



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 331 517**

51 Int. Cl.:
C10G 2/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03810426 .1**

96 Fecha de presentación : **30.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1558701**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.08.2005**

54 Título: **Procedimiento de Fischer-Tropsch que usa un catalizador de Fischer-Tropsch y un catalizador que contiene zeolita.**

30 Prioridad: **05.11.2002 EP 02079646**
19.11.2002 US 427408 P

73 Titular/es: **Albemarle Netherlands B.V.**
Barchman Wuytierslaan 10
3818 LH Amersfoort, NL

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.01.2010

72 Inventor/es: **Steenwinkel, Edgar, Evert;**
Spee, Marieke, Paulyne, Renate;
Verlaan, Johannes, Petrus, Jozef y
Vogt, Eelco, Titus, Carel

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.01.2010

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 331 517 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de Fischer-Tropsch que usa un catalizador de Fischer-Tropsch y un catalizador que contiene zeolita.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de Fischer-Tropsch para la conversión de monóxido de carbono e hidrógeno en mezclas de hidrocarburos C_5^+ usando un catalizador de Fischer-Tropsch y un catalizador que contiene zeolita.

El procedimiento de Fischer-Tropsch comprende generalmente las siguientes etapas de procedimiento.

10 La primera etapa implica hacer reaccionar una fuente de carbono (tal como carbón o gas natural) con una fuente de oxígeno (tal como vapor de agua, aire u oxígeno) para formar una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno, denominada habitualmente gas de síntesis.

15 La segunda etapa implica poner en contacto el monóxido de carbono e hidrógeno con un catalizador de Fischer-Tropsch conduciendo a hidrocarburos y agua. Dependiendo de las condiciones de procedimiento y el catalizador usado, la naturaleza de los hidrocarburos y la longitud de cadena pueden variar. Los productos principales de la reacción de Fischer-Tropsch son parafinas y olefinas lineales y agua, pero pueden producirse una isomerización limitada y la inclusión de heteroátomos tales como oxígeno. Los catalizadores aplicados generalmente para esta segunda etapa son catalizadores que contienen hierro y/o cobalto. Con el fin de potenciar la isomerización durante esta segunda etapa, puede añadirse un cocatalizador.

20 La tercera etapa implica la isomerización de los hidrocarburos formados en la segunda etapa para producir productos más valiosos. Por ejemplo, las cadenas más largas en el producto pueden someterse a craqueo para formar productos en la gama del diésel o la gasolina, y pueden isomerizarse parafinas lineales para mejorar las propiedades del producto de diésel tales como el punto de enturbiamiento y el punto de fluidez. Generalmente se usan catalizadores de hidrotratamiento adaptados para esta tercera etapa.

30 El documento US 5.928.980 da a conocer el uso (en la segunda etapa del procedimiento de Fischer-Tropsch) de un catalizador de craqueo catalítico fluido (FCC, *fluid catalytic cracking*) gastado impregnado con un metal del grupo VIII, preferiblemente cobalto y/o hierro. Esta composición de catalizador se prepara impregnando el catalizador de FCC gastado con una sal de metal, calcinando el catalizador de FCC impregnado para obtener un óxido metálico soportado y reduciendo el óxido de metal para dar el metal en una atmósfera de gas reductora. El metal impregnado sirve como catalizador de Fischer-Tropsch.

35 La preparación de esta composición de catalizador de la técnica anterior requiere un procedimiento engorroso (que implica las etapas de impregnación, calcinación y reducción). Es por tanto un objeto de la presente invención proporcionar un procedimiento para la conversión de monóxido de carbono e hidrógeno en mezclas de hidrocarburos C_5^+ usando un sistema de un catalizador de Fischer-Tropsch y un catalizador de FCC, sistema que es más fácil de preparar.

40 Un segundo objeto es proporcionar un procedimiento usando un sistema de catalizadores que puede usarse de una manera más flexible según sea necesario.

45 Un tercer objeto es proporcionar un sistema de catalizador económico.

50 La técnica anterior sólo da a conocer el uso de catalizador de FCC gastado en un procedimiento de Fischer-Tropsch. Es un cuarto objeto de la presente invención ampliar el alcance del catalizador de FCC que va a usarse en procedimientos de Fischer-Tropsch usando también otros tipos de catalizadores de FCC. El documento US-A-4 906 671 describe un procedimiento para producir diésel a partir de hidrógeno y óxidos de carbono usando un sistema de catalizadores que comprende un catalizador de FCC y un catalizador de FT.

55 El documento US3254023, ejemplo 6 trata de un procedimiento en el que se utiliza una síntesis de tipo Fischer-Tropsch como reacción de adición exotérmica, sirviendo el calor derivado de la misma para efectuar una reacción de deshidratación endotérmica. Se trata una deshidratación de isobutanol para dar isobutileno catalizada por una zeolita Y sintética. Las reacciones se llevan a cabo a presión atmosférica.

Según la invención se proporciona un procedimiento según la reivindicación 1.

60 El procedimiento según la invención usa partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido. Por tanto, la composición de catalizadores según la presente invención puede prepararse simplemente mezclando partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y partículas de catalizador de FCC existentes. Su preparación no requiere etapas de impregnación no deseadas desde el punto de vista industrial.

65 En una realización, las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y las partículas de catalizador de FCC pueden usarse en forma de cuerpos conformados en los que ambas partículas están incrustadas. Ejemplos de cuerpos conformados son partículas secadas por pulverización (microesferas), productos extruidos, gránulos, esferas, etc.

ES 2 331 517 T3

Tales cuerpos conformados pueden prepararse conformando una mezcla física de partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y partículas de catalizador de FCC. Los métodos adecuados para obtener tales cuerpos conformados incluyen secado por pulverización, granulación, extrusión (opcionalmente combinada con amasado), formación de perlas o cualquier otro método de conformación convencional usado en los campos de los catalizadores y absorbentes o combinaciones de los mismos. Por ejemplo, si la preparación de las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch implica una etapa de secado por pulverización, es posible añadir el catalizador de FCC al catalizador de Fischer-Tropsch antes del secado por pulverización y posteriormente secar por pulverización la mezcla resultante.

Si se desea, puede añadirse un material de unión o matriz para mejorar la resistencia mecánica de los cuerpos conformados. Ejemplos de materiales de unión o matriz adecuados son alúmina, sílice, arcillas y mezclas de los mismos. Generalmente se prefieren los materiales de unión o matriz que comprenden alúmina. El material de unión o matriz, si está presente, está presente preferiblemente en una cantidad del 10-40% en peso, más preferiblemente del 15-35% en peso, y lo más preferiblemente del 25-35% en peso, basado en el peso total de la composición de catalizadores.

El término "catalizador de FCC" incluye catalizadores de FCC nuevos, catalizadores de FCC gastados y catalizadores en equilibrio (E-cat, *equilibrium catalysts*). Un catalizador de FCC gastado es menos caro que un catalizador de FCC nuevo. Además, su uso da como resultado la reutilización de materiales residuales, lo que es económica y medioambientalmente favorable.

Si las partículas de catalizador de FCC y las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch no están en forma de cuerpos conformados en los que ambas partículas están incrustadas, las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y las partículas de catalizador de FCC pueden dosificarse individualmente (según sea necesario) a la unidad de Fischer-Tropsch. Esto crea una gran flexibilidad. Por ejemplo, si las condiciones de procedimiento cambian durante el procesamiento o si uno de los catalizadores se desactiva más rápidamente que el otro, uno de los catalizadores puede añadirse con una velocidad de dosificación más rápida que el otro.

Además, la calidad del E-cat o del catalizador de FCC gastado variará de lote en lote. Esta diferencia puede compensarse adaptando la velocidad de dosificación de las partículas de catalizador de FCC en comparación con la de las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch. Además, es posible o bien usar ambos tipos de partículas de catalizador en la segunda etapa del procedimiento de Fischer-Tropsch, o bien usar las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch en la segunda etapa y las partículas de catalizador de FCC en la tercera etapa.

En el procedimiento según la invención se usan catalizadores de FCC que contienen zeolita Y. Tales catalizadores de FCC generalmente contienen zeolita Y, arcilla (por ejemplo caolín, metacaolín, bentonita), sílice, alúmina, compuestos de metales de tierras raras, etc. Ejemplos de metales adecuados son metales de tierras raras, por ejemplo Ce, La, y metales de transición de los grupos IV-VIII del Sistema Periódico, por ejemplo V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Ru, Re, etc. Los compuestos de metal pueden servir, por ejemplo, para aumentar la resistencia de las partículas (por ejemplo compuestos de La), potenciar la estabilidad del catalizador (por ejemplo compuestos de Ni) o potenciar la conversión de CO (por ejemplo compuestos de Fe, Co o Ru). Este compuesto de metal está presente preferiblemente en o sobre las partículas de catalizador de FCC en cantidades del 0,1 al 10% en peso, más preferiblemente del 0,3 al 2% en peso, calculadas como óxido y basadas en el peso total de catalizador de FCC que contiene metal.

El compuesto de metal puede depositarse sobre las partículas de catalizador de FCC de cualquier manera conocida en la técnica. Ejemplos de tales métodos son impregnación, intercambio iónico y precipitación por deposición de sales de metales solubles.

Si se desea, las partículas de catalizador de FCC con metal depositado se calcinan y/o se reducen previamente después de que se haya depositado el compuesto de metal.

Una ventaja adicional de usar un catalizador de FCC gastado en comparación con un catalizador de FCC nuevo es que un catalizador de FCC gastado contendrá generalmente un compuesto de metal deseado, debido al hecho de que la alimentación de hidrocarburos que va a someterse a craqueo en una unidad de FCC contiene generalmente diversos metales (por ejemplo níquel, vanadio). Por consiguiente, no se requiere ninguna etapa de deposición adicional para introducir un compuesto de metal de este tipo.

El catalizador de Fischer-Tropsch puede ser cualquier catalizador de Fischer-Tropsch convencional, que preferiblemente comprende hierro y/o cobalto. Para la preparación de tales catalizadores se hace referencia, por ejemplo, a los documentos WO 01/97968, WO 01/89686 y WO 01/70394.

El catalizador de Fischer-Tropsch puede promoverse con diversos metales, por ejemplo Al, Ti, Cr, Mn, Ca, Na y/o K. Además, las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch pueden contener materiales aglutinantes, tales como sílice y/o alúmina.

Tanto las partículas de catalizador de FCC como las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch pueden usarse en la segunda etapa del procedimiento de Fischer-Tropsch, o bien en forma de partículas separadas, o bien en forma de cuerpos conformados en los que ambas partículas están incrustadas. Basándose en el peso total de partículas

ES 2 331 517 T3

de catalizador de FCC y partículas de catalizador de Fischer-Tropsch, las partículas de catalizador de FCC se usan preferiblemente en una cantidad del 5 al 40% en peso, más preferiblemente desde el 10 hasta el 30% en peso.

La segunda etapa puede llevarse a cabo en cualquier reactor adecuado, tal como un reactor de lecho fluidizado (fijo). La temperatura oscila preferiblemente desde 250° hasta 400°C, más preferiblemente desde 300° hasta 370°C, y lo más preferiblemente desde 330° hasta 350°C. La presión oscila desde 10 hasta 60 bar, más preferiblemente de 15 a 30 bar, y lo más preferiblemente en aproximadamente 20 bar.

La razón en volumen de H₂/CO oscila preferiblemente desde 0,2 hasta 6,0, preferiblemente 0,5-6, lo más preferiblemente 1-3.

La tercera etapa se realiza generalmente a temperaturas de 150 a 600°C, más preferiblemente de 200 a 500°C, y lo más preferiblemente de 300 a 400°C. La presión oscila preferiblemente desde 5 hasta 60 bar, más preferiblemente desde 15 hasta 40 bar, y lo más preferiblemente desde 20 hasta 30 bar.

El producto de hidrocarburo resultante contiene preferiblemente, en base a la masa, al menos el 35%, más preferiblemente al menos el 45%, y lo más preferiblemente al menos el 50% de compuestos C₅⁺. El procedimiento puede usarse para la producción de compuestos aromáticos, olefinas y/o hidrocarburos ramificados. Preferiblemente, el procedimiento se usa para la producción de combustible líquido, especialmente diésel y gasolina, y preferiblemente gasolina sin plomo.

Ejemplo

Los siguientes experimentos ilustran la idoneidad de los catalizadores de FCC a base de zeolita Y (nuevos y E-cat), para la isomerización de productos olefínicos lineales en condiciones típicas del procedimiento de Fischer-Tropsch. Pueden usarse catalizadores que son adecuados para este fin o bien en la segunda etapa (como cocatalizador) o bien en la tercera etapa del procedimiento de Fischer-Tropsch con el fin de potenciar la isomerización de los productos olefínicos lineales.

Con este fin se sometió a prueba el rendimiento de los catalizadores de FCC en una hidroisomerización de 1-hexeno. Las condiciones de reacción (temperatura, presión total y presión de dihidrógeno) para las pruebas de rendimiento eran idénticas a las condiciones presentes en un procedimiento de Fischer-Tropsch típico a alta temperatura:

Temperatura	: 340°C
Presión total	: 20 bar
Entrada de catalizador	: 2,2 g
WHSV, 1-Hexeno	: 2,85 g/g/h (basado en zeolita presente)
Presión parcial de H ₂	: 9 bar
Presión parcial de N ₂	: 10,8 bar
Presión parcial de 1-hexeno	: 0,22 bar
Razón molar de H ₂ /1-hexeno	: 40,9
Razón molar de N ₂ /1-hexeno	: 49,1

Se redujeron los catalizadores de FCC *in situ* en el reactor a una presión de hidrógeno de 20 bar a 340°C durante 1 h. Una vez completado el procedimiento de reducción, se introdujo el flujo de nitrógeno y posteriormente se dosificó 1-hexeno (0,11 ml/min). Se hizo un seguimiento de la composición del producto de reacción mediante un análisis de CG en línea.

Se sometieron a prueba tres tipos diferentes de catalizadores de FCC según este procedimiento: un catalizador de FCC nuevo que contenía una cantidad baja de tierra rara (RE, *rare earth*), un catalizador de FCC nuevo que contenía una cantidad alta de metales de tierras raras, y un catalizador de FCC en equilibrio (E-cat) que resultaba del catalizador de FCC con una cantidad baja de RE. Las distribuciones de producto obtenidas en estas pruebas a un tiempo de ejecución de 0,5 h y de 17,5 h se presentan en las tablas 1 y 2, respectivamente.

En estas tablas, *n*-C₆ se refiere a las parafinas C₆ normales, *i*-C₆ se refiere a las parafinas C₆ ramificadas, *n*-C₆= se refiere a las olefinas C₆ normales, *i*-C₆= se refiere a las olefinas C₆ ramificadas, y <C₆ y >C₆ se refiere a los compuestos con menos y más de 6 átomos de carbono, respectivamente.

ES 2 331 517 T3

TABLA 1

Resultados de las pruebas a un tiempo de ejecución de 0,5 h

	FCC nuevo con bajo contenido en RE	FCC nuevo con alto contenido en RE	E-cat
Conversión en 1-hexeno, % en peso	93,8	99,4	94,0
n-C ₆ , % en peso	19,8	28,5	29,6
i-C ₆ , % en peso	19,2	41,6	13,7
n-C ₆ =, % en peso	9,4	0,7	24,3
i-C ₆ =, % en peso	32,8	3,2	24,5
<C ₆ , % en peso	10,9	20,2	4,4
>C ₆ , % en peso	8,2	6,0	3,7
i-C ₆ + i-C ₆ =, % en peso	52,0	44,8	38,2

TABLA 2

Resultados de las pruebas a un tiempo de ejecución de 17,5 h

	FCC nuevo con bajo contenido en RE	FCC nuevo con alto contenido en RE	E-cat
Conversión en 1-hexeno, % en peso	90,8	91,4	91,8
n-C ₆ , % en peso	10,0	11,0	15,5
i-C ₆ , % en peso	12,8	14,9	9,3
n-C ₆ =, % en peso	20,2	15,1	39,3
i-C ₆ =, % en peso	47,3	45,6	30,6
<C ₆ , % en peso	3,4	5,3	3,0
>C ₆ , % en peso	6,5	8,4	2,7
i-C ₆ + i-C ₆ =, % en peso	60,1	60,5	39,9

Tal como puede observarse a partir de estas tablas, el catalizador de FCC nuevo con una cantidad baja de RE tiene una alta selectividad para las olefinas C₆ ramificadas (i-C₆=) y las parafinas C₆ ramificadas (i-C₆). Las cantidades totales de productos isomerizados a un tiempo de ejecución de 0,5 h y 17,5 h eran del 52,0% en peso y el 60,1% en peso, respectivamente. Esta alta selectividad de isomerización iba acompañada de un bajo nivel de craqueo; sólo se obtuvo el 3,4% en peso de productos menores que C₆ (<C₆) a un tiempo de ejecución de 17,5 h. La cantidad de productos aromáticos estaba muy por debajo del 1% en peso durante toda la ejecución.

ES 2 331 517 T3

5 El catalizador de FCC nuevo con una alta cantidad de RE también mostró una alta selectividad para las olefinas C_6 ramificadas ($i-C_6=$) y las parafinas C_6 ramificadas ($i-C_6$). Las cantidades totales de productos isomerizados a un tiempo de ejecución de 0,5 h y de 17,5 h eran del 44,8% en peso y el 60,5% en peso, respectivamente. El nivel de craqueo era del 5,3% en peso a un tiempo de ejecución de 17,5 h. La cantidad de productos aromáticos estaba muy por debajo del 1% en peso durante toda la ejecución.

10 El catalizador de FCC en equilibrio mostró una selectividad algo menor con respecto a las olefinas C_6 ramificadas ($i-C_6=$) y las parafinas C_6 ramificadas ($i-C_6$) que los catalizadores de FCC nuevos. Las cantidades totales de productos isomerizados a un tiempo de ejecución de 0,5 h y 17,5 h eran del 38,2% en peso y el 39,8% en peso, respectivamente. El nivel de craqueo era sólo del 3,0% en peso a un tiempo de ejecución de 17,5 h. De nuevo, la cantidad de productos aromáticos estaba muy por debajo del 1% en peso durante toda la ejecución. Aunque el nivel de isomerización de este E-cat era inferior al de los catalizadores de FCC nuevos, todavía es aceptable para su uso en el producto de Fischer-Tropsch, especialmente como cocatalizador en la segunda etapa.

15 Estos experimentos muestran que los catalizadores de FCC pueden isomerizar hidrocarburos olefínicos lineales en condiciones típicas de Fischer-Tropsch. Esto indica su idoneidad para su uso en la segunda y la tercera etapa del procedimiento de Fischer-Tropsch.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de Fischer-Tropsch para la conversión de monóxido de carbono e hidrógeno en mezclas de hidrocarburos C_5^+ , procedimiento en el que se hace uso de partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido que contiene zeolita Y, comprendiendo dicho procedimiento poner en contacto el monóxido de carbono y el hidrógeno con las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch a una presión en el intervalo de desde 10 hasta 60 bar conduciendo a hidrocarburos y agua, e isomerizar los hidrocarburos con las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno se pone en contacto con una mezcla de partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido, en el que las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido comprenden desde el 5 hasta el 40% en peso de dicha mezcla.

3. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido se dosifican individualmente a la mezcla de reacción.

4. Procedimiento según la reivindicación 2, en el que las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch y las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido se usan en forma de cuerpos conformados en los que están incrustadas ambas partículas.

5. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de poner en contacto partículas de catalizador de Fischer-Tropsch con una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno para formar una mezcla de hidrocarburos C_5^+ va seguida de una etapa separada de poner en contacto la mezcla de hidrocarburos C_5^+ con las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch comprenden hierro.

7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch comprenden cobalto.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el catalizador de craqueo catalítico fluido es un catalizador de craqueo catalítico fluido en equilibrio o gastado.

9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que se ha depositado un compuesto de metal sobre las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido.

10. Procedimiento según la reivindicación 1, que comprende:

una primera etapa que implica hacer reaccionar una fuente de carbono con una fuente de oxígeno para formar una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno;

una segunda etapa en la que se ponen en contacto el monóxido de carbono e hidrógeno con las partículas de catalizador de Fischer-Tropsch conduciendo a hidrocarburos y agua; y

una tercera etapa en la que se isomerizan los hidrocarburos formados en la segunda etapa; en el que

las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido que contiene zeolita Y se usan en la tercera etapa.

11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de catalizador de craqueo catalítico fluido isomerizan hidrocarburos olefínicos lineales.