



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 269 293**

51 Int. Cl.:
B01J 31/16 (2006.01)
B01J 23/75 (2006.01)
C07C 1/04 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
B01J 23/74 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01200639 .1**
86 Fecha de presentación : **22.02.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1129776**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2001**

54 Título: **Catalizador a base de cobalto sobre soporte.**

30 Prioridad: **02.03.2000 IT MI00A0409**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **ENI S.p.A.**
Piazzale Enrico Mattei 1
00144 Roma, IT
Institut Français du Pétrole y
ENITECNOLOGIE S.p.A.

72 Inventor/es: **Bellussi, Giuseppe;**
Zennaro, Roberto;
Piccolo, Vincenzo;
Radaelli, Enrico y
Roy-Auberger, Magalie

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 269 293 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).

ES 2 269 293 T3

DESCRIPCIÓN

Catalizador a base de cobalto sobre soporte.

5 La presente invención se refiere a un catalizador a base de cobalto sobre soporte, que puede utilizarse en la reacción de Fischer-Tropsch en un reactor gas-líquido-sólido fluidizado.

10 La actividad de los catalizadores Fischer-Tropsch puede estar influida por todos los factores físicos que afectan la velocidad de la transferencia de masa de los reactivos y productos, entre las diversas fases y la transferencia de calor. Como resultado, puede observarse que en condiciones de régimen de difusión, existe no solamente una velocidad de reacción menor sino también un cambio en la selectividad de los diversos productos, que comprometen el rendimiento del proceso global tanto desde un punto de vista cuantitativo como cualitativo.

15 En una reacción catalítica, los procesos de transferencia de materia del material y de calor entre el fluido y el catalizador dependen del régimen fluidodinámico al que están sometidos los reactivos y los productos de reacción y de la geometría del reactor, es decir del tipo de solución de reactor adoptado.

20 En la síntesis Fischer-Tropsch pueden utilizarse reactores de lecho fijo, reactores de arrastre, reactores de lecho fluidizado, tal como se describe en la patente US nº 4.670.472 (Dyer *et al.*). Más recientemente se preparan sistemas fluidizados gas-líquido-sólido (columna de burbujas en suspensión) para otras soluciones de reactores. Los caudales de los fluidos en estas soluciones deben ser tales que garanticen una suspensión más o menos homogénea del catalizador en el volumen de reacción completo y que faciliten la eliminación del calor producido por la reacción exotérmica, mejorando el intercambio de calor entre la zona de reacción y un intercambiador adecuado introducido en la columna. En cuanto al catalizador se refiere, las partículas sólidas deben tener dimensiones suficientemente grandes como para que se separen fácilmente de los productos líquidos, pero suficientemente pequeñas como para que minimicen las limitaciones de la difusión en el interior de las partículas.

25 Las limitaciones a los procesos de transporte (de materia y/o calor) pueden subdividirse en régimen de difusión externo (o interpartículas) y régimen de difusión interno (o intrapartículas). La entidad del fenómeno ligado a la difusión externa depende de la fluidodinámica y de la geometría del sistema, es decir, de la cantidad y de las características del fluido reactivo y de la zona superficial de la interfase (forma y dimensiones de las partículas de catalizador). Los fenómenos de difusión interna, por otra parte, dependen de la estructura química y morfológica del catalizador (dimensiones del poro, zona superficial, densidad de las zonas activas) y de las dimensiones moleculares de la especie en cuestión.

30 Los reactores multifase de tipo suspensión utilizan generalmente partículas pequeñas de catalizador (20 a 150 μm) que no dan problemas de difusión interna pero pueden someterse a limitaciones de transferencia de masa externa debido a la baja difusión de los gases en el líquido hidrocarbonado y velocidad de fluido relativamente baja. Por el contrario, la conductividad térmica relativamente alta del líquido permite que se ignoren las limitaciones de transferencia de calor externo (J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill Int. D., 1988, cap. 10, pág. 415).

35 Los fenómenos de transporte interno, por otra parte, están ligados a los parámetros morfológicos del material poroso utilizado como portador de la fase activa, que determinan la capacidad de difusión en el interior de la partícula de catalizador. El efecto de las limitaciones de transporte intra-partícula sirve para generar un gradiente de concentración negativo de los reactivos en el interior de la partícula de catalizador que, como efecto final, produce un descenso en la velocidad de reacción.

40 Del mismo modo es posible observar gradientes de temperatura que, debido a una reacción exotérmica, tal como la síntesis de Fischer-Tropsch, crean un aumento de temperatura hacia el centro de la partícula de catalizador que aumenta su velocidad de reacción, por lo tanto, con un efecto contrario a la transferencia de masa, favoreciendo la selectividad a los hidrocarburos ligeros. Asimismo en el caso de las reacciones con una disminución en el número de moles, se producen gradientes de presión totales, capaces de crear corrientes de reactivo hacia el centro de la partícula. Mientras que por una parte, este fenómeno aumenta la difusión de los reactivos hacia el interior del catalizador, por otra parte retarda la difusión de los productos de reacción hacia el exterior.

45 En una reacción multifase tal como la síntesis de Fischer-Tropsch, los procesos de transporte de los reactivos y los productos están condicionados por la presencia del líquido hidrocarbonado producido. Más específicamente, las diferentes difusividades de los reactivos (CO , H_2) en el líquido hidrocarbonado, un factor de aproximadamente 10^3 a 10^4 inferior con respecto a las difusividades en el gas, crean concentraciones bajas de CO hacia el centro de la partícula con un aumento progresivo consiguiente en la relación H_2/CO en el interior del catalizador. Esta condición favorece la formación de hidrocarburos ligeros y de reacciones secundarias en los productos principales. A partir de los estudios presentados en la bibliografía en este campo, puede observarse cómo, para los catalizadores a base de cobalto sobre diferentes soportes utilizados en la síntesis de Fischer-Tropsch, es posible omitir las limitaciones de difusión internas operando con partículas con un diámetro inferior a 200 μm) (Iglesia, *et al.*, *Computer-aided Design of Catalysts*, ED. Becker-Pereira, 1993, cap. 7).

50 En términos más generales, para cualquier reacción catalítica, los fenómenos de transporte interno se vuelven menos importantes con la disminución de la dimensión de las partículas del catalizador. Por ejemplo, para aplica-

ES 2 269 293 T3

ciones en lecho fluidizado o en suspensión, las limitaciones de transporte de calor intra-partícula son generalmente insignificantes (J. M. Smith, "Chemical Engineering Kinetics", McGraw Hill Int. D., 1988, cap. 11, pág. 451).

El caso ideal en el que puede existir una ausencia total de limitaciones de transporte de masa y de calor se representa mediante catalizadores homogéneos. Estos sistemas homogéneos sin embargo no son aplicables en muchos procesos, debido a las dificultades y costes en relación con la separación del catalizador del medio de reacción. Estos costes, de hecho, son con frecuencia mayores que los beneficios que se derivan de la ausencia de las limitaciones de difusión.

Las dimensiones de la partícula de catalizador son por consiguiente de importancia fundamental y deben ser suficientemente pequeñas a fin de evitar las limitaciones al transporte de masa y calor debido a limitaciones de difusión interna y al mismo tiempo suficientemente grandes como para ser fácilmente separables del líquido en suspensión.

La utilización de un reactor en columna de burbujas en suspensión (SBCR) en un sistema multifase gas-líquido-sólido en la síntesis de Fischer-Tropsch está entre las soluciones de reactor preferidas. Más específicamente, en un SBSR, el catalizador se pone en suspensión en un líquido hidrocarbonado, con frecuencia el propio producto de reacción. El gas de síntesis, constituido por CO, H₂, N₂, CO₂, se alimenta por medio de un distribuidor adecuado capaz de generar burbujas de gas dispersadas en el interior de la suspensión. Las burbujas de gas migran hacia arriba hacia la suspensión, estando sometidas a fenómenos de coalescencia y de fractura. De este modo, se crea una amplia distribución de los diámetros de burbuja (3 a 80 mm), lo que determina la mezcla y distribución del catalizador dentro de la columna de burbujas. La eficacia del mezclado, y por consiguiente del grado de dispersión del sólido en el líquido, está ligada principalmente a la suspensión de las burbujas de gas grandes (20 a 80 mm) con una velocidad de aproximadamente 1 a 2 m/s.

Los productos gaseosos se envían hacia la parte superior del reactor y a continuación se procesan externamente, mientras que los productos líquidos se recuperan por filtración del catalizador.

El documento US-A-5.639.798 da a conocer catalizadores que comprenden cobalto sobre soporte en un óxido inorgánico (preferentemente alúmina) activo para la síntesis de Fischer-Tropsch, mientras que el documento US-A-4.413.064 da a conocer un procedimiento de Fischer-Tropsch que utiliza catalizadores de cobalto sobre soporte de alúmina.

A pesar de las ventajas reconocidas en la utilización de un SBCR en la reacción de Fischer-Tropsch (véanse referencias presentes en el documento US-A-5.939.350, col. 2) los aspectos relativos a la filtración son un punto crítico para la utilización del procedimiento en conjunto, debido a las dimensiones reducidas de la partícula media del sólido utilizado. Para facilitar las operaciones de filtración, es necesario por consiguiente utilizar partículas de catalizador que tengan un diámetro suficientemente grande. El límite superior del diámetro de partícula medio depende obviamente de los rendimientos catalíticos obtenidos, que, como se mencionó anteriormente, no deben estar afectados por limitaciones del tipo de difusión, capaces de reducir la eficacia del catalizador con respecto a la que se obtendría en régimen cinético.

El elemento innovador de la presente invención se refiere a la identificación de un portador con características morfológicas adecuadas como para hacerlo apropiado para su aplicación en un reactor gas-líquido-sólido fluidizado (SBCR) capaz de simplificar la fase de separación líquido-sólido como resultado de la dimensión de la partícula favorable del propio portador, y sin influir negativamente en la eficacia del catalizador, debido a limitaciones en el transporte de masa y de calor.

Según esto, la presente invención se refiere a un catalizador a base de cobalto sobre soporte caracterizado porque este portador, preferentemente está constituido por lo menos por el 80% de óxido de aluminio, tiene un diámetro de partícula medio, medido mediante Coulter LS230, comprendido entre 120 y 180 μm , una zona superficial comprendida entre 185 m^2/g y 210 m^2/g , y un volumen de poro mayor de 0,35 cm^3/g , preferentemente superior a 0,40 cm^3/g , medido por el método B.E.T. (Brunauer, Emmett, Teller), estando constituida principalmente la fase activa por >80% de cobalto.

En la forma de realización preferida, el portador principalmente está constituido por óxido de aluminio (>80%) en cualquier composición de la fase seleccionada de entre: eta, gamma, delta, theta, alfa y sus mezclas, en presencia o sin un activador de estabilidad estructural del propio portador tal como Si, Zr, Ta, Zn, Sn, Mn, Ba, Ca, La y Ce. La adición de estos elementos o de sus mezclas se realiza según las técnicas habituales de la técnica conocida mediante la utilización de precursores tales como nitratos, oxalatos, tartratos, haluros, alcóxidos. Por ejemplo, aditivos tales como Si, Ba, Ce, La, Ca reducen la sinterización y retardan la transformación de la fase de la alúmina sin influir en las características porosimétricas de la propia alúmina de partida (R. J. Ferrauto, C. H. Bartholomew en "Fundamentals of Industrial Catalytic Process", Blackie Academic & professional, 1997).

La fase activa de este grupo de catalizadores estaría constituida principalmente por >80% de cobalto en presencia o ausencia o sin un activador de actividad con un efecto diferenciador sobre los rendimientos catalíticos descritos en el estado de la técnica (véase por ejemplo B. Jager, R. Espinoza en "Catalysis Today", 23, 1995, 21-22). Por ejemplo activadores tales como K, Na, Mg, Sr, Cu, Mo, Ta, W y metales de grupo VIII aumentan esencialmente la actividad. Ru, Zr, óxidos de tierras raras (REO), Ti aumentan la selectividad a los hidrocarburos de peso molecular alto. Ru, REO, Re, Hf, Ce, U, Th favorecen la regenerabilidad de los catalizadores de cobalto.

ES 2 269 293 T3

Los catalizadores a base de cobalto de la presente invención se preparan según las técnicas más habituales conocidas por los expertos en la materia, tales como, por ejemplo, intercambio iónico, impregnación con humedad incipiente, precipitación de cobalto, coprecipitación de cobalto y activador, gelificación y mezclado mecánico. En la forma de realización preferida los catalizadores se preparan según la técnica de impregnación por humedad incipiente.

Otro objeto de la presente invención se refiere a un procedimiento de Fischer-Tropsch que comprende la reacción de CO y H₂, opcionalmente diluidos con CO₂ y/o N₂, para dar principalmente hidrocarburos C₅₊, caracterizados porque son transportados en presencia de catalizador de la presente invención descrito anteriormente.

El procedimiento Fischer-Tropsch es un procedimiento bien conocido y las condiciones de reacción están descritas en la bibliografía. Por ejemplo, las temperaturas pueden estar comprendidas entre 170°C y 400°C, preferentemente entre 180°C y 250°C, mientras que las presiones pueden estar comprendidas entre 1 y 100 bares, preferentemente entre 15 y 40 bares. La relación CO/H₂ puede estar comprendida entre 0,5/1 y 4/1, preferentemente entre 1,7/1 y 2,5/1, siendo preferida la relación estequiométrica (aproximadamente 3%). El catalizador de la presente invención se utiliza preferentemente en un reactor con burbujas en suspensión con velocidades espaciales por hora del gas comprendidas entre 4.000 y 20.000.

Los ejemplos siguientes se proporcionan para una mejor comprensión de la presente invención.

Ejemplos

En los ejemplos de la presente invención, se utilizan catalizadores, obtenidos como se describe en el documento EP-A-857.513 en relación con la preparación del precursor catalítico que contiene cobalto solo. En los ejemplos experimentales, se utilizó como portador gamma-alúmina con las características indicadas en la Tabla 1.

TABLA 1

Características morfológicas de los portadores a base de alúmina

PORTADOR (Al ₂ O ₃)	A	B	C	D	E
fase cristalina	gamma	gamma	gamma	gamma	gamma
zona superficial (m ² /g)	170	175	192	120	205
volumen específico del poro (cm ³ /g)	0,43	0,35	0,48	0,25	0,53
distribución media de partículas (µm)	60	65	165	165	165
Abreviatura del catalizador	CAT-A	CAT-B	CAT-C	CAT-D	CAT-E

Todos los catalizadores indicados en los ejemplos están constituidos por 14% en peso de cobalto, preparados por medio de la técnica de humedad incipiente, conocida por los expertos en la materia, de un catalizador a base de alúmina con una solución acuosa de nitrato de cobalto, Co(NO₃)₂·6H₂O. Los catalizadores se utilizan en una prueba de reactividad en un reactor CSTR de 2 litros (reactor con tanque agitado en continuo), alimentado en continuo con una mezcla de CO y H₂ en las condiciones indicadas a continuación:

TABLA 2

Condiciones de funcionamiento de las pruebas catalíticas

Temperatura de reacción	230-240°C
Presión total	21 bares abs.
Relación H ₂ /CO	2/1
Velocidad espacial	1,3-3,0 NI/g _{cat} /h

ES 2 269 293 T3

Descripción de las pruebas catalíticas

Se carga el catalizador, en las cantidades preseleccionadas, en un reactor tubular de lecho fijo y activado por medio de la reacción en hidrógeno ($2.000 \text{ NI/h/l}_{\text{cat}}$) y nitrógeno ($1.000 \text{ NI/h/l}_{\text{cat}}$) a una temperatura comprendida entre 320 y 450°C y a una presión de 1 bar durante 16 horas. El catalizador activado de este modo se transfiere, en ausencia de aire y en una corriente de nitrógeno, al interior de un autoclave agitado (reactor CSTR) que contiene n-parafina fluidificada a una temperatura de 130°C en presencia de una corriente de 30 NI/h de nitrógeno. El sistema de agitación con palas se somete posteriormente a una velocidad de 1.000 rpm y se mantiene en estas condiciones durante 16 horas. Durante esta fase el sistema se lleva a la presión de funcionamiento final de 20 a 30 bares. Al final de esta fase la mezcla de reactivos constituida por H_2 y CO se introduce en una relación estequiométrica de $2:1$ mediante la introducción progresiva de CO-H_2 y la reducción del aporte de N_2 . La operación se completa en un intervalo de tiempo de 4 horas a una temperatura de 130°C como se indica en la Tabla 3.

TABLA 3

Condiciones de aporte en la fase de activación

Tiempo (horas)	Caudal de H_2 ($\text{NI/h/l}_{\text{cat}}$)	Caudal de CO ($\text{NI/h/l}_{\text{cat}}$)	Caudal de N_2 ($\text{NI/h/l}_{\text{cat}}$)
0	330	165	1.170
2	770	385	500
4	1.117	558	0

Al final de esta fase de activación, el sistema demuestra que está totalmente sin diluyente gaseoso (N_2) y en las condiciones de presión, velocidad espacial, relación H_2/CO indicadas en la Tabla 2. Se eleva a continuación la temperatura a la temperatura de reacción en aproximadamente 15 horas. El nivel del líquido en el interior del reactor se mantiene automáticamente constante por medio de un sistema de regulación basado en la diferencia de presión entre la cabeza y el fondo del autoclave. Se eliminan las ceras producidas en el reactor mediante un sistema de filtración, capaz de retener el catalizador y se almacena a una temperatura de 150°C . El gas efluente del reactor pasa a través de dos trampas en serie a una temperatura respectiva de 30°C y 0°C . El gas que sale de las trampas pasa a través de un medidor y un sistema de muestras posterior para análisis cromatográfico de bases. En el efluente sólido y líquido se analizan con cromatógrafo de gases adecuado para la cuantificación total.

Para normalizar los datos de actividad catalítica de las diversas pruebas con respecto al contenido de cobalto real, el rendimiento de los productos que contienen carbono (hidrocarburos y CO_2) se utiliza como parámetro de comparación, normalizado para los moles reales de cobalto presente en el catalizador y la unidad de tiempo: definida como CoTY (rendimiento cobalto-tiempo) = moles de CO transformados/moles de Co totales/hora.

Ejemplo 1

(Comparativo 1)

El catalizador CAT-A sobre soporte de Al_2O_3 de tipo A se caracteriza por los parámetros morfológicos siguientes: fase cristalina gamma, zona superficial igual a $170 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen específico de poro de $0,43 \text{ cm}^3/\text{g}$, distribución media de partículas de $60 \mu\text{m}$.

Las pruebas de actividad catalítica realizadas con el catalizador anterior pueden considerarse que son el caso básico para el que es posible obtener datos de actividad catalítica intrínseca ignorando las limitaciones de naturaleza difusa. Los datos de actividad catalítica obtenidos a dos temperaturas diferentes están indicados en la Tabla 4.

Ejemplo 2

(Comparativo 2)

El catalizador CAT-B sobre soporte de Al_2O_3 de tipo B se caracteriza por los parámetros morfológicos siguientes: fase cristalina gamma, zona superficial igual a $175 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen específico de poro de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$, distribución media de partículas de $65 \mu\text{m}$. Los datos de las pruebas de actividad catalítica obtenidos en un GHSV diferente y la relación H_2/CO se indican en la Tabla 5.

ES 2 269 293 T3

Ejemplo 3

(Comparativo 3)

5 El catalizador CAT-B sobre soporte de Al_2O_3 de tipo B se caracteriza por los parámetros morfológicos siguientes: fase cristalina gamma, zona superficial igual a $175 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen específico de poro de $0,35 \text{ cm}^3/\text{g}$, distribución media de partículas de $65 \mu\text{m}$.

10 Las pruebas de actividad catalítica se diferencian de las del Ejemplo 2 en las condiciones de funcionamiento y cantidad de catalizador diferentes. Los datos se indican en la Tabla 6.

Ejemplo 4

15 El catalizador CAT-C sobre soporte de Al_2O_3 de tipo C se caracteriza por los parámetros morfológicos siguientes: fase cristalina gamma, zona superficial igual a $192 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen específico de poro de $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$, distribución media de partículas de $165 \mu\text{m}$. Los datos de la actividad catalítica se indican en la Tabla 7.

Ejemplo 5

20 (Comparativo 5)

El catalizador CAT-D sobre soporte de Al_2O_3 de tipo D se caracteriza por los parámetros morfológicos siguientes: fase cristalina gamma, zona superficial igual a $120 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen específico de poro de $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$, distribución media de partículas de $165 \mu\text{m}$.

25 Los datos de la actividad catalítica se indican en la Tabla 8.

Ejemplo 6

30 El catalizador CAT-E sobre soporte de Al_2O_3 de tipo E se caracteriza por los parámetros morfológicos siguientes: fase cristalina gamma, zona superficial igual a $205 \text{ m}^2/\text{g}$, volumen específico de poro de $0,53 \text{ cm}^3/\text{g}$, distribución media de partículas de $165 \mu\text{m}$, presencia de 1,5% en peso de SiO_2 .

35 Las pruebas de actividad catalítica se caracterizan por la utilización de un catalizador sobre un soporte de alúmina que contiene 1,5% en peso de SiO_2 . Los datos de la actividad catalítica se indican en la Tabla 9.

Ejemplo 7

40 *Efecto de la dimensión de la partícula de catalizador sobre la separación líquido-sólido*

Es sabido que con un aumento en el diámetro de partícula es más fácil y más económico separar un sólido de un líquido.

45 La Figura 1 (tomada de W. Leung, Industrial Centrifugation Technology, McGraw-Hill Inc., marzo de 1998), presenta una clasificación de un equipo de separación sólido-líquido, de tipo de pared sólida, en relación con el tamaño de partícula. El equipo se clasifica según dos principios de funcionamiento diferentes: decantación dinámica (en el que la aceleración producida en las partículas es importante), y decantación estática (en el que las características de la superficie del decantador es importante). En la Figura 1 puede observarse que, con un aumento en la dimensión de la partícula, la aceleración gravitatoria requerida (número R) o la superficie requerida, disminuye respectivamente. La disminución del número R significa la reducción de la velocidad de rotación y por consiguiente el ahorro de energía. La disminución de la superficie significa la reducción de las dimensiones del aparato. La Figura 2 (tomada de W. Leung, Industrial Centrifugation Technology, McGraw-Hill Inc., marzo de 1998) presenta una clasificación del equipo de separación sólido-líquido, de tipo filtración, en relación con el tamaño de partícula. El equipo se clasifica según dos principios de funcionamiento diferentes: filtración a presión (en el que la diferencia de presión ejercida entre la corriente arriba y la corriente abajo del filtro, es importante) y la centrifugación con filtración (en el que la aceleración inducida en las partículas es importante). En la Figura 2 puede observarse que, con un aumento en la dimensión de la partícula, existe una disminución en la presión requerida o en la aceleración gravitatoria requerida (número R), respectivamente. Disminuir la presión, o el número R, significa reducir el trabajo requerido y por consiguiente ahorro de energía.

60 La Figura 3 (tomada de una publicación comercial de Dorr-Oliver, The DorrClone Hydrocyclone, boletín DC-2, 1989) presenta los intervalos de utilización de hidrociclones comerciales en dimensiones diferentes en función de la capacidad de RPM, la pérdida de la presión de funcionamiento y la dimensión de las partículas. Un hidrociclón es un aparato estático que aprovecha la diferencia de densidad entre el sólido y el líquido y la fuerza centrífuga inducida, para separar partículas sólidas del fluido en el que están en suspensión. Con relación a una capacidad de $680 \text{ m}^3/\text{h}$ de una suspensión sólido-líquido que debe tratarse, igual a aproximadamente 3.000 RPM (gravedad específica del sólido: 2,7, concentración del sólido: 25% en peso y eficacia de separación: 95%), puede observarse que al aumentar el tamaño de partícula de las partículas sólidas, es posible utilizar un número menor de hidrociclones, pero con un diámetro mayor, según la Tabla 10:

ES 2 269 293 T3

TABLA 10

Diámetro de partícula	Diámetro de hidrociclón	Capacidad total/capacidad de un solo hidrociclón	Nº de hidrociclones requeridos	Pérdida de carga (psig)
5 μm	10 mm	3.000/0,9	3.333	40
44 μm	3 pulgadas (76 mm)	3.000/20	150	10
100 μm	24 pulgadas (610 mm)	3.000/700	4	5
150 μm	48 pulgadas (1.219 m)	3.000/3.000	1	5

De la Tabla 10 anterior, puede apreciarse claramente que en el paso de las partículas sólidas de 5 μm a partículas de 150 μm , el número de hidrociclones pasa a ser de 3.000 a 1. Esto permite una enorme reducción del coste por dos razones: la primera es que se reduce el número de hidrociclones requeridos, la segunda es que se reduce la dificultad de construcción, que aumenta con la disminución del diámetro del hidrociclón.

Consideraciones del Ejemplo 7

El Ejemplo 7, descrito anteriormente tiene por objeto demostrar que:

Como para favorecer la unidad de separación líquido/sólido es preferible operar con partículas sólidas con un diámetro medio mayor, por ejemplo mayor de 100 μm (de hecho, con un aumento del diámetro de partícula con la misma concentración de sólido, el volumen requerido por la etapa de separación y también la dificultad de construcción se reducen), con los catalizadores no incluidos en el alcance de la presente invención, no sería ya posible operar sin limitaciones internas de control de difusión. La utilización de un catalizador sobre soporte en partículas con características morfológicas identificadas en la presente invención, permite una reducción del peso de separación sin poner en riesgo la eficacia del catalizador.

Exposición en los ejemplos 1 a 6

La utilización de un catalizador sobre soporte en partículas a base de alúmina con un diámetro medio comprendido entre 70 y 250 μm , una zona superficial superior a 175 m^2/g , un volumen de poro mayor de 0,35 cm^3/g , permite que los rendimientos catalíticos que se obtienen sean comparables, si no mayores que los obtenidos con catalizadores análogos constituidos por un portador de alúmina con dimensiones de partícula media menores, por lo tanto potencialmente menos afectados por los problemas morfológicos externos del intervalo anterior.

El Ejemplo 4 demuestra cómo, con el CAT-C caracterizado por un portador con parámetros morfológicos (dimensión de partícula media de 165 μm , una zona superficial de 192 m^2/g , un volumen de poro específico de 0,48 cm^3/g) dentro del intervalo de la presente invención, se obtienen valores mayores de CoTY (Tabla 7, prueba -a-) que los obtenidos con el catalizador comparativo CAT-A (Tabla 4, prueba -a-) en condiciones de reacción análogas. Sorprendentemente con el CAT-C, la selectividad para CH_4 es inferior que en el caso descrito en el ejemplo comparativo: CH_4 (%C) = 8,90 para CAT-C y CH_4 (%C) = 10,32 para el CAT-A, mientras que la productividad para C_{5+} líquidos es superior: $\text{ProdC}_{5+} = 203 \text{ g/h/kg}_{\text{cat}}$ para el CAT-C y $\text{ProdC}_{5+} = 151 \text{ g/h/kg}_{\text{cat}}$ para el CAT-A. Esto indica claramente que CAT-C de la presente invención favorece la formación de productos hidrocarbonados con un peso molecular mayor, proporcionando de este modo una ventaja adicional para los procesos de transformación de producto de la síntesis Fischer-Tropsch (p. ej. hidroisomerización, hidrocraqueo). La selectividad al metano además puede limitarse más reduciendo ligeramente la relación H_2/CO en el aporte, como demuestra la prueba -b- en la Tabla 7. Para obtener análogos niveles de CoTY, es necesario aumentar la temperatura del catalizador A comparativo a 235°C (véase Tabla 4, prueba -b-, en comparación con la Tabla 7). Estas condiciones sin embargo, aun cuando producen una conversión aumentada de los reactivos y por consiguiente de CoTY, no favorecen la selectividad al metano y la productividad para los líquidos.

El Ejemplo 5 (Tabla 8) demuestra cómo la utilización de portadores de alúmina con un diámetro de partícula medio de 165 μm no es eficaz cuando los demás parámetros morfológicos no están comprendidos en el intervalo indicado en la presente invención. De hecho, con el catalizador CAT-D comparativo, los rendimientos catalíticos son mucho menores que en el caso representado por el Ejemplo 4 (CAT-C). Los valores CoTY no exceden de 3,7 h^{-1} con una productividad para C_{2+} y C_{5+} de aproximadamente 110 y 75 $\text{g/h/kg}_{\text{cat}}$, respectivamente, es decir del 43% y 37% respectivamente de la productividad obtenida con el catalizador CAT-D.

ES 2 269 293 T3

Los Ejemplos 2 y 3 indicados en las Tablas 5 y 6 representan dos pruebas experimentales diferentes realizadas con el CAT-B comparativo, caracterizadas por un portador constituido por partículas con un diámetro medio igual a 65 μm , una zona superficial de 175 m^2/g y un volumen de poro específico de 0,43 cm^3/g . Los rendimientos catalíticos obtenidos con este catalizador son aún menores que los obtenidos con el catalizador sobre soporte de alúmina C (CAT-C). Más específicamente, el caso que es representativo de la presente invención demuestra ser más activo ($\text{CoTY} > 7,0 \text{ h}^{-1}$) incluso si se adoptan las velocidades espaciales mayores (GHSV).

El Ejemplo 6 (Tabla 9) se refiere a una prueba catalítica realizada con el catalizador CAT-E, representativo de la presente invención y obtenido por deposición de cobalto sobre un portador constituido por 98,5% en peso de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 1,5% en peso de SiO_2 . El CoTY de 6,2 h^{-1} obtenido con un GHSV igual a 1,85 h^{-1} indica una actividad mayor desde el punto de vista de la conversión molar por hora por mol de Co con respecto al CAT-B. De hecho, los valores de CoTY obtenidos con el CAT-B a velocidades espaciales inferiores (Tablas 5 y 6), $\text{CoTY} = 5,2 \text{ h}^{-1}$ para $\text{GHSV} = 1,35 \text{ h}^{-1}$ y $\text{CoTY} = 4,2 \text{ h}^{-1}$ para $\text{GHSV} = 1,5 \text{ h}^{-1}$, indican que el CoTY disminuye con un aumento en la velocidad espacial. En cuanto a las selectividades al metano se refiere, se obtienen valores de aproximadamente 8% con el CAT-E.

TABLA 4

Catalizador comparativo CAT-A

PRUEBA	- a -	- b -
Portador	A	A
Zona superficial (m^2/g)	170	170
Volumen de poro específico (cm^3/g)	0,43	0,43
Distribución media de partículas (μm)	60	60
Cantidad de catalizador (g)	46,80	46,50
GHSV ($\text{NI}/\text{g}_{\text{cat}}/\text{h}$)	2,35	2,35
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	230	235
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H_2/CO real	2,00	2,00
Conversión de CO (%)	48,3	55,0
Conversión de H_2 (%)	54,4	58,6
CoTY (moles de CO conv/h/moles de Co)	6,9	7,9
Producción media de H_2O (g/h/kg cat)	294,16	330,54
Selectividad de CH_4 (% de carbono)	10,32	12,56
Productividad de C_{2+} ($\text{gC}_{2+}/\text{h}/\text{kg}_{\text{cat}}$)	208,95	236,28
Productividad de C_{5+} ($\text{gC}_{5+}/\text{h}/\text{kg}_{\text{cat}}$)	150,55	176,88

ES 2 269 293 T3

TABLA 5

Catalizador comparativo CAT-B

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PRUEBA	- a -	- b -
Portador	B	B
Zona superficial (m ² /g)	175	175
Volumen de poro específico (cm ³ /g)	0,35	0,35
Distribución media de partículas (µm)	65	65
Cantidad de catalizador (g)	64,70	64,70
GHSV (NI/g _{cat} /h)	1,50	1,50
Temperatura (°C)	230	230
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H ₂ /CO real	2,25	1,65
Conversión de CO (%)	50,8	43,8
Conversión de H ₂ (%)	51,6	45,9
CoTY (moles de CO conv/h/moles de Co)	4,2	4,2
Producción media de H ₂ O (g/h/kg cat)	198,09	159,13
Selectividad de CH ₄ (% de carbono)	10,58	9,53
Productividad de C ₂₊ (gC ₂₊ /h/kg _{cat})	136,39	116,17
Productividad de C ₅₊ (gC ₅₊ /h/kg _{cat})	105,87	92,93

ES 2 269 293 T3

TABLA 6
Catalizador comparativo CAT-B

PRUEBA	- a -	- b -
Portador	B	B
Zona superficial (m ² /g)	175	175
Volumen de poro específico (cm ³ /g)	0,35	0,35
Distribución media de partículas (µm)	65	65
Cantidad de catalizador (g)	73,00	73,00
GHSV (NI/g _{cat} /h)	1,35	1,35
Temperatura (°C)	230	230
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H ₂ /CO real	2,00	2,07
Conversión de CO (%)	61,2	59,4
Conversión de H ₂ (%)	61,3	59,8
CoTY (moles de CO conv/h/moles de Co)	5,2	4,9
Producción media de H ₂ O (g/h/kg cat)	222,83	201,52
Selectividad de CH ₄ (% de carbono)	8,64	9,66
Productividad de C ₂₊ (gC ₂₊ /h/kg _{cat})	164,01	142,47
Productividad de C ₅₊ (gC ₅₊ /h/kg _{cat})	140,24	118,37

ES 2 269 293 T3

TABLA 7
Catalizador CAT-C

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

PRUEBA	- a -	- b -
Portador	C	C
Zona superficial (m ² /g)	192	192
Volumen de poro específico (cm ³ /g)	0,48	0,48
Distribución media de partículas (µm)	165	165
Cantidad de catalizador (g)	43,50	43,50
GHSV (NI/g _{cat} /h)	2,35	2,35
Temperatura (°C)	230	230
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H ₂ /CO real	2,00	1,92
Conversión de CO (%)	45,0	46,6
Conversión de H ₂ (%)	47,0	47,0
CoTY (moles de CO conv/h/moles de Co)	7,2	7,3
Producción media de H ₂ O (g/h/kg cat)	353,33	279,02
Selectividad de CH ₄ (% de carbono)	8,90	7,77
Productividad de C ₂₊ (gC ₂₊ /h/kg _{cat})	255,95	241,99
Productividad de C ₅₊ (gC ₅₊ /h/kg _{cat})	203,23	189,94

ES 2 269 293 T3

TABLA 8

Catalizador comparativo CAT-D

PRUEBA	- a -	- b -
Portador	D	D
Zona superficial (m ² /g)	120	120
Volumen de poro específico (cm ³ /g)	0,25	0,25
Distribución media de partículas (μm)	165	165
Cantidad de catalizador (g)	42,30	42,30
GHSV (NI/g _{cat} /h)	2,35	2,35
Temperatura (°C)	230	230
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H ₂ /CO real	2,00	1,95
Conversión de CO (%)	24,0	24,7
Conversión de H ₂ (%)	27,6	28,6
CoTY (moles de CO conv/h/moles de Co)	3,6	3,7
Producción media de H ₂ O (g/h/kg cat)	153,90	161,47
Selectividad de CH ₄ (% de carbono)	11,09	10,88
Productividad de C ₂₊ (gC ₂₊ /h/kg _{cat})	109,16	113,82
Productividad de C ₅₊ (gC ₅₊ /h/kg _{cat})	72,30	76,93

ES 2 269 293 T3

TABLA 9
Catalizador CAT-E

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

PRUEBA	- a -	- b -
Portador	E	E
Zona superficial (m ² /g)	205	205
Volumen de poro específico (cm ³ /g)	0,53	0,53
Distribución media de partículas (µm)	165	165
Cantidad de catalizador (g)	54,40	54,70
GHSV (NI/g _{cat} /h)	1,85	1,85
Temperatura (°C)	230	230
Presión de la prueba (bar abs.)	21	21
H ₂ /CO real	2,00	1,95
Conversión de CO (%)	53,2	54,3
Conversión de H ₂ (%)	58,4	59,5
CoTY (moles de CO conv/h/moles de Co)	6,2	6,3
Producción media de H ₂ O (g/h/kg cat)	261,65	250,27
Selectividad de CH ₄ (% de carbono)	8,07	7,93
Productividad de C ₂₊ (gC ₂₊ /h/kg _{cat})	194,96	207,47
Productividad de C ₅₊ (gC ₅₊ /h/kg _{cat})	161,92	175,73

ES 2 269 293 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Catalizador a base de cobalto sobre soporte **caracterizado** porque el portador presenta un diámetro de partícula medio, medido mediante Coulter LS230, comprendido entre 120 y 180 μm , una zona superficial comprendida entre 185 m^2/g y 210 m^2/g , y un volumen de poro superior a 0,35 cm^3/g , medido por el método B.E.T., estando constituida principalmente la fase activa por >80% de cobalto.

10 2. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el portador está constituido por lo menos por 80% de óxido de aluminio.

3. Catalizador según la reivindicación 1, **caracterizado** porque el portador presenta un volumen de poro superior a 0,40 cm^3/g .

15 4. Procedimiento Fischer-Tropsch en un reactor fluidizado gas-líquido-sólido que comprende la reacción de CO y H_2 , opcionalmente diluídos con CO_2 y/o N_2 , para dar predominantemente hidrocarburos C_{5+} , **caracterizado** porque se realiza en presencia del catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

20 5. Procedimiento Fischer-Tropsch según la reivindicación 4, **caracterizado** porque se realiza en un reactor en columna de burbujas en suspensión (SBCR).

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig.1

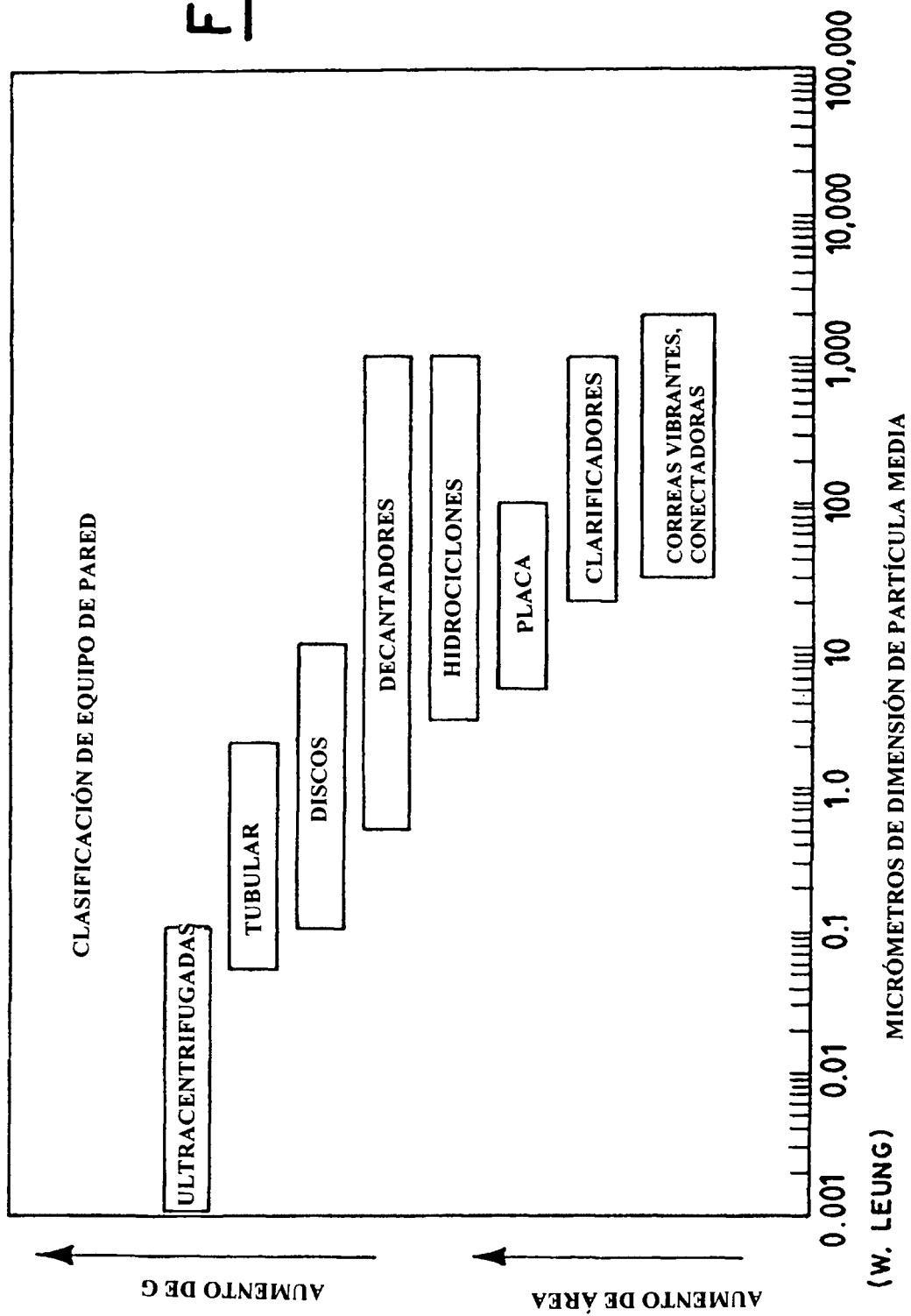


Fig.2

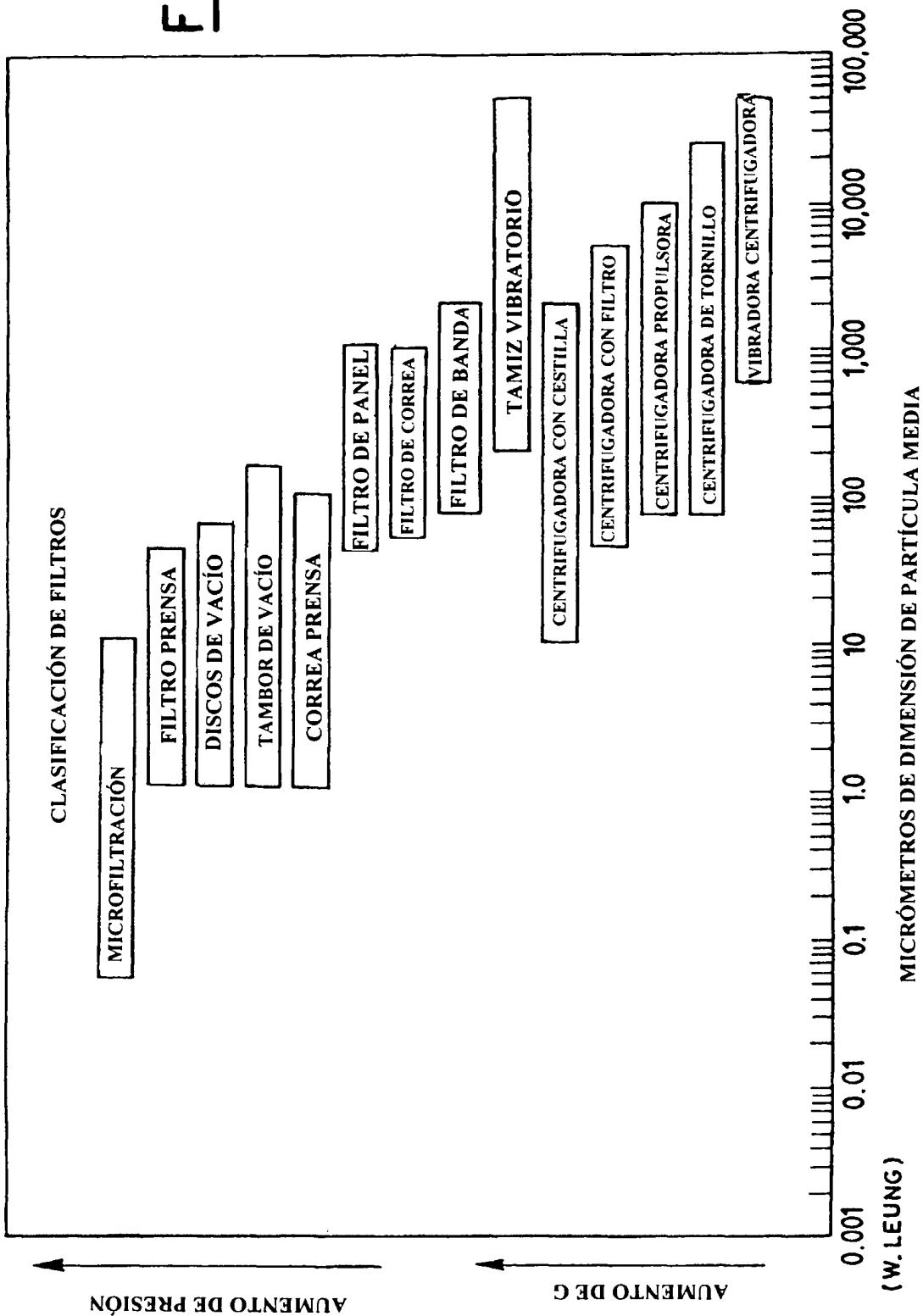


Fig.3

