

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 355 465**

21 Número de solicitud: 200930676

51 Int. Cl.:

B01J 23/882 (2006.01)

B01J 23/887 (2006.01)

C07C 29/156 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **10.09.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **28.03.2011**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
28.03.2011

71 Solicitante/s: **ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS
TECNOLOGÍAS, S.A.**
Avda. de la Buhaira, 2
41018 Sevilla, ES

72 Inventor/es: **Arjona Antolín, Ricardo;**
Prieto González, Gonzalo;
Caraballo Bello, José;
Serra Alfaro, José Manuel;
Martínez Feliu, Agustín y
Sanz Yagüe, Juan Luis

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Procedimiento de obtención de un sólido multimetálico azufrado y su empleo como catalizador en un proceso de producción de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis.**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de un sólido multimetálico azufrado y su empleo como catalizador en un proceso de producción de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis.

La presente invención se refiere a un catalizador multimetálico azufrado, un procedimiento para la preparación de la mezcla metálica y su posterior sulfuración y su uso en un proceso de producción de alcoholes superiores (C₂₊), principalmente etanol, por conversión catalítica de gas de síntesis.

ES 2 355 465 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de obtención de un sólido multimetálico azufrado y su empleo como catalizador en un proceso de producción de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis.

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado y su uso en un proceso de producción de alcoholes superiores (C_{2+}), principalmente etanol, por conversión catalítica de gas de síntesis. Además, la invención se refiere al catalizador obtenible mediante dicho procedimiento y a su uso en la obtención de alcoholes.

Estado de la técnica

En la actualidad, tiene lugar un notable incremento en la utilización de alcoholes superiores (C_{2+}), particularmente etanol, como aditivos para la gasolina o directamente como combustibles para motores de combustión interna o pilas de combustible. El etanol está considerado como un candidato idóneo para afrontar el agotamiento de las reservas de petróleo, como fuente principal de combustibles, así como las restrictivas políticas medioambientales en materia de combustibles de transporte.

La producción de etanol y otros alcoholes superiores, mediante conversión catalítica de gas de síntesis ($CO+H_2$), permite la valorización de fuentes materiales abundantes como las reservas de gas natural, o renovables como distintos tipos de biomasa.

Se conoce la actividad de catalizadores heterogéneos basados en sulfuro de molibdeno (MoS_2), promovidos por funciones alcalinas y co-promovidos, opcionalmente, por metales de transición, en la conversión de gas de síntesis en alcoholes superiores.

En las patentes WO8503073 y US5102845, se describe el uso de catalizadores que consisten principalmente en sulfuro de molibdeno (Mo) promovido por uno o varios metales alcalinos y, opcionalmente, co-promovido por tántalo (Ta). Los catalizadores se obtienen mediante un procedimiento que comprende, inicialmente, la descomposición térmica de un precursor azufrado de molibdeno (tiomolibdato amónico, $(NH_4)_2MoS_4$) a temperaturas de 300-600°C dando lugar a sulfuro de molibdeno (MoS_2), posteriormente los elementos promotores consistentes en un elemento del grupo 1 del sistema periódico y, opcionalmente Ta, se introducen preferiblemente por impregnación de MoS_2 con disoluciones acuosas de sales de los promotores y, finalmente, el catalizador se activa térmicamente, en ausencia de azufre. Estos catalizadores se aplican en la conversión catalítica de gas de síntesis a temperaturas de 300-350°C y presión de 2,8 MPa, obteniéndose selectividades a etanol de 30-47% a niveles de conversión de CO de 0,5-4%.

En las patentes US4675344, US4749724, US4752623, US4882360 y US4831060 se describe el uso de catalizadores que consisten principalmente en sulfuro de molibdeno (Mo) o tungsteno (W), promovidos por uno o varios metales alcalinos (grupo 1) o alcalinotérreos (grupo 2) y co-promovidos, opcionalmente, por metales de transición (grupos 8, 9 y 10). Los catalizadores, cuando se preparan en forma soportada, se obtienen por impregnación de los soportes catalíticos con disoluciones de los precursores metálicos y posteriores activación térmica y sulfuración. Cuando los catalizadores son de naturaleza másica (no soportados), en una realización particular de los procedimientos descritos, se obtienen por un procedimiento que comprende, inicialmente, la descomposición térmica de un precursor azufrado de molibdeno (tiomolibdato amónico, $(NH_4)_2MoS_4$) a temperaturas de 300-600°C dando lugar a sulfuro de molibdeno (MoS_2). En realizaciones particulares de los procedimientos descritos, el catalizador se prepara por co-precipitación de un sólido multimetálico añadiendo disoluciones acuosas de un precursor azufrado de molibdeno (tiomolibdato amónico) y precursores solubles de los promotores metálicos (acetatos, generalmente) sobre una disolución acidificada por ácido acético y el precipitado obtenido se calcina en nitrógeno a 500°C. Los catalizadores másicos obtenidos por cualquiera de las realizaciones mencionadas en las patentes presentan naturaleza azufrada en este punto del procedimiento preparativo. A los catalizadores azufrados se les incorpora un promotor alcalino o alcalinotérreo por procedimientos de impregnación acuosa o mezcla física en estado sólido y se activan térmicamente, en ausencia de azufre. Los catalizadores así preparados se aplican en la conversión catalítica de gas de síntesis a temperaturas de 300-320°C, presión de 10,45 MPa, utilizando gas de síntesis con una relación molar $H_2/CO = 0,98-1,06$ y dan lugar a selectividades a etanol de 25-39% (base carbono, libre de CO_2) a niveles de conversión de CO de 30-39%.

Más recientemente, la patente US6248796 describe un procedimiento de síntesis de un catalizador basado en sulfuro de molibdeno (Mo), tungsteno (W) o cromo (Cr). El procedimiento de obtención del catalizador comprende un tratamiento en ultrasonidos de una disolución conteniendo, como precursor, un carbonilo metálico, lo que da lugar a un tamaño de cristal nanométrico para el sólido obtenido. La sulfuración del catalizador, utilizando un compuesto como fuente de azufre, puede tener lugar durante su síntesis en presencia de ultrasonidos o bien posteriormente. El catalizador se aplica en la síntesis de alcoholes a partir de gas de síntesis.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado, el catalizador obtenible por dicho procedimiento y su uso en un proceso de producción de alcoholes superiores (C_{2+}), principalmente etanol, por conversión catalítica de gas de síntesis.

ES 2 355 465 A1

El primer aspecto de la presente invención es un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado que comprende los componentes $C(i)C(ii)_xC(iii)_y$, caracterizado porque comprende al menos las siguientes etapas:

- 5 a) Combinar y reaccionar al menos un compuesto, preferiblemente una sal, de C(i) con al menos un compuesto, preferiblemente una sal, de C(ii) y con al menos un compuesto, preferiblemente una sal, de C(iii) para obtener un sólido.
- b) Activar y sulfurar el sólido obtenido.

10 Siendo,

C(i) un componente (i) seleccionado de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones.

15 C(ii) un componente (ii) seleccionado de la lista que comprende al menos un elemento de los grupos 7 a 14 del sistema periódico y cualquiera de sus combinaciones. Los grupos del 7 a 14 incluyen los siguientes elementos Mn, Te, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn y Pb.

20 C(iii) un componente (iii) seleccionado de la lista que comprende los grupos 1, 2 del sistema periódico, lantánidos y cualquiera de sus combinaciones. Los elementos que puede comprender C(iii) son Li, Na, K, Rb, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb y Lu.

25 “x” E “y” las relaciones molares de C(ii) y C(iii) respecto a C(i), respectivamente, estando “x” comprendida entre 0,1-10 e “y” entre 0,2-10.

En una realización particular del primer aspecto de la invención, C(i) comprende al menos Mo, mientras que C(ii) comprende Co, Ni o cualquiera de sus combinaciones.

30 También se ha observado que las propiedades del catalizador final mejoran si en la síntesis de éste, C(ii) además comprende al menos un elemento seleccionado de la lista que comprende Re, Ru, Rh, Ir, Zn, Ga, In, Ge, Sn, La, Sm o cualquier combinación de los mismos, preferiblemente Re, Ru, Zn, Ga, La, Sm o cualquier combinación de los mismos.

35 Preferiblemente, C(iii) comprende un elemento alcalino, es decir Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente comprende K, Cs o cualquiera de sus combinaciones.

40 La sulfuración del sólido que comprende $C(i)C(ii)_xC(iii)_y$ se lleva a cabo para transformar total o parcialmente el sólido en un sulfuro multimetálico. La sulfuración se puede realizar por cualquiera de los métodos conocidos por un experto en la materia, pero preferiblemente ésta se realiza mediante exposición del sólido a una corriente gaseosa que comprende un compuesto azufrado.

45 Por “compuesto azufrado” se entiende un compuesto químico que comprende azufre en su fórmula molecular. Un compuesto azufrado adecuado para llevar a cabo la sulfuración es capaz de reaccionar con el sólido de modo que aporta azufre para la formación de un sulfuro sólido. En una realización preferida del procedimiento de la invención, durante el tratamiento de sulfuración, el sólido se expone a una corriente gaseosa que comprende un compuesto azufrado. Este compuesto azufrado se puede seleccionar de la lista que comprende un sulfuro de fórmula R^1R^2S donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo (C_1-C_6) o arilo; tiofenos, como por ejemplo, sin limitarse, tetrahidrotiofeno, metiltiofeno, dimetiltiofeno, benzotiofeno o combinaciones de los mismos; mercaptanos, como por ejemplo, sin limitarse, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, butilmercaptano o combinaciones de los mismos; sulfuro de carbonilo; o cualquiera de sus combinaciones. De manera más preferible, el compuesto azufrado puede ser sulfuro de hidrógeno (H_2S), un compuesto de tipo sulfuro de dialquilo (R_2S , donde R = metilo, etilo, propilo o bencilo) o combinación de los mismos, y de manera aún más preferible es H_2S ; formando parte de una corriente gaseosa en la que la concentración molar del compuesto azufrado está comprendida entre el 0,05% y el 99%, preferiblemente entre el 1% y el 85%, y más preferiblemente entre el 6% y el 20%. La corriente gaseosa puede comprender además un gas seleccionado de entre H_2 , gas de síntesis, N_2 , gas noble (He o Ar) o combinación de los mismos. Este gas adicional sirve como portador del compuesto azufrado.

60 La sulfuración se realiza preferiblemente a una temperatura entre 100°C y 900°C. Más preferiblemente entre 200°C y 750°C y aún más preferiblemente entre 300°C y 600°C.

En una realización particular la relación molar “x” está comprendida entre 0,2 y 2, y más preferiblemente entre 0,8 y 1,5.

65 Preferiblemente, al menos el 60% molar de C(ii) se selecciona de entre Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente, al menos el 80% de C(ii) se selecciona de entre Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones.

ES 2 355 465 A1

En una realización particular la relación molar “y” está comprendida entre 0,1 y 4, y más preferiblemente entre 0,3 y 1,5.

5 El sólido obtenido en la etapa (a) del procedimiento de la presente invención comprende, en una realización particular, un elemento seleccionado de entre carbono, nitrógeno y combinaciones de los mismos. En caso de que contenga carbono la relación entre los moles de carbono y los moles del componente C(i) preferiblemente es inferior a 10, y más preferiblemente inferior a 3.

10 El sólido obtenido en la etapa (a) se puede activar antes o durante la sulfuración. Esta activación se realiza mediante un tratamiento térmico que puede resultar en la descomposición de determinadas especies presentes en el sólido obtenido en la etapa (a) y su transformación parcial o completa en un óxido multimetálico. El tratamiento de activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 100°C y 1000°C, preferiblemente entre 200°C y 700°C, y aún más preferiblemente entre 250°C y 550°C. En caso de que se realice la sulfuración en un paso posterior, la corriente de gas empleada en la activación no contiene azufre, o si lo contiene, la cantidad de éste no es suficiente para sulfurar completamente el catalizador. Las corrientes de gas preferidas para realizar la activación son las que comprenden aire, N₂, gas noble, H₂, gas de síntesis o cualquiera de sus combinaciones.

20 Preferiblemente, la etapa (a) se realiza en fase líquida, es decir se utiliza un líquido para la disolución o dispersión de los compuestos de C(i), de C(ii) y de C(iii). Más preferiblemente, el líquido es una disolución acuosa de los compuestos de C(i) y C(ii), y durante la etapa (a) precipita un sólido que se puede separar por métodos convencionales.

25 Los compuestos de C(i), de C(ii) y de C(iii) no comprenden azufre y pueden ser óxidos, complejos con ligandos orgánicos o sales. Preferiblemente dichos compuestos son sales, y más preferiblemente son solubles en el medio en el que tiene lugar la etapa (a). Dado que el medio preferido es acuoso, las sales preferiblemente son solubles en agua.

Una realización particular del procedimiento de la invención, comprende la preparación de una primera disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(i). Preferiblemente, dicha sal es heptamolibdato amónico ((NH₄)₆Mo₇O₂₄), metatungstato amónico ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀) o cualquiera de sus combinaciones.

30 Otra realización particular del procedimiento de la invención, comprende la preparación de una segunda disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(ii). Preferiblemente, dicha sal es un nitrato, cloruro, carbonato o acetato o cualquier combinación de las mismas y, de manera aún más preferible, es un nitrato.

35 Otra realización particular del procedimiento de la invención, comprende la preparación de una tercera disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(iii). Preferiblemente, dicha sal es nitrato, cloruro, carbonato, hidroxicarbonato, hidróxido, acetil acetato, carboxilato (como por ejemplo, acetato, oxalato, citrato u oleato), o combinación de los mismos, y más preferiblemente es carbonato, hidroxicarbonato, hidróxido, carboxilato o cualquier combinación de las mismas.

40 En la etapa (a) la precipitación puede tener lugar de manera espontánea durante la combinación de los compuestos de C(i), de C(ii) y de C(iii), o bien se puede promover mediante el ajuste de la temperatura, del pH, del volumen de disolvente o cualquiera de sus combinaciones.

45 En la etapa (a) del procedimiento de la invención, el ajuste del pH se puede realizar mediante la adición de un agente alcalinizante que comprende al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende amoniaco; hidróxido amónico; aminas orgánicas, como por ejemplo, pero sin limitarse, metilamina, etilamina, isopropilamina, propilamina, butilamina, oleamina, anilina, piridina, y cualquiera de sus combinaciones; o compuestos que descomponen térmicamente desprendiendo amoniaco, como por ejemplo, pero sin limitarse, urea, carbonato amónico y cualquiera de sus combinaciones. En combinación o no con uno o varios de estos compuestos, opcionalmente, el ajuste del pH puede realizarse mediante la adición de un compuesto de C(iii) de carácter alcalino. Dicho compuesto de C(iii) preferiblemente es una sal; más preferiblemente es carbonato, hidroxicarbonato, hidróxido, o una sal de tipo carboxilato (como por ejemplo, acetato, oxalato, citrato u oleato), o combinación de las mismas; y aún más preferiblemente es carbonato, hidroxicarbonato, hidróxido o combinación de las mismas.

55 En una realización particular del procedimiento de la invención, en la etapa (a), el pH de una disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(i) se ajusta entre 8 y 13, y preferiblemente entre 9 y 11, antes de su combinación con otra disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(ii) y al menos una sal de C(iii).

60 En una realización particular del procedimiento de la invención, en la etapa (a), la precipitación se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) y el compuesto de C(iii) antes de su combinación con el compuesto de C(ii).

65 En otra realización particular del procedimiento de la invención, en la etapa (a), el pH de una disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(i) se ajusta entre 8 y 13, y preferiblemente entre 9 y 11, mediante la adición de al menos una sal de C(iii) de carácter alcalino, antes de su combinación con otra disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(ii). Dicha sal de C(iii) preferiblemente es carbonato, hidroxicarbonato, hidróxido, carboxilato (como por ejemplo, acetato, oxalato, citrato u oleato) o cualquier combinación de las mismas; y aún más preferiblemente es carbonato, hidroxicarbonato, hidróxido o combinación de las mismas.

ES 2 355 465 A1

En otra realización particular del procedimiento de la invención, en la etapa (a), se ajusta el pH entre 8 y 13, y la temperatura entre 50°C y 120°C, de una disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(i), antes de su combinación con otra disolución acuosa que comprende al menos una sal de C(ii) y al menos una sal de C(iii).

- 5 En otra realización particular del procedimiento de la invención, en la etapa (a), la precipitación del sólido se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y la retirada de disolvente por evaporación de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i), el compuesto de C(ii) y el compuesto de C(iii).

10 Opcionalmente, puede suspenderse un soporte sólido en el medio líquido en el que se lleva a cabo la etapa (a) del procedimiento de la invención. Por soporte se entiende un componente sólido que no es indispensable para la actividad catalítica, pero permite mejorar determinadas características físico-químicas (como la dispersión metálica) o mecánicas (como la resistencia a sufrir atricción) del catalizador. Este soporte puede comprender un sólido inorgánico como por ejemplo, pero sin limitarse, un carburo metálico, un óxido seleccionado de la lista que comprende una arcilla, SoO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , óxido de elemento lantánido, o combinaciones de los mismos. También puede 15 comprender carbón en alguna de sus formas, como por ejemplo, pero sin limitarse, carbón activado, nanofibras de carbono, nanotubos de carbono o combinaciones de los mismos.

De manera opcional, en la etapa (a) del procedimiento de la invención se: puede llevar a cabo un tratamiento denominado envejecimiento, que consiste; en un tratamiento térmico de la suspensión del sólido precipitado, bajo 20 agitación, a una temperatura entre 50°C y 120°C, por un periodo de tiempo de entre 0,5 y 10 horas, con el objetivo de asegurar la precipitación cuantitativa del sólido que comprende C(i), C(ii) y C(iii).

En una realización preferida del procedimiento de la invención, el sólido precipitado en la etapa (a) se aísla por filtración o centrifugación y, de manera opcional, se seca a una temperatura de entre 50°C y 150°C.

25 El segundo aspecto de la presente invención se refiere al catalizador obtenible mediante el procedimiento tal como se define en el primer aspecto o en cualquiera de sus realizaciones particulares. La actividad catalítica del catalizador azufrado en la conversión de gas de síntesis depende significativamente de la disposición relativa de sus componentes metálicos. La síntesis de un compuesto no azufrado que comprende C(i), C(ii) y C(iii) de acuerdo al procedimiento 30 de la presente invención, da lugar a una mezcla íntima de los tres componentes, que se traduce, tras sulfuración del material multimetalico, en un efecto técnico beneficioso respecto a los catalizadores del estado de la técnica que se preparan en su forma azufrada desde los primeros pasos del procedimiento de síntesis. Este efecto técnico es una mayor selectividad y productividad a alcoholes superiores (C_{2+}), en condiciones de operación similares. A su vez, la obtención del material conteniendo C(i), C(ii) y C(iii) en una sola etapa de síntesis (etapa (a)), simplifica el procedimiento de 35 síntesis respecto de los procedimientos del estado de la técnica, que incorporan C(iii) en una segunda etapa de síntesis.

El catalizador de la presente invención puede someterse a un proceso de molienda, mezcla con diluyentes y/o aditivos para su conformado, conformado mecánico, secado-conformado en spray, etc, con el objetivo de adecuar su tamaño de partícula y sus propiedades mecánicas a una operación industrial en un reactor catalítico. Preferiblemente, 40 la introducción de aditivos y el conformado del catalizador tienen lugar antes de la activación térmica del precursor obtenido en la etapa (b) del procedimiento de la invención.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del catalizador de la invención en un proceso de producción de alcoholes superiores (C_{2+}) por conversión catalítica de gas de síntesis. Los alcoholes superiores (C_{2+}) pueden comprender etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, t-butanol, iso-butanol, n-pentanol, n-hexanol y combinaciones de los mismos. Preferiblemente, el alcohol es etanol. Para la conversión catalítica de gas de síntesis, el catalizador multimetalico azufrado se pone en contacto con una corriente de gas de síntesis ($\text{CO}+\text{H}_2$) que contiene, a su vez, un compuesto azufrado, de modo que:

50 - la relación molar H_2/CO en esta corriente está comprendida entre 0,5 y 3, preferiblemente entre 0,5 y 2;

- el compuesto azufrado se puede seleccionar de la lista que comprende un sulfuro de fórmula $\text{R}^1\text{R}^2\text{S}$ donde R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$) o arilo; tiofenos, como por ejemplo, sin limitarse, tetrahidrotiofeno, metiltiofeno, dimiltiofeno, benzotiofeno o combinaciones de los mismos; mercaptanos, como por ejemplo, sin limitarse, metilmercaptano, etilmercaptano, propilmercaptano, butilmercaptano o combinaciones de los mismos; sulfuro de carbonilo, o cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el compuesto azufrado puede ser sulfuro de hidrógeno (H_2S), un compuesto de tipo sulfuro de dialquilo (R_2S , donde R = metilo, etilo, propilo o bencilo) o combinación de los mismos, y más preferiblemente es H_2S .

60 - la concentración del compuesto azufrado en la corriente de alimentación está comprendida entre 1 y 5000 partes por millón. Preferiblemente, está comprendida entre 20 y 200 partes por millón.

- la reacción de conversión catalítica de gas de síntesis se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 350°C. Preferiblemente, esta temperatura está comprendida entre 280°C y 320°C.

65 - la reacción de conversión catalítica de gas de síntesis se lleva a cabo a una presión total comprendida entre 5,0 y 20,0 MPa. Preferiblemente, la presión total está comprendida entre 7,5 y 15,0 MPa.

ES 2 355 465 A1

5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

Ejemplos

10 Ejemplo I

15 En una realización particular de la presente invención, la preparación del catalizador comprende los siguientes pasos: por un lado, 6,18 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 125 mL de agua desionizada, el pH de dicha disolución se ajusta a 9,86 por adición de una disolución acuosa de metilamina al 40% en peso y la disolución resultante se calienta a 90°C en un baño de aceite bajo agitación; por otro lado, 10,18 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y 1,82 g de KNO_3 se disuelven en 10,25 mL de agua desionizada. Seguidamente, la disolución conteniendo Co y K se añade (0,5 mL/min.) sobre la disolución conteniendo Mo, la cual se mantiene a 90°C. Finalizada la adición, la suspensión resultante se envejece a 90°C, bajo agitación, durante 30 minutos. El sólido resultante se aísla por filtración en caliente, se lava con agua desionizada caliente y se seca a 100°C durante 12 horas. El sólido así obtenido presenta una relación atómica 20 $\text{Co}/\text{Mo} = 1,27$ y una relación atómica $\text{K}/\text{Mo} = 0,42$.

Ejemplo II

25 Como referencia del estado de la técnica, se prepara un catalizador siguiendo los procedimientos descritos en la patente US4831060 en los que se utiliza un precursor azufrado de Mo y se sintetiza directamente un sulfuro de Mo promovido por Co, por precipitación en medio acuoso a pH ácido y posterior activación térmica. El procedimiento de preparación del catalizador comprende los siguientes pasos: por un lado, 3,65 g de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ se disuelven en 140 mL de agua desionizada; por otro lado, 2,10 g de $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ se disuelven en 60 mL de agua desionizada; 30 y por otro lado, se preparan 500 mL de una disolución conteniendo un 30% en peso de ácido acético (CH_3COOH). Seguidamente, la disolución conteniendo ácido acético se calienta a 60°C y se añaden simultáneamente sobre dicha disolución las correspondientes disoluciones conteniendo Mo y Co. La suspensión resultante se envejece a 60°C, bajo agitación, durante una hora y el sólido formado se aísla por filtración en caliente y se seca a 30°C durante 10 horas. Seguidamente, el catalizador se calcina a 500°C durante una hora en flujo de N_2 . El sólido así obtenido presenta 35 una relación atómica $\text{Co}/\text{Mo} = 0,6$. Posteriormente, el sólido se impregna con una disolución acuosa conteniendo la cantidad necesaria de K_2CO_3 para obtener una relación atómica $\text{K}/\text{Mo} = 0,8$ y el sólido resultante se seca a 80°C por 10 horas.

40 Ejemplo III

En otra realización de un material representativo del estado de la técnica, el catalizador se obtiene siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo II salvo que se incorpora Cs, en lugar de K, utilizando la cantidad necesaria de CS_2CO_3 para obtener una relación atómica $\text{Cs}/\text{Mo} = 0,8$.

45

Uso de los catalizadores en un proceso de producción de alcoholes superiores (C_{2+}) por conversión catalítica de gas de síntesis

50 En un método general de las comparaciones, los catalizadores preparados según lo recogido en los ejemplos I a III se aplican en la conversión catalítica de gas de síntesis. Los ensayos catalíticos se llevan a cabo en un sistema reactivo de alta capacidad basado en reactores de lecho fijo (Avantium Technologies BV, Amsterdam). El procedimiento seguido para los ensayos catalíticos comprende una metodología general según la cual 100-200 mg del catalizador tamizados en un tamaño de partícula en el rango 50-150 μm , se cargan en un reactor cilíndrico de acero de diámetro interno de 2-2,6 mm. En el reactor tiene lugar el tratamiento térmico de activación. El catalizador, sintetizado de acuerdo al procedimiento de la invención (ejemplo I) se activa en flujo de N_2 a 300°C durante 1 hora. El catalizador preparado de acuerdo a la presente invención (ejemplo I) se somete a un tratamiento de sulfuración adicional a 400°C durante 3 horas en flujo de 10%(Vol.) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. Los catalizadores preparados de acuerdo a los ejemplos II y III no se someten a este tratamiento de sulfuración puesto que se sintetizan a partir de precursores que aportan azufre. Una vez concluidos los tratamientos de activación (incluyendo sulfuración, en su caso), el reactor se enfría a la temperatura de reacción (280-320°C), se presuriza en N_2 a 9,0 MPa y el gas circulante se cambia por la alimentación consistente en $\text{He}:\text{CO}:\text{H}_2:\text{H}_2\text{S}$ (10%:45%:45%:50ppm), He como gas inerte de referencia. Los productos de reacción se diluyen con una corriente de N_2 y se analizan por cromatografía de gases utilizando dos detectores (TCD y FID). La tabla 1 recoge los resultados catalíticos obtenidos con los catalizadores preparados según los ejemplos I-III en similares condiciones 65 de operación.

ES 2 355 465 A1

TABLA 1

Ejemplo	I	I	I	II	II	III
Temperatura (°C)	310	310	320	300	320	300
Presión (MPa)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
WHSV (h ⁻¹) ^a	0,4	0,6	0,4	0,4	0,4	0,5
Relación molar H ₂ /CO	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
H ₂ S alimentación (ppm)	50	50	50	50	50	50
Conversión de CO (%)	44,8	34,5	54,7	49,7	72,2	27,2
Selectividad a CO ₂ (%C)	35,1	30,5	39,6	43,4	50,9	34,5
Selectividades a productos, en base libre de CO ₂ (%C)						
CH ₄	21,7	18,3	25,7	27,6	32,6	26,0
Hidrocarburos C ₂₊	4,0	2,6	6,8	22,6	38,3	3,7
Metanol	11,9	18,6	6,5	8,7	1,1	16,3
Etanol	45,5	48,3	35,3	29,2	12,0	46,6
Alcoholes C ₃₊ ^b	16,2	11,5	24,2	11,7	15,9	7,2
Productividad a etanol (g/kg _{catalizador} ·h) ^a	37,2	52,9	32,8	24,1	12,5	32,8

^a Basado en la masa de catalizador cargada en el reactor catalítico antes de los procedimientos de activación y sulfuración, en su caso.

^b "Alcoholes C₃₊" comprende, principalmente, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, y n-pentanol.

El empleo de catalizadores preparados de acuerdo a la presente invención (ejemplo I) en la conversión catalítica de gas de síntesis incrementa la selectividad de la reacción a alcoholes superiores (etanol + alcoholes C₃₊) hasta un 113%, así como la productividad a etanol hasta un 162%, respecto de los catalizadores preparados según procedimientos del estado de la técnica (ejemplos II y III), en las mismas condiciones de operación.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado que comprende los componentes C(i) C(ii)_xC(iii)_y, **caracterizado** porque comprende al menos las siguientes etapas:
- a) Combinar y reaccionar al menos un compuesto de C(i), con al menos un compuesto de C(ii) y con al menos un compuesto de C(iii) para obtener un sólido,
- 10 b) Activar y sulfurar el sólido obtenido,
- siendo,
- C(i) un componente (i) seleccionado de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones,
- 15 C(ii) un componente (ii) seleccionado de la lista que comprende al menos un elemento de los grupos 7 a 14 del sistema periódico y cualquiera de sus combinaciones,
- 20 C(iii) un componente (iii) seleccionado de la lista que comprende los grupos 1, 2 del sistema periódico, lantánidos y cualquiera de sus combinaciones,
- “x” e “y” las relaciones molares de C(ii) y C(iii) respecto a C(i), respectivamente, estando “x” comprendida entre 0,1-10 e “y” entre 0,2-10.
- 25 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde C(i) comprende al menos Mo.
3. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, donde C(ii) comprende al menos Co, Ni o cualquiera de sus combinaciones.
- 30 4. El procedimiento según la reivindicación 3, donde C(ii) además comprende al menos un elemento seleccionado de la lista que comprende Re, Ru, Rh, Ir, Zn, Ga, In, Ge, Sn, La, Sm y cualquiera de sus combinaciones.
- 35 5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde C(iii) comprende Li, Na, K, Rb, Cs o cualquiera de sus combinaciones.
6. El procedimiento según la reivindicación 5, donde C(iii) comprende K, Cs o cualquiera de sus combinaciones.
- 40 7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la etapa de sulfuración se lleva a cabo mediante exposición del sólido a una corriente gaseosa que comprende al menos un compuesto azufrado.
- 45 8. El procedimiento según la reivindicación 7, **caracterizado** porque el compuesto azufrado se selecciona de la lista que comprende: un compuesto de fórmula R¹R²S donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo (C₁-C₆) o arilo; tiofenos; mercaptanos; sulfuro de carbonilo; y cualquiera de sus combinaciones.
- 50 9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 y 8, donde la corriente gaseosa comprende un gas seleccionado de entre H₂, N₂, gas noble, gas de síntesis y cualquiera de sus combinaciones.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa es de entre 1% y 85% molar.
- 55 11. El procedimiento según la reivindicación 10, donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa está comprendida entre 6% y 20%.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de sulfuración está comprendida entre 200°C y 750°C.
- 60 13. El procedimiento según la reivindicación 12, donde la temperatura de sulfuración está comprendida entre 300°C y 600°C.
14. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la relación molar “x” está comprendida entre 0,2 y 2.
- 65 15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde al menos el 60% molar de C(ii) se selecciona de entre Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones.

ES 2 355 465 A1

16. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar “y” está comprendida entre 0,1 y 4.
- 5 17. El procedimiento según la reivindicación 16, donde la relación molar “y” está comprendida entre 0,3 y 1,5.
18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el catalizador además comprende al menos un elemento seleccionado de entre carbono, nitrógeno y combinaciones de los mismos.
- 10 19. El procedimiento según la reivindicación 18, donde la relación entre los moles de carbono y los moles de C(i) es inferior a 3.
20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la activación del sólido en la etapa (b) se realiza mediante un tratamiento térmico.
- 15 21. El procedimiento según la reivindicación 20, **caracterizado** porque la activación se lleva a cabo a una temperatura de entre 200°C y 700°C.
22. El procedimiento según la reivindicación 21, **caracterizado** porque la activación se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 550°C.
- 20 23. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, donde la etapa de activación se lleva a cabo bajo una corriente de gas libre de azufre.
24. El procedimiento según la reivindicación 23, donde la corriente de gas comprende aire, N₂, gas noble, H₂, gas de síntesis o cualquiera de sus combinaciones.
- 25 25. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la etapa (a) se realiza en medio acuoso, el sólido se obtiene por precipitación y se separa éste antes de la etapa (b).
- 30 26. El procedimiento según la reivindicación 25, donde la precipitación se lleva a cabo mediante el ajuste de la temperatura, del pH, del volumen de disolvente o cualquiera de sus combinaciones.
27. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 y 26, donde en la etapa (a), la precipitación del sólido se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y la retirada de disolvente por evaporación de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i), el compuesto de C(ii) y el compuesto de C(iii).
- 35 28. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 y 26, donde en la etapa (a), la precipitación se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) antes de su combinación con el compuesto de C(ii) y el compuesto de C(iii).
- 40 29. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 y 26, donde en la etapa (a), la precipitación se efectúa mediante un ajuste de la temperatura y el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) y el compuesto de C(iii) antes de su combinación con el compuesto de C(ii).
- 45 30. El procedimiento según las reivindicaciones 25 y 26, donde en la etapa (a), se ajusta el pH de una disolución acuosa que comprende el compuesto de C(i) mediante la adición del compuesto de C(iii), antes de su combinación con el compuesto de C(ii).
31. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 30, donde el pH se ajusta entre 8 y 13.
- 50 32. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 26 a 31, donde el ajuste del pH se realiza mediante la adición de al menos un compuesto seleccionado de la lista que comprende amoníaco, hidróxido amónico, aminas orgánicas, compuestos que descomponen térmicamente desprendiendo amoníaco y cualquiera de sus combinaciones.
- 55 33. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 25 a 32, donde en la etapa (a) se ajusta la temperatura entre 50°C y 120°C.
34. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto de C(i) es heptamolibdato amónico, metatungstato amónico o cualquiera de sus combinaciones.
- 60 35. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el compuesto de C(ii) es un nitrato, cloruro, carbonato, acetato o combinaciones de los mismos.
36. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el compuesto de C(iii) es un nitrato, cloruro, carbonato, hidrox-carbonato, acetil aceto nato, carboxilato, o cualquiera de sus combinaciones.
- 65

ES 2 355 465 A1

37. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde además, en la etapa (a), un soporte está suspendido en el medio líquido.

5 38. El procedimiento según la reivindicación 37, donde el soporte suspendido es un carburo metálico, un óxido, carbón o cualquiera de sus combinaciones.

39. El procedimiento según la reivindicación 38, donde el óxido se selecciona de la lista que comprende una arcilla, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, óxido de un elemento lantánido o cualquiera de sus combinaciones.

10 40. Un catalizador obtenible mediante el procedimiento que se define según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

15 41. Uso del catalizador según la reivindicación 40, en un proceso de producción de alcoholes superiores (C₂₊) por conversión catalítica de gas de síntesis.

42. Uso del catalizador según la reivindicación 41, donde el alcohol superior es etanol.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930676

②② Fecha de presentación de la solicitud: 10.09.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 4831060 A (DOW CHEMICAL CO) 16.05.1989, columna 3, líneas 38-51; columna 7, líneas 31-33; columna 13, líneas 9-12; columna 16, líneas 47-49; ejemplos 1,2.	1-10,12-20,23-25, 28-33,35-42
X	NIKOLOVA, D "The state of (K)(Ni)Mo/gamma-Al ₂ O ₃ catalysts after water-gas shift reaction in the presence of sulfur in the feed: XPS and EPR study" Applied Catalysis A: General 297 (2006) 135-144, puntos 1, 2.1 y 2.2.	1-3,5-17,20-25, 28-40
X	US 5851382 A (TEXACO INC) 22.12.1998, columna 9, líneas 45-67; columnas 10-11; columna 12, líneas 10-15; columna 13-14.	1-3,5-40

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
09.02.2011

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J23/882 (01.01.2006)

B01J23/887 (01.01.2006)

C07C29/156 (01.01.2006)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, C07C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, NPL, HCAPLUS, TXTUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 09.02.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 28-33	SI
	Reivindicaciones 1-27, 34-42	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-42	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 4831060 A (DOW CHEMICAL CO)	16.05.1989
D02	NIKOLOVA, D "The state of (K)(Ni)Mo/gamma-Al ₂ O ₃ catalysts after water-gas shift reaction in the presence of sulfur in the feed: XPS and EPR study" Applied Catalysis A: General 297 (2006) 135-144, puntos 1, 2.1 y 2.2.	2006
D03	US 5851382 A (TEXACO INC)	22.12.1998

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado mediante la combinación de tres compuestos que contienen los elementos deseados y una posterior activación y sulfuración; así como dicho catalizador y su uso para la obtención de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis.

El documento D01 divulga el procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado que se utiliza para la obtención de alcoholes a partir del gas de síntesis. La obtención del catalizador se lleva a cabo mediante la formación de un sólido que contiene molibdeno y/o wolframio y/o renio, cobalto y potasio, el cual se trata con hidrógeno a elevada temperatura y se sulfura posteriormente mediante una corriente de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno a 320°C. (Ver columna 3, líneas 38-51; columna 7, líneas 31-33; columna 13, líneas 9-12; columna 16, líneas 47-49; ejemplo 1 y 2).

A la luz de lo divulgado en este documento, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1-10, 12-20, 23-25, 35-42 carece de novedad (LP art. 6.1).

El documento D02 divulga un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado mediante la sulfuración de un sólido que ha sido previamente activado mediante calcinación a 450°C. Dicho sólido contiene Mo, Ni y potasio entre otros elementos. La etapa de sulfuración se lleva a cabo mediante la exposición del sólido activado a una corriente gaseosa que contiene un 6% vol de sulfuro de hidrógeno en hidrógeno, a 400°C.

A la luz de lo divulgado en este documento, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1-3, 5-17, 20-25, 34-40 carece de novedad (LP art. 6.1).

El documento D03 divulga un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado donde para la obtención del mismo se mezclan entre disoluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, nitrato de cobalto hexahidratado y carbonato de potasio. El sólido así obtenido es secado y calcinado a 500°C en aire o una atmósfera inerte. Finalmente este sólido se sulfura a 350°C en hidrógeno con un 10%vol de sulfuro de hidrógeno.

A la luz de lo divulgado en este documento, la invención tal y como se define en las reivindicaciones 1-3, 5-27, 34-40 carece de novedad (LP art. 6.1).

La diferencia entre el documento D03 y el objeto técnico de la invención tal y como se define en las reivindicaciones 28-33 son las condiciones de pH y temperatura a las que se lleva a cabo la mezcla para la obtención del sólido.

La variación de pH y temperatura hasta llegar a un óptimo es una práctica habitual para el experto en la materia, por lo que se considera que la invención tal y como se define en la reivindicación 28-33 carecen de actividad inventiva (LP art. 8.1).