



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 329 658**

⑮ Int. Cl.:

**B01J 23/72** (2006.01)

⑫

### TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **02076414 .8**

⑯ Fecha de presentación : **21.03.1997**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1240941**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **18.09.2002**

⑭ Título: **Uso de catalizadores a base de óxido mezclados con cobre y aluminio en reacciones de hidrogenación.**

⑩ Prioridad: **21.03.1996 US 13824 P**

⑬ Titular/es: **BASF Catalysts L.L.C.**  
**100 Campus Drive**  
**Florham Park, New Jersey 07932, US**

⑮ Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.11.2009**

⑭ Inventor/es: **Chen, Jianping**

⑮ Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.11.2009**

⑭ Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 329 658 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Uso de catalizadores a base de óxido mezclados con cobre y aluminio en reacciones de hidrogenación.

5 La presente invención se relaciona con el uso de un catalizador sólido de CuAlO de acuerdo con la reivindicación 1.

10 Esta invención se relaciona generalmente con compuestos catalizadores y, más específicamente con la preparación y caracterización de catalizadores de Cu-Al-O para reemplazar a los catalizadores de Cu/Cr en aplicaciones específicas.

15 Los catalizadores comerciales para hidrogenólisis de grupos carbonilo en compuestos orgánicos han sido dominados por el catalizador de Adkins desde los años 1930 (H. Adkins, R. Connor y K. Folkers, Patente Estadounidense No. 2.091.800 (1931)). El catalizador de Adkins es una mezcla compleja principalmente de óxido de cobre y de cromita de cobre. Se utiliza el catalizador en reacciones de hidrogenólisis, por ejemplo la hidrogenólisis catalítica de un éster en alcoholes, ilustrada generalmente por medio de la siguiente reacción:



25 Bajo las condiciones de la reacción se cree que el catalizador se reduce a una mezcla de cobre metálico, óxido cuproso y cromita de cobre. Uno de los papeles cruciales del cromo en los catalizadores de Cu/Cr es que se comporta como un promotor estructural.

30 Los catalizadores de Cu/Cr tienen una gran aplicación comercial e industrial en procesos tan diversos como hidrogenación de aldehído terminado en oxoalcohol, hidratación de acrilonitrilo, hidrogenólisis de ácido graso, hidrogenólisis de ésteres metílicos, aminación reductiva, y una miríada de otras reacciones de hidrogenación y de oxidación como la enlistada más abajo. US-A-3.935.128, de Fein y colaboradores, proporciona un proceso para la producción de un catalizador de cromita de cobre. US-A-4.982.020 de Carduck y colaboradores, describe un proceso para hidrogenación directa de aceites de glicéridos cuando la reacción se lleva a cabo sobre un catalizador que contiene cobre, cromo, 35 bario y/o otros metales de transición en la forma de óxidos que, después de calcinación, forman la masa de catalizador. US-A-4.450.245 de Adair y colaboradores, proporciona un soporte de catalizador en donde se emplea el catalizador en la oxidación a baja temperatura de monóxido de carbono, otra importante aplicación de tales catalizadores.

40 Se espera que las disposiciones medioambientales que involucran la disposición de catalizadores que contienen cromo, sin embargo, eventualmente eliminan su uso en muchos países. Adicionalmente, la actividad del catalizador es uno de los factores más importantes que determinan el desempeño de un catalizador. Por lo tanto, es conveniente emplear catalizadores que contengan cobre pero no cromo que tengan buena actividad catalítica para reemplazar a los catalizadores actualmente utilizados de Cu/Cr en hidrogenación, alquilación y en otras reacciones.

45 Se conocen diferentes catalizadores en el estado del arte que no contienen cromo. Por ejemplo,

50 US-A-5.418.201, de Roberts y colaboradores, describe catalizadores de hidrogenación en forma de polvo y un método para la preparación de catalizadores de hidrogenación que incluye óxidos de cobre, hierro, aluminio y magnesio. US-A-5.243.095 también de Roberts y colaboradores prevé el uso de tales catalizadores de cobre, hierro, aluminio y magnesio en condiciones de hidrogenación.

55 La Patente Estadounidense No. 4.252.689 de Bunji Miya, describe un método para la preparación de un catalizador de cobre-hierro-alúmina utilizado en hidrogenación. La Patente Estadounidense No. 4.278.567 de Bunji Miya y colaboradores, describe un proceso similar para la elaboración de un catalizador de cobre-hierro-aluminio. La Patente Estadounidense No. 4.551.444 de Fan-Nan Lin y colaboradores, prevé un catalizador de cinco componentes en donde los componentes esenciales con cobre, un componente del grupo del hierro, un componente de los elementos 23-26, un compuesto de metal alcalino y un compuesto de un metal precioso.

60 C. W. Glankler, Nitrogen Derivatives (Secondary and Tertiary Amines, Quarternary Salts, Diamines, Imidazolines), J. Am. Oil Chemists' Soc., Noviembre 1979 (Vol. 56), páginas 802A-805A, muestra que se utiliza un catalizador de cobre y cromo para retener una insaturación carbono-carbono en la preparación de derivados de nitrógeno.

65 La Patente Estadounidense 4.977.123 de Maria Flytzani Stephanopoulos y colaboradores, describe composiciones absorbentes extruidas que tienen componentes mezclados de óxidos como óxido de cobre, óxido de hierro, y alúmina. La Patente Estadounidense 3.865.753, de Broecker y colaboradores, proporciona un proceso para preparar un catalizador de níquel-magnesio-aluminio utilizado para el craqueo de hidrocarburos. Los catalizadores del estado del arte que no contienen cromo tienen varias desventajas que limitan la aplicabilidad industrial de los catalizadores.

## ES 2 329 658 T3

US-A-5.418.201 se relaciona con un catalizador en polvo que contiene óxidos de cobre, hierro, aluminio y manganeso en donde la relación atómica de cobre con hierro es al menos de 1:1. En otra modalidad, la invención se relaciona con un proceso para la preparación de tales catalizadores de hidrogenación que comprende las etapas de

- 5 (A) preparar una primera solución acuosa que contiene al menos una sal de cobre soluble en agua, al menos una sal de hierro soluble en agua, y al menos una sal de manganeso soluble en agua;
- (B) preparar una segunda solución que contiene al menos una sal básica de aluminio soluble en agua y al menos un agente alcalino de precipitación;
- 10 (C) mezclar la primera y la segunda soluciones en donde se forma un sólido insoluble;
- (D) recuperar el sólido soluble; y
- 15 (E) calcinar el sólido recuperado para formar el catalizador deseado.

La invención también se relaciona con un proceso para la hidrogenación de aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres de ácido carboxílico.

20 US-A-4.386.018 describe catalizadores de hidrogenación que tienen un área superficial específica de 50 a 150 metros cuadrados por gramo, que contienen únicamente o parcialmente cristales que tienen una estructura de espinela y cobre en la forma de óxido de cobre y han sido obtenidos por precipitación de cobre y aluminio en una proporción de 0,25 a 3 átomos de cobre por átomo de aluminio de sus compuestos en presencia de carbonato a un pH entre 25 4,5 y 9 y calcinación del precipitado resultante entre 300°C y 800°C, para la preparación catalítica de propanodioles por hidrogenación de hidroxipropionaldehídos a no más de 300 bares de presión y de 50°C a 200°C, y procesos para la preparación de propanodioles por medio del uso de tales catalizadores. Los propanodioles que pueden ser obtenidos por medio del proceso de la invención, en particular 2,2-dimetilpropano-1,3-diol, son materiales de partida valiosos para la preparación de lubricantes, plásticos, recubrimientos superficiales y resinas sintéticas, por ejemplo los 30 correspondientes poliésteres.

35 Un catalizador ideal debe ser tanto química como físicamente estable. La estabilidad química se demuestra por medio de una actividad catalítica consistente en un período de tiempo aceptable. La estabilidad física se demuestra por medio del mantenimiento de un tamaño estable de partícula o de forma física durante la reacción química. Además, un catalizador ideal tendría una distribución estrecha de partículas ya que el tamaño de partícula afecta la velocidad de la filtración en un proceso comercial que emplee los catalizadores. Se demuestra adicionalmente la estabilidad por medio de la resistencia a envenenadores comunes tal como los compuestos de azufre, compuestos orgánicos clorados, de bromo y de iodo. Generalmente, se analiza la estabilidad utilizando un catalizador de Cu/Cr como el catalizador 40 estándar.

45 Un catalizador ideal también tendría un bajo porcentaje de cationes lixiviados. Esto garantiza el mantenimiento de la actividad del catalizador y una buena calidad del producto.

50 Además, es importante que el catalizador funcione bien en aplicaciones comerciales. Por ejemplo, la hidratación de acrilonitrilo hasta acrilamida sobre un catalizador que contiene cobre es una aplicación industrial importante. Se han desarrollado varios catalizadores diferentes de cobre para esta aplicación, como lo indican las patentes del estado del arte. Los catalizadores incluyen cobre/cromo, cobre/sílice, cobre sobre kieselguhr, cobre Raney, intercambio de iones de cobre sobre sílice y cobre sobre catalizadores de alúmina. La mayoría de los catalizadores del estado del arte utilizados en esta solicitud tiene el problema de la desactivación. El catalizador se desactiva por la acumulación de poliacrilamida sobre la superficie o por la oxidación del cobre de la superficie. También es importante la selectividad. Normalmente, la hidratación de los enlaces C-N se ve favorecida por los óxidos ácidos mientras que la hidrólisis de los enlaces C-C se ve favorecida por óxidos básicos. Por lo tanto, la acidez de la superficie del catalizador es crucial para esta solicitud.

55 Para algunas otras aplicaciones que requieran algo de basicidad en la superficie, debe permanecer algún metal alcalino, o compuestos de metal alcalino, o ser añadidos a la matriz del catalizador.

60 El uso del catalizador sólido de CuAlO de la presente invención está definido en la reivindicación 1.

65 Dentro de los principales objetivos de la presente invención está el proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, que pueda ser empleado como catalizador en lugar de catalizadores de Cu/Cr en reacciones químicas nuevas o convencionales.

Otro objetivo de la presente invención es el de proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, que 65 exhiba una actividad y selectividad comparable o superior a los catalizadores convencionales de Cu/Cr en numerosas reacciones químicas.

Otro objetivo de la presente invención es el de proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, que tenga una estructura cristalina de espinela análoga a la estructura cristalina de la espinela de catalizadores convencionales de Cu/Cr.

5 Aún otro objetivo de la invención es la de proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, que tenga una proporción óptima de cobre con respecto a la alúmina.

Incluso otro objetivo de la presente invención es la de proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, eliminando así los problemas medioambientales asociados con la disposición de catalizadores que contengan 10 cromo.

Aún un objetivo adicional de la invención es la de proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, que sea relativamente estable, y tenga un bajo porcentaje de cationes lixiviados.

15 Aún otro objetivo de la invención es la de proporcionar un catalizador que contenga cobre pero no cromo, cuya preparación sea eficiente, que funcione tan bien como un catalizador de Cu/Cr en reacciones químicas nuevas o convencionales, tenga buena selectividad y no se desactive fácilmente.

20 De acuerdo con un aspecto de la invención, se proporciona un catalizador con base en cobre pero sin cromo, Cu-Al-O, y un método para su preparación, en donde el catalizador se prepara por medio de precipitación conjunta de una solución que consiste esencialmente de una sal soluble de cobre y un compuesto soluble de aluminio en presencia de un agente de precipitación. Ilustrativamente, la sal de cobre es nitrato cúprico, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, y el compuesto de aluminio es preferiblemente una sal básica de aluminio, más preferiblemente un aluminato tal como aluminato de sodio, Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La sal de cobre y el compuesto de aluminio preferiblemente se disuelven separadamente y se mezclan lentamente las soluciones en una mezcla acuosa de precipitación aproximadamente entre 5 minutos y 12 horas, más preferiblemente aproximadamente entre 0,5 y 2 horas. Se añade preferiblemente el precipitante a la mezcla de precipitación para mantener un pH aproximadamente de 6,5 hasta 8,5, lo más preferible 7,4 ± 0,5. Ilustrativamente, el precipitante es carbonato de sodio, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Se filtra el precipitado, se lo lava para remover el exceso de sodio, y se lo seca, preferiblemente a una temperatura entre temperatura ambiente y aproximadamente 150°C, lo más preferible 25 entre aproximadamente entre 100°C y 150°C. Se calcina luego el producto seco en un rango de temperatura aproximadamente entre 300°C y aproximadamente 1000°C, siendo la temperatura de calcinación escogida para darle al catalizador las propiedades deseadas. El producto seco, que es usado en forma de polvo, se calcina a una temperatura preferida de aproximadamente 700°C hasta 900°C aproximadamente durante 0,5 a 4 horas. El polvo seco, que va a ser extruido, después del secado es mezclado luego con agua hasta un contenido deseado d la misma. El polvo seco, que 30 va a ser tableteado, se calcina a una temperatura aproximadamente entre 400°C y 700°C.

40 Los catalizadores preferidos de la presente invención son generalmente composiciones homogéneas que tienen un contenido de aluminio expresado como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aproximadamente superior al 20% en peso, preferiblemente aproximadamente 25% hasta aproximadamente 70% en peso, y más preferiblemente aproximadamente 30% hasta aproximadamente 60%. El contenido de cobre expresado como CuO es aproximadamente menor al 80% en peso, preferiblemente aproximadamente 40% hasta aproximadamente 70% en peso. Se utiliza esta convención a lo largo de toda esta patente, a menos que se indique lo contrario. Los catalizadores son generalmente homogéneos, en lugar de ser soportados por una matriz heteróloga. Los catalizadores muestran una estructura de espinela cuando se los calcina 45 aproximadamente por encima de 700°C. Aunque los catalizadores calcinados a temperaturas más bajas no muestran patrones característicos de difracción de rayos X de una espinela, y aunque tienen diferentes características, tal como los cationes superiores lixiviados, muestran sin embargo una actividad catalítica notable y selectividad en numerosas reacciones.

50 Se ha encontrado que el catalizador de Cu-Al-O producido por medio del método de la invención es comparable o favorable con respecto a los catalizadores comerciales de Cu/Cr ampliamente utilizados en numerosas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, en términos de las características más importantes de un catalizador comercial. En muchas reacciones se ha encontrado que tiene una actividad mucho mayor que los catalizadores comercialmente disponibles de Cu/Cr, y una selectividad notable. En forma extruida o de tableta, tienen volúmenes de poro grandes, que 55 exceden típicamente los 0,25 ml/g. El catalizador en polvo tiene altas tasas de filtración. Resisten el envenenamiento. Tienen baja capacidad de extracción de cationes.

60 El catalizador sólido formado como un extruido del catalizador de la presente invención se forma preferiblemente a partir de un polvo de Cu-Al-O con LOD entre el treinta y el cincuenta porciento, estando el extruido formado con y sin aglomerante o lubricante. El extruido tiene un volumen de poro aproximadamente de 0,15 ml/mg hasta aproximadamente 0,7 ml/g, preferiblemente superior a 0,3 ml/g. El extruido tiene una densidad aparente aproximadamente de 0,6 g/ml hasta aproximadamente 1,0 g/ml y un área superficial de 15 m<sup>2</sup>/g hasta 250 m<sup>2</sup>/g. El extruido preferido tiene una distribución bimodal de tamaño de poro centrada alrededor de 100 Å y alrededor de 1000 Å hasta 2000 Å.

65 Cuando se forma como una tableta, el catalizador tienen un volumen de poro aproximadamente superior a 0,25 ml/g y una densidad aparente aproximadamente de 0,8 g/ml hasta aproximadamente 1,5 g/ml.

# ES 2 329 658 T3

La actividad de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención se puede incrementar en la hidrogenólisis y en otras aplicaciones por medio de la adición de promotores tales como compuestos de Ce, Mn, Ba, Zn, Co, y Ni en cantidades menores al 50% en peso, preferiblemente menores al 25% en peso. En algunas aplicaciones el promotor es preferiblemente menor al 5% en peso, y lo más preferible entre 0,1% y 2,5% en peso. La presencia de compuestos de metal alcalino mejorará selectivamente en algunas aplicaciones.

El catalizador de Cu-Al-O de la presente invención está descrito en las reivindicaciones 1 y 2. La reacción catalítica de la presente invención está descrita en la reivindicación 19. El método para elaborar un catalizador de la presente invención está descrito en la reivindicación 26. El método para preparar un catalizador en polvo de Cu-Al-O de la presente invención está descrito en la reivindicación 27.

Con el propósito de que la solicitud sea completamente entendida se hace referencia a los dibujos acompañantes:

La Fig. 1 ilustra la difracción de rayos X del catalizador de Cu-Al-O calcinado a 600°C;

La Fig. 2 ilustra la difracción de rayos X del catalizador de Cu-Al-O calcinado a 800°C;

La Fig. 3 ilustra el análisis Termogravimétrico (TGA) de los catalizadores de Cu-Al-O en atmósfera de hidrógeno;

La Fig. 4 es una gráfica que ilustra la distribución del tamaño de partícula del catalizador de Cu-Al-O de la presente invención como una función del tiempo de precipitación;

La Fig. 5 ilustra el análisis Termogravimétrico (TGA) en hidrógeno de los catalizadores de Cu-Al-O con diferente número de lavadas.

La Fig. 6 es una gráfica que ilustra la distribución del tamaño de poro de tabletas catalizadoras que tienen diferentes densidades;

La Fig. 7 es una gráfica que ilustra el volumen de poro acumulativo y gradual de tabletas catalizadoras de 4,8 mm (3/16 de pulgada) por 4,8 mm (3/16 de pulgada);

La Fig. 8 es una gráfica que ilustra la distribución gradual del tamaño de poro de un extruido de catalizador de 1,6 mm (1/16 de pulgada);

La Fig. 9 es una gráfica que ilustra el efecto del contenido de sodio del catalizador de Cu-Al-O de la presente invención sobre la actividad del catalizador; y las letras A hasta F representan al catalizador identificado con el # 011 hasta el # 016.

La presente invención contempla un catalizador, Cu-Al-O, el método para preparar el catalizador de Cu-Al-O por medio de la precipitación conjunta del nitrato de cobre y del aluminato de sodio utilizando sosa (carbonato de sodio) como precipitante, y las aplicaciones que emplean al catalizador de Cu-Al-O. Se ilustra mejor la preparación del catalizador por medio de los siguientes ejemplos:

## *Preparación del catalizador de Cu-Al-O*

### *Ejemplo 1*

Se preparó el catalizador de Cu-Al-O de la presente invención de la siguiente manera:

Se pesan 1640 g de solución de nitrato de cobre (15,48% de cobre) y se diluye con agua desionizada hasta 2500 ml. Se pesan 815,6 g de aluminato de sodio (25% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y se diluye con agua desionizada hasta 2500 ml. Se añaden 2500 ml de agua desionizada a un tanque de 12 litros. Se pesan 318 g de carbonato de sodio (sosa) y se los disuelve en agua desionizada hasta 1500 ml. Se añaden simultáneamente una solución de nitrato de cobre y una solución de aluminato de sodio a los 2500 ml de agua desionizada. Se pueden añadir las soluciones de nitrato de cobre y de aluminato de sodio a una velocidad de 33 ml por minuto. Se añade la solución de carbonato de sodio (sosa) a la mezcla, se mantiene la suspensión a un pH constante en el rango aproximadamente entre 6,0 y 8,5, preferiblemente aproximadamente 7,4, ajustando la velocidad de la adición de la solución de sosa. Se lleva a cabo la precipitación en un rango amplio de temperaturas desde temperatura ambiente hasta 90°C o más. Típicamente se lleva a cabo la precipitación a temperatura ambiente. Se filtra la suspensión para formar una torta de filtrado. Se lava la torta del filtrado con 3000 ml de agua desionizada tres o más veces (preferiblemente cuatro). Se seca la torta del filtrado a 120°C durante la noche. Se calcina el polvo seco de Cu-Al-O a 400°C durante dos horas. Se realiza el siguiente análisis y caracterización sobre este polvo calcinado: distribución del tamaño de partícula, cationes solubles de ácido acético, área superficial, difracción de rayos X (XRD), análisis termogravimétrico (TGA) e hidrogenólisis de un ensayo de actividad de ácido graso de coco.

# ES 2 329 658 T3

## Ejemplos 2-7

Los siguientes ejemplos 2-8 fueron llevados a cabo en la misma forma que en el ejemplo 1, excepto porque el polvo seco de Cu-Al-O fue calcinado durante dos horas al aire a las temperaturas dadas a continuación:

5 Ejemplo 2 500°C

Ejemplo 3 600°C

10 Ejemplo 4 700°C

Ejemplo 5 800°C

Ejemplo 6 900°C

15 Ejemplo 7 1000°C

## Caracterización del catalizador de Cu-Al-O preparado para los ejemplos 1-7

### Ejemplo 8

#### Cationes Que Pueden Lixiviarse del Catalizador

25 Las mediciones de los cationes que pueden lixiviarse se llevan a cabo por medio de la reacción de 100 ml de ácido acético al 10% con 10 g de catalizador en polvo durante una hora con agitación continua. Se separa, se filtra y se lava la solución. Se analiza cuantitativamente el contenido de cationes en la solución.

30 La Tabla 1 siguiente ilustra al cobre (Cu) y al aluminio (Al) lixiviables en un catalizador preparado a diferentes temperaturas de calcinación. Se analizó también un catalizador comercialmente disponible de Cu/Cr.

TABLA 1

Efecto de las Temperaturas de Calcinación sobre las Propiedades de los Catalizadores de Cu-Al-O								
Ej. No.	Ident. del Catalizador	Temp. de Calcinación °C	Tamaño de Partícula μm (micrones)			% de Cu lixiviable	% de Al lixiviable	Área Superficial, m <sup>2</sup> /g
			dv, 10%	dv, 50%	dv, 90%			
Cu/Cr de Control	001		1,8	15,7	62,6	4,3	0,7 (Cr)	26
1	002	400	3,5	11,5	29,7	27	3,27	188
2	003	500	3,3	10,4	25,3	37,1	13,1	167
3	004	600	3,5	10,3	22,7	6,9	4,00	114
4	005	700	2,7	8,9	28,3	3,9	1,90	73
5	006	800	2,1	8,7	22	2,3	0,58	39
6	007	900	1,7	6,8	21,1	2,0	0,33	14
7	008	1000	1,3	5,5	26,8	0,77	0,10	7

60 Como se ilustra en la tabla anterior, si se calcina el catalizador a 400°C (Ejemplo 1), el Cu lixiviable es del 27%. El Cu lixiviable cae al <5% si se calcina el catalizador a una temperatura superior a 700°C (Ejemplos 5-7). Por lo tanto, se puede controlar el contenido de Cu lixiviable por medio de la temperatura de calcinación.

# ES 2 329 658 T3

## Ejemplo 9

### *Caracterización de los Catalizadores de Cu-Al-O por medio de Difracción de Rayos X (XRD)*

5 Las Figs. 1 y 2 son análisis por XRD de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención calcinados a diferentes temperaturas. Los resultados de los análisis por XRD ilustran que los catalizadores son caso amorfos cuando se los calcina a temperaturas por debajo de los 500°C (Ejemplos 1-2). La Fig. 1 muestra que a 600°C (Ejemplo 3), aparece el patrón de difracción correspondiente a la fase de CuO. A esta temperatura, CuO es la única fase cristalina detectada.

10 Como se muestra en la Fig. 2, cuando se incrementan las temperaturas de calcinación hasta 700° u 800°C (Ejemplos 4-5), además de la formación de CuO, aparece una nueva fase cristalina de espinela correspondiente al aluminato de cobre (CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). Comparando los datos de XRD con los resultados de la Tabla 1 y de la Tabla 17, se puede observar que la formación de CuO y CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristalinos en el catalizador de Cu-Al-O no disminuye únicamente los cationes lixiviados del catalizador, sino que incrementa también la actividad del catalizador.

## Ejemplo 10

### *Caracterización del Catalizador de Cu-Al-O por medio de Análisis Termogravimétrico (TGA)*

20 Se caracterizaron una serie de catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención preparados en laboratorio calcinados a diferentes temperaturas por medio de análisis termogravimétrico (TGA). Los experimentos de TGA fueron llevados a cabo tanto bajo atmósferas de nitrógeno como de hidrógeno. Como se estableció anteriormente la fase cristalina de la espinela del aluminato de cobre, así como la fase de óxido cúprico (CuO), aparecen a medida que se incrementan las temperaturas de calcinación por encima de los 700°C. Los resultados del TGA, como se muestra en la Fig. 3, ilustran que existen dos etapas de pérdida de peso si el catalizador fue calcinado por encima de los 700°C. La primera pérdida de peso se presentó aproximadamente entre 150°C y 200°C, dependiendo de la temperatura de calcinación. Por medio de la correlación de los resultados con los resultados de la medición de XRD, como se discutió anteriormente, la pérdida de peso en este rango de temperatura corresponde a la reducción del óxido cúprico. 30 La segunda pérdida de peso se presenta entre 350° y 400°C y corresponde a la reducción del aluminato de cobre. La segunda pérdida de peso únicamente se presenta con catalizadores calcinados a 700°C o a temperaturas más altas.

40 A medida que se incrementa la temperatura de calcinación, el porcentaje de pérdida de peso de la primera pérdida de peso (150°C a 200°C) disminuye mientras que el porcentaje de pérdida de peso de la segunda pérdida de peso (350°C a 400°C) se incrementa. Se observará que el porcentaje de pérdida de peso en cada una de las dos etapas de pérdida de peso es aproximadamente igual para el catalizador calcinado a 900° (Ejemplo 6) y 1000°C (Ejemplo 7). Esto es, el contenido de cobre del CuO y del CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> es aproximadamente igual. Las características de las huellas digitales del TGA en H<sub>2</sub>, como se ilustra en la Fig. 3, proporciona un método conveniente y confiable para identificar y cuantificar la formación de aluminato de cobre de espinela.

## Ejemplo 11

### *Tamaño de Partícula y Área Superficial*

45 La Fig. 4 ilustra el tamaño de partícula precipitado en diferentes períodos de tiempo en el Ejemplo 1. Se debe observar que el tamaño de partícula se hace mayor a medida que avanza el tiempo de precipitación durante la primera hora del procedimiento de precipitación descrito en el Ejemplo 1. El tamaño de partícula permanece constante después de la primera hora. Por lo tanto, a una temperatura, valor de pH y velocidad de agitación constantes, se puede controlar el tamaño de partícula del precipitado ajustando la concentración de la suspensión.

50 Como se ilustra en la Tabla 1 anterior, el tamaño de partícula disminuye marginalmente a medida que se incrementa la temperatura de calcinación. El tamaño de partícula, sin embargo, está dentro del rango de los catalizadores comerciales de Cu/Cr.

55 Se debe observar, sin embargo, que el área superficial se redujo en más de 25 veces dese 188 m<sup>2</sup>/g hasta 7 m<sup>2</sup>/g a medida que se incrementa la temperatura de calcinación desde 400°C (Ejemplo 1, Tabla 1) hasta 900°C (Ejemplo 6, Tabla 1) mientras que la actividad catalítica permaneció casi igual, como se explicará con más detalle más adelante. La disminución en el área superficial sin pérdida en la actividad de catalizador sugiere que la mayor parte del área superficial está en microporos y es inaccesible a las grandes moléculas de reactivo tales como ácidos grasos o ésteres.

## Ejemplo 12

### *Escalamiento hasta Ciento Catorce (114) Litros (Treinta (30) y Galones)*

65 La preparación del catalizador de Cu-Al-O, como el suministrado en el Ejemplo 1, fue escalada hasta un tanque de 30 galones. La distribución de tamaño de partícula y el área superficial son similares a la preparación en pequeña escala. La distribución del tamaño de partícula versus el tiempo de precipitación del catalizador identificado con el # 009 se ilustra a continuación en la Tabla 2.

## ES 2 329 658 T3

TABLA 2

<b>Distribución del Tamaño de Partícula de la Precipitación de 114 Litros (30 Galones) (Catalizador Identificado con el # 009)</b>			
<b>Tiempo (min)</b>	<b>D-10%</b>	<b>D-50%</b>	<b>D-90%</b>
10	3,0	8,3	19,9
20	3,3	9,1	22,8
30	3,9	9,9	23,0
40	3,9	9,5	21,2
50	4,2	10,4	23,3
60	4,1	10,4	24,9
70	4,2	10,2	24,3
83	4,1	10,2	25,3

Se comparan otras propiedades químicas y físicas de la preparación escalada de 114 l (30 galones) con la preparación de laboratorio. Para comparar los resultados, se calcinó la preparación escalada de 114 l (30 galones) en polvo a 800°C (catalizador identificado con el # 10) para los análisis de área superficial y de Cu y Al lixiviados. A continuación, en la Tabla 3, se ilustran las comparaciones.

TABLA 3

<b>Comparación de Algunas Propiedades Físicas/Químicas de los catalizadores de Cu-Al-O a partir de 114 l (30 Galones), Tanque de la Planta Piloto con la Preparación de Laboratorio</b>			
	<b>Ejemplo 12</b>	<b>Ejemplo 5</b>	<b>Ejemplo 13</b>
Escala	<b>114 l (30 galones)</b>	<b>Laboratorio</b>	<b>Planta Piloto</b>
Cu lixivable, %	1,84	2,17	1,67
Al lixivable, %	0,47	0,6	0,54
Na lixivable, ppm	377	200	50
Área Superficial, m <sup>2</sup> /g	31	35	27
LOI, (950°C)	0,95	1,95	1,0
D-10%, $\mu\text{m}$	5,5	4,1	4,3
D-50%, $\mu\text{m}$	13,9	10,3	10,7
D-90%, $\mu\text{m}$	29,8	25,1	21,8

Como se muestra en la Tabla 3, el cobre lixivable es menor del 2% y el aluminio lixivable es menor al 1%.

## Ejemplo 13

*Ensayo a Escala de Planta Piloto*

El catalizador de la presente invención fue elaborado a gran escala y se analizaron las propiedades químicas y físicas. El factor de escalado es de 190 veces el del Ejemplo 1. Los resultados analíticos del polvo elaborado a escala de planta piloto también están enlistados en la Tabla 3, más arriba. Como se muestra en la tabla 3, el catalizador calcinado a 800°C tenía distribuciones de tamaño de partícula de D-10% 4,3  $\mu\text{m}$ , D-50% 10,7  $\mu\text{m}$ , y D-90% 21,8  $\mu\text{m}$ . Estas distribuciones tienen aproximadamente los mismos valores encontrados en la preparación de laboratorio. Además, el área superficial, los cationes lixiviados y la pérdida por ignición (LOI) son similares a las preparaciones de laboratorio. El tamaño de partícula del polvo calcinado y la distribución del Ejemplo 13 son similares a los del Ejemplo 5.

## Variables de la Precipitación

Se estudiaron los efectos de la velocidad de mezcla y de la velocidad de alimentación de la bomba sobre el tamaño de partícula.

## Ejemplo 14

*Velocidad de Mezcla*

- 5 Se analizaron dos velocidades de mezcla, 410 rpm y 710 rpm. Los resultados preliminares de laboratorio, mostrados más abajo en la Tabla 4, indican que la velocidad de la mezcla no afecta dramáticamente la distribución del tamaño de partícula del precipitado. Sin embargo, una alta velocidad de mezcla, por ejemplo, 710 rpm, produce un menor tamaño de partícula.

10

TABLA 4

15

<b>Efectos de la Velocidad de Mezcla (RPM) sobre el Tamaño de Partícula de la Suspensión</b>			
<b>RPM</b>	<b>D-10%</b>	<b>D-50%</b>	<b>D-90%</b>
410	3,9	13,4	35,2
714	3,6	10,1	21,42

20

## Ejemplo 15

- 25 *Velocidad de Alimentación de la Bomba.*

30 Se estudiaron los efectos de las velocidades de alimentación de la bomba de la solución de cobre y aluminio sobre el tamaño de partícula. Los detalles de la precipitación son los mismos que en el Ejemplo 1; las diferencias en esta serie de experimentos son sus velocidades de alimentación de la bomba. Como se muestra en la Tabla 5, la velocidad a la cual se alimenta las soluciones de cobre y aluminio a la precipitación no parecen afectar el tamaño de partícula de la suspensión.

35

TABLA 5

40

<b>Efectos de la Velocidad de Alimentación de la Bomba sobre la Distribución del Tamaño de Partícula de la Suspensión</b>			
<b>Velocidad de Alimentación de la Bomba, ml/min</b>	<b>D-10%</b>	<b>D-50%</b>	<b>D-90%</b>
15,2	3,8	11,1	25,6
26,3	3,6	10,1	21,4
55	3,5	9,3	20,4
73	3,8	10,5	28,7

50

Como lo muestran los datos anteriores, el tamaño de partícula de la suspensión permanece casi constante a medida que se incrementa la velocidad de alimentación de la bomba desde 15 ml/min hasta 73 ml/min.

55

## Ejemplo 16

*Efectos del Contenido de Sodio Sobre las Propiedades del Catalizador*

60 La Tabla 6, a continuación, ilustra las propiedades químicas y físicas del catalizador de Cu-Al-O de la presente invención con diferente contenido de sodio. Los detalles de la precipitación son los mismos que en el Ejemplo 1, excepto por el lavado. Todos estos catalizadores fueron calcinados a 800°C durante 2 horas.

65

## ES 2 329 658 T3

TABLA 6

Propiedades Físico/Químicas de los Catalizadores de Cu-Al-O con Diferente Contenido de Sodio						
Catalizador identificado con el #	011	012	013	014	015	016
% de CuO	51,7	55,8	58,3	58,0	59,6	58,5
% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,8	35,4	37,3	37,9	37,5	37,37
% de Na <sub>2</sub> O	5,26	2,70	1,29	0,36	0,09	0,02
% de LOI (950°C)	3,72	3,86	2,72	1,98	2,35	1,95
Cu lixiviable, %	2,04	8,80	7,89	2,32	2,30	2,17
Al lixiviable, %	4,05	2,41	1,42	0,72	0,76	0,60
Área Superficial m <sup>2</sup> /g	24	44	48	42,7	41,5	35

Todos los catalizadores fueron preparados a partir del mismo lote. El catalizador identificado con el # 011 es un catalizador preparado sin lavado. Los catalizadores identificados con los #s 012 hasta 016 son catalizadores preparados con uno, dos, tres, cuatro y cinco lavadas respectivamente. Cada lavado utiliza 3000 ml de agua destilada. La Tabla 6 arriba muestra que el número preferido de lavadas, es decir cuatro, reduce el contenido de Na<sub>2</sub>O hasta < 1% en el catalizador.

Generalmente hablando, entre menor el contenido de sodio, menos será la capacidad de lixiviación del catión. Sin embargo, el Cu lixiviable en los catalizadores identificados con el # 011 es inesperadamente bajo, por ejemplo 2,04, al igual que el área superficial, por ejemplo 24. No existe una relación clara entre el área superficial y el contenido de sodio.

Como se estableció anteriormente, en el Ejemplo 10, se puede utilizar TGA en H<sub>2</sub> como método rápido para identificar la formación de la estructura de espinela en el catalizador de Cu-Al-O. La pérdida de peso en la región de 150° a 200°C es la reducción de CuO y la pérdida de peso en la región de 350° a 400°C corresponde a la reducción del aluminato de cobre de la espinela. Se caracterizaron una serie de cinco catalizadores de Cu-Al-O, todos calcinados a 800°C, cada uno con un contenido diferente de sodio por medio de TGA en hidrógeno. Por simplicidad, se muestran únicamente los resultados de tres de los catalizadores en la Fig. 5.

Las curvas A, B y C son los perfiles de reducción de hidrógeno de catalizadores lavados una, dos y tres veces respectivamente para remover el sodio. Como se ilustra, las curvas A, B y C tienen diferentes perfiles cuando se los calienta en hidrógeno. Como se muestra en la curva A no existe casi pérdida de peso correspondiente a la reducción del aluminato de cobre de la espinela. Además, se cambió la temperatura de reducción para el CuO por una temperatura superior. La curva B indica que la reducción del aluminato de cobre aparece aproximadamente entre 350° y 400°C y la temperatura de reducción para el CuO es menor que en la curva A. la curva C representa al catalizador lavado tres veces. La pérdida de peso de este catalizador correspondiente a la reducción del aluminato de cobre se incrementó adicionalmente y disminuyó la temperatura de reducción del CuO. Esto indica que el sodio residual en el catalizador no retarda únicamente la formación de aluminato, sino que incrementa también la temperatura de reducción del CuO.

## Ejemplo 17

## Efectos del Contenido de Óxido Cúprico (CuO) sobre la Velocidad de la Filtración

Una de las características importantes de los catalizadores en polvo es su filtrabilidad. Los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención contienen típicamente ~ 60% de CuO. Se prepararon una serie de catalizadores con diferentes cargas de CuO. Se analizó la filtrabilidad de todos los catalizadores. Los resultados iniciales indican que los tamaños de partícula del catalizador tienen una distribución más amplia a medida que se incrementa el contenido de CuO. La distribución más amplia es provocada básicamente por un incremento en el número de partículas más pequeñas. Por lo tanto, disminuye la velocidad de la filtración a medida que se amplía la distribución del tamaño de partícula.

La Tabla 7 muestra el ensayo de velocidad de filtración de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención junto con los catalizadores comercialmente disponibles de Cu/Al o Cu/Cr, # 017 y # 001. Los ensayos de velocidad de filtración fueron llevados a cabo por medio de los siguientes procedimientos: se dispersaron 15 g de catalizador en polvo en 100 ml de agua desionizada agitando durante 5 minutos. Se analizó la velocidad de la filtración bajo 18 pulgadas de vacío con papel filtro Whatman # 42 de 5,5 cm de diámetro. En la Tabla 7 se registra el tiempo cuando apareció por primera vez sólido en el embudo.

## ES 2 329 658 T3

TABLA 7

Ensayo de la Velocidad de Filtración del Catalizador de Cu-Al-O				
Catalizador #	Componente del Catalizador	CuO, %	Vacio, pulgadas	Tiempo
018	CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61%	18	2' 37"
019	CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70%	18	4' 39"
020	CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80%	18	6' 17"
017*	CuO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-82%	18,5	35'
001*	CuO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-47%	18	4' 53"

\* Catalizadores preparados comercialmente

Los resultados, como se ilustra en la Tabla 7, indican que la velocidad de filtración del catalizador de Cu-Al-O de la presente invención es comparable a la del catalizador # 001 de Cu/Cr. Más importante aún, debe observarse que el catalizador # 020 de Cu-Al-O y el # 017 comercial de Cu-Al-O tienen composición similar pero la velocidad de filtración del catalizador preparado por medio del método de la presente invención puede ser filtrado cinco (5) veces más rápido que el catalizador preparado comercialmente (# 017).

25 *Preparación de tabletas y extruidos de catalizador*

## Ejemplo 18

30 *Tabletas de Catalizador de Cu-Al-O*

Los polvos de catalizador para la formación de tabletas fueron preparados de acuerdo con el Ejemplo 1 con diferentes temperaturas de calcinación en el rango entre 300° y 800°C. Las temperaturas de calcinación y las densidades Scott de cada muestra de polvos calcinados están enlistadas a continuación en la Tabla 8.

35

TABLA 8

Propiedades de los Polvos para el Golpe de Líquido		
Polvo identificado con el #	Temperatura de Calcinación °C	Densidad Scott, g/ml
021	300	0,26
022	500	0,26
023	600	0,34
024	700	0,32
025	800	0,32

40 Se elaboraron las tabletas a partir de los polvos después de que el polvo fuera mezclado con 5% de polvo de grafito, golpeado y granulado. El polvo # 025 tenía buenas características de flujo. Las tabletas elaboradas a partir del Polvo # 025 tenían una buena apariencia general. Sin embargo, la resistencia lateral al aplastamiento era aproximadamente únicamente de 3 a 4 libras para una tableta de 1/8" por 1/8".

45 Las tabletas se pueden formar en numerosos tamaños estándar, tales como 3,2 mm (1/8") por 3,2 mm (1/8"), 4,8 mm (3/16") por 4,8 mm (3/16"), 6,35 mm (1/4"), 4,8 mm (3/16") por 6,35 mm (1/4") por 1,6 mm (1/16"), como se conoce en el arte.

50 También se elaboraron tabletas a partir del Polvo # 022. Se elaboraron cuatro muestras de tabletas de 3,2 mm (1/8") por 3,2 mm (1/8"), T-1, T-2, T-3 y T-4 con el polvo # 022 y fueron analizadas por sus propiedades físicas (Tabla 9). Los resultados de estos análisis están incluidos en la Tabla 9:

65

TABLA 9

Las Propiedades Físicas de Tabletas de 3,2 mm x 3,2 mm (1/8" x 1/8")					
	Tableta #	T-1	T-2	T-3	
5	<b>Resistencia lateral al aplastamiento, en lb</b>	26,9	14,4	12,3	15,4
10	<b>Densidad Aparente Empacada, en g/ml</b>	1,08	1,00	0,91	0,93
15	<b>Volumen del Poro, en ml/g</b>	0,39	0,43	0,49	0,45
20	<b>Peso de la Píldora, en g</b>	0,046	0,044	0,039	0,048
	<b>Longitud, en pulgadas</b>	0,130	0,132	0,131	0,151
	<b>Diámetro, en pulgadas</b>	0,125	0,125	0,125	0,125
	<b>Densidad de la Píldora, en g/ml</b>	1,77	1,69	1,50	1,85
	<b>Densidad Scott de la Píldora Alimentada, en g/ml</b>	0,529	0,529	0,529	0,494
	<b>Polvo de Grafito</b>	5%	5%	5%	2%

Cabe señalar que la resistencia lateral al aplastamiento fue relativamente alta, por ejemplo de 5,576 kg (12,3 lb) hasta 12,208 kg (26,9 lb) mientras que la densidad aparente es relativamente baja, por ejemplo de 0,91 g/ml a 1,08 g/ml.

#### Ejemplo 19

##### *Efectos de la Densidad de la Tableta sobre la Distribución del Tamaño de Poro*

Se investigó la relación entre la densidad aparente y la resistencia al aplastamiento. El éxito fue obtener una resistencia aceptable al aplastamiento con una menor densidad aparente. Además, se investigó el efecto de la densidad de la tableta sobre la distribución del tamaño de poro.

En la Fig. 6 se muestra la distribución del tamaño de poro con Hg de la Tableta T-1 y de la Tableta T-3. Es claro a partir de la Fig. 6 que la densidad de la tableta tiene un efecto fuerte sobre la distribución del tamaño de poro en el rango de 900 Å hasta 1100 Å. La diferencia en el volumen total de poro entre la Tableta T-1 y la Tableta T-3 se debe a la diferencia en el volumen de poro en esta región (900 Å a 1100 Å). No existe un efecto obvio de la densidad de la tableta sobre el tamaño de poro menor a 900 Å.

#### Ejemplo 20

##### *Efectos de Diferentes Tamaños de Tableta sobre las Propiedades Físicas*

Se elaboraron dos tabletas de diferente tamaño a partir del catalizador en polvo identificado con el # 023. Como se muestra en la Tabla 8, se calcinaron los catalizadores identificados con el # 023 a 600°C y tenían una densidad Scott de 0,34 g/ml. Las tabletas recibieron números de identificación como catalizadores de T-5 y T-6. Las propiedades físicas de las tabletas se ilustran en la Tabla 10.

TABLA 10

Algunas de las Propiedades Físicas de los Diferentes Tamaños de Tableta		
Tableta identificada con el #	T-5	T-6
Tamaño de la Tableta, mm x mm (pulgada x pulgada)	4,8 mm x 4,8 mm (3/16 x 3/16)	4,8 mm x 3,2 mm (3/16 x 1/8)
Longitud, en pulgadas	0,194	0,134
Diámetro, en pulgadas	0,189	0,190
Peso, en g	0,144	0,109
Densidad de la Píldora, en g/ml	1,60	1,73
Resistencia Lateral al Aplastamiento, en kg (lb)	10,716 (23,7)	14,418 (31,7)
Densidad Aparente, en g/ml	0,989	1,13
Volumen del Poro, en ml/g	0,41	0,34

## ES 2 329 658 T3

Como se puede apreciar en la Tabla 10, las tabletas tienen una buena resistencia lateral al aplastamiento ( $> 9,7$  kg) ( $> 20$  lb) mientras que la densidad aparente (B. D.) permanece relativamente baja, 0,989 g/ml y 1,13 g/ml y el volumen de poro ( $> 0,34$  ml/g) permanece relativamente alto.

5

### Ejemplo 21

#### *Efecto de la Densidad de la Tableta sobre las Propiedades Físicas de la Tableta*

10 Se estudió el efecto de la densidad de la tableta sobre otras propiedades físicas en tabletas de 3,2 mm (1/8 de pulgada) por 3,2 mm (1/8 de pulgada). Toda la alimentación para las tabletas se hizo a partir del mismo lote de polvo de catalizador. Se calcinó el polvo a 600°C durante 4 horas. Se elaboraron dos grupos de tabletas, teniendo cada grupo un diferente contenido de grafito. El primer grupo con un contenido de tabletas de catalizador identificadas como #s T-7, T-8 y T-9 con un contenido de 2% de grafito. El segundo grupo con un contenido de tabletas de catalizador 15 identificadas como #s T-10, T-11 y T-12 con un contenido de 1% de grafito. La Tabla 11 ilustra algunas de las propiedades físicas de las tabletas.

20

TABLA 11

Algunas de las Propiedades Físicas de las Tabletas						
Catalizador identificado con el #	Contenido de Grafito %	Densidad de la Tableta g/ml	Densidad Aparente empacada g/ml	Resistencia al Aplastamiento kg (lb)	Vol. del Poro, ml/g (Hg)	Tamaño, L x D mm x mm (pulgada x pulgada)
T-7	2	1,72	0,97	6,082 (13,4)	0,374	3,277 x 3,175 (0,129 x 0,125)
T-8	2	1,83	1,09	9,666 (21,3)	0,337	3,327 x 3,175 (0,131 x 0,125)
T-9	2	1,98	1,23	16,618 (36,6)	0,239	3,302 x 3,200 (0,130 x 0,126)
T-10	1	1,60	0,97	5,126 (11,3)	0,390	3,277 x 3,175 (0,129 x 0,125)
T-11	1	1,75	1,08	9,432 (20,8)	0,328	3,302 x 3,200 (0,130 x 0,126)
T-12	1	2,01	1,23	19,954 (43,9)	0,258	3,302 x 3,200 (0,130 x 0,126)

50 Como se observa, la resistencia al aplastamiento se incrementa dramáticamente con la densidad de la tableta. Ya que existe una correlación entre la resistencia al aplastamiento y la densidad de la tableta, y si todos los otros factores se mantienen iguales, se puede alcanzar la resistencia objetivo al aplastamiento seleccionando la densidad apropiada de la tableta. Se puede observar a partir de la Tabla 12 que se puede obtener el volumen objetivo de poro controlando la densidad de la tableta.

55 Además, se elaboraron cuatro tabletas de densidades diferentes de 4,8 mm (3/16") por 4,8 mm (3/16"). Estas cuatro tabletas fueron designadas con los #s de identificación T-13, T-14, T-15 y T-16.

Las propiedades físicas de las cuatro tabletas se muestran en la Tabla 12.

60

65

# ES 2 329 658 T3

TABLA 12

<b>Propiedades Físicas de Tabletas de Cu-Al-O de 4,8 mm x 4,8 mm (3/16" x 3/16")</b>							
Tableta identificada con el #	Grafito %	Longitud mm (pulgada)	Diámetro mm (pulgada)	Densidad de la Pildora g/ml	Densidad Aparente g/ml	Resistencia al Aplastamiento Kg (lb)	Volumen del Poro (Hg) ml/g
T-13	2	4,420 (0,174)	4,8 (0,189)	1,43	0,84	9,025 (19,9)	0,43
T-14	2	4,369 (0,172)	4,826 (0,190)	1,60	0,91	13,6 (30,0)	0,37
T-15	5	4,369 (0,172)	4,826 (0,190)	1,33	0,81	7,350 (16,2)	0,48
T-16	5	4,369 (0,172)	4,826 (0,190)	1,46	0,88	12,155 (26,9)	0,39

Como se ilustra mejor en la Fig. 7, la densidad del catalizador únicamente afecta el volumen del macroporo, es decir, el diámetro del poro desde 0,07  $\mu\text{m}$  (micras) hasta 0,3  $\mu\text{m}$  (micras) (700  $\text{\AA}$  hasta 3000  $\text{\AA}$ ), son casi efecto sobre tamaños de poro menores a 0,02  $\mu\text{m}$  (micras) (200  $\text{\AA}$ ).

## Ejemplo 22

### Catalizador Extruido de Cu-Al-O

Se prepararon una serie de extruidos de Cu-Al-O de 1,6 mm (1/16 de pulgada) a partir de diferentes suministros de polvo. Las LOI (Pérdidas por Secado) de estos suministros de polvo están entre 35% y 42,5%. Se secaron los extruidos a 120°C durante la noche seguido por calcinación a 500°C durante 3 horas. Las propiedades físicas básicas de las muestras están enlistadas en la Tabla 13.

TABLA 13

<b>Propiedades Físicas y Químicas de Extruido de Cu-Al-O de 1,6 mm (1/16")</b>	
Resistencia al Aplastamiento, en kg (lb)	2,452 (5,4)
CuO, en %	54,75
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , en %	42,10
Na, en %	0,07
Desgaste, 0,595 nm (30 mallas)	2,1%
Volumen de Poro por Hg, en ml/g	0,48
BET, m <sup>2</sup> /g	138
LOI, en %	3,38
Densidad Aparente, en g/ml	0,68
Resistencia al Aplastamiento a Granel, @, 2.013 MPa (150 psig), 30 min	0,35%

Normalmente los ácidos monovalentes, tales como HCl, HNO<sub>3</sub>, ácido acético o ácido fórmico son utilizados para controlar la reología. Se prefieren los ácidos orgánicos debido a que no se presente corrosión por cloruro y no hay emisión de NO<sub>x</sub> cuando se descompone el ácido.

# ES 2 329 658 T3

En esta invención, se prepararon las muestras de extruido sin utilizar ningún aglomerante o peptizante. Se prepararon las muestras directamente a partir de polvo seco con una LOI = 40%. Después de calcinación a 500°C, la resistencia promedio al aplastamiento está por encima de 5 lb. El volumen de poro del extruido final y el tamaño de poro se pueden controlar por medio de un período de amasado. Como se muestra en la Fig. 8, la muestra preparada tiene una distribución bimodal del tamaño de poro centrada aproximadamente en 100 Å y 1.500 Å y tiene un volumen de poro y una distribución de tamaño de poro similar a la forma de la tableta de 3,2 mm (1/8 de pulgada).

## Ejemplos 24-28

### 10 *Hidrogenólisis del Ácido Graso de Coco (CFA)*

Los siguientes Ejemplos, 24-30, describen la solicitud de catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención a la hidrogenólisis del ácido graso de coco.

#### 15 Ejemplo 24

##### *Efectos de la Temperatura de Calcinación*

20 La Tabla 16 ilustra la actividad catalítica de diferentes catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención calcinados a diferentes temperaturas. El catalizador identificado con el # 001 es el catalizador estándar comercialmente disponible de Cu/Cr.

25 Las muestras de catalizador preparadas a partir del Ejemplos 1 hasta el Ejemplo 7 son analizadas por la actividad y selectividad de la hidrogenólisis de ácido graso de coco hasta alcohol graso.

TABLA 16

Efectos de las Temperaturas de Calcinación sobre la Actividad de los Catalizadores de Cu-Al-O				
Ejemplo Número	Catalizador Identificado con el #	Temperatura de Calcinación °C	Actividad Relativa**	Selectividad*** %
Cu/Cr Estándar	001	440	100	0,11 - 0,18
1	002	400	155	0,13
2	003	500	198	
3	004	600	152	
4	005	700	151	0,17
5	006	800	177	0,11
6	007	900	127	0,12
7	008	1000	62	0,25

\* Todos los catalizadores fueron calcinados al aire

\*\* La actividad relativa por medio de la relación de la constante de velocidad del catalizador con aquella del catalizador estándar de Cu/Cr. Las constantes de velocidad se miden en el período de reacción de 5 minutos a 120 minutos con la presunción de 90% de conversión bajo las condiciones de equilibrio.

\*\*\* La selectividad se define como el porcentaje en peso de dodecano quedando 1,5% de éster en el reactor.

60 Como se muestra en la Tabla 16, la actividad catalítica en la hidrogenólisis de ácidos grasos de coco mejoró cuando los catalizadores fueron calcinados a temperaturas más altas. Si la temperatura de calcinación excede los 800°C, el catalizador comienza a perder actividad. Esto aparentemente es debido a la descomposición del óxido cúprico y la estructura de espinela del CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en el catalizador. Se apreciará que el CuO es inestable a temperaturas mayores a 800°C y se descompone en Cu<sub>2</sub>O y O<sub>2</sub>. Se observó un fenómeno similar para el CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. En una atmósfera de Ar y a 870°C, tiene lugar la siguiente reacción:



Es interesante observar que el catalizador identificado con el # 003, que fue calcinado a 500°C, tenía una actividad relativa del 198% para la hidrogenólisis del ácido graso de coco comparado con el estándar, catalizador identificado con el # 001. Como se observa, existen dos rangos de temperatura de calcinación correspondientes a una mayor actividad catalítica. La actividad catalítica más alta del catalizador calcinado a 500°C, Ejemplo # 2 puede ser explicada. El 5 Ejemplo # 2 (catalizador identificado con el # 003), como se muestra en la tabla 1, tuvo un porcentaje más alto de cobre lixiviante. La actividad inusualmente alta de ese catalizador puede ser debida al cobre soluble en la suspensión de la reacción. Se observa además a partir de la Tabla 16 que se maximizó la actividad del catalizador cuando el catalizador fue calcinado aproximadamente a 800°C y disminuyó a medida que se incrementaba la temperatura más allá de 800°C.

10

Una de las preocupaciones de la hidrogenólisis del ácido graso de coco es la selectividad. La Tabla 16 muestra que cuando el catalizador de Cu-Al-O de esta invención se calcina entre 400°C y 800°C, la selectividad para esta reacción es igual o mejor que la del catalizador estándar comercial de Cu/Cr.

15 Ejemplo 25

*Efectos de los Promotores del Catalizador*

20 Se analizó el óxido de cerio ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ) como un promotor para el catalizador de Cu-Al-O. La Tabla 17 muestra la actividad catalítica de una serie de catalizadores con diferentes cantidades dopantes de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . Debe observarse que la selectividad del catalizador de Cu-Al-O para hidrogenólisis del ácido graso de coco se expresa como dodecano elaborado con el 1,5% del éster restante.

25 TABLA 17

Efectos del $\text{Ce}_2\text{O}_3$ sobre la Actividad Catalítica y la Selectividad del Cu-Al-O					
Catalizador identificado con el # *	% de $\text{Ce}_2\text{O}_3$	Temperatura de Calcinación °C **	Área Superficial $\text{m}^2/\text{g}$	Actividad Relativa ***	% de Selectividad ***
001	0	440	26	100	0,12 - 0,23
005	0	700	73	151	0,17
026	10	700	50	159	0,11
027	5	700	51	165	0,11
028	2,5	700	55	164	0,09
029	2,5	700	55	172	0,11

\* Los catalizadores números 026, 027 y 028 fueron preparados por medio del método de impregnación. El catalizador # 6 fue preparado por medio del método de coprecipitación.

\*\* Todos los catalizadores fueron calcinados al aire.

\*\*\* El método de cálculo es el mismo mostrado en la Tabla 16.

50 La Tabla 17 muestra que el  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  es un promotor de actividad y de selectividad para la hidrogenólisis del ácido graso/éster cuando se lo utiliza con el catalizador de Cu-Al-O en esta invención. Además, parece a partir de los datos que un 2,5% del catalizador dopado con  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  produce una mejor actividad y selectividad que un 10% de  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ . MnO, BaO y Ni que promovieron a los catalizadores de Cu-Al-O en esta invención tienen efectos similares sobre la actividad y selectividad del catalizador.

55

Ejemplo 26

*Efecto del Contenido de Óxido Cúprico del Catalizador de Cu-Al-O sobre la Actividad de la Hidrogenólisis*

60 Se analizaron una serie de catalizadores con diferente contenido de óxido cúprico (CuO) para la hidrogenólisis del ácido graso de coco. Se muestran los resultados en la Tabla 18.

65 El catalizador identificado con el # 031 produce la actividad más alta, 177% del catalizador estándar # 001 de Cu/Cr. A medida que el contenido de CuO se incrementa, cae la actividad para la conversión del CFA. Sin embargo, la Tabla 18 muestra que un contenido de CuO del 40% al 80% en los catalizadores de Cu-Al-O en esta invención exhibe una actividad igual o superior (Catalizador identificado con el # 033) a la del catalizador identificado con el # 001, el catalizador estándar de Cu/Cr.

TABLA 18

Efectos del Contenido de CuO sobre la Actividad del CFA			
Catalizador identificado con el #	Componente del Catalizador	CuO, % Libre de LOI	Actividad del CFA, % de E-118
030	CuO, CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	41	159
031	CuO, CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	61	177
032	CuO, CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	70	126
033	CuO, CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	80	98
001	CuO, CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	~47	100

Ejemplo 27

*Efectos el Contenido de Sodio del Catalizador de Cu-Al-O sobre la Hidrogenólisis*

La Tabla 19, más abajo, muestra las propiedades químicas y físicas de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención que tienen diferentes contenidos de sodio. Todos los catalizadores fueron preparados a partir del mismo lote. Sin embargo, el contenido de sodio varió debido a la cantidad de lavadas. Como se estableció anteriormente con referencia a la Tabla 3, el lavado apropiado, es decir, cuatro lavadas pueden reducir el contenido de sodio hasta < 1%.

El catalizador # 011 no fue lavado. Los catalizadores # 012, # 013, # 014, # 015 y # 016 fueron sometidos a 1, 2, 3, 4 y 5 lavadas, respectivamente. Cada lavada utiliza el mismo volumen de agua desionizada.

TABLA 19

Propiedades Físicas/Químicas y Actividad de Hidrogenólisis del CFA de Catalizadores de Cu-Al-O con Diferente Contenido de Sodio						
Catalizador identificado con el #	011	012	013	014	015	016
Actividad del CFA de E-118, %	11	22	69	138	158	175
% de CuO	51,7	55,8	58,3	58,0	59,6	58,2
% de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32,8	35,4	37,3	37,9	37,5	37,37
% de Na <sub>2</sub> O	5,26	2,79	1,29	0,36	0,09	0,02
% de LOI (950°C)	3,72	3,86	2,72	1,98	2,35	1,95
% de Cu Lixiviable	2,04	8,80	7,89	2,32	2,30	2,17
% de Al Lixiviable	4,05	2,41	1,42	0,72	0,76	0,60
Área Superficial, m <sup>2</sup> /g	24	44	48	43	42	35

Generalmente, como se indica para las muestras lavadas, entre menor el contenido de sodio, menos cationes lixiviados (Cu y Al). El área superficial y el cobre lixiviado en la muestra no lavada son inesperadamente bajos. Existe, sin embargo, una relación entre el bajo contenido de sodio y la actividad sobre la hidrogenólisis del ácido graso de coco, como se ilustra mejor en la Fig. 9. Entre menor el contenido de sodio, mejor la actividad catalítica. Un contenido de óxido de sodio menor al 0,5% produce una actividad catalítica óptima para esta aplicación particular.

Ejemplo 28

*Efecto de La Reducción de Catalizador sobre la Hidrogenólisis de Ácido Graso de Coco*

Como se mostró anteriormente en la Tabla 16, los análisis de la actividad catalítica indicaron que el catalizador calcinado a 1000°C (catalizador identificado con el # 008) había reducido la actividad catalítica. Originalmente se asumió que la menor actividad era debida a la dificultad en lograr la reducción del catalizador a esa temperatura. Para determinar si una reducción adicional mejoraría la actividad del catalizador, se redujo más al catalizador identificado con el # 008 durante una hora adicional a 300°C e hidrógeno a 4400 psi. Se muestran los resultados en la Tabla 20.

TABLA 20

<b>Efectos de la Reducción sobre la Actividad de Hidrogenólisis del Catalizador Identificado con el # 008</b>			
Condición para la Reducción del Catalizador	Actividad, % del Catalizador Estándar de Cu/Cr Identificado con el #	Velocidad de Formación del Dodecano, K* 1.000	% de Dodecano con el 1,5% del éster restante
H <sub>2</sub> a 4.426 MPa (500 Psig), calentado desde temperatura ambiente hasta 300°C; la presión final fue de 6.702 MPa (830 Psig)	62	2,9	0,25
lo anterior + mantener a 300°C y 4.00 Psig durante una hora	32	6,7	1,26

Como se puede observar, la mayor reducción no incrementó la actividad pero disminuyó dramáticamente la actividad y selectividad para este catalizador calcinado a alta temperatura (1000°C). Este catalizador de Cu-Al-O de la presente invención no tiene los problemas ambientales asociados con los catalizadores convencionales de cobre que contienen cromo.

Además, se apreciará que los nuevos catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención se pueden emplear en una gran cantidad de aplicaciones no específicamente discutidas aquí. Por ejemplo, el catalizador de Cu-Al-O puede ser sustituido por los catalizadores del estado del arte descritos anteriormente. A manera de un ejemplo particular, el catalizador de Cu-Al-O de la presente invención se puede utilizar en las aplicaciones de hidrogenación divulgadas en la Patente Estadounidense No. 5.243.095 de Roberts y colaboradores. Estas reacciones incluyen, reacciones de hidrogenación; hidrogenación de aldehídos; hidrogenación de amidas; hidrogenación de ácidos grasos a través de esterificación e hidrogenólisis; hidrogenación de nitrilos; hidrogenación de cetonas; hidrogenación de furfural; hidrogenación de ésteres; hidrogenación de monóxido de carbono hasta metanol.

#### Referencias citadas en la descripción

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

#### Documentos de patente citados en la descripción

- US 2091800 A, H. Adkins, R. Connor, y K. Folkers [0003]
- US 3935128 A, Fein [0005]
- US 4982020 A, Carduck [0005]
- US 4450245 A, Adair [0005]
- US 5418201 A, Roberts [0008] [0012]
- US 5243095 A, Roberts [0008] [0097]
- US 4252689 A, Bunji Miya [0009]
- US 4278567 A, Bunji Miya [0009]
- US 4551444 A, Fan-Nan Lin [0009]
- US 4977123 A, Maria Flytzani Stephanopoulos [0011]

# ES 2 329 658 T3

- US 3865753 A, Broecker [0011]
- US 4386018 A [0014]

## 5 Literatura citada en la descripción que no es de patente:

- C. W. Glankler. Nitrogen Derivatives (Secondary and Tertiary Amines, Quarternary Salts, Diamines, Imidazolines). *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, November 1979, vol. 56, 802A-805A [0010]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**REIVINDICACIONES**

5 1. El uso de un catalizador sólido de Cu-Al-O que contiene una tableta que está formada con 0 a 8% de grafito en polvo sustancialmente libre cromo, incluyendo el catalizador una tableta que tiene un volumen de poro de 0,2 ml/g a 0,6 ml/g y una densidad aparente de 0,7 g/ml a 1,5 g/ml, teniendo el catalizador sólido una distribución bimodal de tamaño de poro centrada alrededor de 100 Å y entre 500 Å y 2000 Å y teniendo un área superficial de 20 m<sup>2</sup>/g hasta 200 m<sup>2</sup>/g, teniendo el catalizador un contenido calculado de alúmina del 30% al 60% en peso, el contenido calculado de CuO es de 70% a 40% en peso, teniendo el catalizador un promotor que está presente en una cantidad no superior al 25% en peso del catalizador y siendo escogido del grupo que consiste de sales y óxidos de Ce, Mn, Ba, y Ni

10 en una reacción catalítica escogida del grupo que consiste de hidrogenólisis de ácido graso de coco, hidrogenólisis de metil laurato, hidrogenación de una amida, hidrogenación de un ácido graso a través de esterificación e hidrogenólisis.

15 2. El uso de la reivindicación 1 en donde al menos una parte del contenido de alúmina y una parte del contenido de CuO son CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> en una estructura cristalina de espinela.

20 3. El uso de la reivindicación 1 en donde el contenido calculado de CuO es de 61 ± 10%.

25 4. El uso de la reivindicación 1, en donde el catalizador tiene menos de un 5% de iones cobre lixiviados.

5. El uso de las reivindicaciones 1-4 que tienen un área superficial de 15 a 250 m<sup>2</sup>/g.

25 6. El uso de la reivindicación 5 que tienen un área superficial de 15 a 100 m<sup>2</sup>/g.

30 7. El uso de la reivindicación 1 que tiene la fórmula nCuO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en donde n está entre 0,14 y 5,13.

8. El uso de la reivindicación 1 en donde el catalizador es una tableta formada con 0-8% de lubricante.

35 9. El uso de la reivindicación 1 en donde el catalizador es un extruido calcinado de un polvo de Cu-Al-O.

10. El uso de las reivindicaciones 1 - 9 en donde el catalizador tiene un volumen de poro de 0,15 ml/g hasta 0,6 ml/g.

35 11. El uso de las reivindicaciones 1 - 10 en donde el catalizador tiene una densidad aparente de 0,7 g/ml hasta 1,5 g/ml.

40 12. El uso de la reivindicación 1 en donde el catalizador es elaborado a partir de un polvo que tiene una composición homogénea a granel, consistiendo el catalizador esencialmente de óxidos de cobre y de aluminio, teniendo el catalizador menos del 10% de iones de cobre lixiviados.

45

50

55

60

65

CATALIZADOR DE Cu-Al-O CALCINADO A 600°C

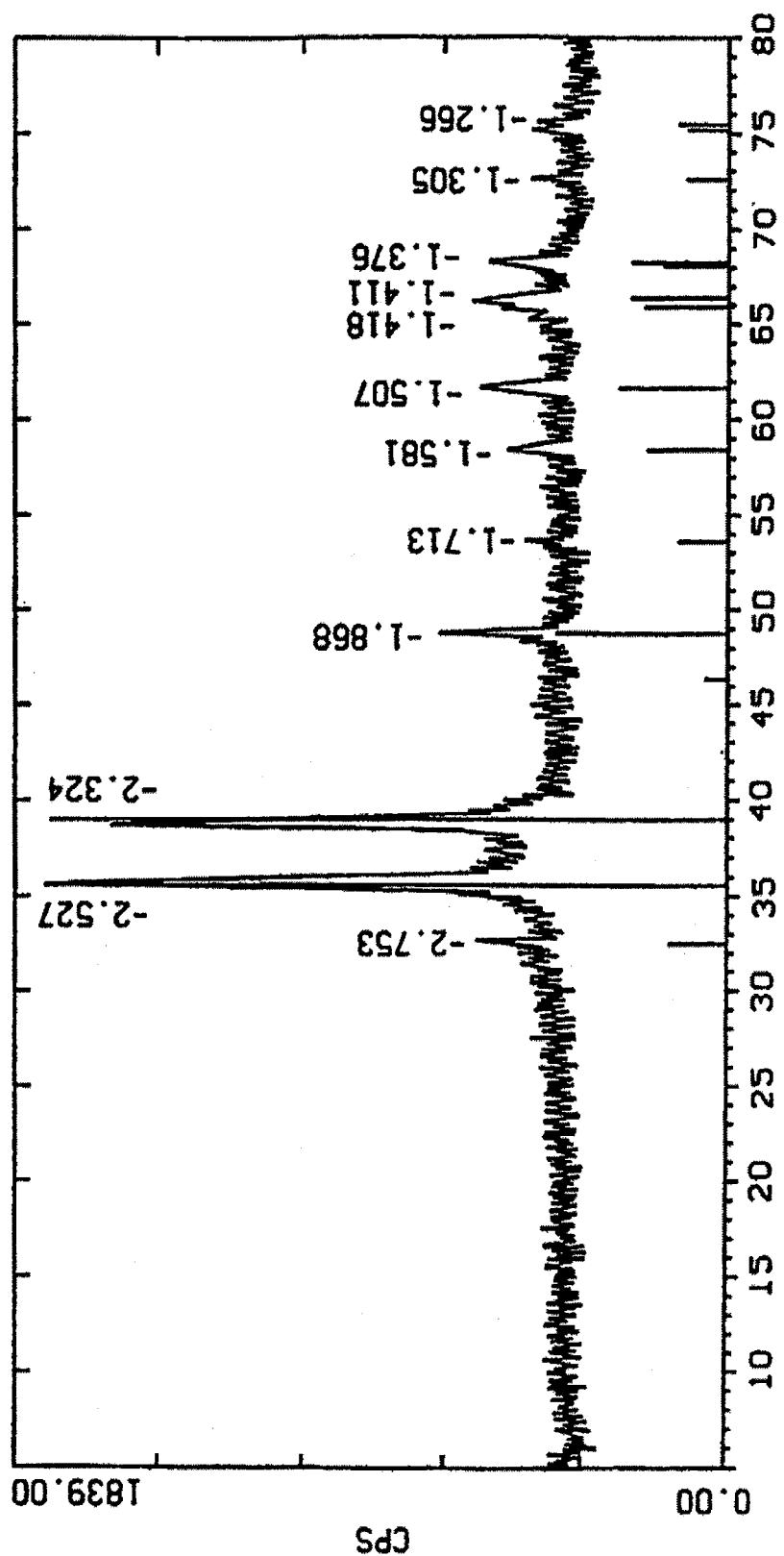


FIG. 1

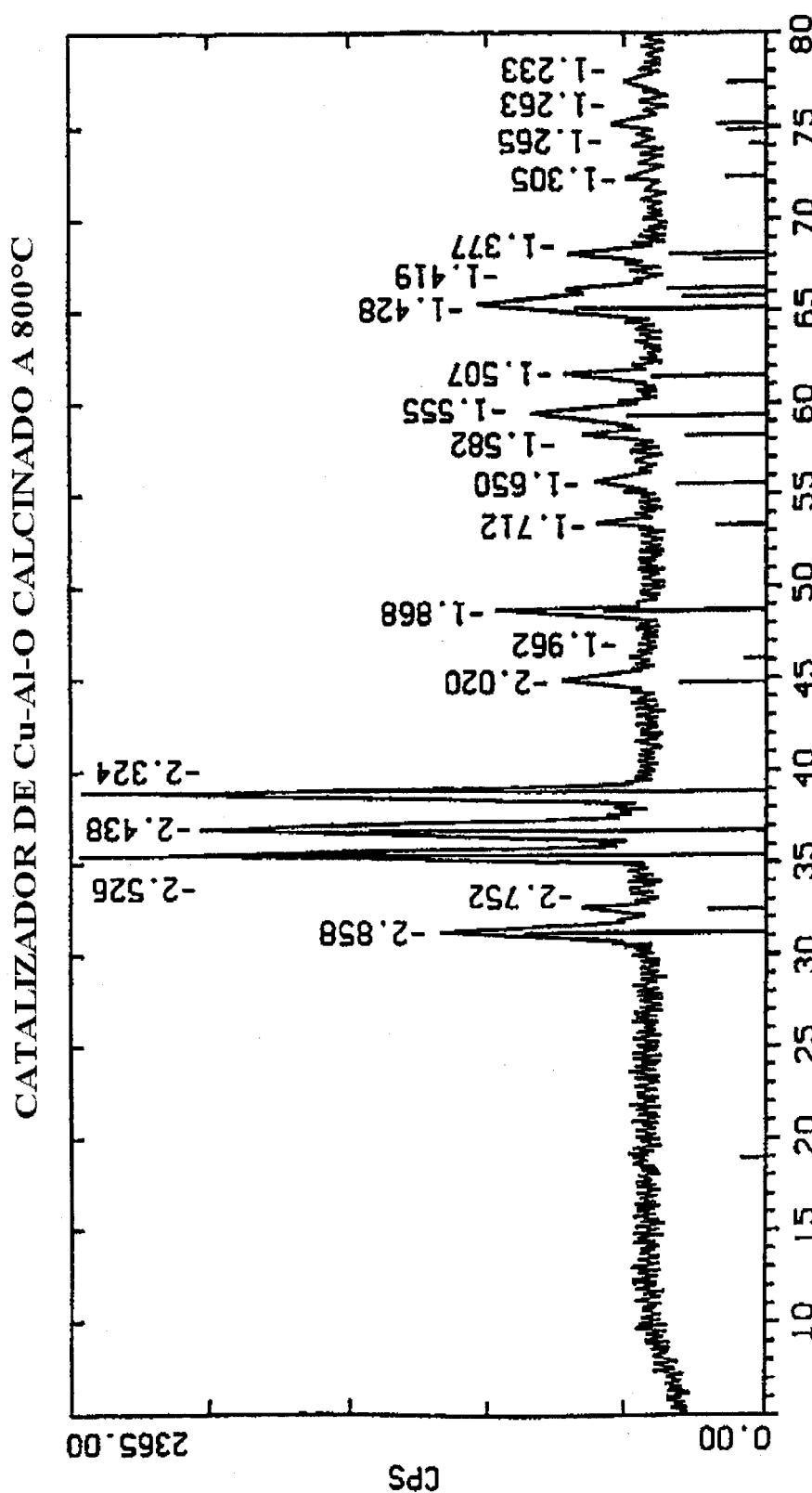


FIG. 2

ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) DE LOS  
CATALIZADORES DE Cu-Al-O EN ATMÓSFERA DE HIDRÓGENO

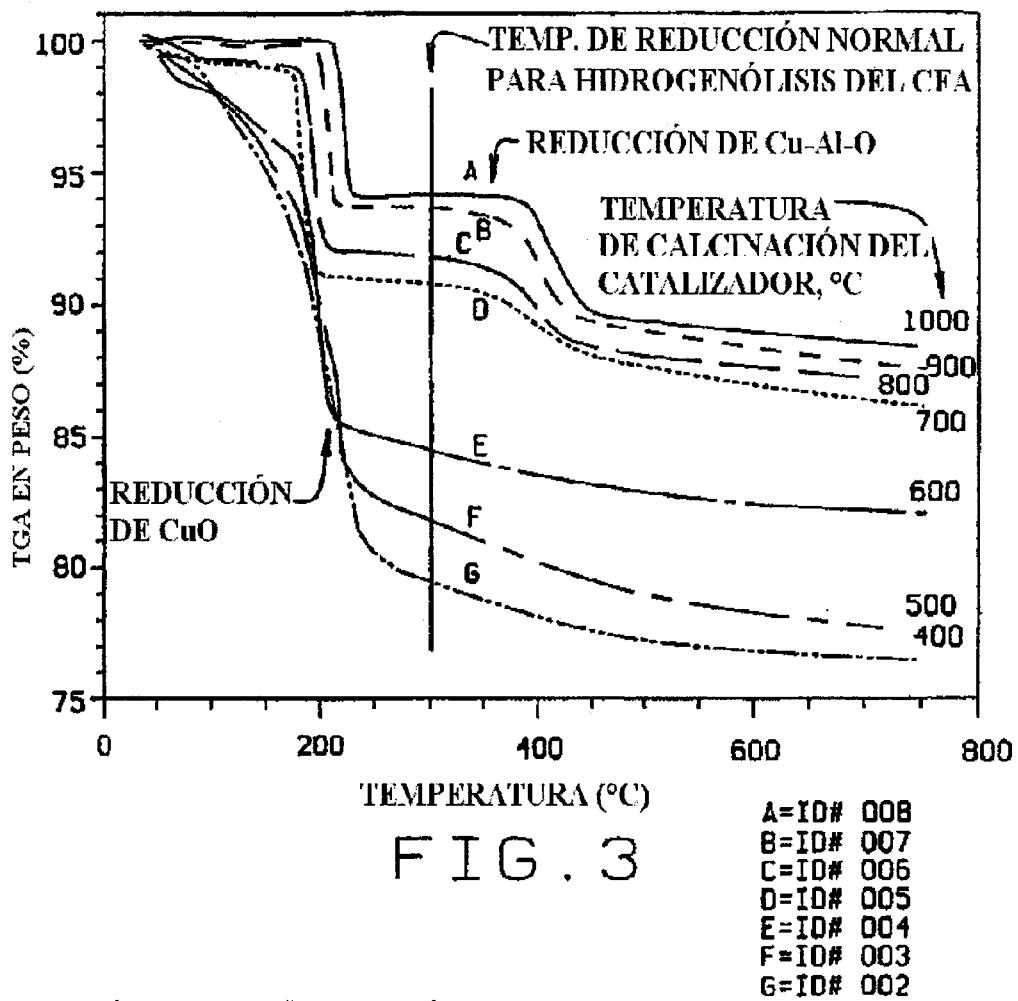


FIG. 3

DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA DEL CATALIZADOR DE  
Cu-Al-O COMO FUNCIÓN DEL TIEMPO DE PRECIPITACIÓN

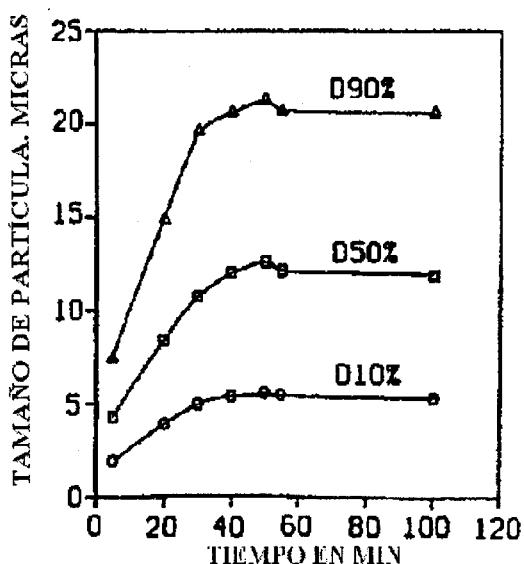
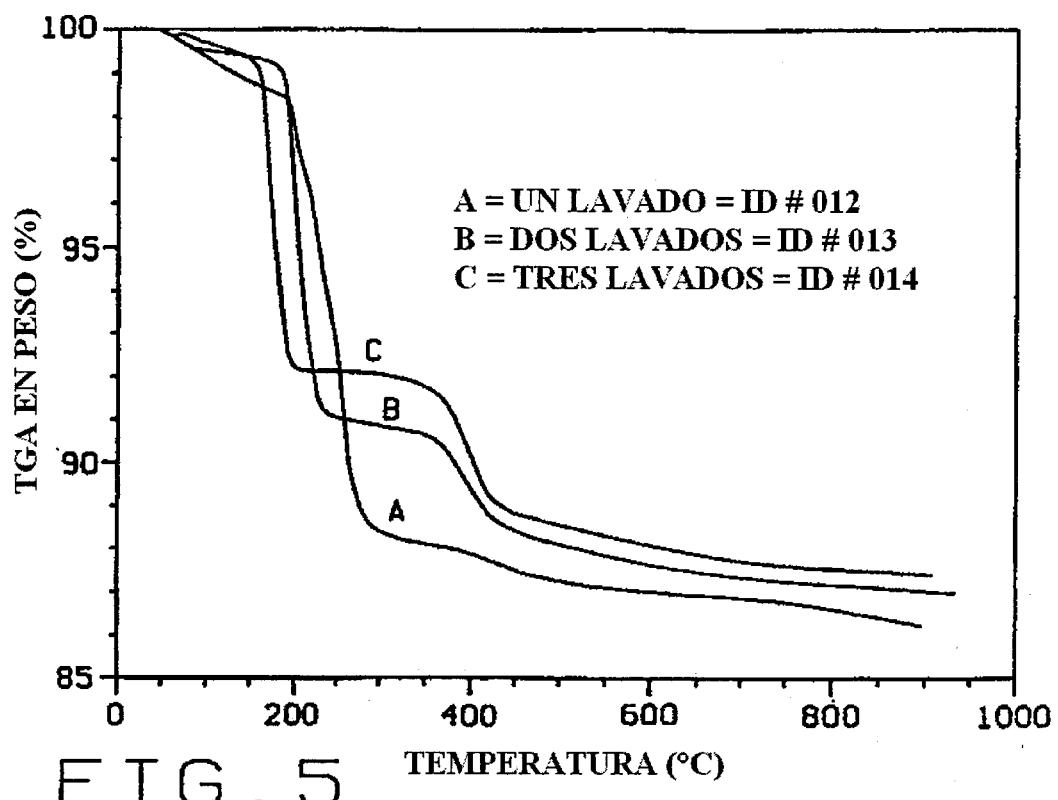
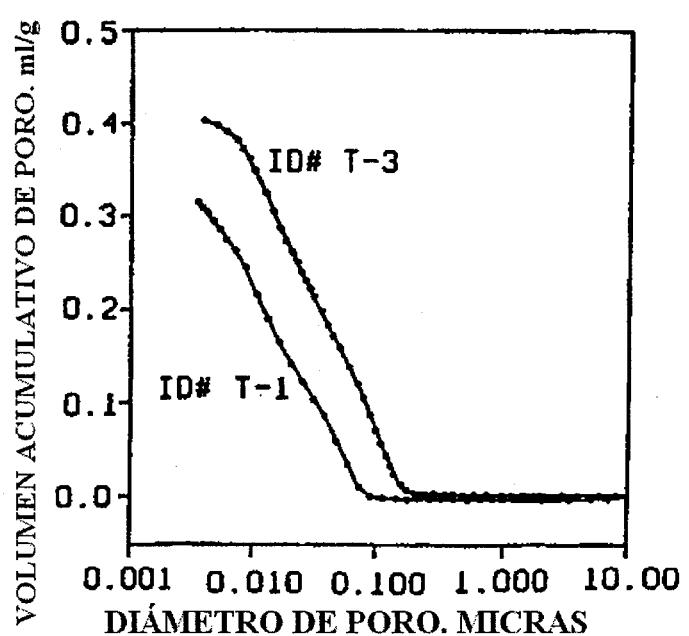


FIG. 4

TGA EN HIDRÓGENO DE LOS CATALIZADORES DE Cu-Al-O  
CON DIFERENTES PERÍODOS DE LAVADO



DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO CON Hg



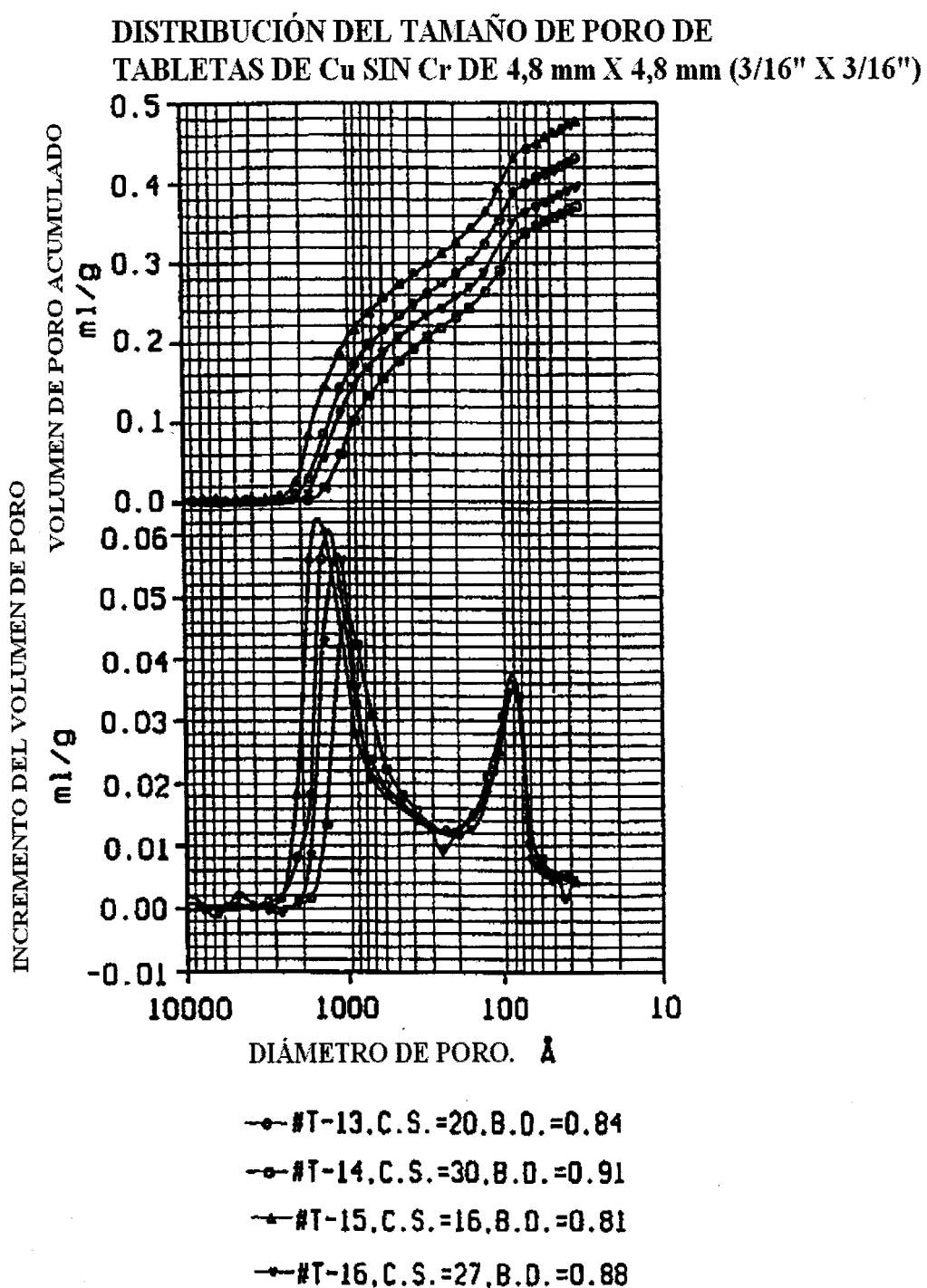


FIG. 7

