



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 803**

51 Int. Cl.:
B01J 23/94 (2006.01)
B01J 23/96 (2006.01)
B01J 38/62 (2006.01)
B01J 38/70 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02792536 .1**
86 Fecha de presentación : **27.12.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1472000**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54 Título: **Regeneración de catalizadores soportados por hidrogenación de monóxido de carbono.**

30 Prioridad: **29.01.2002 US 59917**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

73 Titular/es:
ExxonMobil Research and Engineering Company
1545 Route 22 East, P.O. Box 900
Annandale, New Jersey 08801-0900, US

72 Inventor/es: **Clark, Janet, Renee;**
Koveal, Russell, John y
Daage, Michel

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

ES 2 272 803 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

Regeneración de catalizadores soportados por hidrogenación de monóxido de carbono.

5 Esta invención se relaciona con la regeneración de un catalizador de metal soportado, particularmente un catalizador de cobalto, usado para la producción de hidrocarburos superiores a partir del gas de síntesis.

Solicitudes relacionadas

10 Las variantes de un proceso para activar un catalizador Fischer-Tropsch soportado, o regenerar un catalizador Fischer-Tropsch soportado usado, que comprenden los pasos de regeneración de la presente patente son también el objeto de las solicitudes de la solicitante WO-A-03 068396 (EP-A-1 480 743) y WO-A-03 064356 (EP-A-1 478 612), las cuales ambas reivindican la misma fecha de prioridad que la presente solicitud. Un proceso similar es también descrito en WO-A-03 064040 (EP-A-1 480 745), también de la misma fecha de prioridad.

Antecedentes de la invención

20 La conversión del gas de síntesis, es decir el monóxido de carbono y el hidrógeno, a productos de mayor valor es bien conocido y ha estado en uso comercial por muchos años. Los procesos típicos incluyen, por ejemplo, las síntesis de metanol, las síntesis de alcoholes superiores, las síntesis de Fischer-Tropsch y la hidroformulación. La mezcla del gas de síntesis es contactada con un catalizador apropiado que comprende típicamente al menos un metal del Grupo VIII. Los catalizadores Fischer-Tropsch apropiados comprenden uno o más metales catalíticos del Grupo VIII, tales como el hierro, el cobalto y el níquel. Para la síntesis oxigenada, el cobre puede ser incluido también.

25 Existen muchas variaciones de la formulación y preparación de los catalizadores que son útiles para la conversión del gas de síntesis. En general, los catalizadores son clasificados en dos tipos generales, los metales no soportados, conocidos como Metales Activos Dispersos y un grupo más grande de metales catalizadores soportados sobre óxidos refractarios, tales como la sílice, la alumina, la titanía o mezclas de los mismos. Tales catalizadores, tanto los soportados como los no soportados pueden ser mejorados por la adición de otros metales u óxidos de metal, conocidos como metales promotores.

30 Los soportes para los metales catalizadores son generalmente materiales en forma de píldoras, gránulos, perlas, extrudidos, secados por atomización o tamizados. Existen muchas metodologías reportadas en la literatura para la preparación de los metales catalizadores soportados. Ejemplos de tales técnicas incluyen la impregnación a humedad incipiente, la impregnación de lodo, la co-precipitación, y similares. Será apreciado que las cargas altas de metal son generalmente obtenidas por co-precipitación o múltiples, es decir dos o tres, impregnaciones, mientras los catalizadores con cargas bajas de metal pueden ser preparados utilizando una impregnación simple. El contenido de metal catalizador de tales catalizadores puede variar desde uno a cincuenta por ciento en peso. Los metales promotores o los óxidos de metales pueden ser añadidos durante los pasos de impregnación usando sales solubles de los metales respectivos tales como Pt, Pd, Rh, Ru, Os, Ir, Mo, W, Cu, Si, Cr, Ti, Mg, Mn, Zr, Hf, Al, Th y similares. Será además apreciado que la selección de una combinación de metal particular y la cantidad del mismo a ser utilizada dependerá de la aplicación específica usada en la conversión del gas de síntesis. Cuando un soporte apropiado ha sido impregnado con uno o más metales como por medio de una impregnación para formar un precursor catalizador, este puede ser secado y luego calcinado en un medio que contiene oxígeno. El precursor es después activado mediante reducción a elevada temperatura en presencia de un gas reductor, típicamente conteniendo hidrógeno. Opcionalmente, el catalizador es activado contactándolo con gas hidrógeno en presencia de hidrocarburos líquidos como es descrito en la Patente US 5,292,705.

35 Sin importar la formulación particular y el método de preparación, todos los catalizadores pierden productividad y/o selectividad durante el uso. La selectividad puede variar con la síntesis particular, pero es generalmente expresada en términos de por ciento de una sustancia no deseable en la mezcla producto. Por ejemplo, la selectividad al metano en una reacción Fischer-Tropsch es el por ciento de metano formado con los hidrocarburos superiores deseados. La degradación de la productividad del catalizador puede ser debido a un número de fenómenos que incluye, sin limitación, la contaminación por venenos catalíticos, la deposición de residuos carbonáceos, la sinterización, la transformación de fase del metal o los metales y similares. La Patente US 5,283,216 describe un método para rejuvenecer un catalizador para la síntesis de hidrocarburos, el cual ha sido sometido a desactivación parcial, reversible en un proceso de síntesis de lodos contactando el catalizador con hidrógeno a elevadas temperaturas en presencia de hidrocarburos líquidos. Sin embargo, no todos los catalizadores desactivados se pueden rejuvenecer. Es comercialmente significativo extender la vida útil de un catalizador usado por varios procedimientos de tratamiento, por ejemplo, por medio de regeneración.

40 Existen métodos de regeneración de catalizadores descritos en la literatura. Típicamente, estas técnicas se basan en contactar el catalizador usado a elevada temperatura con un vapor y/o gas que contienen oxígeno. Tal tratamiento puede ser usado para remover los venenos y depósitos carbonáceos adicionalmente convirtiendo el metal a su correspondiente óxido u óxidos. El catalizador regenerado es posteriormente reactivado por medio de una reducción con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas. Tal tratamiento es descrito, por ejemplo, en la Patente US No. 4,399,234.

45 La Patente US No. 2,369,956 describe un método para la regeneración de un catalizador Fischer-Tropsch donde el catalizador es disuelto y subsiguientemente restaurado por re-precipitación de los metales catalíticos. Se notó, sin

embargo, que existían depósitos remanentes en la sustancia de contacto que materialmente incrementaron la dificultad de restaurar el catalizador. Un ejemplo de tales sustancias son las parafinas de alto peso molecular de los catalizadores usados que hacen difícil filtrar la sal del metal producida por la disolución del catalizador con ácido. Debido a que estos materiales hacen difícil la purificación de la sal, se enseña en la patente que los depósitos de hidrocarburos en el catalizador deben ser removidos inicialmente mediante tratamiento con flujo de hidrógeno a elevadas temperaturas. El proceso de disolución y re-precipitación puede ser entonces llevado a cabo. También se enseña en la patente que la piroforicidad del catalizador tratado pudiera ser mitigada mediante tratamiento con vapor antes de la disolución con ácido fuerte. Sin embargo, no hay nada en la patente con respecto a la eficiencia del proceso descrito, o el efecto de exponer un soporte de catalizador, tal como se describió anteriormente, al ácido fuerte.

La patente US No. 3,256,205 describe un método de regeneración de catalizadores mediante tratamiento con un ácido fuerte hasta el punto de la humedad incipiente del catalizador antes de la remoción de los depósitos carbonáceos acumulados durante el ciclo catalítico. Se establece de manera específica que la remoción de los depósitos carbonáceos es perjudicial porque el soporte del catalizador sería dañado por el contacto con el ácido fuerte utilizado. Los ácidos apropiados son establecidos como que tienen una constante de disociación mayor que 10^{-2} y son añadidos al catalizador en una cantidad que varía desde una estequiometría de 0.5 hasta la estequiometría requerida para formar las sales de los metales presentes en el catalizador.

Khodakov y otros en un documento en *Oil & Gas Science and Technology Rev. IFP*, 54, 525 (1999) enseñan que contactando un catalizador de cobalto reducido con agua, seguido por el secado y la calcinación en aire resulta en la formación de cristalitas de óxido de cobalto más pequeñas en relación con aquellos que serían formadas por la descomposición de las sales de cobalto iniciales. No hay ninguna enseñanza ni sugerencia de que la metodología descrita pudiera tener alguna aplicación para la regeneración de catalizadores.

Está claro a partir de la discusión anterior que no existe un incentivo claro en el arte de utilizar alguna metodología en particular en intentar mejorar el proceso de la regeneración de catalizadores. De hecho, las dos patentes discutidas anteriormente parecerían negarse una a la otra ya que la primera enseña que es necesario remover los depósitos carbonáceos del catalizador antes del tratamiento con ácido, mientras la segunda enseña que los depósitos carbonáceos son necesarios para evitar que el ácido ataque la estructura del soporte. También debe ser considerado que no es generalmente posible usar un solvente de base acuosa en un catalizador que contiene un depósito de hidrocarburo ceroso ya que es hidrofóbico como es típicamente observado con los catalizadores Fischer-Tropsch. Por lo tanto, parecería que el proceso de la segunda patente no tendría aplicabilidad para un catalizador Fischer-Tropsch ya que una característica del proceso es que los poros del catalizador usado son llenados con cera lo que evita un buen humedecimiento por medio de las soluciones acuosas del tratamiento.

En los catalizadores de oxidación y de hidroprocesamiento, los depósitos carbonáceos son típicamente removidos por calcinación con un gas que contiene oxígeno a elevadas temperaturas. Durante tales tratamientos, la fase activa que contiene el metal del catalizador es convertida a óxidos. Para mejorar adicionalmente la recuperación de la actividad catalítica, los metales contaminantes son entonces removidos mediante tratamiento con una solución básica, particularmente una que contiene carbonato de amonio o cianuro de sodio. Tales tratamientos son ilustrados, por ejemplo, en la Patente US No. 4,795,726 y la Patente Alemana DE 43 02 992.

La modificación de los catalizadores de hidroprocesamiento es enseñada, por ejemplo, en la Patente US No. 5,438,028 donde un catalizador terminado es mejorado por la adición de un agente modificante en solución después de lo cual el catalizador es secado y opcionalmente calentado a una temperatura de desde 120°C hasta alrededor de 1000°C. El proceso no incluye un paso de reducción final para reactivar el catalizador. Los modificadores descritos en la columna tres, con la excepción del boro, que no es un elemento metálico, son todos venenos reconocidos para los catalizadores Fischer-Tropsch. La Patente US No. 5,389,502 describe la aplicación del mismo proceso para el mejoramiento de un catalizador de hidroprocesamiento que ha sido regenerado por un tratamiento oxidativo. La aplicación del agente modificante a la superficie del catalizador puede ser llevada a cabo hasta el punto de humedad incipiente. En ambas de estas patentes, el agente modificante preferido es el boro.

La Patente US No. 6,201,030 describe un proceso y un aparato para regenerar un catalizador en forma de partículas durante la operación de un reactor. El proceso consiste en retirar un catalizador parcialmente gastado en forma de un lodo de un reactor hacia una o dos estaciones de regeneración, operando en paralelo, tratar el lodo con hidrógeno y retornarlo al reactor. Las dos estaciones de regeneración son utilizadas de forma alternativa operando fuera de fase facilitando de esta manera la retirada y retorno continuo del lodo sin cambio sustancial en el nivel del líquido dentro del reactor. El proceso descrito no proporciona de manera efectiva algún medio de regenerar el catalizador desactivado de manera severa o de mejorar la confiabilidad del proceso, tal como removiendo los finos que pueden haberse formado en el medio turbulento del reactor.

Está generalmente reconocido que el valor económico de un catalizador dado está en función de su costo original, su actividad, su capacidad de regeneración y su valor como catalizador usado, por ejemplo para recuperación de metales. Es evidente de la discusión anterior que ha habido un considerable esfuerzo desde hace muchos años atrás para mejorar el valor económico de los catalizadores, ya que un proceso que incrementara de manera efectiva el valor de un catalizador y/o extendiera la vida útil antes que este deba ser eliminado a través de la recuperación de metales convencional mejorará de manera significativa el valor de ese catalizador. La regeneración efectiva del catalizador efectuada mientras al mismo tiempo se mantiene la confiabilidad del proceso requiere el uso de aparatos específicos o

las combinaciones de piezas especializadas de aparatos en combinación con técnicas de tratamiento específicas. Tales técnicas de procesos y los aparatos para llevarlas a cabo son proporcionados de acuerdo a la presente invención.

Sumario de la invención

5

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un mejoramiento significativo en la hidrogenación catalítica del monóxido de carbono para formar una mezcla de hidrocarburos donde el catalizador es un catalizador de metal Fischer-Tropsch soportado. La vida útil de tales catalizadores es extendida mediante un proceso de tratar el catalizador usado que comprende: disminuir el contenido de hidrocarburos del mismo, impregnar en presencia de una atmósfera no oxidativa con una solución de uno o más ácidos orgánicos débiles, oxidar en presencia de la solución de impregnación a bajas temperaturas y formar un catalizador activo reduciéndolo con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas.

10

Opcionalmente, el catalizador es calcinado en presencia de un gas que contiene oxidantes antes de la activación. El catalizador activado puede también ser pasivado. En adición, el catalizador puede ser inicialmente reducido, tal como mediante tratamiento con gas que contiene hidrógeno antes del paso de impregnación descrito anteriormente. La reducción es beneficiosa para eliminar ciertas impurezas y maximizar la cantidad de metal catalizador en el estado de oxidación más bajo, o cero. Ventajosamente, la reducción puede ser llevada a cabo de manera simultánea con la reducción de hidrocarburos ya que el tratamiento con un gas que contiene hidrógeno es una técnica para reducir el contenido de hidrocarburos, es decir desparafinar el catalizador.

15

Descripción detallada de la invención

Los catalizadores de metal soportados, que corresponden esencialmente a metales reducidos formados por una de las técnicas reconocidas discutidas anteriormente sobre una estructura de soporte apropiada, típicamente un óxido inorgánico refractario, tal como titanía, sílice, sílice-alumina, alumina y similares, son utilizados en un rango amplio de aplicaciones tal como la hidrogenación de hidrocarburos y monóxido de carbono. La titanía es un material de soporte preferido para los sustratos del metal catalizador tratados de acuerdo con la presente invención. Los procedimientos de inicio para tales reacciones, que pueden incluir secuencias de activación específicas, dependen grandemente de la reacción catalítica, el diseño del proceso y, en particular, la configuración y diseño del recipiente de reacción. El reactor de columna de burbuja de lodo, es un recipiente preferido para llevar a cabo las reacciones de hidrogenación del monóxido de carbono. El uso de la columna de burbuja de lodo para la hidrogenación del CO es particularmente conveniente en combinación con el proceso de regeneración del catalizador de la presente invención. En tales reactores, el catalizador de fase sólida es dispersado o mantenido en suspensión en una fase líquida del hidrocarburo mediante una fase gaseosa, la cual continuamente burbujea a través de la fase líquida. Los catalizadores soportados útiles para tales aplicaciones contienen al menos 5% en peso, preferiblemente desde 10 hasta 50% en peso, del metal catalizador en la forma metálica reducida. El catalizador comprende uno o más de Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Re y Pt.

25

En la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono, el gas de síntesis que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono es contactado con el catalizador siendo de esta forma convertido en productos líquidos y gaseosos, preferiblemente hidrocarburos líquidos C_{10+} , con condiciones de conversión o de no conversión, preferiblemente esta última, donde tiene lugar muy poco o ninguna conversión del gas de agua. Este proceso de síntesis de hidrocarburos ("HCS") es generalmente llevado a cabo a temperaturas de desde 160°C hasta 260°C, presiones de desde 1.013 hasta 101.3 bar (1 atm hasta 100 atm), preferiblemente desde 10,13 hasta 40,52 bar (10 atm hasta 40 atm), y velocidades espaciales del gas de desde 100V/Hr/V hasta 40,000V/Hr/V, preferiblemente desde 1,000 V/Hr/V hasta 15,000V/Hr/V. La expresión "V/Hr/V" representa los volúmenes estándares de la mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono gaseoso a 25°C y 1,013 bar (1 atm) por hora por volumen del catalizador, respectivamente. La relación molar del hidrógeno con respecto al monóxido de carbono en la alimentación del gas de síntesis es 2.1:1 para la producción de hidrocarburos superiores. Esta relación puede variar hasta desde 1:1 a 4:1, y preferiblemente está desde 1.8:1 a 2.2:1. Estas condiciones de reacción son bien conocidas y un ajuste particular de las condiciones de reacción puede ser fácilmente determinado a partir de los parámetros dados aquí. Los productos que contienen hidrocarburos formados en el proceso están esencialmente libres de contaminantes que contienen nitrógeno y azufre.

30

35

Los hidrocarburos producidos en un proceso como el descrito anteriormente son típicamente mejorados a productos más valiosos sometiendo todo o una porción de los hidrocarburos C_{5+} a fraccionamiento y/o conversión. Por "conversión" se entiende una o más operaciones en las cuales la estructura molecular de al menos una porción de los hidrocarburos es cambiada e incluye ambos el procesamiento no catalítico, por ejemplo el craqueo a vapor, y el procesamiento catalítico, por ejemplo el craqueo catalítico, en los cuales la porción, o fracción, es contactada con un catalizador apropiado. Si el hidrógeno esta presente como un reactivo, tales pasos del proceso son típicamente referidos como hidroconversión y de manera variada como hidroisomerización, hidrocraqueo, hidrodesharfinado, hidrorrefinación y similares. La hidrorrefinación más rigurosa es típicamente referida como hidrotreamiento. Estas reacciones son conducidas bajo condiciones bien documentadas en la literatura para la hidroconversión de alimentaciones de hidrocarburos, incluyendo las alimentaciones de hidrocarburos ricas en parafinas. Ejemplos ilustrativos, pero no limitativos, de productos más valiosos a partir de tales alimentaciones mediante estos procesos incluyen el petróleo crudo sintético, el combustible líquido, las emulsiones, las olefinas purificadas, los solventes, los monómeros y los polímeros, los aceites lubricantes, los aceites medicinales, los hidrocarburos cerosos, varios productos que contienen oxígeno o nitrógeno y similares. Ejemplos de combustibles líquidos incluyen la gasolina, el combustible diesel y el combustible para aviones, mientras los aceites lubricantes incluyen el aceite para automóviles, aceite para aviones, aceite para

40

45

50

ES 2 272 803 T3

turbinas y similares. Los aceites industriales incluyen los fluidos para perforaciones, los aceites agrícolas, los aceites para transferencia térmica y similares.

5 El gas de síntesis utilizado en la hidrogenación del monóxido de carbono puede ser formado por varios medios conocidos para aquellos de conocimientos ordinarios en el arte, tal como una unidad de generación de gas de síntesis de lecho fluidizado como es descrito, por ejemplo, en las Patentes US Nos. 4,888,131, y 5,160,456. Sin importar la fuente, el gas de síntesis puede contener típicamente especies químicas, tal como cianuro de hidrógeno, el cual con el paso del tiempo provoca la desactivación del catalizador. Otras especies químicas desactivantes pueden ser formadas durante el propio proceso de hidrogenación del monóxido de carbono. Está generalmente reconocido que la
10 desactivación por medio de estos contaminantes puede ser revertida mediante tratamiento con hidrógeno renovando de esta manera el catalizador. Otras ciertas causas de desactivación del catalizador que no pueden ser renovadas por el tratamiento con hidrógeno son frecuentemente solucionadas mediante tratamiento con vapor y/o calcinación en aire, siendo tales tratamientos llevados a cabo a altas temperaturas.

15 Sin importar la formulación particular, el método de preparación, la morfología y la dimensión de los catalizadores, todos los catalizadores experimentarán una pérdida de productividad y/o selectividad durante el uso. La selectividad puede variar con la síntesis particular, pero es generalmente expresada en términos de por ciento de una sustancia no deseable en la mezcla del producto. Por ejemplo, la presencia del metano es no deseada en la mezcla del producto Fischer-Tropsch ya que el objeto del proceso es formar hidrocarburos de mayor peso molecular. Por lo tanto, un
20 método de expresar el valor de un catalizador es la selectividad al metano, es decir la cantidad de metano indeseable en la mezcla del reactor.

La degradación de la productividad del catalizador puede ser debido a un número de fenómenos que incluye la contaminación por venenos catalíticos, la deposición de residuos carbonáceos, la sinterización, la transformación de fase del metal o los metales en el catalizador y similares. El desgaste de las partículas del catalizador puede también ocurrir y puede conducir a problemas operacionales en los reactores de lodos debido a la acumulación de los finos, partículas típicamente menores que 10 micrones de tamaño. Es comercialmente significativo mejorar la confiabilidad
operacional del proceso y extender la vida útil de un catalizador dado antes de su eliminación, por ejemplo, por medio de regeneración.

30 De acuerdo con la presente invención, el proceso de HCS es mejorado mediante un proceso donde la vida útil de un catalizador Fischer-Tropsch soportado usado es materialmente extendida por regeneración. Por usado se entiende un catalizador que ha sido expuesto a las condiciones del proceso para la hidrogenación del monóxido de carbono. El catalizador es inicialmente tratado para disminuir su contenido de hidrocarburo. Tal paso del procesamiento es frecuentemente referido como "desparafinado del catalizador". Esto puede ser llevado a cabo por una o más de diferentes técnicas. Por ejemplo, la separación puede ser efectuada por separación centrífuga o gravitacional la cual permite que el hidrocarburo sea decantado, o removido por filtración, todo lo cual requiere que los hidrocarburos estén en un estado líquido. El catalizador puede también ser tratado con un fluido supercrítico o solvente que debilite de manera efectiva la interacción del hidrocarburo con la superficie del catalizador de manera que las fases líquida y sólida puedan ser
40 fácilmente separadas de la misma manera. Esto es referido como lavado con solvente. Solventes apropiados incluyen, por ejemplo, las naftas o solventes de parafinas, los alcoholes, y los solventes aromáticos. Los fluidos supercríticos incluyen, por ejemplo, el dióxido de carbono, las parafinas ligeras y el ciclopentano.

Otro medio para disminuir el contenido de hidrocarburo del catalizador es contactarlo con un gas que contiene
45 hidrógeno a elevadas temperaturas, es decir desde 200°C hasta 600°C, preferiblemente desde 250°C hasta 400°C. Típicamente, la presión del hidrógeno sería desde la atmosférica hasta 101.3 bar (100 atm), preferiblemente desde la atmosférica hasta 30.4 bar (30 atm), y las velocidades espaciales por hora del gas de desde 100V/Hr/V hasta 40,000V/Hr/V, preferiblemente desde 1,000 V/Hr/V hasta 20,000V/Hr/V, expresadas como volúmenes estándares de la mezclas (25°C, 1,013 bar (1 atm)) de hidrógeno y monóxido de carbono gaseoso por hora por volumen del catalizador, respectivamente. Este tratamiento es ventajoso ya que también reduce al menos una porción del metal catalítico a su estado metálico. Alternativamente, el catalizador puede ser contactado con vapor o gas que contiene oxígeno a elevadas temperaturas para disminuir de manera efectiva el contenido de hidrocarburos. Debido a la oxidación que puede tener lugar durante este paso, a continuación se contacta con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas para reducir al menos una porción del metal catalítico a su estado metálico. El lavado con solventes y el tratamiento con
55 hidrógeno pueden también ser combinados de manera ventajosa en el proceso objeto de la invención.

Incluso si otra técnica es utilizada para desparafinar el catalizador, esta es seguida de manera ventajosa por el contacto con un gas que contiene hidrógeno como se discutió anteriormente de manera que al menos una porción del catalizador desparafinado este en su estado metálico. Debido al estado metálico de al menos una porción del catalizador después de disminuir el contenido de hidrocarburos, es necesario recuperar el catalizador bajo una atmósfera no oxidativa ya que algunos catalizadores tienen una tendencia a ser pirofóricos. Por no oxidativa se entiende que la atmósfera no necesita ser un gas inerte puro, sino que puede comprender un gas oxidativo en tanto no tenga lugar una oxidación sustancial del catalizador durante la recuperación del mismo. Un gas o una mezcla de gases reconocidos en el arte como no oxidativos, tal como el nitrógeno, el argón y similares pueden ser utilizados para crear tal atmósfera, con el nitrógeno siendo el preferido. La duración del desparafinado es ajustada para producir un bajo contenido de carbono residual, por ejemplo menos de 5% en peso, preferiblemente menos de 2% en peso y típicamente oscila desde 30 minutos hasta alrededor de 8 horas. Si el paso de desparafinado involucra o incluye contactar el catalizador con un fluido supercrítico o solvente, este es preferiblemente secado antes del paso de impregnación.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador desparafinado es impregnado con una solución de uno o más ácidos orgánicos débiles, como se define en la reivindicación 1, y posteriormente oxidado en presencia de la solución de impregnación. Ácidos apropiados para el proceso objeto de la invención son los ácidos carboxílicos que tienen la fórmula general $R-(COOH)_n$ donde n es 1-3 y R representa una fracción cíclica o alifática, saturada o no saturada que puede ser sustituida con uno o más grupos nitro, amino, hidroxilo o alcoxilo. Ejemplos específicos de ácidos apropiados incluyen, sin pretender una limitación, al ácido fórmico, el ácido acético, el ácido cítrico, el ácido succínico, el ácido malónico, el ácido propiónico, el ácido butírico, el ácido valérico, el ácido caprónico, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido láctico, el ácido benzóico, el ácido ftálico, el ácido salicílico, el ácido ascórbico, el ácido oxálico y similares. El ácido carbónico está incluido dentro del alcance de los ácidos orgánicos débiles. La impregnación con ácido carbónico requiere que la solución sea saturada con dióxido de carbono y exista suficiente presión parcial del mismo en la atmósfera de acuerdo con el sostenimiento de su presencia en la solución. Ácidos orgánicos débiles preferidos incluyen, sin pretender una limitación, el ácido acético y el ácido cítrico. Aunque las combinaciones de más de uno de estos ácidos pudieran ser utilizadas, en general es preferido utilizarlos individualmente.

La selección de los solventes para la solución de impregnación es dependiente principalmente de la capacidad de los mismos para hacer solubles o ser miscible con los ácidos orgánicos débiles de la invención. El solvente es preferiblemente agua, sin embargo, otros solventes, por ejemplo ciertos solventes orgánicos, pueden ser aquí combinados a condición de que ellos sean miscibles con agua y no introduzcan ningún veneno catalítico conocido. Las mezclas de agua y solventes orgánicos no miscibles pueden ser utilizadas así como las mezclas de agua con solventes en combinación con agentes emulsificantes o dispersantes apropiados presentes para formar una fase continua, es decir una emulsión. Tales otros líquidos apropiados incluyen los hidrocarburos, particularmente aquellos derivados de los fluidos densos, de la síntesis de Fischer-Tropsch, por ejemplo, los fluidos supercríticos tales como los hidrocarburos ligeros de fase líquida, es decir los C_{3-5} , ciclopentanos y alcanos. Los líquidos mezclados preferidos incluyen, sin ninguna limitación pretendida, agua/alcanoles inferiores, agua/productos Fischer-Tropsch, y agua/alcanoles/alcanos.

La concentración del ácido orgánico débil en la solución de impregnación dependerá de un número de factores incluyendo su solubilidad, el volumen del líquido utilizado, la carga de metal del catalizador y otros. Cuando el ácido carbónico es utilizado como el ácido orgánico débil, la concentración del ácido carbónico es controlada adicionalmente ajustando la presión parcial del dióxido de carbono en la atmósfera no oxidativa. En general, la solución de impregnación contendrá desde 1% hasta 30%, preferiblemente desde 5% hasta 15%, por peso del ácido objeto. En una realización preferida, la cantidad de ácido presente, bajo cualquier condición, es menor que la cantidad que hubiera sido requerida para convertir todos los metales catalizadores presentes a sus sales correspondientes, por ejemplo el acetato. La solución del ácido puede ser preparada simplemente diluyéndolo o disolviéndolo en el solvente seleccionado.

La impregnación será típicamente llevada a cabo hasta que el sustrato del catalizador soportado haya absorbido un volumen de la solución de impregnación igual a al menos el 10% de su volumen de poros calculado, preferiblemente hasta donde las condiciones de la humedad incipiente sean logradas. Por humedad incipiente se entiende que el catalizador sustrato ha absorbido una cantidad de solución generalmente equivalente a su volumen de poros calculado. El volumen de poros es una cantidad discernible que puede ser medida de manera directa o indirecta por técnicas conocidas tal como la porosimetría. El volumen de la solución de impregnación contemplado variará desde 10% a 1,000% del volumen de poros calculado del catalizador. Preferiblemente, el volumen de la solución de tratamiento estará desde 30% hasta 200%, lo más preferido desde 70% hasta 100% del volumen de poros calculado del catalizador.

La solución de impregnación se mantendrá en contacto con el catalizador por desde 1 minuto hasta 24 horas, preferiblemente desde alrededor de 5 a 120 minutos. El tiempo requerido para el tratamiento variará dependiendo de factores tales como la carga de metal del catalizador que es tratado, la cantidad del mismo, la composición y el volumen de la solución de impregnación, la configuración del reactor y otros. El tratamiento es llevado a cabo a una temperatura desde 0°C hasta 100°C, preferiblemente desde la temperatura ambiente, es decir 20-25°C, hasta 80°C. La presión no es particularmente crítica y puede estar desde 0.101 hasta 101.3 bar (0.1 hasta 100 atmósferas), con la presión atmosférica siendo la preferida. Es importante, sin embargo, que la impregnación sea llevada a cabo bajo una atmósfera no oxidativa como se definió anteriormente, preferiblemente una atmósfera inerte.

Una vez que el catalizador soportado, desparafinado ha absorbido el volumen deseado de la solución de impregnación, este experimenta una oxidación moderada cuando es contactado con el gas oxidante en presencia de la solución de impregnación. Se ha encontrado de acuerdo con la presente invención que la oxidación del catalizador es mejorada de manera significativa por la presencia de los constituyentes de la solución de impregnación. Sin desear estar ligado por ninguna teoría en particular, se cree que la presencia del ácido permite la formación de y mejora la solubilidad de los complejos del metal catalizador, por ejemplo Co^{2+} . El hecho de que la solubilidad de los complejos es mejorada promueve su distribución dentro de los poros de la superficie del catalizador. Esta dispersión, o re-dispersión, del metal catalizador mejora las propiedades del catalizador con la activación como será descrito a continuación.

La oxidación del catalizador es llevada a cabo contactándolo con un gas que contienen oxidantes. El gas que contiene oxidantes puede ser oxígeno, aire, ozono, óxidos de nitrógeno u otro oxidante gaseoso, con el aire o una mezcla de oxígeno y gas inerte siendo los preferidos. Generalmente, la concentración del oxígeno, en el gas oxidante estará entre 10 ppm y 21%, preferiblemente entre 1% y 21% en volumen. Típicamente, la presión del gas de tratamiento sería desde 0.101 bar hasta 101.3 bar (0.1 atm hasta 100 atm), preferiblemente la atmosférica hasta 10.13 bar (10 atm), y las velocidades espaciales por hora del gas serían de desde 10 V/Hr/V hasta 10,000 V/Hr/V, preferiblemente desde

ES 2 272 803 T3

100 V/Hr/V hasta 1,000 V/Hr/V, expresadas como volúmenes estándares de la mezclas de gases o gas (25°C, 1,013 bar (1 atm)) por hora por volumen del catalizador, respectivamente. Cuando el ácido carbónico es usado en la solución de impregnación, la atmósfera que contiene el oxidante puede comprender adicionalmente una cantidad apropiada de dióxido de carbono.

5

La oxidación es típicamente exotérmica y debe tenerse cuidado de mantener la temperatura por debajo de 100°C, preferiblemente por debajo de 80°C. Esto es generalmente llevado a cabo ajustando la concentración del oxidante en el gas de tratamiento para de esta manera evitar una evaporación significativa de la solución de impregnación. Un aumento gradual en la concentración del oxidante en el gas de tratamiento ha sido encontrado que proporciona un medio efectivo para controlar la exoterma. Opcionalmente, el reemplazo incremental de la solución de impregnación puede ser llevado a cabo durante la oxidación. Esto sirve a un doble propósito de evitar que el catalizador se seque y ayuda en el control de la exoterma a través del efecto de enfriamiento de la evaporación.

10

El paso de oxidación es generalmente llevado a cabo hasta que un cambio discernible tenga lugar en el catalizador y/o el medio de reacción. Los cambios en el catalizador incluirán cambios en el color. Los cambios en la atmósfera de la reacción incluirán la disminución de la exoterma. Esto generalmente requerirá de 1 hasta 120 minutos. Una vez que la oxidación es concluida, las partículas del catalizador son preferiblemente secadas, típicamente a una temperatura de desde alrededor de 50°C hasta 150°C, opcionalmente con un barrido de gas.

15

Las partículas del catalizador tratadas son activadas por reducción con gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas, es decir desde 200°C hasta 600°C, preferiblemente desde 250°C hasta 400°C. La presión parcial del hidrógeno durante la reducción oscilaría desde 1,013 bar hasta 101,3 bar (1 hasta 100 atmósferas), preferiblemente desde 1.013 hasta 40.52 bar (1 a 40 atmósferas), y las velocidades espaciales por hora del gas estarían desde 100 V/Hr/V hasta 40,000 V/Hr/V, preferiblemente desde 1,000 V/Hr/V hasta 20,000 V/Hr/V, expresadas como volúmenes estándares de las mezclas de gases o el gas (25°C, 1,013 bar (1 atm)) por hora por volumen del catalizador, respectivamente. Las partículas del catalizador soportado resultantes regeneradas de acuerdo con la presente invención han sido encontradas como que tienen una porción significativa de su actividad original restaurada, tanto en términos de producción de los hidrocarburos deseados como en la selectividad al metano.

20

25

Como un paso opcional en el proceso objeto de la invención, el precursor del catalizador soportado descrito anteriormente es calcinado bajo una atmósfera que contienen oxidantes antes del paso de activación. La atmósfera es preferiblemente aire, pero puede ser una atmósfera inerte que contiene una cantidad controlada de oxígeno, por ejemplo tal como la que sería producida por una corriente de gas producto o una corriente de gas de desecho desde una planta de separación de gas. Tales atmósferas controladas que contienen oxidantes contendrían desde 10 ppm hasta 21% en volumen, preferiblemente desde 1% hasta 21% en volumen, el oxígeno con el remanente siendo un gas no oxidativo, preferiblemente un gas inerte, tal como el nitrógeno. El flujo de gas en el horno es desde 100 hasta 10,000, preferiblemente desde 1,000 hasta 5,000 GSHV. La calcinación es llevada a cabo a elevadas temperaturas, es decir desde 150°C hasta 600°C, preferiblemente desde 200°C hasta 450°C, por desde 1 hasta 8 horas, preferiblemente desde 1 hasta 4 horas. Aparatos apropiados para el paso de calcinación puede ser un calcinador rotatorio tal como el descrito en el Manual del Ingeniero Químico de Perry, Séptima Edición, Capítulo 12, McGraw-Hill, Nueva York (1997), un procesador fluidizado como será descrito a continuación o un reactor de HCS en si mismo.

30

35

40

Es un paso opcional adicional dentro del alcance de la presente invención pasivar el catalizador tratado después que la activación con gas que contiene hidrógeno ha sido llevada a cabo. La pasivación puede ser llevada a cabo contactando el catalizador con un gas que contiene monóxido de carbono, o monóxido de carbono e hidrógeno, bajo condiciones tales que el monóxido de carbono no se descomponga de manera significativa y no sea hidrogenado hasta un grado material. Tales condiciones, por ejemplo, serían una temperatura por debajo de 150°C, preferiblemente entre 25°C y 100°C, y presión por debajo de 20.26 bar (20 atm), particularmente entre 1.01 y 10.13 bar (1 y 10 atm) y las velocidades espaciales por hora del gas serían desde 1 V/Hr/V hasta 1,000 V/Hr/V, preferiblemente desde 10 V/Hr/V hasta 500 V/Hr/V, expresadas como volúmenes estándares de las mezclas de gases o del gas (25°C, 1,013 bar (1 atm)) por hora por volumen del catalizador, respectivamente. Será apreciado que alguna descomposición o hidrogenación, respectivamente, del monóxido de carbono puede tener lugar a pesar de las precauciones tomadas por el operador. Sin embargo, ha sido encontrado que, típicamente, una descomposición/hidrogenación significativa no tendrá lugar donde la concentración del monóxido de carbono o del monóxido de carbono y el hidrógeno en el gas de alimentación no exceda el 5% en volumen. Ha sido encontrado que los catalizadores que han sido pasivados de esta manera exhiben típicamente una actividad inicial de la hidrogenación del monóxido de carbono más alta que los catalizadores similares, pero no pasivados. Otros agentes pasivadores incluyen, por ejemplo, rastros de oxígeno o dióxido de carbono. Las partículas del catalizador soportado renovado tratadas de acuerdo con la presente invención tienen una porción significativa de su actividad original y de la selectividad al metano restaurada.

45

50

55

60

El proceso de tratamiento de acuerdo con la presente invención puede ser llevado a cabo en uno o más reactores de HCS, en una serie de aparatos particularmente adaptados a un paso o pasos específicos o cualquier combinación de los mismos. Por ejemplo, el paso de disminuir el contenido de hidrocarburos de un catalizador retirado de un reactor de lodos de HCS puede ser ventajosamente llevado a cabo en un recipiente mezclador-decantador como es descrito en el Manual de los Ingenieros Químicos de Perry, Séptima Edición, Capítulo 18, McGraw-Hill, Nueva York 1997. Tal recipiente típicamente estaría provisto con una camisa de calefacción, agitador y medios para retirar la fase líquida. Después del tratamiento allí, el catalizador sería retirado, típicamente como un lodo, y sería pasado a un procesador

65

ES 2 272 803 T3

para la remoción del solvente y el secado. Alternativamente, el paso disminuir el contenido de hidrocarburos es llevado a cabo en el reactor de HCS.

El procesador es un dispositivo que puede impartir mezclado y fluidización al proceso. Estaría configurado para mejorar la transferencia de calor, el contacto del líquido por mezclado, y la transferencia sólido gas. Ejemplos de procesadores apropiados son los lechos fluidizados con gas, los lechos vibro-fluidizados, los mezcladores mecánicos, por ejemplo de doble cono, en v y de cinta y mezcladores tales como de pala, planetario y de paleta. Estos dispositivos fluidizan el material procesado pasando un gas directamente a través de él, por medio de agitación mecánica o mediante una combinación de ambas acciones. El procesamiento en tal dispositivo provoca que el material sea tratado para lograr las propiedades similares a un fluido que resulta en un contacto íntimo entre cada partícula y la corriente de gas creando de esta manera una transferencia de calor y de masa extremadamente eficiente. Un dispositivo que proporciona al menos fluidización mecánica es particularmente preferido ya que, aunque ambos, un lodo y un polvo pueden hacerse fluir fácilmente, durante el proceso de secado de uno a otro, el material pasará a través de lo que es llamado la etapa de "fango" donde es extremadamente difícil la fluidización. Por lo tanto, para la operación de secado donde un catalizador está en forma de lodo, el procesador debe tener al menos fluidización mecánica y, preferiblemente, ambas fluidizaciones mecánica y con gas.

Un procesador preferido para llevar a cabo el proceso objeto de la invención es el mezclador de pala, un dispositivo con un cilindro horizontal encamisado con un eje agitador axial que contiene varios juegos de agitadores triangulares u en forma de aletas. Tal dispositivo tendrá también típicamente entradas y salidas de gas y líquido así como una entrada y salida para el material sólido que es procesado. Aunque este es un dispositivo preferido, cualquier mezclador comparable que posea las capacidades antes mencionadas pudiera ser utilizado también, a condición de que tenga la capacidad de continuar fluidizando el material a través de la etapa de fango del secado. Tal dispositivo también facilitará el lavado con solvente que puede ser parte del proceso de disminución del contenido de hidrocarburo del material así como el tratamiento con hidrógeno subsiguiente a elevadas temperaturas. Este es un método preferido de disminuir el contenido de hidrocarburo ya que permite la recuperación de la cera, una consideración de importancia.

El próximo paso, el tratamiento con la solución de impregnación como fue descrita anteriormente puede igualmente ser llevado a cabo en un mezclador mecánico, tal como un mezclador de pala por las razones anteriormente establecidas. El mezclador es ventajoso porque el líquido puede ser añadido mientras el material está en una condición fluidizada. Debido a que el mezclador tiene medios de entrada y salida para el gas, cuando el material ha sido impregnado hasta el grado deseado, la oxidación subsiguiente con un oxidante gaseoso puede ser efectuada aquí también. Con la terminación del paso de oxidación a baja temperatura, como es indicado por el cese de la exoterma, el material puede permanecer en el procesador, o puede ser removido para un procesamiento adicional, por ejemplo, los pasos de remoción de los finos, el secado y la calcinación discutidos anteriormente. Todas estas operaciones pueden ser llevadas a cabo en el procesador si es deseado. Sin embargo, dispositivos apropiados para la remoción de los finos a partir de sólidos secos en forma de partículas, por ejemplo por cribado, levigación a partir de lechos fluidizados, clasificación con gas y similares, son descritos en el Manual de los Ingenieros Químicos de Perry, Séptima Edición, Capítulos 17, 19 y 20, McGraw-Hill, Nueva York 1997.

La activación final del material para formar un catalizador activo puede ser llevado a cabo en un procesador fluidizado como se describió anteriormente. Una variedad más grande de dispositivos puede ser utilizada para este paso, sin embargo, ya que el material no pasa a través de una fase de fango, de ahí que fluidizadores de gas puedan ser utilizados por el excelente contacto sólido-gas que ellos proporcionan. Por la misma razón, un fluidizador de gas puede ser utilizado para la activación del catalizador, opcionalmente para el paso de pasivación descrito anteriormente cuando, nuevamente, el material no sobrepasa a través de una fase de fango. Puede ser apreciado, que una serie de variados dispositivos pueden ser utilizados para llevar a cabo el proceso de la presente invención, los cuales pueden ser ventajosos para las operaciones a gran escala. Sin embargo, como se describió anteriormente, es también posible llevar a cabo el proceso entero de regeneración del catalizador soportado usado en un fluidizador mecánico que tiene las capacidades de la transferencia de sólido, gas y líquido.

La invención es adicionalmente descrita con referencia al siguiente trabajo experimental.

Ejemplo 1

Desparafinado con Solvente del Catalizador Desactivado (Comparativo)

Trozos del catalizador basado en cobalto sobre un soporte de titanía en cera que fue removido de un reactor Fischer-Tropsch en operación por más de doscientos días pesando 83 gramos fueron colocados en un vaso de precipitados y cubiertos con tolueno. La mezcla fue calentada hasta 85-90°C y agitada con la mano. Los trozos se fraccionaron durante el calentamiento/agitación. Después de 5 minutos, la solución de tolueno/cera fue decantada, tolueno fresco fue añadido y el proceso repetido dos veces más. Después de la tercera decantación, el lodo de tolueno/catalizador remanente fue transferido a un embudo de Buchner y filtrado en caliente. Tolueno caliente fue vertido dentro de la torta de masa filtrante tres veces y extraído a través de la torta de masa filtrante por medio de vacío aplicado. La torta de masa filtrante fue secada en el embudo por la aplicación de vacío para producir 58.4 gramos de catalizador no pirofórico. El catalizador contenía cantidades sustanciales de cobalto reducido indicado por su alta permeabilidad magnética. El catalizador fue fácilmente movido con un pequeño magneto permanente. Una segunda muestra fue

ES 2 272 803 T3

preparada de una manera similar con el paso adicional de ser secada al aire a través de toda la noche después de ser secada en el embudo, Sus características fueron las mismas.

Ejemplo 2

5

Desparafinado con Hidrógeno del Catalizador Desparafinado con Solvente (Comparativo)

El catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 (120 g), el catalizador fue cargado a un reactor de lecho fijo, el cual fue purgado con nitrógeno por 30 minutos. La temperatura del reactor fue elevada a 100°C y el flujo de gas cambiado hasta 10% de hidrogeno en nitrógeno. La temperatura fue entonces elevada a 288°C y el flujo de gas establecido a 450 sccm de hidrógeno puro. El catalizador fue mantenido por tres horas para completar la remoción de los compuestos orgánicos y para reducir los componentes del metal. El reactor fue enfriado y el flujo de gas cambiado a nitrógeno cuando cayó por debajo de 100°C. Cuando el reactor se había enfriado hasta la temperatura ambiente, el catalizador fue descargado bajo una atmósfera de nitrógeno, produciendo 118.4 g del catalizador reducido. El catalizador contenía una cantidad sustancial de cobalto metálico y fue movido fácilmente con un magneto permanente.

Ejemplo 3

20

Prueba del Catalizador del Ejemplo 1 (Comparativo)

El catalizador del Ejemplo 1 fue probado en un reactor de lecho fijo de laboratorio. El catalizador (2 mL, 2.80 g) fue mezclado con un diluyente de cuarzo (4 mL, 6.54 g) y colocado en un reactor tubular de 1 cm de diámetro interior. El lecho del catalizador fue mantenido en el lugar con un tapón de lana de vidrio. Un termopar multi puntos fue insertado en el lecho para monitorear las temperaturas. El catalizador fue inicialmente reducido por medio de hidrógeno a 375°C, 19.7 atm y 315 sccm de hidrogeno durante dos horas. El catalizador fue enfriado hasta 177°C, 19.96 bar (19.7 atm) bajo un flujo de 10 sccm de Argón y 260 sccm de hidrógeno. Después del enfriamiento, la composición de la alimentación fue cambiada a 12 sccm de argón, 134 sccm de hidrógeno y 94 sccm de una mezcla de monóxido de carbono/dióxido de carbono, dando una composición de alimentación nominal de 56.0% de H₂, 11.6% de CO₂, 4.9% de Ar y 27.5% de CO, donde los porcentajes son dados como por cientos en moles. El reactor fue entonces calentado a 2.8°C/hora hasta 199°C y mantenido a temperatura por 24 horas. El reactor fue entonces calentado a 2.8°C/hora hasta 213°C y mantenido a temperatura por el resto de la prueba.

35

A esta temperatura, la conversión del CO fue de 27.3% y la selectividad al metano fue de 7.6%. Después de 24 horas bajo estas condiciones, la conversión del CO fue de 24.3% y la selectividad al metano fue de 7.6%. La selectividad al metano es definida como el carbono en el metano producido como una fracción del carbono en el monóxido de carbono convertido.

Ejemplo 4

40

Regeneración con Aire del Catalizador Desparafinado con Solvente (Comparativo)

Treinta gramos del catalizador del ejemplo 1 fueron colocados en un plato de cerámica y calcinado en aire a 300°C por dos horas. El catalizador calcinado fue recuperado como un polvo gris oscuro seco. El catalizador calcinado fue probado para la actividad catalítica de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. La conversión del CO fue de 55.0% y la selectividad al metano fue de 10.9%. Después de 24 horas bajo estas condiciones, la conversión del CO fue de 52.4% y la selectividad al metano fue de 10.5%. Este ejemplo muestra que la actividad catalítica puede ser recuperada por calcinación en aire del catalizador desactivado.

Ejemplo 5

50

Catalizador Oxidado de forma Acuosa a Baja Temperatura Utilizando Agua y Aire como Oxidante (Comparativo)

El catalizador (3.2 g), preparado de acuerdo al ejemplo 2, fue colocado en una botella de 2 oz. bajo una atmósfera de nitrógeno y 0.82 mL de agua añadidos hasta la humedad incipiente. El catalizador impregnado fue entonces colocado bajo una atmósfera de aire por una hora, después de lo cual fue secado en un horno al vacío a 80°C y subsecuentemente calcinado en aire a 300°C por dos horas. El catalizador fue probado para la actividad catalítica de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. La conversión del CO fue de 55.1% y la selectividad al metano fue de 9.5%. Después de 24 horas bajo estas condiciones, la conversión del CO fue de 52.8% y la selectividad al metano fue de 9.2%.

60

Este ejemplo muestra que la recuperación de la actividad por oxidación en aire a baja temperatura en presencia de agua líquida es esencialmente equivalente a la calcinación en aire.

65

ES 2 272 803 T3

Ejemplo 6

Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Ácido Acético del Catalizador Desparafinado con Hidrógeno

5 Una solución fue preparada añadiendo 7.21 gramos de ácido acético glacial a agua desionizada y diluyéndolos hasta un volumen de 50 ml. 2.75 gramos de la solución de ácido acético fueron añadidos a diez gramos del catalizador del Ejemplo 2 bajo condiciones inertes. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente. Una exoterma moderada ocurrió la cual decreció después de varios minutos. Después de 2 horas adicionales en el aire, la muestra era de un color gris verdoso. La muestra fue secada a 100°C por 1 hora y luego calcinada a 300°C por dos horas. 10.11 gramos de un polvo gris oscuro fueron recuperados. El catalizador fue probado para la actividad catalítica de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. La conversión del CO fue de 82.1% y la selectividad al metano fue de 7.1%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 78.1% y la selectividad al metano fue de 7.3%.

Ejemplo 7

Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Ácido Fórmico del Catalizador Desparafinado con Hidrógeno

20 Una solución fue preparada añadiendo 5.52 gramos de ácido fórmico a agua desionizada y diluyéndolos hasta un volumen de 50 ml. 2.80 gramos de la solución de ácido fórmico fueron añadidos a diez gramos del catalizador del Ejemplo 2 bajo condiciones inertes. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente, la exoterma moderada resultante decreció después de varios minutos. Después de 2 horas adicionales en el aire, la muestra era de un color gris verdoso. La muestra fue secada a 100°C por 1 hora y luego calcinada a 300°C por dos horas para producir 10.4 gramos de un polvo gris oscuro.

25 El catalizador fue probado para la actividad catalítica de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. La conversión del CO fue de 72.6% y la selectividad al metano fue de 7.1%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 69.4% y la selectividad al metano fue de 6.9%.

Ejemplo 8

Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Ácido Cítrico del Catalizador Desparafinado con Hidrógeno

35 Una solución fue preparada añadiendo 23.05 gramos de ácido cítrico a agua desionizada y diluyéndolos hasta un volumen de 50 ml. 2.77 gramos de la solución de ácido cítrico fueron añadidos a diez gramos del catalizador del Ejemplo 2 bajo condiciones inertes. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente. Una exoterma moderada ocurrió la cual decreció después de varios minutos. Después de 2 horas adicionales en el aire, la muestra era de un color gris claro. La muestra fue secada a 100°C por 1 hora y luego calcinada a 300°C por dos horas. Aproximadamente 10 gramos de un polvo gris oscuro fueron recuperados. El catalizador fue probado para la actividad catalítica de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. La conversión del CO fue de 64.1% y la selectividad al CH₄ fue de 7.1%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 60.9% y la selectividad al metano fue de 7.1%.

Ejemplo 9

Calcinación del Catalizador Desparafinado con Hidrógeno

50 Treinta gramos del catalizador del Ejemplo 1 fueron colocados en un plato de cerámica y calcinados en aire a 300°C por dos horas. El material fue recuperado como un polvo gris oscuro seco.

Ejemplo 10

Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Ácido Acético del Catalizador Desparafinado Calcinado

60 Una solución fue preparada añadiendo 7.21 gramos de ácido acético glacial a agua desionizada y diluyéndolos hasta un volumen de 50 ml. 2.01 gramos de la solución de ácido acético fueron añadidos a 9.07 gramos del catalizador del Ejemplo 9. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente. No ocurrió ninguna exoterma. Después de 2 horas adicionales en el aire, la muestra era de un color gris. La muestra fue secada a 100°C por 1 hora y luego calcinada a 300°C por 2 horas para producir 9.04 gramos de un polvo gris oscuro. La prueba del catalizador de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 3 mostró que la conversión del CO fue de 48.1% y la selectividad al metano fue de 7.35%.

65

ES 2 272 803 T3

Ejemplo 11

Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Ácido Carbónico del Catalizador Desparafinado con Hidrógeno

5 Una solución fue preparada disolviendo Hielo Seco en agua desionizada hasta disminuir considerablemente el pH de la solución. Un pH de alrededor de 4 desde 6.8 fue logrado. 2.70 gramos de la solución de ácido carbónico fueron añadidos a diez gramos del catalizador del Ejemplo 2 bajo condiciones inertes. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente. Una exoterma moderada ocurrió la cual decreció después de varios minutos. Después de 4 horas adicionales en el aire, la muestra era de un color gris. La muestra fue secada a 100°C por 1 hora y luego calcinada a 300°C por dos horas. 9.4 gramos de un polvo gris oscuro fueron recuperados.

10 El catalizador fue probado para la actividad catalítica de acuerdo al procedimiento descrito en el ejemplo 3. La conversión del CO fue de 63% y la selectividad al metano fue de 6.8%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 60% y la selectividad al metano fue de 6.6%.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 272 803 T3

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para la regeneración de un catalizador soportado que comprende uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste de Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Re, Pd, Pt, Os, e Ir, y el cual ha sido expuesto a las condiciones del proceso para la hidrogenación del monóxido de carbono, el proceso comprendiendo los siguientes pasos:
- 10 a) disminuir el contenido de hidrocarburos del catalizador para formar un catalizador desparafinado;
 - 15 b) impregnar el catalizador desparafinado bajo una atmósfera sustancialmente inerte con una solución de al menos un ácido orgánico débil seleccionado del grupo que consiste del ácido carbónico y los ácidos de la fórmula $R-(COOH)_n$ donde n es 1 a 3 y R representa una fracción cíclica o alifática, saturada o no saturada que puede ser sustituida con uno o más grupos nitro, amino, hidroxilo o alcoxilo para formar un catalizador impregnado;
 - 20 c) oxidar el catalizador impregnado con un oxidante gaseoso en presencia de la solución de impregnación para formar un catalizador oxidado; y
 - 25 d) reducir el catalizador oxidado con un gas que contiene hidrógeno a temperaturas desde 200°C hasta 600°C formando de esta forma un catalizador activo.
- 30 2. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde el contenido de hidrocarburos del catalizador que esta siendo regenerado es disminuido por uno de los siguientes pasos:
- 35 (i) contactar con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas;
 - 40 (ii) contactar con un fluido supercrítico o solvente;
 - 45 (iii) contactar con un fluido supercrítico o solvente y luego contactar con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas;
 - 50 (iv) contactar el catalizador con un gas que contiene oxígeno o vapor a elevadas temperaturas y luego contactarlo con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas; y
 - 55 (v) contactar con un fluido supercrítico o solvente, contactar con un gas que contiene oxígeno o vapor a elevadas temperaturas y luego contactar con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas, formando de esta manera un catalizador desparafinado.
- 60 3. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 2, que incluye el secado del catalizador desparafinado cuando el paso a) es (ii).
- 65 4. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 2, donde la cantidad en la solución de impregnación en el paso b) es menor que una cantidad que sería requerida para convertir de manera sustancial todo de dicho al menos un metal catalizador a sus sales correspondientes.
- 70 5. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 4, donde dicho al menos un ácido orgánico débil en la solución de impregnación en el paso b) es seleccionado del grupo que consiste de ácido acético, ácido cítrico, ácido succínico, ácido malónico y ácido fórmico.
- 75 6. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 4, donde dicho al menos un ácido orgánico débil es ácido acético.
- 80 7. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 4, donde la cantidad de dicha solución de impregnación utilizada en el paso b) está desde 10% hasta 1,000% del volumen de poros calculado del catalizador.
- 85 8. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 7, donde la cantidad de dicha solución de impregnación utilizada en el paso b) está desde 30% hasta 200% del volumen de poros calculado del catalizador.
- 90 9. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 donde dicho oxidante gaseoso en el paso c) es seleccionado del grupo que consiste de oxígeno, aire, ozono y óxidos de nitrógeno.
- 95 10. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde la temperatura durante la oxidación en el paso c) es mantenida por debajo de 100°C.
- 100 11. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde la reducción en el paso d) es con gas que contiene hidrógeno a una temperatura de desde 200°C hasta 600°C.
- 105 12. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 que incluye adicionalmente el paso de calcinación bajo una atmósfera que contiene oxidantes entre los pasos c) y d).

ES 2 272 803 T3

13. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 12, donde la atmósfera que contiene oxidantes es aire.

14. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 12, donde la atmósfera que contiene oxidantes contiene desde 10 ppm hasta 21% en volumen de oxígeno con el remanente siendo un gas no oxidativo.

15. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 que incluye adicionalmente el paso de pasivación del catalizador formado en el paso d) mediante:

tratamiento con un gas que contiene monóxido de carbono bajo condiciones tales que el monóxido de carbono no se descomponga de manera significativa; o

tratamiento con un gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno bajo condiciones tales que el monóxido de carbono no sea hidrogenado de manera significativa.

16. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde dicho catalizador comprende cobalto.

17. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 donde el catalizador activo formado es usado en producir hidrocarburos C_{10+} mediante la hidrogenación de monóxido de carbono con el hidrógeno en condiciones de la reacción de HCS.

18. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 17, donde al menos una porción de los hidrocarburos formados son mejorados a productos más valiosos mediante al menos una de las operaciones de fraccionamiento o conversión.