



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 301 671**

51 Int. Cl.:

C07C 1/00 (2006.01)

C10G 45/58 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02763757 .8**

86 Fecha de presentación : **27.09.2002**

87 Número de publicación de la solicitud: **1444179**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

54

Título: **Síntesis de hidrocarburos en suspensión con hidroisomerización en fase líquida en el reactor de síntesis.**

30

Prioridad: **06.11.2001 US 992141**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2008

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2008

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: **Wittenbrink, Robert, Jay;**
Mart, Charles, John;
Clark, Janet, Renee y
Feeley, Jennifer, Schaefer

74

Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 301 671 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

Síntesis de hidrocarburos en suspensión con hidroisomerización en fase líquida en el reactor de síntesis.

5 **Fundamento de la descripción**1. **Campo de la invención**

10 La invención se refiere a un procedimiento de síntesis de hidrocarburos en suspensión o papilla, con hidroisomerización de hidrocarburos en el reactor de síntesis. Más en particular, la invención se refiere a un procedimiento de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en suspensión, en el que el líquido de suspensión de hidrocarburo sintetizado es hidroisomerizado en el reactor de síntesis, por reacción con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroisomerización monolítico en un reactor de levantamiento por gas (reactor de tipo *lift*) sumergido en la suspensión al menos parcialmente.

15 **2. Fundamento de la invención**

El proceso de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en suspensión es bien conocido en la técnica y está bien documentado tanto en patentes como en la bibliografía. Este procedimiento comprende hacer pasar un gas de síntesis, que comprende una mezcla de H_2 y CO , por una suspensión reactiva caliente que comprende hidrocarburos sintetizados que son líquidos bajo las condiciones de la reacción de síntesis y en el que está disperso un tipo de catalizador de Fischer-Tropsch en partículas. El H_2 y el CO reaccionan en presencia del catalizador y forman hidrocarburos. El líquido de hidrocarburos es retirado de forma continua o intermitente del reactor de síntesis y enviado a una o más operaciones de mejoramiento situada aguas abajo. Los productos mejorados pueden incluir, por ejemplo, un *syncrude* o crudo sintético, varios combustibles y fracciones de aceite lubricante y ceras. El mejoramiento aguas abajo incluye operaciones de fraccionamiento y conversión, que comprenden típicamente hidroisomerización, en la que se cambia una porción de la estructura molecular de al menos algunas de las moléculas de hidrocarburo. La patente de EE.UU. n° 4.423.625 describe un procedimiento que comprende retirar, bien sea periódicamente o bien continuamente, una porción de la suspensión de catalizador de Fischer-Tropsch en un sistema de reactor en suspensión para la síntesis de Fischer-Tropsch, separar el catalizador del vehículo líquido que se somete a isomerización y craqueo, retornarla parcialmente a la zona del reactor mientras que el resto del producto se desvía a la corriente de efluente desde el reactor de síntesis. Sería una mejora si el líquido de la suspensión de hidrocarburo sintetizado pudiese ser al menos parcialmente hidroisomerizado para reducir sus puntos de vertido y de fusión dentro del reactor de síntesis, para hacerlo más transportable a través de tuberías antes de ser transferido a operaciones aguas abajo, y sin necesidad de una instalación de hidroisomerización distinta.

35 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en suspensión, en el que el líquido de la suspensión de hidrocarburo sintetizado es hidroisomerizado en el reactor de síntesis haciéndolo circular a través de uno o más reactores de tipo *gas-lift* al menos parcialmente sumergido en la suspensión de síntesis, en el que el líquido reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroisomerización, preferentemente un catalizador de hidroisomerización monolítico, para hidroisomerizar el líquido, que después se hace pasar de nuevo al cuerpo de suspensión en el reactor de síntesis. El líquido de la suspensión, que comprende hidrocarburos sintetizados que son líquidos en las condiciones de la reacción de síntesis, comprende en su mayor parte parafinas normales y la hidroisomerización reduce sus puntos de vertido y de fusión, haciéndolo así más bombeable y fluible por los tubos. Por reactor de levantamiento por gas (en adelante denominado "reactor de tipo *lift*") se entiende un reactor dentro del reactor de síntesis sumergido en el cuerpo de suspensión del mismo, y en el que la circulación de la suspensión desde el cuerpo de suspensión circundante hacia arriba y hasta su interior, y de nuevo fuera y al cuerpo de suspensión circundante, se consigue en su totalidad o su mayor parte por la acción de levantamiento del gas de tratamiento con hidrógeno que se hace pasar por él. Por "sumergido en el cuerpo de suspensión" en la práctica de la presente invención se entiende totalmente, o en su mayor parte, sumergido en la misma. El reactor de tipo *lift* puede comprender simplemente un conducto de fluido hueco orientado de forma sustancialmente vertical, tal como un tupo abierto en su cabecera y en su fondo y que contiene un catalizador de hidroisomerización en su interior, junto con medios para inyectar el gas de tratamiento con hidrógeno en su interior. El reactor o los reactores de tipo *lift* pueden ser considerados como una forma de reactor de tubo de levantamiento o ascendente. El proceso comprende poner en contacto suspensión caliente procedente del cuerpo de suspensión, con medios para eliminar del mismo burbujas de gas, y preferentemente tanto las burbujas de gas como los sólidos en partículas, para producir al menos una suspensión con un contenido reducido en burbujas de gas que, junto con un gas de tratamiento con hidrógeno, pasa después a uno o más reactores de tipo *gas lift* en los que el líquido de hidrocarburo de la suspensión está al menos parcialmente hidroisomerizado, y después se pasa de nuevo al cuerpo de suspensión. El catalizador de hidroisomerización situado en el interior del reactor de tipo *gas lift* comprende la zona de hidroisomerización que está rodeada por el cuerpo de suspensión, pero está aislada del contacto directo con la misma. Esto permite hidroisomerizar el líquido de la suspensión (i) dentro del reactor de síntesis y (ii) mientras el reactor de síntesis está produciendo hidrocarburos, pero sin interferir con la reacción de síntesis de hidrocarburos. La concentración de líquido de hidrocarburo hidroisomerizado en el reactor de síntesis sigue aumentando hasta que se alcanzan las condiciones de equilibrio. Cuando el reactor de síntesis alcanza el equilibrio, es posible que el líquido de la suspensión que se retira del mismo comprenda en su mayor parte hidrocarburos hidroisomerizados de punto de vertido reducido. En algunos casos no es necesaria más hidrois-

merización de producto líquido de hidrocarburo retirado del reactor de síntesis. Así, los procedimientos de la presente invención reducirán, y en algunos casos incluso eliminarán, la necesidad de un reactor de hidroisomerización autónomo separado y su equipo asociado, aguas abajo del reactor de síntesis. Si se necesita un reactor de hidroisomerización aguas abajo, será más pequeño que lo que sería si el líquido de hidrocarburo sintetizado que pasa a él no estuviese al menos parcialmente hidroisomerizado. Aunque típicamente todo el líquido de hidrocarburo hidroisomerizado retorna al cuerpo de suspensión circundante en el reactor de síntesis, con el que se mezcla, en algunas realizaciones puede hacerse pasar una porción del líquido hidroisomerizado desde el reactor de tipo *lift*, directamente fuera del reactor de síntesis, a operaciones aguas abajo.

La eliminación de burbujas de gas y preferentemente de burbujas de gas y de sólidos en partículas de la suspensión se sitúa también en el cuerpo de suspensión en el reactor de síntesis y puede comprender los mismos medios o medios distintos. Aunque pueden usarse varios medios de filtración para separar el líquido de la suspensión de al menos una porción de catalizador y de cualquier otra partícula, antes de que pase a la zona de hidroisomerización, en la práctica de la presente invención el uso de medios de filtración puede evitarse usando medios conocidos para la reducción de sólidos de la suspensión que no emplean filtración. Medios simples de eliminación de burbujas y sólidos, adecuados para ser usados con la presente invención y que operan basándose en diferencias de densidad y peso, son conocidos y descritos, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 5.866.621 y n° 5.962.537. Los medios simples de eliminación de burbujas de gas se describen, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 5.382.748, 5.811.468 y 5.817.702. En estas patentes, los medios de eliminación de burbujas de gas y de burbujas de gas y sólidos están sumergidos en el cuerpo de suspensión y comprenden la entrada de suspensión por la parte superior de un tubo descendente o bajante, mientras que los medios simples de eliminación de burbujas de gas están situados en la parte superior de un tubo descendente y el fondo de un tubo de reactivación, que es una forma de reactor de tipo *lift*. En la patente 468 citada antes, a un tubo de reactivación del reactor de tipo *lift* se alimenta una suspensión con un contenido reducido en burbujas de gas, por medio de un tubo descendente sumergido en la suspensión, que vuelve al tubo de reactivación. La eliminación de las burbujas de gas hace que aumente la densidad de la suspensión de forma que la suspensión con contenido reducido en burbujas de gas que pasa del cuerpo de suspensión en el reactor de síntesis al fondo del reactor de tipo *lift*, es más densa que el cuerpo de suspensión circundante. Esto actúa en cierto modo contra la acción de elevación (*lift*) del gas de tratamiento con hidrógeno que pasa al reactor de tipo *lift*. Por consiguiente, en algunos casos se prefiere que la eliminación de burbujas de gas tenga lugar lo más arriba en el cuerpo de suspensión que sea posible, para proporcionar una fuerza impulsora hidráulica por diferencia de densidad, además de la acción de elevación del hidrógeno o del gas de tratamiento con hidrógeno que es pasado o inyectado en la zona de hidroisomerización, para ayudar a la circulación de suspensión hacia arriba a través del reactor de tipo *lift* y fuera del mismo. Tales medios pueden estar situados próximos, o parte de la entrada a un medio o conducto de tubo descendente que pasa la suspensión densificada con un contenido reducido en burbujas de gas o en burbujas de gas y sólidos, hacia abajo y al fondo del reactor de tipo *lift*. La eliminación de burbujas de gas de la suspensión antes de la hidroisomerización reduce también su contenido en CO y vapor de agua, que de no ser así reaccionarían con el hidrógeno de hidroisomerización y también afectarían negativamente al catalizador de hidroisomerización. Un catalizador de hidroisomerización monolítico que tiene canales de flujo de fluido sustancialmente verticales y una mínima área transversal de sólido perpendicular a la dirección del flujo del fluido, reduce al mínimo la pérdida de carga del fluido que fluye hacia abajo y a través de la superficie del catalizador. La eliminación de partículas de catalizador y otras partículas sólidas, tales como partículas de transferencia de calor inertes, desde la suspensión aguas arriba de la zona de hidroisomerización, reduce la erosión del catalizador monolítico, el taponamiento de la zona de reacción de hidroisomerización y también reduce la viscosidad de la fase líquida.

La presente invención comprende un procedimiento de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en suspensión, en el que el líquido de la suspensión de hidrocarburo sintetizado es hidroisomerizado en el reactor de síntesis durante la síntesis del hidrocarburo, circulando la suspensión desde el cuerpo de suspensión del reactor de síntesis hacia arriba y a través de una zona de hidroisomerización, en un reactor tipo *lift* sumergido en el cuerpo de suspensión, en el que el líquido de hidrocarburo de la suspensión reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidroisomerización. La circulación de la suspensión entre el reactor de tubo de descenso y el cuerpo de suspensión se consigue poniendo en contacto una porción de suspensión del cuerpo de suspensión con un sistema de eliminación de burbujas de gas para densificar la suspensión. Al menos una porción del líquido de la suspensión es hidroisomerizada, lo que reduce su punto de vertido. La suspensión hidroisomerizada sale del reactor de tipo *lift* y toda, o la mayor parte de ella, pasa de nuevo al cuerpo de suspensión circundante, con el que se mezcla. Preferentemente el catalizador de hidroisomerización comprende un catalizador monolítico y al menos una porción tanto de sólidos como de burbujas de gas se eliminan de la suspensión antes de que entre en contacto con el catalizador de hidroisomerización. Más específicamente, la invención comprende un procedimiento de síntesis de hidrocarburo, que incluye hidroisomerizar líquido de hidrocarburo producido por la reacción de síntesis mientras el líquido de hidrocarburo está siendo producido a partir de un gas de síntesis, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

a) hacer pasar un gas de síntesis que comprende una mezcla de H_2 y CO a un cuerpo de suspensión en un reactor de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en suspensión, en el que la suspensión comprende burbujas de gas y un catalizador de síntesis de hidrocarburos en partículas, en un líquido de hidrocarburo en la suspensión;

b) hacer reaccionar el H_2 y el CO en presencia del catalizador en condiciones de reacción efectivas para formar hidrocarburos, una porción de los cuales son líquidos en las condiciones de reacción y comprenden el líquido de hidrocarburo de la suspensión;

ES 2 301 671 T3

c) poner en contacto una porción de la suspensión procedente del cuerpo de suspensión, con medios para eliminar burbujas de gas, para formar una suspensión con un contenido reducido de burbujas de gas;

5 d) hacer pasar un gas de tratamiento con hidrógeno y la suspensión con contenido reducido de burbujas de gas, a una zona de hidroisomerización en uno o más reactores de tipo *lift* sumergidos en el cuerpo de suspensión en el reactor de síntesis, en el que el hidrógeno y el líquido de la suspensión de hidrocarburo reaccionan en presencia de un catalizador de hidroisomerización preferentemente monolítico, para formar un líquido de hidrocarburo de punto de vertido más bajo (reducido), y

10 e) hacer pasar la totalidad o una parte del líquido de punto de vertido reducido de nuevo al cuerpo de suspensión circundante.

Breve descripción de las figuras

15 La Figura 1 es un diagrama de flujo esquemático simple de un reactor de síntesis de hidrocarburos que contiene una zona de hidroisomerización en su interior, de acuerdo con una realización de la invención.

20 La Figura 2 es una representación gráfica de la conversión de hexadecano en función de la temperatura en presencia de un catalizador de hidroisomerización monolítico, en un reactor tubular en planta piloto.

La Figura 3 es una gráfica que ilustra la selectividad de la hidroisomerización a hexadecano sobre un catalizador de hidroisomerización monolítico, en un reactor tubular en planta piloto.

Descripción detallada

25 El líquido de suspensión ceroso sintetizado en el reactor comprenderá típicamente hidrocarburos 260°C+ (500°F+), teniendo la mayoría de ellos un punto de ebullición inicial en el intervalo de 343 a 399°C+ (650-750°F+). El punto de ebullición final será al menos 454°C (850°F), preferentemente al menos 565°C (1050°F) e incluso superior 565°C+ (1050°F+). Este líquido comprende también en su mayor parte (más del 50% en peso), típicamente más del 90%,
30 preferentemente más del 95% y más preferentemente más del 98% en peso, de hidrocarburos parafínicos, la mayor parte de los cuales son parafinas normales, y esto es lo que se entiende por "parafínico" en el contexto de la presente invención, en particular cuando el catalizador de síntesis de hidrocarburos comprende un componente catalítico de cobalto. El intervalo de ebullición exacto y la composición en hidrocarburos, vienen determinados por el catalizador y las variables de proceso usadas para la síntesis. Tiene cantidades despreciables de compuestos de azufre y de nitrógeno (p. ej., menos de 1 ppm en peso). Los líquidos de suspensión que tienen estas propiedades y son útiles en el procedimiento de la presente invención se han obtenido usando un proceso de Fischer-Tropsch en suspensión, con un catalizador que
35 tiene un componente catalítico de cobalto. En la práctica de la invención, se prefiere que el catalizador de la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch comprenda un componente catalítico de cobalto o hierro. También se prefiere que la reacción de síntesis tenga un alfa de Schulz-Flory de al menos 0,90, ya que se prefieren hidrocarburos de peso molecular más alto en la mayoría de los casos. Las burbujas de gas en la suspensión comprenden gas de síntesis, productos de la reacción de síntesis en fase vapor y gaseosos tales como hidrocarburos C₁-C₄, y especialmente metano, CO₂ y vapor de agua. El catalizador de hidroisomerización se ve afectado negativamente por el vapor de agua. Por consiguiente, además de densificar la suspensión, la eliminación de las burbujas de gas es también beneficiosa para el catalizador de hidroisomerización aguas abajo.

45 El catalizador de hidroisomerización tendrá tanto una función de hidrogenación/deshidrogenación como una función de hidrocrqueo ácido para hidroisomerizar los hidrocarburos parafínicos normales en el líquido de hidrocarburo de la suspensión. La funcionalidad de hidrocrqueo del catalizador tiene por resultado la conversión de algo del líquido ceroso de la suspensión en un material de punto de ebullición más bajo. La temperatura y presión de hidroisomerización serán sustancialmente iguales que en el reactor de síntesis de hidrocarburos, a menos que se empleen medios para calentar o enfriar la suspensión con contenido reducido de gas que pasa a través del reactor de tipo *lift*. La presión en la zona de hidroisomerización será sustancialmente la misma que en el reactor de síntesis, que es aproximadamente de 5,6 a 41 bares manométricos (80-600 psig). La patente de EE.UU. n° 5.268.344 describe medios para ajustar la temperatura en un tubo de arrastre vertical de reactivación del catalizador sumergido en la suspensión, y estos medios
55 pueden también usarse para ajustar la temperatura en el interior del reactor de tipo *lift* en la práctica de la presente invención. Sin embargo, esto significará que los medios de intercambio de calor en el reactor de síntesis en suspensión usados para eliminar algo del calor exotérmico de la reacción de síntesis, tendrá también que eliminar el calor adicional añadido a la zona o zonas de hidroisomerización, en el caso de adición de calor a esas zonas para aumentar la temperatura de hidroisomerización por encima de la temperatura de síntesis. Esto puede no ser factible o deseable. Así pues,
60 aunque la hidroisomerización se consigue en términos generales a temperaturas de reacción que están en el intervalo de 149 a 482°C (300-900°F), y preferentemente de 288 a 399°C (550-750°F), la temperatura y la presión en un reactor de síntesis de hidrocarburos en suspensión estará típicamente en el intervalo de 160 a 315°C (320-600°F) y de 5,6 a 41 bares manométricos (80-600 psig). La tasa de gas de tratamiento con hidrógeno será de 89 a 890 m³/m³ (500-5000 SCF/B) con un intervalo preferido de 356 a 712 m³/m³ (2000-4000 SCF/B). Por gas de tratamiento con hidrógeno se
65 entiende todo hidrógeno o preferentemente al menos aproximadamente 60% en volumen de hidrógeno y un gas inerte diluyente, tal como argón o metano. Se emplea exceso de hidrógeno durante la hidroisomerización para asegurar una adecuada presión parcial de hidrógeno y para prevenir que cualquier posible CO que quede en la suspensión en ascenso afecte negativamente a la reacción y al catalizador de hidroisomerización. El catalizador de hidroisomerización

comprende uno o más componentes catalíticos de metales del Grupo VIII soportados en un soporte de óxido de metal ácido para dar al catalizador tanto una función de hidrogenación como una función ácida para la hidroisomerización de los hidrocarburos. A las temperaturas de hidroisomerización relativamente bajas, tales como la temperatura en el reactor de síntesis de hidrocarburos en suspensión, el componente metálico catalítico comprenderá típicamente un metal noble del Grupo VIII, tal como Pt o Pd, y preferentemente Pt. Sin embargo, si en la práctica de la presente invención se emplean medios para subir la temperatura en la zona de hidroisomerización a niveles suficientemente elevados, se preferirá típicamente que el componente metálico catalítico comprenda uno o más metales no nobles del Grupo VIII, menos caros, tales como Co, Ni y Fe, que también incluirán típicamente un promotor de óxido de un metal del grupo VIB (p. ej. Mo o W). Al margen del componente de metal del Grupo VIII que se use, el catalizador puede también tener un metal del Grupo IB, tal como cobre, como supresor de la hidrogenólisis. Los Grupos mencionados en el presente texto se refieren a los Grupos que se encuentran en la Tabla Periódica de los Elementos de Sargent-Welch, registrada en 1968 por la Sargent-Welch Scientific Company. La actividad de craqueo y de hidrogenación del catalizador se determina por su composición específica, como es sabido. En una realización preferida, el metal catalíticamente activo comprende cobalto y molibdeno. El soporte o vehículo de óxido ácido puede incluir sílice, alúmina, sílice-alúmina, sílice-alúmina-fosfatos, titanía, zirconia, vanadía y otros óxidos de los Grupos II, IV, V o VI, así como tamices Y, tales como tamices Y ultraestables. Los soportes preferidos incluyen sílice, alúmina y sílice-alúmina y, más preferentemente, sílice-alúmina en la que la concentración de sílice en el soporte en masa (en oposición a la sílice en la superficie) es menor que aproximadamente 50% en peso, preferentemente menos que 35% en peso y más preferentemente de 15 a 30% en peso. Las temperaturas de hidroisomerización más bajas requieren un catalizador más activo y por tanto un soporte más ácido que las temperaturas más elevadas. En tales casos, por ejemplo, un componente del soporte de sílice-alúmina convencional puede no tener la suficiente acidez, y se preferirán alúminas-sílices cristalinas, tales como los tamices beta, en los que la relación de sílice a alúmina está en el intervalo de menos de 50:1 a menos de 20:1. Como es sabido, si el soporte es alúmina, frecuentemente se incorporan al mismo pequeñas cantidades de flúor o cloro para aumentar la funcionalidad ácida. Sin embargo, en el procedimiento de la presente invención, se ha de evitar el uso de halógenos en el catalizador para prevenir el deterioro potencial del catalizador de síntesis de hidrocarburos.

Si en el reactor de tipo *lift* se emplean temperaturas más altas que las del reactor de síntesis, un catalizador de hidroisomerización de metal no noble que es particularmente preferido en la práctica de la presente invención comprende componentes catalíticos tanto de cobalto como de molibdeno, soportados en un soporte de alúmina-sílice amorfa baja en sílice, y lo más preferentemente uno en el que el componente de cobalto es depositado en el soporte y calcinado antes de ser añadido el componente de molibdeno. Este catalizador contendrá de 10 a 20% en peso de MoO_3 y de 2 a 5% en peso de CoO sobre un soporte de alúmina-sílice amorfa en la que el contenido de sílice se encuentra en el intervalo de 20 a 30% en peso del soporte. Se ha encontrado que este catalizador tiene una buena retención de la selectividad y resistencia a la oxidación por los oxidantes que se encuentran típicamente en las alimentaciones cerosas producidas por el proceso de Fischer-Tropsch. La adición de un componente de cobre suprime la hidrogenólisis. La preparación de este catalizador se discute, por ejemplo, en las patentes de EE.UU. n° 5.757.920 y 5.750.819.

La hidroisomerización puede potenciarse usando catalizadores que contienen metales nobles en al menos una zona de hidroisomerización dentro del reactor de tubo descendente, y catalizadores que contienen metales no nobles en al menos otra zona de hidroisomerización dentro del reactor de tubo descendente.

Se conocen catalizadores monolíticos para escapes de motores y para reacciones químicas, como se muestra, por ejemplo, en un artículo de Crynes, *et al.*, "Monolithic Froth Reactor: Development of a novel three-Phase Catalytic System", *ALChE J.*, v. 41, n. 2, p. 337-345 (Febrero 1995). Incluso se ha sugerido un tipo corrugado de catalizador monolítico para la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch (documento GB 2.322.633 A). Básicamente, los catalizadores monolíticos comprenden una estructura de soporte cerámico o metálico de la forma deseada, con un catalizador aplicado a su superficie. El monolito puede ser una espuma metálica o puede ser preparado a partir de la propia composición de catalizador o a partir del soporte del catalizador, p. ej. tamices moleculares, con el metal o los metales catalíticos depositados sobre el soporte de monolito. En este último caso el desgaste del monolito dejará aún catalizador disponible para la reacción de hidroisomerización. Los tamaños de canales preferidos para los monolitos están en intervalo entre mayores que $300\ \mu\text{m}$ y menores que $600\ \mu\text{m}$. Pueden fabricarse catalizadores monolíticos de resistencia muy alta a partir de un fondo de metal sobre el cual se aplica una cerámica adecuada y después el catalizador. El material catalítico puede ser un catalizador acabado que ha sido molido hasta un tamaño de partícula pequeño, se ha preparado en forma de suspensión en un líquido apropiado, tal como agua o un líquido orgánico, y después se ha aplicado la suspensión a la superficie del soporte monolítico en forma de un revestimiento de lavado o sellador, y se ha calcinado. También es posible aplicar una o más aplicaciones de materiales precursores catalíticos al soporte cerámico por impregnación o mojado incipiente, seguido de secado y calcinación. En la práctica de la presente invención, se prefiere un catalizador monolítico que tiene una mínima área transversal perpendicular a la dirección del flujo, para reducir al mínimo la pérdida de carga del fluido que fluye a través de la superficie catalítica. Tales catalizadores no se limitarán a contener canales de flujo de fluido sustancialmente longitudinales y paralelos. Sin embargo, y dado que la pérdida de carga a través del catalizador es importante, esto ha de tenerse en cuenta. Aberturas de tamaño de canal de micrómetros o aberturas del orden de algunos micrómetros no serán suficientemente grandes para esta aplicación, pero serían aceptables aberturas que exceden generalmente los 300 micrómetros. Las formas del catalizador adecuadas para proporcionar una pérdida de carga baja incluyen una estructura en espuma de celdas abiertas, y también pueden usarse configuraciones que tienen una baja área transversal perpendicular a la dirección del flujo del fluido. Tales formas incluirán, por ejemplo, formas estrelladas alargadas, con y sin una pared periférica externa, construcciones corrugadas, con canales longitudinales paralelos a la dirección del flujo del fluido, un panal de abejas que contiene una diversidad de canales de flujo sin barreras sustancialmente paralelos a la dirección del flujo, y similares. Muchas de estas formas

5 pueden ser extruidas a partir de una pasta precerámica, secadas y después quemadas sin cocer o totalmente quemadas hasta el estado final, para proporcionar la base para el material de catalizador. Además, todos o algunos de los catalizadores monolíticos usados en la zona de hidroisomerización puede ser configurados en forma de mezclador estático de baja pérdida de carga, tal como el mezclador estático Kenics® en forma de tiras metálicas ligeramente retorcidas o en forma de espiral. Un catalizador monolítico que tiene esta forma puede prepararse aplicando una cerámica sobre una tira de metal retorcida, y después aplicando o conformando el catalizador sobre la cerámica. La ventaja de esto es proporcionar un mezclado más íntimo del hidrógeno y el líquido y evitar la estratificación de los flujos de gas y de líquido cuando fluyen ascendentemente a través de la zona de hidroisomerización.

10 En la práctica de la presente invención, la zona de hidroisomerización del reactor de tipo *lift* comprenderá preferentemente una diversidad de monolitos dispuestos verticalmente unos sobre otros en la zona de hidroisomerización. Por ejemplo, en el caso de un reactor de tipo *lift* que comprende un conducto alargado y sustancialmente vertical, tal como un tubo, puede disponerse verticalmente o enfilarse una diversidad de monolitos cilíndricos dentro del conducto del reactor de tipo *lift*, para formar la zona de hidroisomerización. El área transversal de los monolitos de catalizador 15 perpendiculares a la dirección de flujo de fluido se aproximará típicamente a la del interior del conducto. Se prefiere que haya espacios verticales entre al menos alguno de los monolitos, para evitar la estratificación del gas y el líquido a medida que fluyen ascendentemente a través de la zona. Más preferentemente, se dispondrá un mezclador estático de baja pérdida de carga, tal como el mezclador estático Kenics®, en el espacio entre al menos algunas de las filas, para asegurar el mezclado y remezclado adecuados del gas de tratamiento con hidrógeno y el líquido en suspensión, a medida que fluyen ascendentemente a través de la zona. Además, como se mencionó anteriormente, algunos o la totalidad de los propios monolitos pueden estar en forma de mezclador estático de baja pérdida de carga, para asegurar un buen mezclado y una baja pérdida de carga. Se prefiere inyectar el hidrógeno o el gas de tratamiento con hidrógeno en la zona de hidroisomerización a través de una diversidad de medios de inyección de gas, separados verticalmente a lo largo de la zona de hidroisomerización. Esto ayudará a asegurar un buen mezclado del fluido ascendente y el hidrógeno. Es más preferido que el hidrógeno sea inyectado en tales espacios aguas arriba de uno o más mezcladores 20 estáticos de baja pérdida de carga en la zona de hidroisomerización, para mezclar el gas inyectado en el fluido ascendente en cada punto de inyección de gas. La invención se entenderá mejor con referencia a las Figuras.

Haciendo referencia a la Figura 1, se muestra un reactor de síntesis de hidrocarburos en suspensión 10 que comprende un recipiente cilíndrico 12 con una línea de alimentación de gas de síntesis 14 en el fondo y una línea de producto gaseoso 16 en la parte superior. Un gas de síntesis que comprende una mezcla de H₂ y CO es introducido en el espacio de pleno 22 en el fondo del recipiente, a través de la línea de alimentación 14, y después es inyectado hacia arriba a través de un medio de inyección de gas ilustrado esquemáticamente por la línea de puntos 18, y en el cuerpo de suspensión 20, que es una suspensión en tres fases que comprende burbujas del gas de síntesis ascendente y vapor y producto gaseoso de la reacción de síntesis, junto con partículas sólidas de un catalizador de Fischer-Tropsch en un líquido de suspensión de hidrocarburos que comprende hidrocarburos sintetizados que son líquidos a la temperatura y presión del reactor. El sistema de inyección de gas adecuado comprende una diversidad de inyectores de gas dispuestos horizontalmente a lo largo de, y extendiéndose a través de, una bandeja o placa horizontal impermeable al líquido y al gas, como se describe, por ejemplo, en la patente de EE.UU. n° 5.908.094. El H₂ y el CO presentes en la suspensión reaccionan en presencia del catalizador en partículas para formar hidrocarburos predominantemente parafínicos, la mayor parte de los cuales son líquidos en las condiciones de reacción, en particular cuando el catalizador incluye un componente catalítico de cobalto. El gas de síntesis que no ha reaccionado y los productos gaseosos de la reacción de síntesis de hidrocarburos ascienden y salen por encima de la parte superior de la suspensión, y al espacio colector de gas 24 en la parte superior del reactor, desde donde son retirados del reactor de síntesis de hidrocarburos como gas de cola (gas *tail*) por la línea 16. Un sistema filtrante sumergido en la suspensión, que se indica simplemente mediante la caja 26, separa los líquidos de hidrocarburo presentes en el reactor de las partículas de catalizador, y hace pasar el líquido de hidrocarburo sintetizado e hidroisomerizado fuera del reactor a través de la línea 28. El filtro 26 puede ser fabricado de metal sinterizado, alambre enrollado y similares, para separar el producto líquido de los sólidos en partículas de la suspensión, y el líquido de la suspensión retirado por la línea 28 se envía típicamente a un posterior tratamiento, o se comercializa como *syncrude* o crudo de síntesis altamente refinado de punto de vertido rebajado. No se muestra el sistema para la retirada de la cabeza y la sustitución del filtro. Se muestra un reactor de tipo *lift* interno 30 como un conducto de fluido hueco vertical, totalmente sumergido en el cuerpo de suspensión 20 circundante, con su parte superior 34 abierta justo por encima de la parte superior del cuerpo de suspensión, de forma que el gas de salida de la hidroisomerización no pase a él. Si se desea, el gas de salida de la reacción de hidroisomerización puede ser recuperado por separado o puede pasar directamente a la línea 16, como se describe en la patente de EE.UU. n° 5.811.363. En la realización que se muestra, se usa una bajante o tubo descendente 40 que reduce el contenido de burbujas, para eliminar burbujas de gas de la suspensión y alimentarla hacia abajo a través del espacio entre la superficie de la pared interna del tubo descendente y la superficie externa de un sistema filtrante 42, que separa las partículas sólidas del líquido de la suspensión. La reducción del contenido de burbujas de gas se consigue mediante un sistema de copa abierta hacia arriba 44 situado en la parte superior de 40 y sumergido en la suspensión. La superficie externa del sistema de filtro es permeable al paso a su través del líquido de la suspensión, pero no de las partículas sólidas de la misma. El líquido de la suspensión reducido en burbujas de gas y en sólidos pasa a través de la superficie externa permeable al líquido del sistema de filtro y a su interior como filtrado, que aún puede poseer algunas burbujas de gas y sólidos en partículas muy finas. Desde el interior del sistema 42, el filtrado pasa después hacia abajo a través del conducto de filtrado y ascendiendo al reactor de tipo *lift* 30. No todo el líquido de la suspensión con el contenido de burbujas de gas reducido atraviesa y pasa al interior del filtro en forma de filtrado. La suspensión restante, conteniendo ahora una concentración más alta de partículas sólidas, sigue bajando hasta el fondo del tubo descendente 40 y sale a la porción inferior del cuerpo de suspensión 20, con el que se mezcla. La velocidad de flujo de una suspensión

ES 2 301 671 T3

reducida en burbujas de gas hacia abajo a través de un tubo descendente vertical puede ser sustancial y, cuando se usa para alimentar el líquido de la suspensión desgasificado al reactor de tipo *lift*, se añade a la velocidad de flujo relativamente elevada creada por la acción de levantamiento del gas de tratamiento con hidrógeno inyectado en el fondo de la zona de hidroisomerización en el reactor de tipo *lift*. En algunos casos esta velocidad de flujo más elevada creada por la combinación del tubo descendente y de la acción de levantamiento del hidrógeno o del gas de tratamiento con hidrógeno, no será necesaria ni deseada. Por consiguiente, el uso de un tubo descendente para alimentar el reactor de tipo *lift* es opcional y queda a discreción del técnico. En un experimento con un reactor de síntesis de hidrocarburos en suspensión de 9 m (30 pies) de altura, usando una simple copa de liberación de gas en la parte superior de un tubo descendente vertical del tipo descrito en la patente de EE.UU. n° 5.382.748, se obtuvo una velocidad de flujo de líquido de 3,6 m/s (12 pies/s) por un tubo descendente de 76,2 mm (3 pulgadas), del que solamente había sido eliminada la mitad del 60% de burbujas de gas. La entrada de líquido 32 del reactor de tipo *lift* está conectada mediante el conducto hueco de fluido 38, al filtro de sólidos 42 situado en el interior del tubo descendente vertical 40. Aunque por comodidad solamente se muestra un reactor de tipo *lift* y el tubo descendente asociado, puede emplearse una diversidad de tales reactores y tubos descendentes en el cuerpo de suspensión. La copa hueca 44, que se abre hacia arriba en la suspensión en la que está totalmente sumergida, comprende un sistema de eliminación de burbujas de gas, para eliminar burbujas de gas de la suspensión a medida que esta fluye a la copa y antes de que fluya hacia abajo en el tubo descendente, y es del tipo descrito en las patentes 748 y 468 mencionadas anteriormente. El sistema 44 está totalmente sumergido en el cuerpo de suspensión y está localizado en la porción superior de la suspensión, para maximizar la altura hidrostática de la suspensión con el contenido de burbujas de gas reducido que entra en 40, y también porque la concentración de catalizador en el cuerpo de suspensión es típicamente la más baja en la parte superior. Unos simples deflectores 46 situados en las proximidades de la abertura del fondo de 40, y separados de ella, evitan que las burbujas de gas suban al tubo descendente e impidan el flujo de suspensión hacia abajo a su través. Aunque solamente se representa un simple sistema 44 de eliminación de burbujas de gas en la parte superior del tubo descendente 40, por razones de simplicidad, se prefiere que tanto las burbujas de gas como los sólidos en partículas sean eliminados de la suspensión, antes de pasar hacia abajo a través de 40. Se prefieren sistemas simples de liberación de gas y sólidos, tales como los descritos en las patentes 621 y 537 mencionadas antes, a sistemas tales como filtros convencionales o sistemas de separación magnética o centrífuga de sólidos, porque no requieren bombas ni un equipo costoso. Estos proporcionan también una altura hidrostática de diferencia de densidad en virtud de la densificación de la suspensión debida a la eliminación de burbujas, para circular la suspensión desde la parte superior del cuerpo de suspensión circundante hacia abajo al tubo descendente, a un filtro 42 y a través del mismo, y después subir al reactor de tipo *lift*. Como se mencionó anteriormente, la suspensión con el contenido de gas reducido y preferentemente reducido en gas y en sólidos, formada en 44, pasa hacia abajo a través del conducto 40 y más allá del sistema de filtro de sólidos 42, que separa los sólidos (o sólidos adicionales si se ha situado un sistema de reducción de sólidos próximo a la parte superior de 40) de la suspensión que pasa hacia abajo a través del interior del tubo descendente. El sistema de filtro 42 es opcional y no se requerirá si se eliminan de la suspensión suficientes sólidos mediante un sistema simple de eliminación de burbujas de gas y de sólidos mencionado anteriormente. La presión hidrostática resultante de eliminar burbujas de gas de la suspensión disminuye por el uso de un filtro de sólidos en el tubo descendente. Un soporte de filtro, ilustrado como una varilla metálica 48, sostiene el sistema filtrante en el tubo descendente y permite retirar el filtro para su mantenimiento o sustitución a través de una abertura o conducto 50. Una placa retirable 54 está unida de forma desmontable a 50 por medio de unos tornillos (no indicados) que atraviesan la brida 52. La suspensión con contenidos de gases y sólidos reducidos que pasa a través del filtro 42, pasa a un conducto de transferencia 38 y sube al interior del reactor de tipo *lift* 30, en el que se mezcla y reacciona con hidrógeno en presencia de una o más secciones o zonas 56 de catalizador de hidroisomerización monolítico, típicamente más de una, que definen la zona de hidroisomerización. El hidrógeno o el gas de tratamiento con hidrógeno es inyectado en el interior del reactor de tipo *lift* por medio de múltiples líneas de inyección de gas de tratamiento con hidrógeno 58, justo aguas arriba de cada sección de catalizador sucesiva situada aguas abajo. Típicamente y preferentemente, la zona de hidroisomerización comprende una diversidad de secciones o zonas de catalizador monolítico, de las que en la Figura se presentan tres a título de ilustración. Cada sección 56 comprende uno o más cuerpos discretos apilados verticalmente unos sobre otros, y espaciados verticalmente de las secciones vecinas para permitir que el gas de hidrógeno de hidroisomerización inyectado aguas arriba de cada etapa se mezcle con el líquido que circula hacia arriba antes de entrar en contacto con la sección de catalizador aguas abajo. El gas de tratamiento con hidrógeno proporciona un efecto de levantamiento para levantar el líquido que circula hacia arriba por el reactor de tipo *lift*. La inyección múltiple del gas de tratamiento con hidrógeno proporciona el mezclado del hidrógeno con el líquido que circula hacia arriba antes de cada una de las tres etapas de hidroisomerización mostradas, y también reduce la estratificación del gas/líquido a un nivel inferior al que tendría lugar si todo el hidrógeno fuese inyectado en el reactor de tipo *lift* en un punto. Durante la hidroisomerización, se consume una parte del hidrógeno. También se muestra en la Figura 1 una diversidad de mezcladores estáticos de baja pérdida de carga 68 separados, tales como mezcladores estáticos Kenics® que comprenden tiras retorcidas de metal en chapa, situadas en el espacio vertical entre cada sección de catalizador. Uno o más de estos mezcladores estáticos está situado aguas abajo de cada punto de inyección de hidrógeno y aguas arriba de la siguiente sección de catalizador sucesiva, para mezclar y remezclar el gas hidrógeno con la suspensión que circula hacia arriba, antes de entrar en la siguiente sección de catalizador. La suspensión hidroisomerizada sale por la parte superior 34 de 30, punto en el que el gas de tratamiento con hidrógeno que no ha reaccionado y los productos de reacción gaseosos se separan del líquido y de cualquier sólido en partículas, pasando hacia abajo el líquido y los sólidos al cuerpo de suspensión 20, con el que se mezclan. Un soporte para las secciones de catalizador y para los mezcladores estáticos, ilustrada en forma de varilla metálica 60, sostiene las secciones de catalizador y mezcladores estáticos en la zona de hidroisomerización del reactor 30 de ascenso, y permite retirarlas para su mantenimiento y sustitución a través de una abertura o conducto 62. Una placa retirable 64 está unida de forma desmontable a 62 por medio de tornillos (no indicados) que atraviesan la brida 66. La cuantía de la hidroisomerización del líquido de hidrocarburos por paso a través del lazo o *loop* variará con el

ES 2 301 671 T3

tipo de catalizador, la magnitud de la superficie catalítica, las condiciones de reacción, la velocidad de flujo o caudal de gas hidrógeno y líquido de hidrocarburos, la cantidad de agua residual y CO que queda en el líquido, si queda algo, la concentración de componentes parafínicos normales en el líquido de hidrocarburos, etc. El líquido de hidrocarburos que fluye fuera de la zona de reacción de hidroisomerización comprende una mezcla de parafinas normales y componentes hidroisomerizados de punto de vertido reducido. Si se desea, una parte de la suspensión hidroisomerizada que fluye hacia arriba puede ser retirada de 30 por medios que no se muestran, y puede pasar al exterior del reactor de síntesis, a instalaciones y tratamientos posteriores.

Se sabe que en un proceso de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch se forman productos de hidrocarburo líquidos y gaseosos poniendo en contacto un gas de síntesis que comprende una mezcla de N_2 y CO con un catalizador de Fischer-Tropsch, en el que el N_2 y el CO reaccionan para formar hidrocarburos bajo condiciones de desplazamiento o de no desplazamiento, y preferentemente bajo condiciones de no desplazamiento, en las que tiene lugar una escasa o nula reacción de desplazamiento del gas de agua, en particular cuando el metal catalítico comprende Co, Ru o una mezcla de los mismos. Los tipos de catalizador para la reacción de Fischer-Tropsch adecuados comprenden, por ejemplo, uno o más metales catalíticos del Grupo VIII, tales como Fe, Ni, Co y Ru. En una realización, el catalizador comprende cantidades efectivas catalíticamente de Co y uno o más de los metales Ru, Fe, Ni, Th, Zr, Hf, U, Mg y La en un material inorgánico de soporte adecuado, preferentemente un material que comprenda uno o más óxidos metálicos refractarios. Los soportes preferidos para catalizadores que contienen Co comprenden titanía, en particular cuando se emplea un proceso de síntesis de hidrocarburos en suspensión en el que se desean productos de hidrocarburo líquidos principalmente parafínicos de peso molecular más alto. Son conocidos los catalizadores útiles y su preparación, y pueden encontrarse ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, en las patentes de EE.UU. n° 4.568.663, 4.663.305, 4.542.122, 4.621.072 y 5.545.674. Los procesos de síntesis de hidrocarburos en lecho fijo, en lecho fluido y en suspensión son bien conocidos y documentados en la bibliografía. En todos estos procesos el gas de síntesis se hace reaccionar en presencia de un tipo adecuado de catalizador de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch, en condiciones de reacción efectivas para formar hidrocarburos. Algunos de estos hidrocarburos serán líquidos, algunos sólidos (p. ej. cera) y algunos gaseosos en condiciones estándar de temperatura ambiente, a una temperatura de 25°C y una presión de una atmósfera, en particular si se usa un catalizador que tiene un componente catalítico de cobalto. Suelen preferirse los procesos de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch porque pueden producir hidrocarburos parafínicos de peso molecular relativamente alto cuando se usa un catalizador de cobalto.

En un proceso de síntesis de hidrocarburos en suspensión, y preferentemente uno realizado bajo condiciones de no desplazamiento, que es el proceso usado en la práctica de la presente invención, la relación en moles del H_2 al CO en el gas de síntesis puede variar ampliamente entre aproximadamente 0,5 y 4, pero la relación en moles de consumo estequiométrico es típicamente aproximadamente 2,1/1. El gas de síntesis que comprende una mezcla de H_2 y CO es inyectado o borboteado en el fondo del cuerpo de suspensión en el reactor de síntesis, en el que el H_2 y el CO reaccionan en presencia del catalizador de síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch en partículas en el líquido de la suspensión, en condiciones efectivas para formar hidrocarburos, una parte de los cuales son líquidos en las condiciones de reacción, y que comprenden el líquido de la suspensión de hidrocarburo. El líquido de hidrocarburo sintetizado se separa de las partículas de catalizador en forma de filtrado por medios tales como una simple filtración, si bien pueden usarse otros medios de separación. Algunos de los hidrocarburos sintetizados son vapor y salen como *overheads* o vapores de cabeza, o como gas de cola o gas *tail*, junto con gas de síntesis que no ha reaccionado y productos gaseosos de la reacción. Algunos de estos vapores de cabeza de hidrocarburos se condensan típicamente al estado líquido y se combinan con el filtrado de líquido de hidrocarburos. Así pues, el punto de ebullición inicial del filtrado variará dependiendo de si algo de los vapores de hidrocarburos condensados se ha combinado con él, o no lo han hecho. Las condiciones de proceso de la síntesis de hidrocarburos en suspensión varían algo dependiendo del catalizador y de los productos deseados. Las condiciones típicas efectivas para formar hidrocarburos que comprenden en su mayor parte parafinas C_{5+} (p. ej. C_{5+} a C_{200}) y preferentemente parafinas C_{10+} , en un proceso de síntesis de hidrocarburos en suspensión, que emplea un catalizador que comprende un componente de cobalto soportado, incluyen, p. ej., temperaturas, presiones y velocidades espaciales horarias de gas en el intervalo de aproximadamente 160 a 315°C (320-600°F) y de 5,5 a 41,3 bares (80-600 psi), y de 100 a 40.000 V/h/V, expresado como volúmenes estándar de la mezcla gaseosa de CO y H_2 (15,5°C; 1,01 bares) (60°F; 1 atm) por hora, por unidad de volumen de catalizador, respectivamente.

Los hidrocarburos que son líquidos en las condiciones de la reacción de síntesis y que comprenden el líquido de la suspensión que es hidroisomerizado por la práctica de la presente invención, son típicamente fraccionados, recibiendo una o más de las fracciones resultantes una o más operaciones de conversión adicionales. Por conversión se entiende una o más operaciones en las que se cambia la estructura molecular de al menos una parte del hidrocarburo, e incluye tanto tratamiento no catalítico (p. ej. craqueo con vapor de agua) como tratamiento catalítico en el que una fracción se pone en contacto con un catalizador adecuado, con o sin la presencia de hidrógeno o de otras sustancias co-reaccionantes. Si está presente el hidrógeno como sustancia reaccionante, tales etapas del proceso se denominan típicamente hidroconversión e incluyen, por ejemplo, hidroisomerización más profunda, hidrocraqueo, hidrorrefinado y un hidrorrefinado más severo denominado hidrotreatment. Ejemplos ilustrativos, pero no limitantes, de productos adecuados formados por mejoramiento incluyen uno o más entre aceite crudo sintético, combustible líquido, olefinas, disolventes, aceite lubricante, industrial o medicinal, hidrocarburos cerosos, o compuestos nitrogenados y oxigenados. Los combustibles líquidos incluyen uno o más entre gasolina para motores, combustible diesel, combustible para turbinas de reacción o *jet fuel*, y queroseno, mientras que el aceite lubricante incluye, por ejemplo, aceites para automoción, reactores, turbinas y para el trabajado de metales. Los aceites industriales incluyen fluidos para perforación de pozos, aceites agrícolas o fluidos para transferencia térmica.

ES 2 301 671 T3

La presente invención se entenderá mejor haciendo referencia a los Ejemplos que siguen.

Ejemplos

5 Ejemplo 1

Cuatro catalizadores de hidroisomerización monolíticos bifuncionales, consistente cada uno de ellos en un componente ácido de craqueo y un componente metálico de hidrogenación/deshidrogenación, fueron preparados usando espuma de alúmina alfa de celda abierta, de forma cilíndrica y disponible comercialmente. Los cilindros de espuma de alúmina eran cada uno de ellos de 12,7 mm (0,5 pulgadas) de diámetro y 25,4 mm (1 pulgada) de longitud. Se usaron dos tamaños de celda distintos, uno que tiene 20 poros cada 25,4 mm (1 pulgada) (ppi o poros por pulgada: pores per inch) y otro que tiene 65 ppi. Los tamaños de poro medios eran aproximadamente 1000 μm y 300 μm . Se usaron dos zeolitas distintas como componentes ácidos, para hacer dos catalizadores de hidroisomerización distintos. Estas zeolitas eran LZY-82 y zeolita beta. Cada zeolita fue impregnada primeramente con 0,5% de Pt usando técnicas estándar de mojado incipiente, se secaron y se calcinaron a 400°C durante 4 horas. Los materiales de zeolita se suspendieron como papilla en agua/ácido acético (5%) y después se aplicaron sobre la espuma de alfa alúmina como revestimiento sellador usando múltiples inmersiones, y a continuación se calcinaron (600°C durante 2 horas). Los cuatro catalizadores monolíticos acabados se resumen en la Tabla 1.

20

TABLA 1

25

Descripción del catalizador	Volumen del monolito x 16.4 cm ³ (pulg ³)	Carga media, g/16.4 cm ³ (g/pulg ³)
Pt/beta (20 ppi)	0,196	1,82
Pt/beta (65 ppi)	0,196	1,78
Pt/LZY-82 (20 ppi)	0,196	1,35
Pt/LZY-82 (65 ppi)	0,196	1,67

30

35

Ejemplo 2

40

45

Estos cuatro catalizadores fueron evaluados en relación con su eficacia para la hidroconversión para hidrocarburos pesados, cerosos, parafínicos, usando hexadecano ($n\text{-C}_{16}\text{H}_{38}$) como alimentación representativa para un líquido de hidrocarburos sintetizado por Fischer-Tropsch. Los experimentos de hidroconversión se llevaron a cabo en una pequeña planta piloto de flujo ascendente, que trabaja a una presión de hidrógeno y una tasa de tratamiento nominal de 51,67 bares mahométicos (750 psig) y 445 m^3/m^3 (2500 SCF/B) con una velocidad espacial horaria en peso (WHSV, por sus siglas en inglés) que se encuentra en el intervalo de 2,3 a 3,1. El grado de conversión se varió ajustando la temperatura entre 204-288°C (400-550°F). Cada reactor se cargó con 5 de los monolitos catalíticos cilíndricos en serie con espumas de alfa alúmina de un clasificación en ppi similar, usada en la parte frontal y trasera de la zona de reacción. Las condiciones de reacción para cada experimento se resumen en la Tabla 2.

50

(Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 301 671 T3

TABLA 2

5	Alimenta- ción	Hexadecano	Hexadecano	Hexadecano	Hexadecano
10	Descripción del catali- zador	0,5% en peso Pt/Beta (20 ppi)	0,5% en peso Pt/Beta (65 ppi)	0,5% en peso Pt/LZY (20 ppi)	0,5% en peso Pt/LZY (20 ppi)
15	Condiciones				
20	WHSV, g/h/g	2,3	2,4	3,1	2,5
25	Temp., °C (°F)	204-260 (400-500)			
30	Tasa H ₂ , m ³ /m ³ (SCF)	445 (2500)			
35	Aliment. g/h	4,1			

Los resultados de los experimentos se muestran en las Figuras 2 y 3. La Figura 2 es una representación gráfica de la conversión de hexadecano en función de la temperatura, usando los catalizadores Pt/Beta. La Figura 3 es una representación gráfica de la selectividad de la conversión de hexadecano en isoparafinas C₁₆ determinada mediante cromatografía de gases, en función de la temperatura del reactor, para los catalizadores Pt/Beta. Los resultados para los catalizadores Pt/LZY-82 no se exponen porque este catalizador era esencialmente inactivo, incluso a la temperatura relativamente alta de 288°C (550°F). Los resultados para los catalizadores Pt/Beta mostrados en la Figura 3 demuestran claramente la conversión del hexadecano en isoparafina. Aunque la actividad de craqueo de los catalizadores era mayor de la deseada, los resultados demuestran sin embargo la eficacia de la hidroisomerización de n-parafinas a isoparafinas, usando un catalizador de hidroisomerización monolítico.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de síntesis de hidrocarburos en suspensión que incluye hidroisomerizar el líquido de hidrocarburos producido en un reactor de síntesis de hidrocarburos en suspensión, en uno o más reactores de tipo *lift* al menos parcialmente sumergidos en el cuerpo de suspensión de dicho reactor de síntesis, mientras está produciendo dicho líquido a partir de un gas de síntesis, y en el que dicho cuerpo de suspensión en dicho reactor de síntesis comprende burbujas de gas y partículas de catalizador de síntesis de hidrocarburos en dicho líquido, comprendiendo dicho procedimiento:
- hacer pasar dicho gas de síntesis que comprende una mezcla de H₂ y CO a dicho cuerpo de suspensión;
 - hacer reaccionar dichos H₂ y CO en presencia de dicho catalizador de síntesis de hidrocarburos en condiciones de reacción efectivas para formar hidrocarburos, una porción de los cuales son líquidos en dichas condiciones de reacción y comprenden dicho líquido de la suspensión;
 - poner en contacto una parte de dicha suspensión procedente de dicho cuerpo de suspensión con medios para eliminar burbujas de gas, para formar una suspensión con un contenido reducido de burbujas de gas;
 - hacer pasar un gas de tratamiento con hidrógeno y dicha suspensión con un contenido reducido de burbujas de gas a una zona de hidroisomerización, y ascendiendo por ella, en dichos uno o más reactores de tipo *lift* en los que reaccionan en presencia de un catalizador de hidroisomerización, para formar un líquido de hidrocarburo hidroisomerizado de punto de vertido más bajo, y en el que dicha suspensión con un contenido de gas reducido sale a través de dichos uno o más reactores de tipo *lift* al menos en parte por la acción de levantamiento de dicho gas de tratamiento, y
 - hacer pasar al menos una parte de dicho líquido de hidrocarburo hidroisomerizado de nuevo a dicho cuerpo de suspensión, con el que se mezcla.
2. Un procedimiento según la reivindicación 1^a, en el que hay más de un reactor de tipo *lift*.
3. Un procedimiento según la reivindicación 2^a, en el que al menos un reactor de tipo *lift* contiene un catalizador de hidroisomerización que contiene metal noble y en el que al menos otro reactor de tipo *lift* contiene catalizador de hidroisomerización de metal no noble.
4. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 3^a, en el que dicho líquido de hidrocarburo de la suspensión es retirado de forma intermitente o continua como líquido producto de dicho reactor de síntesis, mientras está produciendo dicho líquido de hidrocarburo de la suspensión.
5. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 4^a, en el que, además de la eliminación de burbujas de gas, también se elimina de dicha suspensión al menos una parte de dichas partículas de catalizador antes de hacerla pasar a dicha zona de hidroisomerización.
6. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 5^a, en el que dicho catalizador de hidroisomerización comprende un catalizador monolítico.
7. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 6^a, en el que dicho catalizador de hidroisomerización está en forma de monolito.
8. Un procedimiento según las reivindicaciones 6^a o 7^a, en el que dicho catalizador monolítico comprende una diversidad de cuerpos de catalizador monolítico alineados verticalmente en dicha zona.
9. Un procedimiento según la reivindicación 4^a en el que al menos una parte de dicho líquido de la suspensión retirado de dicho reactor de síntesis se hace pasar al menos a una operación de mejoramiento que comprende al menos un fraccionamiento y/o una o más operaciones de conversión.
10. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 9^a, en el que dicho sistema de eliminación de burbujas de gas está sumergido en dicho cuerpo de suspensión.
11. Un procedimiento según la reivindicación 8^a, en el que al menos una parte de dichos cuerpos monolíticos están separados verticalmente en dicha zona de hidroisomerización.
12. Un procedimiento según la reivindicación 11^a, en el que dicho gas de tratamiento con hidrógeno se hace pasar a dicha zona a través de al menos dos sistemas de inyección de gas distintos, separados verticalmente a lo largo de dicha zona, cada uno de ellos aguas arriba de un cuerpo de catalizador monolítico.
13. Un procedimiento según la reivindicación 12^a, en el que se sitúa un sistema de mezclado estático en al menos una parte de dichos espacios entre dichos cuerpos monolíticos.

ES 2 301 671 T3

14. Un procedimiento según la reivindicación 13^a, en el que al menos una parte de dicho hidrógeno se inyecta a dicha zona de hidroisomerización aguas arriba de al menos uno de dichos sistemas de mezclado.

5 15. Un procedimiento según la reivindicación 5^a, en el que dichas burbujas de gas y sólidos en partículas se eliminan de dicha suspensión mediante sistemas de eliminación de burbujas de gas y de sólidos, sumergidos en dicha suspensión en dicho reactor de síntesis.

10 16. Un procedimiento según la reivindicación 15^a, en el que dicha suspensión con el contenido de burbujas de gas reducido se hace pasar a dicho reactor de tipo *lift* por un sistema de bajante o tubo descendente en dicho cuerpo de suspensión.

15 17. Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1^a a 16^a, en el que también se eliminan partículas sólidas de dicha suspensión, antes de que dicho líquido de la suspensión entre en contacto con dicho catalizador de hidroisomerización, y en el que dichas burbujas de gas y dichos sólidos en partículas son eliminados de dicha suspensión mediante un sistema de eliminación de burbujas de gas y de sólidos sumergido al menos parcialmente en dicho cuerpo de suspensión.

20 18. Un procedimiento según la reivindicación 8^a, en el que se sitúa un sistema de mezclado estático en al menos una parte de dichos espacios entre dichos cuerpos de catalizador.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

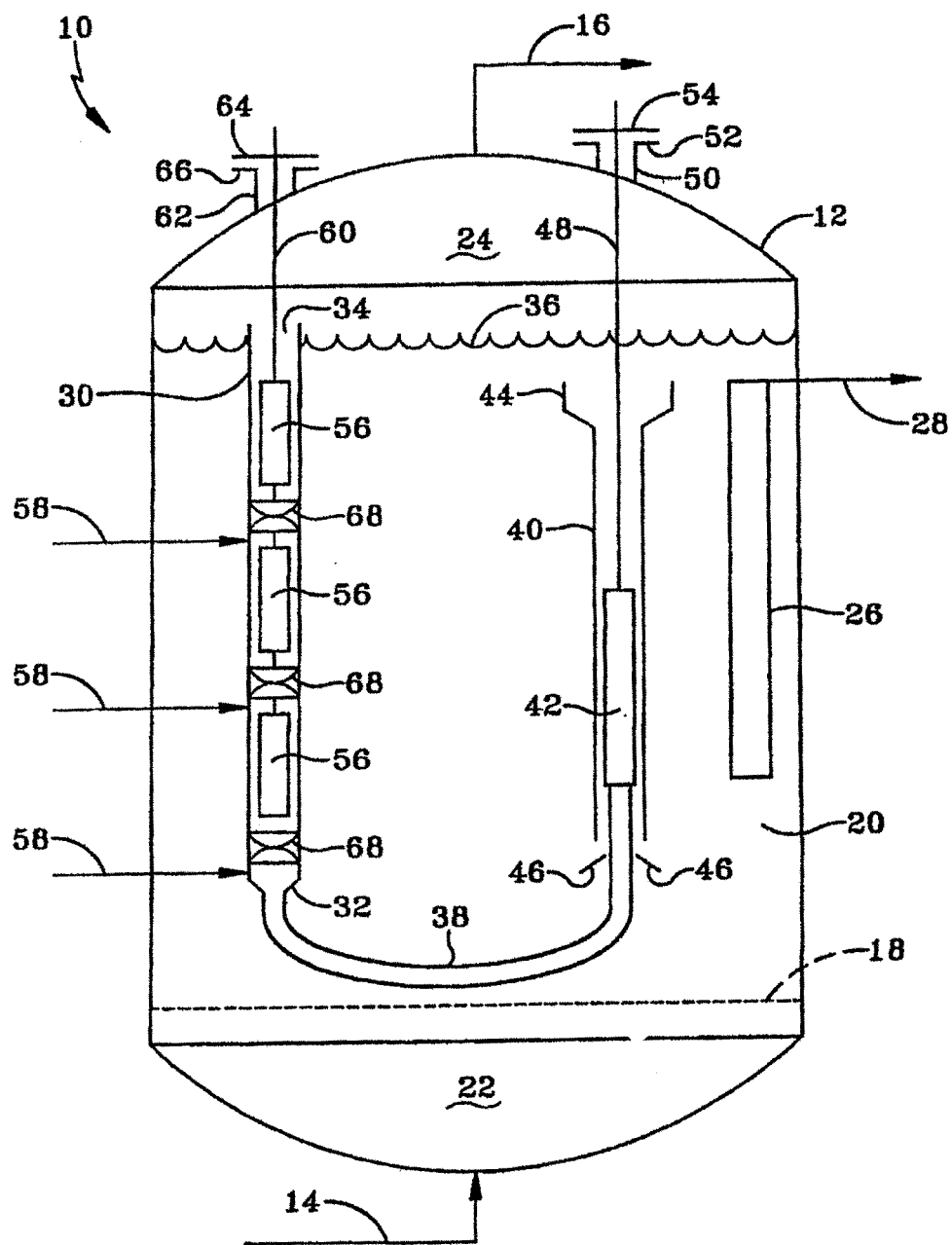


FIG-1

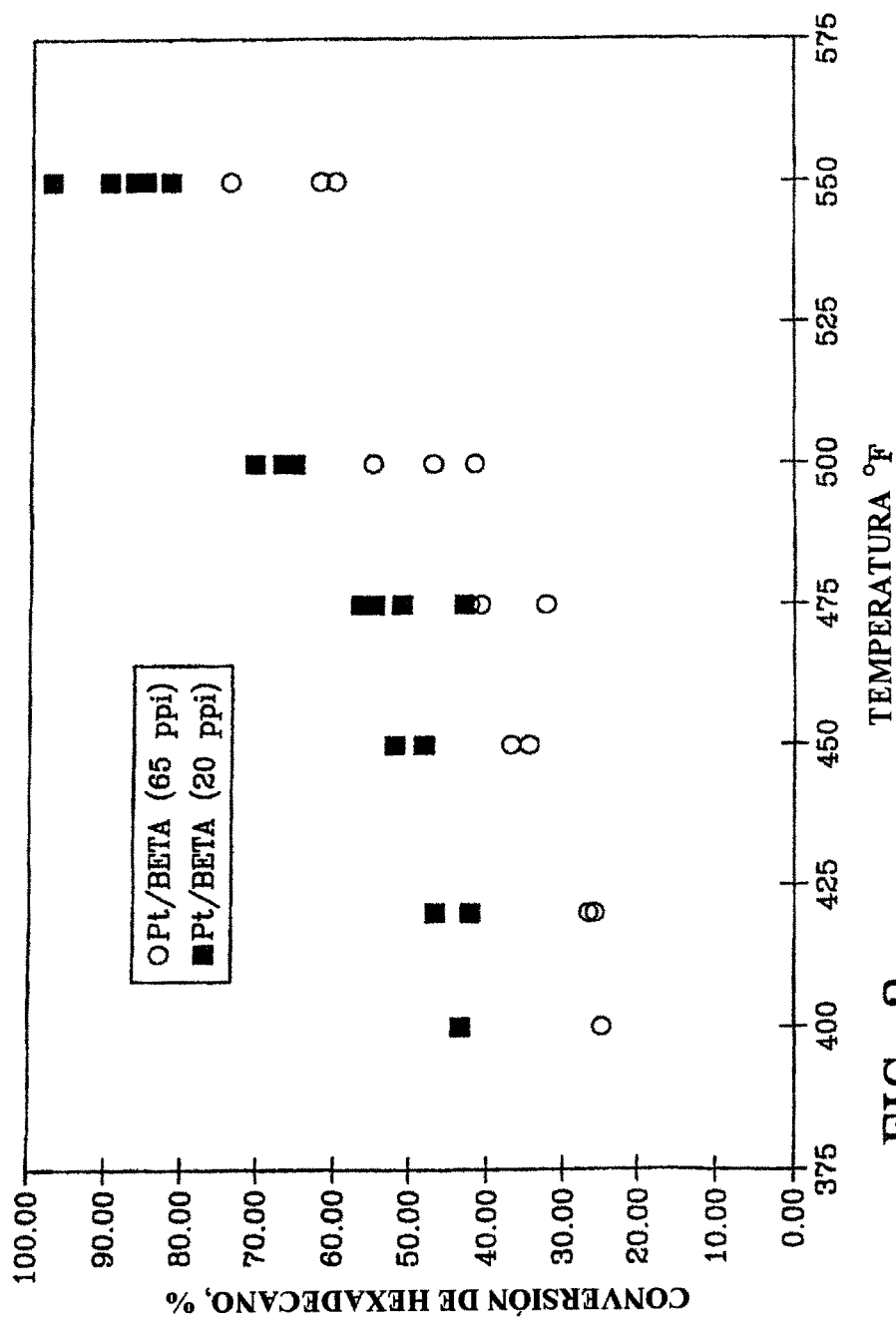


FIG-2

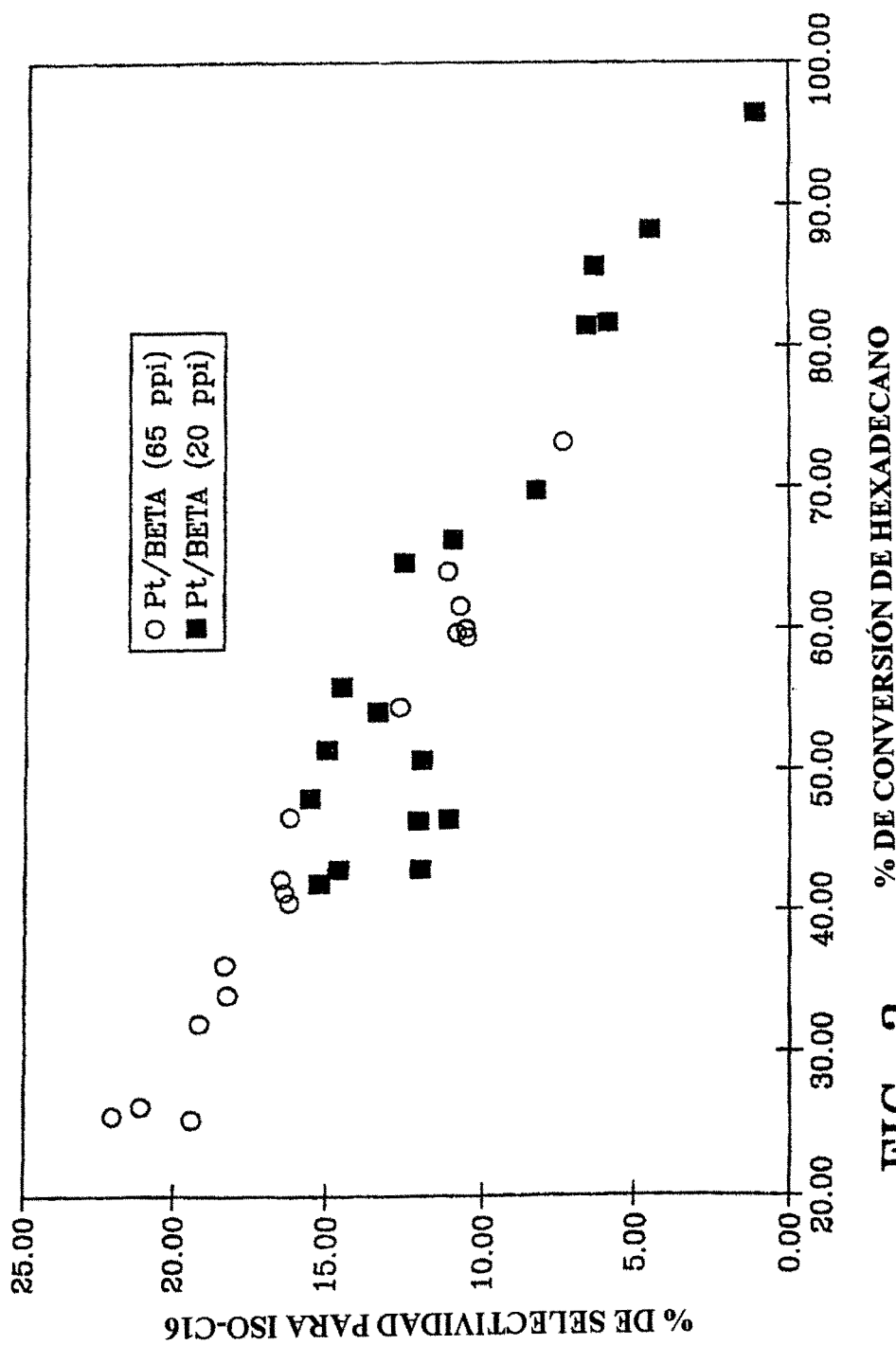


FIG--3