтобы частицы все еще могли бы быть отделены от жидкой реакционной смеси. В особенности подходящим является, например, катализатор, характеризующийся среднеобъемным размером частиц, равным 2 мкм и более. Очень хорошие результаты были достигнуты в случае катализатора, характеризующегося среднеобъемным размером частиц в диапазоне 2-50 мкм.

Среднеобъемный размер частиц и распределение частиц по размерам определяли при использовании аппарата Malvern MS2000, при помощи которого могут быть измерены распределения частиц по размерам в диапазоне от 0,01 мкм до 2000 мкм. Метод базируется на методике дифракции лазерного излучения при диспергировании твердого вещества (порошка) в воде. Суспензию прокачивают через измерительную ячейку, где регистрируют профиль рассеяния лазерного луча, проходящего через ячейку. После этого профиль рассеяния преобразуют в объемное распределение частиц по размерам для порошка в суспензии при использовании программного обеспечения для оборудования Malvern. Перед проведением измерений какой-либо ультразвуковой обработки не проводили.

Предпочтительно объем пор катализатора - согласно определению по адсорбции азота (N_2 -ВЕТ), измеренной при использовании аппарата Ankersmit Quantachrome Autosorb-6, после дегазации образца при 180°C до давления 3,3 Па (25 мторр) - по меньшей мере, в основном образован порами, имеющими диаметр в диапазоне 5-100 нм. Очень предпочтительным является вариант по существу отсутствия пор, имеющих диаметр, меньший чем 5 нм (в частности, порами, имеющими диаметр, меньший чем 5 нм, образованы менее чем 5% от объема пор). Как было установлено, такой катализатор демонстрирует в особенности хорошие характеристики диффузии для реагента и продукта. Как также было установлено, такой катализатор является высокоселективным при получении C_5^+ по способу Фишера-Тропша.

Очень хорошие результаты были достигнуты в случае катализатора, характеризующегося объемом пор, меньшим чем 0,6 мл/г. Объем пор предпочтительно составляет, по меньшей мере, 0,05 мл/г. В частности подходящим является катализатор, характеризующийся объемом пор, меньшим чем 0,5 мл/г.

Как было установлено, такой катализатор демонстрирует в особенности хорошие характеристики физической прочности, что выгодно при применении в различных типах реакторов, включающих суспензионные реакторы, петлевые реакторы, барботажные реакторные колонны и реакторы с псевдооживленным слоем.

Основой катализатора изобретения является кобальт на оксиде цинка. Композиция катализатора может варьироваться в широких пределах, где специалист в соответствующей области техники должен знать то, как определить данную композицию в зависимости от предполагаемого назначения. Предпочтительно атомное отношение цинка к кобальту находится в диапазоне от 75 до 0,1, предпочтительно от 40 до 0,1, а более предпочтительно в диапазоне от 20 до 0,3.

Очень хорошие результаты были получены в случае катализатора, соответствующего изобретению, который по существу не содержит натрия. Как было установлено, катализатор, содержащий относительно большое количество натрия, характеризуется уменьшенной прочностью. Кроме того, как было установлено, присутствие натрия является неблагоприятным для активности катализатора, уменьшая его активность в способе Фишера-Тропша. Поэтому предпочтительным является катализатор, характеризующийся уровнем содержания натрия, меньшим чем 0,5 масс.%, более предпочтительно находящимся в диапазоне от 0 до 0,15 масс.%,

еще более предпочтительно от 0 до 0,05 масс.%, при расчете на массу катализатора.

Очень хорошие результаты были достигнуты в случае катализатора, соответствующего изобретению, характеризующегося низким уровнем содержания меди или по существу не содержащего меди. Медь может стимулировать прохождение побочных реакций, таких как образование спирта в результате гидрирования кетона, альдегида или карбоновой кислоты, что обычно предпочтительно избегают или подавляют, в особенности в способе Фишера-Тропша. Уровень содержания меди предпочтительно является меньшим чем 2 масс.%, более предпочтительно находящимся в диапазоне от 0 до 0,5 масс.%, еще более предпочтительно от 0 до 0,2 масс.%, при расчете на массу катализатора.

Получение катализатора настоящего изобретения, содержащего кобальт и оксид цинка и промотор на основе оксида алюминия и/или оксида циркония (IV), может быть проведено в результате соосаждения ионов кобальта и цинка совместно с ионами промотора.

Для получения катализатора, обладающего специфической структурой, доступными являются различные варианты.

Очень хорошо подходящий способ базируется на способе, описанном в документе WO 03/090925, причем способ модифицируют таким образом, чтобы получить структуру настоящего изобретения. Это может быть, например, осуществлено в результате изменения скорости перемешивания или скорости нагнетания раствора (растворов) в реакционную емкость или в результате использования других типов перемешивания. Поскольку частицы катализатора настоящего изобретения в общем случае являются меньшими и характеризуются другим распределением частиц по размерам в сопоставлении с тем, что имеет место в упомянутом документе, предпочтительными являются более высокие скорости перемешивания, более короткое время введения в контакт и/или более высокие скорости нагнетания.

В альтернативном варианте, можно получить первые частицы, которые попадают в диапазоны документа WO 03/090925, после чего частицы измельчают для получения катализатора изобретения, например в результате проведения ультразвуковой обработки или другой измельчающей обработки.

В общем случае способ включает способ соосаждения, в котором кислотный раствор, содержащий ионы цинка и ионы кобальта, и щелочной раствор подают в реактор, содержащий водную среду, предпочтительно воду или водный раствор, где кислотный раствор и щелочной раствор в водной среде вводят в контакт и получают осадок, содержащий кобальт и цинк. После этого осадок отделяют от водной среды (которая совместно с осадком может образовывать суспензию). После этого отделенный осадок, содержащий кобальт и цинк, высушивают и могут подвергнуть последующей обработке, например прокаливанию и тому подобному, для получения упомянутого катализатора.

Ионы промотора предпочтительно включают в кислотный раствор. В качестве предшественников промоторов предпочтительно используют соли ионов промоторов, растворимые в кислой среде ($\text{pH} < 5$), такие как нитрат циркония (IV) или ZrCl_4 в случае катализаторов, промотированных цирконием, или гидратированный сульфат алюминия для получения катализаторов, промотированных алюминием.

Комбинацию из кислотного раствора и щелочного раствора предпочтительно выбирают такой, чтобы компоненты кислотного раствора и щелочного раствора были бы растворимыми в водной среде, но чтобы кобальт и цинк и возможный

5 промотор осаждались бы в случае их введения в контакт со щелочным раствором при одновременном по существу сохранении в растворе противоионов цинка, кобальта и возможного промотора. Специалисты в соответствующей области техники должны
5 знать то, как выбрать надлежащие условия, такие как тип противоиона и концентрации для каждого из компонентов.

Как было установлено, данный способ является в особенности подходящим для использования при получении описывавшегося ранее катализатора.

10 Предпочтительно осаждение частиц проводят при по существу постоянном значении рН, в частности, при значении рН, варьирующемся, самое большее, на $\pm 0,2$ единицы рН в окрестности заданного значения. Таким образом, как было установлено, можно получить предшественника катализатора, демонстрирующего
очень привлекательные характеристики сыпучести и хорошие параметры
15 механической прочности.

15 Предпочтительно щелочной раствор и кислотный раствор подают в реактор одновременно (из отдельных каналов).

Кобальт в выделенном и высушенном осадке или прокаленном продукте при необходимости восстанавливают до металлического кобальта.

20 Подходящие источники ионов цинка и, соответственно, ионов кобальта включают их соли, которые являются растворимыми с достаточной концентрацией в кислотном растворе и в воде. Предпочтительные примеры таких солей включают нитрат цинка, соответственно, нитрат кобальта, и ацетат цинка, соответственно, ацетат кобальта, и
25 другие неорганические или органические соли кобальта, соответственно, цинка, которые характеризуются подобной растворимостью в кислотном растворе.

Компоненты, подходящие для использования при соосаждении с присутствующими ионами кобальта и ионами цинка, представляют собой неорганические соли и органические соли, которые являются растворимыми с достаточной концентрацией в
30 водном щелочном растворе, такие как гидроксиды, карбонаты, мочевины, изоцианаты и любая другая соль, которая может быть использована в качестве источника основания, и которая может быть растворена в воде или в щелочном растворе.

Предпочтительные примеры таких солей включают карбонат аммония, бикарбонат аммония и другие неорганические или органические соли карбоната, которые
35 характеризуются, по меньшей мере, подобной растворимостью в щелочном растворе.

Значение рН кислотного раствора предпочтительно находится в диапазоне 1-5. Значение рН щелочного раствора предпочтительно находится в диапазоне 6-14. Значение рН в водной среде (где протекает соосаждение) предпочтительно находится
40 в диапазоне 4-9 в зависимости от типа солей предшественников, используемых в качестве источника кобальта, цинка, и щелочного компонента (компонентов).

Температуру во время процесса соосаждения предпочтительно выбирают в диапазоне 5-98°C, более предпочтительно в диапазоне 25-80°C.

45 Кроме того, настоящее изобретение относится к использованию катализатора, соответствующего изобретению, в суспензионном реакторе, петлевом реакторе, барботажной реакторной колонне или реакторе с псевдоожиженным слоем. Кроме того, настоящее изобретение относится к использованию катализатора, соответствующего изобретению, в способе Фишера-Тропша или способе
50 гидрирования функциональных групп, таком как в случае гидрирования нитрилов до аминов.

Изобретение дополнительно иллюстрируется следующими далее примерами.

ПРИМЕР 1. Получение катализатора

Раствор металла (1000 мл), содержащий 21,0 г/л кобальта, 62,8 г/л цинка и приблизительно 1,8 г/л циркония, получали в результате растворения 103,8 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 285,5 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 5,3 г/л $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 1000 мл деминерализованной воды. Основной раствор получали в результате растворения 142 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 1000 мл деминерализованной воды. Растворы металла и основания одновременно нагнетали при равных расходах (1000 мл/час) в хорошо перемешиваемую осадительную емкость с перегородками, содержащую 1750 мл деминерализованной воды. Температуру во время осаждения выдерживали равной 75°C. Подводимая мощность (N) составляла 105 кВт, что рассчитывали при использовании формулы

$$N = \frac{k \times \rho \times n^3 \times d^5}{V}$$

где:

N - подводимая мощность турбинной мешалки (Ватт),

k - коэффициент б для турбинной мешалки,

ρ - плотность перемешиваемой жидкости (кг/м³),

n - угловая скорость вращения при перемешивании (сек⁻¹),

d - диаметр перемешивающего устройства (м),

V - объем осадительной емкости (л).

Значение pH выдерживали постоянным на уровне pH 6,0 в результате подачи кислотного раствора и щелочного раствора при равных скоростях добавления. Получающийся в результате осадок промывали деминерализованной водой и высушивали в течение ночи при 110°C. Высушенный катализатор при 150°C/час нагревали от комнатной температуры до 500°C и прокаливали в течение 5 часов при 500°C. Свойства прокаленного катализатора суммарно представлены в таблице 1.

ПРИМЕР 2

Раствор металла (1000 мл), содержащий 21,0 г/л кобальта, 63,5 г/л цинка и 1,0 г/л Al, получали в результате растворения 103,8 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 289,0 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и 13,9 г/л $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1000 мл деминерализованной воды. Основной раствор получали в результате растворения 146 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 1000 мл деминерализованной воды.

Растворы металла и основания одновременно нагнетали при равных расходах (1000 мл/час) в тех же самых условиях, что и описывавшиеся для примера 1. Значение pH выдерживали постоянным на уровне pH 6,4 в результате подачи кислотного раствора и щелочного раствора при равных скоростях добавления. Получающийся в результате осадок промывали деминерализованной водой и высушивали в течение ночи при 110°C. Высушенный катализатор при 150°C/час нагревали от комнатной температуры до 500°C и прокаливали в течение 5 часов при 500°C. Свойства прокаленного катализатора суммарно представлены в таблице 1.

ПРИМЕР 3 (Сравнительный)

Раствор металла (1000 мл), содержащий 21,0 г/л кобальта и 64,3 г/л цинка, получали в результате растворения 103,8 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 292,3 г $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1000 мл деминерализованной воды. Основной раствор получали в результате растворения 146 г $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ в 1000 мл деминерализованной воды. Растворы металла и основания одновременно нагнетали при равных расходах (1000 мл/час) в тех же самых условиях, что и описывавшиеся для примера 1. Значение pH выдерживали постоянным на уровне pH 6,3 в результате подачи кислотного раствора и щелочного раствора при равных скоростях добавления. Получающийся в результате осадок промывали

деминерализованной водой и высушивали в течение ночи при 110°C. Высушенный катализатор при 150°C/час нагревали от комнатной температуры до 500°C и прокаливали в течение 5 часов при 500°C. Свойства прокаленного катализатора суммарно представлены в таблице 1.

5 ПРИМЕР 4. Измерение распределения частиц по размерам

Распределение частиц по размерам для катализатора, соответствующего изобретению, измеряли при использовании аппарата Malvern MS2000, при помощи которого могут быть измерены распределение частиц по размерам в диапазоне от 0,01
10 мкм до 2000 мкм. Метод базируется на методике дифракции лазерного излучения при диспергировании твердого вещества (порошка) в воде. Суспензию прокачивают через измерительную ячейку, где регистрируют профиль рассеяния лазерного луча, проходящего через ячейку. После этого профиль рассеяния преобразуют в объемное
15 распределение частиц по размерам для порошка в суспензии при использовании программного обеспечения для оборудования Malvern.

Из распределения частиц по размерам рассчитывают конкретные величины, описывающие объемное распределение частиц по размерам для порошка, такие как:

- $D[v,0,9]$ = размер частиц (мкм), меньший которого имеют 90% частиц.

20 - $D[v,0,5]$ = размер частиц (мкм), меньший которого имеют 50% частиц, также называемый средним распределением частиц по размерам.

- $D[v,0,1]$ = размер частиц (мкм), меньший которого имеют 10% частиц.

Из вышеупомянутых величин также рассчитывают и разброс, который определяют
25 следующим образом:

$$30 \text{ Разброс} = \frac{D[v,0,9] - D[v,0,1]}{D[v,0,5]}$$

Разброс, собственно говоря, представляет собой меру ширины распределения частиц по размерам, низкое значение разброса обозначает узкое распределение частиц
30 по размерам.

ПРИМЕР 5. Испытание на струйное истирание

Испытания на струйное истирание использовали для определения механической прочности порошкообразных катализаторов. Во время данного испытания
35 высокоскоростной поток азота вводят через узкое отверстие (диафрагму, диаметром 0,5 мм) в центре нижней части трубы из нержавеющей стали и, таким образом, подают через слой частиц катализатора. Вследствие очень высокой линейной скорости потока азота частицы начинают перемещаться и подвергаться
40 псевдооживлению и начинают сталкиваться с металлической стенкой трубы, что в результате приводит к возникновению конкретной степени истирания, таким образом, вызывая образование частиц мелких фракций. Испытания на струйное истирание проводили в однойдюймовой трубе (длиной 1,55 метра, внутренним диаметром 25,5
45 мм), снабженной устройством мембранного фильтра в верхней части трубы.

Использовали микрофильтры Schleicher & Schuell (ME 24, 0,2 мкм, диаметром 142 мм). Трубу соединяют с системой подачи потока азота, где давление на входе
45 контролируется и выдерживают равным 4 бар.

В трубу загружают $20 \pm 0,1$ г катализатора. Катализатор обрабатывают в результате установления расхода азота через диафрагму (диаметром 0,5 мм) равным 5,4 л/мин и
50 проведения псевдооживляющей обработки в течение в точности одного часа.

Истирание определяют в результате измерения распределения частиц по размерам до и после испытания на струйное истирание по методу светорассеяния Malvern в жидкой фазе, где количественные величины истирания производят из изменения среднего

размера частиц (величины $\Delta-D[v,0,5]$) и увеличения количества частиц мелких фракций в катализаторе, определяемого как увеличение количества частиц, меньших чем 5 мкм (Δ -минус 5 мкм) во время испытаний на струйное истирание.

ПРИМЕР 6. Данные по характеристикам катализатора и параметры истирания

В таблице 1 описываются свойства катализатора, соответствующего изобретению, (пример 1) в сопоставлении с катализатором предшествующего уровня техники (пример 2).

Таблица 1

Данные по анализу и истиранию для промотированных катализаторов Co/ZnO.

		Катализатор, соответствующий данному изобретению, (пример 1)	Катализатор, соответствующий данному изобретению, (пример 2)	Сравнительный катализатор (пример 3)
Уровень содержания кобальта	% (масс.)	16,6	20,0	17,9
Уровень содержания циркония	% (масс.)	1,2	-	-
Уровень содержания алюминия	% (масс.)	-	0,91	-

Площадь удельной поверхности согласно методу BET	м ² /г	28	35	23
Объем пор, определенный при использовании N ₂	мл/г	0,19	0,26	0,22
Испытание на струйное истирание:				
Δ -минус 5 мкм	(%)	+5,2	+4,1	+9,3
$\Delta-d[v,0,5]^*$	мкм	-0,4	-2,1	-6,6

*) $d[v,0,5]$ = средний размер частиц у объемного распределения частиц по размерам.

Формула изобретения

1. Катализатор, подходящий для использования при катализе реакции Фишера-Тропша, содержащий металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 мас.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора, причем среднеобъемный размер частиц катализатора составляет от 2 мкм до менее чем 75 мкм.

2. Катализатор по п.1, в котором количество циркония находится в диапазоне от 0,8 до 2 мас.%.

3. Катализатор по п.1, в котором отношение количества цинка к количеству кобальта (при расчете на металл) находится в диапазоне от 75 до 0,1, предпочтительно от 20 до 0,3.

4. Катализатор по п.2, в котором отношение количества цинка к количеству кобальта (при расчете на металл) находится в диапазоне от 75 до 0,1, предпочтительно от 20 до 0,3.

5. Катализатор по любому из пп.1-4, в котором количество цинка находится в диапазоне от 5 до 90 мас.%, а количество кобальта находится в диапазоне от 1 до 25 мас.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора.

6. Катализатор по любому из пп.1-4, в котором величина Δ -минус 5 мкм (определенная в настоящем документе) составляет <7,5%.

7. Катализатор по п.5, в котором величина Δ -минус 5 мкм (определенная в настоящем документе) составляет $<7,5\%$.

8. Катализатор по любому из пп.1-4, 7, в котором величина Δ -d[v,0,5] (определенная в настоящем документе) составляет $<2,5$ мкм.

5 9. Катализатор по п.5, в котором величина Δ -d[v,0,5] (определенная в настоящем документе) составляет $<2,5$ мкм.

10. Катализатор по п.6, в котором величина Δ -d[v,0,5] (определенная в настоящем документе) составляет $<2,5$ мкм.

10 11. Катализатор по любому из пп.1-4, 7, 9, 10, содержащий металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 мас.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора.

15 12. Катализатор по п.5, содержащий металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 мас.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора.

20 13. Катализатор по п.6, содержащий металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 мас.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора.

14. Катализатор по п.8, содержащий металлический кобальт, нанесенный на оксид цинка, и оксид циркония (IV) в количестве в диапазоне от 0,5 до 2,5 мас.% при расчете на металл, приходящийся на массу прокаленного катализатора.

25 15. Применение катализатора по любому из пп.1-14 в способе Фишера-Тропша или при гидрировании функциональных групп.

16. Способ Фишера-Тропша, отличающийся тем, что используют катализатор по любому из пп.1-14.

30

35

40

45

50