



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 349**

51 Int. Cl.:

B01J 23/85 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 21/18 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 23/00 (2006.01)

C22B 34/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **01965068 .8**

96 Fecha de presentación : **05.07.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1299185**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.04.2003**

54

Título: **Catalizador metálico mixto que comprende un aglutinante combustible.**

30

Prioridad: **12.07.2000 EP 00202467**
21.03.2001 US 277732 P

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2011

73

Titular/es: **ALBEMARLE NETHERLANDS B.V.**
Barchman Wuytierslaan 10
3818 LH Amersfoort, NL

72

Inventor/es: **Eijsbouts, Sonja**

74

Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 362 349 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

Catalizador metálico mixto que comprende un aglutinante combustible

Campo de la invención

La invención se refiere a una composición catalizadora como se define en la reivindicación 1.

5 Los catalizadores que comprenden al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII y al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, componiendo los componentes metálicos del Grupo VIII y el Grupo VIB al menos el 50% en peso de la composición catalizadora, calculado en forma de óxidos, son conocidos en la técnica.

El documento US 4.596.785 describe una composición catalizadora que comprende los disulfuros de al menos un metal no noble del Grupo VIII y al menos un metal del Grupo VIB. El documento US 4.820.677 describe un catalizador que comprende un sulfuro amorfo que comprende hierro como el metal no noble del Grupo VIII y un metal seleccionado entre molibdeno, tungsteno o mezclas de los mismos como el metal del Grupo VIB, así como un ligando polidentado tal como etilendiamina. En ambas referencias, el catalizador se prepara mediante la co-precipitación de fuentes solubles en agua de un metal no noble del Grupo VIII y dos metales del Grupo VIB en presencia de sulfuros. El precipitado se aísla, se seca, y se calcina en una atmósfera inerte. Los catalizadores de estas referencias están libres de aglutinante o contienen un aglutinante oxidado inorgánico, tal como alúmina.

15 El documento US 3.678.124 describe catalizadores oxidados a usar en la deshidrogenación oxidativa de hidrocarburos de parafina. Los catalizadores se preparan co-precipitando componentes solubles en agua de los metales del Grupo VIB y metales no nobles del Grupo VIII. Los catalizadores están libres de aglutinante o contienen un aglutinante oxidado tal como alúmina.

20 En el documento WO 9903578 los catalizadores se preparan co-precipitando cantidades especificadas de una fuente de níquel, molibdeno, y tungsteno en ausencia de sulfuros. El catalizador está libre de aglutinante o puede contener un aglutinante oxidado tal como alúmina.

La solicitud de patente internacional no prepublicada PCT/EP00/00354 describe la preparación de composiciones catalizadoras sulfuradas por coprecipitación de al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII y al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB para formar un precipitado estable al oxígeno, que posteriormente se sulfura. La solicitud de patente internacional no prepublicada PCT/EP00/00355 describe la preparación de una composición catalizadora poniendo en contacto al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII y al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB en presencia de un líquido prótico, donde al menos uno de los componentes metálicos está al menos parcialmente en estado sólido durante el contacto. Los catalizadores de las solicitudes de patente internacional no prepublicadas PCT/EP00/00354 y PCT/EP00/00355 están libres de aglutinante o pueden contener un aglutinante oxidado tal como alúmina.

35 Parece que los catalizadores libres de aglutinante que contienen un componente metálico del Grupo VIII y al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB a menudo son difíciles de preparar. Más en particular, es difícil preparar partículas conformadas con suficiente resistencia sin la ayuda de un aglutinante.

Por otro lado, los catalizadores que contienen un aglutinante de un óxido refractario tal como alúmina o sílice encuentran problemas cuando el catalizador tiene que desecharse o reciclarse. En ese caso, la primera etapa a menudo es separar los componentes metálicos del aglutinante inorgánico, por ejemplo, por blanqueados posteriores con NaOH y H₂SO₄. Sin embargo, dicho proceso de reciclado consume mucho tiempo y es caro. Además, no puede evitarse que una parte de los metales caros del Grupo VIB y el Grupo VIII permanezca sobre el aglutinante y por tanto se pierda.

40 Por lo tanto un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador como se define en la reivindicación 1 que sea tanto fácil de preparar como fácil de reciclar después de su uso.

Ahora se ha descubierto que el objetivo anterior puede cumplirse empleando un aglutinante combustible o un

precursor del mismo en el proceso de preparación del catalizador. Este aglutinante combustible no solamente da al catalizador suficiente resistencia mecánica sino que también puede eliminarse fácilmente del catalizador usado por un tratamiento térmico. Por tanto ya no se requiere una separación sofisticada del aglutinante de los metales del Grupo VIB y el Grupo VIII.

5 La presente invención por lo tanto se refiere a una composición catalizadora como se define en la reivindicación 1. Casualmente, los catalizadores que contienen, por ejemplo, carbono como vehículo son conocidos en la técnica. Se describen en la solicitud de patente abierta a inspección pública JP 1986-22071, la solicitud de patente abierta a inspección pública JP 1986-101247, la solicitud de patente abierta a inspección pública JP 1985-58239, y el documento US 5.576.261. Sin embargo, ninguna de estas referencias describe una composición catalizadora que
10 comprenda al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII y al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, componente los componentes metálicos del Grupo VIII y el Grupo VIB al menos el 50% en peso de la composición catalizadora.

Composición catalizadora de la invención

De acuerdo con la presente invención se proporciona una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación

15 1. De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para preparar una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 10. De acuerdo con la presente invención se proporciona un uso de la composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 17. De acuerdo con la presente invención se proporciona un proceso para el reciclado de una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 18.

20 Como se ha indicado anteriormente, la composición catalizadora de acuerdo con la invención comprende al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII, al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, y al menos un 1% en peso de un material aglutinante combustible seleccionado entre aglutinantes combustibles y precursores de los mismos, componiendo los componentes metálicos del Grupo VIII y el Grupo VIB al menos el 90% en peso de la composición catalizadora, calculado en forma de óxidos.

25 En el contexto de la presente memoria descriptiva, la frase "componente metálico" se refiere a una sal, óxido, sulfuro, o cualquier intermedio entre óxido y sulfuro del metal en cuestión. Como será evidente para los especialistas en la técnica, la frase "al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB" pretende hacer referencia a componentes de al menos dos metales del Grupo VIB, por ejemplo, la combinación de molibdeno y tungsteno.

Las indicaciones Grupo VIB y Grupo VIII usadas en la presente memoria descriptiva corresponden a la Tabla Periódica de los Elementos aplicada por el Chemical Abstract Service (sistema CAS).

30 Los metales del Grupo VIB adecuados incluyen cromo, molibdeno, tungsteno, o mezclas de los mismos, prefiriéndose una combinación de molibdeno y tungsteno. Los metales no nobles del Grupo VIII adecuados incluyen hierro, cobalto, níquel, o mezclas de los mismos, preferiblemente cobalto y/o níquel. Preferiblemente, se emplea una combinación de componentes metálicos que comprenden níquel, molibdeno, y tungsteno o níquel, cobalto, molibdeno, y tungsteno, o cobalto, molibdeno, y tungsteno en el proceso de la invención.

35 Se prefiere que el níquel y/o el cobalto compongan al menos el 50% en peso del total de metales no nobles del Grupo VIII, más preferiblemente al menos el 70% en peso, aún más preferiblemente al menos el 90% en peso. Puede preferirse especialmente que el metal no noble del Grupo VIII conste esencialmente de níquel y/o cobalto.

40 Se prefiere que el molibdeno y el tungsteno compongan al menos el 50% en peso del total de metales del Grupo VIB, más preferiblemente al menos el 70% en peso, aún más preferiblemente al menos el 90% en peso. Puede preferirse especialmente que el metal del Grupo VIB conste esencialmente de molibdeno y tungsteno.

La proporción molar de metales del Grupo VIB a metales no nobles del Grupo VIII en el catalizador de la invención generalmente varía de 10:1-1:10 y preferiblemente de 3:1-1:3. La proporción molar de los diferentes metales del Grupo VIB entre sí se cree en este momento que no es crítica. Cuando se emplean molibdeno y tungsteno como metales del Grupo VIB, la proporción molar de molibdeno:tungsteno preferiblemente está en el intervalo de 9:1-1:19,

más preferiblemente 3:1-1:9, mucho más preferiblemente de 3:1-1:6.

La composición catalizadora comprende al menos el 90% en peso del total de componentes metálicos del Grupo VIB y el Grupo VIII, calculado en forma de óxidos en base al peso total de la composición catalizadora. La cantidad de metales del Grupo VIB y metales no nobles del Grupo VIII puede determinarse mediante AAS o ICP.

- 5 La composición catalizadora comprende al menos el 1% en peso de un material aglutinante combustible, calculado como carbono sobre el peso total de la composición catalizadora, generalmente el 4-10% en peso. La cantidad de material aglutinante combustible, calculada como carbono, se determina como se describe a continuación en "métodos de caracterización".

- 10 Preferiblemente, la composición catalizadora comprende menos del 10% en peso, más preferiblemente menos del 4% en peso, aún más preferiblemente menos del 1% en peso de aglutinante no combustible. Incluso más preferiblemente, el catalizador está esencialmente libre de aglutinantes no combustibles. Un aglutinante no combustible se define como un material que no se convierte en componentes gaseosos, tal como dióxido de carbono, en aire a una temperatura por encima de 230°C. Ejemplos de aglutinantes no combustibles incluyen sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, titania-alúmina, zirconia, arcillas catiónicas o arcillas aniónicas tales como saponita, bentonita, kaolín, sepiolita o hidrotalcita, y mezclas de las mismas. Que la composición catalizadora esté esencialmente libre de aglutinante no combustible significa que no se ha añadido nada de dicho aglutinante no combustible durante la preparación del catalizador. No excluye que dichos aglutinantes no combustibles estén presentes en pequeñas cantidades como una contaminación del catalizador.

- 15 Si así se desea, la composición catalizadora puede comprender cualquier material adicional tal como compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen boro, compuestos que contienen flúor, metales de transición adicionales, metales de tierras raras, o mezclas de los mismos, pero generalmente no se prefiere esto.

- 20 Se prefiere que la composición catalizadora de acuerdo con la invención conste esencialmente de al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII, al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, y al menos el 1% en peso de un material aglutinante combustible. La expresión "consta esencialmente de" pretende excluir cantidades sustanciales de otros componentes. No excluye otros componentes que están presentes en pequeñas cantidades como una contaminación del catalizador.

- 25 "Un material aglutinante combustible" en el sentido de la presente invención significa uno o más aglutinantes combustibles o precursores de los mismos. Un aglutinante combustible en el sentido de la presente invención significa cualquier aglutinante que sea inerte en condiciones de hidroprocesamiento y que se convierte en compuestos gaseosos, tales como dióxido de carbono, en aire a una temperatura por encima de 230°C. "Inerte en condiciones de hidroprocesamiento" en el sentido de la presente invención significa que el aglutinante combustible es inerte en una atmósfera de hidrógeno hasta una temperatura de al menos 200°C. "Inerte" en el sentido de la presente invención significa que el aglutinante combustible no se gasifica, lo que puede verificarse fácilmente mediante, por ejemplo, análisis TGA.

- 30 El aglutinante combustible preferiblemente comprende carbono como su componente mayoritario y opcionalmente comprende además, por ejemplo, O, H, y/o N. El aglutinante combustible comprende al menos un 70% en peso de carbono y polímeros orgánicos al menos parcialmente carbonizados, más preferiblemente al menos un 90% en peso de carbono. Ejemplos típicos son carbono en polvo, grafito, carbono activado, pirocarbono, pirografito, negro de carbono, hollín y polímeros orgánicos al menos parcialmente carbonizados.

- 40 El precursor del aglutinante combustible adecuado, al menos después de la carbonización como se analizará a continuación, preferiblemente comprende carbono como su componente mayoritario y opcionalmente comprende además, por ejemplo, O, H, y/o N. Comprende al menos un 70% en peso, más preferiblemente al menos un 90% en peso, al menos después de la carbonización. Los precursores de aglutinante combustible adecuados incluyen polímeros orgánicos, tales como poliacrilonitrilos, baquelita, poliamidas, tales como nylon, poliuretanos, celulosa y

derivados de lo mismos, materiales hemicelulósicos, alcohol polifurfúrico, copolímeros de estireno-divinilbenceno, resinas de fenol, resinas de furano, resinas de poliimida, resinas de polifenileno, espumas fenólicas, y espumas de poliuretano. Se aprecia que cuando se usa un precursor de aglutinante, generalmente es necesaria una carbonización al menos parcial para volver al polímero inerte en condiciones de hidroprocesamiento. Si, sin embargo, se emplea un polímero que en sí mismo es inerte en condiciones de hidroprocesamiento, dicha etapa de carbonización puede omitirse.

Puede usarse uno o más aglutinantes combustibles y/o uno o más precursores de aglutinante combustible.

Preferiblemente, los metales del Grupo VIB y los metales no nobles del Grupo VIII se distribuyen homogéneamente dentro del material aglutinante combustible. Como se ha indicado anteriormente, la presencia de los aglutinantes combustible conduce a una resistencia mecánica aumentada de la composición catalizadora final. Generalmente, la composición catalizadora de la invención tiene una resistencia mecánica, expresada como la resistencia a aplastamiento lateral, de al menos 0,45 kg/mm (1 lbs/mm) y preferiblemente de al menos 1,36 kg/mm (3 lbs/mm) (medida sobre productos extruídos con un diámetro de 1-2 mm).

Preferiblemente, la composición catalizadora en su estado oxidado, es decir, antes de cualquier etapa de sulfuración, tiene un área superficial B.E.T. de al menos 10 m²/g, más preferiblemente de al menos 50 m²/g, y mucho más preferiblemente de al menos 80 m²/g, medida mediante un método B.E.T. El diámetro de poro medio (el 50% del volumen de poros está por debajo de dicho diámetro, el otro 50% está por encima del mismo) de la composición catalizadora oxidada preferiblemente es de 3-25 nm, más preferiblemente de 5-15 nm (determinado por adsorción de N₂). El volumen de poros total de la composición catalizadora oxidada generalmente es de al menos 0,05 ml/g, preferiblemente de 0,05-5 ml/g, más preferiblemente de 0,1-4 ml/g, aún más preferiblemente de 0,1-3 ml/g, y mucho más preferiblemente de 0,1-2 ml/g, determinado por adsorción de nitrógeno. Para aumentar adicionalmente la resistencia mecánica, puede ser deseable que la composición catalizadora oxidada de la invención tenga una baja macroporosidad. Preferiblemente, menos del 30%, más preferiblemente menos del 20% del volumen de poros de la composición catalizadora está en poros con un diámetro de más de 100 nm (determinado por intrusión de mercurio, ángulo de contacto: 130°).

La composición catalizadora puede tener muchas formas diferentes. Las formas adecuadas incluyen polvos, esferas, cilindros, anillos, y polilóbulos simétricos o asimétricos, por ejemplo tri- y cuadrilóbulos. Las partículas resultantes de la extrusión, granulación o aglomeración habitualmente tienen un diámetro en el intervalo de 0,2 a 10 mm, y su resistencia así mismo está en el intervalo de 0,5 a 20 mm. Generalmente se prefieren estas partículas. Los polvos resultantes del secado por pulverización generalmente tienen un diámetro de partícula medio en el intervalo de 1 μm-100 μm.

En su estado oxidado, el catalizador de acuerdo con la invención tiene un patrón de difracción de rayos X que es esencialmente amorfo con picos de cristalinidad a d=2,53 Å y d=1,70 Å.

La presente invención también pertenece a la composición catalizadora de acuerdo con la invención donde los componentes metálicos se han convertido parcial o completamente en sus sulfuros. En ese caso, se prefiere que el catalizador esté esencialmente libre de sulfuros de metales no nobles del Grupo VIII. Los metales no nobles del Grupo VIII están preferiblemente presentes como (metal no noble del Grupo VIII)_xS_y estando x/y en el intervalo de 0,5-1,5, como puede determinarse por, por ejemplo, XRD. El molibdeno y el tungsteno, si están presentes, están preferiblemente presentes al menos parcialmente en el catalizador sulfurado en forma de disulfuros, como puede determinarse por, por ejemplo, XRD. El cromo, si está presente, está preferiblemente presente al menos parcialmente en forma de sulfuro (CrS o Cr₂S₃), como puede determinarse por, por ejemplo, XRD.

Proceso de preparación del catalizador

La presente invención también pertenece a un proceso para preparar una composición catalizadora como se define en la reivindicación 10.

Para los detalles acerca de la preparación de una composición catalizadora que comprende al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII, al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, componiendo los componentes metálicos del Grupo VIII y el Grupo VIB al menos el 50% en peso de la composición catalizadora, calculado en forma de óxidos, se hace referencia a los documentos WO-0041811A y WO-0041810A.

5 El punto crucial del proceso de acuerdo con la invención es que los componentes metálicos se hacen reaccionar en presencia de un líquido prótico. Puede usarse cualquier líquido prótico que no impida la reacción. Los líquidos adecuados incluyen agua, ácidos carboxílicos, alcoholes inferiores tales como etanol y propanol y mezclas de los mismos. Se prefiere el uso de agua.

10 Los al menos tres componentes metálicos usados en el proceso de acuerdo con la invención, concretamente al menos un componente metálico del Grupo VIII y al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB pueden estar en estado de soluto o al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención. Por tanto, la reacción puede implicar tres componentes de soluto, dos componentes de soluto y un componente al menos parcialmente sólido, un componente de soluto y dos componentes al menos parcialmente sólidos, y tres componentes al menos parcialmente sólidos. La reacción implica precipitación y, opcionalmente, dependiendo del

15 estado de los diversos componentes, también disolución y re-precipitación.

Generalmente, hay dos posibles modos de poner en contacto los componentes metálicos entre sí, concretamente combinando y haciendo reaccionar los componentes metálicos en solución para formar un precipitado (a partir de ahora denominado como la "vía de solución"), o combinando y haciendo reaccionar los componentes metálicos en presencia de un líquido prótico con al menos uno de los componentes metálicos que quedan al menos parcialmente

20 en estado sólido (a partir de ahora denominado como la "vía en sólido"). Puede preferirse esta última vía.

En la vía en solución, los componentes metálicos se disuelven completamente cuando se combinan y/o hacen reaccionar para formar un precipitado. Es posible, por ejemplo, combinar los componentes metálicos cuando ya están en estado disuelto y después hacerse reaccionar para formar un precipitado: Sin embargo, también es posible combinar uno o más de los componentes metálicos que están parcial o completamente en estado sólido con

25 componentes metálicos adicionales. Sin embargo, en este caso, debe tenerse cuidado de que los componentes metálicos que están parcial o completamente en estado sólido se disuelvan cuando están presentes en la mezcla de reacción. En otras palabras, al menos una vez durante el proceso de la vía en solución, todos los componentes metálicos deben estar presentes completamente en forma de una solución.

La precipitación puede realizarse por, por ejemplo,

- 30 (a) el cambio del pH durante o después de la combinación de las soluciones de componente metálico a un valor tal que se induce la precipitación;
- (b) la adición de un agente complejante durante o después de la combinación de las soluciones de componente metálico, complejando dicho agente complejante uno o más de los metales para evitar la precipitación de los metales, y después de ello cambiando las condiciones de reacción, tal como la temperatura o pH, de modo que el
- 35 agente complejante libere los metales para la precipitación;
- (c) el ajuste de la temperatura durante o después de la combinación de las soluciones de componente metálico hasta un valor tal que se induzca la precipitación;
- (d) la disminución de la cantidad de disolvente durante o después de la combinación de las soluciones de componente metálico de modo que se induzca la precipitación;
- 40 (e) la adición de un no disolvente durante o después de la combinación de las soluciones de componente metálico para inducir la precipitación de las mismas, significando un no disolvente que el precipitado es esencialmente insoluble en este disolvente;
- (f) la adición de un exceso de cualquiera de los componentes a un grado tal que se induzca la precipitación.

El ajuste del pH en, por ejemplo, la opción (a) o (b) puede hacerse añadiendo una base o un ácido a la mezcla de

reacción. Sin embargo, también es posible añadir compuestos que después de aumentar la temperatura se descompondrán en iones hidróxido o iones H^+ , que aumentarán y disminuirán el pH, respectivamente. Ejemplos de compuestos que se descompondrán después de aumentar la temperatura y por lo tanto aumentarán o disminuirán el pH son urea, nitritos, cianato de amonio, hidróxido de amonio, y carbonato de amonio.

5 La vía en sólido comprende combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos, con al menos uno de los componentes metálicos restantes al menos parcialmente en estado sólido. Más en particular, comprende añadir los componentes metálicos a otro y simultáneamente y/o después de ello hacerlos reaccionar. Por consiguiente, en la vía en sólido al menos un componente metálico se añade al menos parcialmente en estado sólido y este componente metálico permanece al menos parcialmente en estado sólido durante la reacción completa. La expresión "al menos parcialmente en estado sólido" en este contexto significa que al menos parte del componente metálico está presente en forma de un componente metálico sólido y, opcionalmente, otra parte del componente metálico está presente en forma de una solución en el líquido prótico. Un ejemplo típico de esto es una suspensión de un componente metálico en un líquido prótico, donde el metal está al menos parcialmente presente en forma de un sólido y, opcionalmente, parcialmente disuelto en el líquido prótico.

10 Es posible preparar primero una suspensión de un componente metálico en el líquido prótico y añadir, simultánea o sucesivamente, solución(es) y/o suspensión(es) adicional(es) que comprende(n) componente(s) metálico(s) disuelto(s) y/o suspendido(s) en el líquido prótico. También es posible combinar primero soluciones simultánea o sucesivamente y añadir posteriormente suspensión(es) adicional(es) y opcionalmente solución(es) simultánea o sucesivamente.

15 Siempre que al menos un componente metálico esté al menos parcialmente en estado sólido durante la vía en sólido, la cantidad de componentes metálicos que están al menos parcialmente en estado sólido no es crítica. Por tanto, es posible que todos los componentes metálicos se combinen en la vía en sólido para aplicarse al menos parcialmente en estado sólido. Como alternativa, un componente metálico que está al menos parcialmente en estado sólido puede combinarse con un componente metálico que está en estado de soluto. Por ejemplo, uno de los componentes metálicos se añade al menos parcialmente en estado sólido y, por ejemplo, al menos dos y preferiblemente dos componentes metálicos se añaden en estado de soluto. En otra realización, por ejemplo, dos componentes metálicos se añaden al menos parcialmente en estado sólido y al menos uno y preferiblemente un componente metálico se añade en estado de soluto.

20 Que un componente metálico se añada "en estado de soluto" significa que la cantidad completa de este componente metálico se añade en forma de una solución en el líquido prótico.

30 Como quedará claro a partir de lo anterior, es posible añadir el componente metálico no noble del Grupo VIII y el componente metálico el Grupo VIB de diversos modos: a diversas temperaturas y pH, en solución, en suspensión, humedecidos o como tales, simultánea o secuencialmente. Debe apreciarse que se prefiere no emplear componentes metálicos que contengan azufre, ya que estos componentes y los productos resultantes no son estables en relación al oxígeno, lo que implica que todas las etapas del proceso posteriores a la adición de este componente metálico, incluso aquellas a una temperatura inferior, tendrán que aplicarse en una atmósfera inerte.

35 Los componentes metálicos no nobles del Grupo VIII solubles en agua adecuados a usar en el proceso de la invención incluyen sales, tales como nitratos, nitratos hidratados, cloruros, cloruros hidratados, sulfatos, sulfatos hidratados, formiatos, acetatos, o hipofosfito. Los componentes de níquel y cobalto solubles en agua adecuados incluyen nitratos, sulfatos, acetatos, cloruros, formiatos o mezclas de los mismos así como hipofosfito de níquel. Los componentes de hierro solubles en agua adecuados incluyen acetato, cloruro, formiato, nitrato, sulfato de hierro o mezclas de los mismos.

40 Los componentes metálicos del Grupo VIB solubles en agua adecuados incluyen sales de metales del Grupo VIB tales como monomolibdatos y tungstatos de amonio o metales alcalinos así como compuestos isopolí solubles en

agua de molibdeno y tungsteno, tales como ácido meta-túngstico, o compuestos heteropoli solubles en agua de molibdeno o tungsteno que comprenden adicionalmente, por ejemplo, P, Si, Ni, o Co o combinaciones de los mismos. Los compuestos isopoli y heteropoli solubles en agua adecuados se dan en Molybdenum Chemicals. Chemical data series, Boletín Cdb-14, febrero de 1969 y en Molybdenum Chemicals. Chemical data series, Boletín Cdb-12a-revisado, noviembre de 1969. Los compuestos de cromo solubles en agua adecuados incluyen cromatos, isopolicromatos y sulfato de amonio y cromo.

Si el líquido prótico es agua, los componentes metálicos no nobles del Grupo VIII adecuados que están al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención comprenden componentes metálicos no nobles del Grupo VIII con una baja solubilidad en agua tales como citratos, oxalatos, carbonatos, hidrox-carbonatos, hidróxidos, fosfatos, fosfuros, aluminatos, molibdatos, tungstatos, óxidos, o mezclas de los mismos. Se prefieren los oxalatos, citratos, carbonatos, hidrox-carbonatos, hidróxidos, fosfatos, molibdatos, tungstatos, óxidos, o mezclas de los mismos, siendo mucho más preferidos los hidrox-carbonatos y carbonatos. Generalmente, la proporción molar entre los grupos hidroxí y los grupos carbonato en los hidrox-carbonato está en el intervalo de 0-4, preferiblemente de 0-2, más preferiblemente de 0-1 y mucho más preferiblemente de 0,1-0,8.

Si el líquido prótico es agua, los componentes metálicos del Grupo VIB adecuados que están al menos parcialmente en estado sólido durante el contacto comprenden componentes metálicos del Grupo VIB con una baja solubilidad en agua, tales como di- y trióxidos, carburos, nitruros, sales de aluminio, ácidos, o mezclas de los mismos. Los componentes metálicos del Grupo VIB preferidos que están al menos parcialmente en estado sólido durante el contacto son di- y trióxidos, ácidos, y mezclas de los mismos. Los componentes de molibdeno adecuados incluyen di- y trióxido de molibdeno, sulfuro de molibdeno, carburo de molibdeno, nitruro de molibdeno, molibdato de aluminio, ácidos molíbdicos (por ejemplo, H_2MoO_4), fosfomolibdato de amonio, o mezclas de los mismos, siendo preferidos el ácido molíbdico y el di- y trióxido de molibdeno. Los componentes de tungsteno adecuados incluyen di- y trióxido de tungsteno, sulfuro de tungsteno (WS_2 y WS_3), carburo de tungsteno, ácido orto-túngstico ($H_2WO_4 \cdot H_2O$), nitruro de tungsteno, tungstato de aluminio (también meta- o politungstato), fosfotungstato de amonio, o mezclas de los mismos, siendo preferidos el ácido orto-túngstico y el di- y trióxido de tungsteno.

Si el líquido prótico es agua, la solubilidad de los componentes metálicos no nobles del Grupo VIII y los componentes metálicos del Grupo VIB que están al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención generalmente es menor de 0,05 mol/(100 ml de agua at 18°C).

Como se ha indicado anteriormente, el material aglutinante combustible se añade antes de, durante y/o después del contacto de los componentes metálicos. Si el material aglutinante combustible se añade antes de y/o durante el contacto de los componentes metálicos, preferiblemente no impide la reacción de los componentes metálicos. Generalmente, se prefiere la adición del material aglutinante combustible después del contacto, es decir, la combinación y la reacción, de los componentes metálicos.

El material aglutinante combustible puede añadirse antes del contacto de los componentes metálicos, por ejemplo, añadiéndolo a uno o más pero no todos los componentes metálicos o viceversa, y posteriormente añadiendo los componente metálicos aún no añadidos simultánea o sucesivamente.

El material aglutinante combustible puede añadirse durante el contacto de los componentes metálicos, por ejemplo, combinando simultáneamente el material aglutinante combustible y los componente metálicos o combinando primero los componentes metálicos simultánea o sucesivamente y después añadiendo el material aglutinante combustible durante la reacción de los componentes metálicos combinados.

El material aglutinante combustible puede añadirse después del contacto de los componentes metálicos, por ejemplo, añadiéndolos directamente a la mezcla de reacción obtenida después de la reacción de los componentes metálicos. Sin embargo, también es posible adir el material aglutinante combustible después de una separación sólido-líquido, una etapa de lavado o cualquiera de las etapas del proceso adicionales que se analizarán en detalle a

continuación.

Las etapas del proceso adicionales opcionales son, por ejemplo, secado por pulverización, secado (instantáneo), molienda, amasado, mezcla en suspensión, mezcla en seco o húmedo, conformación, calcinado y/o sulfuración. La mezcla en seco significa mezclar la composición catalizadora en estado seco con, por ejemplo, el material aglutinante combustible en estado seco. La mezcla en húmedo, por ejemplo, comprende mezclar la torta de filtro en húmedo que comprende la composición catalizadora y, opcionalmente, por ejemplo, el material aglutinante combustible en forma líquida, de polvo o de torta de filtro seca para formar una pasta homogénea de la misma. La conformación comprende, por ejemplo, extrusión, aglomeración, granulación y/o secado por pulverización.

La calcinación, si la hay, generalmente se realiza a una temperatura de, por ejemplo, 100°-600°C, preferiblemente de 150° a 550°C, más preferiblemente de 150°C-450°C, durante un tiempo que varía de 0,5 a 48 horas. La calcinación puede realizarse, por ejemplo, en una atmósfera inerte o en una atmósfera que contenga oxígeno, tal como aire. Puede realizarse una etapa de calcinación antes de la adición del material aglutinante combustible a la composición catalizadora, y/o después de dicha adición. Si se realiza una etapa de calcinación después de la adición del material aglutinante combustible, debe tenerse cuidado de que el material aglutinante combustible no se descomponga durante dicha calcinación. Esto puede hacerse realizando dicha calcinación en ausencia de oxígeno, o en una atmósfera que contenga oxígeno a una temperatura por debajo de 230°C.

La sulfuración puede realizarse, por ejemplo, en fase gaseosa o líquida. Generalmente se realiza poniendo en contacto el precipitado con un compuesto que contiene azufre tal como azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, DMDS, o polisulfuros. La sulfuración generalmente puede realizarse *in situ* y/o *ex situ*. Preferiblemente, la sulfuración se realiza *ex situ*, es decir, la sulfuración se realiza en un reactor separado antes de que la composición catalizadora sulfurada se cargue en la unidad de hidroprocesamiento. Además, se prefiere que la composición catalizadora se sulfure tanto *ex situ* como *in situ*.

Para detalles adicionales con respecto a estas etapas del proceso adicionales, se hace referencia al documento WO-0041811A (encabezado "proceso de preparación del catalizador" en "etapa del proceso (ii)" y "etapas del proceso opcionales") y el documento WO-0041810A (encabezado "proceso de la invención" en "(B) etapas del proceso posteriores").

"Un material aglutinante combustible" en el sentido de la presente invención significa uno o más aglutinantes combustibles o precursores de los mismos. Si el material aglutinante combustible comprende más de un aglutinante combustible o precursor del mismo, cada aglutinante o precursor de aglutinante puede añadirse en cualquier fase antes de, durante o después del contacto de los componentes metálicos. Puede añadirse un aglutinante o precursor de aglutinante, por ejemplo, antes del contacto de los componentes metálicos y puede añadirse otro aglutinante o precursor de aglutinante después del contacto de los componentes metálicos.

Al menos si el material aglutinante combustible consta esencialmente de un precursor de aglutinante combustible, el proceso generalmente comprende una etapa en la que el precursor de aglutinante combustible se convierte en el aglutinante combustible correspondiente. Dicha etapa del proceso puede ser, por ejemplo, pirólisis en una atmósfera inerte que conduce a la carbonización al menos parcial del precursor de aglutinante. Preferiblemente, la atmósfera inerte comprende un gas inerte, tal como nitrógeno. Más preferiblemente, la atmósfera inerte está esencialmente libre de oxígeno. Dicha pirólisis preferiblemente se realiza a una temperatura de 300°-600°C y más preferiblemente de 350°-600°C. En principio, también pueden aplicarse temperaturas mayores para la conversión del precursor de aglutinante combustible en el aglutinante combustible. Sin embargo, para no dañar los constituyentes adicionales del catalizador, son menos preferidas las temperaturas mayores. La pirólisis puede realizarse en presencia de vapor. Como será evidente para los especialistas en la técnica, los intervalos de temperatura para la pirólisis dependerán del tipo de precursor de aglutinante combustible empleado y pueden determinarse fácilmente por, por ejemplo, análisis termogravimétrico (TGA).

La conversión del precursor de aglutinante combustible en el aglutinante combustible puede realizarse en cualquier ase del proceso de la invención después de la adición del precursor de aglutinante combustible. Si se emplea una mezcla de un aglutinante combustible y un precursor de aglutinante combustible, aún se prefiere la realización de una pirólisis.

5 Si así se desean, el aglutinante combustible o el precursor de aglutinante combustible puede someterse a una reacción con, por ejemplo, compuestos que contienen fósforo o nitrógeno para introducir grupos funcionales en el aglutinante combustible (precursor).

El material aglutinante combustible puede añadirse, por ejemplo, en forma de un líquido o polvo. En este caso, el catalizador puede prepararse, por ejemplo, del siguiente modo: En una primera etapa, los componentes metálicos se
10 ponen en contacto y se hacen reaccionar mediante la vía en sólido o en solución. El progreso de la reacción puede controlarse por XRD, cambio de pH, o cualquier modo adecuado usado en la técnica. La composición catalizadora se aísla por filtración, después de lo cual la torta de filtro se mezcla en húmedo con el material aglutinante combustible. La mezcla se conforma, por ejemplo, por extrusión, y las partículas conformadas se secan y opcionalmente se calcinan y/o cuando sea apropiado se someten a una etapa de pirólisis. Opcionalmente, la
15 composición resultante se sulfura. El catalizador también puede prepararse por las etapas sucesivas de añadir el material aglutinante combustible antes de o durante el contacto de los componentes metálicos de acuerdo con la vía en sólido o en solución, aislando la composición catalizadora por filtración, conformando la torta de filtro, por ejemplo, por extrusión, secado, y opcionalmente calcinando, pirolizando, y/o sulfurando la composición resultante. Si el material aglutinante combustible es un precursor de aglutinante combustible, las realizaciones del proceso
20 generalmente comprenderán una etapa para convertir el precursor de aglutinante combustible en el aglutinante combustible, por ejemplo, una pirólisis.

Como alternativa, puede emplearse un material aglutinante combustible conformado, tal como un vehículo de carbono conformado. En este caso, los componentes metálicos preferiblemente se ponen en contacto en presencia del material aglutinante combustible conformado. Si los componentes metálicos se ponen en contacto de acuerdo
25 con la vía en solución, los metales del Grupo VIB y los metales no nobles del Grupo VIII predominantemente se localizarán en los poros del material aglutinante combustible conformado en la composición catalizadora final. Dicho material aglutinante combustible conformado preferiblemente tiene un volumen de poros de al menos 0,5 ml/g, más preferiblemente de 0,8-1,5 ml/g, medido por adsorción de nitrógeno. También puede emplearse un material aglutinante combustible conformado en la vía en sólido. En este caso, por ejemplo, el componente metálico que
30 permanece al menos parcialmente en estado sólido puede co-conformarse, por ejemplo, co-extruirse con el material aglutinante combustible, y el material conformado resultante puede ponerse en contacto con los componentes metálicos que se emplean en estado de soluto.

Uso de acuerdo con la invención

La composición catalizadora de acuerdo con la invención puede usarse en casi todos los procesos de
35 hidroprocesamiento para tratar una pluralidad de suministros en condiciones de reacción de amplio intervalo, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 200° a 450°C, presiones de hidrógeno en el intervalo de 5 a 300 bar, y velocidades en el espacio (LHSV) en el intervalo de 0,05 a 10 h⁻¹. El término, "hidroprocesamiento" en este contexto abarca todos los procesos en los que se hace reaccionar un suministro de hidrocarburo con hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada, incluyendo hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación,
40 hidrodesmetalización, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesparafinación, hidrocrqueo, e hidrocrqueo en condiciones suaves de presión, que se conoce habitualmente como hidrocrqueo suave. La composición catalizadora de la invención es particularmente adecuada para hidrotratar materias primas de hidrocarburo. Dichos procesos de hidrotratamiento comprenden, por ejemplo, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, e hidrodesaromatización de materias primas de hidrocarburo. Las materias primas

adecuadas son, por ejemplo, destilados intermedios, quero, nafta, aceites diesel al vacío, y aceites diesel pesados. Pueden aplicarse condiciones convencionales de proceso, tales como temperaturas en el intervalo de 250°-450°C, presiones en el intervalo de 5-250 bar, velocidades en el espacio en el intervalo de 0,1-10 h⁻¹ y proporciones H₂/aceite en el intervalo de 50-2000 NI/l.

5 Proceso de reciclado de la invención

Como se ha indicado anteriormente, el aglutinante de la composición catalizadora de la presente invención puede eliminarse fácilmente de la composición catalizadora por un tratamiento térmico. Por consiguiente, la presente invención también pertenece a un proceso para reciclar una composición catalizadora usada o residual que comprende al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII, al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, y un aglutinante combustible, comprendiendo dicho proceso tratar térmicamente la composición catalizadora usada o residual en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de al menos 300°C. Preferiblemente, el tratamiento térmico se realiza en aire. Preferiblemente, la temperatura se elige por encima de 400°C, más preferiblemente por encima de 500°C, incluso más preferiblemente por encima de 600°C, y mucho más preferiblemente por encima de 700°C, pero preferiblemente por debajo de 850°C. Los componentes metálicos del Grupo VIB y los componentes metálicos no nobles del Grupo VIII resultantes pueden recuperarse de cualquier modo convencional, tal como se describe en *Catalysis Today*, 30 (1996) 223 (revisión de E. Furimsky, *Spent refinery catalysts: environment, safety and utilization*, capítulo 4.1.1). Se aprecia que independientemente del método elegido, el proceso de recuperación se simplifica significativamente por la ausencia de un aglutinante.

Métodos de caracterización

20 (a) Resistencia a aplastamiento lateral (SCS)

Primero, se mide la longitud de, por ejemplo, una partícula extraída y después la partícula extruída se somete a carga de compresión (11,34 kg (25 lbs) en 8,6 segundos) por un pistón móvil. Se mide la fuerza necesaria para aplastar la partícula. El procedimiento se repite con al menos 40 partículas extruídas y se calcula el promedio como la fuerza (kg (lbs)) por unidad de longitud (mm). Este método se aplica a partículas conformadas con una longitud que no excede de 7 mm.

(b) Volumen de poros (adsorción de N₂)

La determinación del volumen de poros mediante adsorción de N₂ se realizó como se describe en la tesis PhD de J. C. P. Broekhoff (University of Technology Delft 1969).

(c) Estabilidad del aglutinante combustible mediante análisis termogravimétrico (TGA)

30 Las muestras se calentaron en una atmósfera preseleccionada a una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto y se registró el cambio de masa de la muestra en el tiempo. La atmósfera preseleccionada elegida fue la composición gaseosa en la que tiene que ensayarse la estabilidad del aglutinante combustible. Pueden encontrarse detalles adicionales acerca de TGA en *Appl. Chem.*, 52-1, 2385-2391 (1980).

(d) Contenido de carbono

35 Para determinar su contenido de carbono, la composición catalizadora se sometió a calentamiento en un horno de inducción en un flujo de oxígeno. Cualquier carbono contenido en la composición catalizadora de este modo se oxidó en dióxido de carbono. El dióxido de carbono se analizó usando una célula infrarroja con un sistema de detección basado en características de IR de CO₂. Las señales resultantes se compararon con las señales de patrones calibrados para obtener la cantidad de dióxido de carbono y por tanto la cantidad de carbono contenido en la composición catalizadora.

40 La presente invención se ilustra por los siguientes ejemplos:

Ejemplo 1

Se preparó una composición metálica mixta por la vía en sólido a partir de hidroxicarbonato de níquel, MoO₃, y H₂WO₄. El precipitado resultante se filtró y se obtuvo una torta de filtro en húmedo que contenía aproximadamente

un 20% en peso de MoO_3 , un 40% en peso de WO_3 , y un 40% en peso de NiO (determinado después de calcinación a 300°C en aire).

5 Se preparó un precursor de aglutinante combustible a partir de alcohol furfurílico mezclando 200 ml de alcohol furfurílico con 200 ml de agua y 1 ml de ácido sulfúrico concentrado, calentando lentamente la mezcla resultante hasta 90°C , y manteniéndola a 90°C durante 10 minutos. Se obtuvo un sistema de dos fases. La fase orgánica (que contenía el alcohol polifurfurílico) se separó de la fase acuosa en un embudo de separación, produciendo 55,6 g de líquido orgánico.

Se mezclaron 500 g de la torta de filtro en húmedo de la composición metálica mixta en una base en polvo con el líquido orgánico. La mezcla después se extruyó y se secó a 120°C en aire durante 2 horas.

10 Para convertir el precursor de aglutinante combustible en un aglutinante combustible, la composición resultante se calentó a 300°C en flujo de nitrógeno durante 2 horas.

La composición catalizadora tenía una resistencia de aplastamiento lateral (SCS) de $2,54 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-1}$ ($5,6 \text{ lbs}\cdot\text{mm}^{-1}$). El contenido de carbono era del 4,83% en peso. Pudo confirmarse por TGA que la composición catalizadora es estable en atmósfera de hidrógeno (50% en volumen de hidrógeno en helio) hasta una temperatura de 270°C . Pudo confirmarse adicionalmente por TGA que el aglutinante combustible puede eliminarse de la composición catalizadora por calentamiento en aire en un intervalo de temperatura entre 250° y 700°C .

Ejemplo 2

20 Se preparó una composición catalizadora como se ha descrito en el Ejemplo 1, excepto en que la composición resultante se calentó a 420°C en flujo de nitrógeno durante dos horas para convertir el precursor de aglutinante combustible en un aglutinante combustible. La resistencia a aplastamiento lateral (SCS) era de $2,63 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-1}$ ($5,8 \text{ lbs}\cdot\text{mm}^{-1}$). El contenido de carbono de esta composición catalizadora era del 4,4% en peso. Pudo confirmarse por TGA que la composición catalizadora es estable en atmósfera de hidrógeno (50% en volumen de hidrógeno en helio) hasta una temperatura de 370°C . Pudo confirmarse adicionalmente por TGA que el aglutinante combustible puede eliminarse por calentamiento en aire en un intervalo de temperatura entre 350° y 700°C .

Ejemplo comparativo A

25 Se preparó una composición metálica mixta como se ha descrito en el Ejemplo 1. La torta de filtro en húmedo resultante se mezcló de modo que se obtuvo una mezcla con capacidad de extrusión. La mezcla entonces se extruyó, se secó a 120°C , y se calcinó a 300°C en aire. La resistencia a aplastamiento lateral (SCS) era de $2,09 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-1}$ ($4,6 \text{ lbs}\cdot\text{mm}^{-1}$). Este ejemplo muestra que la resistencia de aplastamiento lateral del catalizador resultante se reduce considerablemente si está ausente un aglutinante combustible.

30

REIVINDICACIONES

1. Una composición catalizadora que comprende al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII, al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, y al menos un 1% en peso de un material aglutinante combustible, calculado como carbono sobre el peso total de la composición catalizadora, componiendo los componentes metálicos del Group VIII y el Grupo VIB, calculado en forma de óxidos, al menos el 90% en peso de la composición catalizadora, comprendiendo el aglutinante combustible al menos un 70% en peso de carbono y comprendiendo un polímero orgánico al menos parcialmente carbonizado.
2. Una composición catalizadora de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el aglutinante combustible se convierte en componentes gaseosos que comprenden dióxido de carbono si está en aire a una temperatura por encima de 230°C.
3. La composición catalizadora de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes que consta esencialmente de al menos un componente metálico no noble del Grupo VIII, al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB, y al menos un 1% en peso del material aglutinante combustible.
4. La composición catalizadora de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente metálico no noble del Grupo VIII comprende cobalto, níquel, o hierro.
5. La composición catalizadora de la reivindicación 4, en la que el níquel y el cobalto componen al menos el 50% en peso de los componentes metálicos no nobles del Grupo VIII, preferiblemente al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, mucho más preferiblemente casi todos los componentes metálicos no nobles del Grupo VIII, calculado en forma de óxidos.
6. La composición catalizadora de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el componente metálico del Grupo VIB comprende al menos dos de molibdeno, tungsteno, y cromo.
7. La composición catalizadora de la reivindicación 6, en la que el molibdeno y el tungsteno componen al menos el 50% en peso de los componentes metálicos del Grupo VIB, preferiblemente al menos el 70% en peso, más preferiblemente al menos el 90% en peso, mucho más preferiblemente sustancialmente todos los componentes metálicos del Grupo VIB, calculado en forma de óxidos.
8. La composición catalizadora de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que el polímero orgánico se selecciona entre el grupo compuesto por poliacrilonitrilos, baquelita, poliamidas, poliuretanos, celulosa y derivados de la misma, materiales hemicelulósicos, alcohol polifurfurílico, copolímeros de estireno-divinilbenceno, resinas de fenol, resinas de furano, resinas de poliimida, resinas de polifenileno, espumas fenólicas, y espumas de poliuretano, y mezclas de los mismos.
9. La composición catalizadora de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que al menos parte de los componentes metálicos está en forma sulfurada.
10. Un proceso para preparar una composición catalizadora de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho proceso poner en contacto al menos un componente metálico del Grupo VIII con al menos dos componentes metálicos del Grupo VIB en presencia de un líquido prótico, donde el aglutinante combustible se añade antes de, durante y/o después del contacto de los componentes metálicos.
11. El proceso de la reivindicación 10, en el que el contacto de los componentes metálicos comprende combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos para formar un precipitado.
12. El proceso de la reivindicación 10, en el que el contacto de los componentes metálicos comprende combinar y hacer reaccionar los componentes metálicos en presencia de un líquido prótico, con al menos uno de los componentes metálicos restantes al menos parcialmente en estado sólido durante dicho proceso.
13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 10-12 en el que, si está presente un precursor del aglutinante combustible, el precursor se convierte en un aglutinante combustible después de la adición.

14. El proceso de la reivindicación 13, en el que el precursor del aglutinante combustible se convierte en el aglutinante combustible por pirólisis en una atmósfera inerte a una temperatura en el intervalo de 300°-600°C.
15. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 10-14, en el que el aglutinante combustible o el precursor del aglutinante combustible se añade en una forma líquida, preferiblemente en forma de una solución.
- 5 16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 10-15 que comprende adicionalmente una etapa de sulfuración.
17. Uso de la composición catalizadora de cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para el hidroprocesamiento de materias primas de hidrocarburo.
18. Un proceso para el reciclado de un catalizador de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9,
10 comprendiendo dicho proceso tratar de forma térmica la composición catalizadora en una atmósfera que contiene oxígeno a una temperatura de al menos 300°C.