

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 654**

51 Int. Cl.:

C04B 35/10	(2006.01)
C04B 35/14	(2006.01)
B01J 21/04	(2006.01)
C04B 38/00	(2006.01)
B01J 35/02	(2006.01)
C04B 111/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.02.2021 PCT/EP2021/052637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.08.2021 WO21156351**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.02.2021 E 21702679 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 4100380**

54 Título: **Cuerpo cerámico en forma de estrella para uso como catalizador**

30 Prioridad:

07.02.2020 EP 20156102

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

09.10.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**TERORDE, ROBERT;
BOUWMAN, HARRY;
DIJKSTRA, WILLEM;
LIPP, STEFAN y
SCHWAB, MATTHIAS GEORG**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 981 654 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

Cuerpo cerámico en forma de estrella para uso como catalizador

La invención se dirige a cuerpos cerámicos, preferentemente cuerpos o extruidos de alúmina o sílice, adecuados como catalizador, o como soporte de catalizador, y al uso de dichos cuerpos o extruidos en reacciones químicas.

5 En la catálisis, la alúmina desempeña un papel importante, tanto como soporte de catalizador como material catalíticamente activo. Como se menciona en Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., vol. 2, pages 230 to 232 la alúmina puede utilizarse como catalizador en un procedimiento Claus, para la deshidratación de alcoholes, como la producción de olefinas a partir de alcohol, y la reacción inversa, pero también para la isomerización de olefinas. Como soporte catalizador interactivo, la alúmina puede desempeñar un papel en los catalizadores de hidrorrefinación, por ejemplo, en los óxidos de cobalto o níquel-molibdeno sobre alúmina.

10 Como material de soporte, la alúmina se utiliza frecuentemente para la producción de catalizadores de metales preciosos o para catalizadores aplicados a reacciones de oxidación o (des)hidrogenación. Por ejemplo, como soporte de un catalizador de níquel puede utilizarse en reacciones de hidrogenación, como la hidrogenación de grasas y aceites, la hidrogenación de nitrilos grasos o de compuestos nitroaromáticos.

15 La estructura interna de los poros del soporte, es decir, la superficie BET, el tamaño de los poros y la distribución del volumen de los poros, constituye un aspecto importante del catalizador de alúmina o a base de alúmina. Teniendo en cuenta la actividad y la selectividad, es muy deseable disponer de un producto de alúmina que sea muy poroso y tenga una elevada superficie geométrica, y que al mismo tiempo ofrezca una buena resistencia mecánica y estabilidad.

Desafortunadamente, se trata de requisitos difíciles de conciliar entre sí.

20 En los procedimientos de lecho fijo se utilizan frecuentemente cuerpos moldeados de alúmina. Un aspecto importante es la dependencia de la forma de la caída de presión. Las placas y los extruidos son los materiales más utilizados en las aplicaciones de lecho fijo. Para minimizar la caída de presión, lo más adecuado sería utilizar extruidos en forma de estrella. Sin embargo, los cuerpos en forma de estrella o extruidos, presentan una elevada caída de presión cuando se desea una elevada superficie geométrica.

25 El documento WO 00/25918 A1 desvela extruidos de alúmina en forma de estrella con un volumen de poros en poros de diámetro superior a 1000 nm, determinado por porosimetría de mercurio, de al menos 0,05 ml/g. Los extruidos de alúmina en forma de estrella resultantes presentan cinco lóbulos, en los que los lóbulos son cortos y anchos para minimizar el desgaste durante el uso.

30 El documento WO 99/58480 A1 desvela un procedimiento para la preparación de estirenos que comprende la deshidratación en fase gaseosa de 1-feniletanol a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador de deshidratación, en el que el catalizador de deshidratación consiste en partículas de catalizador de alúmina en forma de estrella que tienen un área superficial (BET) en el intervalo de 80 a 140 m²/g y un volumen de poros (Hg) en el intervalo de 0,35 a 0,654 ml/g, de los cuales 0,03 a 0,15 ml/g están en poros que tienen un diámetro de al menos 1000 nm. Las partículas catalizadoras tienen una relación longitud/diámetro del orden de 0,5 a 3,0. Se indica que son preferentes las formas de estrella de 4, 5 o 6 esquinas.

35 El documento WO 2017/065970 A1 desvela un portador de catalizador con una geometría similar a la de un copo de nieve. Los portadores de catalizador muestran una baja caída de presión a la vez que tienen una superficie geométrica relativamente alta en comparación con los ejemplos comparativos.

40 El documento WO 2019/055220 A1 desvela extruidos de catalizador modificados en forma de trilóbulo y cuadrolóbulo que tienen una relación superficie/volumen mayor que las formas de catalizador conocidas anteriormente. También se afirma que las partículas catalizadoras multilobulares tienen una caída de presión reducida cuando se utilizan en una unidad de lecho fijo, aunque no se aportan pruebas experimentales.

El documento EP 0 423 694 A1 desvela cuerpos catalizadores de óxido metálico de tipo rueda dentada. El documento WO92/05870 A1 desvela un portador catalítico cerámico en forma de estrella fabricado con óxido de vanadio y fósforo.

45 El documento EP0020963 A2 desvela un soporte catalizador cerámico de sílice en forma de estrella con 5 lóbulos.

50 El objeto subyacente a la presente invención es proporcionar cuerpos cerámicos mejorados en forma de estrella, preferentemente cuerpos o extruidos de alúmina o sílice para su uso como catalizadores o soportes de catalizadores o materiales de carga de reactores que superen las desventajas de las formas de catalizador conocidas y tengan una geometría mejorada, combinando una elevada superficie geométrica exterior (GSA) con una baja caída de presión y preferentemente también con una elevada estabilidad mecánica, específicamente una elevada resistencia al aplastamiento lateral y/o a granel, en condiciones prácticas en un lecho de catalizador empaquetado.

Otro objeto de la invención es conciliar los requisitos anteriores en forma de un cuerpo cerámico mejorado, preferentemente extrudado de alúmina, que tenga un conjunto de propiedades cuidadosamente equilibrado. Los

objetos y ventajas adicionales se tornarán evidentes a partir de la siguiente descripción de la invención y sus realizaciones preferentes.

5 La invención se basa en que los inventores han sido capaces de proporcionar un extruido de alúmina en forma de estrella, con un GSA y una caída de presión óptimos, preferentemente combinados con una alta resistencia a la trituración lateral y/o a granel.

Inesperadamente, este conjunto de propiedades puede estar disponible en un material, proporcionando así un material con el que las reacciones químicas pueden ser mucho más eficientes, dando lugar a una mayor actividad y/o selectividad. Además, el material de la invención, cuando se utiliza en reactores de lecho fijo, proporciona una baja caída de presión y una elevada superficie geométrica, combinadas con una elevada resistencia a la trituración (lateral).

10 Los objetos se consiguen mediante un cuerpo cerámico en forma de estrella, en el que la sección transversal del cuerpo tiene seis lóbulos, la relación entre el radio máximo r_2 en la estrella y el radio r_1 de un círculo que conecta las intersecciones de los lóbulos se encuentra en el intervalo de 2,17 a 3,61, la relación entre el área F_1 dentro de este círculo y el área sumada F_2 de los lóbulos fuera de este círculo está comprendida entre 0,54 y 0,90, la relación entre la distancia x_2 entre las dos intersecciones I de un lóbulo con los lóbulos vecinos y el radio r_1 del círculo está comprendida entre 0,67 y 1,11.

El cuerpo cerámico puede emplearse como soporte de catalizador o portador de catalizador, como catalizador propiamente dicho y también como material de relleno para lechos de catalizador, por ejemplo, como soportes de lecho o recubrimientos de lecho que se incluyen en un lecho de catalizador además del catalizador propiamente dicho.

20 Por lo tanto, los cuerpos cerámicos se seleccionan preferentemente entre portadores de catalizadores o soportes de catalizadores, catalizadores y materiales de carga de reactores.

Preferentemente, el cuerpo cerámico es un cuerpo catalizador cerámico.

Preferentemente, el cuerpo cerámico es un cuerpo o extrudado de alúmina o sílice.

Preferentemente, la sección transversal del cuerpo tiene seis ejes de simetría especular, de modo que los seis lóbulos tienen una forma idéntica.

25 La simetría especular de acuerdo con la presente invención permite una ligera desviación de la simetría especular. Preferentemente, como máximo uno o dos lóbulos se desvían de los seis ejes de simetría especular. Por lo tanto, uno o dos lóbulos pueden ser de tamaño diferente o estar ligeramente inclinados con respecto a los otros lóbulos, sin dejar de cumplir los requisitos geométricos antes mencionados para el cuerpo cerámico en forma de estrella.

30 La simetría de espejo permite una desviación máxima del 10% de la simetría de espejo ideal, más preferentemente del 5% o menos de desviación de la simetría de espejo ideal. Lo más preferente es que la sección transversal del cuerpo tenga seis ejes de simetría especular sin desviación de la simetría especular. La simetría especular puede verse en las Figuras 1 y 2, en las cuales se representan seis lóbulos idénticos.

El siguiente cuerpo cerámico preferente es un cuerpo o extrudado de alúmina en forma de estrella que es específicamente ventajoso para las reacciones de deshidratación.

35 Los objetos se consiguen preferentemente mediante una extrusión de alúmina en forma de estrella, en la que la sección transversal de la extrusión tiene seis lóbulos, tiene seis ejes de simetría especular, la relación entre el radio máximo r_2 en la estrella y el radio r_1 de un círculo que conecta las intersecciones de los lóbulos está en el intervalo de 2,17 a 3,61, la relación entre el área F_1 dentro de este círculo y el área sumada F_2 de los lóbulos fuera de este círculo está comprendida entre 0,54 y 0,90, la relación entre la distancia x_2 entre las dos intersecciones I de un lóbulo con los lóbulos vecinos y el radio r_1 del círculo está comprendida entre 0,67 y 1,11.

A continuación, se describen los cuerpos cerámicos de la invención, en parte haciendo referencia a los extruidos de alúmina preferentes como cuerpos cerámicos. La siguiente descripción se refiere a las pastas cerámicas en general, también cuando se describen los extruidos de alúmina preferentes.

45 El cuerpo cerámico puede formarse mediante diversas técnicas, como la extrusión, la fabricación aditiva (como la impresión 3D) o formación de placas. Preferentemente, los cuerpos cerámicos se preparan por extrusión. Por lo tanto, en lo que sigue, los cuerpos cerámicos se ilustran a menudo mencionando extruidos. Estas descripciones pueden ampliarse e incluir otros cuerpos cerámicos y técnicas.

50 Los cuerpos en forma de estrella o extruidos pueden definirse como objetos que tienen algún tipo de parte central o núcleo, con tres o más extensiones en su circunferencia. Una propiedad ventajosa de los extruidos en forma de estrella es el fabricado con que la relación entre la superficie geométrica y el volumen es más ventajosa que en el caso de los extruidos cilíndricos convencionales o las placas.

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que empleando esta geometría específica de seis lóbulos del cuerpo cerámico, preferentemente extrudado de alúmina, se puede maximizar la superficie geométrica GSA

minimizando al mismo tiempo la caída de presión en un lecho empaquetado de los cuerpos cerámicos, preferentemente extrudados, con respecto a los extrudados de alúmina en forma de estrella conocidos. Específicamente, la ganancia en GSA puede ser mayor que la penalización en la caída de presión experimentada en dicho lecho empaquetado. Además, puede obtenerse una elevada resistencia a la trituración lateral y/o a granel.

- 5 La ganancia de superficie geométrica GSA en relación con una caída de presión se consigue específicamente en un lecho empaquetado, de modo que no sólo se mejora el comportamiento de una extrusión individual, sino también el comportamiento de un lecho empaquetado de la extrusión de alúmina.

10 Los cuerpos cerámicos en forma de estrella, preferentemente extruidos de alúmina o sílice, de acuerdo con la presente invención combinan un perfil de propiedades ventajoso que incluye una elevada superficie geométrica GSA y una baja caída de presión cuando se encuentran en un lecho empaquetado. Preferentemente también son mecánicamente estables, y preferentemente tienen una alta resistencia a la trituración lateral, alta resistencia a la trituración a granel, y baja atrición.

15 Una superficie geométrica elevada conduce típicamente a una elevada actividad de los cuerpos cerámicos, preferentemente extruidos de alúmina, cuando se emplean como catalizador o soporte de catalizador, en particular en reacciones químicas que están limitadas por la transferencia de masa (difusión).

De acuerdo con la presente invención, se ha descubierto que un cuerpo cerámico en forma de estrella de seis lóbulos, preferentemente extrudado de alúmina, es superior a un extrudado de alúmina en forma de estrella de cinco lóbulos, pero que el número de lóbulos en sí no es suficiente para obtener una buena estructura de catalizador que muestre las ventajas mencionadas.

20 Entre otros parámetros, se variaron el tamaño (diámetro, longitud) del cuerpo cerámico o extrudado de catalizador, la pendiente de los lóbulos desde la intersección hasta la parte superior, el número de lóbulos, la nitidez de los lóbulos, la profundidad de los lóbulos y el tamaño de los extrudados, lo que dio lugar al cuerpo cerámico o extrudado de alúmina en forma de estrella mejorado anteriormente mencionado. Los lóbulos también pueden describirse como flautas o dedos de las estrellas.

25 Las propiedades ventajosas de los cuerpos cerámicos, preferentemente extrudados, se mantendrán durante mucho tiempo tras su uso práctico, en el que no puede evitarse totalmente el desgaste de los cuerpos cerámicos. Sin embargo, al emplear la forma específica de acuerdo con la presente invención, se puede conseguir una estabilidad a largo plazo de las propiedades de los cuerpos cerámicos, preferentemente extruidos de alúmina.

30 La geometría de los cuerpos cerámicos en forma de estrella, preferentemente extruidos de alúmina, de la presente invención puede ilustrarse con más detalle con respecto a las Fig. 1 y 2 que muestran una vista en sección transversal del cuerpo o extruido. La matriz utilizada para la extrusión tendrá aberturas de esta forma, teniendo en cuenta una posible contracción de la pasta tras la extrusión al secarse y una posible calcinación.

Las Figs. 1 y 2 muestran una forma de estrella de seis lóbulos, en la que la mayor parte de las paredes exteriores de los lóbulos son rectas.

35 Un círculo que conecta las intersecciones de los lóbulos, como se muestra en la Fig. 1, tiene un radio r_1 , mientras que el radio máximo se extiende desde el centro de la sección transversal hasta el radio máximo, es decir, el extremo más alejado de los lóbulos, denotado r_2 . La relación entre el radio máximo r_2 de la estrella y el radio r_1 del círculo que une las intersecciones de los lóbulos es del orden de 2,17 a 3,61, más preferentemente de 2,60 a 3,18, más preferentemente de 2,75 a 3,03, por ejemplo 2,89.

40 La relación x_2 a r_1 es de 0,67 a 1,11, preferentemente de 0,80 a 0,98, más preferentemente de 0,85 a 0,93, por ejemplo 0,66.

La relación entre el área F_1 dentro de este círculo y el área sumada F_2 de los lóbulos fuera del círculo está en el rango de 0,54 a 0,90, preferentemente de 0,65 a 0,79, más preferentemente de 0,68 a 0,76, por ejemplo 0,72.

45 La Fig. 1 también muestra un radio r_3 que se extiende a los puntos extremos de la parte recta de los lóbulos, comenzando en el centro de la sección transversal y terminando en el punto medio de una línea recta que conecta los dos puntos extremos de los lados rectos de un lóbulo.

La relación r_2 a r_3 es preferentemente de 0,80 a 1,33, más preferentemente de 0,95 a 1,17, más preferentemente de 1,01 a 1,11, por ejemplo 1,06.

50 Preferentemente, cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas y una parte superior redondeada. Preferentemente, cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con una parte superior redondeada, en la que la relación entre la longitud x_1 desde la intersección I de un lóbulo con los lóbulos vecinos hasta el extremo de las paredes rectas y la distancia x_2 entre dos intersecciones I de un lóbulo con los lóbulos vecinos es de 0,87 a 1,45, más preferentemente de 1,04 a 1,28, más preferentemente de 1,10 a 1,22, por ejemplo 1,16. Las distancias respectivas se muestran en la Fig. 2.

ES 2 981 654 T3

Preferentemente, cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con una parte superior redondeada, en la que el ángulo α entre la pared recta y la línea recta x_2 entre dos intersecciones I de un lóbulo con lóbulos vecinos es de 70 a 140 grados, preferentemente de 92 a 102 grados, más preferentemente de 94 a 100 grados, más preferentemente de 96 a 98 grados, por ejemplo 97 grados. Este ángulo también se muestra en la Fig. 2.

- 5 Preferentemente, la relación entre la longitud x_2 entre dos intersecciones I de un lóbulo con lóbulos vecinos y la longitud x_3 entre los extremos de las paredes rectas es de 0,9 a 1,8, preferentemente de 1,01 a 1,69, más preferentemente de 1,22 a 1,49, más preferentemente de 1,28 a 1,42, por ejemplo 1,35. Las longitudes respectivas x_2 y x_3 así como las intersecciones I se muestran en la Fig. 2.

- 10 Preferentemente, cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con una parte superior redondeada, y la relación entre el área del lóbulo del trapecio confinado por las paredes rectas de un lóbulo y el área del lóbulo exterior fuera de este trapecio es de 2,5 a 14,35, preferentemente de 9,36 a 14,25, más preferentemente de 10,33 a 12,63, más preferentemente de 10,90 a 12,05, por ejemplo 11,48. El área del trapecio F_3 y el área del lóbulo exterior F_4 se muestran en la Fig. 2.

- 15 La parte superior redondeada tiene un radio preferentemente de 0,23 a 0,38 mm, más preferentemente de 0,27 a 0,33 mm, más preferentemente de 0,29 a 0,32 mm, por ejemplo 0,30 mm.

Preferentemente, el área de la sección transversal del extruido es de 0,19 a 13,9 mm², preferentemente de 1 a 7 mm², preferentemente de 2,39 a 3,98 mm², más preferentemente de 2,86 a 3,50 mm², más preferentemente de 3,02 a 3,34 mm², por ejemplo 3,18 mm².

- 20 Preferentemente, el radio máximo r_2 es de 0,4 a 6 mm, preferentemente de 0,9 a 6 mm, preferentemente de 1,35 a 2,25 mm, más preferentemente de 1,62 a 1,98 mm, más preferentemente de 1,71 a 1,89 mm, por ejemplo 1,80 mm. Alternativamente, r_2 puede ser preferentemente de 1,2 a 1,5 mm.

Preferentemente, el radio del círculo r_1 es de 0,25 a 3,4 mm, preferentemente de 0,49 a 0,81 mm, más preferentemente de 0,59 a 0,72 mm, más preferentemente de 0,62 a 0,68 mm, por ejemplo 0,88 mm. El área del círculo F_1 puede calcularse a partir del mismo.

- 25 Como se ha indicado anteriormente, el uso de extruidos en forma de estrella es importante en términos de caída de presión en relación con la accesibilidad de la superficie externa de la alúmina. Esto también desempeña un papel importante en la eliminación de los problemas de difusión.

- 30 La relación entre la longitud L de los extruidos y el diámetro máximo $2 r_2$ es preferentemente de 1 a 3, más preferentemente de 1 a 2, más preferentemente de 1 a 1,5, entendiéndose por longitud L la distancia entre dos planos paralelos a cada lado del extruido, por tanto los planos de corte durante la extrusión. De acuerdo con una realización de la invención, la longitud se ajusta cortando los extruidos, por ejemplo, mediante una cuchilla (giratoria). Preferentemente, al menos el 80 %, más preferentemente al menos el 90 %, más preferentemente al menos el 95 % de los extruidos se encuentran dentro de un intervalo de ± 10 % de la longitud media, determinada midiendo la longitud de 100 muestras.

- 35 Aspectos preferentes del cuerpo cerámico de la invención son también las características de resistencia incluyendo alta resistencia a la trituración lateral y resistencia a la trituración a granel. Estos parámetros pueden ser importantes para la idoneidad de los cuerpos cerámicos para su uso en reactores a gran escala, por ejemplo, en enormes reactores de lecho fijo como los de la industria petrolera.

- 40 La resistencia debe compararse siempre para cuerpos que tengan un GSA comparable, por lo que la resistencia debe referirse a un diámetro de la partícula.

La Fig. 4 muestra el GSA en función del diámetro de las partículas. Para partículas de 2,4 mm de diámetro, la resistencia al aplastamiento lateral puede ser preferentemente de al menos 25 N, más preferentemente de al menos 40 N, la resistencia al aplastamiento a granel puede ser preferentemente de al menos 0,3 MPa, más preferentemente de al menos 0,4 MPa.

- 45 La resistencia al aplastamiento lateral y la resistencia al aplastamiento a granel se definen como sigue: La resistencia al aplastamiento lateral (SCS) de los extruidos se define como la presión (en newtons) a la que se aplastan los extruidos de 4,5 a 5,0 mm de longitud, cuando se tratan bajo presión entre dos placas planas en un probador AIKOH, serie 9500. También puede simularse o modelizarse por el llenado de una geometría (virtual) entre dos placas con esferas, aplicando una fuerza creciente sobre la placa superior y observando un movimiento de la placa que indique una ruptura en el aglomerado de esferas.

- 50 La resistencia al aplastamiento a granel (BCS) de un catalizador se define como la presión (en megapascuales) a la que se forman 0,5% de finos (es decir, partículas inferiores a 0,425 mm) cuando se trata bajo un pistón en un tubo. Para ello, se cargan 17 ml de partículas de catalizador, tamizadas previamente en un tamiz de 0,425 mm, en un tubo de muestra cilíndrico (de 27,3 mm de diámetro), y 8 ml de perlas de acero en la parte superior. A continuación, el

ES 2 981 654 T3

catalizador se trata a diferentes presiones (crecientes) durante tres minutos, tras lo cual se recuperan los finos y se determinan sus porcentajes. Este procedimiento se repite hasta alcanzar un nivel de 0,5% en peso de finos.

Preferentemente, los cuerpos cerámicos o extruidos presentan una elevada resistencia a la trituración lateral y/o a granel.

- 5 Otro aspecto de la resistencia del material es la atrición, es decir, la cantidad de material que puede desprenderse de los extruidos al utilizarlos. Esta atrición, determinada de acuerdo con la norma ASTM D4058-87, válida en 2019, debe ser preferentemente inferior a 5 % en peso, más en particular inferior a 4 % en peso.

Preferentemente, los cuerpos cerámicos o extruidos tienen una baja atrición.

- 10 Los cuerpos cerámicos de acuerdo con la presente invención se preparan a partir de materiales cerámicos. Los materiales cerámicos incluyen minerales arcillosos, carburos, nitruros, óxidos, siliciuros de metales, así como zeolitas. Los materiales cerámicos típicos pueden estar basados en alúmina, sílice, titanía, circonia y mezclas e hidróxidos de los mismos. Los materiales de partida para los materiales cerámicos pueden ser estos óxidos u óxidos mixtos, por ejemplo caolinita o illita, o precursores de hidróxidos u oxihidróxidos.

- 15 El material cerámico puede seleccionarse libremente entre los materiales cerámicos conocidos. Preferentemente, los cuerpos cerámicos son cuerpos o extruidos de alúmina o sílice. La siguiente descripción de los extruidos de alúmina y su preparación puede aplicarse también a otros materiales cerámicos.

Además, el procedimiento de preparación puede ser diferente de la extrusión y puede abarcar también técnicas de formación de placas o de fabricación aditiva, como la impresión 3D.

- 20 El cuerpo cerámico puede ser un cuerpo catalizador cerámico que es el propio catalizador. El cuerpo cerámico también puede convertirse en el catalizador sirviendo como material de soporte. Además, el cuerpo cerámico puede ser inerte y cumplir funciones auxiliares, como ser utilizado como material de carga del reactor.

El cuerpo catalítico cerámico puede prepararse a partir de un material catalítico o puede prepararse a partir de un material de soporte catalítico en un primer paso y recubrirse con un material catalítico en un segundo paso o puede prepararse a partir de un material inerte.

- 25 Puede aplicarse más de un material catalítico para preparar el cuerpo catalizador cerámico.

Si se desea, un cuerpo catalítico cerámico preparado a partir de un material catalítico puede recubrirse adicionalmente con el mismo material catalítico o con otro diferente.

En una realización, el material catalítico comprende un metal o un compuesto metálico.

- 30 Preferentemente, el material catalítico comprende uno o más metales o compuestos metálicos seleccionados del grupo que consiste en Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, Si, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, metales lantánidos o metales actínidos.

Los compuestos metálicos adecuados son óxidos, peróxidos, superóxidos, hiperóxidos, nitruros, carburos, sulfuros, nitratos, (poli)fosfatos, sulfatos, (poli)tungstatos, (poli)molibdatos, aluminatos, aluminosilicatos, titanatos, halogenuros, hidróxidos, carbonatos, hidroxicarbonatos, compuestos orgánicos metálicos, quelatos metálicos o sus mezclas.

- 35 Los óxidos metálicos pueden comprender un óxido metálico simple o mixto, como una espinela o perovskita, o una composición que comprenda dos o más óxidos metálicos.

En una realización, el material catalítico comprende una zeolita.

En una realización, el material catalítico comprende una arcilla.

- 40 En una realización alternativa, el cuerpo de catalizador cerámico se prepara primero a partir de un material de soporte de catalizador y el procedimiento comprende aplicar un material catalítico a dicho cuerpo de catalizador cerámico. El material de soporte del catalizador puede comprender uno o más materiales de soporte como alúmina, sílice, titanía, circonia, nitruro de silicio, carburo de silicio, zeolitas, arcillas y sus mezclas. También pueden utilizarse cerámicas como la cordierita.

- 45 Si el material catalítico es un metal, preferentemente el material catalítico comprende un catalizador de metal precioso, por ejemplo, que comprende uno o más de Pt, Pd, Ir, Ru, Os, Re, Rh, Au, Ag opcionalmente mezclado con uno o más metales adicionales y/o compuestos metálicos y/o materiales de soporte catalítico.

- 50 El material catalizador puede aplicarse al cuerpo catalizador cerámico fabricado con el material de soporte catalizador a partir de una solución o dispersión. Los compuestos metálicos especialmente adecuados para su aplicación a partir de una solución son las sales solubles en agua, como los nitratos metálicos, los acetatos metálicos, los formiatos o los oxalatos.

Los metales catalíticos también pueden aplicarse al material de soporte del catalizador mediante deposición de vapor de metal.

5 En una realización alternativa, el cuerpo cerámico también puede prepararse a partir de un material inerte, lo que resulta útil para su aplicación en catálisis, por ejemplo si la función del cuerpo cerámico es auxiliar del catalizador real en un lecho catalizador, por ejemplo con fines de distribución del flujo, disipación del calor, lechos de protección, soportes de lechos y recubrimientos de lechos.

Preferentemente, el cuerpo cerámico es un extruido de alúmina.

10 Los extruidos de alúmina con las propiedades mencionadas pueden prepararse mezclando precursores de hidróxido u oxihidróxido, opcionalmente en presencia de un aglutinante, en presencia de un líquido, normalmente agua o una solución acuosa de un ácido, como ácido nítrico, ácido fórmico o ácido acético, para formar una pasta, seguida de la extrusión de la pasta en la forma de estrella requerida, utilizando una matriz adecuada, y opcionalmente cortando los filamentos extruidos de material a la longitud requerida. Opcionalmente, tras el secado, los extruidos se calcinan.

15 Es posible utilizar varios tipos de materiales aglutinantes, como los basados en sílice o alúmina. Algunos ejemplos son la sílice coloidal, el vidrio al agua o las arcillas. Es preferente utilizar un aglutinante a base de alúmina o un aglutinante que se elimine durante la calcinación, proporcionando y manteniendo la resistencia requerida. Un ejemplo de sistema aglutinante adecuado es un aglutinante de alúmina que gelifica bajo tratamiento ácido, por ejemplo utilizando ácidos orgánicos o inorgánicos. La cantidad de material aglutinante utilizado en la preparación de la pasta que se va a extruir variará en función del tipo de material y de la resistencia requerida. Generalmente, no será superior al 30% en peso, basado en el peso seco del aglutinante y el material cerámico, por ejemplo la alúmina, juntos.

20 El término "alúmina", tal como se utiliza en relación con la presente invención, se refiere a un óxido inorgánico que consiste en al menos 90 % en peso, preferentemente al menos 95 % en peso y más preferentemente al menos 99 % en peso, de Al_2O_3 . El resto, hasta un 100 % en peso, puede consistir en pequeñas cantidades de otros óxidos inorgánicos, como sílice y óxidos de metales alcalinos. Preferentemente, no hay otros óxidos inorgánicos y se utiliza un óxido inorgánico compuesto esencialmente por alúmina al 100 % en peso. Las alúminas adecuadas incluyen la alfa-alúmina, gamma-alúmina, delta-alúmina, eta-alúmina, theta-alúmina, chi-alúmina y kappa-alúmina. Las materias primas de alúmina adecuadas incluyen la alúmina monohidratada (boehmita), la alúmina trihidratada (gibbsita, bayerita), la alúmina de transición o mezclas de las anteriores.

30 De acuerdo con una realización de la invención, el óxido de aluminio (alúmina) tiene una o más de las siguientes propiedades:

- seleccionados entre alfa-, gamma-, delta-, theta-, chi-, kappa-, rho- o eta-alúmina, o mezclas de ellos;
- área de superficie BET en el intervalo 0,5 a 350 m^2/g ;
- volumen de poro en el intervalo de 0,05 a 2,0 ml/g ;
- una distribución monomodal o polimodal del tamaño de los poros;
- 35 • uso de un dopante.

Las alúminas preferentes se describen a continuación:

40 La alfa-alúmina tiene una superficie baja y normalmente sólo puede emplearse como soporte de catalizador o material de carga del reactor, pero no como material catalíticamente activo en sí mismo. Debido al tratamiento a altas temperaturas superiores a 1000°C, por ejemplo 1150°C y superiores aplicado en la síntesis de alfa-alúmina, la mayoría de los grupos funcionales, ácidos y básicos por naturaleza, se perderán.

45 Las fases cristalinas de la alúmina de transición, como la gamma-, delta-, theta-, chi-, kappa-, rho- o eta-alúmina, o sus mezclas, pueden obtenerse a temperaturas intermedias entre 500°C y 1000°C. Los grupos funcionales se encuentran en los catalizadores de alúmina de transición y son el origen de su actividad catalítica. La química de superficie de los catalizadores de alúmina de transición es muy compleja e implica acidez y basicidad de Bronsted and Lewis.

El óxido de aluminio puede presentarse en varias fases cristalográficas y los sistemas catalizadores comerciales pueden consistir en una única fase cristalográfica o en mezclas de dos o más fases cristalográficas.

50 Los sistemas catalizadores comerciales suelen derivarse de fases de alúmina de transición, pero no de alfa-alúmina. La alfa alúmina puede aplicarse, por ejemplo, como material de soporte de catalizadores o como material de carga de reactores.

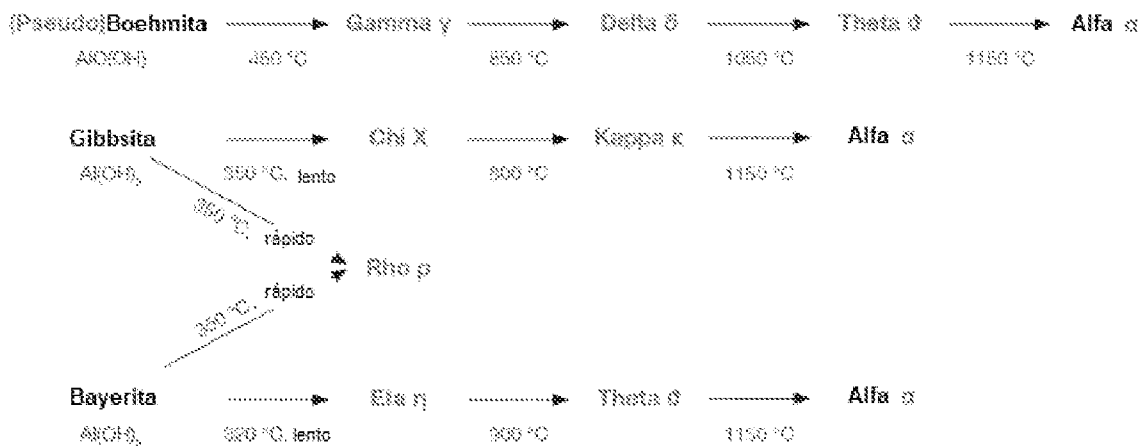
Las modificaciones adecuadas de la alúmina de transición son la alúmina gamma, delta, theta, chi, kappa, rho o eta, o sus mezclas.

- 5 La naturaleza cristalina exacta del catalizador de alúmina de transición vendrá determinada tanto por las propiedades cristalinas iniciales de los precursores de hidróxido u oxihidróxido como por el procedimiento térmico y la temperatura de calcinación a los que se someta el catalizador durante su fabricación.

Las temperaturas de calcinación se sitúan típicamente entre 500 °C y 1000 °C para las fases cristalinas de alúmina de transición. Este procedimiento provoca la pérdida de agua ligada física y químicamente.

Opcionalmente, puede aplicarse vapor durante la etapa de calcinación para modificar aún más las propiedades del catalizador de alúmina de transición.

- 10 El siguiente esquema muestra la formación de fases de alúmina de transición y alfa-alúmina:



Los precursores de hidróxido adecuados para la síntesis de catalizadores de alúmina de transición comprenden gibbsita, bayerita, nordstrandita y doyleita.

- 15 Los precursores de oxihidróxido adecuados para la síntesis de catalizadores de alúmina de transición comprenden diaspora, boehmita, pseudoboehmita y akdalaita o tohdita.

Aunque las alúminas de transición comunes se derivan a menudo de precursores de hidróxido u oxihidróxido obtenidos del procedimiento Bayer y encuentran muchas aplicaciones catalíticas, a veces se prefieren materiales precursores de gran pureza (por ejemplo, pseudoboehmita del procedimiento Ziegler, para la producción de alcohol lineal).

- 20 Para la síntesis de catalizadores de alúmina de transición también pueden aplicarse mezclas de diferentes precursores de hidróxido, mezclas de diferentes precursores de oxihidróxido o mezclas de precursores de hidróxido y oxihidróxido.

Para modificar las propiedades superficiales, la acidez y la alcalinidad de los catalizadores de alúmina de transición ("dopaje") pueden incluirse a propósito otros precursores de elementos en un rango de 0,1 % en peso a 10,0 % en peso, con base en su contenido en la alúmina de transición final.

- 25 Si se desea, pueden estar presentes en la alúmina pequeñas cantidades de dopantes o mezclas de dopantes, por ejemplo, seleccionados de compuestos químicos de Li, Na, K, Ca, Mg, Ba, B, Ga, Si, Ti, Zr, Fe, W, P o Zn en una cantidad máxima de 10 % en peso, con base en la cantidad de partículas de alúmina o precursoras de hidróxido o partículas precursoras de oxihidróxido de partículas de alúmina de transición o sus mezclas, por ejemplo, de 0,1 a 10 % en peso, preferentemente 1,0 a 5,0 % en peso, sobre la base de las partículas que forman la alúmina de transición.
- 30 De acuerdo con una realización de la alúmina, no se emplean ni se añaden dopantes a la alúmina.

La alúmina o sus precursores también pueden contener pequeñas cantidades de impurezas que pueden considerarse dopantes. En estos casos, las impurezas típicas son Li_2O , Na_2O , K_2O , CaO , MgO , BaO , B_2O_3 , Ga_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , ZnO , Fe_2O_3 , así como cloruros, nitratos y sulfatos. Si no se pretende dopar, estas cantidades deben ser lo más bajas posible. Típicamente para tales casos, en la alúmina de transición final, preferentemente eta-, gamma-, o delta-alúmina, la cantidad de tales impurezas no es superior al 5%, más preferentemente no superior al 2,5%, específicamente no superior al 0,5% en peso, basado en la alúmina.

- 35

Preferentemente, la alúmina de alta pureza (transición) tiene un nivel máximo de impurezas de Na, determinado por AES, de 7500 ppm, más preferentemente 5000 ppm, más preferentemente 3000 ppm. Las impurezas de Si, Ti, Fe,

determinadas por XRF, preferentemente no son más de 10000 ppm, más preferentemente no más de 7500 ppm, más preferentemente no más de 5000 ppm en total.

Por lo tanto, el cuerpo cerámico o catalizador de acuerdo con una realización de la invención no contiene componentes catalíticamente activos adicionales como metales catalíticamente activos en el cuerpo cerámico o catalizador final.

5 El cuerpo cerámico o catalizador de la invención es preferentemente un catalizador de alúmina de transición (es decir, alúmina no alfa), pero también puede utilizarse alúmina alfa, en particular para aplicaciones de soporte de catalizador y relleno de reactores. La alúmina de transición es diferente de la alfa-alúmina e incluye las fases gamma-, delta-, theta-, chi-, kappa-, rho- o eta-, como se ha indicado anteriormente.

10 Se puede distinguir entre soportes catalizadores para aplicaciones de "alto grado" (p. ej., catálisis química fina, sistemas de metales preciosos soportados sobre alúmina) y aplicaciones de "bajo grado", p. ej., cuando las alúminas se utilizan en aplicaciones de purificación preparadas normalmente en volúmenes significativamente mayores.

Los cuerpos de alúmina o catalizadores tienen preferentemente las siguientes propiedades:

15 El área superficial BET, determinada por adsorción en un solo punto utilizando la ecuación BET (como, por ejemplo, la descrita por G. Sandstede et. al., Chem. Ing. Tech., vol. 32, issue 6 (1960), 413) puede ser de al menos 10 m²/g de alúmina para las alúminas de transición, incluidas las alúminas gamma, delta, theta, chi, kappa, rho o eta, e inferior para la alfa. Las alúminas de transición tienen una gran superficie BET, generalmente del orden de 10m²/g hasta más de 350 m²/g.

20 El cuerpo de alúmina o catalizador preferente de la presente invención tiene preferentemente un área superficial en el rango de 0,5 a 350 m²/g, más preferentemente en el rango de 10 a 200 m²/g. Aún más preferentemente, el área de superficie del catalizador está en el intervalo de 60 a 170 m²/g. La superficie se determina de acuerdo con el conocido procedimiento Brunauer-Emmett-Teller (BET).

25 Preferentemente, el volumen total de poros del cuerpo de alúmina o catalizador es de 0,05 a 2,0 ml/g, más preferentemente de 0,2 a 1,5 ml/g. Aún más preferentemente, el volumen total de poros es superior a 0,4 ml/g y puede estar comprendido entre 0,5 y 0,75 ml/g. El volumen total de poros se determina de acuerdo con el conocido procedimiento de porosimetría de mercurio.

30 El cuerpo de alúmina o catalizador de acuerdo con la presente invención puede tener una distribución de tamaño de poro monomodal o multimodal. Por distribución multimodal del tamaño de los poros se entiende una distribución del tamaño de los poros en la que, cuando el volumen incremental de los poros se representa gráficamente como una función del tamaño de los poros, la función resultante presenta un máximo (o modo) dentro de un primer intervalo de tamaño de los poros y un máximo (o modo) dentro de un segundo intervalo de tamaño de los poros. En general, un máximo (o modo) es el número que aparece con mayor frecuencia dentro de un intervalo específico de números. En relación con la distribución del tamaño de poro, el tamaño de poro máximo (o modo) es el tamaño de poro que, dentro de un intervalo específico de tamaño de poro o dentro de un subintervalo que cae dentro de dicho intervalo, corresponde al pico más alto en un gráfico que muestra la distribución del tamaño de poro. Por lo tanto, de acuerdo con esta especificación, una distribución multimodal del tamaño de los poros significa que dentro de dicho primer intervalo de tamaño de los poros debe haber al menos un pico en un gráfico que muestre la distribución del tamaño de los poros, y dentro de dicho segundo intervalo de tamaño de los poros también debe haber al menos un pico en un gráfico que muestre la distribución del tamaño de los poros. Ejemplos de distribuciones multimodales del tamaño de los poros que tienen dos picos se muestran en las Figuras 2 y 3 del documento EP 2 231 559 B1. El tamaño del poro puede ser el diámetro o el radio del poro.

35 Preferentemente, en la distribución multimodal del tamaño de los poros, el intervalo del tamaño de los poros comprende un primer intervalo del tamaño de los poros y un segundo intervalo del tamaño de los poros y los tamaños de los poros en el primer intervalo del tamaño de los poros son más pequeños que los tamaños de los poros en el segundo intervalo del tamaño de los poros.

45 Preferentemente, un primer intervalo de tamaño de poro es un intervalo de diámetro de poro de 2 a 100 nm (mesoporos) y un segundo intervalo de tamaño de poro es un intervalo de diámetro de poro de más de 100 nm, por ejemplo de más de 100 nm a menos de 10000 o 1000 nm (macroporos). Preferentemente, el máximo (o modo) en el primer intervalo de tamaño de poro se encuentra en un diámetro de poro de 5 a 30 nm, más preferentemente de 10 a 20 nm. Además, preferentemente, el máximo (o modo) en el segundo intervalo de tamaño de poro se encuentra en un diámetro de poro de 300 a 1000 nm, más preferentemente de 400 a 700 nm.

50 Preferentemente, los diámetros de poro correspondientes a los máximos (o modos) en los intervalos de tamaño de poro primero y segundo están separados por al menos 200 nm, más preferentemente por al menos 300 nm, y por al menos 1000 nm, más preferentemente por al menos 750 nm.

55 El diámetro medio de poro calculado por volumen (MPD_v) puede ser preferentemente de 5 a 50 nm, más preferentemente de 10 a 40 nm y más preferentemente de 15 a 30 nm. MPD_v significa en la presente memoria el diámetro de poro por encima del cual existe la mitad del volumen total de poro. Preferentemente, el MPD_v es mayor

que el modo de diámetro de poro en un primer intervalo de tamaño de poro y menor que el modo de diámetro de poro en un segundo intervalo de tamaño de poro.

La distribución del tamaño de los poros se determina de acuerdo con el conocido procedimiento de porosimetría de mercurio.

- 5 El volumen de poros es otro requisito importante, por lo que es importante, por un lado, que el volumen total de poros, determinado por la intrusión de mercurio, sea suficientemente alto y, por otro, que el volumen de poros en los poros de más de 1000 nm constituya una parte sustancial del volumen total de poros. En términos absolutos, el volumen total de poros debe ser de al menos 0,40 ml/g, mientras que la relación entre el volumen de poros de más de 1000 nm y el volumen total de poros debe ser preferentemente superior a 0,04. Una alúmina que tenga esas propiedades tiene buenas propiedades en cuanto a la accesibilidad de los reactantes, lo que la hace muy adecuada para todo tipo de reacciones catalíticas que requieran una buena difusión de los reactantes y productos a través de la alúmina, eliminando así en la medida de lo posible los problemas de limitación de la difusión.

- 10 El volumen de poros y la distribución del tamaño de poros se determinan mediante mediciones de porosimetría de mercurio, tal como se describe en J. Rouquerol et al. en Pure Appl. Chem., vol. 66, no. 8, 1994, pages 1752 to 1753 utilizando la ecuación de Washburn.

- 15 Preferentemente, el cuerpo de alúmina o catalizador de acuerdo con la presente invención tiene del 10 al 40%, más preferentemente del 20 al 35%, y más preferentemente del 25 al 30%, del volumen total de poros en poros que tienen un diámetro superior a 100 nm (macroporos). Además, preferentemente el catalizador tiene del 60 al 90%, más preferentemente del 65 al 80%, y más preferentemente del 70 al 75%, del volumen total de poros en poros que tienen un diámetro de 2 a 100 nm (mesoporos). Aún más, preferentemente el catalizador tiene menos del 3%, más preferentemente menos del 2% y aún más preferentemente menos del 1%, del volumen total de poros en poros que tienen un diámetro superior a 1000 nm. Más preferentemente, el catalizador no tiene esencialmente ningún volumen de poros en los poros que tienen un diámetro superior a 1000 nm.

- 20 El diámetro máximo $2r_2$ de las partículas catalizadoras no es particularmente crítico para la presente invención. Pueden emplearse los diámetros normalmente utilizados para este tipo de catalizadores. El término "diámetro" utilizado en este contexto se refiere a la mayor distancia entre dos puntos opuestos del perímetro de la sección transversal de una partícula catalizadora. En el caso de partículas en forma de barra con una sección transversal perfilada, esta sección transversal perfilada es la sección transversal relevante. Se ha encontrado particularmente ventajoso para el propósito de la presente invención utilizar partículas de catalizador que tengan un diámetro de 1,5 a 10 mm, preferentemente de 2,5 a 7,5 mm, más preferentemente de 3,0 a 4,5 mm, específicamente de 3,57 a 3,95 mm, por ejemplo 3,76 mm.

- 25 Como se ha indicado anteriormente, se utiliza preferentemente un catalizador con forma. La expresión "catalizador con forma" se refiere a un catalizador que tiene una geometría determinada. Las partículas de catalizador con la forma adecuada pueden obtenerse mediante un procedimiento que incluye extrusión y calcinación, en el que las características geométricas de las partículas se fijan utilizando una extrusora que tiene una placa perforada con un orificio de la forma deseada. Generalmente, dicho procedimiento de conformación comprende mezclar una o más materias primas de alúmina con agua y opcionalmente una solución ácida para formar una pasta extruible, hacer pasar la pasta a través de dichos orificios, cortar opcionalmente el extruido a la longitud deseada, y secar y calcinar las partículas de catalizador formadas. El corte del extruido da lugar a una distribución de longitudes más estrecha (por ejemplo, +/- 1 mm), en comparación con la rotura aleatoria del extruido (por ejemplo, +/- 3 mm). En una distribución de longitudes típica para un extrudado cortado (estrellas de 4 mm), la mayoría de las partículas están centradas +/-1 mm alrededor de la longitud media. En un extrudado estándar (cilindros de 3,2 mm), cuya distribución de longitudes es el resultado de roturas aleatorias durante la producción, la curva de distribución de tamaños es mucho más amplia, con las partículas situadas en un intervalo de +/- 3 mm alrededor del máximo.

- 30 Puede hacerse referencia al documento PCT/EP2019/063815 para materiales adecuados.

Los extruidos o catalizadores de acuerdo con la presente invención se utilizan en una reacción química, preferentemente en reacciones de oxidación, reacciones de hidrogenación, reacciones de deshidrogenación y más preferentemente en reacciones de deshidratación. Las reacciones de deshidratación son reacciones que liberan agua como producto de reacción.

- 35 La invención se refiere además al uso de estos cuerpos cerámicos como catalizadores en estas reacciones. Preferentemente, las reacciones implican una fase gaseosa, una fase líquida o una fase mixta líquida/gas.

En algunas realizaciones, el uso de estos cuerpos cerámicos como catalizadores implica la deshidratación de un alcohol alifático o bencílico para formar un éter o una olefina.

- 40 El término "deshidratación" abarca todas las reacciones químicas en las que se libera agua de un compuesto químico mientras se forma un enlace covalente. Preferentemente, se deshidratan alcoholes o éteres, por ejemplo metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, iso-butanol, tert-butanol, pentanol, hexanol, 1-feniletanol, 2-feniletanol, alcohol cumílico (2-fenil-2-propanol) o glicerol.

En algunas otras realizaciones, el uso de estos cuerpos cerámicos como catalizadores implica la isomerización de dobles enlaces, isomerización cis/trans y reacciones de isomerización esquelética.

Estas reacciones se describen por ejemplo en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2012, en la sección "Aluminum Oxide".

- 5 Para la conversión de 1-feniletanol y 2-feniletanol en estireno, puede hacerse referencia a los documentos WO 2009/074461 y WO 2004/076389.

De acuerdo con la presente invención, se ha encontrado que la caída de presión y el área de superficie geométrica GSA no siempre están en correlación lineal, haciendo imposible encontrar una forma óptima mediante estrategias de optimización rutinarias.

- 10 El concepto de acuerdo con la presente invención permite una baja caída de presión aceptable y la alta GSA deseada.

De acuerdo con la presente invención, la ganancia en área de superficie excede la penalización en caída de presión, mostrando un comportamiento específicamente ventajoso en una estructura de lecho empacado.

A continuación, la invención se elucidará sobre la base de un ejemplo.

Ejemplo 1

- 15 Se mezclan 1,5 kg de trihidrato de aluminio con 0,336 kg de aglutinante de alúmina y 0,0237 kg de ácido nítrico (67%) y 0,383 kg de agua.

Si es necesario, se puede aplicar una pequeña cantidad de lubricante orgánico a la mezcla y se continúa mezclando hasta obtener un producto relativamente seco, el producto intermedio se extruye utilizando una extrusora, equipada con una matriz con orificios en forma de estrella, como se muestra en las Fig. 1 y 2, y un dispositivo de corte.

- 20 La matriz tiene las siguientes propiedades:

r1:	0,62 mm
r2:	1,8 mm
r3:	1,66 mm
r4:	0,29 mm
α :	97°
x1:	0,93 mm
x2:	0,79 mm
x3:	0,60 mm
Área de la sección transversal:	6,16 mm ²
x2/x3:	1,27
x1/x2:	1,18
x2/r1:	1,27
r2/r1:	2,90

Los extruidos obtenidos se secan a 105°C durante 16 horas y posteriormente se calcinan a 850 a 900°C durante una hora.

- 25 Tras el secado y la calcinación, r2 puede ser de 1,7 mm debido a la contracción; los demás parámetros pueden cambiar en consecuencia.

ES 2 981 654 T3

Se han analizado las propiedades físicas del producto final con el siguiente resultado:

Superficie N ₂ -BET:	106 m ² /g
Volumen total de poros de Hg:	0,45 ml/g
Volumen en poros de más de 1000 nm:	0,07 ml/g
Resistencia al aplastamiento lateral (SCS):	75 a 83 N
Resistencia al aplastamiento a granel (BCS):	0,66 a 0,85 MPa

Los valores de resistencia al aplastamiento cambiarán en función del diámetro de las partículas (que es dos veces r₂) y como se ilustra a continuación.

5 SCS y BCS dependen fuertemente del diámetro y también del procedimiento de calcinación:

Diámetro de 3,6 mm: SCS = 75 a 83 N, BCS = 0,66 a 0,85 MPa;

Diámetro de 3,4 mm: SCS = 80 a 87 N, BCS = 0,6 a 0,85 MPa;

Diámetro de 3,2 mm: SCS = 75 a 82 N, BCS = 0,51 a 0,54 MPa;

Diámetro de 3,0 mm: SCS = 62 a 69 N, BCS = 0,48 a 0,65 MPa;

10 Diámetro de 2,8 mm: SCS = 52 a 55 N, BCS = 0,45 a 0,63 MPa;

Diámetro de 2,6 mm: SCS = 49 a 56 N, BCS = 0,45 a 0,50 MPa;

Diámetro de 2,4 mm: SCS = 56 a 61 N, BCS = 0,43 a 0,54 MPa.

15 En un nivel de compresión amplio de la presente invención, los valores y proporciones anteriores pueden variarse en un intervalo de $\pm 25\%$, preferentemente $\pm 20\%$, más preferentemente $\pm 15\%$, más preferentemente $\pm 10\%$, en particular $\pm 5\%$ para todos los extruidos descritos en la presente memoria.

La Fig. 1 y la Fig. 2 muestran la sección transversal del extruido con el parámetro anterior.

20 Se determinó el área de superficie geométrica (GSA) y la caída de presión para un lecho empacado de los extruidos de diferentes tamaños. Los valores se obtienen a partir de una simulación numérica detallada. En primer lugar, se genera un empaquetamiento aleatorio con una simulación que utiliza la geometría real de un tubo de reactor y el catalizador. El empaquetamiento se genera dejando caer virtualmente las partículas de catalizador en el tubo y calculando el movimiento y los impactos entre los contactos partícula-partícula y partícula-pared de acuerdo con la segunda ley del movimiento de Newton. Como procedimiento numérico se utiliza un algoritmo de elementos discretos de esfera blanda. La caída de presión es el resultado de una simulación detallada aplicando la dinámica de fluidos computacional. El volumen de fluido se extrae del lecho compacto aleatorio generado numéricamente. La dinámica de fluidos alrededor de cada gránulo, así como todos los fenómenos de flujo intersticial, están completamente resueltos. A continuación se calcula la caída de presión para una altura del lecho de 4500 mm y un diámetro interior del tubo de 56,2 mm. Se utiliza aire comprimido como fluido. La presión en el extremo del lecho empacado es la presión ambiente. La temperatura se ajusta a la temperatura ambiente. El caudal aplicado es de 1,5 Nm³/h.

30 Los extruidos de acuerdo con el presente ejemplo (239) se compararon con un extruido de cinco estrellas como referencia y con un extruido trilobulado modificado (318) como referencia. Todos los extruidos tenían una longitud de 4 mm.

La Fig. 3 muestra la sección transversal de la referencia, la estrella de seis lóbulos de acuerdo con la presente invención (239) y un trilóbulo (318).

La Fig. 4 muestra el escalado de la superficie geométrica (GSA) en función del diámetro de la partícula catalizadora.

35 La Fig. 5 muestra el escalado de la caída de presión (dp) para diferentes diámetros de partículas de catalizador.

La Fig. 6 muestra el escalado de la caída de presión (dp) en función de la superficie geométrica (GSA).

Mientras que todas las formas muestran una tendencia comparable para el escalado de la caída de presión (dp) frente al área de superficie geométrica (GSA), la geometría de 6 estrellas de acuerdo con la presente invención (239) tiene un valor de inicio más bajo y, por lo tanto, es beneficiosa.

Ejemplo 2 - Experimentos de deshidratación alcohólica

Se mezclan 1200 gramos de boehmita con 972 gramos de agua. La mezcla continúa hasta que se obtiene un producto relativamente seco y, a continuación, el producto intermedio se extruye mediante una extrusora, equipada con una matriz con orificios en forma de estrella, como se muestra en las Figuras 1 y 2.

5 Para las pruebas de deshidratación de alcohol (etanol utilizado), se cargaron 25 cc de catalizador en un reactor de flujo descendente de lecho fijo de acero inoxidable de 2,5 cm (1") (2,12 cm (0,834") ID) × 1,2 m (4 ft). El reactor estaba equipado con un termopozo que albergaba cinco termopares.

El reactor se calentó mediante un horno, con el catalizador cargado de tal manera que su ubicación estaba en la sección media del horno.

10 La carga másica del catalizador se determinó multiplicando la densidad bruta del catalizador por 25 cc.

En todos los casos, se utilizaron esferas Denstone de 0,32 cm (1/8") como soporte del lecho y en la zona de precalentamiento por encima del lecho de catalizador para proporcionar superficie para la vaporización de la materia prima.

15 Una vez cargado, el reactor se purgó con 300 sccm de N₂ durante aproximadamente 30 minutos para eliminar el aire y posteriormente se calentó a 400 °C bajo flujo de N₂ y se mantuvo durante al menos 4 horas.

Una vez completado el pretratamiento del catalizador, el reactor se enfrió a 375 °C y se presurizó a 6,89 kPa (118 psig).

20 Una vez que la presión y la temperatura se estabilizaron, se detuvo el flujo de N₂ y se introdujo en el reactor una alimentación consistente en 90 % en peso de etanol / 10 % en peso de agua a una tasa de LHSV_{EtOH} = 1,926 hr⁻¹, en que LHSV_{EtOH} se define como la tasa de flujo volumétrico de etanol por volumen de catalizador. El reactor se mantuvo en estas condiciones durante aproximadamente 24 horas.

25 El análisis del producto se realizó con un cromatógrafo de gases en línea equipado con un detector de ionización de llama (FID), una válvula de inyección de muestra calentada y una columna capilar HP-PLOT Q (30 m X 0,320 mm X 20 - μm). El efluente de la reacción se envió al GC a través de líneas de muestreo calentadas a 180-200 °C y se inyectó aproximadamente cada 15 minutos.

Las siguientes cantidades fueron calculadas y utilizadas para evaluar y comparar el desempeño del catalizador: porcentaje de conversión de etanol y porcentaje de selectividad a etileno.

El porcentaje de conversión se define como [(caudal molar de etanol entrante - caudal molar de etanol saliente)/(caudal molar de etanol entrante)] X 100.

30 El porcentaje de selectividad se define como [moles de etileno producidos / moles de etanol consumidos] X 100.

A pesar de la menor masa de catalizador cargado en el reactor, las muestras de la forma 239 rindieron notablemente mejor en comparación con la referencia y mostraron mayores niveles de conversión y selectividad. Esto es especialmente visible a temperaturas de reacción más bajas.

Tabla 1.

	extrudado de cinco estrellas (referencia)	Forma 239	Forma 239
diámetro	3,5 mm	3,6 mm	2,4 mm
densidad empaquetada	0,542 g/cm ³	0,488 g/cm ³	0,46 g/cm ³
cargado	13,55 g	12,2 g	11,5 g
Conversión (400 °C)	99,83 %	99,86 %	99,85 %
Selectividad (400 °C)	97,19 %	97,26 %	97,35 %
Conversión (375 °C)	97,03 %	98,62 %	99,86 %
Selectividad (375 °C)	96,53 %	97,20 %	97,26 %

Ejemplo 3 - Tomografía computarizada

5 La medición de la superficie geométrica por volumen de reactor del catalizador de las formas individuales se realizó en un instrumento GE Phoenix nanotom m CT con un tamaño de Voxel de 36.667 μm , un voltaje de 150 μV , una corriente de 80 μA y 1500 imágenes en 360°. La superficie geométrica se determinó mediante un postprocesado de los datos utilizando el software VGSTUDIO MAX de Volume Graphics.

Tabla 2.

	extrudado de cinco estrellas (referencia)	Forma 239
Diámetro, mm	3,5	2,4
Superficie geométrica por masa, m^2/kg	1,64	3,59
Superficie geométrica por volumen de reactor, m^2/L	1,46	2,55

REIVINDICACIONES

- 5 1. Cuerpo cerámico en forma de estrella, en el que la sección transversal del cuerpo tiene seis lóbulos, estando la relación entre el radio máximo r_2 en la estrella y el radio r_1 de un círculo que conecta las intersecciones de los lóbulos en el intervalo de 2,17 a 3,61, estando la relación entre el área F_1 dentro de este círculo y el área sumada F_2 de los lóbulos fuera de este círculo comprendida entre 0,54 y 0,90, estando la relación entre la distancia x_2 entre las dos intersecciones I de un lóbulo con los lóbulos vecinos y el radio r_1 del círculo comprendida entre 0,67 y 1,11.
- 10 2. El cuerpo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con la parte superior redondeada, en el que la relación entre la longitud x_1 desde la intersección I de un lóbulo y los lóbulos vecinos hasta el extremo de la pared exterior recta y la distancia x_2 entre dos intersecciones I de un lóbulo y los lóbulos vecinos es de 0,87 a 1,45.
3. El cuerpo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con una parte superior redondeada, en el que el ángulo α entre la pared exterior recta y la línea recta x_2 entre dos intersecciones I de un lóbulo y los lóbulos vecinos es de 70 a 140 grados.
- 15 4. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con un extremo superior redondeado, en el que la relación entre la longitud x_2 entre dos intersecciones I de un lóbulo y lóbulos vecinos y la longitud x_3 entre los extremos de las paredes exteriores rectas es de 0,9 a 1,8.
5. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que cada lóbulo tiene paredes exteriores rectas con una parte superior redondeada y la relación entre el área del lóbulo del trapecio F_3 confinada por las paredes exteriores rectas de un lóbulo y el área exterior del lóbulo F_4 fuera de este trapecio es de 2,5 a 14,35.
- 20 6. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 5, en el que el área transversal es de 0,19 a 13,9 mm².
7. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el radio máximo r_2 es de 0,4 a 6 mm, preferentemente de 1,35 a 2,25 mm o de 1,2 a 1,5 mm.
8. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 7, en el que el radio del círculo r_1 es de 0,25 a 3,4 mm.
- 25 9. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el cuerpo cerámico es un cuerpo de alúmina, preferentemente extrudado de alúmina, más preferentemente extrudado de alúmina de transición.
10. El cuerpo de acuerdo con la reivindicación 9, que tiene un volumen poroso en poros de diámetro superior a 1000 nm, determinado por porosimetría de mercurio, de al menos 0,05 ml/g.
- 30 11. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10, en el que el volumen total de poros, determinado por porosimetría de mercurio, está comprendido entre 0,05 y 2,0 ml/g, y/o en el que la superficie BET es de al menos 10 m²/g, y/o en el que la atrición de acuerdo con ASTM D4058-87 es inferior al 5 % en peso, preferentemente inferior al 4 % en peso.
12. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el cuerpo cerámico es un cuerpo de sílice, preferentemente de sílice extruida.
- 35 13. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que la sección transversal del cuerpo tiene seis ejes de simetría especular.
14. El cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, que tiene una longitud L de 2 a 10 mm y/o que tiene una relación entre la longitud L y el diámetro máximo $2 r_2$ de 1 a 3.
- 40 15. Un procedimiento para preparar un cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11 mediante la formación, preferentemente por extrusión, de una pasta cerámica o precursora cerámica, opcionalmente cortando el producto extruido, secando y opcionalmente calcinando la pasta formada, preferentemente extruida.
16. un catalizador, que comprende al menos un material catalíticamente activo soportado sobre un cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14.
17. El catalizador de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el material catalíticamente activo se selecciona del grupo de metales, óxidos metálicos, sulfuros metálicos y sus combinaciones.
- 45 18. El uso de un cuerpo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 14 o de un catalizador de acuerdo con la reivindicación 16 o 17 en una reacción química, preferentemente en reacciones de oxidación, reacciones de hidrogenación, reacciones de deshidrogenación y, más preferentemente, en reacciones de deshidratación.

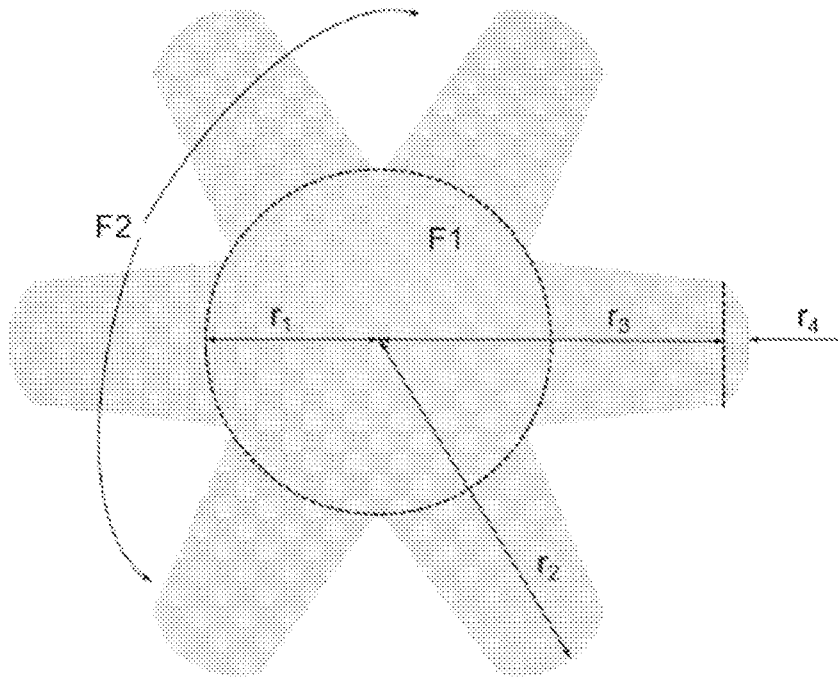


Fig. 1

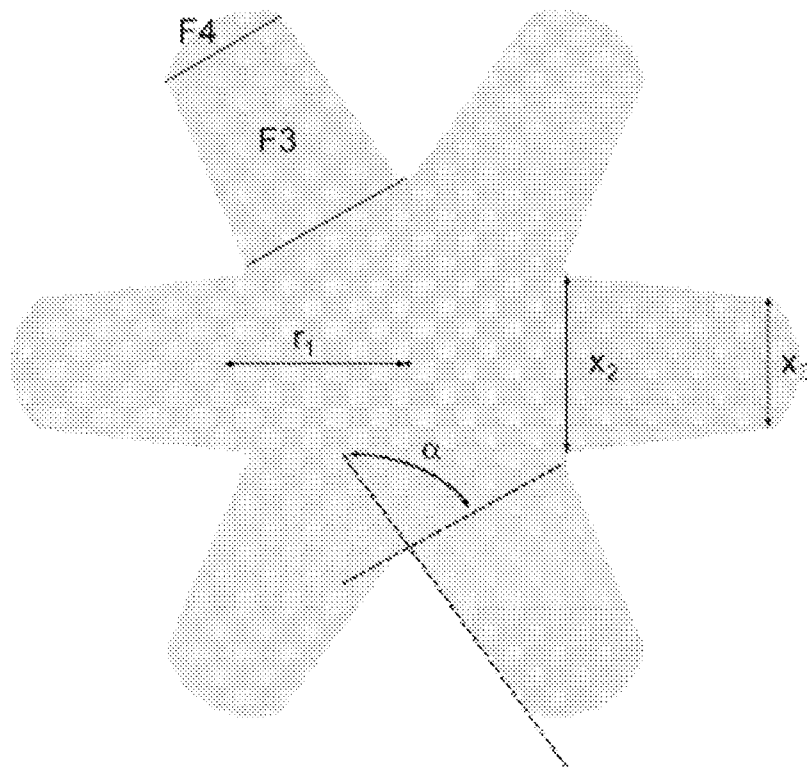


Fig. 2

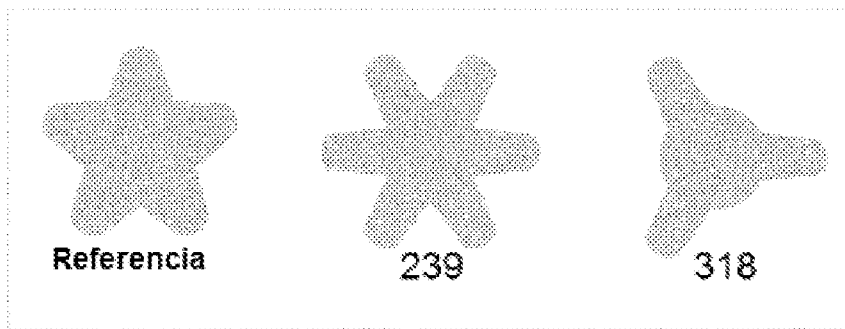


Fig. 3

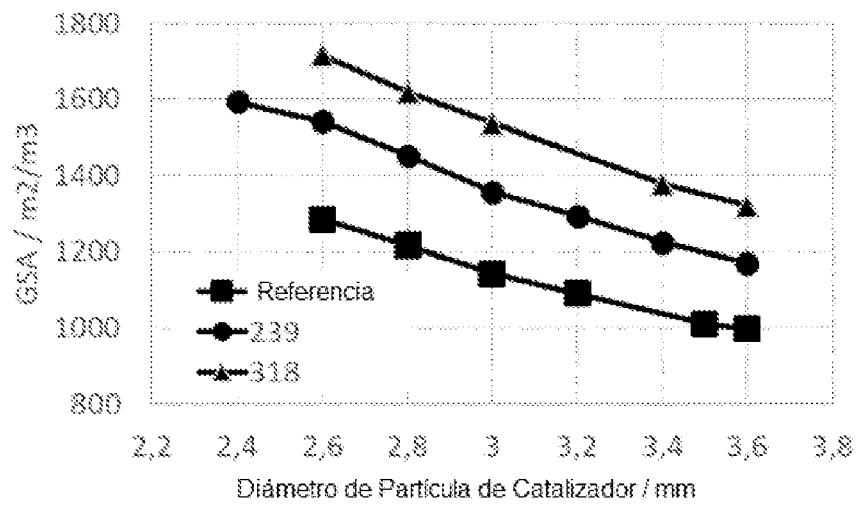


Fig. 4

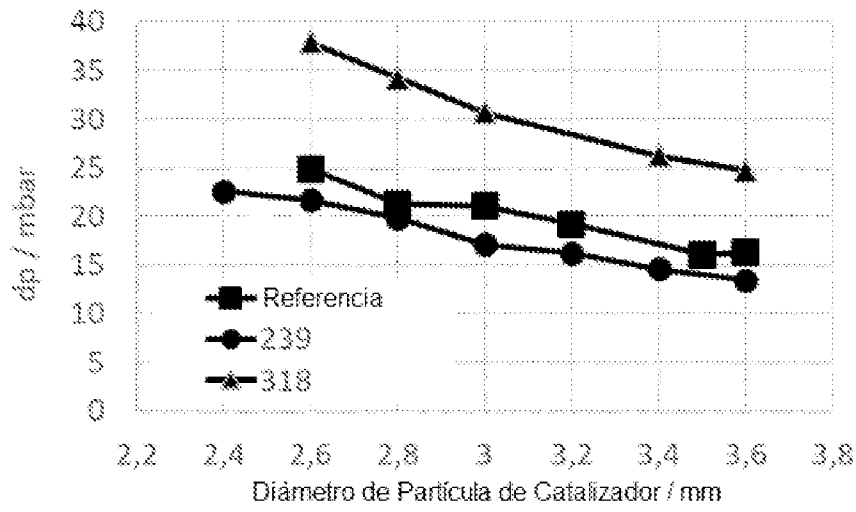


Fig. 5

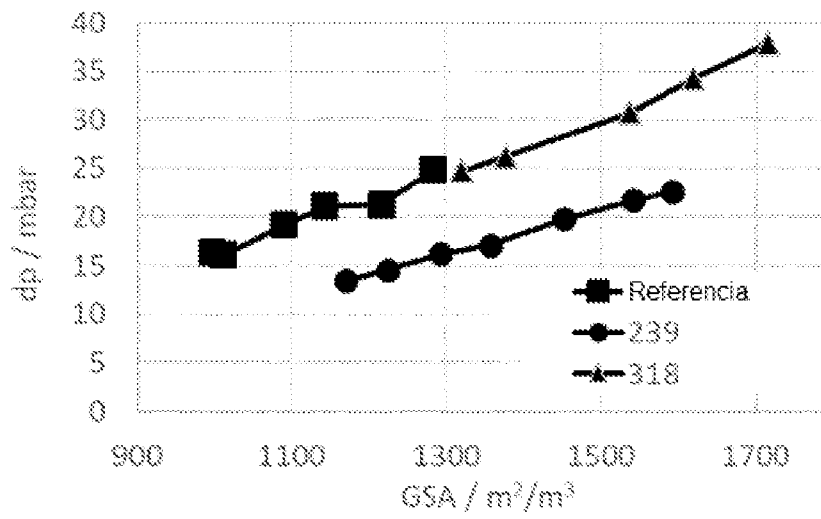


Fig. 6