

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 715**

51 Int. Cl.:

C10G 2/00 (2006.01)

B01J 37/18 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

B01J 23/75 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2015 PCT/EP2015/078422**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.06.2016 WO16091697**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2015 E 15804756 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.02.2020 EP 3230408**

54 Título: **Proceso Fischer-Tropsch utilizando un catalizador de cobalto activado por reducción**

30 Prioridad:

12.12.2014 EP 14197760

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

22.10.2020

73 Titular/es:

**BP P.L.C. (100.0%)
1 St. James's Square
London SW1Y 4PD, GB**

72 Inventor/es:

**FERGUSON, EWEN;
OJEDA PINEDA, MANUEL;
PATERSON, ALEXANDER y
WELLS, MATTHEW JAMES**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 788 715 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso Fischer-Tropsch utilizando un catalizador de cobalto activado por reducción

Esta invención se relaciona con procesos de Fischer-Tropsch (FT) para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de gas de monóxido de carbono y gas de hidrógeno (por ejemplo, gas de síntesis (syngas)) en hidrocarburos sobre un catalizador de cobalto que comprende un soporte de dióxido de titanio (titania), catalizadores para los mismos y usos de/procesos para producir dichos catalizadores.

Los procesos FT conocidos utilizan típicamente una composición catalítica estable que comprende óxido de cobalto, tal como óxido de cobalto (II) dicobalto (III) (también conocido como óxido de cobalto u óxido de cobalto (II,III), es decir, Co_3O_4) que puede estar soportado en dióxido de titanio, y emplea una etapa de reducción para activar el catalizador reduciendo el óxido de cobalto (II,III) a cobalto elemental (o metálico) (Co^0) que se entiende que es la especie catalíticamente activa. Por lo tanto, se ha considerado deseable reducir la mayor cantidad posible de cobalto presente para mejorar la actividad del catalizador resultante, lo que requiere condiciones duras, como alta temperatura. Véase Batholomew et al., Journal of Catalysis 128, 231-247 (1991). El documento US7851404 divulga un proceso FT que utiliza un catalizador de cobalto reducido que comprende un soporte de dióxido de titanio y una etapa de reducción de hidrógeno, que ejemplifica una temperatura de reducción de 425 °C.

El documento US 5,981,608 divulga un catalizador para su uso en un proceso para la preparación de hidrocarburos que comprenden cobalto y manganeso y/o vanadio, soportado en un portador, en donde la proporción atómica de cobalto: (manganeso + vanadio) es al menos 12:1; preferiblemente, la proporción atómica de cobalto: (manganeso + vanadio) es como máximo 1500:1. El documento US 5,981,608 divulga además un proceso para la preparación de hidrocarburos que comprende poner en contacto una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono a temperatura y presión elevadas con un catalizador como se describe en el mismo.

El documento US 6,130,184 divulga un proceso para la preparación de un catalizador o precursor de catalizador que contiene cobalto, que comprende (a) mezclar (1) titania o un precursor de titania, (2) un líquido y (3) un compuesto de cobalto, que es al menos parcialmente insoluble en la cantidad de líquido utilizado, para formar una mezcla, (b) conformar y secar la mezcla así obtenida, y (c) calcinación de la composición así obtenida. El documento US 6,130,184 también divulga un catalizador o precursor de catalizador obtenible por el proceso como se define, y un proceso para la preparación de hidrocarburos que comprende poner en contacto una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno con el catalizador como se define.

El documento US 4,595,703 divulga un proceso en donde se pone en contacto una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno sobre un catalizador de cobalto, especialmente un catalizador de cobalto promovido por toria, formado dispersando el cobalto, o cobalto y toria, sobre titania o un soporte que contiene titania en donde el soporte de titania es uno que tiene una proporción de rutilo:anatasa de al menos aproximadamente 2:3, y preferiblemente al menos aproximadamente 3:2 para producir, en condiciones de reacción, un combustible destilado constituido principalmente por una mezcla de parafina lineal y olefinas, particularmente un destilado C10+ que se puede refinar y actualizar aún más a combustibles de alta calidad y otros productos tales como gasolina para motor, combustible diésel, combustible para aviones, lubricantes y disolventes especiales, particularmente combustibles de destilado medio súper de números de carbono que varían de aproximadamente C10 a aproximadamente C20. El documento EP 0 266 898 A2 divulga una composición catalítica compuesta de un compuesto metálico en partículas disperso, solo o con un promotor metálico, como una película delgada catalíticamente activa sobre un soporte en partículas, determinándose el espesor de la película para maximizar la conversión de CO y minimizar la conversión de metano en una reacción de síntesis de hidrocarburo. El documento EP 0 266 898 A2 también divulga la preparación del catalizador y su uso en un proceso para convertir monóxido de carbono e hidrógeno en un combustible destilado.

Sin embargo, sigue existiendo una necesidad continua de mejorar los procesos FT, incluida la mejora o el mantenimiento de las propiedades de los catalizadores FT, sobre todo en relación con su actividad, es decir, permitir una mayor conversión de gas de síntesis a hidrocarburos para la misma temperatura (o una conversión igual a temperaturas más bajas) y permitiendo una selectividad más deseable, como la selectividad hacia la producción de hidrocarburos que tienen al menos 5 átomos de carbono (C_{5+}), o la selectividad lejos de producir metano, especialmente cuando se opera el proceso general con condiciones menos intensivas en energía (por ejemplo, una temperatura más baja). Sorprendentemente, ahora se ha descubierto que, siempre que se use una etapa de reducción de gas de hidrógeno, se pueden utilizar condiciones de reducción más suaves (por ejemplo, una temperatura más baja) mientras se logra al menos una actividad catalítica aceptable, e incluso mejorada y una selectividad C_{5+} en un proceso FT.

De acuerdo con un primer aspecto, la presente invención se relaciona así con un proceso para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en hidrocarburos, estando presentes el hidrógeno y el monóxido de carbono en la alimentación en una proporción de 1:9 a 9:1 en volumen, el proceso comprende las etapas de: pretratar una composición catalizadora que comprende soporte de dióxido de titanio y óxido de cobalto o un compuesto de cobalto descomponible al mismo, durante un período de 1 a 50 horas, con una corriente que contiene gas de hidrógeno que comprende menos del 10 % de gas de monóxido de carbono en volumen de gas de monóxido de carbono y gas de hidrógeno, para formar un catalizador activado por reducción; y

poner en contacto la alimentación a temperatura elevada y presión atmosférica o elevada con el catalizador activado por reducción; en donde la etapa de pretratar la composición catalítica se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 200 °C a menos de 300 °C, preferiblemente de 220 °C a 280 °C, más preferiblemente de 250 °C a 270 °C.

- 5 Como se usa aquí, el término general "cobalto" incluye cobalto, ya sea en forma metálica (elemental) o como parte de un compuesto de cobalto (es decir, haciendo referencia al cobalto presente total), por ejemplo, donde el catalizador se denomina "que comprende cobalto", pretende significar que el catalizador comprende cobalto metálico/elemental y/o al menos un compuesto de cobalto. En proporción, la masa de cobalto incluye la masa total de átomos de cobalto e iones presentes, es decir, ignorando cualquier otro ion en cualquier compuesto de cobalto.
- 10 Como se usa aquí, los términos más específicos "cobalto metálico" o "cobalto elemental" significan cobalto en un estado de oxidación de cero, es decir, Co^0 . También se reconoce que exponer el catalizador al propio alimento a temperatura elevada puede activar aún más el catalizador por reducción. Sin embargo, incluso si se produce una reducción adicional del catalizador, o después de la exposición a la alimentación, se ha encontrado que los beneficios de la presente invención permanecen, y en consecuencia esto se incluye específicamente dentro del
- 15 alcance de la presente invención.

El catalizador empleado en la presente invención puede obtenerse pretratando una composición catalítica que comprende soporte de dióxido de titanio y óxido de cobalto o un compuesto de cobalto descomponible al mismo, con un agente reductor. En consecuencia, se puede usar un pretratamiento, o etapa de reducción, para obtener el grado de reducción, es decir, reduciendo el catalizador.

- 20 De manera adecuada, puede emplearse una etapa de pretratamiento que puede ser una reducción gaseosa, es decir, usar una corriente de gas reductora. Si se usa una corriente de gas reductora, ventajosamente comprende al menos 25 % en volumen de un gas reductor, preferiblemente al menos 50 % en volumen de un gas reductor, más preferiblemente al menos 75 % en volumen de gas reductor, incluso más preferiblemente al menos 90 % en volumen de gas reductor, incluso más preferiblemente todavía al menos 95 % en volumen de gas reductor y aún más
- 25 preferiblemente está compuesto sustancialmente por completo de gas reductor. Cualquier resto puede comprender, o ser, diluyentes inertes tales como argón, helio, nitrógeno y/o vapor de agua, o componentes menores tales como hidrocarburos (por ejemplo, metano) o dióxido de carbono. El gas reductor mencionado en la presente invención es hidrógeno molecular (H_2), también conocido como gas de hidrógeno.

- A medida que se utiliza gas de hidrógeno, es adecuado que la corriente de gas reductor comprenda menos del 10 % de gas de monóxido de carbono (en volumen de gas de hidrógeno y gas de monóxido de carbono) para evitar el arranque prematuro de la reacción y un catalizador resultante de bajo rendimiento. Para evitar cualquier duda, el límite superior de monóxido de carbono que puede estar presente en el gas reductor como se reporta aquí, es relativo solo al volumen de hidrógeno molecular en la corriente gaseosa, y no relativo al volumen combinado de hidrógeno y cualquier diluyente inerte u otros componentes.

- 35 De manera adecuada, la etapa de pretratamiento puede realizarse a cualquier presión deseada, por ejemplo, una presión (por ejemplo, presión de alimentación) de 10 a 5500 kPa, preferiblemente de 20 a 3000 kPa, más preferiblemente de 50 a 1000 kPa, e incluso más preferiblemente de 100 a 800 kPa. Durante esta etapa, el gas reductor (es decir, que comprende o es gas de hidrógeno) se pasa adecuadamente sobre el lecho del catalizador a una velocidad espacial de gas por hora (GHSV) en el intervalo de 100 a 10000 h^{-1} , preferiblemente de 250 a 5000 h^{-1} ,
- 40 tal como de 250 a 3000 h^{-1} y más preferiblemente de 250 a 2000 h^{-1} , por ejemplo 1000 h^{-1} . Como se usa aquí, a menos que se especifique lo contrario, GHSV significa velocidad espacial por hora de gas en volúmenes de gas convertidos a temperatura y presión estándar en función del volumen del lecho de catalizador.

- La etapa de pretratamiento de reducir un catalizador se produce ventajosamente a una temperatura de 200 °C a menos de 300 °C o de 220 °C a menos de 300 °C, preferiblemente de 220 °C a 280 °C o de 220 °C a 250 °C, más
- 45 preferiblemente de 230 °C a 250 °C, tal como 240 °C. Alternativamente, la etapa de pretratamiento de reducir un catalizador ventajosamente puede ocurrir a una temperatura de 250 °C a menos de 300 °C, de 250 °C a 280 °C o de 250 °C a 270 °C, como 260 °C. Estos intervalos de temperatura se aplican particularmente (no exclusivamente) cuando la composición catalizadora y/o el catalizador activado por reducción comprende ciertos niveles de promotor como se discutirá más adelante. Como se usa aquí, las temperaturas pueden referirse a temperaturas de
- 50 alimentación, temperaturas aplicadas y/o temperaturas del lecho del catalizador y pueden ser particularmente temperaturas del lecho del catalizador.

- La duración precisa de la etapa de pretratamiento también es importante para la presente invención. Las duraciones de ejemplo de la etapa de pretratamiento, que pueden combinarse con cualquiera de los intervalos de temperatura especificados anteriormente, incluyen de 1 a 50 horas, preferiblemente de 5 a 35 horas, más preferiblemente de 7 a
- 55 20 horas, y aún más preferiblemente de 10 a 15 horas.

Por conveniencia, la etapa de pretratamiento puede ocurrir deseablemente en el mismo reactor utilizado para la conversión posterior de gas de síntesis a hidrocarburos ("in situ") con el fin de reducir el tiempo y el esfuerzo necesarios para cargar y descargar catalizadores. La reducción in situ también mitiga la necesidad de cualquier etapa para asegurar que el grado de reducción logrado durante la etapa de pretratamiento permanezca presente

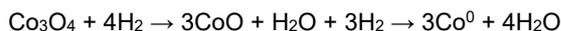
cuando se inicia la conversión de gas de síntesis a hidrocarburos. Sin embargo, la etapa de pretratamiento también puede llevarse a cabo en otra ubicación aparte del reactor FT ("ex situ").

La reducción completa del óxido de cobalto (Co_3O_4) es un proceso de dos etapas (primero la reducción al óxido de cobalto (II), también conocido como óxido cobaltoso, y luego la reducción del óxido de cobalto (II) a cobalto metálico) como se muestra por las siguientes ecuaciones químicas:



Ecuaciones 1 y 2: reducción gradual de óxido de cobalto (II,III) a cobalto metálico

La reducción general se puede representar alternativamente como una sola ecuación estequiométrica:



Ecuación 3: reducción general del óxido de cobalto (II,III) a cobalto metálico

Para evitar que el catalizador pretratado tenga un rendimiento más deficiente después de cualquier período de almacenamiento, transporte u otras etapas intermedias que puedan ocurrir antes de que el catalizador se use para producir hidrocarburos (por ejemplo, mediante reoxidación), se pueden tomar medidas adicionales, por ejemplo, evitando la exposición del catalizador a una atmósfera oxidante durante almacenamiento y transporte. Tal evitación de atmósferas oxidantes se puede lograr empaquetando el catalizador en una atmósfera inerte (por ejemplo, nitrógeno), empaquetando el catalizador en una atmósfera reductora (por ejemplo, H_2 al 5 %, 95 % de nitrógeno en volumen), lograr pasivación al crear una capa delgada de óxido protectora en la superficie del catalizador, o recubriendo con cera el catalizador. Estas medidas pueden tomarse especialmente antes de cualquier almacenamiento y/o transporte.

El catalizador usado de acuerdo con la presente invención puede comprender un compuesto de cobalto destinado a reducirse a cobalto metálico. La identidad del compuesto de cobalto no está particularmente limitada, excepto que el compuesto de cobalto debe ser descomponible (ya sea directa o indirectamente (por ejemplo, a través de intermedios) en cobalto metálico, incluidas mezclas de tales compuestos. Preferiblemente, el compuesto de cobalto es óxido de cobalto, un compuesto de cobalto descomponible a los mismos o mezclas de los mismos, por ejemplo, óxido de cobalto (III), óxido de cobalto (II,III) y/u óxido de cobalto (II), compuestos descomponibles en óxido de cobalto (III), óxido de cobalto (II,III), y/u óxido de cobalto (II), y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el compuesto de cobalto es óxido de cobalto (II,III), óxido de cobalto (II), un compuesto de cobalto que se puede descomponer en óxido de cobalto (II,III) y/u óxido de cobalto (II), o mezclas de los mismos, por ejemplo, óxido de cobalto (II,III), óxido de cobalto (II), nitrato de cobalto (por ejemplo, hexahidrato de nitrato de cobalto), acetato de cobalto o hidróxido de cobalto. Incluso más preferiblemente, el compuesto de cobalto es óxido de cobalto (II,III), óxido de cobalto (II) o mezclas de los mismos, ya que esto elimina la necesidad de etapas adicionales de calcinación/oxidación/descomposición para preparar el óxido, y aún más preferiblemente el compuesto de cobalto es óxido de cobalto (II,III). Si se usa un compuesto de cobalto diferente al óxido de cobalto, esto puede denominarse aquí como un precursor del catalizador, a partir del cual la etapa de calcinación/oxidación/descomposición utilizada para formar óxido de cobalto puede llevarse a cabo in situ o ex situ con respecto al reactor de síntesis de hidrocarburo o con respecto a la etapa de reducción.

La cantidad de compuesto de cobalto presente en el catalizador no está particularmente limitada. De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, el catalizador comprende del 5 % al 30 %, preferiblemente del 5 % al 25 % y más preferiblemente del 10 % al 20 %, del compuesto de cobalto en peso del catalizador.

El catalizador también comprende dióxido de titanio (también denominado aquí titania) como material de soporte para el compuesto de cobalto. El catalizador puede comprender además uno o más promotores para mejorar la actividad del catalizador. Ejemplos no limitativos de promotores incluyen: cromo, níquel, hierro, molibdeno, tungsteno, manganeso, boro, circonio, galio, torio, lantano, cerio, rutenio, rodio, renio, paladio, platino y/o sus mezclas. El uno o más promotores pueden estar presentes como el metal elemental o como un compuesto, por ejemplo, un óxido. En algunas realizaciones, el promotor comprende, o se selecciona de platino, molibdeno o mezclas de los mismos, por ejemplo, molibdeno. Dichos promotores pueden estar presentes en una cantidad de hasta 15 % en peso del catalizador, pero pueden estar presentes ventajosamente en una cantidad de 0 % a 5 % en peso del catalizador, de 0.1 % a 3 % en peso del catalizador, o de 0.5 % a 2.5 % en peso del catalizador. Ejemplos particulares (por ejemplo, manganeso) pueden ser de 1 % a 2.5 % o de 1.5 % a 2.25 %, por ejemplo 2 %. Como se mencionó anteriormente, cada intervalo anterior de peso del promotor puede aplicarse particularmente en combinación con los intervalos de temperatura de la etapa de pretratamiento, como de 220 °C a 280 °C, preferiblemente de 220 °C a 250 °C y más preferiblemente de 230 °C a 250 °C, como 240 °C para mejorar aún más el rendimiento del catalizador con respecto a la actividad y la selectividad C_{5+} . Las cantidades alternativas de promotor (por ejemplo, manganeso) que se pueden usar incluyen del 0.1 % al 1.5 %, del 0.5 % al 1.5 %, del 0.75 % al 1.25 % o del 0.8 % al 1.2 %, como 1 %, especialmente en combinación con intervalos de temperatura de la etapa de pretratamiento tales como de 250 °C a menos de 300 °C, preferiblemente de 250 °C a 280 °C y más

preferiblemente de 250 °C a 270 °C, como 260 °C, con el fin de obtener un equilibrio mejorado en el rendimiento general del catalizador al tiempo que se pueden usar condiciones de pretratamiento más suaves.

5 El catalizador se puede preparar por cualquier método conocido, incluyendo impregnación, precipitación o gelificación. Un método adecuado, por ejemplo, comprende impregnar dióxido de titanio con un compuesto de cobalto que se puede descomponer térmicamente en cobalto metálico (por ejemplo, a través del óxido), tal como nitrato de cobalto, acetato de cobalto o hidróxido de cobalto. Puede emplearse cualquier técnica de impregnación adecuada que incluya la técnica de humedad incipiente o la técnica de solución en exceso, ambas bien conocidas en la técnica. La técnica de humedad incipiente se llama así porque requiere que el volumen de la solución de impregnación esté predeterminado para proporcionar el volumen mínimo de solución necesario para humedecer toda la superficie del soporte, sin exceso de líquido. La técnica de solución en exceso, como su nombre lo indica, requiere un exceso de la solución de impregnación, el disolvente se elimina después, generalmente por evaporación. La solución de impregnación puede ser adecuadamente una solución acuosa o una solución orgánica no acuosa del compuesto de cobalto. Los disolventes orgánicos no acuosos adecuados incluyen, por ejemplo, alcoholes, cetonas, hidrocarburos parafínicos líquidos y éteres. Alternativamente, se pueden emplear soluciones orgánicas acuosas, por ejemplo, una solución alcohólica acuosa, del compuesto de cobalto descomponible térmicamente.

Después de la preparación, el catalizador también puede formarse mediante cualquier técnica conocida que incluye extrusión, pulverización, empolvoramiento, peletización, granulación y/o coagulación. Preferiblemente, el catalizador es extrudido, por ejemplo, para permitir una menor caída de presión en un reactor y un diámetro altamente consistente del catalizador. En la extrusión, se puede formar una pasta extrudible, tal como a partir de una mezcla de los componentes del catalizador en agua, que luego es extrudido en la forma deseada y se seca para formar el catalizador. Alternativamente, se puede formar una pasta extrudible de dióxido de titanio a partir de una mezcla de dióxido de titanio en polvo y agua. Esta pasta puede ser extrudida y típicamente secarse y/o calcinarse para formar la forma deseada, que luego puede ponerse en contacto con una solución de un compuesto de cobalto para impregnar el material de soporte extrudido con el compuesto de cobalto. El material de soporte impregnado resultante se puede secar para formar el catalizador, que si aún no comprende óxido de cobalto tal como óxido de cobalto (III), óxido de cobalto (II,III) u óxido de cobalto (II) también se puede calcinar.

Como se indicó anteriormente, la presente invención proporciona, en un primer aspecto, un proceso para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono, preferiblemente en la forma de una mezcla de gas de síntesis, en hidrocarburos, proceso que comprende poner en contacto la alimentación con una composición catalizadora activada por reducción como se describe anteriormente aquí.

En los procesos de síntesis de hidrocarburos descritos aquí, la proporción de volumen de hidrógeno a monóxido de carbono ($H_2:CO$) en la alimentación está en el intervalo de 1:9 a 9:1, preferiblemente en el intervalo de 0.5:1 a 5:1, más preferiblemente de 1:1 a 3:1, y lo más preferiblemente de 1.6:1 a 2.2:1. Dichas proporciones se aplican especialmente en lo que respecta a la alimentación al reactor, por ejemplo, en la entrada del reactor. La alimentación también puede comprender otros componentes gaseosos, tales como nitrógeno, dióxido de carbono, agua, metano y otros hidrocarburos ligeros saturados y/o insaturados, cada uno preferiblemente presente en una concentración de menos del 30 % en volumen. La temperatura de la reacción (o reactor) es elevada, preferiblemente en el intervalo de 100 a 400 °C, más preferiblemente de 150 a 350 °C, y lo más preferiblemente de 150 a 250 °C. La presión de la reacción (o reactor) es atmosférica o elevada, preferiblemente en el intervalo de 1 a 100 bar (de 0.1 a 10 MPa), más preferiblemente de 5 a 75 bar (de 0.5 a 7.5 MPa), y lo más preferiblemente de 10 a 50 bar (de 1.0 a 5.0 MPa). Como se usa aquí "elevado" en relación con las condiciones se refiere a condiciones mayores que las condiciones estándar, por ejemplo, temperaturas y presiones mayores que la temperatura y presión estándar (STP).

Los reactivos gaseosos (alimentación) para el presente proceso pueden alimentarse al reactor por separado o premezclados (por ejemplo, como en el caso del gas de síntesis). Inicialmente, todos pueden contactar con el catalizador sólido en la misma porción del catalizador sólido, o pueden agregarse en diferentes posiciones del catalizador sólido. La proporción de gas de hidrógeno a gas de monóxido de carbono puede por lo tanto determinarse a partir de las ratas de flujo relativas cuando ambas corrientes están fluyendo. Preferiblemente, el uno o más reactivos gaseosos fluyen conjuntamente sobre el catalizador sólido.

La alimentación utilizada para el presente proceso también puede comprender materiales reciclados extraídos de otras partes del proceso, tales como reactivos sin reaccionar separados de cualquier etapa de reducción asociada con el proceso de la invención.

La mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono se pasa adecuadamente sobre el lecho de catalizador a una velocidad espacial de gas por hora (GHSV) en el intervalo de 100 a 10000 h^{-1} (volúmenes de gas convertidos a temperatura y presión estándar), preferiblemente de 250 a 5000 h^{-1} , tal como de 250 a 3000 h^{-1} , y más preferiblemente de 250 a 2000 h^{-1} .

Como es bien conocido en la técnica, el gas de síntesis, que se usa preferiblemente como alimentación para el presente proceso, comprende principalmente monóxido de carbono e hidrógeno y posiblemente también cantidades menores de dióxido de carbono, nitrógeno y otros gases inertes dependiendo de su origen y grado de pureza. Los métodos para preparar gas de síntesis se establecen en la técnica y generalmente implican la oxidación parcial de

una sustancia carbonosa, por ejemplo, carbón. Alternativamente, el gas de síntesis puede prepararse, por ejemplo, mediante reformado catalítico con vapor de metano. La proporción de monóxido de carbono a hidrógeno presente en el gas de síntesis puede alterarse adecuadamente mediante la adición de monóxido de carbono o hidrógeno, o puede ajustarse mediante la denominada reacción de cambio bien conocida por las personas experimentadas en la técnica.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo de manera discontinua o continua en un lecho fijo, lecho fluidizado o reactor de fase de suspensión. Cuando se usa el catalizador como se describe en la presente invención en un proceso de lecho fijo, el tamaño de partícula debe ser de tal forma y dimensión que se logre una caída de presión aceptable sobre el lecho de catalizador. Una persona experimentada en la técnica puede determinar la dimensión de partícula óptima para su uso en dichos reactores de lecho fijo. Las partículas de la forma y dimensión deseadas pueden obtenerse por extrusión de una pasta a la que opcionalmente pueden agregarse opcionalmente coadyuvantes de extrusión y/o aglomerantes.

En un segundo aspecto, la presente invención también proporciona un producto (preferiblemente un combustible) que comprende hidrocarburos obtenidos de un proceso de acuerdo con el primer aspecto. Como el producto resulta de un proceso para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de gas de hidrógeno y gas de monóxido de carbono en hidrocarburos (a lo que se refiere el primer aspecto de la invención), cualquier característica del proceso descrito anteriormente en relación con el primer aspecto son aplicables a este segundo aspecto, ya sea individualmente o en cualquier combinación.

De acuerdo con los aspectos tercero, cuarto y quinto, la presente invención se relaciona con un proceso para fabricar un catalizador Fischer-Tropsch que comprende la etapa de: tratar una composición catalizadora que comprende soporte de dióxido de titanio y óxido de cobalto o un compuesto de cobalto descomponible al mismo, durante un período de 1 a 50 horas, con una corriente que contiene gas de hidrógeno que comprende menos del 10 % de gas de monóxido de carbono en volumen de gas de monóxido de carbono y gas de hidrógeno, para formar el catalizador Fischer-Tropsch, en donde se realiza la etapa de tratamiento de la composición catalizadora dentro de un intervalo de temperatura de 200 °C a menos de 300 °C, preferiblemente de 220 °C a 280 °C, más preferiblemente de 250 °C a 270 °C, los catalizadores así producidos y el uso de dichos catalizadores en un proceso para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de gas de hidrógeno y gas de monóxido de carbono en hidrocarburos. Como estos aspectos se relacionan cada uno con un proceso para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de gas de hidrógeno y gas de monóxido de carbono en hidrocarburos (a los que se refiere el primer aspecto de la invención), cualquier característica del proceso descrito anteriormente en relación con el primer aspecto, son aplicables a estos aspectos tercero, cuarto y/o quinto, ya sea individualmente o en cualquier combinación.

Ejemplos

Ejemplos 1-4

El óxido de cobalto soportado sobre dióxido de titanio se fabricó como catalizador impregnando polvo de dióxido de titanio con una solución acuosa de nitrato de cobalto hexahidratado, seguido de extrusión de la pasta formada, y luego secado y calcinando para producir extrudidos de catalizador con una carga de cobalto del 10 % en peso de catalizador y una carga de manganeso de 1 % en peso de catalizador. La muestra de catalizador era así óxido de cobalto sobre soporte de dióxido de titanio, 10 % en peso de carga de cobalto, 1 % en peso de carga de manganeso. Se cargaron 9.6 g de muestra de catalizador en un revestimiento metálico de un microreactor de cribado de catalizador multicanal. Cada canal del microreactor se sometió al mismo procedimiento de secado en paralelo, antes de que los catalizadores se activaran de acuerdo con los siguientes protocolos bajo 100 % de gas de H₂ a un GHSV de 3800 h⁻¹ y una presión de 1 atm:

Ejemplo 1 (comparativo): desde la temperatura ambiente aumentó a 150 °C a una tasa de 2 °C/min, luego aumentó a 200 °C a una tasa de 1 °C/min, antes de mantenerse a 200 °C durante 15 horas.

Ejemplo 2 (invención): desde la temperatura ambiente aumentó a 150 °C a una tasa de 2 °C/min, luego aumentó a 240 °C a una tasa de 1 °C/min, antes de mantenerse a 240 °C durante 15 horas.

Ejemplo 3 (comparativo): desde la temperatura ambiente aumentó a 150 °C a una tasa de 2 °C/min, luego aumentó a 260 °C a una tasa de 1 °C/min, antes de mantenerse a 260 °C durante 15 horas.

Ejemplo 4 (comparativo): desde la temperatura ambiente aumentó a 150 °C a una tasa de 2 °C/min, luego aumentó a 300 °C a una tasa de 1 °C/min, antes de mantenerse a 300 °C durante 15 horas.

Luego, los revestimientos se enfriaron, se purgaron con nitrógeno y la temperatura aumentó idénticamente bajo una corriente molar de 1.8:1 H₂:CO de gas de síntesis en 18 % de N₂ a 30 barg de presión total a un GHSV de 1250 h⁻¹. Cada ejemplo se operó a una temperatura de 201-214 °C para lograr el mismo nivel de conversión, bajo condiciones de operación idénticas con los resultados presentados en la Tabla 1. Los datos para el ejemplo de la invención muestran una selectividad aceptable para C₅₊ y CH₄ junto con una temperatura similar para alcanzar la misma tasa de conversión de CO en comparación al ejemplo comparativo 4, a pesar de las condiciones de reducción más

- 5 suaves. El ejemplo 3 también muestra una selectividad mejorada para C₅₊ y CH₄ junto con una temperatura más baja para alcanzar la misma tasa de conversión de CO en comparación con el ejemplo 2. Además, el ejemplo 3 en realidad demuestra una pérdida relativamente pequeña de selectividad C₅₊ en comparación con el ejemplo 4 a pesar de una caída de 40 °C en la temperatura de activación, mientras que se observa una pérdida mucho más significativa de selectividad de C₅₊ entre el ejemplo 3 y el ejemplo 2 con solo una caída de 20 °C en la temperatura de activación. Esta pérdida más pronunciada de selectividad de C₅₊ se mantiene luego al ejemplo 1.

Tabla 1. Datos de rendimiento de los ejemplos 1-4 en la conversión de gas de síntesis a hidrocarburos

Ejemplo	1	2	3	4
Temperatura de pre reducción (°C)	200	240	260	300
GHSV (h ⁻¹)	1250	1250	1250	1250
Temperatura (°C)	214	201	200	198
Conversión de CO (%)	67	65	65	65
Selectividad de C ₅₊ (%)	74.8	81.8	85.0	86.8
Selectividad de CH ₄ (%)	15.0	10.8	8.9	7.4

Ejemplos 5-7

- 10 La muestra de catalizador era óxido de cobalto sobre soporte de dióxido de titanio, 10 % en peso de carga de cobalto, 2 % en peso de carga de manganeso. Cada muestra de catalizador (masa proporcionada en la Tabla 2) se cargó en un revestimiento metálico de un microreactor de cribado de catalizador multicanal. Cada canal del microreactor se sometió al mismo procedimiento de secado en paralelo, antes de que los catalizadores se activaran de acuerdo con los siguientes protocolos bajo gas H₂ al 100 % a un GHSV de 3800 h⁻¹ y una presión de 1 atm:
- 15 Desde la temperatura ambiente, aumentó a 150 °C a una tasa de 2 °C/min, luego aumentó a 240 °C (ejemplo 5), 260 °C (ejemplo 6, comparativo) o 300 °C (ejemplo 7, comparativo) a una tasa de 1 °C/min, antes de mantenerse a esta temperatura final durante 15 horas.
- Luego, los revestimientos se enfriaron, se purgaron con nitrógeno y la temperatura aumentó idénticamente bajo una corriente molar de 1.8:1 H₂:CO de gas de síntesis en N₂ al 18 % a 30 barg de presión total y un GHSV de 1250 h⁻¹.
- 20 Cada ejemplo fue operado a una temperatura de 195 °C bajo condiciones de operación idénticas con los resultados presentados en la Tabla 3. Los datos del ejemplo 5 muestran claramente una selectividad mejorada a C⁵⁺ y una selectividad similar a CH₄ junto con temperaturas similares para alcanzar la misma tasa de conversión de CO en comparación con el ejemplo 7, a pesar de que las condiciones de reducción más suaves conducen a un menor grado de reducción, e incluso a pesar de que se ha usado una masa de catalizador más baja, lo que indica una actividad mejorada. De manera similar, el ejemplo 6 proporciona un rendimiento comparable al ejemplo 7 a pesar de
- 25 que se ha usado menos catalizador.

Tabla 2. Datos de rendimiento de los ejemplos 5-7 en la conversión de gas de síntesis a hidrocarburos

Ejemplo	5	6	7
Masa de catalizador (g)	8.6	8.8	9.4
Temperatura de prerreducción (°C)	240	260	300
GHSV (h ⁻¹)	1250	1250	1250
Temperatura (°C)	204	206	203

ES 2 788 715 T3

Ejemplo	5	6	7
Conversión de CO (%)	64	64	63
Selectividad de C ₅₊ (%)	83.7	81.0	82.5
Selectividad CH ₄ (%)	9.3	10.1	9.2

5 Las dimensiones y valores divulgados en este documento no deben entenderse como estrictamente limitados a los valores numéricos exactos enumerados. En cambio, a menos que se especifique lo contrario, cada una de esas dimensiones tiene la intención de significar tanto el valor recitado como un intervalo funcionalmente equivalente que rodea ese valor. Por ejemplo, una dimensión divulgada como "40 mm" pretende significar "aproximadamente 40 mm".

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la conversión de una alimentación que comprende una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono en hidrocarburos, estando presentes el hidrógeno y el monóxido de carbono en la alimentación en una proporción de 1:9 a 9:1 en volumen, el proceso comprende las etapas de:
- 5 a. pretratar una composición catalizadora que comprende:
- i. soporte de dióxido de titanio, y
- ii. óxido de cobalto o un compuesto de cobalto descomponible al mismo,
- con una corriente que contiene gas de hidrógeno que comprende menos del 10 % de gas de monóxido de carbono en volumen de gas de monóxido de carbono y gas de hidrógeno, para formar un catalizador activado por reducción;
- 10 y
- b. poner en contacto la alimentación a temperatura elevada y presión atmosférica o elevada con el catalizador activado por reducción;
- en donde la etapa de pretratar la composición catalizadora se lleva a cabo dentro de un intervalo de temperatura de 220 °C a 250 °C durante un período de 7 a 20 horas, preferiblemente de 10 a 15 horas, y en donde la composición catalítica y/o el catalizador activado por reducción comprende de 5 % a 30 % de cobalto y de 0.5 % a 2.5 % en peso de un promotor de manganeso del catalizador.
- 15
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la velocidad espacial del gas por hora (GHSV) de la corriente que contiene gas de hidrógeno en la etapa a, está en el intervalo de 100 a 10000 h⁻¹, preferiblemente de 250 a 5000 h⁻¹, tal como de 250 a 3000 h⁻¹ y más preferiblemente de 250 a 2000 h⁻¹.
- 20
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la etapa a se lleva a cabo a una presión de alimentación de 10 a 5500 kPa, preferiblemente de 20 a 3000 kPa, más preferiblemente de 50 a 1000 kPa, y aún más preferiblemente de 100 a 800 kPa.
4. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono está en forma de gas de síntesis, preferiblemente en donde el gas de síntesis comprende gas de hidrógeno y gas de monóxido de carbono en una proporción en el intervalo de 0.5:1 a 5:1 en volumen, preferiblemente en el intervalo de 1:1 a 3:1 en volumen, más preferiblemente en el intervalo de 1.6 a 2.2:1 en volumen.
- 25
5. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la composición catalizadora y/o el catalizador activado por reducción comprende de 5 % a 25 % y más preferiblemente de 10 % a 20 %, cobalto en peso del catalizador.
- 30
6. Un proceso de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, en donde la composición catalizadora y/o el catalizador activado por reducción comprende además uno o más promotores seleccionados de cromo, níquel, hierro, molibdeno, tungsteno, boro, circonio, galio, torio, lantano, cerio, rutenio, renio, paladio, platino, compuestos y/o mezclas de los mismos.
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en donde el promotor está presente en una cantidad de 0 % a 5 %, preferiblemente de 0.1 % a 3 %, y más preferiblemente de 0.5 % a 2.5 %, en peso del catalizador.
- 35
8. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el promotor de manganeso está presente en una cantidad de 1 % a 2.5 % y más preferiblemente de 1.5 % a 2.25 %.
9. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el promotor de manganeso está presente en una cantidad de 0.5 % a 1.5 %, más preferiblemente de 0.75 % a 1.25 % e incluso más preferiblemente de 0.8 % a 1.2 %.
- 40
10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el óxido de cobalto o un compuesto de cobalto descomponible al mismo se selecciona de óxido de cobalto (III), óxido de cobalto (II,III), óxido de cobalto (II), compuestos descomponibles al mismo o mezclas de los mismos.
11. Un proceso para hacer un catalizador Fischer-Tropsch que comprende la etapa de:
- 45 a. tratar una composición catalizadora que comprende:
- i. soporte de dióxido de titanio, y
- ii. óxido de cobalto o un compuesto de cobalto descomponible al mismo,
- durante un período de 7 a 20 horas, con una corriente que contiene gas de hidrógeno que comprende menos del 10 % de gas de monóxido de carbono en volumen de gas de monóxido de carbono y gas de hidrógeno, para formar el

ES 2 788 715 T3

catalizador Fischer-Tropsch, en donde la etapa de pretratar la composición catalizadora se realiza dentro de un intervalo de temperatura de 220 °C a 250 °C, y en donde la composición catalizadora y/o el catalizador activado por reducción comprende de 5 % a 30 % de cobalto y de 0.5 % a 2.5 % en peso de un promotor de manganeso del catalizador.