



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 228 835**

51 Int. Cl.:
C10G 45/58 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C10G 73/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA

T5

96 Número de solicitud europea: **01918630 .3**
96 Fecha de presentación : **13.03.2001**
97 Número de publicación de la solicitud: **1272592**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.01.2003**

54 Título: **Proceso para ajuste de la dureza de la cera Fischer-Tropsch por mezcla.**

30 Prioridad: **04.04.2000 US 542895**

45 Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.04.2005**

45 Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **02.11.2009**

45 Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **02.11.2009**

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

72 Inventor/es: **Wittenbrink, Robert, Jay y**
Ryan, Daniel, Francis

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

ES 2 228 835 T5

DESCRIPCIÓN

Proceso para ajuste de la dureza de la cera Fischer-Tropsch por mezcla.

5 **Campo de la invención**

Esta invención se refiere a la producción de ceras útiles en numerosas aplicaciones que requieren ceras que cumplen especificaciones exactas tales como materiales de recubrimiento, adhesivos, velas, cosméticos, alimentos y medicamen-
 10 tos. De un modo más particular, esta invención se refiere a la producción de ceras producidas por la reacción de monóxido de carbono e hidrógeno, el proceso de síntesis de hidrocarburos Fischer-Tropsch como definido en las reivindicaciones 1 y 2.

Antecedentes de la invención

15 La producción catalítica de materiales hidrocarbonados superiores a partir de gas de síntesis, es decir, monóxido de carbono e hidrógeno, conocida comúnmente como el proceso Fischer-Tropsch, se conoce desde hace muchos años. Tales procesos están basados en catalizadores especializados.

20 Los catalizadores originales para la síntesis Fischer-Tropsch eran típicamente metales del Grupo VIII, particularmente cobalto y hierro, que se han adaptado en el proceso a lo largo de los años para producir hidrocarburos superiores. A medida que se desarrolló la tecnología, estos catalizadores se refinaron más y se incrementaron con otros metales que actúan para promover su actividad como catalizadores. Tales metales promotores incluyen los me-
 25 tales del Grupo VIII, tales como platino, paladio, rutenio, e iridio, otros metales de transición tales como renio y hafnio, así como metales alcalinos. La elección de un metal o aleación particular para la fabricación de un catali-
 zador destinado a ser utilizado en la síntesis Fischer-Tropsch dependerá en gran medida del producto o productos
 deseados.

Los productos de la síntesis de hidrocarburos deben ser útiles en una diversidad de aplicaciones. El producto céreo
 30 de una síntesis de hidrocarburos, particularmente el producto de un proceso con catalizador basado en cobalto, contiene una proporción elevada de parafinas normales. Se conoce generalmente el modo de convertir catalíticamente la cera de parafina obtenida por el proceso Fischer-Tropsch en hidrocarburos parafínicos de punto de ebullición más bajo que
 caen dentro de los intervalos de ebullición de la gasolina y los destilados medios, fundamentalmente por tratamientos
 35 con hidrógeno, v.g. hidrotratamiento, hidroisomerización e hidrocraqueo. Sin embargo, continúan desarrollándose
 nuevos mercados que demandan ceras de petróleo y ceras sintéticas. Los diversos y crecientes usos para las ceras, v.g.
 envases de alimentos, papel parafinado, materiales de recubrimiento, aislantes eléctricos, velas, lápices, marcadores,
 cosméticos, etc. han elevado este material desde la clase de los sub-productos a la clase de productos en muchas
 aplicaciones.

40 Están siendo establecidos por las autoridades reguladoras tales como la FDA en los Estados Unidos y la SCF en la Unión Europea requerimientos severos que debería cumplir una cera, particularmente si la cera va a ser utilizada en
 aplicaciones de alimentos y medicamentos. Adicionalmente, el refinador del petróleo crudo se enfrenta a una tarea exi-
 gente a fin de satisfacer dichos requerimientos. Las ceras de petróleo derivadas del petróleo bruto tienen a menudo un
 45 color oscuro, olor desagradable y numerosas impurezas que requieren un refinado adicional importante, particularmente
 cuando la cera debe ser utilizada en aplicaciones de alimentos y medicamentos que requieren cera altamente refinada
 a fin de obedecer a las autoridades reguladoras. La presencia de azufre, nitrógeno y especies químicas aromáticas, que
 inducen un color amarillento o pardusco, es indeseable y puede presentar riesgos sanitarios considerables. Se requieren
 50 técnicas de refinado intensivo de las ceras para mejorar sus propiedades térmicas y ópticas, la estabilidad ultravioleta, el
 color, la estabilidad al almacenamiento y la resistencia a la oxidación de los productos finales. Típicamente, tales ceras
 se someten a procesos de decoloración de la cera designados comúnmente como acabado de la cera. Dichos métodos
 forman parte de un proceso costoso y que consume mucho tiempo, y tienen un efecto perjudicial sobre la opacidad que
 55 es deseable en numerosas aplicaciones, cuando se desean propiedades térmicas y ópticas excelentes, estabilidad ultra-
 violeta, color y estabilidad al almacenamiento. Estas aplicaciones incluyen, pero sin carácter limitante, materiales de
 recubrimiento, lápices, marcadores, cosméticos, velas, aislantes eléctricos, etc., así como aplicaciones para alimentos
 y medicamentos.

Las ceras preparadas por la hidrogenación de monóxido de carbono por la vía del proceso Fischer-Tropsch tienen
 muchas propiedades deseables. Tienen altos contenidos de parafinas, un color blanco opaco, y están esencialmente
 60 exentas de cualesquiera impurezas de azufre, nitrógeno, y componentes aromáticos, encontrados en las ceras de petró-
 leo. Sin embargo, las ceras Fischer-Tropsch sin tratar pueden contener una cantidad pequeña de olefinas y compuestos
 oxigenados (v.g. alcoholes primarios de cadena larga, ácidos y ésteres) que pueden causar corrosión en ciertos am-
 bientes. Además, las ceras Fischer-Tropsch son más duras que las ceras de petróleo convencionales. La dureza de las
 ceras y mezclas de cera tal como se mide por penetración de aguja puede variar considerablemente. La dureza de la
 65 cera se mide generalmente por el ensayo de penetración de aguja ASTM D1321. En general, la dureza de las ceras
 Fischer-Tropsch es ventajosa, dado que existe escasez de ceras parafínicas duras de alta calidad. Sin embargo, dicha
 dureza podría limitar la utilidad de las ceras Fischer-Tropsch sin tratar en ciertas aplicaciones. Las ceras Fischer-
 Tropsch se someten típicamente a un hidrotratamiento severo para obtener alta pureza. Las ceras Fischer-Tropsch
 vírgenes sometidas a estos procesos de la técnica anterior tienden a perder su propiedad blanca opaca y pueden llegar

a reblandecerse en el proceso de tal modo que las hagan comercialmente indeseables, requiriendo aditivos caros para conseguir la opacidad y ajustar la dureza. Por esta razón, es deseable proporcionar un método de hidrotratamiento por el cual la dureza de estas ceras pudiera ajustarse hasta dentro de intervalos seleccionados en tanto que se mantiene la propiedad blanca opaca deseable de la cera Fischer-Tropsch bruta sin tratar, reduciendo o eliminando con ello la necesidad de aditivos caros y el tratamiento ulterior.

La publicación EP-A-0435619 describe un proceso para la hidroisomerización de ceras, v.g. ceras Fischer-Tropsch.

Sumario de la invención

La presente invención se refiere al proceso descrito en las reivindicaciones 1 y 2. Se refiere además a los usos de las reivindicaciones 3 y 4.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 muestra un gráfico que representa datos ilustrativos del proceso de hidroisomerización de la presente invención.

Descripción detallada de la invención

El proceso Fischer-Tropsch puede producir una gran diversidad de materiales dependiendo del catalizador y las condiciones del proceso. El producto céreo de un proceso de síntesis de hidrocarburos, particularmente el producto de un proceso catalítico basado en cobalto, contiene una proporción elevada de parafinas normales. El cobalto es un metal catalítico Fischer-Tropsch preferido en el sentido de que el mismo es deseable para los propósitos de la presente invención partir de un producto de cera Fischer-Tropsch con alta proporción de parafinas lineales C_{20+} .

Un reactor Fischer-Tropsch preferido para producir la cera bruta de la presente invención es el reactor de columna de borboteo en fase de lodo. Este reactor es idealmente adecuado para la realización de reacciones catalíticas trifásicas, altamente exotérmicas. En tales reactores (que pueden incluir también medios de reactivación/reciclo del catalizador como se muestra en la Patente U.S. No. 5.260.239) el catalizador en fase sólida está dispersado o se mantiene en suspensión en una fase líquida al menos parcialmente por una fase gaseosa que borbotea continuamente a través de la fase líquida. Los catalizadores utilizados en tales reactores pueden ser catalizadores integrales o catalizadores soportados.

El catalizador de una reacción Fischer-Tropsch en fase de lodo útil en la presente invención es preferiblemente un catalizador de cobalto, más preferiblemente un catalizador cobalto-renio. El catalizador se hace pasar a presiones y temperaturas típicas en el proceso Fischer-Tropsch, es decir, temperaturas comprendidas entre 190°C y 235°C, preferiblemente desde 195°C a 225°C. La alimentación puede introducirse a una velocidad lineal de al menos 12 cm/s, preferiblemente desde 12 cm/s a 23 cm/s. Un proceso preferido para la operación de un reactor Fischer-Tropsch en fase de lodo se describe en la Patente U.S. No. 5.348.982.

El proceso Fischer-Tropsch es uno que utiliza un catalizador sin desplazamiento (es decir, que carece de la capacidad de desplazamiento del gas de agua). Las reacciones Fischer-Tropsch sin desplazamiento son bien conocidas por los expertos en la técnica y pueden caracterizarse por condiciones que minimizan la formación de sub-productos de CO_2 . Los catalizadores sin desplazamiento incluyen, v.g., cobalto o rutenio o mezclas de los mismos, preferiblemente cobalto, y más preferiblemente un cobalto promovido y soportado, siendo el promotor circonio o renio, preferiblemente renio. Tales catalizadores son bien conocidos y un catalizador preferido se describe en la Patente U.S. No. 4.568.663 así como en la Patente Europea 0 266 898.

En virtud del proceso Fischer-Tropsch, los hidrocarburos céreos C_{20+} recuperados comprendidos en el intervalo de ebullición 371°C+ no tienen cantidad alguna de azufre ni de nitrógeno. Estos compuestos heteroatómicos son venenos para los catalizadores Fischer-Tropsch y se eliminan del gas natural que contiene metano que se utiliza convenientemente para preparar la alimentación del gas de síntesis para el proceso Fischer-Tropsch. En el proceso Fischer-Tropsch se producen pequeñas cantidades de olefinas, así algunos compuestos oxigenados que incluyen alcoholes y ácidos.

La hidroisomerización es un proceso bien conocido y sus condiciones pueden variar ampliamente. Un factor a tener en cuenta en los procesos de hidroisomerización es que la conversión creciente de los hidrocarburos de la alimentación que hierven por encima de 371°C en hidrocarburos que hierven por debajo de 371°C tiende a aumentar el craqueo con rendimientos mayores resultantes de gases y otros destilados y rendimientos menores de cera isomerizada. En la presente invención, el craqueo se mantiene en un mínimo, usualmente menos de 10%, preferiblemente menos de 5%, y más preferiblemente menos de 1%, maximizándose con ello el rendimiento de cera.

El paso de hidroisomerización se lleva a cabo sobre un catalizador de hidroisomerización en presencia de hidrógeno en condiciones tales que la conversión de punto de ebullición 371°C+ en 371°C- es menor que aproximadamente

ES 2 228 835 T5

10%, de modo más preferible menor que aproximadamente 5%, y de modo muy preferible menor que aproximadamente 1%. Estas condiciones comprenden condiciones relativamente suaves que incluyen una temperatura de 204°C a 343°C, preferiblemente desde 286°C a 321°C, y una presión de hidrógeno de 21,7 bar [300 psig (libras por pulgada cuadrada manométricas)] a 104,4 bar (1500 psig), preferiblemente 35,5 bar (500 psig) a 69,9 bar (1000 psig), más
5 preferiblemente 49,3 bar (700 psig) a 63,1 bar (900 psig) para reducir los niveles de compuestos oxigenados y olefinas traza en la cera Fischer-Tropsch e isomerizar parcialmente la cera.

10 Condiciones típicas amplias y preferidas para el paso de hidroisomerización de la presente invención se resumen a continuación en tabla siguiente:

15	<u>Condición</u>	<u>Intervalo</u>	<u>Intervalo</u>
		<u>Amplio</u>	<u>Restringido</u>
	Temperatura, °C	204-343	286-321
20	Presión Total, bar	21,7-104,4	35,5-69,9
	(psig)	(300-1500)	(500-1000)
	Tasa de Tratamiento con Hidrógeno, lN/l	89-890	356-712
25	(pies cúbicos estándar/barril)	(500-5000)	(2000-4000)

30 Los catalizadores de la presente invención comprenden un metal no noble del Grupo VIII, por ejemplo, cobalto, en conjunción con un metal del Grupo VI, por ejemplo, molibdeno, soportado sobre un soporte ácido. Un catalizador preferido tiene una superficie externa comprendida en el intervalo que va desde aproximadamente 180 a 400 m²/g, preferiblemente 230-350 m²/g, y un volumen de poros de 0,3 a 1,0 ml/g, preferiblemente 0,35 a 0,75 ml/g, una densidad aparente de aproximadamente 0,5-1,0 g/ml, y una resistencia al aplastamiento lateral de aproximadamente 0,8 a 3,5 kg/mm.

35 Un catalizador preferido se prepara por co-impregnación de los metales a partir de sus soluciones en los soportes, secado a 100-150°C, y calcinación al aire a 200-550°C. La preparación de microesferas amorfas de sílice-alúmina para soportes se describe en Ryland, Lloyd B., Tamele, M.W., y Wilson, J.N., Cracking Catalysts, Catalysis: volumen VII, compilador Paul H. Emmett, Reinhold Publishing Corporation, Nueva York, 1960, pp. 5-9.

40 En un catalizador preferido, el metal del Grupo VIII está presente en cantidades de aproximadamente 5% en peso o menos, preferiblemente 2-3% en peso, mientras que el metal del Grupo VI está presente usualmente en mayores cantidades, v.g., 10-20% en peso. Un catalizador típico se muestra a continuación:

45	Co, p %	2,5-3,5
	Mo, p %	15-20
50	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	60-70
	Aglomerante de Al ₂ O ₃	20-25
	Superficie externa	290-355 m ² /g
55	Volumen de poros (Hg)	0,35-0,45 ml/g
	Densidad aparente	0,58-0,68 g/ml

60 La presente invención utiliza un efecto sinérgico entre la cera Fischer-Tropsch dura virgen y una cera Fischer-Tropsch isomerizada suavemente más blanda en un proceso de mezcla. El concepto de la mezcla de cera Fischer-Tropsch virgen sin tratar (es decir, cera más dura) con cera Fischer-Tropsch isomerizada (es decir, cera blanda) a fin de cumplir especificaciones deseadas es totalmente nuevo. Por consiguiente, pequeñas cantidades de la cera tratada isomerizada más blanda tienen un efecto mayor que lo esperado sobre la dureza de la mezcla. Pueden conseguirse
65 ahorros significativos por tratamiento de sólo una porción de la cera producida por síntesis Fischer-Tropsch para reducir la dureza (aumento del valor de penetración de aguja) y mezclar luego este material con cera Fischer-Tropsch

ES 2 228 835 T5

más dura sin tratar a fin de obtener un producto final con un valor de penetración de aguja deseable así como un valor de opacidad deseado.

5 Ejemplo 1

Preparación de la Cera Fischer-Tropsch

10 Una mezcla de gas de síntesis constituido por hidrógeno y monóxido de carbono ($H_2/CO = 2,0-2,2$) se convirtió en parafinas pesadas en un reactor de Fischer-Tropsch de columna de borboteo en fase de lodo. El catalizador utilizado era un catalizador cobalto-renio soportado por óxido de titanio, descrito previamente en la patente U.S. 4.568.663. La reacción se condujo a aproximadamente 204-232°C, 280 psig, y la alimentación se introdujo a una velocidad lineal de 12 a 17,5 cm/s. El producto de cera Fischer-Tropsch se retiró directamente del reactor en fase de lodo.

15 La distribución de puntos de ebullición de esta cera se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

20 *Distribución de Puntos de Ebullición de la Cera Fischer-Tropsch Virgen*

25	Fracción	Cera del reactor
	PEI-177°C	0,00
	177-260°C	0,70
30	160-371°C	20,48
	371°C+	78,82

35 Ejemplo 2

Fraccionamiento de la Cera Virgen Fischer-Tropsch

40 Una porción de la cera Fischer-Tropsch preparada en el Ejemplo 1 se fraccionó a vacío para producir una fracción que hervía por encima de aproximadamente 441°C.

Ejemplo 3

45 *Hidroprocesamiento de la Cera Virgen Fischer-Tropsch*

Otra porción de la cera Fischer-Tropsch preparada en el Ejemplo 1 se trató sobre el catalizador cobalto/molibdeno soportado por sílice-alúmina descrito en esta memoria en las condiciones siguientes: LHSV = 1,41, temperatura = 348°C, presión del reactor (salida) = 51,0 bar (725 psig) y una tasa de tratamiento con hidrógeno gaseoso de 348 IN/I (1955 pies cúbicos estándar/barril).

50

55

60

65

ES 2 228 835 T5

El producto líquido total de esta operación se fraccionó luego a vacío para producir una fracción que hervía por encima de aproximadamente 413°C. Las condiciones y rendimientos se resumen como sigue en la Tabla 2.

TABLA 2

	Cera Bruta (Sin Tratar)	Cera Isomerizada (Tratada)
LHSV		1,397
Temperatura, °C		348,2
P (salida), bar (psig)		51,0 (725,0)
Tratamiento con H ₂ , lN/l (SCF/B)		381 (2140)
<u>Rendimiento, % p</u>		
C ₁		0,004
C ₂		0,012
C ₃		0,072
i-C ₄		0,135
n-C ₄		0,099
C ₅ -413°C	-----	55,310
C ₅ -441°C	56,69	-----
413°C+		44,368
441°C+	43,31	-----
	100,00	100,000

De este modo se prepararon dos muestras: una fracción 441°C+ de cera Fischer-Tropsch bruta y una fracción 413°C+ de cera hidroisomerizada obtenida por fraccionamiento del producto líquido total de la operación de hidroisomerización y recuperación de un producto de colas pesadas 413°C+.

Mientras que la cera virgen sin tratar producida en el Ejemplo 2 era opaca (blanco brillante) y muy dura (penetración de aguja de 5 dmm a 37,8°C), la cera isomerizada producida en el Ejemplo 3 era translúcida y muy blanda (penetración de aguja de 108 dmm a 37,8°C).

Ejemplo 4

Mezcla

Dado que la cera Fischer-Tropsch virgen producida en el Ejemplo 2 era más dura que muchas de las ceras comercializadas típicamente que tienen un valor de penetración de aguja de, v.g., 7-15 y la cera isomerizada del Ejemplo 3 era más blanda que estas ceras comercializadas típicamente, se formularon una serie de mezclas para preparar ceras con penetraciones de aguja más típicas de las ceras que se encuentran comercialmente en el mercado. La serie de ceras se preparó mezclando la cera bruta 441°C+ con la cera tratada 413°C+. Se obtuvieron datos de penetración de la cera (ASTM D-1321 @ 37,8°C) sobre cada material y mezclas de los mismos. Las fracciones particulares de cera

ES 2 228 835 T5

seleccionadas para el estudio de mezclas descrito en esta memoria no corresponden necesariamente a un grado de cera particular existente habitualmente en el mercado, y los intervalos de ebullición se seleccionaron únicamente para demostrar la prueba de un principio que se define más adelante.

- 5 La Tabla 3 siguiente muestra la penetración de aguja (ASTM D-1321) de mezclas de cera preparadas con las dos ceras descritas en los Ejemplos 2 y 3. La penetración se mide con un penetrómetro, que aplica una aguja estándar a la muestra durante 5 segundos bajo una carga de 100 gramos.

TABLA 3

Propiedades de las Ceras Fischer-Tropsch Mezcladas

Muestra #	% P de la Cera Fischer-Tropsch Virgen (P.E. 441°C+)	% P de la Cera Fischer-Tropsch Isomerizada (P.E. 413°C+)	Penetración de Aguja, ddm a 37,8°C
1	100,0	0,0	5
2	95,0	5,0	9
3	90,0	10,0	15
4	80,0	20,0	20
5	70,0	30,0	25
6	50,0	50,0	35
7	23,3	76,7	64
8	15,5	84,5	78,5
9	10,0	90,0	83,8
10	0,0	100,0	108

Los datos demuestran que el valor de penetración de aguja puede adaptarse por ajuste de las proporciones relativas de cada componente. Más importante, sin embargo, es que los datos indican que el efecto de mezcla no es lineal. Los resultados sorprendentes que se exponen en esta tabla se representan en la Figura 1 en la cual los datos se registran como penetración de aguja en función del contenido de cera isomerizada.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una composición de cera por síntesis de hidrocarburos que comprende:

- 5 (a) formar cera bruta teniendo un color blanco opaco en un proceso de síntesis de hidrocarburos Fischer-Tropsch, usando un catalizador sin desplazamiento y después separar dicha cera bruta en una fracción de cera bruta que hierve por encima de 441°C y que tiene un primer valor de penetración de aguja como se mide por el método ASTM D1321 y un color blanco opaco;
- 10 (b) formar una cera Fischer-Tropsch isomerizada que tiene un valor de penetración de aguja superior que aquello de la cera bruta por hidroisomerización de una cera bruta formado de acuerdo con el paso (a) en condiciones de hidroisomerización, en la presencia de un catalizador que comprende un metal no noble del Grupo VIII en conjunción con un metal del Grupo VI soportado sobre un soporte ácido, y después separar dicha cera isomerizada en una fracción de cera isomerizada que hierve por encima de 413°C, teniendo dicha fracción de cera isomerizada un segundo valor de penetración de aguja, siendo dicho segundo valor de penetración de aguja superior al primer valor de penetración de aguja; y
- 15 (c) mezclar al menos una porción de dicha cera bruta que hierve por encima de 441°C procedente del paso (a) con al menos una porción de dicha fracción de cera isomerizada que hierve por encima de 413°C procedente del paso (b) en una relación de mezcla tal que da como resultado una cera mezclada que tiene un tercer valor de penetración de aguja predeterminado y un color blanco opaco, siendo dicho tercer valor de penetración de aguja mayor que dicho primer valor de penetración de aguja y menor que dicho segundo valor de penetración de aguja.
- 20

25 2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual, durante el paso (b), menos del 10% de los hidrocarburos que hierven por encima de 371°C se convierten en hidrocarburos que hierven por debajo de 371°C.

30 3. El uso de un producto obtenido por el proceso de la reivindicación 1 o 2 en materiales de recubrimiento, cosméticos o velas.

4. El uso de un producto obtenido por el proceso de la reivindicación 1 o 2 en aplicaciones de alimentos y medicamentos.

35

40

45

50

55

60

65

PUNTO DE REBLANDECIMIENTO INCREMENTADO POR MEZCLA DE
CERA ISOMERIZADA CON CERA BRUTA

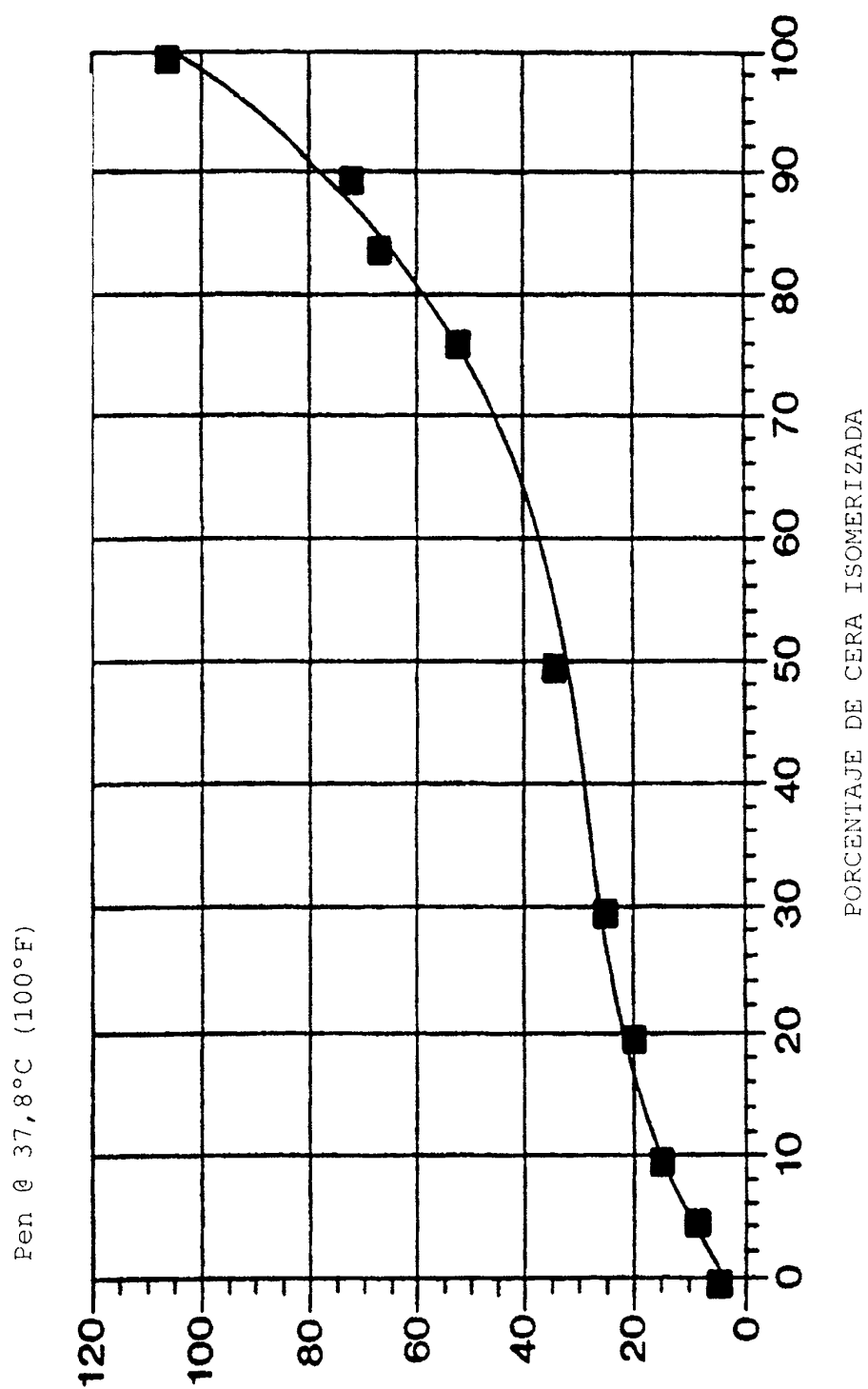


FIG. 1