

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 494 844**

51 Int. Cl.:

**C10G 2/00**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.09.2004 E 07103024 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 1820838**

54 Título: **Procedimiento para el acondicionamiento de un catalizador contenido en un reactor de columna de burbujas**

30 Prioridad:

**18.09.2003 IT MI20031776**

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

**16.09.2014**

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (50.0%)  
Piazzale E. Mattei, 1  
00144 Rome, IT y  
INSTITUT FRANÇAIS DU PÉTROLE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**MARETTO, CRISTINA y  
PEDERZANI, GIOVANNI**

74 Agente/Representante:

**CURELL AGUILÁ, Mireia**

**ES 2 494 844 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 para el acondicionamiento de un catalizador contenido en un reactor de columna de burbujas.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para el acondicionamiento de un catalizador contenido en reactor de columna de burbujas.

Asimismo, se divulga un procedimiento para la carga de un catalizador en un reactor adecuado para reacciones en fase heterogénea y para el funcionamiento del mismo, combinado con reacciones que tienen lugar en sistemas multifase fluidizados, es decir, un procedimiento para la carga de un catalizador y para el funcionamiento de un reactor en el que las reacciones tienen lugar en sistema multifase, en el que una fase gaseosa, comúnmente constituida por CO y H<sub>2</sub>, se barbotea en una suspensión de un sólido en forma de partículas (catalizador) en un líquido (comúnmente producto de reacción), según la tecnología Fischer-Tropsch.

15 La tecnología Fischer-Tropsch es conocida en la bibliografía, para preparar hidrocarburos a partir de mezclas de gas a base de hidrógeno y monóxido de carbono, convencionalmente conocida como gas de síntesis. Un documento que resume los principales trabajos en la reacción de síntesis de Fischer-Tropsch es representado por Sie y Krishna, *Appl. Catalysis A: General* (1999), 186, 55-70.

20 La tecnología Fischer-Tropsch se basa generalmente en la utilización de reactores de suspensión, reactores que se utilizan normalmente en relación con reacciones químicas que se llevan a cabo en sistemas multifase en el que una fase gaseosa se barbotea en una suspensión de un sólido en un líquido. En el caso de Fischer-Tropsch, la fase gaseosa consta de gas de síntesis, con una relación molar H<sub>2</sub>/CO que oscila entre 1 y 3, la fase líquida, a la temperatura de reacción, está constituida principalmente por el producto de reacción, es decir hidrocarburos esencialmente lineales con un número de átomos de carbono elevado y la fase sólida está principalmente representada por el catalizador.

La reacción Fischer-Tropsch es una reacción exotérmica que, para su forma de realización industrial, requiere dispositivos internos de intercambio de calor, para eliminar el calor producido y para controlar las características térmicas dentro del reactor.

30 El recorrido de las fases que no están incluidas en las condiciones normales de funcionamiento para las reacciones de Fischer-Tropsch y que son particularmente críticas para los rendimientos del catalizador, son por ejemplo:

- 35 - carga;
- puesta en marcha/acondicionamiento;
- aporte (adiciones posteriores de catalizador);
- parada temporal o definitiva de la sección de reacción;
- 40 - nueva puesta en marcha después de la parada temporal.

En la bibliografía científica, por ejemplo, publicada en la solicitud de patente australiana AU 200066518 A1, se describe un procedimiento para tratar, en la fase de carga, un catalizador para las reacciones de Fischer-Tropsch que se realizan en reactores multifase fluidizados y para controlar éstas durante las fases de parada o de nueva puesta en marcha. Asimismo, el documento WO03/068715 divulga un procedimiento para la puesta en marcha de un reactor Fischer-Tropsch.

Los solicitantes han descubierto actualmente un procedimiento alternativo al de la técnica conocida, para cambiar un catalizador en un reactor de suspensión con columna de barboteo y procedimientos para la realización de dicho reactor fuera de las condiciones normales de funcionamiento. La descripción de estos procedimientos se efectúa con ayuda de la figura 1 adjunta.

En particular, el objetivo de la presente invención es proporcionar un procedimiento para el acondicionamiento de un catalizador contenido en un reactor de columna de burbujas (B) tal como se divulga en la reivindicación 1 adecuado para reacciones en fase heterogénea, que comprende:

- 55 a) regular la temperatura y las presiones a valores adecuados para el acondicionamiento, es decir, dentro del intervalo comprendido entre 200 y 230°C y entre 0,5 y 1,5 MPa;
- b) sustituir gradualmente el gas inerte por gas de síntesis, hasta una concentración de gas inerte comprendida entre 5 y 50% en volumen y mantener una presión parcial de agua (coproducto de la reacción de síntesis Fischer-Tropsch) inferior a 1,0 MPa, preferentemente inferior a 0,5 MPa;
- 60 c) mantener las condiciones del punto (b) durante 24 a 72 horas;
- d) aumentar gradualmente la presión dentro del reactor (B) hasta valores de régimen (0,5 a 5 MPa);
- e) reducir gradualmente la concentración de gas inerte a cero hasta las condiciones de régimen; y
- 65 f) aumentar gradualmente la temperatura de reacción hasta que se alcancen valores de régimen (200 a 350°C).

Preferentemente, el caudal de gas inerte del punto (b) es regulado para mantener una presión parcial de agua inferior a 0,3 MPa.

5 Asimismo, se divulga un procedimiento para la carga de un catalizador en un reactor de columna de burbujas en suspensión (B) en fase de puesta en marcha, que comprende:

- a) incorporar el catalizador, previamente reducido, en una matriz de ceras parafínicas, por ejemplo en forma de pastillas, comprimidos o gránulos, sólidos a temperatura ambiente;
- 10 b) fundir y recoger la matriz parafínica (1) en un recipiente (A), mantenido a alta temperatura, junto con un diluyente (2) que es miscible con la matriz parafínica fundida y que está en forma líquida tanto en las condiciones presentes en el recipiente como a temperatura ambiente, distribuyéndose una corriente de gas inerte (3) en dicho recipiente (A) desde el fondo a fin de obtener una suspensión suficientemente homogénea;
- 15 c) presurizar el recipiente (A), en el que se ha efectuado la fusión completa de la matriz parafínica, a una presión superior a la del reactor (B) manteniendo el sistema fluidizado por la introducción continua de gas inerte desde el fondo de dicho recipiente;
- d) transferir, debido al cambio de presión, la solución diluida (4) desde el recipiente (A) bajo presión al reactor (B), inicialmente vacío, mantenido a una temperatura superior o igual a la presente en el recipiente (A) enjuagado a su vez desde el fondo con gas inerte (5);
- 20 e) repetir las etapas (b) a (d) hasta que se alcance el nivel de suspensión en el reactor (B) que es suficiente para alinear el equipo (E) externo opcional previsto para el tratamiento de la suspensión (por ejemplo, desgasificador, separadores líquido-sólido, bombas, etc.);
- f) repetir las etapas (b) a (d) hasta que se alcance el nivel normal de suspensión de funcionamiento en el reactor (B) y en el equipo (E) externo opcional previsto para el tratamiento de la suspensión;
- 25 g) alimentar el gas de síntesis (6) diluido con un gas inerte a la base del reactor (B).

El gas inerte puede estar constituido, por ejemplo, por nitrógeno o, preferentemente, por gas natural purificado.

30 El catalizador está englobado en ceras parafínicas en forma de bloques cilíndricos, en el que la cantidad de cera comprendida entre 30 y 70% en peso. Cualquier catalizador capaz de ser activo en las reacciones Fischer-Tropsch puede utilizarse en el procedimiento objeto de la presente invención. El catalizador preferido se basa en Co dispersado en un vehículo sólido constituido por al menos un óxido seleccionado de entre uno o más de los siguientes elementos: Si, Ti, Al, Zr o Mg. Los vehículos preferidos son sílice, alúmina o titania y sus mezclas.

35 El cobalto está presente en el catalizador en cantidades que oscilan entre 1 un 50% en peso, generalmente entre 5 y 35% con respecto al peso total.

40 El catalizador utilizado en el procedimiento, objeto de la presente invención, puede comprender más elementos adicionales. Puede comprender, por ejemplo, con respecto al total, desde 0,05 hasta 5% en peso, preferentemente desde 0,1 hasta 3%, de rutenio y desde 0,05 hasta 5% en peso, preferentemente desde 0,1 hasta 3%, de por lo menos un tercer elemento seleccionado de entre los que pertenecen al grupo 3 (reglamento IUPAC). Los catalizadores de este tipo son conocidos en la bibliografía y están descritos, junto con su preparación, en la patente europea nº 756.895.

45 Más ejemplos de catalizadores son de nuevo a base de cobalto, pero conteniendo, como elemento activador, tántalo en cantidades comprendidas entre 0,05 y 5% en peso, con respecto al total, preferentemente entre 0,1 y 3%. Estos catalizadores se preparan en primer lugar depositando una sal de cobalto en el vehículo inerte (sílice o alúmina), por ejemplo por medio de la técnica de impregnación en seco, seguida de una etapa de calcinación y, opcionalmente, una etapa de reducción y pasivación del producto calcinado.

50 Un derivado de tántalo (específicamente los alcoholatos de tántalo) está depositado en el precursor catalítico obtenido de este modo, preferentemente con la técnica de impregnación en húmedo seguida de calcinación y, opcionalmente, reducción y pasivación.

55 El catalizador, sea cual fuere su composición química, se utiliza en forma de un polvo finamente subdividido con un diámetro medio de los gránulos comprendido entre 10 y 250  $\mu\text{m}$ .

60 El catalizador, englobado en la matriz parafínica se lleva a una temperatura superior o igual a 150°C, por ejemplo, entre 150 y 220°C, y se diluye con un diluyente líquido a estas temperaturas, y también se obtiene a temperatura ambiente, por ejemplo con un oligómero de  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ , hasta una concentración de sólido que oscila entre el 10 y el 50% en peso. Después de la fusión completa de la matriz parafínica, la suspensión se transfiere al reactor (B), mantenido a una temperatura superior o mayor de la del recipiente de fusión (A), por medio de un intercambiador de calor interno. En las condiciones normales de funcionamiento, el intercambiador sirve para eliminar el calor de reacción producido y manteniendo las condiciones más o menos isotérmicas en el volumen de reacción total.

65

5 Durante la transferencia de la suspensión, el reactor (B) está a una presión inferior a la presente en el recipiente de carga (A) con el objetivo de favorecer el paso de la suspensión desde el recipiente al reactor debido a la diferencia de presión. La presión en el recipiente de carga (A) es generalmente superior que la presente en el reactor (B) en aproximadamente 0,2 a 0,4 MPa, mientras que la presión en el interior del reactor se mantiene entre aproximadamente 0,1 a 1 MPa. Durante todo el procedimiento de transferencia, se mantiene una corriente de gas inerte (5) en el fondo del reactor (B) para garantizar la suspensión del catalizador, evitando de este modo su sedimentación.

10 Tanto la temperatura como la presión presentes en el interior del reactor (B) durante la fase de carga son inferiores a los valores presentes durante las condiciones en régimen de síntesis. La reacción Fischer-Tropsch de hecho se lleva a cabo a temperaturas iguales o superiores a 150°C, por ejemplo comprendidas entre 200 y 300°C, manteniendo una presión comprendida entre 0,5 y 5 MPa en el interior del reactor. Los detalles más significativos en las reacciones de Fischer-Tropsch están disponibles en "Catalysis Science and Technology", vol. 1, Springer-Verlag, Nueva York, 1981.

15 Para alcanzar el nivel de funcionamiento normal en el interior del reactor (B) y en todos los aparatos (E) opcionales previstos para el tratamiento de la suspensión, la fusión, la dilución y la transferencia desde el recipiente de carga (A) al reactor (B) se repiten varias veces. En relación con la concentración del catalizador deseada y de la capacidad de producción de la planta, esta operación puede repetirse, por ejemplo, de 2 a 30 veces.

20 Durante la primera y posteriores etapas de carga, el reactor (B) se mantiene aislado del equipo (E) opcional previsto para el tratamiento de la suspensión, hasta que se alcanza un nivel de suspensión adecuado en el propio reactor que permite que esté alineado con dicho equipo (E). Las etapas de carga se completan a continuación hasta que se alcanza el nivel de funcionamiento normal. Los recipientes (A) y (B) presentan unas salidas (13) para la recuperación de la fase vapor (gas inerte y/o gas de síntesis sin reaccionar y/o productos de reacción de la síntesis en fase vapor en las condiciones de reacción).

25 Al final de la fase de carga, antes de llevar el sistema a las condiciones de reacción y producción normales (14), se activa una fase de acondicionamiento del catalizador. Más específicamente, al final de la carga, el reactor (B) está en condiciones de temperatura que oscilan entre 150 y 220°C y a una presión comprendida entre 0,1 y 1 MPa, y se alimenta continuamente con gas inerte. La fase de acondicionamiento del catalizador comprende:

- 30
- a) regular la temperatura y las presiones a valores adecuados para el acondicionamiento, es decir, dentro del intervalo comprendido entre 200 y 230°C y entre 0,5 y 1,5 MPa;
  - 35 b) sustituir gradualmente el gas inerte por gas de síntesis, hasta una concentración de gas inerte que oscila entre 5 y 50% en volumen y mantener una presión parcial de agua (coproducto de la reacción de síntesis Fischer-Tropsch) inferior a 1,0 MPa, preferentemente inferior a 0,5 MPa, más preferentemente inferior a 0,3 MPa;
  - 40 c) mantener las condiciones del punto (b) durante 24 a 72 horas;
  - d) aumentar gradualmente la presión dentro del reactor (B) hasta valores de régimen (0,5 a 5 MPa);
  - e) reducir gradualmente la concentración de gas inerte a cero hasta las condiciones de régimen; y posteriormente
  - f) aumentar gradualmente la temperatura de reacción hasta que se alcancen valores de régimen (200 a 45 350°C).

50 El gas de síntesis consiste esencialmente en CO y H<sub>2</sub>, posiblemente mezclados con CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y gases inertes en general; tiene una relación molar H<sub>2</sub>/CO que oscila entre 1 y 3 y preferentemente procede del reformado con vapor y/o de la oxidación parcial del gas natural u otro hidrocarburos, sobre la base de las reacciones descritas, por ejemplo, en la patente US nº 5.645.613. Alternativamente, el gas de síntesis puede proceder de otras producciones técnicas tales como, por ejemplo, reformado autotérmico, C.P.O. (Oxidación catalítica parcial) o de la gasificación del carbón con vapor de agua a alta temperatura tal como se describe en "Catalysis Science and Technology", volumen 1, Springer-Verlag, Nueva York, 1981.

55 Cuando el reactor (B) está en condiciones de régimen, la preparación periódica del catalizador está prevista para compensar las pérdidas (de actividad y material) durante el ciclo de producción global, por ejemplo mediante enjuagues efectuados en la sección de suspensión líquido-sólido.

60 Con el objetivo de realizar la preparación del catalizador, no es solamente necesario efectuar la fusión de las pastillas y su posible dilución con un disolvente, sino que también es preferible proceder con el acondicionamiento del catalizador nuevo antes de introducirlo en el medio de reacción. Existe por consiguiente una fusión específica y una sección de acondicionamiento para esta función que esencialmente se basa en:

- 65
- un recipiente (C), equipado con una entrada para gas inerte (3'), en el que las pastillas de catalizador, tras la adición de un disolvente (8), se cargan (7) y se funden, similar al adoptado para la carga inicial, preferentemente de dimensiones más pequeñas, que se realiza en las mismas condiciones que las del recipiente de carga (A) principal;

- 5 - un recipiente de reacción (D), equipado con entradas para gas inerte (5') y gas de síntesis (6'), donde se transfiere (9) la suspensión tras la fusión, en el que el catalizador experimenta el mismo proceso de acondicionamiento previsto para el catalizador nuevo utilizado durante la carga inicial; dicho recipiente (D) se diseña para alcanzar presiones más altas que las del reactor (B) durante las condiciones de funcionamiento normales; completando después el procedimiento de acondicionamiento, de hecho, la suspensión se transfiere (10) desde el recipiente de reacción (D) al reactor principal (B) como resultado del cambio de presión.

10 Los recipientes (C) y (D) tienen las salidas (13') para recuperar la fase vapor (gas inerte y/o gas de síntesis sin reaccionar y/o productos de la reacción de síntesis en fase de vapor en las condiciones de reacción).

15 Al final de la fase de acondicionamiento del catalizador y una vez se ha llevado el reactor de síntesis (B) a las condiciones de régimen, el control de estas últimas puede comprender dos etapas más: interrupción (o parada) con la consiguiente reactivación y una fase de interrupción temporal, conocida mejor como de reserva.

20 La parada de un reactor (B) en el que se efectúan las reacciones que tienen lugar en sistemas multifase, en la que una fase gaseosa, principalmente constituida por CO y H<sub>2</sub>, se barbotea en una suspensión de un sólido en forma de partículas (catalizador) en un líquido (principalmente producto de reacción), requiere las fases de funcionamiento siguientes:

- 25 i. interrupción gradual de la alimentación del gas de síntesis (6) y su sustitución gradual por gas inerte (5);  
ii. posible reducción de la presión y temperatura de funcionamiento dentro del reactor (B) a valores próximos a los de la fase de acondicionamiento;  
iii. descarga (4) de la suspensión contenida en el reactor (B) y (11) en las unidades asociadas a ésta (E) y su recuperación en el recipiente (A) calentado y enjuagado con gas inerte (3); la transferencia se efectúa por medio de la diferencia de presión, habiendo sido previamente llevado el recipiente (A) a una presión de por lo menos 3 bares inferior a la del reactor (B).

30 El gas inerte puede estar constituido, por ejemplo, por nitrógeno o, preferentemente, por gas natural purificado.

35 Según este procedimiento, una vez se ha descargado la suspensión del reactor (B) y del equipo (E) previsto para el tratamiento de la suspensión, tal como los recipientes de desgasificación y/o decantadores y/o filtros y otros aparatos tales como bombas de recirculación, y una vez se han completado las acciones requeridas para la fase de parada, el reactor puede reactivarse siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, por ejemplo, para la fase de carga.

40 El recipiente (A) está diseñado para que tenga una capacidad que es tal como para que contenga el volumen de suspensión presente en el reactor (B) y en las demás unidades (E), asociado con el tratamiento de la suspensión, en el momento de la parada.

No debería ser necesario vaciar el reactor (B) en la fase de parada, en caso, por ejemplo, de una fase en reserva temporal, esta última comprende:

- 45 1. interrupción gradual de la alimentación del gas de síntesis (6) y sustitución gradual por gas inerte y/o reductor, por ejemplo hidrógeno (5) para mantener la fase sólida suficientemente dispersada en la suspensión, minimizando al mismo tiempo cualquier posible fenómeno de desactivación;  
2. posible reducción en la temperatura y presión de funcionamiento a valores próximos a los de la fase de acondicionamiento.

50 En esta fase, el reactor (B) puede mantenerse en línea con la sección de tratamiento de la suspensión (E) que se recicla completamente, (11) y (12), al reactor sin la extracción de productos. Alternativamente, el reactor puede desalinearse de las unidades (E) después de eliminar la suspensión del equipo (E) conectado directamente al reactor (B). Este último está preferentemente diseñado para que tenga una capacidad que es tal como para que también contenga el volumen de suspensión presente en las unidades (E) en el momento de la reserva temporal.

55

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para el acondicionamiento de un catalizador contenido en un reactor de columna de burbujas (B) adecuado para las reacciones de Fischer-Tropsch en fase heterogénea, que comprende:

- 5
- a) regular la temperatura y las presiones a valores adecuados para el acondicionamiento, es decir, dentro del intervalo comprendido entre 200 y 230°C y entre 0,5 y 1,5 MPa;
  - b) sustituir gradualmente el gas inerte por gas de síntesis, hasta una concentración de gas inerte comprendida entre 5 y 50% en volumen y mantener una presión parcial de agua (coproducto de la
  - 10 reacción de síntesis de Fischer-Tropsch) inferior a 1,0 MPa, preferentemente inferior a 0,5 MPa;
  - c) mantener las condiciones del punto (b) durante 24 a 72 horas;
  - d) aumentar gradualmente la presión dentro del reactor (B) hasta valores de régimen (0,5 a 5 MPa);
  - e) reducir gradualmente la concentración de gas inerte a cero hasta las condiciones de régimen; y
  - 15 f) aumentar gradualmente la temperatura de reacción hasta que se alcancen valores de régimen (200 a 350°C).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el caudal de gas inerte del punto (b) es regulado para mantener una presión parcial de agua inferior a 0,3 MPa.

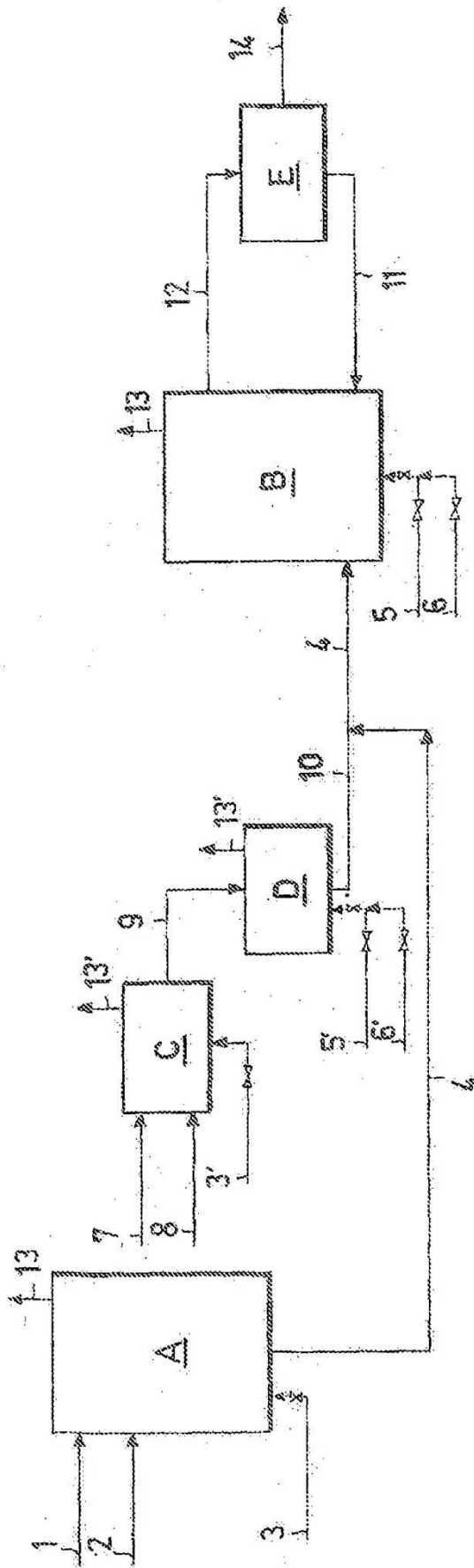


Fig.1