

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 604 109**

51 Int. Cl.:

B01J 21/08	(2006.01)
B01J 23/26	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01)
B01J 35/00	(2006.01)
B01J 35/04	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01)
B01J 37/03	(2006.01)
B01J 37/06	(2006.01)
C08F 10/00	(2006.01)
C08F 4/24	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2011 PCT/GB2011/000943**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11161412**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2011 E 11731036 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.08.2016 EP 2585214**

54 Título: **Soportes de catalizadores, catalizadores y su fabricación y uso**

30 Prioridad:

24.06.2010 EP 10251143
24.06.2010 US 358125 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.03.2017

73 Titular/es:

PQ CORPORATION (100.0%)
300 Lindenwood Drive Valleybrooke Corporate
Center
Malvern, PA 19355-1740, US

72 Inventor/es:

SHAH, PARAG, RASIKLAL;
HU, YATAO, RACHEL y
LEE, MYOUNG, KIE

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 604 109 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

Soportes de catalizadores, catalizadores y su fabricación y uso

Campo

5 [0001] La invención se refiere a procesos para la formación de partículas sólidas porosas para su uso como partículas de soporte de catalizador, en concreto partículas de xerogel de sílice porosas. Estas son adecuadas para utilizarse para portar compuestos catalizadores, tales como compuestos de cromo, como precursores de catalizadores que pueden activarse para su uso en las reacciones de polimerización, tales como la polimerización de olefinas. La invención se refiere de manera adicional a las partículas de soporte de catalizador, a los precursores de catalizadores y a los catalizadores activados preparados a partir de las partículas de soporte, y a su uso en la polimerización de olefinas (α -alquenos).

Antecedentes

15 [0002] Los catalizadores activados típicos de tipo Phillips para su uso en la polimerización de olefinas comprenden óxido de cromo soportado sobre superficies dentro de la estructura de poros de las partículas del soporte inorgánico poroso. Para muchos usos, el óxido de aluminio, el óxido de titanio u otros óxidos pueden estar también presentes, como parte del soporte inorgánico en sí (por ejemplo, donde el soporte es un soporte de cogel de sílice-alúmina), o también portados, junto con el óxido de cromo, dentro de la estructura de poros del soporte inorgánico poroso.

20 [0003] Normalmente, los compuestos catalizadores están impregnados, en forma líquida, en la estructura de poros de las partículas de soporte poroso. Por ejemplo, el compuesto catalizador puede estar impregnado en la estructura de poros como un compuesto organometálico, por ejemplo dispersado o disuelto en un disolvente. La retirada del disolvente puede llevarse a cabo mediante evaporación antes de la activación del compuesto catalizador. Las partículas de soporte impregnadas (es decir, las partículas de soporte poroso inorgánico impregnadas con compuestos catalizadores) se denominan partículas de precursor de catalizador y posteriormente pueden requerir la activación con el fin de hacerlas útiles como partículas de catalizador, por ejemplo para la polimerización de olefinas.

30 [0004] Generalmente, las partículas portadoras, después de la impregnación con el compuesto catalizador, se suministran y se transportan en forma no activada (es decir, como partículas de precursor de catalizador), y pueden requerir la activación antes de ser útiles como partículas de catalizador para la polimerización de olefinas. La activación se lleva a cabo calentando las partículas de precursor de catalizador a una temperatura alta, tal como desde 200 °C hasta 1200 °C, preferiblemente desde 400 °C hasta 1000 °C durante un tiempo, desde unos pocos segundos, pero normalmente hasta varias horas, por ejemplo desde 30 minutos hasta 15 horas, en una atmósfera no reductora tal como nitrógeno, gas inerte o dióxido de carbono, o preferiblemente en una atmósfera oxidante tal como aire u oxígeno, para que el catalizador se convierta en un estado activo. Por ejemplo, el cromo se convierte de manera adecuada en un estado de cromo VI mediante oxidación. Una vez activado, el catalizador puede utilizarse inmediatamente, o almacenarse en una atmósfera seca e inerte hasta su uso.

35 [0005] Es deseable que las partículas de soporte tengan una estructura de poros con un alto volumen de poro. Por ejemplo, un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más es deseable. También es deseable que las partículas portadoras exhiban una gran superficie, por ejemplo 600 m²/g o más.

40 [0006] El diámetro medio de poro para la estructura de poros de una partícula de soporte es proporcional al volumen del poro e inversamente proporcional a la superficie del poro. Por consiguiente, es posible en principio que dos partículas portadoras tengan el mismo diámetro medio de poro, pero teniendo la primera partícula de soporte un volumen de poro pequeño y una superficie pequeña y teniendo la segunda partícula de soporte un volumen de poro grande y una superficie grande. Es deseable que el diámetro del poro para los poros que forman la estructura de poros deba ser grande con el fin de obtener un catalizador activo (hay un requisito de diámetro mínimo de poro para que el catalizador sea activo de conformidad con la literatura de la técnica anterior). Los procesos de polimerización pueden dirigirse para producir polímeros de un determinado peso molecular seleccionado. Esto se evalúa normalmente mediante el índice de fusión (MI, por sus siglas en inglés) del polímero, teniendo el MI una relación inversa con el peso molecular (un MI alto indicando un bajo peso molecular, y viceversa). Para un objetivo de MI fijo y un diámetro de poro de catalizador fijo, un volumen de poro mayor se asocia a una superficie mayor, a una actividad mayor y también a mejoras en la resistencia al agrietamiento por tensiones ambientales (ESCR, por sus siglas en inglés) por ejemplo como se mide mediante el comportamiento NCTL (Notched Constant Tensile Load) para el polímero generado mediante polimerización utilizando las partículas de soporte. La actividad del catalizador es un parámetro que indica el peso del polímero generado por peso del catalizador utilizado por hora, de manera que un valor alto es deseable por razones de eficiencia.

[0007] Si se comparan dos partículas de catalizador que tienen los mismos volúmenes de poro, pero diferentes diámetros de poro y, por lo tanto, diferentes superficies: la partícula de catalizador con la superficie mayor tendrá un diámetro de poro menor, y para las mismas condiciones de reactor de polimerización y de activación, producirá un polímero de MI menor que la partícula de catalizador con una superficie menor. La superficie y el volumen de poro para un catalizador están estrechamente relacionados con los valores correspondientes para la partícula de soporte utilizada para hacerlo (por ejemplo, dependiendo de las condiciones de tratamiento, la superficie puede ser de hasta aproximadamente 150 m²/g menor que la de la partícula de soporte correspondiente y el volumen de poro puede reducirse hasta en aproximadamente 0,8 cm³/g en comparación con el volumen de poro para la partícula de soporte). En otras palabras, la provisión de una partícula de soporte con un volumen de poro fijo y una superficie mayor para su estructura de poros permite que la polimerización de olefinas produzca polímeros de bajo MI (polímeros de alto peso molecular) a una alta actividad y con buen comportamiento NCTL/ESCR para el polímero resultante.

[0008] El índice de fusión de alta carga (HLMI) y el índice de fusión (MI) son características del polímero determinadas de conformidad con ASTM D-1238 utilizando cargas de 21,6 kg y 2,16 kg respectivamente a 190 °C.

[0009] En los procesos de fabricación convencionales para la preparación de partículas portadoras a base de sílice, se prepara un hidrogel de sílice y a continuación se retira el agua del hidrogel para producir un xerogel o un gel secado que tiene una estructura de poros que deja el agua retirada. Por ejemplo, puede llevarse a cabo una reacción entre un silicato de metal alcalino, tal como silicato sódico, y un ácido para formar un hidrosol, seguido de la gelificación del hidrosol para producir un hidrogel. Normalmente, los hidrogeles para su uso como partículas de soporte de catalizador se envejecen a una temperatura de 40 °C o más durante varias horas o más, y a un pH normalmente superior a 7. Esta etapa de envejecimiento se ha considerado necesaria en la técnica anterior con el fin de reforzar de manera suficiente el hidrogel de sílice resultante de manera que la posterior retirada del agua del hidrogel, para proporcionar la estructura de poros, no dé lugar a que el esqueleto de sílice de las partículas colapse durante la retirada del agua y produzca un volumen de poro bajo. Sin embargo, este proceso de envejecimiento, cuando se utiliza para obtener un volumen de poro final de 1,5 cm³/g o más, provoca una consiguiente reducción en la superficie a valores inferiores a 600 m²/g.

[0010] El volumen de poro teóricamente asequible se determinará por el contenido de sólidos del hidrogel final después del lavado, llenando de agua la estructura de poros y, por consiguiente, el contenido de sólidos del hidrosol a partir del cual se forma el hidrogel. En esta memoria, el término "contenido de sólidos" aplicado al hidrogel se refiere al porcentaje en peso de sólidos de óxido insoluble en el hidrogel lavado, es decir, con las sales solubles sustancialmente retiradas de la estructura de poros. Para un hidrogel de sílice con un esqueleto que consiste en sílice solo, esto corresponderá al contenido de sílice, pero cuando otros óxidos insolubles, tales como dióxido de titanio o alúmina, están también presentes dentro de la estructura molecular del esqueleto de la sílice, debe tenerse en cuenta la cantidad total de óxido insoluble.

[0011] El volumen de poro máximo teórico asequible se determinará por el volumen de sólidos insolubles en el sol-gel. Si los sólidos formaran una red esquelética completamente rígida que no se colapsara cuando se retirara el líquido del gel, entonces todo el volumen desocupado por el líquido permanecería como volumen de poro para las partículas de soporte de catalizador resultantes. Normalmente, el volumen de poro máximo teórico (TPV, por sus siglas en inglés, en cm³/g) se estima mediante $(100 - \%SiO_2)/\%SiO_2$, para un gel de sílice, donde $\%SiO_2$ es el porcentaje en peso de SiO₂ en el hidrogel de sílice lavado (es decir, sustancialmente sin sales solubles en la estructura de poros del hidrogel).

[0012] Sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se piensa que la retirada del agua de la estructura de poros de un gel de sílice produce fuerzas, que se derivan de la tensión superficial del agua, colapsando la estructura de poros al menos en parte cuando se retira el agua. Este efecto puede reducirse mediante métodos de intercambio de disolvente, donde el agua de dentro del hidrogel lleno se sustituye primero parcial o totalmente por un disolvente que tiene una tensión superficial menor que al agua (tal como un alcohol alifático, p. ej., metanol o etanol, o por ejemplo 2-propanol, ácido trifluoroacético o acetona). Los métodos de intercambio de disolvente se conocen bien en el campo e incluyen destilación azeotrópica y procesos de intercambio de disolventes múltiples donde un primer intercambio de disolvente se lleva a cabo con un primer disolvente miscible en agua y un posterior intercambio con un segundo disolvente inmisible en agua que es miscible con el primer disolvente. Aunque dichos procesos de intercambio de disolvente pueden reducir la pérdida en volumen de poro resultante del secado del hidrogel (por ejemplo mediante el intercambio primero del disolvente por agua y a continuación la retirada del disolvente intercambiado) puede que no eliminen la pérdida de volumen de poro por completo, y por ello el refuerzo de la estructura de sílice porosa sigue siendo importante si se ha de mantener el volumen de poro cuando se retira el agua de la estructura de poros del hidrogel. Los procesos de intercambio de disolvente, cuando se utilizan para obtener un volumen de poro final superior a 1,5 cm³/g, siguen requiriendo el envejecimiento del hidrogel antes de la retirada del agua que normalmente provoca una consiguiente reducción en la superficie a valores inferiores a 600 m²/g.

[0013] Es deseable que las partículas de soporte de catalizador sean lo suficientemente friables para que las partículas se descompongan durante los procesos de polimerización de olefinas con el fin de evitar una textura áspera en la poliolefina resultante. Los fragmentos de las partículas de catalizador se dejan normalmente permanecer en las poliolefinas resultantes y por ello es importante que se descompongan en partículas pequeñas que se dispersan por toda la poliolefina. Sin embargo, las partículas de soporte de catalizador que son demasiado friables pueden ser incapaces de soportar las etapas de procesamiento utilizadas para depositar el metal catalizador en la estructura de poros y para formar partículas de catalizador activadas.

[0014] El envejecimiento a un pH superior a 7 ha sido normalmente el método convencional utilizado para lograr un diámetro de poro adecuadamente grande para las partículas de soporte de catalizador de xerogel. Se piensa que el envejecimiento es el resultado de un refuerzo del esqueleto o matriz de sílice para resistir al colapso, y se piensa que el refuerzo surge de la maduración de Ostwald de las partículas de sílice, por lo que, convencionalmente, se seleccionan las condiciones (es decir, pH superior a 7) de manera que el sílice sea relativamente soluble con el fin de que dicha maduración pueda producirse dentro de tiempos razonables. En la práctica, se ha descubierto que el volumen de poro aumentado que surge de dicho refuerzo tiene que compensarse con una consiguiente reducción en la superficie. Esto normalmente da lugar a valores de superficie inferiores a 600 m²/g para las partículas de soporte de catalizador que tienen volúmenes de poro de 1,5 cm³/g o más y se preparan mediante intercambio de disolvente de hidrogel envejecido a pH 7 o más.

[0015] Los intentos por superar estos problemas en la técnica anterior han incluido el uso de un fluido supercrítico, tal como disolvente orgánico o dióxido de carbono, para la sustitución del agua en el hidrogel. El principio en el que se basa el uso de disolvente supercrítico es que la tensión superficial desaparece para un disolvente en un estado supercrítico y por ello puede obviarse el refuerzo mediante envejecimiento a un pH superior a 7. Los geles de sílice con una superficie de 1195 m²/g y con un volumen de poro de 3,53 cm³/g se consiguieron mediante el uso de fluido supercrítico como medio de intercambio. Véase Ranliao Huaxue Xuebao 1996 - 24(6) 517 a 521. Véase también Yang Ru *et al*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 129(2010) 1 a 10. Sin embargo, el uso de fluidos supercríticos normalmente requiere recipientes contenedores de alta presión y es un proceso altamente complejo para el funcionamiento seguro a escala industrial. Además, los xerogeles resultantes pueden ser más débiles que los xerogeles convencionalmente reforzados.

[0016] De manera alternativa, la superficie de la sílice puede tratarse con un agente sililante antes de la formación de un xerogel. Esto se describe por ejemplo en US 7 470 725 y en *Microporous and Mesoporous Materials* (2008) 112 (1-3), 504 a 509 o *Applied Surface Science* (2007), 254(2) 574 a 579. El uso de un agente sililante da lugar a que la mayor parte de los grupos hidroxilo de la superficie del portador de sílice se eliminen debido a la reacción con el agente sililante. Por consiguiente, los geles secados normalmente tienen un alto contenido de carbono. Por ejemplo, el portador de sílice preparado de conformidad con US 7 470 725 puede contener hasta 12 % en peso de carbono en el estado secado. Para muchas aplicaciones catalíticas, los grupos hidroxilo superficiales de la sílice pueden tener un papel importante que desempeñar en el anclaje de especies catalíticamente activas y, por ello, no es deseable su inactivación química mediante agentes sililantes.

[0017] Otra ruta que ha demostrado su eficacia, para proporcionar partículas de soporte con grandes superficies y grandes volúmenes de poro, es la liofilización de hidrogeles. Esto implica la congelación a una temperatura suficientemente baja para que el agua en los poros de hidrogel se mantenga en un estado sólido, seguido de la sublimación al vacío del agua del hidrogel. Esto se da a conocer, por ejemplo, en US 3 652 214 donde el portador de sílice resultante tiene una superficie de 757 m²/g y un volumen de poro de 2,77 cm³/g. El proceso de liofilización es un proceso lento y de gran consumo energético en comparación con la formación de partículas de soporte de catalizador de xerogel basada en intercambio de disolvente.

[0018] Otra ruta de la técnica anterior requiere la presencia de una pequeña cantidad de modificador de polimerización en la solución/sol a partir de la cual se forma el hidrogel. Este método, dado a conocer en US 5 229 096 proporcionaba un portador de sílice, después del lavado, con una superficie de 995 m²/g y un volumen de poro de 2,32 cm³/g. El modificador de polimerización puede permanecer como una impureza en el portador y podría tener un efecto negativo en el rendimiento del catalizador si no se retira por completo de las partículas de soporte de catalizador.

[0019] Por consiguiente, se necesita un proceso para la preparación de partículas de soporte de catalizador de xerogel poroso que tienen una superficie grande y un volumen de poro grande para la estructura de poros. El método debería ser adecuado también para llevarse a cabo utilizando un equipo de procesamiento actual y no requerir la introducción de contaminantes de catalizador potenciales en el xerogel durante su preparación. También se necesita un proceso para la preparación de dichas partículas de soporte de catalizador de xerogel poroso de manera que las partículas tengan una fuerza adecuada para proporcionar resistencia al transporte y a la manipulación pero suficiente friabilidad para descomponerse durante el uso en reacciones de polimerización.

Sumario de la invención

[0020] Es un objeto de la invención, entre otros, proporcionar partículas de soporte de catalizador de xerogel poroso que tienen una superficie grande en combinación con un volumen de poro grande. Otro objeto es

proporcionar un proceso para la preparación de dichas partículas de soporte utilizando un aparato convencional y técnicas de intercambio de disolvente. Otro objeto de la invención es evitar la necesidad de utilizar disolventes supercríticos para la formación de xerogel. También es un objeto de la invención evitar la incorporación de aditivos en el xerogel que puedan interferir con la actividad del catalizador o que puedan requerir etapas del proceso adicionales para su retirada.

[0021] Un primer aspecto de la invención proporciona un proceso para la preparación de partículas de soporte de catalizador que presentan una estructura de poros con un volumen de poro de $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ o más y una superficie de $600 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, comprendiendo el proceso:

a) proporcionar un hidrogel de sílice que tiene un contenido de sólidos de 15 % a 33 % en peso por acidificación de un silicato de metal alcalino,

b) formar el hidrogel de sílice en partículas de hidrogel,

c) lavar las partículas de hidrogel durante un periodo de 1 hora o superior, a un pH de 3.5 o inferior para proporcionar un contenido de óxido de metal alcalino inferior a 2000 ppm en peso de hidrogel,

d) poner en contacto las partículas de hidrogel con una solución de envejecimiento acuosa, configurada para proporcionar una dispersión acuosa que tiene un pH de 3 a 5, y a una temperatura de envejecimiento desde $40 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta el punto de ebullición de la solución, durante un periodo de envejecimiento de 4 horas o superior, para proporcionar partículas de hidrogel envejecidas, donde la temperatura de envejecimiento va desde una temperatura de envejecimiento mínima T_L hasta una temperatura de envejecimiento máxima T_H , donde $T_L = (90 - 10 \times \text{pH}) \text{ }^\circ\text{C}$ y $T_H = (184 - 22,6 \times \text{pH}) \text{ }^\circ\text{C}$,

e) realizar un intercambio de disolvente en las partículas de hidrogel envejecidas con un disolvente líquido que tiene una tensión superficial de 35 mN/m o menos por el cual la solución acuosa en las partículas de hidrogel envejecidas se sustituye sustancialmente por el disolvente líquido, y

f) retirar sustancialmente el disolvente líquido de las partículas de hidrogel envejecidas para proporcionar las partículas de soporte de catalizador.

[0022] La presente exposición también proporciona una partícula de soporte de catalizador obtenida mediante el método del primer aspecto de la invención. Un segundo aspecto de la invención proporciona una partícula de soporte de catalizador que es un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de sílice, que tiene un volumen de poro de $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$ o más y una superficie de $800 \text{ m}^2/\text{g}$ o más, donde la partícula de soporte de catalizador proporciona un pH de 3-5 cuando se mide a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ en una suspensión de agua desmineralizada hervida con 12,5 g de soporte de catalizador por 100 ml de suspensión y donde la partícula de soporte de catalizador tiene un contenido de sosa (es decir, Na_2O) de 20 a 1000 ppm (partes por millón) en peso, por ejemplo de 60 ppm a 600 ppm en peso.

[0023] Un tercer aspecto de la invención proporciona un precursor de catalizador que comprende una partícula de soporte de catalizador de conformidad con el segundo aspecto de la invención y un compuesto de un metal catalizador depositado dentro de la estructura de poros de la partícula de soporte de catalizador, preferiblemente donde el metal catalizador comprende cromo.

[0024] Un cuarto aspecto de la invención proporciona un catalizador de polimerización de olefinas obtenido u obtenible mediante el calentamiento de un precursor de catalizador de conformidad con el tercer aspecto de la invención en una atmósfera no reductora, preferiblemente una atmósfera oxidante, a una temperatura de $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ durante un periodo de activación de 30 minutos a 15 horas.

[0025] Un quinto aspecto de la invención proporciona un método para la polimerización de uno o más α -alquenos C_2 a C_8 caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el cuarto aspecto de la invención.

[0026] En el presente documento también se da a conocer el uso de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el cuarto aspecto de la invención para la polimerización de uno o más α -alquenos C_2 a C_8 con el fin de generar polímeros de bajo índice de fusión.

Descripción detallada de la invención

[0027] A lo largo de esta memoria, el término "que comprende" o "comprende" significa que incluye el componente o los componentes especificados pero no la exclusión de la presencia de otros. El término "que consiste esencialmente en" o "consiste esencialmente en" significa que incluye los componentes especificados pero excluyendo otros componentes excepto los materiales presentes como impurezas, los materiales inevitables presentes como resultado de los procesos utilizados para proporcionar los componentes, y componentes añadidos para un propósito distinto al de conseguir el efecto técnico de la invención. Normalmente, una composición que consiste esencialmente en un conjunto de componentes comprenderá menos de 5 % en peso,

normalmente menos de 3 % en peso, más normalmente menos de 1 % en peso de componentes no especificados.

[0028] Cuando proceda, el uso del término “comprende” o “que comprende” también puede considerarse que incluye el significado “consiste esencialmente en” o “que consiste esencialmente en”.

5 **[0029]** El primer aspecto de la invención proporciona un proceso para la preparación de partículas de soporte de catalizador que tienen una estructura de poros con un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más y una superficie de 600 m²/g o más.

10 **[0030]** En la etapa a) se proporciona un hidrogel de sílice, que tiene un contenido de sólidos de 15 % a 33 % en peso, preferiblemente de 20 % a 30 % en peso, por acidificación de una solución de silicato de metal alcalino, tal como silicato sódico o silicato de potasio, normalmente silicato sódico. El contenido de sólidos se define en la presente memoria como el porcentaje en peso de óxido insoluble en el hidrogel basado en el peso de las partículas de hidrogel lavadas (es decir, con la estructura de poros de las partículas llena de agua y con las sales solubles que son los subproductos de la formación del hidrogel sustancialmente eliminadas de las partículas). Para la medición del contenido de sólidos, las sales solubles se retiran sustancialmente del hidrogel mediante lavado de manera que el hidrogel contenga menos de 2000 ppm en peso de óxido de metal alcalino (p. ej., Na₂O), preferiblemente menos de 1000 ppm en peso del hidrogel. Normalmente esto puede conseguirse mediante el lavado con una solución acuosa de pH 3 durante 5 horas.

20 **[0031]** La etapa a) del proceso implicará normalmente la formación de un hidrosol mediante la adición de un exceso de ácido fuerte a una solución de silicato de metal alcalino tal como una solución de silicato sódico, por ejemplo a una temperatura de 30 °C a 60 °C, tal como 55 °C, con una posterior gelificación del hidrosol para producir un hidrogel que tiene el contenido de sólidos requerido. Normalmente llevará de aproximadamente 3 a 20 minutos, por ejemplo de 4 a 10 minutos, para que el sol se solidifique en un gel, y a continuación el gel se deja normalmente consolidar durante de 40 a 150 minutos adicionales antes de que se lleven a cabo las etapas de procesamiento adicionales. El ácido se añade normalmente de manera que el sol resultante tenga una normalidad de 0,5 a 1 (es decir, el sol es de 0,5 a 1 N de ácido). Puede utilizarse cualquier ácido mineral adecuado, por ejemplo ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. Se prefiere el ácido sulfúrico. El pH durante la formación del gel será normalmente inferior a 3. Sin embargo, si el gel resultante tiene un pH superior a 3, el pH del gel se reduce de manera adecuada a 3 o menos mediante acidificación antes del procesamiento adicional con el fin de evitar la pérdida involuntaria de superficie antes del lavado.

30 **[0032]** En una configuración adecuada, la solución de silicato de metal alcalino inicial puede tener típicamente un contenido de SiO₂ en peso de 13 % a 40% en peso con una proporción molar de SiO₂:M₂O de 0,9 a 3,7, normalmente de 2,0 a 3,3, donde M representa un metal alcalino tal como K o Na. El ácido utilizado para la formación del hidrosol puede ser, por ejemplo, ácido sulfúrico, añadido normalmente en condiciones de alto cizallamiento en un aparato de combinación o mezcla. La proporción molar de H₂SO₄:M₂O será normalmente superior a 1, por ejemplo de 1,2 a 2, por ejemplo aproximadamente 1,4.

[0033] El hidrosol como se formó inicialmente puede tener normalmente un % de contenido de SiO₂ en peso de 12 % a 19 %: el % de SiO₂ del gel resultante es generalmente mayor que el del sol a partir del que se formó, perdiendo un poco de líquido debido a la sinéresis y la retirada de la sal soluble durante el lavado posterior. Esta configuración puede denominarse un hidrogel fijado con ácido.

40 **[0034]** En otra configuración adecuada de conformidad con la invención, la solución de silicato de metal alcalino inicial puede tener un contenido de SiO₂ en peso de 10 % a 13 % y la proporción molar de H₂SO₄:M₂O puede ser de 0,7 - 0,95. El hidrogel lavado resultante que normalmente se deriva de dicho proceso puede tener de 15 % a 18 % en peso de SiO₂. El hidrogel resultante de este proceso tendría un pH normalmente de 10 o más antes del lavado. La configuración puede denominarse un hidrogel fijado con base. Debido a este pH alto, el pH del gel se reduce de manera adecuada a 3 o menos mediante acidificación antes del procesamiento adicional con el fin de evitar la pérdida involuntaria de superficie antes del lavado.

50 **[0035]** La etapa d) del proceso posterior provocará inevitablemente una pérdida de superficie para el gel puesto que el gel se envejece en presencia del líquido acuoso en una dispersión acuosa que tiene un pH de 3 a 5. La superficie inicial del gel que entra en la etapa d) del proceso de la invención será de manera adecuada superior a 600 m²/g con el fin de que la superficie de las partículas de soporte de catalizador final pueda ser de 600 m²/g o más. Cuando se forma un gel de sílice a partir ácido silícico generado mediante la adición de un ácido fuerte a un silicato de metal alcalino tal como silicato sódico, las nanopartículas de sílice iniciales que se fusionan para formar el gel tendrán un tamaño de 1 nm a 2 nm puesto que se forman a un pH bajo. Las nanopartículas de sílice pueden posteriormente crecer cuando el gel se forma y se lava. El tamaño de las partículas de sílice a partir de las que se forma el gel, limitará la superficie máxima potencialmente obtenible para las partículas de soporte de catalizador finales. Por consiguiente, es deseable, con el fin de asegurar una gran superficie final, formar el gel de sílice bajo una alta agitación y con un pH de 3 o menos, preferiblemente 2 o menos y mantener un pH inferior a 3 hasta el comienzo de la etapa d). La superficie inicial puede evaluarse fácilmente secando el hidrogel

resultante de la etapa c) del proceso (es decir, un hidrogel lavado), por ejemplo mediante el calentamiento en un horno de vacío a 150 °C, y posteriormente la medición de la superficie del gel secado resultante.

[0036] Aunque el proceso de secado puede provocar un volumen de poro bajo, la superficie no debería verse sustancialmente afectada por el método de secado utilizado. El hidrogel utilizado en el inicio de la etapa d) del proceso debería tener una superficie de 620 m²/g o más, preferiblemente 720 m²/g o más, más preferiblemente 820 m²/g o más, aún más preferiblemente 920 m²/g o más, tal como 950 o más, tal como 1000 m²/g o más, por ejemplo hasta 1100 m²/g o más, medida en hidrogel lavado después de que se haya secado.

[0037] El volumen de poro para el hidrogel utilizado en el inicio de la etapa (d) del proceso será normalmente inferior a 1,5 cm³/g, tal como 1,3 cm³/g o menos, por ejemplo 1,2 cm³/g o menos, por ejemplo 1 cm³/g o menos. El volumen del poro puede medirse después de llevar a cabo el intercambio de disolvente utilizando metanol como disolvente de intercambio y evaporando el metanol al vacío, seguido de la medición del volumen del poro como se expone en el presente documento.

[0038] El hidrogel de sílice se forma en la etapa b) en partículas de hidrogel. Estas serán adecuadamente de 2 cm o menos de diámetro (medido mediante tamizado). La formación en partículas puede ser mediante trituración del gel fijado mediante cualquier medio adecuado tal como, por ejemplo mediante aplastamiento utilizando un molino o similar. Esto permite que tenga lugar cualquier procesamiento químico adicional dentro de unas escalas de tiempo razonables: si las partículas de hidrogel son demasiado grandes entonces la difusión de las sustancias químicas dentro y fuera de las partículas de hidrogel puede llevar tiempos excesivamente largos. De manera alternativa, el sol puede fijarse mediante pulverización con el fin de formarlo en partículas de gel esferoidales de un tamaño adecuado. La fijación por pulverización es particularmente útil para hidrogeles fijados con base como se expone anteriormente en el presente documento.

[0039] Después de la gelificación y la formación en partículas, el hidrogel de sílice se lava en la etapa c) con el fin de retirar el exceso de ácido y de retirar sustancialmente las sales solubles en agua presentes después de la gelificación. La sal soluble en agua estará normalmente presente como un subproducto de la reacción entre la solución de silicato y el ácido mineral utilizado para formar el hidrosol y el hidrogel. Por soluble en agua se entiende que tiene una solubilidad en agua de al menos 10 g/litro a 25 °C.

[0040] Las partículas de gel se lavan durante un periodo de 1 hora o más, tal como de 1 a 24 horas, por ejemplo de 2 a 12 horas, utilizando un líquido de lavado acidificado de manera que el pH del gel durante el lavado es normalmente 3.5 o menos, preferiblemente 3 o menos. El líquido de lavado acidificado puede ser agua acidificada a un pH bajo con ácido sulfúrico, u otro ácido mineral tal como ácido nítrico ácido clorhídrico, por ejemplo. El líquido de lavado acidificado puede tener un pH de 2.5 a 3.5 tal como de 3 a 3.5. Normalmente, la etapa c) de lavado se llevará a cabo a por ejemplo de 15 °C a 40 °C. Esto es beneficioso para la retirada de las sales solubles resultantes de la reacción del sol-gel. Por retirada sustancial de las sales solubles en agua se entiende que el hidrogel se lava para proporcionar un contenido de óxido de metal alcalino (p. ej., Na₂O), expresado como porcentaje en peso del hidrogel, inferior a 2000 ppm, preferiblemente inferior a 1000 ppm. El líquido de lavado utilizado en esta etapa puede consistir esencialmente en agua y ácido mineral. Normalmente, se requerirán de 5 a 50 litros de líquido de lavado acidificado por kg de hidrogel con el fin de retirar sustancialmente las sales solubles en agua.

[0041] La etapa c) de lavado para retirar sustancialmente las sales solubles en agua puede tener lugar antes del envejecimiento en la etapa d) o después del envejecimiento en la etapa d). Como se expone después en el presente documento, las etapas c) y d) pueden ser también concurrentes.

[0042] La etapa d) del proceso del primer aspecto de la invención implica poner el contacto las partículas de hidrogel con una solución de envejecimiento acuosa, configurada para proporcionar una dispersión acuosa que tiene un pH de 3 a 5, y a una temperatura de envejecimiento desde 40 °C hasta el punto de ebullición de la solución, tal como 45 °C a 100 °C, durante un periodo de envejecimiento de 4 horas o superior, para proporcionar partículas de hidrogel envejecidas, donde la temperatura de envejecimiento va desde una temperatura de envejecimiento mínima T_L hasta una temperatura de envejecimiento máxima T_H, donde T_L = (90 - 10 x pH) °C y T_H = (184 - 22,6 x pH) °C.

[0043] La temperatura de envejecimiento es preferiblemente desde aproximadamente 60 °C hasta el punto de ebullición cuando el envejecimiento se lleva a cabo a pH 3 y desde aproximadamente 40 °C hasta 71 °C, preferiblemente aproximadamente 45 °C hasta aproximadamente 70 °C, cuando el envejecimiento se lleva a cabo a pH 5. En otras palabras, las temperaturas de envejecimiento mínimas y máximas adecuadas están relacionadas con el pH de la siguiente manera para un tiempo de envejecimiento típico de aproximadamente 20 horas:

T_L = temperatura de envejecimiento mínima adecuada = (90 - 10 x pH) °C. Por consiguiente, a pH=3, T_L es 60 °C y a pH=5, T_L es 40 °C.

T_H = temperatura de envejecimiento máxima adecuada = (184 - 22,6 x pH) °C. Por consiguiente, a pH=3, T_H es 116 °C y a pH=5, T_H es 71 °C.

[0044] A pH 4 para la temperatura de envejecimiento, por ejemplo, la temperatura de envejecimiento mínima adecuada sería de 50 °C y la temperatura de envejecimiento máxima adecuada sería de 93,6 °C.

5 **[0045]** La temperatura de envejecimiento máxima adecuada se determina por la necesidad de mantener una superficie grande: a medida que aumenta la temperatura de envejecimiento, el proceso de envejecimiento provoca una mayor pérdida de superficie de la superficie inicial.

[0046] La temperatura de envejecimiento mínima adecuada se determina por el deseo de aumentar el volumen de poro a un valor de 1,5 cm³/g o más.

10 **[0047]** La temperatura de envejecimiento requerida puede ajustarse dependiendo del tiempo de envejecimiento utilizado: pueden utilizarse temperaturas de envejecimiento más bajas durante tiempos de envejecimiento más largos y temperaturas de envejecimiento más altas para tiempos de envejecimiento más cortos.

15 **[0048]** La dispersión acuosa de gel de sílice en la solución acuosa tiene un pH de 3 a 5, por ejemplo de 3.5 a 4.5, y una temperatura de envejecimiento desde 40 °C hasta el punto de ebullición de la solución de envejecimiento, tal como 45 °C a 100 °C, con la temperatura de envejecimiento máxima y mínima adecuada (T_H y T_L) como se ha expuesto anteriormente en el presente documento, durante un periodo de envejecimiento de 4 horas o más, tal como de 4 a 30 horas, por ejemplo de 4 a 20 horas, con el fin de proporcionar partículas de hidrogel de sílice envejecidas. Este contacto puede llevarse a cabo en un recipiente cerrado, o sistema cerrado, de manera que el líquido de envejecimiento acuoso y el hidrogel de sílice entren en contacto y opcionalmente se agiten, se remuevan o se reciclen, siendo la cantidad y la concentración de la solución acuosa tal que proporcione el pH requerido de 3 a 5. Esto se denomina en la técnica "envejecimiento". Cuando el envejecimiento se lleva a cabo de esta manera, normalmente se requerirán de 0,5 a 10 litros de líquido de envejecimiento acuoso por kg de hidrogel.

25 **[0049]** De manera alternativa, el contacto puede tener lugar en un sistema abierto, cuando se denomina en la técnica "lavado", de manera que una solución de envejecimiento acuosa del pH requerido se hace pasar sobre y a través de las partículas de hidrogel de sílice. Preferiblemente, la etapa d) se lleva a cabo como una etapa de envejecimiento.

30 **[0050]** La solución de envejecimiento acuosa que tiene un pH de 3 a 5 será normalmente agua hecha ácida por la adición de ácido y/o sales tampón. Por consiguiente, la solución de envejecimiento acuosa puede consistir esencialmente en agua y ácido mineral tal como ácido sulfúrico. Por ejemplo, se puede utilizar agua acidificada con ácido sulfúrico, ácido nítrico o ácido clorhídrico. Puede emplearse un sistema tampón tal como carboxilato sódico/ácido carboxílico, p. ej., acetato sódico/ácido acético o citrato sódico/ácido cítrico. Si la etapa d) se lleva a cabo como una etapa de envejecimiento, como se describe anteriormente en el presente documento, es preferible utilizar un sistema tamponado como solución de envejecimiento acuosa de manera que el pH pueda mantenerse sustancialmente constante durante todo el proceso de envejecimiento. Por pH sustancialmente constante se entiende que el pH varía en menos de +/- 0.2 unidades de pH durante el periodo de envejecimiento.

35 **[0051]** La etapa d) de contacto tiene lugar durante un periodo de envejecimiento y a una temperatura desde 40 °C hasta el punto de ebullición de la solución de envejecimiento, produciendo partículas de hidrogel de sílice envejecidas al final de la etapa.

40 **[0052]** Resultará evidente a partir de las descripciones de las etapas c) y d) como se ha expuesto anteriormente que está dentro del alcance de la invención que estas etapas ocurran por separado o que se combinen en una única etapa de proceso. Si se elige que el lavado de la etapa c) se lleve a cabo en condiciones adecuadas que entren dentro de las limitaciones de la etapa d), entonces la etapa d) se producirá de manera concurrente con la etapa c). En otras palabras, el líquido de lavado acuoso acidificado de la etapa c) puede actuar como la solución de envejecimiento acuosa de la etapa d).

45 **[0053]** Preferiblemente, el hidrogel envejecido se acidifica a un pH inferior a 3 después del envejecimiento en la etapa d) y antes del intercambio de disolvente en la etapa e).

50 **[0054]** Por ejemplo, el hidrogel envejecido de la etapa d) puede acidificarse a un pH desde 1.5 hasta 3 antes de la etapa e), después de la etapa d), en concreto si el gel debe almacenarse o transportarse antes del procesamiento adicional. El hidrogel envejecido se acidifica de manera adecuada, mediante la adición de un ácido tal como ácido sulfúrico, a un pH de 1.5 a 3 (por ejemplo 2) con el fin de asegurar que el envejecimiento adicional no deseado del gel envejecido, en el almacenamiento antes del intercambio de disolvente, se reduce o se elimina. Dicho envejecimiento no deseado en el almacenamiento puede dar lugar a cambios no deseados en la superficie o en el volumen del poro.

55 **[0055]** Antes de la etapa e), el intercambio de disolvente para retirar el agua, puede haber una etapa de lavado opcional adicional utilizando un líquido de lavado acuoso adicional acidificado a un pH de 2.5 a 3.5, por ejemplo 3 a 3.5 con el fin de quitar cualquier sal soluble presente, por ejemplo en el caso de que se haya empleado un sistema tampón en la etapa d) y con el fin de llevar el pH del gel a un valor inferior a 3.5, por ejemplo inferior a 3,

antes del intercambio de disolvente. Es deseable asegurar que el pH del gel envejecido es 3.5 o menos, preferiblemente 3 o menos durante el intercambio de disolvente con el fin de reducir cualquier envejecimiento no deseado que puede dar lugar a cambios no deseados en la superficie y/o el volumen del poro.

5 **[0056]** Las partículas de hidrogel envejecidas se someten a continuación, en la etapa e), a un intercambio de disolvente con un disolvente líquido que tiene una tensión superficial de 35 mN/m o menos, por el que la solución acuosa en la estructura de poros de las partículas de hidrogel envejecidas se reemplaza sustancialmente por el disolvente líquido. Dichos procesos de intercambio de disolvente se conocen bien en la técnica y pueden implicar un enjuague múltiple del hidrogel de sílice por el que el agua en la estructura de poros del gel al final se reemplaza sustancialmente por completo por un disolvente que es miscible en agua, parcialmente miscible en agua o inmiscible en agua. Por ejemplo, el agua puede reemplazarse por un disolvente inmiscible en agua reemplazándola primero por un primer disolvente que es miscible en agua y reemplazando este primer disolvente por un segundo disolvente que es miscible con el primer disolvente pero inmiscible en agua. Por inmiscible en agua se entiende que el disolvente tiene una solubilidad en agua inferior a 0,1 % a 25 °C.

15 **[0057]** Este intercambio de disolvente va seguido de la etapa f) en la que el disolvente líquido se retira sustancialmente de las partículas de hidrogel envejecidas para proporcionar partículas de soporte de catalizador. La retirada del disolvente líquido se realizará normalmente mediante secado por evaporación, por ejemplo en un horno, y puede llevarse a cabo bajo presión reducida, a veces denominado al vacío, aunque se entenderá que el término se refiere a la reducción de la presión sobre las partículas de gel por la cual se acelera la retirada del disolvente. De manera alternativa, la retirada del disolvente puede efectuarse secando por pulverización una suspensión de partículas trituradas intercambiadas con disolvente. Esto normalmente dará lugar a la formación de partículas aglomeradas que comprenden partículas de xerogel más pequeñas. El término "intercambio de disolvente" como se utiliza en la presente memoria se refiere a los procesos en los que se utiliza un disolvente líquido para reemplazar el agua en la estructura de poros de un hidrogel y posteriormente se retira el disolvente. El término puede incluir el uso de un disolvente en un estado supercrítico en la retirada, pero el proceso de la invención se lleva a cabo preferiblemente utilizando intercambio de disolvente con un disolvente que es un líquido, y no en un estado sólido ni en un estado supercrítico, durante la retirada.

[0058] En otras palabras, el disolvente se retira preferiblemente bajo una presión de presión atmosférica o menos.

30 **[0059]** El periodo de envejecimiento es tal que las partículas de soporte de catalizador resultantes tienen una estructura de poros con un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más y una superficie de 600 m²/g o más. El periodo de envejecimiento más adecuado puede determinarse simplemente llevando a cabo una serie de ensayos para establecer el periodo de envejecimiento requerido para proporcionar un volumen de poro y una superficie deseados para una temperatura y un pH concretos de la solución acuosa utilizada en la etapa d) de contacto. A un pH bajo dentro del rango especificado, tal como 3, son adecuadas temperaturas más altas y tiempos de envejecimiento más largos dentro de los rangos especificados. A un pH más alto tal como 4 o 5, pueden utilizarse temperaturas más bajas y tiempos de envejecimiento más cortos dentro de los rangos especificados.

40 **[0060]** Se observará a partir de los datos experimentales expuestos a continuación en el presente documento que para un periodo de envejecimiento de 20 horas, dentro del rango de pH de 3 a 5, la superficie resultante después del envejecimiento dependerá de la temperatura a la que se lleve a cabo el envejecimiento. A un pH 5, para obtener una superficie superior a 600 m²/g, el envejecimiento puede llevarse a cabo a una temperatura de aproximadamente 71 °C o menos, tal como 70 °C o menos, pero para obtener superficies mayores, tales como 800 m²/g, la temperatura de envejecimiento debe ser más baja, por ejemplo 55 °C o menos. Sin embargo, para obtener la superficie requerida a un pH de 3, el envejecimiento puede llevarse a cabo a una temperatura de hasta el punto de ebullición de la solución de envejecimiento, pero la temperatura debe de manera adecuada ser superior a aproximadamente 60 °C con el fin de proporcionar el volumen de poro requerido para las partículas de soporte de catalizador.

[0061] En los ejemplos que aparecen a continuación en el presente documento se exponen detalles de los tiempos y las temperaturas de envejecimiento adecuados para diferentes valores de pH para la solución acuosa con el fin de proporcionar orientación sobre cómo poner en práctica el objeto de la invención.

50 **[0062]** El periodo de envejecimiento es de 4 horas o más largo, tal como desde 4 hasta 30 horas, aunque si se desea se pueden emplear periodos de envejecimiento más largos.

55 **[0063]** La superficie, junto con el volumen de poro, se mide mediante porosimetría de nitrógeno utilizando un analizador Autosorb 6 (suministrado por Quantachrome Corporation, Boynton Beach, Florida, EE.UU.). Las muestras se desgasifican primero a 350 °C durante 4 horas en la estación de desgasificación del instrumento antes de la medición. El tubo de muestra (que contiene la muestra desgasificada) se transfiere a la estación de análisis, sumergido en nitrógeno líquido y se determina una isoterma de nitrógeno. Se calcula una superficie utilizando la teoría BET tomando puntos de datos en el rango P/Po 0,05 a 0,30. Se registra una medición de volumen de poro a P/Po de 0,98 en el tramo de adsorción.

- 5 **[0064]** El xerogel de sílice puede comprender al menos 90 % en peso de sílice. Otros óxidos tales como el titanio o el aluminio, o mezclas de dichos óxidos, pueden incluirse en la estructura de red atómica del xerogel de sílice, pero estos también pueden estar ausentes. De manera adecuada, los xerogeles de sílice utilizados en la invención comprenden al menos 90 % en peso de SiO₂, expresado como porcentaje en peso de las partículas de soporte de catalizador de xerogel. Más preferiblemente, los xerogeles de sílice comprenden al menos 95 % en peso de sílice. El nivel de SiO₂ en el xerogel se mide de manera adecuada mediante análisis elemental utilizando XRF (espectroscopia de fluorescencia de rayos X) como se detalla a continuación.
- 10 **[0065]** En esta memoria, a menos que se explique lo contrario, los porcentajes en peso se refieren a porcentajes medidos mediante análisis elemental utilizando XRF. En otras palabras, los porcentajes se expresan en relación con el material total medido por XRF. Las altas temperaturas usadas en la preparación de las muestras para XRF significan que cualquier material volátil tal como agua se habrá perdido antes de la medición y no se incluirá. De manera adecuada, el xerogel de sílice de las partículas de soporte de catalizador de la invención comprende menos de 10 % de óxidos distintos a la sílice. Por ejemplo, las partículas de soporte de catalizador son preferiblemente un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de SiO₂.
- 15 **[0066]** El xerogel puede consistir o consiste esencialmente en sílice. El xerogel de sílice puede ser también un co-gel que comprende uno o más óxidos seleccionados de entre óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de circonio o mezclas de los mismos. Por ejemplo, el xerogel de sílice puede comprender desde 0,01 % hasta 9,9 % en peso de dichos óxidos en total. En otras palabras, la cantidad total de óxidos que no son sílice es normalmente inferior al 10 % en peso del xerogel de sílice.
- 20 **[0067]** Las partículas de soporte de catalizador pueden tener de manera adecuada un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más, 1,6 cm³/g o más, 1,7 cm³/g o más, 1,8 cm³/g o más, 1,9 cm³/g o más, 2,0 cm³/g o más, 2,2 cm³/g o más o 2,4 cm³/g o más. Las partículas de soporte de catalizador preparadas mediante los procesos reivindicados actualmente pueden tener una superficie de 600 m²/g o más, 700 m²/g o más, 800 m²/g o más, 900 m²/g o más o incluso 905 m²/g o más. Las partículas de soporte de catalizador como se reivindican
25 actualmente pueden tener una superficie de 800 m²/g o más, 900 m²/g o más o incluso 950 m²/g o más. Por ejemplo, las partículas pueden tener un volumen de poro de 1,8 cm³/g con una superficie de 800 m²/g o más, 900 m²/g o más o incluso 950 m²/g o más, o por ejemplo las partículas pueden tener una superficie de 900 m²/g con un volumen de poro de 1,7 cm³/g o más, 1,8 cm³/g, 1,9 cm³/g o más, 2,0 cm³/g o más, 2,2 cm³/g o más o 2,4 cm³/g o más.
- 30 **[0068]** El disolvente utilizado en el proceso de intercambio de disolvente de la etapa e) tiene de manera adecuada una tensión superficial considerablemente inferior a la del agua, por ejemplo 35 mN/m o menos, tal como 30 mN/m a 20 °C.
- 35 **[0069]** El intercambio de disolvente puede conseguirse retirando el agua de un hidrogel mediante la puesta en contacto con un exceso del disolvente utilizando un disolvente que es miscible en agua. Esta etapa puede repetirse varias veces y a continuación el disolvente de intercambio puede retirarse del gel intercambiado con disolvente resultante, en la etapa f), por ejemplo mediante evaporación, para producir la estructura de poros en las partículas de soporte de catalizador. Otro proceso de intercambio de disolvente para retirar el agua puede implicar un intercambio de disolvente de dos etapas para reemplazar el agua inicialmente por un primer disolvente miscible en agua seguido por el reemplazo del primer disolvente por un segundo disolvente que es
40 miscible con el primer disolvente pero inmisible o parcialmente miscible con agua. Otra ruta para retirar el disolvente es mediante destilación azeotrópica con un disolvente parcialmente miscible en agua. El disolvente parcialmente miscible en agua, tal como acetato de etilo, se añade al hidrogel y la mezcla se destila. El condensado rico en disolvente se devuelve a la mezcla de destilación mientras que el destilado rico en agua se desecha, dando lugar al remplazo final del agua en el hidrogel por el disolvente. Se puede retirar entonces el
45 disolvente del gel resultante mediante evaporación u otro medio adecuado para formar un xerogel.
- 50 **[0070]** El disolvente utilizado para el intercambio de disolvente puede ser un disolvente tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico, acetona, ácido trifluoroacético o algún otro disolvente adecuado. Se puede utilizar acetato de etilo como un disolvente que es solo parcialmente miscible con agua. Se puede utilizar más de un disolvente para el intercambio de disolvente, en mezclas o de manera secuencial. Preferiblemente, el intercambio de disolvente no se lleva a cabo con un disolvente supercrítico. Tampoco el disolvente líquido está en un estado sólido durante la retirada del disolvente del gel.
- 55 **[0071]** Sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se piensa que la tensión superficial menor del disolvente da lugar a fuerzas capilares reducidas, en comparación con las que surgen para el agua, dentro del esqueleto de sílice del gel cuando se retira el disolvente. Se piensa que esto provoca una reducción en la cantidad de estructura de poros perdida debido al colapso del esqueleto de sílice durante la retirada del disolvente. Esto permite que el disolvente esté en estado líquido cuando se retira, evitando la necesidad de liofilización o el uso de condiciones supercríticas.
- [0072]** Aunque el disolvente se retira sustancialmente para formar el xerogel, puede quedar un poco de disolvente en las partículas de soporte de catalizador de la invención. En concreto, el disolvente puede estar

presente en una forma químicamente unida a grupos hidroxilo del esqueleto de sílice. Esto puede provocar que las partículas de soporte de catalizador de la invención tengan un contenido de carbono desde 0,05 % hasta 3 % en peso, por ejemplo desde 0,1 % hasta 2 % en peso. Preferiblemente, han de evitarse las cantidades excesivas de grupos hidroxilo unidos puesto que esto puede afectar al rendimiento del catalizador cuando se proporciona un catalizador al soporte de catalizador mediante impregnación y activación.

[0073] El contenido de carbono puede medirse de manera adecuada mediante el analizador de carbono y nitrógeno LECO CN-2000 (suministrado por LECO Corporation, St Joseph, Michigan, EE.UU.). El análisis se lleva a cabo mediante combustión de una muestra a alta temperatura (aproximadamente 1350 °C) para convertir cualquier carbono elemental en CO₂. Antes de la combustión, las muestras se secan a 120 °C en un vacío de 5,3 pulgadas (13,46 cm) de mercurio (18 kPa) durante 2 horas. La cantidad de CO₂ generada se mide pasando el gas generado a través de un detector de células infrarrojo.

[0074] El segundo aspecto de la invención proporciona una partícula de soporte de catalizador que es un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de sílice, que presenta un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más y una superficie de 800m²/g o más, donde la partícula de soporte de catalizador proporciona un pH de 3 a 5, cuando se mide a 25 °C en una suspensión de agua desmineralizada hervida con 12,5 g de soporte de catalizador por 100 ml de suspensión y donde la partícula de soporte de catalizador tiene un contenido de sosa (Na₂O) de 20 a 1000 ppm (partes por millón) en peso, por ejemplo de 60 a 600 ppm en peso. El contenido de sodio de las partículas de soporte de catalizador puede medirse de manera adecuada mediante espectroscopia de absorción atómica (AA) de llama utilizando por ejemplo un instrumento modelo Perkin Elmer Analyst 100. Las muestras para el análisis se digieren primero en ácido fluorhídrico y las soluciones se aspiran en el espectrofotómetro AA para el análisis de Na.

[0075] El contenido de sosa del soporte de catalizador tiene un efecto en el rendimiento del catalizador activado resultante y en las propiedades de los polímeros formados utilizando dicho catalizador. Se ha descubierto que la actividad del catalizador y el MI del polímero aumentan con el aumento del contenido de sosa, y la ESCR del polímero disminuye con el aumento del contenido de sosa dentro del rango de 20-1000 ppm de Na₂O.

[0076] Con respecto al pH del soporte de catalizador, la estabilidad de la superficie del soporte, en concreto para los soportes con una superficie muy grande, depende del pH del soporte. Para dos partículas de soporte que tienen la misma superficie y se almacenan en las mismas condiciones de condensación/humedad y a la misma temperatura, las partículas de soporte con un pH mayor mostrarán una pérdida de superficie más rápida en el almacenamiento. Por consiguiente, es deseable que las partículas de soporte exhiban un pH bajo, medido según el presente documento, para que pueda mantenerse la superficie grande deseable durante el almacenamiento a largo plazo de las partículas de soporte.

[0077] La partícula de soporte de catalizador del segundo aspecto de la invención se obtiene de manera adecuada mediante el proceso del primer aspecto de la invención y las características adecuadas o preferidas de ese aspecto de la invención también se aplican, cuando proceda, a este segundo aspecto de la invención.

[0078] El valor de pH de las partículas de soporte de catalizador se mide tomando 12,5 g de partículas y añadiendo agua desmineralizada hervida a las partículas para proporcionar una suspensión que tiene un volumen de 100 ml (y, por consiguiente, un contenido de partículas de 12,5 % peso/volumen). El agua desmineralizada debe cumplir el grado 2 de la ISO 3696 (1987) antes de hervirse. El agua desmineralizada se hierve para retirar el dióxido de carbono disuelto, y a continuación se enfría a temperatura ambiente (25 °C) antes de utilizar el agua desmineralizada hervida para la medición del pH. La suspensión se remueve durante 10 minutos o más hasta que el pH alcanza un valor de equilibrio. Se piensa que el pH de las partículas surge como resultado de la etapa d) del proceso que implica el contacto a largo plazo entre las partículas y una solución acuosa en la dispersión acuosa que tiene un pH de 3 a 5. La acidificación opcional a pH 1.5-3.0 (por ejemplo, 2.0) después del envejecimiento pero antes del lavado de disolvente puede contribuir también a este pH reducido.

[0079] Como se ha expuesto anteriormente para el primer aspecto de la invención, el xerogel de sílice comprende de manera adecuada al menos 90 % en peso de sílice. Las partículas de soporte de catalizador tienen un volumen de poro y una superficie como se ha establecido anteriormente en el presente documento para las partículas de soporte de catalizador obtenidas mediante el proceso del primer aspecto de la invención.

[0080] Las partículas de soporte de catalizador se encuentran de manera adecuada en forma de partículas que tienen un diámetro de partícula medio en volumen de 1 a 300 micrómetros. Normalmente, las partículas resultantes del proceso de la invención pueden triturarse y tamizarse de manera adicional mientras se encuentran en forma de partículas de xerogel (es decir, después de la etapa f) con el fin de proporcionar un diámetro de partícula medio en volumen de 1 a 300 micrómetros, medido mediante dispersión de luz, para las partículas de soporte de xerogel finales. El término diámetro se utiliza para referirse al tamaño de las partículas medido mediante dispersión de luz como se expone a continuación en el presente documento, aunque no implica que las partículas tengan forma esférica. Cuando el proceso de la invención implica fijación por pulverización de partículas sol o secado por pulverización de las partículas intercambiadas con disolvente para proporcionar

aglomerados de xerogel, como se ha expuesto anteriormente en el presente documento, entonces el tamaño de las partículas puede ajustarse utilizando la modificación de las condiciones de pulverización combinada con clasificación (p. ej., mediante tamizado). El diámetro medio en volumen de las partículas también se denomina el momento medio en volumen de las partículas, o $D[4,3] = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3}$ sumado para todas las partículas i .

5 **[0081]** Este diámetro medio típico también se aplica a las partículas de precursor de catalizador del tercer aspecto de la invención y a las partículas de catalizador activadas del cuarto aspecto de la invención, que tienen esencialmente el mismo diámetro de partícula que el material de soporte. Este puede medirse de manera adecuada mediante análisis del tamaño de la partícula por dispersión de luz utilizando un aparato tal como un Mastersizer de Malvern™. Este instrumento, fabricado por Malvern Instruments, Malvern, Worcestershire, utiliza la teoría de Mie para calcular la distribución del tamaño de las partículas. La teoría de Mie predice la manera en que se dispersa la luz por partículas esféricas y tiene en cuenta el índice de refracción de las partículas. El valor real utilizado para el índice de refracción de la sílice es 1,45 y se utiliza 0,1 para el índice de refracción imaginario de la partícula (correspondiente a la absorción de luz), con un dispersante de agua a un índice de refracción de 1,33.

15 **[0082]** Cuando se considera la distribución del tamaño de las partículas, en lugar del tamaño medio de las partículas, las partículas tienen de manera adecuada un d_{90} de 500 μm o menos, preferiblemente 400 o menos. Pueden tener un d_{50} de 300 μm o menos. Las partículas pueden tener un d_{10} de 1 μm o más, preferiblemente 10 o más. Para mayor claridad, d_{90} es el diámetro en el que el 90 % en volumen de las partículas tiene un diámetro inferior a d_{90} ; se aplican definiciones equivalentes a d_{50} y d_{10}). Preferiblemente, las partículas tienen un d_{50} desde 1 μm hasta 300 μm , más preferiblemente desde 5 μm hasta 250 μm , aún más preferiblemente desde 25 μm hasta 150 μm .

[0083] Las partículas pueden prepararse mediante trituración, opcionalmente combinado con clasificación por tamaño, por medios tales como el tamizado.

25 **[0084]** Un tercer aspecto de la invención proporciona un precursor de catalizador que comprende una partícula de soporte de catalizador de conformidad con el segundo aspecto de la invención, o un precursor de catalizador obtenido u obtenible mediante el primer aspecto de la invención y un metal catalizador depositado dentro de la estructura de poros de la partícula de soporte de catalizador.

30 **[0085]** Por "precursor de catalizador" se entiende un producto, que es adecuado para la manipulación y el transporte a un sitio en el que se puede activar con el fin de utilizarse como un catalizador, en concreto como un catalizador de polimerización de olefinas. En general, dichos catalizadores se activan, mediante calentamiento en una atmósfera no reductora, preferiblemente oxidante, como se describe a continuación en el presente documento, poco antes de usarlos. Por consiguiente, el precursor de catalizador es un material comercialmente útil, que puede utilizarse para formar catalizadores simplemente mediante activación o calcinación.

35 **[0086]** Preferiblemente, el metal catalizador es o comprende cromo, pero puede ser, o incluir, otros metales o sus mezclas, tales como aluminio, titanio, circonio, vanadio, boro o similares. Pueden utilizarse procesos conocidos para impregnar un metal catalizador que contiene un compuesto en la estructura de poros de las partículas de soporte de catalizador, por ejemplo utilizando la deposición a partir de la solución utilizando disolvente acuoso o preferiblemente no acuoso. Pueden utilizarse tanto sales como compuestos organometálicos para efectuar la deposición, preferiblemente de manera que la deposición no disminuya sustancialmente el volumen de poro de la estructura de poros de las partículas de soporte de catalizador, por ejemplo por la que el volumen de poro del precursor de catalizador es al menos 70 % del de la partícula de soporte de catalizador, tal como al menos 80 % o al menos 90 %.

45 **[0087]** El proceso de GB 1 575 352 A permite la impregnación simultánea de un material portador inorgánico poroso con compuestos de cromo y aluminio. El método dado a conocer requiere que los compuestos organometálicos de cromo y aluminio se disuelvan en un disolvente portador alifático y/o cicloalifático, en contacto con las partículas de soporte de catalizador y a continuación se retira el disolvente portador mediante evaporación, dejando los compuestos organometálicos de cromo y aluminio depositados dentro de la estructura de poros de las partículas.

50 **[0088]** WO 99/12978 da a conocer catalizadores preparados mediante un proceso que comprende una primera etapa durante la que las partículas de soporte de catalizador se impregnan con un disolvente que lleva un compuesto de cromo y una segunda etapa opcional durante la que el producto de la primera etapa se impregna con un compuesto de titanio o un compuesto de aluminio. El compuesto de cromo es un óxido de cromo o un compuesto, que puede convertirse en óxido de cromo mediante calcinación, tal como sulfato, carbonato, acetato, acetilacetato, nitrato de cromo, cromato de amonio o cromato de terc-butilo. Los compuestos de aluminio mencionados son acetilacetato, acetilacetato, tipos alquilo o alcoxi.

55 **[0089]** US 4 814 308 da a conocer partículas de soporte de catalizador cargadas con cromo, fósforo y aluminio, cada una en forma de óxido, utilizadas en combinación con un cocatalizador. El catalizador soportado se forma

mediante la impregnación de las partículas de soporte poroso utilizando compuestos organometálicos de cromo y aluminio en un disolvente orgánico.

[0090] WO 2009/053672 da a conocer un método para cargar la estructura de poros de las partículas de soporte de catalizador con cromo y aluminio así como boro utilizando soluciones acuosas o de alcohol alifático inferior y sales no organometálicas.

Estos métodos, y otros métodos conocidos en la técnica anterior, pueden utilizarse para cargar compuestos que contienen un metal catalizador en la estructura de poros de las partículas de soporte de catalizador de la invención.

[0091] El precursor de catalizador del tercer aspecto de la invención comprende de manera adecuada, como material portado, normalmente depositado en la estructura de poros, aunque algo de material puede portarse sobre las superficies externas de las partículas de soporte de catalizador, de 0,01 % a 3 % en peso de cromo, si está presente, expresado como el elemento, preferiblemente de 0,1 % a 2 %, más preferiblemente de 0,25 % a 1,5 %. El precursor de catalizador comprende de manera adecuada, como material portado, de 0,1 % a 8 % de aluminio, si está presente, expresado como el elemento, preferiblemente de 0,2 % a 4 %, más preferiblemente de 0,5 % a 2,5 %. El precursor de catalizador comprende de manera adecuada, como material portado, de 0,1 % a 8 % de titanio expresado como el elemento, si está presente, preferiblemente de 0,2 % a 5 %, más preferiblemente de 0,5 % a 4 %. Pueden utilizarse mezclas de los metales, o puede estar presente solo uno de los metales. Los niveles de cromo, titanio y/o aluminio se miden de manera adecuada mediante XRF (fluorescencia de rayos X) utilizando por ejemplo un instrumento PW2440 Magix Pro de PANalytical™ suministrado por PANalytical BV, Almedo, Países Bajos. Las muestras para el análisis se calcinan primero a 1000 °C en aire durante 1 hora y se preparan como perlas fundidas utilizando un flujo de borato de litio. La fusión se produce normalmente entre 1000 °C y 1250 °C.

[0092] Las cantidades de metal catalizador presente como material portado (es decir, normalmente depositado sobre las superficies del precursor de catalizador, en concreto superficies dentro de la estructura de poros) se determinan mediante comparación con los niveles medidos en el material de soporte inorgánico antes de la impregnación para formar el precursor de catalizador. Los niveles presentes como material portado se obtienen mediante sustracción de cualquier contribución de materiales ya dentro de la estructura del material de soporte inorgánico.

[0093] Un cuarto aspecto de la invención proporciona un catalizador de polimerización de olefinas obtenido mediante el calentamiento de un precursor de catalizador de conformidad con el tercer aspecto de la invención, en una atmósfera no reductora, preferiblemente una atmósfera oxidante a una temperatura desde 200 °C hasta 1200 °C, preferiblemente desde 400 °C hasta 1000 °C durante un periodo de activación de 30 minutos a 15 horas.

[0094] Preferiblemente, la atmósfera no reductora es una atmósfera oxidante, tal como una atmósfera que contiene oxígeno tal como aire u oxígeno o mezclas de los mismos. Este proceso se conoce como activación o calcinación del precursor de catalizador con el fin de formar el catalizador de polimerización de olefinas activo. La activación puede desarrollarse inicialmente en una atmósfera no reductora sin oxígeno seguido de la activación en una atmósfera que comprende oxígeno, o viceversa. Puede emplearse cualquier proceso de activación adecuado.

[0095] Normalmente, el catalizador de polimerización de olefinas activado comprende niveles de metal catalizador, como material portado, similares a los niveles preferidos detallados anteriormente para el precursor de catalizador. Los niveles de cromo, aluminio y titanio se miden de manera adecuada mediante XRF como se detalla anteriormente. La cantidad de metal catalizador presente como material portado en las partículas de soporte de catalizador se obtiene mediante sustracción de las cantidades medidas ya presentes en las partículas de soporte de catalizador antes de la impregnación para formar un precursor de catalizador.

[0096] Un quinto aspecto de la invención proporciona un método para la polimerización de uno o más α -alquenos C_2 a C_8 caracterizado por que la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el cuarto aspecto de la invención.

[0097] Un sexto aspecto de la invención proporciona el uso de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con el cuarto aspecto de la invención para la polimerización de uno o más α -alquenos C_2 a C_8 con el fin de generar polímeros de bajo índice de fusión. En concreto, el catalizador de polimerización de olefinas se utiliza para la generación de polímeros de bajo índice de fusión, tales como polímeros que tienen un índice de fusión de alta carga (HLM) de 15 g/10 min o menos, más preferiblemente 10 g/10 min o menos. El HLM puede ser superior a 1g/10 min.

[0098] Pueden emplearse mezclas de alquenos o alquenos en combinación con otros monómeros. El uso de los catalizadores preparados utilizando los métodos de la invención y a partir de los precursores de catalizador de la invención no está particularmente limitado a la polimerización de alquenos, pero es particularmente adecuado para ese propósito. Pueden utilizarse cocatalizadores en combinación con los catalizadores preparados a partir

de los precursores de la invención o mediante el método de la invención. Normalmente, después de la activación, el catalizador se enfría a una temperatura ambiente (por ejemplo 15 °C a 35 °C) y se almacena listo para usarse en la polimerización. El catalizador preparado utilizando la invención puede utilizarse en una variedad de rutas de homo o copolimerización, por ejemplo para la producción de polietilenos, mediante rutas de proceso tales como polimerización en solución, en suspensión en bucle, en solución CSTR (reactor de tanque agitado de flujo continuo) o polimerización en fase gaseosa.

[0099] Se ha comprobado que la polimerización de olefinas llevada a cabo de conformidad con el quinto o el sexto aspecto de la invención da lugar a que la actividad del catalizador medida y el comportamiento NCTL/ESCR del polímero producido sea mayor, para un índice de fusión (MI) requerido y objetivos de densidad para el polímero producido, que para las partículas de soporte de catalizador de la técnica anterior con superficies inferiores a 600 m²/g y/o volumen de poro inferior a 1,5 cm³/g. El MI es aproximadamente una medida del peso molecular del polímero, correspondiendo un MI alto a un bajo peso molecular para el polímero. Para catalizadores con el mismo volumen de poro pero diferentes superficies, el catalizador con la superficie mayor tendrá diámetros de poro menores y, por consiguiente, es adecuado para fabricar polímeros de bajo MI (es decir, polímeros de alto peso molecular). El catalizador de superficie grande puede activarse a una temperatura relativamente alta y aun así conseguir el objetivo de MI bajo requerido. La activación a una temperatura alta proporciona una buena actividad del catalizador.

[0100] Para el mismo catalizador, el polímero del mismo MI (y misma densidad) producido a partir de un catalizador activado a una temperatura más alta normalmente tendrá unas características de NCTL/ESCR peores que si el catalizador se activara a una temperatura más baja (y normalmente debe emplearse una temperatura de reacción de polimerización más alta). Para el mismo PV (volumen de poro) de catalizador y la misma temperatura de activación, la superficie (que requiere una temperatura de reacción de polimerización más alta) presenta un comportamiento de NCTUESCR mejorado que si se utilizara un catalizador de superficie menor.

[0101] Teniendo en cuenta estas tendencias, una partícula de catalizador con una superficie grande para un volumen de poro particular permitirá que se utilice una temperatura de activación más alta para conseguir un objetivo de MI específico, proporcionando una mejor actividad del catalizador, manteniendo o mejorando al mismo tiempo las características de NCTUESCR del polímero, en comparación con un polímero producido utilizando una partícula de catalizador con una superficie menor pero el mismo volumen de poro.

[0102] La actividad del polímero es el peso del polímero generado por peso del catalizador utilizado por hora. Sin querer estar sujeto a ninguna teoría, se piensa que la actividad catalítica mejorada puede surgir como consecuencia de la superficie mayor de la estructura de poros en las partículas de soporte de catalizador.

[0103] Además, cuando se utilizan los catalizadores activados para catalizar la polimerización, la polimerización en sitios activos dentro de los catalizadores tiende a producir la fragmentación de las partículas de soporte. Esta fragmentación de las partículas de catalizador durante la polimerización es una característica importante y ventajosa puesto que significa que las partículas de catalizador no tienen que retirarse del polímero, pueden permanecer como un "relleno" en el polímero. Sin embargo, si las partículas de catalizador grandes no fragmentadas permanecen en el polímero, esto puede dar lugar a una formación de defectos en los artículos posteriormente formados a partir del polímero. La invención proporciona partículas de catalizador que se fragmentan fácilmente durante la polimerización, reduciendo o eliminando los defectos del proceso posterior.

[0104] La invención se describirá ahora de manera adicional mediante referencia a los siguientes Ejemplos no limitantes.

Ejemplos

[0105] La Figura 1 muestra un diagrama de flujo esquemático que representa las etapas del proceso del primer aspecto de la invención.

Tabla 1

% SiO ₂ en el hidrogel en peso	Condición de envejecimiento			Propiedades del xerogel		
	pH inicio del envejecimiento	pH final del envejecimiento	T (°C) envejecimiento	SA (superficie) (m ² /g)	PV (vol. poro) (cm ³ /g)	Na ₂ O (ppm)
25 %	No envejecimiento			927	0,69	--
	4.1	4.1	65	904	2,51	--
	5.0	5.0	65	677	2,64	--
	5.0	5.0	55	808	2,61	569
	5.0	5.0	45	928	2,45	--
	4.0	4.0	65	933	2,25	--

% SiO ₂ en el hidrogel en peso	Condición de envejecimiento			Propiedades del xerogel		
	pH inicio del envejecimiento	pH final del envejecimiento	T (°C) envejecimiento	SA (superficie) (m ² /g)	PV (vol. poro) (cm ³ /g)	Na ₂ O (ppm)
27 %	No envejecimiento			1036	0,91	--
	2.9	3.0	47	1046	1,18	--
	3.0	3.0	58	1054	1,50	92
	3.0	3.0	78	996	2,20	--
	3.0	3.0	91	900	2,40	--

[0106] Para los Ejemplos de la Tabla 1, la formación del hidrosol se realizó mezclando silicato sódico (24,5 % SiO₂ con una proporción molar de SiO₂:Na₂O de 3,22) con ácido sulfúrico y agua bajo alto cizallamiento con una proporción molar de 1,4 para H₂SO₄:Na₂O. El contenido objetivo de sólidos del hidrosol fue aproximadamente 16 % en peso de SiO₂. El hidrosol se gelificó en aproximadamente 7 minutos y se dejó madurar durante 70 minutos antes del aplastamiento. El hidrogel aplastado se lavó con agua acidificada a pH 3.3 con ácido sulfúrico para retirar el Na₂SO₄ que surgió como subproducto de la formación del gel, y también para retirar el exceso de ácido sulfúrico. El valor de la sílice en peso en la tabla es para el hidrogel lavado, con las sales solubles que son los subproductos de la formación del sol-gel sustancialmente retiradas de la estructura de poros del hidrogel.

[0107] Partes del hidrogel lavado se envejecieron posteriormente utilizando las condiciones expuestas en la Tabla 1. La solución de envejecimiento acuosa se tamponó utilizando ácido cítrico/citrato sódico. El tiempo de envejecimiento utilizado en cada caso fue de 20 horas. Después del envejecimiento, se ajustó el pH del gel a pH 2 mediante acidificación. Los geles se lavaron después con agua acidificada a pH 3.3, antes del intercambio de disolvente.

[0108] El intercambio de disolvente se llevó a cabo utilizando metanol como disolvente de intercambio. Se llevaron a cabo lavados repetidos con metanol hasta que el agua residual fue 1 % en peso o menos. Los geles intercambiados con metanol se secaron entonces para formar xerogeles mediante la evaporación del metanol.

Tabla 2

Condiciones de envejecimiento			SA (m ² /g)	PV (cm ³ /g)	Na ₂ O (ppm)
pH inicial	pH final	tiempo (horas)			
No envejecimiento			1096	1,16	
4.0	4.0	4	1072	1,71	
4.0	4.0	8	1033	2,18	
4.0	4.0	12	983	2,24	
4.0	4.0	16	951	2,32	
4.0	4.0	20	940	2,43	
4.0	4.0	24	915	2,44	104

[0109] Para los Ejemplos mostrados en la Tabla 2, el hidrogel se preparó como se expone anteriormente para los Ejemplos expuestos en la Tabla 1, pero con tiempos de envejecimiento diferentes y una temperatura de envejecimiento fija de 65 °C. Para estos Ejemplos de la Tabla 2, el tampón utilizado fue citrato sódico/ácido cítrico.

Tabla 3

Condición de envejecimiento		Disolvente		Propiedades del gel	
pH inicial	pH final	Tipo	Tensión superficial (mN/m)	SA (m ² /g)	PV (cm ³ /g)
4	4	Agua	72,8	834	0,74
4	4	Metanol	22,6	872	1,97
4	4	Isopropanol	21,8	864	1,98
4	4	Ácido trifluoroacético	13,6	869	3,80

[0110] Para los Ejemplos mostrados en la Tabla 3, el hidrogel se preparó como se expone anteriormente para los Ejemplos expuestos en la Tabla 1, pero con un contenido de SiO₂ de 15 % para el hidrogel. El tiempo de envejecimiento fue de 24 horas y la temperatura de envejecimiento fue de 65 °C. Para estos Ejemplos de la Tabla 3, el tampón utilizado fue de nuevo citrato sódico/ácido cítrico.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de partículas de soporte de catalizador que presentan una estructura de poros con un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más y una superficie de 600 m²/g o más, comprendiendo el proceso:
- 5 a) proporcionar un hidrogel de sílice que tiene un contenido de sólidos de 15 % a 33 % en peso por acidificación de un silicato de metal alcalino,
 - b) formar el hidrogel de sílice en partículas de hidrogel,
 - c) lavar las partículas de hidrogel durante un periodo de 1 hora o superior a un pH de 3.5 o inferior para proporcionar un contenido de óxido de metal alcalino inferior a 2000 ppm en peso de hidrogel,
 - 10 d) poner el contacto las partículas de hidrogel con una solución de envejecimiento acuosa, configurada para proporcionar una dispersión acuosa que tiene un pH de 3 a 5, y a una temperatura de envejecimiento desde 40 °C hasta el punto de ebullición de la solución, durante un periodo de envejecimiento de 4 horas o superior, para proporcionar partículas de hidrogel envejecidas, donde la temperatura de envejecimiento va desde una temperatura de envejecimiento mínima T_L hasta una temperatura de envejecimiento máxima T_H, donde T_L = (90 - 10 x pH) °C y T_H = (184 - 22,6 x pH) °C,
 - 15 e) realizar un intercambio de disolvente en las partículas de hidrogel envejecidas con un disolvente líquido que tiene una tensión superficial de 35 mN/m o menos por el cual la solución acuosa en las partículas de hidrogel envejecidas se reemplaza sustancialmente por el disolvente líquido, y
 - f) retirar sustancialmente el disolvente líquido de las partículas de hidrogel envejecidas para proporcionar las partículas de soporte de catalizador.
- 20 2. Proceso de conformidad con la reivindicación 1 en el que el periodo de envejecimiento es de 4 a 30 horas, preferiblemente de 4 a 20 horas.
3. Proceso de conformidad con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que el hidrogel envejecido de la etapa d) se acidifica a un pH inferior a 3 después del envejecimiento en la etapa d) y antes del intercambio de disolvente en la etapa e).
- 25 4. Proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior en el que la solución de envejecimiento acuosa comprende un tampón configurado para proporcionar a la dispersión acuosa un pH sustancialmente constante de 3 a 5 mientras se pone en contacto con las partículas de hidrogel para proporcionar partículas de hidrogel envejecidas, en el que el tampón es un tampón de carboxilato sódico/ácido carboxílico.
- 30 5. Proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior en el que el disolvente se retira bajo una presión de presión atmosférica o inferior.
6. Proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior en el que las partículas de hidrogel antes del envejecimiento tienen una superficie medible sobre el hidrogel lavado, después del secado a 150 °C, de 920 m²/g o más, y un volumen de poro medible sobre el hidrogel lavado, después del intercambio de disolvente, de 1,3 cm³/g o menos.
- 35 7. Proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior en el que las partículas de soporte de catalizador son partículas de xerogel de sílice que comprenden al menos 90 % en peso de sílice.
8. Proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior en el que las partículas de soporte de catalizador tienen un volumen de poro de 1,8 cm³/g o más.
- 40 9. Proceso de conformidad con cualquier reivindicación anterior en el que las partículas de soporte de catalizador tienen una superficie de 800 m²/g o más.
10. Partícula de soporte de catalizador que es un xerogel de sílice que comprende al menos 90 % en peso de sílice, que presenta un volumen de poro de 1,5 cm³/g o más y una superficie de 800 m²/g o más, opcionalmente donde el volumen de poro es 1,8 cm³/g o más, donde la partícula de soporte de catalizador proporciona un pH de 3 a 5 cuando se mide a 25 °C en una suspensión de agua desmineralizada hervida con 12,5 g de soporte de catalizador por 100 ml de suspensión, y donde la partícula de soporte de catalizador tiene un contenido de sosa de 20 a 1000 ppm en peso.
- 45 11. Precursor de catalizador que comprende una partícula de soporte de catalizador de conformidad con la reivindicación 10 y un compuesto de un metal catalizador depositado dentro de la estructura de poros de la partícula de soporte de catalizador, preferiblemente donde el metal catalizador comprende cromo.
- 50 12. Catalizador de polimerización de olefinas obtenido u obtenible mediante el calentamiento de un precursor de catalizador de conformidad con la reivindicación 11 en una atmósfera no reductora a una temperatura de 200 °C a 1200 °C durante un periodo de activación de 30 minutos a 15 horas.

13. Método para la polimerización de uno o más α -alquenos C_2 a C_8 **caracterizado por que** la polimerización se lleva a cabo en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas de conformidad con la reivindicación 12.

Figura 1

