



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 298 247**

51 Int. Cl.:
C07C 1/04 (2006.01)
B01J 25/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Número de solicitud europea: **01959707 .9**
86 Fecha de presentación : **10.08.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1313686**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2003**

54 Título: **Proceso de hidrogenación de monóxido de carbono.**

30 Prioridad: **01.09.2000 US 653914**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

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: **Daage, Michel, A.;**
Koveal, Russell, John;
Long, David, Chester;
Clavenna, LeRoy, Russell;
Ramanarayanan, Trikur, Anantharaman;
Mumford, James, Dirickson y
Culross, Claude, Clarence

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

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de 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 Dispersado Activo 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 desplazantes o no desplazantes, 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.

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.

25 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.

Particularmente adecuados para la producción de hidrocarburos por la síntesis Fischer-Tropsch a partir de 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 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 amorfo de hierro 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, en particular las conocidas para formación de hidruros metálicos, tales como LaCo_5 , 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.

55 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 conocidos 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 insolubles que poseen actividad catalítica. Estos grupos de metales son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los metales catalíticos residuales 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 para dar 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, a saber al menos 50% de metal, representa un impedimento económico importante para su uso a no ser que pueda implementarse también una tecnología de recuperación de bajo coste. Las personas con experiencia ordinaria en la técnica son sabedoras de que los metales que constituyen los catalizadores DAM, particularmente los 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.

El documento US 5 973 012 describe un proceso para reactivación *in situ* de partículas sólidas de catalizador que comprende hacer pasar una porción de lodo de una masa de lodo a través de una zona de desprendimiento de gas para eliminar las burbujas de gas y luego a través de una zona de reactivación del catalizador en la cual el lodo con contenido reducido de gas se pone en contacto con un gas reactivador y se devuelve el lodo reactivado a la masa de lodo.

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. Asimismo, 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 los metales aumentará significativamente el valor de dicho catalizador. Un proceso de este tipo 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, durante la operación del reactor para producir dichos hidrocarburos, retirar una mezcla de hidrocarburos y una porción del catalizador, 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, con lo cual se retiran sustancialmente las impurezas no metálicas del mismo y formar una escoria de cualesquiera óxidos metálicos refractarios contenidos en ella, eliminar la escoria, en caso de estar presente, enfriar la masa fundida para solidificarla, tratar el sólido para reducir el tamaño de partícula del mismo a un polvo fino de catalizador renovado, preferiblemente por una serie de ciclos de absorción/desorción de hidrógeno; y devolver el catalizador al reactor. La mezcla retirada del reactor puede separarse físicamente por tamaño de las partículas de catalizador y tratarse únicamente las partículas finas de acuerdo con el proceso de la invención.

En otra realización de la invención, el catalizador DAM es un catalizador Raney y se añade un metal lixiviable a la mezcla de hidrocarburos reducida, o a la masa fundida, en condiciones no oxidantes y, después que la masa fundida se ha dejado solidificar y se ha reducido el contenido de sólidos a un tamaño de partícula fino por trituración física, el metal lixiviable se extrae con álcali para producir partículas de catalizador renovadas.

En una realización adicional, la actividad del catalizador DAM puede modificarse durante el proceso por la adición a la masa fundida, o a la mezcla de hidrocarburos reducida, de uno o más metales que promueven la actividad catalítica del DAM. En otra realización, la actividad del DAM, o el DAM modificado como se ha indicado anteriormente, puede aumentarse adicionalmente por oxidación parcial en un lodo a temperaturas bajas para formar un precursor oxidado que se activa subsiguientemente por reducción con hidrógeno gaseoso a temperatura elevada a fin de reformar el catalizador. En otra realización adicional, el DAM renovado o mejorado puede pasivarse antes de su reintroducción en el reactor por tratamiento con monóxido de carbono o monóxido de carbono e hidrógeno en condiciones tales que eviten una descomposición o hidrogenación significativa, respectivamente, de monóxido de carbono. En cualquiera de las realizaciones arriba descritas, la mezcla hidrocarburos/catalizador puede retirarse periódica o continuamente del reactor y reponerse el mismo.

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 una vasija preferida para realización de reacciones de hidrogenación de monóxido de carbono y también para el proceso de renovación o mejora del catalizador de acuerdo con la presente invención. En tales reactores, el catalizador en fase sólida está dispersado o mantenido 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 catalizador 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 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 μm , preferiblemente de 10 a 500 μm , y muy preferiblemente de 20 a 100 μm . Se prefiere el uso de catalizadores con carga metálica alta y/o catalizadores en masa 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, tales como lecho fluidizado, lodo, lecho de borboteo y análogos. En tales reactores de lecho móvil, el catalizador contaminado se retiraría típicamente del fondo de la vasija y el catalizador que se habría renovado o mejorado de acuerdo con el presente proceso se reemplazaría en la parte 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 se convierte aquél catalíticamente en productos líquidos y gaseosos, preferiblemente hidrocarburos líquidos, con condiciones desplazantes o no desplazantes, 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 por regla general a temperaturas de aproximadamente 160°C a 260°C, presiones de aproximadamente 5,07 a 101,33 bar (5 atm a aproximadamente 100 atm), preferiblemente de 10,13 a 40,53 bar (10 atm a 40 atm), y velocidades espaciales del gas de 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 2,1:1 para la producción de hidrocarburos superiores. Esta relación puede variar desde 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, hidrodessparafinado, hidrorrefino y análogos. De modo más riguroso, se hace referencia típicamente al hidrorrefino como hidrotratamiento. 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 cerosos, diversos productos nitrogenados u oxigenados, etcétera. Ejemplos de combustibles líquidos incluyen gasolina, combustible diesel y combustible para turborreactores, mientras que aceite lubricante incluye aceite de automoción, aceite de 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 parafinas C5+-C200 y preferiblemente 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, 5,07-40,53 bar (5-40 atm.) y 100-40.000 V/H/V, expresadas como volúmenes estándar de las mezclas de 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 5.160.456. Con indiferencia de la fuente, el gas de síntesis puede contener 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 propiamente dicho. Los expertos en la técnica son sabedores del hecho de que la desactivación por dichos contaminantes es generalmente reversible y el catalizador puede renovarse por tratamiento con hidrógeno. Sin embargo, una desactivación del catalizador que no puede renovarse puede estar causada por la formación de residuos carbonosos refractarios y/o venenos permanentes tales como azufre, fósforo, haluros y otros contaminantes metálicos.

De acuerdo con la presente invención, el proceso HCS se mejora por un proceso que renueva el catalizador durante la operación del reactor. El proceso se inicia por la retirada del reactor de una mezcla de hidrocarburo, típicamente cera fundida, y una porción del catalizador. Si bien la cantidad de catalizador retirada puede variar dentro de un amplio intervalo, las personas con experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que es necesario que quede cantidad suficiente de catalizador en el reactor para mantener el nivel de producción deseado. Generalmente, desde 0,01% en peso a 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 de una sola vez. En lugar de ello, se retirarán porciones del catalizador en diversas etapas del proceso de la invención en cualquier momento dado de tal manera que, cuando se devuelve una porción al reactor, pueda retirarse una cantidad análoga estimada. Se contempla también en la presente invención retirar y reponer continuamente catalizador mientras el reactor se mantiene en producción. Adicionalmente, dado que un reactor funcionará típicamente durante un periodo de tiempo considerable antes que se acumulen contaminantes suficientes para requerir la implementación del presente proceso, una vez que se calcula que sustancialmente la totalidad del catalizador en un reactor se ha tratado de acuerdo con el presente proceso, puede hacerse funcionar de nuevo el mismo durante un periodo de tiempo análogo antes de reiniciar nuevamente el tratamiento. De esta manera, es posible operar un reactor durante periodos de tiempo prolongados antes que el mismo tenga que pararse para mantenimiento normal y operaciones análogas, lo que constituye una ventaja económica considerable. Si bien sería posible parar el reactor para llevar a cabo el proceso de la invención, no presentaría ventaja alguna hacerlo así, dado que el proceso puede realizarse eficazmente durante la producción.

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, su configuración, y 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. La mezcla retirada del reactor puede tratarse inicialmente por técnicas convencionales, por ejemplo por cribado físico, para separar los finos de las partículas de catalizador remanentes. Aunque los criterios para lo que se clasifica como partículas finas pueden variar con el reactor, generalmente los finos están reconocidos como partículas menores que 10 μm (micrómetros). Estas partículas, que se producen como resultado de las condiciones turbulentas en el reactor, pueden constituir un problema dado que tienden a causar atascamientos en el reactor. El proceso de la presente invención, en virtud de la formación de una masa fundida, puede renovar los finos que en caso contrario se desecharían o se enviarían al fabricante para su refabricación. Las partículas mayores útiles del catalizador separadas de los finos pueden devolverse simplemente al reactor, o pueden mejorarse por oxidación a baja temperatura en fase de lodo como se describe más adelante antes de ser devueltas al reactor.

La mezcla catalizador-hidrocarburos retirada del reactor se trata inicialmente para reducir su contenido de hidrocarburos. Esto puede realizarse por una o más de varias técnicas. Por ejemplo, la separación puede efectuarse por separación centrífuga o mediante gravedad, que permite que el hidrocarburo se decante o se separe por filtración, todo lo cual requiere que los hidrocarburos se encuentren en un estado fluido. La mezcla puede tratarse también con un disolvente o fluido supercrítico que debilita eficazmente la interacción del hidrocarburo con la superficie del catalizador de tal manera que las fases líquida y sólida pueden separarse fácilmente de igual manera. Disolventes adecuados incluyen, por ejemplo, disolventes parafínicos o naftas, alcoholes, y disolventes aromáticos. Fluidos supercríticos incluyen, por ejemplo, dióxido de carbono, parafinas ligeras y ciclopropano. Otro medio de reducción del contenido de hidrocarburos de la mezcla consiste en poner en contacto la misma con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura que es al menos 20°C, preferiblemente al menos 50°C, más alta que la del reactor. La mezcla puede ponerse en contacto también con un gas que contiene oxígeno o vapor de agua a temperatura elevada para reducir eficazmente el contenido de hidrocarburos. Una pluralidad de las metodologías que anteceden para reducir el contenido de nitrocarburos de la mezcla puede utilizarse secuencialmente en cualquier orden.

Una combinación de los pasos arriba descritos es necesaria a menudo debido a que el producto hidrocarbonado es la vez líquido y sólido. Por ejemplo, para una mezcla que contenga de 1 a 50%, típicamente de 2 a 40%, de cera, la separación física, es decir la centrifugación/decantación o filtración para separar el hidrocarburo líquido puede combinarse ventajosamente con tratamiento con un gas que contenga hidrógeno a temperatura elevada a fin de liberar de cera las partículas de catalizador. Típicamente, la presión secundaria sería desde la atmosférica a 68,95 bar (1000 psi), con preferencia desde 0,69 a 27,58 bar (10 a 400 psi). La duración del desencerado se ajusta para producir un contenido residual de carbono inferior a 5% en peso, con preferencia inferior a 2% en peso.

Un medio alternativo para la consecución de una mezcla con contenido reducido de hidrocarburos, o el procesamiento ulterior de la mezcla con contenido reducido de hidrocarburos formada anteriormente es por oxidación del lodo a baja temperatura en la cual la mezcla retirada del reactor, o un lodo de la mezcla con contenido reducido de hidrocarburos en un fluido adecuado se oxida incompletamente a temperatura baja a fin de formar un precursor del catalizador oxidado que comprende una mezcla de especies metálicas y de óxidos. Por temperatura baja se entiende una temperatura inferior a 200°C, preferiblemente inferior a 100°C. Gases oxidantes típicos incluyen, además del oxígeno, ozono y óxidos de nitrógeno, es decir óxido nitroso y óxido nítrico. Pueden utilizarse asimismo oxidantes solubles, los cuales incluyen, sin pretensión de carácter limitante, ácido nítrico diluido, nitratos, por ejemplo nitrato de amonio, peróxido de hidrógeno y per-óxidos o hidroperóxidos orgánicos reconocidos en la técnica. Disolventes preferidos incluyen, por ejemplo, agua, mezclas de agua y disolventes orgánicos, hidrocarburos, particularmente los derivados de la propia síntesis Fischer-Tropsch, o fluidos supercríticos tales como dióxido de carbono, hidrocarburos ligeros en fase líquida, a saber alcanos C3-5, ciclopentano y análogos. Líquidos mixtos preferidos incluyen, sin pretensión alguna de

carácter limitante, mezclas o emulsiones de agua, hidrocarburos y alcoholes inferiores. Después de este tratamiento, las partículas de catalizador se recuperan por separación física, es decir por separación debida a la gravedad o por fuerza centrífuga, seguido por filtración.

De acuerdo con la presente invención, la mezcla de hidrocarburos reducida, o la mezcla tratada por oxidación a baja temperatura del lodo como se ha descrito arriba, se convierte en un precursor de metal o aleación metálica DAM. El primer paso en la conversión consiste en calentar por encima del punto de fusión de al menos uno de los metales en una atmósfera no oxidante, preferiblemente una atmósfera reductora, durante un tiempo suficiente para formar una masa fundida. Las personas con experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que este paso de calentamiento eliminará sustancialmente la totalidad de los contaminantes no metálicos, tales como carbono y azufre, por la formación de compuestos volátiles. Se apreciará adicionalmente que este paso de calentamiento es particularmente ventajoso para catalizadores DAM que están constituidos sustancialmente por el metal o aleaciones del mismo mientras que, en contraste, tales temperaturas serían perjudiciales para catalizadores soportados convencionales dado que su estructura, morfología o integridad física se destruirían irreversiblemente. Cualesquiera óxidos metálicos refractarios presentes pueden separarse o eliminarse como una escoria que flota en la superficie de la masa fundida. Otros contaminantes metálicos reducibles, que incluyen típicamente pero sin carácter limitante hierro y níquel, que pueden haberse depositado en la superficie del catalizador, llegan a redistribuirse en el grueso de la masa metálica fundida durante el paso de calentamiento, reduciendo con ello sustancialmente su concentración en la superficie del catalizador y, por tanto, su efecto perjudicial. Estos metales, en presencia de monóxido de carbono, tienen la capacidad de formar metal-carbonilos que tienen un efecto negativo sobre la eficacia del catalizador. Si está presente una cantidad excesivamente grande de azufre en el catalizador como contaminante, se emplean típicamente metodologías comunes a la industria del acero para mejorar la eliminación del azufre. Dichas medidas incluyen la adición de una escoria básica, por ejemplo, óxido de calcio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio, dolomita o, preferiblemente, silicato cálcico-magnésico. Puede añadirse un mejorador de la fluidez de la escoria, tal como fluoruro de calcio, para mejorar la eliminación del azufre así como la eliminación de los óxidos refractarios. Temperaturas comprendidas en el intervalo de 1500-1600°C pueden mejorar adicionalmente el proceso de purificación.

La masa fundida se enfría y/o se apaga luego por métodos bien conocidos en la técnica para formar una masa sólida que se trata después para reducir el tamaño de partícula de la misma a un polvo fino de catalizador renovado. Para catalizadores DAM derivados de hidruros metálicos, esto se lleva a cabo por ciclos convencionales múltiples de absorción/desorción de hidrógeno. Los expertos en la técnica reconocen que los ciclos de absorción/desorción de hidrógeno aplicados al catalizador de hidruro metálico satisfacen simultáneamente ambos requerimientos por división del mismo en un polvo fino y obtención de un hidruro metálico, correspondiente al catalizador DAM.

En el caso en que el catalizador DAM es un tipo Raney, v.g. un catalizador de cobalto, se añade un metal lixiviable tal como aluminio, titanio, silicio o cinc, preferiblemente aluminio, a la masa fundida en una atmósfera no oxidante y se mantiene la temperatura durante un tiempo suficiente para asegurar la mezcladura concienzuda de la masa fundida. Alternativamente, puede añadirse aluminio metálico a la mezcla retirada del reactor, o a la mezcla con contenido reducido de hidrocarburos y la mezcla resultante se inflama, por ejemplo con una llama de oxígeno o con arco eléctrico, para formar un metal DAM o precursor de aleación metálica y una escoria como se ha descrito arriba, que puede retirarse antes el procesamiento ulterior. En una realización preferida, el metal lixiviable se añade a la mezcla de contenido reducido de hidrocarburos antes de la formación de la masa fundida. Después de la eliminación de cualquier escoria que se haya formado, la masa fundida se enfría o se apaga como anteriormente. El sólido resultante se trata luego por trituración física, es decir machaqueo o molienda, hasta un tamaño de partícula reducido, teniendo típicamente un tamaño de partícula medio de aproximadamente 1 a 500 μm (micrómetros), desde 20 a 150 μm (micrómetros). El metal Raney o catalizador DAM renovado se obtiene luego por extracción del metal lixiviable con álcali, preferiblemente una solución acuosa concentrada de hidróxido de sodio. Cualquiera de los diversos métodos de extracción disponibles en la bibliografía puede utilizarse para separar el metal lixiviable. Cualesquiera finos resultantes del paso de trituración se retiran por separación física, es decir cribado, y pueden reciclarse luego a una masa fundida subsiguiente.

Las partículas de catalizador DAM renovadas tienen una porción importante, a saber superior a 80%, de su actividad original renovada y se devuelven luego al reactor como se ha descrito arriba. Esto puede realizarse por formación de un lodo de las partículas DAM en hidrocarburo líquido, convenientemente la mezcla de hidrocarburos retirada del reactor para iniciar el proceso del cual 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 cualquier combinación de los mismos.

Está dentro del alcance de la presente invención mejorar adicionalmente el catalizador antes de devolverlo al reactor por oxidación a baja temperatura en fase de lodo como se ha descrito arriba para formar un precursor de catalizador oxidado que es una mezcla de especies metálicas y de óxidos. Las partículas de precursor del catalizador oxidadas se tratan para formar de nuevo el catalizador activo por reducción con un gas que contiene hidrógeno a temperaturas de 200 a 600°C, preferiblemente de 300°C a 450°C, muy preferiblemente de 340°C a 400°C. La presión parcial de hidrógeno durante la reducción estaría comprendida entre aproximadamente 1,01 y 101,33 bar (1 a 100 atmósferas), con preferencia desde 1,01 a 40,53 bar (1 a 40 atmósferas). Las partículas de catalizador DAM activas se devuelven luego al reactor.

Está dentro del alcance de la presente invención pasivar las partículas de catalizador renovado o mejorado antes de devolverlas al reactor de síntesis de hidrocarburos. La pasivación puede llevarse a cabo 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 en un grado sustancial. Dichas condiciones, por ejemplo, serían una temperatura inferior a 150°C, con preferencia entre 25°C y 100°C, y una presión inferior a aproximadamente 20,27 bar (20 atm), particularmente entre 1,01 y 10,13 bar (1 y 10 atm). Las personas con experiencia ordinaria en la técnica apreciarán que puede tener lugar cierto grado de descomposición o hidrogenación, respectivamente, del monóxido de carbono cualesquiera que sean las precauciones tomadas por el operador. Así pues, 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 inicial de hidrogenación del monóxido de carbono que los catalizadores similares, pero no pasivados. Este tratamiento de pasivación puede llevarse a cabo sobre catalizadores renovados o catalizadores que se han mejorado como se describirá más adelante. Otros agentes pasivantes incluyen, por ejemplo, trazas de oxígeno o dióxido de carbono.

Está dentro del alcance de la presente invención no sólo renovar el catalizador DAM retirado del reactor, sino modificar y/o mejorar las propiedades del mismo. Esto puede efectuarse por la adición de uno o más metales o compuestos metálicos seleccionados, sin carácter limitante, entre aquéllos que son activos para hidrogenación del monóxido de carbono per se o para promover la actividad o la selectividad del catalizador. Metales adecuados incluyen, por ejemplo, metales del Grupo VIII, Mo, W, Cu, Si, Cr, Ti, Mg, Mn, Zn, Hf, Al, Th y análogos. El metal o compuestos metálicos pueden añadirse antes o después de la formación de la masa fundida como se ha descrito arriba.

El proceso de acuerdo con la invención puede integrarse en una síntesis Fischer-Tropsch para renovar y devolver las partículas del catalizador DAM durante la operación de un reactor o puede utilizarse asimismo como una operación autónoma.

La invención se describe adicionalmente con referencia al trabajo experimental siguiente.

Ejemplo 1

Oxidación de lodo a baja temperatura

Un lodo de catalizador de cobalto Raney constituido por aproximadamente 0,45 kg (1 lb) de Co con agua en el que la relación volumétrica de agua a cobalto era al menos 5:1 se puso en un matraz de fondo redondo. El cobalto Raney se agitó en suspensión con un agitador de vidrio. Se añadieron gota a gota un total de 300 ml de ácido nítrico 0,5N. Durante la adición, la temperatura del lodo se elevó con lentitud hasta aproximadamente 50°C y el pH aumentó hasta aproximadamente 11. Durante la oxidación del catalizador, los iones nitrato se reducen a iones amonio, de lo que resulta el pH básico. La cantidad total de iones nitrato añadida se ajustó con objeto de conseguir un consumo completo del hidrógeno disuelto en el catalizador Raney y el hidrógeno nativo generado por la oxidación ácida del metal. La adición ulterior de ácido nítrico daría como resultado una disminución del pH y la disolución de iones Co en el agua, lo que vendría indicado por un color rosado, que es indeseable. Después de agitar durante 5 minutos, se filtraron los sólidos, se lavaron 4 veces con agua desionizada y se secaron en un horno de vacío a 80°C durante 2 horas. El catalizador oxidado se guardó tal como se produjo.

El análisis termogravimétrico del catalizador demostró que, en contraste con una oxidación completa con aire a 700°C (que produce Co_3O_4 puro), se encontraba una estequiometría de un oxígeno por Co. El catalizador tratado convencionalmente de Co_3O_4 puro tiene una estequiometría de 1,33 oxígeno por Co. El análisis por difracción de rayos X demostró que el catalizador oxidado estaba compuesto de cobalto metálico, CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$ y Co_3O_4 .

Ejemplo 2

Preparación de un Catalizador Oxidado Recubierto de Cera

Este ejemplo describe la preparación de un catalizador que simula la composición de un catalizador que contiene contaminantes importantes que deberían recuperarse de un reactor en fase de lodo que hubiera estado funcionando durante un periodo de tiempo sustancial. Una muestra de catalizador oxidado preparado en el Ejemplo 1 se convirtió en un lodo con cera Fischer-Tropsch caliente y se dejó sedimentar. Al enfriarse, la sección del fondo del cilindro sólido resultante, en la que se había sedimentado el catalizador, se retiró y se fundió de nuevo la cera. La capa delgada de cera que se formó en la superficie se retiró por raspado. Este proceso se repitió dos veces más hasta que no se formó capa significativa alguna de cera en la parte superior del catalizador. El catalizador recubierto de cera contenía 20% en peso de cera, como se midió por aumento de peso.

Ejemplo 3

Eliminación de la Cera del Catalizador Recubierto de Cera

Una muestra del catalizador recubierto de cera preparado en el Ejemplo 2 se trató en corriente de hidrógeno (100 cc/min, 1,01 bar (1 atm)) a 600°C durante aproximadamente 8 horas. El material resultante se transfirió a un

ES 2 298 247 T3

microscopio electrónico en atmósfera inerte. El análisis al microscopio y de composición por Rayos X Dispersivos de Energía demostró que el carbono se separaba eficazmente ($< 0,1\%$ en peso) y el cobalto se reducía a su estado metálico ($< 0,1\%$ en peso de oxígeno). Este ejemplo demuestra que puede recuperarse cobalto metálico puro a partir de un catalizador oxidado, recubierto de cera.

Ejemplo 4

Separación de Óxidos Refractarios

Una muestra de Co_3O_4 y aluminio en polvo se mezcló en cantidades estequiométricas y se introdujo en un crisol. El crisol se introdujo a su vez en un horno y se purgó con argón. La mezcla se inflamó eléctricamente por control remoto para desencadenar una reacción aluminotérmica. La temperatura aumentó con gran rapidez hasta aproximadamente 5.000°F (2.760°C). Al enfriar, se formó un lingote metálico de cobalto puro. En la superficie superior del lingote metálico aparecía una escoria azul de alúmina impurificada con cobalto. El análisis de la composición demostró que el lingote era cobalto metálico puro y que la escoria era una alúmina que contenía menos de 4 ppm de cobalto. Durante el calentamiento intenso, la gran diferencia de densidad entre el cobalto metálico y la alúmina dio como resultado la separación de las dos fases. Este ejemplo demuestra que los contaminantes que forman fases distintas de metal puro o fases de aleación formarán una escoria de baja densidad, que se separará fácilmente de la fase metálica o de aleación.

Ejemplo 5

Preparación Directa de una Aleación CoAl

Una mezcla de Co_3O_4 y catalizador recubierto de cera en una relación de 3:1 se mezcló con una cantidad estequiométrica de aluminio en polvo y se introdujo en un crisol. Bajo un flujo continuo de argón, la mezcla se inflamó eléctricamente por control remoto para iniciar la reacción. La reacción transcurrió con cierto grado de intensidad explosiva, debido a la gasificación rápida de la materia carbonosa presente en la mezcla. Debido al grado de intensidad de la reacción, escapaban algunos productos del crisol, pero no en proporción suficiente para que no pudiera realizarse un análisis de composición y caracterización. Los resultados de dicho análisis indican que se formaba una aleación Co-Al que estaba constituida por un 83,48% atómico de Co y 16,52% en peso de aluminio. No se detectó contenido alguno de carbono. Debido a que se utilizó una cantidad estequiométrica de aluminio, la formación de la aleación CoAl sugiere que algo del oxígeno contenido en el catalizador se consumía como óxidos de carbono, dando con ello como resultado un exceso de Al. Este ejemplo demuestra que un catalizador desactivado que contiene carbono y oxígeno puede convertirse directamente en una aleación Raney.

REIVINDICACIONES

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 que es un Catalizador de Metal Dispersado (DAM) y no está inmovilizado, comprendiendo dicho catalizador uno o más miembros seleccionados del grupo constituido por metales del Grupo VIII y cobre, incluyendo el proceso la renovación del catalizador durante la operación del reactor para producir dichos hidrocarburos por los pasos siguientes:

- a) retirar una mezcla que comprende hidrocarburos y una porción de dicho catalizador del reactor;
- b) tratar dicha mezcla para reducir el contenido de hidrocarburos de la misma;
- c) calentar la mezcla resultante en una atmósfera no oxidante a una temperatura superior a la temperatura de fusión de al menos uno de dichos metales retirando con ello sustancialmente las impurezas no metálicas de la misma y formando una escoria de cualesquiera óxidos metálicos refractarios contenidos en ella sobre la masa fundida resultante;
- d) eliminar la escoria, en caso de estar presente;
- e) enfriar la masa fundida para solidificarla;
- f) tratar el sólido para reducir el tamaño de partícula del mismo a un polvo fino de catalizador renovado; y
- g) devolver el catalizador al reactor.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual la mezcla retirada del reactor se trata para reducir el contenido de hidrocarburos en ella por uno o una pluralidad, en cualquier secuencia, de los pasos siguientes:

Separar por gravedad o centrifugación las partículas de catalizador de los hidrocarburos y decantar los hidrocarburos de la mezcla;

filtrar la mezcla;

tratar la mezcla con un disolvente o fluido supercrítico que debilita la interacción entre las partículas y los hidrocarburos, y separar a continuación las fases líquida y sólida;

poner en contacto la mezcla con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura superior a la requerida para la hidrogenación del monóxido de carbono; y

poner en contacto la mezcla con un gas que contiene oxígeno o vapor de agua a temperatura elevada.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el catalizador contenido en la mezcla retirada del reactor en el paso a) o la mezcla de hidrocarburos reducida resultante del paso b) se oxida incompletamente a baja temperatura en un lodo con un fluido adecuado para formar una mezcla de especies metálicas y oxidadas que se calienta luego en el paso c).

4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 3, en el cual la mezcla se oxida con un oxidante gaseoso seleccionado del grupo constituido por oxígeno, ozono y óxidos de nitrógeno.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso c) la eliminación de los contaminantes de azufre de la mezcla se mejora por la adición a la misma de una escoria básica.

6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en el paso c) la eliminación de los óxidos refractarios de la mezcla se mejora por la adición a la misma de fluoruro de calcio.

7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el tamaño de partícula del sólido formado en el paso e) se reduce por una pluralidad de ciclos de absorción/desorción de hidrógeno.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el catalizador se devuelve al reactor por uno o más de:

formación de un lodo de catalizador con hidrocarburos líquidos e introducción de dicho lodo en el reactor;

formación de una suspensión del catalizador en un gas no oxidante e introducción de dicha suspensión en el reactor; o

transferencia del catalizador al reactor por gravedad o gradiente de presión.

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual, antes de ser devuelto al reactor, se mejora adicionalmente la actividad del catalizador por un proceso que comprende:

formar un lodo de las partículas de catalizador en un líquido adecuado;

poner en contacto el catalizador con un agente oxidante a temperaturas inferiores a 200°C formando con ello un precursor del catalizador oxidado que comprende dichos metales y al menos uno de hidróxidos y óxidos de los mismos, y

reducir dicho precursor del catalizador oxidado con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura superior a 200°C.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual dicho precursor del catalizador oxidado se reduce con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura superior a 300°C.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, que incluye adicionalmente el paso de modificar o aumentar la actividad del catalizador renovado por adición de uno o más metales seleccionados del grupo constituido por Re, Ru, Co, Pt, Pd, Mo, W, Cr, Ni, Mg, Zr, Hf, Mn, Fe, Cu y Ce a la mezcla de hidrocarburos reducida formada en el paso b) o a la masa fundida formada en el paso c).

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

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.

13. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho catalizador DAM se retira y se reemplaza periódicamente durante la operación del reactor.

14. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual dicho catalizador DAM se retira y se reemplaza continuamente durante la operación del reactor.

15. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual las partículas de catalizador retiradas en el paso a) se separan físicamente para separar partículas finas de las mismas y únicamente se procesan dichas partículas finas en el paso b).

16. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual el catalizador DAM es un catalizador Raney, incluyendo adicionalmente dicho proceso los pasos de añadir un metal lixiviable seleccionado del grupo constituido por aluminio, titanio, silicio o cinc a la mezcla de hidrocarburos reducida formada en el paso b) o a la masa fundida formada en el paso c), y el sólido formado en el paso e) se reduce a un polvo fino de catalizador renovado por trituración física para reducir el tamaño de partícula seguido por extracción química o disolución de dicho metal lixiviable.

17. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual, antes de ser devuelto al reactor, se aumenta adicionalmente la actividad del catalizador por un proceso que comprende:

formar un lodo de las partículas de catalizador en un líquido adecuado;

poner en contacto el catalizador con un agente oxidante a temperaturas inferiores a 200°C para formar de este modo un precursor del catalizador oxidado que comprende metales y al menos uno de hidróxidos de los mismos y óxidos de los mismos, y

reducir dicho precursor del catalizador oxidado con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura superior a 200°C.

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 17, en el cual dicho precursor del catalizador oxidado se reduce con un gas que contiene hidrógeno a una temperatura superior a 300°C.

19. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, que incluye adicionalmente el paso de modificación o mejora de la actividad del catalizador renovado por adición de uno o más metales seleccionados del grupo constituido por Re, Ru, Co, Pt, Pd, Mo, W, Cr, Ni, Mg, Zr, Hf, Mn, Fe, Cu y Ce a la mezcla de hidrocarburos reducida formada en el paso b) o la masa fundida formada en el paso c).

20. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 16, en el cual el catalizador renovado se devuelve al reactor por uno o más de:

ES 2 298 247 T3

por formación de un lodo del catalizador con hidrocarburos líquidos e introducción de dicho lodo en el reactor;

formación de una suspensión del catalizador en un gas no oxidante e introducción de dicha suspensión en el reactor; o

transferencia del catalizador al reactor por gravedad o gradiente de presión.

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20, en el cual, antes de ser reintroducido en el reactor, el catalizador se pasiva por:

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

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