



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 983 530**

⑮ Int. Cl.:

B01J 29/85	(2006.01)	B01J 23/06	(2006.01)
B01J 29/50	(2006.01)	B01J 23/14	(2006.01)
B01J 29/56	(2006.01)	B01J 23/26	(2006.01)
B01J 29/58	(2006.01)	B01J 23/34	(2006.01)
B01J 29/70	(2006.01)	B01J 23/80	(2006.01)
B01J 29/72	(2006.01)	B01J 23/86	(2006.01)
B01J 29/78	(2006.01)	B01J 35/00	(2014.01)
B01J 29/80	(2006.01)		
C07C 1/04	(2006.01)		
B01J 23/00	(2006.01)		

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2018 PCT/US2018/055422**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19089206**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2018 E 18800790 (0)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 3703857**

⑮ Título: **Producción selectiva y estable de olefinas sobre un catalizador híbrido**

⑩ Prioridad:

30.10.2017 US 201762578749 P

⑮ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.10.2024

⑮ Titular/es:

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

⑮ Inventor/es:

KIRILIN, ALEXEY;
CHOJECKI, ADAM;
ANDREWS, KYLE C.;
SANTOS CASTRO, VERA P.;
SANDIKCI, AYSEGUL CIFTCI;
NIESKENS, DAVY L.S.;
GROENENDIJK, PETER E. y
MALEK, ANDRZEJ

⑮ Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 983 530 T3

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

DESCRIPCIÓN

Producción selectiva y estable de olefinas sobre un catalizador híbrido

5 **Antecedentes**

Campo

10 La presente memoria descriptiva se refiere generalmente a catalizadores híbridos que proporcionan una producción selectiva y estable de olefinas a partir de corrientes de alimentación que comprenden monóxido de carbono (CO) y mezclas de monóxido de carbono y dióxido de carbono (CO₂). Más específicamente, la presente memoria descriptiva se refiere a un catalizador híbrido que comprende un componente de síntesis de metanol y un tamiz molecular de SAPO-34 que proporciona una producción selectiva y estable de olefinas C₂ a C₅.

15 **Antecedentes técnicos**

Para una serie de aplicaciones industriales, un material de partida deseable es un hidrocarburo inferior, que incluye en particular olefinas C₂ a C₅ que se pueden usar para producir plásticos y diversas sustancias químicas aguas abajo. Estos materiales de olefina C₂ a C₅ pueden incluir etileno y/o propileno. Se ha desarrollado una variedad de 20 procedimientos de producción de estos hidrocarburos inferiores, incluyendo craqueo de petróleo y diversos procedimientos sintéticos.

25 Los procesos sintéticos para convertir el carbono de alimentación en productos deseados, tales como hidrocarburos, son conocidos. Algunos de estos procesos sintéticos comienzan con el uso de un catalizador híbrido. Se han explorado diferentes tipos de catalizadores, así como diferentes tipos de corrientes de alimentación y proporciones de componentes de corriente de alimentación. Por ejemplo, el artículo científico de KANG CHENG, et al: "Direct and Highly Selective Conversion of Synthesis Gas into Lower Olefins: Design of a Bifunctional Catalyst Combining Methanol Synthesis and Carbon-Carbon Coupling", ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL EDITION, vol. 55, n.º 15, de 9 de marzo de 2016, páginas 4725-4728, describe un proceso para preparar olefinas C₂ a C₅ a partir de gas de síntesis 30 en presencia de un catalizador híbrido que comprende una mezcla física de un catalizador de síntesis de metanol, que es un óxido binario de ZrO₂-ZnO preparado por coprecipitación, y SAPO-34. Sin embargo, muchos de estos procesos sintéticos tienen baja conversión de carbono y gran parte del carbono de alimentación no se convierte y sale del proceso en la misma forma que el carbono de alimentación, o el carbono de alimentación es convertido en CO₂.

35 En consecuencia, existe una necesidad de catalizadores que tengan una alta conversión de carbono de alimentación en productos deseados, tales como, por ejemplo, olefinas C₂ a C₅.

Resumen

40 Según una realización, un proceso para preparar olefinas C₂ a C₅ comprende: introducir una corriente de alimentación que comprende hidrógeno y al menos un componente que contiene carbono seleccionado del grupo que consiste en CO y mezclas de CO y CO₂ en una zona de reacción; poner en contacto la corriente de alimentación con un catalizador híbrido en la zona de reacción, en donde el catalizador híbrido comprende un componente de síntesis de metanol y 45 un componente ácido microporoso sólido que se selecciona de tamices moleculares que tienen acceso a poros formados por anillos de 8 átomos y que tienen un tipo de marco cristalino seleccionado del grupo que consiste en los siguientes tipos CHA, AEI, AFX, ERI, LTA, UFI, RTH y combinaciones de los mismos, correspondiendo los tipos de marco cristalino a la convención de nomenclatura de la Asociación Internacional de Zeolitas, en donde el componente de síntesis de metanol comprende un soporte de óxido de metal impregnado con un catalizador metálico, en donde el soporte de óxido de metal comprende titania, zirconia, hafnia o mezclas de las mismas, y el catalizador metálico 50 comprende zinc; y formar una corriente de producto que sale de la zona de reacción, en donde la corriente de producto comprende olefinas C₂ a C₅. Debe entenderse que, tal como se usa en la presente memoria, cuando se hace referencia a un catalizador de zinc, el zinc puede estar presente en forma de un óxido o puede estar presente en forma de un óxido parcialmente reducido.

55 Se expondrán características y ventajas adicionales en la descripción detallada que sigue, y en parte serán fácilmente evidentes para los expertos en la técnica a partir de esa descripción o se reconocerán poniendo en práctica las realizaciones descritas en la presente memoria, incluyendo la descripción detallada que sigue y las reivindicaciones.

60 Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada describen diversas realizaciones y pretenden proporcionar una visión general o marco para comprender la naturaleza y el carácter de la materia reivindicada.

Descripción detallada

65 Los catalizadores de metanol, tales como, por ejemplo, los óxidos de metal mezclados a granel de Cr-Zn, en combinación con el tamiz molecular de SAPO-34, constituyen un catalizador híbrido que puede convertir una corriente

de alimentación que contenga hidrocarburos, tal como, por ejemplo, gas de síntesis, en olefinas. Para los componentes de Cr-Zn con alta actividad (fracción atómica de Zn > 0,333, donde la fracción atómica de Zn se define como $Zn/(Zn+Cr)$), la selectividad hacia las olefinas disminuye con el tiempo, disminuyendo así la productividad general de las olefinas. En algunos casos, los catalizadores híbridos Cr-Zn (la fracción atómica de Zn es 0,333) de SAPO-34 tienen una producción de olefinas estable con el tiempo, pero la actividad global de estos catalizadores es baja. En la presente descripción se describen catalizadores híbridos que abordan las deficiencias anteriores, así como otras, de los catalizadores híbridos descritos anteriormente.

En algunas realizaciones un proceso para preparar olefinas C₂ a C₅ comprende: introducir una corriente de alimentación que comprende gas de hidrógeno y un gas que contenga carbono en una zona de reacción; poner en contacto la corriente de alimentación con un catalizador híbrido en la zona de reacción; y formar una corriente de producto que sale de la zona de reacción, en donde la corriente de producto comprende olefinas C₂ a C₅. El catalizador híbrido comprende un componente de síntesis de metanol y SAPO-34. El componente de síntesis de metanol comprende un soporte de óxido de metal impregnado con un catalizador metálico. El soporte de óxido de metal comprende titania, zirconia, hafnia o mezclas de las mismas, y el catalizador metálico comprende zinc.

En una o más realizaciones, un proceso para preparar hidrocarburos C₂ y C₃ comprende introducir una corriente de alimentación en una zona de reacción y poner en contacto la corriente de alimentación con un catalizador híbrido en la zona de reacción. La corriente de alimentación comprende gas de hidrógeno y un gas que contiene carbono. El gas que contiene carbono se selecciona entre monóxido de carbono (CO) y mezclas de monóxido de carbono y dióxido de carbono (CO₂). En la corriente de alimentación, el gas de H₂ puede estar presente en una cantidad del 10 por ciento en volumen (% en volumen) al 90 % en volumen, tal como del 30 % en volumen al 70 % en volumen, en función de los volúmenes combinados del gas de H₂ y el gas que contiene carbono. En algunas realizaciones, la corriente de alimentación puede ponerse en contacto con el catalizador híbrido en condiciones de reacción suficientes para formar una mezcla de productos, comprendiendo las condiciones de reacción una temperatura del reactor que varía de 300 °Celsius (°C) a 440 °C; una presión de al menos 1500 kilopascales, kPa (15 bar); y una velocidad horaria espacial del gas (GHSV, por sus siglas en inglés) de al menos 500 horas recíprocas (h⁻¹).

El catalizador híbrido comprende un componente de síntesis de metanol mezclado con un componente ácido microporoso sólido que se selecciona de tamices moleculares que tienen un acceso a poros formados por anillos de 8 átomos y que tienen un tipo de marco cristalino seleccionado del grupo que consiste en los siguientes tipos CHA, AEI, AFX, ERI, LTA, UFI, RTH y combinaciones de los mismos, correspondiendo los tipos de marco cristalino a la convención de nomenclatura de la Asociación Internacional de Zeolitas. Debe entenderse que, en las realizaciones, pueden usarse marcos cristalinos tanto de aluminosilicato como de silicoaluminofosfato. En determinadas realizaciones, el tamiz molecular puede ser silicoaluminofosfato SAPO-34 que tiene un tipo de marco cristalino CHA. El componente de síntesis de metanol comprende un soporte de óxido de metal impregnado con un catalizador metálico.

Como se describe en la presente memoria descriptiva, el componente de síntesis de metanol comprende un soporte de óxido de metal impregnado con un catalizador metálico. El soporte de óxido de metal, en algunas realizaciones, es un soporte de óxido de metal de gran área de superficie, tal como, por ejemplo, un soporte de óxido de metal que tiene un área de superficie mayor o igual a 20 m²/g, tal como mayor o igual a 30 m²/g, mayor o igual a 40 m²/g, mayor o igual a 50 m²/g, o mayor o igual a 80 m²/g. En una o más realizaciones, un soporte de óxido de metal de gran área de superficie, tal como, por ejemplo, un soporte de óxido de metal tiene un área de superficie desde mayor o igual a 20 m²/g hasta menor o igual a 300 m²/g, tal como desde mayor o igual a 30 m²/g hasta menor o igual a 300 m²/g, desde mayor o igual a 40 m²/g hasta menor o igual a 300 m²/g, desde mayor o igual a 50 m²/g hasta menor o igual a 300 m²/g, o desde mayor o igual a 80 m²/g hasta menor o igual a 300 m²/g. Los soportes de óxido de metal con una gran área de superficie, como se ha descrito anteriormente, permiten una carga suficiente del catalizador metálico sobre el soporte de óxido de metal.

Además de tener una gran área de superficie, el soporte de óxido de metal usado en una o más realizaciones tiene una composición seleccionada para mejorar el rendimiento del catalizador metálico cuando se usa el catalizador de síntesis de metanol y pasa tiempo en la corriente (es decir, se usa para formar productos de hidrocarburos a partir de la corriente de alimentación). El soporte de óxido de metal comprende, consiste esencialmente en, o consiste en un óxido de metal seleccionado entre dióxido de titanio (titania o TiO₂), dióxido de zirconio (zirconia o ZrO₂) o hafnia (HfO₂) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, el soporte de óxido de metal comprende titanía. La titanía puede, en algunas realizaciones, ser un polimorfo que contenga principalmente fase anatasa, fase rutilo, fase brookita o mezclas de las mismas. En algunas realizaciones, el soporte de óxido de metal comprende zirconia. La zirconia, en algunas realizaciones, puede tener una estructura cristalina de fase tetragonal o una estructura cristalina de fase monoclinica, una estructura cristalina cúbica o mezclas de las mismas. En una o más realizaciones, la zirconia se puede dopar con componentes tales como lantano (La), sulfato (SO₄), óxido de itrio (Y₂O₃), óxido de cerio (CeO₂), sílice (SiO₂), tungsteno (W) y mezclas de los mismos para estabilizar una fase monoclinica o tetragonal.

En una o más realizaciones, el soporte de óxido de metal puede comprender una mezcla de titanía y zirconia. En tales realizaciones, el soporte de óxido de metal puede comprender desde más del 0 % en peso (% en peso) hasta menos o igual al 100 % en peso de zirconia, tal como desde más o igual al 50 % en peso hasta menos o igual al 70 % en

peso de zirconia, o aproximadamente el 60 % en peso de zirconia. En consecuencia, en tales realizaciones, el soporte de óxido de metal puede comprender desde más o igual al 20 % en peso hasta menos o igual al 60 % en peso de titania, tal como desde más o igual al 30 % en peso hasta menos o igual al 50 % en peso de titania, o aproximadamente el 40 % en peso de titania.

5 Debe entenderse que la titania puede incluir trazas de impurezas en algunas realizaciones, sin dejar de denominarse, en la presente memoria, soporte de titania. Por ejemplo, un soporte de titania, tal como se describe en la presente memoria, puede incluir menos del 3 % en peso de azufre, menos del 5 % en peso de alúmina, menos del 5 % en peso de sílice, menos del 1 % en peso de óxido de hierro, menos del 1 % en peso de ácido clorhídrico y menos del 5 % en peso de calcio.

10 Como se ha descrito anteriormente, el componente de síntesis de metanol comprende un catalizador metálico impregnado sobre el soporte de óxido de metal. El catalizador metálico comprende, consiste esencialmente en, o consiste en zinc. Debe entenderse que, tal como se usa en la presente memoria, cuando se hace referencia a un catalizador de zinc, el zinc puede estar presente en forma de un óxido o puede estar presente en forma de un óxido parcialmente reducido. Además del zinc, se pueden incluir otros metales en el catalizador metálico. Por ejemplo, en una o más realizaciones, el catalizador metálico puede comprender un metal seleccionado entre cobre (Cu), cromo (Cr), manganeso (Mn), estaño (Sn), vanadio (V), hierro (Fe), escandio (Sc), itrio (Y), lantano (La), niobio (Nb), tántalo (Ta), manganeso (Mn), renio (Re), plata (Ag), oro (Au), cadmio (Cd), galio (Ga), indio (In), plomo (Pb), níquel (Ni), bismuto (Bi) y mezclas de los mismos, además de zinc. Debe entenderse que, como se ha descrito anteriormente, estos metales pueden estar presentes en el catalizador metálico como un metal, como un óxido de metal o como una mezcla de metal y óxido de metal. En algunas realizaciones, la fracción atómica de zinc en el catalizador metálico (donde la suma de todos los componentes del catalizador metálico es igual a uno (1,00)) es desde mayor o igual a 0,25 hasta menor o igual a 1,00, tal como desde mayor o igual a 0,33 hasta menor o igual a 0,75, desde mayor o igual a 0,40 hasta menor o igual a 0,60, o aproximadamente 0,50. En consecuencia, en tales realizaciones, la fracción atómica de la suma de los catalizadores metálicos restantes (es decir, los catalizadores metálicos distintos del zinc) es desde mayor o igual a 0,00 hasta menor o igual a 0,75, tal como desde mayor o igual a 0,25 hasta menor o igual a 0,66, desde mayor o igual a 0,40 hasta menor o igual a 0,60, o aproximadamente 0,50. En algunas realizaciones, el catalizador metálico es zinc (es decir, que tiene una fracción atómica de zinc con respecto a los catalizadores metálicos restantes de 1,00). Debe entenderse que los metales en el soporte de óxido de metal no se consideran en la fracción atómica de zinc en el catalizador metálico.

35 El catalizador metálico se deposita sobre un soporte de óxido de metal mediante impregnación. Por ejemplo, las técnicas comunes incluyen, aunque no de forma limitativa: impregnación con humedad incipiente, impregnación con exceso de solución seguida de la eliminación del disolvente (agua) por vacío y/o calentamiento (usando un instrumento de evaporación rotativo, por ejemplo), impregnación asistida por surfactantes. En algunas realizaciones, se puede formular una solución acuosa que comprenda los componentes del catalizador metálico, y la solución acuosa se pone en contacto con el material del soporte de óxido de metal. El componente del catalizador metálico (precursor) se puede añadir a la solución en cualquier forma adecuada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se introduce un nitrato del componente del catalizador metálico en la solución acuosa (es decir, se añaden nitrato de zinc (II), nitrato de cromo (III) y/o nitrato de manganeso (II) a una solución acuosa) y se pone en contacto con el soporte de óxido de metal. Otras sales catalizadoras metálicas comúnmente disponibles (precursores) que se pueden usar en algunas realizaciones incluyen: acetato, cloruro (y otros haluros), carbonato (si es soluble), formiato, triflato, etc. La solución acuosa que comprende el catalizador metálico se pone en contacto con el soporte de óxido de metal en tales condiciones (p.ej. concentración del catalizador metálico en la solución acuosa, temperatura, presión, agitación) y durante un tiempo tal que se consiga la carga deseada del catalizador metálico en el soporte de óxido de metal. Por ejemplo, en algunas realizaciones, se requiere una etapa de impregnación para alcanzar la carga deseada, mientras que en otra realización se requieren dos etapas de impregnación para alcanzar la carga deseada. Debe entenderse que el proceso para impregnar el soporte de óxido de metal con el catalizador metálico no está limitado y puede seleccionarse para lograr la carga deseada.

50 En una o más realizaciones, la carga del catalizador metálico, que se mide por 100 mg de soporte de óxido de metal, es desde mayor o igual a 0,8 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal hasta menor o igual a 50,0 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal, tal como desde mayor o igual a 4,0 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal hasta menor o igual a 40,0 mg de metal catalítico/100 mg de soporte de óxido de metal, desde mayor o igual a 10,0 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal hasta menor o igual a 30,0 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal, o desde mayor o igual a 15,0 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal hasta menor o igual a 20 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal.

60 Después de impregnar el soporte de óxido de metal con el precursor de catalizador metálico, el soporte de óxido de metal impregnado puede tratarse térmicamente a temperatura elevada. El tratamiento se puede llevar a cabo en atmósferas variadas: aire, atmósfera inerte (nitrógeno) o atmósfera reductora (hidrógeno, gas de síntesis). En una o más realizaciones, el soporte de óxido de metal impregnado se calcina en aire a una temperatura inferior a 800 °C, tal como a una temperatura dentro de un intervalo de más o igual a 300 °C a menos de 750 °C, de más o igual a 350 °C a menos o igual a 600 °C, de más o igual a 375 °C a menos o igual a 500 °C, o aproximadamente 400 °C.

En algunas realizaciones, se pueden añadir uno o más promotores al soporte de óxido de metal además de los componentes del catalizador metálico. Los promotores añadidos al soporte de óxido de metal no contienen metal y no contribuyen a la fracción atómica del catalizador metálico descrito anteriormente en la presente memoria. El uno o más promotores pueden incluir, en algunas realizaciones, un elemento seleccionado del grupo que consiste en

- 5 sulfatos, azufre, metales alcalinotérreos (tales como, por ejemplo, calcio y magnesio y otros elementos alcalinotérreos), fosfatos, boro, haluros (tales como, por ejemplo, cloro y flúor), metales alcalinos (tales como, por ejemplo, potasio y sodio) y mezclas de los mismos. En algunas realizaciones, los promotores pueden incluir un miembro del grupo que consiste en silicio (Si), germanio (Ge), arsénico (As), antimonio (Sb), selenio (Se), carbono (C) y mezclas de los mismos. El uno o más promotores se añaden como una proporción molar del zinc presente en el catalizador metálico.
- 10 En algunas realizaciones, el uno o más promotores se añaden en una cantidad desde más o igual a 1 mol de promotor/100 mol de zinc hasta menos de 50 mol de promotor/100 mol de zinc, tal como desde más o igual a 10 mol de promotor/100 mol de zinc hasta menos de o igual a 15 mol de promotor/100 mol de zinc. El uno o más promotores se añaden al soporte de óxido de metal poniendo en contacto una solución que comprenda el uno o más promotores con un soporte de óxido de metal. Esto se puede hacer mediante cualquier método adecuado y con cualquier solución adecuada. También debe entenderse que el soporte de óxido de metal puede impregnarse con el uno o más promotores simultáneamente con el catalizador metálico, o el soporte de óxido de metal puede impregnarse con el uno o más promotores antes o después de que el soporte de óxido de metal se impregne con el catalizador metálico.

- 15 20 El componente de síntesis de metanol y el tamiz molecular están, en una o más realizaciones, presentes en una zona de reacción, en una relación peso/peso (p/p) (componente de síntesis de metanol:tamiz molecular) que varía desde más o igual a 0,1:1 hasta menos o igual a 10:1, tal como desde más o igual a 0,5:1 hasta menos o igual a 9:1.

- 25 En una o más realizaciones, el catalizador híbrido comprende, consiste esencialmente en o consiste en un soporte de óxido de metal de titania, un catalizador metálico de zinc y un tamiz molecular de SAPO-34. En tales realizaciones, la relación atómica (at/at) de zinc a titania (Zn/Ti) es desde mayor o igual a 0,01 hasta menor o igual a 0,61, tal como desde mayor o igual a 0,02 hasta menor o igual a 0,40, desde mayor o igual a 0,03 hasta menor o igual a 0,35, desde mayor o igual a 0,04 hasta menor o igual a 0,30, desde mayor o igual a 0,05 hasta menor o igual a 0,25, o desde mayor o igual a 0,06 hasta menor o igual a 0,20. En otras realizaciones, la relación atómica de zinc a titania es desde mayor o igual a 0,01 hasta menor o igual a 0,10, tal como desde mayor o igual a 0,02 hasta menor o igual a 0,09, desde mayor o igual a 0,03 hasta menor o igual a 0,08, o desde mayor o igual a 0,04 hasta menor o igual a 0,07.

- 30 35 En algunas realizaciones, el catalizador híbrido comprende, consiste esencialmente en o consiste en un soporte de óxido de metal de zirconia, un catalizador metálico de zinc y un tamiz molecular de SAPO-34. En tales realizaciones, la relación atómica de zinc a zirconia (Zn/Zr) es desde mayor o igual a 0,01 hasta menor o igual a 0,94, tal como desde mayor o igual a 0,04 hasta menor o igual a 0,08, o aproximadamente 0,06.

- 40 45 El uso de un catalizador híbrido como se ha descrito anteriormente proporciona una serie de ventajas sobre los catalizadores híbridos descritos en otras publicaciones. En particular, las composiciones híbridas descritas en la presente memoria proporcionan una combinación de conversión de monóxido de carbono mejorada, rendimiento de carbono mejorado de olefinas C₂ a C₅ y productividad integral mejorada; cada uno de los cuales se describirá con más detalle a continuación.

- 50 55 La conversión de monóxido de carbono (X_{CO}) se define en la presente memoria como un porcentaje de carbono en todos los hidrocarburos producidos en la zona de reacción con respecto a la cantidad total de carbono liberado de la zona de reacción. La conversión de monóxido de carbono se mide como un promedio de todos los puntos de datos durante un tiempo en la corriente en el intervalo de 20 a 40 horas. La fórmula para calcular la conversión de monóxido de carbono es la siguiente en la Ecuación 1:

$$X_{CO} = \frac{C_{prod}}{C_{total}} \times 100 \quad (1)$$

- 50 55 En la Ecuación 1, X_{CO} es la conversión de monóxido de carbono, C_{prod} es la cantidad de carbono (% en mol) en los hidrocarburos producidos en la zona de reacción, y C_{total} es la cantidad total de carbono que sale de la zona de reacción. En algunas realizaciones, la conversión de monóxido de carbono, % en mol, es mayor o igual al 15 %, tal como mayor o igual al 18 %, mayor o igual al 20 %, mayor o igual al 22 %, mayor o igual al 24 %, mayor o igual al 26 %, mayor o igual al 28 %, mayor o igual al 30 %, mayor o igual al 32 %, mayor o igual al 34 %, mayor o igual al 36 %, mayor o igual al 38 %, o mayor o igual al 40 %. La conversión de monóxido de carbono para cada uno de los intervalos anteriores puede, en algunas realizaciones, ser inferior o igual al 100 %.

- 60 La selectividad de carbono del producto i se calcula de la siguiente manera:

$$S_i = \frac{c_i}{c_{prod}} \times 100 \quad (2)$$

donde C_{prod} es la cantidad de carbono (% en mol) en los productos que contienen carbono producidos en la zona de reacción, y C_i es la cantidad total de carbono que sale del producto i . Para simplificar, el CO_2 también se considera producto cuando el gas de síntesis contiene solo monóxido de carbono e hidrógeno.

- 5 El rendimiento en olefinas, el rendimiento en parafinas o el rendimiento en metano (Y_i) se pueden calcular de la siguiente manera:

$$Y_i = X_{CO}/100 \times S_i \quad (3)$$

- 10 La conversión, las selectividades y los rendimientos se calcularon como un valor medio utilizando un intervalo de tiempo en la corriente de 20-40 horas. La Ecuación 3 muestra cómo calcular el rendimiento de carbono en olefinas, parafinas o metano. En algunas realizaciones, el rendimiento en olefinas C2 a C5 (% en mol) es mayor o igual al 3,6 %, mayor o igual al 6,0 %, mayor o igual al 8,0 %, mayor o igual al 10,0 %, mayor o igual al 12,0 %, o mayor o igual al 14,0 %. El rendimiento en olefinas C2 a C5 para cada uno de los intervalos anteriores puede, en algunas realizaciones, 15 ser inferior o igual al 100,0 %.

La productividad del catalizador híbrido es la cantidad de olefinas C₂ a C₅ producidas en comparación con la cantidad de catalizador usada para formar las olefinas C₂ a C₅. La productividad se puede medir usando la siguiente Ecuación 4:

$$P_{olefinas} = \frac{F \times 60 \times f}{V_m \times V_{cat}/1000} \times \frac{X_{CO}}{100} \times \sum_{i=2}^5 \frac{S_{Mi} \times M_i}{100} \quad (4)$$

- 20 En la Ecuación 4, $P_{olefinas}$ es la productividad, f es la fracción volumétrica del CO en el gas de síntesis, F es el flujo total del gas de síntesis a través de un lecho catalítico (cm³/min a STP (temperatura y presión estándar)), V_m es el volumen molar de gas en condiciones normales (22400 cm³/mol), V_{cat} es el volumen del catalizador, incluidos el espacio vacío interpartícula o el volumen del lecho del reactor (cm³), X_{CO} es la conversión de monóxido de carbono, S_{Mi} es la 25 selectividad molar (calculada según la Ecuación 5) y M_i es un peso molecular del componente i [g/mol].

S_{Mi} se puede calcular de la siguiente manera:

$$S_{Mi} = \frac{v_i}{\sum_{i=1}^k v_i} \times 100 \quad (5)$$

30 donde v_i es el número de moles del producto i producido en la zona de reacción y $\sum_{i=1}^k v_i$ - suma de los moles de los productos que contienen carbono i-k producidos en la zona de reacción (CO_2 , metano, parafinas C₂-C₅, olefinas C₂-C₅).

- 35 La productividad calculada por la Ecuación 4 es la productividad en cualquier momento dado durante el proceso de formación de olefinas C₂ a C₅ en la zona de reacción. Sin embargo, la productividad calculada usando la Ecuación 4 no indica la productividad del catalizador híbrido durante todo el tiempo en la corriente. Para evaluar la productividad del catalizador híbrido durante todo el tiempo en la corriente, se determina la productividad integral.
- 40 La productividad integral se determina usando una extrapolación lineal de una pluralidad de valores de productividad ($P_{olefinas}$). Se mide una pluralidad de valores $P_{olefinas}$ en varios momentos y se representan en un gráfico en el que el eje y es $P_{olefinas}$ y el eje x es el tiempo. Una vez que se representa gráficamente una pluralidad suficiente de valores de $P_{olefinas}$, se puede determinar una extrapolación lineal precisa de los valores de $P_{olefinas}$ donde la extrapolación lineal se extiende desde un tiempo igual a cero (0) hasta un tiempo en el que se alcanza un valor mínimo predeterminado de $P_{olefinas}$. El coeficiente $P_{pendiente}$ de extrapolación lineal se calculó utilizando datos de un intervalo de tiempo en la corriente de 20-100 h. Una vez completada la extrapolación lineal, la pendiente de la línea puede determinarse ajustando la extrapolación lineal a una función lineal proporcionada en la Ecuación 6 de la siguiente manera:
- 45

$$P_{olefinas} = P_{pendiente} \times t + P_0 \quad (6)$$

- 50 En la Ecuación 6, $P_{olefinas}$ es la productividad de las olefinas en un tiempo específico, $P_{pendiente}$ es la pendiente de la extrapolación lineal descrita anteriormente, t es el tiempo y P_0 es la productividad en un tiempo igual a 0. Usando la función lineal anterior, se puede calcular $P_{pendiente}$. Debe entenderse que un experto en la técnica es capaz de determinar cuándo se ha calculado un número suficiente de valores de $P_{olefinas}$ para obtener una extrapolación lineal precisa; un experto en la técnica podría realizar la extrapolación lineal y un experto en la técnica podría determinar la pendiente de la función lineal.

- 55 Una vez determinada $P_{pendiente}$, se puede determinar la productividad integral del catalizador híbrido. En primer lugar, se determina si $P_{pendiente}$ es mayor o igual a 0 ($P_{pendiente} \geq 0$). Si $P_{pendiente} \geq 0$, entonces se calcula la productividad integral utilizando la Ecuación 7 de la siguiente manera:

$$P_{int} = P_0 \times 1000 \quad (7)$$

En la Ecuación 7, P_{int} es la productividad integral y P_0 es la productividad en un tiempo igual a 0.

5 Sin embargo, si $P_{pendiente}$ es menor que 0 ($P_{pendiente} < 0$), entonces se determina la productividad integral calculando el tiempo en el que la productividad es igual a 0 ($t_{p=0}$). El valor de $t_{p=0}$ se puede calcular usando la Ecuación 8 de la siguiente manera:

$$t_{p=0} = \frac{-P_0}{P_{pendiente}} \quad (8)$$

10 Una vez que el valor de $t_{p=0}$ está determinado, se puede usar para calcular la productividad integral en los casos en los que $P_{pendiente}$ se calculó previamente como menor que 0. Si $t_{p=0}$ es menor que 1000 horas ($t_{p=0} < 1000$ h), la productividad integral (P_{int}) puede calcularse usando la Ecuación 9 de la siguiente manera:

$$P_{int} = P_0 \times \frac{t_{p=0}}{2} \quad (9)$$

15 Sin embargo, si $t_{p=0}$ es mayor o igual a 1000 horas ($t_{p=0} \geq 1000$ h), entonces P_{int} se puede calcular utilizando la Ecuación 10 de la siguiente manera:

$$P_{int} = \frac{P_0^2}{2 \times P_{pendiente}} \times (-1) - \frac{(P_0 + P_{pendiente} \times 1000)^2}{2 \times P_{pendiente}} \times (-1) \quad (10)$$

20 En algunas realizaciones, la productividad integral del catalizador híbrido (calculada para un intervalo de tiempo en la corriente de 1000 h) es mayor o igual a 2,5 kg de olefinas/litro (1) de catalizador, tal como mayor o igual a 2,7 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 3,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 3,5 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 4,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 4,5 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 5,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 5,5 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 6,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 6,5 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 7,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 7,5 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 8,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 10,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 12,0 kg olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 14,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 16,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 18,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 20,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 22,0 kg de olefinas/l de catalizador, mayor o igual a 24,0 kg de olefinas/l de catalizador, o mayor o igual a 26,0 kg de olefinas/l de catalizador. Debe entenderse que la productividad integral del catalizador híbrido solo está limitada por las condiciones y parámetros del proceso. Sin embargo, en algunas realizaciones, la productividad integral para cualquiera de los intervalos anteriores puede ser inferior o igual a 80,0 kg de olefinas/l de catalizador, tal como inferior o igual a 40,0 kg de olefinas/l de catalizador.

Ejemplos

Las realizaciones se aclararán adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

40 La preparación de los componentes de síntesis de metanol del catalizador híbrido se describirá primero para cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos.

Ejemplo 1

45 Se preparó una solución madre de nitrato de zinc en agua con una concentración de 2 mol/l. El soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g) se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh. El volumen de poros del soporte para la impregnación con humedad incipiente se determinó, con agua, en 0,57 ml/g. La carga total de zinc sobre el soporte era de 4 mg (como óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

50 Se preparó una solución para la impregnación que contenía zinc mezclando una alícuota de la solución madre de nitrato de Zn con agua desionizada en la proporción requerida para lograr la carga objetivo de zinc en el soporte. Posteriormente, se impregnaron 2 g del soporte con 1,14 ml de la solución con agitación continua. Se requirió una etapa de impregnación. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde temperatura ambiente (TA) hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h a 120 °C; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar para un tamaño de 60-80 mesh para eliminar las partículas finas.

Ejemplo 2

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que la carga total era de 10 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo 3

5 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que la carga total era de 40 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte, y para lograr la carga objetivo se requirieron 2 impregnaciones. El catalizador se secó entre impregnaciones durante 2 h a 120 °C en aire. Tras la segunda impregnación, el catalizador se secó, se calcinó y se liberó como en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

10 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de titania diferente (NORPRO, anatasa, ST31119, área de superficie determinada por el método BET de 40 m²/g, volumen de poros 0,43 ml/g). La carga total era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo 5

15 20 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de titania diferente (fase rutilo (pureza confirmada por XRD), área de superficie determinada por el método BET de alrededor de 100 m²/g, volumen de poros 0,50 ml/g). La carga total era de 5 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

Ejemplo 6

25 30 Se prepararon dos soluciones madre separadas: nitrato de cromo (III) en agua a una concentración de 2 mol/l, y nitrato de zinc (II) en agua a una concentración de 2 mol/l. Se tamizó un soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g) para un tamaño de 60-80 mesh. El volumen de poros del soporte para la impregnación se determinó, con agua, en 0,57 ml/g. La carga total de óxidos era de 4 mg de (Cr₂O₃+ZnO) por 100 mg de soporte. La relación atómica de Cr/Zn era de 4/10.

35 40 Se preparó la solución para la impregnación que contenía zinc y cromo mezclando alícuotas de las soluciones madre de nitrato de Zn y de nitrato de Cr con agua desionizada en la proporción requerida para lograr la carga objetivo de zinc y cromo sobre el soporte. Posteriormente, se impregnaron 2 g del soporte con 1,14 ml de la solución con agitación continua. Se requirió una etapa de impregnación. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h a 120 °C; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 500 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar para un tamaño de 60-80 mesh para eliminar las partículas finas.

Ejemplo 7

45 50 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 6, excepto que el Cr se reemplazó por Mn. La relación atómica de Mn/Zn objetivo era de 2/1 y la temperatura de calcinación era de 500 °C.

Ejemplo 8

55 60 Se prepararon dos soluciones madre: nitrato de zinc (II) en agua a una concentración de 2 mol/l y sulfato de amonio en agua a una concentración de 0,3 mol/l. Se tamizó un soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g) para un tamaño de 60-80 mesh. El volumen de poros para la impregnación se determinó experimentalmente, con agua, en 0,57 ml/g. La carga total de zinc era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte. La relación atómica de SO₄/Zn era de 15/100.

65 70 Se preparó la solución para la impregnación mezclando alícuotas de las soluciones madre de nitrato de Zn y sulfato de amonio con agua en la proporción requerida para lograr la carga objetivo de zinc y sulfato sobre el soporte. Posteriormente, se impregnaron 2 g del soporte con 1,14 ml de la solución con agitación continua. Se requirió una etapa de impregnación. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar para un tamaño de 60-80 mesh para eliminar las partículas finas.

Ejemplo 9

75 80 Se prepararon dos soluciones madre: nitrato de zinc (II) en agua a una concentración de 2 mol/l y sulfuro de amonio en agua a una concentración de 0,3 mol/l. Se tamizó un soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g) para un tamaño de 60-80 mesh. El volumen de poros para la impregnación se determinó experimentalmente, con agua, en 0,57 ml/g. La carga total de zinc era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte. La relación atómica de S/Zn era de 10/100.

5 Se preparó una solución para la impregnación que contenía zinc mezclando una alícuota de la solución madre de nitrato de Zn con agua desionizada en la proporción requerida para lograr la carga objetivo de zinc en el soporte. Por separado, se preparó una solución para la impregnación que contenía sulfuro de amonio mezclando una alícuota de la solución madre de sulfuro de amonio con agua en la proporción requerida para lograr la carga objetivo de sulfuro en el catalizador.

10 En primer lugar, se impregnaron 2 g del soporte con 1,14 ml de la solución de zinc. El material se secó durante 2 h a 120 °C. Posteriormente, el material se impregnó con 1,14 ml de la solución de sulfuro de amonio. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar para un tamaño de 60-80 mesh para eliminar las partículas finas.

15 Ejemplo 10

20 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte de titania era TI 1100 E (BASF, anatasa, área de superficie determinada según el método BET de 110 m²/g, conteniendo un 3 % en peso de Ca y un 2,2 % de S, volumen de poros 0,5 ml/g). La carga total era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

25 Ejemplo 11

30 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que el sulfato de amonio se reemplazó por hidrogenofosfato de amonio. La carga total de zinc era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte. La relación atómica de P/Zn era de 15/100.

35 Ejemplo 12

40 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que el sulfato de amonio se reemplazó por pentaborato de amonio (concentración de 0,1 mol/l). La carga total de zinc era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte. La relación atómica de B/Zn era de 15/100.

45 Ejemplo 13

50 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que el sulfato de amonio se reemplazó por cloruro de amonio. La carga total de zinc era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte. La relación atómica de Cl/Zn era de 5/100.

55 Ejemplo 14

60 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 8, excepto que el sulfato de amonio se reemplazó por nitrato de potasio. La carga total de zinc era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte. La relación atómica de K/Zn era de 10/100.

65 Ejemplo 15

70 Se preparó un catalizador de CuCrZn/TiO₂ mediante el método de impregnación con humedad incipiente. Se preparó una solución precursora que contenía Cu(NO₃)₂·3H₂O, Cr(NO₃)₂·9H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O para obtener cargas de Cu, Cr y Zn del 2,5, 2,5 y 5 % en peso, respectivamente. La carga total de óxidos de metal era de 15 mg por 100 mg de soporte. La solución precursora se impregnó en un soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120). Despues de secar durante una noche a 100 °C, el catalizador se calcinó en un horno estático a 400 °C durante 2 h.

75 Ejemplo 16

80 Se preparó un catalizador de CuZn/TiO₂ mediante el método de impregnación con humedad incipiente. Se preparó una solución precursora que contenía Cu(NO₃)₂·3H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O para obtener cargas de Cu y Zn del 5 % en peso cada una. La carga total de óxidos de metal era de 14,3 mg por 100 mg de soporte. La solución precursora se impregnó en un soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120). Despues de secar durante una noche a 100 °C, el catalizador se calcinó en un horno estático a 400 °C durante 2 h.

85 Ejemplo 17

90 Se preparó un catalizador de CrZn/TiO₂ mediante el método de impregnación con humedad incipiente. Se preparó una solución precursora que contenía Cr(NO₃)₂·9H₂O y Zn(NO₃)₂·6H₂O para obtener cargas de Cr y Zn del 5 % en peso cada una. La carga total de óxidos de metal era de 15,7 mg por 100 mg de soporte. La solución precursora se impregnó

en un soporte de titania (NORPRO, anatasa, ST61120). Despues de secar durante una noche a 100 °C, el catalizador se calcinó en un horno estático a 400 °C durante 2 h.

5 Ejemplo 18

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de zirconia (NORPRO, monoclínico, SZ39114, área de superficie determinada por el método BET de 50 m²/g, volumen de poros 0,44 ml/g) en lugar del soporte de titania. La carga total era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

10 Ejemplo 19

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de zirconia (NORPRO, tetragonal, SZ61152, área de superficie determinada por el método BET de 140 m²/g, volumen de poros 0,34 ml/g) en lugar del soporte de titania. La carga total era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

15 Ejemplo 20

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de una fase mixta de zirconia y titania (un 60 % en peso de ZrO₂ tetragonal - un 40 % en peso de TiO₂ anatasa) (NORPRO, SZ39140, área de superficie determinada por el método BET de 80 m²/g, volumen de poros 0,57 ml/g) en lugar del soporte de titania. La carga total era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

20 Ejemplo 21

25 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de zirconia dopada con La (que contenía un 6,5 % en peso de La₂O₃) (NORPRO, tetragonal, SZ61156, área de superficie determinada por el método BET de 120 m²/g, volumen de poros 0,40 ml/g) en lugar del soporte de titania. La carga total era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

30 Ejemplo 22

35 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que se usó un soporte de zirconia sulfatada (contiene 3,3 % en peso de SO₃, 2,7 % en peso de SiO₂) (NORPRO, tetragonal, SZ61192, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g, volumen de poros 0,39 ml/g) en lugar del soporte de titanio. La carga total era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

Ejemplo 23

40 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que la carga total era de 1 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo 24

45 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que los soportes eran de titania con un área de superficie de 285 m²/g (el volumen de poros determinado con agua DI es de 0,79 ml/g). La carga total era de 5,2 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo 25

50 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte era óxido de hafnio mesoporoso (hafnia, HfO₂) con un área de superficie de 32 m²/g (el volumen de poros determinado con agua DI es de 0,22 ml/g). La carga total era de 2,6 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

55 Tabla 1 - Composición de los Ejemplos 1-25

Ejemplo	M1	M2	M3	Fracción atómica M1	Fracción atómica M2	Fracción atómica M3	Carga total de óxidos por soporte, mg/100 mg de soporte	Promotor	Cantidad de promotor, mol/mol _{Zn}
1	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-
2	Zn	-	-	1	-	-	10	-	-
3	Zn	-	-	1	-	-	40	-	-
4	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-

Ejemplo	M1	M2	M3	Fracción atómica M1	Fracción atómica M2	Fracción atómica M3	Carga total de óxidos por soporte, mg/100 mg de soporte	Promotor	Cantidad de promotor, mol/mol _{Zn}
5	Zn	-	-	1	-	-	5	-	-
6	Zn	Cr	-	0,7143	0,2857	-	4	-	-
7	Zn	Mn	-	0,3333	0,6667	-	4	-	-
8	Zn	-	-	1	-	-	4	SO ₄	15
9	Zn	-	-	1	-	-	4	s	10
10	Zn	-	-	1	-	-	4	Ca, S*	-
11	Zn	-	-	1	-	-	4	PO,	15
12	Zn	-	-	1	-	-	4	B	15
13	Zn	-	-	1	-	-	4	Cl	5
14	Zn	-	-	1	-	-	4	K	10
15	Cu	Cr	Zn	0,24	0,29	0,47	15	-	-
16	Cu	Zn	-	0,51	0,49	-	14,3	-	-
17	Zn	Cr	-	0,44	0,56	-	15,7	-	-
18	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-
19	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-
20	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-
21	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-
22	Zn	-	-	1	-	-	4	-	-
23	Zn	-	-	1	-	-	1	-	-
24	Zn	-	-	1	-	-	5,2	-	-
25	Zn			1			2,6		

* El soporte de TiO₂ contiene un 3 % en peso de Ca y un 2,2 % en peso de S
 ** Un 60 % en peso de ZrO₂ (tetragonal) y un 40 % en peso de TiO₂ (anatasa)

Tabla 1 – continuación

Ejemplo	Soporte	Fase del soporte	Área de superficie del soporte, m ² /g	mmol/g de soporte M1	mmol/g de soporte M2	mmol/g de soporte M3	at/at Zn/Ti	at/at Zn/ Zr	T de calc. °C
1	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400
2	titania	Anatasa	130	1,223	-	-	0,0977	-	400
3	titania	Anatasa	130	4,894	-	-	0,3909	-	400
4	titania	Anatasa	40	0,489	-	-	0,0391	-	400
5	titania	Rutilo	100	0,612	-	-	0,0488	-	400
6	titania	Anatasa	40	0,358	0,143	-	0,0286	-	500
7	titania	Anatasa	130	0,221	0,442	-	0,0176	-	400
8	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400
9	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400

Ejemplo	Soporte	Fase del soporte	Área de superficie del soporte, m ² /g	mmol/g de soporte M1	mmol/g de soporte M2	mmol/g de soporte M3	at/at Zn/Ti	at/at Zn/ Zr	T de calc. °C
10	titania	Anatasa	110	0,489	-	-	0,0391	-	400
11	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400
12	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400
13	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400
14	titania	Anatasa	130	0,489	-	-	0,0391	-	400
15	titania	Anatasa	130	0,437	0,534	0,849	0,0679	-	400
16	titania	Anatasa	130	0,875	0,849	-	0,0679	-	400
17	titania	Anatasa	130	0,849	1,068	-	0,0679	-	400
18	zirconia	monoclínica	50	0,489	-	-	-	0,06	400
19	zirconia	tetragonal	140	0,489	-	-	-	0,06	400
20	zirconia-titania* *	Tetragonal anatasa	80	0,489	-	-	0,0976	0,1	400
21	zirconia	tetragonal dopada con La	120	0,489	-	-	-	0,06	400
22	zirconia	tetragonal sulfatada	130	0,489	-	-	-	0,06	400
23	titania	Anatasa	130	0,098	-	-	0,01	-	400
24	titania	Anatasa	285	0,6357	-	-	0,05	-	400
25	Hafnia		32	0,32	-	-	-	-	400

* El soporte de TiO₂ contiene un 3 % en peso de Ca y un 2,2 % en peso de S
 ** Un 60 % en peso de ZrO₂ (tetragonal) y un 40 % en peso de TiO₂ (anatasa)

Ejemplo comparativo 1

5 Se usó el catalizador de síntesis de metanol de Cu HiFuel™ disponible comercialmente y fabricado por Johnson Matthey. El catalizador se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh.

Ejemplo comparativo 2

10 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 6, excepto que el soporte era sílice (Davidson 57, 290 m²/g, el volumen de poros se determinó en 1,2 ml/g). La carga total de óxidos era de 20 mg de (Cr₂O₃+ZnO) por 100 mg de soporte. La relación atómica de Cr/Zn era de 4/10, El material se calcinó en aire a 500 °C durante 4 h.

Ejemplo comparativo 3

15 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo comparativo 2, excepto que la relación atómica de Cr/Zn era de 2/1.

Ejemplo comparativo 4

20 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 6, excepto que el soporte era ceria (68 m²/g, el volumen de poros se determinó en 0,3 ml/g). La carga total de óxidos era de 4 mg de (Cr₂O₃+ZnO) por 100 mg de soporte. La relación atómica de Cr/Zn era de 4/10, El material se calcinó en aire a 500 °C durante 4 h.

Ejemplo comparativo 5

25 Se preparó de la misma manera que el Ejemplo comparativo 4, excepto que la relación atómica de Cr/Zn era de 2/1.

Ejemplo comparativo 6

En este ejemplo comparativo, el catalizador se preparó mediante el método de evaporación rotativa. Inicialmente, se colocaron 5 g de un soporte de titania (finos < tamaño de 80 mesh, NORPRO, anatasa, ST61120, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g, volumen de poros 0,57 ml/g) en un matraz de fondo redondo de 500 ml seguido de 57,35 ml de solución de nitrato de zinc 2 M en agua DI. El matraz se conectó a un evaporador rotativo y se colocó en el baño de agua (80 °C). La mezcla se hizo rotar al vacío durante 6 h hasta que se eliminó la mayor parte del agua y se formó una pasta muy viscosa. El resto del agua se eliminó al vacío en el horno de vacío (20 mbar, 80 °C) durante la noche. La mezcla preparada se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador en polvo se granuló, se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh. El análisis elemental (XRF) mostró que el material contiene un 41,7 % en peso de Zn y un 28,4 % en peso de Ti (resto - oxígeno). La carga total es de 110 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte (TiO₂).

Ejemplo comparativo 7

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que la carga total de zinc era de 20 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte. El catalizador se calcinó en aire a 800 °C durante 4 h.

Ejemplo comparativo 8

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el material se calcinó en aire a 1000 °C durante 4 h.

Ejemplo comparativo 9

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte de titania era rutilo (NORPRO, ST51122, área de superficie determinada por el método BET de 3 m²/g, volumen de poros 0,3 ml/g). La carga total de zinc era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte. El catalizador se calcinó en aire a 400 °C durante 4 h.

Ejemplo comparativo 10

Se preparó un catalizador a granel mediante la descomposición térmica de una mezcla de precursores. Se prepararon dos soluciones madre: nitrato de zinc en agua a una concentración de 0,5 mol/l y dihidróxido de bis(lactato amónico) de titanio (IV) a una concentración de 2,077 mol/l. La relación atómica de Ti/Zn objetivo era de 8/1.

Las dos soluciones madre se mezclaron en la proporción requerida para lograr una relación atómica de Ti/Zn de 8. Para ello, se mezcló 1 ml de solución madre de nitrato de zinc con 33,232 ml de solución de dihidróxido de bis(lactato amónico) de titanio (IV). Se añadió agua desionizada a la solución en un volumen igual a 1,6 veces el de la solución madre mezclada. La solución preparada se calentó a 90 °C con agitación constante (500 rpm) para evaporar el agua. Se obtuvo un material sólido. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se granuló, se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh.

Ejemplo comparativo 11

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo comparativo 10, excepto que la relación atómica de Ti/Zn era de 1/2.

Ejemplo comparativo 12

Se preparó un catalizador a granel mediante un método de coprecipitación. El nitrato de zinc era una fuente de zinc y el isopropóxido de titanio era una fuente de Ti. La relación atómica de Ti/Zn era de 1/1.

La solución de isopropóxido de titanio en isopropanol se preparó a una concentración de 0,984 mol/l (n.^o 1). La solución de nitrato de zinc en agua desionizada se preparó a una concentración de 2,0125 mol/l (n.^o 2). La solución de carbonato de amonio en agua desionizada se preparó a una concentración de 1,5 mol/l (n.^o 3).

A un vaso de precipitados de vidrio de 200 ml, se añadieron 60 ml de solución (n.^o 1). A temperatura ambiente y con agitación energética, se añadieron las soluciones (n.^o 2, 40 ml) y (n.^o 3, 30 ml) al vaso de precipitados. La suspensión blanca se formó inmediatamente y se agitó durante 1 h a temperatura ambiente. El material se separó por centrifugación, se secó y se calcinó en aire según las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se granuló, se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh.

Ejemplo comparativo 13

Se preparó un catalizador mediante un método de triturado con bolas. Se mezclaron polvo de óxido de zinc (693 mg, 852 mmol, área de superficie de 23 m²/g) y dióxido de titanio (297 mg, 3,71 mmol, NORPRO, anatasa, ST31119, área de superficie de 40 m²/g) para formar una mezcla física con una relación atómica de Ti/Zn de 1/2. El material preparado se sometió a un triturado con bolas (frecuencia 90/s) durante 16 h. El material preparado tenía una estructura de espinela de Zn₂TiO₄ (confirmada por XRD). El catalizador se granuló, se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh.

Ejemplo comparativo 14

Se adquirió titanato de zinc con la fórmula ZnTiO₃ (área de superficie de 12 m²/g) de un proveedor comercial (Sigma-Aldrich) y se usó tal como se recibió. El catalizador se granuló, se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh.

Ejemplo comparativo 15

Se preparó un catalizador mediante un método de coprecipitación. Se prepararon dos soluciones madre separadas: nitrato de zinc en agua desionizada con una concentración de 1 mol/l y dihidróxido de bis(lactato amónico) de titanio (IV) a una concentración de 2,077 mol/l. Se preparó una solución de carbonato de amonio en agua a una concentración de 1,6529 M y se usó como agente precipitante. La relación atómica de Ti/Zn en el catalizador era de 1/2.

La precipitación se llevó a cabo a 55 °C con agitación continua (500 rpm). Se añadió agua desionizada (10 ml) a un vial. Posteriormente, se añadieron gota a gota una solución de nitrato de zinc (11,54 ml) y una solución de dihidróxido bis(lactato amónico) de titanio (IV) (1,39 ml) desde dos embudos de dopaje diferentes mientras se añadía simultáneamente gota a gota la solución de carbonato de amonio para mantener el pH de la mezcla a 7,5 ± 0,1. El tiempo total de adición de la solución fue de 15 min. Posteriormente, la suspensión se envejeció a 55 °C durante 2 h, se filtró y se lavó con agua desionizada. El material preparado se secó y se calcinó en aire según las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se granuló, se trituró y se tamizó para un tamaño de 60-80 mesh.

Ejemplo comparativo 16

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte era óxido de estaño (IV) (el volumen de poros se determinó en 0,15 ml/g). La carga total de zinc era de 2 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 17

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte era óxido de magnesio (área de superficie determinada por el método BET de 12 m²/g, el volumen de poros se determinó en 0,5 ml/g). La carga total de zinc era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 18

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte era óxido de aluminio (NORPRO, gamma, SA6176, área de superficie determinada por el método BET de 250 m²/g, el volumen de poros se determinó en 1,06 ml/g). La carga total de zinc era de 4 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 19

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte era óxido de titanio (NORPRO, rutilo, ST51122, área de superficie determinada por el método BET de 3 m²/g, el volumen de poros se determinó en 0,38 ml/g). La carga total de zinc era de 1 mg (óxido de zinc) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 20

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el zinc se reemplazó por molibdeno. Se usó tetrahidrato de molibdato de amonio (VI) como fuente de Mo. Se preparó una solución madre con una concentración de 0,0714 mol/l. La carga total de molibdeno era de 3 mg (óxido de molibdeno (VI)) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 21

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el zinc se reemplazó por tungsteno. Se usó hidrato de metatungstato de amonio como fuente de W. Se preparó una solución madre con una concentración de 0,0417 mol/l. La carga total de tungsteno era de 3 mg de óxido de tungsteno (VI) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 22

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que el soporte de titania se reemplazó por un soporte de titania sulfatada (volumen de poro 0,57 ml/g).

El soporte de titania sulfatada se formó impregnando 1 g de soporte de óxido de titanio (NORPRO, anatasa, ST61120, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g, el volumen de poros se determinó en 0,57 ml/g, tamaño de 60-80 mesh) con 0,6 ml de H₂SO₄ 0,91 M en agua para lograr una carga de 5 mg de (SO₄) por 100 mg de soporte. El soporte impregnado se secó y se calcinó en aire según las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h.

Ejemplo comparativo 23

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo comparativo 22, excepto que el zinc se reemplazó por cobre. Se usó una solución de nitrato de cobre (II) como fuente de Cu (se usó una solución madre con una concentración de 2 mol/l).

La carga de Cu era de 4 mg de óxido de cobre (II) por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 24

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 1, excepto que la carga de zinc era de 0,5 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte.

Ejemplo comparativo 25

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 6, excepto que el soporte era sílice (NORPRO, SS61138, área de superficie determinada por el método BET de 250 m²/g, el volumen de poros se determinó en 1,2 ml/g); y el cromo se reemplazó por dihidróxido de bis(lactato amónico) de titanio (IV) con una concentración de 2,077 mol/l. La carga total de óxidos era de 16 mg de (TiO₂+ZnO) por 100 mg de soporte. La relación atómica de Ti/Zn era de 8/1.

Ejemplo comparativo 26

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo comparativo 25, excepto que la relación atómica de Ti/Zn era de 1/2.

Ejemplo comparativo 27

Se preparó de la misma manera que el Ejemplo 9, excepto que el sulfato de amonio se reemplazó por cloruro de amonio. La carga total de zinc era de 4 mg de óxido de zinc por 100 mg de soporte. La relación atómica de Cl/Zn era de 15/100.

Ejemplo comparativo 28

Como catalizador de síntesis de metanol se usó un catalizador de óxido de metal mixto de CuZnAl a granel (HiFuel™ R120) disponible comercialmente que tiene un contenido de Cu del 51 % en peso, un contenido de Zn del 20 % en peso y un contenido de Al del 5 % en peso.

Ejemplo comparativo 29

Se preparó un catalizador de Cu/CrZn depositando una solución de Cu(NO₃)₂·3H₂O sobre un catalizador de óxido de metal mixto de CrZn a granel siguiendo el método de impregnación con humedad incipiente. La carga total de Cu era del 10 % en peso.

Se preparó un catalizador de óxido de metal mixto de CrZn a granel siguiendo el método de coprecipitación. Con el objetivo de obtener una relación molar de Cr a Zn de 0,4:1, se añadieron cantidades apropiadas de Cr(NO₃)₃·9H₂O (16,1 g) y Zn(NO₃)₂·6H₂O (29,9 g) a 20 ml de agua destilada (H₂O) y se agitó hasta disolver completamente las sales.

Además, se preparó una solución 0,5 M de (NH₄)₂CO₃ como agente precipitante. Se añadieron las soluciones catiónicas (Cr³⁺/Zn²⁺) y aniónicas ((CO₃)²⁻) simultáneamente gota a gota a un vaso de precipitados agitado de H₂O destilada y se mantuvo a 7,0 ≤ pH ≤ 7,5 y T = 65 ± 5 °C. Los materiales coprecipitados se filtraron, se lavaron con agua destilada, se secaron en aire estático a 120 °C, y posteriormente se calcinaron a 600 °C durante 2 h.

Se preparó una solución de 1,0558 g de Cu(NO₃)₂·3H₂O en 2,25 ml de agua destilada (H₂O). Esta solución (2,25 ml) se usó para impregnar cobre en 2,5 g del catalizador de CrZn a granel. Tras la impregnación, la muestra se secó durante la noche a 120 °C y, a continuación, se calcinó en un horno estático a 400 °C durante 4 horas.

Ejemplo comparativo 30

Se preparó un catalizador de óxido de metal mixto de CrZn a granel con una relación molar de Cr a Zn de 0,4:1 siguiendo el método de coprecipitación como se describe en el Ejemplo comparativo 29.

Ejemplo comparativo 31

El óxido de zinc (1 g, tamaño de 60-80 mesh, área de superficie determinada por el método BET de 23 m²/g, volumen de poros 0,24 cm³/g), se impregnó con 0,24 ml de agua DI utilizando un método estándar de impregnación con humedad incipiente. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar para un tamaño de 60-80 mesh para eliminar las partículas finas.

Ejemplo comparativo 32

Se impregnó óxido de zinc (1,74 g, tamaño de 60-80 mesh, área de superficie determinada por el método BET de 23 m²/g, volumen de poros 0,24 cm³/g), con 0,42 ml de isopropóxido de titanio (IV) (IPA) utilizando un método estándar de impregnación con humedad incipiente. El material preparado se secó y calcinó usando las siguientes etapas: (1) calentamiento desde TA hasta 120 °C a 2 °C/min; (2) reposo durante 2 h; (3) calentamiento desde 120 °C hasta 400 °C a 2 °C/min; (4) reposo durante 4 h; y (5) enfriamiento a TA en 2 h. Tras la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar para un tamaño de 60-80 mesh para eliminar las partículas finas. El análisis elemental (XRF) mostró que el material contiene un 5,0 % en peso de Ti y un 73,5 % en peso de Zn (resto - oxígeno). La carga total era de 9 mg de TiO₂ por 100 mg de soporte (ZnO).

Ejemplo comparativo 33

Una mezcla de 55,7 mg (50 µl) de óxido de zinc (tamaño de 60-80 mesh, área de superficie determinada por el método BET de 23 m²/g) y 53,3 mg (100 µl) de TiO₂ (tamaño de 60-80 mesh, NORPRO ST61120, anatasa, área de superficie determinada por el método BET de 130 m²/g) produjo 150 µl de una mezcla física de ZnO y TiO₂.

Las composiciones de los componentes de síntesis de metanol proporcionadas en los Ejemplos 1-24 y los Ejemplos comparativos 1-33 se proporcionan en la Tabla 1 y la Tabla 2, respectivamente.

Tabla 2 Composición de los Ejemplos comparativos 1-33

Ejemplo comparativo	M1	M2	M3	M1, fracción at*	M2, fracción at	Carga total de óxido por soporte, mg/100 mg de soporte	Tipo	Soporte	Fase titania
1	Cu	Zn	Al	61,5	23,5	-	a granel	-	-
2	Zn	Cr	-	0,7143	0,2857	20	soportado	sílice	-
3	Zn	Cr	-	0,3334	0,6666	20	soportado	sílice	-
4	Zn	Cr	-	0,7143	0,2857	4	soportado	ceria	-
5	Zn	Cr	-	0,3334	0,6666	4	soportado	ceria	-
6	Zn	-	-	1	-	110	soportado	titania	Anatasa
7	Zn	-	-	1	-	10	soportado	titania	Anatasa
8	Zn	-	-	1	-	10	soportado	titania	Anatasa
9	Zn	-	-	1	-	4	soportado	titania	Rutilo
10	Zn	Ti	-	0,111	0,889	-	a granel	-	
11	Zn	Ti	-	0,667	0,333	-	a granel	-	
12	Zn	Ti	-	0,5	0,5	-	a granel	-	
13	Zn	Ti	-	0,667	0,333	-	a granel	-	
14	Zn	Ti	-	0,5	0,5	-	a granel	-	
15	Zn	Ti	-	0,667	0,333	-	a granel	-	
16	Zn	-	-	1	-	2	soportado	óxido de estaño	-
17	Zn	-	-	1	-	4	soportado	magnesia	-

Ejemplo comparativo	M1	M2	M3	M1, fracción at*	M2, fracción at	Carga total de óxido por soporte, mg/100 mg de soporte	Tipo	Soporte	Fase titania
18	Zn	-	-	1	-	4	soportado	alúmina	gamma
19	Zn	-	-	1	-	1	soportado	titania	Rutilo
20	Mo	-	-	1	-	3	soportado	titania	Anatasa
21	w	-	-	1	-	3	soportado	titania	Anatasa
22	Zn	-	-	1	-	4	soportado	titania sulfatada	Anatasa
23	Cu	-	-	1	-	4	soportado	titania sulfatada	Anatasa
24	Zn	-	-	1	-	0,5	soportado	titania	Anatasa
25	Zn	Ti	-	0,111	0,889	16	soportado	sílice	-
26	Zn	Ti	-	0,667	0,333	16	soportado	sílice	-
27	Zn	Cl	-	1	-	4	soportado	titania	Anatasa
28	Igual que en el Ejemplo comparativo 1								
29	Cu	-	-				soportado/a granel	Cr4Zn10	
30	Zn	Cr		0,7143	0,2857		a granel		
31	Zn	-	-				a granel		
32	Ti	-	-				soportado	óxido de zinc	
33	Zn	Ti	-	<u>0,505</u>	<u>0,495</u>		a granel		

* Para los cálculos de fracciones metálicas se tuvieron en cuenta las cargas metálicas, no los óxidos

Tabla 2 – continuación

Ejemplo comparativo	Área de superficie del soporte, m ² /g	mmol/g de soporte M1	mmol/g de soporte M2	at/at Zn/Ti	T de calcinación, °C
1	-	-	-	-	-
2	295	1,79	0,716	-	500
3	295	0,86	1,72	-	500
4	68	0,358	0,143	-	400
5	68	0,172	0,344	-	400
6	130	13,44	-	1,07	400
7	40	0,489	-	0,098	800
8	40	0,489	-	0,098	1000
9	3	0,489	-	0,0391	400
10	-	-	-	0,125	400
11	-	-	-	2	400
12	-	-	-	1	400
13	-	-	-	2	-
14	-	-	-	1	-

Ejemplo comparativo	Área de superficie del soporte, m ² /g	mmol/g de soporte M1	mmol/g de soporte M2	at/at Zn/Ti	T de calcinación, °C
15	-	-	-	2	400
16	n.d.	0,245	-	-	400
17	12	0,489	-	-	400
18	250	0,489	-	-	400
19	3	0,122	-	0,0098	400
20	130	0,208	-	-	400
21	130	0,129	-	-	400
22	130	0,489	-	0,0391	400
23	130	0,502	-	-	400
24	130	0,06	-	0,0049	400
25	250	0,22	1,78	0,125	400
26	250	1,33	0,653	2	400
27	130	0,489	0,073	0,0391	400
28					
29	-	1,74		-	400
30					400
31		-	-	-	400
32	23	1,12	-	10,9	400
33	-	-	-	1,02	-

* Para los cálculos de fracciones metálicas se tuvieron en cuenta las cargas metálicas, no los óxidos

Preparación del componente de síntesis de metanol con SAPO-34

- 5 Los componentes de síntesis de metanol preparados como se describe en los Ejemplos 1-14 y 18-25 y en los Ejemplos comparativos 1-27 y 31-33 se mezclaron con SAPO-34 (calcinado a 600 °C durante 4 h, tamaño de 60-80 mesh) volumétricamente en igual proporción 50/50 vol/vol. Para ello, se mezclaron 150 µl de un material con 150 µl de SAPO-34. La mezcla se agitó bien para garantizar una distribución equitativa de las partículas en la mezcla física.
- 10 Los materiales preparados como se describe en los Ejemplos 15-17 y los Ejemplos comparativos 28-30 se mezclaron con SAPO-34 (calcinado a 600 °C durante 4 h, tamaño de 40-80 mesh). Para los ensayos de rendimiento catalítico, se mezcló físicamente 1 gramo de componente catalizador de metanol con 0,5 gramos de catalizador SAPO-34 agitándolos juntos en una botella. Cada uno de los catalizadores tenía un tamaño de partícula antes de mezclarlo dentro de un intervalo de 40 mesh (0,422 milímetros) a 80 mesh (0,178 milímetros).
- 15 Ensayo catalítico de los Ejemplos 1-14 y 18-25 o de los Ejemplos comparativos 1-27 y 31-33
- 20 Los ensayos en los catalizadores se realizaron en un microrreactor tubular de lecho fijo de acero inoxidable. La parte inferior del reactor de acero inoxidable se preparó con una frita metálica. La carga total del lecho híbrido era de 300 µl. Los productos se analizaron mediante cromatografía de gases. El análisis en línea de los componentes (N₂, H₂, He, CO, CO₂, alcanos C₁-C₅, olefinas C₂-C₅) se realizó periódicamente para controlar el progreso de la reacción. El equilibrio de masas en todos los experimentos fue del 95 %-100 % basado en el carbono. No se requirió ninguna etapa de activación antes de ensayar los catalizadores. Se usó el siguiente procedimiento para medir la actividad catalítica de la mezcla física híbrida en la conversión del gas de síntesis en olefinas ligeras:
- 25 1) flujo de N₂, 6 ml/min, presión ambiente, calentado desde 25 °C hasta 390 °C a 5 °C/min;
- 2) flujo de N₂, 6 ml/min, presurizado desde la presión ambiente hasta 2 MPa (20 bar), a 390 °C;
- 30 3) el N₂ cambió a gas de síntesis, un 60 % en volumen de H₂, un 30 % en volumen de CO, un 10 % en volumen de He, 6 ml/min, 2 MPa (20 bar), 390 °C;

- 4) gas de síntesis, 6 ml/min, 2 MPa (20 bar), 390 °C, lavado durante 1 hora;
- 5) 5) gas de síntesis reactivo, 6 ml/min, 2 MPa (20 bar), 390 °C, inicio del análisis por CG, definido como el tiempo en la corriente "cero";
- 6) la duración del ciclo fue de un tiempo de 70-100 h en la corriente; y
- 10 7) gas de síntesis a N₂, 6 ml/min, enfriamiento a temperatura ambiente, final del ciclo.

10 Ensayo catalítico de los Ejemplos 15-17 o de los Ejemplos comparativos 28-30

15 Los ensayos catalíticos se realizaron en un reactor tubular de lecho fijo. Los catalizadores mezclados físicamente se activaron en las condiciones indicadas en la Tabla 3. El sistema se purgó después con nitrógeno puro. Posteriormente, el sistema se calentó y presurizó a la temperatura y presión de reacción bajo un flujo continuo de nitrógeno. Se interrumpió el flujo de nitrógeno y se hicieron pasar ciertas cantidades de CO, H₂ y He sobre el catalizador para alcanzar la relación de alimentación y la velocidad espacial horaria en peso (WHSV, por sus siglas en inglés) como se indica en la Tabla 3.

20 Tabla 3: Condiciones de proceso aplicadas durante los ensayos de rendimiento catalítico

Ejemplos	Catalizador	Condiciones de activación	Temperatura de reacción (°C)	Presión de reacción (bar)	Relación de alimentación H ₂ /CO	Relación cat,	WHS V (h ⁻¹)
Ej, 15	CuCrZn/TiO ₂ + SAPO-34	300 °C, 1 MPa (10 bar), 6 h, H ₂ puro (100 ml/min)	400	5 (50)	3	2/1	1,4
Ej, 16	CuZn/TiO ₂ + SAPO-34	300 °C, 1 MPa (10 bar), 6 horas, H ₂ puro (100 ml/min)	400	5 (50)	3	2/1	1,4
Ej, 17	CrZn/TiO ₂ + SAPO-34	300 °C, 1 MPa (10 bar), 6 horas, H ₂ puro (100 ml/min)	400	5 (50)	3	2/1	1,4
Ej, c, 28	CuZnAl (a granel) + SAPO-34	270 °C, 1 MPa (10 bar), 6 horas, H ₂ puro (100 ml/min)	400	5 (50)	3	2/1	1,4
Ej, c, 29	Cu/CrZn + SAPO-34	400 °C, presión atmosférica 2 horas	400	5 (50)	3	2/1	1,4
		H ₂ : 22,5 ml/min, N ₂ : 11,25 ml/min					
Ej, c, 30	CrZn 0,4 (a granel) + SAPO-34	400 °C, presión atmosférica 2 horas H ₂ : 22,5 ml/min, N ₂ : 11,25 ml/min	400	50	3	2/1	1,4

25 Los datos catalíticos para los ejemplos y ejemplos comparativos se proporcionaron en la Tabla 4 y la Tabla 5, respectivamente.

Tabla 4 - Datos catalíticos para los Ejemplos 1-25

Ejemplo	Conversión, %	Rendimiento de olefinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de parafinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de metano, %	Selectividad respecto al CO ₂ , %	Productividad integral de olefinas, kg de olefinas/l cat
1	24,7	8,9	3,4	1,2	45,4	6,9
2	23,9	7,4	3,5	1,7	47,7	4,6

Ejemplo	Conversión, %	Rendimiento de olefinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de parafinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de metano, %	Selectividad respecto al CO ₂ , %	Productividad integral de olefinas, kg de olefinas/l cat
3	20,9	6,8	3,3	1,3	45,6	4,3
4	22,1	7,2	3,6	1,5	44,4	13,6
5	16,7	3,6	4,5	1,2	44,8	2,7
6	18,5	6,0	3,2	1,3	43,6	18,5
7	22,9	8,9	2,2	1,1	46,8	10,0
8	23,7	8,8	2,9	1,1	46,3	4,6
9	24,6	8,8	3,4	1,2	45,8	6,7
10	25,8	8,8	3,5	1,4	46,3	10,7
11	22,6	8,3	3,0	1,0	45,4	3,4
12	23,1	8,1	2,9	1,3	46,7	3,6
13	21,6	7,4	2,8	1,1	46,7	23,3
14	23,0	8,6	2,9	1,1	44,9	7,3
15	44,4	8,0	15,0	5,2	36,2	20,1
16	43,2	4,5	21,8	2,5	33,2	6,9
17	33,2	4,5	10,5	3,1	43,2	32,0
18	40,9	15,0	5,0	1,5	47,4	14,0
19	33,5	10,5	6,2	1,0	47,1	8,2
20	32,3	11,5	4,2	1,6	47,4	5,7
21	37,3	8,4	9,2	2,9	44,9	5,9
22	26,9	9,2	3,2	1,1	49,6	28,5
23	18,2	4,0	3,4	1,6	50	5,5
24	24,3	8,2	4,22	1,0	45	7,1
25	19,3	4,5	3,5	1,8	49,0	3,0

Tabla 5 - Datos catalíticos para los Ejemplos comparativos 1-33

Ejemplo comparativo	Conversión, %	Rendimiento de olefinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de parafinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de metano, %	Selectividad respecto al CO ₂ , %	Productividad integral de olefinas, kg de olefinas/l cat
1	58,3	0,0	27,9	2,9	47,0	0,0
2	6,7	0,0	1,8	2,1	42,0	0,0
3	5,8	0,2	1,4	2,4	36,5	0,2
4	9,2	0,4	3,9	0,7	46,6	0,1
5	9,1	1,5	2,5	0,7	48,2	0,4
6	18,2	4,6	4,0	1,3	44,8	2,0
7	3,2	0,2	0,6	1,0	40,7	0,3
8	1,9	0,3	0,3	0,6	36,7	0,7
9	7,0	0,3	1,7	2,1	40,9	0,1
10	8,7	1,6	2,5	1,4	37,2	0,4

Ejemplo comparativo	Conversión, %	Rendimiento de olefinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de parafinas C ₂ -C ₅ , %	Rendimiento de metano, %	Selectividad respecto al CO ₂ , %	Productividad integral de olefinas, kg de olefinas/l cat
11	14,1	0,2	5,0	2,6	43,6	0,1
12	24,2	0,3	11,2	2,2	43,4	0,2
13	12,4	0,7	5,4	1,0	42,8	0,2
14	14,3	0,4	7,1	1,0	41,2	1,2
15	14,4	0,5	7,0	0,9	42,3	0,3
16	4,9	0,2	1,2	1,2	46,2	0,0
17	8,0	0,3	1,7	2,2	46,6	0,1
18	10,9	1,4	2,8	1,3	51,3	2,4
19	3,4	0,1	1,0	0,7	44,7	0,1
20	22,5	0,1	5,9	5,6	48,6	0,1
21	2,2	0,2	0,4	0,6	45,2	0,4
22	14,8	1,8	4,1	1,7	49,2	2,5
23	1,4	0,1	0,2	0,5	49,2	0,1
24	3,5	0,4	0,6	0,7	49,2	1,1
25	7,1	1,3	1,8	0,7	45,8	1,4
26	5,0	0,3	1,7	0,8	42,9	0,1
27	15,9	5,3	2,4	0,8	46,7	1,7
28	81,0	0,0	49,5	2,5	35,7	0,0
29	69,0	0,0	37,1	4,9	39,1	0,0
30	64,0	1,0	33,5	5,0	38,3	1,3
31	20,8	4,9	4,4	1,3	48,6	1,7
32	16,6	1,7	5,5	1,5	47,3	0,7
33	11,4	2,2	2,2	1,3	50,0	2,9

Los Ejemplos 1-3 y el Ejemplo 23 muestran que un catalizador híbrido que contenga Zn soportado sobre un soporte de titania de gran área de superficie (130 m²/g, relación at/at Zn/Ti 0,01-0,39) como componente de síntesis de metanol tiene una alta actividad en la conversión del gas de síntesis en olefinas. Por lo tanto, los componentes de síntesis de metanol que contenían zinc y titanio (Zn-Ti) fueron activos en la activación del gas de síntesis y en la producción de compuestos oxigenados (metanol, éter dimetílico) que se convirtieron simultáneamente sobre SAPO-34 en olefinas de cadena corta. Los catalizadores de Zn-Ti también tienen una baja actividad de hidrogenación hacia las olefinas. Esta característica convierte a los materiales de Zn-Ti en componentes excelentes para catalizadores híbridos.

El Ejemplo 4 muestra que el zinc se puede depositar sobre la titania anatasa con un área de superficie moderada (40 m²/g).

El Ejemplo 5 muestra que el zinc puede depositarse en una fase rutilo de titania (rutilo al 100 %, área de superficie de alrededor de 100 m²/g). Sin embargo, el área de superficie es importante; compárese con los soportes de titania rutilo de baja área de superficie de los Ejemplos comparativos 9 y 19, que no tuvieron buena actividad.

El rendimiento de olefinas en el caso del zinc soportado sobre titania anatasa pura era mayor que para los componentes de síntesis de metanol soportados de rutilo anatasa; compárense el Ejemplo 1 y el Ejemplo 5.

Los Ejemplos 6 y 7 muestran que la adición de otros metales (Cr, Mn) a los componentes de síntesis de metanol de Zn/TiO₂ puede mejorar la productividad olefínica del catalizador híbrido; compárense el Ejemplo 1 (Zn/TiO₂), el Ejemplo 6 (Zn-Cr/TiO₂) y el Ejemplo 7 (Zn-Mn/TiO₂).

La adición de elementos no metálicos a los componentes de síntesis de metanol de Zn/TiO₂ puede mejorar el rendimiento del catalizador híbrido. Por ejemplo, el azufre (en forma de SO₄²⁻ (at/at S/Zn 15/100) en el Ejemplo 8 o el sulfuro S²⁻ (at/at S/Zn 10/100) en el Ejemplo 9; el fósforo PO₄³⁻ (at/at P/Zn 15/100) en el Ejemplo 11; el boro (at/at B/Zn 15/100) en el Ejemplo 12; los haluros (at/at cloruro Cl/Zn 5/100) en el Ejemplo 13; y los elementos alcalinos Potasio (at/at K/Zn 10/100) en el Ejemplo 14.

El Ejemplo 10 muestra que la deposición de zinc sobre la titania anatasa que contenía un 3 % en peso de Ca y un 2 % en peso de S dio como resultado un componente de síntesis de metanol activo y el catalizador híbrido tiene una alta actividad (conversión del 25,8 %) y un alto rendimiento de olefinas (8,8 %).

Los Ejemplos 15 y 16 demuestran que el Cu también se puede usar como elemento activo cuando se deposita sobre un soporte de TiO₂. Estos componentes de síntesis de metanol permanecen activos para la producción de olefinas incluso con una relación de alimentación de H₂/CO más alta de 3 y una presión total de 5 MPa (50 bar).

El Ejemplo 17 demuestra que el componente de síntesis de metanol soportado en TiO₂ en combinación con SAPO-34 era activo en la producción de olefinas incluso a una relación H₂/CO más alta de 3 y a una presión de 5 MPa (50 bar).

Los Ejemplos 18-22 muestran que el zinc también puede estar soportado sobre zirconia (ZrO₂) para formar un componente de síntesis de metanol activo y una combinación de este componente de síntesis de metanol con SAPO-34 da como resultado un catalizador híbrido muy activo que permite la producción de olefinas. Se puede usar zirconia tetragonal monoclinica como se muestra en los Ejemplos 18 y 19, respectivamente. El Ejemplo 20 muestra que también se puede usar una fase mixta de zirconia y titania como soporte para el zinc. Los Ejemplos 21 y 22 muestran que la zirconia con dopantes tales como La o sulfato también se puede usar como soporte.

El Ejemplo 24 muestra que la TiO₂ anatasa con un área de superficie > 130 m²/g también se puede usar como soporte para el Zn.

El Ejemplo comparativo 1 muestra un catalizador híbrido que se preparó usando un catalizador industrial de síntesis de metanol de Cu HiFuel™ y SAPO-34. Aunque una combinación de catalizador de síntesis de metanol de Cu con SAPO-34 da como resultado la producción de hidrocarburos con alta actividad, no se observaron olefinas en la mezcla de reacción.

Los Ejemplos comparativos 2-5, 16, 17, 18 muestran que la deposición de Zn (con o sin Cr) sobre otros soportes tales como sílice, ceria, óxido de estaño, magnesia o alúmina da como resultado componentes de síntesis de metanol que tienen menor actividad y/o producción de olefinas que los sistemas soportados de titania o zirconia (véanse los Ejemplos 1-22). Los Ejemplos comparativos 25 y 26 muestran que la deposición de Zn-Ti mediante coimpregnación sobre sílice no da como resultado un buen rendimiento catalítico.

El Ejemplo comparativo 6 muestra que una carga de Zn demasiado alta sobre titania da como resultado un rendimiento inferior del componente de síntesis de metanol con respecto a la productividad de olefinas; compárense el Ejemplo 1 y el Ejemplo comparativo 6.

El Ejemplo comparativo 24 muestra que la relación at/at Zn/Ti puede, en algunas realizaciones, ser >0,0049, y el Ejemplo comparativo 6 muestra que la relación at/at Zn/Ti puede, en algunas realizaciones, ser <1,07 para formar un material activo con alta actividad catalítica y productividad de olefinas.

Los Ejemplos comparativos 7 y 8 muestran que la temperatura de calcinación tiene un efecto sobre el rendimiento del componente de síntesis de metanol. La calcinación de Zn/TiO₂ a 800 °C o 1000 °C da como resultado una baja actividad del componente de síntesis de metanol en la mezcla híbrida en comparación con la calcinación a 400 °C; compárense el Ejemplo 1 con el Ejemplo comparativo 7 y el Ejemplo comparativo 8.

La fase titania en el componente de síntesis de metanol de Zn-Ti desempeña un papel en el rendimiento de los catalizadores híbridos. Los Ejemplos 1-4 demuestran que la titania anatasa era ventajosa en comparación con la rutilo anatasa en fase mixta (véase el Ejemplo 5). La titania enriquecida con rutilo, así como el rutilo puro, eran soportes menos activos para el zinc (véanse los Ejemplos comparativos 9 y 19).

Los Ejemplos comparativos 10-15 muestran que el componente de síntesis de metanol de Zn-Ti a granel en combinación con SAPO-34 tiene un rendimiento inferior en comparación con los sistemas de Zn-Ti soportados (véanse los Ejemplos 1-17).

Los Ejemplos comparativos 20 y 21 muestran que la deposición de elementos tales como Mo o W sobre la titania anatasa no da como resultado un componente de síntesis de metanol que tenga una alta actividad y productividad de olefinas en la mezcla híbrida con SAPO-34.

Los Ejemplos comparativos 22-23 muestran que la deposición del 4 % en peso de SO_4 sobre titania usando titania sulfatada como soporte para el zinc o cobre da como resultado un componente de síntesis de metanol con bajo rendimiento.

- 5 El Ejemplo comparativo 27 muestra que el Cl tiene un efecto perjudicial en el rendimiento del catalizador cuando la relación de Zn/Cl era < 20 (véase el Ejemplo Comparativo 27 donde $\text{Zn}/\text{Cl} = 6,7$, mientras que en el Ejemplo 13 $\text{Zn}/\text{Cl} = 20$).
- 10 El Ejemplo comparativo 31 muestra que el ZnO en combinación con SAPO-34 no tiene el mismo rendimiento que el Zn/TiO_2 o el Zn/ZrO_2 (véanse el Ejemplo 1 y el Ejemplo 18).
- 15 El Ejemplo comparativo 32 muestra que la impregnación inversa de ZnO con Ti da como resultado un componente de síntesis de metanol que tiene baja actividad (conversión del 16,6 %) y baja productividad de olefinas (0,7 kg de olefina/l cat).
- El Ejemplo comparativo 33 muestra que una mezcla física de ZnO y TiO_2 no tiene el mismo rendimiento que el Zn impregnado sobre un soporte de titania (véase el Ejemplo 1).

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar olefinas C₂ a C₅ que comprende:
introducir una corriente de alimentación que comprende hidrógeno y al menos un componente que contiene carbono seleccionado del grupo que consiste en CO y mezclas de CO y CO₂ en una zona de reacción;
poner en contacto la corriente de alimentación con un catalizador híbrido en la zona de reacción, en donde el catalizador híbrido comprende un componente de síntesis de metanol y un componente ácido microporoso sólido que se selecciona de tamices moleculares que tienen acceso a poros formados por anillos de 8 átomos y que tienen un tipo de marco cristalino seleccionado del grupo que consiste en los siguientes tipos CHA, AEI, AFX, ERI, LTA, UFI, RTH y combinaciones de los mismos, correspondiendo los tipos de marco cristalino a la convención de nomenclatura de la Asociación Internacional de Zeolitas, en donde el componente de síntesis de metanol comprende un soporte de óxido de metal impregnado con un catalizador metálico, en donde el soporte de óxido de metal comprende titania, zirconia, hafnia o mezclas de las mismas, y el catalizador metálico comprende zinc; y formar una corriente de producto que sale de la zona de reacción, en donde la corriente de producto comprende olefinas C₂ a C₅.
2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el área de superficie del soporte de óxido de metal es mayor o igual a 20 m²/g determinada por el método BET.
3. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en donde el soporte de óxido de metal comprende titania o una mezcla de titania y zirconia.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente ácido microporoso sólido es SAPO-34.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el catalizador metálico comprende además cobre, cromo, manganeso y mezclas de los mismos.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde una carga del catalizador metálico, medida por 100 mg de soporte de óxido de metal, es desde mayor o igual a 0,8 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal hasta menor o igual a 50,0 mg de catalizador metálico/100 mg de soporte de óxido de metal.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el soporte de óxido de metal comprende titania y una relación atómica (at/at) de zinc a titania (Zn/Ti) es desde mayor o igual a 0,01 hasta menor o igual a 0,61, o
el soporte de óxido de metal comprende zirconia y una relación atómica (at/at) de zinc a zirconia (Zn/Zr) es desde mayor o igual a 0,01 hasta menor o igual a 0,94.