

19



REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL

ESPAÑA

11 N.º de publicación: ES 2 021 952

21 Número de solicitud: 9000544

51 Int. Cl.<sup>5</sup>: B01J 23/46

12

PATENTE DE INVENCION

A6

22 Fecha de presentación: 23.02.90

45 Fecha de anuncio de la concesión: 16.11.91

45 Fecha de publicación del folleto de patente: 16.11.91

73 Titular/es: Consejo Superior Investigaciones Científicas Serrano 117 28006 Madrid, ES

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

74 Agente: No consta

54 Título: Procedimiento para la preparación de catalizadores de rutenio soportados en carbón activo selectivos en la producción de olefinas ligeras a partir del gas de síntesis.

57 Resumen:

En el procedimiento para la preparación de catalizadores de rutenio soportados en carbón activo selectivos en la producción de olefinas ligeras a partir del gas de síntesis se utiliza carbón activo de alta superficie tratado con ácidos inorgánicos para eliminar la materia inorgánica y posteriormente a 1.000°C en atmósfera inerte para destruir los grupos residuales de la superficie. A continuación se incorpora el promotor óxido de vanadio por impregnación con disolución de vanadato amónico en etanol, secando en atmósfera inerte y calcinando a 420°C. Sobre este precursor se deposita rutenio bien por adsorción de una disolución del complejo Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> en pentano o bien por impregnación con disolución etanólica de tricloruro de rutenio. Posteriormente, los precursores se activan en flujo de hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 300 y 400°C. La reacción de hidrogenación de CO se realiza a presión atmosférica en sistema dinámico sobre mezclas estequiométricas CO:H<sub>2</sub>=1:2. El catalizador de Ru no promovido es un catalizador típico de metanación; el porcentaje de CH<sub>4</sub> en los productos de reacción es del 99%. La incorporación del promotor óxido de vanadio al catalizador de rutenio produce un aumento importante de la selectividad a olefinas ligeras que llega a ser del 75%.

## DESCRIPCION

La presente invención se refiere a un nuevo catalizador de rutenio soportado en carbón activo, y en particular a la acción promotora de óxido de vanadio. Dicho catalizador es eficiente en procesos de hidrogenación de monóxido de carbono y selectivo para producir hidrocarburos insaturados.

Los catalizadores utilizados generalmente en la transformación del gas de síntesis (hidrógeno más monóxido de carbono) en hidrocarburos, contienen metales de transición, encontrándose entre los más activos: rutenio, cobalto, hierro y níquel. Dichos metales se encuentran estabilizados en soportes óxidos como alumina, sílice-alumina o zeolitas, y generalmente se introduce en su formulación elementos promotores, principalmente alcalinos, que mejoran la selectividad del metal aislado. La actividad catalítica y la selectividad están fuertemente condicionadas por el estado de oxidación del metal, así como por la dispersión del metal, la presencia de promotores o por efectos del soporte.

La información obtenida mediante las diversas técnicas físico-químicas de caracterización de superficies de sólidos ayuda a correlacionar el modo de acción del catalizador con sus centros activos superficiales. Sin embargo, la posible evolución del estado químico superficial, inicialmente presente en el catalizador reducido, como consecuencia de la interacción con la mezcla reactiva, por ejemplo formación de carburos en el caso del hierro, u oxidación superficial causada por el agua que se forma como subproducto o por la misma disociación del monóxido de carbono, hacen bastante difícil la interpretación exacta del modo de actuación del catalizador. Cabe señalar, como la adición de pequeñas cantidades de óxidos de metales alcalinos, principalmente  $K_2O$ , produce una notable mejora en la selectividad catalítica, dirigiéndose la reacción a la formación de hidrocarburos de cadena más larga y aumentando la proporción de compuestos insaturados. Sin embargo, esta acción del promotor se ve acompañada de una notable pérdida de actividad específica.

El objetivo es, en consecuencia, desarrollar catalizadores de alta actividad específica promovidos con compuestos tales que sin hacer bajar dicha actividad mejoren la selectividad. La forma más fácil de aumentar la actividad específica de un catalizador metálico es aumentar la proporción de átomos que exponen en la superficie. Esto puede conseguirse utilizando un soporte de alta superficie específica, sobre el cual se generen cristales muy pequeños de metal, y por tanto con alta relación superficie/volumen. Además, como queda dicho, la selectividad se puede dirigir añadiendo promotores adecuados, los cuales no deberán producir un descenso en la actividad.

En la presente invención se reivindica un procedimiento de preparación de un catalizador de rutenio depositado en un carbón activo de alta superficie, el cual presenta una alta actividad específica en la reacción de hidrogenación del  $CO$ , y además dopando el carbón con óxido de vanadio se consigue mejorar la selectividad produciendo más olefinas, sin que se disminuya la actividad específica.

El catalizador de la presente invención se caracteriza por poseer en su composición rutenio, entre un 0.1 y un 7% en peso, junto con la presencia en el soporte de un 3% en peso de  $V_2O_5$ .

Como etapa previa a la preparación del catalizador se procede a una purificación del carbón activo que se va a usar como soporte. Esto se consigue mediante tratamientos con disoluciones de ácidos adecuados (ácido clorhídrico y fluorhídrico) con el fin de eliminar la materia inorgánica. Igualmente se somete a tratamientos térmicos ( $1000^\circ C$ ) en atmósfera inerte de nitrógeno para eliminar los grupos funcionales residuales, presentes en la superficie original o introducidos durante los tratamientos químicos. El carbón así tratado presenta una alta superficie específica, entre 900 y  $1200 m^2 \cdot g^{-1}$ . Se presenta en forma de granos de diámetro inferior a 1.5 mm y con un contenido inferior al 0.3% en peso de residuo no volátil por calcinación. Se procede a dopar dicho carbón con el óxido promotor mediante adsorción a partir de una disolución acuosa de vanadato amónico. Antes de esta impregnación y después de la misma el material se seca a  $110^\circ C$  al aire durante 12 h. Asimismo, se trata a  $425^\circ C$  en flujo de  $N_2$  para descomponer la sal precursora del promotor y estabilizar el óxido de vanadio en la superficie del carbón.

La sal adecuada para la incorporación del metal activo en la reacción de hidrogenación del  $CO$ , puede ser cualquier compuesto soluble en agua o etanol, tal como cloruro, sulfato o nitrato de rutenio, o un compuesto soluble en disolventes orgánicos no polares, tal como carbonilos de rutenio. Esto permite realizar la preparación en medio acuoso, etalónico u orgánico no polar. Por ejemplo, la preparación de los catalizadores se puede llevar a cabo por impregnación del carbón activo con o sin promotor ( $V_2O_5$ ), con el mínimo volumen de una disolución etanólica de cloruro de rutenio, preferentemente entre 0.5 y 0.2 M. Asimismo, la preparación puede llevarse a cabo por absorción a sequedad de una disolución de dodeca-carbonilo de trirutenio en pentano, eliminándose el disolvente mediante una corriente continua de gas argón. Esta disolución puede estar preparada por saturación del n-pentano con el  $Ru_3(CO)_{12}$ .

En el caso de las preparaciones por vía acuosa o etanólica, los catalizadores se secan durante 14 h a 120°C antes de introducirlos en el reactor para su reducción. Por otra parte, en el caso de las preparaciones en medio orgánico no polar, éstas pueden ser transferidas directamente al reactor donde se descompone el precursor y se reduce el catalizador. Las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso de activación del catalizador (descomposición de precursores y/o reducción del metal) debe contemplar una subida lenta de la temperatura, nunca superior a 7°C min<sup>-1</sup> para evitar la sinterización del metal, en un flujo de hidrógeno que corresponda con la masa del catalizador el flujo de hidrógeno debe superar los 3 litros por hora. La temperatura de reducción final puede estar comprendida entre 360 y 420°C, preferentemente entre 360 y 400°C, manteniéndose dicha temperatura por períodos de tiempo entre 6 y 16 h. Temperaturas de reducción elevadas y tiempos superiores e tratamiento pueden conducir a una sinterización del metal inducida, al menos en parte, por una gasificación catalizada del soporte carbón activo, el cual produce metano mediante reacción con el hidrógeno.

Los catalizadores una vez reducidos se enfrían, siempre en flujo de hidrógeno, hasta la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción de hidrogenación del CO. Los catalizadores a que se refiere la presente invención (aquellos que incorporan el promotor V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) resultan más activos para la transformación del CO en hidrocarburos, comparados con los correspondientes que no tienen promotor. Además, estos nuevos catalizadores producen una mayor proporción de hidrocarburos de cadena más larga y una elevada selectividad para compuestos insaturados (olefinas de dos y tres átomos de carbono).

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

#### 25 Ejemplo 1

20 g de carbón activo granular, tamaño de grano inferior a 1.5 mm, previamente tratado con disoluciones de ácido clorhídrico y fluorhídrico, y calentado a 1000°C en atmósfera de nitrógeno, se ponen en contacto con una disolución que contiene 2.5 g de NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> en 450 ml de etanol. El carbón se deja en contacto durante una semana con la disolución. Seguidamente, se decanta y se seca en la estufa a 110°C. Por último, dicho carbón dopado con vanadio se trata en flujo de nitrógeno (1,2 litros por hora) a 425°C durante 90 minutos. Dicha preparación se utiliza para preparar los soportes de los catalizadores de rutenio. El contenido en V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> así introducido es del 2,6% en peso.

#### 35 Ejemplo 2

20 g de carbón preparados como en el ejemplo 1 se impregnan con una disolución que contiene 10 g de RuCl<sub>3</sub> en 40 ml de etanol absoluto. Después de la lenta y cuidadosa impregnación del soporte con la disolución, el sólido mojado se deja a temperatura ambiente durante 20 h. Seguidamente se seca a 120°C durante 14 h. Por último, una porción del catalizador se activa en flujo de hidrógeno a 400°C durante al menos 10 h, alcanzándose dicha temperatura a una velocidad de 5°C por minuto. El contenido en rutenio del catalizador es del 6,9% en peso.

#### Ejemplo 3

10 g de carbón, tratados como se describe en el ejemplo 1, se tratan a 120°C en flujo de argón durante 1h. Después de enfriar a la temperatura ambiente se ponen en contacto con una disolución de 0,3 g de Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> en 120 ml de n-pentano, sin que en ningún momento cese el flujo de argón, y manteniéndose durante 16 h la absorción. A continuación se decanta el precursor y se seca mediante el paso de gas. Seguidamente una parte del precursor se transfiere al reactor donde se activa descomponiéndose el carbonilo térmicamente en corriente de helio, elevándose la temperatura a una velocidad inferior a 5°C por minuto hasta 400°C, y manteniéndose esta temperatura durante 1 h. Por último, se cambia el helio por hidrógeno y se mantiene 10 h más a 400°C.

#### 55 Ejemplo 4

Siguiendo los mismo procedimientos descritos en los ejemplos 2 y 3 se preparan catalizadores de referencia, sin promotor vanadio. Para ello se usa como soporte el mismo carbón activo granular del ejemplo 1, pero sin someter al proceso de adsorción de vanadato amónico. Las condiciones y proporciones usadas en las preparaciones son idénticas a las de los ejemplos 2 y 3. La composición final del catalizador preparado a partir del cloruro de rutenio posee un contenido en metal del 6.1% en peso, mientras que en las preparadas a partir del carbonilo, dicho porcentaje es del 0,2% en peso. Las condiciones de pretrata-

miento pueden ser las señaladas en los ejemplos 2 y 3.

La actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrogenación del CO se midieron a presión atmosférica y en condiciones diferenciales. Las condiciones de reacción fueron:

- 5 — Velocidad espacial: 60 volúmenes de mezcla H<sub>2</sub>:CO (en la relación 2:1) por volumen de catalizador y por minuto.
- Temperaturas: 210-280°C
- 10 — Flujo total gases: 1,8 litros por hora.

En la tabla 1 se comparan los resultados obtenidos en los catalizadores promovidos con V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, preparados según lo indicado en los ejemplos 2 y 3, con los de los catalizadores de referencia sin promotor. Puede observarse una notable mejora en la selectividad hacia hidrocarburos superiores y olefinas, sin detrimento en la actividad específica. Asimismo no se observan desactivaciones apreciables de los catalizadores durante las primeras 20 h de reacción.

Tabla 1

20 Actividad y selectividad de los catalizadores en la hidrogenación del CO

Ejemplo	Composición (%)	Tr (°C)	Actividad (μmol/gRu.s)	Productos				Olef. (%)
				C1	C2	C3	C4	
2	6,9% Ru; 2,6%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	230	12,6	71	7	9	5	44
		250	31,1	81	2	8	4	41
3	0,3% Ru; 2,6%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	265	74,0	67	9	15	4	71
		280	136,0	73	9	11	3	62
4a	6,1% Ru	260	6,6	99	1	tr	tr	0
		275	13,9	99	1	tr	tr	0
4b	0,2% Ru	265	8,7	100				0
		275	9,6	100				0

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de catalizadores de rutenio soportados en carbón activo selectivos en la producción de olefinas ligeras a partir del gas del síntesis **caracterizado** porque dichos catalizadores de rutenio (0,2 - 0,7% en peso de Ru) se encuentran soportados en un carbón activo granular de alta superficie específica ( $1200 \text{ m}^2 \times \text{g}^{-1}$ ), en el que el carbón activo se somete a un proceso de dopado con  $\text{V}_2\text{O}_5$  y la preparación de los catalizadores de rutenio se lleva a cabo por adsorción o impregnación de compuestos precursores disueltos en etanol disolventes orgánicos no polares, como pentano. La activación se lleva a cabo por secado, descomposición de precursores y reducción del metal. La reducción se realiza entre 300 y 400°C.
2. Un procedimiento según reivindicación 1 en el que el dopado del carbón activo se realiza por adsorción de vanadato amónico disuelto en etanol.
3. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque para la preparación de los catalizadores se emplea cloruro de rutenio disuelto en etanol.
4. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** por el uso de dodecacarbonilo de trirutenio disuelto en pentano para depositar el metal.
5. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque la sal adecuada para la incorporación del metal activo en la reacción de hidrogenación de CO, puede ser cualquier sal de rutenio, cloruro, nitrato o sulfato, disuelta en etanol o agua.
6. Un procedimiento según reivindicación 1 **caracterizado** porque, opcionalmente, antes de reducir en hidrógeno los catalizadores de rutenio preparados a partir de carbonilos se descomponen en helio a 400°C.

30

35

40

45

50

55

60