



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 803**

51 Int. Cl.:
C07C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02774046 .3**

96 Fecha de presentación : **17.05.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1397328**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.03.2004**

54 Título: **Procedimiento de Fischer-Tropsch.**

30 Prioridad: **25.05.2001 GB 0112801**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.10.2011

73 Titular/es: **BP EXPLORATION OPERATING
COMPANY LIMITED
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex TW16 7BP, GB
DAVY PROCESS TECHNOLOGY LIMITED**

72 Inventor/es:
Font Freide, Josephus Johannes Helena Maria

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 365 803 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

Procedimiento de Fischer-Tropsch

La invención se refiere a un método para poner en práctica un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) en productos hidrocarbonados líquidos en presencia de un catalizador en partículas.

En la reacción de Fischer-Tropsch se hace reaccionar gas de síntesis en presencia de un catalizador para dar una mezcla de hidrocarburos que tiene una distribución de pesos moleculares relativamente amplia. Este producto comprende predominantemente hidrocarburos saturados de cadena lineal que tienen típicamente una longitud de cadena de más de 5 átomos de carbono. La reacción es altamente exotérmica y por lo tanto la eliminación de calor es una de las principales restricciones de todos los procedimientos de Fischer-Tropsch. Esto ha dirigido los procedimientos comerciales desde una operación en lecho flujo hasta sistemas de lechada. Tales sistemas de lechada emplean una suspensión de partículas de catalizador en un medio líquido, permitiendo de ese modo que tanto el control de la temperatura total como el control de la temperatura local (en la proximidad de partículas de catalizador individuales) se mejoren significativamente en comparación con la operación en lecho fijo.

Se conocen procedimientos de Fischer-Tropsch que emplean columnas de burbujeo de la lechada en las que el catalizador primeramente se distribuye y se suspende en la lechada mediante la energía impartida a partir del gas de síntesis que asciende desde los medios de distribución de gas del fondo de la columna de burbujeo de la lechada, según se describe, por ejemplo, en US 5.252.613.

Sin embargo, los procedimientos anteriores requieren que una corriente de gas de síntesis se alimente continuamente a la lechada cuando el catalizador está a temperaturas y presiones elevadas. Esto asegura que el catalizador se agite adecuadamente, evita la aglomeración del catalizador e impide que el catalizador sedimente al fondo del reactor. Cualquier aglomeración o sedimentación permite que se desarrollen zonas calientes dentro del catalizador, lo que da como resultado sinterización y/o formación de polímero localizada que desactivan el catalizador. Por consiguiente, cuando se inicia el procedimiento de Fischer-Tropsch, la corriente de reaccionantes de gas de síntesis se usa para agitar el catalizador a medida que la temperatura se eleva hasta la temperatura de reacción deseada y subsiguientemente, cuando el procedimiento de Fischer-Tropsch se detiene, el catalizador se deja enfriar mientras se mantiene un flujo de la corriente de reaccionantes de gas de síntesis, manteniendo de ese modo el nivel de agitación.

Se ha encontrado recientemente que un procedimiento de Fischer-Tropsch puede ponerse en práctica al poner en contacto gas de síntesis con una suspensión de un catalizador en un medio líquido en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor en el que la suspensión que comprende el catalizador de Fischer-Tropsch en partículas suspendido en hidrocarburos líquidos se recicla de nuevo hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura. Este procedimiento se describe en WO 0138269 (solicitud de patente PCT número GB 000444) que se incorpora en la presente memoria mediante referencia.

Se ha encontrado ahora que en virtud de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura y el reciclado de la suspensión obtenida como producto, se proporciona suficiente agitación en dicho procedimiento para impedir la aglomeración y la sedimentación del catalizador en ausencia de una corriente de reaccionantes de gas de síntesis. Por consiguiente, esto permite procedimientos mejorados de "puesta en marcha" y "detención" que de ese modo mejoran la eficacia del procedimiento.

De acuerdo con esto, la presente invención proporciona un método para poner en marcha una reacción de Fischer-Tropsch en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor, método que comprende

a) hacer pasar una suspensión de un catalizador de Fischer-Tropsch en partículas en un medio líquido a través de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura hacia el recipiente reactor y reciclar al menos una porción de la suspensión hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura en ausencia sustancial de una corriente de alimentación de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis;

b) incrementar la temperatura y/o la presión dentro del recipiente reactor hasta que se alcanza una temperatura y/o presión umbral y subsiguientemente introducir una corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura donde la corriente de reaccionantes gaseosos se mezcla con la suspensión;

c) descargar una mezcla que comprende gas de síntesis y la suspensión de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura hacia el recipiente reactor;

d) convertir el gas de síntesis en hidrocarburos líquidos en el recipiente reactor para formar una suspensión obtenida como producto que comprende el catalizador de Fischer-Tropsch en partículas suspendido en el medio líquido e hidrocarburos líquidos; y

5 e) reciclar al menos una porción de la suspensión obtenida como producto a la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura.

Preferiblemente, la suspensión de un catalizador de Fischer-Tropsch en un medio líquido de la etapa (a) y la suspensión obtenida como producto de la etapa (b) se reciclan usando medios de bombeo mecánicos, p. ej. una bomba para lechada.

10 En la etapa (a) la suspensión se recicla preferiblemente alrededor del sistema en una atmósfera que no oxide o desactive el catalizador. La atmósfera puede comprender un gas inerte, p. ej. nitrógeno, pero ventajosamente comprende un gas reductor, p. ej. hidrógeno y/o monóxido de carbono. Sin embargo, cuando la atmósfera reductora comprende hidrógeno y monóxido de carbono (gas de síntesis), el gas de síntesis no se introduce continuamente en el sistema.

15 En este procedimiento de "puesta en marcha", la temperatura en el recipiente reactor se incrementa habitualmente hasta una temperatura umbral en el intervalo de 180-280°C, más preferiblemente 190-240°C. Preferiblemente, la presión en el recipiente reactor se incrementa habitualmente hasta una presión umbral de 5-50 bar, más preferiblemente 15-35 bar, generalmente 20-30 bar.

20 La presente invención proporciona además un método para detener una reacción de Fischer-Tropsch en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor, método que comprende

a) mantener un reciclado de al menos una porción de la suspensión obtenida como producto desde el recipiente reactor hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura; y

b) cortar la introducción de la corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura.

25 Preferiblemente, la suspensión obtenida como producto de la etapa (a) se recicla usando medios de bombeo mecánicos, p. ej. una bomba para lechada.

En este procedimiento de "detención", se prevé que en la etapa (b), la velocidad a la que la corriente de reaccionantes gaseosos se introduce en las zonas de mezcladura de alta cizalladura puede reducirse gradualmente hasta cero.

30 En este procedimiento de "detención", la temperatura y la presión en el recipiente reactor se reducen habitualmente hasta temperatura y presión ambiente.

35 Cuando se pone en práctica un procedimiento de síntesis de Fischer-Tropsch en el sistema de la presente invención, es posible introducir gas de síntesis adicional en el sistema fuera de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura, por ejemplo directamente en el recipiente reactor y/o en una corriente de reciclado en forma de suspensión. Para evitar dudas, en el procedimiento de "detención", el suministro de cualquier gas de síntesis al sistema fuera de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura también se corta.

En una realización adicional más de la presente invención, se proporciona un método para mantener un catalizador de Fischer-Tropsch en suspensión en un medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor, método que comprende:

40 a) mantener un reciclado de al menos una porción de la suspensión obtenida como producto desde el recipiente reactor hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura; y

b) reducir la velocidad a la que la corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis se introduce en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura o interrumpir la alimentación de la corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis a la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura.

45 Preferiblemente, la suspensión obtenida como producto en la etapa (a) se recicla usando medios de bombeo mecánicos, p. ej. una bomba para lechada.

El recipiente reactor puede ser un reactor de depósito o un reactor cíclico tubular.

La zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura pueden ser parte del sistema reactor dentro o fuera del recipiente reactor, por ejemplo, la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura pueden proyectarse a través de las paredes del recipiente reactor de modo que la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura descarguen su contenido en el recipiente reactor. Preferiblemente, el sistema reactor comprende hasta 250 zonas de mezcladura de alta cizalladura, más preferiblemente menos de 100, lo más preferiblemente menos de 50, por ejemplo de 10 a 50 zonas de mezcladura de alta cizalladura. Preferiblemente, las zonas de mezcladura de alta cizalladura descargan en o están situadas dentro de un solo recipiente reactor, según se describe en WO 0138269 (solicitud de patente PCT número GB 0004444). También se prevé que puedan emplearse en serie 2 o 3 de tales sistemas reactores.

Adecuadamente, el volumen de suspensión presente en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura es sustancialmente menor que el volumen de suspensión presente en el recipiente reactor, por ejemplo, menos de 20%, preferiblemente menos de 10% del volumen de suspensión presente en el recipiente reactor.

La zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura pueden comprender cualquier dispositivo adecuado para la mezcladura o dispersión intensiva de una corriente gaseosa en una suspensión de sólidos en un medio líquido, por ejemplo, un dispositivo de rotor-estator, una tobera inyectora-mezcladora o medios de bombeo de alta cizalladura, pero es preferiblemente una tobera o toberas inyectoras-mezcladoras. Adecuadamente, el dispositivo es capaz de romper la corriente gaseosa en burbujas de gas y/o espacios de gas de conformación irregular.

La velocidad de disipación de energía cinética en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura es adecuadamente al menos $0,5 \text{ kW/m}^3$ con relación al volumen total de suspensión presente en el sistema, preferiblemente en el intervalo de $0,5$ a 25 kW/m^3 , más preferiblemente de $0,5$ a 10 kW/m^3 , lo más preferiblemente de $0,5$ a 5 kW/m^3 y, en particular, de $0,5$ a $2,5 \text{ kW/m}^3$ con relación al volumen total de suspensión presente en el sistema.

Cuando la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura comprenden una tobera o toberas inyectoras-mezcladoras, la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras pueden ejecutarse ventajosamente como un tubo de Venturi (cfr. "Chemical Engineers' Handbook" de J.H. Perry, 3ª edición (1953), p.1285, Fig 61), preferiblemente un mezclador inyector (cfr. "Chemical Engineers' Handbook" de J H Perry, 3ª edición (1953), p 1203, Fig. 2 y "Chemical Engineers' Handbook" de R H Perry y C H Chilton 5ª edición (1973) p 6-15, Fig 6-31) o lo más preferiblemente como un eyector de chorro líquido (cfr. "Unit Operations" de G G Brown et ál., 4ª edición (1953), p.194, Fig. 210). La tobera o toberas inyectoras-mezcladoras también pueden ejecutarse como una placa de Venturi situada dentro de un conducto de extremo abierto que descarga la mezcla de gas de síntesis y suspensión en un reactor de depósito. Alternativamente, la placa de Venturi puede estar situada dentro de un reactor cíclico tubular. Adecuadamente, se introduce gas de síntesis en el conducto de extremo abierto o el reactor cíclico tubular aguas abajo de la placa de Venturi. La tobera o toberas inyectoras-mezcladoras también pueden ejecutarse como toberas de "soplado de gas" o "asistidas por gas" en las que se usa expansión de gas para accionar la tobera (cfr. "Atomisation and Sprays" de Arthur H Lefebvre, Hemisphere Publishing Corporation, 1989). Cuando la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras se ejecutan como una tobera de "soplado de gas" o "asistida por gas", la suspensión de catalizador se alimenta a la tobera a una presión suficientemente alta para permitir que la suspensión pase a través de la tobera mientras la corriente de reaccionantes gaseosos se alimenta a la tobera a una presión suficientemente alta para alcanzar mezcladura de alta cizalladura dentro de la tobera.

La zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura también pueden comprender medios de bombeo de alta cizalladura, por ejemplo, una paleta o propulsor que tiene hojas de alta cizalladura situadas dentro de una tubería de extremo abierto que descarga la mezcla de gas de síntesis y suspensión en el recipiente reactor. Preferiblemente, los medios de bombeo de alta cizalladura están situados en o cerca del extremo abierto de la tubería, por ejemplo, a menos de 1 metro, preferiblemente menos de 0,5 metros del extremo abierto de la tubería. Alternativamente, los medios de bombeo de alta cizalladura pueden estar situados dentro de un recipiente reactor cíclico tubular. Puede inyectarse gas de síntesis en la tubería o el recipiente reactor cíclico tubular, por ejemplo, a través de un aspersor, situado inmediatamente agua arriba o aguas abajo, preferiblemente aguas arriba de los medios de bombeo de alta cizalladura, por ejemplo, preferiblemente, a menos de 1 metro, preferiblemente a menos de 0,5 metros de los medios de bombeo de alta cizalladura. Sin querer limitarse por ninguna teoría, el gas de síntesis inyectado se rompe en burbujas de gas y/o espacios de gas de conformación irregular por la cizalladura hidráulica impartida a la suspensión por los medios de bombeo de alta cizalladura.

Cuando la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras se ejecutan como una tobera o toberas de Venturi (bien una tobera de Venturi convencional o bien como una placa de Venturi), la caída de presión de la suspensión sobre la tobera o toberas de Venturi está típicamente en el intervalo de 1 a 40 bar, preferiblemente de 2 a 15 bar, más preferiblemente de 3 a 7 bar, lo más preferiblemente de 3 a 4 bar. Preferiblemente, la relación del volumen de gas (Q_g) al volumen de líquido (Q_l) que pasa a través de la tobera o toberas de Venturi está en el intervalo de 0,5:1 a 10:1, más preferiblemente de 1:1 a 5:1, lo más preferiblemente de 1:1 a 2,5:1, por ejemplo, de 1:1 a 1,5:1 (donde la relación del volumen de gas (Q_g) al volumen de líquido (Q_l) se determina a la temperatura y presión de reacción deseadas).

5 Cuando la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras se ejecutan como una tobera o toberas de soplado de gas o asistidas por gas, la caída de presión de gas sobre la tobera o toberas está preferiblemente en el intervalo de 3 a 100 bar y la caída de presión de la suspensión sobre la tobera o las toberas está preferiblemente en el intervalo de 1 a 40 bar, preferiblemente de 4 a 15, lo más preferiblemente de 4 a 7. Preferiblemente, la relación del volumen de gas (Q_g) al volumen de líquido (Q_l) que pasa a través de la tobera o toberas de soplado de gas o asistidas por gas está en el intervalo de 0,5:1 a 50:1, preferiblemente de 1:1 a 10:1 (donde la relación del volumen de gas (Q_g) al volumen de líquido (Q_l) se determina a la temperatura y presión de reacción deseadas).

10 Adecuadamente, las fuerzas de cizalladura ejercidas sobre la suspensión en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura son suficientemente altas para que el gas de síntesis se rompa en burbujas de gas que tienen diámetros en el intervalo de 1 μm a 10 mm, preferiblemente de 30 μm a 3000 μm , más preferiblemente de 30 μm a 300 μm .

15 Sin querer limitarse por ninguna teoría, se cree que los espacios de gas de conformación irregular son transitorios ya que están coalesciendo y fragmentándose a una escala temporal de hasta 500 ms, por ejemplo a lo largo de una escala temporal de 10 a 50 ms. Los espacios de gas de conformación irregular tienen una amplia distribución de tamaños, teniendo los espacios de gas más pequeños un diámetro medio de 1 a 2 mm y teniendo los espacios de gas más grandes un diámetro medio de 10 a 15 mm.

20 La zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura pueden estar situadas en cualquier posición sobre las paredes del recipiente reactor (por ejemplo, en la parte superior, el fondo o las paredes laterales de un reactor de depósito). Cuando el recipiente reactor es un reactor de depósito, la suspensión se extrae preferiblemente del recipiente reactor y al menos en parte se recicla hacia una zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura a través de un conducto externo que tiene un primer extremo en comunicación con una salida para suspensión en el recipiente reactor y un segundo extremo en comunicación con una entrada de la zona de mezcladura de alta cizalladura. La suspensión puede reciclarse a la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura a través de medios de bombeo mecánicos, por ejemplo, una bomba para lechada, situada en el conducto externo. Debido a la naturaleza exotérmica de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch, la corriente de reciclado de suspensión se enfría preferiblemente por medio de un cambiador de calor situado sobre el conducto externo (cambiador de calor externo). Puede proporcionarse un enfriamiento adicional por medio de un cambiador de calor interno que comprende serpentines, tubos o placas de enfriamiento situados dentro de la suspensión en el reactor de depósito.

Adecuadamente, la relación del volumen del conducto externo (excluyendo el volumen de cualquier cambiador de calor externo) al volumen del reactor de depósito está en el intervalo de 0,005:1 a 0,2:1.

30 Cuando el recipiente reactor es un reactor cíclico tubular, una sola zona de mezcladura de alta cizalladura, en particular una tobera inyectora-mezcladora, puede descargar la mezcla que comprende gas de síntesis y la suspensión en el reactor cíclico tubular. Alternativamente, una serie de toberas inyectoras-mezcladoras puede organizarse alrededor del reactor cíclico tubular. Si es necesario, la suspensión puede hacerse circular alrededor del reactor cíclico tubular a través de al menos unos medios de bombeo mecánicos, p. ej. una paleta o un propulsor. Un cambiador de calor externo puede disponerse a lo largo de al menos parte del reactor cíclico tubular, preferiblemente a lo largo de sustancialmente toda la longitud del reactor cíclico tubular, proporcionando de ese modo control de la temperatura. También se prevé que un cambiador de calor interno, por ejemplo serpentines, tubos o placas de enfriamiento, pueda estar situado en al menos parte del reactor cíclico tubular.

40 Preferiblemente, el sistema reactor de Fischer-Tropsch se hace funcionar con una velocidad espacial horaria del gas (GHSV) en el intervalo de 100 a 40000 h^{-1} , más preferiblemente de 1000 a 30000 h^{-1} , lo más preferiblemente de 2000 a 15000, por ejemplo de 4000 a 10000 h^{-1} , a temperatura y presión normales (NTP) basado en el volumen de alimentación de gas de síntesis a NTP.

45 Habitualmente, la suspensión descargada en el recipiente reactor desde la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura comprende menos de 40% en peso de partículas de catalizador mixtas, más preferiblemente de 10 a 30% en peso de partículas de catalizador mixtas, lo más preferiblemente de 10 a 20% en peso de partículas de catalizador mixtas.

La reacción de Fischer-Tropsch se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de 180-280°C, más preferiblemente 190-240°C.

50 El procedimiento de la invención se lleva a cabo preferiblemente a una presión de 5-50 bar, más preferiblemente 15-35 bar, generalmente 20-30 bar.

El gas de síntesis puede prepararse usando cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica, incluyendo oxidación parcial de hidrocarburos, reformado al vapor de agua, reformado calentado con gas, reformado en microcanales (según se describe, por ejemplo, en US 6.284.217, que se incorpora en la presente memoria mediante referencia), reformado plasmático, reformado autotérmico y cualquier combinación de los mismos. Un análisis de

5 estas tecnologías de producción de gas de síntesis se proporciona en "Hydrocarbon Processing" V78, N. 4, 87-90, 92-93 (abril de 1999) y "Petrole et Techniques", N. 415, 86-93 (julio-agosto de 1998). También se prevé que el gas de síntesis pueda obtenerse mediante oxidación parcial catalítica de hidrocarburos en un reactor microestructurado como el ejemplificado en "IMRET 3: Proceedings of the Third International Conference on Microreaction Technology", Editor W Ehrfeld, Springer Verlag, 1999, páginas 187-196. Alternativamente, el gas de síntesis puede obtenerse mediante oxidación parcial catalítica de tiempo de contacto corto de materiales de alimentación hidrocarbonados según se describe en EP 0303438. Preferiblemente, el gas de síntesis se obtiene a través de un procedimiento de "Reformador Compacto" como el descrito en "Hydrocarbon Engineering", 2000, 5, (5), 67-69; "Hydrocarbon Processing", 79/9, 34 (septiembre de 2000); "Today's Refinery", 15/8, 9 (agosto de 2000); WO 99/02254 y WO 200023689.

10 Preferiblemente, una corriente que comprende un líquido refrigerante, p. ej. un hidrocarburo o hidrocarburos de bajo punto de ebullición (por ejemplo, metanol, éter dimetílico, pentanos, hexanos o hexenos), puede introducirse en la zona o zonas de mezclado de alta cizalladura y/o el recipiente reactor (reactor de depósito o cíclico tubular) según se describe en WO 0138269 (solicitud de patente PCT número GB 0004444).

15 Cuando el recipiente reactor es un reactor de depósito, el líquido refrigerante también puede introducirse en el conducto externo.

Preferiblemente, la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis está en el intervalo de 20:1 a 0,1:1 en volumen y especialmente en el intervalo de 5:1 a 1:1 en volumen, p. ej. 2:1 en volumen.

20 Preferiblemente, los hidrocarburos producidos mediante el contacto del gas de síntesis con el catalizador de Fischer-Tropsch comprenden una mezcla de hidrocarburos que tienen una longitud de cadena de más de 5 átomos de carbono. Adecuadamente, los hidrocarburos comprenden una mezcla de hidrocarburos que tienen longitudes de 5 a aproximadamente 90 átomos de carbono. Preferiblemente, una cantidad principal, por ejemplo, más de 60% en peso, de los hidrocarburos tienen longitudes de cadena de 5 a 30 átomos de carbono.

25 El catalizador empleado en el procedimiento de la presente invención comprende cualquier catalizador en partículas que se sepa que es activo en la síntesis de Fischer-Tropsch.

Los catalizadores de Fischer-Tropsch comprenden habitualmente metales del Grupo VIII soportados o no soportados. De estos, se prefieren el hierro, el cobalto y el rutenio, particularmente el hierro y el cobalto, lo más particularmente cobalto.

30 Un catalizador preferido está soportado sobre un óxido inorgánico, preferiblemente un óxido inorgánico refractario. Soportes preferidos incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, los óxidos del Grupo IVB, titanía (principalmente en la forma de rutilo) y lo más preferiblemente óxido de zinc. Los soportes tienen generalmente una superficie específica de menos de aproximadamente 100 m²/g, adecuadamente menos de 50 m²/g, por ejemplo, menos de 25 m²/g o aproximadamente 5 m²/g.

35 El metal catalítico está presente en cantidades catalíticamente activas, habitualmente aproximadamente 1-100% en peso, alcanzándose el límite superior en el caso de catalizadores basados en metal, preferiblemente 2-40% en peso. Pueden añadirse promotores al catalizador y son muy conocidos en la técnica de los catalizadores de Fischer-Tropsch. Los promotores pueden incluir rutenio, platino o paladio (cuando no es el principal metal del catalizador), aluminio, renio, hafnio, cerio, lantano y circonio, y están habitualmente presentes en cantidades menores que el metal catalítico principal (excepto para el rutenio, que puede estar presente en cantidades iguales entre sí), pero la relación promotor:metal debe ser al menos 1:10. Promotores preferidos son renio y hafnio.

40 El catalizador de Fischer-Tropsch en partículas puede tener un tamaño de partícula medio en el intervalo de 5 a 500 micras, preferiblemente de 5 a 100 micras, por ejemplo, en el intervalo de 5 a 40 micras.

45 Los productos de la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch pueden separarse del catalizador en partículas, purificarse y opcionalmente hidrocrackearse según se describe en WO 0138269 (solicitud de patente PCT número GB 0004444).

La invención se ilustrará ahora con la ayuda de una Figura.

La Figura 1 ilustra un sistema reactor que comprende un recipiente (1) reactor de depósito, un separador (2) de gas-líquido, una primera bomba (3) y una segunda bomba (4). Una tobera (5) de Venturi está situada en la región superior del recipiente (1) reactor de depósito.

50 Un casquete (6) de gas está presente en la parte superior del recipiente (1) reactor, cuya parte inferior contiene una suspensión (7) de catalizador en partículas suspendido en hidrocarburos líquidos superiores. Una línea (8)

discontinua indica el nivel superior de la suspensión (7) en el recipiente (1) reactor. La suspensión (7) se recicla a la tobera (5) de Venturi a través de un conducto (9) externo.

5 A través de una o más aberturas en las paredes laterales de la tobera (5) de Venturi, una fase gaseosa que comprende gas de síntesis es atraída a la tobera (5) desde el casquete (6) de gas. El flujo de gas a la tobera (5) puede detenerse usando una válvula (11) de flujo. Gas de síntesis reciente se introduce en el casquete (6) de gas a través de una canalización (10).

A través de una abertura de salida inferior de la tobera (5), la suspensión que tiene gas de síntesis atrapado en la misma se descarga al recipiente (1) reactor por debajo del nivel (8) de la suspensión (7). Los reaccionantes gaseosos no convertidos se separan a continuación en el casquete (6) de gas.

10 La suspensión (7) se extrae del fondo del recipiente (1) y al menos una porción de la suspensión se recicla a la tobera (5) a través de la primera bomba (3), el separador (2) de gas-líquido, la segunda bomba (4) y el conducto (9) externo.

La invención se ilustrará ahora usando los siguientes ejemplos.

EJEMPLOS

15 **Ejemplo 1**

Una suspensión de catalizador de óxido de aluminio (15% p/p) en 700 litros de tetradeceno se cargó a un sistema reactor que comprendía un recipiente reactor de depósito (longitud recta 4500 mm, diámetro 420 mm) y un conducto externo. Un separador de gas-líquido, una primera y una segunda bomba centrífuga trifásica estaban situados en el conducto externo (la primera bomba centrífuga (P1080) situada aguas arriba y la segunda bomba centrífuga (P1280) situada aguas abajo del separador de gas-líquido). Una tobera de Venturi de 24 mm estaba situada en la región superior del recipiente reactor de depósito. Se usó tetradeceno como un simulador de la cera de Fischer-Tropsch, que tenía propiedades físicas similares a 30°C a la cera de Fischer-Tropsch a un temperatura de entre 200-250°C. Se usó nitrógeno como la alimentación gaseosa a la tobera de Venturi y una suspensión que tenía burbujas de gas y espacios de gas de conformación irregular dispersados en la misma se descargó de la tobera por debajo del nivel de la suspensión en el recipiente reactor de depósito. El sistema reactor se presurizó hasta 30 bar usando nitrógeno y la suspensión se bombeó alrededor del conducto externo usando las bombas centrífugas trifásicas. A continuación, se dejó que el sistema reactor alcanzara un estado estacionario.

30 Se tomó una serie de medidas alrededor del sistema reactor antes y después de que se hubiera detenido el flujo de gas. El flujo de gas se paraba hacia la tobera de Venturi al cerrar la válvula de flujo de gas FV1092. Después de 10 min, el flujo de gas se reanudaba al abrir la válvula de flujo de gas FV1092. Los resultados mostrados en la tabla I indican que las medidas antes y después de que el flujo de gas se parara eran similares y esto ilustra que el gas puede desconectarse y conectarse con las bombas actuando y que esto no afecta subsiguientemente al funcionamiento del sistema reactor.

Tabla 1

	Antes de la detención del gas	Con detención del gas	Después de que se reanude el flujo de gas
relación gas/líquido	1:25:1 v/v	0:1 v/v	1,25:1 v/v
P1080%	87	87	87
Caída de presión a través de P1080 (bar)	3,05	3,05	3,05
P1280%	100	97	96
Caída de presión a través de P1280 bar	4,42	4,14	4,00
Presión en el separador de gas-líquido (bar)	20,75	20,78	20,87

35

(continuación)

	Antes de la detención del gas	Con detención del gas	Después de que se reanude el flujo de gas
Presión en el conducto externo aguas abajo de P1280 (bar)	25,17	24,92	24,87
Caída de presión en la cámara de succión de la tobera de Venturi (bar)	0,34	0,81	0,31
FV1092 % (posición de la válvula de flujo en la canalización de reciclado de gas desde el espacio libre del reactor hacia la tobera de Venturi)	65	0	65
Caudal de la corriente gaseosa de reciclado desde el espacio libre del reactor hacia la tobera de Venturi (kg/h)	1750	0	1660
Caudal de la corriente gaseosa de reciclado desde el separador de gas-líquido hacia la tobera de Venturi (kg/h)	0	0	0
Presión en el recipiente reactor de depósito (bar)	22,39	22,52	22,33
Caída de presión de la suspensión a través de la tobera de Venturi (bar)	2,36	1,95	2,23
Medidor de flujo que lee toneladas/h	40	40	40
Nivel en el reactor (mm por encima del reborde del fondo)	3000	2700	3000

Ejemplo 2

- 5 Una suspensión de catalizador de óxido de aluminio (7% p/p) en 700 litros de tetradeceno se cargó a un sistema reactor y se repitió el Ejemplo 1. Las tres bombas centrífugas se desconectaron, lo que hacía que la suspensión y el gas fluyeran. Después de 10 min., las bombas se pusieron en marcha de nuevo. Las medidas tomadas alrededor del sistema reactor se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

	Antes de que las bombas se detengan	Después de que las bombas vuelvan a ponerse en marcha
relación gas/líquido	2,98:1 v/v	2,98:1 v/v
P1080%	80	80
Caída de presión a través de P1080 (bar)	2,41	2,41
P1280%	86,00	86,14
Caída de presión a través de P1280 bar	3,05	2,95

(continuación)

	Antes de que las bombas se detengan	Después de que las bombas vuelvan a ponerse en marcha
Presión en el separador de gas-líquido (bar)	22,22	22,32
Presión en el conducto externo aguas abajo de P1280 (bar)	25,27	25,27
Caída de presión en la cámara de succión de la tobera de Venturi (bar)	0,23	0,23
FV1092 % (posición de la válvula de flujo en la canalización de reciclado de gas desde el espacio libre del reactor hacia la tobera de Venturi)	75	75
Caudal de la corriente gaseosa de reciclado desde el espacio libre del reactor hacia la tobera de Venturi (kg/h)	2775	2784
Caudal de la corriente gaseosa de reciclado desde el separador de gas-líquido hacia la tobera de Venturi (kg/h)	10	0
Presión en el recipiente reactor de depósito (bar)	22,27	22,26
Caída de presión de la suspensión a través de la tobera de Venturi (bar)	2,6	2,59
Medidor de flujo que lee toneladas/h	28	28
Nivel en el reactor (mm por encima del reborde del fondo)	3000	3000

Ejemplo 3

- 5 El Ejemplo 2 se repitió usando una suspensión de catalizador de óxido de aluminio (15% p/p) en 700 litros de tetradeceno. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

	Antes de que las bombas se detengan	Después de que las bombas vuelvan a ponerse en marcha
relación gas/líquido	2,91:1 v/v	2,88:1 v/v
P1080%	80	80
Caída de presión a través de P1080 (bar)	2,52	2,50
P1280%	86	86
Caída de presión a través de P1280 bar	3,17	3,13
Presión en el separador de gas-líquido (bar)	22,39	22,40
Presión en el conducto externo aguas abajo de P1280 (bar)	25,56	25,53

(continuación)

	Antes de que las bombas se detengan	Después de que las bombas vuelvan a ponerse en marcha
Caída de presión en la cámara de succión de la tobera de Venturi (bar)	0,24	0,23
FV1092 % (posición de la válvula de flujo en la canalización de reciclado de gas desde el espacio libre del reactor hacia la tobera de Venturi)	75	75
Caudal de la corriente gaseosa de reciclado desde el espacio libre del reactor hacia la tobera de Venturi (kg/h)	2790	2758
Caudal de la corriente gaseosa de reciclado desde el separador de gas-líquido hacia la tobera de Venturi (kg/h)	0	0
Presión en el recipiente reactor de depósito (bar)	22,43	22,42
Caída de presión de la suspensión a través de la tobera de Venturi (bar)	2,75	2,74
Medidor de flujo que lee toneladas/h	29	29
Nivel en el reactor (mm por encima del reborde del fondo)	3000	3000

5 Los Ejemplos 2 y 3 muestran que las bombas centrífugas trifásicas pueden detenerse y volverse a poner en marcha y esto no afecta subsiguientemente al funcionamiento del sistema reactor.

REIVINDICACIONES

1. Un método para poner en marcha una reacción de Fischer-Tropsch en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor, método que comprende
- 5 a) hacer pasar una suspensión de un catalizador de Fischer-Tropsch en partículas en un medio líquido a través de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura hacia el recipiente reactor y reciclar al menos una porción de la suspensión hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura en ausencia sustancial de una corriente de alimentación de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis;
- 10 b) incrementar la temperatura y/o la presión dentro del recipiente reactor hasta que se alcanza una temperatura y/o presión umbral y subsiguientemente introducir una corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura donde la corriente de reaccionantes gaseosos se mezcla con la suspensión;
- 15 c) descargar una mezcla que comprende gas de síntesis y la suspensión de la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura hacia el recipiente reactor;
- d) convertir el gas de síntesis en hidrocarburos líquidos en el recipiente reactor para formar una suspensión obtenida como producto que comprende el catalizador de Fischer-Tropsch en partículas suspendido en el medio líquido e hidrocarburos líquidos; y
- e) reciclar al menos una porción de la suspensión obtenida como producto a la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la suspensión de un catalizador de Fischer-Tropsch en partículas en un medio líquido de la etapa (a) y la suspensión obtenida como producto de la etapa (b) se reciclan usando medios de bombeo mecánicos.
3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que la suspensión se recicla en la etapa (a) alrededor del sistema en una atmósfera inerte.
4. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente reactor se incrementa hasta una temperatura umbral en el intervalo de 180-280°C.
5. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente reactor se incrementa hasta una presión umbral de 5-50 bar.
6. Un método para detener una reacción de Fischer-Tropsch en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor, método que comprende
- 30 a) mantener un reciclado de al menos una porción de la suspensión obtenida como producto desde el recipiente reactor hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura; y
- b) cortar la introducción de la corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que al menos una porción de la suspensión obtenida como producto se recicla usando medios de bombeo mecánicos.
8. Un método para mantener un catalizador de Fischer-Tropsch en suspensión en un medio líquido y productos hidrocarbonados líquidos en un sistema que comprende al menos una zona de mezcladura de alta cizalladura y un recipiente reactor, método que comprende:
- 40 a) mantener un reciclado de al menos una porción de la suspensión obtenida como producto desde el recipiente reactor hacia la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura; y
- b) reducir la velocidad a la que la corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis se introduce en la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura o interrumpir la alimentación de la corriente de reaccionantes gaseosos que comprende gas de síntesis a la zona o zonas de mezcladura de alta cizalladura.
9. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que al menos una porción de la suspensión obtenida como producto se recicla usando medios de bombeo mecánicos.
- 45

10. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el recipiente reactor es un reactor de depósito o un reactor cíclico tubular.
- 5 11. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la zona o zonas de mezcla de alta cizalladura se proyectan a través de las paredes del recipiente reactor de modo que la zona o zonas de mezcla de alta cizalladura descarga su contenido en el recipiente reactor.
12. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el sistema reactor comprende hasta 250 zonas de mezcla de alta cizalladura.
13. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las zonas de mezcla de alta cizalladura comprende una tobera o toberas inyectoras-mezcladoras.
- 10 14. Un método de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la tobera o toberas inyectoras-mezcladoras son una tobera o toberas de Venturi o una tobera o toberas de soplado de gas.
- 15 15. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la reacción de Fischer-Tropsch se lleva a cabo a una temperatura de 180-280°C y a una presión de 5-50 bar.
16. Un método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación de hidrógeno a monóxido de carbono en el gas de síntesis está en el intervalo de 20:1 a 0,1:1 en volumen.
17. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el catalizador de Fischer-Tropsch es cobalto soportado sobre óxido de zinc.

Fig. 1

