



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 296 779**

51 Int. Cl.:  
**C07C 1/04** (2006.01)  
**B01J 23/75** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01957406 .0**  
86 Fecha de presentación : **03.08.2001**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1313685**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **Hidrogenación de monóxido de carbono.**

30 Prioridad: **01.09.2000 US 653718**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2008**

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

72 Inventor/es: **Koveal, Russell, John y**  
**Daage, Michel, A.**

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

ES 2 296 779 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

Hidrogenación de monóxido de carbono.

5 Esta invención se refiere a la producción de hidrocarburos superiores a partir de gas de síntesis utilizando catalizadores de Metal Activo Dispersado que comprenden uno o más metales del Grupo VIII.

**Antecedentes de la invención**

10 La producción de materiales hidrocarbonados superiores a partir de gas de síntesis, es decir monóxido de carbono e hidrógeno, conocida comúnmente como el proceso Fischer-Tropsch, viene realizándose comercialmente desde hace muchos años. En tales procesos, la mezcla de gas de síntesis se pone en contacto con un catalizador Fischer-Tropsch adecuado en condiciones de desplazamiento o de no desplazamiento, preferiblemente las últimas, en las cuales tiene lugar poco o ningún desplazamiento del gas de agua. Catalizadores Fischer-Tropsch adecuados comprenden uno o más metales catalíticos del Grupo VIII, tales como hierro, cobalto y níquel.

15 Existen muchas variaciones de la preparación básica de catalizadores Fischer-Tropsch tales como, por ejemplo, deposición de aleaciones sobre un soporte previamente formado por pulverización a la llama (Patente U.S. No. 4.089.812), formación de la aleación por difusión superficial de aluminio sobre un sustrato metálico no lixiviable (Patente U.S. No. 2.583.619), y formación de pelets a partir de las aleaciones pulverizadas para uso en reactores de lecho fijo (Patente U.S. No. 4.826.799, Patente U.S. No. 4.895.994 y Patente U.S. No. 5.536.694, por ejemplo). La elección de una formulación particular de catalizador, el método de fabricación y el método de activación dependen en gran medida de la actividad del catalizador, del producto o productos deseados, de que el catalizador pueda regenerarse o no y de los componentes y configuraciones específicos del proceso.

20 La producción de hidrocarburos por el proceso Fischer-Tropsch puede llevarse a cabo prácticamente en cualquier tipo de reactor, v.g. lecho fijo, lecho móvil, lecho fluidizado, lodo, lecho de borboteo y análogos. Un reactor preferido para la realización de tales reacciones es la columna de borboteo de lodo desarrollada por Exxon Research & Engineering Company. Este reactor, que es idealmente adecuado para realización de reacciones catalíticas trifásicas altamente exotérmicas, se describe en la Patente U.S. No. 5.348.982. En tales reactores, el catalizador en fase sólida está dispersado o mantenido en suspensión en una fase líquida por una fase gaseosa que borbotea continuamente a través de la fase líquida. La carga de catalizador en los reactores de borboteo de lodo puede variar dentro de un amplio intervalo de concentraciones, pero no debe alcanzar el denominado "límite de fango" en el cual la concentración del catalizador alcanza un nivel tal que la mezcladura y el bombeo del lodo llegan a ser tan difíciles que hacen imposible la operación en la práctica. El uso de catalizadores con alta carga de metal o catalizadores de metal en masa se prefiere en los reactores de borboteo de lodo a fin de maximizar la productividad tanto del catalizador como del reactor.

25 Particularmente adecuados para la producción de hidrocarburos por la síntesis Fischer-Tropsch a partir del gas de síntesis son los Metales Dispersados Activos ("DAM") que están compuestos fundamentalmente, es decir al menos aproximadamente en un 50% en peso, con preferencia al menos en un 80% en peso, de uno o una mezcla de metales tales como los descritos arriba y son, sin tratamiento ulterior, capaces de catalizar la síntesis Fischer-Tropsch. Los catalizadores DAM se pueden preparar por cualquiera de varios procesos reconocidos en la técnica. Una reseña extensa de procesos de formación de catalizadores DAM puede encontrarse en "Active Metals", recopilado por Alois Furstner, publicado por VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (FRG) en 1996 y las referencias citadas en dicho lugar. Metodologías descritas en dicho documento incluyen el método Rieke, el uso de ultrasonidos, la reducción de sales metálicas, coloides, agrupaciones de nanoescala y polvos. Otras referencias relevantes incluyen, por ejemplo, la preparación de catalizador de hierro amorfo por sonólisis a intensidad alta de hierro-pentacarbonilo, Suslick *et al.*, Nature, Vol. 353, pp. 414-416 (1991) y la formación de agrupaciones monodominio de cobalto por reducción de una sal de cobalto con hidrazina, Gibson *et al.*, Science, Vol. 267, pp. 1338-1340, (1998). Finalmente, aleaciones intermetálicas, particularmente las conocidas para formación de hidruros metálicos, tales como LaCo<sub>5</sub>, pueden conformarse en un polvo fino por la aplicación de ciclos de adsorción/desorción de hidrógeno. Pueden prepararse también catalizadores DAM por descomposición térmica o química de formiatos u oxalatos metálicos. Estos métodos se dan como ejemplos y no tienen por objeto en modo alguno limitar el término "DAM" como se utiliza en el contexto de la presente invención.

30 Existen muchos métodos bien conocidos para la preparación de catalizadores DAM en la bibliografía. En 1924, M. Raney preparó un catalizador de hidrogenación de níquel utilizando un proceso conocido hoy en día como el Proceso Raney y catalizadores Raney. Tales catalizadores se describen e ilustran, por ejemplo, en la Patente U.S. No. 4.826.799. El proceso de preparación de estos catalizadores consiste, en esencia, en la formación de al menos una aleación binaria de metales, al menos uno de los cuales puede ser extraído, y extracción del mismo dejando un residuo poroso del metal o metales no solubles que posee actividad catalítica. Estos grupos de metales son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los metales catalíticos del residuo incluyen Ni, Co, Cu, Fe y los metales nobles del Grupo VIII. El grupo de metales lixiviables o solubles incluye aluminio, cinc, titanio o silicio, típicamente aluminio. Una vez que se forman las aleaciones, las mismas se trituran a un polvo fino y se tratan para extraer el metal lixiviable, típicamente con álcali concentrado, tal como hidróxido de sodio. Alternativamente, la aleación se forma sobre o se impregna en una estructura de soporte rígida adecuada que se extrae luego con álcali para formar un catalizador soportado poroso.

El alto contenido de metal de los catalizadores DAM, es decir al menos 50% de metal, representa un impedimento económico importante para su uso a no ser que pueda implementarse asimismo una tecnología de recuperación de coste bajo. Las personas con experiencia ordinaria en la técnica son sabedoras de que los metales que constituyen los catalizadores DAM, particularmente catalizadores Raney, se recuperan convencionalmente sometiendo los catalizadores usados, o agotados, a pasos de proceso múltiples, principalmente con el propósito de purificación del metal. La metodología particular seleccionada para purificar y recuperar el metal depende en gran medida de la naturaleza de las impurezas y contaminantes que se han depositado sobre el catalizador durante el uso. En la mayoría de las aplicaciones, se requieren tratamientos drásticos debido a una contaminación importante de los metales por uno o más de depósitos carbonosos, compuestos heteroorgánicos, es decir compuestos que contienen azufre y/o nitrógeno, y otros metales.

Típicamente, los catalizadores DAM agotados se tratan en el reactor por oxidación a fin de permitir la descarga y el transporte seguros a una instalación de procesamiento de metales. La oxidación puede realizarse, por ejemplo, por oxidación al aire del lodo de catalizador, o por tratamiento con lejía como recomiendan los fabricantes de catalizadores. En la instalación de procesamiento de metales, los catalizadores se tuestan generalmente en aire, se disuelven en ácido fuerte y los diferentes metales se reprecipitan selectivamente en forma de sales. Los metales pueden reutilizarse en forma de las sales, o convertirse de nuevo en forma metálica, dependiendo de los requerimientos de la síntesis. Tales tratamientos deben ser eficaces y eficientes debido a que, aunque los procesos de hidrogenación del monóxido de carbono se conducen en un ambiente excepcionalmente limpio, los catalizadores DAM son generalmente sensibles a cantidades comparativamente pequeñas de contaminantes.

La patente U.S. No. 5.973.012 describe un proceso Fischer-Tropsch en el cual el catalizador DAM se regenera.

Las personas con experiencia ordinaria en la técnica reconocen que el valor económico de un catalizador dado es función de su coste original, su valor como catalizador agotado, v.g. para regeneración de catalizador fresco, su actividad y su semi-vida en el reactor. Otro aspecto importante del valor de un catalizador es su selectividad, es decir la relación del porcentaje de material de alimentación convertido en los hidrocarburos superiores deseados al de hidrocarburos de cadena corta producidos, fundamentalmente metano, a lo que se hace referencia comúnmente como "selectividad de metano". Se apreciará que un proceso que prolongue eficazmente la vida útil de un catalizador antes que el mismo deba ser desechado por recuperación convencional de metales mejorará significativamente el valor de dicho catalizador. Un proceso de este tipo que mejora tanto la actividad como la selectividad de metano de un catalizador se proporciona con la presente invención.

### Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una mejora significativa en la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono para formar una mezcla de hidrocarburos en un reactor en el cual el catalizador es un Catalizador de Metal Dispersado y no está inmovilizado, que comprende comenzar en un punto durante la operación del reactor para producir dichos hidrocarburos en el que la eficiencia cae por debajo de un nivel predeterminado, retirar una mezcla de hidrocarburos y una porción del catalizador y mejorar tanto la actividad como la selectividad de metano del mismo por un proceso que comprende los pasos de: reducir el contenido de hidrocarburos de la mezcla por calentamiento en una atmósfera reductora, oxidar parcialmente las partículas DAM en un lodo en un fluido adecuado a temperaturas bajas para formar un precursor oxidado que se activa subsiguientemente por reducción con hidrógeno gaseoso a temperatura elevada para reformar el catalizador que se devuelve al reactor.

La mezcla hidrocarburo/catalizador puede retirarse e introducirse de nuevo en el reactor hasta que la eficiencia ha aumentado por encima de un segundo nivel predeterminado en cuyo punto el presente proceso se detiene y el reactor continúa funcionando hasta que la eficiencia cae de nuevo por debajo de un nivel predeterminado, en cuyo momento se inicia de nuevo el presente proceso. Este ciclo se repetirá al menos una vez antes de comenzar la operación continua del presente proceso. Alternativamente, una vez que se ha iniciado el presente proceso, el catalizador se retirará continuamente del reactor y se introducirá de nuevo en el mismo. Una vez que ha comenzado la operación continua del presente proceso, la operación del reactor se continuará hasta que se alcanza un punto en el cual es evidente que la operación económica del reactor no puede prolongarse más, en cuyo punto puede detenerse la operación del reactor. En una realización preferida, en lugar de detener la operación del reactor, el catalizador se renueva mientras el reactor continúa funcionando, por un proceso que incluye la formación de una masa fundida como se describirá más adelante en esta memoria. En una realización preferida adicional, el catalizador renovado por el proceso que incluye la formación de una masa fundida se mejora por tratamiento de acuerdo con el proceso de la invención antes de ser devuelto al reactor. En otra realización adicional, las partículas del catalizador renovado mejoradas se pasivan como se describirá más adelante.

### Descripción detallada de la invención

Los Metales dispersados activos (DAM), que corresponden esencialmente a metales reducidos, se utilizan en una amplia gama de aplicaciones tales como la hidrogenación de grasas y productos químicos especiales. Los procedimientos de puesta en marcha, que pueden incluir secuencias de activación específicas, son altamente dependientes de la reacción catalítica, el diseño del proceso y, en particular, el diseño y la configuración del reactor. La columna de borboteo de lodo expuesta anteriormente es un recipiente preferido para realización de reacciones de hidrogenación de monóxido de carbono y también para mejora del catalizador de acuerdo con la presente invención. En tales reactores,

## ES 2 296 779 T3

el catalizador en fase sólida se dispersa o se mantiene en suspensión en una fase hidrocarbonada líquida por una fase gaseosa, que borbotea continuamente a través de la fase líquida. Los catalizadores DAM útiles para tales aplicaciones tienen un contenido de metal de al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 80% en peso, en la forma metálica reducida. Catalizadores preferidos incluyen aleaciones intermetálicas o catalizadores Raney, por ejemplo cobalto Raney. Entre las aleaciones intermetálicas, ejemplos preferidos son las adecuadas para formación de hidruros metálicos, tales como  $\text{LaCo}_5$ . Muy preferiblemente, el catalizador DAM comprende uno o más de Co, Ru, Fe y Cu.

Los catalizadores más adecuados para uso en reactores de columna de lodo se encuentran típicamente en una forma finamente particulada que tiene un diámetro medio comprendido entre 1 y 1000  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 10 a 500  $\mu\text{m}$ , y muy preferiblemente de 20 a 100  $\mu\text{m}$ . El uso de catalizadores con carga metálica alta y/o catalizadores en masa se prefiere con objeto de maximizar la productividad del reactor. El presente proceso puede aplicarse a otros reactores convencionales conocidos en la técnica en los cuales el catalizador no está inmovilizado, tal como lecho fluidizado, lodo, lecho de borboteo y análogos. En tales reactores de lecho móvil, el catalizador contaminado se retiraría típicamente del fondo del recipiente y el catalizador que se habría mejorado de acuerdo con el presente proceso se reemplazaría en el extremo superior.

En la reacción de hidrogenación del monóxido de carbono, un gas de síntesis que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono se borbotea en dirección ascendente en el lodo que contiene el hidrocarburo reactivo en el cual aquél se convierte catalíticamente en productos líquidos y gaseosos, preferiblemente hidrocarburos líquidos, con condiciones de desplazamiento o de no desplazamiento, preferiblemente las últimas, en las cuales tiene lugar poco o ningún desplazamiento del gas de agua. Este proceso de síntesis de hidrocarburos ("HCS") se lleva a cabo generalmente a temperaturas de aproximadamente 160°C a 260°C, presiones de aproximadamente 5,07 bar (5 atm) a aproximadamente 101,3 bar (100 atm), preferiblemente de 10,1 a 40,5 bar (10 atm a 40 atm), y velocidades espaciales del gas de aproximadamente 300 V/H/V a 20.000 V/H/V, con preferencia desde 1000 V/H/V a 15.000 V/H/V. La relación estequiométrica de hidrógeno a monóxido de carbono es aproximadamente 2,1:1 para la producción de hidrocarburos superiores. Esta relación puede variar desde aproximadamente 1:1 a 4:1, preferiblemente desde 1,5:1 a 2,5:1, y más preferiblemente desde 1,8:1 a 2,2:1. Estas condiciones de reacción son bien conocidas por los expertos en la técnica, y una serie particular de condiciones de reacción puede ser determinada fácilmente a partir de los parámetros dados en esta memoria. Los productos que contienen hidrocarburos formados en el proceso están esencialmente exentos de contaminantes que contengan azufre y nitrógeno.

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

Las condiciones de reacción HCS Fischer-Tropsch típicas eficaces para formar hidrocarburos que comprenden principalmente parafinas C5+ (por ejemplo C5-C200) y preferiblemente parafinas C10+ en un proceso HCS en fase de lodo que emplea un catalizador que comprende un componente de cobalto incluyen, por ejemplo, temperaturas, presiones y velocidades espaciales horarias del gas comprendidas en el intervalo de aproximadamente 160-260°C, 5,07-40,5 bar (5-40 atm.) y 100-40.000 V/hN, expresadas como volúmenes estándar de las mezclas del monóxido de carbono gaseoso e hidrógeno (25°C, 1,01 bar (1 atm)) por hora y por volumen de catalizador, respectivamente. El gas de síntesis utilizado en la hidrogenación de monóxido de carbono puede formarse por diversos medios conocidos por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica, tales como una unidad generadora de gas de síntesis en lecho fluido como se describe, por ejemplo, en las patentes U.S. Núms. 4.888.131 y 5.160.436. Con indiferencia de la fuente, el gas de síntesis contiene típicamente especies químicas, tales como amoníaco y cianuro de hidrógeno, las cuales, a lo largo del tiempo, causarán desactivación del catalizador. Otras especies químicas desactivadoras pueden formarse durante el proceso de hidrogenación del monóxido de carbono. Los expertos en la técnica son sabedores del hecho de que la desactivación por dichos contaminantes es generalmente reversible y el catalizador puede rejuvenecerse por tratamiento con hidrógeno. Sin embargo, una desactivación del catalizador que no puede rejuvenecerse está causada por la formación de residuos carbonáceos refractarios y/o de venenos permanentes tales como azufre, fósforo, haluros y otros contaminantes metálicos.

Una disminución en la eficiencia del reactor o aumento en los problemas operativos puede estar causada también por la formación de finos resultantes de la desintegración de las partículas de catalizador debido al ambiente turbulento

en el reactor. Si bien los criterios para lo que se consideran partículas finas pueden variar con el reactor, típicamente los finos tienen un tamaño de partícula menor que 10 micrómetros. Los finos pueden causar atascamiento en el reactor y son un factor de desactivación tan importante a lo largo del tiempo como lo son los venenos permanentes. El presente proceso se refiere a una contaminación que es generalmente reversible.

5

De acuerdo con la presente invención, tanto la actividad como la selectividad, a saber, la selectividad de metano, del catalizador DAM utilizado en el proceso HCS se mejoran durante la operación del reactor. El proceso se inicia por la retirada del reactor de una mezcla de hidrocarburos, típicamente cera fundida, y una porción del catalizador. Si bien se pretende que la totalidad o sustancialmente la totalidad del catalizador contenido en el reactor se trate de acuerdo con el proceso de la invención, las personas que tienen experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que es necesario que quede catalizador suficiente en el reactor para mantener el nivel de producción deseado. Aunque la cantidad de catalizador retirada puede variar dentro de un amplio intervalo, por lo general desde aproximadamente 0,01% en peso hasta aproximadamente 10% en peso del catalizador se retirará del reactor en un momento dado durante la producción. No se pretende que dicha cantidad de catalizador se retire en una sola cantidad. En lugar de ello, se retirarán porciones del catalizador en diversas etapas del proceso de la invención en cualquier momento dado de tal modo que, cuando se devuelve una porción al reactor, pueda retirarse una cantidad análoga estimada.

10

15

El contenido de hidrocarburos de la mezcla retirada del reactor es esencialmente similar al del reactor en la abertura de recogida de la mezcla. Los expertos en la técnica reconocerán que el contenido de hidrocarburos de la mezcla depende del tipo de reactor utilizado y de sus condiciones de operación. Por ejemplo, se espera que se obtenga un contenido menor de hidrocarburos cuando se opera un reactor de columna de borboteo con un lecho asentado en oposición a la operación del mismo con un reactor de lecho dispersado convencional.

20

La mezcla catalizador-hidrocarburo retirada del reactor se trata inicialmente para reducir su contenido de hidrocarburos. Esto se lleva a cabo poniendo en contacto la mezcla con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura al menos 20°C, preferiblemente al menos 50°C, mayor que la del reactor. Se prefiere que la mezcla se ponga en contacto con el gas que contiene hidrógeno, incluso si se utiliza inicialmente una metodología alternativa para reducir el contenido de hidrocarburos de la misma. Dichas metodologías alternativas incluyen, por ejemplo, separación por gravedad o centrífuga que permite que el hidrocarburo se decante o se separe por filtración, o el tratamiento con un disolvente o fluido supercrítico que debilita eficazmente la interacción del hidrocarburo con la superficie del catalizador de tal modo que la fase líquida y sólida pueden separarse fácilmente de igual manera. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, disolventes parafínicos o naftas, alcoholes, y disolventes aromáticos. Los fluidos supercríticos incluyen, por ejemplo, dióxido de carbono, parafinas ligeras y ciclopropano. La mezcla puede ponerse en contacto también con un gas que contiene oxígeno o vapor a temperatura elevada para reducir eficazmente el contenido de hidrocarburos.

25

30

35

Si bien se contempla utilizar cualquiera de estos métodos alternativos de reducción del contenido de hidrocarburos de la mezcla retirada del reactor como primer paso precediendo al tratamiento con hidrógeno, típicamente se prefieren las separaciones físicas tales como decantación o centrifugación, dado que la mezcla retirada del reactor contiene generalmente a la vez fases sólida y líquida. Por ejemplo, para una mezcla que contenga de 1 a 50%, típicamente de 2 a 40%, de cera, la separación física, es decir centrifugación/decantación o filtración para separar hidrocarburos líquidos puede combinarse ventajosamente con tratamiento subsiguiente con un gas que contiene hidrógeno a temperatura elevada para separar, y desparafinar a continuación, las partículas de catalizador. Típicamente, la presión de hidrógeno sería desde la atmosférica hasta 68,9 bar (1000 libras/pulgada<sup>2</sup>), con preferencia desde 0,068 a 27,6 bar (10 a 400 libras/pulgada<sup>2</sup>). La duración de la disminución de hidrocarburos, o desparafinado, se ajusta para producir un contenido de carbono residual menor que 5% en peso, preferiblemente menor que 2% en peso.

40

45

De acuerdo con la presente invención, la mezcla de hidrocarburos reducida formada como se ha descrito arriba se trata por oxidación a baja temperatura del lodo como se describe en la solicitud de patente No. de dossier 33737, también en tramitación. En este tratamiento, un lodo de la mezcla de hidrocarburos reducida en un lecho fluido adecuado se oxida incompletamente a baja temperatura para formar un precursor del catalizador oxidado que es una mezcla de especies metálicas y oxidadas, es decir óxidos, y donde el fluido es o contiene agua, hidróxidos. El oxidante utilizado en este paso puede ser o bien un oxidante gaseoso o una solución de un oxidante soluble no gaseoso en un disolvente adecuado. Disolventes adecuados son miscibles con el fluido utilizado para formar el lodo o, preferiblemente, el fluido propiamente dicho. Por temperatura baja se entiende una temperatura inferior a 200°C, preferiblemente inferior a 100°C. Gases oxidantes típicos incluyen oxígeno, ozono y óxidos de nitrógeno, es decir óxido nitroso y óxido nítrico, y mezclas gaseosas adecuadas que contienen los mismos. Oxidantes solubles utilizados en solución pueden incluir, sin que se sobreentienda carácter limitante alguno, ácido nítrico, un nitrato inorgánico, por ejemplo nitrato de amonio, peróxido de hidrógeno o peróxidos o hidroperóxidos orgánicos reconocidos en la técnica.

50

55

Fluidos preferidos para oxidación a baja temperatura del lodo incluyen, por ejemplo, agua, mezclas de agua y disolventes orgánicos, hidrocarburos, particularmente los derivados de la síntesis Fischer-Tropsch propiamente dicha o fluidos supercríticos tales como dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros en fase líquida, es decir alcanos C3-5, ciclopentano y análogos. Líquidos mixtos preferidos incluyen, sin que se sobreentienda carácter limitante alguno, mezclas o emulsiones de agua, hidrocarburos y alcoholes inferiores. Un fluido preferido es la mezcla de hidrocarburos líquidos separada de las partículas de catalizador como se ha descrito arriba. Después de este tratamiento, las partículas del precursor del catalizador oxidado pueden recuperarse por separación física, es decir separación por gravedad o centrifugación, seguida por filtración.

60

65

## ES 2 296 779 T3

Las partículas del precursor del catalizador oxidado se tratan para reformar el catalizador activo por reducción con un gas que contiene hidrógeno a temperaturas elevadas, es decir desde 200°C a 600°C, preferiblemente desde 300°C a 450°C, y muy preferiblemente desde 340°C a 400°C. La presión parcial de hidrógeno durante la reducción estaría comprendida entre 1,01 a 101,32 bar (1 a 100 atmósferas), con preferencia desde aproximadamente 1,04 a 40,5 bar (1 a 40 atmósferas). Las partículas del catalizador DAM activas tratadas de acuerdo con la presente invención, cuya actividad se ha incrementado sustancialmente, se devuelven luego al reactor. Esto puede realizarse formando un lodo de las partículas DAM en hidrocarburo líquido, convenientemente la mezcla de hidrocarburos retirada del reactor para inicial el proceso del que se ha separado el catalizador, o por suspensión de las partículas en un gas no oxidante, preferiblemente un gas reductor, o por gravedad o gradiente de presión, o cualquiera de sus combinaciones.

Está dentro del alcance de la presente invención pasivar las partículas de catalizador mejoradas antes de hacerlas volver al reactor de síntesis de hidrocarburos. La pasivación puede realizarse poniendo en contacto las partículas de catalizador con un gas que contiene monóxido de carbono, o monóxido de carbono e hidrógeno, en condiciones tales que el monóxido de carbono no se descompone significativamente y no se hidrogena significativamente. Tales condiciones, por ejemplo, serían una temperatura inferior a 150°C, preferiblemente entre 25°C y 100°C, y una presión inferior a 20,26 bar (20 atm), particularmente entre 1,01 y 10,1 bar (1 y 10 atm). Las personas con experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que alguna descomposición o hidrogenación, respectivamente, del monóxido de carbono puede tener lugar cualesquiera que sean las precauciones tomadas por el operador. Por tanto, por “significativamente” se entiende que dicha descomposición/hidrogenación no excede de 5% en volumen del gas de alimentación. Se ha encontrado que los catalizadores que se han pasivado de esta manera exhiben típicamente una mayor actividad de hidrogenación del monóxido de carbono inicial que catalizadores similares, pero no pasivados. Otros agentes pasivantes incluyen, por ejemplo, trazas de oxígeno o dióxido de carbono.

El proceso de la presente invención comenzará en un momento del tiempo en el que la eficiencia de un reactor que se ha iniciado con catalizador fresco disminuye hasta un nivel predeterminado. Si bien el punto en el que el proceso de la presente invención se inicia puede variar con cierto número de factores, sería un nivel de eficiencia en el cual el reactor está operando todavía en una manera eficiente, pero la eficiencia ha descendido significativamente. Como se ha expuesto con anterioridad, la eficiencia se mide fundamentalmente por dos criterios, actividad del catalizador y selectividad de metano. Si bien el punto de determinación es relativamente arbitrario y está influido por el proceso propiamente dicho, la configuración del reactor, las economías del reactor y factores análogos, debería seleccionarse un nivel tal que permita que el proceso de invención mejore la eficiencia del catalizador antes que la misma disminuya hasta un punto en que la eficiencia se hace inaceptable. Para fines de ilustración, el proceso de la presente invención se iniciará cuando cualquier aspecto de la eficiencia del catalizador ha disminuido hasta aproximadamente 60% de su nivel original.

Cuando el proceso de la invención se inicia y ha comenzado la retirada del catalizador, el proceso puede llevarse a cabo continuamente hasta un punto en el que el reactor debe pararse debido a que su eficiencia alcanza un nivel tal que ya no pueda operar económicamente. Se apreciará que las mismas condiciones serán aplicables a la determinación de un punto final de este tipo como se utilizaron en la determinación cuando se inicia el proceso de la invención. Alternativamente, el proceso de la presente invención se continúa hasta que se determina que sustancialmente la totalidad del catalizador originalmente presente en el reactor se ha mejorado. Dada la cantidad de catalizador presente en el reactor y la tasa de retirada, la determinación del momento en que sustancialmente la totalidad del catalizador se ha mejorado por el presente método se considera que está dentro del nivel de experiencia en la técnica. La mejora sustancialmente de todo el catalizador restablecerá sustancialmente la actividad original del catalizador. Cuando la mejora se ha completado, el proceso de la invención se interrumpe y el reactor opera de nuevo hasta que la eficiencia alcanza un segundo nivel predeterminado.

El proceso de la presente invención mejorará sustancialmente la actividad de las partículas del catalizador DAM. Será apreciado por quienes poseen una experiencia ordinaria en la técnica que, a lo largo del tiempo, a medida que el reactor continúa operando, la actividad de las partículas retiradas se reduce, por ejemplo como resultado de la acumulación de venenos permanentes y finos como se ha descrito arriba. A medida que el reactor continúa operando, se alcanzará un segundo punto predeterminado en el cual la eficiencia ha disminuido de nuevo hasta un nivel tal que el proceso de la presente invención debe iniciarse nuevamente. Este segundo punto puede ser un nivel de eficiencia igual a o inferior a aquél en el que se inició por primera vez el proceso. Si se utiliza el mismo punto, se apreciará que el mismo puede alcanzarse en menos tiempo que el transcurrido antes de iniciar por primera vez el proceso. Cuando se calcula que sustancialmente la totalidad del catalizador contenido en el reactor se ha tratado de acuerdo con el presente proceso, éste puede interrumpirse de nuevo y el reactor puede hacerse operar durante otro periodo de tiempo como se ha descrito arriba hasta que se alcanza un nivel predeterminado de eficiencia ulterior.

Se contemplan dos o más ciclos de operación con y sin el proceso de la invención como se ha descrito antes que la operación del proceso de la invención llegue a hacerse continua. De nuevo, el número de ciclos está dentro del ámbito del operador experto. Generalmente, el operador experto observará que, a lo largo del tiempo, la operación del reactor sin el proceso de la invención no presenta una ventaja apreciable sobre la operación continua en términos de la ventaja a alcanzar en contraste con los pasos manipulativos que deben llevarse a cabo. Por esta razón, con indiferencia de si la operación continua del proceso de la invención sigue a la inyección inicial o al menos dos ciclos como se ha descrito arriba, punto que se alcanzará donde, a pesar de la operación del proceso de la invención, llegará a hacerse evidente para el operario experto que la operación no puede continuar durante un periodo de tiempo prolongado antes que llegue a ser antieconómico hacerlo así. Esto puede ser resultado de la acumulación de venenos permanentes y/o finos.

## ES 2 296 779 T3

Existen cierto número de factores que determinan el nivel de ventaja económica, o el valor práctico de un reactor que continúa operando en una serie de condiciones dada. Estos factores incluyen la configuración del reactor, el proceso que se lleva a cabo, el valor tanto del catalizador como del producto, la selectividad de la reacción, y factores análogos.

5 En un momento en que resulta evidente para el operario experto que el catalizador ya no puede operar con ventaja económica, la operación tanto del proceso de la presente invención como del reactor puede pararse como se ha indicado arriba y el catalizador debe retirarse y devolverse al fabricante para regeneración. En una realización preferida de la presente invención, el catalizador se retira por porciones mientras el reactor continúa operando, y se trata para renovar el mismo. Se apreciará que debe dejarse un tiempo suficiente para permitir que se inicie el retorno del catalizador  
10 renovado, dado que ejercerá un efecto positivo sobre la operación global del reactor.

El proceso de renovación del catalizador comprende tratar una mezcla de catalizador e hidrocarburo retirada del reactor para reducir el contenido de hidrocarburos de la misma, calentar la mezcla resultante en una atmósfera no oxidante a una temperatura superior a la temperatura de fusión de al menos uno de los metales presentes en el catali-  
15 zador formando con ello una masa fundida, retirar cualquier escoria de impurezas que se forme sobre la masa fundida, enfriar la masa fundida para solidificarla, tratar el sólido resultante para reducir el tamaño de partícula del mismo a un polvo fino de catalizador renovado y devolverlo al reactor.

En el caso en que el catalizador es un catalizador DAM, el proceso de tratamiento del sólido formado durante el enfriamiento de la masa fundida para formar partículas finas de catalizador renovado se lleva a cabo por una serie de ciclos de absorción/desorción de hidrógeno que realiza ambas funciones, es decir la reducción del tamaño de partícula y la renovación de la actividad del catalizador. En los casos en que el catalizador es un catalizador Raney sin soporte, se añade un metal lixiviable a la mezcla de hidrocarburos reducida o la masa fundida, se reduce el sólido formado después del enfriamiento a un tamaño fino de partícula y el metal se lixivía o se disuelve de las partículas con un  
20 disolvente adecuado para el mismo. Metales lixiviables preferidos son aluminio, titanio, silicio y cinc, y el disolvente preferido es un álcali cáustico.

Este proceso de renovación puede comenzarse mientras el proceso que se ha descrito arriba continúa operando, puede ejecutarse únicamente sobre finos separados de la mezcla retirada mientras que las partículas restantes se some-  
30 ten al proceso de la presente invención, o puede estar seguido por el proceso de la presente invención para continuar la mejora de las partículas de catalizador renovado antes que las mismas se devuelvan al reactor. Otra mejora adicional del catalizador antes de hacerlo volver consiste en pasivarlo de la misma manera que se ha descrito arriba. De este modo, es posible hacer funcionar un reactor durante periodos de tiempo prolongados antes que el mismo tenga que pararse para mantenimiento normal y factores análogos, lo que constituye una ventaja económica considerable.

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

### Ejemplo 1

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

Un lodo de aproximadamente 1200 gramos de catalizador comercial (Raney® 2700) en agua se puso en un vaso de precipitados de 4 litros y se agitó con una paleta de agitación recubierta de Teflón®. Se añadió al lodo un total de 1320 cc de solución de ácido nítrico 0,5 N por adición lenta. Durante la adición, la temperatura del lodo ascendió  
45 hasta aproximadamente 60°C y se desarrolló un fuerte olor de amoníaco. El lodo se agitó durante una hora después de haberse completado la adición. Durante la oxidación del catalizador, el pH del lodo se hizo básico debido a la reducción de los iones nitrato a iones amonio. La cantidad total de iones nitrato añadida se ajustó a fin de alcanzar un consumo completo del hidrógeno disuelto en el catalizador y el hidrógeno nativo generado por la oxidación ácida del metal en el catalizador. La adición ulterior de ácido nítrico daría como resultado una disolución de los iones cobalto en la solución, evidenciada por un color rosado, lo cual es indeseable. El catalizador desactivado se filtró, se lavó tres veces con agua desionizada y se recuperó por filtración. Durante la filtración, los sólidos se lavaron de nuevo tres veces con agua desionizada. Los sólidos se secaron durante una noche en una estufa de vacío a 60°C. El catalizador se trató ulteriormente en aire fluyente a 120°C para completar la pasivación. El catalizador pasivado se guardó como tal sin precauciones de almacenamiento adicionales, obteniéndose 946,6 gramos de catalizador de cobalto Raney seco mejorado.  
55

### Ejemplo 2

#### *Ensayo del Catalizador Mejorado*

60 El catalizador mejorado preparado en el Ejemplo 1 se ensayó en un reactor de laboratorio de lecho fijo. Una muestra (1 cc, 2,32 g) del catalizador se mezcló con diluyente de cuarzo (5 cc, 8,18 g) y se introdujo en un reactor tubular de 1 cm de diámetro interior. El lecho de catalizador se mantuvo en su lugar con un tapón de lana de vidrio en el fondo del lecho. Se insertó un termopar multipunto en el lecho para monitorizar las temperaturas. El catalizador se redujo con hidrógeno a 375°C, 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.) y 315 cc estándar durante dos horas. El catalizador se enfrió a 177°C, 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.) con un flujo de 10 cc estándar/min de argón y 260 cc estándar/min de hidrógeno. Después de enfriar, se cambió la alimentación a 12 cc estándar/min de argón, 134 cc estándar/min de hidrógeno y 94 cc estándar/min de una mezcla de CO y CO<sub>2</sub>, dando una combinación nominal de alimentación de 56,3% hidrógeno, 11,3% de óxido de carbono, 5,5% argón y 26,9% monóxido de carbono,  
65

## ES 2 296 779 T3

donde los porcentajes se dan como porcentajes molares. El reactor se calentó luego gradual y uniformemente a 200°C durante un periodo de 8 horas y se mantuvo a dicha temperatura durante 24 horas más. El reactor se calentó luego de nuevo gradual y uniformemente a 213°C durante un periodo de 5 horas. Durante este tiempo y a lo largo del resto del ensayo, la presión se mantuvo constante a 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.). Después de alcanzar 213°C, el catalizador demostró una conversión de CO de 53,0% de una selectividad de metano de 7,5%. La selectividad de metano es el carbono en el metano producido como porcentaje del total en el CO convertido. Después de 3 días en estas condiciones, la conversión de CO era 48,5% y la selectividad de metano era 7,7%.

### Ejemplo 3

#### Preparación del Catalizador Desactivado Severamente

En este ejemplo, el uso de un catalizador en condiciones de tratamiento térmico pobre da como resultado temperaturas excesivas que causan puntos calientes en el lecho catalítico y una pérdida rápida de actividad y selectividad del catalizador. La condición de tratamiento térmico pobre se estableció utilizando una baja relación de diluyente a catalizador. En contraste con el Ejemplo 2, en el que la relación de catalizador a diluyente era aproximadamente 1:5, la relación en este caso era aproximadamente 1:1, utilizando 3 cc, 6,96 g de catalizador y 3 cc, 4,79 g de diluyente de cuarzo. Todas las restantes condiciones se mantuvieron como se describe en el Ejemplo 2. Después del punto en el Ejemplo 2 en el que el reactor se calentó lentamente hasta que la temperatura alcanzó 213°C a una presión constante de 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.), el catalizador demostró una conversión de CO de 55,9% y una selectividad de metano de 34,1%. Después de 4,1 días en estas condiciones, la conversión de CO era 31,5% y la selectividad de metano era 34,1%. La alimentación se cambió a 315 cc estándar/min de hidrógeno y el reactor se calentó a la tasa de aproximadamente 38°C hasta una temperatura de 260°C mientras se mantenía la presión a 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.). Estas condiciones de temperatura, flujo de hidrógeno y presión se mantuvieron durante tres horas, después de lo cual el flujo de hidrógeno se paró y el reactor se dejó enfriar. El catalizador se descargó del reactor y el catalizador se separó del diluyente con un imán, todo ello en atmósfera de nitrógeno.

### Ejemplo 4

#### Ensayo de un Catalizador Desactivado Severamente

El catalizador desactivado severamente preparado en el Ejemplo 3 se ensayó en un reactor de laboratorio en lecho fijo. Una muestra (1 cc, 2,32 g) del catalizador se mezcló con diluyente de cuarzo (5 cc, 8,18 g) y se puso en un reactor tubular de 1 cm de diámetro interior. El lecho de catalizador se mantuvo en su lugar con un tapón de lana de vidrio en el fondo del lecho. Tanto la mezcladura como la carga del reactor se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno a fin de prevenir la oxidación indeseable del catalizador desparafinado con hidrógeno. Se insertó en el lecho un termopar multipunto para monitorizar las temperaturas. El catalizador se redujo con hidrógeno a 375°C, 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.) y 315 cc estándar durante 2 horas. El catalizador se enfrió a 177°C, 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.) bajo un flujo de 10 cc estándar/min de argón y 260 cc estándar/min de hidrógeno. Después de enfriar, se cambió la alimentación a 12 cc estándar/min de argón, 134 cc estándar/min de hidrógeno y 94 cc estándar/min de una mezcla de CO y CO<sub>2</sub>; dando una composición nominal de alimentación de 56,3% hidrógeno, 11,3% dióxido de carbono, 5,5% argón y 26,9% monóxido de carbono donde los porcentajes se dan como porcentaje molar. El reactor se calentó luego gradual y uniformemente a 200°C durante un periodo de 8 horas y se mantuvo a dicha temperatura durante 24 horas más. El reactor se calentó luego de nuevo gradual y uniformemente a 213°C durante un periodo de 5 horas. Durante este tiempo y a lo largo del resto del ensayo la presión se mantuvo constante a 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada<sup>2</sup> manom.). Después de alcanzar 213°C, el catalizador demostró una conversión de CO de 19,1% y una selectividad de metano de 27,7%. Después de 1,4 días en estas condiciones, la conversión de CO era 18,5% y la selectividad de metano era 25,7%. Este ejemplo demostró que la disminución en la eficiencia en el catalizador desactivado severamente producido en el Ejemplo 3, era relativamente permanente y no simplemente una función de las condiciones de operación.

### Ejemplo 5

#### Tratamiento por SLTO de un Catalizador Desactivado Severamente

Conduciéndose todos los pasos bajo nitrógeno, una parte alícuota de 2,32 g del catalizador desactivado severamente del Ejemplo 3 se mezcló con 2 cc de agua desionizada y se añadió a ella 1 cc de ácido nítrico 0,5 N. La mixtura se mezcló por agitación mediante sacudidas durante 10 minutos, después de lo cual se dejó permanecer en el recipiente durante 30 minutos más. La muestra se filtró, se lavó tres veces con agua desionizada y se secó luego a vacío a 80°C durante tres horas. La muestra podía almacenarse como tal sin precauciones convencionales tales como el uso de una atmósfera inerte.

### Ejemplo 6

#### Ensayo del Catalizador Desactivado Severamente Tratado por SLTO

El catalizador desactivado severamente y tratado por SLTO preparado en el Ejemplo 5 se ensayó en un reactor de lecho fijo de laboratorio. Una muestra (1 cc, 2,32 g) del catalizador se mezcló con diluyente de cuarzo (5 cc, 8,18 g) y

## ES 2 296 779 T3

se puso en un reactor tubular de 1 cm de diámetro interior. El lecho del catalizador se mantuvo *in situ* con un tapón de lana de vidrio en el fondo del lecho. Se insertó un termopar multipunto en el lecho para monitorizar las temperaturas. El catalizador se redujo con hidrógeno a 375°C y 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada cuadrada manom.) y 315 cc estándar durante 2 horas. El catalizador se enfrió a 177°C, 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada cuadrada manom.) bajo un flujo de 10 cc estándar/min de argón y 260 cc estándar/min de hidrógeno. Después de enfriar, la alimentación se cambió a 12 cc estándar/min de argón, 134 cc estándar/min de hidrógeno y 94 cc estándar/min de una mezcla de CO y CO<sub>2</sub>, dando una composición nominal de alimentación de 56,3% hidrógeno, 11,3% dióxido de carbono, 5,5% argón, 26,9% óxido de carbono donde los porcentajes se dan como porcentajes molares. El reactor se calentó luego gradual y uniformemente a 200°C durante un periodo de ocho horas y se mantuvo a dicha temperatura durante 24 horas más. El reactor se calentó luego una vez más gradual y uniformemente a 213°C durante un periodo de 5 horas. Durante este tiempo y a lo largo del resto del ensayo, la presión se mantuvo constante a 19,3 bar manom. (280 libras/pulgada cuadrada manom.). Después de alcanzar 213°C, el catalizador demostró una conversión de CO de 58,4% y una selectividad de metano de 7,2%. Después de tres días en estas condiciones, la conversión de CO era 49,3% y la selectividad de metano era 7,5%.

Este ejemplo demuestra claramente la capacidad del proceso de la invención para mejorar y restablecer la actividad de incluso un catalizador severamente desactivado. Los resultados pueden apreciarse claramente a partir de la tabla siguiente.

TABLA

Catalizador	Fresco tratado por SLTO	Desactivado severamente	Desactivado tratado por SLTO
Ejemplo No.	2	4	6
<b>Eficiencia inicial a 213°C:</b>			
Conversión de CO, %	55,0	19,1	58,4
Selectividad de CH <sub>4</sub> , %	7,5	27,7	7,2
<b>Eficiencia después del número indicado de días a 213°C:</b>			
Conversión de CO, %	48,5	18,5	49,3
Selectividad de CH <sub>4</sub> , %	7,7	25,7	7,5

Es también evidente por los resultados que se muestran en la Tabla, que la estabilidad del catalizador severamente desactivado tratado por oxidación a baja temperatura del lodo de acuerdo con el método de la invención es comparable al catalizador nuevo tratado análogamente.

REIVINDICACIONES

5 1. Un proceso para la hidrogenación catalítica de monóxido de carbono a fin de formar una mezcla de hidrocarburos en un reactor que utiliza un Catalizador de Metal Activo Dispersado (DAM) constituido por partículas que no está inmovilizado, comprendiendo dicho catalizador uno o más miembros seleccionados del grupo constituido por metales del Grupo VIII y cobre, incluyendo dicho proceso mejorar el catalizador durante la operación del reactor para producir dichos hidrocarburos por los pasos siguientes:

- 10 a) retirar del reactor una mezcla que comprende hidrocarburos y una porción de dichas partículas de catalizador,
- b) poner en contacto la mezcla con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura superior a la temperatura del reactor para reducir el contenido de hidrocarburos de la misma;
- 15 c) formar un lodo de las partículas de catalizador en un líquido adecuado;
- d) poner en contacto el catalizador con un agente oxidante a temperaturas inferiores a aproximadamente 200°C formando con ello un precursor del catalizador parcialmente oxidado que comprende metales y al menos uno de hidróxidos de los mismos y óxidos de los mismos;
- 20 e) reducir dicho precursor del catalizador oxidado con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de aproximadamente 200°C hasta aproximadamente 600°C reformando con ello el catalizador; y
- 25 f) devolver el catalizador al reactor.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual, en el paso b) la mezcla retirada del reactor se trata para separar de la misma hidrocarburos líquidos antes de dicho tratamiento con un gas que contiene hidrógeno por uno o más de los pasos siguientes:

- 30 separación por gravedad o centrífuga de las partículas del catalizador de los hidrocarburos líquidos y decantar los hidrocarburos líquidos de las mismas;
- filtración de la mezcla; y
- 35 tratamiento de la mezcla con un disolvente o fluido supercrítico que debilita la interacción entre las partículas y los hidrocarburos, seguido por separación de las fases líquida y sólida resultantes.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual, en el paso b) la mezcla retirada del reactor se calienta con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura de al menos aproximadamente 20°C superior a la reinante en el reactor.

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el agente oxidante utilizado en el paso d) es un oxidante gaseoso seleccionado del grupo constituido por oxígeno, ozono, óxidos de nitrógeno y mezclas de gases que los contienen.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el agente oxidante utilizado en el paso d) es un oxidante soluble seleccionado del grupo constituido por ácido nítrico, un nitrato inorgánico, peróxido de hidrógeno, peróxidos orgánicos e hidroperóxidos.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el catalizador se forma de nuevo en el paso e) por reducción de dicho precursor del catalizador oxidado con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura comprendida entre aproximadamente 300°C y aproximadamente 450°C.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso f) el catalizador se devuelve al reactor por uno o más pasos de:

- formar un lodo del catalizador con hidrocarburos líquidos e introducir dicho lodo en el reactor;
- 60 formar una suspensión del catalizador en un gas no oxidante e introducir dicha suspensión en el reactor; o
- transferir el catalizador al reactor por gravedad o gradiente de presión.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual antes de ser devuelto al reactor, el catalizador se pasiva por:

- 65 tratamiento con un gas que contiene monóxido de carbono en condiciones tales que el monóxido de carbono no se descompone significativamente; o

## ES 2 296 779 T3

tratamiento con un gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones tales que el monóxido de carbono no se hidrogena significativamente.

5 9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el proceso se inicia cuando la eficiencia del catalizador fresco en el reactor ha alcanzado un nivel predeterminado, se lleva a cabo hasta que sustancialmente la totalidad del catalizador en el reactor ha sido tratado, se interrumpe, se reinicia subsiguientemente cuando la eficiencia del catalizador ha alcanzado un nivel predeterminado y se hace operar después de ello continuamente, en el cual dichos pasos de interrupción y reinicio del proceso cuando se ha alcanzado un nivel predeterminado de eficiencia se llevan a cabo al menos una vez.

10 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el proceso se inicia cuando la eficiencia del catalizador fresco ha alcanzado un nivel predeterminado y se hace operar después de ello continuamente durante la operación del reactor.

15 11. Un proceso de acuerdo con las reivindicaciones 9 ó 10, en el cual el proceso se hace operar hasta un momento en el cual es evidente que la acumulación de al menos uno de venenos permanentes y finos ha alcanzado un nivel tal que la operación continuada del reactor llegará a hacerse impracticable, en cuyo momento se para la operación del reactor.

20 12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 11, en el cual, en dicho momento, y mientras el reactor continúa operando, se retira del reactor una mezcla de hidrocarburos y una porción del catalizador, y se renueva por:

tratamiento de dicha mezcla para reducir el contenido de hidrocarburos de la misma;

25 calentamiento de la mezcla resultante en una atmósfera no oxidante a una temperatura superior a la temperatura de fusión de al menos uno de dichos metales, separándose con ello sustancialmente impurezas no metálicas de aquélla y formando una escoria de cualesquiera óxidos metálicos refractarios contenidos en ella sobre la masa fundida resultante;

30 separación de la escoria, en caso de estar presente;

enfriamiento de la masa fundida para solidificarla;

35 tratamiento del sólido para reducir el tamaño de partícula del mismo a un polvo fino de catalizador renovado; y

retorno del catalizador al reactor.

40 13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 12, en el cual el catalizador se trata ulteriormente por una repetición de los pasos c) hasta e) antes de ser devuelto al reactor.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 13, en el cual antes de ser devuelto al reactor, el catalizador se pasiva por:

45 tratamiento con un gas que contiene monóxido de carbono en condiciones tales que el monóxido de carbono no se descompone significativamente; o

tratamiento con un gas que contiene monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones tales que el monóxido de carbono no se hidrogena significativamente.

50 15. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual al menos una porción de los hidrocarburos formados se mejora ulteriormente para obtener productos más valiosos por al menos una de las operaciones de fraccionamiento y conversión.

55 16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dichos metales comprenden cobalto, o cobalto y una cantidad menor de un metal que es un promotor para la actividad catalítica del mismo en el proceso de hidrogenación.

60

65