



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 282 280**

51 Int. Cl.:  
**B01J 25/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01959708 .7**

86 Fecha de presentación : **10.08.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1313558**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **Mejora de un catalizador Fischer-Tropsch.**

30 Prioridad: **01.09.2000 US 653915**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2007**

73 Titular/es:  
**ExxonMobil Research and Engineering Company  
1545 Route 22 East, P.O. Box 900  
Annandale, New Jersey 08801, US**

72 Inventor/es: **Lapidus, Albert, L'Vovich;  
Krylova, Alla, Jurievna;  
Sineva, Lilia Vadimovna;  
Koveal, Russell, John y  
Daage, Michael, A.**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 282 280 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mejora de un catalizador Fischer-Tropsch.

5 Esta invención se refiere a un proceso para la activación de catalizadores metálicos dispersados activos que mejora su actividad y selectividad en la producción de hidrocarburos superiores a partir de gas de síntesis.

**Antecedentes de la invención**

10 La producción de materiales hidrocarbonados superiores a partir de gas de síntesis, es decir monóxido de carbono e hidrógeno, conocida comúnmente como el proceso Fischer-Tropsch ("F-T"), ha sido utilizado comercialmente desde hace muchos años. Tales procesos están basados en catalizadores especiales. Los catalizadores originales para la síntesis Fischer-Tropsch eran de níquel. El níquel es todavía el catalizador preferido para la hidrogenación de grasas y productos químicos especiales. A lo largo de los años, otros metales, particularmente hierro y cobalto, han gozado de preferencia en la síntesis Fischer-Tropsch de hidrocarburos superiores, en tanto que el cobre ha sido el catalizador de elección para la síntesis de alcoholes. El cobalto es particularmente preferido para la síntesis Fischer-Tropsch debido a su alta productividad y selectividad de metano comparativamente baja. A medida que la tecnología de estas síntesis se ha desarrollado a lo largo de los años, los catalizadores han llegado a refinarse más y se han incrementado con otros metales y/u óxidos metálicos que actúan para promover su actividad catalítica. Estos metales promotores incluyen los metales del Grupo VIII, tales como platino, paladio, renio, rutenio e iridio. Los promotores de óxidos metálicos incluyen los óxidos de una gama más amplia de metales, tales como molibdeno, wolframio, circonio, magnesio, manganeso y titanio. Quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que la elección de un metal o aleación particular para fabricar un catalizador a utilizar en síntesis Fischer-Tropsch dependerá en gran medida del producto o productos deseados.

25 Particularmente adecuados para la producción de hidrocarburos por síntesis Fischer-Tropsch a partir de gas de síntesis son Metales Activos Dispersados ("DAM") que están compuestos fundamentalmente, es decir al menos aproximadamente en un 50%, con preferencia al menos en un 80% en peso, de uno o una mezcla de metales tales como los arriba descritos y son, sin tratamiento ulterior, capaces de catalizar la síntesis Fischer-Tropsch. Los catalizadores DAM pueden prepararse por cualquiera de varios procesos reconocidos en la técnica.

30 En 1924, M. Raney preparó un catalizador de hidrogenación de níquel por un proceso conocido hoy en día como el proceso Raney. Para propósitos de simplicidad, se utilizará en esta memoria el término "Raney" como término genérico para describir el proceso, las aleaciones y los catalizadores obtenidos por el mismo. Esta síntesis específica, en esencia, comprende formar al menos una aleación binaria de metales, al menos uno de los cuales puede ser extraído, y extraer el mismo dejando con ello un residuo poroso del metal o metales no solubles que posee(n) actividad catalítica. Los metales catalíticos residuales, o no extraíbles, son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen Ni, Co, Cu, Fe y los metales nobles del Grupo VIII. Análogamente, el grupo de metales lixiviables o solubles es bien conocido e incluye aluminio, cinc, titanio y silicio, típicamente aluminio. Una vez que se forman las aleaciones de al menos un miembro de cada uno de estos grupos de metales, los mismos se muelen a un polvo fino y se tratan con álcali concentrado, tal como hidróxido de sodio, para lixiviar el metal soluble.

45 Existen muchas variaciones de la preparación básica de catalizadores Raney, tales como, por ejemplo, la deposición de aleaciones sobre un soporte preformado por pulverización a la llama (Patente U.S. No. 4.089.812), formación de la aleación por difusión superficial de aluminio sobre un sustrato metálico no lixiviable (Patente U.S. No. 2.583.619), y formación de pelets a partir de las aleaciones pulverizadas para uso en recipientes de reacción de lecho fijo (Patente U.S. No. 4.826.799, Patente U.S. No. 4.895.994 y Patente U.S. No. 5.536.694). Estos avances han hecho posible el uso de catalizadores Raney conformados en recipientes de reacción de lecho fijo.

50 Un reactor preferido para la realización de reacciones Fischer-Tropsch que utilizan catalizadores DAM es la columna de lodo en borboteo desarrollada por Exxon Research & Engineering Company. Este reactor, que es especialmente adecuado para la realización de reacciones catalíticas altamente exotérmicas en tres fases, se describe en la Patente U.S. No. 5.348.982. En tales reactores, el catalizador en fase sólida está dispersado o se mantiene en suspensión en una fase líquida por medio de una fase gaseosa que borbotea continuamente a través de la fase líquida. La carga de catalizador en los reactores de lodo de borboteo puede variar dentro de una extensa gama de concentraciones, pero debe mantenerse fuera del denominado "límite de fango", en el cual la concentración llega a ser tan alta que la mezcla y el bombeo del lodo se hacen tan difíciles que ya no es posible una operación práctica. El uso de catalizadores con alta carga de metal o catalizadores metálicos en masa se prefiere en los reactores de lodo de borboteo a fin de maximizar la productividad tanto del catalizador como del reactor.

60 Una revisión extensa del proceso de formación de los catalizadores DAM puede encontrarse en "Active Metals", recopilado por Alois Furstner, publicado por VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-694541 Weinheim (FRG) en 1996 y las referencias citadas en dicho lugar. Las metodologías descritas en dicha publicación incluyen el método Reike, el uso de ultrasonidos, la reducción de sales metálicas, coloides, agrupaciones de nanoescala y polvos. Otras referencias pertinentes incluyen, por ejemplo, la preparación de catalizador de hierro amorfo por sonólisis de hierro-pentacarbonilo a intensidad alta, Suslick *et al.*, Nature, Vol. 353, pp 414-416 (1991) y la formación de agrupaciones de cobalto de dominio simple por reducción de una sal de cobalto con hidrazina, Gibson *et al.*, Science, Vol. 267, pp 1338-1340, (1998). Finalmente, aleaciones intermetálicas, particularmente las conocidas para formación de hidruros metálicos,

tales como  $\text{LaCo}_5$ , pueden transformarse en un polvo fino por la aplicación de ciclos de adsorción/desorción de hidrógeno. Pueden prepararse también catalizadores DAM por descomposición térmica o química de formiatos u oxalatos metálicos. Estos métodos se dan como ejemplos y no deben considerarse en modo alguno como limitantes del término “DAM” tal como se utiliza en el contexto de la presente invención.

5 Una de las características primarias de los catalizadores DAM es que, en su forma seca, los mismos son generalmente pirofóricos. Por esta razón, dichos catalizadores se almacenan y transportan generalmente en contenedores herméticos al aire, típicamente como un lodo en un disolvente apropiado, tal como agua o aceite, o recubiertos con una capa protectora eliminable de un material impermeable al aire, tal como cera. Los autores de la presente invención  
10 no conocen ningún catalizador DAM que no se utilice tal como se forma el mismo, es decir sin tratamiento ulterior alguno después de la extracción del metal lixivable y los pasos de secado subsiguientes como se ha descrito arriba. En el extremo opuesto del ciclo, los fabricantes de los catalizadores DAM recomiendan que los catalizadores agotados, es decir aquéllos que ya no son económicamente eficaces, tienen que someterse a desactivación para poder ser eliminados en condiciones de seguridad. Dicha desactivación se realiza generalmente por oxidación del metal mediante oxidación  
15 al aire o tratamiento con solución de blanqueo diluida.

Se apreciará que un medio de mejora de la actividad del catalizador aumentaría notablemente su valor en el proceso. Otro aspecto importante del valor de un catalizador es su selectividad, que es la relación del porcentaje del material de alimentación convertido en los hidrocarburos superiores deseados al de hidrocarburos de cadena corta producidos,  
20 fundamentalmente metano, a lo que se hace referencia comúnmente como “selectividad de metano”. De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que una modificación de la oxidación del lodo a baja temperatura mejora ulteriormente la actividad y selectividad de metano de los catalizadores DAM. Como conocen quienes poseen una experiencia ordinaria, la selectividad de metano mejora cuando se reduce el porcentaje.

## 25 Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, los catalizadores Fischer-Tropsch de Metal Activo Dispersado (“DAM”) se mejoran tanto en actividad como en selectividad de metano por desactivación oxidante a baja temperatura en una fase de lodo para formar un precursor de catalizador oxidado que comprende dichos metales y al menos uno de los  
30 hidróxidos y óxidos de los mismos, que difiere en composición de la obtenida por oxidación convencional a alta temperatura utilizando un gas que contiene oxígeno. La actividad y selectividad de metano del catalizador DAM se mejora ulteriormente por la adición de uno o más de los óxidos de cromo, lantano o manganeso, conocidos como metales promotores para la actividad catalítica de los DAMs. Uno o más precursores de estos óxidos metálicos promotores se añade al catalizador DAM antes de, durante o después de la oxidación, y la mezcla se trata para formar los óxidos de  
35 los mismos. El catalizador activo se forma luego por reactivación reductora con hidrógeno a temperatura elevada.

## Descripción detallada de la invención

Es bien sabido por los expertos en la técnica de la química de la síntesis Fischer-Tropsch que las superficies de  
40 los metales del Grupo VIII exhiben actividades mayores para reacciones catalíticas tales como hidrogenación, metanación y síntesis Fischer-Tropsch cuando se someten a un ciclo de oxidación-reducción (O-R) a temperatura elevada. Dichas técnicas de “activación” han sido revisadas en Applied Catalysis, A. General 175 pp 113-120 (1998) y las citas que aparecen en dicho lugar. Una serie de patentes, v.g. las Patentes U.S. Núms. 4.492.774; 4.399.234; 4.585.789 y 4.670.414 describen la activación de un catalizador de cobalto por un ciclo de reducción/oxidación/reducción (R-O-  
45 R). Hasta ahora, con arreglo al conocimiento de los autores de esta invención, todos los ciclos de oxidación/reducción y reducción/oxidación/reducción de este tipo descritos en la bibliografía se efectúan por tratamiento de un catalizador sólido con un gas que contiene oxígeno a temperaturas elevadas. Este tratamiento da como resultado la formación del óxido más estable del metal, es decir, en el caso del cobalto,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Todos los DAMs tratados de acuerdo con la invención se caracterizan por la capacidad para formar más de un óxido. Hasta ahora, quienes practican el proceso arriba  
50 descrito han procurado oxidar por completo tales DAMs al óxido del estado de oxidación más alto, que corresponde al óxido más estable.

En los tratamientos de activación arriba descritos, el contenido de oxígeno del gas de tratamiento en el paso de oxidación varía desde tan bajo como 15 ppm a oxígeno puro y las temperaturas están comprendidas por regla  
55 general entre aproximadamente  $200^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Varias publicaciones que tratan de estas metodologías de activación ponen también de manifiesto la importancia de controlar la exotermia de la reacción a fin de evitar la sinterización de las partículas de óxido de cobalto, dado que ello puede ser perjudicial para la actividad del catalizador final. Se ha encontrado que esta última observación es aún más crítica en lo que respecta a la oxidación de los catalizadores DAM, dado que su alto contenido de metal, particularmente aquéllos que pueden contener también especies de hidrógeno  
60 activo como en el caso de los catalizadores Raney o hidruros metálicos.

Una mejora significativa tanto en la actividad como en la selectividad de metano para la síntesis Fischer-Tropsch se consigue por tratamiento de un catalizador DAM con un ciclo de oxidación/reducción en el cual la oxidación se lleva a cabo en una fase de lodo a temperatura baja. Por temperatura baja se entiende una temperatura inferior a  
65  $200^\circ\text{C}$ , preferiblemente inferior a  $100^\circ\text{C}$ . La oxidación se efectúa por borboteo de un oxidante gaseoso a través de un lodo del catalizador DAM, o por el lodo propiamente dicho formado por o combinado con una solución acuosa de un oxidante adecuado. Condiciones típicas para la desactivación oxidante de un catalizador DAM que utiliza un gas oxidante son como sigue: relación de líquido a DAM en volumen - al menos aproximadamente 3:1, con preferencia al

## ES 2 282 280 T3

menos aproximadamente 5:1; temperatura - desde aproximadamente 25°C a 100°C, con preferencia desde aproximadamente 50°C a 80°C; presión total - desde aproximadamente 103,4 a 2067 kPa (15 a 300 psia), con preferencia desde aproximadamente 103,4 a 689 kPa (15 a 100 psia); tiempo de contacto para el DAM en el lodo - al menos una hora, preferiblemente hasta que el DAM ha perdido el carácter pirofórico; y caudal de gas - al menos 100 cc/min. Gases oxidantes típicos además del oxígeno incluyen ozono y óxidos de nitrógeno, es decir óxido nitroso y óxido nítrico, todos los cuales pueden utilizarse en forma pura, pero típicamente están mezclados con uno o más gases diluyentes inertes. En el caso en que se utiliza oxígeno, por ejemplo, por regla general se hace que fluya aire a través del lodo. Alternativamente, puede mezclarse oxígeno puro con un gas inerte en una proporción de aproximadamente 1 a 50%, con preferencia desde aproximadamente 5 a 25% en volumen.

En el caso en que el tratamiento oxidante se lleva a cabo utilizando una solución diluida de un oxidante, el antioxidante se selecciona de modo que no introduzca sustancias en el lodo que estén reconocidas como venenos permanentes de la síntesis Fischer-Tropsch, v.g. formas iónicas de cloro, bromo, fósforo y azufre. Incluidos dentro del alcance de los oxidantes en solución se encuentran soluciones de compuestos que forman oxidantes *in situ* por contacto con el aire; por ejemplo, ciertos alcoholes formarán hidroperóxidos por contacto con el aire. Oxidantes preferidos incluyen ácido nítrico y nitratos inorgánicos, por ejemplo, nitrato de amonio, peróxido de hidrógeno, y peróxido o hidroperóxidos orgánicos reconocidos en la técnica. Los expertos en la técnica apreciarán que la concentración de los oxidantes individuales variará de acuerdo con su capacidad oxidante. En general, la cantidad del oxidante en el lodo y la duración de la oxidación son suficientes para asegurar la oxidación hasta un punto tal que el material DAM seco resultante no exhibirá respuestas pirofóricas incontrolables al exponerse al aire y la humedad del ambiente, pero no tan grande que cause reacciones secundarias indeseables tales como disolución o extracción de los iones del metal activo en el catalizador.

El líquido utilizado para formar el lodo es preferiblemente agua; sin embargo, pueden utilizarse otros disolventes orgánicos con tal que los mismos no introduzcan ningún veneno conocido de la síntesis Fischer-Tropsch y que no son reactivos en las condiciones del tratamiento de oxidación. Son apropiados los hidro-carburos, particularmente los derivados de la síntesis Fischer-Tropsch propiamente dicha, y pueden utilizarse con un gas que contenga oxígeno o una solución diluida de los oxidantes citados anteriormente que son solubles en aquéllos, tales como los peróxidos orgánicos. También pueden utilizarse mezclas de agua y disolventes orgánicos miscibles con ella. Pueden utilizarse asimismo mezclas de agua con disolventes inmiscibles en combinación con agentes dispersantes o emulsionantes adecuados presentes para formar una fase continua, es decir una emulsión. Otros líquidos adecuados incluyen fluidos densos, por ejemplo, fluidos supercríticos tales como alcanos ligeros en fase líquida, es decir alcanos C3-5, ciclopentano y análogos. Líquidos mixtos preferidos incluyen, sin limitación deseada alguna, agua/alcanoles inferiores, agua/productos Fischer-Tropsch, y agua/alcanoles/alcanos. Soluciones de los precursores de los óxidos metálicos promotores objeto de la invención pueden utilizarse en todo o en parte para formar el lodo como se describirá más adelante.

El tratamiento oxidante descrito en esta memoria puede llevarse a cabo en cualquier aparato reactor adecuado para reacciones en fase de lodo que incluyen, pero sin limitación deseada alguna, de reactores de lecho fijo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho fluidizado, reactores de lodo, reactores de lecho de borboteo y análogos. Con indiferencia de si el reactor de lodo se hace funcionar como un lecho dispersado o asentado, las condiciones de mezcla en el lodo se encontrarán típicamente en algún punto entre las condiciones limitantes teóricas del flujo en pistón y la retromezcla completa.

El producto del tratamiento de oxidación a baja temperatura de un catalizador DAM como se ha descrito arriba es una mezcla de especies metálicas y oxidadas. Este es el resultado del hecho de que los metales contenidos en los DAMs pueden existir en más de un estado de oxidación y, en el presente tratamiento, una porción significativa del metal activo del DAM se oxida a un estado de oxidación inferior. En contraste, los tratamientos de oxidación a alta temperatura de la técnica anterior dan como resultado la oxidación completa del metal activo al estado de oxidación máximo, que es el más estable. Por ejemplo, en el presente tratamiento, una porción significativa del cobalto metálico se oxida a CoO y/o Co(OH)<sub>2</sub> en lugar de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>; el hierro metálico se oxida a FeO y/o Fe(OH)<sub>2</sub> en lugar de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Adicionalmente, cuando el lodo en el que se efectúa el tratamiento contiene agua, se formarán hidróxidos de los metales como parte de la mezcla a que se ha hecho referencia arriba. Esta mezcla es de hecho un precursor del catalizador oxidado en el cual, sobre una base de porcentaje molar, no más de 50% del metal activo presente se encuentra en la forma del óxido del estado de oxidación máximo, y el estado de oxidación máximo del metal en combinación con la cantidad que se encuentra en el estado metálico no excede del 85% del metal activo presente, siendo el resto óxidos y/o hidróxidos en estado de oxidación más bajo. Preferiblemente, no más del 25% del metal activo presente se encuentra en la forma del óxido del estado de oxidación máximo, y el estado de oxidación máximo del metal en combinación con la cantidad que se encuentra en el estado metálico no excede del 60% del metal activo presente, siendo el resto óxidos y/o hidróxidos en estado de oxidación más bajo.

El tratamiento oxidante se considera completo cuando el DAM ya no exhibe un carácter pirofórico incontrolable. Por la no exhibición de carácter pirofórico incontrolable se entiende que, cuando se filtra el DAM al aire, la temperatura no debe elevarse por encima de 200°C. El precursor del catalizador oxidado se procesa luego para mejorar ulteriormente las propiedades del mismo como se describe más adelante. Opcionalmente, si se desea completar el proceso de la presente invención en otro tiempo o lugar, dado que el precursor del catalizador oxidado es estable, el mismo puede recuperarse y secarse a vacío o en una atmósfera inerte a una temperatura de aproximadamente 50°C a 150°C. Preferiblemente, el precursor del catalizador oxidado se seca en corriente de aire a una temperatura superior a 100°C durante al menos una hora.

Se ha encontrado que la actividad de un catalizador DAM, mejorado ya por oxidación de lodo a baja temperatura como se ha descrito arriba, puede mejorarse adicionalmente por la adición al mismo de pequeñas cantidades de ciertos óxidos metálicos que están reconocidos por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica como promotores para DAMs de cobalto. Se considera inesperado que los óxidos metálicos promotores utilizados en el presente proceso mejoren las propiedades deseables de las partículas del catalizador DAM dado que, del grupo de óxidos metálicos reconocidos comúnmente como promotores para catalizadores DAM, únicamente se ha encontrado que son beneficiosos los óxidos de cromo, lantano y manganeso. Por esto se entiende que se ha encontrado que únicamente aquellos óxidos metálicos añadidos al precursor del catalizador oxidado como se describe en esta memoria mejoran al menos una característica de eficiencia del catalizador DAM.

De acuerdo con la presente invención, se añaden al DAM uno o más de los óxidos metálicos en una cantidad suficiente para proporcionar, en total, desde aproximadamente 0,01 a aproximadamente 20, con preferencia desde aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10% en peso del óxido metálico deseado, basado en el metal catalítico contenido en el DAM, en el tratamiento mejorado final. Por precursor de los presentes óxidos metálicos promotores se entiende un compuesto que formará el óxido metálico deseado en el paso de oxidación, un paso de calentamiento realizado después que se completa el paso de oxidación, o en el tratamiento con hidrógeno a temperaturas elevadas. Se utilizan precursores de los presentes óxidos metálicos promotores, dado que los óxidos propiamente dichos poseen una solubilidad muy deficiente. Los precursores adecuados poseen solubilidad suficiente en los disolventes que son adecuados para formar el lodo oxidante, o son miscibles con los fluidos utilizados para formar el lodo, y que no introducen incompatibilidad alguna o venenos en el catalizador mejorado final. Como ejemplos de precursores pueden mencionarse sales, tales como los nitratos, sales orgánicas o complejos, tales como los acetatos, carbonilos, quelatos y análogos. Los nitratos son particularmente ventajosos en el presente proceso, en el sentido de que pueden formar al menos una parte del agente oxidante para el paso de oxidación como se ha descrito arriba. En este caso, el precursor podría añadirse al catalizador DAM antes de la formación del lodo, o al lodo después que se ha formado el mismo, o la solución del precursor constituiría el fluido para el lodo. En el caso en que el precursor fuese al menos parte del agente oxidante, el paso de conversión del precursor en el óxido metálico promotor deseado se llevaría a cabo simultáneamente con el paso de oxidación.

La solución del precursor de los presentes óxidos metálicos puede añadirse al DAM antes de la formación del lodo, al lodo después que se ha formado el mismo, durante el paso de oxidación propiamente dicho, o subsiguientemente a la terminación de la oxidación. En todos los casos, la mezcla resultante del precursor del catalizador oxidado y el precursor del óxido metálico del promotor, u óxido metálico en el cual el precursor ha sido al menos una parte del agente oxidante, se recuperan y se secan. En el caso de que se utilizara un oxidante en la realización de la oxidación a baja temperatura del lodo que da como resultado un lodo alcalino, el precursor del catalizador oxidado debería lavarse antes de combinarlo con la solución del uno o más precursores para los óxidos metálicos promotores. La recuperación de la mezcla del precursor del catalizador oxidado y uno o más precursores para los óxidos metálicos promotores se realiza generalmente por separación física tal como filtración, decantación y análogos. El secado puede tener lugar a vacío o en una atmósfera inerte a una temperatura comprendida entre aproximadamente 50° y 150°C. Preferiblemente, la mezcla se seca en corriente de aire, a una temperatura superior a 100°C durante al menos una hora.

La mezcla se trata luego para convertir el precursor del óxido metálico promotor en el óxido metálico y depositarlo sobre el precursor del catalizador oxidado. En general, esto implica calentamiento de la mezcla a una temperatura suficientemente alta para causar la descomposición o transformación del precursor en el óxido deseado. Por lo general, esta temperatura sería aproximadamente 300° a 500°C, con preferencia aproximadamente 400°C. En el caso en que el precursor desprenda compuestos volátiles en conexión con la formación del óxido, tal como la degradación de una sal o complejo orgánico, el calentamiento puede llevarse a cabo a vacío a fin de favorecer la eliminación de tales productos. El paso de calentamiento se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para asegurar la conversión en el óxido es completa. Quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que existen diversos métodos, tales como la detección de un sub-producto volátil, que puede servir como indicador de que ha ocurrido esto.

El precursor del catalizador oxidado se convierte luego en el catalizador activo por reducción con un gas que contiene hidrógeno a temperaturas comprendidas entre aproximadamente 200°C y 600°C, con preferencia desde aproximadamente 300°C a 450°C, de modo muy preferible desde aproximadamente 340°C a 400°C. La presión parcial de hidrógeno durante la reducción estaría comprendida entre aproximadamente 101,3 kPa y 10,13 MPa (1 a 100 atmósferas), con preferencia desde aproximadamente 101,3 kPa a 4,05 MPa. En aquellos casos en que el precursor del óxido metálico promotor por la reducción arriba descrita con hidrógeno a temperatura elevada, el paso de conversión y el paso de reducción se llevan a cabo simultáneamente. Las actividades Fischer-Tropsch típicas de los catalizadores DAM activados de acuerdo con el proceso de la presente invención son al menos 120%, más frecuentemente al menos 150% de la del DAM original. Por la misma razón, la selectividad de metano de los DAMs se reduce por el presente proceso hasta por debajo de 80%, más frecuentemente por debajo de 60% del DAM original. Como conocen las personas con experiencia ordinaria en la técnica, la selectividad de metano se mejora cuando se reduce el porcentaje, por lo que una reducción en la selectividad del metano es una mejora importante.

Los catalizadores formados a partir de los DAMs de acuerdo con el proceso de activación de la invención se utilizan en procesos de síntesis para la formación de hidrocarburos superiores en los cuales se forman productos líquidos y gaseosos por puesta en contacto de un gas de síntesis que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono con condiciones de desplazamiento o de ausencia de desplazamiento, preferiblemente las últimas,

## ES 2 282 280 T3

en las cuales tiene lugar poco o ningún desplazamiento del gas de agua. El proceso se lleva a cabo a temperaturas que van desde aproximadamente 160°C a 260°C, presiones que van desde aproximadamente 506,5 kPa a 10,13 MPa (5 atm a aproximadamente 100 atm), con preferencia desde 1,01 a 4,05 MPa (10 a 40 atm), y velocidades espaciales del gas que van desde aproximadamente 300 V/h/V a aproximadamente 20.000 V/h/V, con preferencia desde aproximadamente 1000 V/h/V a aproximadamente 15.000 V/h/V. La relación estequiométrica de hidrógeno a monóxido de carbono es aproximadamente 2,1:1 para producción de hidrocarburos superiores. Esta relación puede variar desde aproximadamente 1:1 a 4:1, con preferencia desde 1,5:1 a 2,5:1, y más preferiblemente desde 1,8:1 a 2,2:1. Estas condiciones de reacción son bien conocidas por los expertos en la técnica y una serie particular de condiciones de reacción puede determinarse fácilmente a partir de los parámetros dados en esta memoria. La reacción puede llevarse a cabo virtualmente en cualquier tipo de reactor, v.g. lecho fijo, lecho móvil, lecho fluidizado y análogos. Los productos que contienen hidrocarburos formados en el proceso están esencialmente exentos de azufre y nitrógeno.

Los hidrocarburos producidos en un proceso como se ha descrito arriba se mejoran típicamente a productos más valiosos sometiendo la totalidad o una porción de los hidrocarburos C5+ a fraccionamiento y/o conversión. Por “conversión” se entienden una o más operaciones en las cuales la estructura molecular de al menos una porción del hidrocarburo se cambia e incluye tanto procesamiento no catalítico, v.g., craqueo con vapor, como procesamiento catalítico, v.g. craqueo catalítico, en los cuales la porción, o fracción, se pone en contacto con un catalizador adecuado. Si está presente hidrógeno como sustancia reaccionante, se hace referencia típicamente a tales pasos de proceso como hidroconversión y diversamente como hidroisomerización, hidrocraqueo, hidrodesharfinado, hidrorrefino y análogos. Típicamente se hace referencia en términos más rigurosos al hidrorrefino como hidrottratamiento. Estas reacciones se conducen en condiciones bien documentadas en la bibliografía para la hidroconversión de alimentaciones hidrocarbonadas, con inclusión de alimentaciones de hidrocarburos ricas en parafinas. Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de productos más valiosos obtenidos a partir de tales alimentaciones por estos procesos incluyen petróleo crudo sintético, combustible líquido, emulsiones, olefinas purificadas, disolventes, monómeros o polímeros, aceites lubricantes, aceites medicinales, hidrocarburos cerosos, diversos productos nitrogenados u oxigenados, y análogos. Ejemplos de combustibles líquidos incluyen gasolina, combustible diesel y combustible para turborreactores, en tanto que los aceites lubricantes incluyen aceites para automoción, aceites para turborreactores, aceites de turbinas y análogos. Los aceites industriales incluyen fluidos de perforación de pozos, aceites para la agricultura, aceites de transmisión de calor y análogos.

La invención se describe ulteriormente con referencia al trabajo experimental siguiente.

### Ejemplo 1

#### 35 *Tratamiento de Catalizador de Cobalto por Oxidación de Lodo a Temperatura Baja*

Un lodo de aproximadamente 1200 gramos de catalizador de cobalto comercial (Raney® 2700) en agua se puso en un vaso de precipitados de 4 litros y se agitó con una varilla de agitación recubierta con Teflón®. Se añadió un total de 1320 cc de solución 0,5 N de ácido nítrico al lodo por adición lenta. Durante la adición, la temperatura del lodo se elevó hasta aproximadamente 60°C y se desarrolló un fuerte olor a amoníaco. El lodo se agitó durante una hora más después de la terminación de la adición. Durante la oxidación del catalizador, el pH del lodo se volvió básico debido a la reducción de los iones nitrato a iones amonio. La cantidad total de iones nitrato añadida se ajustó a fin de conseguir un consumo completo del hidrógeno disuelto en el catalizador y el hidrógeno nativo generado por la oxidación ácida del metal en el catalizador. La adición ulterior de ácido nítrico daría como resultado una disolución de iones cobalto en la solución, evidenciada por una coloración rosada, lo cual es indeseable. El catalizador desactivado se filtró, se lavó 3 veces con agua desionizada y se recuperó por filtración. Durante la filtración, los sólidos se lavaron de nuevo 3 veces con agua desionizada. Los sólidos se secaron durante una noche en una estufa de vacío a 60°C. El catalizador se trató ulteriormente en corriente de aire a 120°C para completar la pasivación. El catalizador pasivado se guardó como tal sin precauciones de almacenamiento adicionales, obteniéndose 946,6 gramos de catalizador de cobalto Raney seco mejorado.

### Ejemplo 2

#### 55 *Preparación de Catalizador de Cobalto Raney Promovido con Óxido Metálico*

Una cantidad apropiada de la sal nitrato de los promotores metálicos a ensayar para proporcionar un 3% en peso del óxido metálico sobre 30,0 gramos de catalizador de cobalto Raney pasivado se disolvió en 12 ml de agua destilada. La solución resultante se añadió a 30,0 gramos del catalizador pasivado preparado en el Ejemplo 1 y se agitó durante 10 minutos. El material se secó luego durante 45 minutos en un baño de vapor y se mezcló con 30-40 ml de partículas de cuarzo de tamaño 3-4 mm. La mezcla se introdujo en un reactor. Se pasó aire a través del reactor y se calentó el mismo a 400°C, manteniéndose en dichas condiciones durante 5 horas. La mezcla se retiró del reactor y las partículas de cuarzo y el catalizador se separaron por tamizado.

65

## ES 2 282 280 T3

### Ejemplo 3

#### *Reducción del Catalizador*

5 El catalizador del Ejemplo 2 (20 ml) se mezcló con 70 ml de partículas de cuarzo de 1-2 mm. La mezcla se puso en un reactor de cuarzo de 25 mm de diámetro interior. La mezcla se mantuvo *in situ* con una capa de aproximadamente 10 ml de las partículas de cuarzo de 1-2 mm en el fondo del reactor. La mezcla catalizador/cuarzo se puso en el reactor, una capa cada vez, teniendo las capas individuales aproximadamente 0,5 a 0,7 cc de grosor, hasta que el volumen total del catalizador más cuarzo se hubo introducido en el reactor. Se pasó hidrógeno a través del reactor a la temperatura y presión del ambiente con una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) de  $100 \text{ h}^{-1}$  durante 15 minutos. Antes de la entrada en el reactor, el hidrógeno se pasó a través de una columna de pelets de hidróxido de potasio a fin de asegurar la eliminación de impurezas. La temperatura del reactor se elevó a  $400^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 45 minutos, se mantuvo durante 5 horas, y se dejó volver a la temperatura ambiente, todo ello en corriente de hidrógeno. La corriente de hidrógeno se reemplazó luego con una mezcla 2:1 de gas de síntesis constituido por hidrógeno y monóxido de carbono a  $100 \text{ h}^{-1}$  GHSV durante 15 minutos a la presión atmosférica. El gas de síntesis se pasó también a través de pelets de KOH antes de dejarlo entrar en el reactor. Se cerraron luego las válvulas en el reactor, manteniéndose con ello el catalizador bajo la mezcla de gas de síntesis.

### Ejemplo 4

#### *Ensayo del Catalizador*

Se reanudó el flujo de gas de síntesis en un reactor como en el Ejemplo 3 y la temperatura del reactor se elevó desde la del ambiente hasta  $140^\circ\text{C}$  durante aproximadamente 40 minutos y se mantuvo durante 5 horas. Se dejó volver a la temperatura ambiente en corriente de gas de síntesis y el catalizador se guardó como en el Ejemplo 3. El ensayo se reanudó al día siguiente repitiendo el procedimiento con la excepción de un aumento de la temperatura de  $10^\circ\text{C}$ . Este procedimiento se repitió hasta que se determinó la temperatura de operación óptima. La temperatura de operación óptima era aquella a la cual el rendimiento de productos C5+ se maximizaba por medida de los gramos de productos C5+ producidos por metro cúbico estándar de la mezcla de gas de síntesis alimentada al reactor. Una disminución en el rendimiento de productos C5+ obtenidos indicó que la temperatura anterior era la temperatura óptima de operación. Se determinó la eficiencia del catalizador por medida de la contracción del gas, la composición del gas producido por cromatografía de gases y el rendimiento de producto líquido C5+. Los productos C5+ se recuperaron del efluente del reactor utilizando dos trampas. La primera trampa se enfrió con agua y la segunda se enfrió con hielo seco/acetona ( $-80^\circ\text{C}$ ). El producto C5+ recogido en la primera trampa se pesó directamente. El producto recogido en la segunda trampa se calentó a la temperatura ambiente para volatilizar los componentes C4- y se pesó luego. Los pesos combinados de las dos trampas constituían el rendimiento. El producto C5+ de la temperatura óptima se analizó ulteriormente para determinar el tipo de hidrocarburos y la distribución de las longitudes de la cadena de carbonos. A intervalos aleatorios, los productos C5+ procedentes de los ensayos a temperatura no óptima se combinaron y analizaron. Los resultados se muestran en la Tabla. En dicha Tabla, la determinación del valor Alfa según Schultz-Flory es una indicación de la tendencia de la síntesis a producir un producto hidrocarbonado de mayor peso molecular. Son deseables números más altos. Por consiguiente, el rendimiento de metano es el extremo opuesto, es decir, dado que se desean productos de mayor peso molecular, un rendimiento y una conversión en metano inferiores son resultados positivos. Se verá por la Tabla que, entre los óxidos metálicos reconocidos como promotores, únicamente cromo, lantano y manganeso producen inesperadamente un aumento en al menos uno de los parámetros deseables medidos en el ensayo.

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

Tabla

Rendimiento, g/m<sup>3</sup> de gas de síntesis      Selectividad, % de CO convertido

Promotor de óxido metálico	Temperatura óptima °C	Conversión de CO, %	CH4	C5+	CH4	C5+	Alfa de Schultz-Flory
Ninguno	180	88	11	139	6	84	0,85
Cr2O3	170	75	8	152	4	93	0,87
La2O3	180	72	9	146	5	92	0,85
CeO2	180	73	12	136	6	84	0,85
Mn2O3	180	66	7	133	4	92	0,89
ZrO2	170	77	10	128	6	84	0,84
TiO2	180	76	20	124	10	78	0,81
ZnO	190	68	20	98	13	74	0,82

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para la formación de un catalizador de metal activo dispersado (DAM) mejorado para realización de reacciones de hidrogenación que comprende:

a) formar un lodo en un fluido adecuado de catalizador DAM particulado que comprende metales caracterizados por la capacidad de formar más de un óxido;

b) poner en contacto el catalizador DAM particulado en el lodo con un agente oxidante a temperaturas inferiores a 200°C durante un tiempo tal que los metales ya no exhiben carácter pirofórico incontrolable por lo cual se entiende que, al filtrar los metales activos dispersados en aire, la temperatura no aumenta por encima de 200°C, formándose con ello un precursor de catalizador oxidado que comprende dichos metales y al menos uno de sus hidróxidos y óxidos, en donde, sobre una base de porcentaje molar, no más del 50% del metal activo presente se encuentra en la forma del óxido del estado de oxidación máximo, y el estado de oxidación máximo del metal en combinación con la cantidad en que se encuentra en estado metálico no excede del 85% del metal activo presente, siendo el resto óxidos y/o hidróxidos en estado de oxidación más bajo;

c) añadir a dicho precursor del catalizador oxidado una solución en un disolvente adecuado de uno o más precursores de óxidos metálicos promotores seleccionados del grupo constituido por óxidos de cromo, lantano y manganeso;

d) recuperar y secar dicha mezcla de dicho precursor de catalizador oxidado y dicho precursor de óxido formada en el paso c); y

e) tratar dicha mezcla para formar dichos uno o más óxidos metálicos promotores a partir del precursor de los mismos; y

f) formar un catalizador activo a partir de dicho precursor de catalizador oxidado por tratamiento de dicha mezcla con hidrógeno a temperatura elevada.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso e) dicha mezcla se calienta a una temperatura suficiente para descomponer dichos uno o más precursores a fin de formar dichos óxidos metálicos promotores.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el calentamiento de dicha mezcla con hidrógeno a temperatura elevada forma dichos óxidos metálicos promotores a partir de los precursores de los mismos y dichos pasos e) y f) se realizan simultáneamente.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dichos precursores de óxidos metálicos promotores son sales nitrato que se añaden a dicho lodo en el paso a) y se hacen reaccionar durante la oxidación en el paso b) para formar dichos óxidos metálicos promotores y el paso b) y el paso e) se realizan simultáneamente.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual el fluido utilizado para formar dicho lodo de los metales activos dispersados es la solución de dichos uno o más precursores de óxidos metálicos promotores.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el cual la solución de dichos uno o más precursores de óxidos metálicos promotores se añade al lodo en el paso b).

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el oxidante gaseoso contiene un miembro seleccionado del grupo constituido por oxígeno, ozono y óxidos de nitrógeno.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el fluido que forma el lodo comprende agua y el precursor del catalizador oxidado incluye hidróxidos de los metales activos dispersados.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el oxidante que está contenido en el lodo fluido se selecciona del grupo constituido por ácido nítrico, un nitrato inorgánico y un peróxido.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual el oxidante es un nitrato inorgánico y el mismo está proporcionado al menos parcialmente por dichos precursores de óxidos metálicos promotores, en donde dichos precursores son sales nitrato y se añaden en el paso a).

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el paso b) se lleva a cabo a una temperatura inferior a 100°C.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el fluido que forma el lodo es una mezcla de hidrocarburos o un fluido supercrítico.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso d) dicho precursor se seca en una atmósfera inerte.

## ES 2 282 280 T3

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso d) dicho precursor se seca al aire a una temperatura superior a 100°C durante al menos una hora.

5 15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el paso e) consiste en calentar dicha mezcla al aire a una temperatura de aproximadamente 400°C durante un tiempo suficiente para formar el óxido metálico promotor a partir de dichos uno o más precursores del mismo.

16. Un catalizador mejorado formado por el proceso de la reivindicación 1.

10 17. Un catalizador mejorado de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual dicho óxido metálico promotor es óxido de cromo.

15 18. Un catalizador mejorado de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual dicho óxido metálico promotor es óxido de lantano.

19. Un catalizador mejorado de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual dicho óxido metálico promotor es óxido de manganeso.

20 20. Un proceso para producir hidrocarburos superiores por la hidrogenación de monóxido de carbono por reacción con hidrógeno en condiciones de reacción en presencia de un catalizador mejorado de acuerdo con la reivindicación 16.

25 21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual al menos una porción de los hidrocarburos formados se convierten en productos más valiosos por al menos una de las operaciones de fraccionamiento y conversión.

30

35

40

45

50

55

60

65