

**PRODUCCIÓN DE HIDROCARBUROS DE GAS LICUADO DE PETRÓLEO (LPG) DE
ALIMENTACIONES QUE CONTIENEN DIÓXIDO DE CARBONO**

REFERENCIA CRUZADA A LA SOLICITUD RELACIONADA

La presente solicitud reivindica la prioridad de la
5 Solicitud de Patente de EE.UU. N° 17/470.195, presentada el 9
de septiembre de 2021, que se incorpora como referencia en su
totalidad.

CAMPO DE LA INVENCION

Los aspectos de la invención se refieren a procesos y
10 catalizadores asociados para producir, a partir de mezclas de
alimentación gaseosas que comprenden dióxido de carbono (CO₂),
productos que comprenden propano y/o butano, por ejemplo
aquellos que tienen una composición similar a la del gas
licuado de petróleo (LPG). Los procesos representativos
15 utilizan al menos (i) una o ambas reacciones de reformado y
desplazamiento inverso de agua-gas (RWGS), en combinación con
(ii) la síntesis de LPG. Otros aspectos se relacionan más
ampliamente con la conversión de gas de síntesis, que
opcionalmente comprende CO₂, a LPG.

20 DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA

La búsqueda continua de alternativas al petróleo crudo,
como fuente convencional de carbono para productos de
hidrocarburos, está cada vez más impulsada por una serie de
factores. Estos incluyen la disminución de las reservas de
25 petróleo, mayores demandas de energía anticipadas y mayores

preocupaciones sobre las emisiones de gases de efecto invernadero (GHG) de fuentes de carbono no renovables. Los productos de hidrocarburos de mayor importancia e interés industrial, en términos de sustitución de su contenido de carbono por carbono no derivado del petróleo, incluyen combustibles para transporte y calefacción, así como precursores de productos químicos especiales. Los hidrocarburos particulares propano y/o butano están presentes en muchos de estos productos, un ejemplo común de los cuales es el gas licuado de petróleo (LPG).

El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales contribuyentes a las emisiones de GHG y se encuentra en los gases generados por la combustión que se realiza en los motores, la producción de electricidad y la calefacción comercial y residencial. En general, un gran número de procesos a pequeña y gran escala producen gases residuales que contienen CO_2 derivado de los productos de hidrocarburos derivados del petróleo crudo descritos anteriormente. En algunos casos, el CO_2 puede obtenerse como un componente de una mezcla de gases que incluyen hidrógeno (H_2) y/o metano (CH_4), en donde el CO_2 puede ser o no un producto de combustión. Entre los ejemplos de tales mezclas se incluyen los gases residuales industriales obtenidos de la producción de H_2 mediante el reformado de CH_4 , en donde el CO_2 se utiliza como un reactante (en el caso del reformado en seco) y/o se genera mediante la reacción de

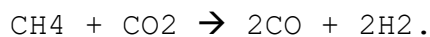
desplazamiento agua-gas. Además, las fuentes de gas natural, si bien son predominantemente de metano, también pueden incluir un contenido importante de CO₂ que se extrae de este recurso. Otras mezclas gaseosas de CO₂ con CH₄ incluyen aquellas en las que este último componente es un recurso renovable, tal como en el caso específico de (i) el biogás obtenido de la digestión bacteriana anaeróbica de biorresiduos o del tratamiento de aguas residuales, (ii) productos gaseosos de conversión de biomasa (por ejemplo, gasificación, pirólisis o hidropirólisis de biomasa, como en el caso de la gasificación de agua supercrítica de la biomasa), (iii) gases de vertedero, o (iv) productos gaseosos de la reducción electroquímica de dióxido de carbono.

En vista de su abundancia en las reservas de gas natural y gases asociados al petróleo, el metano se ha convertido en el foco de una serie de posibles rutas de síntesis. Actualmente, el gas natural es el recurso fósil más subutilizado, y con frecuencia se quema (combustiona) en grandes cantidades, particularmente en el caso de gas natural "varado" u otras fuentes demasiado aisladas y/o escasas en cantidad, lo que hace que su transporte a instalaciones de procesamiento a gran escala sea una propuesta antieconómica. Además, la tecnología de fracturación hidráulica ha resultado en la disminución de los precios del gas natural en los EE. UU., con un suministro creciente de este recurso a nivel mundial. Además, el metano es

uno de los productos más comunes que se pueden producir a partir de recursos renovables y, en particular, los que se obtienen del procesamiento de biorresiduos y biomasa, así como otros recursos, como se señaló anteriormente. Por lo tanto, la
5 conversión de metano, y especialmente del metano que se obtiene a partir de fuentes renovables de carbono tales como los biorresiduos, representa un área de gran interés para el desarrollo a escala industrial con una economía favorable.

Un proceso comercial clave para convertir metano en
10 combustibles implica un primer paso de conversión para producir gas de síntesis (syngas), seguido de un segundo paso de conversión Fischer-Tropsch (FT) corriente abajo. Con respecto al primer paso de conversión, corriente arriba de FT, los procesos conocidos para la producción de gas de síntesis a
15 partir de metano incluyen el reformado por oxidación parcial y el reformado autotérmico (ATR), basados en la oxidación exotérmica del metano con oxígeno. El reformado de metano con vapor (SMR), por el contrario, utiliza vapor como agente oxidante, de modo que la termodinámica es significativamente
20 diferente, no solo porque la producción de vapor en sí misma puede requerir una inversión de energía, sino también porque las reacciones que involucran metano y agua son endotérmicas. Más recientemente, también se ha propuesto utilizar dióxido de carbono como agente oxidante del metano, de manera que el gas
25 de síntesis deseado se forma por la reacción del carbono en su

forma más oxidada con el carbono en su forma más reducida, de acuerdo con:



Esta reacción se ha denominado "reformado en seco" del metano y, debido a que es altamente endotérmica, la termodinámica para el reformado en seco del metano es menos favorable en comparación con ATR o incluso SMR. Sin embargo, el consumo estequiométrico de un mol de dióxido de carbono por mol de metano tiene el potencial de reducir la huella de carbono total de la producción de combustible líquido, proporcionando un consumo de metano "más ecológico". Esta tasa de consumo de CO₂ por mol de alimentación aumenta en el caso de reformar hidrocarburos superiores (por ejemplo, parafinas C₂-C₆), lo que puede ser deseable, por ejemplo, si el objetivo es la producción de hidrógeno (por ejemplo, para procesos de refinería). En cualquier caso, la barrera termodinámica sigue siendo un gran desafío y se relaciona con el hecho de que el CO₂ está completamente oxidado y es muy estable, por lo que se necesita mucha energía para su activación como oxidante. En vista de esto, se han investigado varios sistemas catalizadores para superar la barrera de la energía de activación para el reformado en seco de metano, y estos se resumen, por ejemplo, en un informe de Lavoie (Frontiers in Chemistry (Nov. 2014), Vol. 2 (81): 1-17), identificando los sistemas de catalizadores heterogéneos como los más populares en términos de enfoques

catalíticos para llevar a cabo esta reacción.

Mientras que los catalizadores a base de níquel han demostrado eficacia en términos de reducción de la energía de activación para la reacción de reformado en seco anterior, también se ha informado en Lavoie una alta tasa de deposición de carbono (coquización) de estos catalizadores. La conversión no deseada de metano en carbono elemental puede proceder a través del craqueo de metano ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) o la reacción de Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) a las temperaturas de reacción típicamente requeridas para el reformado en seco de metano. Más recientemente, se han descrito otros tipos de catalizadores, incluidos los que comprenden metales nobles sobre un soporte que contiene ceria, en los documentos US 10.738.247; US 10.906.808; US 2020/0087144; y US 2020/0087576, asignado al Gas Technology Institute (Des Plaines, IL). Se ha demostrado que tales catalizadores exhiben alta actividad y estabilidad (baja tasa de coquización) en el reformado basado en CO_2 solo o una combinación de CO_2 y vapor. Además, la alta tolerancia a los contaminantes que contienen azufre (por ejemplo, H_2S), que presentan estos catalizadores, puede mejorar aún más la economía del proceso en términos de reducción de los costos normalmente asociados con el pretratamiento de la alimentación.

Con respecto al segundo paso que implica la conversión FT, el gas de síntesis que contiene una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (CO) se somete a la escisión sucesiva de

enlaces C-O y la formación de enlaces C-C con la incorporación de hidrógeno. Este mecanismo permite la formación de hidrocarburos y, en particular, de alcanos de cadena recta con una distribución de pesos moleculares que puede controlarse en cierta medida variando las condiciones de reacción de FT (temperatura y relación CO:H₂ de alimentación) y las propiedades del catalizador. Tales propiedades incluyen el tamaño de los poros y otras características del material de soporte. La elección del catalizador puede afectar los rendimientos del producto FT en otros aspectos. Por ejemplo, los catalizadores FT a base de hierro tienden a producir más compuestos oxigenados, mientras que el rutenio como metal activo tiende a producir exclusivamente parafinas. Las vías de reacción de la síntesis de FT siguen un modelo cinético estadístico, lo que lleva a que los hidrocarburos tengan una distribución Anderson-Schultz-Flory de sus números de carbonos. En el caso de apuntar a los hidrocarburos C₃ y C₄, es decir, propano y butano, esto generalmente implica operar en un régimen de baja conversión con una coproducción significativa de metano y etano. Las conversiones más altas, por otro lado, generan hidrocarburos C₅+ que son líquidos a temperatura ambiente. Otras vías potenciales para la producción de hidrocarburos LPG a partir de gas de síntesis se describen en K. Asami et al. (Studies in Surface Science and Catalysis 147 (2004) 427-432); Q. Zhang et al. (Fuel Processing Technology 85

(2004) 1139-1150); and Q. Ge et al. (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 278 (2007) 215-219.

En cuanto a las vías conocidas que ofrecen posibles vías de conversión a hidrocarburos LPG a partir de metano y metano
5 deseablemente renovable como el presente en el biogás, se necesitan mejoras en varias áreas. Estas incluyen la selectividad y el rendimiento de los productos de reacción y/o el manejo del CO₂ que a menudo está presente en las mezclas de alimentación gaseosas o que de otro modo puede resultar de la
10 química del proceso prevaleciente (por ejemplo, a través del desplazamiento de agua-gas). En general, el estado de la técnica se beneficiaría de tecnologías para la conversión eficiente de mezclas gaseosas disponibles industrialmente que contienen CO₂ y otros reactantes importantes tales como H₂ y/o
15 CH₄, en productos que contienen propano y/o butano, por ejemplo aquellos que tienen una composición aproximada a la del gas licuado de petróleo (LPG). Con respecto al impacto práctico de tales tecnologías, un objetivo actual de varios países alrededor del mundo es reducir la deforestación y la generación
20 de contaminación, ambas asociadas con la quema de leña para calefacción y cocción. Sin embargo, debido a la lejanía de muchos lugares y las largas rutas de transporte asociadas, el LPG derivado del petróleo tiene un precio superior y, por lo tanto, no se considera una alternativa viable a la madera. En
25 consecuencia, se podrían obtener varias ventajas significativas

mediante la obtención eficiente de hidrocarburos LPG a partir de fuentes renovables y otras mezclas gaseosas fácilmente disponibles. Estas ventajas incluyen la ausencia de la necesidad de importar LPG derivado del petróleo, una reducción de las emisiones de GHG, la mejora de la calidad del aire y la estimulación potencial de las economías locales, especialmente en las regiones más pobres.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Los aspectos de la invención están asociados con el descubrimiento de vías novedosas para la producción de productos de gas licuado de petróleo (LPG) que comprenden propano y/o butano y, en ciertos casos, productos de LPG renovables, es decir, en los que algunos o todos (por ejemplo, al menos alrededor del 70%) de su contenido de carbono (ya sea que se exprese en % en peso o en % en moles) es carbono renovable que no se deriva del petróleo. Ventajosamente, tanto si el contenido de carbono es carbono renovable como si no, al menos una parte (por ejemplo, al menos aproximadamente el 20%, al menos aproximadamente el 30% o al menos aproximadamente el 40%) del contenido total de carbono de los productos de LPG representativos descritos en el presente documento puede derivarse del CO₂, por ejemplo, estando presente inicialmente en una mezcla de alimentación gaseosa o en una alimentación de composición nueva. En el caso de un contenido de carbono renovable que también se derive del CO₂, dicho CO₂ puede

obtenerse, por ejemplo, del biogás como producto de la digestión bacteriana (es decir, dicho CO₂ está contenido originalmente en el biogás) o de productos gaseosos de conversión de biomasa, tal como un producto gasificador de biomasa (es decir, tal CO₂ está originalmente contenido en un producto gasificador). En el caso de un contenido de carbono no renovable derivado del CO₂, dicho CO₂ (por ejemplo, presente inicialmente en una mezcla de alimentación gaseosa o una alimentación de composición nueva) puede obtenerse, por ejemplo, como un producto de combustión de combustible fósil o como un producto reformador de combustible fósil. En cualquier caso, se puede apreciar que el CO₂ utilizado para proporcionar al menos una parte del contenido total de carbono se utiliza beneficiosamente como LPG, en lugar de liberarse directamente a la atmósfera.

Aspectos adicionales de la invención están asociados con el descubrimiento de que las fuentes comunes de CO₂, y especialmente las mezclas gaseosas de CO₂ con uno o ambos de CH₄ y H₂, pueden usarse eficientemente como alimentación en la producción de productos de LPG. Es importante destacar que toda la alimentación y, por lo tanto, todos estos componentes pueden ser reactantes en una o ambas reacciones de reformado y desplazamiento inverso de agua-gas (RWGS) para producir un intermediario de gas de síntesis. Dicha(s) reacción(es) se utiliza(n) en combinación con conversión adicional por síntesis

de LPG, para obtener propano y/o butano en un producto de LPG. En el caso de una mezcla de alimentación gaseosa o una alimentación de composición nueva que comprenda tanto CH₄ como CO₂, por ejemplo, una mezcla gaseosa o una alimentación de composición nueva que sea biogás o que comprenda biogás, estos componentes pueden reaccionar en una etapa de reformado, de acuerdo con el reacción de reformado en seco anterior, para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende H₂ y CO (es decir, una mezcla de H₂/CO). Este intermedio puede, a su vez, convertirse en el producto LPG a través de la síntesis de LPG. En el caso de una mezcla de alimentación gaseosa o una alimentación de composición nueva que comprenda tanto H₂ como CO₂, por ejemplo una mezcla gaseosa o alimentación de composición nueva que es o comprende un gas residual industrial, tal como un "gas de cola de PSA" (o "gas residual de PSA"), estos componentes pueden reaccionar de acuerdo con la reacción RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis para convertirlo en un producto LPG como se describió anteriormente. Como se sabe en la técnica, un gas de cola de PSA es un subproducto obtenido de la producción de H₂ mediante el reformado de CH₄. Simultáneamente con la reacción de RWGS, los componentes de CH₄ y CO₂ de la mezcla de alimentación gaseosa o alimentación de composición nueva (por ejemplo, como componentes de un gas de cola de PSA u otro gas residual industrial) pueden reaccionar de acuerdo con la reacción de

reformado en seco anterior, agregando así al rendimiento de H_2 y CO en el intermediario de gas de síntesis.

En consecuencia, otros aspectos de la invención están asociados con el descubrimiento de que los catalizadores descritos en este documento, que tienen una alta actividad para catalizar el reformado (incluido el reformado en seco) de CH_4 , son igualmente eficaces, en las mismas condiciones, para catalizar la reacción RWGS. Estos atributos de tales catalizadores son, por lo tanto, ventajosos en la producción de productos LPG, particularmente a partir de una mezcla de alimentación gaseosa o una alimentación de composición nueva, como se describe en este documento, que comprende CO_2 junto con CH_4 y/o H_2 , cuyos componentes pueden utilizarse beneficiosamente como reactantes en estas reacciones. Es importante destacar que la actividad de RWGS, opcionalmente en combinación con el reciclaje de una fracción enriquecida en H_2/CO_2 (o una fracción enriquecida en H_2/CO_2 separada de) el efluente de síntesis de LPG como se describe en este documento, permite la gestión/conversión efectiva del CO_2 presente en una mezcla de alimentación gaseosa o una alimentación de composición nueva, como en una cantidad significativa (por ejemplo, al menos aproximadamente 20% en moles). De lo contrario, dicha mezcla o alimentación puede ser difícil de monetizar y/o se puede combustionar convencionalmente para obtener valor calorífico. En el caso de reacciones de reformado

y/o RWGS (en una etapa de reformado o una etapa RWGS), seguidas de la síntesis de LPG, una mayor integración con el reciclado de una fracción enriquecida en H_2/CO_2 puede mejorar sustancialmente el rendimiento general de LPG (por ejemplo, a base de carbono en la alimentación de composición nueva) y la economía general del proceso.

Los aspectos particulares de la invención están asociados con las ventajas que pueden lograrse a partir del reciclaje de H_2 y CO_2 , presentes en un efluente de síntesis de LPG, de regreso a la primera etapa (por ejemplo, una etapa de reformado, tal como una etapa de reformado/RWGS), o una etapa RWGS) o a la segunda etapa de síntesis de LPG del proceso. Por ejemplo, se ha determinado que el reciclaje de H_2 y CO_2 en combinación, particularmente a la etapa de síntesis de LPG (por ejemplo, mediante la combinación de H_2 y CO_2 , separados del efluente de síntesis de LPG, con el gas de síntesis intermediario o una porción del mismo que se obtiene como producto de la primera etapa) da como resultado un aumento sorprendente en la selectividad de la reacción de síntesis de LPG a los hidrocarburos de LPG, a saber, los hidrocarburos de C_3 y C_4 . En la medida en que la conversión de CO por paso en la etapa de síntesis de LPG pueda optimizarse (por ejemplo, aumentarse) mediante ajustes a las condiciones de síntesis de LPG, tal como al disminuir la velocidad espacial para aumentar el tiempo de residencia de los reactantes y/o aumentar la

presión para aumentar las concentraciones del reactante, el aumento observado en la selectividad corresponde a un aumento en el rendimiento del producto por paso, en relación con el obtenido en un proceso de referencia con el mismo nivel de conversión de CO pero sin reciclado. A este respecto, como reconocen los expertos en la técnica, incluso los aumentos modestos en la selectividad y/o el rendimiento por paso generalmente se traducirán en beneficios económicos muy significativos a escala comercial. Dichos beneficios pueden atribuirse, por ejemplo, a una formación reducida de subproductos no deseados y/o requisitos reducidos de gas reciclado.

Además, en algunas formas de realización, por ejemplo, aquellas que implican el procesamiento de mezclas de alimentación gaseosas a una escala relativamente pequeña, el uso de un reactor de reformado calentado eléctricamente en la primera etapa o etapa inicial (por ejemplo, una etapa de reformado o una etapa RWGS) realizar una o ambas de estas reacciones puede mejorar aún más la eficiencia del procesamiento y la compacidad del equipo, lo que lleva a la reducción de costos. Las operaciones a pequeña escala pueden implicar, por ejemplo, el procesamiento de mezclas de alimentación gaseosa o alimentaciones de composición nueva obtenidas de instalaciones de producción de biogás de menor capacidad o reservas de gas varadas. Un reactor de reformado

calentado eléctricamente puede incluir uno o más elementos de calentamiento resistivos o inductivos para el control de la entrada de calor en un lecho de catalizador de reformado/RWGS como se describe en este documento. Los reactores de reformado
5 calentados eléctricamente representativos proporcionan así un control de la temperatura del lecho sensible y localizado, y se describen ejemplos de estos en la solicitud provisional de EE. UU. co-pendiente Acta N° 63/107.537, incorporada en el presente documento como referencia en su totalidad.

10 Formas de realización particulares de la invención están dirigidas a procesos para producir productos de LPG que comprenden propano y/o butano, así como productos de LPG obtenidos de tales procesos. Estos incluyen productos LPG en los que al menos una parte (por ejemplo, al menos
15 aproximadamente el 70% en peso o en moles) del contenido de carbono del propano y/o butano contenido en estos productos es carbono renovable. Los procesos representativos comprenden una primera etapa para llevar a cabo reacciones de reformado y/o RWGS, es decir, en una etapa de reformado, en una etapa RWGS, o
20 en una etapa de reformado/RWGS, en una mezcla de alimentación gaseosa o en una alimentación de composición nueva. A esto le sigue una segunda etapa de conversión de al menos una parte de un intermediario de gas de síntesis producido en la primera etapa y que comprende tanto H₂ como CO (es decir, una mezcla de
25 H₂/CO). En particular, este intermediario, o parte del mismo,

se convierte en una etapa de síntesis de LPG en propano y/o butano que está contenido en el producto de LPG. De acuerdo con formas de realización específicas, en la primera etapa, una mezcla de alimentación gaseosa o una alimentación de composición nueva que comprende predominantemente (i) CH₄ y CO₂ o (ii) H₂ y CO₂ se pone en contacto con un catalizador como se describe en el presente documento (por ejemplo, un catalizador de reformado/RWGS) para producir el intermediario de gas de síntesis. En la segunda etapa, la conversión del intermediario de gas de síntesis o parte del mismo en LPG puede proceder a través de un mecanismo de reacción de síntesis de metanol en el que, por ejemplo, el metanol producido a partir de H₂ y CO en el intermediario de gas de síntesis se deshidrata en hidrocarburos de LPG y agua. En vista del requerimiento de hidrógeno para la síntesis y deshidratación del metanol, el intermediario de gas de síntesis, o una parte del mismo que se utiliza para la síntesis de LPG en la segunda etapa, puede tener una relación molar H₂:CO de al menos aproximadamente 2,0, tal como de aproximadamente 2,0 a alrededor de 2,5. Tales relaciones molares pueden obtenerse a partir de la primera etapa, opcionalmente siguiendo un ajuste de la relación molar H₂:CO.

La conversión del intermedio de gas de síntesis en el producto LPG puede comprender poner en contacto este intermediario o una parte del mismo con un sistema catalítico

de síntesis de LPG que tenga actividades tanto para la síntesis como para la deshidratación de metanol. Este sistema de catalizadores puede comprender, por ejemplo, una mezcla de catalizadores que comprenda tanto un catalizador de síntesis de metanol como un catalizador de deshidratación, como en el caso de composiciones separadas (por ejemplo, cada una en forma de partículas separadas) de estos catalizadores. El sistema catalítico puede, alternativamente, o en combinación, comprender un catalizador bifuncional que tenga tanto un constituyente funcional de síntesis de metanol como un constituyente funcional de deshidratación. En el caso de una mezcla de catalizadores o un catalizador bifuncional, (i) el respectivo catalizador de síntesis de metanol o constituyente funcional de síntesis de metanol puede comprender uno o más metales activos para la síntesis de metanol seleccionados del grupo que consiste en Cu, Zn, Al, Pt, Pd y Cr, y/o (ii) el respectivo catalizador de deshidratación o constituyente funcional de deshidratación puede comprender una zeolita o tamiz molecular no zeolítico.

Formas de realización adicionales de la invención se refieren a procesos para producir un producto LPG a partir de un gas de síntesis que comprende H₂ y CO, por ejemplo, un intermediario de gas de síntesis o una alimentación de síntesis de LPG obtenida después de una o más operaciones intermedias realizadas en este intermediario, como se describe en este

documento. En términos más generales, cualquier fuente de gas de síntesis se puede utilizar como alimentación de síntesis de LPG en procesos de síntesis de LPG representativos, incluidas las alimentaciones de síntesis de LPG que tienen una relación molar $H_2:CO$ que es representativa de un intermediario de gas de síntesis, como se describe en el presente documento. El intermediario de gas de síntesis o la alimentación de síntesis de LPG se puede producir mediante reacciones de reformado y/o RWGS, como se describe en el presente documento. Sin embargo, en términos más generales, los procesos de síntesis de LPG de acuerdo con algunas formas de realización no requieren una fuente específica de gas de síntesis, y dichas formas de realización están dirigidas a tales procesos (por ejemplo, procesos que comprenden una etapa de síntesis de LPG, como en el caso de procesos de una sola etapa) que no requieren necesariamente un paso de conversión corriente arriba dado (por ejemplo, una etapa de reformado como se describe en este documento). Los procesos representativos comprenden poner en contacto, como una alimentación de síntesis de LPG, en términos generales cualquier fuente de gas de síntesis que comprenda H_2 y CO (por ejemplo, en una cantidad combinada de más de aproximadamente 50% en moles), o más específicamente cualquier intermediario de gas de síntesis particular o alimentación de síntesis de LPG. como se describe en el presente documento, con un sistema catalítico de síntesis de LPG como se describe en el

presente documento, para convertir H_2 y CO , y opcionalmente CO_2 , en el gas de síntesis en hidrocarburos, incluyendo propano y/o butano que se proporcionan en un producto de LPG. En algunos casos, la alimentación de síntesis de LPG puede comprender además CO_2 , por ejemplo, en una cantidad de al menos aproximadamente 5% en moles (por ejemplo, desde aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 50% en moles), al menos aproximadamente 10% en moles (por ejemplo, desde aproximadamente 10% en moles hasta aproximadamente 35% en moles), o al menos aproximadamente 15% en moles (por ejemplo, desde aproximadamente 15% en moles hasta aproximadamente 30% en moles) En tales casos, el resto de la alimentación de síntesis de LPG puede ser, o puede ser sustancialmente, H_2 y CO en combinación, por ejemplo, en una relación molar $H_2:CO$ que sea representativa de un intermediario de gas de síntesis, como se describe en este documento. Se pueden obtener resultados particularmente ventajosos en el caso de alimentaciones de síntesis de LPG que comprenden CO_2 , como será evidente para los expertos en la técnica que tengan conocimiento de la presente divulgación.

Otras formas de realización particulares están dirigidas a los procesos descritos anteriormente, de acuerdo con los cuales el biogás se convierte en el producto LPG, es decir, la mezcla de alimentación gaseosa o la alimentación de composición nueva es, o comprende, biogás. Ventajosamente, el biogás

proporciona una mezcla de alimentación gaseosa fácilmente disponible o una alimentación de composición nueva, o una porción de cualquiera de estas, que comprende predominantemente CH₄ y CO₂. Es importante destacar que una gran cantidad de biogás puede estar presente en lugares alejados de las fuentes de LPG convencional, de modo que los procesos particulares que implican el procesamiento de biogás pueden representar una alternativa económicamente eficiente para obtener propano y/o butano que se pueden utilizar, por ejemplo, en aplicaciones de calentamiento (por ejemplo, cocinar). Además, el contenido de carbono del propano y/o butano de los productos de LPG elaborados de esta manera se deriva del CH₄ y CO₂ provenientes de residuos orgánicos, es decir, el contenido de carbono es renovable. Los procesos representativos de acuerdo con estas formas de realización particulares comprenden, en una etapa de reformado (y posiblemente, pero no necesariamente, una etapa de reformado/RWGS), poner en contacto biogás (o una mezcla de alimentación gaseosa o alimentación de composición nueva que comprende biogás) con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H₂/CO. Los procesos pueden comprender además convertir al menos una parte del intermediario de gas de síntesis en el producto LPG, por ejemplo, a través de un mecanismo de reacción de síntesis de metanol como se describe en el presente documento.

De acuerdo con algunos aspectos adicionales y formas de realización asociadas, la invención se relaciona a un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, el proceso que comprende: (a) en una etapa de reformado o una etapa RWGS, poner en contacto una mezcla de alimentación gaseosa que comprende, de preferencia predominantemente (i) CH_4 y CO_2 o (ii) H_2 y CO_2 con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H_2/CO ; y de modo preferente (b) en una etapa de síntesis de LPG, convertir el intermediario de gas de síntesis al producto de LPG.

De acuerdo con algunos aspectos adicionales y formas de realización asociadas, la invención se relaciona a un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, el proceso que comprende: (a) en una etapa de reformado o una etapa RWGS, poner en contacto una mezcla de alimentación gaseosa que comprende CH_4 , CO_2 y H_2 , de modo preferente en una cantidad combinada de por lo menos 30% en mol, con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H_2/CO ; y de modo preferente (b) en una etapa de síntesis de LPG, poner en contacto el intermediario de gas de síntesis con un sistema catalizador de LPG para producir un efluente de síntesis de LPG, y de modo preferente (c) separar el producto de LPG del efluente de síntesis de LPG.

De acuerdo con algunos aspectos adicionales y formas de realización asociadas, la invención se relaciona a un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, el proceso que comprende poner en contacto una alimentación de síntesis de LPG que comprende H₂ y CO, y opcionalmente CO₂, con un sistema de catalizador de síntesis de LPG, el sistema de catalizador de síntesis de LPG de modo preferente que comprende una mezcla de: (i) un catalizador de síntesis de metanol, y de modo preferente (ii) un catalizador de deshidratación, para convertir por lo menos una porción del H₂ y CO, y opcionalmente por lo menos una porción del CO₂, en el gas de síntesis a hidrocarburos, que incluye propano y/o butano que se proporcionan en el producto de LPG.

La presente invención, en al menos uno de los aspectos anteriores y formas de realización asociadas, puede tener al menos una (por ejemplo, una, o cualquier combinación de dos o más) de las características preferidas adicionales como sigue:

De modo preferente la mezcla de alimentación gaseosa comprende (i) CH₄ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 75% en moles o (ii) H₂ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 75% en moles. De modo preferente la mezcla de alimentación gaseosa comprende uno o más de CO, H₂O y O₂, independientemente en una cantidad, o en una cantidad combinada, de menos de aproximadamente 10% en moles. De modo preferente la mezcla de alimentación gaseosa

comprende biogas. De modo preferente el producto de LPG se separa de un efluente de síntesis de LPG obtenido de un reactor de síntesis de LPG de la etapa de síntesis de LPG. De modo preferente el producto de LPG comprende propano y butano en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 80% en moles. De modo preferente la mezcla de alimentación gaseosa comprende una porción reciclada de una fracción enriquecida en H₂/CO separada del efluente de síntesis de LPG. De modo preferente la conversión en la etapa (b) procede a través de un mecanismo de reacción de síntesis de metanol. De modo preferente la conversión del intermediario de gas de síntesis al producto de LPG comprende poner en contacto el intermediario de gas de síntesis con un sistema de catalizador de síntesis de LPG que comprende (i) una mezcla de catalizador que comprende un catalizador de síntesis de metanol y un catalizador de deshidratación o (ii) un catalizador bifuncional que tiene un constituyente funcional de síntesis de metanol y un constituyente funcional de deshidratación. De modo preferente el catalizador de síntesis de metanol o el constituyente funcional de síntesis de metanol comprende uno o más metales activos de síntesis de metanol seleccionados del grupo que consiste de Cu, Zn, Al, Pt, Pd y Cr. De modo preferente el catalizador de deshidratación o el constituyente funcional de deshidratación comprende una zeolita o un tamiz molecular no zeolítico. De modo preferente al menos aproximadamente 70% de

un contenido de carbono de alimentación de CH_4 y CO_2 en la mezcla de alimentación gaseosa forma el propano y/o butano. De modo preferente el producto de LPG comprende propano y/o butano que tiene un contenido de carbono renovable de al menos

5 aproximadamente 70%. De modo preferente al menos aproximadamente 20% de un contenido de carbono total del producto de LPG se deriva de CO_2 . De modo preferente el CO_2 se origina del biogas. De modo preferente el proceso comprende separar uno o ambos de (i) una fracción enriquecida en H_2/CO_2 y

10 (ii) una fracción enriquecida en agua, del efluente de síntesis de LPG. De modo preferente el proceso comprende: reciclar uno o ambos de (i) la fracción enriquecida en H_2/CO_2 y (ii) la fracción enriquecida en agua a la etapa de reformado o la etapa RWGS, o reciclar uno o ambos de (i) la fracción enriquecida en

15 H_2/CO_2 y (ii) la fracción enriquecida en agua a la etapa de síntesis de LPG. De modo preferente la mezcla de alimentación gaseosa comprende biogas que está presente en la mezcla de alimentación gaseosa como una porción de alimentación de repuesto fresca de la mezcla de alimentación gaseosa. De modo

20 preferente el catalizador de reformado/RWGS se dispone en un volumen de lecho de catalizador dentro de un reactor de reformado eléctricamente calentado. De modo preferente el catalizador de síntesis de metanol y/o el catalizador de deshidratación comprende itrio en forma elemental o en una

25 forma de compuesto. De modo preferente el proceso comprende

utilizar un reactor de reformado eléctricamente calentado en una etapa de reformado y/o en la etapa RWGS. De modo preferente, el reactor de reformado eléctricamente calentado incluye uno o más elementos de calentamiento resistivos o inductivos para el control de la entrada de calor en un lecho de catalizador de reformado/RWGS. De modo preferente, el intermediario de gas de síntesis, o porción del mismo que se utiliza para la síntesis de LPG en la segunda etapa, tiene una relación molar de $H_2:CO$ de al menos aproximadamente 2.0, y más de modo preferente de aproximadamente 2.0 a aproximadamente 2.5. De modo preferente, la alimentación de síntesis de LPG comprende CO_2 en una cantidad de al menos aproximadamente 5% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 50% en moles), más de modo preferente al menos aproximadamente 10% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 35% en moles), o más de modo preferente al menos aproximadamente 15% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 15% en moles a aproximadamente 30% en moles). De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende CH_4 y CO_2 en una cantidad combinada de al menos 75% en moles, más de modo preferente al menos aproximadamente 90% en moles, o más de modo preferente al menos aproximadamente 95% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende H_2 y CO_2 en una cantidad combinada de al menos 75% en moles, más de modo preferente al menos aproximadamente 90% en

moles, o más de modo preferente al menos aproximadamente 95% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende CH₄, CO₂ y H₂ en una cantidad combinada de al menos 50% en moles, más de modo preferente al menos aproximadamente 75% en moles, más de modo preferente al menos aproximadamente 90% en moles, o más de modo preferente al menos aproximadamente 95% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende poca o nada de cantidad de otros componentes. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende H₂ en una cantidad de menos de aproximadamente 25% en moles, más de modo preferente menos de aproximadamente 10% en moles, más de modo preferente menos de aproximadamente 5% en moles, o más de modo preferente menos de aproximadamente 1% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende CH₄ en una cantidad de menos de aproximadamente 25% en moles, más de modo preferente menos de aproximadamente 10% en moles, más de modo preferente menos de aproximadamente 5% en moles, o más de modo preferente menos de aproximadamente 1% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende componentes que contienen oxígeno diferentes de CO₂, en una cantidad respectiva (individualmente), o en una cantidad combinada, de menos de aproximadamente 10% en moles, más de modo preferente menos de aproximadamente 5% en moles, o más de modo preferente menos de aproximadamente 1% en moles. De modo preferente, el reformado de CH₄ que ocurre en una etapa de

reformado o en una etapa de reformado/RWGS es sustancialmente, o completamente, reformado en seco y/o es sustancialmente, o completamente, no acompañado por oxidación parcial. De modo preferente, el biogas incluye productos de la digestión bacteriana anaeróbica de biodesechos y/o gases de relleno sanitario. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa es gas natural que comprende metano en una cantidad de aproximadamente 65% en moles a aproximadamente 98% en moles y CO₂ en una cantidad de aproximadamente 3% en moles a aproximadamente 35% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende metano en una cantidad de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 45% en moles, CO₂ en una cantidad de aproximadamente 20% en moles a aproximadamente 75% en moles y H₂ en una cantidad de aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 45% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende uno o más hidrocarburos parafínicos de C₂+, de modo preferente seleccionados del grupo que consiste de etano, propano, butano, pentano y combinaciones de estos. De modo preferente, los hidrocarburos parafínicos, o combinación de hidrocarburos parafínicos, están presentes en una cantidad, o cantidad total (combinada), de al menos aproximadamente 1% en moles y más de modo preferente al menos aproximadamente 3% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende uno o más hidrocarburos olefínicos de C₂+, de modo preferente

seleccionados del grupo que consiste de etileno, propileno, buteno, penteno y combinaciones de estos. De modo preferente los hidrocarburos olefínicos, o combinación de hidrocarburos olefínicos, están presentes en una cantidad, o cantidad total
5 (combinada), de al menos aproximadamente 0.3% en moles y más de modo preferente al menos aproximadamente 1% en moles. De modo preferente, la mezcla de alimentación gaseosa comprende al menos aproximadamente 1 mol-ppm (por ejemplo, de aproximadamente 1 mol-ppm a aproximadamente 1% en moles) de
10 azufre total, más de modo preferente al menos aproximadamente 3 mol-ppm (por ejemplo, de aproximadamente 3 mol-ppm a aproximadamente 5000 mol-ppm) de azufre total, más de modo preferente al menos aproximadamente 10 mol-ppm (por ejemplo, de aproximadamente 10 mol-ppm a aproximadamente 1000 mol-ppm) de
15 azufre total, o más de modo preferente al menos aproximadamente 100 mol-ppm (por ejemplo, de aproximadamente 100 mol-ppm a aproximadamente 1000 mol-ppm) de azufre total. De modo preferente, el azufre total está presente como H_2S y/u otros componentes que llevan azufre. De modo preferente, los
20 catalizadores de reformado/RWGS comprenden un metal noble, y posiblemente dos, o aún más de dos, metales nobles, de modo preferente en un soporte sólido. De modo preferente, el soporte sólido comprende óxido de cerio u óxido de cerio en combinación con un aglutinante adecuado (por ejemplo, alúmina). De modo
25 preferente, el óxido de cerio está en combinación con el

aglutinante adecuado, con el aglutinante que está presente en una cantidad de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 35% en peso, en base al peso del soporte sólido. De modo preferente, el óxido de cerio está presente en una cantidad de al menos aproximadamente 60% en peso y más de modo preferente al menos aproximadamente 75% en peso, en base al peso del soporte sólido. De modo preferente, el cerio está presente en una cantidad de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, y más de modo preferente de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso, en base al peso del catalizador. De modo preferente, uno o más de óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de tungsteno y óxido de estroncio está sustancialmente ausente en el soporte sólido. De modo preferente, el soporte sólido comprende, además del óxido de cerio, un segundo óxido de metal que actúa como un aglutinante para el óxido de cerio. De modo preferente, el segundo óxido de metal se selecciona del grupo de óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de zirconio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de tungsteno y óxido de estroncio. De modo preferente, el segundo óxido de metal está presente en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 45% en peso, más de modo preferente de

aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 35% en peso, y más de modo preferente de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso, en base al peso del soporte sólido. De modo preferente, el soporte sólido comprende óxido de cerio y el segundo óxido de metal en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 85% en peso, más de modo preferente al menos aproximadamente 95% en peso, y más de modo preferente al menos aproximadamente 99% en peso, en base al peso del soporte sólido. De modo preferente, el segundo óxido de metal que actúa como un aglutinante para óxido de cerio es óxido de aluminio. De modo preferente, el soporte y/o catalizador tiene un diámetro de poro promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 75 nm, más de modo preferente de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 nm. De modo preferente, el soporte y/o catalizador tiene de aproximadamente 10% a aproximadamente 80%, más de modo preferente de aproximadamente 30% a aproximadamente 55%, de su volumen de poro atribuido a macroporos de >50 nm. De modo preferente, el soporte y/o catalizador tiene de aproximadamente 20% a aproximadamente 85%, más de modo preferente de aproximadamente 35% a aproximadamente 60%, de su volumen de poro atribuido a mesoporos de 2-50 nm. De modo preferente, el soporte y/o catalizador tiene menos de aproximadamente 2%, y más de modo preferente menos de aproximadamente 0.5%, de su volumen de poro atribuido a microporos de <2 nm. De modo preferente, el metal noble del

catalizador de reformado/RWGS se selecciona del grupo que consiste de platino (Pt), rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), iridio (Ir) y oro (Au). De modo preferente, el catalizador de reformado/RWGS comprende al menos

5 dos metales nobles, de modo preferente seleccionados del grupo que consiste de platino (Pt), rodio (Rh), rutenio (Ru), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), iridio (Ir) y oro (Au). De modo preferente, el metal noble está presente en una cantidad, o alternativamente los al menos dos metales nobles están cada uno

10 independientemente presentes en cantidades, de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 5% en peso, más de modo preferente de aproximadamente 0.3% en peso a aproximadamente 3% en peso, y más de modo preferente de aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 2% en peso, en base al peso del

15 catalizador. De modo preferente, las reacciones de reformado y/o RWGS, y más de modo preferente ambas simultáneamente, se realizan al poner en contacto la mezcla de alimentación gaseosa, de modo preferente continuamente utilizando una corriente de flujo de la mezcla de alimentación gaseosa para

20 mejorar la eficiencia del proceso, con el catalizador de reformado/RWGS. De modo preferente, el contacto se realiza al hacer fluir continuamente la mezcla de alimentación gaseosa a través de un reactor. De modo preferente, las condiciones de reformado/RWGS del reactor para una o ambas de estas reacciones

25 incluyen una temperatura de aproximadamente 649°C (1200°F) a

aproximadamente 871°C (1600°F). De modo preferente, las condiciones de reformado/RWGS incluyen una presión arriba del ambiente. De modo preferente, las condiciones de reformado/RWGS además incluyen un flujo en peso de la mezcla de alimentación gaseosa de aproximadamente 0.05 hr⁻¹ a aproximadamente 10 hr⁻¹, más de modo preferente de aproximadamente 0.1 hr⁻¹ a aproximadamente 8.0 hr⁻¹, y más de modo preferente de aproximadamente 0.5 hr⁻¹ a aproximadamente 5.0 hr⁻¹. De modo preferente, el catalizador de síntesis de metanol o el constituyente funcional de síntesis de metanol de un catalizador bifuncional comprende uno o más metales activos de síntesis de metanol. De modo preferente, los metales activos de síntesis de metanol se seleccionan del grupo que consiste de cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), platino (Pt), paladio (Pd) y cromo (Cr). De modo preferente, el catalizador de síntesis de metanol o el constituyente funcional de síntesis de metanol de un catalizador bifuncional comprende o consiste esencialmente de Cu/ZnO/Al₂O₃. De modo preferente, el catalizador de deshidratación o el componente funcional de deshidratación de un catalizador bifuncional comprende una zeolita (tamiz molecular zeolítico) o un tamiz molecular no zeolítico. De modo preferente, el itrio está presente en cualquiera del catalizador de síntesis de metanol, constituyente funcional de síntesis de metanol, catalizador de deshidratación o constituyente funcional de deshidratación en

una cantidad de aproximadamente 0.01% en peso a aproximadamente 10% en peso, más de modo preferente de aproximadamente 0.05% en peso a aproximadamente 5% en peso, y más de modo preferente de aproximadamente 0.1% en peso a aproximadamente 1% en peso.

5 Estas y otras formas de realización, aspectos y ventajas relacionadas con la presente invención son evidentes a partir de la siguiente Descripción Detallada.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Se puede adquirir una comprensión más completa de las
10 formas de realización ejemplares de la presente invención y sus ventajas haciendo referencia a la siguiente descripción considerando la figura adjunta, que proporciona un esquema de flujo de un proceso para producir un producto de LPG.

Debe entenderse que la figura presenta una ilustración de
15 un proceso y ciertos principios involucrados. Para facilitar la explicación y la comprensión, esta figura proporciona una descripción general simplificada, con el entendimiento de que los elementos representados no están necesariamente dibujados a escala. No se muestran válvulas, instrumentación y otros
20 equipos y sistemas que no son esenciales para la comprensión de los diversos aspectos de la invención. Como es evidente para un experto en la técnica que tenga conocimiento de la presente divulgación, los procesos para la producción de hidrocarburos de LPG a través de las reacciones de reformado y/o RWGS pueden
25 tener configuraciones y elementos alternativos que se rigen por

objetivos operativos específicos, pero cuyas alternativas están, no obstante, dentro del alcance de la invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Las expresiones "% en peso" y "% en moles" se utilizan en el presente documento para designar porcentajes en peso y porcentajes molares, respectivamente. Las expresiones "p-ppm" y "mol-ppm" designan partes en peso y molares por millón, respectivamente. Para gases ideales, "% en moles" y "mol-ppm" son iguales a porcentajes por volumen y partes por millón por volumen, respectivamente. En algunos casos, se da un porcentaje, "%", con respecto a valores que son iguales, ya sea que se expresen como un porcentaje en peso o un porcentaje molar. Por ejemplo, (i) el porcentaje del contenido de carbono de la alimentación que forma propano y/o butano del producto de LPG, o (ii) el porcentaje del contenido de carbono del producto LPG que es carbono renovable o carbono derivado del CO₂, tiene el mismo valor, ya sea expresado como porcentaje en peso o como porcentaje molar.

El término "sustancialmente", como se utiliza en este documento, se refiere a una extensión de al menos el 95%. Por ejemplo, la frase "sustancialmente todo" se puede reemplazar por "al menos el 95%".

Una "mezcla de alimentación gaseosa" como se describe en el presente documento puede ser representativa de la totalidad de la alimentación que se alimenta o ingresa, por ejemplo, que

se ingresa en una corriente, o en dos o más corrientes separadas o combinadas, a un reactor utilizado en una primera etapa del proceso, a saber, la etapa de reformado o la etapa RWGS (por ejemplo, una etapa de reformado/RWGS). En una forma de realización particular de acuerdo con la cual se utiliza el reciclado, la mezcla de alimentación gaseosa se puede proporcionar a dicho reactor o etapa de reacción como una combinación de (i) una alimentación de composición nueva y (ii) una fracción enriquecida en H_2/CO_2 de un efluente de síntesis de LPG, como se describe en este documento. Es decir, la mezcla de alimentación gaseosa puede comprender (i) y (ii), de modo que una alimentación de composición nueva puede, de acuerdo con formas de realización particulares asociadas con cualquier "mezcla de alimentación gaseosa" descrita en este documento, ser una porción de dicha mezcla de alimentación gaseosa. Cualquier descripción de una "fracción enriquecida en H_2/CO_2 " puede, de acuerdo con formas de realización alternativas, referirse más específicamente a "una porción" de dicha "fracción enriquecida en H_2/CO_2 ", por ejemplo, una porción reciclada de esta fracción, o incluso una parte de dicha porción reciclada, de acuerdo con la divulgación adicional a continuación. Por ejemplo, una corriente de purga, corrientes de muestreo, etc. pueden eliminarse de la fracción enriquecida en H_2/CO_2 de un efluente de síntesis de LPG, dejando solo una porción reciclada de dicha fracción para devolverla al proceso,

tal como a la primera etapa. (por ejemplo, una etapa de reformado, tal como una etapa de reformado/RWGS, o una etapa de RWGS) y/o la etapa de síntesis de LPG, opcionalmente con diferentes partes de esta porción de reciclado encaminadas a diferentes etapas. En vista de la descripción anterior y la descripción adicional en este documento relacionada con la operación de reciclado, la mezcla de alimentación gaseosa puede comprender una alimentación de composición nueva y/o una fracción reciclada de una fracción enriquecida en H_2/CO_2 (o incluso una parte de dicha fracción) que se separa de un efluente de síntesis de LPG.

Del mismo modo, una "alimentación de síntesis de LPG" como se describe en este documento puede ser representativa de la totalidad de la alimentación que se alimenta o ingresa, por ejemplo, que se ingresa en una corriente, o en dos o más corrientes separadas o combinadas, a un reactor utilizado en una segunda etapa del proceso, a saber, la etapa de síntesis de LPG. En una forma de realización particular de acuerdo con la cual se utiliza reciclado, la alimentación de síntesis de LPG se puede proporcionar a dicho reactor o etapa de reacción como una combinación de (i) un intermediario de gas de síntesis o una porción del mismo (por ejemplo, extraído directamente de un reactor utilizado en una primer etapa del proceso) y (ii) una fracción enriquecida en H_2/CO_2 de un efluente de síntesis de LPG, como se describe en este documento. Es decir, la

alimentación de síntesis de LPG puede comprender (i) y (ii), de modo que un intermediario de gas de síntesis o una porción del mismo puede, de acuerdo con formas de realización particulares, ser una porción de dicha alimentación de síntesis de LPG. Como
5 se señaló anteriormente, una "fracción enriquecida en H₂/CO₂" puede, de acuerdo con formas de realización alternativas, referirse más específicamente a "una porción" de tal "fracción enriquecida en H₂/CO₂", por ejemplo, una porción reciclada de esta fracción, o incluso una parte de dicha porción reciclada,
10 de acuerdo con la divulgación adicional a continuación.

En los procesos representativos descritos en el presente documento, una primera etapa (corriente arriba) o inicial puede denominarse como "una etapa de reformado/RWGS" para indicar que tanto el reformado como las reacciones inversas de
15 desplazamiento de agua-gas (RWGS) ocurren en cierta medida. El reformado, como se entiende en la técnica y en el contexto de la presente divulgación, se refiere a la reacción de CH₄ con un oxidante para producir H₂ y CO (gas de síntesis), siendo el oxidante de modo preferente CO₂, pero posiblemente comprende
20 uno o más de CO₂, H₂O y O₂. La reacción RWGS se entiende en la técnica como la siguiente:



En formas de realización más amplias, la etapa primera o inicial puede ser "una etapa de reformado", en la que se
25 produce el reformado de CH₄ como se indicó anteriormente,

mientras que la reacción RWGS no se produce necesariamente. En otras formas de realización más amplias, la etapa primera o inicial puede ser "una etapa RWGS", en la que se produce la reacción RWGS como se indicó anteriormente, mientras que el reformado de CH_4 no se produce necesariamente. Por ejemplo, en el caso de una mezcla de alimentación gaseosa que comprende CH_4 y CO_2 , la primera etapa puede ser una etapa de reformado en la que estos componentes reaccionan para producir gas de síntesis. Normalmente, sin embargo, al menos algo de H_2 del gas de síntesis, y presente en la mezcla de reacción, reacciona con CO_2 , también presente en la mezcla de reacción, de acuerdo con la reacción RWGS, de modo que la etapa de reformado puede caracterizarse más específicamente como "una etapa de reformado/RWGS". En el caso de una mezcla de alimentación gaseosa que comprenda H_2 y CO_2 , la primera etapa puede ser una etapa RWGS en la que estos componentes reaccionan como se indicó anteriormente. Puede apreciarse, por tanto, que la primera etapa o etapa inicial puede ser una etapa de reformado o una etapa RWGS, en el caso de una mezcla de alimentación gaseosa que comprende, junto con CO_2 , CH_4 o H_2 , respectivamente. En el caso de cualquier mezcla de alimentación gaseosa que comprenda CH_4 junto con CO_2 (por ejemplo, que comprenda CH_4 , CO_2 y H_2), la etapa primera o inicial puede ser una etapa de reformado/RWGS.

En general, la primera etapa de reformado o etapa RWGS es

seguida por una segunda etapa (corriente abajo) de síntesis de LPG, que utiliza al menos una porción del intermediario de gas de síntesis producido en la primera etapa, opcionalmente después de una o más operaciones intermedias como se describe en este documento. De acuerdo con formas de realización representativas, las etapas primera y segunda pueden ser las únicas etapas del proceso que involucran reacciones y/o el uso de catalizadores o sistemas de catalizadores para llevar a cabo estas reacciones. Opcionalmente, los procesos pueden incluir otras etapas de reacción, es decir, la designación de la etapa de reformado o la etapa RWGS como la "primera" etapa y la designación de la etapa de síntesis de LPG como la "segunda" etapa no excluye la posibilidad de una o más de otras etapas de reacción, antes de la primera etapa, entre la primera y la segunda etapa, y/o después de la segunda etapa. Por ejemplo, se puede utilizar una etapa de reacción adicional para realizar la reacción de desplazamiento de agua-gas para la generación de H₂ y CO₂.

Mezclas de Alimentación Gaseosa

Ejemplos de procesos, para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, incluyen (a) en una etapa de reformado o una etapa de RWGS, poner en contacto una mezcla de alimentación gaseosa con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla H₂/CO; y (b) convertir el intermediario de gas de

síntesis en el producto de LPG, tal como mediante síntesis y deshidratación de metanol. Las mezclas de alimentación gaseosas representativas comprenden predominantemente (i) CH₄ y CO₂ o (ii) H₂ y CO₂, con el término "predominantemente" que se

5 refiere a estas mezclas de alimentación gaseosas que comprenden (i) CH₄ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos 50% en moles, o (ii) H₂ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos 50% en moles. En formas de realización más específicas, las mezclas de alimentación gaseosas comprenden (i) CH₄ y CO₂ en

10 una cantidad combinada de al menos 75% en moles, al menos alrededor de 90% en moles, o al menos alrededor de 95% en moles, o (ii) H₂ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos 75% en moles, al menos alrededor de 90% en moles o al menos alrededor de 95% en moles. De acuerdo con otras formas de

15 realización, las mezclas de alimentación gaseosas representativas pueden comprender CH₄, CO₂ y H₂ en una cantidad combinada de al menos 50% en moles, al menos alrededor de 75% en moles, al menos alrededor de 90% en moles o al menos alrededor de 95% en moles. Alternativamente, o en combinación

20 con cualquiera de las características descritas en el presente documento, las mezclas de alimentación gaseosas representativas pueden comprender poca o ninguna cantidad de otros componentes. Por ejemplo, en el caso de una mezcla de alimentación gaseosa que comprende predominantemente (i) CH₄ y CO₂, dicha mezcla de

25 alimentación gaseosa puede comprender H₂ en una cantidad de

menos de aproximadamente 25% en moles, menos de aproximadamente 10% en moles, menos de aproximadamente 5% en moles, o menos de aproximadamente 1% en moles. En el caso de una mezcla de alimentación gaseosa que comprenda predominantemente (ii) H₂ y CO₂, dicha mezcla de alimentación gaseosa puede comprender CH₄ en una cantidad inferior al 25% en moles, inferior al 10% en moles, inferior al 5% en moles, o menos de aproximadamente 1% en moles. Cualquier mezcla de alimentación gaseosa descrita en este documento puede comprender componentes que contienen oxígeno distintos del CO₂, por ejemplo, uno o más de CO, H₂O y O₂ en una cantidad respectiva (individualmente) o en una cantidad combinada de menos de aproximadamente 10% en moles, menos de aproximadamente 5% en moles, o menos de aproximadamente 1% en moles. En tales casos, debido a la presencia limitada, o ausencia de oxidantes distintos del CO₂, cualquier reformado de CH₄ que ocurra en una etapa de reformado o en una etapa de reformado/RWGS puede ser sustancial o totalmente reformado en seco y/o puede ser sustancialmente, o en su totalidad, no acompañada de oxidación parcial.

En el caso de la mezcla de alimentación gaseosa que comprende predominantemente (i) CH₄ y CO₂, el paso (a) puede ser una etapa de reformado y, opcionalmente, una etapa de reformado/RWGS, como se describió anteriormente, de acuerdo con la cual, en cualquier caso, H₂ y CO en la mezcla de H₂/CO del intermediario de gas de síntesis se pueden producir a partir de

la reacción de CH_4 y CO_2 . En el caso de la mezcla de alimentación gaseosa que comprende predominantemente (ii) H_2 y CO_2 , la etapa (a) puede ser una etapa de RWGS y, opcionalmente, una etapa de reformado/RWGS, como se describió anteriormente.

5 Si el paso (a) es una etapa RWGS, el H_2 en la mezcla H_2/CO del intermediario de gas de síntesis puede ser H_2 que no haya reaccionado, o que represente una cantidad de equilibrio, en la reacción de RWGS de H_2 y CO_2 como se describió anteriormente, mientras que el CO en esta mezcla H_2/CO puede ser CO que se

10 produce en la reacción de RWGS. Si la etapa (a) es una etapa de reformado/RWGS, la mezcla de alimentación gaseosa que comprende predominantemente (ii) H_2 y CO_2 puede comprender además CH_4 . Por lo tanto, el H_2 y el CO en la mezcla de H_2/CO del intermediario de gas de síntesis se pueden producir a partir de

15 la reacción de CH_4 y CO_2 . Puede apreciarse además que, ya sea que la mezcla de alimentación gaseosa comprenda o no CH_4 que permita que se produzca H_2 a partir del reformado, el H_2 y el CO en la mezcla H_2/CO del intermediario de gas de síntesis pueden representar cantidades de equilibrio en la reacción de

20 RWGS. En formas de realización específicas en las que la mezcla de alimentación gaseosa comprende CH_4 , el H_2 y el CO en la mezcla H_2/CO del intermediario de gas de síntesis pueden representar cantidades de equilibrio en reacciones combinadas de reformado y RWGS. En la medida en que, en una etapa de

25 reformado o etapa de reformado/RWGS, el CH_4 y el CO_2 reaccionan

de acuerdo con la reacción de reformado en seco descrita anteriormente, la reacción del CH_4 con uno o ambos de los otros oxidantes H_2O y O_2 también puede producir H_2 y/o CO en la mezcla de H_2/CO del intermediario de gas de síntesis. Por ejemplo, estos otros oxidantes también pueden estar presentes en la mezcla de alimentación gaseosa o, alternativamente, H_2O puede estar presente en la mezcla de reacción (aunque no necesariamente presente en la mezcla de alimentación gaseosa) como producto de la reacción de RWGS.

La mezcla de alimentación gaseosa, o al menos los componentes de esta mezcla (por ejemplo, CO_2 , CH_4 y/o H_2), pueden obtenerse de una amplia variedad de fuentes. Ventajosamente, dichas fuentes incluyen gases residuales que se considera que tienen poco o ningún valor económico y que, de otro modo, pueden contribuir a los niveles de CO_2 atmosférico. Por ejemplo, la mezcla de alimentación gaseosa puede ser, o puede comprender, un gas residual de proceso industrial que se obtiene de un proceso de fabricación de acero o un proceso de fabricación de productos no ferrosos. Otros procesos a partir de los cuales se puede obtener la totalidad o una porción de la mezcla de alimentación gaseosa incluyen procesos de refinación de petróleo (por ejemplo, procesos que producen gases residuales de refinería), procesos de producción de combustible de hidrocarburo renovable (biocombustible) (por ejemplo, procesos de pirólisis, tales como procesos de hidropirólisis, o

a procesos de hidroconversión de ácidos grasos/triglicéridos), procesos de gasificación de biomasa y carbón (por ejemplo, lignocelulosa y char), procesos de producción de energía eléctrica, procesos de producción de negro de carbón, procesos de producción de amoníaco, otros procesos de producción de productos químicos (por ejemplo, metanol) y procesos de fabricación de coque. En algunos casos, la mezcla de alimentación gaseosa puede ser, o puede comprender, (i) un gas de boca de pozo que comprende metano o (ii) un producto gaseoso de la reducción electroquímica de dióxido de carbono.

Una mezcla de alimentación gaseosa particular de interés es el biogás, que se entiende que incluye (i) productos de la digestión bacteriana anaerobia de biorresiduos, así como (ii) gases de vertedero. Por lo general, el biogás contiene metano en una cantidad de aproximadamente 35% en moles a aproximadamente 90% en moles (por ejemplo, aproximadamente 40% en moles a aproximadamente 80% en moles o aproximadamente 50% en moles a aproximadamente 75% en moles) y CO₂ en una cantidad de alrededor de 10% en moles a alrededor de 60% en moles (por ejemplo, alrededor de 15% en moles a alrededor de 55% en moles o alrededor de 25% en moles a alrededor de 50% en moles). Los gases N₂, H₂, H₂S y O₂ pueden estar presentes en cantidades menores (por ejemplo, en una cantidad combinada inferior al 20% en moles o inferior al 10% en moles). En algunas formas de realización, por lo tanto, una mezcla de alimentación gaseosa

puede ser, o puede comprender, biogás u otro gas que tenga estas características de composición.

Otra mezcla de alimentación gaseosa de interés es el gas natural que comprende metano en una cantidad de alrededor de 65% en moles a alrededor de 98% en moles (por ejemplo, alrededor de 70% en moles a alrededor de 95% en moles o alrededor de 75% en moles a aproximadamente 90% en moles y CO₂ en una cantidad de aproximadamente 3% en moles a aproximadamente 35% en moles (por ejemplo, aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 30% en moles o aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 25% en moles). Otros hidrocarburos (por ejemplo, etano y propano), así como nitrógeno, pueden estar presentes en cantidades menores. De particular interés es el gas natural varado, que, utilizando procesos conocidos, no se convierte fácilmente en un intermediario de gas de síntesis de manera económica. En algunas formas de realización, por lo tanto, una mezcla de alimentación gaseosa puede ser, o puede comprender, gas natural, por ejemplo, que comprende una cantidad relativamente alta de CO₂, tal como al menos alrededor del 10% en moles o incluso al menos alrededor del 25% en moles.

Otra mezcla de alimentación gaseosa de interés es un gas de cola de PSA empobrecido en hidrógeno, por ejemplo, obtenido de procesos de producción de hidrógeno que implican reformado de metano con vapor (SMR), como se describió anteriormente. Esta mezcla puede comprender (i) metano en una cantidad de

aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 45% en moles (por ejemplo, aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 35% en moles o aproximadamente 15% en moles a aproximadamente 25% en moles), (ii) CO₂ en una cantidad de aproximadamente 20% en moles a aproximadamente 75% en moles (por ejemplo, aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 70% en moles o aproximadamente 35% en moles a aproximadamente 60% en moles), y (iii) un H₂ en una cantidad de aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 45% en moles (por ejemplo, aproximadamente 15% en moles a aproximadamente 40% en moles o aproximadamente 20% en moles a aproximadamente 35% en moles). El resto de esta corriente puede comprender predominantemente vapor de agua y/o CO. En algunas formas de realización, por lo tanto, una mezcla de alimentación gaseosa puede ser, o puede comprender, un gas de cola de PSA empobrecido en hidrógeno.

Una mezcla de alimentación gaseosa adicional de interés es un efluente gaseoso de una fermentación biológica (bacteriana) que se integra con un proceso de producción de hidrógeno. Dichos procesos de fermentación integrados se describen, por ejemplo, en los documentos US 9.605.286; US 9.145.300; US 2013/0210096; y US 2014/0028598. Tal efluente gaseoso puede comprender (i) metano en una cantidad de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 55% en moles (por ejemplo, aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 45% en moles o aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 40% en

moles), (ii) CO₂ en una cantidad de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 75% en moles (por ejemplo, aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 60% en moles o aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 50% en moles), y (iii) H₂ en una
5 cantidad de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 40% en moles (por ejemplo, aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 30% en moles o aproximadamente 10% en moles a aproximadamente 25% en moles). El resto de esta corriente puede comprender predominantemente vapor de agua y/o CO. En algunas
10 formas de realización, por lo tanto, una mezcla de alimentación gaseosa puede ser, o puede comprender, dicho efluente gaseoso de la fermentación.

En algunas formas de realización, las composiciones de las mezclas de alimentación gaseosas que se describen en este
15 documento pueden ser representativas de una composición combinada de dos o más corrientes que se alimentan o ingresan por separado a un reactor utilizado en la etapa de reformado o la etapa RWGS. Las corrientes separadas pueden incluir, por ejemplo, corrientes de reciclado y/o alimentación nueva (por
20 ejemplo, una alimentación de composición nueva y/o una fracción enriquecida en H₂/CO₂ como se describe en este documento, o una porción reciclada de dicha fracción) o corrientes de un componente, o enriquecido en un componente (por ejemplo, una corriente enriquecida en CH₄), en relación con la mezcla de
25 alimentación gaseosa. Cualquiera de las características de la

composición descritas anteriormente con respecto a una mezcla de alimentación gaseosa puede, de acuerdo con formas de realización alternativas, aplicarse a una alimentación de composición nueva que puede ser, por ejemplo, una porción de la
5 mezcla de alimentación gaseosa que se alimenta o se introduce en un reactor utilizado en la etapa de reformado o la etapa RWGS, como en el caso de la operación de reciclado.

Catalizadores de Reformado/RWGS

Como se describió anteriormente, un aspecto importante
10 asociado con la invención es el descubrimiento de que los catalizadores descritos en este documento pueden catalizar tanto el reformado (incluido el reformado en seco) de CH_4 como la reacción de RWGS, en diversos grados que dependen de la composición de la mezcla de alimentación gaseosa particular o
15 de la alimentación de composición nueva, como se describe en este documento, y condiciones particulares de reformado/RWGS utilizadas. Esto proporciona una flexibilidad considerable con respecto a las composiciones de mezclas de alimentación gaseosas que pueden procesarse en un intermediario de gas de
20 síntesis utilizando reacciones de reformado y/o RWGS. Tal como se utiliza en el presente documento, el término "catalizador de reformado/RWGS" se refiere a un catalizador que tiene al menos alguna actividad para catalizar el reformado y/o al menos alguna actividad para catalizar RWGS en una etapa inicial o
25 corriente arriba del proceso, ya sea que dicha etapa pueda

caracterizarse como una etapa de reformado o una etapa RWGS. En formas de realización preferidas, dicho catalizador catalizará ambas reacciones al menos en cierta medida, en una etapa de reformado/RWGS, dada la mezcla de alimentación gaseosa y las condiciones utilizadas.

Las formas de realización representativas comprenden poner en contacto, en una etapa de reformado o una etapa de RWGS, una mezcla de alimentación gaseosa como se describe en el presente documento con un catalizador de reformado/RWGS. Este contacto se puede realizar por lotes, pero de modo preferente se realiza de forma continua, con un flujo continuo de la mezcla de alimentación gaseosa a uno o más reactores (y de modo preferente a un solo reactor) utilizados en esta etapa que contienen el catalizador de reformado/RWGS (por ejemplo, tal que este catalizador se dispone en un volumen de lecho de catalizador dentro del reactor). La etapa de reformado o la etapa de RWGS, por lo tanto, también puede incluir la extracción continua del reactor o reactores del intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H_2/CO , es decir, el producto intermediario que comprende tanto H_2 como CO producido a partir de las reacciones de reformado y/o RWGS. como se describió anteriormente.

Los catalizadores descritos en este documento muestran una serie de ventajas importantes en comparación con los catalizadores de reformado convencionales, particularmente en

términos de tolerancia a ciertos componentes que pueden estar presentes en la mezcla de alimentación gaseosa, como los hidrocarburos C₂+ (tanto parafínicos como olefínicos) y/o H₂S u otros componentes que contienen azufre (por ejemplo, mercaptanos). Tales características reducen los requisitos significativos de pretratamiento de los procesos convencionales y, por lo tanto, mejoran la flexibilidad, en términos de producción económica del intermediario de gas de síntesis, incluso en una escala operativa relativamente pequeña, a partir de corrientes de proceso comunes que contienen concentraciones significativas de dichos componentes. En algunas formas de realización, cualquiera de las mezclas de alimentación gaseosas descritas en el presente documento puede comprender, además de CO₂, CH₄ y/o H₂, uno o ambos de (i) uno o más hidrocarburos parafínicos C₂+, tales como etano, propano, butano, pentano , y/o hidrocarburos parafínicos C₆+ y (ii) uno o más hidrocarburos olefínicos C₂+, tales como etileno, propileno, buteno, penteno y/o hidrocarburos olefínicos C₆+. En una forma de realización, la mezcla de alimentación gaseosa puede comprender uno o más hidrocarburos parafínicos C₂+, seleccionados del grupo que consiste en etano, propano, butano, pentano y combinaciones de estos. Cualquiera de estos hidrocarburos parafínicos, o combinación de hidrocarburos parafínicos, puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad, o cantidad total (combinada) de al menos

aproximadamente 1% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 1% en moles a aproximadamente 35% en moles), tal como al menos aproximadamente 3% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 3% en moles a aproximadamente 20% en moles). En otra forma de
5 realización, la mezcla de alimentación gaseosa puede comprender uno o más hidrocarburos olefínicos C₂+, seleccionados del grupo que consiste en etileno, propileno, buteno, penteno y combinaciones de estos. Cualquiera de estos hidrocarburos olefínicos, o una combinación de hidrocarburos olefínicos,
10 puede estar presente, por ejemplo, en una cantidad, o cantidad total (combinada), de al menos aproximadamente 0,3% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 0,3% en moles a aproximadamente 15% en moles), tal como al menos alrededor de 1% en moles (por ejemplo, de alrededor de 1% en moles a
15 alrededor de 10% en moles). En general, cualquiera de uno o más hidrocarburos distintos del CH₄ pueden estar presentes en la mezcla de alimentación gaseosa en una cantidad, o en una cantidad total (combinada), de al menos aproximadamente 3% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 3% en moles a
20 aproximadamente 45% en moles, tal como al menos aproximadamente 5% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 30% en moles). En cuanto a su tolerancia al azufre, los catalizadores de reformado/RWGS descritos en este documento brindan ventajas adicionales asociadas con la
25 capacidad de procesar mezclas de alimentación gaseosas que

contienen azufre, tales como las que comprenden o se derivan del gas natural que, dependiendo de su fuente, puede contener azufre en la forma de H_2S u otros componentes que contienen azufre. En general, la mezcla de alimentación gaseosa puede comprender al menos aproximadamente 1 mol-ppm (por ejemplo, de aproximadamente 1 mol-ppm a aproximadamente 1% en moles) de azufre total (por ejemplo, presente como H_2S y/u otros componentes que contienen azufre), tales como al menos alrededor de 3 mol-ppm (por ejemplo, de alrededor de 3 mol-ppm a alrededor de 5000 mol-ppm) de azufre total, al menos alrededor de 10 mol-ppm (por ejemplo, de alrededor de 10 mol-ppm a alrededor de 1000 mol-ppm) de azufre total, o al menos alrededor de 100 mol-ppm (por ejemplo, de alrededor de 100 mol-ppm a alrededor de 1000 mol-ppm) de azufre total.

Las mejoras en la estabilidad de los catalizadores de reformado/RWGS descritos en este documento, particularmente con respecto a las mezclas de alimentación gaseosa que comprenden hidrocarburos que no son CH_4 y/o componentes que contienen azufre como se describe en este documento que generalmente promueven la desactivación del catalizador, pueden atribuirse al menos en parte a su alta actividad, que se manifiesta en temperaturas de operación más bajas (reactor o lecho catalizador). Esto, a su vez, contribuye a una tasa reducida de formación y deposición de coque sobre la superficie del catalizador y una operación estable y prolongada. En vista de

la capacidad de los catalizadores de reformado/RWGS descritos en el presente documento para lograr un nivel de rendimiento determinado u objetivo (por ejemplo, en términos de conversión de CH₄) a una temperatura operativa relativamente baja (o del lecho del catalizador promedio) como condición de reformado/RWGS, tales catalizadores pueden denominarse alternativamente catalizadores de reformado "fríos", y los procesos asociados se denominan procesos de reformado "fríos".

Los catalizadores de reformado/RWGS representativos adecuados para catalizar las reacciones de reformado y/o RWGS descritas en el presente documento comprenden un metal noble, y posiblemente dos, o incluso más de dos, metales nobles, sobre un soporte sólido. El soporte sólido puede comprender óxido de cerio o, más particularmente, óxido de cerio en combinación con un aglutinante adecuado (por ejemplo, alúmina) en una cantidad adecuada (por ejemplo, desde aproximadamente el 5% en peso hasta aproximadamente el 35% en peso) para impartir resistencia mecánica.

La frase "sobre un soporte sólido" pretende abarcar los catalizadores en los que el(los) metal(es) activo(s) está(n) sobre la superficie del soporte y/o dentro de una estructura interna porosa del soporte. El soporte sólido comprende preferentemente un óxido metálico, siendo de particular interés el óxido de cerio. El óxido de cerio puede estar presente en una cantidad de al menos aproximadamente el 60% en peso y de

modo preferente al menos aproximadamente el 7 % en peso, en función del peso del soporte sólido (por ejemplo, en relación con la cantidad total de óxidos metálicos en el soporte sólido). Ya sea en forma de óxido o no, el cerio puede estar
5 presente en una cantidad de aproximadamente 30% en peso a aproximadamente 80% en peso, y de modo preferente de aproximadamente 40% en peso a aproximadamente 65% en peso, del catalizador. El soporte sólido puede comprender todo o sustancialmente todo (por ejemplo, más del 95% en peso) de
10 óxido de cerio, o de lo contrario todo o sustancialmente todo (por ejemplo, más del 95% en peso) de una cantidad combinada de óxido de cerio y un segundo óxido de metal (por ejemplo, óxido de aluminio) que actúa como aglutinante. Uno o más de otros óxidos metálicos, tales como óxido de aluminio, óxido de
15 silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de tungsteno, óxido de estroncio, etc., pueden también estar presente, independientemente en cantidades individuales, o de otro modo
20 en cantidades combinadas en el caso de dos o más de dichos otros óxidos metálicos, representando una porción menor, tal como menos de aproximadamente el 50% en peso, menos de aproximadamente el 30% en peso, menos de aproximadamente el 10% en peso, o menos de aproximadamente el 5% en peso, del soporte
25 sólido. De modo preferente, uno o más de óxido de silicio,

óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de tungsteno y óxido de estroncio están sustancialmente ausentes en el soporte sólido. Por ejemplo,

5 estos óxidos metálicos pueden estar presentes, independientemente en cantidades individuales, o de lo contrario en cantidades combinadas en el caso de dos o más de tales otros óxidos metálicos, de menos de aproximadamente el 3% en peso, menos de aproximadamente el 0,5% en peso, o incluso

10 menos de aproximadamente 0,1% en peso del soporte sólido. Con fines ilustrativos, en formas de realización específicas, (i) el óxido de silicio (sílice) puede estar presente en una cantidad inferior a aproximadamente el 0,5% en peso del soporte sólido, (ii) el óxido de níquel puede estar presente en una

15 cantidad inferior a aproximadamente el 0,5% en peso del soporte sólido, o (iii) el óxido de silicio y el óxido de níquel pueden estar presentes en una cantidad combinada inferior a aproximadamente el 0,5% en peso del soporte sólido. En otras formas de realización, el soporte sólido puede comprender uno o

20 más de dichos otros óxidos metálicos, incluido el óxido de aluminio, independientemente en cantidades individuales o, de lo contrario, en cantidades combinadas en el caso de dos o más de dichos otros óxidos metálicos, que representan una porción mayoritaria. tales como más de aproximadamente el 50% en peso,

25 más de aproximadamente el 70% en peso o más de aproximadamente

el 90% en peso del soporte sólido. En tales casos, el soporte sólido también puede comprender opcionalmente óxido de cerio en una cantidad que representa una porción menor, tal como menos de aproximadamente el 50% en peso, menos de aproximadamente el 30% en peso o menos de aproximadamente el 10% en peso, del soporte sólido. Tal porción menor de óxido de cerio también puede representar todo o sustancialmente todo el resto del soporte sólido, que no está representado por uno o más de tales otros óxidos metálicos.

De acuerdo con formas de realización particulares, el soporte sólido puede comprender, además del óxido de cerio, un segundo óxido metálico que actúa como aglutinante del óxido de cerio. Dicho segundo óxido metálico puede seleccionarse del grupo de otros óxidos metálicos descritos anteriormente, a saber, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de hierro, óxido de vanadio, óxido de cromo, óxido de níquel, óxido de tungsteno y óxido de estroncio. Tal segundo óxido de metal puede estar presente en una cantidad generalmente de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 45% en peso, típicamente de aproximadamente 5% en peso a aproximadamente 35% en peso y, a menudo, de aproximadamente 10% en peso a aproximadamente 25% en peso, del soporte sólido. De modo preferente, el soporte sólido comprende óxido de cerio y el segundo óxido metálico en una cantidad combinada de

generalmente al menos aproximadamente el 85% en peso, normalmente al menos aproximadamente el 95% en peso y, a menudo, al menos aproximadamente el 99% en peso del soporte sólido. El soporte sólido puede comprender óxido de cerio y el
5 segundo óxido metálico en una cantidad combinada generalmente de al menos aproximadamente el 85% en peso, normalmente al menos aproximadamente el 92% en peso y, a menudo, al menos aproximadamente el 95% en peso, del catalizador de reformado/RWGS. Un segundo óxido de metal preferido que actúa
10 como aglutinante para el óxido de cerio es el óxido de aluminio.

Una propiedad preferida del soporte sólido (por ejemplo, que comprende predominantemente óxido de cerio) y, en consecuencia, el catalizador de reformado/RWGS, es la baja
15 acidez. A este respecto, se cree que el exceso de sitios ácidos en el soporte o catalizador, y en particular los sitios de ácidos fuertes de Brønsted, contribuyen a la coquización y desactivación del catalizador durante las reacciones de reformado y/o RWGS. Es importante destacar que las ventajas de
20 una baja proporción o concentración de sitios ácidos de Brønsted en términos de establecer una vida útil del catalizador comercialmente factible se obtienen a pesar del hecho de que se sabe que los sitios ácidos fuertes promueven la actividad de varias reacciones comerciales significativas. Un
25 método ampliamente utilizado para la determinación y

cuantificación de la fuerza del sitio ácido con respecto a los materiales sólidos es la desorción programada por temperatura utilizando amoníaco como sonda molecular (NH_3 -TPD). De acuerdo con este método, se prepara una muestra del material sólido por
5 desgasificación y activación a temperatura elevada y en un ambiente inerte, con el fin de eliminar el agua y otras especies unidas. A continuación, la muestra se satura con NH_3 , con la temperatura de saturación (por ejemplo, 100°C) y la posterior purga con un gas inerte (por ejemplo, helio) que
10 proporciona las condiciones que eliminan el NH_3 fisisorbido. La desorción a temperatura programada de la muestra activada y saturada se inicia elevando la temperatura a una tasa predeterminada (por ejemplo, $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$) hasta una temperatura final (por ejemplo, 400°C) bajo el flujo del gas inerte. La
15 concentración de NH_3 en este gas se mide continuamente a medida que es expulsado de los sitios ácidos del material sólido que tiene resistencias crecientes que corresponden a temperaturas de desorción crecientes. La determinación de la concentración de NH_3 en el gas inerte que fluye se puede realizar, por
20 ejemplo, mediante cromatografía de gases con un detector de conductividad térmica (GC-TCD).

Por lo general, el perfil de concentración de NH_3 versus temperatura incluirá picos a temperaturas bajas y altas que corresponden a sitios del material sólido que tienen fuerzas de
25 ácido comparativamente bajas y altas, respectivamente. Las

áreas debajo de estos picos pueden proporcionar concentraciones relativas de sitios ácidos de los diferentes tipos de fuerza de ácido (por ejemplo, expresada como un porcentaje del total de sitios ácidos), o de lo contrario, estas áreas se pueden
5 utilizar para determinar las concentraciones absolutas de los diferentes tipos (por ejemplo, que se expresan en términos de miliequivalentes por gramo de material sólido). En el caso de un soporte sólido o catalizador de reformado/RWGS que genera dos picos en el perfil de concentración de NH_3 versus
10 temperatura en un rango relevante, por ejemplo de 100°C a 400°C , un primer pico de baja temperatura puede estar asociado con sitios de ácidos de Lewis débiles, mientras que un segundo pico de alta temperatura puede estar asociado con sitios de ácidos fuertes de Brønsted. Para soportes sólidos
15 representativos (por ejemplo, que comprenden predominantemente óxido de cerio), así como catalizadores de reformado/RWGS que tienen tales soportes (en vista del impacto relativamente pequeño o insignificante, en el análisis de NH_3 -TPD, de metales catalíticamente activos que se depositan en dichos soportes),
20 el perfil de concentración de NH_3 frente a la temperatura obtenido a partir de un análisis NH_3 -TPD en un rango de temperatura de 100°C a 400°C (con dicho perfil que tiene, por ejemplo, dos picos identificables) puede exhibir una concentración máxima de NH_3 a una temperatura de menos de
25 aproximadamente 300°C (por ejemplo, de aproximadamente 150°C a

aproximadamente 300°C), y más típicamente a una temperatura de menos de aproximadamente 250°C (por ejemplo, de aproximadamente 150°C a aproximadamente 250°C). Por lo tanto, esta concentración máxima de NH₃ puede estar asociada con un pico de

5 baja temperatura que corresponde a sitios de ácidos de Lewis débiles, definiendo la concentración máxima de NH₃ y la temperatura a la que se presenta esta concentración un punto en este pico de baja temperatura. Con base en el área del pico de este pico de baja temperatura, en relación con el área del pico

10 de un pico de temperatura más alta correspondiente a los sitios de ácidos de Brønsted fuertes, los sitios ácidos de Lewis pueden representar al menos alrededor del 25%, al menos alrededor del 30% o al menos alrededor del 35% de los sitios ácidos totales (por ejemplo, los sitios ácidos totales de Lewis

15 y Brønsted combinados). El pico de temperatura superior puede, por ejemplo, exhibir una concentración máxima de NH₃ a una temperatura de aproximadamente 300°C a aproximadamente 350°C o, más típicamente, de aproximadamente 300°C a aproximadamente 325°C. La concentración máxima de NH₃ asociada con el pico de

20 baja temperatura normalmente es mayor que la concentración máxima de NH₃ asociada con el pico de temperatura más alta, como una indicación adicional de que los sitios ácidos de Lewis débiles contribuyen a una proporción sustancial de los sitios ácidos totales del soporte sólido o del catalizador de

25 reformado/RWGS. En formas de realización representativas, el

soporte sólido o catalizador de reformado/RWGS puede tener una concentración de sitio de ácido de Lewis de al menos aproximadamente 0,25 miliequivalentes por gramo (meq/g) (por ejemplo, de aproximadamente 0,25 meq/g a aproximadamente 1,5 meq/g), y más típicamente al menos alrededor de 0,35 miliequivalentes por gramo (meq/g) (por ejemplo, desde alrededor de 0,35 meq/g a alrededor de 0,85 meq/g).

El soporte sólido (por ejemplo, que comprende predominantemente óxido de cerio), así como el catalizador de reformado/RWGS que comprende dicho soporte, puede tener un área de superficie de aproximadamente 1 m²/g a aproximadamente 100 m²/g, como de aproximadamente 10 m²/g a aproximadamente 50 m²/g. El área de superficie se puede determinar de acuerdo con el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) basado en la adsorción de nitrógeno (ASTM D1993-03 (2008)). El soporte y/o catalizador puede tener un volumen de poro total, de poros en un rango de tamaño de 1,7-300 nanómetros (nm), desde alrededor de 0,01 cc/g hasta alrededor de 0,5 cc/g, tal como desde alrededor de 0,08 cc/g hasta alrededor de 0,25 cc/g. El volumen de poro se puede medir por porosimetría de mercurio. El soporte y/o el catalizador pueden tener un diámetro de poro promedio de aproximadamente 2 a aproximadamente 75 nm, tal como de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 nm. El soporte y/o el catalizador pueden tener (i) desde alrededor del 10% hasta alrededor del 80%, como desde alrededor del 30% hasta alrededor

del 55%, de su volumen de poro atribuido a macroporos de >50 nm, (ii) desde alrededor del 20% hasta aproximadamente el 85%, tal como desde aproximadamente el 35% hasta aproximadamente el 60%, de su volumen de poro atribuido a mesoporos de 2-50 nm, y/o (iii) menos de aproximadamente el 2%, tal como menos de aproximadamente el 0,5%, de su volumen de poro se atribuye a microporos de <2 nm. La distribución del tamaño de los poros se puede obtener utilizando el método de Barrett, Joyner y Halenda.

10 Por metales nobles se entiende una clase de elementos metálicos resistentes a la oxidación. En formas de realización representativas, el metal noble, por ejemplo al menos dos metales nobles, del catalizador de reformado/RWGS se puede seleccionar del grupo que consiste en platino (Pt), rodio (Rh),
15 rutenio (Ru), paladio (Pd), plata (Ag), osmio (Os), iridio (Ir) y oro (Au), utilizándose el término "que consta de" simplemente para denotar los miembros del grupo, de acuerdo con una forma de realización específica, de la que seleccionan el o los metales nobles, pero no para impedir la adición de otros
20 metales nobles y/u otros metales en general. En consecuencia, un catalizador que comprende un metal noble abarca un catalizador que comprende al menos dos metales nobles, así como un catalizador que comprende al menos tres metales nobles, y asimismo un catalizador que comprende dos metales nobles y un
25 tercer metal no noble, tal como un metal promotor (por ejemplo,

un metal de transición). De acuerdo con formas de realización preferidas, el metal noble está presente en una cantidad, o alternativamente los al menos dos metales nobles están presentes cada uno independientemente en cantidades, de

5 aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 5% en peso, de aproximadamente 0,3% en peso a aproximadamente 3% en peso, o desde aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 2% en peso, basado en el peso del catalizador. Por ejemplo, un catalizador de reformado/RWGS representativo puede comprender

10 los dos metales nobles Pt y Rh, y el Pt y el Rh pueden estar presentes independientemente en una cantidad dentro de cualquiera de estos rangos (por ejemplo, desde aproximadamente 0,05% en peso a aproximadamente 5% en peso). Es decir, el Pt puede estar presente en dicha cantidad, el Rh puede estar

15 presente en dicha cantidad, o tanto el Pt como el Rh pueden estar presentes en dichas cantidades. Un catalizador de reformado/RWGS que contiene un metal noble particularmente preferido comprende tanto Pt como Rh, cada uno presente independientemente en una cantidad de aproximadamente 0,5% en

20 peso hasta aproximadamente 2% en peso, en un soporte que comprende, comprende sustancialmente todo, o consiste esencialmente en, óxido de cerio y, opcionalmente, un aglutinante de óxido metálico (por ejemplo, óxido de aluminio) como se describió anteriormente. Independientemente del (de

25 los) metal(es) noble(s) utilizado(s) o de las cantidades

particulares utilizadas, estos metales nobles se encuentran de modo preferente en su forma elemental (metálica o en estado de oxidación cero). Por ejemplo, con respecto al catalizador de reformado/RWGS que contiene un metal noble particularmente preferido descrito anteriormente, dicho catalizador puede comprender tanto Pt como Rh, cada uno presente independientemente en sus respectivas formas elementales en una cantidad de aproximadamente 0,5% en peso hasta aproximadamente 2% en peso, basado en el peso del catalizador. Mientras que otras formas (compuestas) de Pt y/o Rh también pueden estar presentes, de modo preferente Pt y/o Rh en formas no elementales, o metales nobles generalmente en formas no elementales, están presentes independientemente en cantidades individuales, o de lo contrario en cantidades combinadas en el caso de dos o más metales nobles, de menos de aproximadamente 1% en peso, menos de aproximadamente 0,5% en peso, o incluso menos de aproximadamente 0,1% en peso, del catalizador de reformado/RWGS.

En formas de realización representativas, los al menos dos metales nobles (por ejemplo, Pt y Rh) pueden ser sustancialmente los únicos metales nobles presentes en el catalizador de reformado/RWGS, de modo que, por ejemplo, cualquier otro metal o metales nobles están presentes en una cantidad o una cantidad combinada de menos de aproximadamente 0,1% en peso, o menos de aproximadamente 0,05% en peso, basado

en el peso del catalizador. En formas de realización representativas adicionales, los al menos dos metales nobles (por ejemplo, Pt y Rh) son sustancialmente los únicos metales presentes en el catalizador, con la excepción de los metales presentes en el soporte sólido (por ejemplo, como el cerio que está presente en el soporte sólido como óxido de cerio). Por ejemplo, cualquier otro metal o metales, además de al menos dos metales nobles y metales del soporte sólido, pueden estar presente en una cantidad o una cantidad combinada de menos de aproximadamente 0,1 % en peso, o menos de aproximadamente 0,05% en peso, basado en el peso del catalizador. En algunas formas de realización, ciertos metales pueden estar sustancialmente ausentes en el catalizador, ya sea en forma elemental o en forma de compuesto (por ejemplo, en forma de óxido como componente de óxido metálico del soporte sólido). Por ejemplo, ciertos metales pueden impartir una acidez no deseada en el soporte sólido, proporcionar una actividad catalítica insustancial y/o catalizar reacciones no deseadas. En formas de realización particulares, uno o más de Si, Ti, Zr, Mg, Ca, Fe, V, Cr, Ni, W y Sr están sustancialmente ausentes en el soporte sólido. Por ejemplo, estos metales pueden estar presentes, independientemente en cantidades individuales, o de lo contrario en cantidades combinadas en el caso de dos o más de dichos metales, de menos de aproximadamente 0,5% en peso, menos de aproximadamente 0,1 % en peso o incluso menos de

aproximadamente 0,05% en peso, del catalizador de reformado/RWGS, o del soporte sólido para el catalizador. Por ejemplo, uno o más de Si, Zr, Mg y Ni pueden estar presentes en estas cantidades individuales o combinadas. Cualquier metal presente en el catalizador, incluidos los metales nobles, puede tener un tamaño de partícula de metal en el rango generalmente de aproximadamente 0,3 nanómetros (nm) a aproximadamente 20 nm, típicamente de aproximadamente 0,5 nm a aproximadamente 10 nm y, a menudo, de aproximadamente 1 nm a aproximadamente 5 nm.

El(los) metal(es) noble(s) puede(n) incorporarse en el soporte sólido de acuerdo con técnicas conocidas para la preparación de catalizadores, incluida la sublimación, la impregnación o la mezcla en seco. En el caso de la impregnación, que es una técnica preferida, una solución de impregnación de un compuesto soluble de uno o más de los metales nobles en un solvente polar (acuoso) o no polar (por ejemplo, orgánico) puede ponerse en contacto con el soporte sólido, de modo preferente bajo una atmósfera inerte. Por ejemplo, este contacto se puede realizar, de modo preferente con agitación, en una atmósfera circundante de nitrógeno, argón y/o helio, o en caso contrario en una atmósfera no inerte, tal como el aire. A continuación, el disolvente se puede evaporar del soporte sólido, por ejemplo, utilizando condiciones de calentamiento, flujo de gas y/o vacío, dejando el soporte seco impregnado con metal noble. El (los) metal(es) noble(s)

puede(n) impregnarse en el soporte sólido, como en el caso de que dos metales nobles se impregnen simultáneamente disueltos ambos en la misma solución de impregnación, o bien se impregnen por separado utilizando diferentes soluciones de impregnación y etapas de contacto. En cualquier caso, el soporte impregnado con metal noble puede someterse a etapas de preparación adicionales, tales como lavado con el solvente para eliminar el exceso de metal(es) noble(s) e impurezas, secado adicional, calcinación, etc. para proporcionar el catalizador de reformado/RWGS.

El propio soporte sólido se puede preparar de acuerdo con métodos conocidos, tales como la extrusión para formar partículas cilíndricas (extruidos) o el secado por atomización o goteo de aceite para formar partículas esféricas. Independientemente de la forma específica del soporte sólido y las partículas de catalizador resultantes, las cantidades de metal(es) noble(s) que están presentes en el catalizador, como se describió anteriormente, se refieren al peso de dicho(s) metal(es) noble(s), en promedio, en una determinada partícula de catalizador (por ejemplo, de cualquier forma, tal como cilíndrica o esférica), independientemente de la distribución particular de los metales nobles dentro de la partícula. En este sentido, se puede apreciar que los diferentes métodos de preparación pueden proporcionar diferentes distribuciones, tales como la deposición del o de los metales nobles

principalmente sobre o cerca de la superficie del soporte sólido o la distribución uniforme del o de los metales nobles en todo el soporte sólido. En general, los porcentajes en peso descritos en este documento, que se basan en el peso del soporte sólido o, de otro modo, se basan en el peso del catalizador, pueden referirse a porcentajes en peso en una sola partícula de catalizador, pero más típicamente se refieren a porcentajes en peso promedio sobre un gran número de partículas de catalizador, como el número en un lecho de catalizador dentro de un reactor que se utiliza en una primera etapa o etapa inicial para llevar a cabo el reformado y/o RWGS.

Condiciones de Reformado/RWGS

En la primera etapa (corriente arriba) o etapa inicial, las reacciones de reformado y/o RWGS, y de modo preferente ambas simultáneamente, se realizan poniendo en contacto una mezcla de alimentación gaseosa, de modo preferente de forma continua utilizando una corriente de flujo de la mezcla de alimentación gaseosa para mejorar la eficiencia del proceso, con el catalizador de reformado/RWGS como se describe en este documento. Por ejemplo, el contacto puede realizarse haciendo fluir continuamente la mezcla de alimentación gaseosa a través de un reactor (que puede denominarse reactor de reformado/RWGS) que contiene un catalizador de reformado/RWGS que contiene un metal noble como se describe en el presente documento. El reactor mantiene las condiciones de reformado/RWGS, que son

concretamente las condiciones dentro de un recipiente del reactor y, más particularmente, dentro de un lecho del catalizador de reformado/RWGS que está contenido en el recipiente. Estas condiciones incluyen una temperatura, presión y caudal para la conversión efectiva de metano, y opcionalmente otros hidrocarburos, en hidrógeno, en caso de que tales condiciones se utilicen para llevar a cabo el reformado. Alternativamente, pero de modo preferente en combinación, estas condiciones son efectivas para la conversión de CO₂ en CO y, por lo tanto, llevan a cabo la reacción RWGS.

Las condiciones de reformado/RWGS que son útiles para una o ambas de estas reacciones incluyen una temperatura generalmente de alrededor de 649°C (1200°F) a alrededor de 871°C (1600°F). En formas de realización preferidas, los procesos descritos en el presente documento, en virtud de la alta actividad del catalizador, pueden reformar (oxidar) CH₄ y/o realizar la reacción de RWGS de manera efectiva a temperaturas significativamente más bajas, en comparación con una temperatura de reformado convencional representativa de 816°C (1500°F). Por ejemplo, las condiciones de reformado/RWGS pueden incluir una temperatura en un rango de aproximadamente 677°C (1250°F) a aproximadamente 788°C (1450°F), o de aproximadamente 704°C (1300°F) a aproximadamente 760°C (1400°F). En el caso del reformado en seco que ocurre si la mezcla de alimentación gaseosa contiene CO₂ como oxidante para

el reformado, con relativamente poco o nada de H₂O y/u O₂, se pueden utilizar temperaturas más altas, por ejemplo, de aproximadamente 843°C (1550°F) a aproximadamente 1010°C (1850°F), o desde aproximadamente 885°C (1625°F) a aproximadamente 941°C (1725°F). La presencia de H₂S y/u otros contaminantes que contienen azufre en concentraciones significativas (por ejemplo, 100-1000 mol-ppm) puede justificar un aumento de las temperaturas, por ejemplo, en un rango de aproximadamente 732°C (1350°F) a aproximadamente 843°C (1550°F), o desde alrededor de 760°C (1400°F) hasta alrededor de 816°C (1500°F), para mantener los niveles de conversión deseados (por ejemplo, una conversión de CH₄ mayor que alrededor del 85%). Ventajosamente, se ha descubierto que el efecto compensador del aumento de temperatura en respuesta a concentraciones de azufre aumentadas en la mezcla de alimentación gaseosa no afecta negativamente a la estabilidad del catalizador. Es decir, la vida total del catalizador permanece esencialmente sin cambios, con respecto a una comparación entre una operación sin azufre de referencia y una operación que contiene azufre realizada a una temperatura de compensación más alta.

Particularmente en el caso de operación a gran escala, los reactores operan con una liberación limitada de calor a su entorno (por ejemplo, en el caso de la operación adiabática), de modo que la temperatura del lecho del catalizador puede

variar a medida que avanza una reacción determinada (por ejemplo, un perfil de temperatura de lecho fijo puede caracterizarse por un perfil creciente o decreciente a lo largo de la longitud axial del reactor en el caso de una reacción exotérmica o endotérmica, respectivamente). En consecuencia, las temperaturas dadas en el presente documento que están asociadas con las condiciones de reformado/RWGS, o de otro modo condiciones de reacción de síntesis de LPG corriente abajo, deben entenderse como temperaturas promedio (o promedio ponderado) del lecho del catalizador. Sin embargo, en vista de la alta actividad de las composiciones catalíticas descritas en el presente documento, particularmente con respecto a los catalizadores de reformado/RWGS, las temperaturas dadas en este documento, y particularmente aquellas que están asociadas con las condiciones de reformado/RWGS, en algunas formas de realización pueden ser temperaturas máximas o pico del lecho del catalizador.

Otras condiciones de reformado/RWGS pueden incluir una presión superior a la ambiental, es decir, una presión superior a una presión manométrica de 0 kPa (0 psig), correspondiente a una presión absoluta de 101 kPa (14,7 psia). Debido a que las reacciones de reformado generan una mayor cantidad de moles de producto frente a moles de reactante, en algunos casos se puede favorecer el equilibrio a presiones relativamente bajas. Las condiciones representativas de reformado/RWGS pueden incluir

una presión manométrica generalmente de alrededor de 0 kPa (0 psig) a alrededor de 517 kPa (75 psig), típicamente de alrededor de 0 kPa (0 psig) a alrededor de 345 kPa (50 psig), y a menudo de alrededor de 103 kPa (15 psig) a aproximadamente 207 kPa (50 psig). De acuerdo con algunas formas de realización, puede ser deseable operar a presiones más altas, por ejemplo en el rango de alrededor de 207 kPa (30 psig) a alrededor de 6,9 MPa (1000 psig), de alrededor de 1,4 MPa (200 psig) a alrededor de 5,5 MPa (800 psig), o desde aproximadamente 2,1 MPa (300 psig) hasta aproximadamente 4,8 MPa (700 psig). En algunos casos, puede ser preferible que la presión utilizada en el o los reactores de la primera etapa (por ejemplo, una etapa de reformado, como una etapa de reformado/RWGS o una etapa RWGS) sea igual o mayor que la presión utilizada en el o los reactores de la segunda, etapa de síntesis de LPG, de manera que se evita una operación intermedia de presurización. Las condiciones representativas de reformado/RWGS pueden incluir además una WHSV generalmente de aproximadamente 0,05 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹, típicamente de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 8,0 h⁻¹ y, a menudo, de aproximadamente 0,5 h⁻¹ a aproximadamente 5,0 h⁻¹. Como se entiende en la técnica, la WHSV es el flujo en peso de la mezcla de alimentación gaseosa (o el flujo en peso total de todas las entradas a uno o más reactores utilizados en la etapa de reformado o etapa RWGS) dividido por el peso total de

catalizador en el(los) reactor(es) de reformado/RWGS y representa los pesos de lecho de catalizador equivalentes de la mezcla de alimentación gaseosa (o todas las entradas) procesada por hora. La WHSV está relacionada con el inverso del tiempo de residencia del reactor. El catalizador de reformado/RWGS puede estar contenido dentro del o de los reactores en forma de lecho fijo, pero también son posibles otros sistemas de catalizadores, como sistemas de lecho fluidizado y lecho móvil que pueden ser beneficiosos en procesos que utilizan regeneración continua del catalizador. Independientemente de la configuración particular del lecho, de modo preferente el lecho del catalizador comprende partículas discretas de catalizador de reformado/RWGS, en oposición a una forma monolítica de catalizador. Por ejemplo, tales partículas discretas de catalizador pueden tener un diámetro esférico o cilíndrico de menos de aproximadamente 10 mm y a menudo menos de aproximadamente 5 mm (por ejemplo, aproximadamente 2 mm). En el caso de partículas de catalizador cilíndricas (por ejemplo, formadas por extrusión), estas pueden tener una dimensión de longitud comparable (por ejemplo, de aproximadamente 1 mm a aproximadamente 10 mm, tal como aproximadamente 5 mm).

Ventajosamente, dentro de cualquiera de los rangos de temperatura anteriores y con respecto a las mezclas gaseosas de alimentación que comprenden CH_4 , la alta actividad del catalizador puede lograr una conversión de este componente de

al menos aproximadamente el 80% (por ejemplo, de aproximadamente el 80% a aproximadamente 99%), al menos aproximadamente el 85% (por ejemplo, desde aproximadamente el 85% hasta aproximadamente el 99%), o al menos aproximadamente el 90% (por ejemplo, desde aproximadamente el 90% hasta aproximadamente el 97%). Un nivel de conversión deseado, con respecto a una mezcla de alimentación gaseosa dada y un catalizador de reformado/RWGS, se puede lograr o controlar ajustando la temperatura del lecho del catalizador o del reactor en particular y/u otras condiciones de reformado/RWGS (por ejemplo, WHSV y/o presión) como apreciarán los expertos en la materia, con los conocimientos adquiridos a partir de la presente descripción. Ventajosamente, los catalizadores que contienen metales nobles como se describe en el presente documento pueden ser lo suficientemente activos para lograr una conversión de CH₄ significativa, tal como al menos alrededor del 85%, de manera estable a una temperatura de como máximo alrededor de 732°C (1350°F), o incluso como máximo alrededor de 704°C (1300°F) (por ejemplo, como una temperatura pico o máxima del lecho del catalizador). En el caso del reformado en seco, por ejemplo, si el oxidante para el reformado (de acuerdo con la composición de la mezcla de alimentación gaseosa) es predominantemente, sustancialmente la totalidad, o todo CO₂ como se describió anteriormente, tales niveles de conversión de CH₄ se pueden lograr a temperaturas más altas, por ejemplo,

como máximo aproximadamente 918°C (1685°F), o en algunos casos como máximo aproximadamente hasta aproximadamente 885°C (1625°F) (por ejemplo, como una temperatura pico o máxima del lecho del catalizador). Como se entiende en la técnica, la
5 conversión de CH₄ se puede calcular sobre la base de:

$$100 * (\text{CH}_4\text{alimentación} - \text{CH}_4\text{prod}) / \text{CH}_4\text{alimentación},$$

donde CH₄alimentación es la cantidad total (por ejemplo, peso total o moles totales) de CH₄ en la mezcla de alimentación gaseosa (o cantidad total en todas las entradas) proporcionada
10 a uno o más reactores utilizados en la etapa de reformado o etapa RWGS y CH₄prod es la cantidad total de CH₄ en el intermediario de gas de síntesis obtenido en esta etapa. En el caso de procesos continuos, estas cantidades totales pueden expresarse más convenientemente en términos de caudales o
15 cantidades totales por unidad de tiempo (por ejemplo, peso total/hora o moles totales/hora). Estos niveles de conversión de CH₄ pueden basarse en la conversión "por paso", lograda en un solo paso a través de una etapa de reformado/RWGS (por ejemplo, un reactor de reformado/RWGS de esta etapa), o basado
20 de otra manera en la conversión general, lograda al devolver una porción reciclada del efluente de síntesis de LPG a la etapa de reformado/RWGS (por ejemplo, un reactor de reformado/RWGS de esta etapa), como se describe con mayor detalle a continuación.. En este sentido, una porción reciclada
25 de una fracción enriquecida en H₂/CO₂ de este efluente también

puede contener CH_4 residual o no convertido que se puede convertir en pases sucesivos a través de la primera etapa de reacción, aumentando así la conversión de CH_4 en general.

En vista de que la reacción de reformado del CH_4 produce tanto H_2 como CO , la concentración de ambos componentes se puede aumentar en el intermediario de gas de síntesis (producto del reformado), en relación con la mezcla de alimentación gaseosa (o entradas combinadas a uno o más reactores utilizados en la etapa de reformado o etapa RWGS). En algunas formas de realización, dependiendo de la concentración de H_2 en la mezcla de alimentación gaseosa y la extensión de la reacción de RWGS, la concentración de CO se puede aumentar, mientras que la concentración de H_2 se puede disminuir. En formas de realización representativas, el intermediario de gas de síntesis puede comprender CO en una cantidad de al menos aproximadamente 5% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 5% en moles a aproximadamente 50% en moles) o al menos aproximadamente 8% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 8% en moles a aproximadamente 35% en moles). En otras formas de realización, de acuerdo con las cuales se logran altos niveles de conversión de CH_4 , el intermediario de gas de síntesis puede comprender CO en una cantidad mayor, tal como al menos alrededor del 30% en moles (por ejemplo, desde alrededor del 30% en moles hasta alrededor del 65% en moles) o al menos alrededor de 40% en moles (por ejemplo, desde alrededor de 40%

en moles a alrededor de 55% en moles). En formas de realización representativas adicionales, el intermediario de gas de síntesis puede comprender H₂ en una cantidad de al menos aproximadamente 30% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 30% en moles a aproximadamente 90% en moles) o al menos aproximadamente 40% en moles (por ejemplo, desde alrededor de 40% en moles hasta alrededor de 80% en moles). Con respecto a la mezcla de alimentación gaseosa, dependiendo de la cantidad de H₂ presente, así como de las cantidades de los oxidantes CO₂ y H₂O presentes (que reaccionan con CH₄ para producir relaciones molares estequiométricas de 1:1 y 3:1 de H₂:CO, respectivamente) la relación molar H₂:CO del intermediario de gas de síntesis puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 7,0, tal como de aproximadamente 4,0 a aproximadamente 6,5, en el caso de relaciones altas. De lo contrario, en el caso de relaciones más bajas, la relación molar H₂:CO del intermediario de gas de síntesis puede ser de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,0, tal como de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,4. De acuerdo con incluso otras formas de realización, por ejemplo, en el caso del reformado de CH₄ con un oxidante que puede ser predominantemente, sustancialmente todo, o la totalidad de CO₂, la relación molar H₂:CO del intermediario de gas de síntesis puede ser menor en vista de la estequiometría del reacción de reformado en seco sola. Por ejemplo, esta relación molar H₂:CO

puede ser de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5, tal como de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 1,2.

En vista de la química de la reacción para la síntesis subsiguiente de LPG (por ejemplo, a través de la síntesis y deshidratación de metanol), el intermediario de gas de síntesis o una porción del mismo que se utiliza para este paso puede tener una relación molar de $H_2:CO$ de al menos 1,0 (por ejemplo, de alrededor de 1,0 a alrededor de 3,5 o de alrededor de 1,5 a alrededor de 3,0), o de modo más preferente al menos alrededor de 2,0 (por ejemplo, de alrededor de 2,0 a alrededor de 4,0, de alrededor de 2,0 a alrededor de 3,0, o de alrededor de 2,0 a alrededor de 2,5). En algunos casos, se puede desear un exceso de H_2 (es decir, H_2 en exceso de la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con CO y/o CO_2 para formar un intermediario de metanol de acuerdo con las reacciones a continuación) para mejorar la estabilidad de un sistema de catalizador utilizado para la síntesis de LPG corriente abajo. En cualquier caso, las relaciones molares descritas anteriormente pueden ser representativas del intermediario de gas de síntesis o parte del mismo utilizado para la síntesis de LPG, tal como se obtiene directamente de un reactor utilizado en la etapa de reformado o la etapa de RWGS, o de otro modo como se obtiene después de un ajuste de la relación molar $H_2:CO$, de acuerdo con una operación intermedia, por ejemplo agregando una fuente de H_2 y/o una fuente de CO a este

intermediario o parte del mismo, antes de (por ejemplo, corriente arriba de) la etapa de síntesis de LPG. Una fuente representativa de H₂ y/o CO es una fracción enriquecida en H₂/CO₂, o una porción reciclada de la misma, del efluente de síntesis de LPG, como se describe en el presente documento. Otra fuente representativa de H₂ y/o CO es el hidrógeno que se ha purificado (por ejemplo, mediante PSA o separación por membrana) o hidrógeno impuro (por ejemplo, gas de síntesis). En otras formas de realización, entre (a) la etapa de reformado o etapa RWGS y (b) la etapa de síntesis de LPG, se puede eliminar agua (por ejemplo, condensar) del intermediario de gas de síntesis o una parte del mismo que se utiliza para la síntesis de LPG, por ejemplo, para promover la reacción de deshidratación (formación de agua).

15 Síntesis de Gas Licuado de Petróleo (LPG)

La primera (corriente arriba) o etapa de reacción inicial, como se describió anteriormente, de acuerdo con la cual se produce un intermediario de gas de síntesis que comprende tanto H₂ como CO (es decir, una mezcla de H₂/CO), puede ser seguida por una segunda (corriente abajo) etapa de convertir este intermediario de gas de síntesis o una porción del mismo en propano y/o butano que está contenido en el producto de LPG. Esta conversión de gas de síntesis a LPG puede proceder a través de un mecanismo de reacción de síntesis de metanol en el que, por ejemplo, el metanol producido a partir

de H₂ y CO en el gas de síntesis, de acuerdo con una primera vía, se deshidrata a hidrocarburos de LPG y agua. En el caso de producir propano (C₃H₈) y butano (C₄H₁₀) de acuerdo con este mecanismo de reacción, la siguiente química ejemplar es

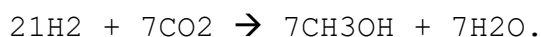
5 ilustrativa:



Alternativamente, pero de modo preferente en combinación, el CO₂ presente en el intermediario de gas de síntesis o parte del mismo que se utiliza como una alimentación a la etapa de

10 síntesis de LPG (alimentación de síntesis de LPG) también puede reaccionar ventajosamente en la síntesis inicial de metanol, de acuerdo con una segunda vía. Por ejemplo, en el caso de producir el mismo número de moles de CH₃OH que se muestra en las reacciones anteriores que conducen a la formación de

15 propano y butano, se puede consumir CO₂, en lugar de CO, de acuerdo con:



Con respecto al requerimiento de hidrógeno para la síntesis y deshidratación de metanol de acuerdo con la primera

20 vía que involucra la hidrogenación de CO, el intermediario de gas de síntesis o la porción del mismo que se utiliza en estos pasos puede tener una relación molar H₂:CO como se describió anteriormente, o puede ajustarse para obtener dicha relación molar H₂:CO, para proporcionar una alimentación de síntesis de

25 LPG. En otras formas de realización, pueden ser deseables

proporciones molares de $H_2:CO$ más altas de la alimentación de síntesis de LPG, por ejemplo, para tener en cuenta el consumo de hidrógeno adicional asociado con la hidrogenación de CO_2 de acuerdo con la segunda vía. En general, los procesos representativos pueden comprender alimentar o introducir la totalidad o una parte del intermediario de gas de síntesis, opcionalmente después de una o más operaciones intermedias realizadas en este intermediario que se puede utilizar para proporcionar una alimentación de síntesis de LPG que tenga una composición y/o propiedades diferentes de la/las del intermediario gaseoso de síntesis. Tales operaciones intermedias incluyen enfriamiento, calentamiento, presurización, despresurización, separación de uno o más componentes (por ejemplo, eliminación de agua condensada), adición de uno o más componentes (por ejemplo, adición de H_2 y/o CO para ajustar la relación molar $H_2:CO$ de una alimentación de síntesis de LPG en relación con la del intermediario de gas de síntesis), y/o reacción de uno o más componentes (por ejemplo, reacción de H_2 y/o CO utilizando una reacción separada de desplazamiento de agua-gas o reacción inversa de desplazamiento de agua-gas), cuya(s) operación(es) se realiza(n) en el intermediario de gas de síntesis para proporcionar una alimentación de síntesis de LPG al o a los reactores de síntesis de LPG de una etapa de síntesis de LPG.

En vista de las temperaturas y presiones típicamente

utilizadas en el o los reactores de síntesis de LPG de la etapa de síntesis de LPG en relación con las utilizadas en el o los reactores de la etapa de reformado o la etapa de RWGS, el intermediario de gas de síntesis se puede enfriar, separar del agua condensada y presurizar. En algunas formas de realización, estas pueden ser las únicas operaciones intermedias a las que se somete el intermediario de gas de síntesis, para proporcionar una alimentación de síntesis de LPG. En otras formas de realización, el enfriamiento y la presurización pueden ser las únicas operaciones intermedias. En incluso otras formas de realización, una operación intermedia puede ser la adición de (combinación del intermediario de gas de síntesis o parte del mismo con) una fracción enriquecida en H_2/CO_2 (o parte de la misma, tal como una porción reciclada de la misma) de un efluente de síntesis de LPG. Esta adición de una fracción enriquecida en H_2/CO_2 o una porción de la misma puede ser la única operación intermedia, o en algunas formas de realización esto puede combinarse con uno o más de enfriamiento, eliminación de agua condensada y presurización. En incluso otras formas de realización, las operaciones intermedias que pueden omitirse incluyen el secado del intermediario de gas de síntesis para eliminar el H_2O en fase vapor (que, por lo tanto, es diferente de la condensación del H_2O en fase líquida y puede incluir, por ejemplo, el uso de un adsorbente selectivo para el vapor de agua, tal como tamiz molecular de 5A) y/o la

eliminación de CO₂ de acuerdo con los pasos convencionales de tratamiento de gases ácidos (por ejemplo, lavado con amina). De acuerdo con algunas formas de realización, la eliminación de CO₂ se puede realizar en el intermediario de gas de síntesis, corriente arriba de la etapa de síntesis de LPG (por ejemplo, como una operación intermedia). De modo preferente, antes del (los) reactor(es) de síntesis de LPG, el agua producida en el (los) reactor(es) de la etapa de reformado o etapa RWGS se condensa a partir del intermediario de gas de síntesis, y/o también de modo preferente la relación molar H₂:CO del intermediario de gas de síntesis no está ajustada. El no uso de operaciones intermedias entre la etapa de reformado o etapa RWGS y la etapa de síntesis de LPG, operaciones intermedias limitadas y/o la omisión o ciertas operaciones intermedias, da como resultado ventajas asociadas con la simplificación general de los procesos para producir productos de LPG.

Las condiciones en la etapa de síntesis de LPG, y más particularmente en el(los) reactor(es) de síntesis de LPG utilizado(s) en esta etapa, son adecuadas para la conversión de H₂ y CO en propano y/o butano del producto de LPG. En formas de realización representativas, las condiciones de reacción de síntesis de LPG, adecuadas para utilizar en al menos un reactor de síntesis de LPG o, más particularmente, un lecho de catalizador contenido en dicho reactor, pueden incluir una temperatura de reacción de síntesis de LPG en un rango de

aproximadamente 204°C (400°F) a aproximadamente 454°C (850°F), o desde aproximadamente 316°C (600°F) a aproximadamente 399°C (750°F). Como se indicó anteriormente, estas temperaturas pueden entenderse como que se refieren a temperaturas promedio (o promedio ponderado) del lecho del catalizador y, alternativamente, de acuerdo con algunas formas de realización, pueden ser temperaturas máximas o pico del lecho del catalizador. Una presión de reacción de síntesis de LPG, adecuada para utilizar en al menos un reactor de síntesis de LPG, puede incluir una presión manométrica de alrededor de 690 kPa (100 psig) a alrededor de 6,9 MPa (1000 psig), tal como de alrededor de 1,38 MPa (200 psig) a aproximadamente 2,76 MPa (400 psig) o desde aproximadamente 3,4 MPa (500 psig) hasta aproximadamente 5,2 MPa (750 psig).

15 Sistemas Catalizadores de Síntesis de LPG

En el o los reactores de síntesis de LPG, una alimentación de síntesis de LPG, que representa la totalidad o una parte del intermediario de gas de síntesis, opcionalmente después de una o más operaciones intermedias descritas anteriormente, se puede poner en contacto con un catalizador de síntesis de LPG adecuado (por ejemplo, lecho de partículas de catalizador de síntesis de LPG dispuestas dentro del reactor de síntesis de LPG) en condiciones de reacción de síntesis de LPG, que pueden incluir las temperaturas y/o presiones descritas anteriormente. Los catalizadores de síntesis de LPG

representativos pueden considerarse "sistemas catalizadores", en la medida en que pueden comprender al menos dos componentes que tienen diferentes actividades catalíticas, siendo tales componentes (i) composiciones separadas (por ejemplo, cada
5 composición en forma de partículas separadas) de un catalizador de síntesis de metanol y un catalizador de deshidratación, o (ii) constituyentes de un catalizador bifuncional (por ejemplo, el catalizador se encuentra en forma de partículas separadas) que es una composición única que tiene tanto un constituyente
10 funcional de síntesis de metanol como un constituyente funcional de deshidratación. Además de tales composiciones separadas de catalizadores o composición única de un catalizador bifuncional, los sistemas catalizadores de síntesis de LPG representativos pueden comprender además componentes
15 adicionales, por ejemplo, partículas de sílice o arena, que actúan para absorber calor y/o alterar la distribución de sólidos. Dichos componentes adicionales pueden estar presentes en una cantidad, por ejemplo, de al menos el 10% en peso, al menos el 20% en peso o al menos el 40% en peso de un sistema
20 catalítico dado.

Un catalizador de síntesis de metanol representativo o componente funcional de síntesis de metanol de un catalizador bifuncional puede comprender uno o más metales activos de síntesis de metanol, y los metales representativos se
25 seleccionan del grupo que consta de cobre (Cu), zinc (Zn),

aluminio (Al), platino (Pt), paladio (Pd) y cromo (Cr). Estos metales pueden estar en sus formas elementales o formas compuestas. Por ejemplo, en el caso de Cu, Pt y Pd, estos metales se encuentran de modo preferente en sus formas
5 elementales y, en el caso de Zn, Al y Cr, estos metales se encuentran de modo preferente en sus formas de óxido, a saber, ZnO, Al₂O₃ y Cr₂O₃, respectivamente. En algunas formas de realización preferidas, todo o una porción de Cu, en el caso de un catalizador de síntesis de metanol o constituyente funcional
10 de síntesis de metanol que comprende este metal, puede estar en su forma de óxido CuO. Un catalizador de síntesis de metanol representativo particular es un catalizador de óxido de cobre y zinc sobre alúmina, que comprende o consiste esencialmente en Cu/ZnO/Al₂O₃. Tal catalizador de síntesis de metanol "CZA"
15 también puede ser un constituyente funcional de síntesis de metanol de un catalizador bifuncional.

Para un catalizador de síntesis de metanol o un componente funcional de síntesis de metanol que comprende uno o más de Cu, Zn, Al, Pt, Pd y Cr, independientemente de su(s)
20 forma(s) particular(es), dicho(s) metal(es) puede(n) estar presente(s) independientemente en una cantidad, en el respectivo catalizador de síntesis de metanol o catalizador bifuncional, generalmente de alrededor de 0,5% en peso a alrededor de 45% en peso, típicamente de alrededor de 1% en
25 peso a alrededor de 20% en peso, y a menudo de alrededor de 1%

en peso a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso total del catalizador. En algunas formas de realización, el metal Cu puede estar presente, en un catalizador de síntesis de metanol o un catalizador bifuncional, en una cantidad de

5 aproximadamente el 1% en peso a aproximadamente el 25% en peso, tal como aproximadamente del 1% en peso a aproximadamente el 15% en peso, basado en el peso total del catalizador. Independientemente o en combinación con tales cantidades de Cu, el metal Zn puede estar presente, en un catalizador de síntesis

10 de metanol o un catalizador bifuncional, en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 20% en peso, como de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 10% en peso, basado en el peso total del catalizador. Independientemente o en combinación con tales cantidades de Cu y/o Zn, el metal Al

15 puede estar presente, en un catalizador de síntesis de metanol o un catalizador bifuncional, en una cantidad de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 30% en peso, tal como desde aproximadamente el 5% en peso hasta aproximadamente el 20% en peso, basado en el peso total del catalizador.

20 Independientemente o en combinación con tales cantidades de Cu, Zn y/o Al, cualquiera o más de los metales Pt, Pd y/o Cr pueden estar presentes en un catalizador de síntesis de metanol o catalizador bifuncional, independientemente en una cantidad, o en una cantidad combinada, de aproximadamente 1% en peso a

25 aproximadamente 10% en peso, tal como de aproximadamente 1% en

peso a aproximadamente 5% en peso, basado en el peso total del catalizador.

En el caso de un catalizador de síntesis de metanol o constituyente funcional de síntesis de metanol de un catalizador bifuncional, los metales activos de síntesis de metanol Cu, Zn, Pt, Pd y/o Cr, particularmente cuando se encuentran en sus formas elementales, se pueden mantener sobre un soporte sólido. Los soportes sólidos representativos comprenden uno o más óxidos metálicos, seleccionados del grupo que consiste en óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de circonio, óxido de magnesio, óxido de calcio, óxido de estroncio, etc. La frase "sobre un soporte sólido" pretende abarcar soportes sólidos de catalizadores de síntesis de metanol y soportes sólidos de catalizadores bifuncionales en los que el(los) metal(es) activo(s) para la síntesis de metanol está(n) en la superficie del soporte y/o dentro de una estructura interna porosa del soporte.

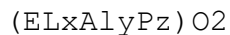
En el caso de un catalizador de síntesis de metanol o constituyente funcional de síntesis de metanol de un catalizador bifuncional, el o los metales activos de síntesis de metanol, o cualquier forma de dichos metales (por ejemplo, sus respectivas formas de óxido), y opcionalmente cualquier soporte sólido, puede constituir todo o sustancialmente todo el catalizador o constituyente. Por ejemplo, el(los) metal(es) activo(s) para la síntesis de metanol, o cualquier forma de

dichos metales, y opcionalmente cualquier soporte sólido, pueden estar presentes en una cantidad combinada que representa al menos aproximadamente el 90%, al menos aproximadamente el 95% o al menos aproximadamente 99%, del peso total del catalizador de síntesis de metanol o constituyente funcional de síntesis de metanol.

Un catalizador de deshidratación representativo o un constituyente funcional de deshidratación de un catalizador bifuncional puede comprender una zeolita (tamiz molecular zeolítico) o un tamiz molecular no zeolítico. Las zeolitas particulares pueden tener un tipo de estructura seleccionado del grupo que consiste en FAU, FER, MEL, MTW, MWW, MOR, BEA, LTL, MFI, LTA, EMT, ERI, MAZ, MEI y TON, y de modo preferente seleccionado de uno o más de FAU, FER, MWW, MOR, BEA, LTL y MFI. Las estructuras de zeolitas que tienen estos y otros tipos de estructuras se describen y se proporcionan referencias adicionales en Meier, W. M, et al., Atlas of Zeolite Structure Types, 4th Ed., Elsevier: Boston (1996). Los ejemplos específicos incluyen zeolita Y (estructura FAU), zeolita X (estructura FAU), MCM-22 (estructura MWW), zeolita beta (estructura BEA) y ZSM-5 (estructura MFI), siendo zeolita beta y ZSM-5 ejemplares.

Los tamices moleculares no zeolíticos incluyen los tamices moleculares ELAPO que se encuentran abarcados por una composición química empírica, en base anhidra, expresada por la

fórmula:



donde EL es un elemento seleccionado del grupo que consiste en silicio, magnesio, zinc, hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo y mezclas de los mismos, x es la fracción molar de EL y suele ser al menos 0,005, y es la fracción molar de aluminio y es al menos 0,01, z es la fracción molar de fósforo y es al menos 0,01 y $x + y + z = 1$. Cuando EL es una mezcla de metales, x representa la fracción molar total de dichos metales presentes. Se conoce la preparación de diversos tamices moleculares ELAPO, y se pueden encontrar ejemplos de procedimientos de síntesis y sus productos finales en los documentos US 5.191.141 (ELAPO); US 4.554.143 (FeAPO); US 4.440.871 (SAPO); US 4.853.197 (MAPO, MnAPO, ZnAPO, CoAPO); US 4.793.984 (CAPO); US 4.752.651 y US 4.310.440. Los tamices moleculares ELAPO preferidos son los tamices moleculares SAPO y ALPO. Generalmente, los tamices moleculares ELAPO se sintetizan mediante cristalización hidrotérmica a partir de una mezcla de reacción que contiene fuentes reactivas de EL, aluminio, fósforo y un agente de plantilla. Las fuentes reactivas de EL son las sales metálicas de los elementos EL definidos anteriormente, tal como sus sales de cloruro o nitrato. Cuando EL es silicio, una fuente preferida es sílice pirógena, coloidal o precipitada. Las fuentes reactivas preferidas de aluminio y fósforo son alúmina pseudoboehmita y ácido

fosfórico. Los agentes de plantilla preferidos son aminas y compuestos de amonio cuaternario. Un agente de plantilla especialmente preferido es el hidróxido de tetraetilamonio (TEAOH).

5 Un catalizador de deshidratación o constituyente funcional de deshidratación particularmente preferido comprende un tamiz molecular ELAPO en el que EL es silicio, dicho tamiz molecular se denomina en la técnica tamiz molecular SAPO (silicoaluminofosfato). Además de los descritos en los
10 documentos US 4.440.871 y US 5.191.141, indicados anteriormente, en el documento US 5.126.308 se describen otros tamices moleculares SAPO que se pueden utilizar. De las estructuras cristalográficas específicas descritas en el documento US 4.440.871, SAPO-34, es decir, la estructura tipo
15 34, representa un componente preferido de un sistema catalizador de síntesis de LPG. La estructura SAPO-34 se caracteriza porque adsorbe xenón pero no adsorbe isobutano, lo que indica que tiene una apertura de poro de aproximadamente 4,2 Å. Por consiguiente, un catalizador de deshidratación
20 representativo o constituyente funcional de deshidratación de un catalizador bifuncional puede comprender SAPO-34 u otro tamiz molecular de SAPO, tal como SAPO-17, que también se describe en el documento US 4.440.871 y tiene una estructura caracterizada porque adsorbe oxígeno, hexano y agua, pero no
25 adsorbe isobutano, lo que indica una apertura de poro de más de

aproximadamente 4,3 Å y menos de aproximadamente 5,0 Å. Debido a su acidez, SAPO-34 puede catalizar la conversión de un intermediario de metanol en olefinas tales como el propileno. Sin estar ligado a la teoría, se cree que las presiones
5 parciales de hidrógeno características utilizadas en la etapa de síntesis de LPG no solo promueven la hidrogenación de estas olefinas, sino que también estabilizan el catalizador de deshidratación/constituyente funcional evitando la coquización.

Con respecto a la estabilidad de los catalizadores como
10 se describe en este documento, a saber, catalizadores de reformado/RWGS, catalizadores de síntesis de metanol, catalizadores de deshidratación y catalizadores bifuncionales, se cree que la presencia del subproducto formaldehído puede ser perjudicial en términos de su tendencia para formar precursores
15 de coque tales como aromáticos policíclicos. A este respecto, otros aspectos de la invención se refieren al uso de itrio en cualquiera de estos catalizadores, o como un componente separado o composición de catalizador. Sin estar ligado a ninguna teoría particular en cuanto a las ventajas que pueden
20 obtenerse del uso de itrio, se cree que este metal tiene una actividad beneficiosa en términos de descomposición del formaldehído que puede formarse/acumularse en una o ambas etapas de reacción del proceso. Por consiguiente, en algunas formas de realización, cualquiera de las composiciones de
25 catalizador descritas en el presente documento puede

comprender, o comprender además, itrio en forma elemental o en forma de compuesto, tal como en forma de itria (óxido de itrio). Por ejemplo, se puede utilizar itria como un componente de óxido metálico del soporte sólido para un catalizador de reformado/RWGS como se describió anteriormente. Con respecto a cualquiera de los catalizadores descritos en el presente documento, el itrio (por ejemplo, en forma de itria u otra forma) puede estar presente en una cantidad de aproximadamente el 0,01% en peso a aproximadamente el 10% en peso, tal como aproximadamente el 0,05% en peso hasta aproximadamente el 5% en peso o desde aproximadamente el 0,1% en peso hasta aproximadamente el 1% en peso. De lo contrario, el itrio (por ejemplo, en forma de itria u otra forma) puede estar presente como una composición separada, para proporcionar un sistema de catalizador de RWGS/reformado de composición múltiple o un sistema de catalizador de síntesis de LPG que tenga itrio presente en tales cantidades, siendo en este caso relativo al peso total de un sistema catalizador que tiene dos o más composiciones separadas.

En un catalizador de síntesis de metanol representativo o un catalizador bifuncional, cualquier metal o metales que no sea Cu, Zn, Al, Pt, Pd y/o Cr pueden estar presentes en cantidades menores. Por ejemplo, cualquier otro metal puede estar presente de forma independiente en una cantidad menor a aproximadamente 1% en peso, menor a aproximadamente 0,1% en

peso o incluso menor a aproximadamente 0,05% en peso, con respecto al peso total del catalizador. Alternativamente, dos o más de tales otros metales pueden estar presentes en una cantidad combinada de menos del 2% en peso, menos del 0,5% en peso o incluso menos del 0,1% en peso, con respecto al peso total del catalizador. De acuerdo con formas de realización particulares, especialmente en el caso de (i) un catalizador de síntesis de metanol que comprende un soporte sólido, o (ii) un catalizador bifuncional que comprende, como un constituyente funcional de deshidratación, una zeolita o un tamiz molecular no zeolítico, tales metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd y/o Cr, y presentes en las cantidades descritas anteriormente, pueden ser, más particularmente, (i) metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd, Cr, y Si; metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd, Cr, Si, Ti, Zr, Mg, Ca y Sr; o metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd, Cr, Si, Ti, Zr, Mg, Ca, Sr e Y, o (ii) metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd, Cr, Si y P; metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd, Cr, Si, P, Mg, Zn, Fe, Co, Ni y Mn; o metales distintos de Cu, Zn, Al, Pt, Pd, Cr, Si, P, Mg, Zn, Fe, Co, Ni, Mn e Y.

En el caso de un catalizador de deshidratación o un constituyente funcional de deshidratación de un catalizador bifuncional, una zeolita o un tamiz molecular no zeolítico puede constituir todo o sustancialmente todo el catalizador o constituyente. Por ejemplo, la zeolita o el tamiz molecular no

zeolítico puede estar presente en una cantidad que representa al menos aproximadamente el 90%, al menos aproximadamente el 95% o al menos aproximadamente el 99% del peso total del catalizador de deshidratación o constituyente de deshidratación funcional. En el caso de un catalizador bifuncional, la cantidad combinada de (i) el(los) metal(es) activo(s) para la síntesis de metanol, o cualquier forma de dichos metales (por ejemplo, sus respectivas formas de óxido) y, opcionalmente, cualquier soporte sólido, y (ii) una zeolita o tamiz molecular no zeolítico, puede constituir todo o sustancialmente todo el catalizador bifuncional. Por ejemplo, (i) y (ii) pueden estar presentes en una cantidad combinada que representa al menos aproximadamente el 90%, al menos aproximadamente el 95% o al menos aproximadamente el 99% del peso total del catalizador bifuncional.

Por lo tanto, una forma de realización particular para llevar a cabo la síntesis de LPG implica el uso de una composición de catalizador único, a saber, un catalizador bifuncional que comprende tanto un constituyente funcional de síntesis de metanol como un constituyente funcional de deshidratación, correspondiendo estos constituyentes aisladamente a un catalizador de síntesis de metanol y un catalizador de deshidratación como se describió anteriormente. Cuando se combinan en una composición de catalizador único, los constituyentes funcionales de un catalizador bifuncional pueden

estar presentes en proporciones de peso iguales o sustancialmente iguales. Por ejemplo, el (i) constituyente funcional de síntesis de metanol y (ii) el constituyente funcional de deshidratación pueden estar presentes en el catalizador bifuncional en una proporción en peso de (i):(ii) de aproximadamente 1:1. Generalmente, sin embargo, esta relación en peso puede variar, por ejemplo, la relación en peso de (i):(ii) puede ser de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, tal como de aproximadamente 5:1 a aproximadamente 1:5, o de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3. Por lo tanto, un catalizador bifuncional representativo puede comprender (i) un constituyente funcional de síntesis de metanol que comprende uno o más metales activos de síntesis de metanol como se describió anteriormente y, opcionalmente, un soporte sólido como se describió anteriormente, y (ii) un constituyente funcional de deshidratación que comprende una zeolita o tamiz molecular no zeolítico como se ha descrito anteriormente. Se puede apreciar a partir de la descripción anterior, incluidas las proporciones de peso en las que (i) y (ii) se pueden combinar, que uno o más metales activos para la síntesis de metanol pueden estar presentes en un catalizador bifuncional como un todo, en una cantidad, o cantidades combinadas, que son menores que las cantidades en las que están presentes en un catalizador de síntesis de metanol, como se describió anteriormente. Asimismo, la zeolita o el tamiz molecular no

zeolítico puede estar presente en un catalizador bifuncional en su conjunto, en una cantidad inferior a la que está presente en un catalizador de deshidratación. Por ejemplo, un catalizador bifuncional en su conjunto puede comprender uno o más metales
5 activos para la síntesis de metanol en una cantidad menor, tal como en una cantidad generalmente de aproximadamente 0,2% en peso a aproximadamente 30% en peso, típicamente de aproximadamente 0,5% en peso a aproximadamente 15% en peso, y con frecuencia de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente
10 5% en peso, basado en el peso del catalizador bifuncional. Asimismo, un catalizador bifuncional en su conjunto puede comprender una zeolita o tamiz molecular no zeolítico en una cantidad de aproximadamente el 5% en peso a aproximadamente el 90% en peso, de aproximadamente el 10% en peso a
15 aproximadamente el 80% en peso, o desde aproximadamente el 35% en peso hasta aproximadamente el 75% en peso, basado en el peso del catalizador bifuncional.

Los catalizadores de síntesis de LPG y las condiciones de reacción de síntesis de LPG descritas en este documento son
20 generalmente adecuadas para lograr una conversión de H₂ y/o CO (conversión de H₂ o conversión de CO) de al menos aproximadamente el 20% (por ejemplo, de aproximadamente el 20% a aproximadamente el 99% o desde aproximadamente el 20% hasta aproximadamente el 95%), al menos aproximadamente el 30% (por
25 ejemplo, desde aproximadamente el 30% hasta aproximadamente el

99% o desde aproximadamente el 30% hasta aproximadamente el 95%), o al menos aproximadamente el 50% (por ejemplo, desde aproximadamente 50% a aproximadamente 95% o de aproximadamente 75% a aproximadamente 95%). Si estos niveles de conversión de síntesis de LPG se basan en la conversión de H₂ o la conversión de CO puede depender de qué reactante esté estequiométricamente limitado en la alimentación de síntesis de LPG, o en el intermediario de gas de síntesis, considerando la química de la reacción de síntesis de LPG. Estos niveles de conversión de síntesis de LPG pueden corresponder a niveles de conversión "por paso", obtenidos en un solo paso de la alimentación de síntesis de LPG a través de la etapa de síntesis de LPG, o a través de un reactor en esta etapa. Estos niveles de conversión pueden calcularse de manera análoga a la descrita anteriormente, con respecto a la conversión de CH₄ en una primera etapa de reacción. De modo preferente, estos niveles de conversión de síntesis de LPG se basan en la conversión de CO, y más particularmente en la conversión de CO en el intermediario de gas de síntesis o la alimentación de síntesis de LPG (por ejemplo, obtenida después de una operación intermedia como se describió anteriormente). Sin embargo, estos niveles de conversión de síntesis de LPG pueden basarse alternativamente en H₂ y/o CO que se ingresa a la primera etapa de reacción, es decir, que está presente en la mezcla de alimentación gaseosa o presente en la alimentación de

composición nueva. Otro parámetro de rendimiento importante con respecto a la etapa de síntesis de LPG es la selectividad del carbono a los hidrocarburos de LPG, que se refiere al porcentaje de carbono (por ejemplo, presente en CO y CO₂) que se ingresa a esta etapa y que se manifiesta en los hidrocarburos de LPG, a saber, propano y/o o butano (incluyendo ambos isómeros de butano, isobutano y butano normal) en el efluente de síntesis de LPG. En formas de realización representativas, la selectividad de carbono para hidrocarburos LPG es de al menos alrededor del 20% (por ejemplo, de aproximadamente 20% a aproximadamente 90% o de aproximadamente 20% a aproximadamente 75%), al menos aproximadamente 30% (por ejemplo, de aproximadamente 30% a aproximadamente 90% aproximadamente o desde alrededor del 30% hasta alrededor del 75%), al menos alrededor del 40% (por ejemplo, desde alrededor del 40% hasta alrededor del 90% o desde alrededor del 40% hasta alrededor del 75%), o incluso al menos alrededor del 50% (por ejemplo, desde alrededor del 50% hasta alrededor del 90% o desde alrededor del 50% hasta alrededor del 75%). La selectividad del carbono para el propano puede ser de al menos aproximadamente 10% (por ejemplo, de aproximadamente 10% hasta aproximadamente 60% o desde aproximadamente 10% hasta aproximadamente 50%), al menos aproximadamente 15% (por ejemplo, desde aproximadamente 15% hasta aproximadamente 60% o desde alrededor del 15% hasta alrededor del 50%), o al menos

alrededor del 20% (por ejemplo, desde alrededor del 20% hasta
alrededor del 60% o desde alrededor del 20% hasta alrededor del
50%). La selectividad del carbono para el butano (tanto
isobutano como butano normal) puede ser de al menos
5 aproximadamente 5% (por ejemplo, desde aproximadamente 5% hasta
aproximadamente 45% o desde aproximadamente 5% hasta
aproximadamente 35%), de al menos aproximadamente 10% (por
ejemplo, desde alrededor del 10% hasta alrededor del 45% o
desde alrededor del 10% hasta alrededor del 35%), o al menos
10 alrededor del 15% (por ejemplo, desde alrededor del 15% hasta
alrededor del 45% o desde alrededor del 15% hasta alrededor del
35%). De modo preferente, estos niveles de selectividad de
carbono se basan en el carbono total presente (por ejemplo,
como CO y CO₂) en el intermediario de gas de síntesis o la
15 alimentación de síntesis de LPG (por ejemplo, que se obtiene
después de una operación intermedia como se describió
anteriormente). Sin embargo, estos niveles de selectividad de
carbono pueden basarse alternativamente en el carbono total que
se ingresa (por ejemplo, como CO, CO₂ y CH₄) en la primera
20 etapa de reacción, es decir, que está presente en la mezcla de
alimentación gaseosa o presente en la alimentación de
composición nueva.

Un rendimiento por paso (o paso único) de hidrocarburos
de LPG proporciona una medida adicional e importante del
25 rendimiento de la etapa de síntesis de LPG. Este rendimiento

por paso se refiere al producto de la conversión de CO por paso y la selectividad del carbono para los hidrocarburos LPG. En procesos representativos, el rendimiento por paso de hidrocarburos LPG (o rendimiento de hidrocarburos LPG) es de al menos alrededor del 15% (por ejemplo, de alrededor del 15% a alrededor del 85% o de alrededor del 15% a alrededor del 70 %), al menos alrededor del 25% (por ejemplo, de aproximadamente 25% hasta aproximadamente 85% o de aproximadamente 25% hasta aproximadamente 70%), al menos aproximadamente 35% (por ejemplo, desde aproximadamente 35% hasta aproximadamente 85% o desde aproximadamente 35% hasta aproximadamente 70%), o incluso al menos alrededor del 45% (por ejemplo, desde alrededor del 45% hasta alrededor del 85% o desde alrededor del 45% hasta alrededor del 70%). En algunas formas de realización preferidas, el rendimiento por paso de hidrocarburos LPG en la etapa de síntesis de LPG es de al menos alrededor del 50%.

Una conversión deseada de H₂ y/o conversión de CO en el o los reactores de síntesis de LPG, así como otros parámetros de rendimiento deseados, pueden lograrse ajustando las condiciones de reacción de síntesis de LPG descritas anteriormente (por ejemplo, temperatura de reacción de síntesis de LPG y/o o presión de reacción de síntesis de LPG), y/o ajustando la velocidad espacial horaria en peso (WHSV). Las condiciones de la reacción de síntesis de LPG pueden incluir una velocidad espacial por hora en peso (WHSV) generalmente de

aproximadamente 0,01 h⁻¹ a aproximadamente 10 h⁻¹, típicamente de aproximadamente 0,05 h⁻¹ a aproximadamente 5 h⁻¹ y, a menudo, de aproximadamente 0,1 h⁻¹ a aproximadamente 1,5 h⁻¹, como se definió anteriormente y basado en el peso combinado del catalizador de síntesis de metanol y el catalizador de deshidratación, o basado de otro modo en el peso del catalizador bifuncional, como se describió anteriormente. El nivel de conversión (por ejemplo, conversión de CO) puede aumentarse, por ejemplo, aumentando la presión y disminuyendo la WHSV, lo que tiene los efectos, respectivamente, de aumentar las concentraciones del reactante y los tiempos de residencia en el reactor.

Por lo tanto, las formas de realización de la invención están dirigidas a un proceso para producir un producto de LPG a partir de un gas de síntesis que comprende H₂ y CO, por ejemplo, un intermediario de gas de síntesis o una alimentación de síntesis de LPG obtenida después de una o más operaciones intermedias realizadas en este intermediario, como se describió anteriormente. En términos más generales, cualquier fuente de gas de síntesis se puede utilizar como una alimentación de síntesis de LPG en procesos de síntesis de LPG representativos, incluidas las alimentaciones de síntesis de LPG que tienen una relación molar H₂:CO que es representativa de un intermediario de gas de síntesis, como se describió anteriormente. El intermediario de gas de síntesis o la alimentación de síntesis

de LPG generalmente se puede producir mediante reacciones de reformado y/o RWGS, como se describió anteriormente. Sin embargo, con respecto a los procesos de síntesis de LPG que no requieren una fuente específica de gas de síntesis, las formas de realización representativas se refieren a tales procesos (por ejemplo, procesos de síntesis de LPG de una sola etapa) que no requieren necesariamente un paso de conversión corriente arriba determinado (por ejemplo, una etapa de reformado como se describe en el presente documento). Los procesos representativos comprenden poner en contacto en términos generales cualquier fuente de gas de síntesis, o más específicamente cualquier intermediario de gas de síntesis particular o alimentación de síntesis de LPG como se describe en el presente documento, con un sistema catalizador de síntesis de LPG como se describe en el presente documento, tal como una mezcla de (i) un catalizador de síntesis de metanol y (ii) un catalizador de deshidratación, como se describió anteriormente, por ejemplo, en donde (i) puede comprender, o consistir esencialmente en, uno o más metales activos para la síntesis de metanol seleccionados de Cu, Zn, Al, Pt, Pd y/o Cr y opcionalmente un soporte sólido, como se describió anteriormente, y (ii) puede comprender, o consistir esencialmente en, una zeolita o tamiz molecular no zeolítico como se describió anteriormente. El proceso comprende convertir H₂ y CO, y opcionalmente CO₂, en el gas de síntesis en

hidrocarburos, incluidos propano y/o butano que se proporcionan en el producto de LPG. Otras formas de realización particulares se refieren a un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, que comprende (a) en una etapa de reformado o una etapa de RWGS, poner en contacto una mezcla de alimentación gaseosa (por ejemplo, en el caso de una operación de reciclaje, poner en contacto una mezcla de alimentación gaseosa que comprende tanto una alimentación de composición nueva como una porción reciclada de una fracción enriquecida en H₂/CO₂) con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H₂/CO. La mezcla de alimentación gaseosa puede comprender, por ejemplo, CH₄, CO₂ y H₂ en una cantidad combinada de al menos 30% en moles. El proceso puede comprender además (b) en una etapa de síntesis de LPG, poner en contacto al menos una porción del intermediario de gas de síntesis con un sistema catalizador de LPG como se describe en el presente documento, para producir un efluente de síntesis de LPG.

Por lo tanto, el producto de LPG que comprende propano y/o butano puede obtenerse siguiendo un paso de conversión de un intermediario de gas de síntesis a través de la síntesis de LPG. El producto de LPG puede corresponder al efluente de síntesis de LPG de un reactor de síntesis de LPG (por ejemplo, el producto de LPG se puede obtener sin procesamiento adicional del efluente de síntesis de LPG) o, de lo contrario, el

producto de LPG se puede separar del efluente de síntesis de LPG, por ejemplo como una fracción del efluente de síntesis de LPG enriquecido en propano y/o butano que se separa utilizando técnicas conocidas en la técnica (por ejemplo, fraccionamiento). En cualquier caso, el efluente de síntesis de LPG se puede obtener directamente de la etapa de síntesis de LPG (por ejemplo, un reactor de síntesis de LPG de esta etapa). En formas de realización preferidas, por lo tanto, los procesos descritos en este documento comprenden un paso, después de las dos etapas de reacción, de separar el producto de LPG del efluente de síntesis de LPG. Además de este producto de LPG, los procesos pueden comprender además la separación de una o más fracciones del efluente de la síntesis de LPG, tales como las fracciones empobrecidas en hidrocarburos de LPG, en relación con el producto de LPG. Por ejemplo, tales otras fracciones pueden incluir una fracción enriquecida en H_2/CO_2 , es decir, una fracción que está enriquecida en H_2 y CO , en relación con el efluente de síntesis de LPG y el producto de LPG. Dicha(s) otra(s) fracción(es) puede(n), alternativamente o en combinación, incluir una fracción enriquecida en agua, es decir, una fracción que está enriquecida en agua, en relación con el efluente de síntesis de LPG y el producto de LPG. Tanto la fracción enriquecida en H_2/CO_2 como la fracción enriquecida en agua representan fracciones que, tras su separación del efluente de síntesis del LPG, pueden reciclarse ventajosamente

en el proceso, tal y como se describe con mayor detalle a continuación. La fracción enriquecida en H_2/CO_2 y las fracciones enriquecidas en agua pueden, respectivamente, representar fracciones gaseosas (vapor) y líquidas separadas del efluente de síntesis de LPG, por ejemplo, como respectivamente, fracciones de punto de ebullición más bajo (más volátil) y de punto de ebullición más alto (menos volátil), relativas al producto de LPG.

De acuerdo con formas de realización específicas, el producto de LPG (por ejemplo, después de la separación) puede comprender propano y butano en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 60% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 60% en moles a aproximadamente 100% en moles), al menos alrededor del 80% en moles (por ejemplo, desde alrededor del 80% en moles hasta alrededor del 100% en moles), o al menos alrededor del 90% en moles (por ejemplo, desde alrededor del 90% en moles hasta alrededor del 99% en moles). Junto con dichas cantidades combinadas, o alternativamente, el producto de LPG puede comprender propano y/o butano independientemente en cantidades individuales de al menos aproximadamente 25% en moles (por ejemplo, de aproximadamente 25% en moles a aproximadamente 85% en moles), al menos alrededor del 40% en moles (por ejemplo, desde alrededor del 40% en moles hasta alrededor del 80% en moles), o al menos alrededor del 50% en moles (por ejemplo, desde alrededor del

50% en moles hasta alrededor del 75% en moles). El resto del producto de LPG puede comprender todo, o sustancialmente todo, pentano o una combinación de etano y pentano. De acuerdo con otras formas de realización específicas, al menos alrededor del

5 40 % (por ejemplo, desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 95%), al menos aproximadamente 55% (por ejemplo, desde aproximadamente 55% hasta aproximadamente 95%), o al menos aproximadamente 70% (por ejemplo, desde alrededor del 70% hasta alrededor del 95%) del contenido de carbono de la

10 mezcla de alimentación gaseosa (por ejemplo, el contenido de carbono de CH₄ y/o CO₂ presente en esta mezcla), o alternativamente el contenido de carbono de la alimentación de composición nueva, forma propano y/o butano del producto de LPG. Estos porcentajes se expresan de manera equivalente en

15 términos de % en peso o % en moles.

Operación de un Solo Paso y de Reciclaje/Forma de Realización Ejemplar

Los procesos descritos en este documento para producir un producto de LPG se pueden llevar a cabo con (configurados para)

20 una operación de un solo paso, mediante la cual se introduce la mezcla de alimentación gaseosa y el producto de LPG (opcionalmente después de la separación de un efluente de síntesis de LPG, como se describió anteriormente) se retira, sin reciclar ninguna porción del material obtenido en la

25 primera o segunda etapa de reacción. En el caso de una

operación de un solo paso, la "mezcla de alimentación gaseosa" y la "alimentación de composición nueva" normalmente son equivalentes, y los niveles de conversión y los rendimientos del producto obtenidos del proceso representan los de un solo

5 paso a través de las etapas de reformado y/o RWGS y síntesis de LPG. Como se describió anteriormente, ciertos aspectos de la invención están asociados con el proceso de producción de LPG que permiten la gestión/conversión efectiva del CO₂ que está presente en una mezcla gaseosa o una alimentación de

10 composición nueva, que puede mejorarse mediante la operación de reciclado. En particular, el reciclaje de CO₂ (por ejemplo, presente en una fracción enriquecida en H₂/CO₂ que puede separarse de un efluente de síntesis de LPG), de regreso a la primera etapa (por ejemplo, una etapa de reformado, tal como

15 una etapa de reformado/RWGS), y/o volver a la segunda etapa de síntesis de LPG para una reacción adicional, puede promover su conversión total completa o esencialmente completa. Por ejemplo, en formas de realización representativas en las que se utiliza la operación de reciclado como se describe en el

20 presente documento, una conversión total de CO₂ presente en una alimentación de composición nueva (por ejemplo, que tiene una composición como la descrita anteriormente con respecto a una "mezcla de alimentación gaseosa") puede ser al menos alrededor del 90%, al menos alrededor del 95%, o incluso al menos

25 alrededor del 99%, con desviaciones de la conversión completa o

del 100% resultantes sustancialmente, o al menos en parte, de las pérdidas de CO₂ en una purga que sale del circuito de reciclaje gaseoso que se utiliza para controlar la acumulación de impurezas no deseadas en este bucle. Es decir, de acuerdo con algunas formas de realización, el CO₂ introducido en el proceso en la mezcla de alimentación gaseosa o en la alimentación de composición nueva puede reciclarse sustancialmente hasta su extinción. En términos de fracciones, como se describió anteriormente, que pueden separarse y/o recuperarse del efluente de síntesis de LPG, una fracción enriquecida en H₂/CO₂ y/o una fracción enriquecida en agua puede, por ejemplo, reciclarse a la primera etapa (por ejemplo, una etapa de reformado, tal como una etapa de reformado/RWGS) y/o a la segunda etapa de síntesis de LPG para lograr ventajas importantes como se describe en este documento. En algunos casos, solo se recicla una fracción enriquecida en H₂/CO₂, o una porción reciclada de la misma. Por ejemplo, una porción reciclada de la fracción enriquecida en H₂/CO₂ puede reciclarse a la segunda etapa o, de lo contrario, partes de esta porción reciclada pueden reciclarse a la primera y segunda etapas.

En la figura se representa una forma de realización ejemplar de un proceso 1 para producir un producto de LPG y utilizar reciclado. Como se ilustra, la mezcla de alimentación gaseosa 6 se proporciona a la etapa de reformado o etapa RWGS 100, que puede incluir uno o más reactores de reformado/RWGS

para poner en contacto la mezcla de alimentación gaseosa 6 con un catalizador de reformado/RWGS y en las condiciones de reformado/RWGS como se describe en el presente documento. Las reacciones que ocurren en la etapa de reformado o la etapa RWGS 5 100 producen el intermediario de gas de síntesis 8, que puede someterse a cualquiera o más operaciones intermedias como se describe en este documento. Por ejemplo, el agua, tal como en forma de agua líquida condensada 9, puede separarse del intermediario de gas de síntesis 8 para proporcionar 10 alimentación de síntesis de LPG 10. Opcionalmente o en combinación con esta eliminación de agua líquida condensada 9, una porción de la fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14 del efluente de síntesis de LPG 12 puede agregarse al intermediario de gas de síntesis 8 para proporcionar la alimentación de 15 síntesis de LPG 10. Por ejemplo, la segunda parte 4b de esta fracción puede agregarse como se ilustra, lo que tiene el efecto de alterar la composición de la alimentación de síntesis de LPG. 10, con respecto al intermediario de gas de síntesis 8, y más particularmente con respecto a la relación H₂:CO de la 20 alimentación de síntesis de LPG. Ya sea que se realicen o no operaciones intermedias, la alimentación de síntesis de LPG 10 (que en ausencia de cualquier operación intermedia será la misma que el intermediario de gas de síntesis 8), o una porción de la misma, se proporciona a la etapa de síntesis de LPG 200, 25 que puede incluir uno o más reactores de síntesis de LPG para

poner en contacto la alimentación de síntesis de LPG 10 (o el intermediario de gas de síntesis 8) con un sistema catalizador de síntesis de LPG y en las condiciones de síntesis de LPG como se describe en este documento. Las reacciones que ocurren en la

5 etapa de síntesis de LPG 200 producen el efluente de síntesis de LPG 12 que se puede obtener directamente de la etapa de síntesis de LPG 200. La totalidad o una porción del efluente de síntesis de LPG 12, opcionalmente después de una operación intermedia adicional, tal como el enfriamiento a través del

10 enfriador 250, se puede proporcionar a la etapa de separación 300 para separar varias fracciones como se describió anteriormente. De acuerdo con la forma de realización particular ilustrada en la figura, las fracciones separadas pueden incluir (por ejemplo, entre una o más fracciones), o

15 pueden consistir en una fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14 y una fracción enriquecida en agua 18, además del producto de LPG. 16 que comprende hidrocarburos de LPG como se describe en este documento. En relación con otras fracciones 14, 18 separadas del efluente de síntesis de LPG 12, el producto de LPG 16 está

20 enriquecido tanto en propano como en butano (basado en una cantidad combinada de isobutano y butano normal), y en formas de realización preferidas tiene cantidades de propano y/o butano como se describió anteriormente.

Para mejorar la conversión y manejo general de CO₂, al

25 menos una porción de la fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14 se

puede reciclar de vuelta a las operaciones o etapas del proceso corriente arriba, incluida la etapa de reformado o la etapa RWGS 100 y/o la etapa de síntesis de LPG 200. Por lo general, por ejemplo, se puede obtener una porción de reciclaje 4 de la fracción enriquecida en H₂/CO₂ luego de la eliminación de la purga 20 que sirve para limitar la acumulación de impurezas no deseadas en el circuito de reciclaje gaseoso y, en particular, impurezas no condensables tales como N₂ y otros que pueden estar presentes en la alimentación de composición nueva 2. La separación de la purga 20 proporciona una porción de reciclaje 4 de la fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14, cuya porción de reciclaje 4 puede entonces, utilizando el compresor de gas reciclado 350, utilizarse ventajosamente para mejorar rendimiento del proceso global en varios aspectos. Por ejemplo, la porción de reciclaje 4 se puede reciclar a una o ambas etapas 100, 200 para aumentar la conversión de CO₂ total del proceso (por ejemplo, más allá de una conversión de CO₂ "por paso" o de paso único que se puede obtener sobre la base de la etapa operando sola, o sobre la base de ambas etapas operando juntas). Alternativamente, o en combinación, el CO₂ presente en la fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14 o la porción de reciclaje 4 de la misma, puede, cuando se introduce en una o ambas etapas 100, 200, y particularmente en la etapa de síntesis de LPG 200, suprimir o reducir beneficiosamente la producción neta de CO₂ en esa etapa (por ejemplo, debido a la reacción de

desplazamiento agua-gas). De acuerdo con la forma de realización particular que se muestra en la figura, una primera parte 4a de la porción de reciclaje 4 puede reciclarse a la etapa de reformado o etapa RWGS 100 (por ejemplo, combinándola con alimentación de composición nueva 2), y/o una segunda parte 4b puede reciclarse a la etapa de síntesis de LPG 200 (por ejemplo, se combina con el intermediario de gas de síntesis 8 o la alimentación de síntesis de LPG 10). La selección de una configuración de reciclado dada, en términos de reciclar la fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14 o cualquier porción de la misma a cierta(s) etapa(s) del proceso, puede depender, al menos en parte, de las consideraciones anteriores con respecto al aumento conversión total de CO₂ del proceso y/o supresión de la producción de CO₂ en una etapa determinada. Teniendo conocimiento de la presente divulgación, el experto apreciará la aplicabilidad de estas y otras consideraciones a un proceso dado dentro del alcance de la invención. Como es evidente a partir de la descripción anterior, la porción de reciclaje 4, así como cualquier parte 4a, 4b de la misma que se pueda dirigir a diferentes ubicaciones, constituyen "una porción de la fracción enriquecida en H₂/CO₂ 14", para los fines de la presente divulgación. Por lo tanto, por ejemplo, la mezcla de alimentación gaseosa 6 se puede proporcionar a la etapa de reformado o etapa RWGS 100 como una combinación de alimentación de composición nueva 2 y una porción de la fracción enriquecida

en H₂/CO₂ 14 (por ejemplo, toda la porción de reciclaje 4 o parte 4a de esta porción), opcionalmente además en combinación con la fracción enriquecida en agua 18, que puede reciclarse utilizando la bomba de líquido reciclado 450.

5 De acuerdo con formas de realización particulares, la alimentación de composición nueva 2 puede comprender, o consistir esencialmente en, biogás. En tales formas de realización, la mezcla de alimentación gaseosa 6 puede comprender biogás que está presente en ella como una porción de
10 alimentación de composición nueva.

EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se exponen como representativos de la presente invención. Estos ejemplos no deben interpretarse como limitantes del alcance de la invención dado que otras
15 formas de realización equivalentes serán evidentes a la vista de la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Se probó la actividad de un sistema catalizador de síntesis de LPG de 1 gramo de catalizador de síntesis de metanol (Cu/ZnO/Al₂O₃), 3 gramos de zeolita beta y 1 gramo de
20 arena para convertir un gas de síntesis de proporción molar de H₂:CO 2:1. En pruebas separadas de los Ejemplos 1-3, se utilizaron caudales normales del gas de síntesis en ml/min de 165, 110 y 55, respectivamente, junto con otras condiciones de síntesis de LPG de 2,1 MPa (300 psig) de presión manométrica y
25 350°C (662°F) de temperatura del lecho del catalizador. Los

resultados se resumen en la Tabla 1 a continuación, incluida la conversión de CO y el porcentaje de selectividad de carbono para varios componentes del efluente de síntesis de LPG.

Tabla 1- Variaciones en el caudal de alimentación de síntesis
5 de LPG

Ejemplo	1	2	3
Caudal, ml/min	165	110	55
WHSV, hr ⁻¹ (basado en catalizador 4g)	1,1	0,71	0,35
Conversión de CO	83,5%	88,0%	91,4%
	Selectividad de carbono		
CH ₄	6%	3%	4%
CO ₂	45%	41%	39%
etano	7%	9%	9%
propano	22,4%	27,9%	29,8%
i-butano	12,4%	11,6%	10,4%
n-butano	5,5%	6,7%	7,0%
i-pentano	1%	1%	1%
n-pentano	0,0%	0,0%	0,0%
2-metil-pentano	0,1%	0,1%	0,1%
3-metil-pentano	0,0%	0,1%	0,0%
metanol	0,0%	0,1%	0,0%
hidrocarburos de LPG	40%	46%	47%
Fracción C ₃ de LPG	0,56	0,60	0,63
Rendimiento de LPG	34%	40%	43%

Como es evidente a partir de estos resultados, el sistema catalizador de síntesis de LPG ejemplar fue activo en las condiciones descritas anteriormente, para convertir el gas de

síntesis en hidrocarburos de LPG (propano y los isómeros de isobutano y butano normal) con una conversión de CO favorable en un rango de aproximadamente 83-92% y selectividad de carbono en un rango de aproximadamente 40-48%. Mientras que se cree que un mecanismo de reacción de deshidratación y síntesis de metanol explica la producción de estos y otros hidrocarburos, es evidente que el intermediario de metanol estaba presente en el efluente de síntesis de LPG en cantidades indetectables o trazas. Además, estos resultados ilustran el impacto de reducir la tasa del gas de síntesis utilizado como alimentación de síntesis representativa de LPG. En particular, la reducción de la velocidad de alimentación tuvo el efecto de aumentar la conversión de CO, al menos en parte debido al aumento del tiempo de residencia en el reactor (disminución de WHSV). Como entenderán los expertos en la técnica que tengan conocimiento de la presente divulgación, la tasa de alimentación y otras condiciones de síntesis de LPG pueden variarse para lograr otros rangos de niveles de conversión.

El experimento descrito anteriormente en el Ejemplo 1 y realizado con un caudal normal del gas de síntesis de 165 ml/min, se utilizó como experimento de referencia con fines de comparación. Específicamente, la relación molar 2:1 H₂:CO del gas de síntesis, es decir, la ALIMENTACIÓN BASE con una composición aproximada de H₂/CO de 67% en moles/33% en moles, utilizada en este experimento como una alimentación de síntesis

de LPG, se varió en experimentos posteriores, en cuanto a su composición, para evaluar las diferencias de rendimiento que se podrían obtener con otras alimentaciones de síntesis de LPG. Estas alimentaciones tenían composiciones de:

5 (i) 50% en moles de gas de síntesis con relación molar 2:1 de $H_2:CO$, combinado con (ii) 50% en moles de CO_2 —
ALIMENTACIÓN A, que tiene una composición aproximada de $H_2/CO_2/CO$ de 33,5% en moles 50% en moles /16,5 % en moles
(Ejemplo 4);

10 un gas de síntesis de relación molar $H_2:CO$ de 3:1—
ALIMENTACIÓN B, que tiene una composición aproximada de H_2/CO
de 75% en moles /25% en moles (Ejemplo 5); y

 (i) gas de síntesis con relación molar $H_2:CO$ de 2:1,
combinado con (ii) una fracción enriquecida en H_2/CO_2 de un
15 efluente de síntesis de LPG y representativa de una
alimentación de síntesis de LPG obtenida de la operación de
reciclado como se describe en el presente documento—
ALIMENTACIÓN C, que tiene una composición aproximada de
 $H_2/CO_2/CO$ de 64% en moles/20,5% en moles/15,5% en moles
20 (Ejemplo 6).

 Por lo tanto, en comparación con la ALIMENTACIÓN BASE,
como puede apreciarse a partir de la descripción anterior, la
ALIMENTACIÓN A, la ALIMENTACIÓN B y la ALIMENTACIÓN C fueron
representativas de alimentaciones comparativas de síntesis de
25 LPG que tenían, respectivamente, (i) una cantidad agregada de

CO₂, (ii) una cantidad agregada de H₂, y (iii) cantidades agregadas tanto de H₂ como de CO₂, como se obtendrían de la operación de reciclado como se describe en el presente documento. Estas alimentaciones de síntesis de LPG se evaluaron con respecto a su conversión en hidrocarburos de LPG y otros componentes, en condiciones de síntesis de LPG de 2,1 MPa (300 psi) de presión manométrica y 350°C (662°F) de temperatura del lecho del catalizador. Estas condiciones se mantuvieron en presencia del sistema catalizador de síntesis de LPG ejemplar de 1 gramo de catalizador de síntesis de metanol (Cu/ZnO/Al₂O₃), 3 gramos de zeolita beta y 1 gramo de arena, para llevar a cabo la reacción de síntesis de LPG. Los resultados se resumen en la Tabla 2 a continuación, incluida la conversión de CO y el porcentaje de selectividad de carbono para varios componentes del efluente de síntesis de LPG.

Tabla 2- Variaciones en la composición de la alimentación de síntesis de LPG

	Composición, % en moles de H ₂ / % en moles de CO ₂ / % en moles de CO			
	BASAL, 67/0/33	ALIMENTACIÓN A, 33,5/50/16,5	ALIMENTACIÓN B, 75/0/25	ALIMENTACIÓN C, 64/20,5/15,5
Ejemplo	1	4	5	6
Caudal, ml/min	165	165	165	165

Conversión de CO	83,5%	19,7%	84,3%	51,6%
	Selectividad de carbono			
CH ₄	6%	25%	7%	13%
CO ₂	45%	N/A	42%	6%
etano	7%	17%	6%	12%
propano	22,4%	32,6%	25,0%	40,0%
i-butano	12,4%	18,3%	14,3%	21,1%
n-butano	5,5%	6,5%	5,1%	6,9%
i-pentano	1%	1%	1%	1%
n-pentano	0,0%	0,0%	0,5%	0,0%
2-metil-pentano	0,1%	0,1%	0,1%	0,2%
3-metil-pentano	0,0%	0,1%	0,0%	0,1%
metanol	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
hidrocarburos de LPG	40%	57%	44%	68%
Fracción C ₃ de LPG	0,56	0,57	0,56	0,59
Rendimiento de LPG	34%	11%	37%	35%

A partir de los resultados anteriores, es evidente que, en comparación con la ALIMENTACIÓN BASE, la adición de CO₂ solo para obtener la ALIMENTACIÓN A (Ejemplo 4) provocó una reducción significativa en la velocidad de la reacción de síntesis de LPG y, por lo tanto, en la conversión de CO. Se cree que este efecto se debió no solo a la dilución del reactante CO y la correspondiente disminución de su concentración o presión parcial en la mezcla de reacción, sino

también a una supresión por CO₂ de la reacción de síntesis de LPG. Por lo tanto, en los casos en que las alimentaciones de síntesis de LPG sean representativas de una adición significativa de CO₂ al gas de síntesis, podría ser necesario un aumento sustancial en el catalizador o, de otro modo, una disminución sustancial en la velocidad de alimentación (rendimiento), podría ser necesario para establecer los niveles de conversión de CO de referencia obtenidos con gas de síntesis que contiene puramente H₂ y CO solo. En los niveles de conversión de CO más bajos observados con la ALIMENTACIÓN A en comparación con la ALIMENTACIÓN DE BASE, se observó cierto aumento en la selectividad a los hidrocarburos de LPG, aunque también se produjeron cantidades significativamente mayores de metano y etano. Con respecto a la adición de H₂ solo a la ALIMENTACIÓN BASE, de acuerdo con los resultados obtenidos con la ALIMENTACIÓN B (Ejemplo 5), el uso del gas de síntesis con relación molar H₂:CO de 3:1, como una alimentación de síntesis de LPG, no provocó una reducción en la tasa de reacción, dado que la conversión de CO fue comparable a la obtenida con ALIMENTACIÓN BASE. La adición de H₂ por sí sola tampoco redujo la formación de CO₂, a través de la reacción de desplazamiento de agua-gas. En la medida en que una mayor concentración de H₂ podría impulsar esta reacción hacia la producción de CO y H₂O, el H₂ adicional también desplazó efectivamente algo de CO, con el efecto general de que este H₂ adicional actuó esencialmente

como un gas inerte.

Sorprendentemente, sin embargo, en comparación con la ALIMENTACIÓN BASE, el agregado de CO₂ y H₂ en combinación para obtener la ALIMENTACIÓN C (Ejemplo 6), a pesar de causar un

5 déficit de conversión de CO, dio como resultado una selectividad de casi el 70% a los hidrocarburos de LPG, con poca o ninguna generación de CO₂ a través del reactor de síntesis de LPG. Mientras que la selectividad a todos los hidrocarburos C₁-C₄ aumentó, la proporción de CH₄ y etano con

10 respecto a los hidrocarburos de LPG permaneció esencialmente sin cambios, es decir, no se observó un aumento desproporcionado en estos hidrocarburos C₁ y C₂ menos deseados. Por lo tanto, estos resultados son indicativos de un aumento inesperado en el rendimiento de hidrocarburos de LPG, que surge

15 de la adición de H₂ y CO₂ al gas de síntesis que contiene predominantemente H₂ y CO (por ejemplo, que tiene una relación molar H₂:CO representativa del gas de síntesis producido mediante reformado en seco y/o reformado con vapor, tal como en un rango de alrededor de 1,0 a alrededor de 3,0, de alrededor

20 de 1,0 a alrededor de 2,0, o de alrededor de 2,0 a alrededor de 3,0). Dicho gas de síntesis puede ser representativo de un producto obtenido de la primera etapa (por ejemplo, una etapa de reformado, tal como una etapa de reformado/RWGS, o una etapa de RWGS), por ejemplo, como un intermediario de gas de síntesis

25 o una porción del mismo que puede extraerse directamente de un

reactor utilizado en la primera etapa. Es importante destacar que una fuente conveniente de H_2 y CO_2 útil para esta adición está disponible, de acuerdo con formas de realización particulares, como una fracción enriquecida en H_2/CO_2 que puede separarse del efluente de síntesis de LPG y reciclarse ventajosamente para lograr los importantes beneficios descritos en este documento. En particular, esta fracción enriquecida en H_2/CO_2 puede reciclarse de nuevo a la segunda etapa de síntesis de LPG y/u opcionalmente a cualquier ubicación corriente arriba de esta etapa, por ejemplo, como se muestra en la forma de realización del proceso 1 ilustrado en la figura y descrito anteriormente. En formas de realización ejemplares, la fracción enriquecida en H_2/CO_2 se puede reciclar combinándola con (i) la entrada de la alimentación de composición nueva a la primera etapa, (ii) la entrada del intermediario de gas de síntesis o una porción del mismo a la segunda etapa, o alguna combinación de (i) y (ii).

En la medida en que se observó que la adición de H_2 y CO_2 causaba una reducción en la conversión de CO , se investigaron medidas para compensar esta compensación. Desde el punto de vista de la cinética de reacción, estas medidas incluían (a) disminuir el rendimiento a través de la segunda etapa de síntesis de LPG (y/o aumentar el tamaño del reactor/peso del catalizador) para aumentar el tiempo de residencia del reactante y/o (b) aumentar la presión en esta etapa para

aumentar las concentraciones de los reactantes. En términos de un segundo caso de línea de base para evaluar estas medidas, la consideración importante fue el aumento en la selectividad a los hidrocarburos de LPG, obtenidos de la ALIMENTACIÓN C (Ejemplo 6), resultante de la adición combinada de H₂ y CO₂, por ejemplo, que podría lograrse operando el proceso con una corriente de reciclaje, de acuerdo con las formas de realización que se describen en este documento. Si se mantiene a un nivel de conversión más alto, esta mayor selectividad podría traducirse potencialmente en mayores rendimientos de hidrocarburos de LPG que son muy favorables en términos económicos del proceso. Para evaluar mejor estas posibilidades, se realizaron dos experimentos adicionales utilizando la alimentación de síntesis de LPG correspondiente a la ALIMENTACIÓN C (Ejemplo 6), pero con (a) un caudal normal reducido de esta alimentación de 97 ml/min y un peso de catalizador aumentado de 6 gramos (Ejemplo 7) y (b) adicionalmente una presión de reacción de síntesis de LPG aumentada de 3,8 MPa (550 psi) de presión manométrica (Ejemplo 8). La temperatura del lecho del catalizador se mantuvo a 350°C (662°F) y la composición del catalizador no cambió, en términos de tener 25% en peso de catalizador de síntesis de metanol (Cu/ZnO/Al₂O₃), 75% en peso de zeolita beta. Los resultados se resumen en la Tabla 3 a continuación, incluida la conversión de CO y el porcentaje de selectividad de carbono para varios

componentes del efluente de síntesis de LPG.

Tabla 3– Variaciones en el tiempo de residencia/presión de reacción, utilizando FEED C

	Caudal de alimentación, ml/min / Masa de catalizador de síntesis de MeOH y zeolita beta, g		
	165 / 4	97 / 6	97 / 6
Ejemplo	6	7	8
WHSV, hr ⁻¹	1,5	0,59	0,59
Presión, MPa	2,1	2,1	3,8
Conversión de CO	51,6%	66,1%	78,3%
CH ₄	13%	9%	9%
CO ₂	6%	21%	15%
etano	12%	9%	8%
propano	40,0%	33,7%	34,1%
i-butano	21,1%	17,8%	21,6%
n-butano	6,9%	8,1%	9,8%
i-pentano	1%	1%	2%
n-pentano	0,0%	0,0%	0,0%
2-metil-pentano	0,2%	0,1%	0,2%
3-metil-pentano	0,1%	0,1%	0,1%
metanol	0,0%	0,0%	0,0%
hidrocarburos de LPG	68%	60%	66%
Fracción C ₃ de LPG	0,59	0,57	0,52
Rendimiento de LPG	35%	39%	51%

A partir de una comparación de los Ejemplos 6 y 7, la
 5 conversión de CO se puede aumentar aumentando el tiempo de
 residencia de los reactantes (reduciendo el rendimiento o la

velocidad espacial por hora en peso), pero no necesariamente con un aumento proporcional en el rendimiento de LPG. Más bien, dependiendo de otras condiciones de síntesis de LPG, incluida la composición específica de la alimentación, el aumento de la conversión de CO puede manifestarse predominantemente en un aumento de la producción de CO₂. Sin embargo, es importante destacar que, como se ve en los resultados del Ejemplo 8, el aumento en la presión de reacción de síntesis de LPG permitió que el proceso operara con un rendimiento de LPG de un solo paso superior al 50%, debido a una mayor conversión con selectividad de carbono reducida a CO₂ y selectividad de carbono aumentada a hidrocarburos de LPG.

En general, los aspectos de la invención se refieren a procesos que utilizan reacciones de reformado y/o RWGS para convertir mezclas de alimentación gaseosa de bajo valor en productos de LPG, por ejemplo, aquellos que comprenden propano y/o butano que tienen carbono derivado de fuentes renovables, tales como como CH₄ y CO₂ que son los principales componentes del biogás. El procesamiento adicional en una segunda etapa de reacción implica la síntesis de LPG. Los expertos en la técnica que tengan conocimiento de la presente divulgación reconocerán que se pueden realizar varios cambios en estos procesos para lograr estas y otras ventajas, sin apartarse del alcance de la presente divulgación. Como tal, debe entenderse que las características de la divulgación son susceptibles de

modificaciones y/o sustituciones sin apartarse del alcance de esta divulgación. Las formas de realización específicas ilustradas y descritas en este documento son solo para fines ilustrativos y no limitativos de la invención como se establece

5 en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, comprendiendo el proceso:

(a) en una etapa de reformado o una etapa de RWGS, poner
5 en contacto una mezcla de alimentación gaseosa que comprende predominantemente (i) CH₄ y CO₂ o (ii) H₂ y CO₂ con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H₂/CO; y

(b) en una etapa de síntesis de LPG, convertir el
10 intermediario de gas de síntesis en dicho producto de LPG.

2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la mezcla de alimentación gaseosa comprende (i) CH₄ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 75% en moles o (ii) H₂ y CO₂ en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 75%
15 en moles.

3. El proceso de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en donde la mezcla de alimentación gaseosa comprende uno o más de CO, H₂O y O₂, independientemente en una cantidad, o en una cantidad combinada, de menos de aproximadamente 10% en
20 moles.

4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la mezcla de alimentación gaseosa comprende biogás.

5. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a
25 4, en donde el producto de LPG se separa de un efluente de

síntesis de LPG obtenido de un reactor de síntesis de LPG de la etapa de síntesis de LPG.

6. El proceso de la reivindicación 5, en donde el producto de LPG comprende propano y butano en una cantidad combinada de al menos aproximadamente 80% en moles.

7. El proceso de la reivindicación 5 o la reivindicación 6, en donde la mezcla de alimentación gaseosa comprende una porción reciclada de una fracción enriquecida en H_2/CO_2 separada del efluente de síntesis de LPG.

10 8. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde dicha conversión en el paso (b) procede a través de un mecanismo de reacción de síntesis de metanol.

9. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicha conversión del intermediario de gas de síntesis en dicho producto de LPG comprende poner en contacto el intermediario de gas de síntesis con un sistema catalizador de síntesis de LPG que comprende (i) una mezcla de catalizador que comprende un catalizador de síntesis de metanol y un catalizador de deshidratación, o (ii) un catalizador bifuncional que tiene un constituyente funcional de síntesis de metanol y un constituyente funcional de deshidratación.

10. El proceso de la reivindicación 9, en donde el catalizador de síntesis de metanol o el constituyente funcional de síntesis de metanol comprende uno o más metales activos de síntesis de metanol seleccionados del grupo que consiste en Cu,

Zn, Al, Pt, Pd y Cr.

11. El proceso de la reivindicación 9 o la reivindicación 10, en donde el catalizador de deshidratación o el constituyente funcional de deshidratación comprende una zeolita o un tamiz molecular no zeolítico.

12. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde al menos aproximadamente el 70% del contenido de carbono de alimentación de (i) CH₄ y CO₂ o (ii) H₂ y CO₂ en la mezcla de alimentación gaseosa forma el propano y/o butano.

13. Un producto de LPG que comprende propano y/o butano con un contenido de carbono renovable de al menos aproximadamente 70%.

14. El producto LPG de la reivindicación 13, en donde al menos aproximadamente el 20% del contenido total de carbono del producto LPG se deriva del CO₂.

15. El producto de LPG de la reivindicación 14, en donde dicho CO₂ está contenido en biogás.

16. Un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, el proceso comprende:

(a) en una etapa de reformado o una etapa de RWGS, poner en contacto una mezcla de alimentación gaseosa que comprende CH₄, CO₂ y H₂ en una cantidad combinada de al menos 30% en moles con un catalizador de reformado/RWGS para producir un intermediario de gas de síntesis que comprende una mezcla de H₂ /CO; y

(b) en una etapa de síntesis de LPG, poner en contacto el intermediario de gas de síntesis con un sistema de catalizador de LPG para producir un efluente de síntesis de LPG,

(c) separar el producto de LPG del efluente de síntesis
5 de LPG.

17. El proceso de la reivindicación 16, que comprende, adicionalmente, separar uno o ambos de (i) una fracción enriquecida en H_2/CO_2 y (ii) una fracción enriquecida en agua, del efluente de síntesis de LPG.

10 18. El proceso de la reivindicación 17, que comprende además:

reciclar uno o ambos de (i) la fracción enriquecida en H_2/CO_2 y (ii) la fracción enriquecida en agua a la etapa de reformado o la etapa RWGS, o

15 reciclar uno o ambos de (i) la fracción enriquecida en H_2/CO_2 y (ii) la fracción enriquecida en agua a la etapa de síntesis de LPG.

19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 16 a 18, en donde la mezcla de alimentación gaseosa comprende
20 biogás que está presente en la mezcla de alimentación gaseosa como una porción de alimentación de composición nueva de la mezcla de alimentación gaseosa.

20. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 o 16 a 19, en donde el catalizador de reformado/RWGS se
25 dispone en un volumen de lecho de catalizador dentro de un

reactor de reformado calentado eléctricamente.

21. Un proceso para producir un producto de LPG que comprende propano y/o butano, comprendiendo el proceso poner en contacto una alimentación de síntesis de LPG que comprende H₂ y
5 CO, y opcionalmente CO₂, con un sistema catalizador de síntesis de LPG, comprendiendo dicho sistema catalizador de síntesis de LPG una mezcla de:

(i) un catalizador de síntesis de metanol, y

(ii) un catalizador de deshidratación,

10 para convertir al menos una porción de dicho H₂ y CO, y opcionalmente al menos una porción de dicho CO₂, en el gas de síntesis a hidrocarburos, incluyendo propano y/o butano que se proporcionan en el producto de LPG.

22. El proceso de la reivindicación 21, en donde el
15 catalizador de síntesis de metanol y/o el catalizador de deshidratación comprende itrio en forma elemental o en forma de compuesto.

RESUMEN

Se describen vías para la producción de productos de gas licuado de petróleo (LPG) que comprenden propano y/o butano y, en ciertos casos, productos renovables que tienen carbono no derivado del petróleo. En particular, una mezcla de alimentación gaseosa que comprende CO₂ en combinación con CH₄ y/o H₂ se convierte mediante reacciones de reformado y/o desplazamiento inverso de agua-gas (RWGS), además en combinación con la síntesis de LPG. Una mezcla de alimentación gaseosa preferida comprende biogás o, de otro modo, una mezcla de CO₂ y H₂ que no se mejora fácilmente utilizando procesos convencionales. Los catalizadores descritos en el presente documento tienen una alta actividad para el reformado (incluido el reformado en seco) de CH₄, así como para catalizar simultáneamente RWGS. Estos atributos mejoran el manejo del CO₂ que se ingresa en los procesos divulgados, particularmente en aquellos que utilizan la operación de reciclaje para aumentar la conversión general de CO₂. La economía de las operaciones a pequeña escala puede mejorarse, si es necesario, utilizando un reactor de reformado calentado eléctricamente en la etapa de reformado primera o inicial o etapa RWGS.