

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 987 782**

51 Int. Cl.:

C07C 1/04	(2006.01)
B01J 29/50	(2006.01)
B01J 23/00	(2006.01)
B01J 23/10	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
B01J 37/04	(2006.01)
B01J 37/08	(2006.01)
B01J 29/85	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.06.2021 PCT/US2021/038030**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.01.2022 WO22005770**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.06.2021 E 21740396 (3)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024 EP 4172131**

54 Título: **Procesos para preparar hidrocarburos de C2 a C3 en presencia de un catalizador híbrido**

30 Prioridad:

30.06.2020 US 202063045893 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
18.11.2024

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2211 H.H. Dow Way
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**KIRILIN, ALEXEY;
MILLAR, DEAN, M.;
CHOJECKI, ADAM;
DEWILDE, JOSEPH, F.;
POLLEFEYT, GLENN;
NIESKENS, DAVY, L., S. y
MALEK, ANDRZEJ**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 987 782 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

Procesos para preparar hidrocarburos de C₂ a C₃ en presencia de un catalizador híbrido

5 Antecedentes

Campo

10 La presente especificación se refiere generalmente a procesos que convierten una corriente de alimentación que contiene hidrógeno y carbono en hidrocarburos C₂ a C₃. En particular, la presente especificación se refiere a procesos para convertir una corriente de alimentación que contiene hidrógeno y carbono en hidrocarburos C₂ a C₃ usando un catalizador híbrido que comprende un componente de catalizador de óxido metálico y un componente de catalizador microporoso.

15 Generalmente, en los procesos catalizadores híbridos, la corriente de alimentación que contiene hidrógeno y carbono, tal como el gas de síntesis (gas de síntesis), comprende gas hidrógeno (H₂) y un gas que contiene carbono. Los catalizadores híbridos usados en los procesos catalizadores híbridos generalmente comprenden una combinación de un componente de catalizador de óxido metálico mixto y un componente de catalizador microporoso, tal como un tamiz molecular que opera en conjunto.

20 Antecedentes técnicos

Para una serie de aplicaciones industriales, se usan hidrocarburos, o son materiales de partida utilizados, para producir plásticos, combustibles y diversas sustancias químicas aguas abajo. Los hidrocarburos C₂ a C₃ son particularmente útiles en aplicaciones aguas abajo. Se ha desarrollado una variedad de procesos para producir estos hidrocarburos inferiores, que incluyen el craqueo de petróleo y varios procesos sintéticos.

Los procesos de síntesis para convertir el carbono de alimentación en productos deseados, tales como hidrocarburos inferiores, son conocidos. Sin embargo, los procesos catalizadores híbridos actuales pueden dar como resultado una relación molar de carbonos C₂/C₃ más baja en el producto de lo que se desea. Las patentes núm. WO 2016/044010 y WO 2020/005703 describen procesos para la preparación de olefinas C₂ y C₃ usando un catalizador híbrido.

Por consiguiente, existe la necesidad de procesos y sistemas, y de los catalizadores híbridos usados en los mismos, en los que la relación molar de carbonos C₂/C₃ en la corriente de productos es mayor, a la vez que tienen una productividad suficientemente alta de los hidrocarburos C₂ a C₃ deseados.

35 Resumen

Las realizaciones de la presente descripción satisfacen esta y otras necesidades al convertir una corriente de alimentación que contiene hidrógeno y carbono en hidrocarburos de C₂ to C₃ usando un catalizador híbrido que comprende un componente de catalizador de óxido metálico y un componente de catalizador microporoso que comprende aberturas de poro 8-MR que tienen tamaños inferiores que o iguales a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å), donde una relación molar de carbonos de C₂/C₃ en la corriente de productos es superior que o igual a 0,7.

45 Según las realizaciones, los procesos para preparar hidrocarburos de C₂ a C₃ comprenden introducir una corriente de alimentación que comprende gas hidrógeno y un gas que contiene carbono que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, y mezclas de los mismos en una zona de reacción de un reactor, y convertir la corriente de alimentación en una corriente de productos que comprende hidrocarburos de C₂ a C₃ en la zona de reacción en la presencia de un catalizador híbrido comprendiendo el catalizador híbrido un componente de catalizador de óxido metálico y un componente de catalizador microporoso que comprende aberturas porosas anulares (MR) de 8 miembros que tienen un tamaño inferior que o igual a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å), en donde la relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente de productos es superior que o igual a 0,7.

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.

Breve descripción de los dibujos

65 La figura 1 es una vista esquemática que ilustra una corriente que se introduce en un reactor y una corriente de productos resultante que sale del reactor según una o más realizaciones de la presente descripción.

Descripción detallada

5 Ahora se hará referencia en detalle a las realizaciones de los procesos para convertir una corriente de alimentación que comprende hidrógeno y un gas que contiene carbono que comprende monóxido de carbono, dióxido de carbono, y mezclas de los mismos en hidrocarburos C₂ a C₃ con una relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente de productos que es superior que o igual a 0,7. Los procesos usan un catalizador híbrido que comprende un componente de catalizador de óxido metálico y un componente de catalizador microporoso que comprende aberturas de poro 8-MR que tienen un tamaño inferior que o igual a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å). Como se usa en la presente memoria, la relación molar de carbonos C₂/C₃ se define como la relación de los moles de carbono presentes en las corrientes de etileno y etano (en moles por hora) con respecto a los moles de carbono presentes en las corrientes de propileno y propano (en moles por hora).

15 Tal como se usa en la presente memoria, se observa que “gas de síntesis” y “gas de síntesis” se usan en la presente memoria para representar una mezcla que comprende principalmente hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono y muy a menudo algunos inertes.

20 El tamaño del anillo que define la jaula, que es una característica bien conocida por los expertos en la técnica, se describe adicionalmente en “Cage-Defining Ring: A Molecular Sieve Structural Indicator for Light Olefin Product Distribution from the Methanol-to-Olefins Reaction,” John Hun Kang, Faisal H. Alshafei, Stacey I. Zones, & Mark E. Davis, ACS Catalysis 2019 9(7), 6012-6019 (11 de abril, 2019). Para aquellas topologías que no forman jaulas, el tamaño del anillo que define la jaula puede aplicarse a la estructura. Por ejemplo, en una topología con forma de elipsoide, el equivalente al tamaño del anillo que define la jaula puede ser el radio más grande de la forma de elipsoide.

25 Se conoce el uso de componentes catalizadores microporosos cuando se convierten corrientes de alimentación que comprenden carbono en productos deseados, tales como, por ejemplo, hidrocarburos C₂ a C₃. Generalmente. En los procesos de gas de síntesis a hidrocarburos, se prefiere lograr una alta productividad de los hidrocarburos C₂ a C₃ deseados, a la vez que se logra simultáneamente una alta actividad de catalizadores. Sin embargo, los componentes de catalizadores usados tradicionalmente en los procesos de gas de síntesis a hidrocarburos pueden dar como resultado un producto con una relación molar de carbonos C₂/C₃ indeseablemente baja. Específicamente, en algunos procesos de gas de síntesis a hidrocarburo, la intención puede ser maximizar la cantidad de hidrocarburos de C₂ formados. Como se revela y describe en la presente memoria, se ha descubierto que un componente de catalizador microporoso que comprende aberturas de poro 8-MR con tamaños inferiores que o iguales a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å) puede aumentar la relación molar de carbonos C₂/C₃ del producto y la cantidad de hidrocarburos C₂ formados. Ahora se describirá con mayor detalle el proceso de gas de síntesis a hidrocarburo con una mayor relación molar de carbonos C₂/C₃ en el producto según las realizaciones.

40 En referencia a la realización de la figura 1, una corriente 102 de alimentación se alimenta en una zona 101 de reacción, la corriente 102 de alimentación puede comprender H₂, monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), y mezclas de estos. En una o más realizaciones, la corriente 102 de alimentación es gas de síntesis. En realizaciones, el gas H₂ está presente en la corriente 102 de alimentación en una cantidad de desde el 10 por ciento en volumen (% en volumen) hasta el 90 % en volumen, basado en los volúmenes combinados de H₂, CO, y CO₂. En realizaciones, el gas H₂ está presente en la corriente 102 de alimentación en una cantidad del 40 % en volumen al 80 % en volumen o del 60 % en volumen al 80 % en volumen, basado en el volumen combinado de H₂, CO, y CO₂. La corriente 102 de alimentación se introduce en la zona 101 de reacción y se pone en contacto con un catalizador híbrido en la zona 101 de reacción. Como se describirá con mayor detalle en la presente memoria, el catalizador híbrido comprende un componente de catalizador de óxido metálico mixto y un componente de catalizador microporoso. Después de que la corriente 102 de alimentación se introduce en la zona 101 de reacción y se pone en contacto con el catalizador híbrido, una corriente 103 de producto sale de la zona 101 de reacción. La corriente 103 de producto puede separarse para formar una corriente 104 de reciclaje que, según las realizaciones, se combina con la corriente 102 de alimentación o, según las realizaciones, puede introducirse en la zona 101 de reacción (no se muestra en la figura 1) para combinarse con la corriente 102 de alimentación.

55 Como se ha descrito anteriormente en la presente memoria, la corriente 102 de alimentación puede comprender H₂, CO, CO₂ o combinaciones de los mismos. La corriente 102 de alimentación puede, según las realizaciones, comprender más del 10,0 % en volumen de H₂, tal como del 10,0 % en volumen al 90,0 % en volumen de H₂, del 10,0 % en volumen al 80,0 % en volumen de H₂, del 10,0 % en volumen al 70,0 % en volumen de H₂, del 10,0 % en volumen al 60,0 % en volumen de H₂, del 10,0 % en volumen al 50,0 % en volumen de H₂, del 10,0 % en volumen al 40,0 % en volumen de H₂, o del 10,0 en volumen al 30,0 % en volumen de H₂. En las realizaciones, la corriente 102 de alimentación comprende del 20,0 % en volumen al 90,0 % en volumen de H₂, tal como del 30,0 % en volumen al 90,0 % en volumen de H₂, del 40,0 % en volumen al 90,0 % en volumen de H₂, del 50,0 % en volumen al 90,0 % en volumen de H₂, o del 80,0 % en volumen al 90,0 % en volumen de H₂. En una o más realizaciones, la corriente 102 de alimentación comprende del 20,0 % en volumen al 80,0 % en volumen de H₂, tal como del 40,0 % en volumen al 80,0 % en volumen de H₂, o del 60,0 % en volumen al 80,0 % en volumen de H₂. En las realizaciones, la corriente 102 de alimentación comprende del 45,0 % en volumen al 85,0 % en volumen de H₂, tal como del 55,0 % en volumen al 85,0 % en volumen de H₂ o del 65,0 % en volumen al 85,0 % en volumen de H₂.

5 Sin ceñirse a ninguna teoría en particular, se cree que las velocidades de coquización y descoquización están casi equilibradas, lo que puede reducir significativamente la coquización en el catalizador híbrido. Esto, a su vez, puede permitir que el catalizador híbrido permanezca en la zona 101 de reacción durante períodos de tiempo prolongados sin necesidad de regeneración. En las realizaciones, el catalizador híbrido puede permanecer en la zona 101 de reacción sin coquización para más de 5 horas, tal como más de 7,5 horas, más de 10 horas, más de 12,5 horas, más de 15 horas, más de 17,5 horas, más de 20 horas, más de 22,5 horas, más de 25 horas, más de 27,5 horas o más de 30 horas.

10 En las realizaciones, la corriente 103 de producto puede comprender más del 40 % de moles de C de hidrocarburos C₂ a C₃ basado en la fracción total de hidrocarburos en la corriente 103 de producto, tal como más del 42 % de moles de C, más del 44 % de moles de C, más del 46 % de moles de C, más del 48 % de moles de C, o más del 50 % de moles de C. En una o más realizaciones, los hidrocarburos C₂ a C₃ consisten esencialmente en parafinas C₂ a C₃.

15 En las realizaciones, la relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente 103 de producto puede ser superior que o igual a 1,0. Por ejemplo, en las realizaciones, la relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente 103 de producto puede ser superior que o igual a 1,1, superior que o igual a 1,2, superior que o igual a 1,3, superior que o igual a 1,4, o superior que o igual a 1,5. En las realizaciones, la relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente 103 de producto puede ser inferior que o igual a 3,0, inferior que o igual a 2,9, inferior que o igual a 2,8, inferior que o igual a 2,7, inferior que o igual a 2,6, o inferior que o igual a 2,5. En las realizaciones, la relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente 20 103 de producto puede ser superior que o igual a 1,0 y menor o igual a 3,0, tal como superior que o igual a 1,0 y menor o igual a 2,8, superior que o igual a 2,6, superior que o igual a 1,2 y menor o igual a 3,0, superior que o igual a 1,2 y menor o igual a 2,8, superior que o igual a 1,2 y menor o igual a 2,6, superior que o igual a 1,5 e inferior que o igual a 3,0, superior que o igual a 1,5 e inferior que o igual a 2,8, o superior que o igual a 1,5 e inferior que o igual a 2,6.

25 Ahora se describirán las condiciones de reacción dentro de la zona 101 de reacción. La corriente 102 de alimentación se pone en contacto con el catalizador híbrido en la zona 101 de reacción en condiciones de reacción suficientes para formar una corriente 103 de producto que comprende hidrocarburos de C₂ a C₃. Las condiciones de reacción comprenden una temperatura dentro de la zona 101 de reacción que varía, según una o más realizaciones, de 300 °C a 500 °C, tal como de 380 °C a 450 °C, de 380 °C a 440 °C, de 380 °C a 430 °C, de 380 °C a 420 °C, de 380 °C a 410 °C, de 380 °C a 400 °C, o de 380 °C a 390 °C. En las realizaciones, la temperatura dentro de la zona 101 de 30 reacción es de 390 °C a 450 °C, de 400 °C a 450 °C, de 410 °C a 450 °C, de 420 °C a 450 °C, de 430 °C a 450 °C, o de 440 °C a 450 °C. En las realizaciones, la temperatura dentro de la zona 101 de reacción es de 380 °C a 450 °C, tal como de 390 °C a 440 °C, de 400 °C a 430 °C, o de 410 °C a 420 °C.

35 Las condiciones de reacción también, en las realizaciones, incluyen una presión dentro de la zona 101 de reacción de al menos 2000 kilopascales (kPa) (20 bar), tal como al menos 2500 kPa (25 bar), al menos 3000 kPa (30 bar), al menos 3500 kPa (35 bar), al menos 4000 kPa (40 bar), al menos 4500 kPa (45 bar), al menos 5000 kPa (50 bar), al menos 5500 kPa (55 bar), al menos 6000 kPa (60 bar), al menos 6500 kPa (65 bar), o al menos 7000 kPa (70 bar). En las realizaciones, las condiciones de reacción incluyen una presión dentro de la zona 101 de reacción de 2000 kPa 40 (20 bar) a 7000 kPa (70 bar), tal como de 2500 kPa (25 bar) a 6500 kPa (65 bar), o de 3000 kPa (30 bar) a 6000 kPa (60 bar), de 3500 kPa (35 bar) a 5500 kPa (55 bar), de 4000 kPa (40 bar) a 5000 kPa (50 bar).

45 Las condiciones de reacción también incluyen, en las realizaciones, una velocidad espacial horaria del gas (GHSV, por sus siglas en inglés) (medida como el volumen de la corriente 102 de alimentación por volumen del catalizador por hora) dentro de la zona 101 de reacción de al menos 500 h⁻¹, tal como al menos 1000 h⁻¹, tal como al menos 1200 h⁻¹, tal como al menos 1800 h⁻¹, tal como al menos 2400 h⁻¹, tal como al menos 3000 h⁻¹, tal como al menos 3600 h⁻¹, tal como al menos 4200 h⁻¹, tal como al menos 4800 h⁻¹, tal como al menos 5400 h⁻¹, tal como al menos 6000 h⁻¹, tal como al menos 6600 h⁻¹ o tal como al menos 7200 h⁻¹. En las realizaciones, las condiciones de reacción también incluyen un GHSV dentro de la zona 101 de reacción de menos de 15000 h⁻¹, tal como menos de 14600 h⁻¹, tal como menos de 14 000 h⁻¹, tal como menos de 13400 h⁻¹ o tal como menos de 12 800 h⁻¹. 50

Ahora se describirá el catalizador híbrido usado en los procesos descritos anteriormente. Como se ha descrito anteriormente, los sistemas catalizadores híbridos comprenden un componente de catalizador de óxido metálico, que convierte la corriente de alimentación en hidrocarburos oxigenados, y un componente de catalizador microporoso, que convierte los hidrocarburos oxigenados en hidrocarburos. 55

En una o más realizaciones, el componente de catalizador de óxido metálico mixto puede ser un catalizador a granel o un catalizador soportado y puede prepararse mediante cualquier método adecuado, tal como coprecipitación, impregnación, o similares. En las realizaciones, el componente de catalizador de óxido metálico mixto puede comprender galio, lantano, o combinaciones de los mismos. En las realizaciones, el componente de catalizador de 60 óxido metálico mixto puede comprender circonia. En las realizaciones, el componente de catalizadoras de óxido metálico mixto puede comprender galio, lantano, o combinaciones de mismos soportados sobre circonia. Se contemplan componentes catalizadores de óxido metálico mixto adicionales dependiendo de la pizarra de productos determinada por el componente de catalizador microporoso. Sin ceñirse a ninguna teoría en particular, la geometría de la jaula en combinación con el acceso a los poros del componente de catalizador microporoso puede ser 65 parcialmente determinante de la relación molar de carbonos C₂/C₃ basado en los hidrocarburos producidos en la

corriente 103 de producto, independientemente del catalizador de óxido metálico mixto usado. Debe entenderse que cualquier metal en la mezcla de componentes de óxido metálico mezclados puede estar presente en una variedad de estados de oxidación. También debe entenderse que la designación de un óxido específico (p. ej., Ga₂O₃) no excluye necesariamente la presencia de un óxido adicional o diferente del (de los) metal(es) dado(s).

En las realizaciones, el componente de catalizador de óxido metálico puede reducirse dentro del reactor antes de la exposición a la corriente 102 de alimentación exponiendo el componente de catalizador de óxido metálico mixto a los gases reductores convencionales. En una o más realizaciones, el componente de catalizador de óxido metálico mixto puede reducirse dentro del reactor tras la exposición a los gases reductores en la corriente 102 de alimentación tales como H₂ y CO.

El catalizador híbrido, según las realizaciones, comprende un componente de catalizador de óxido metálico mixto mezclado con un componente de catalizador microporoso que puede seleccionarse entre tamices moleculares que tienen un acceso a los poros de 8-MR inferior que o igual a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å). En las realizaciones, el componente de catalizador microporoso puede comprender un tipo de estructura seleccionada de los tipos de estructura ERI, LEV, DDR, HEU, PHI, STI, NAT o ATN, y combinaciones de los mismos, correspondiendo los tipos de estructura a la convención de denominación de la Asociación Internacional de Zeolitas. En las realizaciones, el componente de catalizador microporoso puede comprender uno o más de aluminato de sílice o silicoaluminofosfato. Debe entenderse que en las realizaciones, pueden usarse marcos de aluminosilicato, aluminato de sílice, y de silicoaluminofosfato. En una o más realizaciones, el tamiz molecular puede ser H-ERI que tiene un tipo de estructura de erionita (ERI).

Según las realizaciones, el componente de catalizador microporoso puede comprender una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ menor que o igual a 50,0, tal como menor que o igual a 48,0, menor que o igual a 46,0, menor que o igual a 44,0, menor que o igual a 42,0, menor que o igual a 40,0, menor que o igual a 38,0, menor que o igual a 36,0, menor que o igual a 34,0, menor que o igual a 32,0, menor que o igual a 30,0, menor que o igual a 28,0, menor que o igual a 26,0, menor que o igual a 24,0, menor que o igual a 22,0, menor que o igual a 20,0, menor que o igual a 18,0, menor que o igual a 16,0, menor que o igual a 14,0, menor que o igual a 12,0, o menor que o igual a 10,0. En las realizaciones, el componente de catalizador microporoso puede comprender una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ mayor que o igual a 1,0, tal como mayor que o igual a 1,5, mayor que o igual a 2,0, mayor que o igual a 2,5, mayor que o igual a 3,0, mayor que o igual a 3,5, mayor que o igual a 4,0, o mayor que o igual a 4,5.

Ejemplos de estos pueden incluir, pero no se limitan necesariamente a: realizaciones de ERI seleccionadas de SAPO-17 o SSZ-98; y realizaciones de LEV tales como SAPO-35 o SSZ-17. Otras realizaciones pueden incluir intercrecimientos de ERI-LEV tales como por ejemplo el SSZ-105. También pueden emplearse combinaciones de componentes de catalizadores microporosos que tengan cualquiera de los tipos de marco anteriores. Debe entenderse que el componente de catalizador microporoso puede tener una abertura de poro de anillo de diferentes miembros dependiendo del producto deseado. Por ejemplo, se podría usar un componente de catalizador microporoso que tenga aberturas de poro de 8-MR a 12-MR dependiendo del producto deseado. Sin embargo, para producir hidrocarburos C₂ a C₃, en las realizaciones se usa un componente de catalizador microporoso que tiene aberturas de poro 8-MR.

Sin ceñirse a ninguna teoría en particular, se cree que el acceso a los poros (Atlas of zeolite Framework types, 6.^a edición, Elsevier, pág. 381-86, 2007) y la jaula que define el tamaño del anillo (ACS Catalysis, 2019, vol. 9, pág. 6017) puede contribuir a un producto de hidrocarburo deseado. El acceso a los poros puede ser importante para reducir la distribución del producto. Además, la jaula que define el tamaño del anillo puede ser importante para mejorar la fracción de C₂ en la distribución del producto. El tamaño del anillo que define la jaula puede ser equivalente al eje más largo de un elipsoide que puede caber en la jaula del componente de catalizador microporoso. En las realizaciones, donde el componente de catalizador microporoso no comprende una jaula, el acceso a los poros y la mayor dimensión del canal del componente de catalizador microporoso pueden contribuir al producto de hidrocarburo deseado. Juntos, el acceso a los poros y el tamaño del anillo que define la jaula pueden adaptarse para dirigirse a un producto de hidrocarburo con una distribución de producto específica. Esta teoría puede estar respaldada por "Cage-Defining Ring": A Molecular Sieve Structural Indicator for Light Olefin Product Distribution from the Methanol-to-Olefins Reaction," John Hun Kang, Faisal H. Alshafei, Stacey I. Zones, & Mark E. Davis, ACS Catalysis 2019 9(7), 6012-6019 (11 de abril, 2019).

Como se describió anteriormente, en las modalidades, los tamices moleculares del componente de catalizador microporoso pueden tener un acceso a los poros de 8-MR inferior que o igual a 0,51 nm (5,1 Å). En las realizaciones, los tamices moleculares del componente de catalizador microporoso pueden tener un acceso a los poros de 8-MR superior que o igual a 0,10 nm (1,0 Å), tal como superior que o igual a 0,15 nm (1,5 Å), superior que o igual a 0,20 nm (2,0 Å), superior que o igual a 0,25 nm (2,5 Å), superior que o igual a 0,30 nm (3,0 Å), superior que o igual a 0,33 nm (3,3 Å), superior que o igual a 0,36 nm (3,6 Å), superior que o igual a 0,39 nm (3,9 Å), superior que o igual a 0,42 nm (4,2 Å), superior que o igual a 0,45 nm (4,5 Å) o superior que o igual a 0,48 nm (4,8 Å). Además, en las realizaciones, los tamices moleculares del componente de catalizador microporoso pueden comprender una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å). En las realizaciones, los tamices moleculares del componente de catalizador microporoso pueden comprender una jaula que define un tamaño de anillo superior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å), tal como superior que o igual a 0,300 nm (3,00 Å), superior que o igual a 0,40 nm (4,00 Å), superior que o igual a 0,500 nm (5,00 Å), superior que o igual a 0,60 nm (6,00 Å), superior que o igual a 0,625 nm (6,25 Å),

superior que o igual a 0,650 nm (6,50 Å), superior que o igual a 0,675 nm (6,75 Å), superior que o igual a 0,700 nm (7,00 Å), superior que o igual a 0,725 nm (7,25 Å)

5 Como se demuestra adicionalmente en los ejemplos siguientes, el componente de catalizador microporoso, antes de la combinación con el componente de catalizador de óxido metálico mixto, puede someterse a intercambio iónico. Sin limitarse a ninguna teoría en particular, el intercambio iónico puede alterar las propiedades del componente de catalizador microporoso (y, por lo tanto, del catalizador híbrido general) al aumentar la acidez del componente de catalizador microporoso al reemplazar los átomos metálicos, tales como, pero sin limitarse a, potasio o sodio, por hidrógeno. A medida que aumenta la acidez del componente de catalizador microporoso, esto puede alterar la química del catalizador híbrido para adaptar el proceso para formar un producto deseable.

15 El componente de catalizador de óxido metálico mixto y el componente de catalizador microporoso del catalizador híbrido pueden mezclarse entre sí mediante cualquier medio adecuado, tal como, por ejemplo, mediante mezclado física, tal como sacudida, movimiento, u otra agitación. En las realizaciones, el componente de catalizador de óxido metálico mixto y el componente de catalizador microporoso pueden estar presentes como un único catalizador formulado. El componente de catalizador de óxido metálico mixto y el componente de catalizador microporoso pueden estar presentes en la zona 101 de reacción, típicamente como un catalizador híbrido en un lecho de catalizador, en una relación peso/peso (p/p) (componente de catalizador de óxido metálico mixto: componente de catalizador microporoso) que varía de 0,1:1 a 10:1, tal como de 0,5:1 a 9:1.

20 Si bien el catalizador híbrido descrito en la presente memoria puede ser aplicable a procesos distintos de sistemas de tipo gas de síntesis a hidrocarburos, se ha descubierto que los catalizadores híbridos pueden no ser directamente transferibles entre varios procesos. Es decir, un catalizador puede ser un catalizador efectivo para un proceso, pero puede mostrar un rendimiento deficiente en otro proceso. Por ejemplo, un catalizador que demuestre un rendimiento satisfactorio en términos de la relación molar de carbonos C₂/C₃ en un proceso de conversión de metanol a olefinas puede no ser directamente transferible a un proceso de síntesis de gas a hidrocarburo, donde el mismo catalizador puede no mostrar el mismo rendimiento satisfactorio. Por ejemplo, un catalizador híbrido que comprende SSZ-13 con topología CHA puede no demostrar las mismas distribuciones de productos en diferentes sistemas, tal como el MTO, que proporciona en sistemas de tipo gas de síntesis a hidrocarburos.

30 Ejemplos

Las realizaciones se aclararán adicionalmente mediante los siguientes ejemplos.

35 Ejemplo 1: Catalizador híbrido con componente de catalizador microporoso H-ERI

40 En el ejemplo 1, se preparó un componente de catalizador microporoso a partir de erionita. La erionita, que se obtuvo de Minerals Research, P.O. Box 591, Clarkson, NY 14430, se recolectó en Eastgate, Nevada. Se colocaron aproximadamente 10 g de Erionite 25220 en un frasco de vidrio de sílex con una barra de agitación. A continuación, se añadieron 100 ml de acetato de amonio 0,1 M. Se realizó una serie de tres intercambios iónicos. Después de cada intercambio iónico, los sólidos se recuperaron por filtración, se enjuagaron y después se volvieron a suspender. En el primer intercambio, la erionita y el acetato de amonio se agitaron a temperatura ambiente durante dieciocho horas. En el segundo intercambio (después de la filtración, el enjuague y la resuspensión), la erionita y el acetato de amonio se agitaron a temperatura ambiente durante cinco horas. En el tercer intercambio (después de la filtración, el enjuague, y la resuspensión), la erionita y el acetato de amonio se agitaron nuevamente a temperatura ambiente durante dieciocho horas. Tras el tercer y último intercambio, los productos finales se recogieron por filtración, se enjuagaron y después se secaron a 90 °C. Tras el secado, el producto se calcinó al aire, aumentando la temperatura hasta 550 °C a 2,5 °C por minuto. La temperatura se fijó a 550 °C durante cuatro horas. A continuación, el polvo calcinado se compactó y se dimensionó hasta un tamaño de malla de 60-100 para formar el componente de catalizador microporoso H-ERI.

50 Para preparar el componente de catalizador de óxido metálico mixto, se mezcló una solución de impregnación de 4,40 ml de solución madre de galio (nitrato de galio (III) hidratado con C=2,0 M en agua desionizada), 1,76 ml de solución madre de lantano (nitrato de lantano (III) hexahidratado con C=1,5 M en agua desionizada) y 2,86 ml de agua desionizada. A continuación, se colocaron en un vial de vidrio 20 g de soporte de ZrO₂ con un tamaño de malla 60-80 (NORPRO® SZ31164) con un Brunauer-Emmett-Teller de 100 m²/g, un volumen de poro de 0,41 ml/g (medido con agua desionizada) y una fase 100 % monoclinica (medida mediante DRX). La solución de impregnación se añadió después gota a gota al soporte de ZrO₂ mientras se agitaba. Una vez que la solución de impregnación se combinó con el soporte de ZrO₂, la mezcla se secó a 120 °C en aire estático. A continuación, el producto se calcinó aumentando la temperatura hasta 120 °C a 2,0 °C por minuto. Después de mantener la temperatura a 120 °C durante dos horas, la temperatura se elevó de nuevo, esta vez a 550 °C a 3,0 °C por minuto. Después de mantener la temperatura a 550 °C durante cuatro horas, el producto se enfrió a temperatura ambiente durante un periodo de dos horas. Después de la calcinación, el catalizador se volvió a tamizar a un tamaño de malla de 60-100 para eliminar cualquier partícula fina. Según lo determinado por fluorescencia de rayos X, el componente de catalizador de óxido metálico mixto tenía una composición de 3,1 % en peso de Ga, 1,5 % en peso de La, 67,3 % en peso de Zr, 2,4 % en peso de Hf y 25,7 % en peso de O.

Para preparar el catalizador híbrido, el componente de catalizador microporoso y el óxido metálico mixto se mezclaron y se agitaron durante treinta segundos.

Ejemplo 2: Catalizador híbrido con componente de catalizador microporoso LZ-220

Para preparar el componente de catalizador microporoso, el componente de catalizador microporoso H-ERI del ejemplo 1 se trató adicionalmente para producir el componente de catalizador microporoso LZ-220. El LZ-220 se describe adicionalmente en la patente núm. US-4.503.023. En primer lugar, se preparó una solución madre de hexafluorosilicato de amonio disolviendo 8,0 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ en 250 ml de agua de alta pureza. A continuación, se suspendieron 5,0 g de NH 4-ERI de intercambio iónico (es decir, el componente de catalizador microporoso del ejemplo 1) en 100 ml de agua de alta pureza en un recipiente de vidrio de sílex con una barra de agitación, que se sumergió en un baño de agua mientras se agitaba vigorosamente. Mientras la solución de NH 4-ERI se calentaba a 80 °C, se añadieron 50 ml de la solución de hexafluorosilicato de amonio a la solución de NH₄-ERI. Después, la mezcla resultante se calentó a 90 °C y se mantuvo a 90 °C durante tres horas. Después de enfriar la solución durante una hora, los sólidos se recogieron por filtración y se enjuagaron. Los sólidos finales se secaron después a 90 °C. A continuación, el componente de catalizador microporoso tal como se había preparado se secó y se calcinó en el aire aumentando la temperatura hasta 550 °C a 2,5 °C por minuto. La temperatura se fijó a 550 °C durante cuatro horas. A continuación, el polvo calcinado se compactó y se dimensionó hasta un tamaño de malla de 60-100 para formar el componente de catalizador microporoso LZ-220.

El componente de catalizador de óxido metálico mixto se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1. Finalmente, el componente de catalizador microporoso y el óxido metálico mixto se mezclaron y se agitaron durante treinta segundos para formar el catalizador híbrido.

Ejemplo comparativo 1: Catalizador híbrido con componente de catalizador microporoso SAPO-34

Para preparar el componente de catalizador microporoso SAPO-34, se usó el componente de catalizador microporoso que se sintetizó según el procedimiento de la patente núm. US-4.440.871 A. El componente de catalizador microporoso tal como se formó se calcinó después en el aire aumentando la temperatura de 25 °C a 600 °C a 5 °C por minuto. La temperatura se mantuvo a 600 °C durante cuatro horas antes de que la temperatura se redujera a 25 °C durante un período de cuatro horas. A continuación, el polvo calcinado se compactó y se dimensionó hasta un tamaño de malla de 60-100 para formar el componente de catalizador microporoso SAPO-34.

En el ejemplo comparativo 1, el componente de catalizador de óxido metálico mixto y la preparación del catalizador híbrido son los mismos que en el ejemplo 1 y 2.

Ejemplo comparativo 2: Catalizador híbrido con componente de catalizador microporoso SSZ-39

La muestra SSZ-39 era un producto comercial fácilmente disponible (disponible en China Catalyst Holding Co., Ltd.) La estructura y la cristalinidad del componente de catalizador microporoso SSZ-39 se confirmaron mediante XRD. La muestra se calcinó en el aire usando el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1 y después se dimensionó hasta un tamaño de malla de 60-100 para formar el componente de catalizador microporoso SSZ-39.

En el ejemplo comparativo 2, el componente de catalizador de óxido metálico mixto y la preparación del catalizador híbrido son los mismos que en el ejemplo 1 y 2.

Ejemplo comparativo 3: Catalizador híbrido con componente de catalizador microporoso SAPO-11

La muestra SAPO-11 era un producto comercial fácilmente disponible (disponible en China Catalyst Holding Co., Ltd.) La estructura y la cristalinidad del componente de catalizador microporoso SAPO-11 se confirmaron mediante XRD. La muestra se calcinó en el aire usando el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1 y después se dimensionó hasta un tamaño de malla de 60-100 para formar el componente de catalizador microporoso SAPO-11.

En el ejemplo comparativo 3, el componente de catalizador de óxido metálico mixto y la preparación del catalizador híbrido son los mismos que en el ejemplo 1 y 2.

Ejemplo comparativo 4: Catalizador híbrido con componente de catalizador microporoso ZSM-5

La muestra ZSM-5 era un producto comercial fácilmente disponible (disponible en China Catalyst Holding Co., Ltd.) La estructura y la cristalinidad del componente de catalizador microporoso ZSM-5 se confirmaron mediante XRD. La muestra se calcinó en el aire usando el mismo procedimiento que en el ejemplo comparativo 1 y después se dimensionó hasta un tamaño de malla de 60-100 para formar el componente de catalizador microporoso ZSM-5.

En el ejemplo comparativo 3, el componente de catalizador de óxido metálico mixto y la preparación del catalizador híbrido son los mismos que en el ejemplo 1 y 2.

Composiciones de componentes de catalizadores microporosos de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4

Las composiciones de los componentes de catalizadores microporosos de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se muestran en la tabla 1.

5

Tabla 1. Composiciones de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4

	Porcentaje % en peso de Na	Porcentaje % en peso de Mg	Porcentaje % en peso de Al	Porcentaje % en peso de Si	Porcentaje % en peso de S	Porcentaje % en peso de P	Porcentaje % en peso de K	Porcentaje % en peso de Ca	Porcentaje % en peso de Ti	Porcentaje % en peso de Fe	Porcentaje % en peso de Zr	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)
10	ERI	7,0	0,3	8,5	29,6	0,9	0,0	0,3	3,9	0,3	1,8	6,8
	H-ERI (Ej. 1)	0,3	0,2	9,4	34,1	0,3	0,0	0,0	4,3	0,1	1,5	7,0
15	LZ-220 (Ej. 2)	0,2	0,2	8,4	35,3	0,3	0,0	0,0	3,7	0,1	1,5	8,1
	SAPO-34 (Ej. c. 1)			22,3	4,35		21,14					-
20	SSZ-39 (Ej. c. 2)			4,6	42,6					0,0352		17,8
	SAPO-11 (Ej. c. 3)			21,7	6,24		19,8			0,0216	0,14	0,55
25	ZSM-5 (Ej. c. 4)			3,7	43,44					0,0313	0,0225	23

Adicionalmente, las propiedades estructurales de ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se muestran en la tabla 2.

30

Tabla 2. Propiedades estructurales de los ejemplos 1 y 2 o de los ejemplos comparativos 1 a 4

	Topología	Estructura de poros	Diámetro de poro (nm) ((A))	Tamaño del anillo que define la jaula (nm) ((A))
35	ERI	8-MR	0,51×0,36 (5,1×3,6)	0,676 (6,76)
	H-ERI (Ej. 1)	8-MR	0,51×0,36 (5,1×3,6)	0,676 (6,76)
	LZ-220 (Ej. 2)	8-MR	0,51×0,36 (5,1×3,6)	0,676 (6,76)
40	SAPO-34 (Ej. c. 1)	CHA	0,31×0,36 (3,1×3,6)	0,745 (7,45)
	SSZ-39 (Ej. c. 2)	AEI	0,38×0,38 (3,8×3,8)	0,852 (8,52)
	SAPO-11 (Ej. c. 3)	AEI	0,65×0,40 (6,5×4,0)	Sin determinar
45	ZSM-5 (Ej. c. 4)	MFI	0,51×0,55 (5,1×5,5); 0,53×0,56 (5,3×5,6)	Sin determinar

Prueba catalizadora de los ejemplos 1 y 2 o de los ejemplos comparativos 1 a 4

50

Las pruebas catalizadoras se realizaron en un reactor tubular de acero inoxidable con un diámetro interno de 3 mm o en un reactor de lecho fijo de cuarzo con un diámetro interno de 2 mm. La parte inferior del reactor de acero inoxidable presenta una fritta metálica para sostener el lecho del catalizador. La parte inferior del reactor de cuarzo está llena de virutas de cuarzo con lana en la parte superior para sostener el lecho del catalizador. En una prueba catalizadora, el catalizador híbrido se carga en el catalizador y se sigue el siguiente procedimiento: se hace fluir nitrógeno al reactor a medida que la temperatura se eleva de 25 °C a la temperatura de reacción, aumentando a 5 °C por minuto. Similarmente, la presión se incrementa desde las condiciones ambientales hasta la presión de reacción. A continuación, el flujo de nitrógeno se reemplaza por un flujo de gas de síntesis. El flujo de gas de síntesis continúa durante una hora para enjuagar antes de que comience el análisis de cromatografía de gases. Después de un tiempo de ejecución establecido, el flujo de gas de síntesis se reemplaza por un flujo de nitrógeno a medida que el reactor vuelve de la temperatura y la presión de reacción a la temperatura y presión ambientales.

55

60

Se usaron dos condiciones de reacción diferentes en la prueba catalizadora de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4, que se muestran en la tabla 3.

65

Tabla 3. Condiciones de reacción

	Componente mixto de óxido metálico (mg)	Componente de catalizador microporoso (mg)	H ₂ (% en volumen)	CO (% en volumen)	He (% en volumen)	GHSV (h ⁻¹)	T (°C)	P (kPa) ((bara))	Tiempo de transmisión (h)
Condición 1	100,0	50,0	67,5	22,5	10	3600	420	4000 (40)	30-60
Condición 2	112,5	37,5	67,5	22,5	10	3840	420	4000 (40)	30-60

Finalmente, los datos catalizadores para varias pruebas catalizadoras de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4 se muestran en la tabla 4. De forma adicional, la selectividad de los productos se detalla con mayor detalle en la tabla 5. 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 monitorear el progreso de la reacción. En todos los experimentos, el balance de masa fue del 100 ± 5 % basado en el carbono.

Tabla 4. Datos de catalizador de los ejemplos 1 y 2 o de los ejemplos comparativos 1 a 4

	Condición	Conversión (% de moles de C)	Balance de carbono (% de moles de C)	Relación molar de carbonos C ₂ /C ₃
Ejemplo 1	1	47,5	98,1	1,1
Ejemplo 1	2	41,9	99,1	1,3
Ejemplo 2	1	42,6	97,8	1,2
Ejemplo 2	2	42,3	98,0	1,4
Ejemplo comparativo 1	1	58,1	97,9	0,3
Ejemplo comparativo 1	2	58,6	97,7	0,3
Ejemplo comparativo 2	1	56,2	96,1	0,2
Ejemplo comparativo 2	2	55,4	95,8	0,2
Ejemplo comparativo 3	1	35,7	87,7	0,6
Ejemplo comparativo 4	1	56,8	86,2	0,3

Tabla 5. Selección de los ejemplos 1 y 2 y los ejemplos comparativos 1 a 4

	Metano (% de moles de C)	Etileno (% de moles de C)	Propileno (% de moles de C)	Etano (% de moles de C)	Propano (% de moles de C)	Oxigenatos* (% de moles de C)	CO ₂ (% de moles de C)
Ejemplo 1	5,1	13,4	10,0	12,8	14,2	0,5	38,0
Ejemplo 1	5,7	13,5	9,0	13,7	13,0	0,9	40,1
Ejemplo 2	5,3	15,4	11,3	10,7	11,1	0,6	38,3
Ejemplo 2	6,1	15,8	11,0	11,5	8,6	0,7	39,3
Ejemplo comparativo 1	0,9	8,5	31,2	2,8	10,4	0,1	34,4
Ejemplo comparativo 1	0,9	9,6	31,2	2,4	8,6	0,2	35,0
Ejemplo comparativo 2	1,4	4,3	13,3	2,1	26,4	0,2	35,8
Ejemplo comparativo 2	1,2	4,9	15,6	1,7	21,5	0,3	36,9
Ejemplo comparativo 3	1,1	3,6	6,1	1,0	1,9	1,2	40,3
Ejemplo comparativo 4	2,1	0,9	0,0	2,6	13,7	0,1	35,1

Tabla 5. Selectividad de ejemplos 1 y 2 y ejemplos comparativos 1 a 4 (continuación)

	Olefinas C ₄ (% de moles de C)	Olefinas C ₅ (% de moles de C)	Parafinas C ₄ (% de moles de C)	Parafinas C ₅ (% de moles de C)	
5					
	Ejemplo 1	1,7	0,0	0,6	0,0
	Ejemplo 1	2,1	0,0	0,6	0,0
10	Ejemplo 2	2,2	0,0	0,6	0,0
	Ejemplo 2	2,1	0,0	0,5	0,0
15	Ejemplo comparativo 1	6,8	0,1	1,5	0,1
	Ejemplo comparativo 1	7,0	0,1	1,4	0,1
20	Ejemplo comparativo 2	6,7	0,0	3,0	0,3
	Ejemplo comparativo 2	8,0	0,0	2,3	0,2
	Ejemplo comparativo 3	3,7	3,7	3,4	0,0
25	Ejemplo comparativo 4	0,5	0,0	21,1	0,0

Como puede verse en las Tablas 4 y 5, los catalizadores híbridos que comprenden un componente de catalizador microporoso que comprende aberturas de poro 8-MR inferiores que o iguales a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45 Å) (ejemplos 1 y 2) pueden convertir el gas de síntesis en hidrocarburos con una alta selectividad combinada de C₂ y C₃ (tal como, más del 40 % de moles de C basado en la fracción total de hidrocarburos en la corriente del producto) con una relación molar de carbonos de C₂/C₃ superior que 1,0. Por el contrario, los catalizadores híbridos que no comprenden un componente de catalizador microporoso que comprenda aberturas de poro 8-MR inferiores que o iguales a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 7,45 Å (ejemplos comparativos 1 a 4) pueden no ser capaces de convertir el gas de síntesis en hidrocarburos con una alta selectividad combinada de C₂ y C₃ (tal como, superior que 40 % en moles de C basado en la fracción total de hidrocarburos en la corriente del producto) con una relación molar de carbonos C₂/C₃ superior que 1,0.

Cálculos del rendimiento del catalizador para ejemplos y ejemplos comparativos

La conversión de monóxido de carbono (X_{CO} [% de moles de C]) se define como la relación entre el flujo molar de monóxido de carbono que sale de la zona de reacción y el flujo de monóxido de carbono que entra en la zona de reacción. La fórmula para calcular la conversión de monóxido de carbono se muestra en la siguiente la Ecuación 1:

$$X_{CO} = \frac{F_{CO,dentro} - F_{CO,fuera}}{F_{CO,dentro}} \quad \text{(Ecuación 1)}$$

donde F_{CO,in} es un flujo molar de monóxido de carbono que entra en la zona de reacción, medido en mol/h, y F_{CO}, salida, es un flujo molar de monóxido de carbono que sale de la zona de reacción, medido en mol/h.

La selectividad [% de moles de C] del componente i se mide como un promedio de todos los puntos de datos durante un tiempo de transmisión especificado en las Tablas 3 y 4. La fórmula para calcular la selectividad del componente i se muestra a continuación en la Ecuación 2:

$$S_i = \frac{n_i * F_i}{F_{CO,dentro} - F_{CO,fuera}} * 100 \quad \text{(Ecuación 2)}$$

donde n_i es un número de átomos de carbono en el componente i, F_i es un flujo molar del componente i que sale de la zona de reacción, medido en mol/h, F_{CO,dentro} es un flujo molar de monóxido de carbono que entra en la zona de reacción, medido en mol/h, y F_{CO,fuera} es un molar de monóxido de carbono que sale de la zona de reacción, medido en mol/h.

El balance de carbono (CB) [% de moles de C] es la relación entre la cantidad total de carbono que entra en la zona de reacción en forma de monóxido de carbono y el carbono que sale de la zona de reacción en forma de monóxido de carbono y productos que contienen carbono. La fórmula para calcular el resto de carbono se muestra en la siguiente la Ecuación 3:

$$CB = \frac{\sum n_i * F_i}{F_{CO,dentro}} * 100 \quad \text{(Ecuación 3)}$$

donde n_i es un número de átomos de carbono en el componente i , F_i es un flujo molar del componente i que sale de la zona de reacción, medido en mol/h, y $F_{CO,dentro}$ es un flujo molar de monóxido de carbono que entra en la zona de reacción, medido en mol/h.

5

La relación C_2/C_3 se calculó usando la Ecuación 4, que se muestra a continuación:

$$\text{Relación de } \frac{C_2}{C_3} = \frac{2*(F_{etileno}+F_{etano})}{3*(F_{propileno}+F_{propano})} * 100 \quad (\text{Ecuación 4})$$

10

donde $F_{propileno}$ y $F_{propano}$ son los flujos molares de propileno y propano, respectivamente, medidos en mol/h, y $F_{etileno}$ y F_{etano} son los flujos molares de etileno y etano, respectivamente, medidos en mol/h.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar hidrocarburos C₂ a C₃ que comprende:
 - 5 introducir una corriente de alimentación que comprende gas hidrógeno y un gas que contiene carbono seleccionado del grupo que consiste en monóxido de carbono, dióxido de carbono, y mezclas de los mismos en una zona de reacción de un reactor; y
 - 10 convertir la corriente de alimentación en una corriente de producto que comprende hidrocarburos C₂ a C₃ en la zona de reacción en presencia de un catalizador híbrido, comprendiendo el catalizador híbrido:
 - 15 un componente de catalizador de óxido metálico mixto; y
 - un componente de catalizador microporoso que comprende aberturas de poro 8-MR que tienen un tamaño inferior que o igual a 0,51 nm (5,1 Å) y una jaula que define un tamaño de anillo inferior que o igual a 0,745 nm (7,45), en donde: Å
 - una relación molar de carbonos C₂/C₃ de la corriente de producto es superior que o igual a 0,7.
- 20 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde el componente de catalizador microporoso comprende uno o más de silicoaluminato o silicoaluminofosfato (SAPO).
3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde el componente de catalizador microporoso comprende una estructura de erionita o levina.
- 25 4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el componente de catalizador microporoso comprende uno o más de SAPO-17, SAPO-35, LZ-220, SSZ-17, SSZ-98, SSZ-105, SAPO-67 o combinaciones de estos.
- 30 5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el componente de catalizador microporoso comprende una relación molar de SiO₂/Al₂O₃ inferior que o igual a 50,0.
6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el componente de metal comprende de 0,1 % en peso a 10,0 % en peso del componente de catalizador de óxido metálico.
- 35 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el componente de catalizador de óxido metálico mixto comprende un material de soporte de óxido metálico que comprende circonia.
8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el componente de catalizador de óxido metálico mixto comprende galio soportado en circonia.
- 40 9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la zona de reacción opera a una temperatura de 370 °C a 470 °C.
- 45 10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la zona de reacción opera a una presión de 2000 kPa (20 bar) a 7000 kPa (70 bar).
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la velocidad espacial horaria del gas (GHSV) es superior a 500 h⁻¹.
- 50 12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el catalizador híbrido comprende una relación en peso del componente de catalizador de óxido metálico y el componente de catalizador microporoso de desde 0,1:1 hasta 10:1.
- 55 13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde la corriente de productos comprende más del 40 % en moles de hidrocarburos de C₂ a C₃ basado en la fracción total de hidrocarburos en la corriente de producto.
- 60 14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde la relación molar de carbonos de C₂/C₃ de la corriente de producto es superior que o igual a 1,0.
- 65 15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en donde los hidrocarburos C₂ a C₃ consisten esencialmente en olefinas.

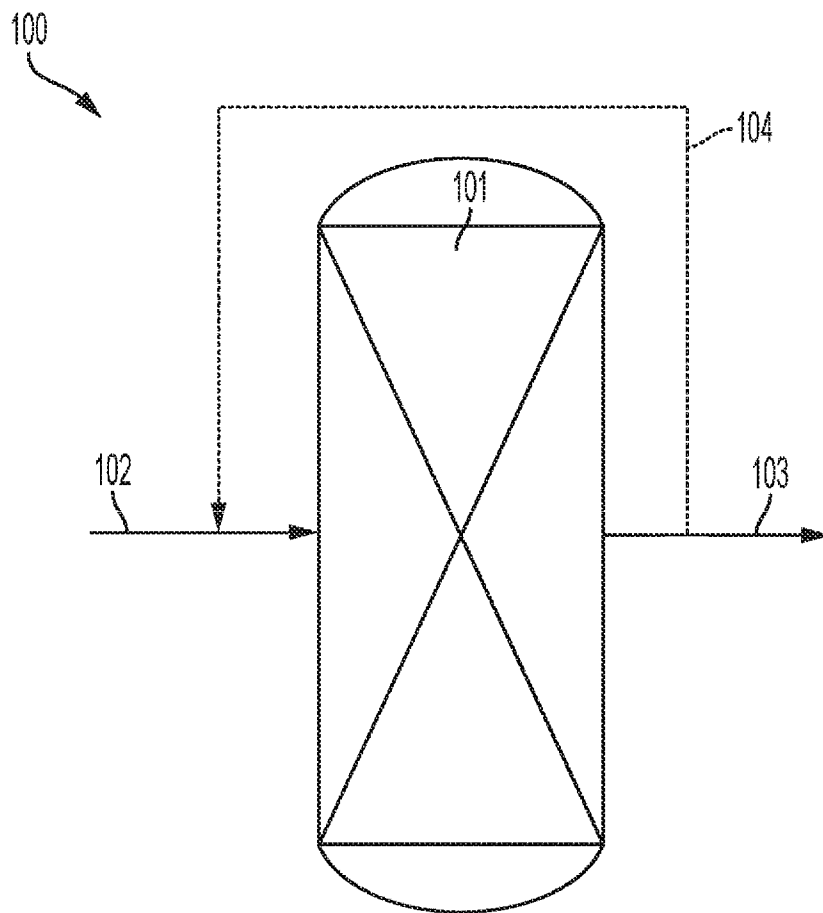


FIGURA 1