



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **130876** (13) **C2**
(51) МПК (2026.01)**B01J 21/06** (2006.01)**B01J 23/83** (2006.01)**B01J 23/75** (2006.01)**B01J 37/02** (2006.01)**C10G 2/00****B01J 35/63** (2024.01)**B01J 35/00****B01J 35/64** (2024.01)**B01J 35/61** (2024.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2023 00253	(72) Винахідник(и):	Мерсер Річард (GB)
(22) Дата подання заявки:	04.08.2021	(73) Володілець (володільці):	ДЖОНСОН МЕТТЮ ПАБЛІК ЛІМІТЕД КОМПАНІ,
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	04.06.2026		5th Floor, 25 Farringdon Street, London EC4A 4AB, United Kingdom (GB)
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	2014184.2	(74) Представник:	Петошевіч Діна Анатоліївна, реєстр. №284
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	09.09.2020	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2017/009428 A1, 19.01.2017 WO 2016/011299 A1, 21.01.2016 WO 2012/107718 A2, 16.08.2012 WO 2012/153218 A1, 15.11.2012 JP S63236543 A, 03.10.1988
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заяву:	GB		
(41) Публікація відомостей про заяву:	18.10.2023, Бюл.№ 42		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	03.06.2026, Бюл.№ 22		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/GB2021/052006, 04.08.2021		

(54) МОДИФІКОВАНІ НОСІЇ КАТАЛІЗАТОРА ТА КАТАЛІЗАТОРИ, ЯКІ ВОНИ ПЕРЕНОСЯТЬ**(57) Реферат:**

Описаний модифікований носій каталізатора в формі частинок діоксиду титану з об'ємним медіанним діаметром $D[v,0.5]$ у діапазоні 100-1000 мкм, модифікований одним або більше тугоплавкими оксидами металів, вибраних із групи, що складається з цирконію, лантану, церію, ітрію і неодиму, причому загальний вміст тугоплавкого оксиду в модифікованому носії каталізатора знаходиться в діапазоні від 1,5 до 8,5 мас. %, і модифікований носій каталізатора має об'єм пор у діапазоні від 0,2 до 0,6 см³/г та середній діаметр пор у діапазоні від 30 до 60 нм. Модифікований носій каталізатора може бути використаний для отримання кобальтових каталізаторів Фішера-Тропша, придатних для використання в процесах із нерухомим шаром.

UA 130876 C2

Цей винахід стосується матеріалів модифікованих носіїв каталізатора і попередників кобальтовмісного каталізатора Фішера - Тропша, і каталізаторів, які вони переносять.

Каталізатори Фішера - Тропша з номінальним діаметром менше приблизно 1 мм забезпечують можливість високих швидкостей реакції та покращеної селективності до вуглеводнів C5+. Такі каталізатори зазвичай використовують у суспендованому стані, зокрема, у суспензійному барботажному колонному реакторі, оскільки їх використання в нерухомому шарі в промислових масштабах зазвичай вважається недоцільним через неприйнятно високий перепад тиску. У WO2012/146903 A1 розкривається процес Фішера - Тропша з використанням дрібнодисперсного каталізатора в нерухомому шарі, причому каталізатор розміщують усередині множини контейнерів для каталізатора, розташованих усередині реакційних трубок із зовнішнім охолодженням. Частинки каталізатора можуть мати діаметр від приблизно 100 мкм до приблизно 1 мм.

Діоксидтитанові мікросфери є ідеальним носієм для нерухомого шару кобальтових каталізаторів Фішера - Тропша, оскільки вони можуть мати правильну форму, по суті не містять отруйних речовин і можуть мати великий медіанний діаметр пор, що сприяє зростанню довгих вуглеводневих ланцюгів на невеликих добре диспергованих кристалітах кобальту.

Однак, міцність діоксидтитанових мікросфер може бути нижчою, ніж у інших носіїв, і під час прожарювання за високої температури з метою підвищення міцності об'єм пор швидко зменшується й анатаз перетворюється на рутил. Ці зміни є небажаними, оскільки вони можуть впливати на здатність носія утримувати кристаліти кобальту в порах, що, у свою чергу, впливає на активність і селективність каталізатора. Крім того, діоксидтитанові мікросфери зазвичай виготовляють із діоксидтитанових частинок, утворених шляхом гідролізу тетрахлориду титану в полум'ї, в результаті якого отримують мікросфери з високим вмістом хлориду, що створює ризик корозійного розтріскування під напругою аустенітної нержавіючої сталі, яку зазвичай використовують в обладнанні для виробництва каталізаторів.

Несподівано було виявлено, що модифікація діоксидтитанових мікросфер невеликими кількостями певних оксидів тугоплавких металів призводить до підвищення міцності зі збереженням структури пор, необхідних для створення ефективного каталізатора Фішера - Тропша. Крім того, несподівано було виявлено, що ці модифіковані носії мають підвищену каталітичну активність у порівнянні з немодифікованими діоксидтитановими носіями. Також було виявлено, що вміст хлоридів у модифікованих носіях значно знижений.

Відповідно в цьому винаході запропонований модифікований носій каталізатора в формі частинок діоксиду титану з об'ємним медіанним діаметром у діапазоні 100–1000 мкм, модифікований одним або більше оксидами тугоплавких металів, вибраних із групи, що складається з цирконію, лантану, церію, ітрію і неодиму, причому загальний вміст тугоплавкого оксиду в модифікованому носії каталізатора знаходиться в діапазоні від 0,1 до 15 % за масою, і модифікований носій каталізатора має об'єм пор у діапазоні від 0,2 до 0,6 см³/г та середній діаметр пор у діапазоні від 30 до 60 нм.

У цьому винаході також запропонований попередник каталізатора, що містить кристаліти оксиду кобальту, розташовані в порах модифікованого носія каталізатора.

У цьому винаході також запропонований каталізатор, що містить кристаліти металічного кобальту, розташовані в порах модифікованого носія каталізатора.

У цьому винаході також запропонований спосіб отримання модифікованого носія каталізатора, який включає етапи просочення частинок діоксиду титану з об'ємним медіанним діаметром у діапазоні 100–1000 мкм розчином одного або більше металів, вибраних із групи, що складається з цирконію, лантану, церію, ітрію та неодиму, і висушування та прожарювання просоченого діоксидтитанового носія з утворенням модифікованого оксидом тугоплавкого металу діоксидтитанового носія, який містить тугоплавкий оксид у діапазоні від 0,1 % до 15 % за масою.

У цьому винаході також запропонований спосіб отримання попередника каталізатора, який включає етапи просочення модифікованого діоксидтитанового носія сполукою кобальту, і сушіння та прожарювання просоченого модифікованого діоксидтитанового носія з утворенням кристалітів оксиду кобальту в порах модифікованого діоксидтитанового носія.

У цьому винаході також запропонована комбінація попередника каталізатора або каталізатора, розміщеного в тримачі каталізатора, придатному для використання в реакційній трубці реактора або всередині каналів у мікроканалному реакторі.

У цьому винаході також запропоноване використання попередника каталізатора, каталізатора або комбінації в реакторі в процесі для отримання вуглеводнів із синтез-газу, що містить водень і монооксид вуглецю.

Модифікований носій каталізатора, попередник каталізатора, каталізатор і комбінація, зокрема, є придатними для використання в процесі Фішера - Тропша для синтезу вуглеводнів із синтез-газу, що містить водень і монооксид вуглецю.

Термін "діоксид титану" відноситься до речовини TiO_2 .

Об'ємний медіанний діаметр $D[v, 0,5]$ модифікованого діоксидтитанового носія знаходиться в діапазоні 100–1000 мкм, але переважно в діапазоні 300–900 мкм, більш переважно 350–650 мкм і найбільш переважно 400–500 мкм. Визначення терміну "об'ємний медіанний діаметр $D[v, 0,5]$ ", який іноді називають "D50" або "D0,5", надав д-р Алан Роул у статті "Basic Principles of Particle Size Analysis", доступ до якої надано компанією Malvern Instruments Ltd, м. Малверн, Сполучене Королівство (www.malvern.co.uk), і він розраховується на основі аналізу розміру частинок, який зручно проводити за допомогою лазерної дифракції, наприклад, за використання Malvern Mastersizer™. Розміри частинок відповідно визначають згідно з ASTM D4464.

Частинки діоксиду титану, які використовують для отримання модифікованого носія каталізатора, є комерційно доступними або можуть бути легко отримані з комерційно доступних діоксидтитанових порошків. Комерційно доступні діоксидтитанові порошки зазвичай мають частинки дуже малого розміру, зазвичай менше приблизно 5 мікрометрів, тому діоксидтитановий носій, який використовують для отримання модифікованого носія каталізатора, може містити агломерати таких діоксидтитанових порошків. Ці агломерати можуть бути утворені із застосуванням будь-якої відповідної технології формування, яка дозволяє отримувати сфери, наприклад, такої як сушіння розпиленням, гранулювання, гранулювання розпиленням, крапельне лиття або екструзія/сферонізація.

Модифікований діоксидтитановий носій каталізатора отримують з немодифікованих частинок діоксиду титану шляхом просочення, тому розмір частинок модифікованого діоксидтитанового носія каталізатора є таким самим, що й розмір частинок немодифікованого діоксиду титану.

Бажано, щоб частинки діоксиду титану були сферичними для легкого переміщення під час проведення маніпуляцій і щільного зсідання в шарі каталізатора для забезпечення прийняттого падіння тиску в реакторі, в якому вони знаходяться. Термін "сферичний", використовуваний для опису носія, включає форми, які мають сферичність (ψ) щонайменше приблизно 0,90, переважно щонайменше приблизно 0,95 і приблизно сферичні агломерати діоксидтитанових порошків. Сферичні частинки діоксиду титану та отриманий модифікований носій каталізатора можуть згадуватися як "мікросфери".

Діоксид титану може існувати в кристалічній формі рутилу або анатазу. Модифікований діоксидтитановий носій каталізатора переважно являє собою носій, збагачений анатазом, у якому анатазна форма діоксиду титану присутня в кількості $> 50\%$ від маси носія. Більш переважно модифікований діоксидтитановий носій каталізатора має вміст анатазу щонайменше 70% за масою носія, і найбільш переважно щонайменше 80% за масою носія, наприклад, $80\text{--}90\%$ за масою носія. Анатазна форма діоксиду титану більш пориста й м'яка, ніж рутилова форма, що робить її особливо придатною для використання як носія каталізатора Фішера - Тропша. Було встановлено, що включення тугоплавких оксидів до носія каталізатора забезпечує ефективне інгібування перетворення анатазу на рутил під час отримання носія та каталізатора, що дозволяє використовувати вищі температури прожарювання.

Модифікований діоксидтитановий носій каталізатора має переважно низький вміст елементів, які, як було встановлено, є отруйними речовинами для каталізованої кобальтом реакції Фішера - Тропша, таких як сірка та лужні метали. Відповідно бажано, щоб уміст сірки в модифікованому діоксидтитановому носії каталізатора був менше 30 ч.н.м. за масою, і вміст лужного металу (наприклад, Na або K) у модифікованому діоксидтитановому носії каталізатора був менше 50 ч.н.м. за масою. Крім того, щоб уникнути корозії обладнання для виробництва та переміщення каталізаторів, вміст хлоридів у модифікованому діоксидтитановому носії каталізатора має становити переважно менше 1500 ч.н.м. за масою, зокрема, менше 650 ч.н.м. за масою.

Діоксидтитановий носій модифікують одним або більше оксидами тугоплавких металів, вибраних із групи, що складається з цирконію, лантану, церію, ітрію та неодиму. Оксиди називають тугоплавкими через їхню високу температуру плавлення. Діоксид цирконію (ZrO_2) являє собою оксид тугоплавкого металу, що характеризується високою температурою плавлення (2715°C). Подібними матеріалами є La_2O_3 (2315°C), CeO_2 (2400°C), Y_2O_3 (2425°C) і Nd_2O_3 (2233°C). Модифікуючий оксид для оксиду титану, таким чином, являє собою один або більше з ZrO_2 , La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 і Nd_2O_3 . CeO_2 є менш переважним, оскільки, незважаючи на підвищення міцності носія каталізатора, переваги щодо активності не будуть отримані. ZrO_2 є переважним через баланс продуктивності, доступності й простоти використання каталізатора.

Уміст тугоплавкого оксиду в модифікованому носії каталізатора знаходиться в діапазоні від 0,1 до 15 % за масою, переважно від 1,0 до 10 % за масою, і найбільш переважно від 1,5 до 8,5 % за масою.

Об'єм пор модифікованого носія каталізатора знаходиться в діапазоні від 0,20 до 0,60 см³/г, переважно від 0,30 до 0,50 см³/г, більш переважно від 0,35 до 0,45 см³/г. Середній діаметр пор модифікованого носія каталізатора переважно знаходиться в діапазоні від 30 до 60 нм, більш переважно від 40 до 50 нм.

Площа поверхні модифікованого носія каталізатора за BET може знаходитися в діапазоні від 25 до 75 м²/г, переважно від 45 до 55 м²/г.

Площа поверхні за BET і об'єм пор азоту можуть бути виміряні із застосуванням технік фізичної сорбції азоту. Таким чином, площу поверхні за BET може бути визначено за методом D ASTM 3663-03. Об'єм пор також можна визначати за допомогою ртутної порометрії. У цьому винаході, оскільки діаметр пор є відносно великим, може бути доцільнішою ртутна порометрія, також відома як ртутна інтрузійна порометрія. Ртутна інтрузійна порометрія - це добре відома методика, яка включає піддавання порошкоподібного зразка дії ртуті під тиском і вимірювання змін об'єму. Таким чином особливо придатним способом для встановлення об'єму пор є спосіб ASTM D4284-03.

Під "середнім діаметром пор" автори винаходу мають на увазі чотирикратний об'єм пор, поділений на площу поверхні (4V/A). Ця залежність впливає з геометрії правильного кругового циліндра з діаметром D і висотою h, для якого площу (A) поверхні визначають як $\pi D h$, і об'єм (V) - як $\pi D^2 h / 4$.

Об'єм пор і середній діаметр пор модифікованого діоксидтитанового носія можна змінити за допомогою прожарювання. Зазвичай прожарювання пористого матеріалу призводить до зменшення об'єму його пор. Вплив прожарювання на середній діаметр пор є менш передбачуваним, і невеликі очевидні зміни після прожарювання насправді можуть бути експериментальною помилкою. Відповідно, об'єм пор частинок немодифікованого діоксиду титану може знаходитися в діапазоні від 0,2 до 0,6 см³/г. Відповідно, середній діаметр пор частинок немодифікованого діоксиду титану може знаходитися в діапазоні від 30 до 60 нм.

Модифікований носій каталізатора отримують шляхом просочення діоксидтитанового носія тугоплавким металом і висушування й прожарювання просоченого діоксидтитанового носія з утворенням модифікованого діоксидтитанового носія. Просочення, висушування та/або прожарювання можна в разі потреби повторювати для досягнення потрібного вмісту оксиду тугоплавкого металу.

Просочування тугоплавким металом частинок оксиду титану може бути здійснене будь-яким відомим способом. Тугоплавкий метал може бути введений шляхом утворення розчину відповідної сполуки тугоплавкого металу та його нанесення на поверхню частинок діоксиду титану у відповідному змішувачі. Сполука тугоплавкого металу може являти собою сіль металу, наприклад, нітрат чи оксинітрат металу, або ацетат металу, або відповідну металоорганічну сполуку, таку як ацетилацетонат металу. Переважними є водні розчини, оскільки їх легше використовувати в великих масштабах. Переважними є водорозчинні сполуки металів, такі як солі тугоплавких металів. Зокрема, переважними є нітрати металів, оскільки вони легкодоступні, належним чином розчиняються в воді та розкладаються до оксидів, не залишаючи слідів отруйних речовин, які можуть погіршити характеристики каталізатора Фішера - Тропша. Просочення можна зручно проводити за температур в діапазоні від 10 °C до 95 °C. Просочення можна проводити за зниженого чи підвищеного тиску або за тиску навколишнього середовища. Бажано, щоб концентрація тугоплавкого металу в розчині була якомога вищою, щоб зменшити кількість енергії, необхідної для видалення розчинника.

Об'єм використовуваного розчину сполуки тугоплавкого металу переважно наближається до загального об'єму пор немодифікованого діоксидтитанового носія або є нижчим. Таке просочення переважно мінімізує необхідну тривалість сушіння. У переважному способі об'єм розчину для просочення наближається до об'єму пор частинок оксиду титану або є нижчим, і концентрацію тугоплавкого металу в розчині регулюють для керування кількістю оксиду тугоплавкого металу в модифікованому носії каталізатора.

Просочений носій висушують для видалення розчинника, зазвичай води, присутнього в розчині сполуки тугоплавкого металу. Етап висушування переважно проводять за температури в діапазоні від 50 до 150 °C, особливо якщо розчинником є вода. Етап висушування можна проводити за атмосферного тиску на повітрі або в атмосфері інертного газу, такого як азот, або під вакуумом. Час висушування може становити в разі потреби від 0,5 до 16 годин, хоча більш переважно його проводять за температури від 80 до 120 °C від 1 до 5 годин.

Висушений модифікований носій зазвичай являє собою сипкий порошок, що містить одну або більше сполук тугоплавких металів. Щоб отримати модифікований носій каталізатора, висушений матеріал піддають термічній обробці, яка може згадуватися як прожарювання, для перетворення однієї або більше сполук тугоплавкого металу на оксидну форму. Термічну обробку можна проводити звичайним способом на повітрі або нагріванням висушеного матеріалу в атмосфері азоту чи іншій відповідній суміші газів, або ж нагріванням у вакуумі. Термічну обробку можна проводити в печі з нерухомим або рухомим шаром, переважно в ротаційній випалювальній печі або печі з псевдозрідженим шаром. Бажано, щоб температура прожарювання знаходилася в діапазоні температур від 400 до 900 °C, переважно від 450 до 850 °C, більш переважно від 450 до 750 °C. Переважно використовувати максимально можливу температуру прожарювання, оскільки це забезпечує найбільше можливе підвищення міцності без погіршення інших властивостей модифікованого носія. Час прожарювання може знаходитися в діапазоні від 0,5 до 16 годин, хоча переважно його проводять за температури від 400 до 900 °C, переважно від 450 до 850 °C, більш переважно від 450 до 750 °C від 1 до 4 годин. В умовах псевдозрідженого шару годинна об'ємна швидкість газу (GHSV) для прожарювання може становити від 1000 до 5000 год.⁻¹, переважно від 2000 до 4000 год.⁻¹ за нормальної температури й тиску (НТТ).

Без обмеження будь-якою теорією зазначимо, що модифікація частинок оксиду титану сполукою тугоплавкого металу в поєднанні з високотемпературним прожарюванням забезпечує спостережувані покращені властивості носія й, як наслідок, отриманого попередника каталізатора й каталізатора. Без модифікації неможливо нагріти частинки оксиду титану до необхідних для досягнення підвищеної міцності високих температур без погіршення пористості та вмісту анатазу в носії.

Попередник каталізатора містить кристаліти оксиду кобальту в порах модифікованого діоксидтитанового носія каталізатора. Кобальт у попереднику може бути присутнім у вигляді одного або більше оксидів кобальту, але переважно кристаліти оксиду кобальту складаються в основному з Co_3O_4 . Середній розмір частинок кристалітів оксиду кобальту може становити 6–18 нанометрів (нм), переважно від 7 нм до 16 нм, більш переважно від 8 нм до 12 нм. Середній розмір частинок може бути визначений способом рентгенівської дифракції (XRD). В особливо придатному методі використовується обладнання Bruker D8 Advance XRD із довжиною хвилі $\text{Cu K}\alpha$ 1,5406 ангстрем з виявленням PSD Lynxeye. Ця система виявлення є корисною, оскільки робочі налаштування можна регулювати для пригнічення флуоресценції, що виникає в присутності кобальту. Загальними способами визначення розміру кристалітів є уточнення за Рітвельдом і розширення ліній (за Шерером). Хоча можна використовувати будь-який метод, переважним є уточнення за Рітвельдом.

Попередник каталізатора може мати співвідношення середнього розміру кристаліту оксиду кобальту до середнього діаметра пор попередника каталізатора в діапазоні від 0,1: 1 до 0,6: 1, переважно від 0,2: 1 до 0,4: 1. Це співвідношення є несподіваним, оскільки зазвичай вважається, що діаметр пор носія впливає на розмір кристаліту оксиду металу і, як наслідок, у порах з великим середнім діаметром утворюються великі кристаліти оксиду кобальту. Заявник несподівано виявив, що в відносно великих порах модифікованого діоксидтитанового носія утворюються невеликі кристаліти оксиду кобальту. Заявник виявив, що поєднання фізичних властивостей модифікованого діоксидтитанового носія, джерела кобальту та умов його отримання дозволяє отримати каталізатор Фішера - Тропша з покращеними характеристиками в порівнянні з каталізаторами на немодифікованому діоксидтитановому носії.

Вміст кобальту в попереднику каталізатора може бути в діапазоні від 5 до 25 % за масою, переважно від 8 до 16 % за масою, що виражене як Co без урахування втрат. Незважаючи на відносно низький вміст кобальту, отримані каталізатори мають несподівано високу активність на один грам у реакції Фішера - Тропша. В активному каталізаторі щонайменше частина оксиду кобальту в попереднику каталізатора відновлюється до елементарної форми, що збільшує частку кобальту в активному каталізаторі, оскільки видаляються атоми кисню в оксиді кобальту. Особливо ефективні каталізатори містять від 8 до 12 % за масою кобальту за рівня відновлення оксиду кобальту ≥ 70 мол. %.

Попередник каталізатора має ті самі характеристики щодо розміру частинок, що й модифікований діоксидтитановий носій. Таким чином, попередник каталізатора забезпечує високоактивний каталізатор із прийнятним перепадом тиску при використанні в нерухомому шарі промислового масштабу, особливо коли його використовують як нерухомий шар із тримачем каталізатора в багатотрубному реакційному резервуарі Фішера - Тропша.

Попередник каталізатора за потреби може додатково містити одну чи більше добавок, які можуть бути присутніми в вигляді оксидів, для покращення характеристик каталізатора в

процесі Фішера - Тропша. Відповідні добавки вибирають з оксидів одного або більше додаткових металів, вибраних з нікелю (Ni), цинку (Zn), торію (Th), магнію (Mg), марганцю (Mn) або кремнію (Si). Альтернативно або додатково попередник каталізатора за потреби може включати один або більше промоторів, які можуть бути присутніми в оксидній або елементарній формі, для посилення активації або відновлення каталізатора. Придатні метали-промотори включають один або більше з родію (Rh), іридію (Ir), рутенію (Ru), ренію (Re), платини (Pt) і паладію (Pd). Добавки та/або промотори можуть бути включені до попередника каталізатора на модифікованому носії каталізатора до або після просочення кобальтом за допомогою відповідних сполук, таких як кислоти, зокрема, ренієва кислота, солі металів, наприклад, нітрати і оксинітрати металів чи ацетати металів, або відповідні металорганічні сполуки, такі як алкоксиди металів чи ацетилацетонати металів. Кількість металічної добавки може коливатися в межах від 1 до 15 % за масою загалом, переважно від 1 до 10 % за масою в попереднику каталізатора. Кількість металу-промотора може коливатися в межах від 0,01 до 1,00 % за масою загалом, переважно від 0,01 до 0,50 % за масою в попереднику каталізатора.

Попередник каталізатора отримують шляхом просочення модифікованого діоксидтитанового носія сполукою кобальту. Це зручно виконувати шляхом утворення розчину сполуки кобальту та її нанесення на модифікований носій каталізатора. Сполука кобальту може являти собою будь-яку придатну розчинну сполуку кобальту, таку як солі кобальту або кобальтові комплекси, але нітрат кобальту є особливо придатним, оскільки не вводить каталізаторних отруйних речовин і є відносно простим у роботі в порівнянні з іншими сполуками. Сполука кобальту переважно являє собою гексагідрат нітрату кобальту (II), який можна розчинити в воді гідратації, наприклад, шляхом нагрівання до температури вище 50 °C, з утворенням концентрованого розчину розплавленого нітрату кобальту. Альтернативно, нітрат кобальту можна розчиняти в воді або іншому розчиннику з утворенням більш розбавленого розчину. Переважним розчинником є вода.

Просочений модифікований діоксидтитановий носій висушують і прожарюють для утворення кристалітів оксиду кобальту в порах модифікованого діоксидтитанового носія. Просочення, сушку й/або прожарювання можна в разі потреби повторювати для отримання бажаного попередника каталізатора.

Просочення можна здійснювати додаванням розчину сполуки кобальту до модифікованого діоксидтитанового носія у придатному змішувачі, такому як лемішний змішувач. Об'єм використовуваного розчину сполуки кобальту переважно наближений до загального об'єму пор модифікованого діоксидтитанового носія. Таке просочення, яке може згадуватися як "сухе просочення" або "просочення за вологоємністю", має переваги стосовно покращеного осадження сполук кобальту в порах модифікованого носія і мінімізує необхідну тривалість висушування. За необхідності до розчину сполуки кобальту можна додати придатні сполуки добавок та/або промоторів у відповідних кількостях. Альтернативно їх можна поєднувати з попередником каталізатора до або після висушування й/або перед остаточним прожарюванням.

Просочений модифікований носій висушують для видалення розчинника, зазвичай води, присутнього в розчині сполуки кобальту, при цьому бажано, щоб сполука кобальту залишалася в порах носія. Етап висушування переважно проводять за температури в діапазоні від 50 °C до 150 °C. Етап висушування можна проводити за атмосферного тиску на повітрі або в атмосфері інертного газу, такого як азот, або під вакуумом. Час висушування може становити в разі потреби від 0,5 до 16 годин, хоча більш переважно його проводять за температури від 80 до 120 °C від 1 до 5 годин.

Висушений просочений модифікований носій являє собою сипкий порошок, що містить одну або більше сполук кобальту, переважно частково гідратований нітрат кобальту, зокрема $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, де $x < 6$. Для отримання попередника каталізатора висушений матеріал піддають термічній обробці, яка може згадуватися як "прожарювання", для перетворення сполуки кобальту на кристаліти оксиду кобальту. Термічну обробку можна проводити звичайним способом на повітрі, або нагріванням висушеного матеріалу в атмосфері азоту чи іншою сумішшю невідновлювальних газів, або нагріванням під вакуумом. Термічну обробку можна проводити в сушильних печах із нерухомим чи рухомим шаром або переважно в реакторі з псевдозрідженим шаром. Несподівано було виявлено, що реактор із псевдозрідженим шаром дозволяє отримувати попередники каталізатора з невеликими середніми розмірами кристалітів оксиду кобальту, наприклад, у діапазоні від 6 нм до 12 нм, зокрема, від 8 нм до 10 нм. Температура прожарювання може бути в діапазоні температур від 220 до 320 °C, переважно від 240 до 300 °C для мінімізації спікання кристалітів оксиду кобальту та збереження площі поверхні кобальту. За необхідності час прожарювання може бути в діапазоні від 0,5 до 16 годин, хоча переважно його проводять за температури від 240 до 300 °C протягом 1–4 годин. В умовах

псевдозріженого шару годинна об'ємна швидкість газу (GHSV) для прожарювання може становити від 1000 до 5000 год.⁻¹, переважно від 2000 до 4000 год.⁻¹ за нормальної температури й тиску (НТТ).

Після етапу прожарювання може бути виконаний етап полірування, на якому прожарений матеріал піддають нагріванню в потоці розбавленого водню в умовах, які не призводять до відновлення оксиду кобальту до елементарної форми. Етап полірування можна з перевагою використовувати для зниження залишкового вмісту нітрату в прожареному матеріалі. Потік водню може, наприклад, складатися з 0,1–10 % за об'ємом водню, переважно 1–5 % за об'ємом водню в інертному газі, такому як азот. Тиск може становити 1–10 бар абс., переважно 1–3 бар абс. Максимальна температура для етапу полірування може бути в діапазоні від 100 до 225 °С, переважно від 140 до 200 °С. Етап полірування в разі потреби може відповідним чином тривати протягом від 0,5 до 16 годин, хоча переважно його виконують за температури від 140 до 200 °С протягом 1–3 годин. Годинна об'ємна швидкість газу (GHSV) потоку водню/інертного газу на етапі полірування може становити 50–2000 год.⁻¹, але переважно 50–1000 год.⁻¹, більш переважно 100–500 год.⁻¹ за нормальної температури й тиску (НТТ). За цих умов відновлення оксиду кобальту по суті не відбувається. Етап полірування знижує вміст залишкового нітрату в попереднику каталізатора до рівнів нижче 0,1 % за масою, тому подальше відновлення можна здійснювати без необхідності вживання спеціальних заходів для видалення аміаку, який утворюється під час відновлення. Це особливо корисно, коли попередник каталізатора відновлюють *in situ*, тобто в реакторі, де його використовуватимуть у процесі Фішера - Тропша.

Попередник каталізатора можна розміщувати в реакторі, де його використовуватимуть в реакції Фішера - Тропша, і активувати для утворення каталізатора шляхом відновлення щонайменше частини оксиду кобальту до елементарної форми *in situ*. Таку активацію може бути виконано з використанням будь-якого придатного відновника, але переважно її здійснюють з використанням потоку відновного газу. Потік відновного газу може бути вибраний з потоку газоподібного водню або потоку синтез-газу, що містить водень і монооксид вуглецю. Отже, потік відновного газу може складатися з 1–100 % за об'ємом водню в інертному газі, такому як азот. Альтернативно може бути використаний синтез-газ, що містить водень і монооксид вуглецю, і у разі потреби інші компоненти. Синтез-газ може відповідно являти собою синтез-газ Фішера - Тропша, який по суті складається з водню та монооксиду вуглецю та в якому молярне співвідношення водень: монооксид вуглецю знаходиться в діапазоні від 1,6 до 2,2. Відновлювальний газ може альтернативно містити суміш цих газів. Годинна об'ємна швидкість газу (GHSV) відновлювального газу через попередник каталізатора може становити від 4000 до 10 000 год.⁻¹ за нормальної температури й тиску (НТТ). Годинну об'ємну швидкість відновлювального газу можна змінювати під час відновлення для контролю впливу водяної пари, яка утворюється як побічний продукт відновлення, на оксид кобальту та відновлений кобальт. Максимальна температура, яку використовують на етапі відновлення, може знаходитися в діапазоні 250–400 °С, але переважно, коли вона знаходиться в діапазоні 250–300 °С для мінімізації спікання кристалітів відновленого кобальту. Відновлення можна здійснювати за тиску навколишнього середовища або підвищеного тиску, тобто тиск відновлювального газу може становити 1–50 бар абс.

Альтернативно, для отримання каталізатора попередник каталізатора можна попередньо відновлювати *ex situ* в резервуарі для відновлення. Попереднє відновлення можна здійснювати з використанням будь-якого придатного відновника, але переважно його здійснюють з використанням потоку газоподібного водню, який працює в контурі, з видаленням побічної води з рециркуляційного потоку відновлювального газу. Потік водню може складатися з 10–100 % за об'ємом водню в інертному газі, такому як азот. Під час відновлення концентрацію водню в потоці відновлювального газу можна змінювати. Годинна об'ємна швидкість газу (GHSV) потоку водню/інертного газу може становити від 4000 до 10 000 год.⁻¹ за нормальної температури й тиску (НТТ). Годинну об'ємну швидкість потоку відновлювального газу можна змінювати під час відновлення для контролю за впливом водяної пари на оксид кобальту та відновлений кобальт. Максимальна температура, яку використовують на етапі відновлення, може знаходитися в діапазоні 250–400 °С, але переважно, коли вона знаходиться в діапазоні 250–300 °С для мінімізації спікання кристалітів відновленого кобальту. Відновлення можна здійснювати за тиску навколишнього середовища або за підвищеного тиску, тобто тиск відновлювального газу може становити 1–50 бар абс., переважно 1–20 бар абс., більш переважно 1–10 бар абс.

З каталізаторами у відновленому стані працювати важко, оскільки вони можуть спонтанно реагувати з киснем, що може призводити до небажаного самонагрівання і втрати активності. Отже, відновлений каталізатор можна захищати шляхом інкапсуляції відновленого каталізатора за допомогою відповідного бар'єрного покриття. У випадку каталізатора Фішера - Тропша

зручно використовувати вуглеводневий віск, наприклад віск, отриманий від синтезу Фішера - Тропша. Віск для інкапсуляції можна видалити з каталізатора відразу після його розміщення в реакторі Фішера - Тропша, наприклад, шляхом нагрівання каталізатора в потоці газоподібного водню або потоці синтез-газу. В альтернативному варіанті відновлений каталізатор можна пасивувати під дією розбавленого кисню в газі-носії, такому як азот, таким чином, щоб навколо кожного кристаліту оксиду кобальту утворювався захисний шар оксиду кобальту.

Який би спосіб не було обрано для перетворення попередника оксидного каталізатора на активний каталізатор FT, кобальтові каталізатори, отримані з модифікованого тугоплавким металом діоксидтитанового носія, характеризуються великою площею поверхні металу на грам відновленого металу. Наприклад, попередники каталізатора в разі відновлення воднем за 250 °C можуть мати площу поверхні кобальту $\geq 5 \text{ м}^2/\text{г}$, виміряну з використанням хемосорбції водню.

Каталізатор, отриманий з попередника каталізатора, є особливо ефективним для синтезу вуглеводнів Фішера - Тропша. Синтез вуглеводнів Фішера - Тропша з використанням каталізаторів на основі кобальту є добре відомим. У синтезі Фішера - Тропша суміш монооксиду вуглецю і водню перетворюється на вуглеводні, переважно вуглеводні з довжиною вуглецевого ланцюга ≥ 5 . Суміш монооксиду вуглецю і водню зазвичай являє собою синтез-газ, який має співвідношення водень: монооксид вуглецю в діапазоні від 1,6 до 2,2: 1. Реакцію можна проводити як безперервний або періодичний процес з використанням одного або більше реакторів, таких як реактори з нерухомим шаром, суспензійно-фазові реактори, барботажні колонні реактори, циркуляційні реактори або реактори з псевдозрідженим шаром. Процес можна здійснювати за значень тиску в діапазоні від 0,1 до 10 МПа й температур у діапазоні від 150 °C до 350 °C. Годинна об'ємна швидкість газу (GHSV) для безперервної роботи знаходиться в діапазоні від 1000 до 25 000 год.⁻¹. Каталізатори за цим винаходом особливо придатні як каталізатори з нерухомим шаром, тобто шар каталізатора закріплюється в реакційному резервуарі, через який пропускають реакційний синтез-газ.

Вказані фізичні властивості попередника каталізатора означають, що він придатний для використання в мікроканальному реакторі, тобто в реакторі Фішера - Тропша, який має численні канали, що містять каталізатор, мають ширину або висоту в діапазоні 2–10 мм, і через них пропускають синтез-газ.

Вказані фізичні властивості попередника каталізатора означають, що він особливо підходить для використання в тримачі каталізатора, розміщеному в реакційній трубці всередині реакційного резервуара Фішера - Тропша, такого як багатотрубний реакційний резервуар Фішера - Тропша з низхідним потоком.

Було встановлено, що каталізатор або попередник каталізатора мають особливо високу ефективність у комбінації з тримачем каталізатора, придатним для використання в трубчастому реакторі. Можна використовувати будь-який придатний тримач каталізатора. Під "тримачем каталізатора" автори винаходу мають на увазі контейнер для каталізатора, наприклад, у формі чашки або банки, виконаної з можливістю протікання газу й/або рідини до тримача та витікання з нього, і через шар каталізатора або попередника каталізатора, розміщеного в тримачі. Потік газу та/або рідини всередині тримача каталізатора може бути радіальним та/або осьовим. Переважно каталізатор або попередник каталізатора розміщують у вигляді кільцевого шару каталізатора в центральній частині тримача каталізатора. Потік через шар каталізатора всередині тримача є переважно радіальним. Шар каталізатора може бути оточений зоною теплопередачі і віддалений від неї по периферії. Шар каталізатора і зона теплообміну можуть перебувати в рідинному сполученні одне з одним. В одному варіанті тримач каталізатора описаний у WO2011/048361, вміст якого включено в цей документ шляхом посилання. Тримач каталізатора, описаний у WO2011/048361, містить: кільцевий контейнер для утримання каталізатора під час використання, причому вказаний контейнер має перфоровану внутрішню стінку, яка утворює трубку, перфоровану зовнішню стінку, верхню поверхню, яка закриває кільцевий контейнер, і нижню поверхню, яка відмежовує кільцевий контейнер; поверхню, яка закриває дно вказаної трубки, утвореної внутрішньою стінкою кільцевого контейнера; кожух, який проходить вгору від перфорованої зовнішньої стінки кільцевого контейнера з положення на або поблизу нижньої поверхні вказаного контейнера до положення нижче місця розташування ущільнювача; і ущільнювач, розташований на верхній поверхні або поблизу неї, і який відходить від контейнера на відстань, що виходить за межі зовнішньої поверхні кожуха. У переважному варіанті тримач каталізатора може являти собою тримач, розкритий у WO2016/050520, вміст якого включено в цей документ шляхом посилання. Таким чином, тримач каталізатора може містити: контейнер, придатний для утримання попередника каталізатора або каталізатора на місці, причому вказаний контейнер має нижню поверхню, яка закриває контейнер, і верхню

поверхню; зовнішню стінку тримача, яка проходить від нижньої поверхні вказаного контейнера до його верхньої поверхні; ущільнювач, який відходить від контейнера на відстань, що виходить за межі зовнішньої стінки тримача; причому вказана зовнішня стінка тримача має отвори, розташовані нижче ущільнювача. У переважному варіанті тримач каталізатора може містити:

5 кільцевий контейнер, придатний для утримання попередника каталізатора або каталізатора на місці, причому вказаний контейнер має перфоровану внутрішню стінку контейнера, яка задає форму внутрішнього каналу, перфоровану зовнішню стінку контейнера, верхню поверхню, яка закриває кільцевий контейнер, і нижню поверхню, яка закриває кільцевий контейнер; і

10 поверхню, яка закриває низ вказаного внутрішнього каналу, утвореного внутрішньою стінкою кільцевого контейнера. Як правило тримач каталізатора повинен мати таку величину, щоб його розмір був меншим за внутрішній розмір трубки реактора, у якій він повинен бути розміщений для використання. Ущільнювач повинен мати такі розміри, щоб він взаємодіяв із внутрішньою стінкою трубки реактора, коли тримач каталізатора за цим винаходом перебуває в положенні всередині трубки реактора.

15 У разі використання у вертикальному реакторі з низхідним потоком реагенти протікають вниз через трубку реактора й таким чином спочатку контактують з верхньою поверхнею тримача каталізатора. Оскільки ущільнювач блокує проходження реагентів з боку тримача, його верхня поверхня спрямовує їх у внутрішній канал, форма якого задана внутрішньою стінкою контейнера. Потім реагенти потрапляють у кільцевий контейнер через перфоровану внутрішню

20 стінку контейнера, і потім радіально проходять через шар каталізатора до перфорованої зовнішньої стінки контейнера. Під час проходження від внутрішньої стінки контейнера до зовнішньої стінки контейнера реагенти контактують з каталізатором, і відбувається реакція Фішера - Тропша. Потім неперетворені реагенти та продукти реакції витікають із контейнера через перфоровану зовнішню стінку контейнера. Зовнішня стінка тримача далі спрямовує

25 реагенти й продукти вгору між внутрішньою поверхнею зовнішньої стінки тримача й перфорованою зовнішньою стінкою кільцевого контейнера, поки вони не досягнуть отворів у зовнішній стінці тримача. Потім вони спрямовуються через отвори, розташовані в зовнішній стінці тримача, і стікають униз між зовнішньою поверхнею зовнішньої стінки тримача та внутрішньою поверхнею трубки реактора, де відбувається теплообмін. У випадку, якщо реактор

30 працює так, що потік є зворотним, ці шляхи реагентів і продуктів також будуть зворотними.

Попередник каталізатора можна завантажувати до тримача каталізатора, а отриману комбінацію завантажувати в реакційні трубки реакційного резервуара Фішера - Тропша для відновлення й активації каталізатора *in situ*, як описано вище. В альтернативному варіанті ця комбінація може бути піддана відновленню *ex situ* у відновному резервуарі та інкапсульована

35 або пасивована. Потім отриману комбінацію можна безпечно завантажити в реакційні трубки реакційного резервуара Фішера - Тропша для швидкої та простішої активації *in situ*, ніж у випадку, коли використовувався попередник оксидного каталізатора.

Цей винахід далі додатково описано з посиланням на наведені нижче приклади.

У прикладах проводили описані нижче вимірювання.

40 Розмір частинок. Розміри частинок визначали згідно зі стандартом ASTM D4464 з використанням розсіювання лазерного світла за допомогою лазерного дифракційного аналізатора розміру частинок Malvern Mastersizer 3000, використовуючи оптичні властивості TiO_2 (анатаз) із бази даних оптичних властивостей Malvern MS3000 у програмному забезпеченні приладу. (Рефракційний індекс 2,51, індекс абсорбції 0,01.) Вимірювання вологої дисперсії

45 проводили в деіонізованій воді з використанням ультразвуку 0 % і 85 % і швидкості мішалки 50 % за допомогою блока диспергування зразків Hydro MV. До блока додавали достатню кількість зразка до послаблення лазерного променя на величину між 0,1 і 20 %. Для кожної аліквоти зразка проводили п'ять вимірювань з тривалістю вимірювання 5 секунд. Вимірювання сухої дисперсії проводили з використанням дисперсійного тиску повітря 0,5 бар і 3,0 бар з

50 використанням повітря, яке стискали на місці, за швидкості подачі 20 % у сушильній дисперсійній установці Aero з мікрооб'ємним жолобом і стандартною трубкою Вентурі. Проводили одне вимірювання на аліквоту зразка, при цьому в кожному вимірюванні вимірювали всю аліквоту. Тривалість вимірювання становить 15 секунд у разі послаблення лазерного променя на величину між 0,1 і 10 %. Для обчислення результатів у програмному забезпеченні

55 Malvern отриману дифракційну картину перетворюють на розподіл за розмірами частинок за допомогою теорії M_i .

Об'єм пор. Дані ртутної інтрузії/екструзії вимірювали за допомогою ртутного порометра Micromeritics AutoPore 9520 згідно з методом ASTM D4284-03; Метод випробування для визначення об'ємного розподілу пор каталізаторів шляхом ртутної інтрузійної порометрії. Криві

60 інтрузії визначали в діапазоні тиску від 0,5 до 60 000 фунтів на квадратний дюйм абс. із

подальшою екструзією до атмосферного тиску. Для кожної точки даних використовували час досягнення рівноваги 15 секунд, для кривих як інтрузії, так і екструзії, кут контакту ртуті приймали рівним 140° , а поверхневий натяг ртуті - 485 дин/см. Перед аналізом зразки сушили в печі протягом ночі за 115°C . Ефекти температури й тиску, які мають місце під час порометричних вимірювань, враховували шляхом здійснення холостих корекційних замірів на порожніх трубках пенетрометра, які згодом були вирахувані з експериментальних даних.

Площі поверхні вимірювали за допомогою аналізатора фізичної сорбції Micromeritics 2420 ASAP із застосуванням методу BET відповідно до методу ASTM D 3663-03; Стандартне вимірювання площі поверхні. Як адсорбат використовували азот, і вимірювання проводили за температури рідкого азоту (77K). Площу поперечного перерізу молекули азоту приймали за 16,2 Å. Перед аналізом зразки дегазували продуванням сухим газоподібним азотом протягом мінімум 1 години за 140°C . Отримували п'ять пар відносних даних щодо тиску/об'єму для ділянки відносного тиску від 0,05 до 0,20 P/Po включно. Час встановлення рівноваги для кожної точки складав 10 секунд. Площі поверхонь повідомляли на основі ваги зразка після дегазації.

Середній діаметр пор. Середній діаметр пор розраховували на основі вимірювань об'ємів і площ поверхонь пор. Середній діаметр пор являє собою чотирикратний скоригований об'єм пор, поділений на розраховану площу поверхні ($4V/A$). Ця залежність впливає з геометрії правильного кругового циліндра з діаметром D і висотою h, для якого площу (A) поверхні визначають як πDh , і об'єм (V) - як $\pi D^2h/4$.

Медіанний діаметр пор. Медіанний діаметр пор отримували за допомогою вимірювання об'єму пор. Під "медіанним діаметром пор" автори мають на увазі діаметр пор, який представляє середню точку кумулятивної кривої ртутної інтрузії, скориговану на заповнення порожнеч між частинками.

Вміст хлориду й сірки. Вміст хлориду й сірки вимірювали з застосуванням іонної хроматографії продуктів згоряння (CIC). Досліджуваний зразок нагрівали в печі в присутності потоку вологи, що містить повітря. Галогеніди та/або сполуки сірки, присутні в зразку, були спалені та випущені в потік повітря. Повітря, що виходило з печі, охолоджувалося з утворенням рідкого конденсату. Отриманий розчин розбавляли до заданого об'єму й аліквоту впорскували на колонку для іонної хроматографії (IC), таким чином, відокремлюючи аніони, що викликають цікавість. Потік із колонки IC пропускали через детектор провідності, який генерував набір піків, що відповідають аніонам, присутнім у зразку. Калібрування детектора з використанням стандартних розчинів аніонів полегшило розрахунок вмісту хлориду та/або сірки в зразку.

Вміст кобальту. Визначали способом ICPAES (атомно-емісійна спектроскопія з індуктивно зв'язаною плазмою) або ICPMS (мас-спектрометрія з індуктивно зв'язаною плазмою) на прожарених попередниках каталізатора й виражали в відсотках за масою кобальту без урахування втрат.

Розміри кристалітів оксиду кобальту. Розміри кристалітів оксиду кобальту визначали методом XRD, використовуючи рентгенівський дифрактометр Bruker D8 Advance. Порошкоподібний зразок попередника каталізатора запресовували в тримач для зразків і завантажували в прилад. Оптика паралельних променів (дзеркало Гобеля). Програмне забезпечення; EVA компанії Bruker для ідентифікації фаз; Toras для уточнення картини. Умови дифрактометричних вимірів були такими:

Рентгенівська довжина хвилі Cu Ka 1,5406 Å з виявленням PSD Lynxeye.

Початковий 2 тета	10,
Кінцевий 2 тета	130
Крок	0,022
Час кроку, сек	4
Рентгенівський струм, mA	40
Рентгенівська напруга, kV	40

Для визначення розмірів кристалітів оксиду кобальту використовували аналіз Рітвельда (Bruker Toras вер. 4.2). Уточнення Рітвельда для даних аналізу XRD порошку починається з розрахункової дифракційної картини на основі інформації про симетрію та приблизну структуру. Потім в уточненні Рітвельда використовується мінімізація за методом найменших квадратів для порівняння кожної спостережуваної точки з розрахунковим графіком, та уточнюється обчислена структура з метою мінімізації різниці.

Площа поверхні кобальту. Значення площі поверхні металу кобальту вимірювали на аналізаторі Micromeritics 2480 HTP 6 Station Chemisorption Analyser. Зразки відновлювали 100 % за об'ємом воднем за 250°C протягом 120 хвилин за швидкості потоку водню 200 SCCM. Після

завершення етапу відновлення зразки продували гелієм протягом 15 хвилин перед охолодженням під вакуумом до температури аналізу 35 °С. Відкачування продовжували протягом 45 хвилин після досягнення вакууму < 10 мкм рт. ст. Потім зразок дозували 100 % за об'ємом водню в діапазоні тиску від 100 до 760 мм рт. ст. За кожного значення тиску хемосорбованому водню давали врівноважитися, а обсяг поглинання водню вимірювали та реєстрували автоматично. Пари значень тиск/поглинання наносили на графік для отримання ізотерми, яка демонструвала чітко визначену область плато. Точки даних вибирали в цьому діапазоні для досягнення найкращої відповідності лінії, яку потім екстраполювали у зворотному напрямку до нульового тиску. Значення відрізка, що відсікається на осі, використовували для обчислення площі поверхні кобальту з використанням стехіометрії 1,0 для H_2/Co , і площу поверхні кобальту визначали на основі маси відновленого каталізатора.

Приклад 1: модифіковані діоксидом цирконію діоксидтитанові носії.

а) Ефект підвищення вмісту ZrO_2

Набір модифікованих діоксидом цирконію носіїв з TiO_2 у вигляді мікросфер отримували шляхом просочення за вологоємністю з використанням водного розчину $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (обчислений вміст Zr 34,133 % мас./мас.). У кожному випадку 300 г мікросфер з TiO_2 з об'ємом водяних пор 0,41 cm^3/g зважували та завантажували в попередньо нагрітий змішувач із Z-подібними лопатями (50 °С) і нагрівали протягом приблизно 15 хвилин. Масу оксиднітратдигідрату цирконію (IV) ($ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), необхідну для цільового завантаження ZrO_2 (зазначену в таблиці нижче), зважували в склянку з 100 мл демінералізованої води. Потім її поміщали на змішувач з підігрівом і нагрівали до 50 °С. Після досягнення цільової температури її доводили до об'єму 120 cm^3 демінералізованою водою та знову нагрівали до 50 °С. Потім розчин повільно додавали до змішуваних мікросфер з TiO_2 у змішувачі з Z-подібними лопатями. Додавання розчину тривало приблизно 90 секунд. Після додавання розчину зразок перемішували ще 60 секунд. Потім зразок вивантажували зі змішувача з Z-подібними лопатями й поміщали в капсулу для випалювання з оксиду алюмінію. Капсулу для випалювання завантажували в попередньо нагріту піч при 110 °С, де її витримували протягом 3 годин. Після цього температуру в печі підвищували до 500 °С зі швидкістю 2 °С/хвилину і витримували там капсулу протягом двох годин.

Необхідне завантаження ZrO_2 (% мас./мас.)	1,00	1,50	2,00	3,50	5,00	8,50
Необхідна маса $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (г)	6,57	9,91	13,28	23,60	34,25	60,45

Були комерційно придбані мікросфери $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ і TiO_2 .

Отримані мікросфери з TiO_2 мали такі типові властивості:

Середній розмір частинок $D[v, 0,5]$:	413 мкм:
Об'єм пор (ртутна (Hg) порометрія):	0,41 cm^3/g
Середній діаметр пор:	40 нм
Площа поверхні за BET:	50 m^2/g
Хлорид	1508 ч.н.м. за масою
Стирання повітряним струменем	68 % мас./мас.
Анализ / рутит	87 / 13 % мас./мас.

Зразок немодифікованих діоксидтитанових мікросфер також прожарювався за температури 500 °С для порівняння.

Було виявлено, що міцність частинок, визначена випробуванням на стирання повітряним струменем, зростає з завантаженням ZrO_2 , і що залишковий вміст хлориду знижується. Результати наведені нижче.

Вміст ZrO_2 % мас./мас.	Площа поверхні за BET, m^2/g	Об'єм пор, азот cm^3/g	Стирання % мас./мас.	Сі за CIC % мас./мас.
0,0	50	0,37	41	530
1,5	51	0,37	25	141
2,0	51	0,37	28	100
3,5	51	0,36	24	109
5,0	49	0,35	19	91
8,5	50	0,32	12	107

Незважаючи на значне збільшення міцності при завантаженні ZrO_2 , не спостерігалися втрати площі поверхні та спостерігалися дуже незначні втрати пористості в результаті модифікації діоксидом цирконію.

б) Вплив температури прожарювання

5 Експеримент повторювали за температур прожарювання 400 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C і 900 °C. Результати наведені нижче:

Прожарювання немодифікованого TiO_2

Температура прожарювання °C	SA BET m^2/g	Об'єм пор, азот cm^3/g	Вміст хлориду ч.н.м. мас./мас.	XRD анатаз % мас./мас.	XRD рутил % мас./мас.
400	51	0,38	960	88	12
500	50	0,37	530	87	13
600	45	0,32	257	84	16
700	19	0,17	27	28	72
800	6	0,07	12	3	97
900	1	0,00	27	0	100

10 Хоча вміст залишкового хлориду зменшується з підвищенням температури прожарювання, ці результати демонструють зменшення площі поверхні й пористості, і перетворення анатазу на рутил за відсутності тугоплавкого оксиду.

Прожарювання TiO_2/ZrO_2 (8,5 % мас./мас. ZrO_2)

Температура прожарювання °C	SA BET m^2/g	Об'єм пор, азот cm^3/g	Вміст хлориду ч.н.м. мас./мас.	XRD анатаз % мас./мас.	XRD рутил % мас./мас.
400	51	0,32	101	86	14
500	50	0,32	107	86	14
600	49	0,32	96	87	13
700	47	0,30	78	87	13
800	41	0,30	56	85	15
900	22	0,16	18	46	54

15

Прожарювання TiO_2/ZrO_2 (3,5 % мас./мас. ZrO_2)

Температура прожарювання °C	SA BET m^2/g	Об'єм пор, азот cm^3/g	Вміст хлориду ч.н.м. мас./мас.	XRD анатаз % мас./мас.	XRD рутил % мас./мас.
500	51	0,36	109	86	14
600	49	0,35	102	87	13
700	48	0,34	78	86	14
750	47	0,34	71	85	15
800	41	0,32	60	83	17
900	16	0,09	9	16	84

Прожарювання TiO_2/ZrO_2 (1,5 % мас./мас. ZrO_2)

20

Температура прожарювання °C	SA BET m^2/g	Об'єм пор, азот cm^3/g	Вміст хлориду ч.н.м. мас./мас.	XRD анатаз % мас./мас.	XRD рутил % мас./мас.
500	51	0,37	141	86	16
600	51	0,36	99	86	16
700	47	0,36	73	85	15
750	44	0,36	71	82	18
800	36	0,31	46	75	25
900	19	0,18	17	33	67

25 Несподівано було виявлено, що за підвищення температури прожарювання об'єм пор і площа поверхні за BET, і об'єм пор модифікованих носіїв залишалися відносно незмінними до максимальної температури прожарювання в діапазоні від 750 до 800 °C. Це спостереження було дійсним для досліджуваного діапазону вмісту діоксиду цирконію. Для кожного з модифікованих носіїв з ZrO_2 вміст анатазу за XRD залишався стабільним на рівні 80–90 % мас./мас. до температури прожарювання приблизно 750 °C. Зрозуміло, що додавання ZrO_2 у

низьких концентраціях змінювало характер реагування оксиду титану на прожарювання таким чином, що для ініціювання втрати площі поверхні за BET та об'єму пор була потрібна вища температура. Одночасно з цим модифікація діоксиду титану діоксидом цирконію викликала перехід анатазу в рутил, і ріст кристалітів рутилу відбувався за вищої температури, ніж у випадку немодифікованого TiO_2 . Подібно до TiO_2 , прожарювання модифікованого TiO_2 за більш високих температур у кожному випадку також призводило до зниження вмісту хлориду.

Приклад 2: Діоксидтитанові носії, модифіковані La_2O_3 , CeO_2 , Y_2O_3 і Nd_2O_3

Кожен набір модифікованих носіїв з TiO_2 у вигляді мікросфер отримували за способом із прикладу 1 з використанням того самого діоксидтитанового носія у вигляді мікросфер із вмістом оксиду тугоплавкого металу 3,5 % мас./мас. і температурою прожарювання 750 °C. У кожному випадку 300 г мікросфер з TiO_2 з об'ємом водяних пор 0,42 cm^3/g зважували та завантажували в попередньо нагрітий змішувач із Z-подібними лопатями за температури 50 °C і нагрівали протягом приблизно 15 хвилин. Необхідну масу модифікуючих кристалів нітрату металу, як зазначено в наведеній нижче таблиці, зважували в склянку зі 100 мл демінералізованої води. Потім її поміщали на змішувач з підігрівом і нагрівали до 50 °C. Після досягнення цільової температури її об'єм доводили до 129 cm^3 демінералізованою водою. Дані щодо додаткової води, яка додавалася до кожного препарату каталізатора, деталізовані в наведеній нижче таблиці. Потім розчин повільно додавали до змішуваних мікросфер з TiO_2 у змішувачі з Z-подібними лопатями. Додавання розчину тривало приблизно 40 секунд. Після додавання розчину зразок перемішували ще 30 секунд. Потім цей зразок вивантажували зі змішувача з Z-подібними лопатями і поміщали в капсулу для випалювання з оксиду алюмінію. Капсулу для випалювання завантажували в попередньо нагріту піч при 110 °C, де її витримували протягом 3 годин. Після цього температуру в печі підвищували до 750 °C зі швидкістю 2 °C/хвилину й витримували протягом двох годин.

Отриманий носій	3,5 % мас./ мас. La_2O_3 на мікросферах з TiO_2	3,5 % мас./ мас. CeO_2 на мікросферах з TiO_2	3,5 % мас./ мас. Y_2O_3 на мікросферах з TiO_2	3,5 % мас./ мас. Nd_2O_3 на мікросферах з TiO_2
Маса $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г)	28,92	0	0	0
Маса $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г)	0	27,45	0	0
Маса $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г)	0	0	36,91	0
Маса $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г)	0	0	0	28,35
Маса додаткової демінералізованої води для доведення до об'єму 129 мл (г)	28,0	17,0	9,5	18,0

Нижче наведені властивості цих модифікованих носіїв:

Композиція мікросфер	$\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2/\text{CeO}_2$	$\text{TiO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$
Площа поверхні за BET (m^2/g)	47	44	41	47	46
Об'єм пор Hg (cm^3/g)	0,39	0,39	0,40	0,40	0,40
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	42	44	47	43	43
Стирання повітряним струменем (% мас./мас.)	18	17	19	14	18
XRD анатаз (% мас./мас.)	85	86	85	87	86
XRD рутил (% мас./мас.)	15	14	15	13	14
$D[v, 0,5]$ мкм	411	407	413	413	413
Вміст хлориду, CIC, ч.н.м. мас./мас.	71	166	154	124	134

Фізичні властивості модифікованих носіїв надзвичайно схожі. Співвідношення анатазу/рутилу вихідної речовини зберігається, як і розміри кристалітів анатазу та рутилу. Спостерігається різке збільшення міцності для всіх модифікуючих оксидів, при цьому стирання повітряним струменем знизилося з 68 % мас./мас. при отриманні до 14–19 % мас./мас. (зменшення в три-чотири рази). Медіанний діаметр пор ртуті демонструє незначне збільшення в результаті процесу модифікації.

Приклад 3. Отримання попередника каталізатора

Носії за прикладом 2 перетворювали на непромотовані (Co) і промотовані (Co/Pt і Co/Ru) оксидні попередники каталізатора Фішера - Тропша. У кожному випадку носій просочували розчинами металів, як того вимагає композиція цільового каталізатора, висушували й прожарювали. Як солі металів використовували нітратгексагідрат кобальту(II), нітрат тетраамінплатини(II) і нітрозилнітрат рутенію(III). Єдиною кристалічною формою оксиду кобальту, ідентифікованою за допомогою XRD в оксидних попередниках каталізатора FT, був Co_3O_4 .

а) Модифікований діоксидом цирконію носій з TiO_2 у вигляді мікросфер

Каталізатор А: 11 % мас./мас. Со на мікросферах з діоксиду титану/діоксиду цирконію

250,00 г модифікованих діоксидом цирконію діоксидтитанових мікросфер (3,5 % мас./мас. ZrO_2 , прожарених за 750 °C) поміщали в попередньо нагріту змішувальну камеру змішувача з Z-подібними лопатями. У водяній бані з циркуляцією встановлювали температуру 90 °C. 163,4 г кристалів нітратгексагідрату кобальту і 14,3 г демінералізованої води поміщали в склянку з нержавіючої сталі і нагрівали на нагрівальній плиті до 75 °C. Перед додаванням розчину температура діоксиду титану становила 63 °C, а температура стінок змішувача - 68 °C. Розчин виливали на перемішані сфери протягом 43 секунд. Після додавання розчину перемішування продовжували протягом 1 хвилини. 413,0 г просоченого матеріалу вивантажували й поміщали в 3 лотки з нержавіючої сталі. Потім цей матеріал висушували протягом 3 годин за температури 110 °C. Температуру підвищували до температури прожарювання 250 °C зі швидкістю 2 °C/хвилину і матеріал витримували протягом 2 годин.

Каталізатор В: 11 % мас./мас. Со, 0,022 % мас./мас. Pt на мікросферах з діоксиду титану/діоксиду цирконію

250,03 г таких самих модифікованих діоксидом цирконію діоксидтитанових сфер поміщали в попередньо нагріту змішувальну камеру змішувача з Z-подібними лопатями. У водяній бані з циркуляцією встановлювали температуру 90 °C. 163,6 г кристалів нітратгексагідрату кобальту, 2,0 г розчину нітрату тетраамінплатини(II) (3,367 % мас./мас. Pt) і 13,2 г демінералізованої води поміщали в склянку з нержавіючої сталі і нагрівали на нагрівальній плиті до 75 °C. Перед додаванням розчину температура діоксиду титану становила 65 °C, а температура стінок змішувача - 69 °C. Розчин виливали на перемішані діоксидтитанові мікросфери протягом 43 секунд. Після додавання розчину перемішування продовжували протягом 1 хвилини. 413,1 г просоченого матеріалу вивантажували й поміщали в 3 лотки з нержавіючої сталі. Потім цей матеріал висушували протягом 3 годин за температури 110 °C. Температуру підвищували до температури прожарювання 250 °C зі швидкістю 2 °C/хвилину і матеріал витримували протягом 2 годин.

Каталізатор С: 11 % мас./мас. Со, 0,11 % мас./мас. Ru на мікросферах з діоксиду титану/діоксиду цирконію

250,3 г таких самих модифікованих діоксидом цирконію діоксидтитанових сфер поміщали в попередньо нагріту змішувальну камеру змішувача з Z-подібними лопатями. У водяній бані з циркуляцією встановлювали температуру 90 °C. 163,8 г кристалів нітратгексагідрату кобальту, 2,3 г розчину нітрозилнітрату рутенію(III) (13,88 % мас./мас. Ru) і 12,8 г демінералізованої води поміщали в склянку з нержавіючої сталі і нагрівали на нагрівальній плиті до 75 °C. Перед додаванням розчину температура діоксидтитанових мікросфер становила 64 °C, а температура стінок змішувача - 66 °C. Розчин виливали на перемішані діоксидтитанові мікросфери протягом 40 секунд. Після додавання розчину перемішування продовжували протягом 1 хвилини. 412,3 г просоченого матеріалу вивантажували й поміщали в три лотки з нержавіючої сталі. Потім цей матеріал висушували протягом 3 годин за температури 110 °C. Температуру підвищували до температури прожарювання 250 °C зі швидкістю 2 °C/хвилину і матеріал витримували протягом 2 годин.

З метою порівняння аналогічні каталізатори були виготовлені за допомогою того самого способу та обладнання з використанням отриманих немодифікованих мікросфер з TiO_2 , описаних у прикладі 1.

Порівняльний каталізатор D: 11 % мас./мас. Со на діоксидтитанових мікросферах.

Порівняльний каталізатор E: 11 % мас./мас. Co, 0,022 % мас./мас. Pt на діоксидтитанових мікросферах.

Порівняльний каталізатор F: 11 % мас./мас. Co, 0,11 % мас./мас. Ru на діоксидтитанових мікросферах.

5 Оксидні попередники каталізатора FT мають такі властивості:

Композиція каталізатора FT	Каталізатор A Co/TiO ₂ /ZrO ₂	Каталізатор B Co/Pt/TiO ₂ /ZrO ₂	Каталізатор C Co/Ru/TiO ₂ /ZrO ₂
Площа поверхні за BET (м ² /г)	42	43	41
Площа поверхні кобальту (м ² /г)	6,5	7,3	6,3
Скоригований внутр. об'єм Hg (см ³ /г)	0,30	0,30	0,30
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	41	41	42
Стирання повітряним струменем (% мас./мас.)	8	9	9
XRD анатаз (% мас./мас.)	73	73	73
XRD рутил (% мас./мас.)	11	11	11
ICP, кобальт (% мас./мас.)	11,0	11,0	10,9
ICP, промотор (% мас./мас.)	-	0,02	0,1
Co ₃ O ₄ , середній розмір кристалітів (нм)	11	10	16
D[v, 0,5] мкм	411	412	413
Вміст хлориду, ClC, ч.н.м. мас./мас.	72	74	70
ClC, ч.н.м. мас./мас., сірка	< 30	< 30	< 30
LOC (% мас./мас.)	0,36	1,38	0,71

Порівняльна композиція каталізатора FT	Каталізатор D Co/TiO ₂	Каталізатор E Co/Pt/TiO ₂	Каталізатор F Co/RuTiO ₂
Площа поверхні за BET (м ² /г)	45	46	45
Площа поверхні кобальту (м ² /г)	5,4	4,6	4,9
Скоригований внутр. об'єм Hg (см ³ /г)	0,32	0,32	0,31
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	45	45	47
Стирання повітряним струменем (% мас./мас.)	11	11	10
XRD анатаз (% мас./мас.)	75	75	75
XRD рутил (% мас./мас.)	10	10	10
ICP, кобальт (% мас./мас.)	10,8	10,9	10,8
ICP, промотор (% мас./мас.)	-	0,02	0,1
Co ₃ O ₄ , середній розмір кристалітів (нм)	11	10	12
D[v, 0,5] мкм	411	410	410
Вміст хлориду, ClC, ч.н.м. мас./мас.	590	630	550
ClC, ч.н.м. мас./мас., сірка	< 30	< 30	< 30
LOC (% мас./мас.)	1,36	1,19	1,12

10 Стирання повітряним струменем оксидних попередників каталізатора FT є нижчим, ніж для носія попередника, тому що спостерігається збільшення щільності, пов'язане з просоченням на носій каталітичних металів. Каталізатори A, B і C, виготовлені на модифікованих носіях, характеризуються дещо нижчим стиранням, ніж каталізатори D, E і F, виготовлені на немодифікованих носіях з TiO₂. Процес модифікації носія також призвів до зниження вмісту хлориду в оксиді каталізатора.

15 б) Модифікований тугоплавким оксидом носій з TiO₂ у вигляді мікросфер

Спосіб отримання попередника каталізатора для носіїв з TiO₂, модифікованих La₂O₃, CeO₂, Y₂O₃ і Nd₂O₃.

20 Кожні 50 г модифікованих носіїв з TiO₂ у вигляді мікросфер за прикладом 2 зважували в пластиковий пакет. Нітратгексагідрат кобальту, демінералізовану воду та необхідний промотор (за наявності) зважували в хімічну склянку (масу зазначено в наведеній нижче таблиці). Потім склянку нагрівали та її вміст перемішували на нагрівальній плиті/у магнітному змішувачі до повного розчинення. Потім до носія 3-ма аліквотами додавали розчин. Після кожного додавання пакет герметично закривали, а вміст струшували та розминали з зовнішньої сторони пакета, щоб отримати сипкий порошок. Потім змішаний проміжний продукт поміщали на лоток з нержавіючої сталі та висушували в попередньо нагрітій печі за температури 110 °C протягом

трьох годин. Потім температуру в печі підвищували зі швидкістю 2 °C/хвилину до температури прожарювання 250 °C і продукт витримували протягом 2 годин.

Каталізатори	11 % мас./мас. Co, лише каталізатор	11 % мас./мас. Co, 0,022 % мас./мас. Pt, каталізатор	11 % мас./мас. Co, 0,11 % мас./мас. Ru, каталізатор
Маса нітратгексагідрату кобальту (г)	32,70	32,70	32,70
Маса використовуваної демінералізованої води (г)	0,84	0,61	0,54
Маса розчину нітрату тетраамінплатини(II) (г) (3,367 % мас./мас. Pt)	0	0,38	0
Маса розчину нітрозилнітрату рутенію(III) (г) (13,88 % мас./мас. Ru)	0	0	0,47

5 Цей спосіб був використаний для отримання таких попередників оксидного каталізатора FT:

Каталізатор G:	11 % мас./мас. Co на мікросферах з La ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор H:	11 % мас./мас. Co, 0,022 % мас./мас. Pt на мікросферах з La ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор I:	11 % мас./мас. Co, 0,11 % мас./мас. Ru на мікросферах з La ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор J:	11 % мас./мас. Co на мікросферах з CeO ₂ /діоксиду титану.
Каталізатор K:	11 % мас./мас. Co, 0,022 % мас./мас. Pt на мікросферах з CeO ₂ /діоксиду титану.
Каталізатор L:	11 % мас./мас. Co, 0,11 % мас./мас. Ru на мікросферах з CeO ₂ /діоксиду титану.
Каталізатор M:	11 % мас./мас. Co на мікросферах з Y ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор M:	11 % мас./мас. Co, 0,022 % мас./мас. Pt на мікросферах з Y ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор O:	11 % мас./мас. Co, 0,11 % мас./мас. Ru на мікросферах з Y ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор P:	11 % мас./мас. Co на мікросферах з Nd ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор Q:	11 % мас./мас. Co, 0,022 % мас./мас. Pt на мікросферах з Nd ₂ O ₃ /діоксиду титану.
Каталізатор R:	11 % мас./мас. Co, 0,11 % мас./мас. Ru на мікросферах з Nd ₂ O ₃ /діоксиду титану.

Ці каталізатори мають такі властивості:

Композиція каталізатора FT	Каталізатор G Co/TiO ₂ /La ₂ O ₃	Каталізатор H Co/Pt/TiO ₂ /La ₂ O ₃	Каталізатор I Co/Ru/TiO ₂ /La ₂ O ₃
Площа поверхні за BET (м ² /г)	43	41	42
Скоригований внутр. об'єм Hg (см ³ /г)	0,30	0,30	0,30
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	43	46	45
Площа поверхні кобальту (м ² /г)	5,7	6,4	5,9
Обчислений % мас./мас. кобальту	11,0	11,0	11,0
Обчислений % мас./мас. промотора	-	0,02	0,11
LOC (% мас./мас.)	1,51	1,54	0,91

Композиція каталізатора FT	Каталізатор J Co/TiO ₂ /CeO ₂	Каталізатор K Co/Pt/TiO ₂ /CeO ₂	Каталізатор L Co/Ru/TiO ₂ /CeO ₂
Площа поверхні за BET (м ² /г)	36	37	39
Скоригований внутр. об'єм Hg (см ³ /г)	0,30	0,31	0,31
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	52	53	52
Площа поверхні кобальту (м ² /г)	5,6	6,0	6,1
Обчислений % мас./мас. кобальту	11,0	11,0	11,0
Обчислений % мас./мас. промотора	-	0,02	0,11
LOC (% мас./мас.)	1,07	0,88	0,86

Композиція каталізатора FT	Каталізатор M Co/TiO ₂ /Y ₂ O ₃	Каталізатор N Co/Pt/TiO ₂ /Y ₂ O ₃	Каталізатор O Co/Ru/TiO ₂ /Y ₂ O ₃
Площа поверхні за BET (м ² /г)	48	47	47
Скоригований внутр. об'єм Hg (см ³ /г)	0,29	0,31	0,31
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	43	43	43
Площа поверхні кобальту (м ² /г)	6,9	6,6	6,5
Обчислений % мас./мас. кобальту	11,0	11,0	11,0
Обчислений % мас./мас. промотора	-	0,02	0,11
LOC (% мас./мас.)	1,62	1,84	1,47

Композиція каталізатора FT	Каталізатор P Co/TiO ₂ /Nd ₂ O ₃	Каталізатор Q Co/Pt/TiO ₂ /Nd ₂ O ₃	Каталізатор R Co/Ru/TiO ₂ /Nd ₂ O ₃
Площа поверхні за BET (м ² /г)	44	45	45
Скоригований внутр. об'єм Hg (см ³ /г)	0,31	0,31	0,31
Медіанний діаметр пор Hg (нм)	46	44	43
Площа поверхні кобальту (м ² /г)	6,0	6,4	6,7
Обчислений % мас./мас. кобальту	11,0	11,0	11,0
Обчислений % мас./мас. промотора	-	0,02	0,11
LOC (% мас./мас.)	1,53	1,39	1,27

5 Приклад 4. Випробування каталізатора

Випробування проводили з використанням 0,5 г попередників каталізатора, розведених 2,00 г SiC, поміщених у трубку лабораторного реактора з внутрішнім діаметром 4 мм. Після відновлення *in situ* за 300 °C (швидкість підйому температури 1 °C/хв) у чистому водні протягом 7 годин з використанням швидкості потоку 60 мл/хв, температуру потім знижували до 150 °C і газ замінювали на синтез-газ (H₂: CO=2: 1), а в реакторах створювали тиск до 20 бар, використовуючи швидкість потоку 110 мл/хв. Через 6 годин температуру підвищували (1 °C/хв) до 210 °C і залишали приблизно на 16 годин на ніч. Потім швидкість потоку зменшували спочатку до 50 мл/хв, потім до необхідної швидкості потоку, щоб досягти 50 % перетворення синтез-газу, і збір даних продовжували протягом усього випробування (близько 160 годин, якщо

не зазначено інше). Вхідні гази дозували в реактор за допомогою контролерів масової витрати. Газоподібні, рідкі та тверді вуглеводневі продукти й водну фазу аналізували методом газової хроматографії для досягнення балансу маси, за яким обчислювали конверсію CO та селективність. Значення альфа розраховували за нахилом графіку $\log(Wn/n)$ як функції від n , для якого градієнт дорівнює $\log(\alpha)$, де Wn - масова частка вуглеводню з числом атомів вуглецю n , і α - імовірність зростання ланцюга. Цей вираз було отримано з розподілу Андерсона - Шульца - Флорі, $Wn = n\alpha^{n-1}(1 - \alpha)^2$. Як правило, значення $C_{20}-C_{40}$ знаходилося в діапазоні чисел атомів вуглецю, використовуваних для обчислення альфа. Дані з характеристиками каталізаторів, модифікованих діоксидом цирконію, подано в наведеній нижче таблиці.

Композиція каталізатора FT	Каталізатор А Co/TiO ₂ /ZrO ₂	Каталізатор В Co/Pt/TiO ₂ /ZrO ₂	Каталізатор С Co/Ru/TiO ₂ /ZrO ₂
Часовий інтервал (год.)	103–115	104–115	104–116
Конверсія синтез-газу (%)	49,9	51,6	50,0
Селективність CH ₄ (мол. %)	7,6	8,4	7,5
Селективність CO ₂ (мол. %)	0,0	0,0	0,0
Селективність C ₅₊ (мол. %)	90,8	89,9	90,8
Температура в реакторі (°C)	210	210	210
Тиск у реакторі (бар надл.)	20,4	20,0	20,4
GHSV (год. ⁻¹)	5169	6252	4985
Відносна активність (щодо порівняльного каталізатора D)	1,57	1,95	1,51
α	0,91	0,92	0,91

Композиція каталізатора FT	Порівняльний каталізатор D Co/TiO ₂	Порівняльний каталізатор E Co/Pt/TiO ₂	Порівняльний каталізатор F Co/RuTiO ₂
Часовий інтервал (год.)	100–112	100–113	101–113
Конверсія синтез-газу (%)	49,9	51,5	50,4
Селективність CH ₄ (мол. %)	6,1	6,5	6,7
Селективність CO ₂ (мол. %)	0,0	0,0	0,0
Селективність C ₅₊ (мол. %)	92,6	92,0	91,8
Температура в реакторі (°C)	210	209	209
Тиск у реакторі (бар надл.)	20,4	20,0	20,4
GHSV (год. ⁻¹)	3326	4672	4227
Відносна активність (щодо порівняльного каталізатора D)	1,00	1,46	1,30
α	0,93	0,92	0,92

Промотування платиною та рутенієм на немодифікованому носії з TiO₂ демонструє очікуване відносне збільшення активності порівняно з непромотованим кобальтом разом із незначним підвищенням селективності щодо метану. Несподівано каталізатори на носії з TiO₂/ZrO₂ виявилися значно активнішими, ніж їхні еквіваленти на носії з TiO₂. Для непромотованого кобальту відносне збільшення активності становить від 1,00 до 1,57 (57 %). Для варіантів каталізаторів, промотованих платиною та рутенієм, відносне збільшення активності становить відповідно 34 % та 16 %.

Дані з характеристиками інших модифікованих тугоплавкими оксидами каталізаторів подано в наведеній нижче таблиці.

Композиція каталізатора FT	Каталізатор G Co/TiO ₂ /La ₂ O ₃	Каталізатор H Co/Pt/TiO ₂ /La ₂ O ₃	Каталізатор I Co/Ru/TiO ₂ /La ₂ O ₃
Часовий інтервал (год.)	100–110	101–112	101–112
Конверсія синтез-газу (%)	47,9	47,9	47,1
Селективність CH ₄ (мол. %)	7,5	8,5	8,4
Селективність CO ₂ (мол. %)	0,0	0,0	0,0
Селективність C ₅₊ (мол. %)	91,8	89,8	90,2
Температура в реакторі (°C)	210	210	210
Тиск у реакторі (бар надл.)	20,4	20,4	20,4
GHSV (год. ⁻¹)	6067	6631	6197
Відносна активність (щодо порівняльного каталізатора D)	1,76	1,92	1,76
α	0,91	0,91	0,91

Композиція каталізатора FT	Каталізатор J Co/TiO ₂ /CeO ₂	Каталізатор K Co/Pt/TiO ₂ /CeO ₂	Каталізатор L Co/Ru/TiO ₂ /CeO ₂
Часовий інтервал (год.)	100–110	101–113	101–113
Конверсія синтез-газу (%)	49,5	48,1	59,9
Селективність CH ₄ (мол. %)	6,0	8,0	7,3
Селективність CO ₂ (мол. %)	0,0	0,0	0,0
Селективність C ₅₊ (мол. %)	93,6	90,8	92,0
Температура в реакторі (°C)	210	210	210
Тиск у реакторі (бар надл.)	19,4	20,4	20,2
GHSV (год. ⁻¹)	3383	6347	5226
Відносна активність (щодо порівняльного каталізатора D)	1,00	1,84	1,57
α	0,92	0,92	0,91

Композиція каталізатора FT	Каталізатор M Co/TiO ₂ /Y ₂ O ₃	Каталізатор N Co/Pt/TiO ₂ /Y ₂ O ₃	Каталізатор O Co/Ru/TiO ₂ /Y ₂ O ₃
Часовий інтервал (год.)	100–111	101–112	101–112
Конверсія синтез-газу (%)	49,7	47,9	48,4
Селективність CH ₄ (мол. %)	8,7	9,4	10,1
Селективність CO ₂ (мол. %)	0,0	0,0	0,0
Селективність C ₅₊ (мол. %)	89,9	88,9	88,2
Температура в реакторі (°C)	209	210	210
Тиск у реакторі (бар надл.)	20,5	20,0	20,4
GHSV (год. ⁻¹)	5981	6558	6407
Відносна активність (щодо порівняльного каталізатора D)	1,78	1,89	1,86
α	0,91	0,90	0,90

Композиція каталізатора FT	Каталізатор P Co/TiO ₂ /Nd ₂ O ₃	Каталізатор Q Co/Pt/TiO ₂ /Nd ₂ O ₃	Каталізатор R Co/Ru/TiO ₂ /Nd ₂ O ₃
Часовий інтервал (год.)	102–113	97–113	100–111
Конверсія синтез-газу (%)	48,5	47,9	47,1
Селективність CH ₄ (мол. %)	7,2	8,3	8,2
Селективність CO ₂ (мол. %)	0,0	0,0	0,0
Селективність C ₅₊ (мол. %)	91,4	90,4	90,5
Температура в реакторі (°C)	209	209	210
Тиск у реакторі (бар надл.)	20,0	20,5	20,0
GHSV (год. ⁻¹)	5300	6790	6069
Відносна активність (щодо порівняльного каталізатора D)	1,54	1,97	1,73
α	0,92	0,91	0,91

Очевидно, що, за винятком каталізатора $\text{Co/TiO}_2/\text{CeO}_2$, усі отримані з модифікованих носіїв з TiO_2 каталізатори демонструють підвищену активність у порівнянні з їхнім немодифікованим еквівалентом на носії з TiO_2 . Найбільшу активність виявили каталізатор Н ($\text{Co/Pt/TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3$), каталізатор В ($\text{Co/Pt/TiO}_2/\text{ZrO}_2$) і каталізатор Q ($\text{Co/Pt/TiO}_2/\text{Nd}_2\text{O}_3$). Ці каталізатори мають відносну активність відповідно 1,92, 1,95 і 1,97, тобто вони були майже вдвічі активнішими в цих випробуваннях, ніж немодифікований і непромотований каталізатор D.

Таким чином, модифікація мікросфер з TiO_2 тугоплавким металом з подальшим висушуванням і високотемпературним прожарюванням призводить до отримання носія каталізатора, міцнішого, ніж вихідна мікросфера, який містить менше хлориду, ніж вихідна мікросфера, зберігаючи при цьому текстурні характеристики, необхідні для отримання активного та селективного каталізатора Фішера - Тропша. Каталізатори Фішера - Тропша на основі кобальту, отримані на носіях з TiO_2 у вигляді мікросфер, модифікованих оксидом тугоплавкого металу як описано вище, загалом значно активніші, ніж еквівалентні каталізатори, отримані на немодифікованих мікросферах з TiO_2 .

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Модифікований носій каталізатора в формі частинок діоксиду титану з об'ємним медіанним діаметром $D[v,0.5]$ у діапазоні 100-1000 мкм, модифікований одним або більше тугоплавкими оксидами металів, вибраними з групи, що складається з цирконію, лантану, церію, ітрію і неодиму, причому загальний вміст тугоплавкого оксиду в модифікованому носії каталізатора знаходиться в діапазоні від 1,5 до 8,5 мас. %, і модифікований носій каталізатора має об'єм пор у діапазоні від 0,2 до 0,6 $\text{см}^3/\text{г}$ і середній діаметр пор у діапазоні від 30 до 60 нм.
- Модифікований носій каталізатора за п. 1, де об'ємний медіанний діаметр $D[v,0.5]$ знаходиться в діапазоні 300-900 мкм, переважно 350-650 мкм, більш переважно 400-500 мкм.
- Модифікований носій каталізатора за п. 1 або 2, де частинки діоксиду титану є сферичними зі сферичністю (ψ) щонайменше приблизно 0,90, переважно щонайменше приблизно 0,95.
- Модифікований носій каталізатора за будь-яким із пп. 1-3, де модифікований носій каталізатора має вміст анатазу щонайменше 70 мас. % носія і переважно щонайменше 80 мас. % носія.
- Модифікований носій каталізатора за будь-яким із пп. 1-4, де вміст хлоридів у модифікованому носії каталізатора становить менше 1500 ч.н.м. за масою, переважно менше 650 ч.н.м. за масою.
- Модифікований носій каталізатора за будь-яким із пп. 1-5, де тугоплавкий оксид складається з діоксиду цирконію ZrO_2 .
- Модифікований носій каталізатора за будь-яким із пп. 1-6, де об'єм пор знаходиться в діапазоні 0,30-0,50 $\text{см}^3/\text{г}$, переважно 0,35-0,45 $\text{см}^3/\text{г}$.
- Модифікований носій каталізатора за будь-яким із пп. 1-7, де середній діаметр пор знаходиться в діапазоні від 40 до 60 нм.
- Модифікований носій каталізатора за будь-яким із пп. 1-8, де площа поверхні за BET модифікованого носія каталізатора знаходиться в діапазоні 25-75 $\text{м}^2/\text{г}$, переважно 45-55 $\text{м}^2/\text{г}$.
- Попередник каталізатора, що містить кристаліти оксиду кобальту, розташовані в порах модифікованого носія каталізатора за будь-яким із пп. 1-9.
- Попередник каталізатора за п. 10, де кристаліти оксиду кобальту мають середній розмір частинок у діапазоні 6-18 нанометрів (нм), переважно 7-16 нм, більш переважно 8-12 нм.
- Попередник каталізатора за п. 10 або 11, де співвідношення середнього розміру частинок кристаліту оксиду кобальту і середнього діаметра пор знаходиться в діапазоні від 0,1:1 до 0,6:1, переважно від 0,2:1 до 0,4:1.
- Попередник каталізатора за будь-яким із пп. 10-12, який має вміст кобальту в діапазоні від 5 до 25 мас. %, переважно від 8 до 16 мас. %, виражений як Co без урахування втрат.
- Попередник каталізатора за будь-яким із пп. 10-13, який загалом містить від 1 до 15 мас. % однієї або більше добавок, вибраних з оксидів одного або більше додаткових металів, вибраних із нікелю (Ni), цинку (Zn), торію (Th), магнію (Mg), марганцю (Mn) або кремнію (Si).
- Попередник каталізатора за будь-яким із пп. 10-14, який загалом містить від 0,01 до 1,00 мас. % одного або більше металів-промоторів, вибраних із родію (Rh), іридію (Ir), рутенію (Ru), ренію (Re), платини (Pt) і паладію (Pd).
- Каталізатор, що містить кристаліти металічного кобальту, розташовані в порах модифікованого носія каталізатора за будь-яким із пп. 1-9.
- Спосіб отримання модифікованого носія каталізатора за будь-яким із пп. 1-9, який включає етапи просочення частинок діоксиду титану з об'ємним медіанним діаметром у діапазоні 100-

- 1000 мкм, об'ємом пор у діапазоні 0,2-0,6 см³/г та середнім діаметром пор у діапазоні від 30 до 60 нм розчином одного або більше металів, вибраних із групи, що складається з цирконію, лантану, церію, ітрію та неодиму, і висушування та прожарювання просоченого діоксидтитанового носія з утворенням модифікованого оксидом тугоплавкого металу
- 5 діоксидтитанового носія, який містить тугоплавкий оксид у діапазоні від 1,5 до 8,5 мас. %.
18. Спосіб за п. 17, за яким етап прожарювання проводять у реакторі з рухомим шаром за температури в діапазоні 400-900 °С, переважно 450-850 °С, більш переважно 450-750 °С.
19. Спосіб отримання попередника каталізатора за будь-яким із пп. 10-15, який включає етапи просочення модифікованого діоксидтитанового носія сполукою кобальту і сушіння та
- 10 прожарювання просоченого модифікованого діоксидтитанового носія з утворенням кристалітів оксиду кобальту в порах модифікованого діоксидтитанового носія.
20. Комбінація попередника каталізатора за будь-яким із пп. 10-15 або каталізатора за п. 16, розміщеного в тримачі каталізатора, придатному для використання в реакційній трубці реактора.
- 15 21. Комбінація попередника каталізатора за будь-яким із пп. 10-15 або каталізатора за п. 16, розміщеного всередині каналів у мікроканальному реакторі.
22. Процес отримання вуглеводнів із синтез-газу, який містить водень і монооксид вуглецю, який **відрізняється** тим, що застосовують попередник каталізатора за будь-яким із пп. 10-15, каталізатор за п. 16 або комбінацію за п. 20 або 21 у реакторі.
- 20