

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 727 456**

51 Int. Cl.:

B01J 21/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.01.2007 PCT/US2007/000999**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.12.2007 WO07145676**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.01.2007 E 07716612 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 1973650**

54 Título: **Método para obtener cuerpos conformados de sílice**

30 Prioridad:

13.06.2006 US 813296 P
17.01.2006 US 759433 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2019

73 Titular/es:

**EXXONMOBIL RESEARCH AND ENGINEERING
COMPANY (100.0%)**
1545 Route 22 East P.O. Box 900
Annandale, NJ 08801-0900, US

72 Inventor/es:

BEECKMAN, JEAN, W.;
WU, JASON;
DATZ, THEODORE, E. y
DEHAAS, RALPH

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 727 456 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

Método para obtener cuerpos conformados de sílice

Campo de la invención

Esta invención se refiere a un método para obtener cuerpos conformados.

5 Antecedentes de la invención

10 Muchos procedimientos industriales usan materiales activos que necesitan ser soportados sobre cuerpos conformados, o que necesitan estar unidos en cuerpos conformados, de manera que se pueden manipular y cargar en reactores. Los ejemplos de tales catalizadores incluyen metales soportados, complejos metálicos soportados, compuestos organometálicos soportados, zeolitas unidas y materiales de tipo zeolítico unidos. Los cuerpos conformados están hechos típicamente de sílice, alúmina, aluminosilicatos, y otros tipos de óxidos inorgánicos refractarios. Los cuerpos conformados de catalizadores de óxidos inorgánicos se preparan típicamente formando una mezcla de una o varias fuentes del óxido inorgánico en un vehículo adecuado, siendo típicamente dicho vehículo agua, un disolvente orgánico, o mezclas de los mismos. A la mezcla se le da forma de partículas de diversas formas, se seca y se calcina.

15 A fin de ser usados como portadores de catalizadores, estos cuerpos deben tener propiedades superficiales, tamaños, formas y porosidades apropiados para portar las cantidades deseadas de materiales activos y permitir la manipulación de los catalizadores, especialmente durante la carga y descarga del reactor. Los cuerpos conformados también deben ser suficientemente resistentes para soportar condiciones catalíticas, y también deben tener porosidades y formas apropiadas para evitar caídas elevadas de presión a lo largo del reactor y permitir que tengan lugar las reacciones catalíticas deseadas.

20 La elección de los portadores catalíticos dependerá de diversos factores, tales como, por ejemplo, el tipo de material catalítico usado, la resistencia requerida del catalizador, y la difusividad requerida a lo largo de las partículas catalíticas.

25 Aunque los cuerpos conformados de sílice se conocen desde hace tiempo y están comercialmente disponibles en diversas formas, los cuerpos conformados de sílice que tienen grandes poros no son fáciles de obtener a gran escala comercial, por razones técnicas y económicas. Uno de los problemas técnicos a la hora de formar un material inorgánico en partículas, tal como sílice, reside en la dificultad de formar mezclas plastificadas adecuadas que se puedan procesar en un equipo formador de partículas convencional, tal como, por ejemplo, extrusoras.

30 Las patentes US 6.576.120 y 6.709.570 describen un método para preparar catalizadores que comprenden ZSM-5 y sílice, que comprende: (a) preparar una masa extruible mezclando en primer lugar ZSM-5, una sílice precipitada amorfa y una sílice coloidal ácida en una primera mezcla homogénea que tiene un pH por debajo de 7, y subsiguientemente añadir amoníaco a la primera mezcla homogénea de manera que el pH de la segunda mezcla resultante tenga un valor por encima de 8, (b) extruir la masa extruible resultante de la etapa (a), (c) secar el extrusado resultante de la etapa (b); y, (d) calcinar el extrusado seco resultante de la etapa (c). Los documentos EP 1192993 A1, EP 0409353 A1, DE 19847630 A1, WO 00/72966 A1, US 3.738.957, US 4.052.334, US 2005/0202962 A1, y US 4.937.394 describen un método para obtener un cuerpo conformado que tiene un contenido de sílice de al menos 85% en peso, que comprende formar el cuerpo conformado, secar y calentar.

35 40 La Publicación Internacional número WO 2006/026067-A1 describe un método para la fabricación de un cuerpo estructurado, procedimiento el cual comprende (a) preparar una composición por lotes libre de disolvente orgánico que comprende (i) al menos un material inorgánico en partículas, (ii) al menos una resina de silicona en partículas de tamaño medio de partículas de 700 micrómetros o menos, y (iii) agua, y (b) formar la composición por lotes en un cuerpo estructurado. Aunque este método proporciona cuerpos conformados con propiedades excelentes, requiere el uso de resinas de silicona que pueden ser caras si se usan a una escala muy grande.

45 Ahora hemos encontrado un nuevo método para obtener cuerpos conformados de sílice que usa mezclas plastificadas que se pueden preparar y procesar fácilmente en un equipo formador de partículas a gran escala comercial. Además, el método de la invención permite obtener cuerpos conformados de sílice de tamaños de poros variables, para satisfacer las necesidades de un amplio intervalo de usos para los cuerpos conformados obtenidos mediante tal procedimiento.

Sumario de la invención

50 La presente invención se refiere a un método para obtener un cuerpo conformado que tiene un contenido de sílice de al menos 85% en peso, comprendiendo el método las etapas de a) mezclar al menos un polvo de sílice amorfa, al menos un sol de sílice que tiene un pH por debajo de 7, y al menos un auxiliar de extrusión orgánico polimérico, y opcionalmente medio líquido suplementario, preferiblemente agua, y opcionalmente cristallitos de una zeolita o material de tipo zeolítico, en el que cualquier material zeolítico presente es un aluminosilicato o germano aluminosilicato que tiene una relación molar de sílice a alúmina de al menos 10, y formar un cuerpo conformado a

partir de la mezcla; b) secar el cuerpo conformado obtenido en la etapa a); y c) calentar el cuerpo conformado, en presencia de vapor, hasta una temperatura que oscila de 500°C a 800°C durante un tiempo de 15 minutos a 60 minutos, en el que el polvo de sílice amorfa y el al menos un sol de sílice están presentes en la mezcla en una cantidad de manera que el cuerpo conformado calentado tiene un contenido de sílice de al menos 85% en peso, excluyendo el peso de los cristallitos de zeolita o similares a zeolita, si están presentes. Convenientemente, el sol de sílice contribuye en una cantidad de 4% en peso a 40% en peso de la cantidad global de sílice en la mezcla usada en la etapa a). Opcionalmente, la mezcla que se conforma en la etapa a) comprende además cristallitos de una zeolita o material de tipo zeolítico, preferiblemente en una cantidad que no excede la cantidad de sílice en la mezcla.

La etapa c) se lleva a cabo preferiblemente en una o varias de las siguientes condiciones:

- 10 - en presencia de vapor y aire;
- en una atmósfera que contiene al menos 10% en peso en volumen de vapor.

Preferiblemente, el auxiliar de extrusión polimérico se selecciona de polialcoholes vinílicos, celulosa, éteres de celulosa, tales como polímeros de metilcelulosa y de hidroxipropilmetilcelulosa, sílice coloidal, floridina, polvo de carbono, grafito, polioxietileno, cáscara de nuez mezclada, y mezcla de dos o más de los mismos. También preferiblemente, el auxiliar de la extrusión polimérico se usa en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de la sílice global presente en la mezcla usada en la etapa a).

La presente invención también se refiere a un catalizador, que comprende un cuerpo conformado preparado mediante el método de la invención, y a procedimientos para convertir alimentaciones de materias primas hidrocarbonadas usando tales catalizadores.

20 Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un método para obtener cuerpos conformados de sílice que tienen un contenido de sílice de al menos 85% en peso, que usa al menos un polvo de sílice amorfa, al menos un sol de sílice que tiene un pH por debajo de 7, y al menos un auxiliar de la extrusión, y opcionalmente un medio líquido suplementario y opcionalmente cristallitos de zeolita o material de tipo zeolítico, en el que cualquier material zeolítico presente es un aluminosilicato o germano aluminosilicato que tiene una relación molar de sílice a alúmina de al menos 10. El método de la invención usa materiales de partida que están fácilmente disponibles a gran escala. Proporciona un método conveniente para formar partículas conformadas a partir de una mezcla de formulación plastificada. El método de la invención también usa una etapa de calentamiento de las partículas formadas, a temperatura elevada en presencia de vapor, muy preferiblemente en presencia de una mezcla de vapor y aire. Esto permite la preparación de cuerpos conformados de sílice que tienen grandes poros y buena resistencia a la trituración.

Para los fines de la presente invención, los soles de sílice son dispersiones coloidales estables de partículas de sílice amorfa en un medio líquido acuoso u orgánico, preferiblemente agua. Los ejemplos no limitantes de soles de sílice comercialmente disponibles incluyen los vendidos con los nombres Nyacol (disponible de Nyacol Nano Technologies, Inc. o PQ Corp.), Nalco (disponible de Nalco Chemical Company), Ultra-Sol (disponible de RESI Inc), Ludox (disponible de W.R. Grace Davison), NexSil (disponible de NNTI). Muchos soles de sílice se preparan a partir de silicato de sodio que inevitablemente contiene sodio. Sin embargo, es preferible evitar la presencia de metales alcalinos en los cuerpos conformados de la invención, puesto que la presencia de iones sodio puede provocar la sinterización del catalizador a temperatura elevada y/o puede afectar al comportamiento catalítico. Por lo tanto, si se usan soles de sílice que contienen sodio, se requerirá una etapa de intercambio iónico tras la formación de las partículas, a fin de eliminar el sodio. Para evitar llevar a cabo etapas de intercambio iónico, es preferible usar soles de sílice que contengan muy pocas trazas o, de forma ideal, ninguna traza de sodio, y que tengan un valor de pH menor que 7. Lo más preferible, el sol de sílice usado en el procedimiento es ligeramente ácido. Los ejemplos no limitantes de soles de sílice preferidos que contienen trazas indetectables de sodio incluyen Nyacol 2034DI, Nalco 1034A, Ultra-Sol 7H o NexSil 20A.

Para formar la mezcla usada en la etapa a), se puede usar cualquier polvo de sílice amorfa, con la condición de que forme con los otros ingredientes usados en la etapa a) una mezcla que se pueda extruir. Hemos encontrado conveniente a Ultrasil VN3SP (comercialmente disponible de Degussa), ya que es muy barato y fácilmente disponible en grandes cantidades a escala comercial. Otro ejemplo no limitante de fuente de sílice sólida adecuada es HiSil 233 EP (disponible de PPG Industries).

La mezcla conformada en la etapa a) también puede comprender opcionalmente cristallitos de al menos una zeolita o material similar a zeolita. Puesto que el procedimiento de la invención usa una etapa de tratamiento térmico en presencia de vapor, la zeolita o material similar a zeolita debería ser capaz de mantener, o mejorar, sus propiedades catalíticas durante la etapa de tratamiento con vapor. Por ejemplo, el procedimiento de la invención es muy adecuado para materiales zeolíticos que no contienen, o contienen niveles bajos de, alúmina que pudiesen lixiviar la estructura cristalina al tratarla con vapor. Los ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen aluminosilicatos o germano aluminosilicatos que tienen una relación molar de sílice a alúmina de al menos 10.

La mezcla conformada en la etapa a) también contiene al menos un auxiliar de la extrusión orgánico polimérico. Los ejemplos no limitantes de auxiliares de la extrusión orgánicos poliméricos adecuados incluyen materiales poliméricos seleccionados de polialcoholes vinílicos, celulosa, éteres de celulosa, tales como polímeros de metilcelulosa y de hidroxipropilmetilcelulosa, sílice coloidal, floridina, polvo de carbono, grafito, polioxietileno, cáscara de nuez mixta, o mezclas de los mismos. Convenientemente, el material orgánico es un polialcohol vinílico.

La mezcla conformada en la etapa a) contiene un medio líquido, tal como un medio orgánico o acuoso. Preferiblemente, el medio líquido es agua.

Las cantidades de ingredientes pueden variar dentro de límites amplios, con la condición de que la mezcla usada en la etapa a) tenga la fluidez y cohesión apropiadas para ser convertida en partículas conformadas. La persona experta en la técnica apreciará que las relaciones de los componentes de la mezcla serán diferentes, dependiendo de las propiedades físicas y químicas de los ingredientes usados, así como de la técnica de conformación usada. Preferiblemente, y sin tener en cuenta el peso de la zeolita o material similar a zeolita que pueda estar opcionalmente presente en la mezcla, el sol de sílice se usa en una cantidad de manera que el sol de sílice contribuye con 5% en peso a 40% en peso, preferiblemente de 10% en peso a 35% en peso, y más preferiblemente de 12% en peso a 30% en peso de la cantidad total de sílice usada en la mezcla que se conforma en la etapa a). La zeolita o material de tipo zeolita opcional está presente típicamente en una cantidad que no excede la cantidad de sílice usada en la mezcla a conformar en la etapa a). Con respecto a la cantidad de auxiliar de la extrusión polimérico, se debería mantener tan bajo como sea posible, pero debería ser suficiente para facilitar la extrusión. Por ejemplo, el auxiliar de la extrusión polimérico se puede usar en cantidades de 0,5 a 10 partes en peso, preferiblemente de 1 a 7 partes en peso, más preferiblemente de 2 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso de sílice en la mezcla que se usa en la etapa a), o por 100 partes del peso combinado de sílice y cristalitas de zeolitas o material de tipo zeolita, si están presentes tales cristalitas en la mezcla.

La mezcla que se usa en la etapa a) se prepara típicamente combinando juntos los ingredientes en una mezcladora, tal como, por ejemplo, una mezcladora Eirich o una mezcladora de rueda. Los componentes de la mezcla se pueden añadir en diferentes órdenes a la mezcladora. Como ejemplo no limitante de cómo se puede preparar la mezcla, los componentes sólidos se pueden colocar en primer lugar en la mezcladora, seguido de los componentes líquidos. Los componentes se mezclan típicamente a temperatura ambiente mientras que las fuentes de sílice, el material polimérico, el agua y opcionalmente los cristalitas de zeolita o material de tipo zeolita se combinan para formar la mezcla. Si es necesario, también se puede aplicar el amasado, para romper las partículas sólidas hasta un tamaño adecuado en busca de la homogeneidad, cohesión y viscosidad de la mezcla. La cantidad de medio líquido, preferiblemente agua, también se puede ajustar en cualquier etapa de la preparación de la mezcla, para obtener una mezcla con una viscosidad y cohesión adecuadas para el procedimiento de conformación de las partículas escogido (medio líquido suplementario opcional).

La conformación de las partículas se puede llevar a cabo mediante cualquier método conocido en la técnica, tal como extrusión, moldeo por compresión, esferonización, u otras técnicas de conformación de perlas. Preferiblemente, la conformación de las partículas se lleva a cabo mediante extrusión. Los aparatos de extrusión adecuados para obtener partículas con forma de varilla, cilíndrica o de prisma consisten típicamente en una tolva para la introducción de la mezcla que se está conformando, una cámara de desaereación, y un cilindro de transporte de tipo tornillo o de tipo pistón en el que se genera presión para el paso de la mezcla a través de una boquilla de la geometría deseada. La mezcla se extruye sobre una cinta transportadora, y se hace pasar a través de secadores para relajar la tensión que queda tras la extrusión. Los secadores eliminan la mayoría del agua del producto extruido, pero típicamente no eliminan ningún material orgánico que pueda estar presente en los extrusados; el secado se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de menos de 200°C, tal como entre 100°C y 150°C, típicamente de 120°C a 140°C, durante un período de al menos 10 minutos, tal como de 10 minutos a varias horas. Las hebras obtenidas después del secado se rompen en trozos más pequeños para formar cilindros o prismas. Los cilindros o prismas se tamizan entonces y se rompen adicionalmente hasta el intervalo de tamaños requerido. Si se conforma mediante extrusión, la mezcla usada en la etapa a) tiene preferiblemente un contenido de sólidos de 35 a 55% en peso, preferiblemente de 40 a 50% en peso, lo más deseable de 40 a 45% en peso, y convenientemente de alrededor de 43% en peso.

Las formas esféricas se pueden obtener usando un esferonizador, tal como un disco peletizador McNally-Wellman u otro equipo similar. El esferonizador consiste en un disco rotatorio que se hace funcionar en un ángulo. A medida que gira, las esferas más pequeñas usadas como material de siembra se colocan en la parte inferior del disco, y se pulveriza sobre ellas una pulverización de suspensión cohesiva. A medida que se evapora la humedad en la suspensión, los sólidos forman una capa en el exterior de las esferas, incrementando su diámetro. A medida que las esferas aumentan de tamaño, se segregan en secciones en las que se puede eliminar el material del tamaño deseado. La esfera o los peletes también se pueden formar con máquinas formadoras de bolitas.

Tras el conformado y el secado a una temperatura menor que 200°C, las partículas conformadas se denominan habitualmente como partículas "verdes" o catalizador verde. Las partículas verdes todavía contienen cualquier auxiliar de la extrusión polimérico que se pueda haber usado, y tienen típicamente resistencias a la trituración que son demasiado bajas para uso en procesos catalíticos. Los tratamientos térmicos son así necesarios para endurecer las partículas, y eliminar cualquier material orgánico que pueda estar presente en el catalizador y que pudiese

interferir durante el uso de los cuerpos conformados. En el procedimiento de la invención, tal tratamiento térmico se lleva a cabo mediante calcinación por vapor, es decir, calentando a temperaturas que oscilan de 500°C a 800°C, preferiblemente de 550°C a 750°C, en presencia de vapor. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en presencia de una mezcla de vapor y aire. A fin de obtener cuerpos conformados dentro del intervalo deseado de tamaños de poros, se prefiere que la atmósfera de calcinación contenga al menos 10% en volumen de vapor, preferiblemente al menos 15% en volumen de vapor, y más preferiblemente al menos 20% en volumen de vapor. También, si están presentes materiales orgánicos en el cuerpo conformado verde, se prefiere que la calcinación tenga lugar en presencia de al menos 2% en volumen de aire, preferiblemente al menos 5% en volumen de aire. En una realización particular, la atmósfera de calcinación contiene 10-20% en volumen de vapor y 90-80% en volumen de aire; en otra realización particular, la atmósfera de calcinación contiene 2-10% en volumen de aire y 98-90% en volumen de vapor. Se pueden obtener cuerpos conformados con diferentes tamaños de poros al variar la temperatura de calcinación y la composición de la atmósfera de calcinación. Se ha encontrado que cuanto mayor es la temperatura usada durante la aplicación de vapor, mayor es el tamaño de poros. De este modo, el tamaño de poros del cuerpo conformado se puede variar de forma muy simple cambiando la temperatura de calcinación. Esto optimiza las propiedades de difusión del cuerpo conformado según su uso pretendido.

Las condiciones de calcinación se pueden aplicar durante cantidades variables de tiempo, dependiendo de la temperatura de calcinación y de la composición de la atmósfera de calcinación. La duración debería ser suficiente para permitir la eliminación de cualquier material orgánico presente en las partículas, y también debería ser suficiente para endurecer las partículas hasta el nivel deseado. Sin embargo, la calcinación no se debería llevar a cabo durante mucho tiempo, para evitar la degradación del cuerpo conformado. Los resultados deseados se logran aplicando las condiciones de calcinación durante un tiempo de 15 a 60 minutos.

El método de la invención forma cuerpos conformados de sílice que son particularmente adecuados como componentes catalíticos, en particular como portadores para catalizadores soportados. Los cuerpos conformados obtenidos mediante el método de la invención consisten esencialmente en sílice, es decir, el contenido de sílice del cuerpo conformado es de al menos 85% en peso, preferiblemente al menos 90% en peso, más preferiblemente al menos 95% en peso, con respecto al peso total del cuerpo conformado, excluyendo el peso de zeolita o cristalitos similares a zeolita, si están presentes. El método de la invención es particularmente adecuado para fabricar cuerpos conformados con grandes poros, es decir, cuerpos conformados que tienen un tamaño mediano de poros de 180 Angstroms o más, convenientemente en el intervalo de 200 Angstroms a 500 Angstroms, y preferiblemente de 220 Angstroms o más, convenientemente en el intervalo de 220 a 450 Angstroms. Preferiblemente, los cuerpos conformados tienen un tamaño mediano de poros de 600 Angstroms o menos, preferiblemente de 500 Angstroms o menos, convenientemente de 450 Angstroms o menos.

Para los fines de la presente invención, los tamaños medianos de los poros se determinan mediante porosimetría por intrusión de mercurio, según el método de ASTM D4284-03. La distribución de los tamaños de poros puede ser monomodal, bimodal, o plurimodal. Sin embargo, se prefieren las distribuciones de tamaños de poros monomodales.

Los cuerpos conformados de sílice obtenidos mediante el método de la invención son sólidos amorfos no cristalinos, es decir, excluyendo la cristalinidad proporcionada por zeolitas o materiales similares a zeolitas, si están presentes. Su estructura sólida no posee sustancialmente ningún orden de distancia corta o de distancia larga, tal como el encontrado en zeolita o materiales de tipo zeolítico, o incluso materiales mesoporosos tales como materiales de tipo M-41S. Si en la mezcla que se conforma están presentes cristalitos de zeolitas o materiales similares a zeolitas, la sílice se envuelve alrededor de y une juntos los cristales de zeolita o de material similar a zeolita, así como actúa como un cuerpo conformado. En tal caso, la sílice que une junto el material cristalino todavía es amorfa.

Los cuerpos conformados de sílice se pueden obtener en diversas formas y tamaños, dependiendo de su uso pretendido. Para uso como soporte catalítico, los ejemplos no limitantes de formas adecuadas incluyen esferas, perlas, cilindros, prismas con diversas formas de la base del prisma, tales como, por ejemplo, formas con base del prisma trilobular o cuadrulobular, tubos, o panales de abeja. También, si está destinado para el uso como soporte catalítico, el cuerpo conformado tiene convenientemente un tamaño que oscila de 1 mm a 20 mm. En el caso de esferas, cilindros o prismas de diversas formas, la esfera, la base del cilindro o la forma de la base del prisma tiene convenientemente un tamaño que oscila de 1 mm a 3 mm, preferiblemente de 1,1 mm a 2,5 mm.

Preferiblemente, los cuerpos conformados obtenidos mediante el método de la invención tienen un volumen de poros entre 0,5 y 2,0 cm³/g, más preferiblemente entre 0,8 y 1,2 cm³/g, e incluso más preferiblemente entre 0,8 y 1,0 cm³/g, según se determina mediante porosimetría por intrusión de mercurio, según el método de ASTM D4284-03.

En otra realización preferida, y en particular, si la zeolita o materiales similares a zeolita no están presentes, el método de la invención produce cuerpos conformados que tienen una superficie específica, determinada mediante BET, que oscila de 50 a 150 m²/g, preferiblemente que oscila de 60 a 140 m²/g.

En otro aspecto de la invención, el cuerpo conformado de sílice obtenido mediante el método de la invención contiene un nivel muy bajo de iones de metales alcalinos, tales como sodio o potasio. Los iones alcalinos están presentes a menudo en cantidades pequeñas en cuerpos conformados de sílice, debido a su presencia en los materiales de partida usados para obtener los cuerpos conformados. Durante la calcinación o el uso catalítico, las

trazas de sodio o potasio pueden provocar sinterización y/o afectar al comportamiento catalítico. Para evitar estos problemas, se debe mantener tan baja como sea posible la presencia de sodio y potasio en los cuerpos conformados de sílice. El método de la invención usa al menos un sol de sílice que tiene un pH por debajo de 7, que no contiene preferiblemente cantidades detectables de sodio o potasio. Esto permite la formación de cuerpos conformados de sílice que tienen típicamente niveles de iones alcalinos de menos de 1%, preferiblemente menos de 0,7%, más preferiblemente 0,6% o menos, e incluso más preferiblemente 0,5% o menos del peso del cuerpo conformado. Una ventaja de usar tal fuente de sílice es que no se requiere ninguna etapa de intercambio iónico para eliminar los iones alcalinos tras la extrusión y/o calcinación.

Después del tratamiento con calor, los cuerpos conformados obtenidos mediante el procedimiento de la invención tienen típicamente una resistencia a la trituración de al menos 625 g/mm, preferiblemente entre 625 g/mm y 2144 g/mm, cuando se determina mediante el método de haz de tensión con una configuración de yunque de 3,175 mm, como se describe en la sección experimental.

Los cuerpos conformados obtenidos mediante el método de la invención son componentes útiles de catalizadores destinados para uso en procesos catalíticos, especialmente aquellos que requieren una difusión rápida de reactivos y productos a lo largo del catalizador. Los ejemplos no limitantes de tales procedimientos catalíticos incluyen reacciones que usan hidrógeno, tales como hidrogenación, desulfuración, hidrorrefinado, hidroacabado o hidrocrackeo, reacciones de polimerización, tales como reacciones de polimerización de Ziegler-Natta o metalocénicas soportadas, craqueo catalítico, desparafinado catalítico, oligomerización de olefinas, isomerización de olefinas, alquilación, por ejemplo alquilación aromática, alquilación de reformado, alquilación de fenoles, la conversión de olefinas ligeras en gasolina, hidrocarburos de destilado y de intervalo lubricante, la conversión de oxigenados en hidrocarburos.

En consecuencia, se describe un catalizador que comprende los cuerpos conformados obtenidos mediante el método de la invención y un material activo. El catalizador puede comprender una zeolita o material de tipo zeolítico unido con el cuerpo conformado de sílice de la invención. El catalizador puede comprender un cuerpo conformado de la invención y uno o varios materiales activos que contienen metal. Preferiblemente, el metal se selecciona del Grupo IVb, VIa y Grupo VIII de la Tabla Periódica de los Elementos. El catalizador puede comprender un cuerpo conformado de sílice de la invención en el que se han depositado óxido de cobalto y óxido de molibdeno. El catalizador puede comprender una zeolita o material de tipo zeolítico unido con el cuerpo conformado de sílice de la invención, y uno o varios materiales activos que contienen metal.

Para depositar materiales activos sobre los cuerpos conformados obtenidos mediante el procedimiento de la invención, los cuerpos conformados se pueden impregnar mediante una disolución del material activo o una disolución de un precursor del material activo, mediante métodos bien conocidos en la técnica, tales como, por ejemplo, humectación incipiente. En el método de la humectación incipiente, una disolución que contiene el material activo o un precursor del mismo se mezcla con el cuerpo conformado hasta el punto de la humectación incipiente. El cuerpo conformado impregnado se calienta entonces y se seca a temperaturas típicamente en el intervalo de 50°C a 200°C. El secado puede tener lugar a vacío, o en aire, o gas inerte, tal como nitrógeno.

Los catalizadores que comprenden un cuerpo conformado obtenido mediante el procedimiento de la invención se usan para hidrodesulfurar selectivamente corrientes de nafta, esto es, fracciones de hidrocarburos de intervalo de ebullición medio que son los componentes principales de la gasolina, y que tienen intervalos de ebullición de 10°C (es decir, a partir de hidrocarburos de C₅) hasta 232°C a presión atmosférica, y preferiblemente intervalos de ebullición desde 21°C hasta 221°C a presión atmosférica. Las corrientes de nafta preferidas tienen contenidos de olefinas de al menos 5% en peso a 60% en peso, preferiblemente de al menos 5% en peso a 40% en peso, basado en el peso de la corriente de nafta. Preferiblemente, tal corriente tiene contenidos de azufre de 300 ppm a 7000 ppm, basado en el peso de la corriente de nafta, y/o preferiblemente contenidos de nitrógeno de 5 ppm a 500 ppm, basado en el peso de la corriente de nafta. Las olefinas incluyen olefinas de cadena abierta, olefinas cíclicas, dienos, e hidrocarburos insaturados cíclicos.

El catalizador preferido para uso para hidrodesulfurar tales corrientes de nafta comprende un cuerpo conformado de sílice obtenido mediante el procedimiento de la invención y de 2% en peso a 8% en peso, preferiblemente de 3% en peso a 6% en peso de óxido de cobalto, basado en el catalizador, y de 8% en peso a 30% en peso, preferiblemente de 10% en peso a 25% en peso de óxido de molibdeno, basado en el catalizador. El catalizador más preferido también contiene un ligante orgánico usando durante la etapa de impregnación del metal, antes de que el catalizador se use en el procedimiento de hidrodesulfuración. Los ejemplos de tales ligandos orgánicos incluyen al menos uno de ácidos carboxílicos, polioles, aminoácidos, aminas, aminoalcoholes, cetonas, ésteres, y similares, por ejemplo fenantrolina, quinolinol, ácido salicílico, ácido acético, ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido ciclohexanodiaminotetraacético (CIDTA), alanina, arginina, trietanolamina (TEA), glicerol, histidina, acetilacetato, guanidina, y ácido nitrilotriacético (NTA), ácido cítrico y urea.

Cuando los cuerpos conformados de la invención se usan en catalizadores para la hidrodesulfuración de naftas, el catalizador impregnado se usa preferiblemente en forma seca, pero no calcinada. Antes del uso, el precursor catalítico seco se trata con sulfuro de hidrógeno a concentraciones preferidas de 0,1% en volumen a 10% en volumen, basado en el volumen total de gases presentes, durante un período de tiempo y a una temperatura

suficientes para convertir el óxido metálico, la sal metálica o el complejo metálico en el sulfuro correspondiente a fin de formar el catalizador de HDS. El sulfuro de hidrógeno se puede generar mediante un agente sulfurante incorporado en o sobre el precursor catalítico. El agente sulfurante se puede combinar con un diluyente. Por ejemplo, el disulfuro de dimetilo se puede combinar con un diluyente de nafta. Se pueden usar cantidades menores de sulfuro de hidrógeno, pero esto puede prolongar el tiempo requerido para la activación. Puede estar presente un portador inerte, y la activación puede tener lugar en fase líquida o gaseosa. Los ejemplos de cuerpos conformados inertes incluyen nitrógeno e hidrocarburos ligeros tales como metano. Cuando están presentes, los gases inertes están incluidos como parte del volumen gaseoso total. Las temperaturas están preferiblemente en el intervalo de 150°C a 700°C, más preferiblemente 160°C a 343°C. La temperatura se puede mantener constante, o se puede elevar partiendo de una menor temperatura e incrementando la temperatura durante la activación. La presión total está preferiblemente en el intervalo de hasta 34576 kPa, más preferiblemente 101 a 34576 kPa, lo más preferible 446 a 17338 kPa. Si está presente un portador líquido, la velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) es preferiblemente de 0,1 h⁻¹ a 12 h⁻¹, más preferiblemente 0,1 h⁻¹ a 5 h⁻¹. La LHSV pertenece al modo continuo. Sin embargo, la activación también se puede realizar en modo discontinuo. Los caudales gaseosos totales pueden ser, por ejemplo, de 89 m³/m³ a 890 m³/m³.

La sulfuración del catalizador puede ocurrir in situ o ex situ. La sulfuración puede ocurrir poniendo en contacto el catalizador con un agente sulfurante, y puede tener lugar con un agente sulfurante en fase líquida o gaseosa. Como alternativa, el catalizador se puede sulfurar previamente, de manera que se puede generar H₂S durante la sulfuración. En un agente sulfurante en fase líquida, el catalizador a azufrar se pone en contacto con un líquido portador que contiene el agente sulfurante. El agente sulfurante se puede añadir al líquido portador, o el propio líquido portador puede ser el agente sulfurante. El líquido portador es preferiblemente una corriente de hidrocarburo virgen, y puede ser la materia prima de alimentación a poner en contacto con el catalizador de hidroprocesamiento, pero puede ser cualquier corriente de hidrocarburo tal como un destilado derivado de fuentes minerales (petróleo) o sintéticas. Si se añade un agente sulfurante al líquido portador, el propio agente sulfurante puede ser un gas o líquido capaz de generar sulfuro de hidrógeno en condiciones de activación. Los ejemplos incluyen sulfuro de hidrógeno, sulfuro de carbonilo, disulfuro de carbono, sulfuros tales como sulfuro de dimetilo, disulfuros tales como disulfuro de dimetilo, y polisulfuros tales como polisulfuro de di-t-nonilo. Los sulfuros presentes en ciertas alimentaciones, por ejemplo alimentaciones de petróleo, pueden actuar como agente sulfurante, e incluyen una amplia variedad de especies que contienen azufre capaces de generar sulfuro de hidrógeno, incluyendo compuestos alifáticos, aromáticos y heterocíclicos.

Tras la sulfuración, el catalizador se puede poner en contacto con nafta en condiciones de hidrosulfuración. Las condiciones de hidrosulfuración incluyen temperaturas de 150°C a 400°C, y/o presiones de 445 kPa a 13890 kPa, y/o velocidades espaciales horarias líquidas de 0,1 h⁻¹ a 12 h⁻¹, y/o caudales gaseosos de tratamiento de 89 m³/m³ a 890 m³/m³. Tras la hidrosulfuración, la nafta desulfurada se puede reconducir para el almacenamiento o procesamiento posterior, tal como separación para eliminar sulfuro de hidrógeno. La nafta desulfurada es útil para mezclarla con otros hidrocarburos de intervalo de ebullición de la nafta para obtener gasolina de motores.

En los siguientes ejemplos se ilustran realizaciones selectas de la invención, incluyendo realizaciones preferidas.

Materiales y métodos

Excepto que se indique de otro modo, se usaron los siguientes materiales y métodos.

- 40 - Superficie específica (SA): se determinó mediante adsorción de nitrógeno, usando un instrumento Micromeritics Tristar V6.05 y usando la ecuación de BET;
- Volumen de poros (PV) y diámetro de poros mediano (MPD): se determinaron mediante porosimetría por intrusión de mercurio, según el método de ASTM D 4284-03, suponiendo un ángulo de contacto de 130° para el mercurio en sílice, usando un instrumento Micromeritics AutoPore IV 9500. Los diámetros de poros medianos dados a conocer se calcularon a partir de las medidas del volumen de intrusión de mercurio.
- 45 - El contenido de alúmina, el contenido de sodio y el contenido de potasio se determinaron mediante espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP), usando un instrumento IRIS fabricado por Thermo Electron Corporation.
- La resistencia a la trituración (trituración) se determinó promediando la resistencia a la trituración de 100 o más partículas, determinada con un aparato medidor de dureza de comprimido Vankel VK200, usando un método de haz de tensión con una configuración de yunque de 3,175 mm. El principio del método es que se aplica una fuerza mediante el haz a la partícula; la resistencia a la trituración es la cantidad de fuerza aplicada por el haz que provocará la fractura de las partículas. El instrumento da a conocer la resistencia a la trituración como lb/pulgadas. Una resistencia a la trituración de 1 lb/pulgada también se puede expresar como una resistencia a la trituración de 17,87 g/mm.
- 50 -
- 55 - Ultrasil VN3SP es una sílice precipitada disponible de Degussa que tiene un contenido de sílice de 98% en peso, un contenido de sodio de alrededor de 0,4% en peso, un contenido de aluminio de alrededor de 0,1% en peso, y una superficie específica de BET de 155-195 m²/g.

- Nyacol 2034DI (disponible de Nyacol Nano Technologies) es un sol de sílice coloidal acuoso que tiene un contenido de sílice de 34% en peso, un pH de 3,0 y una viscosidad de 7 cPs.
- El polialcohol vinílico (PVA) usado en los experimentos es un polialcohol vinílico vendido por Celanese con el nombre comercial PVA, que tiene un índice de OH de 78-82% en moles.
- 5 - La amasadora Lancaster es un aparato de mezclamiento/amasado que consiste en una bandeja giratoria de aproximadamente 40 litros de tamaño cubierta con una rueda de 10,16 cm de acero inoxidable que funciona hidráulicamente, una cuchilla raspadora, y una mezcladora. Se puede aplicar presión a la rueda de amasado mediante el uso de una presión de aire regulada. El fin de la amasadora Lancaster es mezclar juntos y empujar los ingredientes. Se pueden añadir ingredientes adicionales a través de una pequeña puerta en la parte superior del aparato, o deteniendo la rotación, elevando la mitad superior de la unidad y añadiéndolos directamente a la bandeja.
- 10 - La mezcladora Eirich es un aparato mezclador que consiste en una bandeja giratoria de velocidad variable de aproximadamente 28 litros de tamaño cubierta con una mezcladora de cuatro dientes de acero inoxidable de velocidad variable, y una cuchilla raspadora. El fin de la amasadora Eirich es mezclar y batir juntos los ingredientes. Se pueden añadir ingredientes adicionales a través de una pequeña puerta en la parte superior del aparato, o deteniendo la rotación, elevando la mitad superior de la unidad y añadiéndolos directamente a la bandeja.
- 15 - La extrusora Bonnet de dos pulgadas es un aparato de extrusión que usa un motor eléctrico para mover una rotación sin fin de dos pulgadas de diámetro. En un extremo del tornillo sin fin se encuentra una tolva de alimentación para suministrar la mezcla catalítica. A la salida del tubo sin fin, se añadirían placas de matrices para conformar el catalizador atornillando la placa a la cara del tubo de salida sin fin. La presión de las placas de matriz se puede monitorizar vía un transductor de presión situado en la salida de la extrusora. Las formas del extrusado se pueden dictar mediante la placa de matriz individual. Típicamente, se usan matrices de acero o de plástico.
- 20

25 Ejemplo 1

En este ejemplo, se determinaron las propiedades de diversos soportes comercialmente disponibles. La Tabla 1 enumera las propiedades para cada cuerpo conformado.

Tabla 1

	Comerciante	Descripción	SA m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Al ₂ O ₃ , % en peso	Na, % en peso	K, % en peso	Trituración g/mm (lb/in)
I	Criterion	Cilindro de sílice 1,6 (1/16")	234	1,12	162	0,08	0,09	n.a. ¹	n.a. ¹
II	Grace	Trilóbulo de sílice 1,6 mm (1/16"), Davicat SI 1600	265 ³	1,3 ³	200 ³	n.a. ¹	0,04 ³	n.a. ¹	857,8 (48)
III	Norton (Norpro)	Cilindro de sílice 1,6 mm (1/16"), SS61138	251	0,93	111	<0,15	0,10	n.a. ¹	n.a. ¹
IV	PQ	Perlas de sílice, tamizadas hasta un tamaño de 1,7-2,0 mm	274	1,207	105	0,06	0,05	0,01	1054,3 (59)
V	Fuji Silysia	Perlas de sílice Cariact Q-50, 1,7-2 mm	77	1,05	384	<0,05	0,03	<0,01	1286,6 (72)
VI	Fuji Silysia	Perlas de sílice Cariact Q-50, 1,4-1,7 mm	76	1,03	378	<0,05	0,03	<0,01	1286,6 (72)
VII	Norton	Perlas de sílice, XS 16080	120	0,74	130 ⁴	<0,2	<0,2	n.a. ¹	1107,9 (62)
					600 ⁴				

ES 2 727 456 T3

	Comerciante	Descripción	SA m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Al ₂ O ₃ , % en peso	Na, % en peso	K, % en peso	Trituración g/mm (lb/in)
¹ n.a. significa no disponible ² por debajo del límite de detección ³ basado en la especificación del comerciante ⁴ bimodal									

Ejemplo 2

En este ejemplo, el cuerpo conformado IV del ejemplo 1 se puso en contacto con vapor a diversas temperaturas.

5 Los experimentos de calcinación y tratamiento con vapor se llevaron a cabo en un tubo de cuarzo horizontal previamente calentado en un horno horizontal hasta las temperaturas especificadas y a una presión atmosférica. La presión en el interior del tubo de cuarzo estaba compuesta de 100% de vapor. En un experimento típico, 11 gramos de extrusado “verde” se cargaron en un bote de cuarzo, y el bote se insertó en el centro del tubo de cuarzo a la temperatura especificada. Después del tiempo especificado, el bote de cuarzo se retiró del tubo de cuarzo y se enfrió hasta la temperatura ambiente.

10 En la Tabla 2 se dan las propiedades de los cuerpos conformados obtenidos después de los tratamientos con vapor.

Tabla 2

	Temperatura °C	Duración	% de vapor	SA, m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Trituración g/mm (lb/in)
a	650	1 h	100	139	1,188	107	1158,0 (64,8)
b	705	1 h	100	138	1,163	110	1158,0 (64,8)
c	760	1h	100	145	1,145	115	1229,4 (68,8)
d	815	1 h	100	146	1,061	121	1329,5 (74,4)

15 Este ejemplo muestra que el tratamiento con vapor del cuerpo conformado IV a temperaturas de 650°C a 815°C da como resultado cuerpos conformados que tienen una menor superficie específica, un menor volumen de poros y tamaños más grandes de poros.

Ejemplo 3

a. Procedimiento con amasadora Lancaster

20 Se añadieron 1022 g de sílice Ultrasil VN3SP a la bandeja de la amasadora Lancaster, y se amasaron durante 3 minutos, usando 1734 kPa en la rueda de la amasadora Lancaster, para obtener un polvo fino. Después, se añadieron 706 g de Nyacol 2034DI a la amasadora Lancaster, y se aplicó un amasado durante otros 3 minutos. Se añadió una disolución de 48 g de PVA, disuelto en 500 g de agua desionizada, a la amasadora Lancaster, seguido de 562 g de agua desionizada adicional.

La composición de la mezcla se resume en la Tabla 3.

Tabla 3

Ingrediente	Sólidos (%)	Composición (%)	Peso del sólido (g)	Peso “como tal” (g)
Ultrasil VN3SP	93,9	80	960	1022
Nyacol 2034DI	34	20	240	706
Agua				1062
Total (sin PVA)	43	100	1200	2839

ES 2 727 456 T3

Ingrediente	Sólidos (%)	Composición (%)	Peso del sólido (g)	Peso "como tal" (g)
PVA		4		48

5 Se aplicó un amasado a la mezcla hasta cierto punto seca, y tras 25 minutos, la mezcla comenzó a aglomerarse y pareció húmeda. Después de 30 minutos de amasado, la mezcla pareció tener una consistencia adecuada para conformar partículas: cuando se presionaba entre las manos, permanecía apelmazada como un sólido. La mezcla se colocó entonces en una extrusora Bonnet de 5 cm, usando una placa de matriz de acero cuadrilobular de 1,3 mm. Los extrusados se secaron a una temperatura de 120°C y durante un período de alrededor de 1 hora.

b. Mezcladora amasadora Eirich

10 Se añadieron 937 g de la sílice Ultrasil VN3SP a la bandeja de la mezcladora Eirich, y se mezclaron durante 3 minutos en un ajuste bajo de mezclado, para obtener un polvo fino. Después, se añadieron 647 g de Nyacol 2034DI a la mezcladora Eirich, y se aplicó mezclado durante otros 3 minutos en el ajuste bajo. Se añadió una disolución de 44 g de PVA disuelto en 400 g de agua desionizada a la mezcladora Eirich, seguido de 574 g de agua desionizada adicional.

La composición de la mezcla se resume en la Tabla 4.

Tabla 4

Ingrediente	Sólidos (%)	Composición (%)	Peso del sólido (g)	Peso "como tal" (g)
Ultrasil VN3SP	93,9	80	880	937
Nyacol 2034DI	34	20	220	647
Agua				974
Total (sin PVA)	43	100	1100	2602
PVA		4		44

15 Se aplicó mezclado en el ajuste elevado, a la mezcla hasta cierto punto seca, y tras 25 minutos, la mezcla comenzó a aglomerarse y parecía húmeda. Después de 30 minutos de mezclado en el ajuste alto, la mezcla pareció tener una consistencia adecuada para conformar partículas. Cuando se presionaba entre las manos, permanecía apelmazada como un sólido. La mezcla se colocó entonces en la extrusora Bonnet de 5 cm, usando una placa de matriz de acero cuadrilobular de 1,3 mm. El extrusado se secó a una temperatura de 120°C y durante un período de alrededor de 1 hora.

20 Los extrusados obtenidos mediante cualquiera de los métodos mencionados anteriormente se sometieron entonces a calcinación en presencia de aire, vapor, o mezclas de aire y vapor, mediante el procedimiento del ejemplo 2.

Las propiedades del cuerpo conformado obtenido tras estos tratamientos se dan en la Tabla 5.

25

Tabla 5

	Temperatura °C	Duración	% vapor ¹	SA, m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Trituración g/mm (lb/in)
A	760	30 min	0	126	0,90	276	696,9 (39)
B	760	1 h	0	124	0,90	274	857,8 (48)
C	815	15 min	0	129	0,88	276	929,2 (52)
D	815	30 min	0	130	0,89	277	804,1 (45)
E	705	15 min	20	128	0,90	279	875,6 (49)
F	705	30 min	20	122	0,89	284	911,4 (51)
G	705	1 h	20	123	0,88	290	804,1 (45)
H	760	15 min	20	140	0,88	301	1197,3 (67)

ES 2 727 456 T3

	Temperatura °C	Duración	% vapor ¹	SA, m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Trituración g/mm (lb/in)
I	760	30 min	20	106	0,87	316	1340,2 (75)
J	815	15 min	20	76	0,84	372	1894,2 (106)
K	650	45 min	95	122	0,90	294	982,8 (55)
L	677	45 min	95	109	0,89	317	1376,0 (77)
M	677	1 h	95	89	0,88	339	1286,6 (72)
N	705	45 min	95	75	0,88	404	1590,4 (89)
O	650	45 min	100	116	0,91	308	1036,5 (58)
P	705	45 min	100	68	0,88	422	1590,4 (89)
Q	760	1 h	100	26	0,88	1147	2198,0 (123)
R	815	45 min	100	13	0,76	1769	2108,7 (118)

¹El resto de la composición de la atmósfera de calcinación es aire.

Los resultados en la Tabla 5 muestran que se pueden obtener cuerpos conformados que tienen diferentes tamaños de poros y resistencias a la trituración variando la temperatura y la composición de la atmósfera durante el tratamiento térmico del catalizador verde.

5 Ejemplo 4 – Formulaciones sin PVA

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3, excepto que no se añadió polialcohol vinílico a la mezcla a extruir, manteniendo idénticas todas las otras relaciones de ingredientes en la mezcla. Sin PVA, las mezclas fueron más difíciles de extruir que aquellas del ejemplo 3.

10 Tras secar, los extrusados verdes se sometieron a temperatura elevada en presencia de aire o 100% de vapor. Las propiedades de los cuerpos conformados obtenidos tras estos tratamientos se dan en la Tabla 6.

Tabla 6

	Temperatura °C	Duración	% vapor ¹	SA, m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Trituración g/mm (lb/in)
S	538	3 h	0	176	0,91	212	589,7 (33)
T	593	1 h	100	161	0,80	194	786,3 (44)
U	650	1 h	100	151	0,78	196	893,5 (50)
W	705	1 h	100	132	0,76	202	1268,8 (71)
X	760	1 h	100	108	0,73	224	1804,9 (101)
Y	815	1 h	100	68	0,69	298	2787,7 (156)

¹ El resto de la composición de la atmósfera de calcinación es aire.

Ejemplo 5

15 Se evaluaron las propiedades de los cuerpos conformados de sílice estudiando el comportamiento catalítico de catalizadores que contienen el cuerpo conformado de sílice y de 4,5 a 5,5% en peso de óxido de cobalto y de 19 a 21% en peso de óxido de molibdeno, basado en el peso del catalizador, en un procedimiento de hidrogenación de corriente de alimentación de nafta.

20 En un procedimiento representativo, se preparó una disolución de impregnación disolviendo heptamolibdato de amonio tetrahidratado y carbonato de cobalto hidratado, con ácido cítrico (CA) como ligando. La relación atómica de cobalto a molibdeno fue 0,48. La disolución de CoMo-CA se impregnó al soporte S de sílice, usando la técnica de impregnación de humectación incipiente en una sola etapa en una cantidad de manera que el sólido seco contuviese

ES 2 727 456 T3

5,2% en peso de CoO y 20,9% en peso de MoO₃, basado en el peso del catalizador. El sólido impregnado se secó a vacío a 60°C.

El catalizador de CoMo soportado sobre sílice se azufró usando 3% de H₂S en H₂ y nafta virgen en condiciones sulfurantes. La alimentación para la evaluación del catalizador fue una alimentación de nafta FCC con un punto de ebullición inicial de 10°C y un punto de ebullición final de 177°C que contiene 1408 ppm de azufre y 46,3% en peso de olefinas, basado en el peso de la alimentación. El catalizador se evaluó en una unidad MCFB-48 (Reactor de Múltiples Canales de Lecho Fijo-48) a 274°C a 220 psig usando H₂. El caudal de la alimentación se ajustó para obtener un intervalo de desulfuración de 2-metiltofenos de 65% en peso a 95% en peso, basado en el peso de la alimentación. Las corrientes del producto se analizaron usando GC y SCD en línea. El contenido de olefina de C₅ en el producto se comparó con el contenido de olefina de C₅ en la alimentación en una base en peso, para calcular el porcentaje de saturación de olefinas (% OSAT). Los resultados del porcentaje de hidrodesulfuración (% de HDS) y % OSAT fueron estables después de alrededor de 30 horas de catalizador en la corriente, y se usaron para evaluar la saturación de olefinas (% OSAT) a diversas conversiones de HDS (% de HDS). A una conversión de HDS del 90%, había alrededor de 8,7% en peso de saturación de olefinas para los catalizadores de CoMo/SiO₂ preparados usando el soporte S.

Se usaron procedimientos similares para preparar y ensayar catalizadores de Co/Mo que tienen de 4,5 a 5,5% en peso de óxido de cobalto y de 19 a 21% en peso de óxido de molibdeno, basado en el peso del catalizador, y cuerpos conformados I, IV, K, N, Q, R, S, U, X e Y. Las propiedades de los cuerpos conformados usados, y el comportamiento catalítico obtenido con los catalizadores de Co/Mo obtenidos de los cuerpos conformados de sílice, se resumen en la Tabla 7.

Tabla 7

Cuerpo conformado	Descripción	SA m ² /g	PV cc/g	MPD Å	Trituración g/mm (lb/in)	% saturación de C ₅ a 90% de HDS
I	Criterion – Cilindro de sílice 1/16"	234	1,12	162	n.a. ¹	9,5
IV	PQ – perlas de sílice, tamizadas hasta un tamaño de 1,7-2.0 mm	274	1,21	105	1054,3 (59)	9,7
K	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI/4% PVA - 95% de vapor 650°C	122	0,90	294	982,8 (55)	6,7
N	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI/4% PVA - 95% de vapor 705°C	75	0,88	404	1590,4 (89)	7,1
Q	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI/4% PVA - 100% de vapor 760°C	26	0,88	1147	2198,0 (123)	6,3
R	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI/4% PVA - 100% de vapor 815°C	13	0,76	1769	2108,7 (118)	6,3
S	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI - 0% de vapor	176	0,91	212	589,7 (33)	8,7
U	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI - 100% de vapor 650°C	151	0,86	196	893,5 (50)	8,3
X	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI - 100% de vapor 760°C	108	0,84	224	1804,9 (101)	8
Y	80/20 VN3P/Nyacol 2034DI - 100% de vapor 815	68	0,78	298	2787,7 (156)	7,2
¹ No disponible						

Los resultados en la Tabla 7 muestran que los catalizadores preparados con los cuerpos conformados con los tamaños más grandes de poros dieron la menor saturación de C₅ menos indeseada a 90% de HDS.

REIVINDICACIONES

1. Un método para obtener un cuerpo conformado que tiene un contenido de sílice de al menos 85% en peso, comprendiendo el método las etapas de:
 - 5 a) mezclar al menos un polvo de sílice amorfa, al menos un sol de sílice que tiene un pH por debajo de 7, y al menos un auxiliar de extrusión orgánico polimérico, y opcionalmente medio líquido suplementario, y opcionalmente cristalitas de una zeolita o material de tipo zeolítico, en el que cualquier material zeolítico presente es un aluminosilicato o germano aluminosilicato que tiene una relación molar de sílice a alúmina de al menos 10, y formar un cuerpo conformado a partir de la mezcla;
 - b) secar el cuerpo conformado obtenido en la etapa a); y
 - 10 c) calentar el cuerpo conformado, en presencia de vapor, hasta una temperatura que oscila de 500°C a 800°C durante un tiempo de 15 minutos a 60 minutos, en el que el polvo de sílice amorfa y el al menos un sol de sílice están presentes en la mezcla en una cantidad de manera que el cuerpo conformado calentado tiene un contenido de sílice de al menos 85% en peso, excluyendo el peso de los cristalitas de zeolita o similares a zeolita, si están presentes.
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que el medio líquido suplementario es agua.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el sol de sílice contribuye en una cantidad de 4% en peso a 40% en peso de la cantidad global de sílice en la mezcla usada en la etapa a).
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la mezcla conformada en la etapa a) comprende además cristalitas de un material de zeolita o de tipo zeolítico presente en una cantidad que es igual o menor que la cantidad en sílice en la mezcla.
- 20 5. El método de la reivindicación 4, en el que la etapa c) se lleva a cabo en presencia de vapor y aire.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) tiene lugar en una atmósfera que contiene al menos 5% en volumen de aire.
7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa c) tiene lugar en una atmósfera que contiene al menos 10% en volumen de vapor.
- 25 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el auxiliar de extrusión polimérico se selecciona de polialcoholes vinílicos, celulosa, éteres de celulosa, tales como polímeros de metilcelulosa y de hidroxipropilmetilcelulosa, sílice coloidal, floridina, polvo de carbono, grafito, polioxietileno, cáscara de nuez mezclada, y mezclas de dos o más de los mismos.
- 30 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el auxiliar de extrusión polimérico se usa en una cantidad de 0,5 a 10 partes en peso por 100 partes en peso de la sílice global presente en la mezcla usada en la etapa a).
10. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la conformación se lleva a cabo mediante extrusión.
- 35 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) se lleva a cabo a una temperatura de 200°C o menos.
12. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sol de sílice usado no contiene trazas detectables de sodio.