

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 530**

51 Int. Cl.:

C07C 1/04 (2006.01)

C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2016 PCT/US2016/050490**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.05.2017 WO17074558**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2016 E 16766441 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2019 EP 3368499**

54 Título: **Procedimiento para convertir gas de síntesis en olefinas a través de un catalizador bifuncional de óxido de cromo/óxido de zinc-SAPO-34**

30 Prioridad:

30.10.2015 US 201562248585 P

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

02.03.2020

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**NIESKENS, DAVY;
SANDIKCI, AYSEGUL, CIFTCI;
GROENENDIJK, PETER E. y
MALEK, ANDRZEJ**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 745 530 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 convertir gas de síntesis en olefinas a través de un catalizador bifuncional de óxido de cromo/óxido de zinc-SAPO-34

1. Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere al campo de la producción de olefinas inferiores a partir de una corriente de alimentación basada en carbono. Más particularmente, la invención se refiere a producir una mezcla de productos con un contenido significativo de olefinas C₂ y C₃ a partir de una corriente de alimentación que contiene hidrógeno y monóxido de carbono en presencia de un catalizador bifuncional.

2. Antecedentes de la técnica

- 10 Para una serie de aplicaciones industriales, un material de partida deseable es una olefina inferior, particularmente una C₂, C₃, o un producto combinado que luego pueda convertirse en materiales industrialmente deseables, para producir plásticos, combustibles y varios productos químicos aguas abajo. Estos materiales C₂ y C₃ pueden estar saturados o insaturados y, por lo tanto, pueden incluir etileno, propileno, etano, propano o combinaciones de los mismos. Se ha desarrollado una variedad de métodos para producirlos, incluido el craqueo de parafinas por petróleo
- 15 y diversos procesos sintéticos.

- Por ejemplo, se han desarrollado algunos procesos industriales que convierten la alimentación del gas de síntesis en olefinas, entre ellos el conocido proceso Fischer-Tropsch (FT), en el que se puede producir una mezcla de olefinas junto con, principalmente, parafinas de cadena más larga. Desafortunadamente, esta amplia distribución del producto es típica para los procesos FT, y la selectividad con respecto a las olefinas deseadas obtenidas mediante
- 20 la conversión de gas de síntesis es típicamente relativamente limitada. En respuesta a este problema, se han desarrollado algunas variaciones del proceso FT para aumentar la selectividad en las olefinas ligeras. Por ejemplo, el documento WO 2012138415 A1 enseña una síntesis de FT en la que se usa un catalizador basado en hierro soportado; el intervalo de temperaturas se reduce a entre 300 grados Celsius (°C) y 400°C; la presión es de al menos 2 megapascuales (MPa); y la relación volumétrica de hidrógeno y monóxido de carbono en la alimentación es,
- 25 al menos, 3:1.

- De hecho, muchas investigaciones se han centrado en la identificación de catalizadores que puedan alterar la selectividad en una variedad de procesos productores de olefinas. Se han probado varios metales y/o zeolitas y combinaciones de metales, con resultados mixtos. Por ejemplo, Dawood, et al. (Nouveau Journal de Chimie, 8
- 30 (1984) 601-604) ha mostrado la formación de mayores cantidades de olefinas en una mezcla híbrida de Cr/Zn y mordenita.

- Simard, et al., "ZnO-Cr₂O₃ + ZSM-5 catalyst with very low Cr/Zn ratio for the transformation of synthesis gas to hydrocarbons", Appl. Catal. A: Gen., 125 (1995) 81-98, han descrito la influencia de la relación Cr/Zn en catalizadores híbridos preparados a partir de ZnO-Cr₂O₃ y ZSM-5 para la transformación de gas de síntesis en hidrocarburos. Los gránulos del catalizador compuesto se prepararon por extrusión con catalizador de metanol,
- 35 zeolita y aglutinante Al₂O₃ fusionado. El catalizador con el menor contenido de zinc dio el mayor rendimiento de hidrocarburos líquidos (hasta 74 por ciento (%) del total de hidrocarburos). También se descubrió que la conversión de gas de síntesis en metanol se realizaba principalmente en la fase Cr₂O₃, mientras que la fase ZnCr₂O₄ tenía una fuerte influencia en la hidrogenación de hidrocarburos intermedios. Se logró una relación baja de olefina/parafina y un rendimiento muy bajo de hidrocarburos de cadena corta.

- Erena et al. han publicado un total de cuatro artículos que incluyen "Study of physical mixtures of Cr₂O₃-ZnO and ZSM-5 catalysts for the transformation of syngas into liquid hydrocarbon", Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 1211-1219, que estudió mezclas físicas de catalizadores Cr₂O₃-ZnO y ZSM-5 para la transformación de gas de síntesis en hidrocarburos líquidos. Se determinó que el catalizador que proporciona el mejor compromiso entre la conversión de CO y la selectividad respecto a la gasolina (fracción C₅₊) era la mezcla que contiene Cr₂O₃-ZnO con una relación
- 45 atómica Cr/Zn de 2,0. Se observó que mayores contenidos de Zn del catalizador daban como resultado mayores proporciones de metano y parafinas ligeras. Por lo tanto, se demostró que el aumento en el contenido de Zn favorece las reacciones de hidrogenación respecto a las de formación de gasolina, lo que conduce a la transformación de olefinas ligeras en parafinas y a la finalización del proceso de aromatización. El rendimiento de olefinas de cadena corta fue relativamente bajo.

- Li, et. al., "Direct conversion of syngas into hydrocarbons over a core-shell Cr-Zn@SiO₂@SAPO-34 catalyst", Chinese J. Catal. 36 (2015) 1131-1135 han descrito la síntesis de un catalizador estructurado núcleo-cubierta que constituye óxido de Cr-Zn como núcleo y SAPO-34 como la cubierta para la conversión de gas de síntesis en hidrocarburos con 66,9% de selectividad de hidrocarburos C₂-C₄. Solo el 8,8% de esta mezcla estaba compuesta de olefinas C₂-C₄.

- 55 En la publicación de solicitud de patente de los Estados Unidos (EE. UU.) 2008/0319245 A1 (Fujimoto, et al.) se ha descrito un proceso para producir gas licuado de petróleo (hidrocarburo que contiene propano o butano como componente principal) a partir de monóxido de carbono e hidrógeno con un catalizador que comprende un

componente de síntesis de metanol y un componente de zeolita. El componente de catalizador de síntesis de metanol preferido era uno en el que un componente de hidrogenación de olefinas (preferiblemente paladio, Pd) estaba soportado en un catalizador basado en Zn-Cr, y el componente de zeolita era preferiblemente un catalizador de β -zeolita (soportado en Pd).

- 5 En la publicación de patente estadounidense WO 2010/068364 A2 (Kibby, et al.) se ha descrito un proceso para convertir gas de síntesis con un sistema catalizador que comprende GaZSM-5 y ZnO-Cr₂O₃ para generar hidrocarburos de alto octanaje que hierven en el rango de la gasolina.

10 La patente de EE. UU. 8513315 B2 (Kibby, et al.) también tenía como objetivo hidrocarburos de alto punto de ebullición en el rango del de la gasolina, usando una combinación de un catalizador híbrido de ZnO-Cr₂O₃ más ZSM-5.

15 En la publicación de patente china (CN) 103508828A (Qing-jie Ge, et al.) se ha descrito la preparación de etano y propano a partir de gas de síntesis a través de una conversión en una sola etapa en presencia de un catalizador multifuncional. El catalizador multifuncional era una mezcla de un catalizador de hidrogenación de CO y un catalizador de tamiz molecular modificado con, por ejemplo, paladio, platino, rutenio, rodio, cobre, hierro, cobalto y/o manganeso. El catalizador de hidrogenación de CO se seleccionó de óxido de cobre (II)/óxido de zinc/óxido de aluminio (CuO/ZnO/Al₂O₃), dióxido de cobre/circonio (Cu/ZrO₂), óxido de zinc/óxido de cromo (III) (ZnO/Cr₂O₃), óxido de paladio/zinc/óxido de cromo (III) (Pd/ZnO/Cr₂O₃) y/o óxido de paladio/cerio (IV) (Pd/CeO₂).

20 Chen, et al., "C₂-C₄ hydrocarbons synthesis from syngas over CuO-ZnO-Al₂O₃/SAPO-34 bifunctional catalyst", J. Chem. Technol. Biotechnol., 9 de enero de 2014 (wileyonlinelibrary.com/jctb) DOI 10.1002/jctb.4309 (8 páginas), han descrito la producción de hidrocarburos a partir de gas de síntesis sobre un catalizador bifuncional que contenía catalizador de síntesis de metanol CuO/ZnO/Al₂O₃ y zeolita SAPO-34. La producción de hidrocarburos C₂-C₄ se equilibró con la coquización mediante alteración de la temperatura. Se mostró coque después de solo 4 horas (h).

25 Yu, et al., "Transformation of syngas to light hydrocarbons over bifunctional CuO-ZnO/SAPO-34 catalysts: the effect of preparation methods," Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, 112 (26 de abril de 2014) 489-497 han descrito un catalizador bifuncional que incluye CuO/ZnO y SAPO-34 preparado por dos métodos diferentes. Se encontró que estos diferentes métodos tienen un efecto significativo sobre el rendimiento del catalizador, pero el producto obtenido no tenía alto contenido en parafinas C₂ y C₃.

30 A pesar de la investigación obviamente extensa en esta área, los problemas generalmente encontrados han incluido niveles inaceptables de coproductos como el metanol, metano, parafinas C₂ y C₃ y/o productos C₄₊, que requieren una costosa separación y reciclaje para utilizar eficazmente las olefinas C₂ y C₃ para su(s) propósito(s) previsto(s). Por lo tanto, sigue existiendo la necesidad en la técnica de procesos que sean efectivos para producir olefinas C₂ y C₃, que también den como resultado cantidades reducidas de metanol, metano, parafinas C₂ + C₃ y/o productos C₄ y superiores, pero que aún permitan los niveles deseados de conversión de la corriente de alimentación. También es deseable que se pueda usar una variedad de flujos de alimentación que resulten esencialmente en la misma
35 distribución del producto o en una muy similar, reduciendo los requisitos de pureza del flujo de alimentación y/o los costos del flujo de alimentación. También es deseable que cualquier catalizador o catalizadores utilizados tenga una vida útil deseablemente larga en condiciones de procesamiento. Finalmente, es deseable que dicho proceso minimice o, preferiblemente, no implique la producción de una corriente de producto intermedio de, por ejemplo, metanol, DME u otros compuestos oxigenados que luego tendrían que convertirse por separado en el producto de
40 hidrocarburo deseado, es decir, un producto olefínico C₂ y/o C₃.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar una mezcla de hidrocarburos inferiores, que comprende (A) introducir una corriente de alimentación en un reactor, comprendiendo la corriente de alimentación
45 gas hidrógeno y gas monóxido de carbono, de modo que la relación volumétrica entre hidrógeno y monóxido de carbono varía de más de 0,5:1 a menos de 3:1; y (B) poner en contacto la corriente de alimentación y un catalizador bifuncional en el reactor, no habiéndose reducido el catalizador bifuncional antes del contacto, comprendiendo el catalizador bifuncional como componentes (1) óxidos metálicos mixtos de óxido de cromo/óxido de zinc y (2) un tamiz molecular de silicoaluminofosfato de SAPO-34; en condiciones de reacción suficientes para formar una mezcla
50 de productos, comprendiendo las condiciones de reacción (a) una temperatura del reactor que varía entre más de 300 grados Celsius y menos de 450 grados Celsius; (b) una presión que varía entre más de 0,2 megapascales (2,0 bar) a menos de 5,0 megapascales (50 bar); comprendiendo la mezcla del producto, como se calcula sobre una base libre de hidrógeno, libre de monóxido de carbono y libre de dióxido de carbono; (c) un contenido combinado de etileno y propileno superior al 30 por ciento en peso; (d) un contenido combinado de etano y propano inferior al 50
55 por ciento en peso; (e) un contenido de metano inferior al 15 por ciento en peso; (f) un contenido combinado de C₄ saturado e insaturado y un contenido de hidrocarburos superior a menos del 20 por ciento en peso; y (g) un contenido de compuestos oxigenados inferior al 5 por ciento en peso; estando basado cada porcentaje en peso en el peso total de la mezcla del producto y, cuando se toman juntos, equivaliendo al 100 por ciento en peso.

Descripción detallada de las realizaciones

En general, la presente invención proporciona un medio relativamente conveniente y eficiente para preparar hidrocarburos inferiores y, en particular, olefinas C₂-C₃, a partir de una corriente de alimentación que comprende hidrógeno (H₂) y monóxido de carbono (CO). Utiliza un catalizador bifuncional y aborda el problema de la amplia distribución del producto que se encuentra en ciertos procesos, como los procesos FT, que convierten el gas de síntesis utilizando catalizadores que contienen hierro o cobalto. Estos procesos problemáticos en general pueden producir una distribución de producto comparativamente más amplia (con frecuencia olefinas, parafinas y compuestos oxigenados con números de carbono que varían entre C₁ y C₂₀₊); un rendimiento comparativamente menor para las olefinas de cadena corta; y una importante producción de metano.

La presente invención también aborda con éxito un problema particular relacionado con el proceso de MTO, que es que los catalizadores utilizados en el mismo tienen típicamente una vida útil relativamente corta y, por lo tanto, deben regenerarse rápidamente. La presente invención, en comparación, ofrece una vida útil del catalizador significativamente mayor, en algunos casos por un factor de más de 10, que muchos catalizadores MTO tradicionales. Para una discusión adicional sobre la desactivación del catalizador MTO, véase, por ejemplo, X. Wu, et al., "Methanol conversion on SAPO-34: reaction condition for fixed bed reactor", Appl. Catal. A: Gen. 260, 63-69, 2004 y Patente de Estados Unidos 7.166.757 B2.

Finalmente, la presente invención es operativa en una sola unidad, lo que puede reducir o eliminar los costos y los problemas asociados con las operaciones de múltiples unidades. Un ejemplo de una operación de unidades múltiples de este tipo para producir olefinas son los procesos de MTO, que requieren un protocolo de dos pasos en el que primero se produce metanol, y luego el metanol se usa para producir las olefinas inferiores. Esto puede complicarse aún más mediante la adición de un tercer paso, es decir, un proceso de craqueo de olefinas (OCP) (superior). Por el contrario, la presente invención es capaz de producir cantidades comparables o superiores de las olefinas C₂ y C₃ a través de un solo paso.

Para poner en práctica el procedimiento de la invención, primero es necesario seleccionar una alimentación apropiada para la conversión. El proceso anterior tiene utilidad porque convierte una corriente de alimentación que comprende gas H₂ y gas CO en una mezcla de productos que deseablemente comprende una combinación, en particular, de hidrocarburos insaturados de dos átomos de carbono y tres átomos de carbono, es decir, de olefinas C₂ y C₃. La mezcla del producto en sí misma tiene utilidad como material de partida o intermedio para producir una gama de productos químicos que incluyen plásticos, productos químicos básicos y similares. Como reconocerán los expertos en la técnica, a menudo hay un componente adicional que puede estar presente en la alimentación, que incluye, en particular, una proporción menor de dióxido de carbono (CO₂) (que a menudo, aunque no siempre, es un componente del gas de síntesis) y/o inertes como el nitrógeno (N₂) o compuestos adicionales que contienen carbono como el metano (CH₄) y/u otros hidrocarburos, como una pequeña cantidad de etano (C₂H₆) o etileno (C₂H₄). En todos los casos, la corriente de salida puede contener CO, CO₂, agua (H₂O) y H₂ originados por componentes de la corriente de alimentación no convertidos, la reacción de Cambio de Gas de Agua (que produce CO₂ y H₂, y/o la inversa de la reacción de Cambio de Gas de Agua (que produce CO y H₂O). [La reacción de cambio de gas de agua es una reacción de equilibrio]. Los expertos en la materia reconocerán que el control de la composición de la corriente de alimentación se puede utilizar para ayudar a adaptar el producto final en los productos más deseados.

Más específicamente, se entenderá que el CO estará presente en la corriente de alimentación en una cantidad de al menos 50 por ciento en moles (% en moles), preferiblemente al menos 60% en moles, más preferiblemente al menos 70% en moles, aún más preferiblemente al menos 80% en moles y, lo más preferiblemente, al menos 90% en moles, basado en la corriente de alimentación total, excluyendo gas H₂. Esto significa que los gases inertes, tales como el nitrógeno o gases nobles, y/o metano, y/u otros compuestos que contienen carbono, como el CO₂, el metano y otros hidrocarburos, pueden estar presentes, en total, en una cantidad menor o igual al 50% en moles, preferiblemente no más del 40% en moles, más preferiblemente no más del 30% en moles, aún más preferiblemente no más del 20% en moles, y lo más preferiblemente no más del 10% en moles, basado en la corriente de alimentación total, excluyendo al gas H₂. El gas H₂ se mide por separado y está deseablemente presente en la corriente de alimentación total en una relación volumétrica entre H₂ y CO (H₂:CO) que es mayor que 0,5:1, preferiblemente mayor o igual a 0,6:1, y más preferiblemente mayor o igual a 1:1. Tal cantidad también es menor que 3:1, y preferiblemente menor o igual que 2:1.

La presente invención también emplea un catalizador bifuncional particular que, en combinación con ciertos parámetros de proceso y con una corriente de alimentación seleccionada, produce una mezcla de productos particularmente deseable y sorprendente, en la que aumenta el rendimiento de los productos C₂ y C₃ objetivos, mientras que el rendimiento de las parafinas C₂ y C₃, los hidrocarburos C₄, los compuestos oxigenados y los productos de metano se reducen deseablemente, en comparación con algunos otros procesos específicos de olefina C₂-C₃. Además, este catalizador bifuncional muestra una conversión relativamente estable a lo largo del tiempo en el procedimiento de la invención.

Para lograrlo, el catalizador bifuncional incluye dos componentes. El primer componente es el componente de óxidos metálicos mixtos, que alternativamente se denomina "componente de gas de síntesis a metanol, o síntesis de

metanol". Este componente del catalizador bifuncional comprende, consiste esencialmente o consiste simplemente en óxido de cromo (Cr_2O_3) y óxido de zinc (ZnO). Debido a la naturaleza de las mezclas de óxidos, se supone que este componente siempre, o casi siempre, incluye fases en las que un átomo de oxígeno o un resto de óxido puede unirse covalentemente a al menos un átomo de cromo o un resto de cromo y, al mismo tiempo, a al menos un átomo de zinc o un resto de zinc. Los materiales en los que el enlace es indeterminado pueden denominarse generalmente "fases mixtas", y escribirse con fines de conveniencia, así como para incluir tanto las fases distintas de Cr_2O_3 y ZnO como las "fases mixtas" descritas anteriormente, como "óxidos Cr/Zn". Tales fases pueden formarse y reformarse a medida que se usa el catalizador bifuncional en el procedimiento inventivo.

El segundo componente, igualmente importante, del catalizador bifuncional es un material cristalino microporoso que tiene una estructura de apertura de poro de anillo de 8 miembros definida por la Comisión de Estructura de la Asociación Internacional de Zeolita (IZA) como CHA. Más particularmente, el componente es un miembro isoestructural del grupo CHA que se conoce como tamiz molecular SAPO-34. Debido a que se conoce la estructura del anillo de SAPO-34, también se sabe que su abertura de poro tiene un diámetro de aproximadamente 3,8 Angstroms (Å), es decir, 0,38 nanómetros (nm). Este tamiz molecular SAPO-34 es un material de silicoaluminofosfato que tiene un contenido de silicio de al menos 0,01% en peso, preferiblemente al menos 0,1% en peso y, más preferiblemente, al menos 0,5% en peso, basado en el peso total del SAPO-34. Para los fines del presente documento, los tamices moleculares SAPO-34 se definirán como que tienen un contenido de silicio de al menos 0,5% en peso, basado en el peso total del SAPO-34. Aparte de la sustitución de al menos el 0,5% en peso de silicio en la red cristalina que, de otro modo, sería una red de aluminofosfato, el SAPO-34 utilizado en la presente invención preferiblemente no incluye ningún otro átomo de metal, es decir, heteroátomos, en cantidades significativas, aunque pequeñas cantidades de otros metales, tales como el resultado del proceso de preparación, no serían suficientes para alterar significativamente la eficacia y el efecto general de la inclusión del SAPO-34 en la presente invención. Según se usa la expresión en el presente documento, las "cantidades traza" representan cantidades inferiores al 1,0% en peso, preferiblemente inferiores al 0,5% en peso, más preferiblemente inferiores al 0,1% en peso y, lo más preferiblemente, inferiores al 0,005% en peso. En consecuencia, los expertos en la materia entenderán que la composición elemental de la forma anhidra de SAPO-34 puede representarse como $(\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, donde x, y y z representan fracciones molares de silicio, aluminio y fósforo, con $x + y + z = 1$. Ver, por ejemplo, Lok, B.M., et al., "Silicoalumino-phosphate Molecular Sieves: Another New Class of Microporous Crystalline Inorganic Solids", J. Am. Chem Soc. 106 (1984) 6092- 6093.

No obstante lo anterior, el SAPO-34 puede usarse preferiblemente en su forma ácida. Los expertos en la materia entenderán fácilmente que, en su forma ácida, la carga de cationes que equilibra la estructura consiste predominantemente en iones de protones H^+ . En otras realizaciones, alguna fracción de los iones H^+ se puede sustituir con otros iones, por ejemplo, los del grupo de metales alcalinos o básicos, u otros metales tales como, en particular, el cromo o el zinc.

Al preparar el catalizador bifuncional es necesario, en un solo paso, obtener o preparar el componente de óxidos metálicos mezclados. Estos dos óxidos (Cr_2O_3 y ZnO) pueden prepararse por separado y luego combinarse, o pueden elaborarse al mismo tiempo en un único proceso de reacción, tal como será bien conocido y comprendido por los expertos en la materia. Generalmente se prefiere que, en una realización, el contenido de cromo varíe independientemente entre más de 0% en peso y 68% en peso y el contenido de zinc varíe independientemente entre más de 0% en peso y 80% en peso. Cada uno de los porcentajes en peso se basa en los porcentajes en peso combinados de todos los metales en los óxidos metálicos mixtos. Por lo tanto, el oxígeno, en forma de un resto de óxido, en cada catalizador está presente en una cantidad determinada restando la suma del porcentaje en peso de cada uno de los metales componentes del 100% en peso. En las realizaciones mostradas en los ejemplos, el componente de óxidos metálicos mixtos comprende 27% en peso de Cr_2O_3 (19% en peso de Cr) y 73% en peso de ZnO (59% en peso de Zn).

No obstante lo anterior, se prefiere que los constituyentes del componente de óxidos metálicos mixtos se midan de manera consistente en términos de relaciones atómicas, es decir, molares, para evitar pequeñas inconsistencias que puedan surgir cuando se emplean tanto las relaciones de porcentaje en peso como las relaciones molares y/o cuando se realice el redondeo en una conversión. Por ejemplo, en una realización, los contenidos de cromo y zinc en el componente de óxidos metálicos mixtos son tales que la relación atómica (molar) entre cromo y zinc varía entre 0,05:1 y 30:1. Más preferido es un intervalo de 0,07:1 a 20:1 y, lo más preferido, es un intervalo entre 0,1:1 y 10:1.

En otra etapa (no ordenada), el componente SAPO-34 se puede preparar, antes de combinarlo con el componente de óxidos metálicos mixtos, mediante un método de modelización que es bastante conocido por los expertos en la materia. Para más detalles, véase, por ejemplo, la publicación de solicitud de patente de EE. UU. 2015/0232345; G. Liu, et al., "Synthesis of SAPO-34 templated by diethylamine: Crystallization process and Si distribution in the crystals", Microporous and Mesoporous Materials, 114 (2008) 1-3, 416-423; Publicación en línea de la Asociación Internacional de Zeolitas www.iza-online.org/synthesis/-Recipes/SAPO-34.html (incluye el patrón XRD); y/o L. P. Ye, et al., "Synthesis Optimization of SAPO-34 in the Presence of Mixed Template for MTO Process", Adv. Matl. Research, 132 (2010) 246-256.

Una vez que se han preparado los dos componentes, se pueden mezclar usando cualquier medio y método

generalmente conocido por los expertos en la técnica para maximizar la distribución de los componentes dentro del catalizador bifuncional, optimizando teóricamente su efecto conjunto en cualquier volumen dado del flujo de alimentación. Preferiblemente, los componentes se combinan en una proporción tal que, en el lecho del reactor (ya sea fijo, móvil y/o fluidizado), estarán en una relación peso/peso (p/p) de componente de óxidos metálicos mixtos:componentes SAPO-34 en el intervalo de 0,1:1, más preferiblemente de 0,5:1 a 10:1 y, más preferiblemente, de 5:1. Esta relación peso/peso se denomina, en la Tabla 1, la "relación del catalizador".

La corriente de alimentación seleccionada se pasa al reactor seleccionado a través de una entrada del reactor calentada y en el reactor típicamente se mueve sobre y/o a través del lecho de catalizador que se ha cargado apropiadamente con el catalizador bifuncional de la invención. Las condiciones de reacción deben ser suficientes para convertir al menos una porción del gas que contiene carbono, es decir, particularmente el gas CO predominante, en la mezcla de productos de la invención, que se describirá a continuación. Las condiciones bajo las cuales se puede llevar a cabo este proceso comprenden: (1) una temperatura del reactor que varía de más de 300°C a menos de 450°C; y (2) una presión que varía de más de 2 bar (0,2 MPa) a menos de 50 bar (5,0 MPa). En realizaciones preferidas también es deseable, por razones de productividad industrial aceptable, que la velocidad espacial horaria del gas de la corriente de alimentación (GHSV) sea superior a 500 horas recíprocas (h^{-1}).

Como se usa en este documento anteriormente, se entenderá que la frase "temperatura del reactor" representa una temperatura promedio del reactor, donde la temperatura se mide en más de una ubicación dentro del reactor, o la única temperatura, donde la temperatura se mide en una sola ubicación dentro del reactor. Sin embargo, los expertos en la materia reconocerán que la temperatura en diferentes ubicaciones dentro del reactor casi seguramente variará un poco, de acuerdo con las velocidades de flujo de los componentes de la corriente de alimentación, el flujo del catalizador donde se emplean reactores de lecho móvil/fluidizado, empaque del lecho, tamaño del reactor y geometría, variaciones en las temperaturas de entrada del reactor, y así sucesivamente, y podrán ajustar fácilmente los parámetros del proceso y otros medios para controlar la "temperatura del reactor", para asegurar que se cumplan los requisitos de temperatura del reactor de la presente invención. Además de realizar modificaciones de los parámetros de reacción enumerados anteriormente, los expertos en la materia también pueden diseñar un sistema dado de modo que se puedan emplear medios adicionales y/o alternativos de control de la temperatura, como el uso de un intercambiador de calor multitubos.

Las condiciones de reacción comprenden: (1) una temperatura del reactor que varía de más de 300°C, más preferiblemente de 350°C, y aún más preferiblemente de 380°C, a menos de 450°C, más preferiblemente a 430°C, y aún más preferiblemente a 420°C; (2) una presión que varía de más de 2 bar (0,2 MPa), más preferiblemente de 10 bar (1,0 MPa), y aún más preferiblemente de 20 bar (2,0 MPa), a menos de 50 bar (5,0 MPa), más preferiblemente a 40 bar (4,0 MPa), y aún más preferiblemente a 30 bar (3,0 MPa); y, en algunas realizaciones, (3) un GHSV de más de 500 h^{-1} , más preferiblemente de 800 h^{-1} , y aún más preferiblemente de 1.000 h^{-1} , a menos de 12.000 h^{-1} , más preferiblemente a 10.000 h^{-1} , y aún más preferiblemente a 8.000 h^{-1} .

La mezcla de producto resultante del proceso inventivo, después de la puesta en contacto entre la corriente de alimentación y el catalizador bifuncional en las condiciones de reacción especificadas, puede ser deseablemente relativamente alta en los productos C_2 y/o C_3 insaturados objetivo, tales como etileno y/o propileno; relativamente bajo en productos saturados C_2 y/o C_3 ; relativamente bajo en CH_4 ; y también relativamente bajo en productos oxigenados. También es relativamente bajo en productos C_{4+} .

Más particularmente, la mezcla del producto, independientemente de la composición precisa de la corriente de alimentación dentro de la definición dada, se caracteriza por tener, según lo calculado sobre una base libre de CO, libre de CO_2 y libre de H_2 , un contenido combinado de etileno y propileno que es superior al 30% en peso; un contenido combinado de etano y propano que es inferior al 50% en peso; un contenido de metano de menos del 15% en peso; un contenido combinado de hidrocarburos C_4 saturados e insaturados y superiores (es decir, C_{4+}) de menos del 20% en peso; y un contenido de oxigenado de menos del 5% en peso; estando cada porcentaje en peso basado en el peso total de la mezcla del producto y, cuando se toman juntos, equivaliendo al 100% en peso.

En una realización preferida, y nuevamente, como se calcula sobre una base libre de CO, libre de CO_2 y libre de H_2 , el contenido combinado de etileno y propileno es superior al 46% en peso; el contenido combinado de etano y propano es inferior al 40% en peso; el contenido de metano es inferior al 8% en peso; el contenido combinado de C_4 saturado e insaturado e hidrocarburos superiores es inferior al 5% en peso; y el contenido de compuestos oxigenados es inferior al 1% en peso; basándose cada porcentaje en peso en el peso total de la mezcla del producto y, cuando se toman juntos, equivaliendo al 100% en peso.

Los expertos en la materia reconocerán que, basándose en el balance de masas, se presume que también hay una proporción de hidrocarburos C_{5+} en la mezcla del producto que típicamente no se miden y, por lo tanto, no se contabilizan a pesar de su presencia teórica. En los Ejemplos y Ejemplos comparativos descritos a continuación, las selectividades de los productos mencionados se normalizan a (un total de) 100% en peso. Esto significa que la presencia de cualquier componente adicional de hidrocarburo, incluidos los componentes C_{5+} , no se incluye en el cálculo total del 100% en peso.

Además de los valores de hidrocarburos anteriores, la corriente de salida, como entenderá cualquier experto en la

materia, contendrá proporciones de la mezcla del producto y los gases de la corriente de alimentación no convertida, así como, típicamente, una cantidad significativa de agua resultante de las reacciones que tienen lugar. La cantidad de cada uno variará de acuerdo con una variedad de factores habituales para los expertos en la técnica, que incluyen la conversión de carbono, el rendimiento, la productividad del catalizador, el tiempo de funcionamiento, etc.

5 Los gases de la corriente de alimentación no convertida pueden separarse de la mezcla del producto y, si se desea, reciclarse nuevamente en el proceso como una porción de la corriente de alimentación. Alternativamente, estos pueden eliminarse de una manera responsable y aprobada para las regulaciones medioambientales, como es habitual para los expertos en la materia. Al igual que con los componentes C_{5+} , si están presentes, dicha agua tampoco se incluye en el cálculo de los componentes de la mezcla del producto.

10 EJEMPLOS/EJEMPLOS COMPARATIVOS 1-16*

*Ejemplos comparativos marcados.

Un catalizador Cr_2O_3/ZnO se prepara como sigue:

15 Con el fin de obtener una relación molar entre Cr y Zn de 0,4:1 (27% en peso de Cr_2O_3 y 73% en peso de ZnO), se agregan cantidades apropiadas de $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ y $Zn(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ en agua destilada (H_2O). Además, se prepara una solución 0,5 M de $(NH_4)_2CO_3$ como agente precipitante. Las soluciones de cationes (Cr^{+3}/Zn^{+2}) y aniones ($(CO_3)^{2-}$) se agregan simultáneamente gota a gota a un vaso de precipitados agitado de H_2O destilada mantenida a $7,0 \leq pH \leq 7,5$ y $T = 338 \pm 5$ K. Los materiales coprecipitados se filtran, se lavan con agua destilada, se secan en aire estático a 383 K y posteriormente se calcinan a 873 K durante 2 h. Para el Ejemplo 16, la síntesis del catalizador se modifica ligeramente para lograr una relación molar Cr/Zn de 2:1 (65% en peso de Cr_2O_3 y 35% en peso de ZnO).

20 El catalizador Cr_2O_3/ZnO preparado se mezcla físicamente con un catalizador de silicoaluminofosfato (SAPO-34) tomando cantidades apropiadas para alcanzar la relación en peso como se indica en la Tabla 1 a continuación y agitándolos juntos en una botella. Cada uno de los catalizadores tiene un tamaño de partícula antes de mezclar dentro de un intervalo de 40 mallas estadounidenses (0,422 mm) a 80 mallas estadounidenses (0,178 mm). El sistema se presuriza con N_2 puro hasta el valor indicado en la Tabla 1. Luego, el sistema se calienta al valor indicado en la Tabla 1 mientras todavía fluye N_2 puro. El flujo de N_2 se apaga y ciertas cantidades de CO, H_2 y helio (He) se pasan sobre el catalizador para alcanzar la relación de alimentación y GHSV como se indica en la tabla. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

30

Tabla 1 - Cribado del catalizador Cr₂O₃/ZnO + SAPO-34 a diferentes presiones, temperaturas, relaciones de catalizador, relaciones H₂:CO y GHSV.

Ejemplos	T (°C)	P (bar/MPa)	Relación catalizador ^{RC} (peso/peso)	GHSV (h ⁻¹)	H ₂ :CO (v/v)	Tiempo de proceso (TOS) (h)	CONV CO (%)	% en peso de salida, excluyendo CO, CO ₂ y H ₂				
								CH ₄	C ₂ H ₄ + C ₃ H ₆	C ₂ H ₆ + C ₃ H ₈	C ₄ ⁺	Compuestos oxigenados
1	400	20/2,0	2	1019	2	21	43,3	7,9	51	36,3	4,8	0
						100	43,1	13,9	32,6	45,9	7,5	0
2	400	20/2,0	5	1019	2	6	36,7	5,2	52,4	37,7	4,6	0
						21	33,5	7,7	48,7	38,5	5	0
						100	32,7	13,9	33,8	46	6,2	0
3	400	20/2,0	2	1019	1,5	21	34,5	10,7	45,3	39	5	0
						6	10,1	5,7	70,1	19,9	4,4	0
4	400	20/2,0	2	8151	2	13	50,3	9,5	20,4	61,6	8,6	0
						21	50,0	10,1	19,6	61,3	9	0
						100	47,8	14,1	7,9	64,8	13,2	0
5 ^C	400	20/2,0	2	1019	3	21	75,9	5,9	4,6	75,9	11,8	1,7
						101	74,4	6,8	5,2	75,1	12,2	0,8
6 ^C	400	50/5,0	2	1019	3	21	72,3	11,6	0,9	74,9	11,5	1,1
						98	70,4	11,6	0,5	73,7	13,4	0,8
7 ^C	400	50/5,0	1	1019	3	100	31,9	14,3	19,9	56,3	9,4	0
						21	38,1	15,9	1,2	50,7	2,8	29,3
8 ^C	400	50/5,0	2	8151	3	100	37,4	17,5	3,8	47,3	2	29,6
						21	80,0	14,3	1,6	71,4	11,8	1
9 ^C	400	70/7,0	2	1019	2	100	78,8	14,5	1	71,2	12,6	0,7
						21	0,6	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
10 ^C	400	70/7,0	2	1019	3	99	1,0	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
						21	32,0	42,7	1,6	50,8	4,6	0,3
11 ^C	400	2/0,2	2	1019	2	100	23,5	59,5	1,9	36,6	1,3	0,6
						21	2,7	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
12 ^C	450	20/2,0	2	1019	2	100	1,9	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.	n.r.
						21	37,7	11,6	9,1	65	14,4	0
13 ^C	300	20/2,0	2	1019	2	100	35,5	13,6	5,1	67,2	14,3	0
						21	0	0	0	0	0	0
14 ^{C*}	400	20/2,0	2	1019	2	100						

15 ^{C*}	400	50/5,0	2	2038	3	21	65,4	14,5	1,9	68,4	15,2	0
						101	63,6	16,5	1,1	66	16,4	0
16 ^R	400	20/2,0	2	1019	2	21	10,1	11,4	19,7	63,7	5,1	0
						71	8,2	8,2	45,5	42,8	3,5	0

^CEjemplos comparativos

* Estos datos se obtienen con la reducción previa in situ del catalizador haciendo fluir una mezcla de 22,5 ml/min de H₂ y 11,25 ml/min de N₂ a 400°C durante 2 h a presión atmosférica.

[†]Los datos de selectividad obtenidos en este nivel de conversión de CO no se consideran confiables (n.r.) y, por lo tanto, no se muestran.

^RLa relación molar Cr/Zn del catalizador Cr₂O₃/ZnO es 2,0.

^{R'}Relación de catalizador = componente Cr₂O₃/ZnO respecto a componente SAPO-34

El ejemplo 1 muestra una alta selectividad respecto a las olefinas C_2 y C_3 y una selectividad baja de metano y C_{4+} que se encuentran dentro de los intervalos reivindicados.

El ejemplo 2 demuestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales, un aumento en la relación del catalizador de 2 a 5 da como resultado valores de selectividad dentro de los intervalos reivindicados.

- 5 Los ejemplos 3 y 4 muestran que una ligera disminución en la relación $H_2:CO$ de 2 a 1,5 o un aumento en GHSV de 1019 a 8151 h^{-1} a 400°C, 20 bar (2,0 MPa) y una relación de catalizador de 2 conduce a una mezcla de productos con selectividades dentro de los intervalos reivindicados.

10 (Comparativo) Los ejemplos 5 a 15 muestran el efecto de las condiciones del proceso fuera de los intervalos reivindicados. El ejemplo comparativo 5 demuestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo 1, un aumento en la relación $H_2:CO$ de 2 a 3 da como resultado una selectividad menor respecto a las olefinas C_2 y C_3 y una selectividad mayor respecto a las parafinas C_2 y C_3 respecto a los niveles de conversión similares.

15 (Comparativo) El ejemplo 6 muestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo comparativo 5, un aumento en la presión de 20 bar (2,0 MPa) a 50 bar (5,0 MPa) da como resultado una disminución adicional en la selectividad de olefinas C_2 y C_3 con un aumento en la selectividad de parafinas C_2 y C_3 y la conversión de CO.

(Comparativo) El ejemplo 7 muestra que, mientras se mantienen todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo comparativo 6, una disminución en la relación del catalizador de 2 a 1 conduce a una selectividad aún menor de las olefinas C_2 y C_3 en niveles de conversión similares.

20 (Comparativo) El ejemplo 8 muestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo comparativo 6, un aumento en GHSV de 1019 a 8151 h^{-1} da como resultado una conversión de CO menor con una selectividad de olefinas C_2 y C_3 fuera de los intervalos reivindicados.

25 (Comparativo) El ejemplo 9 muestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo 1, un aumento en la presión de 20 bar (2,0 MPa) a 70 bar (7,0 MPa) conduce a una selectividad de metano más alta acompañada de una selectividad mucho menor de olefinas C_2 y C_3 y una mayor selectividad de compuestos oxigenados fuera de los rangos reivindicados a niveles de conversión de CO similares.

(Comparativo) El ejemplo 10 muestra que el aumento de la relación $H_2:CO$ de 2 a 3 en 70 bar (7,0 MPa) da como resultado una mayor selectividad respecto a las parafinas C_2 y C_3 a una conversión de 80% de CO.

30 (Comparativo) El ejemplo 11 muestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo 1, una disminución de la presión de 20 bar (2,0 MPa) a 2 bar (0,2 MPa) da como resultado una conversión pobre de CO. Los datos de selectividad en este nivel de conversión no se consideran confiables y, por lo tanto, no se muestran.

35 (Comparativo) El ejemplo 12 muestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo 1, un aumento de la temperatura de 400°C a 450°C conduce a un rendimiento de metano mucho mayor con poca selectividad respecto a las olefinas C_2 y C_3 .

(Comparativo) El ejemplo 13 muestra que, manteniendo todos los demás parámetros iguales que en el ejemplo 1, una disminución de la temperatura de 400°C a 300°C da como resultado una conversión pobre de CO.

40 (Comparativo) El ejemplo 14 muestra que, manteniendo todos los parámetros de reacción iguales que en el ejemplo 1, la reducción previa del catalizador haciendo fluir una mezcla de 22,5 mililitros por minuto (ml/min) de H_2 y 11,25 ml/min de N_2 a 400°C durante 2 h a presión atmosférica conduce a una pobre selectividad de olefinas C_2 y C_3 con un aumento en la selectividad de parafinas C_2 y C_3 y selectividad de C_{4+} .

(Comparativo) El ejemplo 15 muestra que la reducción previa del catalizador da como resultado un aumento en el rendimiento de parafinas C_2 y C_3 con una mayor selectividad de C_{4+} fuera de los intervalos reivindicados a 50 bar, relación $H_2:CO$ 3, GHSV de 2038 h^{-1} y relación catalizador de 2.

45 En el Ejemplo 16, la relación Cr/Zn del catalizador de óxidos metálicos mixtos de óxido de cromo/óxido de zinc es 2 en lugar de la relación de 0,4 utilizada en todos los otros ejemplos y ejemplos comparativos. Al operar con los mismos parámetros de proceso que en el Ejemplo 1, dicha modificación en la formulación del componente de óxidos metálicos mixtos de óxido de cromo/óxido de zinc da como resultado una selectividad del producto que cumple con las limitaciones del producto de la invención a las 71 h de tiempo en operación (TOS).

50

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar una mezcla de hidrocarburos inferiores, que comprende:
 - (A) introducir una corriente de alimentación en un reactor,
 - comprendiendo la corriente de alimentación gas hidrógeno y gas monóxido de carbono, de modo que la relación volumétrica entre hidrógeno y monóxido de carbono varía de más de 0,5:1 a menos de 3:1; y
 - (B) poner en contacto la corriente de alimentación y un catalizador bifuncional en el reactor, no habiéndose reducido el catalizador bifuncional antes del contacto, comprendiendo el catalizador bifuncional como componentes:
 - (1) óxidos metálicos mixtos de óxido de cromo/óxido de zinc, y
 - (2) un tamiz molecular de silicoaluminofosfato de SAPO-34;
 - en condiciones de reacción suficientes para formar una mezcla de producto, comprendiendo las condiciones de reacción
 - (a) una temperatura del reactor que varía de más de 300 grados Celsius a menos de 450 grados Celsius;
 - (b) una presión que varía de más de 0,2 megapascales a menos de 5,0 megapascales;
- Comprendiendo la mezcla del producto, según se calcula sobre una base libre de hidrógeno, libre de monóxido de carbono y libre de dióxido de carbono,
 - (c) un contenido combinado de etileno y propileno superior al 30 por ciento en peso;
 - (d) un contenido combinado de etano y propano inferior al 50 por ciento en peso;
 - (e) un contenido de metano inferior al 15 por ciento en peso;
 - (f) un contenido combinado de C4 saturado e insaturado y un contenido de hidrocarburos superior a menos del 20 por ciento en peso; y
 - (g) un contenido de compuestos oxigenados inferior al 5 por ciento en peso;
- estando basado cada porcentaje en peso en el peso total de la mezcla del producto y, cuando se toman juntos, equivaliendo al 100 por ciento en peso.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación molar de cromo a zinc varía de 0,05:1 a 30:1.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la relación en peso del componente de óxidos metálicos mixtos al componente de SAPO-34 varía de 0,1:1 a 10:1.
4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la temperatura del reactor varía de 350 grados Celsius a 430 grados Celsius.
5. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la presión varía de 2,0 megapascales a 3,0 megapascales.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, que además comprende como condición de reacción una velocidad espacial horaria de gas de más de 500 horas recíprocas a menos de 12.000 horas recíprocas.
7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la mezcla del producto comprende, según se calcula sobre una base libre de monóxido de carbono, libre de dióxido de carbono y libre de hidrógeno,
 - (c) el contenido combinado de etileno y propileno es superior al 46 por ciento en peso;
 - (d) el contenido combinado de etano y propano es inferior al 40 por ciento en peso;
 - (e) el contenido de metano es inferior al 8 por ciento en peso;
 - (f) el contenido combinado de hidrocarburos saturados e insaturados de C₄ y superior es inferior al 5 por ciento en peso; y
 - (g) el contenido de compuestos oxigenados es inferior al 1 por ciento en peso;
- estando basado cada porcentaje en peso en el peso total de la mezcla del producto y, cuando se toman juntos,

equivaliendo al 100 por ciento en peso.

- 5 8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que la corriente de alimentación comprende además al menos un gas adicional seleccionado de dióxido de carbono, metano, un hidrocarburo distinto del metano, un gas inerte o una combinación de los mismos, en una cantidad menor o igual a 50 moles por ciento, basado en el flujo de alimentación total, excluido el hidrógeno.