(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 625 791**

(51) Int. Cl.:

B01J 35/00 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.11.2005 PCT/GB2005/050206**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2006 WO06059148**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2005 E 05808758 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 1824598**

(54) Título: **Catalizadores de tipo cáscara de huevo conformados que contienen cobalto, uso y preparación de los mismos**

(30) Prioridad:

03.12.2004 GB 0426473

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.07.2017

(73) Titular/es:

JOHNSON MATTHEY PLC (100.0%)
5th Floor 25 Farringdon Street
London EC4A 4AB, GB

(72) Inventor/es:

LOK, CORNELIS MARTINUS y
BALE, SHARON

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 625 791 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

Catalizadores de tipo cáscara de huevo conformados que contienen cobalto, uso y preparación de los mismos

La solicitud se refiere a un método para preparar catalizadores de tipo cáscara de huevo soportados y en particular para la preparación de los denominados catalizadores de cobalto de cáscara de huevo.

Los catalizadores de tipo cáscara de huevo pueden describirse como catalizadores soportados en los que el componente activo o su precursor se proporciona principalmente como una capa externa fina sobre la superficie del soporte, en contraposición a estar dispersado uniformemente dentro del soporte. En comparación con catalizadores que tienen el metal activo dispersado por todo el soporte, los catalizadores de tipo cáscara tienen una longitud de difusión corta y tienen una baja limitación de difusión. En la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos, esto puede conducir a un aumento de la selectividad deseable con respecto a la formación de hidrocarburos C5+ y la supresión de la formación de metano. Sin embargo, con el fin de proporcionar catalizadores con suficiente productividad, es deseable tener una alta concentración de metal catalíticamente activo en la capa de superficie.

Por ejemplo, el documento US 5545674 describe la preparación de catalizadores de tipo cáscara mediante impregnación repetida de una disolución de cobalto, particularmente nitrato de cobalto, dentro de un soporte particulado usando un método de inmersión o pulverización con etapas de secado y calcinación intermedias. Tales métodos son engorrosos y requieren mucho tiempo y con múltiples métodos de impregnación parte del metal puede penetrar en el soporte más allá de la capa externa deseada. Por tanto se desean métodos alternativos para preparar catalizadores de tipo cáscara que no requieran pulverización o múltiples impregnaciones.

El documento WO 02/07882 describe la preparación de un catalizador de tipo cáscara de huevo o un precursor para el mismo aplicando una suspensión de partículas finas de catalizador sólido o precursor para el mismo, que contiene opcionalmente un óxido refractario, sobre la superficie de un soporte de portador central y secando. Este método tiene la desventaja de que el uso de una suspensión de catalizador o precursor de catalizador presenta dificultades en la manipulación y en la aplicación de la suspensión uniformemente al portador central.

Se ha encontrado que un método alternativo en el que la fuente de cobalto es una disolución de carbonato de cobalto-amina es particularmente adecuado para preparar catalizadores de cobalto de cáscara de huevo.

Se describen métodos para preparar catalizadores soportados sobre alúmina, sílice y titania usando disoluciones de carbonato de cobalto-amina en los documentos US 5874381, WO 01/62381, WO 01/87480 y WO 04/28687.

En el documento US 5874381, se sometieron extrusados de theta-alúmina a impregnación sumergiéndolos en una disolución de carbonato de cobalto-amina durante 10 minutos, separando la disolución por filtración y secando a 120ºC. Se repitió el método tres veces más para aumentar el contenido en cobalto y en cada caso se calcinaron los precursores secados a 350ºC.

En el documento WO 01/87480, se suspendió un polvo de gamma-alúmina, que tenía un diámetro medio ponderado en superficie D[3,2] de 2,08 micrómetros, con carbonato de cobalto-amina y se calentó hasta 96ºC para formar un precursor de catalizador que se filtró y se secó a 120ºC. Se preparó un ejemplo comparativo usando extrusados de gamma-alúmina de tres lóbulos de 1,2 x 1,3 mm según el método de múltiples impregnaciones del documento US 5874381 anteriormente mencionado. Las pruebas mostraron que los extrusados impregnados eran menos activos en la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos que los catalizadores soportados sobre polvo.

En el documento WO 01/62381, se sometieron extrusados de sílice de 1 mm y 2 mm de diámetro a impregnación sumergiéndolos en una disolución de carbonato de cobalto-amina durante 2 minutos, separando la disolución por filtración y secando a 150ºC. Se repitió la impregnación cuatro veces más para aumentar el contenido en cobalto y en cada caso se calcinaron los precursores secados a 280ºC. Alternativamente, se impregnó un polvo de sílice, que tenía un diámetro medio ponderado en superficie D[3,2] de 66 micrómetros usando este método y también suspendiéndolo en disolución de carbonato de cobalto-amina y calentando hasta 100ºC para formar un precursor de catalizador que se filtró, se secó a 150ºC y se calcinó a 400ºC.

En el documento WO 04/028687, se prepararon catalizadores usando un polvo de titania, que tenía un diámetro medio ponderado en superficie D[3,2] de 1,7 micrómetros, que se suspendió con carbonato de cobalto-amina y se calentó hasta 96ºC para formar un precursor de catalizador, se filtró y se secó a 110ºC. También se impregnaron polvos de alúmina recubiertos con titania de manera similar.

El documento WO 2005/107942 también da a conocer un método que usa disoluciones de complejo de cobalto-amina para preparar catalizadores, que comprende las etapas de formar una disolución acuosa de un complejo de cobalto-amina, oxidar dicha disolución de tal manera que la concentración de Co(III) en la disolución oxidada es mayor que la concentración de Co(III) en la disolución sin oxidar, y después descomponer el complejo de cobalto-

amina calentando la disolución hasta una temperatura de entre 80 y 110ºC durante un tiempo suficiente para permitir que un compuesto de cobalto insoluble precipite de la disolución.

En cada caso anterior, cuando las partículas de soporte eran extrusados, se empleó la ruta de múltiples impregnaciones en la que la disolución de cobalto en exceso se separó de las unidades conformadas antes de calentar para descomponer el carbonato de cobalto-amina. El método de múltiples impregnaciones no es adecuado para preparación de catalizadores de tipo cáscara de huevo por los motivos dados anteriormente. Sin embargo, en algunos procedimientos, particularmente procedimientos en fase de suspensión, es deseable usar materiales de soporte más grandes para mejorar la recuperación de los catalizadores y de ese modo mejorar la productividad. Por tanto, existe un deseo de proporcionar un método alternativo para la formación de catalizadores de cobalto o precursores de los mismos como capa externa delgada sobre materiales de soporte que tienen un tamaño de partícula de 0,5 mm y superior.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un método para la preparación de un catalizador de tipo cáscara de huevo que comprende las etapas de

i) sumergir extrusados o aglomerados de un soporte oxídico que tiene una sección transversal circular en forma de esferas que tienen un diámetro de desde 0,5 mm hasta 25 mm o cilindros que tienen una longitud de desde 0,5 mm hasta 50 mm, y un diámetro de desde 0,5 mm hasta 25 mm en una disolución de carbonato de cobalto-amina,

ii) calentar la disolución que contiene los extrusados o aglomerados hasta una temperatura de entre 60 y 120ºC para precipitar compuestos de cobalto sobre su superficie,

iii) separar los compuestos de cobalto soportados resultantes de la disolución restante,

iv) secar los compuestos de cobalto soportados para formar un precursor de catalizador secado, y

v) tamizar el precursor de catalizador secado para eliminar compuestos de cobalto no soportados.

La invención puede comprender además, (v) opcionalmente, calentar los compuestos de cobalto soportados para convertirlos al menos parcialmente en óxido de cobalto, y/o vi) calentar los compuestos de cobalto soportados en condiciones reductoras de modo que al menos parte del cobalto se convierte en su forma elemental.

El carbonato de cobalto-amina se forma lo más preferiblemente disolviendo carbonato de cobalto básico en una disolución acuosa de carbonato de amonio que contiene hidróxido de amonio adicional. Las cantidades relativas de los tres componentes son preferiblemente tales que el pH de la disolución está en el intervalo de 7,5 a 12, más preferiblemente de 9 a 12. La disolución contiene preferiblemente de 0,1 a 2,5 moles del complejo de cobalto por litro. Preferiblemente, la concentración de cobalto de la disolución es superior al 2,5% en peso, más preferiblemente superior al 5% en peso. A medida que aumenta la concentración de cobalto, entonces preferiblemente debe aumentarse la proporción de iones carbonato con respecto a iones hidróxido en la alimentación de carbonato de cobalto básico. Preferiblemente el cobalto en la disolución es Co(III). Co(III) puede formarse a partir de Co(II) en disolución mediante oxidación con aire, química o eléctrica. En una realización preferida, se usa un agente oxidante, tal como un peróxido, particularmente peróxido de hidrógeno, para convertir cualquier Co(II) en Co(III). Aunque el agente oxidante puede añadirse a la disolución de carbonato de cobalto-amina después de haberse combinado con el soporte oxídico conformado, preferiblemente el agente oxidante se mezcla con la disolución de carbonato de cobalto-amina antes de combinarlo con el soporte oxídico conformado.

Si se desea, la disolución de carbonato de cobalto-amina puede filtrarse usando métodos conocidos antes de combinarla con el soporte oxídico conformado.

El soporte oxídico puede comprender alúmina, sílice, alumino-silicato, titania, circonia u otro material de soporte oxídico adecuado. Preferiblemente, el soporte oxídico comprende sílice, alúmina o titania. El soporte está en forma de extrusados o aglomerados, que se preparan normalmente a partir de material de soporte en polvo y que también pueden comprender lubricantes o aglutinantes. Los extrusados son soportes preferidos. Los extrusados o aglomerados pueden estar comercialmente disponibles o se preparan fácilmente a partir de polvos adecuados usando métodos conocidos por los expertos en la técnica.

Los extrusados o aglomerados están en forma de esferas o cilindros. Los extrusados o aglomerados tienen sección transversal circular.

Los extrusados o aglomerados tienen una longitud de desde 0,5 mm hasta 50 mm, preferiblemente ≤ 25 mm. El diámetro de los extrusados o aglomerados es de desde 0,5 mm hasta aproximadamente 25 mm, preferiblemente desde 1 mm hasta 10 mm, particularmente desde 1 mm hasta 5 mm. La relación de aspecto, es decir, la dimensión más grande dividida entre la dimensión más pequeña, por ejemplo, longitud/sección transversal, es preferiblemente

inferior a 10. El uso de extrusados o aglomerados con estas dimensiones es ventajoso para la recuperación y el reciclaje de catalizadores.

Pueden formarse soportes de sílice a partir de fuentes naturales, por ejemplo, como tierra de diatomeas, puede ser una sílice pirogénica o de combustión o puede ser una sílice sintética, por ejemplo, precipitada. Se prefieren sílices precipitadas. El área de superficie mediante BET de la sílice está generalmente en el intervalo de 10 - 500 m^2/g, preferiblemente 100 - 400 m^2g^{-1}. El volumen de poros es generalmente de entre aproximadamente 0,1 y 4 ml/g, preferiblemente 0,2 - 2 ml/g y el diámetro de poro medio está preferiblemente en el intervalo de desde <2 hasta aproximadamente 30 nm. Alternativamente, la sílice puede estar en forma de un recubrimiento sobre alúmina.

Los soportes de titania pueden ser sintéticos, por ejemplo, titania precipitada. La titania puede comprender opcionalmente hasta el 20% en peso de otro material de óxido refractario, normalmente sílice, alúmina o circonia. La titania puede estar alternativamente presente como recubrimiento sobre un soporte conformado que es preferiblemente de sílice o alúmina, normalmente como recubrimiento de 0,5 a 5 monocapas de titania sobre el soporte subyacente. Por tanto, cuando se hace referencia a titania se incluyen soportes recubiertos con titania. Los soportes de titania convencionales adecuados para catalizadores de Fischer-Tropsch se basan en formas de rutilo de la titania, que tiene una resistencia superior a la atrición en comparación con formas de anatasa. El área de superficie mediante BET está generalmente en el intervalo de 10 - 500 m^2/g, preferiblemente de 100 a 400 m^2/g. El volumen de poros de la titania es generalmente de entre aproximadamente 0,1 y 4 ml/g, preferiblemente de 0,2 a 2 ml/g y el diámetro de poro medio está preferiblemente en el intervalo de desde 2 hasta aproximadamente 30 nm.

Alternativamente el soporte oxídico puede ser una circonia, o más preferiblemente una sílice o alúmina recubierta con circonia, por ejemplo, como recubrimiento de 0,5 a 5 monocapas de circonia sobre el soporte subyacente. Por tanto, cuando se hace referencia a circonia se incluyen soportes recubiertos con circonia.

Preferiblemente, el soporte oxídico comprende alúmina. Los catalizadores de cobalto soportados sobre alúmina presentan algunas ventajas claras sobre otros catalizadores de cobalto soportados. En primer lugar, con frecuencia los catalizadores de cobalto-alúmina son más fáciles de conformar mediante extrusión que catalizadores de cobalto-sílice o cobalto-titania y con frecuencia la resistencia mecánica del catalizador resultante es superior. En segundo lugar, la interacción metal-soporte es mayor con catalizadores de cobalto-alúmina que con catalizadores de cobalto-sílice o cobalto-titania y se cree que la interacción metal-soporte desempeña un papel importante en lograr una dispersión de cobalto estable y, por tanto, áreas de superficie de cobalto altas estables. En tercer lugar, en reacciones en las que está presente agua, la sílice puede ser inestable. La alúmina es más estable en tales condiciones.

El material de soporte oxídico comprende preferiblemente una alúmina de transición. Las alúminas de transición se definen en “Ul-lmans Encyklopaedie der technischen Chemie”, 4., neubearbeitete und erweiterte Auflage, Band 7 (1974), págs. 298-299. La alúmina de transición adecuada puede ser del grupo de gamma-alúmina, por ejemplo, eta-alúmina o chi-alúmina. Estos materiales pueden formarse mediante calcinación de hidróxidos de aluminio a de 400 a 750ºC y generalmente tienen un área de superficie mediante BET en el intervalo 150 a 400 m^2/g. Alternativamente, la alúmina de transición puede ser del grupo de delta-alúmina que incluye las formas de alta temperatura tales como delta y theta-alúminas que pueden formarse calentando una alúmina del grupo gamma hasta una temperatura por encima de aproximadamente 800ºC. Las alúminas del grupo delta tienen generalmente un área de superficie mediante BET en el intervalo de 50 a 150 m^2/g. Las alúminas de transición contienen menos de 0,5 moles de agua por mol de Al_2O_3, dependiendo la cantidad real de agua de la temperatura hasta la que se han calentado.

Preferiblemente, el material de alúmina es una gamma-alúmina o una theta-alúmina, más preferiblemente una theta-alúmina, que tiene un área de superficie mediante BET de 90 - 120 m^2/g y un volumen de poros de 0,4 -0,8 cm^3/g.

Si se desea, la porosidad u otras propiedades de los extrusados o aglomerados tales como el área de superficie mediante BET, resistencia a la atrición o resistencia al aplastamiento, pueden alterarse mediante un tratamiento físico o químico. Por ejemplo, los extrusados o aglomerados pueden calcinarse hasta temperaturas >900ºC o tratarse con compuestos orgánicos o inorgánicos.

El material de soporte se combina con la disolución de carbonato de cobalto-amina. En una realización, el soporte en forma de extrusados o aglomerados se sumerge en una disolución del carbonato de cobalto-amina. A diferencia de los métodos de la técnica anterior dados a conocer para extrusados en el documento US5874281 anteriormente mencionado, en el presente método la inmersión de los extrusados o aglomerados no se prolonga para saturar los poros del soporte y la disolución de carbonato de cobalto-amina en exceso no se separa posteriormente. En vez de eso, en el presente método, la disolución que contiene los extrusados o aglomerados se calienta hasta 60-120ºC, para descomponer el carbonato de cobalto-amina y formar compuestos de cobalto sobre la superficie del soporte. Para garantizar que no se dañan los extrusados o aglomerados, preferiblemente no se agita la disolución. La agitación no es deseable en el presente método porque puede dañar las unidades de soporte, conduciendo a la formación no deseada de productos finos que pueden reducir la capacidad de filtración del catalizador resultante en

el uso. Mediante el término “agitada” quiere decirse que la disolución no se remueve o mezcla con suficiente fuerza de cizalladura como para dispersar los extrusados o aglomerados a través de la disolución o provocar una rotura significativa de las unidades de soporte. A diferencia de la agitación, puede ser deseable voltear suavemente los extrusados o aglomerados en la disolución para exponer sus superficies a la disolución durante el calentamiento. Calentar la disolución descompone el carbonato de cobalto-amina desprendiendo amoniaco y dióxido de carbono. Eliminando el amoniaco, se reduce el pH de la disolución y los compuestos de cobalto menos solubles precipitan de la disolución sobre el material de soporte. Los compuestos de cobalto precipitados pueden comprender compuestos hidróxido de cobalto, carbonato de cobalto y/o hidroxicarbonato de cobalto. En la presente invención, es posible que algunos de los compuestos de cobalto puedan precipitar de la disolución en un estado no soportado. Esto no es deseable y de manera deseable se ajustan las condiciones de precipitación para minimizar esta posibilidad. Las condiciones que pueden variarse incluyen concentración de cobalto, tasa de calentamiento, especialmente tasa de calentamiento durante la descomposición del carbonato de cobalto-amina, temperatura de precipitación final y el pH de la disolución inicial y final. Preferiblemente, la tasa de calentamiento de la disolución durante la precipitación de los compuestos de cobalto es inferior a 0,4ºC/minuto. Los compuestos de cobalto no soportados están normalmente en forma de partículas muy pequeñas (<0,5 mm de tamaño). Preferiblemente ≤10% en peso del compuesto de cobalto no está soportado.

El precursor de catalizador que comprende compuestos de cobalto soportados se recupera preferiblemente de la disolución una vez que ha precipitado sustancialmente todo el cobalto en la disolución. La recuperación puede ser mediante filtración o decantación.

Entonces puede secarse el precursor de catalizador recuperado. La etapa de secado puede realizarse a 20-150ºC, preferiblemente 20-120ºC, más preferiblemente 95-110ºC, en aire o bajo un gas inerte tal como nitrógeno, o en un horno de vacío durante un periodo según se requiera de hasta 24 horas. El precursor de catalizador secado se tamiza para eliminar compuestos de cobalto no soportados.

Si se desea, los precursores de catalizador secados pueden calcinarse, es decir, calentarse a temperaturas por encima de 250ºC, por ejemplo, de 250-500ºC, para convertir al menos una parte de los compuestos de cobalto en óxido de cobalto. Sin embargo, en el método de la presente invención no se requiere la calcinación para proporcionar catalizadores activos con altas áreas de superficie de cobalto. La capacidad de omitir una etapa de calcinación es ventajosa con respecto a métodos de la técnica anterior.

El grosor de la capa que contiene cobalto en los precursores de catalizador preparados mediante el método de la presente invención es preferiblemente de entre 5 y 250 micrómetros, más preferiblemente de 5 a 150 micrómetros. Por debajo de esta capa se desea que la concentración de cobalto disminuya rápidamente hasta cero. El grosor de la capa que contiene cobalto puede determinarse mediante métodos conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, la microscopía óptica en el presente caso es útil para medir el grosor de los compuestos de cobalto negros en la superficie de los soportes oxídicos blancos. Alternativamente puede usarse análisis con microsonda de electrones para determinar el grosor de capas de cobalto en catalizadores de tipo cáscara de huevo.

Entonces puede proporcionarse el precursor de catalizador secado o calcinado al reactor de síntesis de hidrocarburos o hidrogenación y reducirse para generar catalizador de cobalto activo *in situ*. Alternativamente, el catalizador puede proporcionarse preferiblemente en forma “previamente reducida”, en la que el precursor de catalizador secado o calcinado se somete a una etapa de reducción de modo que al menos parte del cobalto se transforma en el estado “de valencia cero” elemental.

Por tanto, puede realizarse una etapa de reducción haciendo pasar un gas que contiene hidrógeno tal como hidrógeno, gas de síntesis o una mezcla de hidrógeno con nitrógeno, metano u otro gas inerte sobre el precursor de catalizador secado a temperatura elevada, por ejemplo, haciendo pasar el gas que contiene hidrógeno sobre la composición a temperaturas en el intervalo de 200-600ºC, preferiblemente 200-500ºC, más preferiblemente 300-500ºC durante entre 1 y 24 horas a presiones atmosférica o superiores de hasta aproximadamente 25 bar.

En los catalizadores preparados mediante el método de la presente invención, preferiblemente al menos el 70%, más preferiblemente >80% y lo más preferiblemente >90% del cobalto puede reducirse para dar la forma activa elemental. Mediante el método de la presente invención pueden obtenerse catalizadores con dispersiones muy altas, expresadas como área de superficie de cobalto por gramo cobalto en el catalizador reducido o activado. Preferiblemente, el área de superficie de cobalto de los catalizadores es superior a 30 m^2/g cobalto, preferiblemente superior a 50 m^2/g, especialmente superior a 60 m^2/g.

Las áreas de superficie de cobalto pueden determinarse convenientemente mediante quimisorción de hidrógeno. El método preferido es el siguiente;

En primer lugar se desgasifica un peso conocido con precisión de material de muestra (aproximadamente 0,2-0,5 g) y se seca calentando hasta 140ºC a 10ºC/min en flujo de helio y manteniéndolo a 140ºC durante 60 min. Después se

calienta la muestra desgasificada y secada desde 140ºC hasta 425ºC a una tasa de 3ºC/min bajo un flujo de hidrógeno de 50 ml/min y después se mantiene bajo el mismo flujo de hidrógeno, a 425ºC durante 6 horas. Tras el calentamiento bajo hidrógeno, y a vacío, se calienta la muestra hasta 450ºC a 10ºC/min y se mantiene en estas condiciones durante 2 horas. Después se enfría la muestra hasta 150ºC y se mantiene durante 30 minutos más a vacío. Se lleva a cabo el análisis de quimisorción a 150ºC usando gas hidrógeno puro (al 100%). Se usa un programa de análisis automático para medir una isoterma completa a lo largo del intervalo de presión de hidrógeno de desde 100 mmHg hasta 760 mmHg. Se lleva a cabo el análisis dos veces; la primera mide la captación de hidrógeno "total" (es decir, incluye hidrógeno quimisorbido e hidrógeno fisisorbido) e inmediatamente después del primer análisis se pone la muestra a vacío (< 5 mmHg) durante 30 min. Después se repite el análisis para medir la captación por fisisorción. Entonces puede aplicarse una regresión lineal a los datos de captación "total" con extrapolación hasta una presión de cero para calcular el volumen de gas quimisorbido (V).

Se calcularon áreas de superficie de cobalto en todos los casos usando la siguiente ecuación;

$$\text{Área de superficie de Co} = (6{,}023 \times 10^{23} \times V \times SF \times A) / 22414,$$

donde

V = captación de H_2 en ml/g,

SF = factor de estequiometría (se supone que es de 2 para la quimisorción de H_2 en Co)

A = área ocupada por un átomo de cobalto (se supone que es de 0,0662 nm^2).

Esta ecuación se describe en el Operators Manual for the Micromeretics ASAP 2010 Chemi System V 2.01, apéndice C, n.º de pieza 201-42808-01, octubre de 1996.

El catalizador puede comprender adicionalmente, además de cobalto, uno o más aditivos y/o promotores adecuados útiles en reacciones de hidrogenación y/o catálisis de Fischer-Tropsch. Por ejemplo, los catalizadores pueden comprender uno o más aditivos que alteran las propiedades físicas y/o promotores que afectan a la capacidad de reducción o actividad o selectividad de los catalizadores. Se seleccionan aditivos adecuados de compuestos de molibdeno (Mo), níquel (Ni), cobre (Cu), hierro (Fe), manganeso (Mn), titanio (Ti), circonio (Zr), lantano (La), cerio (Ce), cromo (Cr), magnesio (Mg) o cinc (Zn). Los promotores adecuados incluyen rodio (Rh), iridio (Ir), rutenio (Ru), renio (Re), platino (Pt) y paladio (Pd). Preferiblemente se incluye uno o más promotores seleccionados de Ru, Re, Pt o Pd en el precursor de catalizador. Pueden incorporarse aditivos y/o promotores en los catalizadores mediante el uso de compuestos adecuados tales como ácidos, por ejemplo, ácido perrénico, sales de metales, por ejemplo, nitratos de metales o acetatos de metales, o compuestos organometálicos adecuados, tales como alcóxidos de metales o acetilacetonatos de metales. La cantidad de metal promotor puede variarse entre el 3 y el 50%, preferiblemente entre el 5 y el 20% en peso con respecto al Co total.

Si se desea, pueden añadirse compuestos adecuados de aditivos y/o promotores en cantidades adecuadas a la disolución del carbonato de cobalto-amina. Alternativamente, pueden combinarse con el precursor de catalizador antes o después del secado.

Los catalizadores de cobalto que tienen cobalto en el estado elemental o de valencia cero pueden ser difíciles de manipular ya que pueden reaccionar de manera espontánea con oxígeno en el aire, lo cual puede conducir a un autocalentamiento no deseado y pérdida de actividad. Por consiguiente, los catalizadores de cobalto adecuados para reacciones de hidrogenación pueden pasivarse tras la etapa de reducción con pequeñas cantidades cuidadosamente controladas de un gas que contiene oxígeno, con frecuencia aire u oxígeno en dióxido de carbono y/o nitrógeno. La pasivación proporciona una capa protectora delgada suficiente para prevenir la reacción no deseada con aire, pero que puede eliminarse fácilmente una vez instalado el catalizador en un procedimiento de hidrogenación mediante tratamiento con un gas que contiene hidrógeno. Para catalizadores adecuados para procedimientos de Fischer-Tropsch, no se prefiere la pasivación y preferiblemente se protege el catalizador de cobalto mediante encapsulación de las partículas de catalizador con un recubrimiento de barrera adecuado. En el caso de un catalizador de Fischer-Tropsch, puede ser de manera adecuada una cera de hidrocarburo de FT.

Los catalizadores pueden usarse para reacciones de hidrogenación y para la síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos.

Las reacciones de hidrogenación típicas incluyen la hidrogenación de aldehídos y nitrilos para dar alcoholes y aminas respectivamente, y la hidrogenación de compuestos aromáticos cíclicos o hidrocarburos insaturados. Los catalizadores preparados mediante el método de la presente invención son particularmente adecuados para la hidrogenación de compuestos orgánicos insaturados, particularmente aceites, grasas, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos tales como nitrilos. Tales procedimientos de hidrogenación se realizan normalmente de manera

continua o discontinua tratando el compuesto que va a hidrogenarse con un gas que contiene hidrógeno a presión en un autoclave a temperatura ambiental o elevada en presencia del catalizador de cobalto, por ejemplo, la hidrogenación puede llevarse a cabo con hidrógeno a 80-250ºC y una presión en el intervalo de 0,1-5,0 x 10^6 Pa.

La síntesis de Fischer-Tropsch de hidrocarburos está bien establecida. El procedimiento de Fischer-Tropsch convierte una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno en hidrocarburos. La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno es normalmente un gas de síntesis que tiene una razón de hidrógeno:monóxido de carbono en el intervalo de 1,7-2,5:1. La reacción puede realizarse en un procedimiento continuo o discontinuo usando uno o más reactores de fase de suspensión con agitación, reactores de columna de burbujas, reactores de bucle o reactores de lecho fluidizado. El procedimiento puede llevarse a cabo a presiones en el intervalo de 0,1-10 MPa y temperaturas en el intervalo de 150-350ºC. La velocidad espacial del gas por hora (GHSV) para el funcionamiento en continuo está en el intervalo de 100-25000 hr^{-1}. Los catalizadores preparados mediante el método de la presente invención tienen utilidad particular debido a sus altas áreas de superficie de cobalto/g de catalizador.

Los siguientes ejemplos y la figura 1 no son según la invención.

Ejemplo 1: Preparación de disolución de carbonato de cobalto-hexamina

Se pesaron virutas de carbonato de amonio (198 g), de Brotherton Speciality Products Limited (NH_3 al 30-34% p/p), en un matraz de fondo redondo de 5 litros. Después se añadieron agua desmineralizada (1877 ml) y disolución de amoniaco (~30%) (1918 ml), BDH 'Analar', densidad relativa de 0,89, y se agitó la mezcla hasta que se disolvieron todas las virutas de carbonato de amonio. Se añadió carbonato básico de cobalto (218 g), de Shepherd Widnes Ltd. (Co al 45-47% p/p), con agitación continua, en alícuotas de aproximadamente 25 g y se dejó que se disolviera. Se usa adición lenta para impedir cualquier acumulación de calor durante la disolución del polvo de carbonato de cobalto. Se agitó la disolución final de manera continua durante la noche para garantizar que todo el carbonato básico de cobalto se había disuelto antes de filtrar para eliminar cualquier resto de material particulado insoluble.

Se prepararon disoluciones adicionales variando la cantidad de carbonato de cobalto añadido. Se retuvo algo de carbonato de cobalto sin disolver en el papel de filtro tras la filtración cuando se usaron cantidades mayores de carbonato de cobalto.

Ejemplo	Contenido en cobalto de la disolución real (% en peso)
1(a)	2,9
1(b)	2,9
1(c)	1,3
1(d)	6,0
1(e)	5,3

Ejemplo 2. Recubrimiento de soportes

El soporte de catalizador usado fueron extrusados de tres lóbulos de theta-Al_2O_3, que se calcinaron antes del uso en aire a 1050ºC durante 2 horas. Los tres lóbulos tenían 1,2 mm de anchura y tenían una longitud de entre aproximadamente 4 mm y 8 mm. Las propiedades del soporte calcinado se facilitan a continuación;

	Área de superficie mediante BET (m^2/g)	Volumen de poros (cm^3/g)	Diámetro de poro promedio (Angstrom)
Theta-Al_2O_3, tres lóbulos de 1,2 mm	100,7	0,52	208

Se transfirió la disolución de cobalto-hexamina a un matraz de fondo redondo situado en un manto calefactor. Se agitó suavemente la disolución y se añadió gradualmente el peso requerido de extrusados de alúmina. Se cerró el sistema y se aplicó calor. La destilación del amoniaco comenzó a medida que la temperatura aumentó más allá de 70ºC. En todos los casos, la mezcla de preparación cambió de color de morado de intensidad media a negro a medida que avanzó la destilación. Se monitorizaron la temperatura, el pH y la velocidad del agitador a lo largo de toda la preparación. Se mantuvo la velocidad del agitador al mínimo posible sin que se produjera reflujo para prevenir la rotura de los extrusados. Cuando la temperatura alcanzó más de 100ºC y el pH estaba por debajo de 7,9, se consideró que la deposición del cobalto era completa. Se filtró el precursor de catalizador, después se lavó con aproximadamente 2 litros de agua desmineralizada. Finalmente se secó la torta de filtro a 105-110ºC durante la noche (-16 horas). Se separó el precursor de catalizador de los compuestos de cobalto no soportados mediante tamizado a través de un tamiz de 1 mm. Todas las muestras de precursor de catalizador aparecieron de color negro. La inspección visual de extrusados individuales confirmó que se había preparado un precursor de catalizador de tipo cáscara de huevo. A continuación se facilitan los detalles para cada disolución;

Ejemplo	Volumen de disolución de cobalto-hexamina (l)	Concentración de cobalto (g/l)	Cantidad de extrusados de alúmina (g)
2(a)	4	116	255,2
2(b)	1,87	54,23	119,3
2(c)	3,85	55,8	122,8
2(d)	1,8	156,6	344,5
2(e)	1,8	156,6	344,4

Ejemplo	Tasa de calentamiento tras el inicio de la destilación (ºC/min)	pH final	Cantidad de extrusado secado (g)	Cantidad de polvo no soportado secado (g)	Cantidad de polvo no soportado secado (%)
2(a)	0,5	7,75	357,6	90,7	20,2
2(b)	0,2	7,80	150,0	32,0	17,6
2(c)	0,5	7,75	141,9	60,7	30,0
2(d)	0,5	7,90	475,5	33,8	6,6
2(e)	0,2	8,00	497,4	26,5	5,1

Los resultados muestran que la eficacia del método se mejora cuando el contenido en cobalto de la disolución de carbonato de cobalto-amina es superior al 5% en peso, porque se forma menos cobalto no soportado. Además, parece que un calentamiento más lento tras haber comenzado la descomposición del carbonato de cobalto-amina (aproximadamente 0,2ºC/min) es preferible a un calentamiento más rápido (aproximadamente 0,5ºC/min).

Se investigó el grosor de la capa que contenía cobalto en el precursor de catalizador usando microscopía óptica y análisis con sonda de electrones. La figura 1 es una micrografía óptica de la sección transversal de una unidad (1) conformada de theta-alúmina de tres lóbulos preparada según el método del ejemplo 2(a). El grosor de la capa externa negra de compuestos (2) de cobalto es de aproximadamente 120 micrómetros. Puede observarse que en el núcleo (3) por debajo de la capa 2 no hay esencialmente nada de cobalto presente. El análisis con sonda de electrones del mismo material reveló una concentración máxima de cobalto a una profundidad de aproximadamente 8 micrómetros. El análisis con sonda de electrones del ejemplo 2(d) reveló un grosor de compuesto de cobalto de aproximadamente 150 micrómetros y una concentración de cobalto máxima a aproximadamente 20 micrómetros.

Se redujeron los precursores de catalizador secados a 425ºC y se determinaron las áreas de superficie de cobalto mediante quimisorción de hidrógeno a 150ºC según el método descrito anteriormente. Los resultados son los siguientes.

Ejemplo	Contenido en Co, % en peso	Área de superficie de Co, m^2/g de catalizador	Área de superficie de Co, m^2/g de Co
2(a)	12,9	7,2	46,9
2(b)	14,4	5,7	35,6
2(c)	7,4	4,5	56,0
2(d)	16,3	9,8	52,3
2(e)	14,8	10,7	62,2

Los resultados más altos se obtuvieron para Co depositado a partir de la disolución con mayor contenido en cobalto con la menor tasa de calentamiento (2(e)).

Ejemplo 3: Oxidación con aire y peróxido de Co(II)

Se prepararon disoluciones de carbonato de cobalto-amina de la siguiente manera; se pesaron virutas de carbonato de amonio (198 g) en un matraz de fondo redondo de 5 litros. Después se añadieron agua desmineralizada (1877 ml) y disolución de amoniaco (~30%) (959 ml), BDH 'Analar', densidad relativa de 0,89, y se agitó la mezcla hasta que se disolvieron todas las virutas de carbonato de amonio. Se añadió carbonato básico de cobalto (654 g), (Co al 45-47% p/p), con agitación continua, en alícuotas de aproximadamente 25 g y se dejó que se disolviera. Se usó adición lenta para impedir cualquier acumulación de calor durante la disolución del polvo de carbonato de cobalto. Se agitó la disolución resultante de manera continua durante la noche. Después se dividió la disolución en dos partes iguales.

(a) Se mezcló la primera parte con 100 ml de H_2O_2 al 30% (BDH) a temperatura ambiente, después se filtró usando un aparato Buchner para eliminar cualquier sólido restante. El pH de la disolución antes de la adición de peróxido era de 12,00 (potencial de oxidación/reducción = -290 mV) y tras la adición era pH = 11,78 (potencial de

oxidación/reducción = -100 mV).

(b) Se dejó reposar la segunda parte bajo una atmósfera de aire a temperatura ambiente durante 12 días, después se filtró usando un aparato Buchner para eliminar cualquier sólido restante.

(c) Para comparación, se preparó una disolución de 2 litros comparable sin oxidación por aire prolongada ni adición de agente oxidante, se agitó durante la noche, se filtró y se usó inmediatamente.

Siguiendo el método del ejemplo 2, se prepararon compuestos de cobalto soportados precipitándolos a partir de las tres disoluciones sobre el soporte de tres lóbulos de theta-alúmina previamente calcinado. Una inspección visual de extrusados individuales confirmó que en cada caso se había preparado un catalizador de tipo cáscara de huevo.

Ejemplo	Cobalto en disolución de hexamina g/l	pH de disolución de cobalto-hexamina	Volumen de disolución (ml)	Peso de soporte usado (g)
3(a)	43,4	11,80	1900	363,7
3(b)	54,8	12,15	1750	335,0
3(c)	55,6	12,20	1800	344,5

Ejemplo	Tasa de calentamiento tras el inicio de la destilación (ºC/min)	pH final	Cobalto en catalizador (%)	Cantidad de extrusado secado (g)	Cantidad de polvo no soportado secado (g)	Cantidad de polvo no soportado secado (%)
3(a)	0,2	7,70	11,6	305	0,0	0
3(b)	0,2	7,77	13,1	397	8,0	2,0
3(c)	0,2	7,85	14,9	476	4,3	0,9

Se redujeron los precursores de catalizador secados a 425ºC y se determinaron las áreas de superficie de cobalto mediante quimisorción de hidrógeno a 150ºC según el método descrito anteriormente. Los resultados son los siguientes.

Ejemplo	Co, % en peso	WLOR, % en peso	Área de superficie de Co, m^2/g de catalizador	Área de superficie de Co, m^2/g de Co
3 (a)	11,6	10	6,2	48,1
3 (b)	13,1	10	5,7	39,2
3 (c)	14,9	15	10,4	59,3
WLOR = pérdida de peso por reducción				

Se investigó el grosor de la capa que contenía cobalto en los precursores de catalizador usando microscopía óptica y análisis con sonda de electrones. Los resultados indican que en los ejemplos 3(a) y 3(b) hay un cambio pronunciado en el contenido en Co en los bordes, estando el grosor de las capas de Co en la región de 120 micrómetros y 200 micrómetros respectivamente. Sin embargo, para 3(c) la capa de compuestos de Co era más gruesa, lo que indica que más cantidad del Co había penetrado en el extrusado. Por tanto, la adición de peróxido había reducido la cantidad de material no soportado y ha mejorado la precipitación dando como resultado un recubrimiento de tipo cáscara de huevo mejor definido de compuestos de cobalto.

REIVINDICACIONES

1. Método para la preparación de un catalizador de tipo cáscara de huevo que comprende las etapas de;

i) sumergir extrusados o aglomerados de un soporte oxídico que tiene una sección transversal circular en forma de esferas que tienen un diámetro de desde 0,5 mm hasta 25 mm o cilindros que tienen una longitud de desde 0,5 mm hasta 50 mm, y un diámetro de desde 0,5 mm hasta 25 mm en una disolución de carbonato de cobalto-amina,

ii) calentar la disolución que contiene los extrusados o aglomerados hasta una temperatura de entre 60 y 120ºC para precipitar compuestos de cobalto sobre su superficie, después

iii) separar los compuestos de cobalto soportados resultantes de la disolución restante,

iv) secar los compuestos de cobalto soportados para formar un precursor de catalizador secado, y

v) tamizar el precursor de catalizador secado para eliminar compuestos de cobalto no soportados.

2. Método según la reivindicación 1, en el que el soporte oxídico comprende sílice, titania o alúmina.

3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el soporte oxídico es gamma-alúmina o theta-alúmina.

4. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que se añade un agente oxidante a la disolución de carbonato de cobalto-amina para oxidar el Co(II) para dar Co(III), antes de calentar la disolución para precipitar los compuestos de cobalto.

5. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que los compuestos de cobalto soportados secados se calientan a temperaturas elevadas para convertir al menos una parte de los compuestos de cobalto en óxido de cobalto.

6. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que los compuestos de cobalto soportados secados se calientan en condiciones reductoras de modo que al menos parte del cobalto se convierte en su forma elemental.

7. Método según la reivindicación 6, en el que los compuestos de cobalto se reducen haciendo pasar un gas que contiene hidrógeno sobre el catalizador a una temperatura en el intervalo de 200-600ºC durante entre 1 y 24 horas a presiones atmosférica o superiores de hasta 25 bar.

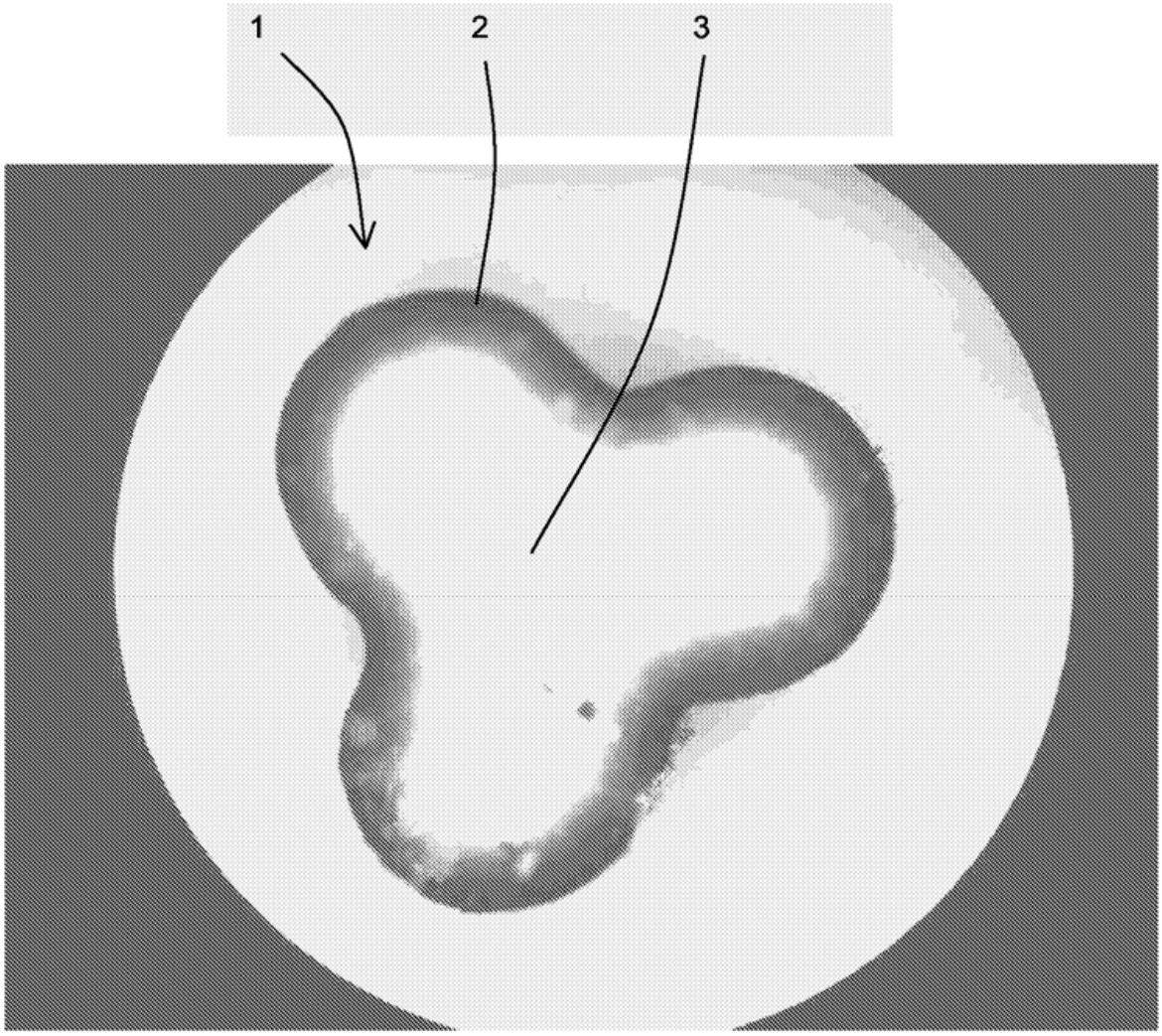

Figura 1