

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 319**

51 Int. Cl.:

B01J 23/72 (2006.01)

C07C 209/60 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.03.1997** **E 97917586 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **07.01.1999** **EP 0888185**

54 Título: **Preparación de catalizadores de Cu/Al**

30 Prioridad:

21.03.1996 US 13824 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

11.02.2013

73 Titular/es:

BASF CATALYSTS LLC (100.0%)
100 Campus Drive
Florham Park, NJ 07932, US

72 Inventor/es:

CHEN, JIANPING

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 395 319 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).

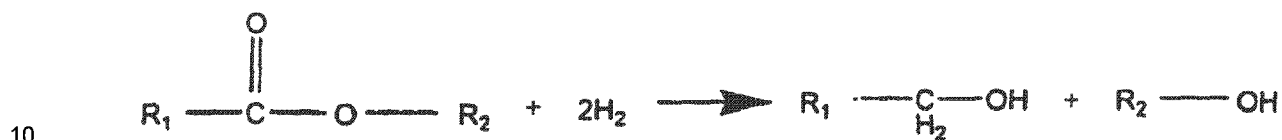
DESCRIPCIÓN

Preparación de catalizadores de Cu/Al

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere en general a un método para preparar compuestos catalizadores.

- 5 Los catalizadores comerciales para hidrogenolisis de grupos carbonilo en compuestos orgánicos han estado dominados por el catalizador de Adkins desde los años 1930 (H. Adkins, R. Connor, y K. Folkers patente de los EE. UU. nº 2.091.800 (1931)). El catalizador de Adkins es una mezcla compleja de, principalmente, óxido de cobre y cromito de cobre. El catalizador se usa en reacciones de hidrogenolisis, por ejemplo la hidrogenolisis catalítica de un éster a alcoholes, ilustrada de forma general por la reacción siguiente:



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

- 15 Los catalizadores de Cu/Cr presentan una extensa aplicación comercial e industrial en procedimientos diversos tales como hidrogenación de aldehídos en el acabado de oxoalcoholes, hidratación de acrilonitrilo, hidrogenolisis de ácidos grasos, hidrogenolisis de ésteres de metilo, aminación reductora, y una miríada de otras reacciones de hidrogenación y oxidación tales como las que se enumeran más adelante. La patente de los EE.UU. nº 3.935.128, de Fein *et al.*, proporciona un procedimiento para producir un catalizador de cromito de cobre. La patente de los EE.UU. nº 4.982.020, de Carduck *et al.*, describe un procedimiento para la hidrogenación directa de aceites de glicéridos en el
20 que la reacción se realiza sobre un catalizador que contiene cobre, cromo, bario y/u otros metales de transición en forma de óxidos que, tras calcinación, forman la masa catalizadora. La patente de los EE.UU. nº 4.450.245 de Adair *et al.*, proporciona un soporte catalizador en el que el catalizador se usa en la oxidación a baja temperatura de monóxido de carbono, otra importante aplicación de tales catalizadores.

- 25 Se espera, sin embargo, que aspectos medioambientales que implican la eliminación de los catalizadores que contienen cromo, acaben por eliminar su uso en muchos países. Adicionalmente, la actividad catalítica es uno de los factores más importantes que determinan la actuación de un catalizador. Es por tanto ventajoso emplear catalizadores que contengan cobre, sin cromo, que tengan una buena actividad catalítica para remplazar a los catalizadores de Cu/Cr usados actualmente en hidrogenación, alquilación y otras reacciones.

- 30 Se conocen varias técnicas anteriores para catalizadores que no contienen cromo. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. 5.418.201 de Roberts *et al.*, describe catalizadores de hidrogenación en forma de polvo y un método de preparación de un catalizador de hidrogenación que comprende óxidos de cobre, hierro, aluminio y magnesio. La patente de los EE.UU. 5.243.095 también de Roberts *et al.*, contempla el uso de dichos catalizadores de cobre, hierro, aluminio y magnesio en condiciones de hidrogenación.

- 35 La patente de los EE.UU. nº 4.252.689 de Bunji Miya, describe un método de preparación de un catalizador de cobre-hierro-alúmina usado en hidrogenación. La patente de los EE.UU. nº 4.278.567 de Bunji Miya *et al.*, describe un procedimiento similar para preparar un catalizador de cobre-hierro-aluminio. La patente de los EE.UU. nº 4.551.444 de Fan-Nan Lin *et al.*, proporciona un catalizador de cinco componentes en el que los componentes esenciales son cobre, un grupo componente de hierro, un compuesto de los elementos 23-26, un compuesto de metal alcalino y un compuesto de metal precioso.

- 40 C.W. Glankler, Nitrogen Derivatives (Secondary and Tertiary Amines, Quaternary Salts, Diamines, Imidazolines), J. Am. Oil Chemists' Soc., noviembre 1979 (vol. 56), páginas 802A-805A, muestra que un catalizador de cobre-cromo se usa para retener carbono en insaturaciones de carbono en la preparación de derivados nitrogenados.

- 45 La patente de los EE.UU. 4.977.123 de Maria Flytzani Stephanopoulos *et al.*, describe composiciones sorbentes extrudidas que tienen componentes de óxidos mixtos de óxido de cobre, óxido de hierro y alúmina. La patente de los EE.UU. 3.865.753 de Broecker *et al.*, proporciona un procedimiento para preparar un catalizador de aluminio magnesio níquel usado para el craqueo de hidrocarburos. La técnica anterior, de catalizadores que no contienen cromo, presenta varias desventajas que limitan la aplicabilidad industrial de los catalizadores.

- 50 Un catalizador ideal debe ser estable tanto químicamente como físicamente. La estabilidad química se demuestra mediante una actividad catalítica constante durante un periodo de tiempo aceptable. La estabilidad física se demuestra manteniendo un tamaño de partícula o forma física estable durante la reacción química. Además, un catalizador ideal tendría una distribución de partículas estrecha ya que el tamaño de partícula afecta a la velocidad de filtración

en un procedimiento comercial que emplee el catalizador. La estabilidad se demuestra además por la resistencia a venenos comunes tales como compuestos azufrados, compuestos orgánicos clorados, bromados y yodados. Generalmente, la estabilidad se comprueba usando catalizadores de Cu/Cr como catalizador estándar.

5 Un catalizador ideal tendría también un porcentaje bajo de cationes lixiviables. Esto asegura el mantenimiento de la actividad catalítica y una buena calidad del producto.

Además, es importante que el catalizador funcione bien en aplicaciones comerciales. Por ejemplo, la hidratación de acrilonitrilo a acrilamida sobre un catalizador que contiene cobre es una aplicación industrial importante. Se han desarrollado varios catalizadores de cobre diferentes para esta aplicación, como indicaron las patentes de técnicas anteriores. Los catalizadores incluyen catalizadores de cobre/cromo, cobre/sílice, cobre sobre diatomita, cobre Ra-
 10 ney, intercambio iónico de cobre sobre sílice y cobre sobre alúmina. La mayoría de los catalizadores de técnicas anteriores usado en esta aplicación presentan el problema de la desactivación. El catalizador se desactiva por la acumulación de poli(acrilamida) sobre la superficie o por la oxidación del cobre superficial. La selectividad también es importante. Normalmente la hidratación de los enlaces C-N se ve favorecida por óxidos ácidos mientras que la hidrólisis de los enlaces C-C se ve favorecida por óxidos básicos. Por tanto, la acidez superficial del catalizador es crucial
 15 para esta aplicación.

Para algunas otras aplicaciones que requieren alguna alcalinidad superficial, metales alcalinos o compuestos de metales alcalinos se deberían mantener o añadir a la matriz catalizadora.

Resumen de la invención

20 El documento EP-A-0 434 061 describe un procedimiento para hidrogenar una alimentación orgánica que contiene enlaces con oxígeno en sus correspondientes alcoholes mediante contacto con un catalizador de cobre-aluminio coprecipitado que se ha activado por contacto con un gas reductor a una temperatura que aumenta gradualmente.

El documento DE-A-4 301 470 describe un procedimiento para la descomposición catalítica de una mezcla pura o gaseosa de N_2O usando un catalizador que se produce por la incorporación de $CuAl_2O_4$.

25 El documento US 5418201 se refiere a un catalizador en forma de polvo que comprende los óxidos de cobre, hierro, aluminio y manganeso en el que la relación atómica de cobre a hierro es al menos 1:1. Otra realización se refiere a un procedimiento para preparar dichos catalizadores de hidrogenación que comprende las etapas de (A) preparar una primera disolución 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 disolución que contiene al menos una sal básica de aluminio soluble en agua y al menos un agente precipitante alcalino; (C) mezclar
 30 las disoluciones primera y segunda con lo que se forma un sólido insoluble; (D) recuperar el sólido soluble; y (E) calcinar el sólido recuperado para formar el catalizador deseado. Esta aplicación también se refiere a un procedimiento para hidrogenar aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos y ésteres de ácidos carboxílicos.

El documento US-A 4386 0.18 describe métodos para preparar catalizadores que contienen cobre y aluminio en los que durante la precipitación, el pH se mantiene de 6,9 a 9, especialmente de 7 a 8,5.

35 Está entre los objetos principales de la presente invención proporcionar un método para producir un catalizador que contiene cobre, sin cromo, que se pueda emplear como un catalizador en lugar de los catalizadores de Cu/Cr en reacciones químicas nuevas o convencionales.

40 Es otro objeto de la presente invención proporcionar un método para producir un catalizador que contiene cobre, sin cromo, que muestre actividad y selectividad comparables o superiores a las de los catalizadores de Cu/Cr convencionales en numerosas reacciones químicas.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un catalizador de cobre, sin cromo, que tenga una estructura cristalina de espinela análoga a la estructura cristalina de espinela de los catalizadores de Cu/Cr convencionales.

45 Es aún otro objeto de la invención proporcionar un método para producir un catalizador que contiene cobre, sin cromo, que contenga una relación óptima de cobre a alúmina.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un catalizador que contiene cobre, sin cromo, eliminando de esta manera los aspectos medioambientales asociados con la eliminación de los catalizadores que contienen cromo.

50 Aún un objeto adicional de la invención es proporcionar un método para producir un catalizador que contiene cobre, sin cromo, que sea relativamente estable y que tenga un porcentaje bajo de cationes lixiviables.

Aún otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir un catalizador que contiene cobre, sin cromo, que sea eficaz de preparar, funcione tan bien como un catalizador de Cu/Cr en reacciones químicas nuevas o convencionales, tenga buena selectividad y no se desactive fácilmente.

Conforme aun aspecto de la invención, se proporciona un método según la reivindicación 1. La sal de cobre es de forma ilustrativa nitrato cúprico, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, y el compuesto de aluminio es un aluminato tal como aluminato de sodio, $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_4$. La sal de cobre y el compuesto de aluminio se disuelven preferentemente de forma separada y las disoluciones se mezclan lentamente en una mezcla de precipitación acuosa en aproximadamente 5 minutos a 12 horas, más preferentemente en aproximadamente 0,5 a 2 horas. El precipitante se añade preferentemente a la mezcla de precipitación para mantener un pH de aproximadamente 6,5 a 8,5, más preferentemente $7,4 \pm 0,5$. El precipitante es de forma ilustrativa carbonato de sodio, Na_2CO_3 . Se filtra el precipitado, se lava para eliminar el exceso de sodio y se seca, preferentemente a una temperatura de aproximadamente temperatura ambiente a aproximadamente 150°C , más preferentemente entre aproximadamente 100°C y 150°C . El producto secado se calcina entonces a una temperatura superior a 700°C , la temperatura de calcinación se elige para proporcionar al catalizador las propiedades deseadas. El producto secado, para usarse en forma de polvo, se calcina a una temperatura preferida de aproximadamente 700°C a 900°C durante aproximadamente 0,5 a 4 horas. El polvo seco, para extrudir, después del secado se mezcla con agua hasta un contenido deseado de agua. El polvo seco, para convertir en comprimidos, se calcina a una temperatura de aproximadamente 400°C a 700°C .

Los catalizadores preferidos del método de la presente invención son generalmente composiciones homogéneas que tienen un contenido de aluminio expresado como Al_2O_3 mayor de aproximadamente 20% en peso, preferentemente aproximadamente 25% a aproximadamente 70% en peso, y más preferentemente aproximadamente 30% a aproximadamente 60%. El contenido en cobre expresado como CuO es menor de aproximadamente 80% en peso, preferentemente aproximadamente 40% a aproximadamente 70% en peso. Esta convención se usa en toda esta patentes, a menos que se indique de otra manera. Los catalizadores son generalmente homogéneos, más que soportados por una matriz heteróloga. Los catalizadores muestran una estructura de espinela cuando se calcinan por encima de aproximadamente 700°C . Aunque los catalizadores calcinados a temperaturas inferiores no muestran patrones de difracción de rayos X característicos de una espinela, y aunque presentan características diferentes, tales como más cationes lixiviables, muestran no obstante actividad catalítica y selectividad notables en numerosas reacciones.

Los autores de la presente invención han hallado que el catalizador de Cu-Al-O producido por el método de la invención es comparable con o favorable para catalizadores de Cu/Cr comerciales extensamente usados en numerosas reacciones de hidrogenación e hidrogenolisis, en términos de la característica más importante de un catalizador comercial. Los autores de la presente invención han hallado que en muchas reacciones tienen una actividad mucho mayor que los catalizadores de Cu/Cr disponibles comercialmente, y una notable selectividad. En forma extrudida o de comprimidos, presentan una elevada resistencia a la compresión lateral. Tienen elevados volúmenes de poros, que superan por regla general 0,25 ml/g. El catalizador en forma de polvo presenta elevadas velocidades de filtración. Resisten el envenenamiento. Presentan un bajo desprendimiento de cationes.

El catalizador sólido formado como un extrudido del catalizador producido por el método de la presente invención se forma preferentemente a partir de un polvo de Cu-Al-O con una PPD (pérdida por desecación) de treinta a cincuenta por ciento, extrudido que se forma con y sin aglomerante o lubricante. El extrudido tiene un volumen de poros de aproximadamente 0,15 ml/mg a aproximadamente 0,7 ml/g, preferentemente mayor de 0,3 ml/g. El extrudido tiene una densidad aparente de aproximadamente 0,6 g/ml a aproximadamente 1,0 g/ml y un área superficial de $15 \text{ m}^2/\text{g}$ a $250 \text{ m}^2/\text{g}$. El extrudido preferido tiene una distribución bimodal de tamaño de poro, centrada en torno a $100 \text{ \AA}$ y alrededor de $1.000 \text{ \AA}$ a $2.000 \text{ \AA}$.

Cuando se forma como un comprimido, el catalizador tiene un volumen de poro mayor de aproximadamente 0,25 ml/g y una densidad aparente de aproximadamente 0,8 g/ml a aproximadamente 1,5 g/ml.

La actividad de los catalizadores de Cu-Al-O producidos por el método de la presente invención se puede aumentar en hidrogenolisis y otras aplicaciones mediante la adición de promotores tales como compuestos de Ce, Mn, Ba, Zn, Co, y Ni en cantidades menores de 50% en peso, preferentemente menores de 25% en peso. En algunas aplicaciones el promotor está preferentemente en cantidades menores de 5% en peso, y lo más preferentemente entre 0,1% y 2,5% en peso. La presencia de compuestos de metales alcalinos mejorará la selectividad en algunas aplicaciones.

Breve descripción de los dibujos

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, por sus siglas en inglés) del catalizador de Cu-Al-O en atmósfera de hidrógeno.

La Fig. 4 es un gráfico 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 a diferente número de lavados.

La Fig. 6 es un gráfico que ilustra la distribución del tamaño de poro de comprimidos de catalizador que tienen densidades diferentes.

La Fig. 7 es un gráfico que ilustra el volumen acumulado e incremental de poros de comprimidos de catalizador de 0,48 cm (3/16 de pulgada) por 0,48 cm (3/16 de pulgada).

- 5 La Fig. 8 es un gráfico que ilustra la distribución incremental del tamaño de poro de un extrudido de catalizador de 0,16 cm (1/16 de pulgada).

La Fig. 9 es un gráfico que ilustra el efecto del contenido de sodio del catalizador de Cu-Al-O de la presente invención en la actividad del catalizador; y las letras A a F representan identificaciones de catalizadores de #011 a #016.

Descripción detallada de la invención

- 10 La presente invención contempla un método de preparación de un catalizador de Cu-Al-O por la coprecipitación de nitrato de cobre y aluminato de sodio usando ceniza de soda (carbonato de sodio) como precipitante, y aplicaciones que emplean el catalizador de Cu-Al-O. La mejor manera de ilustrar la preparación del catalizador es mediante los ejemplos siguientes:

PREPARACIÓN DE CATALIZADOR DE Cu-Al-O

15 Ejemplo 1 (Ejemplo de referencia)

El catalizador de Cu-Al-O del método de la presente invención se preparó como sigue:

- 20 Pesar 1.640 g de disolución de nitrato de cobre (15,48% de Cu) y diluir con agua desionizada hasta 2.500 ml. Pesar 815,6 g de aluminato de sodio (25% de Al_2O_3) y diluir con agua desionizada hasta 2.500 ml. Añadir 2.500 ml de agua desionizada en un tanque de 12 litros. Pesar 318 g de carbonato de sodio (ceniza de soda) y disolverlos en agua desionizada hasta 1.500 ml. Simultáneamente añadir la disolución de nitrato de cobre y la disolución de aluminato de sodio a los 2.500 ml de agua desionizada.

- 25 Las disoluciones de nitrato de cobre y de aluminato de sodio se pueden añadir a una velocidad de 33 ml por minuto. Añadir la disolución de carbonato de sodio (ceniza de soda) a la mezcla, manteniendo el lodo a un intervalo constante de pH de aproximadamente 6,0 a 8,5, preferentemente aproximadamente 7,4, ajustando la velocidad de adición de la disolución de ceniza de soda. La precipitación se puede realizar a un amplio intervalo de temperaturas desde temperatura ambiente a 90°C o más. Por regla general la precipitación se realiza a temperatura ambiente. Filtrar la suspensión para formar una torta de filtración. Lavar la torta de filtración con 3.000 ml de agua desionizada tres o más (preferentemente cuatro) veces. Secar la torta de filtración a 120°C durante toda la noche. Calcinar el polvo secado de Cu-Al-O a 400°C durante dos horas. Realizar las pruebas y caracterizaciones siguientes a este polvo calcinado: distribución del tamaño de partícula, cationes solubles en ácido acético, área superficial, difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA) y prueba de actividad en la hidrogenolisis de ácidos grasos de coco.

Ejemplos 2-7

- 35 Los ejemplos 2-8 siguientes se realizaron de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que el polvo de Cu-Al-O se calcinó durante dos horas en aire a las temperaturas indicadas a continuación:

Ejemplo 2	500°C (Ejemplo de referencia)
Ejemplo 3	600°C (Ejemplo de referencia)
Ejemplo 4	700°C
Ejemplo 5	800°C
40 Ejemplo 6	900°C
Ejemplo 7	1.000°C

CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADOR DE Cu-Al-O PREPARADO SEGÚN LOS EJEMPLOS 1-7

Ejemplo 8

Cationes del catalizador lixiviables

- 45 Las medidas de cationes lixiviables se realizan haciendo reaccionar 100 ml de ácido acético al 10% con 10 g de catalizador en polvo durante una hora con agitación continua. La disolución se separa, filtra y lava. El contenido de cationes en la disolución se analiza cuantitativamente.

La Tabla 1 siguiente ilustra el cobre (Cu) y aluminio (Al) lixiviables en catalizadores preparados a diferentes temperaturas de calcinación. Se analizó también un catalizador de Cu/Cr disponible comercialmente a modo de comparación.

Tabla 1

Efecto de las temperaturas de calcinación en las propiedades de los catalizadores de Cu-Al-O								
Ej. n°	Identif. Cataliz.	Temp. (°C) calcinación	Tamaño de partícula (micras)			% Cu, lixiviable	% Al, lixiviable	Área superficial (m ² /s)
			dv, 10%	dv, 50%	dv, 90%			
Cu/Cr control	001		1,8	15,7	62,6	4,3	0,7 (Cr)	26
1	002	400°C	3,5	11,5	29,7	27	3,27	188
2	003	500°C	3,3	10,4	25,3	37,1	13,1	167
3	004	600°C	3,5	10,3	22,7	6,9	4,00	114
4	005	700°C	2,7	8,9	28,3	3,9	1,90	73
5	006	800°C	2,1	8,7	22	2,3	0,58	39
6	007	900°C	1,7	6,8	21,1	2,0	0,33	14
7	008	1.000°C	1,3	5,5	26,8	0,77	0,10	7

- 5 Como se ilustra en la tabla anterior, si el catalizador se calina a 400°C (Ejemplo 1), el Cu lixiviable es 27%. El Cu lixiviable disminuye a <5% si el catalizador se calina a una temperatura mayor de 700°C (Ejemplos 5-7). Por tanto, el contenido en Cu lixiviable se puede controlar mediante la temperatura de calcinación.

Ejemplo 9

Caracterización de los catalizadores de Cu-Al-O por difracción de rayos X (DRX)

- 10 Las Fig. 1 y 2 son análisis de DRX de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención calcinados a diferentes temperaturas. Los resultados de la DRX ilustran que los catalizadores son casi amorfos cuando se calinan a temperaturas por debajo de 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 el CuO es la única fase cristalina detectada.

- 15 Como se muestra en la Fig. 2, cuando las temperaturas de calcinación aumentan a 700°C u 800°C (Ejemplos 4-5), además de la formación de CuO, aparece una nueva fase cristalina de espinela correspondiente a aluminato de cobre (CuAl₂O₄). Comparando los datos de DRX con los resultados de la Tabla 1 y la Tabla 17, se puede observar que la formación de CuO y CuAl₂O₄ cristalinos en el catalizador de Cu-Al-O no sólo disminuye los cationes lixiviables del catalizador, sino que también aumenta la actividad del catalizador.

Ejemplo 10

- 20 **Caracterización de los catalizadores de Cu-Al-O por análisis termogravimétrico (TGA)**

- Una serie de catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención preparados en el laboratorio, calcinados a diferentes temperaturas, se caracterizaron por análisis termogravimétrico (TGA). Los experimentos de TGA se llevaron a cabo tanto en atmósfera de hidrógeno como de nitrógeno. Como se ha indicado anteriormente, la fase cristalina de espinela de aluminato de cobre, así como la fase de óxido cúprico (CuO), aparecen según se elevan las temperaturas de calcinación >700°C. Los resultados de TGA, como se muestra en la Fig. 3, ilustran que existen dos etapas de pérdida de peso si el catalizador se calina por encima de 700°C. La primera pérdida de peso se produce a aproximadamente 150° a 200°C, dependiendo de la temperatura de calcinación. Correlacionando los resultados con los resultados de las medidas de DRX, como se ha tratado anteriormente, la pérdida de peso en este intervalo de temperatura corresponde a la reducción de óxido cúprico. La segunda pérdida de peso se produce a 350° a 400° y corresponde a la reducción de aluminato de cobre. La segunda pérdida de peso sólo se produce con catalizadores calcinados a 700°C o temperaturas superiores.

- Según aumenta la temperatura 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) aumenta. Se apreciará que el porcentaje de pérdida de peso en cada una de las dos etapas de pérdida de peso es aproximadamente el mismo para catalizadores calcinados a 900°C (Ejemplo 6) y 1.000°C (Ejemplo 7). Es decir, los contenidos de cobre en el CuO y en el CuAl₂O₄ son aproximadamente iguales. La huella dactilar característica del TGA en H₂, como se ilustra en la Fig. 3, proporciona un método adecuado y fiable para la identificación y cuantificación de la formación de aluminato de cobre espinela.

Ejemplo 11

Tamaño de partícula y área superficial

La Fig. 4 ilustra el tamaño de partícula del precipitado a diferentes periodos de tiempo en el Ejemplo (referencia) 1. Se debe indicar que el tamaño de partícula se vuelve mayor según avanza el tiempo de precipitación durante la primera hora del procedimiento de precipitación descrito en el Ejemplo de referencia 1. El tamaño de partícula permanece constante después de la primera hora. Por tanto, a temperatura, valor de pH y velocidad de agitación constantes, se puede controlar el tamaño de partícula del precipitado ajustando la concentración del lodo

Como se ponía de manifiesto en la Tabla 1 anterior, el tamaño de partícula disminuye ligeramente según aumenta la temperatura de calcinación. El tamaño de partícula, sin embargo, está dentro del intervalo de los catalizadores de Cu/Cr comerciales.

Se debe indicar, sin embargo, que el área superficial se reduce más de 25 veces, de 188 m²/g a 7 m²/g según aumenta la temperatura de calcinación de 400°C (Ejemplo de referencia 1, Tabla 1) a 900°C (Ejemplo 6, Tabla 1) mientras que la actividad catalítica permanece casi igual, como se explicará más adelante con más detalle. La disminución del área superficial sin una pérdida de actividad catalítica indica que la mayoría del área superficial está en microporos y es inaccesible para las moléculas de reactante grandes tales como ácidos grasos o ésteres.

Ejemplo 12Escalado a ciento catorce litros (30 galones)

La preparación de catalizador de Cu-Al-O, como se proporcionó en el Ejemplo 1, se escaló a un tanque de 114 litros (30 galones). Las distribuciones del tamaño de partícula y del área superficial son similares a los de la preparación a pequeña escala. La distribución del tamaño de partícula frente al tiempo de precipitación del catalizador identificado como #009 se ilustra a continuación en la Tabla 2.

Tabla 2

Distribución del tamaño de partícula de la precipitación de 114 litros (30 galones) (Catalizador identificado como #009)(Referencia)			
Tiempo (min.)	D-10%	D-50%	D-90%
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 compararon otras propiedades químicas y físicas del escalado a 114 litros (30 galones) con la preparación de laboratorio. Para comparar los resultados, el polvo preparado en el escalado a 114 litros (30 galones) se calcinó a 800°C (catalizador identificado como #10) para las determinaciones de área superficial y Cu y Al lixiviables. Las comparaciones se indican a continuación en la Tabla 3.

Tabla 3

Comparación de algunas propiedades químicas/físicas de los catalizadores de Cu-Al-O de la preparación de 114 litros, tanque de planta piloto con la preparación de laboratorio			
	Ejemplo 12	Ejemplo 5	Ejemplo 13
Escala	114 litros	Laboratorio	Planta piloto
Cu lixiviable, %	1,84	2,17	1,67
Al lixiviable, %	0,47	0,6	0,54
Na lixiviable, ppm	377	200	50
Área superficial, m ² /g	31	35	27
PPI, (950°C)	0,95	1,95	1,0
D-10%, µm	5,5	4,1	4,3
D-50%, µm	13,9	10,3	10,7

Comparación de algunas propiedades químicas/físicas de los catalizadores de Cu-Al-O de la preparación de 114 litros, tanque de planta piloto con la preparación de laboratorio			
	Ejemplo 12	Ejemplo 5	Ejemplo 13
D-90%, μm	29,8	25,1	21,8

Como se muestra en la Tabla 3, el cobre lixiviable es menor de 2% y el aluminio lixiviable es menor de 1%.

Ejemplo 13

Ensayo de escalado a planta piloto

Se prepararon los catalizadores de la presente invención a una escala mayor y se analizaron las propiedades químicas y físicas. El factor de escalado es 190 veces el Ejemplo 1. Los resultados analíticos del polvo preparado en el escalado a planta piloto están listados también en la Tabla 3 anterior. Como se muestra en la Tabla 3, el catalizador calcinado a 800°C tiene distribuciones de tamaño de partícula de D-10% 4,3 μm , D-50% 10,7 μm , y D-90% 21,8 μm . Estas distribuciones tienen aproximadamente los mismos valores encontrados en la preparación de laboratorio. Además, el área superficial, los cationes lixiviables y la pérdida por ignición (PPI) son similares a las preparaciones de laboratorio. El tamaño y distribución de partículas del polvo calcinado del Ejemplo 13 son similares a los del Ejemplo 5.

Variables de precipitación

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

Ejemplo 14 (Referencia)

Velocidad de mezcla

Se probaron dos velocidades de mezcla, 410 rpm y 710 rpm. Los resultados preliminares de laboratorio, que se muestran a continuación en la Tabla 4, indican que la velocidad de mezcla no afecta drásticamente a la distribución del tamaño de partícula del precipitado. Sin embargo, una elevada velocidad de mezcla, por ejemplo, 710 ppm, proporciona tamaños de partícula menores.

Tabla 4

Efectos de la velocidad de mezcla (rpm) en el tamaño de partícula del lodo			
rpm	D-10%	D-50%	D-90%
410	3,9	13,4	35,2
714	3,6	10,1	21,42

Ejemplo 15 (Referencia)

Caudal de alimentación

Se estudiaron los efectos de los caudales de alimentación de las disoluciones 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 caudales de alimentación. Como se muestra en la Tabla 5, los caudales a los que se alimentan las disoluciones de cobre y aluminio en la precipitación no parecen afectar al tamaño de partícula del lodo.

Tabla 5

Efectos del caudal de alimentación sobre la distribución del tamaño de partícula del lodo			
Caudal de alimentación, ml/min	D-10%	D-50%	D-90%
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

Como muestran los datos anteriores, el tamaño de partícula del lodo permanece casi constante según aumenta el caudal de alimentación de 15 ml/min a 73 ml/min.

Ejemplo 16

Efectos del contenido de sodio en las propiedades catalíticas

La Tabla 6 siguiente pone de manifiesto 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 del Ejemplo 1, excepto el lavado. Todos estos catalizadores se calcinaron a 800°C durante 2 horas.

Tabla 6

Propiedades físicas/químicas de los catalizadores de Cu-Al-O con diferentes contenidos de sodio						
Id. del catalizador #	011	012 1x	013 2x	014 3x	015 4x	016 5x
% CuO	51,7	55,8	58,3	58,0	59,6	58,5
% Al ₂ O ₃	32,8	35,4	37,3	37,9	37,5	37,37
% Na ₂ O	5,26	2,70	1,29	0,36	0,09	0,02
PPI, % (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 ² /g	24	44	48	42,7	41,5	35

5 Todos los catalizadores se prepararon a partir del mismo lote. El catalizador identificado como #011 es un catalizador preparado sin lavado. Los catalizadores con identificaciones de #012 a 016 son catalizadores preparados con uno, dos, tres, cuatro y cinco lavados respectivamente. Cada lavado usa 3.000 ml de agua destilada. La Tabla 5 anterior muestra que el número preferido de lavados, es decir cuatro, reduce el contenido de Na₂O en el catalizador a <1%.

10 En términos generales, cuanto menor es el contenido de sodio, menor será la capacidad de lixiviado de cationes. Sin embargo, el Cu lixiviable en el catalizador identificado como #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.

15 Como se ha indicado anteriormente, en el Ejemplo 10, el TGA en H₂ se puede usar como un método rápido para identificar la formación de 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 espinela. Se caracterizó por TGA en hidrógeno una serie de cinco catalizadores, todos calcinados a 800°C, cada uno con un contenido de sodio diferente. En la Fig. 5 se muestran por simplicidad, los resultados de sólo tres de los catalizadores.

20 Las curvas A, B y C son los perfiles de reducción en hidrógeno de catalizadores lavados una, dos y tres veces respectivamente para eliminar el sodio. Como se indicó, las curvas A, B y C presentan perfiles diferentes cuando se calienta en hidrógeno. Como se muestra en la curva A, casi no existe pérdida de peso correspondiente a la reducción de aluminato de cobre espinela. Además, la temperatura de reducción para el CuO se desplazó a una temperatura mayor. La curva B indica que la reducción de aluminato de cobre aparece a aproximadamente 350° a 400°C y la temperatura de reducción para el CuO es menor que en la curva A. La curva C representa el catalizador lavado tres veces. La pérdida de peso de este catalizador que corresponde a la reducción de aluminato de cobre aumento adicionalmente y la temperatura de reducción del CuO disminuyó. Esto indica que el sodio residual en el catalizador no sólo retarda la formación de aluminato de cobre, sino que también aumenta la temperatura de reducción del CuO.

Ejemplo 17

Efectos del contenido de óxido cúprico (CuO) en la velocidad de filtración

Una de las características importantes de los catalizadores en polvo es su facilidad de filtración. Los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención contienen por regla general 60% de CuO. Se prepararon una serie de catalizadores con diferentes cargas de CuO. Se analizó la facilidad de filtración de todos los catalizadores. Los resultados iniciales indicaron que los tamaños de partícula de los catalizadores presentan una distribución más ancha conforme aumenta el contenido de CuO. La distribución más ancha está causada básicamente por un aumento del número de partículas más pequeñas. Por tanto, la velocidad de filtración disminuye conforme la distribución del tamaño de partícula se ensancha.

La Tabla 7 muestra la prueba de velocidad de filtración de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención junto con los catalizadores de Cu/Al o Cu/Cr disponibles comercialmente, #017 y #001. Las pruebas de velocidad de filtración se realizaron por los procedimientos siguientes: se dispersaron 15 g de catalizador en polvo en 100 ml de agua desionizada, agitando durante 5 minutos. La velocidad de filtración se midió a 4,57 (18 pulgadas) de vacío con un papel de filtro Whatman #42 de 5,5 cm de diámetro. El tiempo de la Tabla 7 se registró cuando apareció el primer sólido en el embudo.

Tabla 7

Prueba de velocidad de filtración de catalizadores de Cu-Al-O				
Catalizador #	Componentes catalíticos	CuO, %	Vacío, cm (pulgadas)	Tiempo
018	CuO, Al ₂ O ₃	61%	45,7 (18)	2'37"
019	CuO, Al ₂ O	70%	45,7 (18)	4'39"
020	CuO, Al ₂ O ₃	80%	45,7 (18)	6'17"
017*	CuO, Al ₂ O ₃	~82%	47,0 (18)	35'
001*	CuO, Cr ₂ O ₃	~47%	45,7 (18)	4'53"
* Catalizadores preparados comercialmente				

Los resultados, como se pone de manifiesto en la Tabla 7, indican que la velocidad de filtración del catalizador de Cu-Al-O de la presente invención es comparable al catalizador de Cu/Cr #001. Lo que es más importante, se debe indicar que el catalizador de Cu-Al-O #020 y el catalizador de Cu-Al-O comercial #017 tienen composiciones similares pero la velocidad de filtración del catalizador preparado por el método de la presente invención se puede filtrar cinco (5) veces más rápido que el catalizador preparado comercialmente (#017).

PREPARACIÓN DE COMPRIMIDOS Y EXTRUDIDOS DE CATALIZADOR

Ejemplo 18

Comprimidos de catalizador de Cu-Al-O

El catalizador en polvo para formación de comprimidos se preparó conforme al Ejemplo 1 con diferentes temperaturas de calcinación en el intervalo de 300° a 800°C. Las temperaturas de calcinación y las densidades de Scott de cada muestra de polvo calcinado se listan a continuación en la Tabla 8.

Tabla 8

Propiedades del polvo para precompresión		
Identificación del polvo #	Temp. de calcinación, °C	Densidad de Scott, g/ml
021 (Referencia)	300	0,26
022 (Referencia)	500	0,26
023 (Referencia)	600	0,34
024	700	0,32
025	800	0,32

Los comprimidos se prepararon a partir del polvo después de mezclar el polvo con 5% de grafito en polvo, precomprimirlo, y granularlo. El polvo #025 tenía buenas características de flujo. Los comprimidos preparados a partir del polvo #025 tenían una buena apariencia general. Sin embargo, la resistencia a la compresión lateral era de sólo aproximadamente 1,4 a 1,8 kg (3 a 4 libras) para comprimidos de 0,32 cm por 0,32 cm (1/8" por 1/8").

Como es sabido en la técnica, se pueden formar comprimidos de numerosos tamaños estándar, tales como 0,32 cm x 0,32 cm (1/8" por 1/8"), 0,48 cm x 0,48 cm (3/16" por 3/16"), 0,64 cm x 0,64 cm (1/4" por 1/4"), 0,48 cm x 0,64 cm (3/16" por 1/4") o 0,64 cm x 0,16 cm (1/4" por 1/16").

También se formaron comprimidos a partir del polvo #022. Se prepararon cuatro muestras de comprimidos, T-1, T-2, T-3 y T-4, de 32 cm x 0,32 cm (1/8 de pulgada por 1/8 de pulgada), a partir del polvo #022 y se analizaron sus propiedades físicas (Tabla 9). Los resultados de estas pruebas están incluidos en la Tabla 9:

Tabla 9 (Referencia)

Propiedades físicas de comprimidos de 0,32 cm x 0,32 cm (1/8" x 1/8")				
Comprimido #	T-1	T-2	T-3	T-4
Resistencia a la compresión lateral, kg (lb)	12,21 (26,9)	6,53 (14,4)	5,58 (12,3)	6,99 (15,4)
Densidad aparente compactada, g/ml	1,08	1,00	0,91	0,93
Volumen de poros, ml/g	0,39	0,43	0,49	0,45
Peso de la pastilla, g	0,046	0,044	0,039	0,048
Longitud, cm (pulgadas)	0,330 (0,130)	0,335 (0,132)	0,333 (0,131)	0,384 (0,151)

Propiedades físicas de comprimidos de 0,32 cm x 0,32 cm (1/8" x 1/8")				
Comprimido #	T-1	T-2	T-3	T-4
Diámetro, cm (pulgadas)	0,318 (0,125)	0,318 (0,125)	0,318 (0,125)	0,318 (0,125)
Densidad de la pastilla, g/ml	1,77	1,69	1,50	1,85
Densidad de Scott de la pastilla, g/ml	0,529	0,529	0,529	0,494
Grafito en polvo	5%	5%	5%	2%

Se debe indicar que la resistencia a la compresión lateral era relativamente elevada, por ejemplo de 5,58 kg a 12,21 kg (12,3 lb a 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 (Referencia)

Efectos de la densidad del comprimido en la distribución del tamaño de poro

- 5 Se investigó la relación entre la densidad aparente y la resistencia a la compresión. El objetivo era obtener una resistencia a la compresión razonable con una densidad aparente menor. Además, se investigó el efecto de la densidad del comprimido sobre la distribución del tamaño de poro.

10 Las distribuciones del tamaño de poro (Hg) del comprimido T-1 y del comprimido T-3 se muestran en la Fig. 6. Está claro a la vista de la Fig. 6 que la densidad del comprimido tiene un fuerte efecto en la distribución del tamaño de poro en el intervalo de 900 Å a 1.100 Å. La diferencia en el volumen total de poros entre el comprimido T-1 y el comprimido T-3 es debida a la diferencia en el volumen de poros en esta región (900 Å a 1.100 Å). No existen efectos evidentes de la densidad del comprimido en el tamaño de poros menores de 900 Å.

Ejemplo 20 (Referencia)

Efectos de diferentes tamaños de comprimido en las propiedades físicas

- 15 Se prepararon comprimidos de dos tamaños diferentes a partir de catalizador en polvo identificado como #023. Como se muestra en la Tabla 8, el catalizador identificado como #023 se calcinó a 600°C y tenía una densidad de Scott de 0,34 g/ml. A los comprimidos se les dieron números de identificación del catalizador de T-5 y T-6. Las propiedades físicas de los comprimidos se ilustran en la Tabla 10.

Tabla 10

Algunas propiedades físicas de los tamaños diferentes de comprimidos		
Identificación del comprimido #	T-5	T-6
Tamaño del comprimido, cm x cm (pulgadas x pulgadas)	0,48 x 0,48 (3/16 x 3/16)	0,48 x 0,32 (3/16 x 1/8)
Longitud, cm (pulgadas)	0,49 (0,194)	0,34 (0,134)
Diámetro, cm (pulgadas)	0,48 (0,189)	0,48 (0,190)
Peso, g	0,144	0,109
Densidad de la pastilla, g/ml Lateral	1,60	1,73
Resistencia a la compresión, kg (libras)	10,8 (23,7)	14,4 (31,7)
Densidad aparente, g/ml	0,989	1,13
Volumen de poros, ml/g	0,41	0,34

- 20 Como se puede apreciar en la Tabla 10, los comprimidos presentan una buena resistencia a la compresión lateral 9,1 kg (>20 libras) mientras que la densidad aparente (DA) se mantiene relativamente baja, 0,989 g/ml y 1,13 g/ml, y el volumen de poros (>0,34 ml/g) se mantiene relativamente elevado.

Ejemplo 21 (Referencia)

Efecto de la densidad del comprimido en las propiedades físicas del comprimido

- 25 Se estudió el efecto de la densidad del comprimido sobre otras propiedades físicas en comprimidos de 0,32 cm x 0,32 cm (1/8 de pulgada por 1/8 de pulgada). Todos los comprimidos se prepararon a partir del mismo lote de polvo catalizador. El polvo se calcinó a 600°C durante 4 horas. Se prepararon dos grupos de comprimidos, cada grupo con un contenido diferente de grafito. El primer grupo, que contenía comprimidos de catalizador identificados como T-7, T-8 y T-9, contenía 2% de grafito. El segundo grupo, que contenía comprimidos de catalizador identificados como T-10, T-11 y T-12, contenía 1% de grafito. La Tabla 11 ilustra algunas propiedades físicas de los comprimidos.
- 30

Tabla 11

Algunas de las propiedades físicas de los comprimidos						
Identific. del catalizador #	Contenido de grafito, %	Densidad del comprimido, g/ml	Densidad aparente compactada, g/ml	Resistencia a la compresión, kg (lb)	Volumen de poros, ml/g (Hg)	Tamaño, LxD, cm x cm (pulgadas x pulgadas)
T-7	2	1,72	0,97	6,1 (13,4)	0,374	0,37x0,21 (0,129x0,125)
T-8	2	1,83	1,09	9,7 (21,3)	0,337	0,33x0,32 (0,131x0,125)
T-9	2	1,98	1,23	16,6 (36,6)	0,239	0,33x0,32 (0,130x0,126)
T-10	1	1,60	0,97	5,1 (11,3)	0,390	0,33x0,32 (0,129x0,125)
T-11	1	1,75	1,08	9,4 (20,8)	0,328	0,130x0,126 (0,130x0,126)
T-12	1	2,01	1,23	19,9 (43,9)	0,258	0,33x0,32 (0,130x0,126)

Como se muestra, la resistencia a la compresión aumenta de manera espectacular con la densidad del comprimido. Dado que existe una correlación entre la resistencia a la compresión y la densidad del comprimido, y si el resto de factores son iguales, el objetivo de resistencia a la compresión se puede alcanzar seleccionando la densidad adecuada del comprimido. Se puede apreciar en la Tabla 12 que el objetivo de volumen de poros se puede obtener controlando la densidad del comprimido.

Además, se prepararon comprimidos de 0,48 cm x 0,48 cm (3/16 de pulgada por 3/16 de pulgada) de cuatro densidades diferentes. Estos cuatro comprimidos se designaron con las identificaciones T-13, T-14, T-15 y T16. Las propiedades físicas de los cuatro comprimidos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12

Propiedades físicas de comprimidos de Cu-Al-O de 0,48 cm x 0,48 cm (3/16" x 3/16")							
Identific. del comprimido #	Grafito, %	Longitud, cm (pulgadas)	Diámetro, cm (pulgadas)	Densidad de la pastilla, g/ml	Densidad aparente, g/ml	R. compresión, kg (lb)	Volumen de poros (Hg), ml/g
T-13	2	0,442 (0,174)	0,480 (0,189)	1,43	0,84	9,03 (19,9)	0,43
T-14	2	0,437 (0,172)	0,483 (0,190)	1,60	0,91	13,62 (30,0)	0,37
T-15	5	0,437 (0,172)	0,483 (0,190)	1,33	0,81	7,35 (16,2)	0,48
T-16	5	0,437 (0,172)	0,483 (0,190)	1,46	0,88	13,57 (26,9)	0,39

Como se ilustra mejor en la Fig. 7, la densidad del catalizador sólo afecta al volumen de los macroporos, es decir, con diámetros de poro de 0,07 micras a 0,3 micras (700 Å a 3.000 Å), sin casi efecto sobre tamaños de poro menores de 0,02 micras (200 Å).

Ejemplo 22 (Referencia)

Extrudido de catalizador de Cu-Al-O

Se preparó una serie de extrudidos de 0,16 cm (1/16 de pulgada) de Cu-Al-O a partir de diferentes alimentaciones en polvo. La PPD (pérdida por desecación) de estas alimentaciones en polvo era de 35% a 42,5%. Los extrudidos se secaron a 120°C durante toda la noche y a continuación se calcinaron a 500°C durante 3 horas. Las propiedades físicas básicas de las muestras se listan en la Tabla 13.

Tabla 13

Propiedades físicas y químicas de extrudido de Cu-Al-O de 0,16 cm (1/16")	
Resistencia a la compresión, kg (lb)	2,45 (5,4)
% CuO	54,75
% Al ₂ O ₃	42,10

Propiedades físicas y químicas de extrudido de Cu-Al-O de 0,16 cm (1/16")	
Resistencia a la compresión, kg (lb)	2,45 (5,4)
% Na	0,07
Desgaste (30 mallas)	2,1%
Volumen de poros (Hg), ml/g	0,48
BET, m ² /g	138
PPI, %	3,38
Densidad aparente, g/ml	1.085 kPa 0,68
Resistencia a la compresión, a 1.085 kPa (150 psig), 30 min.	0,35%

Normalmente se usan ácidos monovalentes, tales como HCl, HNO₃, ácido acético o ácido fórmico, para controlar la reología. Se prefieren los ácidos orgánicos debido a que no se produce corrosión debido al cloruro y no se produce emisión de NO_x cuando el ácido se descompone.

- 5 En esta invención, las muestras de extrudido se prepararon sin usar ningún agregante o aditivo peptizante. Las muestras se prepararon directamente a partir de polvo secado con una PPD= 40%. Después de calcinar a 500°C la resistencia a la compresión promedio está por encima de 2,3 kg (5 lb). El volumen de poros y el tamaño de poro del extrudido final se pueden controlar mediante el tiempo de mezclado. Como se muestra en la Fig. 8, la muestra preparada presenta una distribución de tamaño de poro bimodal centrada en ~100 Å y 1.500 Å y tiene un volumen de poros y una distribución del tamaño de poro similares a los de la forma en comprimido de 0,32 cm (1/8 de pulgada).

10 APLICACIONES QUE USAN EL CATALIZADOR DE Cu-Al-O DE LA PRESENTE INVENCION

Ejemplo 23 (Referencia)

Acabado de oxoalcoholes

- 15 Se analizaron las actividades de acabado de oxoalcoholes de los comprimidos identificados como T-1 y T-3 de forma paralela con el catalizador comercial identificado como T-17. Las propiedades físicas de T-1 y T-3 aparecen listadas en la Tabla 9 anterior. El comprimido T-3 tiene la misma composición química que el T-1. Sin embargo, existe diferencia en sus densidades aparentes, volumen de poros y distribución del tamaño de poro. La densidad aparente compactada del catalizador de Cu/Cr comercial T-17 es aproximadamente 1,52 veces la de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención analizados y T-17 tiene aproximadamente 26% más de CuO. Los resultados de las pruebas principales se muestran en la Tabla 14.

20 **Tabla 14**

Prueba de actividad con oxoalcoholes de comprimidos de Cu-Al-O de 0,32 cm x 0,32 cm (1/8" x 1/8") frente a un comprimido de catalizador de Cu/Cr comercial de 0,32 cm x 0,32 cm (1/8" x 1/8") (Referencia)	
Catalizador: T-1, 40 ml, DA= 1,05 g/ml, 42 g de catalizador contenían 20,43 g de CuO	
Conversión de carbonilo, %	80
Conversión de ácido, %	34
Conversión de éster, %	51
Catalizador: T-3, 40 ml, DA= 0,91 g/ml, 35,85 g de catalizador contenían 16,95 g de CuO	
Conversión de carbonilo, %	84
Conversión de ácido, %	50
Conversión de éster, %	58
Catalizador: T-17 comprimido de 0,32 cm (1/8"), 40 ml, DA= 1,594 g/ml, 63,76 g de catalizador contenían 25,74 g de CuO	
Conversión de carbonilo, %	85
Conversión de ácido, %	37
Conversión de éster, %	51
* Condiciones de reacción: caudal de H ₂ = 180 cm ³ estándar/min. P= 8.318 kPa (1.150 psig) VEHL= 2,2 h ⁻¹ , agua= 1,15%, T= 128°C. Tiempo en proceso= 180 horas.	

La Tabla 14 muestra que después de 180 horas de prueba, T-3 tenía una actividad similar a la del catalizador de Cu/Cr comercial T-17, pero T-1 presentaba una conversión un 5% menor para el carbonilo. Sin embargo, para el

catalizador más poroso, T-3 de esta invención, la Tabla 14 muestra claramente que el T-3 presenta una actividad más alta que T-17 y T-1. Las conversiones de éster y ácido son significativamente mayores que con T-17. Además, los resultados indican que en las condiciones de reacción dadas, la reacción de acabado de oxoalcoholes sobre el catalizador T-1 es de difusión limitada.

- 5 Para comparar mejor el catalizador novedoso de Cu-Al-O con el catalizador comercial en el acabado de oxoalcoholes, se prepararon comprimidos (identificados como T-18) con polvo de catalizador identificado como #022, de un tamaño similar 0,48 cm por 0,48 cm (3/16 de pulgada por 3/16 de pulgada) al de un catalizador comercial de Cu/Cr, T-19. Estos catalizadores se prerredujeron y estabilizaron en alcohol isodecílico (TRL). Se analizó la actividad catalítica comparada con la del catalizador de Cu/Cr comercial denominado como T-19. Los resultados se muestran en la
- 10 Tabla 15.

Tabla 15

Prueba de actividad de oxoalcoholes* de Cu-Al-O de 0,48 cm x 0,48 cm (3/16" x 3/16") TRL** frente a Cu/Cr TRL T-19 (Referencia)				
Catalizador: 0,48 cm T-18, 3/16" TRL, 70,72 g/60 ml				
HOS, h	19	43	69,3	91
Conversión de carbonilo, %	84,4	85,8	84,7	83,5
Conversión de ácido, %		41,0	54,8	54,1
Conversión de éster, %	41,8 62,6	61,7	61,4	60,3
Catalizador: T-19 0,48 cm ~3/16" TRL, 106,11 g/60 ml				
HOS, h	19	43	69,3	91
Conversión de carbonilo, %	86,9	88,9	87,0	86,2
Conversión de ácido, %		38,9	49,3	49,4
Conversión de éster, %	60,7	63,9	63,6	62,0
* Condiciones de reacción: caudal de H ₂ = 180 cm ³ estándar/min. VEHL = 1,5 h ⁻¹ , 1,15% de H ₂ O, T = 152°C, P = 8.680 kPa (1.200 psig).				
** TRL - catalizador reducido y estabilizado con alcohol isodecílico.				

Las actividades catalíticas se analizaron durante cuatro días. Los resultados que se muestran en la Tabla 15 indican que las actividades para la conversión de ácido y éster no son significativamente diferentes entre los dos catalizadores. Estas pruebas muestran que la actividad catalítica para el catalizador novedoso de Cu-Al-O en el acabado de oxoalcoholes es aproximadamente equivalente a la del catalizador comercial que contiene cromo. Sin embargo, el catalizador de Cu-Al-O está exento del medioambientalmente tóxico cromo. El catalizador de Cu-Al-O presenta una densidad aparente mucho menor que el catalizador de Cr/Cu y, por tanto, pesa 1/2 a 2/3 de lo que pesa el catalizador de Cr/Cu disponible comercialmente.

Ejemplos 24-28

20 Hidrogenolisis de ácidos grasos de coco (AGC)

Los ejemplos siguientes, 24-30, describen la aplicación de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención en la hidrogenolisis de ácidos grasos de coco.

Ejemplo 24

Efectos de la temperatura de calcinación

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

Se analizó la actividad y selectividad de las muestras de catalizadores preparadas del Ejemplo 1 al Ejemplo 7 en la hidrogenolisis de ácidos grasos de coco a alcoholes grasos.

Tabla 16

Efectos de las temperaturas de calcinación en la actividad de los catalizadores de Cu-Al-O				
Nº del ejemplo	Id. del catalizador #	Temp. calcinación* (°C)	Actividad relativa**	Selectividad*** (%)
Cu/Cr estándar	001	440	100	0,11-0,18
1 (Ref.)	002	400	155	0,13
2 (Ref.)	003	500	198	
3 (Ref.)	004	600	152	
4	005	700	151	0,17
5	006	800	177	0,11
6	007	900	127	0,12
7	008	1.000	62	0,25

* Todos los catalizadores se calcinaron al aire.

** La actividad relativa se calculó mediante la relación de la constante de velocidad del catalizador con la del catalizador de Cu/Cr estándar. Las constantes de velocidad se miden en el tiempo de reacción de 5 minutos a 120 minutos asumiendo una conversión de 90% en las condiciones de equilibrio.

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

Como se muestra en la Tabla 16, la actividad catalítica en la hidrogenólisis de ácidos grasos de coco mejoró cuando los catalizadores se calcinaron a temperaturas elevadas. Si la temperatura de calcinación supera los 800°C, los catalizadores comienzan a perder actividad. Esto es debido aparentemente a la descomposición del óxido cúprico y de la estructura de espinela del CuAl_2O_4 en el catalizador. Se apreciará que el CuO es inestable a temperaturas mayores de 800°C y descompone para dar Cu_2O y O_2 . Un fenómeno parecido se observó para el CuAl_2O_4 . En atmósfera de Ar y a 870°C tiene lugar la reacción siguiente:



Es de interés indicar que el catalizador identificado como #003, que se calcinó a 500°C, tiene una actividad relativa de 198% para la hidrogenólisis de ácidos grasos de coco comparado con el estándar, catalizador identificado como #001. Como se aprecia, existen dos intervalos de temperatura de calcinación que corresponden a una mayor actividad catalítica. Se puede explicar la actividad catalítica elevada del catalizador calcinado a 500°C del Ejemplo #2. El Ejemplo #2 (catalizador identificado como #003), como se muestra en la Tabla 1, presenta un porcentaje más elevado de cobre lixiviable. La actividad inusualmente elevada del dicho catalizador puede deberse al cobre soluble en el lodo de reacción. Se debe apreciar además a partir de la Tabla 16 que la actividad catalítica se maximiza cuando el catalizador se calcina a aproximadamente 800°C y disminuye a medida que la temperatura aumenta por encima de 800°C.

Uno de los problemas de la hidrogenólisis de ácidos grasos de coco es la selectividad. La Tabla 16 muestra que cuando se calcina el catalizador de Cu-Al-O de esta invención de 400°C a 800°C la selectividad para esta reacción es igual o mejor que la del catalizador de Cu/Cr comercial estándar.

Ejemplo 25

Efectos de los promotores de catalizadores

Se probó el óxido de cerio (Ce_2O_3) como promotor del catalizador de Cu-Al-O. La Tabla 17 muestra la actividad catalítica de una serie de catalizadores con diferentes cantidades añadidas de Ce_2O_3 . Se debe indicar que la selectividad del catalizador de Cu-Al-O para la hidrogenólisis de ácidos grasos de coco se expresa como dodecano preparado cuando queda 1,5 % de éster.

Tabla 17

Efectos del Ce_2O_3 en la actividad catalítica y selectividad del Cu-Al-O					
Id. del catalizador #*	% Ce_2O_3	Temp. calcinación** (°C)	A.S. (m^2/g)	Actividad relativa**	Selectividad*** (%)
001 (Referencia)	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 número 026, 027 y 028 se prepararon por el método de impregnación. El catalizador #6 se preparó por el método de coprecipitación.					
** Todos los catalizadores se calcinaron al aire.					
*** El método de cálculo es el mismo que se indica en la Tabla 16.					

La Tabla 17 muestra que el Ce_2O_3 es un promotor de la actividad y de la selectividad para la hidrogenolisis de ácidos/ésteres grasos cuando se usa con el catalizador de Cu-Al-O en esta invención. Además, se aprecia a partir de los datos que un catalizador al que se ha añadido 2,5% de Ce_2O_3 proporciona actividad y selectividad mejores que el catalizador al que se ha añadido 10% de Ce_2O_3 . Los catalizadores de Cu-Al-O de esta invención con promotores de MnO, BaO y Ni presentan efectos similares en actividad catalítica y selectividad.

Ejemplo 26

Efecto del contenido de óxido cúprico en el catalizador de Cu-Al-O sobre la actividad de hidrogenolisis

Se probó una serie de catalizadores con diferente contenido de óxido cúprico (CuO) en la hidrogenolisis de ácidos grasos de coco. Los resultados se muestran en la Tabla 18.

El catalizador identificado como #031 proporciona la actividad más elevada, 177% del catalizador estándar de Cu/Cr #001. Según aumenta el contenido de CuO disminuye la actividad en la conversión de AGC. Sin embargo, la Tabla 18 muestra que un contenido de CuO de 40% a 80% en los catalizadores de Cu-Al-O de esta invención muestra mayor o igual actividad (catalizador identificado como #033) que el catalizador identificado como #001, catalizador estándar de Cu/Cr.

Tabla 18

Efectos del contenido de CuO en la actividad AGC			
Id. del catalizador #*	Componentes del catalizador	CuO, % libre de PPI	Actividad AGC, % de E-118
030	CuO, CuAl_2O_4	41	159
031	CuO, CuAl_2O_4	61	177
032	CuO, CuAl_2O_4	70	126
033	CuO, CuAl_2O_4	80	98
001	CuO, CuCr_2O_4	~47	100

Ejemplo 27

Efectos del contenido de sodio en el catalizador de Cu-Al-O sobre la hidrogenolisis

La Tabla 19 siguiente muestra las propiedades químicas y físicas de los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención con diferentes contenidos de sodio. Todos los catalizadores se prepararon a partir del mismo lote. Sin embargo, el contenido de sodio varía debido a la cantidad de lavados. Como se ha indicado anteriormente con referencia a la Tabla 3, un lavado adecuado, es decir cuatro lavados, pueden reducir el contenido de sodio a <1%.

El catalizador #011 no se lavó. Los catalizadores #012, #013, #014, #015 y #016 se sometieron a 1, 2, 3, 4 y 5 lavados, respectivamente. Cada lavado usó el mismo volumen de agua desionizada.

Tabla 19

Algunas de las propiedades físicas de los comprimidos						
Identific. del catalizador #	011	012	013	014	015	016
Actividad AGC de E-118, %	11	22	69	138	158	175
%CuO	51,7	55,8	58,3	58,0	59,6	58,2
%Al ₂ O ₃	32,8	35,4	37,3	37,9	37,5	37,37
%Na ₂ O	5,26	2,79	1,29	0,36	0,09	0,02
PPI, % (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
A.S., m ² /g	24	44	48	43	42	35

En general, como indican las muestras lavadas, cuanto menor es el contenido de sodio menores son los cationes lixiviables (Cu y Al). El área superficial y el cobre lixiviable en la muestra sin lavar es inesperadamente bajo. Existe, sin embargo, una relación entre el bajo contenido de sodio y la actividad en la hidrogenolisis de ácidos grasos de coco, como se ilustra mejor en la Fig. 9. Cuanto menor contenido de sodio, mejor actividad catalítica. Un contenido de óxido de sodio menor de 0,5% produce una actividad catalítica óptima para esta aplicación concreta.

Ejemplo 28

Efecto de la reducción del catalizador en la hidrogenolisis de ácidos grasos de coco

Como se muestra en la Tabla 16 anterior, las pruebas de actividad catalítica indican que el catalizador calcinado a 1.000°C (catalizador identificado como #008) presenta una actividad catalítica reducida. Inicialmente se supuso que la disminución de la actividad era debida a la dificultad de conseguir una reducción del catalizador a dicha temperatura. Para determinar si una reducción adicional mejoraría la actividad catalítica, el catalizador identificado como #008 se redujo más durante una hora adicional a 300°C y 31.825 kPa (400 psi) de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Tabla 20.

Tabla 20

Efectos de la reducción sobre el catalizador identificado como #008 en la actividad de hidrogenolisis			
Condiciones de reducción del catalizador	Actividad, % del catalizador de Cu/Cr estándar identificado como #001	Tasa formación de dodecano, K* 1.000	% de dodecano cuando queda 1,5% de éster
3.616 kPa (500 psig) de H ₂ , se calentó de temperatura ambiente a 300°C, la presión final fue de 6.003 kPa (830 psig)	62	2,9	0,25
Las anteriores + mantener a 300°C y 31.825 kPa (4.400 psig) durante una hora	32	6,7	1,26

Como se puede observar, la prolongación de la reducción no aumentó la actividad pero disminuyó de manera espectacular la actividad y selectividad para este catalizador calcinado a temperatura elevada (1.000°C).

En una prueba separada, se probó la actividad en la hidrogenolisis del catalizador identificado como #034 calcinado a 800°C, (de composición similar al catalizador identificados como #16 y #31) con una reducción normal y con una reducción prolongada una hora a 300°C y 6.003 kPa (830 psi) de hidrógeno. Los resultados se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21

Efectos de la reducción sobre el catalizador identificado como #034 en la actividad de hidrogenolisis			
Condiciones de reducción del catalizador	Actividad, % del catalizador estándar #001	Tasa formación de dodecano, K* 1.000	% de dodecano cuando queda 1,5% de éster
3.616 kPa (500 psig) de H ₂ , se calentó de temperatura ambiente a 300°C, la presión final fue de 6.003 kPa (830 psig)	182	3,44	0,11
Las anteriores + mantener a 300°C y 31.825 kPa (4.400 psig) durante una hora	186	4,25	0,13

Como se muestra en la Tabla 21, la prolongación de la reducción dio como resultado pocos cambios en la actividad o selectividad globales para hidrocarburos, como indica el % de dodecano y la tasa de formación de dodecano.

Ejemplo 29

5 Hidrogenolisis de laurato de metilo (Referencia)

Se probó la actividad del catalizador identificado como T-3 de la presente invención en la hidrogenolisis del laurato de metilo. Los resultados se listan en la Tabla 22.

Tabla 22

Hidrogenolisis de laurato de metilo sobre diferentes catalizadores basados en Cu		
Identificación del catalizador #	T-3 (Cu/Al)	T-20 (Cu/Cr)
	Cat. = 27,31 g/30 ml DA = 0,91 g/ml	Cat. = 47,41 g/30 ml DA = 1,58 g/ml
185°C		
VEHL, 1/h*	0,74	0,73
VEHM, 1/h**	0,71	0,40
% de conversión	91,9	94,97
200°C		
VEHL, 1/h*	0,74	0,74
VEHM, 1/h**	0,71	0,41
% de conversión	98,42	98,87
* Velocidad espacial horaria del líquido		
** Velocidad espacial horaria másica		

10 Los expertos en la técnica apreciarán que la temperatura de reacción y la VEHL en las aplicaciones industriales son 200°C y 0,5 a 1 hora⁻¹, respectivamente. En condiciones industriales los dos catalizadores serán suficientemente activos para alcanzar las condiciones de equilibrio. De hecho, a 200°C, con VEHL= 0,74 h⁻¹, la reacción está cercana al equilibrio. Debido a la gran diferencia en la densidad aparente entre los catalizadores de Cu-Al-O y los catalizadores de Cu/Cr, la tasa de los catalizadores novedosos de Cu-Al-O a la misma velocidad espacial másica (VEHM) es significativamente mayor que la de los catalizadores de Cu/Cr.

15 Otras aplicaciones

Las aplicaciones y caracterizaciones anteriores demuestran que los catalizadores sin cromo de Cu-Al O de la presente invención muestran actividad catalítica, selectividad y estabilidad iguales o superiores a las de los catalizadores de cobre que contienen cromo empleados actualmente en muchas aplicaciones comerciales. Además de esto, los catalizadores de Cu-Al-O de la presente invención no presentan problemas medioambientales asociados con los catalizadores convencionales de cobre que contienen cromo.

Además, se apreciará que los catalizadores novedosos de Cu-Al-O de la presente invención se pueden emplear en un gran número de aplicaciones no tratadas específicamente en la presente memoria. Por ejemplo, el catalizador de Cu-Al-O puede sustituir catalizadores de técnicas anteriores tratadas previamente. A modo de ejemplo concreto, el catalizador de Cu-Al-O de la presente invención puede usarse en las aplicaciones de hidrogenación descritas en la patente de los EE.UU. 5.243.095 de Roberts *et al.* Estas reacciones puede incluir, pero no están limitadas a, varias reacciones de alquilación, reacciones de deshidrogenación, reacciones de hidrogenación, aminación reductora,

5 hidrogenación de nitrilos a aminas secundarias insaturadas, reacciones de oxidación y reducción. Estas incluyen alquilación de fenol con alcoholes; aminación de alcoholes; deshidrogenación de alcoholes; hidratación de nitrilo; hidrogenación de aldehídos; hidrogenación de amidas, hidrogenación de ácidos grasos a través de esterificación e hidrogenolisis; hidrogenación selectiva de grasas y aceites; hidrogenación de nitrilos; hidrogenación de hidrocarburos nitroaromáticos; hidrogenación de cetonas; hidrogenación de furfural; hidrogenación de ésteres; hidrogenación de monóxido de carbono a metanol; oxidación/incineración de monóxido de carbono; oxidación de compuestos orgánicos volátiles (COV); oxidación de SO₂; oxidación de alcoholes; descomposición de óxido nítrico; reducción catalítica selectiva de óxido nítrico; y purificación de una corriente de gas por la eliminación de oxígeno.

10 Además, se pueden realizar diversos cambios y modificaciones en el catalizador de la presente invención, en el método de preparación del mismo, y en las reacciones catalizadas por él, sin apartarse del alcance de las reivindicaciones adjuntas. Por tanto, la descripción anterior y las figuras que la acompañan sólo pretenden ser ilustrativas y no deben interpretarse en un sentido limitante.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un catalizador que tiene una composición homogénea, que comprende las etapas de:
 - 5 coprecipitar un precipitado de Cu-Al-O a partir de una disolución que consiste básicamente en una sal soluble de cobre y un compuesto soluble de aluminio, en el que el compuesto soluble de aluminio es un aluminato, en presencia de un agente precipitante, en el que el agente precipitante se añade a la mezcla de precipitación para mantener un pH de $7,4 \pm 0,5$; y calcinar el precipitado a una temperatura superior a 700°C durante un periodo de tiempo apropiado;
 - 10 en el que dicho catalizador calcinado a temperatura menores de 700°C no muestra patrones de difracción de rayos X característicos de una espinela, en el que el catalizador tiene menos de 5% de iones de cobre lixiviables determinados haciendo reaccionar 100 ml de ácido acético al 10% con 10 g de catalizador en polvo durante una hora con agitación continua.
2. El método de la reivindicación 1, en el que la sal de cobre es nitrato de cobre, el compuesto soluble de aluminio es aluminato de sodio, y el agente precipitante es carbonato de sodio.
- 15 3. El método de la reivindicación 1, que comprende una etapa adicional de combinar el catalizador con un promotor elegido del grupo que consiste en sales y óxidos de Ce, Ba, Mn, Co, Zn, Ni, alcalinos, y alcalinotérreos, promotor que está presente en una cantidad menor de 50% en peso del catalizador.
4. El método de la reivindicación 4, en el que el promotor está presente en una cantidad no mayor de aproximadamente 25% en peso del catalizador.
- 20 5. El método de la reivindicación, en el que la torta de filtración tiene un contenido de sodio menor de 1%.
6. El método de la reivindicación, en el que el precipitado se calcina de 700 a 900°C.

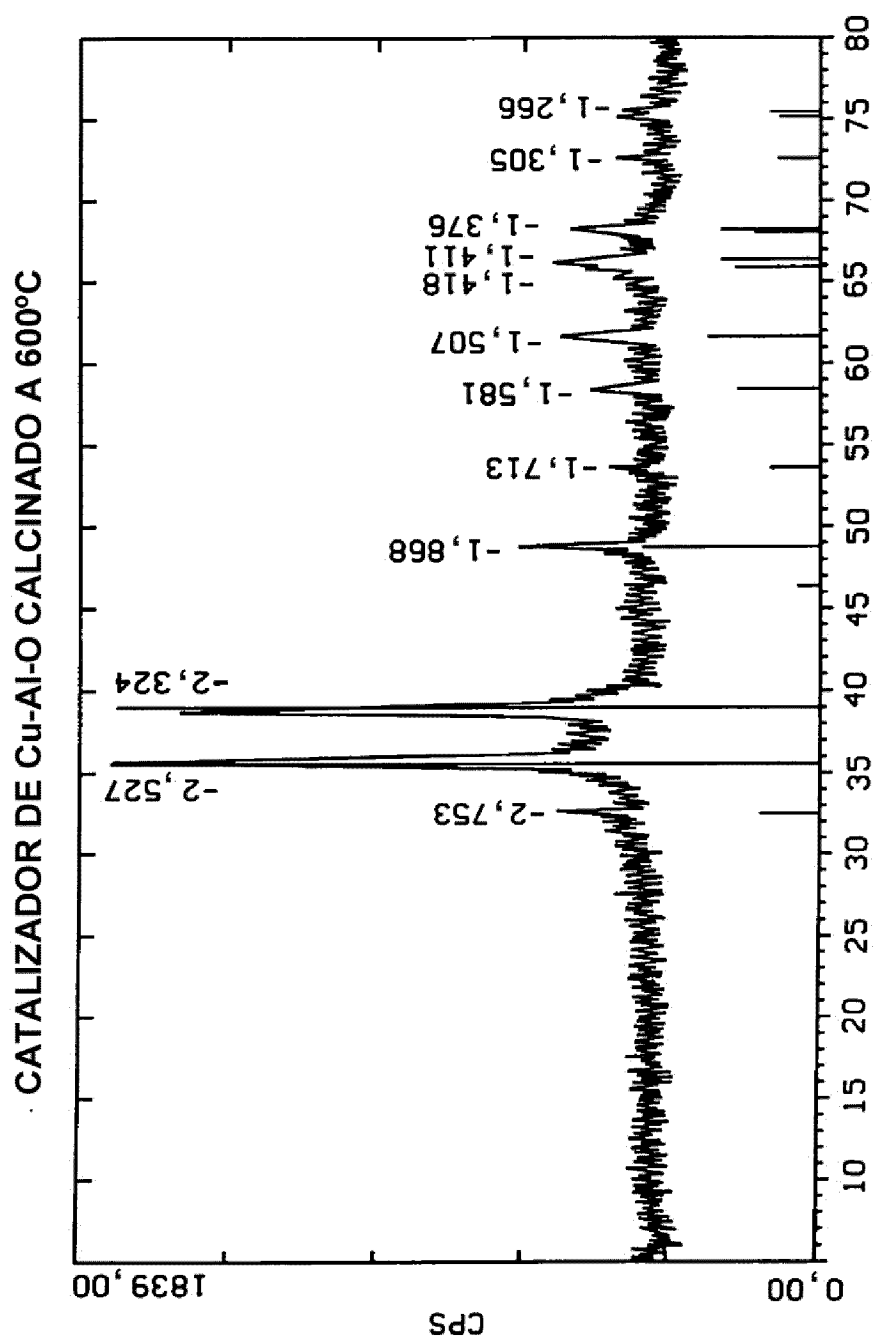


FIG. 1

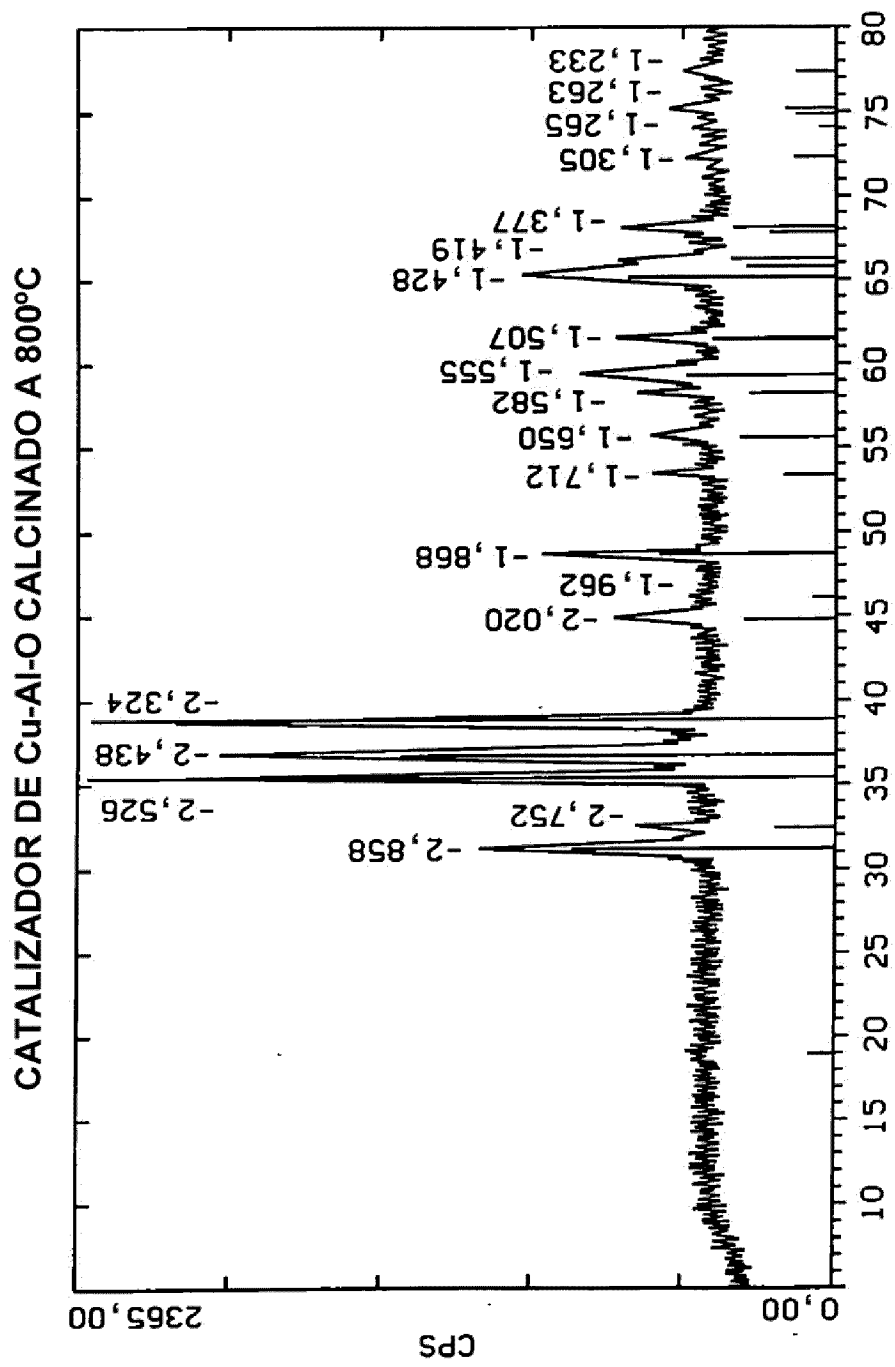


FIG. 2

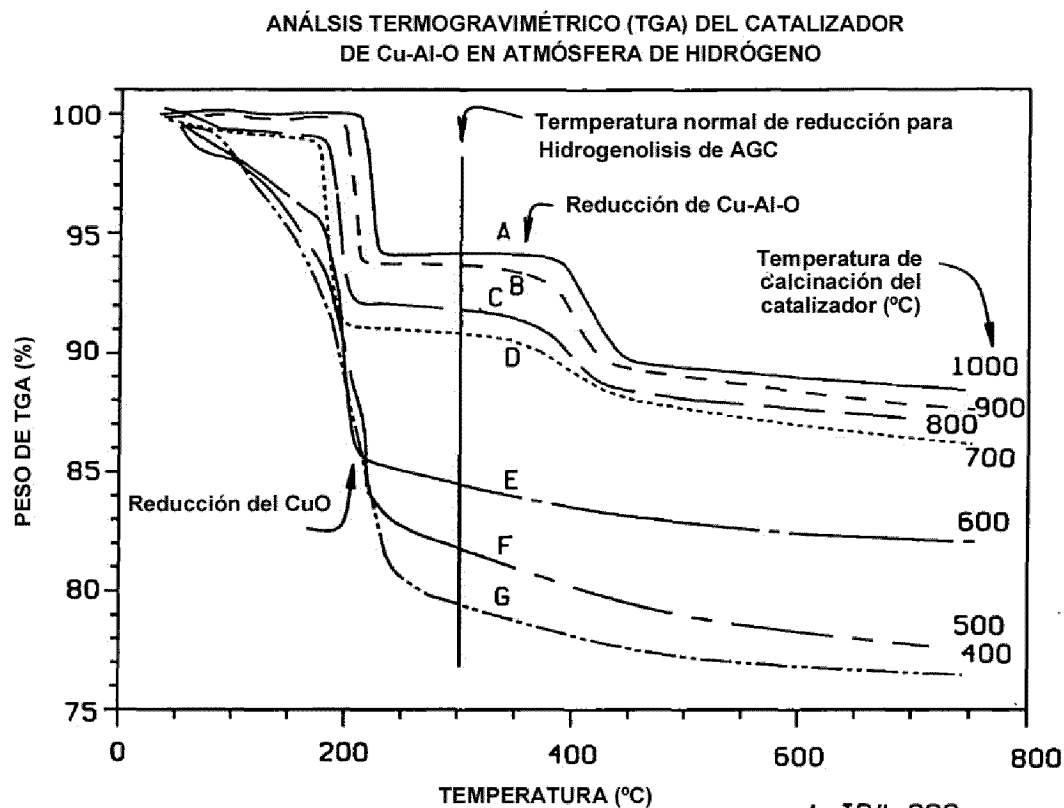


FIG. 3

A=ID# 008
B=ID# 007
C=ID# 006
D=ID# 005
E=ID# 004
F=ID# 003
G=ID# 002

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

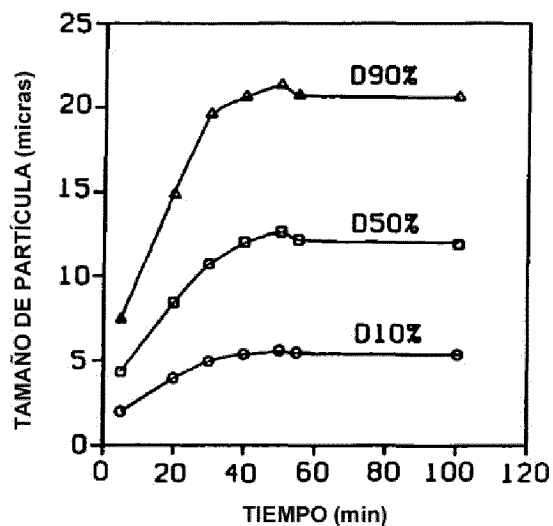
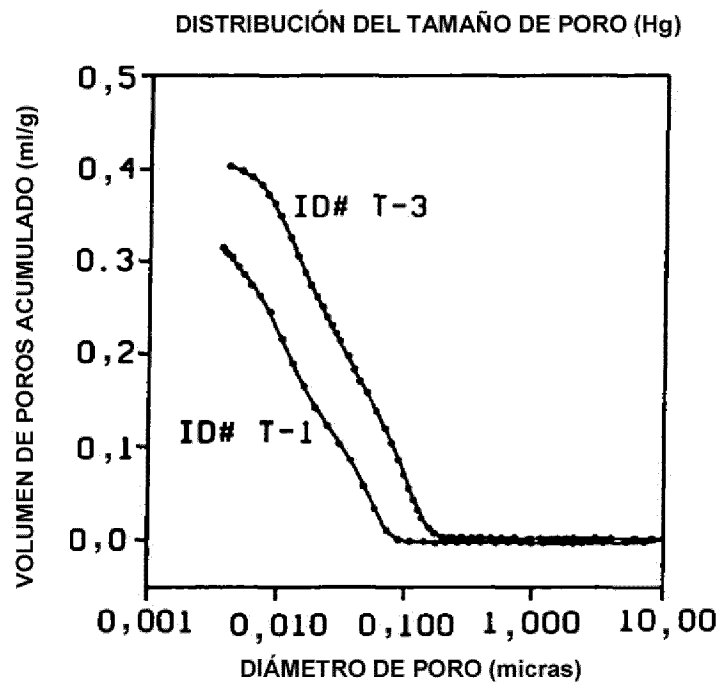
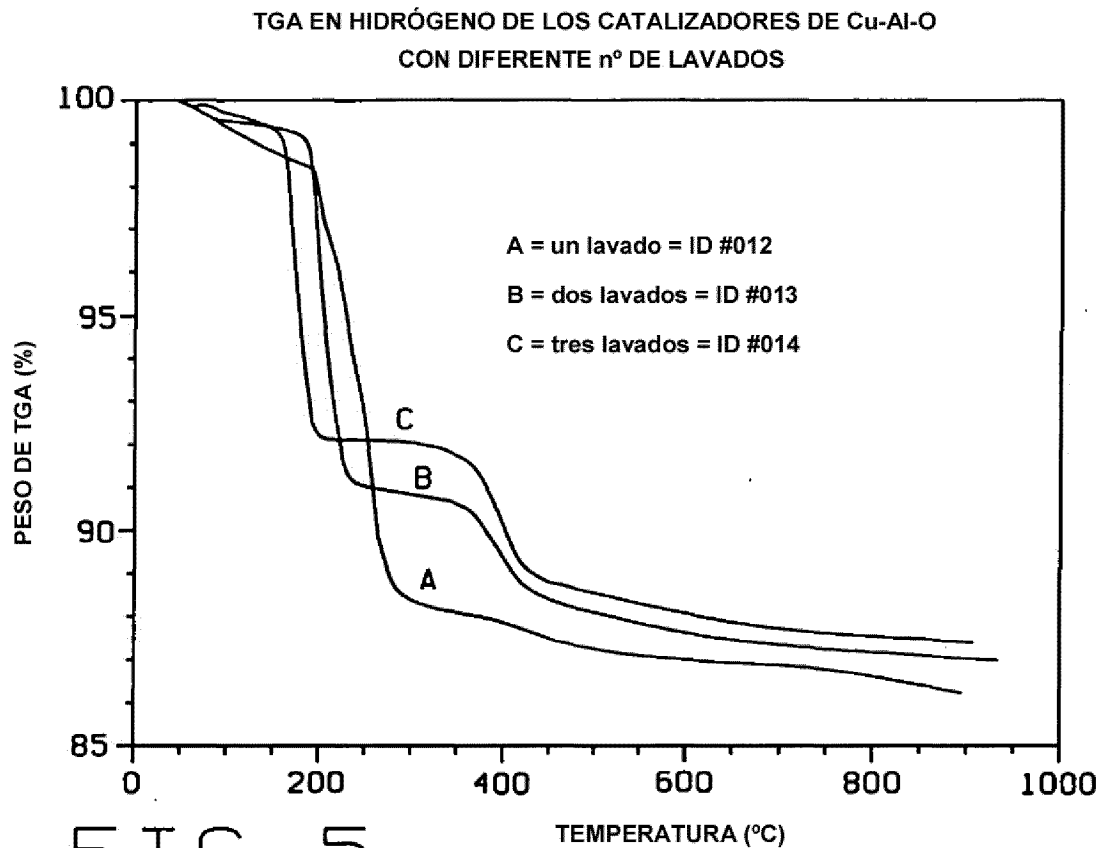


FIG. 4



DISTRIBUCIÓN DEL TAMAÑO DE PORO DE COMPRIMIDOS
DE Cu, SIN Cr, DE 3/16" x 3/16"

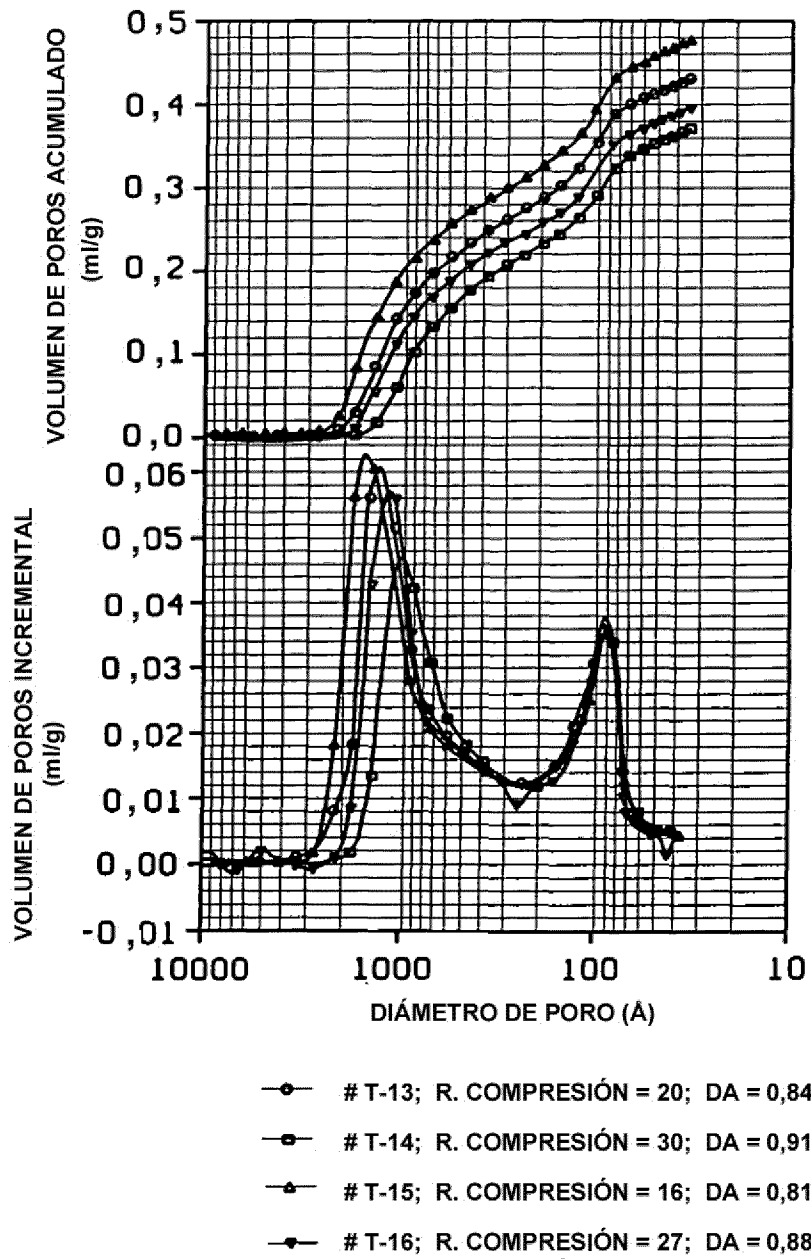


FIG. 7

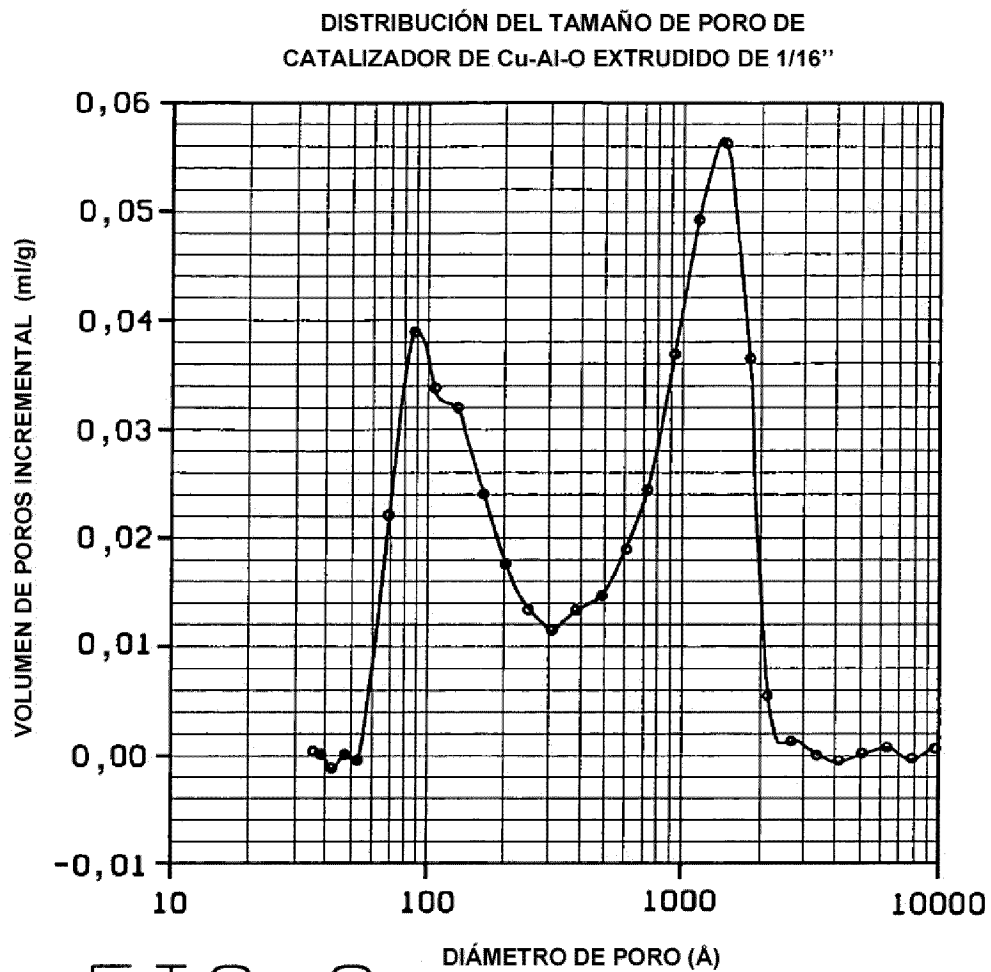


FIG. 8

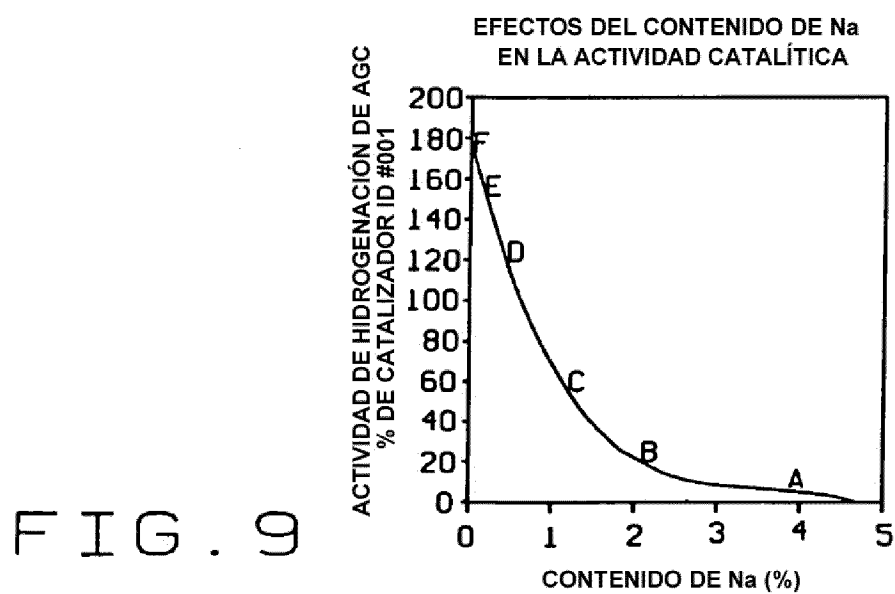


FIG. 9