

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 549 197**

21 Número de solicitud: 201590080

51 Int. Cl.:

**B01J 37/08** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

**28.01.2013**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**23.10.2015**

71 Solicitantes:

**ABENGOA BIOENERGÍA NUEVAS  
TECNOLOGÍAS, S.A. (100.0%)  
C/ Energía Solar, 1 - Campus Palmas Altas  
41014 Sevilla ES**

72 Inventor/es:

**ARJONA ANTOLÍN, Ricardo;  
SANZ YAGÜE, Juan Luís;  
MARTÍNEZ FELIU, Agustín y  
MURCIANO MARTÍNEZ, Raúl**

74 Agente/Representante:

**PONS ARIÑO, Ángel**

54 Título: **CATALIZADORES Y SU USO EN LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES**

57 Resumen:

Catalizadores y su uso en la obtención de alcoholes superiores.

La presente invención se refiere al procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado soportado, caracterizado porque comprende etapas de impregnación de los diferentes metales y un agente complejante y su posterior sulfuración. La invención también se refiere al catalizador obtenible por dicho procedimiento y a su uso en reacciones de obtención de alcoholes superiores a partir de gas de síntesis.

ES 2 549 197 A2

## CATALIZADORES Y SU USO EN LA OBTENCIÓN DE ALCOHOLES SUPERIORES

### DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado y su uso en la 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. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de los catalizadores para la obtención de alcoholes.

10

### 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, como fuente de combustibles, está actualmente considerado como un candidato idóneo para afrontar el agotamiento de las reservas de petróleo, y las restrictivas políticas medioambientales en materia de combustibles de transporte.

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

Los catalizadores heterogéneos basados en sulfuro de molibdeno ( $MoS_2$ ), promovidos por uno o varios metales alcalinos o alcalinotérreos y co-promovidos, opcionalmente, por metales de transición, presentan propiedades catalíticas interesantes para la conversión de gas de síntesis en alcoholes superiores, especialmente cuando se emplea gas de síntesis proveniente de la gasificación de biomasa, debido a su elevada tolerancia de azufre.

20 Uno de los métodos más utilizados en la bibliografía para la preparación de catalizadores soportados de  $MoS_2$  alcalinizados y co-promovidos es la impregnación secuencial o en una única etapa (co-impregnación) del soporte con una disolución acuosa de precursores metálicos que no contienen azufre. Dicha impregnación se realiza, generalmente empleando un volumen de disolución equivalente al volumen de poro del soporte (impregnación a volumen de poro o a humedad incipiente), aunque es posible también realizarla utilizando un

35

exceso de disolución respecto al volumen de poro. Tras la impregnación (y posterior secado), los materiales son generalmente sometidos a un tratamiento de calcinación para descomponer los precursores metálicos. En la impregnación secuencial, dicho tratamiento de calcinación puede opcionalmente realizarse tras la adición de cada uno de los precursores metálicos o en una última etapa tras la incorporación del último precursor metálico. Debe señalarse que, cuando se utilizan materiales carbonosos (por ejemplo carbón activo o nanotubos de carbono) como soporte, en lugar de someter estos materiales a un tratamiento de calcinación, éste se sustituye por un tratamiento térmico moderado en presencia de un gas inerte. Los materiales preparados mediante los métodos descritos anteriormente son finalmente sulfurados con una corriente de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  o  $\text{CS}_2/\text{H}_2$  a temperaturas del orden de  $400^\circ\text{C}$ . Otro método muy utilizado para la preparación de este tipo de catalizadores es la co-impregnación del soporte con una disolución formada por los precursores metálicos y sulfuro de amonio  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ . En este caso, tras el secado se realiza una descomposición térmica en atmósfera inerte (entre  $300 - 500^\circ\text{C}$ ) con el fin de formar las fases activas del catalizador, ya en su estado sulfurado. Una variante de este método implica el empleo de un precursor de Mo que contenga azufre, como por ejemplo el tetratiomolibdato amónico  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ , el cual se trata térmicamente en presencia de  $\text{N}_2$  a  $500^\circ\text{C}$  para formar  $\text{MoS}_2$  y a continuación se mezcla físicamente mediante molturación con el precursor alcalino y el soporte.

Por ejemplo, en las patentes US4675344, US4749724, US4752623, US4882360 y US4831060 se describen 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 de 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), se obtienen por un procedimiento que comprende, inicialmente, la descomposición térmica de un precursor azufrado de molibdeno (como  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ ) a temperaturas de  $300-600^\circ\text{C}$  dando lugar a sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). En realizaciones particulares de los procedimientos descritos, el catalizador se puede preparar también por co-precipitación de un sólido multimetálico añadiendo disoluciones acuosas de un precursor azufrado de molibdeno y precursores solubles de los promotores metálicos, seguido de un tratamiento térmico del precipitado obtenido, generalmente en atmósfera inerte.

35

Recientemente se han publicado las solicitudes WO2011029973 y WO2011029974 que describen procedimientos de síntesis de catalizadores para obtención de etanol a partir de gas de síntesis que comprenden etapas de co-precipitación y donde la sulfuración se realiza *in situ* en el reactor.

5

Dada la gran importancia que han adquirido los procedimientos catalíticos de obtención de alcoholes a partir de gas de síntesis, siguen siendo necesarias mejoras en la actividad y selectividad de los catalizadores utilizados.

## 10 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado soportado, el catalizador obtenible por dicho procedimiento y su uso en la producción de alcoholes superiores (C<sub>2+</sub>), principalmente etanol, por conversión catalítica de gas de síntesis.

15

La presente invención presenta, de forma individual o conjunta, las siguientes ventajas respecto a los catalizadores del estado de la técnica:

20 - una mayor actividad catalítica;

- una mayor selectividad a alcoholes superiores (C<sub>2+</sub>)

- una mayor selectividad a etanol;

25

- una mayor productividad a etanol.

En consecuencia, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado soportado que comprende los componentes M<sub>1</sub>M<sub>2</sub><sub>x</sub>M<sub>3</sub><sub>y</sub>, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

30

a) impregnación de un soporte con una disolución que comprende al menos un compuesto de M<sub>1</sub> y al menos un compuesto de M<sub>2</sub>;

b) impregnación del sólido obtenido en la etapa (a) con una disolución que comprende al menos un compuesto de M3;

c) sulfuración del sólido obtenido en la etapa anterior;

5

donde,

M1 se selecciona de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones;

10

M2 se selecciona de la lista que comprende Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones;

M3 se selecciona del grupo de los alcalinos y cualquiera de sus combinaciones;

15 "x" e "y" son las relaciones molares de M2 y M3, respectivamente, con respecto a M1;

"x" tiene un valor de entre 0,1-5, preferiblemente entre 0,2 y 2;

"y" tiene un valor de entre 0,1- 10, preferiblemente entre 0,2 y 5;

20 caracterizado porque la disolución de la etapa (a) de impregnación comprende además un agente complejante.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador obtenible por el procedimiento según se ha descrito anteriormente.

25 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del catalizador según tal y como se ha descrito anteriormente para la producción de alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) por conversión catalítica de gas de síntesis.

30 Por último, un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) a partir de gas de síntesis que comprende una etapa de contacto entre el catalizador según se ha descrito anteriormente y una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado soportado que comprende los componentes M1M2<sub>x</sub>M3<sub>y</sub> (a partir de ahora llamado procedimiento de la invención), caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

- 5
- 10
- 15
- a) impregnación de un soporte con una disolución que comprende al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de M2;
  - b) impregnación del sólido obtenido en la etapa (a) con una disolución que comprende al menos un compuesto de M3;
  - c) sulfuración del sólido obtenido en la etapa anterior;

donde,

20

M1 se selecciona de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones;

M2 se selecciona de la lista que comprende Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones;

M3 se selecciona del grupo de los alcalinos y cualquiera de sus combinaciones;

25

“x” e “y” son las relaciones molares de M2 y M3, respectivamente, con respecto a M1;

“x” tiene un valor de entre 0,1-5, preferiblemente entre 0,2 y 2;

“y” tiene un valor de entre 0,1- 10, preferiblemente entre 0,2 y 5;

30

caracterizado porque la disolución de la etapa (a) de impregnación comprende además un agente complejante.

35

Por “catalizador multimetálico azufrado soportado” se entiende un catalizador que comprende más de un tipo de átomo metálico y azufre, y que está disperso en un soporte. En este caso, el catalizador comprende al menos tres elementos o componentes metálicos diferentes.

El término “impregnación” en el contexto de la invención quiere decir la acción de poner en contacto el soporte con una disolución que comprenda compuestos de los metales que forman parte del precursor catalítico. Como se verá más adelante, por precursor catalítico en el contexto de la invención se entiende el sólido seco que se obtiene tras la etapa (b), también llamado catalizador fresco. La impregnación puede ser “impregnación húmeda”, también llamada “impregnación a exceso de volumen de poro” o “impregnación a volumen de poro”, también llamada “impregnación a humedad incipiente” (también IWI, del inglés *Incipient Wetness Impregnation*). La impregnación a exceso de volumen de poro se lleva a cabo impregnando un soporte con un volumen de una disolución que comprende uno o varios precursores metálicos mayor al volumen de poro del soporte. La suspensión del soporte en la disolución anterior se mantiene en agitación, preferiblemente durante varias horas a temperatura ambiente y posteriormente el disolvente se retira mediante rotavaporación y se seca en estufa. La impregnación a volumen de poro consiste en poner en contacto el soporte con el volumen necesario de una disolución para rellenar todos los poros del mismo, donde la disolución comprende los metales que se quieren incorporar en el soporte. La impregnación “a volumen de poro” puede llevarse a cabo en una única etapa o en etapas sucesivas con secados intermedios. La impregnación de la etapa (a) puede ser una impregnación a exceso de volumen de poro. Preferiblemente, la impregnación de las etapas (a) y (b) son impregnaciones “a volumen de poro”.

Las impregnaciones de las etapas (a) y (b) pueden comprender uno o varios pasos de secado. Preferiblemente, las etapas (a) y (b) de impregnación comprenden al menos un paso de secado, más preferiblemente a una temperatura entre 50°C y 200°C, aún más preferiblemente entre 70°C y 120°C y aún más preferiblemente entre 80°C y 110°C. El sólido seco que se obtiene tras la etapa (b) es el precursor catalítico, también llamado catalizador fresco.

Para las diferentes impregnaciones se utilizan disoluciones que comprenden los compuestos de M1, M2 y M3. El disolvente utilizado se selecciona de agua, solución amoniacal y cualquiera de sus mezclas. Cuando el agente complejante es ácido cítrico, el disolvente es preferiblemente agua.

En la etapa (a) de impregnación, la disolución de los compuestos de M1 y M2, además comprende un agente complejante. Los catalizadores obtenidos por este proceso presentan actividades y selectividades a etanol más elevadas que las de los catalizadores preparados

por impregnación que no comprenden un agente complejante en este paso del procedimiento.

5 Por “sulfuración” se entiende el proceso de combinar un componente con azufre. En el contexto de la invención por sulfuración se entiende el proceso por el cual el precursor catalítico que comprende el soporte y los compuestos de M1, M2 y M3, es decir, el sólido obtenido en la etapa (b) del procedimiento de la invención se hace reaccionar con azufre de manera que se obtiene un catalizador que comprende principalmente el soporte y los metales M1, M2 y M3 y azufre. La sulfuración se lleva a cabo preferiblemente sobre el sólido  
10 seco obtenido en la etapa anterior. La etapa anterior a la sulfuración puede ser la etapa (b) de impregnación con al menos un compuesto de M3, o la etapa (b’) de activación del sólido obtenido en la etapa (b) de impregnación, que se detallará más adelante.

15 El “grupo de los alcalinos” es el grupo de metales seleccionados de la lista que comprende litio (Li), sodio (Na), potasio (K), rubidio (Rb), cesio (Cs) y francio (Fr).

En el contexto de la invención, por relaciones molares de M2, M3 o agente complejante respecto a M1 entendemos el número de moles de M2, M3 o agente complejante por cada mol de M1.

20 Por “agente complejante” se entiende a cualquier compuesto orgánico capaz de formar un complejo con M1 y/o M2, de forma individual (complejo monometálico) o conjunta (complejo bimetálico). Ejemplos de agentes complejantes en el contexto de la invención son ácido nitriloacético, ácido etilendiaminotetraacético, etilendiamina, trietilenglicol, ácido 1,2-  
25 diaminociclohexanotetraacético, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido malónico, además de los agentes complejantes citados a continuación como ejemplos de ácidos di-, tri- y tetracarboxílicos. Cuando dicho complejo posee forma de anillo el complejo obtenido se denomina quelato y el agente que es capaz de formarlo se denomina agente quelante.

30 En una realización del primer aspecto de la presente invención, el agente complejante es un agente quelante. Preferiblemente, este agente quelante es un ácido carboxílico que comprende al menos dos grupos carboxilo (-COOH). Estos grupos carboxilo forman el quelato con M1 y M2. Ejemplos no limitantes de ácido dicarboxílico son ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico y  
35 ácido tereftálico. Aún más preferiblemente el agente quelante es una molécula orgánica que

comprende al menos tres grupos carboxilo. Ejemplos no limitantes de ácido tricarboxílico y tetracarboxílico son ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido trimésico, ácido aconítico, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y ácido nitrilotriacético (NTA). Obviamente es también posible utilizar como agente quelante ácidos carboxílicos en sus formas desprotonadas, es decir, en forma de sal.

Como se puede observar en los ejemplos, se han empleado agentes complejantes como el ácido nitrilotriacético (NTA), el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) o el ácido cítrico. En todos los casos, se ha obtenido una mejora en la actividad del catalizador, así como en la selectividad a alcoholes y específicamente, en la selectividad a etanol. En particular el uso del ácido cítrico ha proporcionado catalizadores con las mayores actividades y las mayores selectividades a etanol. Cuando el agente complejante es EDTA o NTA, el disolvente en el que se lleva a cabo la impregnación de la etapa (a) comprende preferiblemente amoníaco para facilitar su disolución, es decir, se emplea preferiblemente una disolución amoniacal.

Por tanto, preferiblemente el agente complejante se selecciona de la lista que comprende ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitriloacético, ácido cítrico y cualquiera de sus combinaciones, y más preferiblemente el agente complejante es ácido cítrico.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el catalizador multimetálico azufrado puede también comprender al menos un elemento seleccionado de la lista que comprende Re, Ru, Ir, Zn, Ga, In, Ge, Sn, Sm y cualquiera de sus combinaciones. Estos elementos se incorporarían al precursor catalítico en la etapa (a) de impregnación, junto a la disolución de los compuestos de M1 y M2.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la relación molar del agente complejante con respecto a M1 en la disolución de la etapa (a) es de 0,1 a 5, preferiblemente es de 0,3 a 3. Excelentes resultados se han obtenido cuando la relación molar del agente complejante con respecto a M1 es de entre 0,5 y 1.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, "x" tiene un valor de entre 0,3 y 1. Preferiblemente "y" tiene un valor de entre 0,5 y 1,5. Más preferiblemente "x" es aproximadamente 0,5 e "y" es aproximadamente 1.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M1 es Mo. Preferiblemente, el tanto por ciento en peso de Mo respecto al peso total en seco del sólido que se obtiene tras la etapa (b) (también llamado precursor catalítico o catalizador fresco) es de entre 2% y 50%, aún más preferiblemente entre 5% y 30%.

5

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, M2 es Co. En este tipo de catalizadores, los metales M2 suelen llamarse co-promotores y aumentan el rendimiento/selectividad global a alcoholes superiores.

10 Por otro lado, M3 preferiblemente se selecciona de la lista que comprende K, Cs y cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente M3 es K. La función alcalinizadora de M3 permite obtener un rendimiento óptimo a alcoholes superiores (C<sub>2+</sub>) y minimizar la generación de hidrocarburos.

15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el soporte se selecciona de la lista que comprende carburos metálicos, óxidos, carbón activo, nanotubos de carbono y cualquiera de sus combinaciones. Por carburos metálicos se entiende compuestos que se forman a partir de la unión entre carbono y un metal, como por ejemplo los carburos de metales de transición. Ejemplos no limitantes de carburos metálicos son el carburo de wolframio o el carburo de titanio. Por óxidos se entiende cualquier óxido seleccionado de la lista que comprende arcilla, zeolitas, hidrotalcitas, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, óxido de un elemento lantánido y cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el soporte se selecciona de la lista que comprende carbón activo, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente el soporte es Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y aún más preferiblemente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

20 Como se puede observar en los ejemplos el soporte de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido por calcinación en mufla a 500°C de la boehmita Catapal B (Sasol) que tiene una elevada superficie específica proporciona al catalizador buenos resultados en cuanto a rendimiento y selectividad. La superficie específica normalmente se determina mediante el método BET. Para un experto en la materia el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) para el cálculo de la superficie específica es bien conocido y sobradamente detallado en cualquier manual de química de superficies general.

35 En otra realización del primer aspecto de la presente invención los compuestos de M1, M2 y M3 que se utilizan en las etapas de impregnación no comprenden azufre. El precursor catalítico se sulfura posteriormente, en la etapa (c) de sulfuración.

Los compuestos de M1, M2 y M3 pueden ser óxidos, complejos con ligandos orgánicos o sales. Preferiblemente dichos compuestos son sales. Por sales en el contexto de la invención se entiende sales de los compuestos ya sea tanto en su forma anhidra como hidratada.

5

En una realización del primer aspecto de la presente invención, la disolución utilizada en la etapa (a) comprende al menos un compuesto de M1 y un compuesto de M2, además del agente complejante. Preferiblemente el compuesto de M1 se selecciona de entre ácido molibdicó ( $H_2MoO_4$ ), ácido wolfrámico ( $H_2WO_4$ ), óxido de molibdeno (VI) ( $MoO_3$ ), óxido de wolframio (VI) ( $WO_3$ ), heptamolibdato amónico ( $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ ), metatungstato amónico ( $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$ ) y cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente el compuesto de M1 se selecciona de entre heptamolibdato amónico, metatungstato amónico y cualquiera de sus combinaciones, aún más preferiblemente el compuesto de M1 es heptamolibdato amónico.

15

Aunque algunos de los compuestos de M1 citados no son solubles en agua *per se*, lo son en presencia del agente complejante.

Preferiblemente el compuesto de M2 es una sal que se selecciona de la lista que comprende un nitrato, cloruro, carbonato, acetato y cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente nitrato, carbonato, acetato o cualquiera de sus combinaciones, y aún más preferiblemente un nitrato. Ya que preferiblemente M2 es Co, el compuesto de M2 es más preferiblemente nitrato de cobalto (II).

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el compuesto de M3 es una sal que se selecciona de la lista que comprende un nitrato, cloruro, carbonato, hidroxicarbonato, acetilacetato, carboxilato, citrato y cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente un carbonato.

Tal y como se ha comentado anteriormente, cada impregnación puede comprender uno o varios pasos de secado, preferiblemente secado en estufa.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (b') posterior a (b) y anterior a (c) de activación del sólido obtenido en la etapa (b). Esta etapa (b') se lleva a cabo preferiblemente posteriormente al paso de

35

secado de la impregnación de la etapa (b). En ella, el sólido impregnado, preferiblemente seco, se somete preferiblemente a una etapa de activación que se realiza preferentemente mediante un tratamiento térmico, más preferentemente a una temperatura de entre 200°C y 700°C y aún más preferentemente a una temperatura comprendida entre 250°C y 550°C.

5 Además, esta etapa de activación se lleva a cabo preferiblemente bajo una corriente de gas libre de azufre, más preferiblemente bajo una corriente de gas que comprende aire, N<sub>2</sub>, gas noble, H<sub>2</sub>, gas de síntesis o cualquiera de sus combinaciones, aún más preferiblemente bajo una corriente de gas que comprende N<sub>2</sub>, gas noble, H<sub>2</sub> o cualquiera de sus combinaciones, aún más preferiblemente bajo una corriente que comprende N<sub>2</sub>, gas noble o cualquiera de  
10 sus combinaciones.

De manera posterior a la etapa (b) o (b'), se lleva a cabo la sulfuración del sólido o precursor catalítico. La sulfuración de la etapa (c) se puede realizar por cualquiera de los métodos conocidos por un experto en la materia, pero preferiblemente ésta se realiza mediante  
15 exposición del sólido a una corriente gaseosa que comprende un compuesto azufrado. Preferiblemente, el compuesto azufrado se selecciona de la lista que comprende: un compuesto de fórmula R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>S donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), arilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están unidos formando un grupo tiofeno, opcionalmente sustituido. Preferiblemente, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales y se selecciona  
20 de entre hidrógeno, formando el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), o alquilo, formando un compuesto de tipo sulfuro de dialquilo (R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>S, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son iguales y se seleccionan de entre metilo, etilo, propilo o bencilo) y más preferiblemente es H<sub>2</sub>S.

Por "alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>" se entiende alquilos lineales o ramificados que comprenden de 1 a 6  
25 átomos de carbono. Ejemplos no limitantes son metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, pentilo, isopentilo, hexilo e isohexilo. El grupo alquilo puede estar sustituido, preferiblemente por un grupo arilo.

Por "arilo" se entiende una cadena carbocíclica aromática, que tiene de 6 a 12 átomos de  
30 carbono, pudiendo ser de anillo único ó múltiple, en este último caso con anillos separados y/o condensados. Un ejemplo, no limitante, de arilo es un grupo fenilo. El grupo arilo puede estar opcionalmente sustituido.

Preferiblemente la corriente gaseosa de la etapa (c) comprende además un gas  
35 seleccionado de entre H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, gas noble, gas de síntesis y cualquiera de sus combinaciones.

Además, la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa es preferiblemente de entre 1% y 85%, más preferiblemente entre 6% y 20% y la temperatura de sulfuración es de entre 200°C y 750°C, más preferiblemente entre 300°C y 600°C.

- 5 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un catalizador (a partir de ahora catalizador de la invención) obtenible por el procedimiento de la invención, según se ha descrito anteriormente.

- 10 Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso del catalizador de la invención, según tal y como se ha descrito anteriormente, para la producción de alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) por conversión catalítica de gas de síntesis, preferiblemente el alcohol superior es etanol.

- 15 Por alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) se entiende a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen 2 o más átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, y con al menos un sustituyente -OH, ejemplos no limitantes son etanol, propanol, 2-propanol, isopropanol, n-butanol, 2-butanol, isobutanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 3-pentanol, isopentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 3-hexanol e isohexanol.

- 20 Por último, un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención de alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) a partir de gas de síntesis que comprende una etapa (i) de contacto entre el catalizador de la invención, según se ha descrito anteriormente, y una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis. Preferiblemente, la relación molar  $H_2/CO$  en esta corriente es de entre 0,5 y 3, más preferiblemente entre 0,5 y  
25 2.

- En una realización del cuarto aspecto de la presente invención, la corriente de gas además comprende preferiblemente un compuesto azufrado que se puede seleccionar de la lista que comprende un sulfuro de fórmula  $R_1R_2S$ , donde  $R_1$  y  $R_2$  se han descrito anteriormente. Más  
30 preferiblemente, el compuesto azufrado puede ser sulfuro de hidrógeno ( $H_2S$ ), o un compuesto de tipo sulfuro de dialquilo, y aún más preferiblemente es  $H_2S$ . En una realización aún más preferida, la concentración del compuesto azufrado en la corriente de alimentación es de entre 1 y 5000 partes por millón. Más preferiblemente, es de entre 20 y  
35 200 partes por millón.

En una realización del cuarto aspecto de la presente invención, el procedimiento de obtención de alcoholes superiores se lleva a cabo a una presión de entre 1 y 200 bar, preferiblemente entre 10 y 100 bar. Además, preferiblemente se lleva a cabo a una temperatura de entre 100°C y 600°C, preferiblemente entre 200°C y 400°C.

5

En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, el procedimiento de obtención de alcoholes superiores se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo, preferiblemente se lleva a cabo en continuo en un reactor de lecho fijo.

10 En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, el alcohol superior es etanol.

En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, el procedimiento comprende además una etapa (ii) posterior a (i) de separación de los productos obtenidos en el paso (i) en al menos una corriente gaseosa y una corriente líquida.

15

En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (iii) posterior a (ii) de recirculación de la corriente gaseosa a la etapa (i). Preferiblemente, la corriente recirculada a la etapa (i) es entre un 70% y un 95% del gas de síntesis no reaccionado separado en la etapa (ii), más preferiblemente entre un 85% y un 93% del gas de síntesis no reaccionado separado en la etapa (ii).

20

En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (iv) de separación de metanol de la corriente líquida obtenida en la etapa (ii).

25

En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, el procedimiento además comprende una etapa (v) de recirculación del metanol separado en la etapa (iv) a la etapa (i).

30 En otra realización del cuarto aspecto de la presente invención, las etapas (i), (ii), (iii), (iv) y (v) se llevan a cabo de manera continua.

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

35

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.

## 5 EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto las mejoras en actividad, selectividad y productividad a etanol de los catalizadores obtenidos por el procedimiento de la invención.

10

La nomenclatura utilizada en todos los ejemplos será la siguiente:



15 donde M1, M2 y M3 han sido definidos anteriormente,

CA es el agente complejante utilizado en la impregnación (del inglés, *Complexing Agent*)

x es el porcentaje en peso de M1 en el precursor catalítico,

i, j y k son las relaciones molares de M2, M3 y CA, respectivamente, con respecto a M1, y S es el soporte.

20

Los agentes complejantes (CA) utilizados en los ejemplos son:

- ácido cítrico (AC),  $C_6H_8O_7$ ;

- ácido etilendiaminotetraacético (EDTA),  $C_{10}H_{16}N_2O_8$ .

25 - ácido nitrilotriacético (NTA),  $C_6H_9NO_6$ .

### **Ejemplo 1a. Preparación del precursor catalítico de composición Mo(12,5) Co<sub>0,5</sub> K AC<sub>0,7</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox)**

30 De acuerdo con la nomenclatura establecida, este precursor catalítico ha sido preparado en presencia de ácido cítrico, con un % de Mo en peso de 12,5% (catalizador fresco o precursor catalítico, es decir, el sólido que se obtiene de la etapa (b) seco), unas relaciones molares Mo:Co:K:AC = 1,0:0,5:1,0:0,7 y utilizando γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte.

El soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleado en la preparación de este precursor catalítico es de origen comercial (Puralox TH 100/150, Sasol) y posee las siguientes propiedades texturales:

Superficie específica (BET) =  $151 \text{ m}^2/\text{g}$

Volumen de poro =  $0,98 \text{ cm}^3/\text{g}$

5 Diámetro medio de poro = 23.4 nm.

Se impregnan a volumen de poro 4,0 gramos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  empleando  $6,4 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 1,40 gramos de ácido cítrico y 1,52 gramos de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Como  
 10 el volumen de la disolución supera el volumen de poro total del soporte ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la incorporación de los precursores al soporte se realiza mediante diversas etapas consecutivas de impregnación con etapas intermedias de secado en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas entre cada impregnación hasta conseguir adicionar totalmente el volumen de la disolución impregnante. Una vez completada la adición, el sólido se seca en estufa a  $100^\circ\text{C}$   
 15 durante 12 horas. A continuación, el material resultante se impregna nuevamente a volumen de poro con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de  $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Tras la impregnación el sólido se seca de nuevo en estufa a  $100^\circ\text{C}$  durante aprox. 12 horas.

20 **Ejemplo 1b. Preparación de un precursor catalítico de composición  $\text{Mo}(12,5) \text{Co}_{0,5} \text{K EDTA}_{0,5}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox)**

Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 4,0 gramos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox) y  $7,0 \text{ cm}^3$  de una disolución amoniacal (25% en peso de  $\text{NH}_3$ ) en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  
 25 1,52 gramos de EDTA y 1,52 gramos de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de  $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

30 **Ejemplo 1c. Preparación de un precursor catalítico de composición  $\text{Mo}(10,6) \text{Co}_{0,5} \text{K NTA}_{1,8}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox)**

Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 4,0 gramos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Puralox)  $7,0 \text{ cm}^3$  de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 3,59 gramos de NTA y 1,52 gramos de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene  
 35 0,87 gramos de  $\text{K}_2\text{CO}_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ .

**Ejemplo 1d. Preparación de un precursor catalítico comparativo de composición Mo(15,1) Co<sub>0,5</sub> K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox)**

Para preparar este precursor catalítico se impregnan 4,0 gramos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Puralox) con 6,4 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y 1,52 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. Como el volumen de la disolución supera el volumen de poro total del soporte (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la incorporación de los precursores al soporte se realiza mediante diversas etapas consecutivas de impregnación con etapas intermedias de secado en estufa a 100°C hasta conseguir adionar totalmente el volumen de la disolución impregnante. Una vez completada la adición, el sólido se seca en estufa a 100°C durante 12 horas. A continuación, el material resultante se impregna nuevamente a volumen de poro con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O. Tras la impregnación el sólido se seca de nuevo en estufa a 100°C durante aprox. 12 horas.

**15 Ejemplo 2a. Preparación de un precursor catalítico de composición Mo(13,4) Co<sub>0,5</sub> K AC<sub>0,7</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalox)**

El soporte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado en la preparación este precursor catalítico es de origen comercial (Catalox Hta 101, Sasol) y posee las siguientes propiedades texturales:

20 Superficie específica (BET) = 78 m<sup>2</sup>/g

Volumen de poro = 0,65 cm<sup>3</sup>/g

Diámetro medio de poro = 36,9 nm.

Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 4,0 gramos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalox) que se impregnan en primer lugar con 4,7 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 1,40 gramos de ácido cítrico y 1,52 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

**30 Ejemplo 2b. Preparación de un precursor catalítico comparativo de composición Mo(16,0) Co<sub>0,5</sub> K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalox)**

Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1d pero utilizando 4,0 gramos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalox) y 4,7 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y 1,52 gramos de

Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

5 **Ejemplo 3a. Preparación de un precursor catalítico de composición Mo(14) Co<sub>0,5</sub> K AC<sub>0,7</sub>/TiO<sub>2</sub>**

El soporte TiO<sub>2</sub> empleado en la preparación de los precursores catalíticos estudiados es de origen comercial (Aeroxide P25, Evonik Industries) y posee las siguientes propiedades texturales:

10

Superficie específica (BET) = 60 m<sup>2</sup>/g

Volumen de poro = 0,36 cm<sup>3</sup>/g

15

Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 4,0 gramos de TiO<sub>2</sub> en vez de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y utilizando 4,7 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 1,40 gramos de ácido cítrico y 1,52 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

20 **Ejemplo 3b. Preparación de un precursor catalítico comparativo de composición Mo(15,2) Co<sub>0,5</sub> K/TiO<sub>2</sub>**

Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1d pero utilizando 4,0 gramos de TiO<sub>2</sub> y 4,7 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 1,84 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y 1,52 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 0,87 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

30 **Ejemplo 4a. Preparación de un precursor catalítico de composición Mo(19,2) Co<sub>0,5</sub> K AC<sub>0,7</sub>/SiO<sub>2</sub>**

30

El soporte SiO<sub>2</sub> empleado en la preparación de los precursores catalíticos estudiados es de origen comercial (Silica Gel Spherical, Fluka 93875) y posee las siguientes propiedades texturales:

35 Superficie específica (BET) = 484 m<sup>2</sup>/g;

Volumen de poro = 0,80 cm<sup>3</sup>/g

Diámetro medio de poro = 5,7 nm

5 Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 4,0 gramos de SiO<sub>2</sub> en vez de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y utilizando 14,8 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 5,90 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 4,50 gramos de ácido cítrico y 4,87 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 2,79 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

10 **Ejemplo 4b. Preparación de un precursor catalítico comparativo de composición Mo(22,7) Co<sub>0,5</sub> K /SiO<sub>2</sub>**

15 Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1d pero utilizando 4,0 gramos de SiO<sub>2</sub> y 14,8 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 5,90 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y 4,87 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 2,79 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

20 **Ejemplo 5a. Preparación de un precursor catalítico de la invención de composición Mo(13,4) Co<sub>0,5</sub> K AC<sub>0,7</sub>/C**

El soporte carbón activo (C) empleado en la preparación de los precursores catalíticos estudiados es de origen comercial (Norit GAC 1240W) y posee las siguientes propiedades texturales:

25 Superficie específica (BET) = 1200 m<sup>2</sup>/g

30 Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 6,0 gramos de carbón activo (C) en vez de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y utilizando 25,0 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 2,76 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 2,10 gramos de ácido cítrico y 2,28 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 1,31 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

**Ejemplo 5b. Preparación de un precursor catalítico comparativo de composición Mo(15,3) Co<sub>0,5</sub> K/C**

5 Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1d pero utilizando 6,0 gramos de C y 25,0 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 2,76 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y 2,28 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 1,31 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

10 **Ejemplo 6a. Preparación de un precursor catalítico de la invención de composición Mo(17,1) Co<sub>0,5</sub> K AC<sub>0,7</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catapal)**

El soporte γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleado en la preparación este precursor catalítico es de origen comercial (obtenida por calcinación en mufla a 500°C de la boehmita Catapal B, Sasol) y posee las siguientes propiedades texturales:

15

Superficie específica (BET) = 243 m<sup>2</sup>/g

Volumen de poro = 0,48 cm<sup>3</sup>/g

Diámetro medio de poro = 7,6 nm.

20 Este precursor catalítico se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1a pero utilizando 3,0 gramos de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catapal) y 10,8 cm<sup>3</sup> de una disolución acuosa en la que previamente se han disuelto 4,32 gramos de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, 3,29 gramos de ácido cítrico y 3,56 gramos de Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O y en segundo lugar con una disolución acuosa que contiene 2,04 gramos de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·1.5H<sub>2</sub>O.

25

**Comparativa de actividad de los catalizadores**

Los ensayos catalíticos se llevaron a cabo empleando un reactor catalítico de lecho fijo a presión. La cantidad de precursor catalítico utilizada en los ensayos fue de 4 gramos. En todos los casos, el reactor se cargó con el precursor catalítico previamente prensado y tamizado con una granulometría de 0,25-0,425 mm y diluido con SiC (granulometría 0,6-0,8 mm) hasta conseguir un volumen total de lecho catalítico de 10,6 cm<sup>3</sup>.

35 Para la activación de los precursores catalíticos se realiza un tratamiento térmico in situ con N<sub>2</sub> hasta 300°C (rampa de calentamiento 2°C/min). Cuando se alcanzan los 300°C comienza

el proceso de sulfuración utilizando una corriente gaseosa con un 10%  $H_2S/H_2$  (v/v) aumentado la temperatura hasta los 400°C (2°C/min) y manteniéndola durante 4 horas.

5 Al finalizar la etapa de sulfuración, se enfría el lecho hasta los 100°C en flujo de  $N_2$  y éste se sustituye por dos corrientes, una de ellas es gas de síntesis con una composición volumétrica 45% $H_2$ /45% $CO$ /10% $Ar$  (relación molar  $H_2/CO=1$ ,  $Ar$  (argón) empleado como patrón interno para los análisis cromatográficos) y otra corriente de 1500 ppm de  $H_2S/H_2$  utilizándose el caudal adecuado para que la concentración de azufre a la entrada del reactor sea de 50 ppm (como  $H_2S$ ).

10

A continuación el sistema se presuriza a 50 bar y una vez presurizado la temperatura del reactor se incrementa hasta 310°C utilizando una rampa de calentamiento de 4°C/min. El inicio de la reacción se considera cuando se alcanza la temperatura de reacción (310°C). La velocidad espacial (flujo de gas de síntesis) se ajusta en cada catalizador con el objetivo de conseguir una conversión constante de  $CO$  de aprox. un 21-23% (y poder así comparar selectividades en condiciones de iso-conversión).

15

Los productos de reacción se separan y cuantifican mediante un cromatógrafo de gases (modelo Varian CP-3800) acoplado en línea a la salida del reactor tras la despresurización de la corriente de salida. Durante la reacción se realizan análisis consecutivos a intervalos de aprox. 1 hora. Generalmente el catalizador se ensaya durante un tiempo total de aprox. 15 horas. Se observa un comportamiento pseudo-estacionario (poca variación de la actividad y selectividad con el tiempo) a partir de las 10-11 horas de reacción. Los datos de actividad y selectividad que se presentan corresponden a los valores obtenidos en el estado pseudo-estacionario.

20

15

25

En la tabla 1 se resumen las composiciones de los catalizadores preparados en los ejemplos. Los resultados de actividad, selectividad a los principales productos de reacción y productividad a etanol se muestran en la tabla 2.

30

Tabla 1. Composición de los precursores catalíticos de los ejemplos.

Ej.	Composición
1a	Mo(12,5) Co <sub>0,5</sub> K AC <sub>0,7</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Puralox)
1b	Mo(12,5) Co <sub>0,5</sub> K EDTA <sub>0,5</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Puralox)
1c	Mo(10,6) Co <sub>0,5</sub> K NTA <sub>1,8</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Puralox)
1d	Mo(15,1) Co <sub>0,5</sub> K/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Puralox)
2a	Mo(13,4) Co <sub>0,5</sub> K AC <sub>0,7</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Catalox)
2b	Mo(16,0) Co <sub>0,5</sub> K/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Catalox)
3a	Mo(14) Co <sub>0,5</sub> K AC <sub>0,7</sub> /TiO <sub>2</sub>
3b	Mo(15,2) Co <sub>0,5</sub> K/γ-TiO <sub>2</sub>
4a	Mo(19,2) Co <sub>0,5</sub> K AC <sub>0,7</sub> /SiO <sub>2</sub>
4b	Mo(22,7) Co <sub>0,5</sub> K /SiO <sub>2</sub>
5a	Mo(13,4) Co <sub>0,5</sub> K AC <sub>0,7</sub> /C
5b	Mo(15,3) Co <sub>0,5</sub> K/C
6a	Mo(17,1) Co <sub>0,5</sub> K AC <sub>0,7</sub> /γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Catapal)

Tabla 2. Comportamiento catalítico de los catalizadores de los ejemplos.

5

Ej.	Conv CO (%) <sup>i</sup>	Activ. (mmol <sub>CO</sub> / g <sub>Mo</sub> ·h) <sup>ii</sup>	Selectividad (%) respecto al total <sup>iii</sup>			Selectividad (%) respecto al total de R- OH <sup>iv</sup>			Prod. EtOH <sup>v</sup>
			HC	CO <sub>2</sub>	R-OH	EtOH	C <sub>2+</sub> - OH	C <sub>3+</sub> - OH	
1a	20,9	17,92	16,9	40,6	41,8	23,0	34,4	11,4	11,9
1b	20,6	15,91	17,9	45,9	35,5	17,9	29,9	12,0	8,2
1c	22,1	13,98	16,3	44,2	38,9	17,7	33,1	15,4	6,0
1d	21,0	12,41	21,0	43,9	34,2	15,8	28,0	12,2	6,8
2a	20,9	15,70	14,7	33,8	50,9	27,2	38,9	11,7	13,5
2b	22,4	12,65	18,4	39,7	41,2	21,3	33,1	11,8	9,9

3a	22,8	22,39	18,0	37,7	43,6	18,4	36,1	17,7	13,3
3b	22,5	16,57	22,1	47,5	27,5	11,1	21,9	10,8	6,4
4a	23,9	17,74	19,8	39,9	39,2	21,7	30,8	9,1	17,1
4b	23,5	12,52	22,2	39,3	36,8	20,7	29,8	9,1	13,4
5a	22,8	28,59	19,1	40,3	39,9	16,5	31,1	14,6	14,6
5b	23,1	20,94	26,9	43,5	27,9	12,0	21,1	9,1	8,9
6a	21,1	18,16	16,5	36,8	45,7	23,9	33,9	10,0	17,1

<sup>i</sup> Conversión de CO en %; <sup>ii</sup> Actividad en  $\text{mmol}_{\text{CO}}/\text{g}_{\text{M0}}\cdot\text{h}$ ; <sup>iii</sup> HC: hidrocarburos, R-OH: alcoholes totales; <sup>iv</sup> EtOH: etanol,  $\text{C}_{2+}\text{-OH}$ : alcoholes de 2 o más C,  $\text{C}_{3+}\text{-OH}$ : alcoholes de 3 o más C; <sup>v</sup> Productividad a EtOH en  $\text{g}_{\text{EtOH}}/(\text{kg}_{\text{precat}}\cdot\text{h})$ , donde  $\text{kg}_{\text{precat}}$  se refiere a kilogramos de precursor catalítico cargado en el reactor.

5

Estos ensayos catalíticos muestran que en todos los casos el uso de agentes complejantes en la impregnación proporciona catalizadores que presentan mayor actividad y selectividad a etanol que sus análogos en los que no se ha utilizado agente complejante.

10

En el caso del ácido cítrico, además hay una mejora en la productividad a etanol. Esta mejora en el comportamiento es extrapolable a diversos soportes de distinta naturaleza química. Estos datos ponen de relevancia que excepcionalmente el empleo de ácido cítrico en la etapa de impregnación del soporte proporciona unos catalizadores con un magnífico comportamiento catalítico en la reacción de síntesis de alcoholes superiores ( $\text{C}_{2+}$ ).

15

Es importante mencionar que los ensayos se realizaron en unas condiciones de temperatura y presión fijas (310°C y 50 bar, respectivamente) y a una velocidad espacial adecuada para que se obtuviese una conversión de CO próxima al 21-23% y que por tanto, los valores de productividad obtenidos no son los óptimos en cada caso. No obstante, las condiciones de estos ensayos sí son apropiadas para establecer comparativas entre diferentes sistemas catalíticos.

20

**Ejemplo comparativo co-precipitación.**

Los catalizadores de la invención no pueden ser preparados por co-precipitación (por un procedimiento similar al descrito en las solicitudes WO2011029973 y WO2011029974) como se ilustra en este ejemplo comparativo.

Para ello se llevaron a cabo tres preparaciones diferentes:

1) una solución acuosa de nitrato de cobalto (II) hexahidratado y citrato potásico se añadió sobre una disolución acuosa de heptamolibdato amónico previamente ajustada a pH 9,8 mediante la adición de una disolución amoniacal (25% en peso de  $\text{NH}_3$ );

2) disoluciones independientes de nitrato de cobalto (II) hexahidratado y citrato potásico, respectivamente, se añadieron sobre una disolución acuosa de heptamolibdato amónico previamente ajustada a pH 9,8 mediante la adición de una disolución amoniacal (25% en peso de  $\text{NH}_3$ );

3) una solución acuosa de nitrato de cobalto (II) hexahidratado se añadió sobre una disolución acuosa de heptamolibdato amónico y citrato potásico previamente ajustada a pH 9,8 mediante la adición de una disolución amoniacal (25% en peso de  $\text{NH}_3$ );

En ninguno de los tres casos se obtuvo un precipitado. Este ejemplo muestra que cuando se utiliza un precursor alcalino cuyo contra-ión es citrato utilizando el método de síntesis empleado en las solicitudes de patente WO2011029973 y WO2011029974 no se obtiene un precipitado, y por tanto, los catalizadores obtenidos por el proceso de la invención son diferentes a los catalizadores de las solicitudes citadas.

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de un catalizador multimetálico azufrado soportado que comprende los componentes  $M_1M_2^xM_3^y$ , caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5
- a) impregnación de un soporte con una disolución que comprende al menos un compuesto de M1 y al menos un compuesto de M2;
- 10
- b) impregnación del sólido obtenido en la etapa (a) con una disolución que comprende al menos un compuesto de M3;
- c) sulfuración del sólido obtenido en la etapa anterior;
- 15
- donde,
- M1 se selecciona de la lista que comprende molibdeno (Mo), tungsteno (W) y cualquiera de sus combinaciones;
- 20
- M2 se selecciona de la lista que comprende Co, Ni y cualquiera de sus combinaciones;
- M3 se selecciona del grupo de los alcalinos y cualquiera de sus combinaciones;
- “x” e “y” son las relaciones molares de M2 y M3 con respecto a M1;
- 25
- “x” tiene un valor de entre 0,1 y 5, preferiblemente entre 0,2 y 2;
- “y” tiene un valor de entre 0,1 y 10, preferiblemente entre 0,2 y 5;
- caracterizado porque la disolución de la etapa (a) de impregnación comprende además un agente complejante.
- 30
- 2.- El procedimiento según la reivindicación anterior donde el agente complejante es un agente quelante.

- 3.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el agente complejante se selecciona del grupo que comprende ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitrilotriacético, ácido cítrico y cualquiera de sus combinaciones.
- 5 4.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el agente complejante es ácido cítrico.
- 5.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde la relación molar del agente complejante con respecto a M1 en la disolución de la etapa (a) es de 0,1 a 10 5, preferiblemente es de 0,3 a 3.
- 6.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde x tiene un valor de entre 0,3 y 1.
- 15 7.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde y tiene un valor de entre 0,5 y 1,5.
- 8.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M1 es Mo.
- 20 9.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el % en peso de Mo respecto al peso total en seco del sólido obtenido en la etapa (b) es de entre 2% y 50%, preferiblemente entre 5% y 30%.
- 10.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M2 es Co.
- 25 11.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde M3 es K, Cs o cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente M3 es K.
- 12.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el soporte se selecciona de la lista que comprende carburos metálicos, óxidos, carbón activo, 30 nanotubos de carbono y cualquiera de sus combinaciones.
- 13.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el soporte se selecciona de la lista que comprende carbón activo, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y cualquiera de sus 35 combinaciones.

- 14.- El procedimiento según la reivindicación anterior donde los compuestos de M1, M2 y M3 no comprenden azufre.
- 5 15.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las impregnaciones de las etapas (a) y (b) son impregnaciones a volumen de poro.
- 16.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la impregnación de la etapa (a) es una impregnación a exceso de volumen de poro.
- 10 17.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el disolvente de las etapas de impregnación de las etapas (a) y (b) es agua.
- 18.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto de M1 se selecciona de entre ácido molíbdico, ácido wolfrámico, óxido de molibdeno (VI), óxido de wolframio (VI), heptamolibdato amónico, metatungstato amónico y cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente el compuesto de M1 se selecciona de entre heptamolibdato amónico, metatungstato amónico y cualquiera de sus combinaciones.
- 15 19.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de M2 es un nitrato, cloruro, carbonato, acetato o combinaciones de los mismos, preferiblemente el compuesto de M2 es un nitrato.
- 20 20.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el compuesto de M3 es un nitrato, cloruro, carbonato, hidrox-carbonato, acetilacetato, carboxilato, citrato o cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente el compuesto de M3 es un carbonato.
- 25 21.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que además comprende una etapa (b') posterior a (b) y anterior a (c) de activación del sólido obtenido en la etapa (b).
- 30 22.- El procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la activación de la etapa (b') se realiza mediante un tratamiento térmico.

- 23.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 o 22, donde la activación de la etapa (b') se lleva a cabo a una temperatura de entre 200°C y 700°C.
- 5 24.- El procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque la activación de la etapa (b') se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 250°C y 550°C.
- 25.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24, donde la etapa de activación de la etapa (b') se lleva a cabo bajo una corriente de gas libre de azufre.
- 10 26.- El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la corriente de gas comprende aire, N<sub>2</sub>, gas noble, H<sub>2</sub>, gas de síntesis o cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente la corriente de gas comprende N<sub>2</sub>, gas noble, H<sub>2</sub> o cualquiera de sus combinaciones.
- 15 27.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la etapa (c) de sulfuración se lleva a cabo mediante exposición del sólido obtenido en la etapa anterior, (b) o (b'), a una corriente gaseosa que comprende al menos un compuesto azufrado.
- 20 28.- El procedimiento según la reivindicación anterior, caracterizado porque el compuesto azufrado se selecciona de la lista que comprende: un compuesto de fórmula R<sub>1</sub>R<sub>2</sub>S donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden ser iguales o diferentes entre sí y se seleccionan de entre hidrógeno, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), arilo, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están unidos formando un grupo tiofeno.
- 25 29.- El procedimiento según las cualquiera de las reivindicaciones 27 o 28, donde la corriente gaseosa además comprende un gas seleccionado de entre H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, gas noble, gas de síntesis y cualquiera de sus combinaciones.
- 30 30.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 27 a 29, donde la proporción molar del compuesto azufrado en la corriente gaseosa es de entre 1% y 85% molar, preferiblemente entre 6% y 20%.
- 35 31.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la temperatura de la etapa (c) sulfuración es entre 200°C y 750°C, preferiblemente entre 300°C y 600°C.

- 32.- Catalizador obtenible por el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
- 5 33.- Uso del catalizador según la reivindicación anterior, para la producción de alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) por conversión catalítica de gas de síntesis.
- 34.- Uso del catalizador según la reivindicación anterior, donde el alcohol superior es etanol.
- 10 35.- Procedimiento de obtención de alcoholes superiores ( $C_{2+}$ ) a partir de gas de síntesis que comprende una etapa (i) de contacto entre el catalizador según la reivindicación 32 y una corriente gaseosa que comprende gas de síntesis.
- 36.- El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la corriente gaseosa además  
15 comprende  $H_2S$ .
- 37.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35 o 36 caracterizado porque se lleva a cabo a una presión de entre 1 y 200 bar, preferiblemente entre 10 y 100 bar.
- 20 38.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 37 caracterizado porque se lleva a cabo a una temperatura de entre  $100^{\circ}C$  y  $600^{\circ}C$ , preferiblemente entre  $200^{\circ}C$  y  $400^{\circ}C$ .
- 39.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 38 caracterizado porque  
25 se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo.
40. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 39 donde el alcohol superior es etanol.
- 30 41. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 40 que comprende además una etapa (ii) posterior a (i) de separación de los productos obtenidos en el paso (i) en al menos una corriente gaseosa y una corriente líquida.
42. El procedimiento según la reivindicación anterior que además comprende una etapa (iii)  
35 posterior a (ii) de recirculación de la corriente gaseosa a la etapa (i).

43. El procedimiento según la reivindicación anterior donde la corriente recirculada a la etapa (i) es entre un 70% y un 95% del gas de síntesis no reaccionado separado en la etapa (ii), preferiblemente entre un 85% y un 93% del gas de síntesis no reaccionado separado en la etapa (ii).

5

44. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 41 a 43, que además comprende una etapa (iv) de separación de metanol de la corriente líquida obtenida en la etapa (ii).

10 45. El procedimiento según la reivindicación anterior que además comprende una etapa (v) de recirculación del metanol separado en la etapa (iv) a la etapa (i).

46. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 35 a 43 caracterizado porque las etapas (i), (ii), (iii), (iv) y (v) se llevan a cabo de manera continua.

15