



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 325 766**

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

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02075742 .3**
(96) Fecha de presentación : **25.02.2002**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1239019**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.09.2002**

(54) Título: **Catalizador a base de cobalto y su utilización en el proceso Fischer-Tropsch.**

(30) Prioridad: **08.03.2001 IT MI01A0478**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.09.2009

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.09.2009

(73) Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale Enrico Mattei 1
00144 Roma, IT
Institut Français du Pétrole

(72) Inventor/es: **Pederzani, Giovanni;**
Zennaro, Roberto;
Morselli, Sonia y
Del Piero, Gastone

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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

Catalizador a base de cobalto y su utilización en el proceso Fischer-Tropsch.

5 La presente invención se refiere a un catalizador a base de cobalto, a su preparación y a su utilización en el proceso Fischer-Tropsch.

El proceso Fischer-Tropsch es un proceso muy conocido por los expertos en la materia que consiste en la hidrogenación de CO para proporcionar hidrocarburos. Las condiciones de la reacción se describen en la bibliografía.

10 Los catalizadores que pueden utilizarse en el proceso Fischer-Tropsch están generalmente constituidos por metales del grupo VIII soportado sobre un soporte, preferentemente seleccionado de entre alúmina, sílice, titanía y las mezclas relativas.

15 Todos los procesos de investigación en el proceso Fischer-Tropsch están orientados cada vez más hacia una selectividad mayor para C_{9+} , particularmente a hidrocarburos C_{22+} , estos últimos conocidos también como ceras de Fischer-Tropsch.

20 Entre estos catalizadores Fischer-Tropsch, el cobalto, que es particularmente eficaz para dirigir la reacción hacia la formación de ceras esta utilizándose cada vez más extensamente.

El documento EP-A-0979807 describe un catalizador de óxido de Co sobre alúminas preparado impregnando un soporte de alúmina con una solución coloidal de óxido de Co, presentando las partículas un tamaño medio de 100 Å y su utilización en la síntesis de Fischer-Tropsch.

25 Se ha descubierto un catalizador específico a base de cobalto con soporte sobre alúmina, que es más selectivo, con respecto a los catalizadores de cobalto normales, hacia la formación de ceras en el proceso Fischer-Tropsch.

30 De acuerdo con lo expuesto anteriormente, la presente invención se refiere a un catalizador que puede utilizarse en el proceso Fischer-Tropsch, constituido esencialmente por una mezcla de óxidos de cobalto y óxido de aluminio sobre un soporte en un soporte inerte esencialmente constituido por alúmina, caracterizado porque el óxido de cobalto anterior consiste esencialmente en cristales que tienen un tamaño medio comprendido entre 20 y 80 Å, preferentemente entre 25 y 60 Å, todavía más preferentemente entre 30 y 40 Å y preparado por el método expuesto en la reivindicación 1.

35 Los cristales de cobalto anteriores pueden opcionalmente doparse en parte con átomos de Al.

40 Con respecto a los catalizadores conocidos en la técnica, el catalizador de la presente invención presenta la característica que consiste en su constitución por cristales con dimensiones mucho menores, 20-80 Å para el catalizador de la presente invención frente a 120-180 Å de un catalizador preparado según técnicas convencionales. Esto permite una mejor dispersión del cobalto en el soporte, con un mejor contacto consiguiente, en la fase de reacción, entre el catalizador y los reactivos.

45 Además del óxido de cobalto, el catalizador de la presente invención puede opcionalmente contener también, en una cantidad mucho menor que el cobalto, metales conocidos normalmente como activadores tales como Si, Zr, Ta, Zn, Sn, Mn, Ba, Ca, La, V o W. Se utilizan activadores para mejorar la estabilidad estructural del propio soporte.

50 Pueden también estar presentes opcionalmente junto con el cobalto uno o más activadores con un efecto diferente en los rendimientos catalíticos tal como se describe en la técnica (véase por ejemplo B. Jager, R. Espinoza en "Catalysis Today", 23, 1995, 21-22). Por ejemplo los activadores tales como K, Na, Mg, Sr, Cu, Mo, Ta, W y los metales del grupo VIII aumentan esencialmente la actividad. Ru, Zr, óxidos de tierras raras (REO), Ti aumentan la selectividad para los hidrocarburos de alto peso molecular. Ru, REO, Re, Hf, Ce, U, Th favorecen la capacidad de regeneración de los catalizadores de cobalto.

55 En cuanto a la alúmina se refiere, ésta puede tener alguna forma de fase seleccionada de entre beta, gamma, delta, theta, alfa y mezclas relativas, en presencia o ausencia de uno o más activadores de estabilidad estructurales seleccionados de entre los descritos anteriormente. En la forma de realización preferida la alúmina está en forma γ o δ y mezclas afines.

60 La zona de la alúmina es la normal en los soportes catalíticos, es decir de 20 a 300 m²/g, preferentemente entre 50 y 200 m²/g, (BET), mientras que las dimensiones medias de la propia alúmina están comprendidas en un intervalo de 1 a 300 μ m.

65 El contenido en cobalto del catalizador de la presente invención está comprendido entre 2 y 50% en peso, preferentemente entre 5 y 20% en peso, siendo 100 el peso total del soporte y del cobalto (más posibles activadores). Cuando están presentes, los activadores están en una cantidad no superior a 20% en peso con respecto al cobalto, preferentemente el 10% en peso.

ES 2 325 766 T3

Antes de utilizarse en el proceso Fischer-Tropsch, el catalizador de la presente invención debería ser activado por medio de los procedimientos habituales, por ejemplo por reducción del óxido de cobalto a cobalto metálico en presencia de hidrógeno.

Según esto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de óxido de cobalto soportado sobre un soporte inerte que está constituido esencialmente por alúmina, constituido esencialmente el óxido de cobalto anterior de cristales con un tamaño medio que oscila entre 20 y 80 Å, que comprende las etapas siguientes:

1) Preparación de un producto intermedio, sobre soporte de alúmina, con la fórmula general (I).



en la que x oscila entre 0,2 y 0,4, preferentemente entre 0,25 y 0,35, A es un anión, x/n es el número de aniones necesarios para neutralizar la carga positiva, m oscila entre 0 y 6, y es preferentemente 4;

2) calcinación del producto intermedio que tiene la fórmula general (I) con la formación de óxido cobalto cristalino.

Con respecto al anión A^{n-} , éste puede seleccionarse indistintamente de entre aniones inorgánicos (por ejemplo F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , OH^- , IO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , WO_4^{2-}), heteropoliácidos (por ejemplo $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), ácidos orgánicos (por ejemplo ácido adípico, oxálico, succínico, malónico). En la forma de realización preferida el anión A^{n-} se selecciona de entre NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} . En una forma de realización aún más preferida A^{n-} es igual CO_3^{2-} .

El compuesto de fórmula general (I) puede prepararse según varias técnicas conocidas por los expertos en la materia.

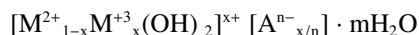
Se utiliza la denominada precipitación técnica, según la cual Co^{2+} y Al^{3+} se coprecipitan sobre alúmina en forma de hidróxido. Según esta técnica, una solución de sal de aluminio y una sal de cobalto, preferentemente una solución acuosa de las sales anteriores, se sumerge en una suspensión, preferentemente acuosa, de alúmina. Esta operación debe efectuarse manteniendo el pH dentro del intervalo entre 6,6 y 7,2, preferentemente entre 6,8 y 7,1, mediante la utilización de una solución acuosa de bicarbonato o soda. Alternativamente, pueden añadirse dos soluciones por separado; sin embargo, en aras de simplicidad, resulta obviamente preferido utilizar una sola solución de las dos sales. El compuesto de fórmula general (I) se recupera mediante filtración.

Según otra forma de realización menos preferida, puede utilizarse la técnica denominada hidrotérmica, que consiste en tratar hidróxidos de cobalto y aluminio mezclados recién precipitados, o mezclas mecánicas de los óxidos, con agua.

El compuesto de fórmula general (I) puede ser amorfo o cristalino. La relación entre la parte amorfa y la parte cristalina puede modificarse utilizando técnicas conocidas (por ejemplo por hibridación). La parte cristalina del compuesto de fórmula general (I) presenta una estructura similar a la de la hidrotalcita.

La hidrotalcita es un mineral que existe en la naturaleza y que está constituido por un hidroxido-carbonato de Al y Mg. Un sistema de tipo hidrotalcita tiene una estructura análoga, pero contiene diferentes elementos.

El grupo de hidrotalcita puede representarse mediante la fórmula siguiente:



en el caso de la hidrotalcita existente $\text{M}^{2+} = \text{Mg}^{2+}$, $\text{M}^{3+} = \text{Al}^{3+}$ y $\text{A}^{n-} = \text{CO}_3^{2-}$.

Una de las características principales de este grupo de compuestos es la estructura estratificada: capas de tipo brucita, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ o $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{+3}_x(\text{OH})_2]^{x+}$, en la que parte de los iones M^{2+} bivalentes está sustituida por iones M^{3+} trivalentes, alternando con capas iónicas asociadas con un contenido variable de agua $(\text{A}^{n-}_{x/n}) \cdot m\text{H}_2\text{O}$. Las capas aniónicas equilibran la carga positiva de las capas de hidróxido, estas últimas relacionadas con la presencia de iones trivalentes.

En general, M^{2+} y M^{3+} pueden ser iones de naturaleza variable, el único requisito es que puedan insertarse en las cavidades practicadas por los hidroxilos en una configuración compacta del tipo brucita (más sencillamente, deben tener un radio iónico similar al del Mg^{2+}). El valor de x en la fórmula estructural está comprendido entre 0,2 y 0,4, preferentemente entre 0,25 y 0,35. Fuera de este intervalo pueden obtenerse los hidróxidos puros u otros compuestos con diferente estructura. Las formulaciones de tipo hidrotalcita presentan las relaciones siguientes $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 2$ y $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3$, como límites en la composición, que no implican diferencias en la retícula y parámetros estructurales (solamente la distribución interna de los cationes en los cambios de la capa de brucita). Más información sobre los compuestos de tipo hidrotalcita está contenida en el estudio "Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications" (Catalysis Today, 11(1991) 173-301).

ES 2 325 766 T3

Una vez se ha preparado y aislado el compuesto de fórmula general (I), antes de empezar la etapa (2), resulta preferido someter al mismo compuesto a una etapa de secado para reducir la cantidad de agua (o disolvente), absorbida.

La etapa (2) consiste en la calcinación del compuesto de fórmula general (I) a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C, preferentemente entre 350 y 450°C.

Como se mencionó anteriormente, antes de utilizarse en el proceso Fischer-Tropsch, el catalizador se somete a reducción. Esta operación se lleva a cabo, en la forma de realización preferida, mediante el tratamiento con hidrógeno, opcionalmente diluido con gases inertes, por ejemplo nitrógeno. La etapa de reducción se efectúa preferentemente a una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C, aun más preferentemente entre 320°C y 450°C. Es posible el funcionamiento a presión o a la presión atmosférica, prefiriéndose este último estado. La duración del proceso de reducción varía en relación a las condiciones experimentales (temperatura, presión, dilución o no dilución del hidrógeno).

Otro objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un procedimiento para la preparación de hidrocarburos principalmente C_{22+} , o las denominadas ceras Fischer-Tropsch, caracterizado porque se lleva a cabo en presencia del catalizador según la reivindicación 1.

El proceso de Fischer-Tropsch es la reacción muy conocida entre CO y H_2 , opcionalmente diluido con CO_2 y/o N_2 , para proporcionar principalmente hidrocarburos C_{22+} .

Las condiciones de las reacciones están descritas en la bibliografía. Por ejemplo, las temperaturas pueden estar comprendidas entre 170°C y 400°C, preferentemente entre 180°C y 250°C, mientras que las presiones pueden variar entre 1 y 100 bares, preferentemente entre 15 y 40 bares. La relación CO/H_2 puede variar entre 0,5/1 y 4/1, preferentemente entre 1,87/1 y 2,5/1, siendo preferido el valor estequiométrico (más o menos 3%).

El catalizador de la presente invención puede utilizarse en un reactor de lecho fijo o en un reactor de tipo suspensión.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para poner más claramente de manifiesto la presente invención.

Ejemplos

Los ejemplos considerados se refieren a dos catalizadores basados en cobalto denominado A (catalizador comparativo) y B, para ambos el soporte es γ - δ alúmina Condea Scca 5-170. Las características morfológicas del soporte se indican a continuación:

TABLA 1

Soporte de alúmina (Al_2O_3)	
Fase cristalina	60% γ - 40% δ
Área superficial (m^2/g)	162
Volumen específico del poro (cm^3/g)	0,46
Distribución del tamaño de partícula	50% < 82 Å (d_p)

Preparación del catalizador A comparativo

El catalizador A se prepara mediante la técnica con humedad incipiente. Se impregnan 100 g de γ - δ alúmina Condea Scca 5-170 con 100 cc de una solución acuosa de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0,3 moles). El soporte impregnado se deja secar en una estufa a 80°C durante 16 h, y se somete a continuación a calcinación en una mufla en una corriente de aire según el siguiente perfil térmico:

- de 25 a 350°C (10°C/min)
- isoterma a 350°C (30 min)
- de 350 a 400°C (5°C/min)
- isoterma 400°C (240 min)
- de 400 a 25°C (10°C/min)

ES 2 325 766 T3

El catalizador secado se caracteriza mediante un análisis XRD.

El catalizador calcinado se caracteriza por medio de análisis elemental, análisis XRD y análisis XPS.

5 Caracterización de la muestra A seca

La muestra A seca se somete a análisis XRD. El espectro pone de manifiesto la presencia de grandes cristales de nitrato de cobalto hexavalente utilizado durante la fase de impregnación como precursor de cobalto, así como la fase γ - δ del soporte de alúmina Condea Secca 5-170.

10 Caracterización de la muestra A calcinada

El catalizador A calcinado se somete a análisis elemental con el fin de determinar el contenido de cobalto real introducido con la preparación. El contenido en cobalto determinado corresponde exactamente al 14,2% en peso.

15 La muestra se somete también a análisis XRD y el espectro pone de manifiesto la presencia, además de la fase γ - δ del soporte de una fase espinela que puede atribuirse a la especie $\text{Co}(\text{Co}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$.

20 El % de Al contenido se define basándose en una purificación estructural del espectro. Este valor se refiere al % de las zonas catiónicas de la fase espinela pura del óxido de cobalto (Co_3O_4) ocupadas por iones de aluminio e indica interacciones entre el precursor del óxido y el soporte. La Tabla 2 especifica los datos obtenidos a partir del espectro XRD en relación con el % de la fase espinela, el % de iones Al presentes en la fase espinela y las dimensiones de las cristalitas. Estas últimas se determinaron utilizando el método Scherrer.

25

TABLA 2

Análisis xrd del catalizador A

30

Fase espinela %	Ión Al %	Tamaño del cristal (Å)
20,3	7,2	135

35

El catalizador A calcinado se somete por último a análisis XPS. Esta técnica espectroscópica puede proporcionar información en cuanto a la composición y morfología del sistema, con respecto a las capas superficiales de la muestra.

40

La Tabla 3 indica los resultados del análisis:

45

TABLA 3

Análisis XPS del catalizador A

50

B.E. $\text{Co}2p_{3/2}$ (Ev)	ΔE $\text{Co}(2p_{1/2}-2p_{3/2})$ (eV)	$\text{Co}2p / \text{Al } 2s$
780	15,1	0,15

55

B.E. = energía de enlace

60 Las primeras dos columnas de la tabla 3 identifican la presencia de Co_3O_4 en la superficie del catalizador cuya composición está bien definida por los análisis XRD; la tercera columna se refiere a la relación entre la intensidad de la señal XPS en relación con el cobalto 2p y la intensidad de la señal en relación con el aluminio 2s del soporte y proporciona importantes indicaciones con respecto a la distribución del cobalto precursor con respecto al soporte. Cuanto más alto sea el valor de esta relación, más uniformemente estará distribuida la fase que contiene el cobalto sobre la superficie del soporte. En el caso del catalizador A la relación es igual a 0,15, lo que significa que el óxido de cobalto no está uniformemente distribuido en la superficie del soporte, pero puede inducir algo a la suposición de la presencia de islas de óxido de cobalto distribuidas al azar en la superficie. Esta es una característica común para los sistemas sobre soporte de alúmina preparados según las técnicas tradicionales, con frecuencia confirmada por imágenes SEM.

ES 2 325 766 T3

El porcentaje de reducción del cobalto, determinado analíticamente en la muestra reducida a 400°C durante 16 h en una corriente de H₂ puro, corresponde al 35%.

5 Preparación del catalizador B

A diferencia del catalizador A, el catalizador B de la presente invención se prepara según el procedimiento de síntesis que produce el compuesto de fórmula general (I), con estructura de tipo hidrotalcita, y su posterior calcinación.

10 Se preparan dos soluciones acuosas: una de Co(NO₃)₂·6H₂O y Al(NO₃)₃·9H₂O (relación molar Co/Al 3:1) con una concentración igual a 1 Mol (Mⁿ⁺)/litro y uno de NaHCO₃ con una concentración igual a 1,3 moles/litro.

Las dos soluciones se sumergen lenta y simultáneamente a temperatura ambiente en un solo recipiente, en el que el soporte γ-δ alúmina Condea Scca 5-170 se ha dispersado (55 g en aproximadamente 200 ml de agua destilada).
15 El objetivo consiste en obtener después de la calcinación, un contenido en cobalto comprendido entre el 13 y el 15% en peso. Durante la adición de las dos soluciones, el pH, controlado por medio de un electrodo de vidrio, permanece constante, entre 6,8 y 7,1.

El sólido se recupera por filtración en un embudo Büchner y se lava repetida y abundantemente con agua destilada;
20 se deja a continuación secar en una estufa a 80°C por 16 horas. Se efectúa la calcinación posteriormente en la mufla en una corriente de aire.

El tratamiento de calcinación se lleva a cabo en las condiciones siguientes:

- 25
- de 25 a 350°C (10°C/min)
 - isoterma a 350°C (30 min)

30

 - de 350 a 400°C (5°C/min)
 - isoterma 400°C (240 min)

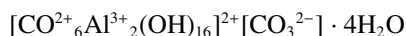
35

 - de 400 a 25°C (10°C/min)

Análogamente al ejemplo A, el catalizador B seco se caracteriza por medio de análisis XRD y el catalizador B calcinado se caracteriza por medio de análisis elemental, análisis XRD y análisis XPS.

40 Caracterización del catalizador B secado

Tras el secado, el catalizador B se somete a análisis XRD. El espectro pone de manifiesto la presencia de la fase cristalina de tipo hidrotalcita, bien formada a pesar del tamaño de cristal relativamente bajo. Esta fase puede
45 representarse por la fórmula:



50 Los resultados de la caracterización por XRD están indicados en la Tabla 4.

La cantidad de fase hidrotalcita calculada corresponde a un contenido en cobalto inferior al de la cantidad total determinada por análisis elemental, y por consiguiente debería suponerse que la parte que desaparece está situada de otra manera en el soporte de aluminio, formando una fracción indetectable, muy dispersa en el soporte.

55 No puede excluirse que existe todavía una fase de hidrotalcita presente en forma de cristalitas de pequeñas dimensiones tales como para que sean invisibles a los análisis XRD.

En cualquier caso debe apuntarse que no se observa presencia de nitrato de cobalto hexahidratado, al contrario de
60 lo confirmado en el catalizador de referencia seco.

Caracterización del catalizador B calcinado

65 El catalizador B calcinado se somete a análisis elemental con el fin de determinar el contenido real de cobalto introducido con la preparación. El contenido en cobalto determinado exactamente corresponde al 14,7% en peso.

ES 2 325 766 T3

La muestra se somete también a análisis XRD y el espectro pone de manifiesto la presencia de dos fases espinel, una es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que procede del soporte, la otra es un óxido Co/Al/O mezclado. Los resultados se indican a continuación en la Tabla 4.

TABLA 4

Análisis XRD del catalizador B

B	Fase	A (Å)	V(Å ³)	Tamaño del cristal (Å)
Secado	Hidrotalcita	3,074	188,3	65
Calcinado	Co/Al/O	8,086	528,7	45

A diferencia de la muestra secada, la cantidad de óxido mezclado presenta congruencia con el contenido probable de cobalto.

Las dos fases presentan parámetros celulares sumamente próximos a los de las referencias respectivas (Tabla 5).

TABLA 5

Comparación de los parámetros celulares con los datos de la bibliografía

	a (Å)	V(Å ³)
Co ₃ O ₄ ref. bibl.	8,084	528,3
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ref. bibl.	7,924	497,5
Co ₂ AlO ₄ ref. bibl.	8,086	528,7
Fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cat. B	7,920	496,8
Fase Co/Al/O cat. B	8,086	528,7

El cálculo basándose en tres posibles fórmulas conduce a los resultados indicados en la Tabla 6.

TABLA 6

Tipo de fase supuesto	Co calculado %
Co ₃ O ₄	1,76
Co ₂ AlO ₄	13,5
CoAl ₂ O ₄	8

La formulación más probable, basándose también en los datos elementales es Co₂AlO₄, quizás un poco más enriquecida con cobalto, representada mejor por la fórmula Co_{2+x}Al_{1-x}O₄.

ES 2 325 766 T3

Puede concluirse que con la calcinación, el cobalto dispersado en el soporte, no visible a XRD, contribuye, junto con la hidrotalcita visible, a la formación del óxido Co/Al/O mezclado.

El tamaño de las cristalitas de la fase de Co/Al/O espinela presente en el catalizador B es considerablemente menor que la registrada en el catalizador A para el $\text{Co}(\text{Co}_{(2-x)}, \text{Al}_x)\text{O}_4$ espinela.

El catalizador B, después de la calcinación, se somete a análisis por XPS de manera análoga al procedimiento para el catalizador A. Los resultados relativos se indican en la Tabla 7.

TABLA 7

Análisis XPS del catalizador B

B.E. Co2p _{3/2} (eV)	ΔE Co (2p _{1/2} – 2p _{3/2}) (eV)	Co 2p / Al 2s
781	15,2	1,73

B.E. = energía de enlace

Como en el caso del catalizador A, las primeras dos columnas indican la presencia del compuesto Co_3O_4 en la superficie del soporte; el valor de B.E. sin embargo que se refiere a Co 2p igual a 781 eV es mucho mayor que el observado para el catalizador A, lo que puede explicarse por la presencia de un compuesto “aluminado” (confirmado y descrito mejor como un sistema Co/Al/O mixto por análisis XRD). El aspecto más interesante está relacionado con la relación Co2p/Al2s (tercera columna) que raras veces es elevada, 10 veces mayor que el registrado para el catalizador A. Dicho valor elevado solamente puede explicarse por una distribución homogénea del precursor de cobalto en la superficie del soporte. El precursor comprende el soporte que oculta la señal XPS.

El porcentaje de reducción de cobalto, determinado analíticamente en la muestra reducida a 400°C durante 16 h en una corriente de H_2 puro, corresponde al 40%.

Descripción de las pruebas catalíticas

Se utilizaron los catalizadores A y B en la prueba de reactividad en un reactor FTR alimentado en continuo con una mezcla de CO y H_2 en las condiciones indicadas en la Tabla 8 a continuación.

TABLA 8

Condiciones de funcionamiento de las pruebas catalíticas

Temperatura de reacción	200-240°C
Presión total	21 bares abs.
Relación H_2/CO	2/1
Velocidad espacial	1,3 - 3,0 $\text{NI/cc}_{\text{cat}}/\text{h}$

Se carga el catalizador, en las cantidades establecidas previamente, en el reactor tubular de lecho fijo. La activación del catalizador se lleva a cabo *in situ* mediante la reducción con hidrógeno (2 NI/h/1cat) y nitrógeno (1 NI/h/1cat) a una temperatura que oscila entre 320 y 450°C y a una presión de 1 bar durante 16 horas. Al final se enfría el reactor en una corriente de nitrógeno.

Durante esta fase el sistema se lleva a la presión final de 22 bares abs. La mezcla de reacción, constituida por H_2O y CO en una relación estequiométrica de 2:1, se introduce mediante la alimentación progresiva de CO- H_2 y la reducción de la alimentación de N_2 tal como se indica en la Tabla 9.

ES 2 325 766 T3

TABLA 9

Condiciones de alimentación en la fase de activación

Intervalo de tiempo (horas)	Caudal de CO (NI/h)	Caudal de H ₂ (NI/h)	Caudal de N ₂ (NI/h)
0 – 0,5	10	20	200
0 – 0,5	10	20	150
0 – 0,5	10	20	100
0 – 0,5	10	20	50
0 – 0,5	10	20	0

Al final de la fase de activación, el sistema demuestra que está exento totalmente de diluyente gaseoso (nitrógeno) y en las condiciones de presión, velocidad espacial, relación H₂/CO indicada en la Tabla. La temperatura se eleva posteriormente a la temperatura de reacción en aproximadamente 15 horas. Las ceras producidas se recogen en recipientes adecuados a una temperatura de 110°C. El gas efluente del reactor pasa a través de un medidor y un sistema de muestreo posterior para el análisis cromatográfico de gases. Los efluentes sólido y líquido se analizan con equipo cromatográfico de gases apropiado para la cuantificación total. Con el fin de normalizar los gases de actividad catalítica de varias pruebas, con respecto al contenido real de cobalto, el rendimiento en productos que contienen carbono (hidrocarburos y CO₂) normalizado para los moles reales de cobalto presente en el catalizador y para las unidades de tiempo: definidas como Co-TY (rendimiento de cobalto a lo largo del tiempo) = moles de CO convertidos/moles de Co/hora total, se utiliza como parámetro comparativo.

Ejemplo 1

Catalizador A Comparativo

Las pruebas de actividad catalítica se indican en la Tabla 10.

TABLA 10

Rendimientos del catalizador A

Cantidad de catalizador (cc)	20	
T.O.S. (h)	396	730
GHSV (NI / l _{cat} / h)	1500	1500
Temperatura (°C)	206	215
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H ₂ /CO real	2,01	2,01
% de conversión de CO	33,3	51,8
Co-TY (mol conv. CO / h / mol Co)	4,1	6,5
Productividad de C ₂₊ (C ₂₊ / h / Kg _{cat})	109,8	168,2
Productividad de C ₉₊ (C ₉₊ / h / Kg _{cat})	41,7	119,5
Productividad de C ₂₂₊ (C ₂₂₊ / h / Kg _{cat})	23,3	53,1

Ejemplo 2

Catalizador B

- 5 Los datos de la prueba de actividad del catalizador se indican en la Tabla siguiente y se comparan, con isoconversión, con los datos que se refieren al ejemplo 1 para evaluar el efecto positivo, desde el punto de vista de productividad para los hidrocarburos superiores (C_{22+}), del catalizador de la presente invención.

TABLA 11

Rendimientos del catalizador B

Cantidad de catalizador (cc)		20	
T.O.S. (h)		139	187
GHSV (NI / l_{cat} / h)		1500	1500
Temperatura (°C)		225	235
Presión de la prueba (bar abs.)		21	21
H_2/CO real		2,08	2,08
% de conversión de CO		33,3	46,6
Co-TY (mol conv. CO / h / mol Co)		4,2	5,8
Productividad de C_{2+} (C_{2+} / h / Kg_{cat})		123,3	179,7
Productividad de C_{9+} (C_{9+} / h / Kg_{cat})		96,0	136,3
Productividad de C_{22+} (C_{22+} / h / Kg_{cat})		50,2	66,2

Actividad específica

- 40 La Tabla 12 indica los valores de actividad específica de los dos catalizadores desde el punto de vista de TOF (frecuencia de renovación) o moles de CO convertidos por punto activo en la unidad de tiempo.

TABLA 12

Actividad específica

Catalizador	T (°C)	TOF x 10^2 s ⁻¹
A	222	4,0
B	219	5,8

*Rendimientos catalíticos**Comentario a las tablas 10, 11 y 12*

- 60 La utilización del catalizador a base de cobalto soportado en alúmina de la presente invención permite obtener rendimientos catalíticos mayores desde el punto de vista de la selectividad a los productos pesados, que los obtenidos con un catalizador obtenido por deposición de cobalto en el mismo soporte de alúmina, según la técnica de humedad incipiente tradicional.

- 65 El Ejemplo 2 muestra cómo el catalizador B, preparado según el procedimiento de la presente invención, permite obtener valores de productividad mayores, desde el punto de vista de C_{9+} y C_{22+} (Tabla 11) con respecto a los obtenidos con el catalizador A comparativo (Ejemplo 1, Tabla 10).

ES 2 325 766 T3

La comparación entre los rendimientos de los catalizadores A y B se efectúa al mismo nivel de conversión de CO igual a 30 y 50%.

5 En conclusión, el catalizador B de la presente invención favorece la formación de productos hidrocarbonados con un peso molecular superior, presentando así una ventaja adicional para los procesos de transformación de los productos de síntesis de Fischer-Tropsch.

10 Con el fin de evaluar la actividad catalítica, debe considerarse la reactividad específica de cada caso deseado como TOF “frecuencia de renovación”.

Una comparación entre los datos del TOF (Tabla 12) de los catalizadores homólogos es decir A y B (el mismo soporte) demuestra cómo el sistema B preparado según el procedimiento de la presente invención, tiene una actividad específica mayor.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

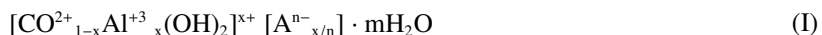
60

65

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que puede ser utilizado en el proceso Fischer-Tropsch, constituido esencialmente por un óxido mixto de Co y de Al soportado sobre un soporte inerte constituido esencialmente por alúmina, estando constituido esencialmente el óxido de cobalto anterior por cristales que presentan un tamaño medio comprendido entre 20 y 80 Å, siendo dicho catalizador obtenido por un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

1) Preparación de un producto intermedio, soportado sobre alúmina, que presenta la fórmula general (I).



en la que x está comprendida entre 0,2 y 0,4, A es un anión, x/n es el número de aniones necesarios para neutralizar la carga positiva, m está comprendida entre 0 y 6; efectuándose dicha etapa (1) sumergiendo una solución de una sal de aluminio y una sal de cobalto, en una suspensión de alúmina, a un pH comprendido entre 6,6 y 7,2 mediante la utilización de una solución acuosa de bicarbonato o soda, y recuperando el compuesto que presenta la fórmula general (I) soportado sobre alúmina así obtenido;

2) calcinación del producto intermedio que presenta la fórmula general (I) con la formación de óxido de cobalto cristalino a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C.

2. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque los cristales de óxido de cobalto presentan un tamaño medio de 25 a 60 Å.

3. Catalizador según la reivindicación 2, **caracterizado** porque los cristales de óxido de cobalto presentan un tamaño medio de 30 a 40 Å.

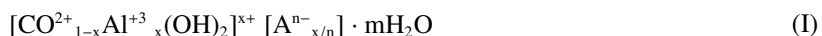
4. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la alúmina está en forma γ o δ y las mezclas relacionadas.

5. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el contenido en cobalto está comprendido entre 2 y 50% en peso.

6. Catalizador según la reivindicación 5, **caracterizado** porque el contenido en cobalto está comprendido entre 5 y 20% en peso.

7. Procedimiento para la obtención de un catalizador constituido esencialmente por un óxido mixto de Co y de Al sobre un soporte de alúmina, estando constituido esencialmente el óxido de cobalto anterior por cristales que presentan un tamaño medio comprendido entre 20 y 80 Å, que comprende las etapas siguientes:

1) Preparación de un producto intermedio, soportado sobre alúmina, que presenta la fórmula general (I).



en la que x está comprendida entre 0,2 y 0,4, A es un anión, x/n es el número de aniones necesarios para neutralizar la carga positiva, m está comprendida entre 0 y 6; efectuándose dicha etapa (1) sumergiendo una solución de una sal de aluminio y una sal de cobalto, en una suspensión de alúmina, a un pH comprendido entre 6,6 y 7,2 mediante la utilización de una solución acuosa de bicarbonato o soda, y recuperando el compuesto que presenta la fórmula general (I) soportado sobre alúmina así obtenido;

2) calcinación del producto intermedio que presenta la fórmula general (I) con la formación de óxido de cobalto cristalino a una temperatura comprendida entre 300 y 500°C.

8. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque x oscila entre 0,25 y 0,35.

9. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque m = 4.

10. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque A = CO_3^{2-} .

11. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la etapa (2) es precedida por una etapa de secado del compuesto que presenta la fórmula general (I).

12. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el pH está comprendido entre 6,8 y 7,1.

13. Procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque la calcinación se efectúa a una temperatura comprendida entre 320 y 450°C.

ES 2 325 766 T3

14. Procedimiento para la producción de ceras de hidrocarburo según el proceso Fischer-Tropsch, estando el procedimiento anterior **caracterizado** porque se realiza en presencia del catalizador según las reivindicaciones 1 a 6.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65