



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 186**

51 Int. Cl.:

**B01J 23/75** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

**C07C 1/04** (2006.01)

**C10G 2/00** (2006.01)

**C07C 209/48** (2006.01)

**C07C 209/32** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01921665 .4**

86 Fecha de presentación : **23.04.2001**

87 Número de publicación de la solicitud: **1286767**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **05.03.2003**

54 Título: **Catalizadores con alta área superficial de cobalto.**

30 Prioridad: **19.05.2000 GB 0012087**  
**07.08.2000 GB 0019182**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.03.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.03.2007**

73 Titular/es: **Johnson Matthey plc.**  
**40-42 Hatton Garden**  
**London EC1N 8EE, GB**

72 Inventor/es: **Lok, Cornelis, Martinus;**  
**Gray, Gavin y**  
**Kelly, Gordon, James**

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

ES 2 266 186 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).

# ES 2 266 186 T3

## DESCRIPCIÓN

Catalizadores con alta área superficial de cobalto.

5 Esta invención se relaciona con catalizadores y en especial con catalizadores que contiene cobalto, los cuales son adecuados para uso en reacciones de hidrogenación.

10 Los catalizadores que incluyen cobalto sobre un soporte tales como sílica ó alúmina son conocidos en el campo de las reacciones de hidrogenación, por ejemplo para la hidrogenación de aldehídos y nitrilos y para la preparación de hidrocarburos a partir de gas de síntesis vía la reacción de Fischer-Tropsch.

15 En comparación con otros metales catalíticos usados en las reacciones de hidrogenación, tales como cobre y níquel, el cobalto es relativamente costoso y así, para obtener la óptima actividad, es deseable que tanto como sea posible del cobalto presente esté en una forma accesible para los reactantes. Para las reacciones de hidrogenación, la forma activa de cobalto es cobalto elemental aunque en el catalizador activo sólo algo, en vez de todo, del cobalto está normalmente reducido a la forma elemental. Por esto, una medida útil es el área superficial expuesta de cobalto elemental por gramo de cobalto total presente. Excepto donde esté explícitamente indicado, como es usado aquí, los contenidos de cobalto total son expresados como partes en peso de cobalto (calculado como metal cobalto, sea que el cobalto esté realmente presente como el metal ó en una forma combinada, por ejemplo como óxidos de cobalto) por 100 partes en peso del catalizador ó precursor del mismo.

20 En "Estequiometrías de Adsorciones de H<sub>2</sub> y CO sobre cobalto" Journal of Catalysis 85, páginas 63-77 (1984) en la página 67, tabla 1, se divulgan catalizadores de cobalto sobre diferentes vehículos. Es posible calcular el área superficial de cobalto por gramo de catalizador y el área superficial de cobalto por gramo de cobalto, a partir de la toma máxima total de H<sub>2</sub>. De ésta referencia puede verse que mientras el área superficial de cobalto por gramo de cobalto total varía entre 6 y 65 m<sup>2</sup>/gramo para catalizadores de cobalto sobre sílica, para los catalizadores de cobalto sobre alúmina de transición, el área superficial de cobalto por gramo de cobalto total varía solamente entre 15 y 26 m<sup>2</sup>/gramo. Sin embargo, para algunas aplicaciones es deseable usar como soporte alúmina, más que sílica.

30 En EP 0 029 675 se ha propuesto hacer catalizadores que incluyan 25 a 70% en peso, basado en el peso de catalizador calcinado y reducido, de un metal tal como níquel y/o cobalto mediante coprecipitación del metal, junto con el aluminio, en presencia de partículas porosas tales como partículas gamma de alúmina. Está establecido que los catalizadores que contienen cobalto contienen preferiblemente 25 a 60% en peso de cobalto y que los catalizadores que contienen cobalto pueden tener área superficial de cobalto, como son determinadas por quimisorción de hidrógeno, en el rango de 5 a 20 m<sup>2</sup>/gramo de catalizador. Mientras que un catalizador que contiene 25% en peso de cobalto y que tiene un área superficial de cobalto de 20 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador, es decir combinando los extremos de los rangos especificados tendría un área superficial de cobalto tendría un área superficial de cobalto de 80 m<sup>2</sup>/gramo de cobalto total, no parece que los catalizadores que contienen tales altas áreas superficiales de cobalto por gramo de cobalto total, puedan ser hechas en efecto por la vía especificada. Hemos hallado que los catalizadores hechos por el procedimiento del Ejemplo 1 de EP 0 029 675 que contienen 26, 4%, 37,0% y 52,1% de cobalto total, basado en el peso del catalizador no reducido (correspondiente a contenidos de cobalto de 29%, 43% y 64% respectivamente en el catalizador reducido, si se asume que todo el cobalto en el catalizador reducido está presente en la forma elemental), tienen, por reducción, áreas superficiales de cobalto de 8,2, 8,1 y 12,5 m<sup>2</sup> por gramo de catalizador no reducido, correspondientes a áreas superficiales de cobalto de 31, 22 y 24 m<sup>2</sup>/g de cobalto total, respectivamente. Esto indica que el procedimiento de aquella referencia no suministra una ruta para la producción de catalizadores que tienen un alto contenido de cobalto y que al mismo tiempo tienen una alta área superficial de cobalto por gramo de cobalto total.

45 La EP 211545 describe un proceso de reducción catalítica para la producción de compuestos aromáticos nitro donde el catalizador incluye níquel y/o cobalto asociados íntimamente con alúmina más, opcionalmente, un óxido de tierra rara.

50 La US 5 874 381 describe un catalizador de cobalto sobre alúmina, el cual contiene entre 3 y 40% en peso de cobalto y que tiene un área superficial de cobalto relativamente alta, de más de 30 m<sup>2</sup>/gramo de cobalto total.

55 Como se indicó arriba, la dispersión del cobalto sobre el vehículo es importante puesto que es la superficie del cobalto del catalizador la que es activa. Por esto es benéfico maximizar el área superficial de metal que está presente, de modo que se produzca un catalizador que contenga un alta área superficial de cobalto por unidad de masa de cobalto total. Puede esperarse que la dispersión del cobalto sobre el catalizador sea maximizada a cargas relativamente bajas de cobalto y que, a medida que se incrementa la cantidad de cobalto contenida en el catalizador, decrece el área superficial por gramo de cobalto debido a que el cobalto se vuelve más difícil de dispersar sobre el soporte.

60 Para algunas aplicaciones, es deseable emplear catalizadores que tienen una alta carga de material activo para minimizar la cantidad de soporte. Sin embargo, bajo ciertas condiciones es posible que las especies de cobalto reaccionen con el soporte de alúmina para formar un aluminato de cobalto, el cual es difícil de reducir. En realidad, puede ser deseable la formación de algo de aluminato de cobalto con objeto de suministrar una llave para el enlace de las especies de cobalto a la alúmina. Sin embargo, debido a la dificultad para reducir el aluminato de cobalto, la formación de éste baja la cantidad de cobalto disponible para reducción a cobalto elemental activo. Mediante el empleo de una mezcla que contiene una alta carga de cobalto, se tiene disponible una mayor proporción de las especies de cobalto para su

## ES 2 266 186 T3

reducción a cobalto elemental activo, incluso si una cantidad significativa del alúmina de soporte reacciona con las especies de cobalto para dar aluminato de cobalto. En realidad, incluso si toda el alúmina de soporte reacciona con las especies de cobalto para formar aluminato de cobalto, un precursor de catalizador calcinado que tiene un contenido de cobalto total superior a aproximadamente 41% en peso, inevitablemente contiene algo de cobalto en una forma que no está combinada de ese modo.

La patente US 5 874 381 mencionada anteriormente sugiere y ejemplifica la producción de catalizadores impregnando partículas formadas de alúmina de transición, es decir extrudidos, con una solución de carbonato amina de cobalto, seguido de la remoción del exceso de solución y calentamiento para descomponer el carbonato amina de cobalto. Sin embargo, hemos hallado que es difícil obtener por éste método materiales con un alto contenido de cobalto. Esta referencia también sugiere, pero no ejemplifica, un procedimiento alternativo donde se calienta una masilla de alúmina de transición en una solución de carbonato amina de cobalto, para hacer que el cobalto precipite como un hidroxicarbonato.

Hemos hallado que si la alúmina de transición tiene un volumen de poro relativamente alto, por encima de 0,7 ml/g, preferiblemente por encima de 0,75 ml/g, entonces es posible alcanzar altas cargas de cobalto, y los catalizadores resultantes, por reducción, tienen un área superficial de cobalto por gramo de cobalto total, relativamente alta. Preferiblemente, el alúmina de transición tiene un volumen de poro en el rango de 0,7 a 1,2 ml/g.

La presente invención suministra un catalizador en partículas ó un precursor de catalizador que incluye compuestos de cobalto soportados en un soporte de alúmina de transición y con un contenido total de cobalto de 20 a 85% en peso, caracterizado por un volumen de poro superior a 0,3 ml/g y un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] en el rango de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  tal que mediante reducción tiene un área superficial de cobalto de por lo menos 40  $\text{m}^2$  por gramo de cobalto total.

La invención incluye un catalizador, ó precursor del mismo, que incluye unas especies de cobalto sobre un soporte de alúmina de transición caracterizado en que el catalizador, ó precursor, tiene un contenido de cobalto total de por lo menos 41% en peso y que, luego de la reducción, tiene un área superficial de cobalto superior a 40  $\text{m}^2$  por gramo de cobalto total.

El término "especies de cobalto" es usado ampliamente para incluir tanto cobalto elemental como cobalto en forma combinada, es decir compuestos tales como óxidos de cobalto e hidroxicarbonatos de cobalto. En su forma reducida, el catalizador es útil para catalizar reacciones de hidrogenación. Sin embargo, el catalizador puede ser suministrado como un precursor donde el cobalto está presente como uno ó más compuestos como óxidos e hidroxicarbonatos, reducibles a cobalto elemental. En ésta forma, el material puede ser un precursor de catalizador y puede ser tratado para reducir los compuestos de cobalto a cobalto metálico, ó el material puede ser en sí mismo un catalizador y empleado tal como es suministrado, es decir para reacciones de oxidación. Los valores de área superficial de cobalto usados aquí aplican a los materiales después de la reducción, pero la invención no está limitada al suministro de catalizador reducido.

Como se indicó arriba, las mezclas de la invención pueden ser hechas mediante el procedimiento de la anteriormente mencionada US 5 874 381, empleando un alúmina de transición que tiene un volumen de poro relativamente grande. Se verá también que puede también ser benéfico el uso de una alúmina con un volumen grande de poro, cuando se hacen productos que tienen un menor contenido de cobalto.

De acuerdo con lo anterior, incluimos también un método para hacer un catalizador de cobalto/alúmina ó precursor del mismo, que contiene entre 20 y 85% en peso de cobalto total, incluyendo la hechura de una masilla de un polvo de alúmina de transición, que tiene un volumen de poro superior a 0,7 ml/g, en una solución acuosa de complejo amina de cobalto, luego calentamiento de la masilla para hacer que el complejo de amina de cobalto se descomponga con deposición de un compuesto insoluble de cobalto, filtración del residuo sólido del medio acuoso, secado y opcionalmente calcinación de dicho residuo.

La alúmina de transición puede ser del grupo gamma-alúmina, por ejemplo una eta-alúmina ó una chi-alúmina. Estos materiales pueden ser formados por calcinación de hidróxidos de aluminio a 400-750°C, y tienen generalmente un área superficial **BET** en el rango de 150-400  $\text{m}^2/\text{g}$ . Alternativamente, la alúmina de transición puede ser del grupo delta-alúmina, el cual incluye formas de alúmina de alta temperatura tales como las alúminas delta ó teta, las cuales pueden ser formadas mediante calentamiento de una grupoalúmina gamma hasta una temperatura por encima de aproximadamente 800°C. Las alúminas del grupo delta tienen generalmente una área superficial **BET** en el rango de 50-150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Las alúminas de transición contiene menos de 0,5 mol de agua por mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la cantidad real de agua depende de la temperatura a la cual ellas hayan sido calentadas.

Con objeto de obtener un catalizador que sea de uso práctico, generalmente es deseable que haya alguna interacción entre el cobalto y el soporte de alúmina. Se desea que tal interacción, que puede considerarse como la formación de un aluminato de cobalto, "cobije" al cobalto y que prevenga su lavado durante el uso y/o la coalescencia de las partículas de cobalto. Tal lavado y/o coalescencia generaría una pérdida de actividad catalítica. Sin embargo, como se indicó arriba, es difícil reducir el producto de interacción del aluminato de cobalto, y así una proporción significativa de cobalto en los catalizadores que tienen bajo contenido de cobalto, puede estar en una forma no reducible. En el catalizador ó precursor se usa una cantidad tal de cobalto, que contiene por lo menos 20% en peso de cobalto.

## ES 2 266 186 T3

Los catalizadores hechos mediante la ruta convencional de impregnación, típicamente impregnan el material soporte con una solución acuosa de sal de cobalto, típicamente nitrato de cobalto. Tales soluciones tienen un pH bajo, y para obtener alguna interacción entre el cobalto y el soporte es deseable usar una alúmina reactiva, especialmente gamma-alúmina. Sin embargo, donde el cobalto es depositado vía una solución de amina cobalto, las soluciones tienen un pH alto y bajo tales condiciones, es posible obtener una interacción adecuada empleando alúminas menos reactivas, por ejemplo delta-alúmina. Si la proporción de la solución de amina cobalto es relativamente pequeña, de modo que se obtienen productos con un contenido de cobalto relativamente bajo, entonces, si se emplea gamma-alúmina, una proporción relativamente alta del cobalto, por ejemplo 40% ó más del mismo, puede interactuar con la alúmina y así el catalizador reducido obtenido a partir de tales materiales tendrá un relativamente baja área superficial de cobalto.

Sin embargo, las alúminas menos reactivas, tales como delta-alúminas, tienen generalmente un menor volumen de poro, comparadas con las alúminas reactivas gamma. Consecuentemente, puede ser difícil hacer catalizadores basados en alúmina teta que contienen grandes cantidades de cobalto. Con contenidos altos de cobalto, por ejemplo más de 50% en peso, puede por eso ser deseable emplear una gamma-alúmina de gran volumen de poro, sin importar la mayor reactividad de la alúmina. A medida que la carga de cobalto aumenta, se vuelven menos significativas las desventajas resultantes del incremento de la interacción entre el cobalto y la alúmina reactiva, cuando se las compara con las ventajas de la habilidad para obtener cargas de cobalto altas mediante el empleo de gamma-alúminas de alto volumen de poro.

El polvo de alúmina de transición tiene un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] en el rango de 1 a 200  $\mu\text{m}$ . En ciertas aplicaciones, tales como en catalizadores destinados para uso en reacciones de masilla, es ventajoso usar partículas muy finas, las cuales son en promedio preferiblemente menores de 20  $\mu\text{m}$ , por ejemplo 10  $\mu\text{m}$  ó menos. Para otras aplicaciones, por ejemplo como un catalizador para reacciones llevadas a cabo en un lecho fluidizado, puede ser deseable usar tamaños de partícula más grandes, preferiblemente en el rango de 50 a 150  $\mu\text{m}$ . El término diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2], también llamado el diámetro promedio Sauter, es definido por M. Alderliesten en el trabajo "Una Nomenclatura para Diámetros Promedio de Partícula"

Anal. Proc., vol 21, Mayo 1984; páginas 167-172, y es calculado del análisis del tamaño de partícula el cual puede ser efectuado de modo conveniente mediante difracción de laser por ejemplo usando un Malvern Mastersizer.

Se prefiere que polvo de alúmina tenga un diámetro promedio de poro relativamente grande, dado que el uso de tales alúminas parece dar catalizadores de selectividad particularmente buena. Las alúminas preferidas tienen un diámetro promedio de poro de por lo menos 10 nm, particularmente en el rango de 15 a 30 nm. Entendemos por el término diámetro promedio de poro, a cuatro veces el volumen de poro, como es medido a partir de la rama de desorción en la isoterma de fisisorción de nitrógeno a una presión relativa de 0,98, dividida por el área superficial BET]. Durante la producción de las mezclas de la invención, se depositan compuestos de cobalto en los poros de la alúmina, y así el diámetro promedio de poro de la mezcla será menor que el de la alúmina empleada, y baja a medida que aumenta la proporción de cobalto. Se prefiere que los catalizadores ó precursores del mismo tengan un diámetro promedio de poro de por lo menos 8 nm, preferiblemente por encima de 15 nm y particularmente en el rango de 15 a 25 nm.

Se ha hallado que la mayor cantidad del cobalto es precipitado como compuestos de cobalto dentro de los poros de la alúmina de transición y que solo una pequeña proporción de cobalto es depositado como una cobertura alrededor de las partículas de alúmina. Como resultado, independientemente del contenido de cobalto en la mezcla, el tamaño de partícula de las mezclas de la invención es esencialmente el mismo que el tamaño de partícula de la alúmina de transición, y así las mezclas de la invención generalmente tienen un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] en el rango de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , en una modalidad preferiblemente menos de 100  $\mu\text{m}$  y particularmente menos de 20  $\mu\text{m}$ , por ejemplo menos de 10  $\mu\text{m}$ , y en una segunda modalidad preferiblemente en el rango de 50 a 150  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, puesto que los compuestos de cobalto son precipitados primariamente dentro de los poros de la alúmina de transición, el volumen de poro de las mezclas de acuerdo con la invención será menor que el de la alúmina de transición empleada, y tenderá a decrecer a medida que aumenta la carga de especies de cobalto. Las mezclas que tienen un contenido de cobalto total menor de 30% en peso, tienen preferiblemente un volumen de poro de por lo menos 0,5 ml/g mientras que las mezclas que tienen un contenido de cobalto total superior a 30% en peso, particularmente por encima de 40% en peso, tienen preferiblemente un volumen de poro de por lo menos 0,3 ml/g, particularmente por lo menos 0,4 ml/g.

De acuerdo con ello, la presente invención incluye también un catalizador en partículas de alúmina de transición/cobalto, ó precursor del mismo, que tienen un contenido de cobalto total de 20 a 85% en peso, un volumen de poro superior a 0,5 ml/g, una área superficial de cobalto, después de la reducción, de por lo menos 40  $\text{m}^2$  por gramo de cobalto total y un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] en el rango de 1 a 200  $\mu\text{m}$ .

Las mezclas contienen preferiblemente 41 a 85%, más preferiblemente 45 a 75%, en peso de cobalto.

Cuando están en estado reducido, las mezclas de la invención tienen una área superficial de cobalto de por lo menos 40  $\text{m}^2$  por gramo de cobalto, medido según la técnica de quimisorción de  $\text{H}_2$  descrita aquí. Preferiblemente el área superficial de cobalto es en especial por lo menos de 60  $\text{m}^2/\text{g}$ . El área superficial de cobalto tiende a decrecer a medida

## ES 2 266 186 T3

que se emplean cargas de cobalto más altas, pero hemos hallado que cuando la mezcla contiene 50 a 60% en peso de cobalto total, el área superficial de cobalto que se puede alcanzar es de aproximadamente 80 m<sup>2</sup>/g ó más.

El área superficial de cobalto se determina por quimisorción de H<sub>2</sub>. Se desgasifica y seca al vacío la muestra (aproximadamente 0,5 g) a 120°C y luego se le reduce mediante calentamiento a 425°C a una velocidad de 3°C por minuto, mientras se pasa hidrógeno gaseoso a través de la muestra a un flujo de 250 ml/min durante 18 horas. Luego la muestra es calentada bajo vacío a 450°C por cerca de 10 minutos y se mantienen éstas condiciones por dos horas. Luego de éste pretratamiento, se efectúa el análisis de quimisorción, a 150°C usando gas hidrógeno puro. Se mide la isoterma completa hasta una presión de 800 mm de Hg de H<sub>2</sub> y se extrapola hasta presión cero la parte recta de la línea de la isoterma de quimisorción, entre 300 y 800 mm de Hg, para calcular el volumen de gas (V) que es quimisorbido por la muestra. Luego se calcula el área superficial de metal, a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Área superficial de Co} = (6,023 \times 10^{23} \times V \times FE \times A) / 22,414$$

15

Donde

V = Volumen tomado de H<sub>2</sub> en ml/g

20

FE = Factor de Estequiometría (asumido 2 para quimisorción de H<sub>2</sub> sobre Co)

A = Área ocupada por un átomo de cobalto (asumido 0.0662 nm<sup>2</sup>)

25

Este método para calcular el área superficial de cobalto es descrito en Manual de Operadores para el Micromeritics ASAP 2000 Chemi System V 1.00, Appendix C, (Parte no 200-42808-01, 18 enero 1991).

30

Las mezclas pueden ser hechas haciendo una masilla con el polvo de alúmina de transición y una cantidad apropiada de solución acuosa de un complejo amina de cobalto, es decir el producto de disolver carbonato básico de cobalto en una solución de carbonato de amonio en hidróxido de amonio acuoso, para dar un producto con el contenido de cobalto deseado. Preferiblemente la solución del complejo amina de cobalto tiene un pH en el rango de 7 a 12. Luego la masilla es calentada, es decir a una temperatura entre 60 y 110°C, para hacer que se descomponga el complejo amina de cobalto con desprendimiento de amoníaco y dióxido de carbono, y se deposite un compuesto insoluble de cobalto, es decir carbonato básico de cobalto (hidroxicarbonato de cobalto) sobre la superficie y en los poros de la alúmina de transición. Luego se filtra del medio acuoso el alúmina que lleva el compuesto de cobalto depositado, y se le seca. El procedimiento puede ser repetido, es decir el producto seco puede ser llevado de nuevo a masilla en una solución de complejo amina de cobalto, calentado, filtrado y secado, si es que se requiere aumentar el contenido de cobalto del producto.

40

El tiempo que se deja para la precipitación del compuesto de cobalto normalmente es de cerca de 30 a 200 minutos; usualmente la precipitación es completa luego de aproximadamente 60 a 80 minutos, pero puede prolongarse el calentamiento de la masilla para incluir un paso de maduración. Se cree que tal paso de maduración, algo del cobalto es convertido en compuestos de aluminato de cobalto, por reacción con el alúmina de soporte. Los compuestos de aluminato de cobalto son benéficos puesto que ellos pueden promover la adhesión entre los compuestos depositados de cobalto y la alúmina de soporte, estabilizando de éste modo el catalizador. Sin embargo, éstos compuestos de aluminato de cobalto no son catalíticamente activos y pueden reducir en algo la cantidad de área superficial de cobalto disponible. Por esto, es necesario seleccionar un tiempo de proceso adecuado para hacer posible la formación de alguna cantidad limitada de aluminato de cobalto, sin reducir de modo significativo el área superficial disponible. Hemos hallado que cuando el contenido de cobalto es relativamente bajo, es decir hasta aproximadamente 40% en peso, es benéfico usar tiempos de proceso relativamente cortos, es decir limitando el tiempo total de calentamiento tanto para la precipitación como para cualquier maduración a 200 minutos ó menos, preferiblemente menos de 150 minutos. A medida que aumenta el contenido de cobalto del catalizador, el catalizador pierde menos de su área superficial por formación de aluminato de cobalto, y pueden usarse mayores tiempos de proceso, hasta aproximadamente 350 minutos.

55

De acuerdo con ello, la presente invención también incluye un método para hacer un catalizador de cobalto/alúmina, ó precursor del mismo, que contiene 20 a 40% en peso de cobalto total, incluyendo la hechura de una masilla de polvo de alúmina de transición con una solución acuosa de un complejo de amina cobalto, calentamiento de ésta masilla por un período no superior a 200 minutos para hacer que el complejo amina de cobalto se descomponga con deposición de un compuesto insoluble de cobalto, filtración del residuo sólido del medio acuoso, secado y opcionalmente calcinación de dicho residuo.

60

Para algunas aplicaciones puede ser deseable incorporar modificadores dentro del catalizador ó precursor del mismo, tales como otros metales ó compuestos de los mismos. Esto puede efectuarse impregnando el producto ya secado con una solución de un compuesto del modificador deseado, el cual se descomponga hasta el óxido ó forma elemental, por calentamiento. Ejemplos de tales modificadores incluyen metales alcalinos, metales preciosos, y metales de transición tales como renio.

65

## ES 2 266 186 T3

Si se desea, el producto puede ser calcinado al aire, a una temperatura en el rango de 200°C a 600°C, más preferiblemente de 200 a 450°C, para descomponer el compuesto de cobalto depositado hasta el óxido de cobalto. Mediante la reducción del óxido de cobalto, se genera la alta área superficial de cobalto. De modo alternativo, puede reducirse directamente el compuesto de cobalto depositado, es decir sin necesidad del paso de calcinación. La reducción, sea  
5 que se emplee ó no un paso preliminar de calcinación, puede ser ejecutada mediante calentamiento hasta una temperatura en el rango de entre aproximadamente 200°C y 600°C en presencia de hidrógeno. Se prefiere que en el material reducido, por lo menos el 50% del cobalto esté presente como cobalto metálico.

Puede suministrarse la mezcla en el estado oxidado, es decir sin reducir los óxidos de cobalto hasta cobalto metálico. Ella puede ser usada como catalizador en éste estado, por ejemplo para reacciones de oxidación, ó puede ser un precursor y ser reducida hasta un catalizador activo por el usuario final. Alternativamente, la mezcla puede ser suministrada como un catalizador reducido que ha sido pasivado, de modo que se protege al cobalto metálico de su desactivación durante el transporte y almacenamiento.

De modo alternativo, en algunos casos la reducción puede ser ejecutada *in situ*. Así, puede cargarse a un reactor de hidrogenación, un precursor que incluye la alúmina de transición y el compuesto no reducido de cobalto, por ejemplo óxido posiblemente dispersado en un vehículo, junto con el material a ser hidrogenado, y calentar la mezcla mientras se pasa hidrógeno a través de la mezcla.

Los catalizadores pueden ser empleados para reacciones de hidrogenación, tales como la hidrogenación de compuestos olefínicos, como ceras, compuestos nitro ó de nitrilo, por ejemplo la conversión de nitrobenzeno en anilina ó la conversión de nitrilos en aminas. También ellos pueden ser empleados para la hidrogenación de ceras de parafina, para remover de las mismas las trazas de insaturación. Pueden también ser útiles en un amplio rango de otras reacciones, por ejemplo el proceso Fischer-Tropsch, en el cual se hacen reaccionar hidrógeno y monóxido de carbono en presencia del catalizador para dar hidrocarburos más altos. Ello puede ser parte de un proceso global de conversión de gas natural a compuestos de petróleo donde la mezcla hidrógeno/gas monóxido de carbono es un gas de síntesis formado mediante reformado a vapor del gas natural.

La invención será descrita más profundamente en los siguientes ejemplos experimentales.

### Ejemplo 1

Se prepararon 4 litros de solución acuosa madre, con 1.918 gramos de solución de amoníaco (PE 0,89, 30% de amoníaco), 198 gramos de carbonato de amonio, 218 gramos de carbonato básico de cobalto y 1.877 g de agua desmineralizada.

La alúmina empleada era una alúmina de transición del tipo gamma-alúmina con un área superficial de aproximadamente 145 m<sup>2</sup>/g y un volumen de poro de cerca de 0,85 ml/g, y con un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] de 2,08 μm, suministrada por Sumitomo. El diámetro promedio de poro era de cerca de 23 nm.

Se cargaron a una vasija con agitación y equipada con un condensador, las partículas de alúmina y una cantidad medida de la solución madre. El pH de la solución acuosa era 11,1. Mientras se la agitaba, se calentó la mezcla hasta ebullición, y se mantuvo una suave ebullición a 96°C aproximadamente, por un período de tiempo durante el cual la solución se volvió clara al cabo de aproximadamente 90 minutos. En la siguiente tabla se muestra el tiempo total de calentamiento. El sólido fue filtrado, lavado y luego secado al aire a 120°C durante la noche.

El precursor de catalizador resultante fue luego reducido mediante el paso de hidrógeno a través de un lecho del catalizador, mientras se calentaba a 430°C. El diámetro promedio ponderado según la superficie de las partículas de catalizador reducido era similar al de la alúmina de transición empleada.

Se calculó el contenido de cobalto del catalizador reducido, a partir de contenido medido de cobalto en el material no reducido, y la diferencia de peso entre el material no reducido y el catalizador reducido.

Con objeto de suministrar mezclas que tienen diferentes contenidos de cobalto, se variaron las cantidades relativas de alúmina y de solución madre. En la Tabla 1 se muestran los resultados.

## ES 2 266 186 T3

TABLA 1

	Relación en peso alúmina/cobalto	pH final	Tiempo total de calentamiento (min)	Contenido de Cobalto (%) Producto no Reducido	Contenido de Cobalto (%) producto Reducido	Área superficial de cobalto m <sup>2</sup> /g de Producto Reducido	Área superficial de cobalto m <sup>2</sup> /g de cobalto
5							
10	1,75	8,56	180	27,2	32,1	27,1	84,4
	1,75	8,50	210	28,7	33,7	25,9	76,8
15	1,75	8,78	240	28,7	33,3	22,1	66,3
	1,75	8,55	270	27,9	32,1	19,7	61,4
	1,75	8,32	300	28,6	32,8	17,7	53,9
20	1,75	8,20	330	29,6	33,6	13,5	40,2
	1,40	8,5	180	30,3	36,4	34,9	95,9
25	1,40	8,38	240	32,2	39,1	34,4	87,9
	1,40	7,2	360	32,5	37,4	15,9	42,5
	1,00	8,27	240	37,0	47,3	39,1	82,6
30	1,00	8,12	300	36,7	47,1	36,9	78,4
	1,00	7,01	360	36,9	44,9	22,8	50,7
35	0,50	8,90	180	41,6	55,2	41,9	75,9
	0,50	8,31	240	41,0	54,8	41,7	76,1
	0,50	7,99	300	46,8	62,3	38,6	61,9
40	0,35	8,34	180	52,4	70,6	29,0	41,1
	0,35	8,24	240	53,3	72,8	30,7	42,2
45	0,35	8,36	300	54,6	75,4	33,6	44,6
	0,25	8,4	180	56,8	78,5	30,5	38,9
	0,25	7,9	240	56,5	78,5	23,4	29,8
50	0,25	7,45	300	55,7	77,3	35,7	46,2
	Comparativo Ejemplo 0,15	8,13	180	60,6	86,9	21,0	24,2
55	Comparativo Ejemplo 0,15	7,99	240	61,1	87,0	19,8	22,7
60	Comparativo Ejemplo 0,15	7,26	300	61,5	85,9	22,4	26,1

65 A partir de los ejemplos, es claro que cuando la cantidad de cobalto es relativamente baja, la maduración puede ser perjudicial y que en esos casos puede preferirse tener tiempos más cortos de procesamiento.

Se determinaron el área superficial BET y los volúmenes de poro de los materiales no reducidos hechos mediante el empleo de una relación en peso alúmina a cobalto de 1,75 y los resultados se muestran en la Tabla 2.

## ES 2 266 186 T3

TABLA 2

Tiempo Total de Calentamiento (min)	Contenido de Cobalto (% en peso)	Área superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (ml/g)
180	27,2	142	0,69
210	28,7	142	0,68
240	28,7	160	0,56
270	27,9	170	0,56
300	28,6	172	0,55
330	29,6	179	0,51

### 20 Ejemplo 2

Se evaluó la actividad frente a la reacción de Fischer-Tropsch empleando catalizadores de la invención y se le comparó con los catalizadores previamente conocidos. Los materiales probados fueron como sigue:

#### 25 Catalizador A

Se le dio forma de pastillas a una muestra del material no reducido del Ejemplo 1, producido con una relación en peso alúmina a cobalto de 1,75 y un tiempo total de calentamiento de 270 min (contenido de 27,9% en peso de cobalto no reducido), el cual fue luego partido y tamizado.

30

#### Catalizador B

Se le dio forma de pastillas a una muestra del material no reducido del Ejemplo 1, producido con una relación en peso alúmina a cobalto de 0,50 y un tiempo total de calentamiento de 240 min (contenido de 41% en peso de cobalto no reducido), el cual fue luego partido y tamizado.

35

#### Catalizador C1 (Comparativo)

Se fabricó un precursor de acuerdo con los ejemplos de la patente US 5874381 mediante impregnación multietapas de extruídos trilobales de 1,2 mm de largo y un diámetro promedio de 1,3 mm, hecho de gamma-alúmina con una solución de complejo carbonato amina de cobalto, seguido por calentamiento para descomponer el carbonato amina de cobalto. El precursor tenía un contenido de cobalto de 15,1% y por reducción dio un catalizador que tenía un área superficial de cobalto de 79 m<sup>2</sup>/g de cobalto total.

40

#### 45 Catalizador C2 (Comparativo)

Como se usó para fabricar el Catalizador C1, mediante impregnación de un paso de extrudados trilobales se fabricó un precursor que tenía 16,7% en peso de cobalto, con una solución acuosa de nitrato de cobalto seguido por secado a 120°C por 15 horas y calcinación a 300°C por 90 horas. Por reducción, el catalizador tenía un área superficial de cobalto total de 28,1 m<sup>2</sup>/g.

50

#### Catalizador C3 (Comparativo)

Como se usó para fabricar el Catalizador C1, impregnando extrudados trilobales se fabricó un precursor que tenía 17,8% en peso de cobalto, 0,43% de rutenio y 1% de lantano con una solución acuosa de nitrato de cobalto, secado a 120°C por 15 horas, impregnando al extrudado impregnado secado con una solución de acetilacetato de rutenio y nitrato de lantano en una mezcla de 2 partes en volumen de acetona y 1 parte en volumen de etanol, removiendo el solvente orgánico con un evaporador rotativo, bajo vacío a 25°C, y luego calcinando el producto a 300°C por 10 horas. Por reducción, el catalizador tenía un área superficial de cobalto total de 43,9 m<sup>2</sup>/g.

60

Antes de la prueba, para los catalizadores C1, C2 y C3, los extrudados trilobales impregnados fueron partidos y las partículas fueron tamizadas.

65 Para todas las siguientes pruebas de actividad, se seleccionaron para evaluación las partículas que tenían un tamaño en el rango de 0,25 a 0,42 μm.



## ES 2 266 186 T3

Los catalizadores fueron probados usando un reactor isotérmico con un diámetro interno de 7,5 mm con una longitud de lecho de catalizador de 8 cm. Se controló la temperatura del lecho de catalizador mediante calentamiento externo que respondía a una termocupla dispuesta en la mitad del lecho de catalizador, a 4 cm de la entrada del lecho.

5 Se mezcló 1 g de partículas de precursor con partículas de carburo de silicio con un tamaño similar, como diluyente. El volumen de partículas de carburo de silicio empleado fue de 2,5 veces el volumen de partículas de precursor. Se cargó al reactor la mezcla para formar el lecho de catalizador y luego se redujo el precursor mediante el paso a través del reactor de una corriente de hidrógeno a presión atmosférica, a una velocidad de 24 litros por hora (a PTN), mientras se aumentaba la temperatura desde ambiente hasta 120 C, manteniéndolo a esa temperatura por una hora, luego incrementando la temperatura hasta 300°C a una velocidad de 100°C por hora y manteniéndolo a esa temperatura por 4 horas. Para los Catalizadores A y B, después de una hora a 120°C, se incrementó la temperatura hasta 460°C (en vez de 300°C) a una velocidad de 180°C/h y se mantuvo a esa temperatura por 2 horas. [Se empleó la temperatura de reducción más alta para los Catalizadores A y B puesto que se cree que éstos catalizadores tienen cristalitas más pequeñas que contienen cobalto y que éstas son más difíciles de reducir que las cristalitas más grandes. Por ello, se cree que la reducción a temperaturas más altas de los catalizadores comparativos C1, C2 y C3 no mostraría ninguna ventaja].

Después de la reducción, se bajó la temperatura a 220°C y se incrementó la presión a 20 bar absolutos. Luego fueron añadidos al hidrógeno de modo incremental monóxido de carbono y argón (como estándar interno de análisis) y se ajustó la rata de flujo hasta que la composición en volumen del gas de alimentación era 60% hidrógeno, 30% monóxido de carbono y 10% de argón, y la rata de flujo total era 14,6 litros/h.

Se mantuvieron las condiciones, y se analizó continuamente la mezcla de gas que abandonaba el reactor.

Una vez que se alcanzaron condiciones estables, los Catalizadores C1, C2 y C3 dieron conversiones de monóxido de carbono de aproximadamente 10, 18 y 28% respectivamente, con la distribución de productos mostrada en la siguiente Tabla 3. Sin embargo, los catalizadores de la invención Catalizadores A y B, dieron conversión completa del monóxido de carbono a metano, mostrando que mientras los catalizadores eran buenos catalizadores de metanización, ellos eran también activos para empleo bajo aquellas condiciones como catalizadores Fischer-Tropsch. Una investigación adicional reveló que, con el Catalizador A, aunque la temperatura en el centro del lecho del catalizador estaba controlada a 220°C, la porción inicial del lecho había sido calentada por la reacción exotérmica hasta una temperatura significativamente más alta, es decir aproximadamente 300°C.

En la siguiente Tabla, también está consignada la probabilidad de crecimiento de la cadena,  $\alpha$ , la cual se obtiene de la ecuación  $W_n/n = (1 - \alpha)^2 \alpha^{n-1}$ , donde  $W_n$  es la fracción en peso de productos que contienen n átomos de carbono.

TABLA 3

	Catalizador C1	Catalizador C2	Catalizador C3
Contenido de precursor de Cobalto (% en peso)	15,1	16,7	17,8
Área superficial de cobalto (m <sup>2</sup> /g de Cobalto )	79	28	44
Conversión promedio de Co (%)	10	18	28
Distribución de productos de Carbono			
Dióxido de carbono (% en peso)	5	3	4
Alcoholes (% en peso)	11	4	5
Metano (% en peso)	16	13	20
Hidrocarburos C <sub>2</sub> a C <sub>4</sub> (% en peso)	6	10	15
Hidrocarburos C <sub>5</sub> a C <sub>12</sub> (% en peso)	44	45	47
Hidrocarburos C <sub>13</sub> a C <sub>18</sub> (% en peso)	15	14	6
Hidrocarburos C <sub>19+</sub> (% en peso)	3	11	3
Probabilidad de crecimiento de la cadena, $\alpha$	0,77	0,82	0,76

## ES 2 266 186 T3

Se ve que independientemente de su alta área superficial de cobalto, el Catalizador C1, producido de acuerdo con la patente US 5874381, tiene una pobre actividad, dando una conversión de monóxido de carbono mucho menor que los Catalizadores C2 y C3.

5 Sin embargo, cuando es probado bajo el mismo procedimiento pero a una menor tasa de flujo de gas (aproximadamente 5 litros/h), el Catalizador C1 dio una conversión de monóxido de carbono de aproximadamente 25% y una distribución de productos similar a la especificada para el Catalizador C2 en la Tabla 3 pero dando una proporción ligeramente más alta de los hidrocarburos más altos (C<sub>13+</sub>) a expensas de los hidrocarburos C<sub>5</sub> a C<sub>12</sub>.

10 Para superar el aparente calentamiento del Catalizador A, se repitió el procedimiento de prueba empleando los Catalizadores A, B y C3, pero moviendo la termocupla usada para controlar la temperatura del lecho a una posición de 1,5 cm desde la entrada del lecho. También, después de la reducción, se bajó la temperatura a 190°C, en vez de 220°C, y se incrementó la presión a 20 bar absolutos. Luego fueron añadidos al hidrógeno de modo incremental monóxido de carbono y argón (como estándar interno de análisis) y se ajustó la tasa de flujo hasta que la composición en volumen  
15 del gas de alimentación era 60% hidrógeno, 30% monóxido de carbono y 10% de argón. Luego se incrementó la temperatura a una tasa de 2°C/min hasta la temperatura de prueba de 220°C. En la siguiente Tabla 4 se muestran la tasa de flujo total empleada, la productividad definida como el peso de hidrocarburos que contienen 11 ó más átomos de carbono producido por gramo de precursor de catalizador por hora y la distribución de producto.

20 TABLA 4

	Catalizador A	Catalizador A	Catalizador A	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador B	Catalizador C3
25 Contenido de cobalto del precursor (% en peso)	27,9	27,9	27,9	27,9	41	41	17,8
30 Área superficial de Cobalto (m <sup>2</sup> /g de cobalto)	61	61	61	61	81	81	44
Velocidad espacial (1 N/g de precursor/h)	16	46	67	90	29	61	15
35 Conversión promedio de CO (% en peso)	59	23	16	14	78	20	22
Productividad C <sub>11+</sub> (g/g de precursor/h)	1,2	1,2	0,7	0,9	2,9	1,6	
40 Distribución de productos de Carbono							
45 Dióxido de carbono (% en peso)	7	2	2	2	20	2	2
Alcoholes (% en peso)	2	3	3	3	2	7	6
Metano (% en peso)	20	22	12	10	30	23	20
50 Hidrocarburos C <sub>2</sub> a C <sub>4</sub> (% en peso)	12	12	7	6	12	11	16
55 Hidrocarburos C <sub>5</sub> a C <sub>12</sub> (% en peso)	33	42	31	29	26	33	40
Hidrocarburos C <sub>13</sub> a C <sub>18</sub> (% en peso)	13	11	16	15	6	11	9
60 Hidrocarburos C <sub>19+</sub> (% en peso)	13	8	29	35	4	13	7
65 Probabilidad de crecimiento de la cadena - $\alpha$	0,84	0,81	0,89	0,92	0,78	0,83	0,7

Se ve que los Catalizadores A y B de acuerdo con la invención son mucho más activos que el Catalizador C 3, y dieron distribuciones útiles de producto. También, el Catalizador B es más activo que el Catalizador A.

## ES 2 266 186 T3

### REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador en partículas ó precursor del catalizador que incluye compuestos de cobalto soportado sobre un soporte de alúmina de transición, y que tiene un contenido total de cobalto de 20 a 85% en peso, **caracterizado** por un volumen de poro superior a 0,3 ml/g y un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] en el rango de 1  $\mu\text{m}$  a 200  $\mu\text{m}$  y que, mediante reducción, tiene un área superficial de cobalto de por lo menos 40  $\text{m}^2$  por gramo de cobalto total.
- 10 2. Un catalizador ó precursor de catalizador, como reivindicado en la Reivindicación 1, que tiene un contenido total de cobalto superior al 40% en peso.
3. Un catalizador ó precursor de catalizador, como reivindicado en la Reivindicación 1 ó Reivindicación 2, que tiene un volumen de poro superior a 0,5 ml/g.
- 15 4. Un catalizador ó precursor de catalizador, como reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, que tiene un diámetro promedio ponderado según la superficie D [3, 2] inferior a 20  $\mu\text{m}$ .
- 20 5. Un catalizador ó precursor de catalizador, como reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, que tiene un diámetro promedio de poro de por lo menos 8 nm.
6. Un catalizador ó precursor de catalizador, como reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 5, donde el cobalto está presente como óxidos de cobalto.
- 25 7. Un catalizador ó precursor de catalizador, como reivindicado en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, que tiene un contenido total de cobalto superior al 50% en peso, y donde la alúmina es una gamma-alúmina.
8. Un catalizador que incluye el producto de reducir un precursor, como se reivindicó en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7.
- 30 9. Un catalizador como se reivindicó en la Reivindicación 8, donde por lo menos el 50% del cobalto está presente como cobalto metálico.
10. Un método para hacer un catalizador, que incluye la reducción de un precursor de catalizador como se reivindicó en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7.
- 35 11. El uso de un catalizador como se reivindicó en la Reivindicación 8 ó Reivindicación 9, para la síntesis de hidrocarburos a partir de un gas de síntesis, que incluye hidrógeno y monóxido de carbono.

40

45

50

55

60

65