

REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL ESPAÑA



(31) NUMERO 84-00608	DATOS DE PRIORIDAD		(33) PAIS NL	A1	(12) PATENTE DE INVENCION	
	(32) FECHA 28-2-84	(21) NUMERO DE SOLICITUD 540.698				
	(22) FECHA DE PRESENTACION 26-2-85					

(71) SOLICITANTE(S) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V. NACIONALIDAD Holandesa  
 DOMICILIO Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR La Haya, Holanda

(72) INVENTOR(ES) Martin Franciscus Maria POST y Swan Tiong SIE

(73) TITULAR(ES)

(11) N.º DE PUBLICACION 8602566	(45) FECHA DE PUBLICACION	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA	GRAFICO (SOLO PARA INTERPRETAR RESUMEN)
(51) Int. Cl. <sup>3</sup> C07C 1/04			

(51) Int. Cl. <sup>3</sup> C07C 1/04

(64) TITULO  
 "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROCARBUROS POR REACCION CATALITICA DE MONOXIDO DE CARBONO CON HIDROGENO"

(67) RESUMEN (AFORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de hidrocarburos por conversión catalítica de una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno.

La preparación de hidrocarburos a partir de una mezcla  $H_2/CO$  poniendo en contacto esta mezcla, a temperatura y presión elevadas, con un catalizador, es conocida en la bibliografía como la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch. Los catalizadores frecuentemente empleados para este fin comprenden uno o más metales del grupo del hierro, junto con uno o más activadores, y un material soporte. Estos catalizadores pueden ser convenientemente preparados mediante las técnicas conocidas, tales como precipitación, impregnación, amasado y fusión. Los productos que pueden ser preparados empleando estos catalizadores tienen en general un intervalo de distribución de pesos moleculares muy amplio y, además de parafinas ramificadas y no ramificadas, a menudo contienen considerables cantidades de olefinas y compuestos orgánicos que contienen oxígeno. Generalmente, sólo una pequeña porción de los productos obtenidos está constituida por destilados medios. De estos destilados medios, no sólo el rendimiento, sino también la temperatura de fluidez crítica es insatisfactoria. Por consiguiente, la conversión directa de mezclas  $H_2/CO$  conforme a Fischer-Tropsch no es una ruta muy atractiva para la producción de destilados medios a escala técnica.

En esta solicitud de patente, debe entenderse que "destilados medios" son mezclas hidrocarbonadas cuyo intervalo

de ebullición corresponde sustancialmente al de las fracciones de queroseno y de gasóleo obtenidas en la destilación atmosférica convencional de aceite mineral crudo. El intervalo de destilado medio se sitúa sustancialmente entre aproximadamente 150 y 360°C.

Recientemente se ha hallado una clase de catalizadores de Fischer-Tropsch que tienen la propiedad de proporcionar un producto en el que sólo se encuentran cantidades muy pequeñas de olefinas y de compuestos que contienen oxígeno, y que consiste de manera virtualmente completa en parafinas no ramificadas, de las cuales una porción considerable hierve por encima del intervalo de destilado medio. Se ha hallado que, sometiendo a hidrocraqueo la parte de alto punto de ebullición de este producto, éste puede ser convertido, con elevado rendimiento, en destilados medios. Como alimentación para el hidrocraqueo se escoge al menos la parte del producto cuyo punto de ebullición inicial se sitúa por encima del punto de ebullición final del destilado medio más pesado deseado como producto final. El hidrocraqueo, que se caracteriza por un consumo de hidrógeno muy bajo, conduce a destilados medios que tienen una temperatura de fluidez crítica considerablemente mejor que los obtenidos en la conversión directa de una mezcla  $H_2/CO$  de acuerdo con Fischer-Tropsch.

Los catalizadores de Fischer-Tropsch que pertenecen a la clase anteriormente mencionada contienen sílice, alúmina o sílice-alúmina como material soporte, y cobalto junto con circonio, titanio y/o cromo como metales catalíticamente activos, en cantidades tales que, por 100 partes en peso de material soporte, los catalizadores comprenden 3-60 par-

tes en peso de cobalto, y 0,1-100 partes en peso de circonio, titanio o cromo. Los catalizadores se preparan depositando los metales en cuestión sobre el material soporte, por amasado y/o impregnación. Para información adicional sobre la preparación de estos catalizadores por amasadura y/o impregnación puede hacerse referencia a la solicitud de patente holandesa nº 8301922, recientemente presentada en nombre del solicitante.

Cuando los presentes catalizadores de cobalto se emplean para la síntesis de hidrocarburos de Fischer-Tropsch partiendo de mezclas  $H_2/CO$  que tienen una relación molar  $H_2/CO$  de aproximadamente 2, pueden conseguirse conversiones de  $H_2 + CO$  muy elevadas. Sin embargo, cuando se emplean alimentaciones con una relación molar  $H_2/CO$  inferior, la conversión de  $H_2 + CO$  es insuficiente. Se observa que la conversión de  $H_2 + CO$  es más baja conforme la alimentación tiene una relación molar  $H_2/CO$  inferior.

Puesto que la naturaleza proporciona grandes cantidades de material con una relación H/C relativamente baja, tal como el carbón, que cuando es convertido en mezclas  $H_2/CO$  proporciona productos que tiene una relación molar  $H_2/CO$  inferior a 2, sería muy bien recibido, naturalmente, que se pudiera hallar un modo de resolver el problema anteriormente mencionado de bajas conversiones de  $H_2 + CO$ .

Durante una investigación sobre este tema, se hallaron dos medidas que han hecho posible realizar elevadas conversiones de  $H_2 + CO$  en la síntesis de hidrocarburos partiendo de mezclas  $H_2/CO$  que tienen relaciones molares  $H_2/CO$  entre 0,25 y 1,75, y utilizando los presentes catalizadores de cobalto. Además, la aplicación de estas medidas conduce

a una elevada selectividad de  $C_5^+$ . Mediante la primera medida, la mezcla  $H_2/CO$  es convertida sobre una mezcla de dos catalizadores, uno de los cuales es el catalizador de cobalto y el otro es una composición que contiene cobre y zinc. Mediante la segunda medida, la mezcla  $H_2/CO$  es parcialmente convertida, en primer lugar, sobre el catalizador de cobalto y, subsiguientemente, el  $H_2$  y  $CO$  no convertidos son convertidos sobre un catalizador o combinación de catalizadores bifuncional que, además de actividad para la conversión de una mezcla  $H_2/CO$  en hidrocarburos, tiene actividad para la conversión de una mezcla de  $H_2O$  y  $CO$  en una mezcla de  $H_2$  y  $CO_2$ .

Depende de la relación molar  $H_2/CO$  de la alimentación que ha de ser convertida que sea, bien exclusivamente la medida 1, bien exclusivamente la medida 2, bien cualquiera de las dos medidas la que sea elegible para su empleo. Para alimentaciones con una relación molar  $H_2/CO$  entre 0,25 y 0,75 sólo es aplicable la medida 1. Si la alimentación tiene una relación molar  $H_2/CO$  entre 1,0 y 1,75 únicamente la medida 2 es elegible. Para alimentaciones con una relación molar  $H_2/CO$  entre 0,75 y 1,0 pueden emplearse, bien la medida 1, bien la medida 2, a elección.

La presente solicitud de patente se refiere al empleo de la medida 2 para alimentaciones con una relación molar  $H_2/CO$  entre 0,75 y 1,75. El empleo de la medida 1 para alimentaciones que tienen una relación molar  $H_2/CO$  entre 0,25 y 1,0 forma la materia objeto de la solicitud de patente holandesa (K 5723).

La conversión parcial que, de acuerdo con la medida 2 se lleva a cabo en la primera etapa del procedimiento debe

ser realizada en condiciones tales que se satisfaga la relación.

$$150 \times \frac{F-0,5}{F+1} < C < 250 \times \frac{F-0,5}{F+1} ,$$

5

en donde F representa la relación molar  $H_2/CO$  de la alimentación y C la conversión de  $H_2 + CO$ , expresada como % en moles. Después de que el agua formada ha sido eliminada del producto de la primera etapa, al menos el  $H_2$  y CO no convertidos del mismo deben ser puestos en contacto, en la segunda etapa, con el catalizador o combinación de catalizadores bifuncional mencionados anteriormente.

10

15

La presente solicitud de patente se refiere, por consiguiente, a un procedimiento para la preparación de hidrocarburos por reacción catalítica de monóxido de carbono con hidrógeno, en el cual una alimentación que contiene  $H_2$  y CO, y que tiene una relación molar  $H_2/CO$  (F) en el intervalo entre 0,75 y 1,75, es puesta en contacto, en la primera etapa, con un catalizador que comprende 3-60 partes en peso de cobalto y 0,1-100 partes en peso de al menos otro metal seleccionado del grupo formado por circonio, titanio y cromo, por 100 partes en peso de sílice, alúmina o sílice-alúmina, el cual catalizador ha sido preparado por amasado y/o impregnación, siendo efectuado el contacto en condiciones tales que satisfacen la relación

20

25

$$150 \times \frac{F-0,5}{F+1} < C < 250 \times \frac{F-0,5}{F+1} ,$$

en donde C representa la conversión de  $H_2+CO$  expresada como % en moles, y en el que, del producto de la primera etapa, después de eliminar el agua formada, al menos el  $H_2$  y CO que han quedado no convertidos son puestos en contacto,

30

en una segunda etapa, con un catalizador o combinación de catalizadores que, además de actividad para la conversión en hidrocarburos de una mezcla de H<sub>2</sub> y CO, tiene actividad para la conversión de una mezcla de H<sub>2</sub>O y CO en una mezcla de H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

En el procedimiento de la invención se prefiere emplear en la primera etapa los catalizadores de cobalto que forman la materia objeto de la solicitud de patente holandesa nº 8301922. Estos son catalizadores que satisfacen la relación

$$(3 + 4 R) > \frac{L}{S} > (0,3 + 0,4 R),$$

en donde

L es igual a la cantidad total de cobalto presente en el catalizador, expresada como mg de Co/ml de catalizador,

S es igual a la superficie específica del catalizador, expresada como m<sup>2</sup>/ml de catalizador, y

R es igual a la relación en peso de la cantidad de cobalto depositada sobre el catalizador por amasado, con respecto a la cantidad total de cobalto presente en el catalizador.

La preparación de los catalizadores de cobalto empleados en la primera etapa del procedimiento de la invención se realiza preferentemente mediante uno de los tres procedimientos mencionados a continuación:

a) primeramente se deposita cobalto por impregnación, en una o más operaciones y, subsiguientemente, se deposita el otro metal en una o más operaciones, también por impregnación,

b) primeramente se deposita el otro metal por impregnación, en una o más operaciones y, subsiguientemente, se deposita el cobalto en una o más operaciones, también por im-

pregnación, y

c) primeramente se deposita cobalto por amasado, en una o más operaciones y, subsiguientemente, se deposita el otro metal en una o más operaciones, por impregnación.

5

En el procedimiento conforme a la invención se da preferencia al empleo de catalizadores de cobalto que contienen 15-50 partes en peso de cobalto por 100 partes en peso de soporte. La cantidad preferida de otro metal presente en

10

los catalizadores de cobalto depende de la manera en la cual ha sido depositado este metal. En el caso de catalizadores donde primeramente ha sido depositado sobre el soporte cobalto, seguido del otro metal, se da preferencia a catalizadores que contienen 0,1-5 partes en peso del otro metal por 100 partes en peso de catalizador. En el caso de catalizadores

15

res donde primeramente ha sido depositado sobre el soporte el otro metal, seguido del cobalto, se da preferencia a catalizadores que contienen 5-40 partes en peso del otro metal por 100 partes en peso de soporte. Se da preferencia al circonio como otro metal y a la sílice como material soporte.

20

Como preparación a ser adecuado para su empleo, los catalizadores de cobalto deben ser primeramente activados. Esta activación puede llevarse a cabo convenientemente poniendo en contacto el catalizador, a una temperatura entre 200 y 350°C, con hidrógeno o un gas que contenga hidrógeno.

25

En el procedimiento conforme a la invención, del producto de la primera etapa, después de eliminar el agua formada, al menos el H<sub>2</sub> y CO que han quedado no convertidos son puestos en contacto, en una segunda etapa, con el catalizador o combinación de catalizadores bifuncional mencionados anteriormente. Se prefiere dividir el producto de la pri

30



5 mera etapa, por enfriamiento, en una fracción gaseosa que consiste sustancialmente en  $H_2$  y CO no convertidos e hidrocarburos  $C_4^-$ , y una fracción líquida que consiste sustancialmente en hidrocarburos  $C_5^+$  y agua, y utilizar la fracción gaseosa como alimentación para la segunda etapa. Opcionalmente, el producto de reacción de la primera etapa, entero, puede emplearse, tras eliminar el agua, como alimentación para la segunda etapa.

10 Como ejemplos de catalizadores y combinaciones de catalizadores elegibles para su empleo en la segunda etapa del procedimiento conforme a la invención, pueden mencionarse:

15 1) Catalizadores preparados por impregnación que comprenden 5-50% en peso de hierro y 5-50% en peso de cobre y zinc soportados sobre un soporte, y en los cuales la relación en peso de la cantidad total de cobre y zinc a la cantidad de hierro es 0,5-5. Cuando se emplean tales catalizadores, se da preferencia a catalizadores cuya relación atómica Cu/Zn se sitúa entre 0,25 y 4, y en los cuales la relación en peso de la cantidad total de cobre y zinc a la cantidad de hierro se sitúa entre 1,0 y 3,0. Ejemplos de tales catalizadores son catalizadores de Fe/K/Cu/Zn/SiO<sub>2</sub>.

20 2) Catalizadores preparados por impregnación, que comprenden 30-75 partes en peso de hierro y 5-40 partes en peso de magnesio por 100 partes en peso de alúmina. Cuando se emplean tales catalizadores, se da preferencia a catalizadores que comprenden 40-60 partes en peso de hierro y 7,5-30 partes en peso de magnesio por 100 partes en peso de alúmina. Ejemplos de tales catalizadores son cataliza

dores de Fe/K/Cu/Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

3) Catalizadores preparados por impregnación que comprenden 10-40 partes en peso de hierro y 0,25-10 partes en peso de cromo por 100 partes en peso de sílice. Cuando se emplean tales catalizadores, se da preferencia a catalizadores que comprenden 20-35 partes en peso de hierro y 0,5-5 partes en peso de cromo por 100 partes en peso de sílice. Ejemplos de tales catalizadores son catalizadores de Fe/K/Cr/SiO<sub>2</sub>.

4) Mezclas catalíticas obtenidas mezclando un silicato metálico cristalino de una estructura especial, bien con uno de los catalizadores de hierro mencionados en 1) - 3), bien con un catalizador de ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un catalizador de Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o con una mezcla de un catalizador de Cu/ZnO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los silicatos metálicos cristalinos mencionados en 4) están caracterizados porque, después de la calcinación durante una hora en aire a 500°C, tienen las siguientes propiedades:

a) un diagrama de difracción de polvo por rayos X en la que las cuatro líneas mencionadas en la tabla A son las líneas más intensas.

Tabla A

d(A)

11,1 ± 0,2

10,0 ± 0,2

3,84 ± 0,07

3,72 ± 0,06 , y

b) en la fórmula que representa la composición del silicato expresada en moles de los óxidos y en la que, además de  $\text{SiO}_2$ , están presentes uno o más óxidos de un metal trivalente M, seleccionado del grupo formado por aluminio, hierro y galio, la relación molar  $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}_3$  es superior a 10.

Puesto que es deseable, en el procedimiento conforme a la invención, preparar una cantidad tan grande como sea posible de un producto que pueda ser convertido en destilados medios mediante hidrocráqueo, se prefiere utilizar en la segunda etapa una combinación de catalizadores en la que la actividad para la conversión en hidrocarburos de una mezcla  $\text{H}_2/\text{CO}$  se origina en un catalizador de cobalto que pertenece a la misma clase de la cual fue seleccionado el catalizador de cobalto empleado en la primera etapa. Cuando se emplea en la segunda etapa tal catalizador de cobalto, es aplicable la misma preferencia en cuanto al método de preparación y a la composición que ha sido mencionada para el catalizador de cobalto empleado en la primera etapa.

En el procedimiento conforme a la invención se da preferencia en la segunda etapa al empleo de una mezcla de dos catalizadores, siendo uno de los catalizadores un catalizador de cobalto que pertenece a la misma clase de la cual fue seleccionado el catalizador de cobalto usado en la primera etapa, y siendo el otro catalizador una composición que contiene cobre y zinc y que tiene una relación atómica  $\text{Cu}/\text{Zn}$  entre 0,1 y 10. Se da especial preferencia a aquellas mezclas de catalizadores en donde los dos catalizadores están presentes en una relación tal que la relación atómica  $(\text{Cu} + \text{Zn})/\text{Co}$  en la mezcla de catalizadores se sitúa entre

0,5 y 5. La composición que contiene cobre y zinc presente en la mezcla de catalizadores tiene, preferentemente, una relación atómica Cu/Zn entre 0,25 y 4. Como preparación a ser elegibles para ser empleadas, las mezclas de catalizadores que contienen un catalizador de cobalto y una composición que contiene cobre y zinc deben ser activadas. Esta activación puede llevarse a cabo, convenientemente, poniendo en contacto la mezcla de catalizadores con hidrógeno o un gas que contiene hidrógeno, primeramente a una temperatura entre 150 y 250°C, y subsiguientemente a una temperatura superior, entre 200 y 350°C.

El procedimiento conforme a la invención se realiza preferentemente a una temperatura de 125-350°C y una presión de 5-100 bares. Se da especial preferencia a una temperatura de 175-275°C y una presión de 10-75 bares.

Como se ha dicho anteriormente, los presentes catalizadores de cobalto, cuando se emplean para la conversión de una alimentación que contiene H<sub>2</sub> y CO, proporcionan un producto sustancialmente céreo o parafínico, cuya parte de alto punto de ebullición puede ser convertida mediante un tratamiento de hidrocraqueo, con elevado rendimiento, en destilados medios. Esto es cierto también cuando se emplean, no los catalizadores de cobalto solos, sino las mezclas de catalizadores anteriormente descritas que contienen tales catalizadores de cobalto.

Aunque, cuando los productos preparados sobre los presentes catalizadores de cobalto o sobre mezclas de catalizadores que contienen los presentes catalizadores de cobalto se emplean en la preparación de destilados medios, la parte de estos productos cuyo punto de ebullición inicial se si-

túa por encima del punto de ebullición final del destilado medio más pesado deseado como producto final sirve como alimentación para el hidrocraqueo, se prefiere utilizar para este fin la fracción  $C_5^+$  entera de dichos productos, ya que se ha encontrado que el hidrotratamiento catalítico conduce a una calidad mejorada de las fracciones de gasolina, quero seno y gasóleo presentes en la misma.

El hidrocraqueo se realiza poniendo en contacto la fracción que ha de ser tratada, a temperatura y presión elevadas y en presencia de hidrógeno, con un catalizador que comprende uno o más metales nobles del grupo VII soportados sobre un soporte. El catalizador de hidrocraqueo usado preferentemente es un catalizador que comprende 0,1-2% en peso y en particular 0,2-1% en peso, de uno o más metales nobles del grupo VIII soportados en un soporte. Se da preferencia a catalizadores que contienen platino o paladio como metal noble del grupo VIII, y sílice-alúmina como soporte. El hidrocraqueo se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 200-400°C, y en particular de 250-350°C, y una presión de 5-100 bares, y en particular de 10-75 bares.

La invención se ilustra ahora con ayuda del siguiente ejemplo.

#### Ejemplo

El catalizador 1 y el catalizador 2 se mezclaron juntos para componer la mezcla de catalizadores I.

#### Catalizador 1

Catalizador de Co/Zr/SiO<sub>2</sub> que comprendía 25 partes en peso de cobalto y 0,9 partes en peso de circonio por 100 partes en peso de sílice, y que había sido preparado por impregnación en una sola operación de un soporte de sílice

con una solución de nitrato de cobalto en agua, seguido de la impregnación en una sola operación del soporte cargado con cobalto, con una solución de nitrato de circonio en agua. En ambas operaciones de impregnación, la cantidad de solución empleada tenía un volumen que correspondía sustancialmente al volumen de poros del soporte. Después de las dos operaciones de impregnación, el material fue secado y después calcinado a 500°C. El catalizador tenía un valor para L de 98 mg/ml, y para S de 96 m<sup>2</sup>/ml y, en consecuencia, tenía un valor para L/S de 1,02 mg/m<sup>2</sup>.

#### Catalizador 2

Catalizador de Cu/Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que comprende 24,3% en peso de cobre y 38,0% en peso de zinc y que, por consiguiente, tiene una relación atómica Cu/Zn de 0,66.

#### Mezcla de catalizadores I

Los catalizadores 1 y 2 se mezclaron en una relación tal que se obtuvo una mezcla de catalizadores I cuya relación atómica (Cu + Zn)/Co era 3,75.

#### Ensayo de los catalizadores

El catalizador 1 y la mezcla de catalizadores I fueron utilizados en ocho experimentos (1-8) en la preparación de hidrocarburos a partir de mezclas de monóxido de carbono e hidrógeno. Los experimentos fueron realizados con una velocidad espacial de 10 Nl de alimentación por hora y a una presión de 20 bares, en uno o dos reactores que contenían un lecho de catalizador fijo de catalizador 1 o de mezcla de catalizadores I. Los experimentos 1 y 2 fueron realizados en una sola etapa empleando el catalizador 1. El experimento 8 fue realizado también en una sola etapa, pero empleando la mezcla de catalizadores I. Los experimentos 3-7

fueron realizados en dos etapas empleando el catalizador 1 en la primera etapa y la mezcla de catalizadores I en la segunda etapa. En los experimentos en dos etapas, el producto de reacción de la primera etapa fue enfriado para dividirlo en una fracción gaseosa consistente sustancialmente en  $H_2$  y CO no convertidos e hidrocarburos  $C_4^-$ , y una fracción líquida consistente sustancialmente en hidrocarburos  $C_5^+$  y agua, y la fracción gaseosa fue empleada como alimentación para la segunda etapa. Antes de ser ensayados, el catalizador 1 y la mezcla de catalizadores I fueron activados poniéndolos en contacto con un gas que contenía hidrógeno; el catalizador 1 a  $250^\circ C$  y la mezcla de catalizadores I primeramente a  $200^\circ C$  y subsiguientemente a  $250^\circ C$ . Los resultados de los experimentos y las relaciones molares  $H_2/CO$  (F) de las alimentaciones utilizadas en cada uno de los experimentos, así como las condiciones de reacción, están relacionados en la tabla.

20

25

30

Los parámetros C, conversión de H<sub>2</sub>+CO total y selectividad de C<sub>5</sub><sup>+</sup> total, utilizados en la tabla, se definen como sigue:

5

moles de H<sub>2</sub>+CO presentes en la alimentación - moles de H<sub>2</sub>+CO presentes en el producto de la primera etapa

$$C = \frac{\text{moles de H}_2\text{+CO presentes en la alimentación} - \text{moles de H}_2\text{+CO presentes en el producto de la primera etapa}}{\text{moles de H}_2\text{+CO presentes en la alimentación}} \times 100$$

10

moles de H<sub>2</sub>+CO presentes en la alimentación - moles de H<sub>2</sub>+CO presentes en el producto de la segunda etapa

15

Conversión de H<sub>2</sub>+CO total

$$= \frac{\text{moles de H}_2\text{+CO presentes en la alimentación} - \text{moles de H}_2\text{+CO presentes en el producto de la segunda etapa}}{\text{moles de H}_2\text{+CO presentes en la alimentación}} \times 100$$

20

partes en peso de hidrocarburos C<sub>5</sub><sup>+</sup> presentes en el producto de la primera + segunda etapas

25

Selectividad de C<sub>5</sub><sup>+</sup> total

$$= \frac{\text{partes en peso de hidrocarburos C}_5^+ \text{ presentes en el producto de la primera + segunda etapas}}{\text{partes en peso de hidrocarburos presentes en el producto de la primera + segunda etapas}} \times 100$$

30



TABLA

Exp. n°	Etapa de reacción n°	Cantidad de catalizador, ml	F	Temp., °C	C, % en moles	Conversión de H <sub>2</sub> +CO total, % en moles	Selectividad de C <sub>5</sub> <sup>+</sup> total, % en peso
5	1	20	1,0	220	-	68	88
	2	20	1,0	230	-	74	87
10	1	6,5	1,0	230	48	91	86
	2	13,5		250			
	1	6,5	1,0	245	66	81	86
	2	13,5		250			
	1	3	1,0	220	18	86	75
15	2	17		250			
	1	6,5	1,5	235	76	99	84
	2	13,5		250			
	1	3	1,5	225	30	77	72
	2	17		250			
20	-	20	1,5	250	-	63	55

25

30

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presenten para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un procedimiento para preparar hidrocarburos por reacción catalítica de monóxido de carbono con hidrógeno, caracterizado porque una alimentación que contiene H<sub>2</sub> y CO, que tiene una relación molar H<sub>2</sub>/CO (F) en el intervalo entre 0,75 y 1,75, es puesta en contacto, en la primera etapa, con un catalizador que comprende 3-60 partes en peso de cobalto y 0,1-100 partes en peso de al menos otro metal seleccionado del grupo formado por circonio, titanio y cromo, por 100 partes en peso de sílice, alúmina o sílice-alúmina, el cual catalizador ha sido preparado por amasado y/o impregnación, siendo efectuado el contacto en condiciones tales que satisfacen la relación

15

20

$$150 \times \frac{F-0,5}{F+1} < C < 250 \times \frac{F-0,5}{F+1} ,$$

en donde C representa la conversión de H<sub>2</sub>+CO expresada como % en moles, y en el cual, del producto de la primera etapa, después de eliminar el agua formada, al menos el H<sub>2</sub> y CO que han quedado no convertidos son puestos en contactos, en una segunda etapa, con un catalizador o combinación de catalizadores que, además de actividad para la conversión en hidrocarburos de una mezcla de H<sub>2</sub> y CO, tiene actividad para la conversión de una mezcla de H<sub>2</sub>O y CO en una mezcla de

25

30

H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

2<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup>, caracterizado porque en la primera etapa se emplea un catalizador que satisface la relación

5 
$$(3 + 4 R) > \frac{L}{S} > (0,3 + 0,4 R) ,$$

en donde L es igual a la cantidad de cobalto presente en el catalizador, expresada como mg de Co/ml de catalizador, S es igual a la superficie específica del catalizador, expresada como m<sup>2</sup>/ml de catalizador, y R es igual a la relación en peso de la cantidad de cobalto depositada sobre el catalizador por amasado con respecto a la cantidad total de cobalto presente en el catalizador.

10 3<sup>a</sup>.- Un procedimiento según la reivindicación 1<sup>a</sup> o 2<sup>a</sup>, caracterizado porque en la primera etapa se emplea un catalizador que, por 100 partes en peso de soporte, comprende 15-50 partes en peso de cobalto y, o bien 0,1-5 partes en peso del otro metal si durante la preparación fue depositado primeramente cobalto, o bien 5-40 partes en peso del otro metal si en la preparación fue depositado primeramente el otro metal y a continuación cobalto.

15 4<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 3<sup>a</sup>, caracterizado porque en la primera etapa se emplea un catalizador que comprende circonio como otro metal y sílice como soporte.

20 5<sup>a</sup>.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1<sup>a</sup> a 4<sup>a</sup>, caracterizado porque el producto de la primera etapa es dividido, mediante enfriamiento, en una fracción gaseosa consistente sustancialmente en H<sub>2</sub> y CO no convertidos e hidrocarburos C<sub>4</sub><sup>-</sup>, y una fracción líquida consistente fundamentalmente en hidrocarburos C<sub>5</sub><sup>+</sup> y agua, y

porque la fracción gaseosa es empleada como alimentación para la segunda etapa.

5 6ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque en la segunda etapa se emplea una combinación de catalizadores en la cual la actividad para la conversión en hidrocarburos de una mezcla  $H_2/CO$  tiene su origen en un catalizador de cobalto según se ha definido en la reivindicación 1ª.

10 7ª.- Un procedimiento según la reivindicación 6ª, caracterizado porque en la segunda etapa se emplea una mezcla de dos catalizadores, siendo uno de los catalizadores un catalizador de cobalto según se ha definido en la reivindicación 1ª, y siendo el otro catalizador una composición que contiene cobre y zinc, y que tiene una relación atómica  
15  $Cu/Zn$  en el intervalo entre 0,1 y 10.

8ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª, caracterizado porque los dos catalizadores están presentes en la mezcla de catalizadores en una relación tal que la relación atómica  $(Cu+Zn)/Co$  en la mezcla de catalizadores se sitúa entre 0,5 y 5.  
20

9ª.- Un procedimiento según la reivindicación 7ª u 8ª, caracterizado porque la composición que contiene cobre y zinc tiene una relación atómica  $Cu/Zn$  en el intervalo entre 0,25 y 4.

25 10ª.- Un procedimiento según una cualquiera de las

reivindicaciones 1ª a 9ª, caracterizado porque se realiza a una temperatura de 125-350°C y una presión de 5-100 bares.

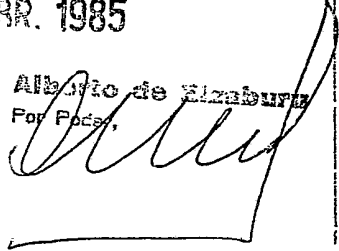
5 11ª.- "UN PROCEDIMIENTO PARA PREPARAR HIDROCARBURO POR REACCION CATALITICA DE MONOXIDO DE CARBONO CON HIDROGENO".

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veinte hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 10 ABR. 1985

P. A. Alberto de Elizaburu  
Por Poder,



15

20

25

30