

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 431 145**

51 Int. Cl.:

C10G 2/00 (2006.01)

C10G 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.08.2008 E 08015175 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013 EP 2036970**

54 Título: **Proceso para conversión de compuestos oxigenados en gasolina**

30 Prioridad:

14.09.2007 DK 200701327

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

25.11.2013

73 Titular/es:

**HALDOR TOPSOE A/S (100.0%)
NYMOLLEVEJ 55
2800 KGS. LYNGBY, DK**

72 Inventor/es:

**JOENSEN, FINN;
VOSS, BODIL y
NIELS, CHRISTIAN SCHIODT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 431 145 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

Proceso para conversión de compuestos oxigenados en gasolina

Esta invención se refiere a un proceso mejorado de conversión de una corriente que comprende compuestos oxigenados y agua para obtener un producto de hidrocarburos útiles como gasolina.

5 Se conoce desde hace varias décadas el modo de producir productos de gasolina de alto valor a partir de gas de síntesis. El proceso de síntesis conocido comprende los pasos de (1) síntesis de compuestos oxigenados a partir de gas de síntesis, comprendiendo los compuestos oxigenados componentes tales como metanol, dimetil-éter, etanol, propanol, butanol, otros alcoholes superiores y sus éteres, y (2) síntesis de un producto gasolina a partir de los compuestos oxigenados.

10 El proceso puede tener lugar en dos pasos de conversión individuales, a saber un paso de síntesis de dos pasos, en donde básicamente sólo el producto oxigenado procedente del primer paso, el paso de síntesis de compuestos oxigenados, se alimenta al segundo paso, un paso de síntesis de gasolina; o el mismo puede tener lugar en un esquema de síntesis integrada, en donde el producto total con inclusión de las sustancias reaccionantes no convertidas que comprenden gas de síntesis se hace pasar desde el paso de síntesis de compuestos oxigenados al
15 paso de síntesis de gasolina seguido por enfriamiento y separación de una corriente de producto bruto de hidrocarburos.

En el proceso de síntesis integrado, una porción del gas de síntesis no convertido procedente de la separación aguas abajo del producto hidrocarbonado se recicla al paso de síntesis de compuestos oxigenados a fin de
20 aumentar la conversión del gas de síntesis y proporcionar enfriamiento de las reacciones exotérmicas que tienen lugar.

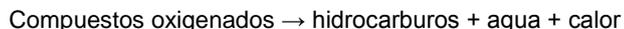
El producto hidrocarbonado bruto se separa típicamente de cualquier proceso de síntesis por enfriamiento y condensación. El producto hidrocarbonado bruto se somete luego a purificación ulterior, en donde la fracción principal de los alcanos inferiores que tienen 4 átomos de carbono o menos en la fórmula molecular (C₄) se separan
25 de los compuestos de gasolina de punto de ebullición superior deseados que tienen 5 átomos de carbono o más en la fórmula molecular para obtener un producto de gasolina útil.

La alimentación a los procesos de síntesis es gas de síntesis que puede producirse a partir de diversas fuentes hidrocarbonadas por tecnologías convencionales de reformación y gasificación, v.g. gasificación de carbón.

En el paso de síntesis de gasolina, los compuestos oxigenados se convierten en una reacción fuertemente exotérmica en hidrocarburos y agua. La fracción primaria de hidrocarburos tiene un intervalo de ebullición
30 característico del de la gasolina. La fracción de gasolina comprende hidrocarburos normales y ramificados, olefinas, naftenos y aromáticos mononucleares. Adicionalmente, se obtienen como subproductos hidrocarburos de punto de ebullición inferior que incluyen alcanos y olefinas ligeras, los cuales, especialmente propano y butanos representan coproductos valiosos. Se obtienen también como subproductos cantidades menores de etano, metano, hidrógeno y monóxido de carbono.

35 La conversión de los compuestos oxigenados en gasolina puede tener lugar en uno o más reactores dispuestos en serie y/o en paralelo. El efluente final mezclado está literalmente exento de compuestos oxigenados.

El esquema global de reacción puede especificarse como:



40 Los catalizadores empleados para la conversión de compuestos oxigenados en gasolina se seleccionan usualmente de zeolitas. Se prefieren zeolitas con una ratio molar de sílice a alúmina de al menos 12 y dimensiones de poro formados por anillos de hasta 12 miembros, preferiblemente anillos de 10 miembros. Ejemplos de tales zeolitas son ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35 y ZSM-38. La fabricación de estas zeolitas es bien conocida. Están disponibles también catalizadores comerciales. Se prefiere particularmente ZSM-5 en su forma hidrógeno, es decir HZSM-5. Se conocen también otros aluminosilicatos que convierten productos oxigenados en compuestos de
45 gasolina.

Las presiones de operación en los procesos de síntesis de gasolina integrados están comprendidas entre 25 y 150 bar, y preferiblemente entre 30 y 70 bar. En la síntesis de dos pasos, la presión de operación preferida es de 5 a 50 bar.

50 El rendimiento de compuestos de gasolina a partir de la conversión de compuestos oxigenados depende entre otras cosas de la temperatura de operación. Adicionalmente, la conversión eficaz de compuestos oxigenados utilizando catalizadores zeolíticos requiere una cierta temperatura mínima que depende del tipo de zeolita aplicado. Las temperaturas de operación típicas son 250-500°C, con preferencia aproximadamente 300-450°C. La temperatura de operación más preferible cuando se utilizan catalizadores basados en HZSM-5 para la conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos es 350-420°C. El aumento de la temperatura de operación por encima de las

temperaturas típicas tiene un efecto adverso sobre el rendimiento de hidrocarburos útiles como constituyentes de gasolina.

Los compuestos oxigenados que se alimentan al paso de síntesis de gasolina están contenidos en una corriente equilibrada con un gas portador. En el proceso de síntesis integrado, el gas portador puede contener cantidades considerables de componentes de gas de síntesis tales como hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono e inertes junto con subproductos tales como hidrocarburos inferiores (C_4), en tanto que en el proceso de síntesis en dos pasos el gas portador está constituido principalmente por subproductos hidrocarbonados inferiores.

En un reactor adiabático, se obtiene sólo un rendimiento elevado de gasolina cuando los compuestos oxigenados están diluidos sustancialmente en un gas portador antes de ser alimentados al paso de reacción de la gasolina. La concentración apropiada, típicamente 3-10%, puede predeterminarse sobre la base del aumento de temperatura permitido con los componentes oxigenados actuales en su representación molar y la distribución de productos resultante para un catalizador dado por medio de instrumentos de simulación disponibles comercialmente.

La distribución de productos resultante de una conversión de compuestos oxigenados en hidrocarburos comprende más de 50 componentes y el rendimiento de productos de gasolina y su distribución está relacionado con las condiciones de operación y la composición del medio de reacción. Sin embargo, el rendimiento de gasolina se ve afectado desfavorablemente por un aumento en la temperatura de operación como se ha mencionado anteriormente.

Así pues, un problema importante relacionado con la conversión de compuestos oxigenados en gasolina concierne al tratamiento del calor y la evitación consiguiente de un aumento en las temperaturas de operación por encima de las temperaturas máximas.

Características de los catalizadores zeolíticos y los catalizadores relacionados con la gasolina como se ha descrito arriba son que tienen lugar dos tipos de desactivación distintos.

Un tipo de desactivación se refiere a los depósitos carbonosos reversibles en el catalizador, a los que se hace referencia generalmente como coque, generado durante la operación normal en la superficie del catalizador, que finalmente hace inactivo el catalizador en la formación de hidrocarburos. El coque se elimina del catalizador después del tiempo de ciclo del catalizador requerido (periodo de operación) en un procedimiento de regeneración.

Está reconocido comúnmente que las temperaturas elevadas (superiores a 400-425°C) aceleran la formación de coque que desactiva el catalizador (H. Schulz et al, "Deactivation of HZSM5 zeolite during methanol conversion: kinetic probing of pore architecture and acidic properties", *Catalyst Deactivation* 1991, Elsevier, página 783), en tanto que las concentraciones de agua moderadas retardan la tasa de coquización, prolongando el tiempo de ciclo (Eric J. Munson et al, 'In Situ Solid-state NMR Study of Methanol-to-Gasoline Chemistry in Zeolite HZSM-5', *J. Phys. Chem.* 1992, 96, página 7740-7746).

Se ha publicado también que la presión parcial de hidrógeno del gas portador tiene un efecto retardante sobre la tasa de coquización (Bauer et al., *J. Catal.* Vol 664, página 146, 1996; L. Fang et al, *J. Catal.* Vol 185, página 33-42, 1999). Aparte de desactivar el catalizador, el coque representa también una pérdida de potencial de carbono y por consiguiente menor rendimiento.

La tasa de formación de coque depende de la zeolita que se aplique, los componentes de la alimentación, y las condiciones de operación, en particular la temperatura.

Otro parámetro particular de importancia es el contenido de aromáticos en la corriente de alimentación. Los aromáticos están considerados ampliamente como precursores de coque. Se ha dado a conocer que las sustancias de coque encontradas en la superficie de los catalizadores zeolíticos y en sus sistemas de poros internos son de naturaleza alquil-aromática y aromática policíclica como ha sido expuesto por Ajit Pradhan et al (*J. of Catalysis* 184, 29-38 (1999)) y Sung-Jeng Jong et al (*J. of Catalysis* 174, página 210-218 (1998)). Otros se inclinan hacia sustancias de coque que son poliolefínicas y aromáticos pequeños (*Catalysis Today*, vol. 33, (1997) página 353-360; *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, vol. 39 (2000) página 275-280).

Sin embargo, no completamente esclarecido, el origen y la naturaleza del coque es potencialmente una cuestión focal, en la que el nivel de los aromáticos en el medio de reacción puede tener una relevancia particular.

El tiempo de ciclo del catalizador se define como la duración del periodo durante el cual el catalizador exhibe actividad catalítica apropiada. Cuando tiene lugar desactivación, la zona de reacción se estrecha. Es importante evitar una aparición súbita de compuestos oxigenados, dado que el contenido de compuestos oxigenados complicaría el paso de separación para obtener el producto gasolina final. Después de dicho tiempo de ciclo, el catalizador tiene que regenerarse eliminando el coque por combustión o por medio de un proceso redox adecuado. Es una ventaja que el catalizador pueda regenerarse en el reactor tal como se utiliza en la operación normal, sin descarga/recarga.

Un tiempo de ciclo corto del catalizador significa que tiene que emplearse un tipo de reactor costoso, v.g. con regeneración continua del catalizador circulado entre el reactor y el regenerador, o que tienen que emplearse varios reactores en paralelo con cambio frecuente en el modo de operación (síntesis o regeneración) y equiparse con

control complejo. Un tiempo de ciclo aumentado del catalizador beneficia el proceso por una reducción en las inversiones y eficiencia mejorada de proceso.

El otro tipo de desactivación concierne a la desaluminación irreversible del entramado de la zeolita, acelerada por alta presión parcial de agua y temperaturas elevadas, lo que exige finalmente que el catalizador tenga que ser reemplazado.

Así pues, tanto el tratamiento del calor como la presión parcial de agua son importantes a la vez para la desactivación reversible y para la irreversible.

La patente U.S. No. 4.481.305 que se refiere a síntesis integrada de gasolina da a conocer una solución al problema del tratamiento del calor que comprende ajustar un denominado reciclo de gas interno a fin de limitar el aumento de temperatura a lo largo del paso de síntesis de la gasolina ajustado individualmente por el catalizador aplicado. El reciclo interno (así como el externo convencional) descrito en la patente U.S. No. 4.481.305 es una corriente de reciclo de gas de síntesis no convertido y/o inertes después de enfriamiento y separación de la gasolina. El reciclo interno se recicla de nuevo al paso de síntesis de la gasolina, en oposición al reciclo externo que se recicla de nuevo al paso de síntesis de compuestos oxigenados. La temperatura de enfriamiento antes de la separación es el nivel de temperatura caracterizado por enfriamiento del agua o congelación, es decir típicamente de 5 a 50°C. El ajuste del reciclo influye a su vez en la composición de la alimentación.

Un reciclo de gas incrementado conduce a requerimientos aumentados de áreas de transmisión de calor en los trenes respectivos de calentamiento y enfriamiento del gas entre los pasos de conversión y el paso de separación.

Otros medios convencionales de ajuste de la composición de la alimentación comprenden cambiar la temperatura de operación de la síntesis de compuestos oxigenados, la presión o la cantidad de agua añadida al proceso en el paso de compuestos oxigenados en un proceso integrado de gasolina.

Tiene que observarse también una temperatura de entrada mínima, dado que es una característica de las zeolitas que por debajo de un nivel inferior de temperatura la tasa de conversión en componentes útiles es prohibitivamente baja.

Los reactores catalíticos aplicados para este servicio deben cumplir por tanto con los requerimientos de tratamiento del calor, ya que en caso contrario el rendimiento de productos de gasolina obtenidos del proceso será insatisfactoriamente bajo, haciendo el proceso carente de atractivo económico.

Al mismo tiempo, el reactor debería ser capaz de resistir las condiciones de operación durante la regeneración del catalizador instalado en su interior.

Los reactores de lecho fluidizado satisfacen claramente los requerimientos de tratamiento del calor, dado que la temperatura de la alimentación puede ajustarse de tal manera que la temperatura de salida no sobrepase el límite máximo de temperatura. Este tipo de reactor, aparte de ser complejo y costoso, requiere un catalizador con alta resistencia mecánica.

Pueden utilizarse reactores refrigerados con una limitación relativa a la estabilidad mecánica de la construcción durante los ciclos de operación que cambian desde operación normal a regeneración y viceversa. Los reactores refrigerados se hacen funcionar típicamente con un medio hirviente que está en relación de conducción del calor con el lecho catalítico, por lo cual se elimina el calor de reacción de una zona de reacción exotérmica. El medio hirviente preferido es agua, dado que el agua es químicamente estable. En muchos casos, el vapor generado por la eliminación de calor puede utilizarse directamente para servicios.

Por otra parte, debido a limitaciones prácticas en la presión, se observan raramente temperaturas del agua hirviente superiores a 325°C.

Un esquema mecánico simple de reactores refrigerados es beneficioso para la estabilidad mecánica durante el ciclo de operación/regeneración, si acaso es posible sin descargar el catalizador.

Los reactores adiabáticos son fácilmente aplicables para regeneración del catalizador por turnos con operación normal sin el riesgo de desgaste mecánico. Adicionalmente, los reactores adiabáticos son la elección preferida siempre que sean aplicables, dado que son más económicos que cualquier otro tipo de reactor.

Sin embargo, los reactores adiabáticos carecen de eliminación interna del calor y, como se ha mencionado previamente, el calor desprendido tiene que controlarse por ajuste apropiado de la composición de la alimentación. Tanto en las síntesis integradas como en las síntesis de dos pasos, el gas de reciclo se obtiene como la fracción no condensable del efluente del reactor de gasolina subsiguiente a los pasos de enfriamiento, condensación y separación que proporcionan una reacción de hidrocarburos líquidos, una fracción acuosa y dicha fracción gaseosa no condensable constituida fundamentalmente por hidrocarburos inferiores, inertes, hidrógeno y óxidos de carbono o una mezcla de los mismos.

La cantidad de gas de reciclo requerida para obtener la dilución apropiada de la alimentación al reactor de gasolina es importante: en el proceso de dos pasos que caracteriza una alimentación de complemento de metanol sólo, una mixtura metanol/agua (metanol bruto), equilibrada opcionalmente con respecto al equilibrio metanol-dimetiléter, tiene que aplicarse un flujo de gas de reciclo próximo a 10 veces el flujo volumétrico de compuestos oxigenados, lo que representa una pérdida parásita importante e incurre, desde el punto de vista de las inversiones, en costes adicionales para los cambiadores de calor, que calientan/enfrían el gas circulante varios centenares de grados Celsius por ciclo. Sin embargo, incluso en el proceso integrado puede ser necesario diluir la alimentación de compuestos oxigenados por reciclo del gas de síntesis no convertido (más allá de la tasa de reciclo dictada por el grado requerido de conversión del gas de síntesis en compuestos oxigenados) a fin de limitar el aumento de temperatura en el reactor adiabático de gasolina.

Por lo que respecta al proceso de síntesis integrado total, el caudal de gas de reciclo comparable es el total de los reciclos internos y externos como se definen arriba, que permiten una conversión óptima del gas de síntesis en compuestos oxigenados en el paso de síntesis de los compuestos oxigenados y aseguran una temperatura de operación del reactor o reactores de gasolina (adiabático(s) o enfriado(s)) dentro del intervalo de temperatura que se define por los límites de temperatura inferior y temperatura superior. La minimización del caudal de gas de reciclo interior y exterior en el proceso de gasolina mejorará la economía del proceso por reducción de las dimensiones del equipo y el coste de energías y servicios durante el funcionamiento del proceso.

Así pues, sería deseable hacer posible el control del nivel de temperatura del reactor de gasolina en tanto que se limita la pérdida de energía en los ciclos de enfriamiento/recalentamiento economizando también costes de capital por reducción del dimensiones del equipo con relación a las operaciones de enfriamiento/recalentamiento y con mejora simultánea de la calidad del producto gasolina.

Por consiguiente, es un objetivo de la invención proporcionar un método para conversión de compuestos oxigenados en productos de gasolina mejorados con alto rendimiento y con costes energéticos reducidos y dimensiones reducidas del equipo con relación a las operaciones de reciclo del reactor de gasolina.

Adicionalmente, es el objetivo general de la presente invención proporcionar un proceso que tiene condiciones operativas favorables para el catalizador que convierte los compuestos oxigenados en productos de gasolina.

SUMARIO DE LA INVENCION

Se ha encontrado que se produce un efecto sinérgico cuando se recicla una cantidad predeterminada del efluente caliente retirado del paso de síntesis de gasolina en una o más corrientes de reciclo directamente y sin un paso de separación a baja temperatura de uno o más reactores de gasolina al lado de alimentación del uno o más reactores de gasolina. Por ello, la dilución deseada del gas de alimentación al reactor de gasolina se consigue de una manera más eficiente, dado que el gas de reciclo no está sometido a enfriamiento a temperatura próxima a la del ambiente y recalentamiento subsiguiente hasta cerca de la temperatura de entrada del reactor de gasolina. Además, y ventajosamente, el producto gasolina obtenido del proceso por incorporación de un reciclo de este tipo obtiene un número C medio superior.

Opcionalmente, el efluente caliente puede someterse a eliminación de agua a fin de reducir la concentración de agua antes de hacerlo pasar al lado de alimentación de los reactores de gasolina. Con ello, se limita el contenido de agua en la alimentación al paso de síntesis de gasolina, lo cual reduce la tasa de desaluminación de los catalizadores zeolíticos de síntesis de gasolina.

Así pues, esta invención proporciona en su realización más general un proceso para la preparación de productos hidrocarbonados, que comprende los pasos de:

- (a) proporcionar una corriente que contiene compuestos oxigenados;
- (b) mezclar dicha corriente con una corriente de reciclo para formar una corriente de alimentación de gasolina;
- (c) poner en contacto la corriente de alimentación de gasolina con uno o más catalizadores de síntesis de gasolina para obtener una corriente efluente que comprende hidrocarburos superiores que hierven en el intervalo de la gasolina;
- (d) retirar del paso (c) la corriente efluente; y
- (e) dividir una parte de la corriente efluente para formar la corriente de reciclo que se reduce luego opcionalmente en contenido de agua o se enriquece en hidrógeno, después de lo cual se presuriza y se recicla al paso (b), en donde la corriente que contiene compuestos oxigenados contiene adicionalmente monóxido de carbono y la corriente de reciclo en el paso (e) se somete a una reacción de desplazamiento del gas de agua. El efluente caliente procedente del reactor de síntesis de gasolina puede enfriarse parcialmente por medios convencionales a temperaturas superiores a los niveles de temperatura del agua de refrigeración típicos, es decir por encima de 50°C antes de ser reciclado, que puede servir para ajuste de la temperatura

de la alimentación mixta resultante. Si el agua condensada se separa del reciclo de efluente caliente, la misma puede servir ulteriormente para ajuste del contenido de agua en el reciclo de efluente caliente.

5 El reciclo de la corriente de efluente caliente al lado de alimentación de los reactores de gasolina implica un aumento en la concentración de compuestos condensables en la zona de entrada de los reactores de gasolina. Los compuestos condensables son principalmente C_{5+} con inclusión de aromáticos e hidrocarburos C_{4-} y agua.

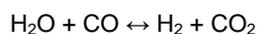
10 Potencialmente, el nivel incrementado de aromáticos podría conducir a la formación incrementada de coque, dado que los aromáticos están considerados generalmente como precursores de la formación de coque, como ya se ha mencionado. Sin embargo, se ha encontrado que la adición del componente aromático fuertemente sustituido tal como trimetil-benceno a un gas de alimentación que contiene compuestos oxigenados no conduce a una duración de vida reducida de la operación del catalizador de gasolina en condiciones controladas. Tampoco la presencia de parafinas, olefinas, o naftenos tiene efectos negativos sobre el tiempo del ciclo del catalizador. En lugar de ello, el efecto obtenido con un nivel incrementado de hidrocarburos proporcionado en la corriente de reciclo caliente es el de aumentar el número medio de carbonos del producto hidrocarbonado, reduciendo con ello la volatilidad del producto hidrocarbonado y aumentando los rendimientos de gasolina.

15 Así pues, una ventaja fundamental de la invención es que la distribución del producto gasolina obtenida por la conversión de la alimentación de compuestos oxigenados utilizando catalizador zeolítico es más atractiva.

Aparte de proporcionar un nivel más elevado de hidrocarburos a la entrada del reactor de gasolina, el reciclo caliente contiene también agua formada por la formación de hidrocarburos a partir de los compuestos oxigenados. Por tanto, puede ser deseable reducir el contenido de agua en la corriente de reciclo caliente.

20 Una vía para reducir el nivel de agua en la corriente de reciclo caliente consiste en utilizar al menos como parte del reciclo una corriente de reciclo, en la cual el contenido de agua se ha reducido, v.g. por enfriamiento de la corriente de reciclo hasta por debajo del punto de rocío con respecto al agua, reduciéndose con ello el contenido de agua.

25 Alternativamente, el contenido de agua en la corriente de reciclo puede reducirse por adición de un paso de proceso que comprende cualquier método convencional de reducción del contenido de agua en una corriente de proceso. La corriente de reciclo comprende, además de hidrocarburos gaseosos componentes, tales como hidrógeno, óxidos de carbono y nitrógeno. Si la corriente de reciclo contiene un exceso de monóxido de carbono con respecto a la reacción de desplazamiento del gas de agua (WGS), el contenido de agua puede reducirse ventajosamente sometiendo la corriente de reciclo a un catalizador activo en la reacción WGS:



30 Catalizadores preferidos para el paso WGS son aquéllos que tienen una selectividad baja para la hidrogenación de olefinas, especialmente olefinas ligeras tales como olefinas C_2 a C_4 , que después de la hidrogenación se vuelven esencialmente no reactivas con respecto a la formación de hidrocarburos superiores, reduciendo con ello la productividad de gasolina. Muchos catalizadores WGS catalizan también la formación de metanol que, en el presente contexto, es incluso deseable, dado que aumenta la conversión del gas de síntesis. La selectividad para compuestos oxigenados tiene menos importancia y puede obviamente ser incluso deseable. Catalizadores adecuados para la reacción WGS en el proceso de la invención son los del tipo de los óxidos Zn/Cr. Ejemplos de tales catalizadores son los catalizadores SMK y SMK_R (suministrados por Haltor Topsoe A/S, Dinamarca) y el catalizador ICI 26-1.

40 Una ventaja adicional del sometimiento de la corriente de reciclo caliente a un paso WGS es que la corriente de reciclo resulta enriquecida en hidrógeno que, como se ha mencionado arriba, es sabido que reduce la tasa de coquización de los catalizadores zeolíticos. Así pues, la inclusión de un paso WGS en el proceso es eficaz para el enriquecimiento en hidrógeno del medio de reacción en el reactor de gasolina y reduce la tasa de desactivación del catalizador zeolítico.

45 Adicionalmente, el enriquecimiento de la corriente de reciclo en hidrógeno y CO_2 significa que, en un esquema de proceso, en el que la gasolina y los productos hidrocarbonados se separan de los inertes y del gas de síntesis opcionalmente no convertidos al menos una porción de la corriente así tratada que está enriquecida en hidrógeno puede emplearse sea para la hidrogenación de olefinas en las plantas de hidrotreatmento límite o como combustible, v.g. en una turbina de gas.

50 La alimentación a los procesos de síntesis de gasolina en dos pasos o integrados comprende gas de síntesis (fundamentalmente monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono y cantidades menores de inertes). El gas de síntesis puede generarse en un gasificador de carbón, en cuyo caso se denomina gas de carbón. El gas de carbón es bastante rico en monóxido de carbono y tiene una ratio típica de monóxido de carbono a hidrógeno de 1-2.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Las características y ventajas anteriores de la invención se ilustrarán por la descripción siguiente haciendo referencia a los dibujos, en los cuales

la Figura 1 muestra un proceso comparativo de síntesis de gasolina en dos pasos;

5 la Figura 2 muestra un proceso comparativo de síntesis de gasolina integrado que incluye reciclo;

la Figura 3 muestra un proceso comparativo que implica la sección de síntesis de gasolina alimentada por una corriente que contiene compuestos oxigenados proporcionada por un proceso de síntesis de gasolina en dos pasos o integrado, del cual se dan ejemplos en las Figuras 1 y 2; y

10 la Figura 4 muestra un proceso básico convencional de gasolina a partir de gas de carbón utilizado en el Ejemplo Comparativo 1 y modificaciones indicadas del mismo que forman las bases utilizadas en los Ejemplos 2 y 3 de la invención. Las modificaciones indicadas implican la inclusión de la corriente de reciclo 44/48 (tubería gruesa) (Ejemplo 2), y pueden lograrse beneficios adicionales por la inclusión adicional del paso de conversión por desplazamiento del gas de agua 45 (recuadro de puntos) (Ejemplo 3).

15 Haciendo referencia a la Figura 1, el gas de síntesis 1 se alimenta al paso de síntesis de compuestos oxigenados 5, donde tiene lugar la conversión catalítica de gas de síntesis en metanol, dimetil-éter y/o alcoholes superiores que tienen dos o más átomos de carbono por molécula. Opcionalmente, se añaden agua 3 y/o una corriente que comprende alcoholes superiores 4 al paso de síntesis de compuestos oxigenados 5. Si la corriente que comprende alcoholes superiores 4 contiene aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos, entonces éstos se convierten beneficiosamente en alcoholes superiores sobre un número seleccionado de catalizadores de compuestos oxigenados. Un gas de purga 6, que comprende gas de síntesis sin convertir e inertes se retira del paso de síntesis de compuestos oxigenados 5. El efluente 7 procedente del paso de síntesis de compuestos oxigenados 5 contiene sólo el producto bruto de compuestos oxigenados sintetizado (además de agua y gases disueltos) y se mezcla con una corriente de gas de reciclo 24 y se transfiere como corriente 10 al paso de síntesis de gasolina 12 como alimentación al reactor de gasolina. Después de la conversión de los compuestos oxigenados en hidrocarburos, la corriente que abandona el paso de síntesis de gasolina 12 comprende un producto de gasolina bruto 14, que se enfría y se separa en el separador VLL 17. El producto de gasolina bruta 19 se retira del separador VLL 17 y agua en la tubería 18. La fase de gas 20 procedente del separador VLL 17 se divide en un gas de purga 22 que comprende alcanos inferiores y una corriente residual de gas de reciclo 24, que se recicla y se mezcla con la corriente efluente de compuestos oxigenados 7.

25 La Figura 2 muestra un proceso integrado comparativo de síntesis de gasolina que incluye el reciclo del efluente enfriado procedente del reactor de síntesis de gasolina.

Los números de referencia utilizados en la Figura 1 se aplican también en esta figura. Este proceso difiere del proceso descrito en la Figura 1 en que el efluente 8 entero procedente del reactor de síntesis de compuestos oxigenados que incluye sustancias reaccionantes sin convertir que comprenden gas de síntesis se hace pasar desde el reactor de síntesis de compuestos oxigenados al reactor de síntesis de gasolina seguido por enfriamiento y separación de una corriente de producto bruto de hidrocarburos.

35 El efluente 8 procedente del reactor de síntesis de compuestos oxigenados 5 incluye por tanto a la vez compuestos oxigenados y sustancias reaccionantes sin convertir que comprenden gas de síntesis. El efluente 8 se mezcla opcionalmente con una corriente de reciclo 30 que comprende fundamentalmente gas de síntesis sin convertir, inertes e hidrocarburos C₄. y se transfiere en la tubería 10 al paso de síntesis de gasolina 12 para conversión en hidrocarburos. El efluente que contiene el producto de gasolina bruto 14 se enfría luego y/o se separa en la unidad 17. El producto de gasolina bruto 19 se retira del separador VLL 17 y agua en la tubería 18 equilibrada por la corriente 20. La corriente 20 se divide en dos corrientes, corriente 22 para la purga de gas inerte del ciclo de síntesis y corriente de reciclo 24, que se transfiere al reactor de síntesis de compuestos oxigenados 5 y opcionalmente al paso de síntesis de gasolina 12 por la tubería 30 como se ha mencionado.

45 Puede añadirse opcionalmente un paso de eliminación de gas ácido (AGR) 2, para reducción del contenido de gases ácidos tales como dióxido de carbono en la alimentación al paso de síntesis de compuestos oxigenados 5. La eliminación del gas ácido puede insertarse opcionalmente sólo en la parte de la corriente de gas de reciclo que retorna al paso de síntesis de compuestos oxigenados (no representada).

50 La Figura 3 ilustra otro proceso comparativo. El efluente procedente del paso de síntesis de compuestos oxigenados 7 de la Figura 1 o el paso 8 de la Figura 2, mezclado opcionalmente con la mixtura 30 de gas de reciclo 10, se mezcla con una corriente de reciclo 48 procedente del lado del efluente del paso de síntesis de gasolina 12, formando una mixtura 11. La alimentación al paso de síntesis de gasolina 11 entra en el paso de síntesis de gasolina 12 para conversión. El efluente 14 procedente del paso de síntesis de gasolina 12 contiene un producto de gasolina bruto, agua y un producto de hidrocarburos ligeros, y en ciertas condiciones gas de síntesis no convertido, si se aplica una síntesis de gasolina integrada.

- Una o más corrientes de reciclo procedentes del lado del efluente del paso de síntesis de gasolina se reciclan y se mezclan con la corriente 10 como se ha descrito arriba. Una corriente parcial 40 se separa opcionalmente del efluente 14 y se enfría/calienta opcionalmente después o se procesa y se recicla por medio de aumento de presión a uno o más puntos de alimentación para el paso de síntesis de gasolina 12. El resto del efluente 14 se enfría
 5 ulteriormente y opcionalmente agua o agua e hidrocarburos en la tubería 50 se separan por medios convencionales en la unidad 15 asegurando al menos una temperatura inferior y/o un contenido menor de agua del efluente 16, que se hace pasar después a la separación VLL 17 como puede encontrarse en las Figuras 1 y 2.
- Una corriente de reciclo 42 se separa del resto del efluente de gasolina dejando una corriente de efluente neto 16. La corriente de reciclo 42 se enfría/calienta ulteriormente de modo opcional o se procesa y se recicla por medio de
 10 aumento de presión a uno o más puntos de alimentación al paso de síntesis de gasolina 12. La corriente de producto gasolina 16 comprende gasolina e hidrocarburos inferiores y puede comprender también algo de agua, que puede no haber sido eliminada previamente, y en ciertas condiciones puede contener cantidades importantes de gas de síntesis si se aplica una síntesis de gasolina integrada.
- Los caudales de las corrientes 40 y 42 pueden ser individualmente 0, pero la suma es positiva. Ventajosamente, el uso de un reciclo del paso de síntesis de gasolina 12 reduce la necesidad de reciclo de gas 24 alrededor del reactor de síntesis de compuestos oxigenados (se hacer referencia a las Figuras 1 y 2). En algunos casos, la corriente de
 15 reciclo 24 al reactor de síntesis de compuestos oxigenados puede no ser necesaria si se obtiene un grado suficientemente alto de conversión del gas de síntesis en compuestos oxigenados.
- El reciclo de la corriente parcial 40 y la corriente de reciclo 42 puede servir como medio de enfriamiento y/o ajuste de la alimentación para el paso de síntesis de gasolina 12, proporcionando con ello un rendimiento mejorado y/o una menor tasa de alimentación al reactor de gasolina. El paso de síntesis de gasolina 12 puede estar constituido por un solo reactor de síntesis de gasolina o varios.
- La corriente parcial 40 y la corriente de reciclo 42 son corrientes de reciclo calientes que pueden enfriarse individualmente o procesarse de otro modo, por ejemplo por conversión en el reactor de desplazamiento del gas de
 25 agua 45. De este modo se reduce el contenido de agua. Un aumento de presión en las dos corrientes de reciclo puede proporcionarse utilizando compresores y eyectores (no representados). La unidad 15 para enfriamiento y/o separación del efluente de gasolina enfriado incluye medios convencionales tales como enfriamiento directo/indirecto, membrana de fase, separación evaporativa y lavado. La síntesis de gasolina que tiene lugar en el paso de síntesis de gasolina 12 puede llevarse a cabo de una manera convencional.
- El reciclo del efluente caliente del reactor de gasolina (en lugar del gas obtenido después de enfriamiento y condensación a temperatura próxima a la del ambiente) proporciona varias ventajas.
 30 Una ventaja principal es que sólo una fracción del efluente del reactor de gasolina precisa ser enfriada a temperatura próxima a la del ambiente (0-50°C) reduciéndose con ello las dimensiones y el trabajo de cambiadores de calor, refrigerantes y enfriadores. Adicionalmente, se reduce la cantidad de gas de reciclo que tiene que recalentarse a niveles próximos a la temperatura de entrada del reactor de gasolina. Una ventaja adicional del reciclo caliente es que el mismo aumenta la concentración de condensables (hidrocarburos y agua) en el efluente del reactor de gasolina, aumentando con ello el punto de rocío del efluente del reactor de gasolina. Cuando el punto de condensación aguas abajo del reactor de gasolina se alcanza a una temperatura superior, el valor calorífico recuperado en el paso de condensación se incrementa y puede utilizarse para, v.g., generación de vapor.
- Otra ventaja adicional en el establecimiento de un reciclo caliente del paso de síntesis de gasolina es que la distribución de producto de los productos de gasolina se desplazará favorablemente hacia compuestos que hierven a temperatura superior, mejorando entre otras cosas las características de presión de vapor del producto de gasolina final.
 40 Los eyectores adolecen de las limitaciones de que se produce una gran caída de presión si el caudal de aspiración es grande en comparación con el caudal impulsor. En una realización específica de la invención, la necesidad del caudal de gas a través del paso de síntesis de gasolina se reduce a un nivel en el cual un eyector satisfará las necesidades por reciclo sin una pérdida de presión prohibitiva. El eyector puede estar situado aguas arriba del paso de síntesis de gasolina 12 y aguas abajo del paso de síntesis de compuestos oxigenados 5.
- En otra realización específica de la invención, se evita la necesidad de reciclo del gas sin convertir al paso de síntesis de compuestos oxigenados, lo cual significa que la caída de presión permitida tiene que cumplir sólo con la presión de operación apropiada del paso de síntesis de gasolina, como se ha descrito.
 50 Las ventajas particulares por empleo de un eyector son que la potencia necesaria para reciclo del gas sin convertir se reduce o se elimina, y que el reciclo de efluente caliente (producto de gasolina bruto) procedente del paso de síntesis de gasolina sirve como medio de calentamiento directo de la alimentación al paso de síntesis de gasolina.
- La Figura 4 muestra los esquemas básicos de proceso de gas de carbón a gasolina utilizado en los Ejemplos 1-3. Para facilidad de comprensión, las modificaciones de inventiva se han indicado por medio de una tubería gruesa 44/48 y un recuadro de puntos WGS 45. Así, una realización (Ejemplo 1) del proceso es el proceso de síntesis de
 55

gasolina convencional integrado alimentado con gas de carbón que es rico en monóxido de carbono y que incluye como corrientes de reciclo sólo el reciclo 24 del efluente enfriado (temperatura de separación hasta 50°C) procedente de una unidad de separación VLL aguas abajo del reactor de síntesis de gasolina. Las realizaciones de inventiva (Ejemplos 2 y 3) incluyen también exclusivamente reciclo de efluente caliente 44/48 (tubería gruesa), cuyas ventajas se han descrito arriba. En el Ejemplo 3 se incluye el uso de la conversión por desplazamiento del gas de agua en el reciclo de efluente caliente (recuadro de puntos WGS 45).

El gas de carbón 1 se mezcla con gas de reciclo 24 y se alimenta al paso de síntesis de compuestos oxigenados 5, donde tiene lugar la conversión catalítica del gas de síntesis en compuestos oxigenados. Antes de la entrada en el paso de síntesis de compuestos oxigenados 5, el gas de carbón se somete a un paso de eliminación de gases ácidos 2, en el que se eliminan gases ácidos tales como dióxido de carbono. La eliminación de gases ácidos puede comprender el gas de reciclo combinado y corrientes de gas de carbón (como se muestra en la Figura 4) o puede comprender opcionalmente sólo la corriente de gas de reciclo (opción no representada en la Figura 4). Opcionalmente, se añade agua en la tubería 3 al paso de síntesis de compuestos oxigenados 5. El efluente 8 se mezcla opcionalmente con la corriente de reciclo 30 y con la corriente de reciclo 48 y se transfiere al reactor de síntesis de gasolina 12 para conversión en hidrocarburos. En los casos de las realizaciones de inventiva (Ejemplos 2 y 3) el efluente del reactor de gasolina caliente 14 se divide en una corriente de reciclo caliente 44 y la corriente restante 16 se enfría y se separa en producto de gasolina bruta 19, agua 18 y una fase gaseosa 20 en el separador VLL 17. En caso contrario, en la realización convencional (Ejemplo 1) el efluente caliente del reactor de gasolina 14 se enfría simplemente antes de separarse en las corrientes 18, 19 y 20 en el separador VLL 17.

La corriente de reciclo caliente 44, en caso de emplearse, se enfría/calienta opcionalmente después y/o se procesa y se recicla por medio de aumento de presión a uno o más puntos de alimentación al paso de síntesis de gasolina 12 o a la mezcla de efluente de compuestos oxigenados y reciclo 10. El procesamiento de la corriente de reciclo 44 puede comprender (como en el Ejemplo 3) el paso de la misma al reactor de desplazamiento del gas de agua 45 a fin de proporcionar una corriente de reciclo 48 reducida en agua y monóxido de carbono y enriquecida en hidrógeno y dióxido de carbono.

La corriente 20 que comprende sustancias reaccionantes no convertidas se transfiere de la unidad 17 y se recicla como corriente de reciclo después de eliminación del gas de purga 22 al paso de síntesis de compuestos oxigenados 5 por el paso de eliminación de gas ácido 8. Opcionalmente, la corriente de reciclo 30 se separa de la corriente de reciclo 24 y se transfiere al efluente 8, que se mezcla con la corriente de reciclo 48 y se introduce en el paso de síntesis de gasolina 12.

EJEMPLOS

Ejemplo 1 (comparativo)

Este ejemplo no es una realización de la presente invención. Se hace referencia a la Figura 4, donde en este ejemplo específico se omite el reciclo de inventiva de la corriente efluente de gasolina 44.

El gas de carbón 1 con la composición específica encontrada en la Tabla 1 se mezcla a 59,7 bar con una corriente separada de gas de reciclo 24 y se pasa a la unidad 2 de eliminación de CO₂. El contenido de CO₂ se reduce a 0,01% en el gas de carbón purificado. El CO₂ se elimina a fin de aumentar el grado de conversión del gas de síntesis. Se añade agua 3 al proceso de síntesis integrado a fin de ajustar la composición del gas de síntesis al óptimo requerido para conversión de compuestos oxigenados. En el paso de síntesis de compuestos oxigenados 5, el gas de síntesis se convierte eficientemente en una mixtura de compuestos oxigenados. La corriente de reciclo 30, que es una corriente separada de la corriente de reciclo 24, se mezcla con el efluente 8 procedente del paso de síntesis de compuestos oxigenados 5, que es rico en compuestos oxigenados.

La composición de compuestos oxigenados contenida en la mixtura 10 es tal (ajustada por la tasa de reciclo en la corriente 30) que la síntesis de gasolina puede conducirse adiabáticamente a partir de una temperatura de 325°C. El rendimiento deseado de componentes C₅₊ de 78% basado en peso en la síntesis establece la temperatura máxima en la síntesis de gasolina en 395°C.

La Tabla 1 muestra las composiciones de gas obtenidas en las diversas posiciones:

Tabla 1

Corriente Núm.	1	3	10	19	22	24
Descripción de la Corriente	Gas de carbón	Agua	Alimentación a la síntesis de gasolina	Producto gasolina	Gas de purga	Gas de reciclo
Composición (%molar)						
H ₂	37,44		17,08	0,77	17,94	17,94
CO	45,35		17,03	1,91	17,86	17,86
CO ₂	15,93		19,43	12,21	20,07	20,07
N ₂	0,60		26,03	2,55	27,13	27,13
H ₂ S	0,58		0	0	0	0
H ₂ O Me-	0,1	100	0,11	-	0,1	0,1
OH	0		0,28	0	0	0
DME	0		3,75	0	0	0
HA	0		0,1	0	0	0
C ₅₊	0		0,65	54,21	0,69	0,69
C ₄₋	0		15,54	28,35	16,21	16,21
Caudal, kmol/h	1000	51,7	3398	57,9	16,7	3237

Ejemplo 2 (comparativo)

- 5 Se repitió el experimento del Ejemplo 1 con los mismos valores diana en cuanto a rendimiento de gasolina que se especifican en el Ejemplo 1. Diferentemente al Ejemplo 1, se introduce un reciclo de efluente caliente. La corriente de reciclo 44 se enfría, se comprime y forma el efluente caliente presurizado 48, que se mezcla con la mezcla 10 de efluente de compuestos oxigenados/gas de reciclo para formar la corriente 11, que se alimenta al paso de síntesis de la gasolina 12.

La Tabla 2 siguiente resume los resultados que se obtienen en la operación del proceso de este ejemplo:

10

Tabla 2

Posición	1	3	11	19	22	24
Descripción de la Corriente	Gas de carbón	Agua	Alimentación a la síntesis de gasolina	Producto gasolina	Gas de purga	Gas de reciclo
Composición (% molar)						
H ₂	37,44		13,94	0,74	16,90	16,90
CO	45,35		15,70	2,05	18,92	18,92
CO ₂	15,93		17,31	12,37	20,05	20,05
N ₂	0,60		22,18	2,55	26,57	26,57
H ₂ S	0,58		0	0	0	0
H ₂ O	0,1	100	8,84	-	0,1	0,1
MeOH	0		0,29	0	0	0
DME	0		4,25	0	0	0
HA	0		0,1	0	0	0
C ₅₊	0		2,46	53,29	0,70	0,70
C ₄₋	0		14,93	29,0	16,76	16,76
Caudal, kmol/h	1000	51,0	3013	57,2	17,1	850,

Debe indicarse que el flujo molar de componentes de los compuestos C₅₊ es ligeramente inferior comparado con el Ejemplo 1. Esto es debido al hecho de que el peso molecular medio de la corriente C₅₊ contenida en el producto se incrementa por aplicación del reciclo de efluente caliente como se ha descrito anteriormente.

Como será evidente por la Tabla 2, el caudal del componente de reciclo 24 se reduce acusadamente, pero se reduce también el caudal a la corriente del paso de síntesis de gasolina 11. Esto es debido a la capacidad calorífica relativa incrementada de la corriente de alimentación, es decir la corriente 4, al paso de síntesis de gasolina. El nivel de agua en la alimentación se incrementa desde 0,11% a 8,84%, reduciendo la tendencia de desactivación reversible (coquización) del catalizador. Sin embargo, una concentración de agua aumentada de este tipo puede aumentar la tendencia de desactivación irreversible (desaluminación) dependiendo del catalizador de síntesis de gasolina aplicado y de la temperatura y presión de la síntesis.

Por medio de ejemplo adicional 3 se demostrará de qué modo puede reducirse el nivel de agua en la composición de entrada al paso de síntesis de la gasolina.

10 **Ejemplo 3**

Se repite el Ejemplo 2 anterior, con excepción de que se incluye un paso WGS 45 en el reciclo de efluente caliente 44/48 a la entrada del paso de síntesis de gasolina 12. La corriente de reciclo 44 (a 395°C) procedente del efluente de gasolina se pasa a través de un reactor WGS 45 que contiene catalizador de desplazamiento del gas de agua que convierte el agua con monóxido de carbono para formar hidrógeno y dióxido de carbono. La corriente de efluente presurizada 48 se mezcla en este caso con la mixtura efluente de compuestos oxigenados/reciclo 10 para formar la alimentación al paso de síntesis de gasolina 11.

Los resultados obtenidos en dicho esquema del proceso se resumen a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Posición	1	3	11	19	22	24
Descripción de la Corriente	Gas de carbón	Agua	Alimentación a la síntesis de gasolina	Producto gasolina	Gas de purga	Gas de reciclo
Composición (% molar)						
H ₂	37,44		19,70	0,98	22,77	22,77
CO	45,35		8,98	1,13	10,41	10,41
CO ₂	15,93		18,30	12,56	20,27	20,27
N ₂	0,60		24,95	2,72	28,58	28,58
H ₂ S	0,58		0	0	0	0
H ₂ O	0,1	100	4,76	-	0,1	0,1
MeOH	0		0,28	0	0	0
DME	0		4,25	0	0	0
HA	0		0,1	0	0	0
C ₅₊	0		2,62	53,43	0,65	0,65
C ₄₋	0		16,06	29,18	17,22	17,22
Caudal, kmol/h	1000	5,0	3023	57,2	15,5	850.

20 Los catalizadores utilizados en el paso WGS se seleccionan de los catalizadores WGS adecuados como se ha descrito.

Obsérvese que el peso molecular medio de la corriente C₅₊ contenida en el producto se incrementa por aplicación del reciclo de efluente caliente que reduce el caudal molar de los componentes para rendimiento constante en C₅₊ (basado en peso).

25 **Ejemplo 4**

(a) En un experimento de referencia, metanol (0,07 ml/min, base líquida) diluido en nitrógeno (100 ml/min) se alimentó continuamente en fase gaseosa a un reactor tubular cargado con 0,5 g de zeolita H-ZSM-5 suministrado por Zeochem AG (PZ-2/100H) a una temperatura de entrada de 350°C y una presión manométrica de 15 bar. Por introducción de la alimentación de metanol a una tasa elevada (WHSV = 5,7 g/g.h), el tiempo de ciclo, es decir el tiempo transcurrido hasta que la formación de coque en la zeolita hace que la producción de hidrocarburos disminuya y eventualmente cese y se observa metanol y dimetil-éter en el efluente, era 68 ± 2 h.

30

5 (b) Se repitió el experimento (a) con catalizador de nuevo aporte, excepto que se añadieron a la alimentación de metanol m-xileno y agua, cada uno en una cantidad de 10% en peso. Los xilenos representan una fracción importante, típicamente 5-10% en peso del producto hidrocarbonado resultante de la conversión de metanol sobre H-ZSM-5 en condiciones de reacción típicas. El flujo volumétrico de líquido se incrementó a fin de que la tasa de alimentación de metanol fuese la misma que en el Ejemplo (a). El tiempo transcurrido hasta la aparición de metanol y dimetil-éter fue 82 h \pm 2 h.

(c) Se repitió el experimento (b) con catalizador de nuevo aporte, excepto que el tolueno se sustituyó con m-xileno. El tiempo transcurrido hasta la aparición de metanol y dimetil-éter fue 66 h \pm 2 h.

10 (d) Se repitió el experimento (b) con catalizador de nuevo aporte, excepto que se empleó 1,2,4-trimetilbenceno en sustitución de m-xileno. El tiempo transcurrido hasta la aparición de metanol y de dimetil-éter fue 80 h \pm 2 h.

15 (e) Se repitió el experimento (b) con catalizador de nuevo aporte, excepto que se empleó una mezcla de hidrocarburos en sustitución de m-xileno. La mezcla de hidrocarburos comprendía los constituyentes principales de un producto hidrocarbonado obtenido por conversión de metanol sobre H-ZSM-5 (cantidades en % en peso): 2-metilbutano 15,3, 1-penteno 5,1, 2,3-dimetil-butano 0,6, 2-metilpentano 9,0, 3-metilpentano 5,8, metilciclopentano 7,5, benceno 0,1, 2,3-dimetilpentano 3,2, metilciclohexano 11,5, tolueno 2,6, octano (isómeros) 7,7, etilciclohexano 2,6, o-xileno 1,3, m-xileno 2,6, p-xileno 3,8, 1,3,5-trimetilbenceno 10,2, 1,2,4-trimetilbenceno 10,2, 1,2,3-trimetilbenceno 0,3, 1,2,4,5-tetrametilbenceno 6,4. No se añadió cantidad alguna de agua a esta mezcla. Para simular la presencia de hidrocarburos ligeros presentes en el reciclo de efluente caliente, se mezcló gas portador nitrógeno para obtener 1% en volumen de propeno. El tiempo transcurrido hasta la aparición de metanol y dimetil-éter fue 84 h \pm 2 h.

25 Los resultados de los experimentos (a) a (e) demuestran que la alimentación simultánea de compuestos oxigenados (metanol) y producto hidrocarbonado pesado como resultará de la mezcla de la corriente de alimentación que contiene compuestos oxigenados con el reciclo de efluente caliente del reactor de gasolina no tiene efecto negativo alguno sobre la tasa de coquización de la zeolita, sino que se encontró más bien que tenía un efecto beneficioso.

En el Ejemplo 4(e), el rendimiento de hidrocarburos que tenían un número de carbonos de 5 o superior se incrementó significativamente.

30 Adicionalmente, se encontró que el contenido de aromáticos, principalmente tri- y tetrametilbencenos que tienen números de octano elevados, de la fracción de hidrocarburos producida era significativamente mayor (30-35% en peso, que el contenido de aromáticos de los otros productos hidrocarbonados obtenidos (25-30% en peso). Por tanto, otra ventaja del establecimiento de un reciclo del efluente caliente al lado de la alimentación del reactor de gasolina es que el número de octano del producto obtenido aumenta.

35 El reciclo de parte del efluente caliente al lado de alimentación del paso de síntesis de gasolina tiene la ventaja adicional de que las olefinas ligeras presentes en la corriente de reciclo, que son compuestos intermedios reactivos en la alimentación de metanol, se devuelven al reactor de gasolina, en el que aquéllas reaccionan ulteriormente, v.g. por alquilación por compuestos oxigenados, aumentando con ello el número medio de carbonos del producto hidrocarbonado, es decir aumentando la cantidad de componentes de punto de ebullición superior.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de productos hidrocarbonados, que comprende los pasos de
 - (a) proporcionar una corriente que contiene compuestos oxigenados;
 - (b) mezclar dicha corriente con una corriente de reciclo para formar una corriente de alimentación de gasolina;
 - (c) poner en contacto la corriente de alimentación de gasolina con uno o más catalizadores de síntesis de gasolina para obtener una corriente efluente que comprende hidrocarburos superiores que hierven en el intervalo de la gasolina;
 - (d) retirar del paso (c) la corriente efluente; y
 - (e) dividir una parte de la corriente efluente para formar la corriente de reciclo que se reduce luego opcionalmente en contenido de agua o se enriquece en hidrógeno, después de lo cual se presuriza y se recicla al paso (b), en donde la corriente que contiene compuestos oxigenados contiene adicionalmente monóxido de carbono y la corriente de reciclo en el paso (e) se somete a una reacción de desplazamiento del gas de agua.
2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el efluente del paso (d) se enfría a una temperatura superior a 50°C y se separa opcionalmente aguas arriba de la separación del efluente.
3. El proceso de la reivindicación 2, en el que la separación se conduce por separación de fases.
4. El proceso de la reivindicación 1, en el que la mixtura de alimentación de gasolina se pone en contacto con el catalizador de gasolina en condiciones adiabáticas.
5. El proceso de la reivindicación 1, en el que la corriente de reciclo se presuriza por medio de un eyector y la corriente que contiene compuestos oxigenados del paso (a) actúa como la corriente impulsora.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los pasos (a) a (c) se llevan a cabo en presencia de gas de síntesis.

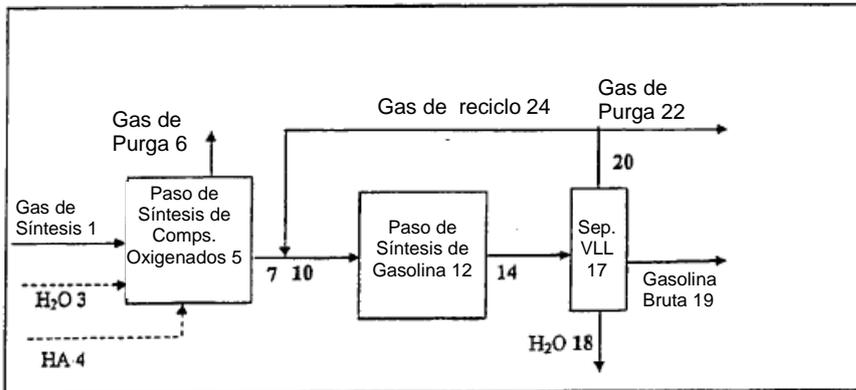


Fig 1

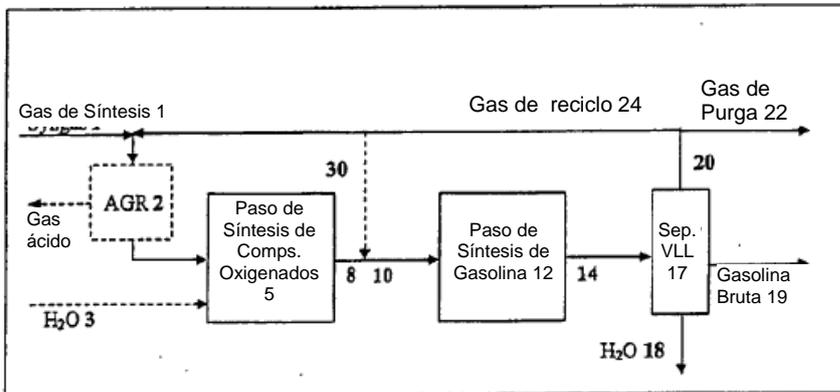


Fig 2

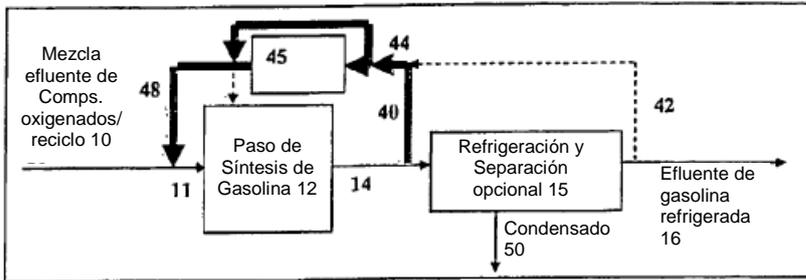


Fig 3

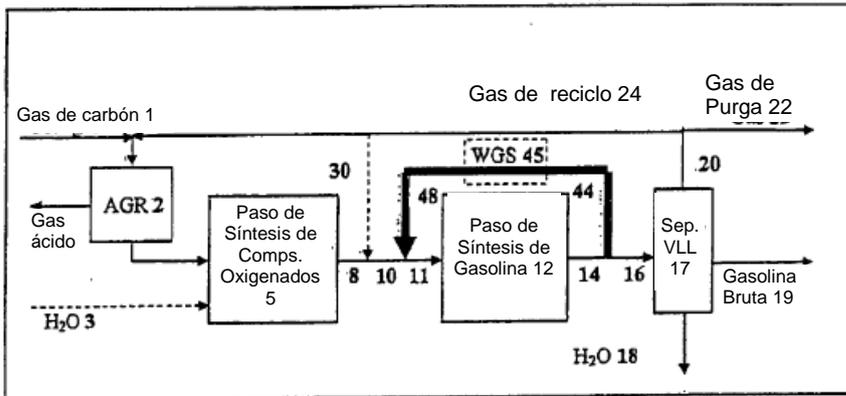


Fig. 4