

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 017**

51 Int. Cl.:

B01J 27/051 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

C07C 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.04.2014** **PCT/IB2014/001427**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.10.2014** **WO14174374**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2014** **E 14776690 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.05.2017** **EP 2988866**

54 Título: **Catalizador para la síntesis selectiva de hidrocarburos inferiores a partir de gas de síntesis**

30 Prioridad:

24.04.2013 US 201361815393 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.09.2017

73 Titular/es:

**SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION
(100.0%)
P.O. Box 5101
Riyadh 11422, SA**

72 Inventor/es:

**KARIM, KHALID;
AL-SAYARIA, SALEH;
HUTCHINGS, GRAHAM y
IQBAL, SARWAT**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 633 017 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

Catalizador para la síntesis selectiva de hidrocarburos inferiores a partir de gas de síntesis

Campo de la invención

Las composiciones y métodos dados a conocer en el presente documento se refieren a composiciones de catalizador para la conversión de mezclas de hidrógeno / monóxido de carbono (gas de síntesis) en hidrocarburos.

Antecedentes

El gas de síntesis (mezclas de hidrógeno y monóxido de carbono) puede producirse fácilmente a partir de o bien carbón o bien metano (gas natural) mediante métodos bien conocidos en la técnica y ampliamente llevados a la práctica comercialmente en todo el mundo. Varios procedimientos industriales bien conocidos usan gas de síntesis para producir diversos productos químicos orgánicos oxigenados. El proceso catalítico de Fischer-Tropsch para producir catalíticamente hidrocarburos a partir de gas de síntesis se descubrió y desarrolló inicialmente en los años 1920, y se usó en Sudáfrica durante muchos años para producir hidrocarburos de calidad para gasolina como combustibles de automoción. Los catalizadores comprendían normalmente hierro o cobalto soportado sobre alúmina o titania, y a veces se usaban promotores, como renio, circonio, manganeso, y similares con catalizadores de cobalto, para mejorar diversos aspectos del rendimiento catalítico. Los productos eran normalmente líquidos de hidrocarburos de calidad para gasolina que tienen seis o más átomos de carbono, junto con productos de hidrocarburos más pesados.

Sin embargo, más recientemente, el procedimiento de Fischer-Tropsch se ha centrado cada vez más en y se ha desarrollado como métodos para preparar los hidrocarburos más pesados adecuados para su uso como combustibles diesel, y/o moléculas de hidrocarburos cerosas adecuadas para la conversión en lubricantes limpios, eficaces.

El documento EP0187102 da a conocer un método de producción de metano o mezcla de gas que contiene metano a partir de una mezcla inicial que comprende en particular monóxido de carbono, hidrógeno y compuestos de azufre, en la que la mezcla inicial se pone en contacto con un catalizador tiorresistente que comprende un metal seleccionado del grupo que comprende molibdeno, vanadio o tungsteno y posiblemente un promotor de la actividad que consiste en cobalto y/o níquel, catalizador que se deposita en un soporte de óxido de circonio a una temperatura que se encuentra entre aproximadamente 250°C y 650°C y a una presión que se encuentra entre aproximadamente 5 bar y 140 bar.

El documento US4937221 da a conocer un catalizador de óxido/sulfuro trimetálico en disolución sólida mixta, un procedimiento para la preparación del catalizador, y un procedimiento para la retirada de al menos uno de azufre, nitrógeno y oxígeno de líquidos de hidrocarburo que incluye usar el catalizador anterior. El catalizador de óxido/sulfuro trimetálico en disolución sólida mixta tiene la fórmula $M/O_aS_bM_{II}/O_cM_{III}/O_d$, en la que M_I se selecciona del grupo que consiste en hierro, níquel, cobalto y mezclas de los mismos y mezclas con un metal seleccionado del grupo que consiste en cromo, molibdeno, tungsteno, y mezclas de los mismos; O es oxígeno; S es azufre; a se selecciona de cero y un número de hasta un número real positivo que representa el requisito estequiométrico, y b se selecciona de cero y un número de hasta un número real positivo que representa el requisito estequiométrico, siempre que uno de a y b sea un número real positivo; M_{II} se selecciona del grupo que consiste en titanio, circonio, hafnio, y mezclas de los mismos; c es un número real positivo de hasta el requisito estequiométrico; M_{III} se selecciona del grupo que consiste en litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, francio, berilio, magnesio, calcio, estroncio, bario, radio, zinc, cadmio, mercurio, escandio, itrio, lantano, actinio, y mezclas de los mismos; y d es un número real positivo de hasta el requisito estequiométrico; y en la que M/O_aS_b se mezcla en una disolución sólida de $M_{II}/O_cM_{III}/O_d$.

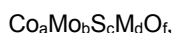
En las refinerías de petróleo modernas, se obtienen normalmente hidrocarburos C_1 - C_5 de menor peso molecular (parafinas y/o olefinas) en cantidades limitadas a partir de condensados de gas natural y/o destilados de petróleo, y están en alta demanda para la conversión (mediante procedimientos de refinería bien conocidos tales como craqueo con vapor) en olefinas inferiores de alto valor tales como etileno, propileno, y butenos, que se usan en muchos tipos de aplicaciones, especialmente como monómeros para elaborar plásticos.

Por consiguiente, sigue habiendo una necesidad de mercado a largo plazo de nuevos y mejorados métodos para producir cantidades aumentadas de hidrocarburos C_1 - C_5 de menor peso molecular a partir de materias primas no de petróleo. Los catalizadores y métodos útiles para la producción de hidrocarburos C_1 - C_5 a partir de gas de síntesis se describen en el presente documento.

Sumario de la invención

Se proporciona un catalizador según la reivindicación independiente 1, un método para producir hidrocarburos C_1 - C_5 según la reivindicación independiente 11 y un método para preparar un catalizador tal como se describe en el presente documento según la reivindicación 15. Las realizaciones se especifican en las reivindicaciones dependientes y la consiguiente descripción.

En el presente documento se describen catalizadores, en los que los catalizadores comprenden componentes según la fórmula



en la que a es 1;

5 en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;

en la que c es desde 1 hasta 2;

en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,

en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2; y

10 en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en el catalizador.

También se proporcionan métodos para preparar las composiciones de catalizador de las invenciones que comprende las etapas de

a) proporcionar una disolución que comprende Mo y S;

b) proporcionar una disolución que comprende Co;

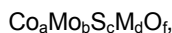
15 c) mezclar la disolución que comprende Mo y S con la disolución que comprende Co, formando de este modo CoMoS_2 ;

d) proporcionar una disolución que comprende M, en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos;

e) mezclar la disolución que comprende M con el CoMoS_2 , y

20 f) aislar la composición de catalizador como un sólido.

En aún otro aspecto, en el presente documento se describen métodos para producir hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ que comprenden poner en contacto gas de síntesis con una forma reducida de una composición de catalizador que comprende



25 en la que a es 1;

en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;

en la que c es desde 1 hasta 2;

en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,

en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2; y

30 en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en la composición de catalizador, y

en la que el método produce hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$.

Los métodos para producir hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ a partir de gas de síntesis descritos en el presente documento normalmente y de manera inesperada proporcionan altas conversiones del gas de síntesis, aún son de manera inesperada selectivos para la producción de hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ de bajo peso molecular, y producen muy pocos o ningún hidrocarburo C_6 o superior, ceras, alcoholes, o similar.

40 Ventajas adicionales se expondrán en parte en la descripción que sigue, y en parte serán evidentes a partir de la descripción, o pueden aprenderse mediante la práctica de los aspectos descritos a continuación. Las ventajas descritas a continuación se realizarán y alcanzarán por medio de composiciones químicas, métodos, y combinaciones de los mismos señalados particularmente en las reivindicaciones adjuntas. Debe entender que tanto la anterior descripción general y la siguiente descripción detallada son a modo de ejemplo y explicación solo y no son restrictivas.

Descripción detallada

En el presente documento se dan a conocer materiales, compuestos, composiciones, y componentes que pueden

usarse para, pueden usarse junto con, pueden usarse en la preparación de, o son productos del método y composiciones dados a conocer. Debe entenderse que cuando se dan a conocer combinaciones, subconjuntos, interacciones, grupos, etc. de estos materiales que mientras tanto no pueden darse a conocer explícitamente referencias específicas de cada diversa combinación colectiva e individual y permutación de estos compuestos, se contempla cada uno específicamente y se describe en el presente documento. Por ejemplo, si se da a conocer y se trata un componente de catalizador, y se tratan varias formas de estado sólido alternativas de este componente, cada una de las combinaciones y permutaciones del componente de catalizador y las formas de estado sólido que son posibles, se contemplan específicamente a no ser que se indique específicamente lo contrario. Este concepto se aplica a todos los aspectos de esta divulgación incluyendo, pero sin limitarse a, etapas en métodos de elaboración y uso de las composiciones dadas a conocer. Por tanto, si existe una variedad de etapas adicionales que pueden realizarse, se entiende que puede realizarse cada una de estas etapas adicionales con cualquier aspecto específico o combinación de aspectos de los métodos dados a conocer, y que cada una de tales combinaciones se contempla específicamente y debe considerarse dado a conocer.

En esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, se hará referencia a diversos términos que deben definirse para tener los siguientes significados:

Cabe destacar que, tal como se usa en la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares “un”, “uno/una” y “el/la” incluyen referentes plurales a no ser que el contexto dicte claramente lo contrario. Por tanto, por ejemplo, la referencia a [“un compuesto aromático” incluye mezclas de compuestos aromáticos, la referencia a “un portador farmacéutico” incluye mezclas de dos o más portadores de este tipo, y similar].

“Opcional” u “opcionalmente” significa que puede producirse o no el acontecimiento o circunstancia descrito posteriormente, y que la descripción incluye casos en los que se produce el acontecimiento o circunstancia y casos en los que no. Por ejemplo, la expresión “alquilo inferior opcionalmente sustituido” significa que el grupo alquilo inferior puede estar o no sustituido y que la descripción incluye tanto alquilo inferior no sustituido como alquilo inferior en el que haya sustitución.

Los intervalos pueden expresarse en el presente documento como desde “un valor particular, y/o hasta” otro valor particular. Cuando se expresa un intervalo de este tipo, otro aspecto incluye desde el un valor particular y/o hasta el otro valor particular. De manera similar, cuando los valores se expresan como aproximaciones, mediante el uso del antecedente “,” Se entenderá que el valor particular forma otro aspecto. Se entenderá además que los puntos finales de cada uno de los intervalos son significativos tanto en relación con el otro punto final, como independientemente del otro punto final.

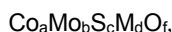
Las referencias en la memoria descriptiva y las reivindicaciones concluyentes a partes en peso, de un elemento o componente particular en una composición o artículo, denota la relación en peso entre el elemento o componente y cualquier otro elemento o componente en la composición o el artículo para el que se expresa una parte en peso. Por tanto, en un compuesto que contiene 2 partes en peso de componente X y 5 partes en peso de componente Y, X e Y están presentes a una razón en peso de 2:5, y están presentes en una razón tal independientemente de si están contenidos componentes adicionales en el compuesto.

Un porcentaje en peso de un componente, a no ser que se declare específicamente lo contrario, se basa en el peso total de la formulación o composición en la que se incluye el componente.

Tal como se usa en el presente documento, el término rendimiento con respecto al tiempo y al espacio (“STY”) se refiere a las toneladas o kg de producto que se producen por unidad de tiempo y por volumen de catalizador.

1. Catalizadores para convertir selectivamente gas de síntesis en hidrocarburos

En el presente documento se describen composiciones de catalizador para convertir selectivamente gas de síntesis en hidrocarburos, en las que la composición de catalizador comprende al menos componentes según la fórmula



en la que a es 1;

en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;

en la que c es desde 1 hasta 2;

en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,

en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2; y

en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en el catalizador.

Pueden prepararse las composiciones de $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$, descritas en el presente documento modificando CoMoS_2 ,

tal como se describe a continuación en el presente documento, o mediante otros métodos, exponiendo luego la composición a gas de síntesis a elevadas temperaturas. Tal exposición produce una forma reducida de la composición de catalizador. La introducción de átomos o iones metálicos "M" sobre o en CoMoS_2 sólido puede producirse durante la síntesis de los sólidos modificados tal como se describe en otra parte en el presente documento. La sustitución parcial de los átomos o iones de azufre con oxígeno puede producirse durante los procedimientos de síntesis, o cuando el sólido modificado entra en contacto con gas de síntesis a elevadas temperaturas características de la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos.

Las composiciones de catalizador $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ descritas en el presente documento pueden ser sólidos no estequiométricos, es decir materiales sólidos de fase única cuya composición no puede representarse mediante razones sencillas de números enteros simples bien definidos, porque estos sólidos contienen probablemente defectos de punto de estado sólido (tal como huecos o átomos o iones intersticiales) que pueden provocar variaciones en la estequiometría global de la composición. Tales fenómenos son bien conocidos para los expertos habituales en la técnica relacionada con materiales inorgánicos sólidos, especialmente para sulfuros y óxidos de metales de transición. Por consiguiente, por conveniencia y para los fines de esta divulgación, la composición de los sólidos catalíticamente activos, potencialmente no estequiométricos descritos en el presente documento se indicarán en razones de moles de los otros átomos en comparación con los moles de átomos o iones de cobalto en la misma composición, sea cual sea la concentración de cobalto presente en la composición. Por consiguiente, para los fines de esta divulgación, el valor de "un" se asumirá que es 1 (uno), independientemente de la concentración absoluta de cobalto en la composición de catalizador, y los números subíndices para los otros elementos que representan las razones molares que no tienen que ser razones de números enteros.

En las composiciones de catalizador $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ descritas en el presente documento, la razón molar de átomos de molibdeno con respecto a átomos de cobalto, es decir el valor de "b" en las fórmulas para la composición, pueden ser de desde 0,8 hasta 1,2, o desde 0,9 hasta 1,1, variando algo con la presencia y cantidad de los átomos o iones metálicos de transición adicionales "M". En un aspecto, b puede ser 1.

Durante la síntesis de las composiciones de catalizador $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ descritas en el presente documento, la cantidad de átomos o iones de azufre que estaban inicialmente presentes en el CoMoS_2 sólido "original", puede variar y/o cambiar significativamente, de modo que el coeficiente molar "c" que representa la cantidad relativa de azufre en la composición final puede oscilar entre 1 y 2, o entre 1 y 1,5. En un aspecto, c puede ser 1.

"M" puede ser un átomo o ion de metal de transición seleccionado de Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos, y puede estar presente en razones molares en comparación con cobalto correspondientes a un coeficiente "d" de desde 0,0001 hasta 0,2, o desde 0,001 hasta 0,01, o desde 0,004 hasta 0,01. En un aspecto, M puede ser Zn. En otro aspecto, M puede ser Ti. En aún otro aspecto, M puede ser Ni.

En las composiciones de catalizador $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ descritas en el presente documento, la razón molar de átomos de oxígeno con respecto a átomos de cobalto, es decir el valor del coeficiente "f" puede ser un número determinado estequiométricamente dependiendo de los valores de los otros componentes en la composición de catalizador. En un aspecto, el valor de f puede ser cualquier número entero o fracción decimal entre 0 y 10. En algunos aspectos de los catalizadores descritos en el presente documento, f es mayor de cero. En algunos aspectos de los catalizadores descritos en el presente documento, f puede ser desde 1 hasta 5.

En un aspecto, f puede ser 0 (cero). Incluso aunque puede prepararse una composición de catalizador adecuada de estas invenciones o cargarse en un reactor en forma de un óxido mixto (es decir f es inicialmente mayor de 0), el contacto con gas de síntesis caliente, o bien antes o bien durante el inicio de la conversión catalítica de gas de síntesis en hidrocarburos, puede dar como resultado la reducción "in-situ" de la composición de catalizador y/o retirada parcial o completa de oxígeno de la composición de catalizador sólida, con el resultado de que f puede disminuir hasta cero o ser cero.

En un aspecto, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ puede dispersarse opcionalmente en o sobre un material de soporte de catalizador, un aglutinante, una carga, y/o un lubricante, y a continuación en el presente documento se muestra que es activo para la conversión selectiva de gas de síntesis en hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$.

En otro aspecto, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ puede dispersarse opcionalmente en o sobre un material de soporte de catalizador. Muchos materiales de soporte de este tipo son bien conocidos para los expertos habituales en la técnica. Normalmente son catalíticamente inertes, pero normalmente proporcionan soporte físico, resistencia e integridad a las partículas o gránulos de catalizador que contienen tanto las composiciones de catalizador como el material de soporte, de modo que se mejoran vidas útiles de los catalizadores. Los materiales de soporte adecuados para las composiciones de catalizador descritas en el presente documento incluyen arcillas, Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , AlPO_4 , ZrO_2 , carburo de silicio, carburo de molibdeno, aluminosilicatos, zeolitas, tamices moleculares, y mezclas de los mismos, o como componentes independientes.

En aún otro aspecto, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ puede dispersarse opcionalmente en o sobre un aglutinante. Los aglutinantes son normalmente arcillas u óxidos inorgánicos inertes que son resistentes a la alta temperatura y otras condiciones de los procedimientos descritos en el presente documento, pero unen físicamente las partículas de zeolita entre sí

y/o aumentan su resistencia al desgaste mecánico. A menudo, la zeolita tratada y el aglutinante se mezclan en un disolvente líquido, luego se conforman o moldean para dar formas adecuadas para gránulos de catalizador, tales como gránulos o comprimidos, luego se retira el líquido y se calcina el gránulo de catalizador, por medio de métodos conocidos para los expertos habituales en la técnica. Los aglutinantes sirven para proporcionar integridad física y resistencia mecánica a las partículas de catalizador. Los aglutinantes inorgánicos adecuados incluyen alúmina, sílice, titania, circonita, o magnesia, y arcillas adecuadas que incluyen montmorillonita y arcillas de caolín, y mezclas de los mismos. En algunos aspectos, el aglutinante de catalizador es una alúmina. En algunos aspectos, el aglutinante de catalizador es sílice. En algunos aspectos, el aglutinante de catalizador es titania. En algunos aspectos, el aglutinante de catalizador es circonita. En algunos aspectos, el aglutinante de catalizador es magnesia. En algunos aspectos, el aglutinante de catalizador es arcilla.

En aún otro aspecto, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ puede dispersarse opcionalmente en o sobre una carga. Las cargas adecuadas incluyen arcillas de silicato o aluminosilicato, tales como arcillas de bentonita o montmorillonita.

En aún otro aspecto, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ puede dispersarse opcionalmente en o sobre K_2CO_3 .

En aún otro aspecto, $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$ puede dispersarse opcionalmente en o sobre un lubricante. Los lubricantes se usan para ayudar a la formación de partículas compuestas grandes o comprimidos de mezclas de la composición de catalizador y soportes y/o aglutinantes. Los lubricantes adecuados incluyen Sterotex, un polvo que comprende aceites vegetales hidrogenados cerosos disponibles de ABITECH de Janesville Wisconsin.

2. Métodos para preparar el catalizador

En el presente documento también se dan a conocer métodos para preparar un catalizador que comprenden las etapas de:

- a) proporcionar una disolución que comprende Mo y S;
- b) proporcionar una disolución que comprende Co;
- c) mezclar la disolución que comprende Mo y S con la disolución que comprende Co, formando de este modo CoMoS_2 ;
- d) proporcionar una disolución que comprende M, en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos; y
- e) mezclar la disolución que comprende M con el CoMoS_2 , para formar un catalizador.

En este método de fase de disolución para preparar las composiciones de catalizador descritas en el presente documento, la primera etapa del método se refiere a proporcionar una disolución que comprende Mo (átomos o iones de molibdeno) y S (átomos o iones de azufre). En un aspecto, esta etapa puede implicar disolver un compuesto que ya comprende Mo y S en un disolvente adecuado. Pueden ser adecuados muchos compuestos que comprenden Mo y/o S que son solubles en disolventes adecuados y son conocidos para los expertos habituales en la técnica. En un aspecto, agua o alcoholes de bajo peso molecular, o mezclas de los mismos pueden ser disolventes adecuados.

Alternativamente, en otros aspectos de los métodos para preparar las composiciones de catalizador, la etapa de "proporcionar" puede realizarse disolviendo compuestos independientes que comprenden Mo y S en un único disolvente en el que se disuelven separadamente, o pueden disolverse separadamente los dos compuestos que comprenden Mo y S en un disolvente y reaccionar, para generar un único compuesto que comprende tanto Mo como S. Ejemplos de un compuesto único adecuado que comprende tanto Mo como S son sales de MoS_4^{2-} (tiomolibdato, tal como tiomolibdato de amonio). Un método de este tipo adecuado para esta etapa de "proporcionar" se describe en los ejemplos a continuación, en los que se disuelve molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ en una disolución acuosa al 20% preparada previamente de sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}]$, y el compuesto de molibdato y sulfuro reaccionan para formar una disolución acuosa de tiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, una disolución que comprende tanto Mo como S.

La segunda etapa de los métodos para preparar las composiciones de catalizador descritas en el presente documento se refiere a proporcionar una disolución que comprende Co (átomos o iones de cobalto). Pueden ser adecuados muchos compuestos adecuados que comprenden Co que son solubles en disolventes adecuados y son conocidos para los expertos habituales en la técnica. En un aspecto, agua o alcoholes de bajo peso molecular, o mezclas de los mismos pueden ser disolventes adecuados para esta etapa. Puede usarse cualquier sal de cobalto (II) o (III) que es soluble en agua, y el uso de acetato de cobalto (II), $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, (comercialmente disponible de Sigma-Aldrich como tetrahidratado) es un ejemplo específico de un compuesto de Co adecuado que puede disolverse para proporcionar una disolución adecuada que comprende Co.

La tercera etapa de los métodos para preparar las composiciones de catalizador descritas en el presente documento se refiere a mezclar la disolución que comprende Mo y S con la disolución que comprende Co, para proporcionar un

compuesto que comprende Mo, S, y Co, tal como, por ejemplo, pero sin limitarse a CoMoS_2 . El ejemplo 1 describe una tercera etapa de reacción de este tipo, que implica la adición simultánea de disoluciones acuosas de tiomolibdato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, y acetato de cobalto (II), $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$, en ácido acético líquido, una etapa que da como resultado la formación y al menos precipitación parcial de CoMoS_2 como un sólido negro, que puede recogerse mediante filtración y secarse inicialmente al aire, luego secarse a altas temperaturas bajo gas nitrógeno.

La cuarta y quinta etapas de los métodos para preparar las composiciones de catalizador de las invenciones descritas anteriormente se refieren a

d) proporcionar una disolución que comprende M, en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos; y

e) mezclar la disolución que comprende M con el CoMoS_2 , para formar un catalizador.

La etapa "d" implica preparar una disolución de uno o más compuestos adecuados que comprenden Zn (átomos o iones de zinc), Ti (átomos o iones de titanio), Zr (átomos o iones de circonio), o Ni (átomos o iones de níquel), o una mezcla de los mismos en un disolvente adecuado. Muchos compuestos adecuados comprenden Zn, Ti, Zr, y/o Ni son solubles en disolventes adecuados que pueden ser adecuados y/o son conocidos para los expertos habituales en la técnica. Pueden ser adecuadas sales de haluro, nitrato y/o ácido carboxílico de Zn, Ti, Zr, y/o Ni. El nitrato de zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, disponible como hexahidratado de Sigma-Aldrich) es una fuente adecuada de átomos o iones de zinc. El nitrato de circonilo ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, disponible como una disolución al 35% en ácido nítrico de Sigma-Aldrich) es una fuente adecuada de átomos o iones de circonio. El acetilacetato de óxido de titanio (IV), $(\text{TiO}(\text{acetilacetato}))_2$, (disponibles de Sigma Aldrich), es una fuente adecuada de átomos o iones de titanio. El nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (disponible como hexahidratado de Sigma Aldrich), es una fuente adecuada de átomos o iones de níquel. En la mayoría de los aspectos de los métodos, agua o alcoholes de bajo peso molecular, o mezclas de los mismos pueden ser disolventes adecuados para esta etapa.

En la etapa "e", la disolución que comprende M se mezcla con el CoMoS_2 sólido, lo más normalmente elaborando una suspensión del CoMoS_2 sólido con una disolución que comprende un compuesto que comprende M, aunque pueden usarse otros métodos de mezclado. En un aspecto, puede completarse la formación del catalizador tras el mezclado, y la suspensión solo tiene que filtrarse y secarse cuidadosamente con el fin de retirar cualquier disolvente y aislar y/o formar completamente la composición final de catalizador. En aún otros aspectos sin embargo, pueden añadirse componentes adicionales, tales como un compuesto que comprende K (átomos o iones de potasio, tales como K_2CO_3 o KNO_3) durante esta etapa de mezclado, luego se recoge el producto sólido final y se seca. En algunos aspectos, pueden requerirse tratamiento químico, tratamiento térmico, calcinación u otras etapas adicionales para formar catalizadores particulares.

En un aspecto, el método comprende además la etapa "f", en la que se aísla la composición de catalizador como un sólido. En un aspecto, puede completarse esta etapa de aislamiento puede retirando disolventes de las disoluciones, para formar un sólido que comprende la composición de catalizador. Además, en muchos aspectos de los métodos, se seca la composición de catalizador, opcionalmente a una temperatura cercana al punto de ebullición de agua a 100°C .

En un aspecto de los métodos para elaborar las composiciones de catalizador, puede requerirse también una calcinación en presencia de oxígeno o aire a altas temperaturas (tal como por ejemplo exponer la composición de catalizador a una temperatura de al menos 480°C), o calentamiento similar bajo un gas inerte seco tal como nitrógeno, con el fin de formar completamente las composiciones de catalizador. Por ejemplo, la calcinación puede dar como resultado la conversión de una mezcla física de componentes para formar la fase de catalizador, por medio de diversas reacciones químicas, tales como por ejemplo la retirada de algunos átomos o iones de azufre, y/o la introducción de átomos o iones de oxígeno en la composición.

En un aspecto de los métodos para formar las composiciones de catalizador, pueden ponerse en contacto composiciones de sulfuro u óxido de metal mixtas con gas de síntesis (u otros gases reductores tales como silanos, etc.), a menudo a temperaturas por encima de 100°C . El contacto con tales gases reductores puede reducir las composiciones sólidas de catalizador y alguno o todos los metales en las mismas, y/o producir la pérdida o retirada de azufre y átomos de oxígeno de los catalizadores sólidos.

Debe entenderse también que en algunos aspectos de las composiciones y métodos descritos en el presente documento, una vez que se ha formado un catalizador mediante los métodos descritos anteriormente, y se ha cargado el catalizador formado en reactores y se ha puesto en contacto con gas de síntesis a temperaturas de reacción durante periodos de tiempo significativos, pueden producirse algunos cambios físicos y químicos en el catalizador, o bien rápidamente o bien con el tiempo a medida que se llevan a cabo las reacciones catalíticas con gas de síntesis. Por ejemplo, el contacto de los catalizadores de óxido de metal descritos en el presente documento con gas de síntesis a altas temperaturas pueden producir reducción parcial o completa "in-situ" de los óxidos de metal, y tales procesos de reducción pueden producir la retirada de átomos de azufre u oxígeno del entramado del catalizador sólido, y/o producir la reducción de algunos o todos los cationes metálicos presentes en el catalizador a estados de oxidación inferiores, incluyendo reducción a estados de oxidación metálicos de cero, produciendo de

este modo metales finalmente divididos y/o dispersos en los soportes de catalizador. Tales formas reducidas de los catalizadores de la invención están dentro del alcance de las composiciones y los métodos descritos.

Debe entenderse que las composiciones de catalizador preparadas mediante los métodos y/o etapas anteriores pueden comprender $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$,

- 5 en la que a es 1;
 en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;
 en la que c es desde 1 hasta 2;
 en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,
 en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2; y
 10 en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en el catalizador.

Los posibles componentes e intervalos de componentes para tales composiciones ya se han descrito anteriormente, y pueden aplicarse junto con métodos que describen y reivindican para preparar tales composiciones.

- 15 Debe entenderse también que en algunos aspectos, las invenciones descritas en el presente documento incluyen composiciones de catalizador preparadas mediante cualquier secuencia o combinación de las etapas del método a-f, y otras cualesquiera tal como se describe anteriormente.

- 20 En un aspecto, los catalizadores formados mediante las etapas de reacción a-f pueden mezclarse también con o dispersarse en soportes, cargas, aglutinantes, y/o lubricantes con el fin de formar una composición de catalizador soportada o dispersa, mediante métodos bien conocidos para los expertos habituales en la técnica. Los materiales de soporte adecuados incluyen Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , AlPO_4 , ZrO_2 , carburo de silicio, carburo de molibdeno, aluminosilicatos, zeolitas, y tamices moleculares, o una mezcla de los mismos, o cualquiera de los componentes por separado. Las cargas adecuadas incluyen arcillas de silicato o aluminosilicato, tales como arcillas de bentonita o montmorillonita.

- 25 Los aglutinantes son normalmente arcillas u óxidos inorgánicos inertes que son resistentes a la alta temperatura y otras condiciones de los procedimientos descritas en el presente documento, pero unen físicamente las partículas de zeolita entre sí y/o aumentan su resistencia al desgaste mecánico. A menudo, la zeolita tratada y el aglutinante se mezclan en un disolvente líquido, luego se conforman o moldean para dar formas adecuadas para gránulos de catalizador, tales como gránulos o comprimidos, luego se retira el líquido y se calcina el gránulo de catalizador, por medio de métodos conocidos para los expertos habituales en la técnica. Los aglutinantes sirven para proporcionar integridad física y resistencia mecánica a las partículas de catalizador. Los aglutinantes inorgánicos adecuados incluyen alúmina, sílice, titanía, circonita, o magnesia, y arcillas adecuadas que incluyen montmorillonita y arcillas de caolín, y una mezcla de las mismas. En un aspecto, el aglutinante de catalizador es alúmina. En otro aspecto, el aglutinante de catalizador es sílice. En aún otro aspecto, el aglutinante de catalizador es titanía. En aún otro aspecto, el aglutinante de catalizador es circonita. En aún otro aspecto, el aglutinante de catalizador es magnesia. En aún otro aspecto, el aglutinante de catalizador es arcilla.

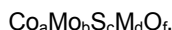
Los lubricantes se usan para ayudar a la formación de partículas compuestas grandes o comprimidos de mezclas de la composición de catalizador y soportes y/o aglutinantes. Los lubricantes adecuados incluyen Sterotex, un polvo que comprende aceites vegetales hidrogenados cerosos, disponible de ABITECH de Janesville Wisconsin.

- 40 En vista de las descripciones generales de las preparaciones de las composiciones de catalizador y variaciones de las mismas que forman parte de estas invenciones descritas anteriormente, a continuación en el presente documento se describen determinados aspectos más particularmente descritos de las invenciones. Estos aspectos particularmente mencionados no deben interpretarse sin embargo como que tienen un efecto limitativo en cualquier reivindicación diferente que contiene enseñanzas diferentes o más generales descritas en el presente documento, o que los aspectos "particulares" están limitados de alguna manera distinta de los significados intrínsecos del lenguaje y fórmulas usadas literalmente en los mismos.

3. Métodos para producir hidrocarburos a partir de gas de síntesis

- Anteriormente se han descrito catalizadores que tienen la fórmula genérica $\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f$, y métodos para elaborar esos catalizadores. Estos catalizadores son útiles para convertir mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) en hidrocarburos, con conversiones y selectividades inesperadamente altas, en hidrocarburos de bajo peso molecular tales como hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$.

En el presente documento también se dan a conocer métodos de producción de hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ que comprenden poner en contacto gas de síntesis con una forma reducida de una composición de catalizador que comprende



en la que a es 1;

en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;

en la que c es desde 1 hasta 2;

5 en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,

en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2;

en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en la composición de catalizador, y

en la que el método produce hidrocarburos C₁-C₅.

10 La composición de catalizador tiene una fórmula que comprende Co_aMo_bS_cM_dO_f antes de introducirlo a condiciones adecuadas para poner en contacto y hacer reaccionar la composición de catalizador con el gas de síntesis. Tales condiciones se conocen en la técnica e incluyen altas temperaturas. La composición de catalizador se reduce cuando está presente en las condiciones asociadas produciendo hidrocarburos C₁-C₅ al poner en contacto la composición de catalizador con gas de síntesis. Tal composición de catalizador se denomina en el presente documento como "forma reducida de una composición de catalizador que comprende". Una reducción de las composiciones de catalizador bajo tales condiciones es conocida para los expertos en la técnica.

En estos métodos, se ponen en contacto mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis) con catalizadores adecuados (cuya composición, características, y preparación ya se han descrito anteriormente y en los ejemplos a continuación) en reactores adecuados y a temperaturas y presiones adecuadas, durante un tiempo de contacto y/o a una velocidad espacial adecuada requerida con el fin de convertir al menos algo del gas de síntesis en hidrocarburos. De manera inesperada en comparación con métodos en la técnica anterior, los métodos de la presente invención pueden ser altamente selectivos para la producción de hidrocarburos C₁-C₅, que son materias primas valiosas para procedimientos de craqueo posteriores en refinerías para producir productos posteriores, tales como olefinas de bajo peso molecular.

25 Los métodos para producir gas de síntesis a partir de gas natural, carbón, o biomasa o corrientes de desecho, a casi cualquier razón deseada de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono son bien conocidos para los expertos habituales en la técnica. Pueden ser adecuados un gran número de intervalos de razones de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono para la práctica de la presente invención, pero puesto que se desea una alta conversión de monóxido de carbono con respecto a hidrocarburos, se emplean normalmente las mezclas de gas de síntesis que comprenden al menos razones equimolares de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono o mayores, es decir de desde 3:1 H₂/CO hasta 1:1 H₂/CO. En algunos aspectos, las razones de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono empleadas son de desde 2:1 H₂/CO hasta 1:1 H₂/CO. Opcionalmente, gases portadores inertes o reactivos, tales como N₂, CO₂, metano, etano, propano, y similares pueden estar contenidos en y/o mezclarse con el gas de síntesis.

35 Normalmente se fuerza al gas de síntesis a fluir a través de reactores que comprenden los catalizadores sólidos, en los que se diseñan los reactores para mantener el catalizador frente al flujo en fase vapor de gas de síntesis, a temperaturas suficientes para mantener la mayoría de los productos de hidrocarburos de las reacciones catalíticas en la fase vapor a las presiones de operación seleccionadas. Las partículas de catalizador pueden empaquetarse en un lecho fijo, o dispersarse en un lecho fluidizado, o en otras disposiciones adecuadas conocidas por los expertos habituales en la técnica.

40 En un aspecto, el gas de síntesis se pone en contacto con las composiciones de catalizador a una temperatura de al menos 200°C, o al menos 300°C, y a una temperatura por debajo de 400°C o a una temperatura de desde 200°C hasta 350°C.

45 En un aspecto, el gas de síntesis se pone en contacto con las composiciones de catalizador a una presión de al menos 5 bar, o al menos 10 bar, o al menos 15 bar, o al menos 25 bar, o al menos 50 bar, o al menos 75 bar, y menos de 200 bar, o menos de 100 bar. En muchos aspectos de los métodos de la reacción, el gas de síntesis se pone en contacto con las composiciones de catalizador a una presión de desde 5 bar hasta 100 bar.

50 En un aspecto, el gas de síntesis se pone en contacto con las composiciones de catalizador para producir conversiones relativamente altas del monóxido de carbono presente en el gas de síntesis. En un aspecto, la conversión de monóxido de carbono es de al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, o al menos el 80%. En algunos aspectos de los métodos, al menos el 40%, al menos el 50%, al menos el 60%, al menos el 70%, o al menos el 80% del gas de síntesis se convierte en materiales de producto. En un aspecto, menos del 25%, o menos del 20% del monóxido de carbono alimentado a los reactores se convierte en CO₂.

En un aspecto, los métodos de las invenciones son selectivos de manera inesperada alta para la producción de

mezclas de hidrocarburos C₁-C₅ de bajo peso molecular. Los hidrocarburos C₁-C₅ típicos detectados en el producto incluyen hidrocarburos saturados tales como metano, etano, propanos, butanos, y pentanos, e hidrocarburos insaturados tales como etilenos, propilenos, butenos, y pentenos. En un aspecto, se producen cantidades no detectables de hidrocarburos por encima de C₅, es decir hidrocarburos C₆ o mayores, hasta e incluyendo ceras de hidrocarburos, o pueden detectarse mediante los métodos analíticos empleados. En un aspecto, hasta el 10%, hasta el 15%, hasta el 20%, o hasta el 25% en peso de los alcoholes C₁-C₅ pueden producirse y/o detectarse, pero en muchos aspectos no se producen alcoholes C₁-C₅ y/o no pueden detectarse.

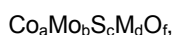
En un aspecto, la selectividad para la producción de propano, incluyendo n- y/o iso-propano, a partir de monóxido de carbono es mayor del 20%, o el 30%, el 40%, el 50%, o el 60%. En algunos aspectos de los métodos, la selectividad para la producción de etano a partir de monóxido de carbono es mayor del 20%, o el 30%, o el 40%.

En vista de las descripciones generales de las composiciones de catalizador y variaciones de las mismas que forman parte de las invenciones descritas anteriormente, a continuación en el presente documento se describen determinados aspectos más particularmente descritos de métodos para emplear los catalizadores para convertir gas de síntesis en hidrocarburos. Estos aspectos particularmente mencionados no deben interpretarse sin embargo como que tienen un efecto limitativo en cualquier reivindicación diferente que contiene enseñanzas diferentes o más generales, o que los aspectos "particulares" están limitados de alguna manera distinta de los significados intrínsecos del lenguaje y fórmulas usadas literalmente en los mismos.

4. Aspectos

En vista del catalizador descrito y composiciones de catalizador y métodos y variaciones del mismo, a continuación en el presente documento se describen determinados aspectos más particularmente descritos de las invenciones. Estos aspectos particularmente mencionados no deben interpretarse sin embargo como que tienen un efecto limitativo en cualquier reivindicación diferente que contiene enseñanzas diferentes o más generales descritas en el presente documento, o que los aspectos "particulares" están limitados de alguna manera distinta de los significados intrínsecos del lenguaje y fórmulas usadas literalmente en los mismos.

En un aspecto particular 1', la invención incluye una composición de catalizador que comprende



en la que a es 1;

en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;

en la que c es desde 1 hasta 2;

en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,

en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2; y

en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en el catalizador.

Un aspecto particular 2' se refiere a las invenciones del aspecto 1', en las que M comprende Zn.

Un aspecto particular 3' se refiere a las invenciones de los aspectos 1' ó 2' en las que M comprende Ti.

Un aspecto particular 4' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-3', en las que M comprende Zr.

Un aspecto particular 5' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-4', en las que M comprende Ni.

Un aspecto particular 6' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-5', en las que b es 1.

Un aspecto particular 7' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-6', en las que c es 1.

Un aspecto particular 8' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-7', en las que d es desde 0,001 hasta 0,01.

Un aspecto particular 9' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-7', en las que d es desde 0,004 hasta 0,01.

Un aspecto particular 10' se refiere a las invenciones de los aspectos 1'-9', en las que el catalizador convierte selectivamente gas de síntesis en hidrocarburos C₁-C₅.

Un aspecto particular 11' se refiere a una composición de catalizador que comprende uno cualquiera de los catalizadores de los aspectos 1'-10' y un material de soporte.

Un aspecto particular 12' se refiere a las invenciones del aspecto 11', en las que el material de soporte comprende Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂, AlPO₄, ZrO₂, carburo de silicio, carburo de molibdeno, un aluminosilicato, una zeolita, o un

tamiz molecular, o una mezcla de los mismos

Un aspecto particular 13' se refiere a un método de producción de hidrocarburos C_1-C_5 que comprende poner en contacto gas de síntesis con una forma reducida del catalizador de uno cualquiera de los aspectos 1'-12', produciendo de este modo hidrocarburos C_1-C_5 .

- 5 Un aspecto particular 14' se refiere a los métodos del aspecto 13', en los que la selectividad para la producción de propano es mayor del 20%.

Un aspecto particular 15' se refiere a los métodos del aspecto 13', en los que la selectividad para la producción de propano es mayor del 50%.

- 10 Un aspecto particular 16' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 15', en los que la selectividad para la producción de etano es mayor del 20%.

Un aspecto particular 17' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 15', en los que la selectividad para la producción de etano es mayor del 40%.

Un aspecto particular 18' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 17', en los que el método no produce alcoholes C_1-C_5 .

- 15 Un aspecto particular 19' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 18', en los que el método no produce cera.

Un aspecto particular 20' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 19', en los que el método no produce hidrocarburos por encima de C_5 .

Un aspecto particular 21' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 20', en los que el método se realiza a una temperatura de al menos 200°C.

- 20 Un aspecto particular 22' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 20', en los que el método se realiza a una temperatura de 200°C a 350°C.

Un aspecto particular 23' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 20', en los que el método se realiza a una temperatura de al menos 300°C.

- 25 Un aspecto particular 24' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 23', el método se realiza a una presión de al menos 25 bar.

Un aspecto particular 25' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 23', en los que el método se realiza a una presión de 25 bar a 85 bar.

Un aspecto particular 26' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 23', en los que el método se realiza a una presión de al menos 75 bar.

- 30 Un aspecto particular 27' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 26', en los que el método convierte al menos el 40% del gas de síntesis.

Un aspecto particular 28' se refiere a los métodos de los aspectos 13' - 27', en los que el método produce menos del 25% de CO_2 en peso.

Un aspecto particular 29', método de preparación de un catalizador que comprende las etapas de:

- 35 a) proporcionar una disolución que comprende Mo y S;
b) proporcionar una disolución que comprende Co;
c) mezclar la disolución que comprende Mo y S con la disolución que comprende Co, formando de este modo $CoMoS_2$;
- 40 d) proporcionar una disolución que comprende M, en las que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos; y
e) mezclar la disolución que comprende M con el $CoMoS_2$, para producir un catalizador.

Un aspecto particular 30' se refiere a la invención del aspecto 29', en la que la disolución que comprende Mo y S comprende una sal de MoS_4^{2-} .

- 45 Un aspecto particular 31' se refiere a la invención del aspecto 29', en la que la disolución que comprende Mo y S comprende $(NH_4)_2MoS_4$.

Un aspecto particular 32' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 31', en las que la disolución que comprende Co comprende $\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$.

5 Un aspecto particular 33' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 32', en las que el mezclado de la disolución que comprende MoS_4 con la disolución que comprende Co comprende simultáneamente añadir la disolución que comprende MoS_4 y con la disolución que comprende Co a ácido acético acuoso.

Un aspecto particular 34' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 33', en las que el método comprende además secar el CoMoS_2 .

Un aspecto particular 35' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 34', en las que la disolución que comprende M comprende una sal de Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos.

10 Un aspecto particular 36' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 35', en las que la disolución que comprende M comprende nitrato de circonilo.

Un aspecto particular 37' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 36', en las que la disolución que comprende M comprende nitrato de zinc.

15 Un aspecto particular 38' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 37', en las que la disolución que comprende M comprende acetilacetato de óxido de titanio.

Un aspecto particular 39' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 38', en las que el método comprende además preparar una composición de catalizador mezclando el catalizador con un soporte.

Un aspecto particular 40' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 39', en las que el método comprende además preparar una composición de catalizador mezclando el catalizador con un lubricante.

20 Un aspecto particular 41' se refiere a la invención de aspecto 40', en la que el lubricante comprende un polvo de aceite vegetal.

Un aspecto particular 42' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 41', en las que el método comprende además mezclar el catalizador con un aglutinante.

25 Un aspecto particular 43' se refiere a las invenciones de los aspectos 29'- 42', en las que el método comprende además mezclar el catalizador con una carga.

Un aspecto particular 44' se refiere a la invención de aspecto 43', en las que la carga comprende arcilla de bentonita.

Un aspecto particular 45' se refiere a las invenciones de los aspectos 29' - 44', en las que el método comprende además mezclar el catalizador con un compuesto que comprende K.

30 Un aspecto particular 46' se refiere a las invenciones de aspecto 45', en las que el compuesto que comprende K comprende K_2CO_3 o KNO_3 .

Un aspecto particular 47' se refiere a las invenciones de los aspectos 29' - 46', en las que la composición de catalizador se calcina en presencia de oxígeno.

Un aspecto particular 48' se refiere a las invenciones de los aspectos 29' - 47', en las que el método comprende además aislar el catalizador como un sólido.

35 Un aspecto particular 49' se refiere a una composición de catalizador preparada mediante cualquiera de los métodos de los aspectos 29' - 48'.

Ejemplos

40 Los siguientes ejemplos se exponen para proporcionar a los expertos habituales en la técnica una divulgación y descripción completas de cómo los compuestos, composiciones, artículos, dispositivos, y/o métodos descritos y reivindicados en el presente documento se elaboran y evalúan, y pretenden ser meramente a modo de ejemplo y no pretenden limitar el alcance de lo que los inventores consideran como la invención. Se han realizado esfuerzos para garantizar precisión con respecto a los números (por ejemplo, cantidades, temperatura, etc.) pero deben tenerse en cuenta algunos errores y desviaciones. A no ser que se indique lo contrario, partes son partes en peso, la temperatura está en °C o es una temperatura ambiental, y la presión es o está cerca de la atmosférica. Existen numerosas variaciones y combinaciones de condiciones de reacción, por ejemplo, concentraciones de componente, disolventes deseados, mezclas de disolvente, temperaturas, presiones y otros intervalos de reacción y condiciones que pueden usarse para optimizar la pureza del producto y el rendimiento obtenidos a partir del procedimiento descrito. Se requerirá una experimentación de rutina y razonable para optimizar tales condiciones del procedimientos.

50 1. Ejemplo 1 - Preparación de CoMoS_2 (Material de partida de catalizador)

Se preparó una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ disolviendo molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (15 g) en sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}]$ (106 ml, 20%) con agitación (340-343 K, 1 h). Se preparó una disolución del compuesto de cobalto disolviendo acetato de cobalto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (10,5 g) en agua destilada (200 ml). Se añadieron entonces las dos disoluciones simultáneamente gota a gota en una disolución bien agitada de disolución de ácido acético acuoso (30%) a 328 K. Se agitó vigorosamente la disolución (1 h, 328 K) y se filtró y secó la disolución negra resultante a temperatura ambiente en una campana extractora durante la noche. Se secó la suspensión resultante a 110°C durante 16 h. Se calentó la muestra secada bajo nitrógeno (1 h, 773 K tasa de incremento 25 K/min), dando un producto gris-negro, CoMoS_2 . Se trituro entonces este producto y se mezcló con K_2CO_3 , arcilla de bentonita y lubricante Sterotex® en una razón en peso de 66 catalizador: 10 K_2CO_3 : 20 bentonita: 4 Sterotax® y se sometió a prueba bajo condiciones estándar descritas en otra parte en el presente documento.

2. Ejemplo 2 - Preparación de un catalizador soportado que comprende $\text{CoMoSZr}_{0,0048}$

Se preparó una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ disolviendo molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (15 g) en sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}]$ (106 ml, 20%) con agitación (340-343 K, 1 h). Se preparó una disolución del compuesto de cobalto disolviendo acetato de cobalto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (10,5 g) en agua destilada (200 ml). Se añadieron entonces las dos disoluciones simultáneamente gota a gota en una disolución bien agitada de disolución de ácido acético acuoso (30%) a 328 K. Se agitó vigorosamente la disolución (1 h, 328 K) y se filtró y se secó la disolución negra resultante de CoMoS_2 a temperatura ambiente en una campana extractora durante la noche.

Se disolvieron 0,0506 g de nitrato de circonilo en 6,7 ml de agua destilada, se añadieron a 10 g del CoMoS_2 hasta que estaba en forma moldeable que era intermedia entre una pasta y un estado de disolución. Se secó la suspensión resultante a 110°C durante 16 h. Se calentó la muestra secada bajo nitrógeno (1 h, 773 K tasa de incremento 25 K/min) dando un producto gris-negro.

Entonces se trituro este producto sólido y se mezcló con K_2CO_3 , arcilla de bentonita y lubricante Sterotex® (un aceite vegetal hidrogenado disponible de AIC de Framingham Massachusetts), en una razón en peso de 66 catalizador: 10 K_2CO_3 : 20 bentonita: 4 Sterotax® y se sometió a prueba bajo condiciones catalíticas estándar descritas a continuación.

3. Ejemplo 3 - Preparación de un catalizador soportado que comprende $\text{CoMoSZn}_{0,0065}$

Se preparó una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ disolviendo molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (15 g) en sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}]$ (106 ml, 20%) con agitación (340-343 K, 1 h). Se preparó una disolución del compuesto de cobalto disolviendo acetato de cobalto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (10,5 g) en agua destilada (200 ml). Se añadieron entonces las dos disoluciones simultáneamente gota a gota en una disolución bien agitada de disolución de ácido acético acuoso (30%) a 328 K. Se agitó vigorosamente la disolución (1 h, 328 K) y se filtró y secó la disolución negra resultante a temperatura ambiente en una campana extractora durante la noche.

Se añadieron 0,097 g de nitrato de zinc disueltos en 6,7 ml de agua destilada a 10 g de CoMoS_2 hasta que estaba en forma moldeable entre pasta y estado de disolución. Se secó la suspensión resultante a 110°C durante 16 h. Se calentó la muestra secada bajo nitrógeno (1 h, 773 K tasa de incremento 25 K/min), dando un producto gris-negro.

Se trituro entonces este producto y se mezcló con K_2CO_3 , arcilla de bentonita y lubricante Sterotex® en una razón en peso de 66 catalizador: 10 K_2CO_3 : 20 bentonita: 4 Sterotax® y se sometió a prueba bajo condiciones estándar descritas en otra parte en el presente documento.

4. Ejemplo 4 - Preparación de un catalizador soportado que comprende $\text{CoMoSTi}_{0,0092}$

Se preparó una disolución de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ disolviendo molibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (15 g) en sulfuro de amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{S}/\text{H}_2\text{O}]$ (106 ml, 20%) con agitación (340-343 K, 1 h). Se preparó una disolución del compuesto de cobalto disolviendo acetato de cobalto $[\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]$ (10,5 g) en agua destilada (200 ml). Se añadieron entonces las dos disoluciones simultáneamente gota a gota en una disolución bien agitada de disolución de ácido acético acuoso (30%) a 328 K. Se agitó vigorosamente la disolución (1 h, 328 K) y se filtró y secó la disolución negra resultante a temperatura ambiente en una campana extractora durante la noche.

Se añadieron 0,109 g de acetilacetato de óxido de titanio (IV) disuelto en 6,7 ml de acetona a 10 g de CoMoS_2 hasta que estaba en forma moldeable entre pasta y estado de disolución. Se secó la suspensión resultante a 110°C durante 16 h.

Se trituro entonces este producto y se mezcló con K_2CO_3 , arcilla de bentonita y lubricante Sterotex® en una razón en peso de 66 catalizador: 10 K_2CO_3 : 20 bentonita: 4 Sterotax® y se sometió a prueba bajo condiciones catalíticas estándar.

5. Ejemplo 5 – Experimentos de prueba de catalizador

Se usaron los catalizadores de los ejemplos 1-4. Se llevaron a cabo experimentos de prueba catalíticos para la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos usando un microrreactor de lecho fijo. Se realizó la dilución de

catalizador mezclando íntimamente el catalizador con carburo de silicio (4,8 ml de catalizador/5,2 ml de carburo de silicio para catalizador a base de Co-MoS₂).

Antes de la ejecución catalítica, después de que se hubiera cargado el microrreactor con catalizador, se llevó a cabo una prueba de fuga del sistema usando nitrógeno. Después de que se encontró que el sistema era seguro y libre de fugas, se introdujo gradualmente gas de síntesis (1:1 razón de H₂/CO) al sistema, sustituyendo al nitrógeno. Tras la sustitución completa, se llevó el sistema hasta la presión requerida, seguido por calentamiento con una tasa de incremento de 1 K/min hasta alcanzar la temperatura deseada. Se estudiaron todos los catalizadores bajo condiciones de reacción idénticas. La presión de reacción era de 75 bar y la temperatura de reacción era de 580 K. Se siguió la reacción durante 80-200 horas y se separaron los productos y analizaron mediante cromatografía de gases. Se recogieron los alcoholes de cadena larga en una trampa de líquido.

Los resultados de los experimentos catalíticos se reproducen en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1 – Datos que muestran el rendimiento de los catalizadores dados a conocer

Fuente de catalizador – Ejemplo	1 (comparativo)	2	3	4
Catalizador	CoMoS ₂	CoMoSZr _{0,0048}	CoMoSZn _{0,0065}	CoMoSTi _{0,0092}
Conversión de CO (CO _{int} - (CO _{ext} /CO _{int}) * 100%) (% en peso)	48,5	78	92	65
CO ₂ (% en peso)	35,5	3	7,5	21
Metano (% en peso)	9	22,7	36,8	35,54
Etileno (% en peso)	0,2	1	1,5	0,01
Etano (% en peso)	5,0	25	4,8	45,56
Propileno (% en peso)	2,5	0,5	0,25	0,83
Propano (% en peso)	11,5	23	55,1	17,57
Butilenos (% en peso)	1,8	2,6	0,26	0,08
Butano (% en peso)	5,0	1,9	1,29	0,41
Alcoholes (C ₁ -C ₅) (% en peso)	65	23,3	0	0
Producto total (% en peso)	100,0	100,0	100,0	100,0

Tal como es evidente a partir de la tabla, que la conversión de gas de síntesis promovida por catalizadores dada a conocer mientras disminuyen los rendimientos de CO₂ y alcoholes, a la vez que se aumenta drásticamente la selectividad hacia hidrocarburos C₁-C₅, especialmente metano, etano, y propano. No se detectó producción de alcanos o ceras de C₆ o superiores.

REIVINDICACIONES

1. Catalizador que comprende elementos con las razones molares relativas representadas por la fórmula

$$\text{Co}_a\text{Mo}_b\text{S}_c\text{M}_d\text{O}_f,$$
 en la que a es 1;
 - 5 en la que b es desde 0,8 hasta 1,2;
 - en la que c es desde 1 hasta 2;
 - en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos,
 - en la que d es desde 0,000001 hasta 0,2; y
 - 10 en la que f es un número determinado por los requisitos de valencia de los otros elementos presentes en el catalizador.
2. Catalizador según la reivindicación 1, en el que M comprende Zn.
3. Catalizador según la reivindicación 1, en el que M comprende Ti.
4. Catalizador según la reivindicación 1, en el que M comprende Zr.
5. Catalizador según la reivindicación 1, en el que M comprende Ni.
- 15 6. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que b es 1.
7. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que c es 1.
8. Catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que d es desde 0,001 hasta 0,01.
9. Composición de catalizador que comprende el catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8 y un material de soporte.
- 20 10. Composición de catalizador según la reivindicación 9, en la que el material de soporte comprende Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CeO_2 , AlPO_4 , ZrO_2 , carburo de silicio, carburo de molibdeno, un aluminosilicato, una zeolita, o un tamiz molecular, o una mezcla de los mismos.
- 25 11. Método de producción de hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$ que comprende poner en contacto gas de síntesis con una forma reducida del catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, produciendo de este modo hidrocarburos $\text{C}_1\text{-C}_5$.
12. Método según la reivindicación 11, en el que la selectividad para la producción de propano es mayor del 50%.
13. Método según las reivindicaciones 11 ó 12, en el que la selectividad para la producción de etano es mayor del 40%.
- 30 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 11-13, en el que el método no produce alcoholes $\text{C}_1\text{-C}_5$.
15. Método de preparación de un catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, que comprende las etapas de:
 - a) proporcionar una disolución que comprende Mo y S;
 - 35 b) proporcionar una disolución que comprende Co;
 - c) mezclar la disolución que comprende Mo y S con la disolución que comprende Co, formando de este modo CoMoS_2 ;
 - d) proporcionar una disolución que comprende M, en la que M comprende Zn, Ti, Zr, o Ni, o una mezcla de los mismos; y
 - 40 e) mezclar la disolución que comprende M con el CoMoS_2 , para producir un catalizador.