



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 363 856**

51 Int. Cl.:  
**C10G 2/00** (2006.01)  
**C07C 1/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04817593 .9**  
96 Fecha de presentación : **24.12.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1702025**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.09.2006**

54 Título: **Procedimiento de transformación de un gas de síntesis en hidrocarburos en presencia de SiC-beta y efluente de este procedimiento.**

30 Prioridad: **31.12.2003 FR 03 15622**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**18.08.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**18.08.2011**

73 Titular/es: **TOTAL RAFFINAGE MARKETING**  
**Tour Total 24 Cours Michelet**  
**92800 Puteaux, FR**  
**TOTAL S.A.**

72 Inventor/es: **Savin-Poncet, Sabine;**  
**Ledoux, Marc-Jacques;**  
**Pham-Huu, Cuong;**  
**Bousquet, Jacques y**  
**Madani, Behrang**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 363 856 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****CAMPO TÉCNICO**

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de conversión de gas de síntesis en hidrocarburos  $C_2^+$  mediante síntesis de Fisher Tropsch. También se refiere a un procedimiento de síntesis de Fisher Tropsch que produce un efluente que presenta una distribución particular de la fracción líquida, así como este efluente.

**TÉCNICA ANTERIOR**

Se conocen numerosos documentos que describen la síntesis de Fisher Tropsch (FT) con la ayuda de catalizadores metálicos soportados sobre diversos soportes catalíticos.

10 Los documentos WO-A-0112323 y WO-A-0154812 (Battelle) citan los carburos de manera genérica como soporte o como capa interfacial de sistemas catalíticos para síntesis de FT. No hay ninguna referencia al tipo de carburo susceptible de ser utilizado.

15 Las patentes US-P-5648312, US-P-5677257 y US-P-5710093 (Intevap) describen un soporte catalítico particular adaptado para la síntesis de FT (susceptible de ser utilizado en un lecho fijo, en un lecho en ebullición, o en "suspensión"). La especie catalítica en estos documentos es un metal del Grupo IVB u VIII, o una mezcla, especialmente zirconio y cobalto.

20 Este soporte se obtiene especialmente mediante la formación de una suspensión de sílice y de carburo de silicio en una disolución básica, mediante la formación de gotas, y después mediante su separación en esferas, y después haciendo pasar a las esferas por una disolución ácida, para dar como resultado un soporte catalítico que comprende una mezcla sensiblemente homogénea de sílice y de SiC. Los procedimientos de síntesis de hidrocarburos a partir de gas de síntesis utilizan este soporte catalítico, que es una mezcla homogénea de partículas de sílice y de SiC, en una cantidad de 10 a 50% del soporte, teniendo el soporte una superficie específica de al menos aproximadamente  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  (preferentemente mayor que  $40 \text{ m}^2/\text{g}$ ), diámetros medios de poros de al menos aproximadamente  $150 \text{ \AA}$ , y un tamaño de partículas de al menos  $0,1 \text{ mm}$ . Según la síntesis, el SiC está necesariamente en forma alfa en estos documentos, siendo la sílice el ligante de este SiC. La superficie específica es conferida por el ligante de sílice más bien que por la forma del SiC; éste realmente se utiliza más como "pozos de calor" que como soporte tal cual.

25 La presencia de sílice y/o de alúmina como ligante puede influir de manera negativa en la conductividad térmica del soporte. Además, este ligante como soporte presenta además el inconveniente de que reacciona con la especie catalítica, conduciendo así a una pérdida de la actividad con el tiempo.

**RESUMEN DE LA INVENCION**

30 La invención suministra un nuevo procedimiento de síntesis de FT que utiliza un nuevo soporte catalítico que comprende un SiC  $\beta$ . Se obtiene así, con relación a los soportes de la técnica anterior, un soporte particularmente adaptado a la reacción exotérmica de la síntesis de FT.

35 Así, la invención suministra un procedimiento de transformación de monóxido de carbono en hidrocarburos  $C_2^+$  en presencia de hidrógeno y de un catalizador que comprende un metal y un soporte que contiene carburo de silicio, caracterizado porque el soporte contiene más de 50% en peso de carburo de silicio en forma beta.

**BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La invención se describe con más detalle haciendo referencia a los dibujos anexos, en los que:

- 40
- la figura 1A da los resultados del rendimiento de las diferentes fracciones en función del tiempo bajo flujo para un primer modo de realización;
  - la figura 1B da la distribución de los hidrocarburos en el interior de la fracción líquida para este primer modo de realización;
  - la figura 2A da los resultados del rendimiento de las diferentes fracciones en función de tiempo bajo flujo para un segundo modo de realización;
- 45
- la figura 2B da la distribución de los hidrocarburos en el interior de la fracción líquida para este segundo modo de realización;
  - las figuras 3A y 3B dan los resultados del rendimiento de las diferentes fracciones en función del tiempo bajo flujo para un tercer y un cuarto modo de realización;
- 50
- la figura 4A da los resultados del rendimiento de las diferentes fracciones en función del tiempo bajo flujo para un quinto modo de realización;

- la figura 4B da la distribución de los hidrocarburos en el interior de la fracción líquida para este quinto modo de realización.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LOS MODOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

5 El SiC beta se prepara mediante una reacción gas/sólido entre un SiO vapor y un carbón sólido íntimamente mezclados (sin líquido). Para más detalles sobre el SiC  $\beta$ , se puede hacer referencia a las solicitudes de patentes y a las patentes siguientes, incorporadas como referencia a la presente solicitud: EP-A-0313480, EP-A-0440569, US-P-5217930, EP-A-0511919, EP-A-0543751 y EP-A-0543752. Con relación a la forma alfa, el SiC  $\beta$  se caracteriza especialmente por el hecho de que existe en estado puro sin ligante. Los cristales son de tipo cúbico de cara centrada. Generalmente, la superficie específica del SiC  $\beta$  está entre 5 y 40 m<sup>2</sup>/g, y preferentemente entre 10 y 25 m<sup>2</sup>/g.

10 El SiC  $\beta$  se puede preparar en forma de polvo, de granos, de extruidos (sin ligante), de espuma, de monolito, etc. El tamaño del SiC es variable, en función del tipo de procedimiento utilizado (lecho fijo, en ebullición, "suspensión"). Se puede así, según una variante, utilizar un tamaño comprendido entre 0,1 y 20 mm, preferentemente entre 1 y 15 mm. Según otra variante, se puede utilizar un tamaño comprendido entre 1 y 200  $\mu$ m, preferentemente entre 5 y 150  $\mu$ m.

15 Este SiC  $\beta$  tiene propiedades mecánicas muy buenas. Por el hecho de su excelente conductividad térmica, generalmente muy superior a la de los óxidos metálicos, se limitan los puntos calientes en la superficie del catalizador. Se mejora así la selectividad.

20 Según un modo de realización, el soporte del catalizador contiene de 50 a 100% en peso de carburo de silicio beta, en estado de partículas, y preferentemente 100% de dicho carburo de silicio.

25 Como tal metal catalítico principal, se pueden utilizar de manera clásica los metales del Grupo VIII, por ejemplo, especialmente el cobalto, el hierro o el rutenio, siendo el cobalto particularmente el preferido. También se puede utilizar, al mismo tiempo, un promotor de manera clásica. Entre los promotores, se puede citar otro metal del Grupo VIII o también los metales elegidos del grupo que consiste en Zr, K, Na, Mn, Sr, Cu, Cr, W, Re, Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, Ta, V, Mo y sus mezclas, siendo Mo el preferido.

El contenido en metal principal, especialmente cobalto, es clásicamente mayor que 5%, típicamente entre 10 y 50% del peso final del catalizador, particularmente entre 20 y 35% en peso. El contenido en promotor, especialmente molibdeno, es clásicamente entre 0,1 y 15% del peso final del catalizador, particularmente entre 2 y 10% en peso. Una relación en peso metal principal/promotor es clásicamente de 10:1 a 3:1.

30 El depósito del metal catalítico se hace de manera convencional. Por ejemplo, se puede utilizar la impregnación del volumen poroso mediante una sal del metal, por ejemplo un nitrato de cobalto. También se puede utilizar el método de la gota evaporada (denominada también de "egg shell"), mediante gota a gota de una solución de sal metálica a temperatura ambiente sobre un soporte a temperatura elevada, conduciendo a un depósito esencialmente en superficie, por ejemplo una solución de nitrato de cobalto en aire sobre un soporte a 200°C.

35 El lecho catalítico puede ser fijo, en ebullición o en "suspensión". Se prefiere un lecho fijo.

La reacción de síntesis de Fisher Tropsch se realiza generalmente en las condiciones de funcionamiento siguientes:

- Presión total: 1,0132 MPa a 10,132 MPa (10 a 100 atmósferas) preferentemente 2,0264 MPa a 5,0662 MPa (20 a 50 atmósferas);
- 40 - Temperatura de reacción: 160 a 250, preferentemente 180 a 220°C;
- VVH (GHSV) varía de 150 a 5000 h<sup>-1</sup>, preferentemente de 200 a 1000 h<sup>-1</sup>;
- Relación de H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis de partida comprendida entre 1,2 y 2,8, preferentemente entre 1,7 y 2,3.

45 La presente invención se refiere igualmente a un procedimiento de síntesis de FT que produce un efluente hidrocarbonado que comprende al menos 70% en moles de C<sub>5</sub> en C<sub>25</sub>, y en el que la distribución se centra sobre los hidrocarburos relativamente ligeros, alrededor de C<sub>7</sub> a C<sub>10</sub>. Este tipo de distribución no es clásico, en particular para un procedimiento realizado en lecho fijo.

Según un modo de realización, el efluente hidrocarbonado contiene más de 70% en moles de una mezcla que comprende de 50 a 90% en moles de hidrocarburos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub> y de 10 a 50% de hidrocarburos de C<sub>13</sub> a C<sub>24</sub>.

50 Según un modo de realización, el efluente hidrocarbonado contiene como máximo 10% en moles de olefinas e hidrocarburos ramificados, y/o menos de 2% en moles de alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>.

Según un modo de realización, en el efluente hidrocarbonado el contenido en metano y en CO<sub>2</sub> es menor que 20% en moles.

En la Solicitud, las relaciones son en moles, excepto que se diga lo contrario.

Los ejemplos siguientes ilustran la invención sin limitarla.

5 Ejemplo 1.

*Síntesis de Fisher Tropsch sobre un catalizador a base de cobalto soportado sobre un SiC β.*

10 En este ejemplo, el soporte a base de SiC β, en forma de granos de diámetro comprendido entre 0,4 y 1 mm, se impregna, mediante el método del volumen poroso, con una solución acuosa que contiene la sal de cobalto en forma de nitrato. La masa de la sal precursora se calcula para tener una carga final de cobalto de 30% en peso con relación al peso de catalizador tras la calcinación y la reducción. El producto impregnado se seca después en aire a 100°C durante 2 h, y después se calcina en aire a 350°C durante 2 h, con el fin de transformar la sal precursora en su óxido correspondiente. El producto después de la calcinación se reduce en un caudal de hidrógeno a 400°C durante 2 h para obtener la forma metálica de la fase activa.

La reacción de síntesis de Fisher Tropsch se realiza en las condiciones siguientes:

- 15
- presión total: 4,053 MPa (40 atmósferas)
  - temperatura de reacción: 200°C
  - tiempo de contacto reactivos/catalizador: 12 s
  - relación en moles de H<sub>2</sub>/CO: 2.

20 Los resultados obtenidos, expresados en término de rendimiento de las diferentes fracciones, se presentan en la figura 1A en función del tiempo bajo flujo. Como se puede constatar, el catalizador a base de Co/SiC β presenta una excelente actividad para la formación de los hidrocarburos líquidos a partir de la mezcla de CO/H<sub>2</sub>. En la figura 1B se presenta la distribución de los hidrocarburos en el interior de la fracción líquida (C<sub>4</sub><sup>+</sup>). Según los resultados obtenidos, la fracción líquida está esencialmente constituida por hidrocarburos parafínicos que van de C<sub>6</sub> a C<sub>25</sub>, es decir > 90%, particularmente se observa una distribución importante de hidrocarburos ligeros del corte de las esencias, con porcentajes mayores que 6% para los C<sub>7</sub>, C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub>, C<sub>11</sub>, C<sub>12</sub> y C<sub>13</sub>, y porcentajes mayores que 8% para los C<sub>8</sub>, C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub>, mientras que la concentración de los hidrocarburos olefínicos es baja (menor que 1%, de media).

Ejemplo 2

30 *Influencia del molibdeno como promotor sobre la actividad de la síntesis de Fisher Tropsch de un catalizador a base de cobalto soportado sobre un SiC β.*

35 En este ejemplo se observan las consecuencias sobre los rendimientos del catalizador de Co/SiC β en presencia de un promotor que es un molibdeno. En este ejemplo, el soporte a base de SiC β, en forma de granos de diámetro comprendido entre 0,4 y 1 mm, se impregna mediante el método de volumen poroso con una solución acuosa que contiene la sal de cobalto, en forma de nitrato, y una solución acuosa que contiene un molibdato de amonio tetrahidratado. La masa de la sal precursora se calcula para tener una carga final en cobalto de 30% en peso con relación al peso del catalizador, y una carga de molibdeno de 5% en peso con relación al peso del catalizador tras la calcinación y la reducción. La preparación del catalizador es la misma que en el ejemplo 1.

La reacción de síntesis de Fisher Tropsch se realiza en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

40 Los resultados obtenidos a una temperatura de reacción de 200°C, expresados en término de rendimiento, se presentan en la figura 2A en función del tiempo bajo flujo. En comparación con los obtenidos en el ejemplo 1, se constata que la adición de molibdeno ha permitido aumentar, por una parte, la estabilidad de la actividad y, por otra parte, de manera sensible, el rendimiento en hidrocarburo líquido en perjuicio de las fracciones ligeras tales como CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. En presencia del molibdeno, la distribución de los hidrocarburos en la fracción líquida está ligeramente desplazada hacia los hidrocarburos de cadenas más cortas, mientras que la distribución de las fracciones olefínicas/ramificadas no cambia. Esto se destaca en la figura 2B, que representa la distribución de los hidrocarburos en el interior de la fracción líquida (C<sub>4</sub><sup>+</sup>).

La concentración de los hidrocarburos olefínicos y ramificados sigue siendo baja (menor que 1%, de media).

Ejemplo 3

*Influencia de la temperatura de reacción sobre la actividad en la síntesis de Fisher Tropsch sobre los*

*catalizadores a base de Co y de Co con promotor de Mo.*

En este ejemplo, el soporte a base de SiC  $\beta$  es idéntico al del ejemplo 2.

La reacción de síntesis de Fisher Tropsch se realiza en las condiciones siguientes:

- 5 - presión total: 4,053 MPa (40 atmósferas)
- temperatura de reacción: 200°C y 210°C
- tiempo de contacto de reactivos/catalizador: 12 s.

10 En presencia del molibdeno, el rendimiento de la fracción que contiene hidrocarburos líquidos sigue siendo más elevado en comparación con el obtenido en ausencia del molibdeno sobre el catalizador, independientemente de la temperatura de reacción. La presencia del molibdeno reduce la formación de los productos ligeros tales como CO<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, y favorece la formación de los hidrocarburos líquidos, independientemente de la temperatura de reacción, es decir, 200°C o 210°C. Se observa igualmente que, en presencia del molibdeno, la actividad en la síntesis de Fisher Tropsch del catalizador es más estable que en ausencia del molibdeno.

En las figuras 1A, 2A, 3A y 3B se dan los diferentes resultados, en términos de rendimiento, de las diferentes fracciones durante la síntesis de Fisher Tropsch.

15 Ejemplo 4

*Síntesis de Fisher Tropsch sobre un catalizador a base de cobalto soportado sobre un monolito de SiC  $\beta$ .*

En este ejemplo, el soporte a base de SiC  $\beta$ , en forma de monolito con un tamaño medio de apertura de celda de aproximadamente 500  $\mu\text{m}$ , se impregna mediante el método de volumen poroso con una disolución acuosa que contiene la sal de cobalto en forma de nitrato. El procedimiento de impregnación es el mismo que en el ejemplo 1.

20 La reacción de síntesis de Fisher Tropsch se realiza en las condiciones siguientes:

- presión total: 4,053 MPa (40 atmosferas)
- temperatura de reacción: 220°C
- tiempo de contacto de reactivos/catalizador: 12 s.

25 Los resultados obtenidos, expresados en términos de rendimiento de las diferentes fracciones, se presentan en la figura 4A en función del tiempo bajo flujo. La figura 4B da la distribución de los hidrocarburos en el interior de la fracción líquida (C<sub>4</sub><sup>+</sup>). El rendimiento en productos líquidos sigue siendo elevado a pesar de la temperatura de reacción de 220°C. Esto se debe a la fuerte conductividad térmica del soporte a base de SiC  $\beta$ , que evita los puntos calientes y que mejora la selectividad. Los resultados son los mismos que los obtenidos en el ejemplo 1.

30 En los ejemplos anteriores, el análisis exhaustivo pone en evidencia alcoholes de C<sub>1</sub> a C<sub>10</sub>, no cuantificables: el efluente está sensiblemente libre de alcohol.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de transformación de monóxido de carbono en hidrocarburos  $C_2^+$  en presencia de hidrógeno y de un catalizador que comprende un metal y un soporte que contiene carburo de silicio, caracterizado porque el soporte contiene más de 50% en peso de carburo de silicio en forma beta.
- 5 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el soporte del catalizador contiene de 50 a 100% en peso de carburo de silicio beta, en el estado de partículas, y preferentemente 100% de dicho carburo de silicio.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque el catalizador contiene al menos 5% en peso de un metal del grupo constituido por cobalto, hierro o rutenio.
- 10 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el catalizador contiene además un promotor elegido del grupo que consta de Zr, K, Na, Mn, Sr, Cu, Cr, W, Re, Pt, Ir, Rh, Pd, Ru, Ta, V, Mo y sus mezclas, preferentemente Mo.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el SiC beta está en forma de polvo, de granos, de extruidos, de espuma o de monolito.
- 15 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque el catalizador se utiliza en lecho fijo, en lecho en ebullición o en suspensión.
7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se opera en las condiciones de funcionamiento siguientes:
  - presión total: 1,0132 a 10,132 MPa (10 a 100 atmósfera);
  - temperatura de reacción: 160 a 250°C;
  - 20 - VVH (GHSV) varía de 150 a 5000 h<sup>-1</sup>;
  - Relación de H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis de partida: comprendida entre 1,2 y 2,8.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque se opera en las condiciones de funcionamiento siguientes:
  - presión total: 2,0264 MPa a 5,0662 MPa (20 a 50 atmósferas);
  - 25 - temperatura de reacción: 180 a 220°C;
  - VVH (GHSV) varía de 200 a 1000 h<sup>-1</sup>;
  - Relación de H<sub>2</sub>/CO del gas de síntesis de partida comprendida entre 1,7 y 2,3.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque el efluente hidrocarbonado contiene más de 70% en moles de una mezcla que comprende de 50 a 90% en moles de hidrocarburos de C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, y de 10 a 50% de hidrocarburos de C<sub>13</sub> a C<sub>24</sub>.
- 30 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el efluente hidrocarbonado contiene como máximo más de 10% en moles de olefinas y de hidrocarburos ramificados, y/o menos de 2% en moles de alcohol de C<sub>1</sub> a C<sub>20</sub>.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque, en el efluente hidrocarbonado, el contenido en metano y en CO<sub>2</sub> es menor que 20% en moles.

Fig. 1A

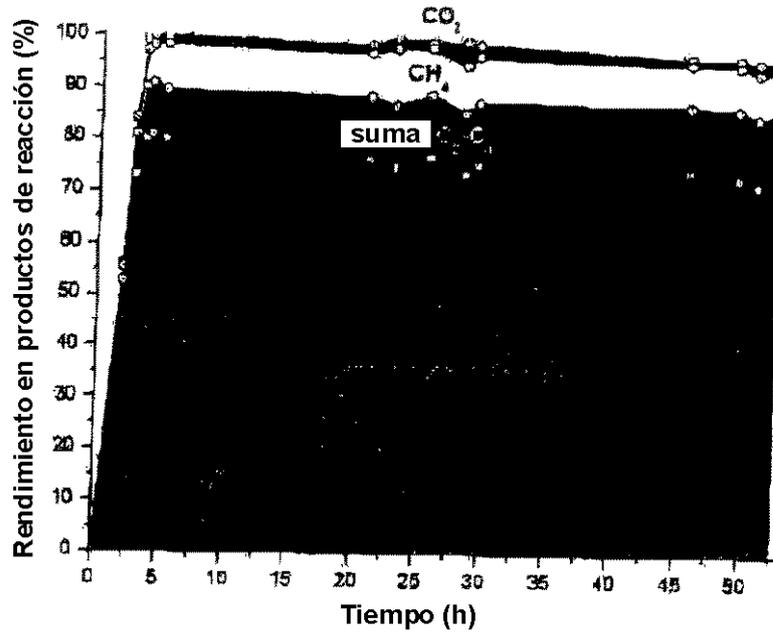


Fig. 1B

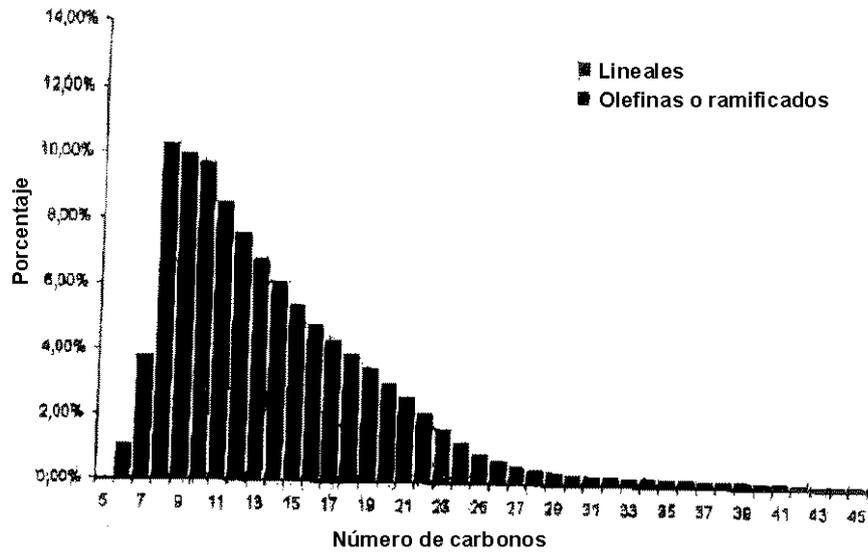


Fig. 2A

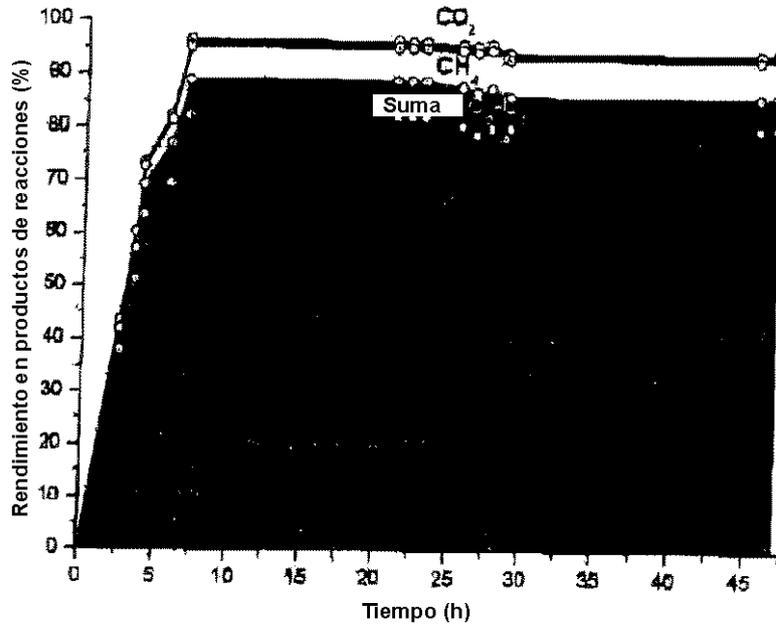


Fig. 2B

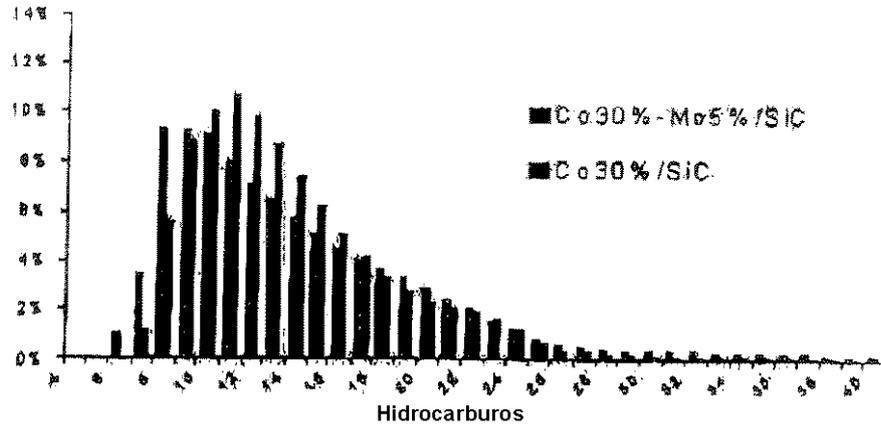


Fig. 3A

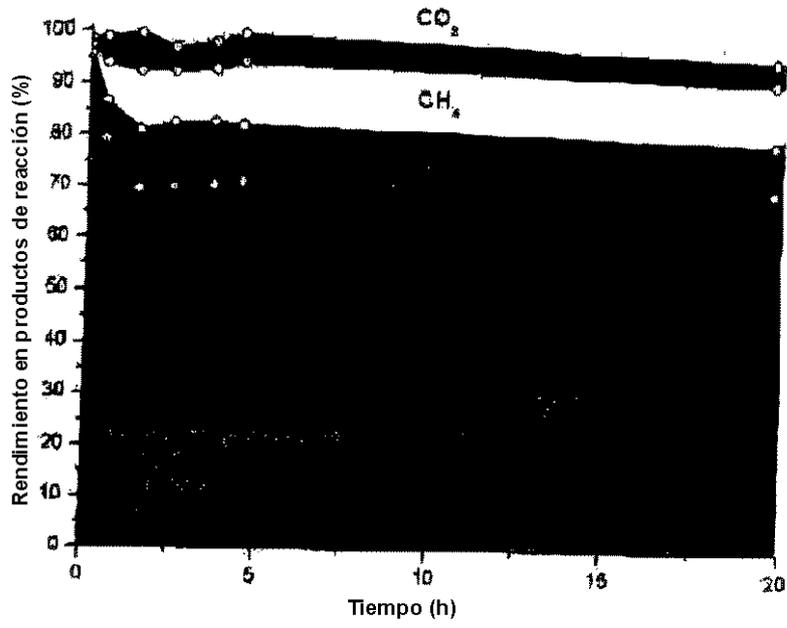


Fig. 3B

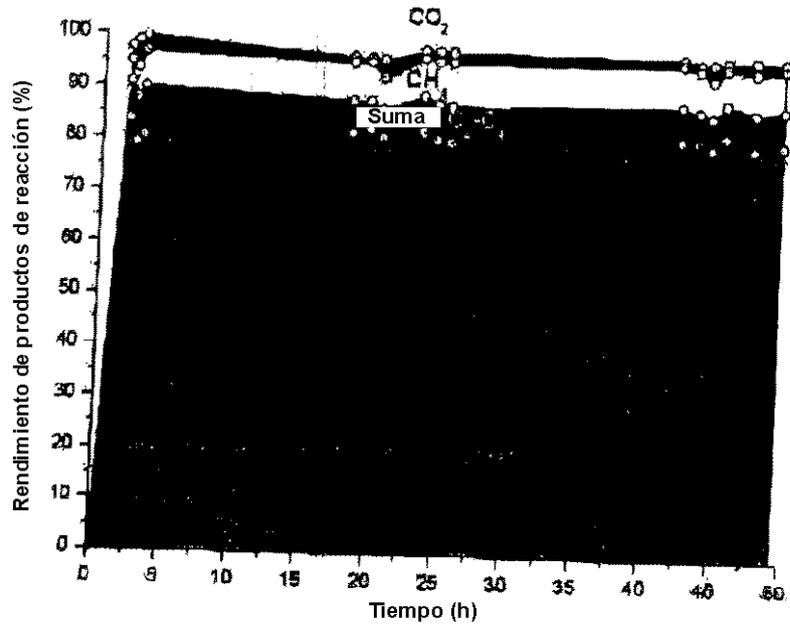


Fig. 4A

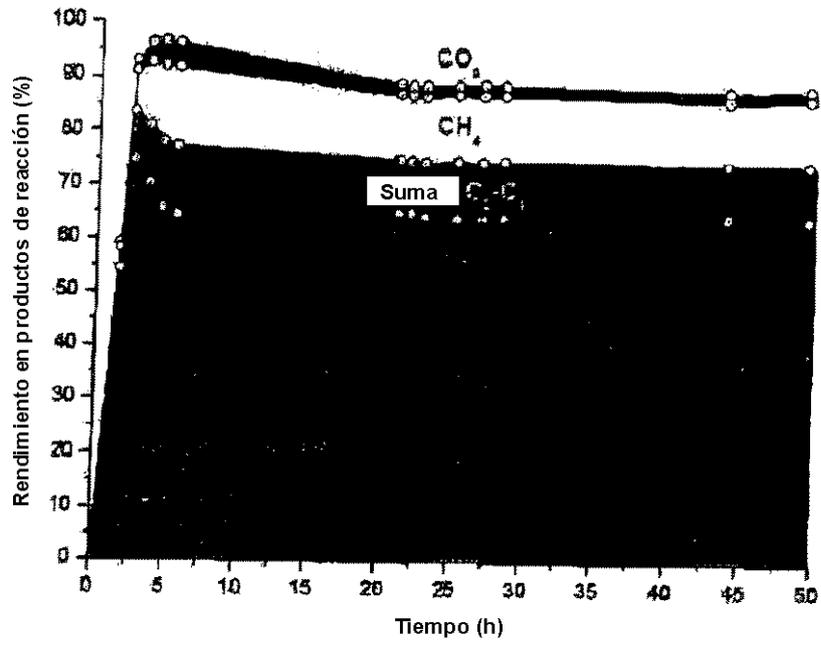


Fig. 4B

