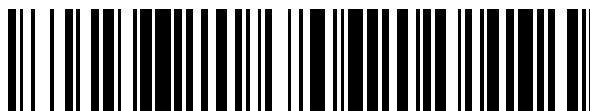


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 870 852**

51 Int. Cl.:

B01J 29/48 (2006.01)
C10G 2/00 (2006.01)
C10G 45/64 (2006.01)
B01J 29/076 (2006.01)
B01J 23/889 (2006.01)
B01J 23/656 (2006.01)
B01J 27/232 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.12.2010** **PCT/JP2010/071906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2011** **WO11074444**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2010** **E 10837473 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.04.2021** **EP 2514525**

54 Título: **Composición de catalizador para la producción de hidrocarburos y método para la producción de hidrocarburos**

30 Prioridad:

18.12.2009 JP 2009287596
18.12.2009 JP 2009287597

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.10.2021

73 Titular/es:

COSMO OIL CO., LTD. (100.0%)
1-1, Shibaura 1-chome Minato-ku
Tokyo 105-8528, JP

72 Inventor/es:

SATO, KAZUHITO y
NAKASHIZU, SHIGENORI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 870 852 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

Composición de catalizador para la producción de hidrocarburos y método para la producción de hidrocarburos

Campo técnico

La presente invención se refiere a una composición de catalizador que se va a utilizar en la producción de hidrocarburos a partir de una mezcla de gas que contiene hidrógeno y monóxido de carbono como componentes principales (en lo sucesivo, "gas de síntesis") mediante una reacción de Fischer-Tropsch (FT), y también se refiere a una método para producir hidrocarburos a partir de gas de síntesis mediante la reacción de FT. Más específicamente, la presente invención se refiere a una composición de catalizador para producir hidrocarburos caracterizada por contener un catalizador de síntesis de FT que contiene carbonato de manganeso y metal activo de FT, y una zeolita que sirve como ácido sólido, y también se refiere a un método para producir hidrocarburos caracterizado por el uso de catalizador de síntesis de FT y la zeolita como se define en las reivindicaciones.

Se reivindica prioridad sobre la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2009-287596 y la Solicitud de Patente Japonesa Núm. 2009-287597, presentadas el 18 de Diciembre de 2009.

Técnica anterior

Como métodos para sintetizar hidrocarburos a partir de un gas de síntesis, se conocen bien la reacción de Fischer-Tropsch (en lo sucesivo, denominada "reacción de FT"), una reacción de síntesis de metanol y similares. Se sabe que la reacción de FT transcurre con un catalizador que contiene, como metal activo, un elemento del grupo del hierro, tal como hierro, cobalto y níquel, o un elemento del grupo del platino, tal como rutenio y similares; mientras que la reacción de síntesis de metanol transcurre con un catalizador a base de cobre; y la síntesis del compuesto C₂ que contiene oxígeno (tal como etanol y acetaldehído) transcurre con un catalizador a base de rodio (véase, por ejemplo, el Documento No relacionado con Patentes 1).

Por lo demás, en los últimos años se ha deseado un combustible diesel de bajo contenido de azufre desde el punto de vista de la conservación medioambiental del aire, y se puede considerar que esta tendencia aumenta aún más a partir de ahora. Por otra parte, desde el punto de vista de que los recursos de petróleo bruto son limitados o desde el punto de vista de la seguridad energética, se desea desarrollar un combustible alternativo, y se puede considerar que este desarrollo es cada vez más deseado a partir de ahora. En cuanto a la tecnología que responde a estos deseos, existe GTL (gas a líquidos) que es una tecnología para sintetizar combustibles líquidos tales como queroseno y gasóleo y similares a partir de un gas natural (componente principal: metano) cuyas reservas probadas se dice que son comparables al petróleo bruto en términos de energía. El gas natural no contiene azufre; o incluso si contiene un contenido de azufre, el contenido de azufre es sulfuro de hidrógeno (H₂S) o similar que es fácil de desulfurar y, por lo tanto, el combustible líquido resultante, tal como queroseno y gasóleo y similares, no contienen sustancialmente un contenido de azufre y poseen la ventaja de que se pueden utilizar como combustible diesel de alta productividad que tiene un índice de cetano alto. De ese modo, este GTL ha atraído cada vez más la atención.

Como parte del GTL anterior, se ha investigado activamente un método para producir hidrocarburos a partir de un gas de síntesis mediante la reacción de FT. Los hidrocarburos obtenidos por esta reacción de FT incluyen una amplia gama de hidrocarburos de metano a cera, así como una pequeña cantidad de compuestos que contienen oxígeno, tales como varios alcoholes, y es imposible producir una determinada fracción específica de forma selectiva. De ese modo, por ejemplo, para obtener de manera eficaz fracciones de queroseno y gasóleo mediante la reacción de FT, además de las fracciones de queroseno y gasóleo que se producen directamente mediante la reacción de FT, se ha realizado de forma habitual la producción de fracciones de queroseno y gasóleo mediante hidrocrackeo de la fracción de cera, que es más pesada, para aumentar la productividad de las fracciones de queroseno y gasóleo.

Por otro lado, la fracción de gasolina también se puede obtener mediante la reacción de FT. Sin embargo, debido a que los hidrocarburos producidos por la reacción de FT están compuestos principalmente por parafinas y olefinas lineales, la fracción de gasolina obtenida por la reacción de FT tiene un índice de octano muy bajo y no tiene uso práctico. El índice de octano de los hidrocarburos suele ser el más alto entre los hidrocarburos aromáticos, seguido de los hidrocarburos nafténicos, los hidrocarburos olefínicos y los hidrocarburos parafínicos en este orden. Por otra parte, entre los hidrocarburos de un mismo grupo, los que tienen menos átomos de carbono, en otras palabras, los que tienen puntos de ebullición más bajos, tienden a tener un índice de octano más alto, y los que tienen más ramificaciones entre los que tienen el mismo número de átomos de carbono tienden a tener un índice de octano más alto.

Convencionalmente, se ha propuesto un método para producir una fracción de gasolina mediante descomposición e isomerización de los hidrocarburos generados mediante la reacción de FT utilizando un catalizador ácido sólido tal como zeolita. Por ejemplo, se ha propuesto un método (método de una etapa) para producir una fracción de gasolina a partir de gas de síntesis mediante una reacción de una etapa utilizando un catalizador que incluye tanto un catalizador de síntesis de FT que contiene una especie de metal activo de FT (especie de metal que muestra actividad en el reacción de FT), tal como rutenio y cobalto, y ZSM-5 o β -zeolita (véanse, por ejemplo, los Documentos relacionados con Patentes 1 y 2). Además, también se ha propuesto un método (método de dos etapas) para producir una fracción de gasolina mediante una reacción de dos etapas en la que una reacción que utiliza un catalizador de síntesis de FT y una reacción que utiliza un catalizador ácido sólido se llevan a cabo a las temperaturas óptimas

(véanse, por ejemplo, los Documentos relacionados con Patentes 3).

El Documento No relacionado con Patentes 2 se refiere a un método específico de preparación de catalizadores de óxido de cobalto y manganeso para la conversión de gas de síntesis en olefinas ligeras.

Lista de Citas

5 Documentos Relacionados con Patentes

[Documento relacionado con Patentes 1] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, Primera Publicación Núm. Sho 62-109888

[Documento relacionado con Patentes 2] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, Primera Publicación Núm. 2007-197628

10 [Documento relacionado con Patentes 3] Solicitud de Patente Japonesa no examinada, Primera Publicación Núm. 2001-288123

Documentos no Relacionados con Patentes

[Documento no relacionado con patentes 1] "C1 Chemistry", editado por Catalysis Society of Japan, publicado por Kodansha Ltd., 1984, página 25.

15 [Documento no relacionado con patentes 2] "Effect of preparation conditions on the catalytic performance of cobalt manganese oxide catalysts for conversión of synthesis gas to light olefins", Appl. Catal. A: vol. 306, 7 de junio de 2006, páginas 98-107

Compendio de la Invención

Problema técnico

20 En el método de una etapa entre los métodos convencionales, debido a que el catalizador de síntesis de FT y el catalizador ácido sólido tienen diferentes intervalos óptimos de temperatura de reacción, ambas reacciones no se pueden llevar a cabo de manera eficaz juntas, lo que es un problema. Por ejemplo, cuando se efectúa una reacción a una temperatura relativamente baja que es óptima para los catalizadores de síntesis de FT, la producción de hidrocarburos inferiores tales como el CH₄ se suprime mientras que los hidrocarburos superiores que tienen 5 o más

25 carbonos se producen eficazmente. Sin embargo, un catalizador ácido sólido muestra baja actividad debido a la baja temperatura, lo que reduce los grados de descomposición y la reacción de isomerización de los hidrocarburos producidos, así como el rendimiento de gasolina, y también reduce la producción de hidrocarburos con alto índice de octano, tales como los hidrocarburos aromáticos y los hidrocarburos ramificados. Por otro lado, cuando se efectúa una reacción a una temperatura óptima para el catalizador ácido sólido, la producción de hidrocarburos inferiores tales

30 como CH₄ y componentes de gas tales como CO₂ se promueve en la reacción de FT, lo que ocasiona problemas tales como la reducción del rendimiento de la gasolina.

Por otro lado, en el método de dos etapas, es posible permitir que las reacciones se desarrollen a las temperaturas óptimas para los catalizadores respectivos, y también es posible producir una fracción de gasolina de manera eficaz. Sin embargo, existen problemas tales como el aumento en el coste del procedimiento, así como la reducción de la

35 fracción de olefinas en los productos, aunque se producen isoparafinas, debido a la introducción de hidrógeno antes de la reacción de la segunda etapa para permitir que prosiga el hidrocrackeo, lo que conduce a una disminución en el índice de octano.

En la presente invención, un objeto es proporcionar una composición de catalizador para producir hidrocarburos que muestre una alta tasa de conversión de CO, genere una cantidad mínima de componentes gaseosos y también pueda

40 producir una fracción de gasolina selectiva y rica en los componentes que tienen un alto índice de octano, tales como hidrocarburos aromáticos, nafténicos, olefínicos y parafínicos ramificados, mediante una reacción de una etapa a partir del gas de síntesis. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para obtener eficazmente la fracción de gasolina a partir del gas de síntesis.

Solución al problema

45 Para lograr el objeto anterior, los autores de la presente invención realizaron investigaciones extensas e intensivas. Como resultado, se ha descubierto que mediante el uso de un catalizador de síntesis de FT que contiene carbonato de manganeso y especies de metal activo en la reacción de FT y una zeolita que sirve como ácido sólido, es posible lograr una mayor actividad mientras se produce una menor cantidad de componentes gaseosos, y también producir una fracción de gasolina que tiene un alto índice de octano y rica en componentes tales como hidrocarburos aromáticos, nafténicos,

50 olefínicos y parafínicos ramificados, en comparación con los métodos referidos convencionalmente para producir una fracción de gasolina a partir de gas de síntesis, lo que lleva a completar la invención.

La presente invención se define en las reivindicaciones.

Efectos Ventajosos de la Invención

Mediante el uso de una composición de catalizador para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, es posible lograr una alta tasa de conversión de CO a partir de un gas de síntesis que sirve como materia prima y generar una cantidad mínima de componentes gaseosos, y también obtener de manera eficaz una fracción de gasolina selectiva p y rica en los componentes que tienen un alto índice de octano, tales como hidrocarburos aromáticos, nafténicos, olefínicos y parafínicos ramificados, mediante una reacción de una etapa a partir del gas de síntesis.

En el método para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente invención, es posible lograr una alta tasa de conversión de CO a partir de un gas de síntesis que sirve como materia prima y generar una cantidad mínima de componentes gaseosos, y también obtener eficazmente una fracción de gasolina selectiva y rica en los componentes que tienen un alto índice de octano, tales como hidrocarburos aromáticos, nafténicos, olefínicos y parafínicos ramificados, de gas de síntesis.

Breve Descripción de los Dibujos

La FIG. 1 es un diagrama que muestra los resultados del análisis de la composición del producto obtenido en el Ejemplo 1 y el Ejemplo Comparativo 1.

Descripción de Realizaciones

A continuación se muestra un ejemplo de una realización para llevar a cabo la presente invención.

Una composición de catalizador de acuerdo con la presente realización contiene al menos un tipo de catalizador de síntesis de FT como se define en las reivindicaciones que incluye carbonato de manganeso y especies de metal activo de FT, y una zeolita que sirve como un ácido sólido.

Como se define en las reivindicaciones, un método para producir hidrocarburos de acuerdo con las presentes realizaciones se caracteriza por tener una etapa de reacción de FT para sintetizar hidrocarburos a partir de un gas compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono utilizando un catalizador de síntesis de FT que contiene al menos un tipo de metal que muestra actividad en la reacción de FT y carbonato de manganeso; y una etapa de reacción de conversión en la que los hidrocarburos obtenidos mediante la reacción de FT se ponen en contacto con una zeolita que sirve como un ácido sólido.

Los detalles con respecto a la posible producción de una fracción de gasolina que tiene un alto índice de octano de manera muy eficaz, en comparación con los métodos conocidos convencionalmente, mediante la composición de catalizador de la presente realización o el método de producción de hidrocarburos de acuerdo con la presente realización aún no se han aclarado y actualmente se encuentran en estudios intensivos y extensos, pero se presume lo siguiente. En la reacción que utiliza la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, los hidrocarburos sintetizados a partir de gas de síntesis mediante un catalizador de síntesis de FT se degradan o isomerizan moderadamente al entrar en contacto con una zeolita que sirve como ácido sólido. En general, para llevar a cabo de manera eficaz tal reacción de descomposición o de isomerización de hidrocarburos mediante zeolitas, es preferible permitir que las zeolitas reaccionen con hidrocarburos a 230°C o más. En la presente realización, se supone que al utilizar un catalizador de síntesis de FT que contiene carbonato de manganeso como catalizador de síntesis de FT, se suprime la generación de hidrocarburos inferiores que tienen de 1 a 4 átomos de carbono y componentes gaseosos tales como CO₂ incluso a altas temperaturas de reacción, los hidrocarburos se pueden producir eficazmente y también los catalizadores ácidos sólidos (zeolitas) actúan eficazmente a altas temperaturas, lo que hace posible producir una fracción de gasolina con un alto índice de octano.

A continuación, a partir de la preparación de la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, se describirán, en orden, el método para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente realización y el método para producir hidrocarburos utilizando la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización.

<Preparación de la composición de catalizador>

El catalizador de síntesis de FT utilizado en la presente realización contiene al menos un tipo de especie de metal activo de FT y carbonato de manganeso.

La composición de catalizador de acuerdo con la presente realización contiene al menos un tipo de catalizador de síntesis de FT que incluye carbonato de manganeso y especie de metal activo de FT, y una zeolita que sirve como un ácido sólido, en donde la presencia de carbonato de manganeso en el catalizador se puede confirmar mediante un análisis estructural por difracción de rayos X, los ácidos sólidos son aquellos que muestran acidez de Bronsted o acidez de Lewis en la superficie sólida, y aquellos que muestran actividad para reacciones catalizadas por ácido homogéneas y heterogéneas, y en donde la composición de catalizador se puede obtener mediante impregnación de carbonato de manganeso con una especie de metal activo de Fischer-Tropsch, seguido de secado y a continuación calcinación a una temperatura en el intervalo de 150 a 350°C.

Los ejemplos de la especie de metal activo de FT incluida en el catalizador de síntesis de FT que constituye la

composición de catalizador de la presente realización incluyen níquel, cobalto, hierro y rutenio. De estos, el rutenio o el cobalto se seleccionan preferiblemente como la especie de metal con mayor actividad. Por otra parte, estas especies de metales también se pueden utilizar individualmente o se pueden utilizar en mezclas de dos o más clases de las mismas.

En cuanto al carbonato de manganeso incluido en el catalizador de síntesis de FT que constituye la composición de catalizador de la presente realización, se pueden utilizar reactivos disponibles comercialmente, o también se pueden utilizar los producidos por métodos conocidos convencionalmente. Los ejemplos de los métodos conocidos convencionalmente para producir carbonato de manganeso incluyen un método para hacer reaccionar una solución de sal de manganeso soluble con amoníaco o una solución de carbonato alcalino. Por otra parte, el carbonato de manganeso también se puede obtener mediante una reacción entre un ión de manganeso divalente y un ión carbonato o un ión bicarbonato.

En la invención, la especie de metal activo de FT se incorpora al carbonato de manganeso por medio de impregnación. El carbonato de manganeso está elaborado para soportar la especie de metal activo de FT a través de un método de impregnación normal. Por ejemplo, sumergiendo carbonato de manganeso en una solución acuosa de una sal de rutenio o una sal de cobalto, el carbonato de manganeso se impregna con una sal de rutenio o sal de cobalto, seguido de secado y calcinación. En aquellos casos en los que se elabora carbonato de manganeso para soportar dos o más tipos de metales como la especie de metal activo de FT, no existen limitaciones particulares, y se puede adoptar un método en el que se prepara una solución acuosa que contiene sal de rutenio y sal de cobalto, y se impregna carbonato de manganeso con esta solución acuosa, seguido de secado y calcinación, o se puede adoptar un método por etapas en el que se impregna carbonato de manganeso con una solución acuosa de sal de rutenio y una solución acuosa de sal de cobalto por separado, seguido de secado y calcinación.

Los ejemplos de sales de rutenio incluyen sales de rutenio solubles en agua tales como cloruro de rutenio, nitrato de rutenio, acetato de rutenio y cloruro de rutenio hexaamoniaco. Por otra parte, como sal de cobalto se pueden utilizar preferiblemente cloruro de cobalto, nitrato de cobalto, acetato de cobalto, sulfato de cobalto o formiato de cobalto. Cabe señalar que en lugar de las soluciones acuosas, la solución de sales de rutenio o sales de cobalto utilizada en el método de impregnación también se puede preparar como una solución de disolventes orgánicos tales como alcoholes, éteres y cetonas. En este caso, se selecciona una sal que sea soluble en varios disolventes orgánicos.

El contenido de rutenio en el catalizador de síntesis de FT sobre la base de catalizador es de 0,1 a 5% en masa, preferiblemente de 0,3 a 4,5% en masa, y más preferiblemente de 0,5 a 4% en masa en términos de cantidad de metal. El contenido de rutenio está relacionado con el número de sitios activos. Cuando el contenido de rutenio es inferior a 0,1% en masa, el número de sitios activos se vuelve insuficiente y puede que no se obtenga suficiente actividad catalítica. Por otro lado, cuando el contenido de rutenio supera 5% en masa, el rutenio no está suficientemente soportado sobre un soporte tal como el carbonato de manganeso, por lo que es probable que ocurra la reducción de las propiedades de dispersión o el desarrollo de especies de rutenio que no tienen interacción con el componente portador. De ese modo, no es deseable soportar rutenio más de lo necesario porque simplemente aumenta el coste del catalizador.

El contenido de cobalto en el catalizador de síntesis de FT sobre la base de catalizador es de 5 a 40% en masa, preferiblemente de 5 a 35% en masa y más preferiblemente de 5 a 30% en masa en términos de cantidad de metal. Cuando el contenido de cobalto es inferior a 5% en masa, la cantidad de cobalto que sirve como metal activo es demasiado baja, por lo que es posible que no se observen efectos notables de mejora de la actividad. Por otro lado, cuando el contenido de cobalto supera 40% en masa, el cobalto se agrega fácilmente en los posteriores tratamientos de secado y calcinación y bajo las condiciones de reacción de FT, lo que puede conducir a una disminución en el número de sitios activos. Además, cuando el contenido de cobalto se vuelve excesivo, no es deseable porque el área de superficie específica y el volumen de poros del catalizador se pueden reducir, y también tiende a aumentar la cantidad de componentes gaseosos generados en el producto.

También se pueden incluir otros componentes en el catalizador de síntesis de FT que constituye la composición de catalizador de la presente realización, siempre que no se inhiba la reacción de FT por el carbonato de manganeso y la especie de metal activo de FT. Los ejemplos de otros componentes incluyen óxidos inorgánicos que se utilizan habitualmente como soporte, tales como sílice, alúmina y sílice-alúmina. El contenido de estos componentes de soporte (óxido inorgánico) en el catalizador de síntesis de FT se puede establecer adecuadamente siempre que no se inhiban los efectos del carbonato de manganeso y la especie de metal activo de FT, y generalmente es adecuado de 5 a 50% en masa sobre la base del soporte (es decir, la suma del contenido de estos componentes del soporte y el contenido de carbonato de manganeso).

Adicionalmente, también se pueden incluir especies de metales alcalinos en el catalizador de síntesis de FT que constituye la composición de catalizador de la presente realización, además del carbonato de manganeso y la especie de metal activo de FT. Los ejemplos de la especie de metal alcalino incluyen litio, sodio, potasio y rubidio. De estos, se selecciona preferiblemente sodio o potasio. Estas especies de metales alcalinos también se pueden utilizar individualmente o se pueden utilizar en una mezcla de dos o más clases de las mismas.

No existen limitaciones particulares en el método para incluir la especie de metal alcalino en el catalizador de síntesis de FT además del carbonato de manganeso y la especie de metal activo de FT. Por ejemplo, como en el caso de las

especies de metal activo de FT, las especies de metal alcalino se pueden soportar sobre carbonato de manganeso mediante impregnación. Más específicamente, por ejemplo, el carbonato de manganeso se impregna con una solución acuosa de una sal de sodio o una sal de potasio, seguido de secado y calcinación. Cabe señalar que no existen limitaciones particulares sobre el orden de soporte de la especie de metal activo de FT y la especie de metal alcalino en el carbonato de manganeso, y también se pueden soportar al mismo tiempo sumergiendo el carbonato de manganeso en una solución acuosa que contenga ambos. Por otra parte, las sales solubles en agua tales como cloruros, nitratos, acetatos y carbonatos son preferibles como sal de sodio o sal de potasio soportada sobre carbonato de manganeso mediante impregnación.

El contenido de metales alcalinos tales como sodio y potasio en el catalizador de síntesis de FT sobre la base del catalizador es preferiblemente de 0,05 a 3% en masa, más preferiblemente de 0,05 a 2% en masa, y aún más preferiblemente de 0,1 a 1,5% en masa en términos de cantidad de metal. Al ajustar el contenido de sodio o potasio a 0,05% en masa o más, el efecto de suprimir la cantidad de componentes gaseosos producidos se hace evidente. Por otra parte, ajustando el contenido de sodio o potasio a no más de 3% en masa, es posible suprimir la cantidad de componentes gaseosos producidos sin reducir la actividad de FT.

El carbonato de manganeso se impregna con una especie de metal activo de FT tal como rutenio o cobalto, seguido de secado y calcinación. El secado en este momento se realiza, en principio, para evaporar el disolvente, tal como agua, que se utiliza en la fabricación de carbonato de manganeso para soportar la especie de metal activo de FT mediante impregnación, y la temperatura de secado es preferiblemente de 80 a 200°C, y más preferiblemente de 100 a 150°C. Ajustando la temperatura de secado a 80°C o más, se puede promover suficientemente la evaporación del agua o similar. Por otro lado, ajustando la temperatura de secado a no más de 200°C, se puede suprimir la distribución desigual de los componentes metálicos activos causada por la rápida evaporación del agua o similares.

Por otra parte, la temperatura de calcinación es de 150 a 350°C, preferiblemente de 150 a 300°C, y más preferiblemente de 150 a 250°C. Cuando la temperatura de calcinación supera en gran medida los 350°C, no es deseable porque el carbonato de manganeso en el componente de catalizador se descompone en óxidos de manganeso y dióxido de carbono. Es esencial que el carbonato de manganeso en el componente de catalizador de síntesis de FT de acuerdo con la presente realización esté presente en forma de sales carbonato, y los efectos de la presente realización no se pueden obtener con óxido de manganeso. Por otro lado, cuando la temperatura de calcinación es demasiado baja, no es deseable porque la especie de metal activo de FT no se puede activar.

El tiempo de secado y calcinación no se puede determinar incondicionalmente en función de la cantidad de tratamiento, aunque suele ser de 1 a 10 horas. Si el tiempo de tratamiento es inferior a 1 hora, no es deseable porque la evaporación del agua puede ser insatisfactoria o la especie de metal activo de FT se activa sólo ligeramente. Por otra parte, incluso cuando el tiempo de tratamiento supera las 10 horas, la actividad catalítica permanece sustancialmente sin cambios, en comparación con el caso en el que el tiempo de tratamiento no supera las 10 horas. Por lo tanto, en vista de la trabajabilidad y la productividad, el tiempo de tratamiento es preferiblemente de no más de 10 horas. A este respecto, este tratamiento de secado o calcinación se puede llevar a cabo al aire, en una atmósfera de gas inerte de nitrógeno o helio, o en una atmósfera de gas reductor de hidrógeno o similar, y no está particularmente limitado.

Además del método de impregnación mencionado anteriormente, los ejemplos de los métodos para producir un catalizador de síntesis de FT que contiene carbonato de manganeso y especies de metal activo de FT incluyen un método en el que se prepara una suspensión acuosa que contiene carbonato de manganeso y especies de metal activo de FT, seguido de secado por pulverización de esta suspensión. Aunque la concentración de la suspensión en este caso no está particularmente limitada, si la concentración de la suspensión es demasiado baja, se produce la precipitación de carbonato de manganeso de modo que el componente de catalizador se vuelve heterogéneo, lo que no es deseable. Por otro lado, si la concentración de la suspensión es demasiado alta, resulta difícil suministrar la suspensión. Por lo tanto, se selecciona una concentración de suspensión adecuada. Además, en ese momento, con el fin de ajustar la concentración de la suspensión, mejorar la moldeabilidad del catalizador y volverlo esférico, también es posible añadir un sol de sílice o similar como componente aglutinante. La cantidad de aglutinante añadida en este caso es preferiblemente una cantidad que no disminuya la actividad catalítica y generalmente se selecciona en el intervalo de 5 a 20% en masa.

En el caso de obtener un catalizador de síntesis de FT mediante el método de secado por pulverización, existe un método de pulverización de una suspensión preparada incorporando simultáneamente carbonato de manganeso, la especie de metal activo de FT y el componente aglutinante a la misma; y un método de pulverización de una suspensión que contiene carbonato de manganeso y un aglutinante y a continuación añadir la especie de metal activo de FT al producto secado por pulverización obtenido de acuerdo con el método de impregnación mencionado anteriormente. Nótese que es preferible llevar a cabo el método de secado por pulverización de modo que la temperatura de ráfaga caiga dentro de los intervalos de temperatura de secado y calcinación mencionados anteriormente.

Además, los ejemplos de otros métodos para preparar el catalizador de síntesis de FT que constituye la composición de catalizador de la presente realización incluyen un método en el que se sumerge carbonato de manganeso en una solución acuosa de especies de metal activo de FT de modo que el metal activo se adsorba sobre carbonato de manganeso; un método en el que el metal activo se deposite sobre carbonato de manganeso mediante intercambio iónico; y un método en el que el metal activo se deposite sobre carbonato de manganeso añadiendo un precipitante

tal como un álcali al sumergir carbonato de manganeso en una solución acuosa de especies de metal activo de FT.

Si bien el tratamiento de calcinación mencionado anteriormente se lleva a cabo con el propósito de activar la especie de metal activo de FT, a parte del tratamiento de calcinación o además del tratamiento de calcinación, también es posible lograr la activación mediante un tratamiento con una solución acuosa alcalina. Más específicamente, se lleva a cabo un post-tratamiento para sumergir el catalizador de síntesis de FT en el que la especie de metal activo de FT está soportada por carbonato de manganeso en una solución acuosa alcalina. En cuanto a la solución acuosa alcalina, se puede utilizar agua con amoníaco, una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de potasio, una solución acuosa de carbonato de sodio, una solución acuosa de carbonato de potasio o similar, y se puede utilizar preferiblemente agua con amoníaco. La concentración de álcali en la solución acuosa alcalina es de 0,05 a 1 N, preferiblemente de 0,05 a 0,5 N, y más preferiblemente de 0,05 a 0,2 N. Cuando la concentración de álcali es inferior a 0,05 N, los efectos del tratamiento que utiliza la solución acuosa alcalina se vuelven escasos e incluso cuando el tratamiento de calcinación se lleva a cabo posteriormente, puede que no observarse en gran medida una mejora de la actividad catalítica. Por otro lado, cuando la concentración de álcali en la solución acuosa alcalina supera 1 N, aumenta la cantidad de componentes alcalinos sin reaccionar, lo que no solo es antieconómico, sino que también aumenta la cantidad de agua y el tiempo requerido para el tratamiento de lavado. Cabe señalar que aunque el tiempo de tratamiento con la solución acuosa alcalina varía en función de la concentración de los componentes alcalinos, en general es preferiblemente de 1 a 10 horas.

Después del tratamiento con la solución acuosa alcalina, se lleva a cabo un lavado con agua para eliminar suficientemente los componentes alcalinos en exceso, seguido de los tratamientos de secado y calcinación antes mencionados. Cabe señalar que después de soportar la especie de metal activo de FT sobre carbonato de manganeso mediante impregnación, este tratamiento con una solución acuosa alcalina se puede realizar después del secado o se puede realizar después de la calcinación, y no está particularmente limitado. Además, este tratamiento también se puede llevar a cabo con respecto a un catalizador obtenido por secado por pulverización o un catalizador moldeado.

En cuanto a la zeolita que constituye la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, no existen limitaciones particulares siempre que la zeolita sirva como un ácido sólido, y se pueda utilizar la zeolita seleccionada apropiadamente entre las zeolitas conocidas. Los ácidos sólidos son aquellos que muestran acidez de Bronsted o acidez de Lewis sobre la superficie sólida, y aquellos que muestran la actividad de reacciones catalizadas por ácidos homogéneas y heterogéneas. Los hidrocarburos sintetizados por la reacción de FT se descomponen o isomerizan al entrar en contacto con el ácido en la superficie sólida de la zeolita.

Los ejemplos preferidos de zeolitas incluyen ZSM-5, β -zeolitas, zeolitas de tipo Y, zeolitas USY y mordenita, aunque ZSM-5 es particularmente preferible. Con respecto a las zeolitas, se pueden utilizar productos disponibles comercialmente, o también se pueden utilizar los obtenidos por síntesis hidrotermal a través de métodos conocidos. Aunque estas zeolitas normalmente contienen un metal alcalino como catión de intercambio iónico, la zeolita utilizada en la presente realización es una zeolita que tiene 50% o más de los cationes reemplazados por protones, iones de metales alcalinotérreos, iones de metales de transición o iones de metales de tierras raras y que también preferiblemente muestran acidez sólida, y se utiliza preferiblemente H(protón)-ZSM-5 en particular.

La composición del catalizador de acuerdo con la presente realización puede ser cualquier composición siempre que contenga un catalizador de síntesis de FT y una zeolita, y se puede preparar utilizando cualquier método conocido en la técnica. Por ejemplo, es posible preparar la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización preparando primero el catalizador de síntesis de FT y la zeolita por separado y a continuación mezclando físicamente los dos. Además, también es posible preparar la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización soportando un metal activo de FT sobre un material compuesto moldeado compuesto de carbonato de manganeso y zeolita mediante impregnación mediante el método descrito anteriormente.

En cuanto al método de mezclado del catalizador de síntesis de FT y la zeolita preparados por separado, por ejemplo, el catalizador de síntesis de FT y la zeolita se pueden mezclar físicamente para formar una mezcla homogénea o el catalizador de síntesis de FT y la zeolita se pueden laminar y cargar en un recipiente para formar un producto laminado. Cuando se forma un producto laminado, puede ser cualquier producto laminado siempre que cada uno de estos dos forme al menos una capa, y el producto laminado también se puede preparar cargando un recipiente alternativamente con un catalizador de síntesis de FT y una zeolita de modo que se laminen alternativamente una capa compuesta por el catalizador de síntesis de FT y una capa compuesta por la zeolita.

Además, aunque se requiere moldeo cuando se utiliza la composición de catalizador en un dispositivo real, también se pueden utilizar métodos conocidos convencionalmente con respecto a los métodos de moldeo. Por ejemplo, es posible moldear la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización sometiendo una mezcla de un catalizador de síntesis de FT y una zeolita a un método de moldeo conocido. Alternativamente, la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización se puede moldear sometiendo una composición de catalizador, que se obtiene soportando un metal activo de FT sobre un material compuesto moldeado compuesto de carbonato de manganeso y zeolita mediante impregnación mediante el método descrito anteriormente, a un método de moldeo conocido. Los ejemplos de tales métodos de moldeo conocidos incluyen moldeo en tableta, moldeo por extrusión y rebordeado. Téngase en cuenta que estos métodos de moldeo se pueden llevar a cabo mediante métodos convencionales.

Durante el moldeo, con respecto a la composición de catalizador, también es posible mezclar sílice, alúmina o similares como componente aglutinante para mejorar la moldeabilidad, o añadir agentes auxiliares de moldeo tales como agentes auxiliares de moldeo a base de celulosa, agentes auxiliares de moldeo a base de epoxi y PVA en un grado tal que la actividad catalítica no se vea afectada adversamente, con el fin de mejorar las propiedades de extrusión.

- 5 En la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, la razón de contenido del catalizador de síntesis de FT en la composición de catalizador es de 10 a 90% en peso, preferiblemente de 20 a 80% en peso, y más preferiblemente de 30 a 60% en peso. Son preferibles aquellos casos en los que se incluye 10% en peso o más del catalizador de síntesis de FT porque la producción de hidrocarburos mediante la reacción de de FT transcurre satisfactoriamente. Además, cuando el contenido del catalizador de síntesis de FT es 90% en peso o menos, es posible
10 incorporar una cantidad suficiente de zeolita en la composición de catalizador.

Adicionalmente, con respecto a la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, el contenido de zeolita en la composición de catalizador es preferiblemente no menos de 10% en peso. Es preferible que se incorpore un 10% en peso o más de zeolita porque los hidrocarburos producidos se descomponen o isomerizan eficazmente sobre la zeolita y se convierten en una fracción de gasolina.

- 15 <Método para producir hidrocarburos> El método para producir hidrocarburos se define en las reivindicaciones adjuntas.

El método para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente realización incluye una etapa de reacción de FT para sintetizar hidrocarburos a partir de un gas de síntesis utilizando el catalizador de síntesis de FT mencionado anteriormente; y una etapa de reacción de conversión en la que los hidrocarburos obtenidos por la reacción de FT se ponen en contacto con una zeolita que actúa como un ácido sólido. Cuando los hidrocarburos se ponen en contacto
20 con la zeolita, los hidrocarburos se convierten mediante una variedad de reacciones tales como reacciones de descomposición y reacciones de isomerización. Como resultado, se presume que aumentará la fracción de gasolina.

La reacción de FT se puede realizar mediante los métodos conocidos en la técnica o modificaciones adecuadas de los mismos, con la excepción de que el catalizador de síntesis de FT específico mencionado anteriormente se utiliza como catalizador. Más específicamente, por ejemplo, la reacción de FT se puede llevar a cabo poniendo en contacto
25 un gas de síntesis con el catalizador de síntesis de FT específico mencionado anteriormente. De manera similar, la reacción de conversión tampoco está particularmente limitada y se puede realizar mediante los métodos conocidos en la técnica o modificaciones adecuadas de los mismos, siempre que el método utilice la zeolita específica mencionada anteriormente como catalizador y sea capaz de poner esta zeolita en contacto con los hidrocarburos obtenidos por la reacción de FT.

30 El método para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente realización puede ser un método de dos etapas en el que el procedimiento de reacción de FT y el procedimiento de reacción de conversión se llevan a cabo por separado. Al realizar el procedimiento de reacción de FT y el procedimiento de reacción de conversión por separado, cada procedimiento de reacción se puede llevar a cabo individualmente en condiciones de reacción optimizadas. En general, la reacción de conversión de hidrocarburos con zeolita se lleva a cabo de manera eficaz a temperaturas más altas. De
35 ese modo, por ejemplo, después de realizar el procedimiento de reacción de FT, también es posible someter los hidrocarburos sintetizados a un procedimiento de reacción de conversión realizado a temperaturas más altas que en el procedimiento de reacción de FT. Además, al comienzo del procedimiento de reacción de conversión, se puede añadir adicionalmente hidrógeno en el recipiente de reacción.

40 En aquellos casos donde el procedimiento de reacción de FT y el procedimiento de reacción de conversión se llevan a cabo por separado, después de realizar la reacción de FT haciendo que el gas de síntesis pase a través de un recipiente de reacción donde se carga un catalizador de síntesis de FT de antemano, la reacción de conversión se puede llevar a cabo mediante la introducción de los hidrocarburos sintetizados en un recipiente de reacción separado donde se carga una zeolita de antemano. Alternativamente, después de la reacción de FT, la reacción de conversión se puede llevar a cabo cargando una zeolita en el recipiente de reacción donde se ha llevado a cabo la reacción de FT.

45 El método para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente realización puede ser un método de una etapa en el que la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo simultáneamente en el mismo recipiente de reacción. Al realizar la reacción de FT y la reacción de conversión en un solo procedimiento, el procedimiento de trabajo se simplifica, lo que es económico. El catalizador de síntesis de FT utilizado en la presente realización es un catalizador particularmente superior, ya que la tasa de conversión de CO y la selectividad C5+ (es decir, la selectividad
50 para la síntesis de hidrocarburos que tienen 5 o más átomos de carbono) son altas incluso en condiciones de alta temperatura de 230°C a 350°C. Por lo tanto, en el método para producir hidrocarburos de acuerdo con la presente realización, es posible sintetizar hidrocarburos de manera eficaz mientras se suprime la producción de componentes gaseosos o similares, incluso cuando la reacción de FT se lleva a cabo en las mismas condiciones de reacción que las de la reacción de conversión por zeolita.

55 Cuando se llevan a cabo la reacción de FT y la reacción de conversión al mismo tiempo en el mismo recipiente de reacción, el catalizador de síntesis de FT y la zeolita se pueden cargar por separado en el recipiente de reacción, el catalizador de zeolita y el FT sintético, o la composición de catalizador mencionada anteriormente que contiene tanto el catalizador de síntesis de FT como la zeolita se pueden preparar de antemano para cargar esta composición de

catalizador en el recipiente de reacción.

Aunque la forma del recipiente de reacción en cada reacción no está particularmente limitada, los ejemplos del mismo incluyen un lecho fijo, un lecho fluidificado, un lecho suspendido y un lecho en suspensión. En aquellos casos en los que la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo en un recipiente de reacción separado, la forma del recipiente de reacción en ambas reacciones puede ser la misma o pueden ser diferentes entre sí.

En el método para producir hidrocarburos utilizando la composición de catalizador mencionada anteriormente, la composición de catalizador preparada de la manera descrita anteriormente se proporciona para la reacción. Como ejemplo de método de una etapa, a continuación se describe un método para producir hidrocarburos utilizando un lecho fijo.

Cuando se evalúa la actividad del catalizador en un lecho fijo, la forma del catalizador es preferiblemente un producto moldeado tal como un producto extrudido, un producto en esferas o similar, ya que el polvo del catalizador puede causar presión diferencial en el recipiente de reacción. En términos del tamaño la composición de catalizador de síntesis de FT, zeolita y catalizador utilizada en la presente realización, aunque depende del tamaño del recipiente de reacción, el catalizador tiene preferiblemente un tamaño de partícula de 0,5 mm a 5 mm, y más preferiblemente de 1,0 mm a 3 mm. Cuando el tamaño de partícula es de 0,5 mm o más, se puede suprimir satisfactoriamente un aumento de la presión diferencial dentro del recipiente de reacción. Por otro lado, ajustando el tamaño de partícula a 3 mm o menos, es posible mejorar el factor de efectividad del catalizador para permitir que la reacción se lleve a cabo de manera eficaz.

La composición de catalizador de acuerdo con la presente realización se somete a un tratamiento de reducción (tratamiento de activación) de antemano, antes de que sea proporcionada a la reacción.

Debido a este tratamiento de reducción, el catalizador se activa para mostrar una actividad catalítica deseada en la reacción. En aquellos casos en los que no se lleva a cabo este tratamiento de reducción, la especie de metal activo de FT no se reduce suficientemente y, de ese modo, no se puede lograr la actividad catalítica deseada. La temperatura para el tratamiento de reducción es preferiblemente de 140 a 350°C, y más preferiblemente de 150 a 300°C. Si la temperatura del tratamiento de reducción es inferior a 140°C, la especie de metal activo de FT no se reduce suficientemente y, de ese modo, no se puede lograr una actividad de reacción suficiente. Además, a altas temperaturas que superan ampliamente los 350°C, la descomposición del carbonato de manganeso que sirve como componente catalizador a óxido de manganeso prosigue, aumentando así la posibilidad de reducir la actividad.

Para este procedimiento de reducción se puede utilizar preferiblemente un gas reductor compuesto principalmente de hidrógeno. El gas reductor que se va a utilizar puede contener componentes distintos del hidrógeno, por ejemplo, vapor de agua, nitrógeno, un gas raro o similares, en una cantidad que no perjudique la reducción. Este tratamiento de reducción se ve afectado no solo por la temperatura de tratamiento mencionada anteriormente sino también por la presión parcial de hidrógeno y el tiempo de tratamiento. La presión parcial de hidrógeno en el tratamiento de reducción es preferiblemente de 0,1 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,5 a 6 MPa y lo más preferiblemente de 0,9 a 3 MPa. Aunque el tiempo de tratamiento de reducción varía dependiendo de la cantidad de catalizador, la cantidad de hidrógeno que pasa y similares, en general, es preferiblemente de 0,1 a 72 horas, más preferiblemente de 1 a 48 horas y lo más preferiblemente de 3 a 48 horas. Si el tiempo de tratamiento es inferior a 0,1 horas, la activación del catalizador puede resultar insuficiente. Por otro lado, aunque el catalizador no se ve afectado adversamente incluso cuando el tratamiento de reducción se lleva a cabo durante un período prolongado de tiempo superior a 72 horas, no es deseable porque el coste del tratamiento aumenta mientras que no se puede observar ninguna mejora en la productividad del catalizador.

El método para producir hidrocarburos se puede llevar a cabo haciendo que un gas de síntesis pase a través de la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización que ha sido sometida a un tratamiento de reducción como se describe anteriormente.

El gas de síntesis que se va a utilizar puede ser cualquier gas siempre que se incluyan hidrógeno y monóxido de carbono como componentes principales, y se pueden incluir otros componentes siempre que no inhiban la reacción. Por ejemplo, como un ejemplo, en el método para producir hidrocarburos utilizando la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, se puede utilizar un gas de síntesis obtenido por gasificación de biomasa. Los ejemplos de los tipos de biomasa utilizados en este ejemplo incluyen la biomasa de recursos en el campo de la agricultura, la silvicultura y la pesca, tales como alimentos, materiales de construcción y pasta de papel; biomasa residual, tal como residuos agrícolas y forestales y residuos ganaderos; y biomasa de plantaciones tales como caña de azúcar, palma y algas. De estos, es preferible utilizar biomasa residual no utilizada que no interfiera en el sistema de suministro de alimentos. No existen limitaciones particulares sobre el método de gasificación de biomasa. Por ejemplo, se encuentran disponibles varios métodos para la gasificación de biomasa, incluida la gasificación directa, la gasificación indirecta, la gasificación a presión normal y la gasificación a presión aplicada; y también está disponible una amplia gama de formas para el horno de gasificación, que incluyen un lecho fijo, un lecho fluidificado y un lecho arrastrado. En el método para producir hidrocarburos utilizando la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, se puede utilizar biomasa gasificada mediante cualquiera de estos métodos.

Debido a que la tasa de reacción (k) depende de la presión parcial de hidrógeno casi linealmente, es deseable que la

razón de presión parcial de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono (razón molar H_2/CO) sea 0,6 o más. Dado que esta reacción es una reacción que implica una disminución del volumen, es preferible que el valor total de las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono sea lo más alto posible. Aunque la razón de presión parcial de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono varía en la gasificación de biomasa descrita anteriormente, dependiendo de las diferencias en el tipo de materiales y métodos de gasificación, su límite superior no está particularmente limitado en la presente realización.

Un intervalo práctico de esta razón de presión parcial de hidrógeno con respecto a monóxido de carbono es convenientemente de 0,6 a 2,7, preferiblemente de 0,8 a 2,5 y más preferiblemente de 1 a 2,3. Si esta razón de presión parcial es inferior a 0,6, el rendimiento de los hidrocarburos producidos tiende a disminuir. Por otro lado, cuando esta razón de presión parcial supera 2,7, la cantidad de componentes gaseosos en los hidrocarburos producidos tiende a aumentar.

Adicionalmente, en el método para producir hidrocarburos utilizando la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, no hay problema incluso si el dióxido de carbono también está presente en el gas de síntesis. En cuanto al dióxido de carbono que coexiste en el gas de síntesis por ejemplo, se pueden utilizar sin ningún problema, los obtenidos a partir de la reacción de reformado de productos del petróleo o de un gas natural o similares. Además, el dióxido de carbono incorporado como otros componentes que no interfieren con la reacción de FT también puede estar presente en el gas de síntesis. También se puede utilizar un componente de dióxido de carbono que también incluye vapor de agua, nitrógeno parcialmente oxidado o similares, por ejemplo, los producidos a partir de la reacción de reformado con vapor de agua de los productos del petróleo o similares.

También es posible preparar un gas añadiendo tal dióxido de carbono intencionalmente a un gas de síntesis que no contiene dióxido de carbono, y a continuación hacer que este gas pase a través de la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización. Además, también es posible elaborar un gas de síntesis que contiene dióxido de carbono, que se obtiene reformando gas natural a través de un método de reformado autotérmico, un método de reformado con vapor de agua o similar, para hacerlo pasar a través de la composición de catalizador de acuerdo con la presente realización, tal cual está sin tratamiento de descarboxilación, para proporcionar la reacción. Al proporcionar el gas de síntesis que contiene dióxido de carbono tal como está para la reacción, se pueden reducir los costes de construcción y los costes de funcionamiento de una instalación requerida para el tratamiento de descarboxilación, reduciendo así el costes de producción de los hidrocarburos obtenidos.

La presión total (valor total de las presiones parciales de todos los componentes) del gas de síntesis (gas mixto) que se va a proporcionar para la reacción es preferiblemente de 0,3 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,5 a 7 MPa, y aún más preferiblemente de 0,8 a 5 MPa. Cuando la presión total es baja, no es deseable porque el crecimiento de la cadena se vuelve insuficiente y el rendimiento de la fracción de gasolina, fracción de queroseno y gasóleo, fracción de cera o similares tiende a disminuir. En vista del equilibrio, es más ventajoso a medida que las presiones parciales de hidrógeno y monóxido de carbono aumentan. Sin embargo, el coste de construcción de la planta tiende a aumentar a medida que aumentan las presiones parciales, y el coste de funcionamiento también tiende a aumentar a medida que el tamaño del compresor o similar que se requiere para la compresión aumenta. Por tanto, desde el punto de vista industrial, se controla el límite superior para las presiones parciales.

El tiempo de contacto (en lo sucesivo, descrito como W/F: peso/flujo [$g \cdot h/mol$]) entre el gas de síntesis y el catalizador en la reacción de FT es preferiblemente de 1 a 100, más preferiblemente de 1,5 a 90, y aún más preferiblemente de 2 a 80. El valor W/F varía dependiendo de la productividad y el comportamiento del catalizador utilizado, pero en general, si el valor W/F es de 1 o más, se puede lograr una tasa de conversión de CO suficiente, y el aumento del rendimiento de productos líquidos. Además, si el valor W/F es inferior a 100, es posible suprimir el aumento innecesario del recipiente de reacción debido al aumento de la cantidad de catalizador utilizado.

En este catalizador de síntesis de FT, en general, cuando la razón molar H_2/CO del gas de síntesis es la misma, cuanto menor es la temperatura de reacción, mayor es la probabilidad de crecimiento de la cadena y la selectividad C5+ (selectividad para la síntesis de hidrocarburos que tienen 5 o más átomos de carbono), aunque la tasa de conversión de CO se reduce. Por el contrario, cuando aumenta la temperatura de reacción, la probabilidad de crecimiento de la cadena y la selectividad C5+ disminuyen, aunque aumenta la tasa de conversión de CO. Además, cuando la razón H_2/CO aumenta, la tasa de conversión de CO aumenta y la probabilidad de crecimiento de la cadena y la selectividad C5+ disminuyen. Cuando la razón H_2/CO disminuye, los resultados se invierten. Los grados de los efectos de estos factores sobre la reacción de FT dependen de los tipos de catalizador utilizados o similares. Cuando el método de producción de hidrocarburos de acuerdo con la presente realización se lleva a cabo mediante un método de una etapa en el que la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo simultáneamente en el mismo recipiente de reacción, la temperatura de reacción es de 230 a 350°C, preferiblemente de 240 a 310°C, y más preferiblemente de 250 a 300°C. Si la temperatura de reacción es de 230°C o más, tanto el catalizador de síntesis de FT como la zeolita actúan de manera eficaz, de modo que es posible producir una fracción de gasolina con un alto índice de octano mediante la producción, reacción de descomposición y reacción de isomerización de hidrocarburos. Por otra parte, ajustando la temperatura de reacción a 350°C o menos, es posible suprimir la producción de componentes gaseosos no deseables en el catalizador de síntesis de FT y suprimir la generación de componentes gaseosos debido a una descomposición excesiva en la zeolita.

Cabe señalar que la tasa de conversión de CO y la selectividad para varios productos se definen de acuerdo con la siguiente expresión.

Tasa de conversión de CO

Tasa de conversión de CO = [(número de moles de CO en el gas materia prima por unidad de tiempo)-(número de moles de CO en el gas de salida por unidad de tiempo)]/(número de moles de CO en el gas materia prima por unidad de tiempo)x100

5 Ejemplos

La presente realización se describirá con más detalle a continuación utilizando una serie de Ejemplos, aunque la presente realización no está limitada de ninguna manera por los siguientes Ejemplos.

En los siguientes Ejemplos, se realizó un análisis de CO utilizando un detector de conductividad térmica-cromatógrafo de gases (TCD-GC) que utilizaba Carbón Activo (malla 60/80) como columna de separación. Como gas materia prima, se utilizó un gas de síntesis (gas mixto de H₂ y CO) al que se añadió Ar en una cantidad de 25% en volumen como patrón interno. Se realizaron análisis cualitativos y cuantitativos comparando las posiciones de los picos y las áreas de los picos de CO con las de Ar. Además, el análisis de la composición de los productos se realizó utilizando un cromatógrafo de gases detector de ionización de llama de hidrógeno (FID-GC) que utilizó una columna capilar (TC-1). La identificación de los componentes químicos de los catalizadores se realizó mediante Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) (CQM-10000P, fabricado por Shimadzu Corporation).

Ejemplo 1

Como carbonato de manganeso, se utilizó carbonato de manganeso (II) n-hidrato, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Se pesaron 8,00 g de carbonato de manganeso que se secó a 150°C durante 5 horas de antemano y se dispersaron en 9,71 g de sol de sílice SI-550 (contenido de SiO₂ : 20,6%) fabricado por Catalysts & Chemicals Industries Co., Ltd. y se utilizaron como componente aglutinante, y a continuación el resultante se secó al aire durante 3 horas a 120°C y a continuación se calcinó en aire a 200°C. Se impregnaron 4,85 g de este producto calcinado con una solución acuosa obtenida disolviendo 0,368 g de cloruro de rutenio (Ensayo Ru, fabricado por Kojima Chemicals Co., Ltd., 40,79% en masa), y el resultante se dejó reposar durante 1 hora. Posteriormente, el resultante se secó al aire a 80°C durante 3 horas y a continuación se calcinó adicionalmente a 150°C durante 3 horas para obtener un catalizador a, que era un catalizador de síntesis de FT. Como resultado del análisis estructural por difracción de rayos X, se encontró que el manganeso en el catalizador a permanecía en forma de carbonato de manganeso. Por otra parte, el catalizador a se sometió a un análisis de composición química mediante Espectroscopia de Emisión Atómica ICP. Como resultado, se encontró que el contenido de rutenio era de 2,9% en masa en términos de metal.

Se mezclaron minuciosamente 4 g de catalizador a y 4 g de H-ZSM-5 (MFI-90 fabricado por Süd-Chemie Catalysts Japan, Inc.) en un mortero para obtener un catalizador A, que era una composición de catalizador de acuerdo con el presente realización.

Para confirmar la actividad del catalizador A, se diluyeron 6 g de catalizador A con 34,6 g de carburo de silicio (malla 100) y se cargaron en un tubo de reacción que tenía un diámetro interior de 10 mm, y se llevó a cabo la reducción durante 3 horas haciendo pasar hidrógeno a una presión parcial de hidrógeno de 0,9 MPa·G a una temperatura de 170°C, a una tasa de flujo de 100 (STP) mL/min (STP: temperatura y presión estándar). Después de la reducción, el hidrógeno se cambió a un gas de síntesis con una razón H₂/CO de aproximadamente 2 (que contenía aproximadamente 25% en volumen de Ar), y la reacción se llevó a cabo ajustando la temperatura a 260°C y la presión total a 0,9 MPa·G.

El tiempo de contacto (W/F: peso/flujo [g·h/mol]) del gas de síntesis (H₂ + CO) con el catalizador A fue de aproximadamente 13,4 g·h/mol. Cabe señalar que debido a que la mezcla de H-ZSM-5 no muestra ninguna actividad con respecto a la reacción de FT, el valor W/F se expresa como tiempo de contacto del gas de síntesis para el catalizador a, que es un catalizador de síntesis de FT en el catalizador A. La Tabla 1 y la FIG. 1 muestran los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción, y la Tabla 2 muestra los resultados analíticos de los productos individuales basados en los tipos de hidrocarburos, respectivamente.

45 Ejemplo comparativo 1

Se obtuvo un catalizador b de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto por el uso de óxido de manganeso (III) (Mn₂O₃), fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. en lugar de carbonato de manganeso. Como resultado del análisis estructural por difracción de rayos X, se encontró que el manganeso estaba en forma de Mn₂O₃. El catalizador b se sometió a un análisis de composición química mediante Espectroscopia de Emisión Atómica ICP. Como resultado, se encontró que el contenido de rutenio era de 3,0% en masa en términos de metal. Este catalizador b se proporcionó para la reacción de FT tal cual sin mezclarlo con zeolita. La reacción de FT se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1.

La Tabla 1 y FIG. 1 muestran los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción, y la Tabla 2 muestra los resultados analíticos de los productos individuales basados en los tipos de hidrocarburos.

Ejemplo 2

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador A, excepto que se llevó a cabo la reacción a una temperatura de reacción de 270°C. La Tabla 1 muestra los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción.

5 Ejemplo 3

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador A, excepto que se llevó a cabo la reacción a una temperatura de reacción de 280°C. La Tabla 1 muestra los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción.

Ejemplo 4

10 Como carbonato de manganeso, se utilizó carbonato de manganeso (II) n-hidrato, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd. Después de secarse a 150°C durante 5 horas de antemano, se pesaron 4,5 g de carbonato de manganeso y se impregnaron con una solución acuosa obtenida disolviendo 2,46 g de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en 3,0 g de agua y a continuación se dejó reposar durante una hora. Después de eso, el resultante se secó al aire a 80°C durante 3 horas y a continuación se calcinó

15 adicionalmente a 200°C durante 5 horas para obtener un catalizador c, que era un catalizador de síntesis de FT. Como resultado del análisis estructural por difracción de rayos X, se encontró que el manganeso en el catalizador c permanecía en forma de carbonato de manganeso. Por otra parte, el catalizador c se sometió a un análisis de composición química mediante Espectroscopia de Emisión Atómica ICP. Como resultado, se encontró que el contenido de cobalto era de 10,0% en masa en términos de metal.

20 Se mezclaron minuciosamente 4 g de catalizador c y 4 g de H-ZSM-5 (MFI-90 fabricado por Süd-Chemie Catalysts Japan, Inc.) en un mortero para obtener un catalizador B, que era una composición de catalizador de acuerdo con la presente realización. La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador B, excepto que se cambió la temperatura de reducción a 350°C. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Ejemplo comparativo 2

25 En lugar de carbonato de manganeso, se utilizó sílice esférica (Q-30, fabricada por Fuji Silysia Chemical Ltd.) para producir un catalizador de síntesis de FT. Más concretamente, se pesaron 4,5 g de sílice esférica (Q-30), que se había secado suficientemente de antemano y se impregnó con una solución acuosa obtenida disolviendo 2,46 g de nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fabricado por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) en 5,54 g de agua y a continuación se dejó reposar durante una hora. Después de eso, el resultante se secó al aire a 80°C durante 3 horas y a continuación

30 se calcinó adicionalmente a 200°C durante 3 horas para obtener un catalizador d. El catalizador d se sometió a un análisis de composición química mediante Espectroscopia de Emisión Atómica ICP. Como resultado, se encontró que el contenido de cobalto era de 10,1% en masa en términos de metal.

Ejemplo comparativo 3

35 Se mezclaron minuciosamente 4 g de catalizador d y 4 g de H-ZSM-5 (MFI-90 fabricado por Süd-Chemie Catalysts Japan, Inc.) en un mortero para obtener un catalizador e. La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el

Ejemplo 4 utilizando el catalizador e. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

[Tabla 1]

	Ej. 1	Ej. Comp.1	Ej. 2	Ej. 3	
Catalizador	Catalizador A	Catalizador b	Catalizador A	Catalizador A	
Temperatura de reacción (°C)	260	260	270	280	
Tasa de conversión de CO (%)	74,3	52,4	77,3	80,7	
Selectividad CO ₂ (%)	0,7	0,5	1,4	1,6	
Selectividad CH ₄ (%)	10,0	9,2	12,9	19,0	
Selectividad C2-C4 (%)	6,2	8,4	7,6	8,6	
Selectividad C5+ (%)	83,1	81,9	78,1	70,8	
Composición del producto (% en masa)					
Fracción de gasolina (C4-C10)		80,6	38,5	87,3	88,7
Queroseno y gasóleo (C11-C21)		17,7	51,3	12,6	11,3
Fracción de cera (C22+)		1,7	10,2	0,1	0,0

A partir de los resultados mostrados en la Tabla 1, está claro que cuando se utiliza una composición de catalizador que contiene un catalizador de síntesis de FT que incluye un metal activo de FT y carbonato de manganeso y zeolita (Ejemplo 1), en comparación con el caso en el que se utiliza una composición de catalizador que contiene un catalizador de síntesis de FT que incluye un metal activo de FT y óxido de manganeso pero no zeolita (Ejemplo comparativo 1), aunque no se observaron diferencias significativas en términos de selectividad de gas o selectividad C5+, la tasa de conversión de CO fue muy alta, y también la proporción de la fracción de gasolina en el producto fue muy alta. En particular, como se muestra en la FIG. 1, es evidente que al incluir una zeolita en la composición de catalizador, los hidrocarburos que tienen cadenas más largas con más átomos de carbono se isomerizan o degradan selectivamente y se convierten en una fracción de gasolina.

Además, al utilizar la composición de catalizador que contiene carbonato de manganeso de acuerdo con la presente realización, también está claro que la reacción transcurre suficientemente incluso a temperaturas de reacción tan altas como 260 a 280°C.

[Tabla 2]

		n-parafina	i-parafina	Olefina	Nafteno	Aromático
		% en masa				
Ej. 1	Catalizador A	13,1	17,0	53,2	8,1	8,6
Ej. Comp. 1	Catalizador b	48,0	2,8	48,7	0,5	0,0

Como se muestra en la Tabla 2, cuando se comparan los tipos de hidrocarburos producidos obtenidos por la reacción, está claro que las proporciones de hidrocarburos aromáticos, nafténicos, olefínicos y parafínicos ramificados que tienen un alto índice de octano aumentan debido a la mezcla de zeolita.

[Tabla 3]

	Ej. 4	Ej. Comp. 2	Ej. Comp.3
Catalizador	Catalizador B	Catalizador d	Catalizador e
Temperatura de reacción (°C)	260	260	260
Tasa de conversión de CO (%)	63,3	40,1	37,7
Selectividad CO ₂ (%)	6,8	10,7	12,1
Selectividad CH ₄ (%)	11,2	41,3	45,9
Selectividad C2-C4 (%)	7,7	7,7	8,1
Selectividad C5+ (%)	74,3	40,3	33,9
Composición del producto (% en masa)			
Fracción de gasolina (C4-C10)		81,5	45,1
Queroseno y gasóleo (C11-C21)		16,6	46,6
Fracción de cera (C22+)		1,9	8,3

Como resulta evidente a partir de la Tabla 3, incluso cuando se utiliza un catalizador de síntesis de FT que contiene carbonato de manganeso y que tiene cobalto como metal activo de FT (Ejemplo 4), es posible producir eficazmente una fracción de gasolina mezclando una zeolita, como en el caso de utilizar rutenio como un metal activo de FT (Ejemplo 1). Además, cuando se utiliza sílice en lugar de carbonato de manganeso (Ejemplos Comparativos 2 y 3), es evidente que aunque la proporción de fracción de gasolina en el producto se puede aumentar mezclando una zeolita (Ejemplo Comparativo 3), se produjo una gran cantidad de componentes gaseosos (es decir, la selectividad C5+ fue muy baja) y la tasa de conversión de CO también fue baja. A partir de estos resultados, quedó claro que para producir eficazmente una fracción de gasolina, es muy importante utilizar una composición de catalizador de acuerdo con la presente realización que contenga tanto un catalizador de síntesis de FT que incluya carbonato de manganeso como una zeolita.

Ejemplo 5

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador A, excepto por la introducción de gas de síntesis que tenía una razón H₂/CO de aproximadamente 1,5 (que contenía aproximadamente 38% en volumen de Ar) como gas de síntesis materia prima. La Tabla 4 muestra los resultados de la reacción y los

resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción.

Ejemplo comparativo 4

Se llevó a cabo la misma reacción que en el Ejemplo 5 excepto que se utilizó el catalizador e. La Tabla 4 muestra los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción.

Ejemplo 6

La reacción se llevó a cabo de la misma manera que en el Ejemplo 1 utilizando el catalizador A, excepto por la introducción de gas de síntesis que tenía una razón H_2/CO de aproximadamente 2,5 (que contenía aproximadamente 13% en volumen de Ar) como gas de síntesis materia prima. La Tabla 4 muestra los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción.

Ejemplo comparativo 5

Se llevó a cabo la misma reacción que en el Ejemplo 6 excepto que se utilizó el catalizador e. La Tabla 4 muestra los resultados de la reacción y los resultados del análisis de composición de los productos obtenidos durante esta reacción.

[Tabla 4]

	Ej. 5	Ej. Comp.4	Ej. 6	Ej. Comp.5	
Catalizador	Catalizador A	Catalizador e	Catalizador A	Catalizador e	
Temperatura de reacción (°C)	260	260	260	260	
Tasa de conversión de CO (%)	46,4	20,1	83,1	38,0	
Selectividad CO ₂ (%)	0,6	10,0	1,0	18,9	
Selectividad CH ₄ (%)	7,2	29,7	21,7	78,1	
Selectividad C2-C4 (%)	6,9	7,8	8,4	10,1	
Selectividad C5+ (%)	85,3	52,5	68,9	11,8	
Composición del producto (% en masa)					
Fracción de gasolina (C4-C10)	79,1		89,7	84,6	93,2
Queroseno y gasóleo (C11-C21)	18,1		10,5	14,3	6,8
Fracción de cera (C22+)	2,8		0,2	1,1	0,0

Como resulta evidente a partir de la Tabla 4, de acuerdo con la presente realización, los hidrocarburos líquidos se pueden obtener de manera eficaz incluso cuando la razón H_2/CO de gas de síntesis materia prima varía ligeramente. En otras palabras, la composición de catalizador de la presente realización es capaz de llevar a cabo la reacción utilizando gas de síntesis de diversas fuentes como gas materia prima. Además, se puede utilizar gas de síntesis de diversas fuentes como gas de síntesis materia prima en el método para producir hidrocarburos de la presente realización.

Aunque anteriormente se han descrito e ilustrado realizaciones preferidas de la invención, se debe entender que estas son ilustrativas de la invención y no se deben considerar limitantes.

Por consiguiente, la invención no se debe considerar limitada por la descripción anterior, y solo está limitada por el alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Aplicabilidad industrial

La presente invención se refiere a una composición de catalizador para producir hidrocarburos y a un método para producir hidrocarburos. De acuerdo con la composición de catalizador de la presente invención, se puede lograr una alta actividad porque se incluyen un catalizador de síntesis de Fischer-Tropsch que contiene al menos un tipo de metal que muestra actividad en la reacción de Fischer-Tropsch y carbonato de manganeso y una zeolita que sirve como ácido sólido. En el método de producción de hidrocarburos de acuerdo con la presente invención que utiliza esta composición de catalizador, es posible generar una cantidad mínima de componentes gaseosos y también producir una fracción de gasolina rica en hidrocarburos aromáticos, nafténicos, olefínicos y parafínicos ramificados y que tenga un alto índice de octano.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador para producir hidrocarburos que comprende:
un catalizador de síntesis de Fischer-Tropsch que contiene al menos un tipo de metal que muestra actividad en la reacción de Fischer-Tropsch y carbonato de manganeso; y
- 5 una zeolita que sirve como ácido sólido,
en donde la presencia de carbonato de manganeso en el catalizador se puede confirmar mediante un análisis estructural por difracción de rayos X,
los ácidos sólidos son aquellos que muestran acidez de Bronsted o acidez de Lewis sobre la superficie sólida, y aquellos que muestran actividad para reacciones catalizadas por ácidos homogéneas y heterogéneas, y
- 10 en donde la composición de catalizador se puede obtener impregnando carbonato de manganeso con una especie de metal activo de Fischer-Tropsch, seguido de secado y a continuación calcinación a una temperatura en el intervalo de 150 a 350°C.
2. La composición de catalizador para la producción de hidrocarburos según la Reivindicación 1,
en donde el metal es al menos un tipo de metal seleccionado del grupo que consiste en rutenio y cobalto.
- 15 3. La composición de catalizador para producir hidrocarburos según la Reivindicación 1,
en donde la zeolita es ZSM-5.
4. Un método para producir hidrocarburos que comprende:
una reacción de FT para sintetizar hidrocarburos a partir de un gas compuesto principalmente de hidrógeno y monóxido de carbono utilizando un catalizador de síntesis de Fischer-Tropsch que contiene al menos un tipo de metal que muestra actividad en la reacción de Fischer-Tropsch y carbonato de manganeso; y
- 20 una reacción de conversión en la que los hidrocarburos obtenidos por la reacción de FT se ponen en contacto con una zeolita que sirve como un ácido sólido, por lo que los hidrocarburos se descomponen y/o isomerizan,
en donde la presencia de carbonato de manganeso en el catalizador se puede confirmar mediante un análisis estructural por difracción de rayos X,
- 25 los ácidos sólidos son aquellos que muestran acidez de Bronsted o acidez de Lewis sobre la superficie sólida, y aquellos que muestran actividad para reacciones catalizadas por ácidos homogéneas y heterogéneas.
en donde la composición de catalizador se puede obtener impregnando carbonato de manganeso con una especie de metal activo de Fischer-Tropsch, seguido de secado y a continuación calcinación a una temperatura en el intervalo de 150 a 350°C.
5. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 4,
- 30 en donde la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo al mismo tiempo en el mismo recipiente de reacción.
6. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 5,
en donde la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo utilizando una composición de catalizador que contiene el catalizador de síntesis de Fischer-Tropsch y una zeolita que sirve como un ácido sólido.
7. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 4,
- 35 en donde el método es un método de dos etapas en el que la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo por separado.
8. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 7,
en donde la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo en recipientes de reacción separados.
9. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 4, en donde la reacción de FT y la reacción de conversión se llevan a cabo de 230 a 350°C.
- 40 10. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 4,
en donde el metal es al menos un tipo de metal seleccionado del grupo que consiste en rutenio y cobalto.
11. El método para producir hidrocarburos según la Reivindicación 4, en donde la zeolita es ZSM-5.

