



REGISTRO DE LA
PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

⑪ N.º de publicación: ES 2 021 494

⑫ Número de solicitud: 9000543

⑬ Int. Cl.⁵: B01J 37/02

B01J 21/10

B01J 23/22

B01J 23/10

⑭

PATENTE DE INVENCION

A6

⑮ Fecha de presentación: 23.02.90

⑯ Fecha de anuncio de la concesión: 01.11.91

⑰ Fecha de publicación del folleto de patente:
01.11.91

⑱ Titular/es:
Consejo Superior Investigaciones Científicas
Serrano, 117
Madrid, ES

⑲ Inventor/es: Rodriguez Ramos, I.;
Guerrero Ruiz, A. y
García Fierro, J.L.

⑳ Agente: No consta

㉑ Título: Desarrollo de catalizadores de cobalto promovidos por óxidos de magnesio, vanadio o cerio para la síntesis de hidrocarburos insaturados a partir del gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$).

㉒ Resumen:

Desarrollo de catalizadores de cobalto promovidos por óxidos de magnesio, vanadio o cerio para la síntesis de hidrocarburos insaturados a partir del gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) en el que el carbón de alta superficie previamente purificado se dopa con los óxidos mediante impregnación o adsorción con disoluciones de las respectivas sales un etanol o agua. Los impregnados se secan y se calcinan a 420°C en flujo de nitrógeno. Sobre este precursor se deposita el cobalto, bien por impregnación con una disolución del nitrato o bien por adsorción del carbonilo $[\text{CO}_2(\text{CO})_8]$ disuelto en pentano. Posteriormente la activación se realiza en flujo de hidrógeno a temperaturas entre 300 y 450°C. Los catalizadores se emplean en la redacción de Fischer-Tropsch sobre mezclas de CO y H_2 en la proporción de 1 a 2 en volumen. Los catalizadores promovidos presentan una alta actividad por gramo de metal, independiente de la presencia de los promotores.

DESCRIPCION

La presente invención se refiere al desarrollo de nuevos catalizadores de cobalto promovidos con óxidos de Mg, V ó Ce. Ambos, el metal y el promotor se encuentran depositados en un carbón activo purificado de alta superficie. Su principal característica en la reacción de hidrogenación del CO es que aumenta la selectividad para olefinas, comparado con las preparaciones sin promotor, presentando al mismo tiempo una alta actividad específica que es superior a la exhibida por las preparaciones no promovidas.

La reacción catalizada para la producción de hidrocarburos a partir de mezclas de CO y H₂ presenta un notable interés técnico. Esta reacción constituye una de las vías de formación de los compuestos orgánicos requeridos como combustibles o en la industria química, partiendo de productos abundantes en la naturaleza y relativamente baratos. Esta puede ser considerada como una de las formas de sustituir el petróleo como fuente casi exclusiva de productos químicos. La mezcla de reacción (CO+H₂) puede obtener mediante la gasificación de carbones minerales con vapor de agua o por reformado catalítico del gas natural, como métodos más usuales. La reacción de hidrogenación del CO fué estudiada y utilizada en los años veinte a cincuenta de nuestro siglo, pero a continuación con el auge de la industria petroquímica quedó bastante postergada. El embargo del petróleo, y la consiguiente crisis energética, en los años sesenta ha despertado de nuevo el interés en esta reacción. España que no dispone de petróleo, pero que sí posee unas importantes reservas de carbón natural, ha realizado un esfuerzo comparativamente escaso, con el fin de desarrollar sistemas catalíticos en hidrocarburos.

Entre los elementos constituyentes de las formulaciones más frecuentes de catalizadores para la reacción de hidrogenación del CO se encuentra el cobalto. Este metal produce generalmente hidrocarburos de cadena larga, posee una actividad específica elevada, e incluso cuando se trabaja a presión elevada se detecta la formación de compuestos oxigenados, principalmente alcoholes. En el caso de catalizadores de Co soportados en carbón activo se conoce, tanto a través de la bibliografía como de trabajos anteriores de nuestro grupo, que este tipo de sistemas tiene una actividad específica mayor que cuando el Co se deposita en soportes óxidos. Esto se ha interpretado como debido a una buena dispersión de la fase metálica cobalto en el soporte carbonoso de alta superficie específica y/o por una mejor reducción de la fase del óxido precursor a metal, favorecida por la débil interacción con dicho soporte comparada con la de soportes clásicos como la alúmina, zeolitas, etc. Sin embargo, la alta actividad se ve acompañada de un aumento en selectividad hacia la formación de metano, el cual es un producto no deseado en esta reacción, y también disminuye la producción de olefinas, las cuales son productos interesantes de producir. Una forma de poder alterar la selectividad de los catalizadores de Co es mediante la adición de promotores. Los más clásicos son los elementos alcalinos, pero estos originan una disminución en la actividad específica del catalizador. Por ello, nosotros hemos desarrollado catalizadores promovidos soportados en carbón activo, que unan a la alta actividad específica originada por la dispersión del Co en dicho soporte, una mejora en selectividad, sin que se varíe la actividad. Los promotores de los catalizadores objeto de esta invención son óxidos de tipos muy diferentes como MgO, V₂O₅ ó CeO₂.

En la presente invención se reivindica un procedimiento de preparación de catalizadores de cobalto depositados en un carbón activo granular, los cuales presentan una actividad específica en la reacción del gas de síntesis a presión atmosférica mayor, cuando se introduce un promotor óxido en el carbón que cuando el cobalto se deposita en el carbón sin dopar. Además estos catalizadores con promotor experimentan una destacable mejora en su capacidad para formar olefinas e hidrocarburos de cadena larga.

Los catalizadores de la presente invención se caracterizan por tener un contenido en cobalto de entre el 2 y el 5% en peso, junto con la presencia de promotores óxidos de magnesio, vanadio o cerio en una proporción de entre el 2% y el 8% en peso. Como etapa previa a la deposición del metal y de los óxidos promotores se procede a una purificación del soporte, carbón activo comercial, tanto química como térmicamente, con el fin de eliminar la posible materia inorgánica y los grupos residuales de superficie. El carbón activo purificado presenta una superficie específica cercana a los 1000 m² g⁻¹ y un contenido en residuo no volátil en la calcinación en aire a 900°C inferior al 0.3% en peso. De dicho carbón granular se toma la fracción que pasa a través de un tamiz de diametro de 1.5 mm. El material se seca en la estufa a 110°C y se guarda en un desecador.

El segundo paso de la preparación de los catalizadores lo constituye el dopado del carbón activo con los óxidos promotores. Esta incorporación del promotor se puede hacer por métodos de adsorción o impregnación usando disoluciones acuosas o etanólicas de las sales de cada elemento. Una vez introducida la sal del elemento dopante en el carbón activo, este se somete a un proceso de secado en aire a 110°C durante 14 h, y a un tratamiento térmico de descomposición de los precursores en atmosfera inerte de nitrógeno a 420°C durante 90 min.

La introducción de los compuestos precursores del cobalto, los cuales pueden ser sales solubles en agua o etanol como nitratos o cloruros, o carbonilos metálicos disueltos en compuestos orgánicos, se puede llevar a cabo por métodos de impregnación o adsorción a partir de las disoluciones adecuadas. Por ejemplo, la preparación de los catalizadores de cobalto puede realizarse, por impregnación del carbón activo purificado o del mismo con promotor incorporado, con el mínimo volumen de disolución etanólica del nitrato de cobalto necesario para mojar todo el carbón, preferentemente con concentraciones entre 0.5 M y 1.5 M. Asimismo, las preparaciones pueden efectuarse poniendo en contacto el soporte, dopado o no, con disoluciones del octacarbonilo de dicobalto en pentano, y evaporando el disolvente mediante una corriente continua de gas inerte argón. La cantidad de metal incorporado vendrá impuesta por la masa de carbonilo de cobalto disuelta en el pentano.

Los catalizadores preparados por vía acuosa o etanólica se someten a un proceso de secado a 120°C durante 12 h, siendo conservados en desecador hasta su uso. Una vez introducidos en el reactor en el que se estudia la hidrogenación del CO, se procede a realizar un tratamiento de activación o reducción. Dicho tratamiento se realiza pasando un flujo adecuado de hidrógeno y calentando al mismo tiempo la muestra. La velocidad de calentamiento debe ser baja, menor de 7°C min⁻¹, con el fin de favorecer la eliminación del agua que se forma en la reducción. Una vez alcanzada la temperatura de reducción, entre 360 a 420°C, se mantiene la muestra en estas condiciones durante al menos 6 h, preferentemente entre 10 y 16 h.

Los catalizadores preparados a partir del carbonilo de cobalto se transfieren en atmosfera inerte y se almacenan en desecadores con gas argón. La descomposición del precursor se realiza calentando la muestra en flujo de helio. La velocidad de subida de la temperatura es de 5°C min⁻¹ y una vez alcanzada la temperatura final de 400°C, se mantiene la atmosfera de helio durante 1 h. Seguidamente, con el fin de asegurar la reducción del metal y la descomposición total del carbonilo se cambia el flujo de helio por hidrógeno y se mantiene la temperatura de 400°C durante al menos 6 h. Durante la descomposición del precursor en helio se detectan en los gases que salen del reactor: CH₄, posiblemente originado por ruptura de restos de pentano adsorbido físicamente, CO y CO₂, los cuales provendrán de la degradación del carbonilo adsorbido en el carbón.

Una vez sometidos a los tratamientos señalados anteriormente, los catalizadores se sitúan en las condiciones de reacción sin dejar de pasar flujo de hidrógeno, es decir, a temperaturas entre 210 y 270°C. Los catalizadores con promotores óxidos a los que se refiere la presente invención resultan ser activos en la reacción de hidrogenación del CO, comparados con aquellos que no incorporan promotor, presentando además notables mejoras de selectividad, esto es mayor capacidad para producir hidrocarburos de cadena larga y más compuestos insaturados.

El procedimiento conforme a la invención se explica más detalladamente a través de los ejemplos siguientes, sin ser ello, en modo alguno, limitante:

Ejemplo 1

20 g de carbón activo granular purificado se impregna gota a gota con una disolución de 11 g de nitrato de magnesio en 15 ml de agua. Una vez evaporado el disolvente al aire durante 10 h, se seca en estufa a 120°C durante 14 h. A continuación se trata en atmosfera de nitrógeno a 420°C durante 90 min. La incorporación del cobalto se realiza por impregnación gota a gota con una disolución de 5 g de nitrato de cobalto disuelto en 20 ml de etanol absoluto. Se seca a 120°C por 14 h, tras dejar evaporar al aire a la temperatura ambiente durante 10 h. La reducción se realiza encorriente de hidrógeno a 400°C durante 12 h. La composición del catalizador resultante incluye un 8.1% en peso de MgO y un 2.9% en peso de Co.

Ejemplo 2

20 g de carbón activo granular purificado se ponen en contacto con una disolución que contiene 2.5 g de NH₄VO₃ en 450 ml de etanol. Después de una semana para alcanzar el equilibrio de adsorción, el carbón se decanta y se seca en la estufa a 120°C. Seguidamente se somete a un tratamiento térmico a 420°C en corriente de nitrógeno durante 90 min. La impregnación con nitrato de cobalto disuelto en etanol, así como los tratamientos de secado y reducción son semejantes a los descritos en el ejemplo 1. La composición del catalizador resulta 2,7% en peso de V₂O₅ y un 4,5% en peso de Co.

Ejemplo 3

Siguiendo la misma técnica descrita en los ejemplos 1 y 2, se prepara un catalizador de referencia de

cobalto sin promotor. Esto se lleva a cabo mediante la impregnación gota a gota de 20 g de carbón activo granular purificado con una disolución de 5 g de nitrato de cobalto en 20 ml de etanol. El material se seca al aire a continuación a 120°C durante 14 h, y después se reduce en corriente de hidrógeno a 400°C durante 12 h. Este catalizador posee un 4,4% en peso de co.

5 Ejemplo 4

20 g de carbón activo granular purificado son impregnados gota a gota con una disolución de 3,2 g de nitrato de cerio en 15 ml de agua destilada. Se deja evaporar el disolvente a temperatura ambiente durante 12 h, y después se seca en estufa a 120°C durante 12 h. A continuación el carbón dopado con cerio se trata en corriente de nitrógeno a 420°C durante 90 min. El carbón así obtenido se introduce en una disolución de 2 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en 50 ml de pentano, se procura en todo momento evitar el contacto con el aire pasando una corriente de argón. Una vez evaporado el pentano se transfiere una parte del catalizador al reactor. La descomposición del precursor se realiza calentando en corriente de helio a 400°C durante 1 h, seguido de un tratamiento a la misma temperatura en corriente de hidrógeno durante 12 h. La composición del catalizador incluye un 6,2% en peso de CeO_2 y un 3,0% en peso de Co.

Ejemplo 5

20 g de carbón activo son tratados como en el ejemplo 2 para introducir V_2O_5 . Una vez secados y tratados a 420°C en nitrógeno se procede a introducir el cobalto en la forma descrita en el ejemplo 4. La composición final de esta muestra en el ejemplo 4. La composición final de esta muestra contiene un 2,6% en peso de V_2O_5 y un 3,0% en peso de Co.

25 Ejemplo 6

Usando la misma metodología para introducir el cobalto descrita en el ejemplo 4, se prepara un catalizador de referencia obtenido a partir del carbonilo de cobalto sin que se introduzca promotor alguno. Para ello se ponen en contacto 20 g de carbón activo purificado con una disolución de 2 g de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ en 50 ml de pentano. El disolvente se evapora pasando una corriente de argón. El tratamiento de descomposición y reducción es similar al descrito en el citado ejemplo 4. El contenido de cobalto de esta preparación es del 3,3% en peso.

El comportamiento de los catalizadores en la reacción de hidrogenación del CO se ha medido en condiciones diferenciales, con una mezcla CO/H_2 en relación 1/2 y flujo total de $1,8 \text{ l min}^{-1}$ (velocidad espacial de 60 volúmenes de temperatura por volumen de catalizador y por minuto). Las temperaturas de reacción estudiadas varían entre 210 y 270°C. No se observa desactivación apreciable de los catalizadores durante las primeras 20 h de reacción.

La Tabla 1 recoge los resultados de actividad específica y selectividad de algunos catalizadores, esto es, de aquellos cuya preparación se ha descrito en los ejemplos citados. De los datos presentados en esta Tabla para los catalizadores objeto de esta invención, tanto de aquellos con promotor como de aquellos de referencia (ejemplos 3 y 6) se deduce una mayor actividad específica al introducir el óxido promotor y un cambio marcado en la selectividad, dirigiéndose ésta hacia compuestos de mayor peso molecular y más hidrocarburos insaturados.

50

55

60

Tabla 1

Actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación del CO

Ejemplo	Composición (%)	T _r (°C)	Actividad A (μmol/g Co s)	%Productos C ₁ C ₂ C ₃ C ₄				olef. (%)
1	2,9 Co; 8,1 MgO	238	33,2	87	7	11	-	60
2	4,5 Co; 2,7 V ₂ O ₅	248	65,8	74	7	9	4	50
3	4,4 Co	220	12,6	76	7	8	4	47
4	3,0 Co; 6,2 CeO ₂	246	56,1	64	7	6	3	23
5	3,0 Co	248	11,4	95	3	1	1	0
6	3,3 Co	256	18,1	96	3	1	-	0
		210	54,4	77	5	8	4	29
		232	178,3	78	6	7	4	17
		213	40,3	77	5	10	4	44
		235	117,2	81	6	8	3	23
		232	35,1	93	3	2	1	0
		239	56,9	93	3	2	1	0

REIVINDICACIONES

1. Desarrollo de catalizadores de cobalto promovidos por óxidos de magnesio, vanadio o cerio para la síntesis de hidrocarburos insaturados a partir del gas de síntesis ($\text{CO} + \text{H}_2$) **caracterizado** porque estos catalizadores de cobalto (2 - 6% en peso de CO) usan como soporte un carbón activo granular de alta superficie específica ($1200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Dicho carbón se somete a un tratamiento de incorporación de óxidos de magnesio, vanadio o cerio. La preparación de los catalizadores de cobalto se lleva a cabo por métodos de impregnación o adsorción, partiendo de sales o carbonilos de dicho metal. La activación del catalizador se realiza por: secado, descomposición del precursor y reducción del precursor. Esta reducción se efectúa a temperaturas cercanas a los 400°C .
2. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por dopar el carbón activo con óxido de vanadio, incorporado por adsorción de vanadato amónico disuelto en etanol.
3. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el dopado del carbón activo se realiza mediante impregnación con disoluciones acuosas de nitrato de magnesio.
4. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque el dopado del carbón activo se realiza mediante impregnación con disoluciones acuosas de nitrato de cerio.
5. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por el uso del nitrato de cobalto disuelto en etanol para la introducción del cobalto.
6. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por el uso del octacarbonilo de dicobalto disuelto en pentano para la introducción del cobalto.
7. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por emplear cualquier sal de cobalto, nitrato o cloruro, disuelta en etanol o agua.
8. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque, opcionalmente, antes de reducir en hidrógeno los catalizadores de cobalto preparados a partir del carbonilo se descomponen térmicamente en helio.