



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 272 958**

51 Int. Cl.:
B01J 37/00 (2006.01)
B01J 37/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03713204 .0**
86 Fecha de presentación : **03.01.2003**
87 Número de publicación de la solicitud: **1480743**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **01.12.2004**

54 Título: **Activación de un catalizador Fischer-Tropsch soportado.**

30 Prioridad: **29.01.2002 US 59918**

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;**
Daage, Michel y
Koveal, Russell, John

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

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

Activación de un catalizador Fischer-Tropsch soportado.

- 5 Esta invención se relaciona con un proceso para la activación de catalizadores Fischer-Tropsch soportados que mejora su actividad y/o selectividad en 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 activación (regeneración) de la presente patente son conocidas de WO-A-03 64356 (EP-A-1 478 612), WO-A-03 064040 (EP-A-1 480 745) y WO-A-03 064033 (EP-A-1 472 000), todas las cuales se benefician de la misma fecha de prioridad que la presente solicitud.

15 Antecedentes de la invención

- 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.

- 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 titania 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.

- 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 y la co-precipitación. 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, y Th.

- 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.

- Sin importar la formulación particular y el método de preparación, el método de activación, el cual puede incluir un pre-tratamiento, impacta la productividad y/o la selectividad del catalizador. La selectividad 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. Si la productividad está frecuentemente condicionada a un método de activación del catalizador o un método de síntesis del catalizador específico, la baja productividad puede también resultar de problemas que pueden ocurrir durante el proceso de activación en sí mismo. Por ejemplo es bien conocido que la reducción del catalizador que contiene cobalto bajo condiciones en las cuales son obtenidas altas presiones parciales del agua, conducen a una activación pobre del catalizador y a una baja productividad del catalizador. En algunos casos, tales catalizadores pobremente activados, que no pueden ser usados para nada, son desechados y tratados para la recuperación de metales. Es de manera evidente comercialmente significativo proporcionar un método para la activación del catalizador que potencie la productividad y la selectividad de los catalizadores, especialmente los catalizadores pobremente activados, evitando de esta forma los gastos significativos de su eliminación.

- Típicamente, los catalizadores que contienen metales son activados por tratamiento a elevadas temperaturas en presencia de un gas reductor, por ejemplo un gas que contiene hidrógeno. En algunas aplicaciones específicas tales como reacciones de hidrogenación para químicos específicos, el componente de metal del catalizador puede ser reducido a temperatura más baja usando otros reactivos reductores tal como la hidracina o el alquil aluminio para maximizar la dispersión del metal o la actividad del catalizador. La formación de un catalizador reducido puede también ser logrado por la descomposición directa de las sales de metales, por ejemplo, la descomposición térmica de los oxalatos. Los

catalizadores de hidrogenación del monóxido de carbono son comúnmente activados por medio de la reducción a elevadas temperaturas en presencia de un gas que contiene hidrógeno. Los procedimientos típicos aseguran una baja presión parcial del agua durante la reducción controlando la velocidad de la reducción de los óxidos de metal. Son conocidos métodos de pre-tratamiento descritos en la literatura.

Las Patentes US Nos. 4,492,774; 4,585,798; 4,088,671; 4,605,679; y 4,670,414 y EP 0 253 924 describen un método de activación de catalizadores de cobalto por medio de un ciclo de reducción/oxidación/reducción (R-O-R), que resulta en un incremento en la actividad para la síntesis de Fischer-Tropsch. En nuestro conocimiento, todos los ciclos de oxidación/reducción o reducción/oxidación/reducción descritos en las patentes anteriores, fueron efectuados tratando un catalizador sólido seco con un gas que contenía oxígeno a alta temperatura, resultando en la formación del óxido más estable, es decir, Co_3O_4 . Varias de estas citaciones hacen hincapié en la importancia de controlar la exotermicidad de la reacción de oxidación y de asegurar una baja presión parcial del agua durante la reducción para evitar sinterizar las partículas de cobalto, lo que puede ser perjudicial para la actividad del catalizador final.

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 generalmente reconocido que el valor económico de un catalizador dado está en función de su costo original y su actividad. 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 mejorará de manera significativa el valor de ese catalizador. Tal proceso es proporcionado de acuerdo con la presente invención.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, la actividad catalítica y/o selectividad al metano de los precursores de los catalizadores o los catalizadores de metal Fischer-Tropsch soportados son mejoradas por un proceso que comprende reducir inicialmente con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas para provocar que al menos parte del metal que está allí este en estado metálico, impregnar bajo una atmósfera no oxidativa con una solución de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de sales de alquilamonio, sales de amonio y ácidos orgánicos débiles, opcionalmente en combinación con amoníaco, oxidar en presencia de la solución de impregnación a bajas temperaturas y reducir con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas para activar dicho catalizador. Opcionalmente, el precursor del catalizador soportado es calcinado en presencia de una atmósfera que contiene oxidantes antes de la activación. El catalizador activado puede también ser pasivado para mejorar adicionalmente sus propiedades.

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 titania, sílice, sílice-alumina y alumina, son utilizados en un rango amplio de aplicaciones tal como la hidrogenación de hidrocarburos y monóxido de carbono. La titania 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.

El 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 atm hasta 100 atm (1.013 hasta 101.3 bar), preferiblemente desde 10 atm (10.13 bar) hasta 40 atm (40.52 bar), 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 atm (1,013 bar) 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. Las 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.

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, hidrocrqueo, hidrodesparafinado e hidrorefinación. La hidrorefinación más rigurosa es típicamente referida como hidrotratamiento. 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 turbinas. Los aceites industriales incluyen los fluidos para perforaciones, los aceites agrícolas y los aceites para transferencia térmica.

De acuerdo con la presente invención, el mejoramiento significativo tanto en la productividad como en la selectividad al metano para la síntesis de Fischer-Tropsch es realizado impregnando un catalizador Fischer-Tropsch soportado convencional en el cual al menos parte del metal catalítico está en su estado metálico reducido bajo una atmósfera no oxidante con una solución de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de sales de amonio, sales de alquilamonio y ácidos orgánicos débiles, opcionalmente en combinación con amoniaco, oxidando en presencia de la solución de impregnación, y activando el catalizador por contacto con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas.

El proceso de la presente invención es útil para mejorar las propiedades de cualquier catalizador, incluyendo aquellos comercialmente disponibles y es particularmente útil para los catalizadores que, sin importar la fuente, que hayan sido pobremente preparados o pobremente reducidos y, como resultado, no tengan la dispersión apropiada del catalizador metálico en el soporte. Tales catalizadores pueden generalmente ser aquí referidos como precursores de catalizadores cuyo término también incluye soportes apropiados que han sido impregnados con uno o más metales antes de la activación. El término “catalizador” como es usado aquí incluye tales precursores.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador es inicialmente reducido para convertir al menos una porción del mismo a su estado metálico. Esto es llevado a cabo contactándolo con un gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas, es decir desde 200°C hasta 600°C, preferiblemente desde 250°C hasta 400°C. Típicamente, la presión del hidrógeno para este tratamiento sería desde la atmosférica hasta 100 atm (101.3 bar), preferiblemente desde la atmosférica hasta 30 atm (30.39 bar), 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 de hidrógeno y monóxido de carbono gaseoso (25°C, 1.01 bar (1 atm)) por hora por volumen del catalizador, respectivamente. Debido al estado metálico de al menos una porción del catalizador después de la reducción, 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 no oxidativos reconocidos por el arte, tal como el nitrógeno y el argón pueden ser utilizados para crear tal atmósfera, con el nitrógeno siendo el preferido.

De acuerdo con la presente invención, el catalizador reducido es impregnado contactándolo con una solución de al menos uno de un ácido orgánico débil, una sal de amonio y una sal de alquilamonio, opcionalmente en combinación con amoniaco, y posteriormente oxidado en presencia de la solución de impregnación. La selección del solvente es dependiente principalmente de la capacidad del mismo para solubilizar las sales de amonio, las sales de alquilamonio o solubilizar o ser miscible con los ácidos orgánicos débiles como será descrito a continuación. 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} , los alcanos y el ciclopentano. Los líquidos mezclados preferidos incluyen, sin ninguna limitación pretendida, agua/alcanos inferiores, agua/productos Fischer-Tropsch, y agua/alcanos/alcanos.

Los ácidos orgánicos débiles, las sales de amonio o sales de alquilamonio utilizadas en la solución de impregnación son preferiblemente aquellos que son fácilmente removibles del catalizador sin la deposición de ningún material que pudiera tener efectos perjudiciales sobre el rendimiento del catalizador. Ejemplos de esto último serían los materiales que contienen halógenos, azufre, y fósforo y similares.

Como sales de alquilamonio, incluimos las sales mono-, di-, tri- y tetra-alquilamonio o cualquier mezcla de las mismas. En una realización preferida no limitativa, las combinaciones de las sales con amoniaco son utilizadas y la concentración del amoniaco en la solución no excede alrededor de cinco moles por litro. Ácidos orgánicos débiles 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 capríco, el ácido glutárico, el ácido adípico, el ácido láctico, el ácido benzoico, el ácido ftálico, el ácido salicílico, el ácido ascórbico y el ácido oxálico. Sales de amonio o de alquilamonio apropiadas incluyen, sin pretender una limitación, el nitrato, el cianuro, el carbonato, y los carboxilatos. El término "carboxilatos" como es utilizado aquí incluye las sales de los ácidos orgánicos débiles definidos anteriormente. Ejemplos preferidos de sales y ácidos apropiados incluyen, sin pretender una limitación, el ácido acético, el ácido cítrico, el acetato de amonio y el nitrato de amonio. Aunque las combinaciones de más de uno de estos ácidos o sales de amonio o sales de alquilamonio pudieran ser utilizadas, en general es preferido utilizarlos individualmente.

La concentración de cada uno de los constituyentes de la solución de impregnación dependerá de un número de factores incluyendo la solubilidad o la miscibilidad del ácido débil, la sal o las sales, el volumen del líquido utilizado, y la carga de metal del catalizador. Opcionalmente, la solución de impregnación también contiene amoniaco en una cantidad hasta el doble del equivalente molecular de al menos una sal, dicha cantidad no excediendo en ningún caso alrededor de cinco moles por litro de la solución de impregnación. En general, la solución de impregnación contendrá desde 1% hasta 30%, preferiblemente desde 5% hasta 15%, por peso de sal de alquilamonio o amonio, y hasta 5 moles por litro de amoniaco. En una realización preferida que tiene amoniaco presente, la concentración del mismo es seleccionada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$[NH_3] / (n [(NH_4^+)_n X]) \leq 1$$

donde X es el anión de la sal, n es la carga del anión de la sal y la expresión entre corchetes son las concentraciones en moles por litro de la solución de impregnación.

La cantidad de ácido débil, sal de amonio o sal de alquilamonio presente, bajo cualquier condición, es menor que la cantidad que sería requerida para convertir todos los metales catalizadores presentes en sus sales correspondientes. La solución de impregnación de la sal de alquilamonio o amonio puede ser preparada disolviéndola simplemente en el solvente seleccionado, o combinando la solución de reactivos apropiados que la formarán *in-situ*, por ejemplo el ácido acético y amoniaco en disolución acuosa para obtener una solución de acetato de amonio.

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 y la configuración del reactor. 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, reducido ha absorbido el volumen deseado de la solución de impregnación, este experimenta la oxidación 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 débil, la sal o sales de alquilamonio o amonio permite la formación de y mejora la solubilidad de los complejos del metal catalizador, por ejemplo Co^{2+} o Co^{3+} . La presencia de amoniaco promueve también la formación de tales complejos. La acción del ácido débil, la sal de amonio, la sal de alquilamonio o las mezclas de los mismos en el mejoramiento de la solubilidad de los complejos 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. Como se discutió anteriormente, la sal de amonio, la sal de alquilamonio o las mezclas de una o muchas de tales sales puede ser por si misma un oxidante, por ejemplo el nitrato de amonio. Aunque tal sal de amonio o sal de alquilamonio producirá alguna

oxidación del metal catalizador durante la impregnación, el nivel deseado de oxidación pudiera no ocurrir hasta que el gas oxidante es llevado a hacer contacto con el. El gas oxidante 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 oxidante, preferiblemente oxígeno, en el gas oxidante estará entre 10 ppm y 21% en volumen, preferiblemente entre 1% y 21% en volumen. Típicamente, la presión del gas de tratamiento sería desde 0.101 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 100 V/Hr/V hasta 1,000 V/Hr/V, expresadas como volúmenes estándares de la mezclas de gases o gas (25°C, 1.01 bar (1 atm)) por hora por volumen del catalizador, respectivamente.

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. El uso de un gas que contiene oxígeno en combinación con una sal oxidante como la sal de amonio, por ejemplo el nitrato de amonio, es particularmente efectivo en la oxidación del catalizador.

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 un cese de la evolución del amoniaco y/o 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.

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 1.01 hasta 101.3 bar (1 hasta 100 atm), preferiblemente desde 1.01 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, 1.01 bar (1 atm)) por hora por volumen del catalizador, respectivamente. Las partículas del catalizador soportado resultantes mejoradas 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. Sin embargo, si se decide que por alguna razón que la actividad del catalizador no está suficientemente mejorada, los pasos antes mencionados pueden ser repetidos, comenzando con el paso de impregnación.

Como un paso opcional en el proceso objeto de la invención, el 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, de 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 al 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.

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 atm (20.26 bar), particularmente entre 1 y 10 atm (1.01 y 10.13 bar) 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, 1.01 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. Otros agentes pasivadores incluyen, por ejemplo, rastros de oxígeno o dióxido de carbono.

El proceso del tratamiento de acuerdo con la presente invención puede ser llevado a cabo en una serie de aparatos particularmente adaptado para un paso o pasos específicos, pero preferiblemente es llevado a cabo en un dispositivo procesador simple que pueda impartir mezclado y fluidización al proceso. Estaría configurado para mejorar la

transferencia de calor, el contacto del líquido, el 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, si la cantidad de solución utilizada para el tratamiento de la impregnación es tal que el material se acerca o logra el estado de fango, 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 contacto subsiguiente con el gas que contiene hidrógeno a elevadas temperaturas. Un mezclador mecánico, tal como un mezclador de pala, 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 secado y calcinación discutidos anteriormente. Todas estas operaciones pueden ser llevadas a cabo en el procesador si es deseado.

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 el paso de pasivación opcional 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 activación del catalizador soportado 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

Prueba del Catalizador de HCS con 18.5% de Carga de Cobalto

20.0 gramos de un soporte de titanía rutilo (volumen de poro H_2O : 0.34 ml/g) fueron impregnados con 11.29 g de una solución acuosa de nitrato de cobalto y ácido perrénico (74.0% en peso de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1.77% de HReO_4). El catalizador fue secado en aire por dos horas a 120°C y calcinado en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min. Un polvo gris oscuro resultó (22.50 g). Una segunda impregnación fue realizada sobre la muestra completa por la adición de 10.21 g de la solución a la muestra calcinada. El catalizador fue secado en aire por dos horas a 120°C y calcinado en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min. Una tercera impregnación fue realizada sobre la muestra por la adición de 9.36 g de la solución. El catalizador fue secado en aire por dos horas a 120°C y calcinado en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min. Un polvo gris oscuro resultó el cual contenía 18.5% en peso de Co y 1.6% en peso de Re. La quimiosorción del oxígeno fue realizada en el catalizador reducido: 474 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ del catalizador fueron absorbidos, que corresponde a 0.30 oxígeno por átomo de Co.

Ejemplo 2

Activación del Catalizador de HCS del Ejemplo 1 por Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Acetato de Amonio/Amoniaco en Disolución Acuosa

11.0 gramos del catalizador preparado en el Ejemplo 1 fueron cargados a un reactor de lecho fijo. El catalizador fue reducido bajo un flujo de hidrógeno (500 cc/min) a 375°C por dos horas. El reactor fue enfriado bajo el mismo flujo de hidrógeno y el gas fue reemplazado con nitrógeno. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el catalizador fue descargado bajo una atmósfera de nitrógeno. 10.07 gramos del catalizador reducido resultaron. 2.20 gramos de una solución de $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{NH}_3$ acuosa (NH_4OAc 2.4 M; NH_3 3.0 M) fueron añadidos al catalizador reducido bajo condiciones inertes. Un polvo de flujo libre resultó. La muestra fue expuesta al aire y rápidamente agitada por 20 minutos. Durante este tiempo, ocurrió una exoterma y una tinta azul/verde fue evidente. Después de 20 minutos, la muestra había retornado a la temperatura ambiente. La muestra fue entonces secada en aire por dos horas a 120°C

ES 2 272 958 T3

5 y calcinada en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min. 10.52 g de un polvo gris oscuro resultaron. La quimiosorción del oxígeno fue realizada en el catalizador reducido: 821 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ del catalizador fueron absorbidos, que corresponde a 0.52 oxígeno por átomo de Co. El ejemplo demuestra que la dispersión de un catalizador de cobalto es mejorada por la oxidación acuosa en aire a baja temperatura asistida por acetato de amonio/amoniaco en disolución acuosa.

Ejemplo 3

Preparación del 12.8% Co/TiO₂

10 20.0 gramos de un soporte de titania (volumen de poro: 0.34 ml/g) fueron impregnados hasta la humedad incipiente con 10.10 g de una solución acuosa de nitrato de cobalto y ácido perrénico (73.2% en peso de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 1.75% de HReO_4). El catalizador impregnado fue secado en aire por dos horas a 120°C y calcinado en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min para producir 22.19 g de un. Una segunda impregnación hasta la humedad
15 incipiente (9.01 g de la solución) fue realizada sobre 20.19 g de la muestra calcinada. El catalizador impregnado fue secado en aire por dos horas a 120°C y calcinado en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min. El catalizador resultante (22.09 g) contenía 12.8% en peso de Co y 1.1% en peso de Re. La quimiosorción del oxígeno fue realizada en el catalizador resultante después de la reducción con hidrógeno: 358 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ del catalizador fueron absorbidos, que corresponde a 0.33 oxígeno por átomo de Co.

Ejemplo 4

Prueba del Catalizador del Ejemplo 3

25 Una síntesis de Fischer-Tropsch fue llevada a cabo en un reactor de lecho fijo. Aproximadamente 1.9 g (1.3 cc) del catalizador preparado en el Ejemplo 3 fueron mezclados con 7.7 cc de un diluyente de cuarzo cargado en un reactor tubular de 0.95 cm (0.375 pulgadas) 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 del catalizador para monitorear las temperaturas. El catalizador fue reducido con hidrógeno a 375°C y 280 psig con 475 sccm de hidrógeno y 25
30 sccm de argón por dos horas. El catalizador fue luego enfriado hasta 93°C bajo el mismo flujo de H_2/Ar . Después del enfriamiento, la composición del gas de alimentación fue cambiada a 100.3 sccm de H_2 , 5.4 sccm de Ar, 47.8 sccm de CO y 2.6 sccm de N_2 dando una proporción H_2/CO de 2.1 y una GHSV de 7200. La presión fue mantenida a 280 psig. La temperatura fue aumentada a 198°C y mantenida por 24 horas antes de aumentar hasta la temperatura de ejecución de 213°C. Estas condiciones fueron mantenidas por el resto de la prueba. Después de llegar a 213°C, la conversión del
35 CO fue de 52.4% y la selectividad al metano fue de 6.2%. La selectividad al metano es definida como el carbono que corresponde al metano en el producto como una fracción del total del carbono convertido a partir del CO.

Ejemplo 5

40 *Activación del Catalizador del Ejemplo 3 por Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Acetato de Amonio/Amoniaco en Disolución Acuosa del catalizador*

11.0 gramos del catalizador preparado en el Ejemplo 3 fueron cargados a un reactor de lecho fijo. El catalizador fue reducido bajo un flujo de hidrógeno (450 cc/min) a 375°C por tres horas. El reactor fue enfriado bajo el mismo flujo de
45 hidrógeno y el gas fue reemplazado con nitrógeno. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el catalizador fue descargado bajo una atmósfera de nitrógeno para producir 10.179 g del catalizador reducido. 2.55 gramos de una solución de $\text{NH}_4\text{OAc}/\text{NH}_3$ (NH_4OAc 2.4 M; NH_3 3.0 M) fueron añadidos a 10.18 g del catalizador reducido bajo condiciones inertes. Un polvo de flujo libre resultó. La muestra fue expuesta al aire y rápidamente agitada por 20 minutos. Durante este tiempo, ocurrió una exoterma y el color del catalizador se torno de gris oscuro a verde Prusia.
50 Después de 20 minutos, la muestra había retornado a la temperatura ambiente y la muestra fue dejada asentarse en el aire por 4 h. La muestra fue entonces secada en aire por dos horas a 120°C y calcinada en aire por tres horas a 350°C con un índice de aumento de 5°C/min. 10.58 gramos de un polvo gris oscuro resultaron. La quimiosorción del oxígeno fue de 623 $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ del catalizador, que corresponde a 0.57 oxígeno por átomo de Co.

55 El catalizador fue probado de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Después de llegar a 213°C, la conversión del CO fue de 80.2% y la selectividad al metano fue de 6.2%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 79.5% y la selectividad al metano fue de 6.0%.

60 Tanto la quimiosorción como la prueba catalítica demuestran que la dispersión del metal del catalizador y su actividad han sido significativamente mejoradas por la oxidación acuosa en aire a baja temperatura asistida por acetato de amonio/amoniaco en disolución acuosa.

Ejemplo 6

65 *Preparación y Prueba de un Catalizador Co/TiO₂ Sinterizado*

Un catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 1 fue primero reducido en un recipiente de lecho fluidizado a 280°C, 56 psig, 1320 GHSV, que resultó en una presión parcial transitoria alta del agua. Una muestra del catalizador fue

ES 2 272 958 T3

removida del recipiente de activación sin exposición al aire y, en una bolsa con guantes purgada con argón, mezclada con 7 partes por volumen de diluyente de titanio. Aproximadamente 2.4 cc de esta mezcla catalizador/diluyente fueron cargados a un reactor tubular de 0.635 cm (0.25 pulgadas) de diámetro interior bajo estas condiciones libre de aire. El catalizador fue probado directamente, sin reducción adicional, con 2:1 H₂/CO a 190°C, 280 psig, 3000 GHSV. Después de aumentar la temperatura hasta 200°C, 11% de la conversión de CO fue obtenida con una selectividad al metano de 5.2%. Para comparación, una muestra del mismo precursor del catalizador fue reducida en el reactor tubular bajo condiciones que eviten la presión parcial transitoria alta del agua (350°C, 1,01 bar (1 atm) H₂, 20,000 GHSV). A 200°C, 74% de la conversión de CO fue obtenida con 4.7% de selectividad al metano. Estos resultados muestran el impacto de una pobre activación del catalizador, que resultó en una baja dispersión del cobalto.

Ejemplo 7

Reducción del Catalizador Co/TiO₂ Sinterizado

10.82 gramos de un catalizador de metal sinterizado (Ejemplo 6) fueron cargados a un reactor de lecho fijo. El reactor fue purgado con un flujo de nitrógeno por 15 minutos y luego el gas fue reemplazado con hidrógeno puro. El reactor fue purgado por 15 minutos y luego la velocidad del flujo establecida a 450 sccm. La temperatura del reactor fue aumentada hasta 425°C y mantenida por tres horas bajo dicho flujo para reducir los componentes de metal. El reactor fue enfriado bajo el mismo flujo de hidrógeno y el gas fue reemplazado con nitrógeno cuando la temperatura cayó por debajo de 100°C. Después que se completo el descenso hasta la temperatura ambiente, el catalizador fue descargado bajo una atmósfera de nitrógeno. 10.30 gramos de la muestra fueron recuperados como catalizador reducido.

Ejemplo 8

Activación del Catalizador Co/TiO₂ Sinterizado por Calcinación en Aire

Aproximadamente 1.9 g (1.3 cc) del catalizador del Ejemplo 7 fueron mezclados con 7.7 cc de un diluyente de cuarzo y cargados en un reactor tubular de 0.95 cm (0.375 pulgadas) de diámetro. 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 del catalizador para monitorear las temperaturas. A 10 psig de presión, el reactor fue purgado con nitrógeno a temperatura ambiente por 15 minutos. Luego una mezcla de 5% de oxígeno en argón fue introducida a 100 sccm. La temperatura fue elevada a 250°C aumentando hasta 100°C y manteniéndola por 1 hora, luego incrementándola en incrementos de 50°C y manteniéndola por 1 hora cada uno hasta lograr los 250°C. El reactor fue mantenido a 250°C y 10 psig bajo 100 sccm de la mezcla oxígeno/argón por 16 horas en cuyo tiempo la temperatura fue incrementada hasta 300°C y mantenida por 0.5 horas e incrementada hasta 350°C por 1 hora. El reactor fue entonces enfriado a temperatura ambiente bajo la mezcla de oxígeno/argón y luego purgado con nitrógeno.

El catalizador fue entonces reducido con hidrógeno a 390°C y probado de acuerdo con el Ejemplo 4. Después de llegar a 213°C, la conversión del CO fue de 23.6% y la selectividad al metano fue de 5.7%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 22.4% y la selectividad al metano fue de 5.7%. Este ejemplo muestra que la actividad del catalizador sinterizado puede ser mejorada por la calcinación en aire.

Ejemplo 9

Activación del Catalizador del Ejemplo 7 por Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Agua

1.16 gramos de agua desionizada fueron añadidos a 5.12 gramos del catalizador del Ejemplo 5 bajo condiciones inertes. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente por 15 minutos. 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 azul-verde. La muestra fue secada a 100°C por una hora y luego calcinada a 300°C por dos horas. 5.41 gramos de un polvo gris oscuro fueron recuperados.

El catalizador fue probado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Después de llegar a 213°C, la conversión del CO fue de 44.7% y la selectividad al metano fue de 5.7%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 44.2% y la selectividad al metano fue de 5.52%. Este ejemplo demuestra que la oxidación en aire a baja temperatura asistida por agua es más afectiva que la calcinación en aire para mejorar la actividad de un catalizador pobremente activado.

Ejemplo 10

Activación del Catalizador del Ejemplo 7 por Oxidación Acuosa en Aire a Baja Temperatura Asistida por Acetato de Amonio/Amoniaco en Disolución Acuosa

5.0 gramos del catalizador de metal sinterizado del Ejemplo 4 fueron cargados a un reactor de lecho fijo. El catalizador fue reducido bajo un flujo de hidrógeno (450 cc/min) a 400°C por 3 h. El reactor fue enfriado bajo el mismo flujo de hidrógeno y el gas fue reemplazado con nitrógeno. Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el catalizador fue descargado bajo una atmósfera de nitrógeno. Una solución fue preparada añadiendo 7.2 gramos de ácido acético glacial a aproximadamente 20 gramos de agua desionizada. Luego 15.3 gramos de hidróxido de amonio

ES 2 272 958 T3

(NH₃ al 30%) fueron añadidos, y la solución fue diluida hasta un volumen de 50 ml. 0.66 gramos de la solución fueron añadidos a 2.5 gramos del catalizador reducido. La muestra fue entonces colocada bajo una atmósfera de aire y mezclada vigorosamente por 15 minutos. 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 azul-verde. La muestra fue secada a 100°C por una hora y luego calcinada a 300°C por dos horas. 2.6 gramos de un polvo gris oscuro fueron recuperados.

El catalizador fue probado de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Después de llegar a 213°C, la conversión del CO fue de 60.2% y la selectividad al metano fue de 4.6%. Después de 1 día en esta condición, la conversión del CO fue de 58% y la selectividad al metano fue de 4.8%. Este ejemplo demostró que la oxidación acuosa en aire a baja temperatura asistida por acetato de amonio/amoniaco en disolución acuosa funciona mejor que la oxidación en aire asistida por agua y la calcinación en aire para mejorar la actividad de un catalizador pobremente activado.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para activar un catalizador Fischer-Tropsch soportado o un precursor de catalizador Fischer-Tropsch soportado, que comprende uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste de Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Re y Pt, el proceso comprendiendo:

a) reducir con un gas que contiene hidrógeno a 200-600°C de manera que al menos una porción de dicho al menos un metal esté en el estado metálico;

b) impregnar bajo una atmósfera no oxidativa con una solución acuosa de al menos un miembro seleccionado del grupo que consiste de sales de amonio, sales de alquilamonio y ácidos orgánicos débiles, opcionalmente incluyendo amoniaco;

c) oxidar con un oxidante gaseoso en presencia de la solución de impregnación; y

d) reducir con un gas que contiene hidrógeno a 200 - 600°C, formando de esta manera un catalizador activo.

2. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde la cantidad de dicho al menos un miembro de la solución de impregnación en el paso b) es menor que la cantidad que sería requerida para convertir de manera sustancial todo de dicho al menos un metal catalizador a sus sales correspondientes.

3. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1 donde la sal de amonio o la sal de alquilamonio en la solución de impregnación en el paso b) es seleccionada del grupo que consiste de nitrato, cianuro, carbonato y carboxilatos.

4. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde la solución de impregnación en el paso b) contiene amoniaco y la concentración del amoniaco es seleccionada de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$[\text{NH}_3] / (n [(\text{NH}_4^+)_n\text{X}]) \leq 1$$

donde X es el anión de la sal, n es la carga del anión de la sal y los términos entre corchetes son las concentraciones expresadas en moles por litro de la solución de impregnación.

5. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde al menos un miembro 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.

6. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, 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.

7. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, 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.

8. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde el oxidante gaseoso en el paso c) es seleccionado del grupo que consiste de oxígeno, aire, ozono y óxidos de nitrógeno.

9. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde la temperatura durante la oxidación en el paso c) es mantenida por debajo de alrededor de 100°C.

10. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, que incluye adicionalmente el paso de calcinación bajo una atmósfera que contiene oxidantes después del paso c).

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

12. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, donde dichos pasos de b) hasta d) son repetidos.

13. Un proceso de acuerdo con la Reivindicación 1, que incluye adicionalmente el paso de pasivar el 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.