

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 485**

51 Int. Cl.:

C10G 47/26 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 27/051 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.01.2007 E 07709927 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.05.2016 EP 1973993**

54 Título: **Precusores de catalizadores de molibdeno que son solubles en hidrocarburos, y métodos de prepararlos**

30 Prioridad:

06.01.2006 US 327085

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

21.09.2016

73 Titular/es:

**HEADWATERS HEAVY OIL, LLC (100.0%)
10701 South River Front Parkway, Suite 300
South Jordan, Utah 84095, US**

72 Inventor/es:

**WU, ZHIHUA;
ZHOU, ZHENHUA y
ZHOU, BING**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 583 485 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

Precusores de catalizadores de molibdeno que son solubles en hidrocarburos, y métodos de prepararlos

ANTECEDENTES DEL INVENTO**1. El campo del invento**

5 El presente invento se encuentra en el campo del mejoramiento de materias primas de alimentación de aceites pesados para dar unos materiales de calidad más alta, que hierven a más baja temperatura. Más particularmente, el invento se refiere a unos precusores de catalizadores que contienen unas sales de molibdeno que se pueden mezclar con unas materias primas de alimentación de aceites pesados para formar, *in situ*, un catalizador de hidrot ratamiento, y a un método para producir los precusores de catalizadores.

2. Tecnología relacionada

15 La demanda mundial de combustibles fósiles refinados está constantemente creciendo y eventualmente superará el suministro de un aceite crudo de alta calidad. Según vaya aumentando la escasez de un aceite crudo de alta calidad habrá una demanda creciente para encontrar maneras de explotar mejor las materias primas de alimentación de más baja calidad y extraer materiales valiosos como combustibles a partir de ellas.

20 Las materias primas de alimentación de más baja calidad están caracterizadas por incluir unas cantidades relativamente altas de hidrocarburos que tienen un punto de ebullición de 524 °C (975 °F) o más alto. Ellos contienen también unas concentraciones relativamente altas de azufre, nitrógeno y/o metales. Las fracciones de alto punto de ebullición tienen típicamente un alto porcentaje ponderal y/o una baja relación de hidrógeno / carbono, un ejemplo de las cuales es una clase de compuestos complejos a los que colectivamente se hace referencia como "asfaltenos". Los asfaltenos son difíciles de tratar y causan habitualmente el ensuciamiento de los catalizadores convencionales y del equipo de hidrot ratamiento.

25 Unos ejemplos de materias primas de alimentación de más baja calidad que contienen unas concentraciones relativamente altas de asfaltenos, azufre, nitrógeno y metales incluyen un crudo pesado y un betún de arenas petrolíferas así como un fondo de barril y el residuo que queda de un procedimiento de refinera convencional (colectivamente un "aceite pesado"). Los términos "fondo de barril" y "residuo" (o "resid") se refieren típicamente a unos fondos de torre atmosférica que tienen un punto de ebullición de por lo menos 343 °C (650 °F), o unos fondos de torre de vacío, que tienen un punto de ebullición de por lo menos 524°C (975 °F). Los términos "brea de "resid" y "residuo de vacío" se usan corrientemente para referirse a unas fracciones que tienen un punto de ebullición de 30 524 °C (975 °F) o mayor.

El hecho de convertir a un aceite pesado en productos finales útiles requiere un extenso tratamiento, que incluye reducir el punto de ebullición del aceite pesado, aumentar la relación de hidrógeno a carbono, y retirar impurezas tales como metales, azufre, nitrógeno y compuestos que forman carbono.

35 Cuando se usan con un aceite pesado, los procedimientos de hidro craqueo catalítico comerciales existentes resultan ensuciados o experimentan rápidamente una desactivación del catalizador. Las reacciones indeseables y el ensuciamiento que se implican en hidro craquear a un aceite pesado aumentan grandemente los costos de catalizador y de mantenimiento para tratar aceites pesados, haciendo que los actuales catalizadores sean inapropiados para hidrot ratar a un aceite pesado.

40 Una prometedora tecnología para hidrot ratar aceites pesados usa una sal de molibdeno soluble en hidrocarburos, que se descompone en el aceite pesado durante el hidrot ratamiento para formar, *in situ*, un catalizador de hidrot ratamiento, a saber sulfuro de molibdeno. Uno de dichos procedimientos se describe en la patente de los EE.UU. n° 5.578.197 otorgada a Cyr y colaboradores. Una vez que se ha formado *in situ*, el catalizador de sulfuro de molibdeno es altamente efectivo para craquear asfaltenos y otros hidrocarburos complicados, al mismo tiempo que se evitan el ensuciamiento y la coquificación.

Un importante problema con la comercialización de catalizadores de molibdeno solubles en aceites es el costo del catalizador. Unas mejoras incluso pequeñas en el rendimiento del catalizador pueden tener un importante beneficio para el costo del proceso de hidro craqueo, debido al aumento en el rendimiento de producción y/o al uso reducido del catalizador.

50 El rendimiento de los catalizadores de molibdeno solubles en aceites depende de manera importante de la concentración del metal en el aceite pesado y de lo bien que el precursor de catalizador se pueda dispersar en el aceite pesado. Unas mejoras que pueden aumentar el porcentaje de metal en el precursor de catalizador, al mismo

tiempo que se mantiene o mejora la solubilidad pueden mejorar la eficiencia del hecho de hidrocraquear aceites pesados usando unos compuestos de molibdeno solubles en aceites.

5 Eugeniusz Milchert en Kinetika I Kataliz (1990), 31(4), 989-95 divulga unos catalizadores de molibdeno para la epoxidación del cloruro de alilo mediante el hidropéroxido de terc.-butilo. De las/los 18 sales de Mo y compuestos complejos que se ensayaron en cuando a actividad catalítica en la síntesis de epiclorhidrina mediante la reacción del título, los resultados óptimos se obtuvieron con MoCl_5 , $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y $\text{Mo}[\text{CH}(\text{COMe})_2]_3$.

El documento de patente alemana DE 2 421 934 divulga un procedimiento para hidrogenar compuestos insaturados. El Ejemplo 14 divulga el trietil aluminio y el octoato de níquel. El Ejemplo 16 se refiere al uso ulterior de octoato estearato de molibdeno además de los materiales que se citan en el Ejemplo 14.

10 El documento DE 2 324 441 se refiere a unos procedimientos para la síntesis de catalizadores para la hidrogenación y divulga en el Ejemplo 17 un complejo de molibdeno y aluminio.

El documento de solicitud de patente japonesa JP 20003 193074 A se refiere a un método para reducir óxidos de nitrógeno en un gas residual de combustión y divulga el 2-etil-hexanoato de molibdeno con un contenido de molibdeno de 20 %.

15 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2005/0241991 A1 describe unos métodos y sistemas de hidrotratamiento con un lecho en ebullición y unos métodos para mejorar un sistema de lecho en ebullición existente. Este documento divulga un 2-etil-hexanoato de molibdeno que contiene 15 % en peso de molibdeno y en donde la relación molar de carboxilato a molibdeno es de 4 por 1.

20 El documento de solicitud de patente europea EP 0 559 399 A1 divulga un método de hidroconvertir catalíticamente una corriente de alimentación de hidrocarburos que contiene una cantidad sustancial de componentes que hierven por encima de 540°C para convertir a una porción sustancial de los mismos en unos componentes que hierven por debajo de 540°C . El método comprende la adición de un catalizador soluble en aceites, seleccionado entre naftenato de molibdeno, molibdeno hexacarbonilo y octoato de molibdeno.

25 El documento de patente de los EE.UU. US 3.362.972 se refiere a un procedimiento para la preparación de ciertas sales de molibdeno y vanadio y divulga un método de preparar una sal de Mo o V soluble en hidrocarburos por calentamiento de un compuesto de Mo, en el que Mo tiene una valencia de +6, o de un compuesto de V, en el que V tiene una valencia de +5, con un ácido carboxílico de 4 a 50 átomos de carbono y que tiene por lo menos 4 átomos de carbono por grupo carboxílico.

30 El artículo de Yu Huicheng y colaboradores, J. Cent. South Univ. Technol., (1998), 29(3), 289-291, "Synthesis of Molybdenum Caprylate and Study on Lubricating Property Thereof" [Síntesis de caprilato de molibdeno y estudio acerca de una propiedad lubricante del mismo] muestra que unos compuestos citados como carboxilatos de molibdeno pueden comprender óxidos de molibdeno.

35 El documento US 4.824.611 describe la preparación de sales de metales de transición de ácidos carboxílicos orgánicos, que son solubles en hidrocarburos. El procedimiento comprende la etapa de tratar un compuesto de un metal de transición con por lo menos un agente reductor inorgánico tal como unos bisulfitos metálicos y diversas fuentes de hidrazina.

SUMARIO DEL INVENTO

40 El presente invento se refiere a un precursor de catalizador de molibdeno que es convertible en un catalizador de sulfuro de molibdeno para su uso en hidrocraquear a un aceite pesado, que comprende:
una sal de molibdeno caracterizada por ser soluble en un aceite pesado, comprendiendo la sal de molibdeno una pluralidad de átomos de molibdeno catiónico, unidos con una pluralidad de aniones de carboxilato,
en donde el precursor de catalizador de molibdeno se forma haciendo reaccionar la pluralidad de átomos de molibdeno con moléculas de ácidos carboxílicos en una relación molar de átomos de molibdeno a moléculas de
45 ácidos carboxílicos de menos que 1:4 en la presencia de un agente reductor seleccionado entre hidrógeno gaseoso, metano, etano, olefinas y aldehídos, y en donde la reacción se lleva a cabo en unas condiciones que superan al punto de ebullición del agua, de manera tal que se retira agua según se va formando ella durante la reacción en forma de vapor de agua, de manera tal que por lo menos una porción de los átomos de molibdeno se unen con 3 aniones de carboxilato y tiene un estado de oxidación de 3+, y de manera tal que los átomos de molibdeno catiónico
50 en el precursor de catalizador de molibdeno tienen un estado medio de oxidación de menos que 4+.

Los aniones de carboxilato tienen preferiblemente entre 2 y 14 átomos de carbono.

Para obtener un precursor de catalizador con por lo menos una porción de los átomos de molibdeno en un estado de oxidación de 3+, el precursor de catalizador se prepara usando un agente reductor fuerte seleccionado entre hidrógeno gaseoso, metano, etano, olefinas y aldehídos.

5 El agente reductor reduce y estabiliza a los átomos de molibdeno durante la reacción entre el agente orgánico y los átomos de molibdeno. Se retira agua para hacer que el producto de reacción sea soluble en un aceite pesado.

10 El método del presente invento produce un precursor de catalizador con un estado medio de oxidación de menos que 4+. La especie de Mo^{3+} presente en los precursores de catalizadores aumenta la formación in situ del catalizador de MoS_2 . Los átomos de Mo^{3+} son menos estables que otras formas del molibdeno, tales como Mo^{4+} , Mo^{5+} y Mo^{6+} . Puesto que el Mo^{3+} es menos estable, él se descompone más fácilmente en un aceite pesado y forma los deseados catalíticos de sulfuro de molibdeno catalíticos. Aunque se cree que las precedentes teorías contribuyen, por lo menos en parte, al rendimiento mejorado de los catalizadores del presente invento, el invento no está limitado a estas teorías.

15 El uso de un agente reductor puede ser también ventajoso para impedir la formación de compuestos complejos indeseados entre el átomo de molibdeno y la especie oxidada del ácido carboxílico. La presencia del agente reductor inhibe a las moléculas del ácido carboxílico de oxidarse unas con otras y reduce rápidamente a los átomos de molibdeno. Reduciendo rápidamente a los átomos de molibdeno e inhibiendo la indeseada oxidación de las moléculas del ácido carboxílico, es menos probable que los precursores de catalizadores del presente invento formen compuestos complejos entre los átomos de molibdeno y la indeseada especie de ácido carboxílico oxidado, que puede disminuir el rendimiento del precursor de catalizador en el aceite pesado.

20 El hecho de reducir el estado de oxidación de los átomos de molibdeno a menos que 4+ también aumenta el porcentaje de molibdeno en el precursor de catalizador, en comparación con las existentes sales de molibdeno solubles en aceites, que típicamente tienen un estado de oxidación igual a o mayor que 4+. Los autores del invento han encontrado que el molibdeno unido con solamente tres aniones de carboxilato puede permanecer suficientemente soluble en un aceite pesado mientras que aumenta el porcentaje ponderal del molibdeno. El hecho de aumentar el porcentaje de molibdeno en el precursor de catalizador puede reducir significativamente el costo del precursor de catalizador.

25 Se cree que el agente reductor puede ser útil para reducir la cantidad de óxidos de molibdeno que quedan en el producto final y/o para reducir la cantidad de agua combinada con los átomos de molibdeno y/o con las sales de molibdeno. El hidrógeno puede ser particularmente eficaz para retirar óxidos de molibdeno y/o agua combinada con las sales de molibdeno. Se ha encontrado que los precursores de catalizadores producidos en presencia de hidrógeno y/o de agentes reductores orgánicos seleccionados entre metano, etano, olefinas y aldehídos, en las condiciones de reacción que aquí se describen, tienen una solubilidad y una dispersión en hidrocarburos particularmente buenas. Se cree que esta solubilidad aumentada con respecto a los existentes precursores de catalizadores es debida en parte a la eliminación de óxidos de molibdeno y a la retirada del agua combinada y/o de compuestos de molibdeno indeseados. Sin embargo, el invento no está limitado a estas particularidades del invento.

30 El presente invento también incluye unos métodos para producir los precursores de catalizadores de molibdeno. El método de producir un precursor de catalizador para hidrocrackear a un aceite pesado, comprende:
proporcionar una pluralidad de átomos de molibdeno;
proporcionar una pluralidad de moléculas de ácidos carboxílicos; y
40 hacer reaccionar la pluralidad de átomos de molibdeno con las moléculas de ácidos carboxílicos en una relación molar de átomos de molibdeno a moléculas de ácidos carboxílicos de menos que 1:4 en la presencia de un agente reductor seleccionado entre hidrógeno gaseoso, metano, etano, olefinas y aldehídos, y en donde la reacción se lleva a cabo en unas condiciones que superan al punto de ebullición del agua, de manera tal que se retira agua según se va formando durante la reacción en forma de vapor de agua para proporcionar una sal de molibdeno que comprende
45 átomos de molibdeno catiónico unidos con una pluralidad de las moléculas de ácidos carboxílicos en donde por lo menos una porción de los átomos de molibdeno se unen con 3 aniones de carboxilato y tienen un estado de oxidación de 3+, y de manera tal que los átomos de molibdeno catiónico en el precursor de catalizador de molibdeno tienen un estado medio de oxidación de menos que 4+. La reacción proporciona una sal de molibdeno en donde los átomos de molibdeno tienen un estado medio de oxidación de menos que 4+, preferiblemente de menos que
50 aproximadamente 3,8+ y de manera más preferible de menos que aproximadamente 3,5+.

El ácido carboxílico puede ser cualquier ácido carboxílico de C_2 a C_{14} que pueda reaccionar con molibdeno y formar un anión. Ejemplos de apropiados ácidos carboxílicos incluyen ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido 2-etil butanoico, ácido 2-metil pentanoico, ácido 2-etil hexanoico y otros similares.

55 La reacción se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura situada por encima de 100°C de tal manera que el agua existente en el producto de reacción se retira según se va formando el producto de reacción, preferiblemente a una temperatura mayor que 155°C .

El catalizador de hidrotratamiento se puede usar en diversas clases de reactores y de procedimientos de hidrocrackeo para mejorar a un aceite pesado. El catalizador de hidrotratamiento del presente invento puede tratar más efectivamente a unas moléculas de asfaltenos, reducir o eliminar la formación de precursores de coque y de sedimentos, reducir el ensuciamiento de los equipos y/o aumentar las tasas de conversión en comparación con los convencionales catalizadores de hidrotratamiento.

Estos y otros beneficios del presente invento resultaran evidentes más completamente a partir de la siguiente descripción y de las reivindicaciones adjuntas que se exponen aquí a continuación.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS PREFERIDAS DE REALIZACIÓN

I. INTRODUCCIÓN Y DEFINICIONES

El presente invento se refiere a unos precursores de catalizadores de molibdeno solubles en hidrocarburos, que pueden formar un catalizador de sulfuro de molibdeno para el hidrotratamiento en materias primas de alimentación de aceites pesados y a unos métodos para producir un precursor de catalizador. El precursor de catalizador incluye una pluralidad de átomos de molibdeno catiónico unidos con una pluralidad de aniones de carboxilato. En una forma de realización preferida, por lo menos una porción de los átomos de molibdeno están en el estado de oxidación 3+ para dar a la pluralidad de átomos de catalizador un estado medio de oxidación de menos de 4+, preferiblemente de menos que aproximadamente 3,8+, más preferiblemente de menos que aproximadamente 3,5+. Las sales de molibdeno solubles en aceites del presente invento se producen en la presencia de un agente reductor para obtener los átomos de molibdeno en el deseado estado de oxidación. El agente reductor es hidrógeno o un agente reductor orgánico seleccionado entre metano, etano, olefinas y aldehídos.

Los términos "catalizador coloidal" y "catalizador dispersado coloidalmente" se referirán a unas partículas de catalizador que tienen un tamaño de partículas que es de tamaño coloidal, p.ej. un diámetro de menos que 100 nm, preferiblemente un diámetro de menos que aproximadamente 10 nm, más preferiblemente un diámetro de menos que aproximadamente 5 nm y de manera sumamente preferible un diámetro de menos que aproximadamente 3 nm. El término "catalizador coloidal" incluye, pero no se limita a, unos compuestos catalizadores moleculares o dispersados molecularmente.

Los términos "catalizador molecular" y "catalizador dispersado molecularmente" se referirá a unos compuestos catalizadores que están esencialmente "disueltos" o disociados por completo con respecto de otros compuestos o moléculas de catalizadores en una materia prima de alimentación de hidrocarburos de aceites pesados, en una fracción líquida no volátil, en una fracción de fondos, en un "resid" o en otra materia prima de alimentación o en otro producto en el que se pueda encontrar el catalizador. Se referirá también a unas partículas de catalizador muy pequeñas que solamente contienen unas pocas moléculas de catalizador unidas conjuntamente (p.ej. 15 moléculas o menos).

El término "composición de materia prima de alimentación mezclada" se referirá a una materia prima de aceite pesado en la que se ha combinado y mezclado suficientemente una composición de precursor de catalizador soluble en aceite de manera tal que, después de una descomposición del precursor de catalizador y de la formación del catalizador, este catalizador comprenderá un catalizador coloidal o molecular dispersado dentro de la materia prima de alimentación.

El término "materia prima de alimentación de aceite pesado" se referirá a un crudo pesado, a un betún de arenas petrolíferas, a un fondo de barril y a un "resid" que ha quedado a lo largo de los procesos de refinación (p.ej. a unos fondos de viscorreductor), y a cualquier otro material de más baja calidad que contenga una cantidad sustancial de fracciones de hidrocarburos de alto punto de ebullición (p.ej. que hierven a o por encima de 343 °C (650 °F)), más particularmente a o por encima de alrededor de 524 °C (975 °F)), y/o que incluyen una cantidad importante de asfaltenos que pueden desactivar a un catalizador soportado sólido y/o causar o dar como resultado la formación de unos precursores de coque y un sedimento. Ejemplos de materias primas de alimentación de aceites pesados incluyen, pero no se limitan a, un aceite pesado de Lloydminster, un betún de Cold Lake, un betún de Athabasca, unos fondos de torre atmosférica, unos fondos de torre de vacío, un residuo (o "resid"), una brea de "resid", un residuo de vacío y unas fracciones líquidas no volátiles que quedan después de haber sometido al aceite crudo, al betún procedente de arenas bituminosas, al carbón licuado o a las materias primas de alimentación de alquitranes de carbón, a una destilación, una separación en caliente y a operaciones similares, y que contienen fracciones que hierven a más altas temperaturas y/o asfaltenos.

II. COMPONENTES USADOS PARA PRODUCIR LOS PRECURSORES DE CATALIZADOR

La producción de los precursores de catalizadores del presente invento implica típicamente hacer reaccionar a una pluralidad de átomos de molibdeno con una pluralidad de moléculas de ácidos carboxílicos en la presencia de un agente reductor. Si se necesita, la reacción puede ser llevada a cabo en el seno de un disolvente.

A. FÁtomos de metales de transición

El componente metálico primario de los precursores de catalizadores para aceites es el molibdeno. Los átomos de molibdeno se proporcionan en forma de un compuesto de molibdeno que es capaz de reaccionar con un agente orgánico (p.ej. un ácido carboxílico tal como el ácido 2-etil hexanoico) para formar una sal de molibdeno. Unos apropiados compuestos de molibdeno incluyen unos halogenuros de molibdeno tales como el hexafluoruro de molibdeno y el pentacloruro de molibdeno, los diversos óxidos de molibdeno tal como el dióxido, el trióxido y el sesquióxido de molibdeno, y similares; unos molibdatos de metales alcalinos y alcalino térreos tales como el molibdato de cesio, el molibdato de sodio, el molibdato de potasio, el molibdato de calcio y similares; y el molibdato de amonio o el ácido molibdico. En la forma preferida de realización de este invento, se usa el ácido molibdico.

Se pueden incluir también otros metales en los precursores de catalizadores del presente invento. Unos apropiados metales adicionales incluyen unos metales de transición distintos del molibdeno. El metal de transición puede ser incluido en la reacción con los agentes orgánicos y/o mezclado con las sales de molibdeno después de la producción. Un metal adicional preferido es el cobalto.

B. Moléculas de ácidos carboxílicos (moléculas de agentes orgánicos)

El agente orgánico consiste en uno o más compuestos orgánicos solubles en aceite, cada uno de los cuales tiene entre 2 y 14 átomos de carbono y un grupo funcional apropiado para reaccionar con un metal de transición con el fin de formar el anión de una sal de metal de transición soluble en aceite (p.ej. una sal de molibdeno). El agente orgánico es un ácido carboxílico. Unos apropiados ácidos carboxílicos incluyen ácidos alifáticos, ácidos alicíclicos, ácidos aromáticos y ácidos que contienen fósforo. Unos apropiados ácidos alifáticos incluyen ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácidos carboxílicos con cadenas laterales situadas en las posiciones α , β o γ (p.ej. el ácido 2-etil butanoico, el ácido 2-metil pentanoico, el ácido 2-etil hexanoico) y otros similares. Unos ácidos alicíclicos incluyen los ácidos ciclohexanoico, ciclododecanoico y similares. Un ácido aromático puede contener uno o dos anillos condensados y contener de 7 a 14 átomos de carbono donde el grupo carboxilo puede estar o no estar unido al anillo, tal como los ácidos benzoico, 1 ó 2 naftoico, o-, m-, p-toluico, fenil acético, 1 ó 2 naftaleno acético, fenil butírico y similares. Unos compuestos orgánicos que contienen fósforo incluyen el fosfato de 2-etil hexilo, y otros similares. Son preferidos unos ácidos alifáticos y es particularmente preferido el ácido 2-etil hexanoico por su solubilidad en un aceite pesado y su costo relativamente bajo.

Los expertos en la técnica reconocerán que las moléculas del agente orgánico pueden ser modificadas durante la reacción con los átomos de molibdeno. Por ejemplo, en la reacción de un ácido carboxílico con el molibdeno, las moléculas del agente orgánico pueden perder hidrógeno para convertirse en un anión de carboxilato.

En algunos casos, el agente orgánico puede funcionar como un disolvente para la reacción. Este se da típicamente el caso cuando el agente orgánico es un líquido en las condiciones de reacción (p.ej. el ácido 2-etil hexanoico). Sin embargo, si se necesita, se pueden usar otros disolventes. El disolvente adicional debería disolver al agente orgánico y a los átomos de molibdeno y no interferir con la reacción entre ellos. Unos disolventes apropiados incluyen un aceite de decantación, una cera de parafina líquida, benceno, tolueno, xileno, una nafta, un aceite mineral, alcoholes o espíritus minerales, combinaciones de ellos y similares.

C. Agentes reductores

El agente reductor es añadido a la mezcla de reacción con el fin de reducir a los átomos metálicos para formar más fácilmente las sales metálicas y/o para obtener sales metálicas con un porcentaje ponderal deseado de metal en el precursor de un catalizador. En una forma de realización preferida se usa un agente reductor fuerte con el fin de reducir y/o mantener, por lo menos a una porción de los átomos de molibdeno, en un estado de oxidación por debajo de 4+. El estado medio de oxidación de los átomos de molibdeno es preferiblemente de menos que aproximadamente 3,8+, más preferiblemente de menos que aproximadamente 3,5+.

El agente reductor puede reducir al molibdeno a un estado de oxidación 3+ en las condiciones de reacción que se describen seguidamente. El agente reductor es hidrógeno o un agente reductor orgánico seleccionado entre metano, etano, unas olefinas, tales como etileno y propileno, unos aldehídos tales como formaldehído, e hidrógeno. El hidrógeno gaseoso es un agente reductor particularmente preferido a causa de su efectividad y su costo.

La idoneidad del agente reductor depende con frecuencia de la temperatura a la que se lleva a cabo la reacción. A unas temperaturas más altas (p.ej. de 155 °C), los agentes reductores orgánicos tales como metano y formaldehído, tienen un potencial reductor apropiado. Sin embargo, a unas bajas temperaturas, puede ser ventajoso usar un agente reductor más fuerte tal como hidrógeno gaseoso.

III. MÉTODOS DE PRODUCIR PRECURSORES DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

El procedimiento para producir precursores de catalizadores de hidrotratamiento de acuerdo con el presente invento comprende la reacción directa de una pluralidad de átomos de molibdeno con una pluralidad de moléculas de ácidos carboxílicos para formar una sal de molibdeno soluble en hidrocarburos. La reacción se puede llevar a cabo con una relación molar de átomos de molibdeno a moléculas de ácidos carboxílicos de menos que 1:4, más preferiblemente de menos que aproximadamente 1:3,8 y de manera sumamente preferible de menos que 1:3,5.

La reacción de los átomos de molibdeno y de las moléculas de ácidos carboxílicos se lleva a cabo también en la presencia de un agente reductor. El agente reductor disminuye el estado de oxidación positivo de los átomos de molibdeno. Los átomos de molibdeno, que típicamente se proporcionan como un óxido de molibdeno, son reducidos preferiblemente de manera tal que no quede sustancialmente nada de óxido de molibdeno. Eliminando sustancialmente la totalidad de los óxidos de molibdeno, las sales de molibdeno solubles en hidrocarburos tienen una solubilidad mejorada en comparación con las sales de molibdeno solubles en hidrocarburos que están disponibles comercialmente.

En una forma de realización preferida, el agente reductor y las condiciones de reacción permiten que el molibdeno sea reducido a un estado de oxidación 3+. La reacción se lleva a cabo de una manera que consigue una sal de molibdeno soluble en hidrocarburos que tiene átomos de molibdeno con un estado medio de oxidación de menos que 4+. En una forma de realización, se consiguen unas sales de molibdeno con un estado medio de oxidación de menos que 4+, haciendo reaccionar el compuesto de molibdeno y las moléculas de ácidos carboxílicos en una relación molar de átomos de molibdeno a moléculas de ácidos carboxílicos de menos que 1:4, preferiblemente de menos que aproximadamente 1:3,8, y más preferiblemente de menos que aproximadamente 1:3,5. El agente reductor se incluye en la mezcla de reacción en una cantidad suficiente para reducir y mantener en un estado de oxidación +3 por lo menos a una porción de los átomos de molibdeno.

La combinación de una relación molar de moléculas de ácidos carboxílicos de menos que 1:4 y de un entorno reductor permite la formación de unos precursores de catalizadores que tienen átomos de molibdeno en un estado de oxidación de menos que 4+. En una forma de realización preferida, el agente reductor es hidrógeno gaseoso, que se hace pasar a través de o por la mezcla de reacción para producir el entorno reductor. Unos precursores de catalizadores que tienen átomos de molibdeno con un estado medio de oxidación de menos que 4+, preferiblemente de menos que aproximadamente 3,8+, más preferiblemente de menos que aproximadamente 3,5+, tienden a tener una solubilidad mejorada en un aceite pesado, lo que mejora la formación *in situ* del catalizador de sulfuro de molibdeno. Por añadidura, un catalizador con un estado de oxidación más bajo puede tener menos moléculas del agente orgánico por átomo de molibdeno, aumentando de esta manera la concentración de molibdeno y el costo de reducción.

La reacción se lleva a cabo preferiblemente a unas temperaturas elevadas. A unas temperaturas elevadas (p.ej. por encima de 100 °C), la solubilidad de los compuestos de molibdeno aumenta y se puede conseguir una reacción más completa con el agente orgánico. Sin embargo, la temperatura de reacción es mantenida preferiblemente por debajo de alrededor de 300 °C para impedir que se descompongan las sales de molibdeno. En una forma de realización preferida, la reacción se lleva a cabo a una temperatura de desde aproximadamente 100 °C hasta aproximadamente 350 °C, más preferiblemente entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 280 °C, y de manera sumamente preferible entre aproximadamente 150 °C y aproximadamente 260 °C. Se ha de entender que, entre otros factores, la temperatura y la duración de la reacción dependerán del compuesto de molibdeno particular y/o del ácido carboxílico particular que se usen. La reacción se lleva a cabo durante un período de tiempo suficiente para permitir que tenga lugar una reacción sustancial, que está típicamente entre aproximadamente 2 horas y aproximadamente 48 horas o más.

El hecho de mantener un entorno reductor durante la reacción puede ser particularmente ventajoso, puesto que él da lugar a que la reacción entre el molibdeno y el agente orgánico se realice más rápidamente. Además, la presencia del agente reductor reduce la oportunidad de que las moléculas del agente orgánico se oxiden entre sí, lo cual en caso contrario podría dar como resultado la formación de indeseados compuestos complejos de molibdeno. La presencia del agente reductor durante la reacción ayuda también a estabilizar a los átomos de molibdeno en el estado de oxidación 3+, que es un estado de oxidación que inherentemente es menos estable que otros estados de oxidación, tales como el 4+.

Se retira agua desde la mezcla de reacción para obtener un producto de reacción que es soluble en un aceite pesado y para asegurar que se desarrolle la reacción del molibdeno. El agua puede ser retirada usando cualquier técnica o combinación de técnicas. En una forma de realización preferida, la reacción se lleva a cabo en unas condiciones que superan al punto de ebullición del agua, de manera tal que el agua se retira según se va formando durante la reacción. Se deja que el agua escape desde el recipiente de reacción en forma de vapor de agua. Cuando el hidrógeno y/u otro gas se está poniendo en contacto con la mezcla de reacción, el agua puede escapar junto con el gas. Si se desea, el gas y el vapor de agua se pueden hacer pasar a través de un condensador para retirar el agua. Opcionalmente, el gas puede luego ser reciclado a través de la mezcla de reacción.

Se cree que el agente reductor puede ser útil para reducir la cantidad de agua combinada o convertida en un compuesto complejo con los átomos de molibdeno de la sal de molibdeno y/o para reducir la especie de óxido de molibdeno. Se ha encontrado que unos precursores de catalizadores producidos en la presencia de hidrógeno tienen una solubilidad y una dispersión en hidrocarburos particularmente buenas. Se cree que esta solubilidad aumentada por encima de los existentes precursores de catalizadores es debida en parte a la retirada de agua combinada y/o a las especies de óxido de molibdeno que no se retiran con facilidad por calentamiento. Se cree también que es ventajoso retirar óxidos de molibdeno y/o el agua combinada durante la reacción y/o a temperaturas elevadas y/o en un entorno reductor.

Si se necesita, se pueden emplear agentes de desecación químicos para retirar agua desde el producto de reacción, aunque esto no es usualmente necesario. Se puede usar cualquier conocida técnica de desecación. Por ejemplo, se puede retirar agua mediante el uso de agentes de unos agentes deshidratantes tales como el cloruro de calcio o un agente azeotrópico. Los expertos en la técnica están familiarizados con agentes deshidratantes y agentes azeotrópicos.

IV. COMPOSICIONES DE PRECURSORES DE CATALIZADORES QUE CONTIENEN MOLIBDENO

Los precursores de catalizadores solubles en aceites del presente invento comprenden una sal de molibdeno soluble en hidrocarburos. La sal de molibdeno incluye una pluralidad de átomos de molibdeno catiónico y una pluralidad de aniones de carboxilato, teniendo cada anión preferiblemente entre 2 y 14 átomos de carbono. En una forma de realización preferida, por lo menos una porción de los átomos de molibdeno están unidos con 3 aniones de carboxilato y tienen un estado de oxidación de 3+ de manera tal que la pluralidad de átomos de molibdeno tienen un estado medio de oxidación de menos que 4+, preferiblemente de menos que 3,8+, más preferiblemente de menos que 3,5+.

El porcentaje de molibdeno en la sal de molibdeno es dependiente directamente del número de aniones de carboxilato unidos con ella y del peso molecular de los aniones de carboxilato. Cuando aumentan el número y el peso del anión de carboxilato, disminuye el porcentaje ponderal de molibdeno. Como se ha mencionado más arriba, se desea un más alto tanto por ciento en peso de molibdeno, siempre que el precursor de catalizador sea soluble en hidrocarburos, tales como un aceite pesado. Los autores del presente invento han encontrado que el número de aniones de carboxilato del átomo de molibdeno puede ser reducido a 3 al mismo tiempo que se mantiene todavía una suficiente solubilidad en hidrocarburos tales como un aceite pesado.

El número reducido de aniones de carboxilato para por lo menos una porción de las sales de molibdeno del presente invento da como resultado un precursor de catalizador con un aumento en el porcentaje ponderal de molibdeno. Por ejemplo, cuando el anión de carboxilato es el 2-etil hexanoato, un precursor de catalizador que tiene átomos de molibdeno con una oxidación media entre 3 y 4, tendrá un porcentaje ponderal entre 19 % y 14 %. Por lo tanto, el porcentaje ponderal de molibdeno puede ser aumentado sin afectar desfavorablemente a la solubilidad reduciendo el estado de oxidación del molibdeno y consiguientemente el número de aniones de carboxilato que están unidos con él.

V. HIDROCARBUROS MEZCLADOS CON PRECURSORES DE CATALIZADORES Y CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO FORMADOS A PARTIR DE ELLOS

Los precursores de catalizadores del presente invento se pueden incluir en una materia prima de alimentación de aceite pesado para formar un precursor de catalizador mezclado. Los precursores de catalizadores son diseñados para permanecer estables en un hidrocarburo hasta llegar a una temperatura deseada. A una temperatura elevada, los precursores de catalizadores se descomponen y reaccionan con azufre en el aceite pesado para formar un catalizador de hidrotratamiento del tipo de sulfuro de molibdeno.

Los precursores de catalizadores solubles en aceites tienen preferiblemente una temperatura de descomposición en un intervalo de desde 100 °C (212 °F) hasta 350 °C (662 °F), más preferiblemente en un intervalo de desde 150 °C (302 °F) hasta 300 °C (572 °F), y de manera sumamente preferible en un intervalo de 175 °C (347 °F) hasta 250 °C (482 °F). Estas temperaturas de descomposición preferidas permiten que el precursor de catalizador sea mezclado a fondo en un hidrocarburo (p.ej. un aceite pesado) antes de que se realice la descomposición.

Las composiciones de precursores de catalizadores se pueden mezclar también con un diluyente para formar una mezcla que tenga una deseable concentración de una sal de molibdeno. Ejemplos de apropiados diluyentes hidrocarbonados incluyen, pero no se limitan a, un gasóleo de vacío (que típicamente tiene un intervalo de ebullición de 360-524 °C), un aceite de decantación (que típicamente tiene un intervalo de ebullición de 360-550 °C), y un gasóleo ligero (que típicamente tiene un intervalo de ebullición de 200-360 °C).

La relación ponderal de la composición de precursor de catalizador al diluyente de aceite hidrocarbonado está preferiblemente en un intervalo de 1:1.000 a 1:1, más preferiblemente en un intervalo de 1:100 a 1:1, y de manera sumamente preferible en un intervalo de 1:30 a 1:1 (p.ej. 1:20, 1:5 o 1:3).

- La composición de precursor de catalizador puede ser también ser mezclada previamente con un diluyente antes de mezclar el precursor con la materia prima de alimentación de aceite pesado. La composición del precursor de catalizador se mezcla ventajosamente con el diluyente hidrocarbonado a una temperatura, por debajo de la cual comienza a descomponerse una porción significativa de la composición del precursor de catalizador, preferiblemente a unas temperaturas en un intervalo de 25 °C a 250 °C, más preferiblemente en un intervalo de 50 °C a 200 °C, y de manera sumamente preferible a un intervalo de 75 °C a 150 °C, para formar la mezcla diluida de precursor. Se apreciará que la temperatura real a la que se forma la mezcla diluida de precursor depende típicamente de modo amplio de la temperatura de descomposición de la composición de precursor particular que se utiliza. La composición de precursor se mezcla preferiblemente con el diluyente de aceite hidrocarbonado durante un período de tiempo situado en un intervalo de 1/2 minuto a 20 minutos, más preferiblemente en un intervalo de 3/4 minutos a 10 minutos, y de manera sumamente preferible en un intervalo de 1 minuto a 3 minutos. El tiempo de mezclado real depende, por lo menos en parte, de la temperatura (que afecta a la viscosidad de los fluidos) y a la intensidad de mezclado. La intensidad de mezclado es dependiente, por lo menos en parte, del número de etapas de mezclado (p.ej. para un mezclador estático en línea).
- Mientras que está dentro del alcance del invento reunir directamente la composición de precursor de catalizador con la materia prima de alimentación de aceite pesado, se debe de tener cuidado en tales casos de mezclar los componentes durante un período de tiempo suficiente para mezclar a fondo la composición de precursor dentro de la materia prima de alimentación antes de que se haya realizado una descomposición sustancial de la composición de precursor. Por ejemplo, la patente de los EE.UU. 5.578.197, concedida a Cyr y colaboradores, describe un método según el cual el 2-etil hexanoato de molibdeno se mezclaba con un residuo bituminoso de torre de vacío durante 24 horas antes de que la mezcla resultante fuese calentada en un recipiente de reacción para formar el compuesto catalizador y efectuar un hidrocrackeo (véase la columna 10, líneas 4-43). Mientras que una mezclado durante 24 horas en un entorno de ensayo puede ser enteramente aceptable, tales largos períodos de tiempo de mezclado pueden hacer que ciertas operaciones industriales sean prohibitivamente caras.
- Se ha encontrado que el hecho de reunir previamente la composición de precursor con un diluyente hidrocarbonado antes de reunir la mezcla diluida de precursor con la materia prima de alimentación de aceite pesado ayuda en gran manera a mezclar a fondo e íntimamente la composición de precursor dentro de la materia prima de alimentación, particularmente en el período de tiempo relativamente corto que se requiere para que sean viables económicamente unas operaciones industriales a gran escala. El hecho de formar una mezcla diluida de precursor acorta el período de tiempo de mezclado global. (1), reduciendo o eliminando las diferencias en cuanto a la solubilidad entre la composición de precursor de catalizador más polar y la materia prima de alimentación de aceite pesado, (2) reduciendo o eliminando diferencias en la reología entre la composición de precursor de catalizador y la materia prima de alimentación de aceite pesado y/o (3) disolviendo las moléculas del precursor de catalizador para formar un soluto dentro de un diluyente de aceite hidrocarbonado que es dispersado mucho más fácilmente dentro de la materia prima de alimentación de aceite pesado. Es particularmente ventajoso formar en primer lugar una mezcla diluida de precursor en el caso de que la materia prima de alimentación de aceite pesado contenga agua (p.ej. agua condensada). En caso contrario, la mayor afinidad del agua para la composición de precursor de catalizador polar puede provocar una aglomeración localizada de la composición de precursor, dando como resultado una mala dispersión y una mala formación de partículas de catalizador con tamaño de micrómetros o mayores. El diluyente de aceite hidrocarbonado está de manera preferible sustancialmente libre de agua (es decir contiene menos de aproximadamente 0,5 % de agua) para impedir la formación de cantidades sustanciales de partículas de catalizador con un tamaño de micrómetros o mayores.
- La mezcla diluida de precursor es luego combinada con la materia prima de alimentación de aceite pesado y mezclada durante un período de tiempo suficiente y de una manera tal que se disperse la composición de precursor de catalizador a lo largo de la materia prima de alimentación con el fin de proporcionar una composición de materia prima de alimentación acondicionada en que la composición de precursor está mezclada a fondo dentro de la materia prima de alimentación de aceite pesado. Con el fin de obtener una suficiente mezclado de la composición de precursor de catalizador dentro de la materia prima de alimentación de aceite pesado de manera tal que se proporcione un catalizador coloidal o molecular al producirse la descomposición de la composición de precursor, la mezcla diluida de precursor y la materia prima de alimentación de aceite pesado se mezclan preferiblemente durante un período de tiempo situado en un intervalo de 1/2 minuto a 20 minutos, más preferiblemente en un intervalo de desde 1 minuto a 10 minutos y de manera sumamente preferible en un intervalo de 2 minutos a 5 minutos. El hecho de aumentar la vigorosidad y/o la energía de cizalladura del procedimiento de mezclado reduce generalmente el período de tiempo requerido para efectuar una mezclado a fondo.
- Ejemplos de un aparato de mezclado que se puede usar para efectuar una mezclado a fondo de la composición de precursor de catalizador y de la materia prima de alimentación de aceite pesado, incluyen, pero no se limitan a, una mezclado con alta cizalladura tal como una mezclado creada en un recipiente con un elemento propulsor o una hélice impulsora de turbina, unos mezcladores en línea estáticos múltiples o una o más bombas centrífugas de etapas múltiples. De acuerdo con una forma de realización, una mezclado continua en vez de discontinua se puede llevar a cabo usando unas bombas de alta energía que tienen múltiples cámaras, dentro de las cuales la composición de precursor de catalizador y la materia prima de alimentación de aceite pesado son batidas y

mezcladas como parte del proceso de bombeo propiamente dicho. El precedente aparato de mezcla se puede usar también para el proceso de mezcla previa más arriba debatido, en donde la composición de precursor de catalizador se mezcla con el diluyente de aceite hidrocarbonado para formar la mezcla de precursor de catalizador.

5 En el caso de unas materias primas de alimentación de aceite pesado que son sólidas o extremadamente viscosas a la temperatura ambiente, dichas materias primas de alimentación pueden ser calentadas ventajosamente con el fin de reblandecerlas y crear una materia prima de alimentación que tenga una viscosidad suficientemente baja para permitir una buena mezcla del precursor de catalizador soluble en aceite dentro de la composición de materia prima de alimentación. En general, el hecho de disminuir la viscosidad de la materia prima de alimentación de aceite pesado reducirá el período de tiempo requerido para efectuar una mezcla a fondo e íntima de la composición de precursor soluble en aceite dentro de la materia prima de alimentación. Sin embargo, la materia prima de alimentación no debería ser calentada a una temperatura por encima de la cual se realice una descomposición significativa de la composición de precursor de catalizador después de haber mezclado a fondo y por completo para formar la composición de materia prima de alimentación mezclada. El hecho de descomponer prematuramente la composición de precursor de catalizador da como resultado generalmente la formación de unas partículas de catalizador con un tamaño de micrómetros o mayor, en vez de un catalizador coloidal o molecular. La materia prima de alimentación de aceite pesado y la mezcla diluida de precursor se mezclan y acondicionan preferiblemente a una temperatura en un intervalo de 25 °C a 350 °C, más preferiblemente en un intervalo de 50 °C a 300 °C, y de manera sumamente preferible en un intervalo de 75 °C a 250 °C para proporcionar la materia prima de alimentación acondicionada.

20 Después de que la composición de precursor de catalizador ha sido bien mezclada a lo largo de la materia prima de alimentación de aceite pesado de manera tal que se proporcione la composición de materia prima de alimentación acondicionada, esta composición es luego calentada hasta por encima de la temperatura a la que se produce una descomposición significativa de la composición de catalizador, con el fin de liberar al metal del catalizador desde el mismo de manera tal que se forme el catalizador activo final. De acuerdo con una forma de realización, se cree que el metal procedente de la composición de precursor forma primeramente un óxido metálico, que luego reacciona con el azufre liberado a partir de la materia prima de alimentación de aceite pesado para proporcionar un compuesto de sulfuro metálico que es el catalizador activo final. En el caso de que la materia prima de alimentación de aceite pesado incluya azufre suficiente o en exceso, el catalizador activado final puede ser formado *in situ* calentando la materia prima de alimentación de aceite pesado a una temperatura suficiente como para liberar el azufre desde ella. 25 En algunos casos, el azufre puede ser liberado a la misma temperatura a la que se descompone la composición de precursor. En otros casos se puede requerir calentar adicionalmente a una temperatura más alta.

Si la composición de precursor de catalizador soluble en aceite se mezcla a fondo a lo largo de la materia prima de alimentación de aceite pesado, por lo menos una porción sustancial de los iones metálicos liberados será suficientemente protegida o resguardada con respecto de otros iones metálicos de manera tal que ellos puedan formar un catalizador dispersado molecularmente después de haber reaccionado con azufre para formar el compuesto de sulfuro metálico. En ciertas circunstancias, puede producirse una aglomeración minoritaria proporcionando unas partículas de catalizador con un tamaño coloidal. Sin embargo, se cree que el hecho de tener cuidado de mezclar a fondo la composición de precursor a lo largo de la materia prima de alimentación proporcionará unas moléculas de catalizador individuales en lugar de unas partículas coloidales. El hecho de reunir simplemente, mientras que se deja de mezclar suficientemente, la composición de precursor de catalizador con la materia prima de alimentación causa típicamente la formación de unos compuestos de sulfuros metálicos aglomerados grandes, que tienen un tamaño de micrómetros o mayor.

Con el fin de formar el catalizador de sulfuro metálico, la composición de materia prima de alimentación reunida se calienta preferiblemente a una temperatura dentro de un intervalo de 200 °C a 500 °C, más preferiblemente en un intervalo de 250 °C a 450 °C, y de manera sumamente preferible en un intervalo de 300 °C a 400 °C. De acuerdo con una forma de realización, la materia prima de alimentación acondicionada es calentada a una temperatura que es 100 °C menor que la temperatura de hidrocrqueo dentro del reactor de hidrocrqueo. De acuerdo con la forma de realización, el catalizador coloidal o molecular se forma durante el precalentamiento antes de que la materia prima de alimentación de aceite pesado sea introducida dentro del reactor de hidrocrqueo. De acuerdo con otra forma de realización, por lo menos una porción del catalizador coloidal o molecular se forma *in situ* dentro del reactor de hidrocrqueo propiamente dicho. Una vez que se ha formado, en algunos casos el catalizador coloidal o molecular se puede formar cuando la materia prima de alimentación de aceite pesado es calentada a una temperatura de hidrocrqueo antes o después de que la materia prima de alimentación de aceite pesado haya sido introducida en un reactor de hidrocrqueo. La concentración inicial del metal del catalizador en el catalizador coloidal o molecular está preferiblemente en un intervalo de 1 ppm a 500 ppm en peso de la materia prima de alimentación de aceite pesado, más preferiblemente en un intervalo de 5 ppm a 300 ppm, y de manera sumamente preferible en un intervalo de 10 ppm a 175 ppm. El catalizador puede resultar más concentrado cuando las fracciones volátiles son retiradas desde la fracción de "resid" no volátil.

60 Mientras que la naturaleza altamente polar del compuesto catalizador causa o permite que el catalizador coloidal o molecular se asocie con moléculas de asfaltenos, es la incompatibilidad general entre el compuesto catalítico

altamente polar y la materia prima de alimentación de aceite pesado hidrófoba la que necesita la antes mencionada mezclado íntima o a fondo de la composición de catalizador soluble en aceite o de la materia prima de alimentación de aceite pesado antes de la descomposición del precursor y de la formación del catalizador coloidal o molecular. Puesto que los compuestos catalizadores metálicos son altamente polares, ellos no pueden dispersados efectivamente dentro de una materia prima de alimentación de aceite pesado en forma coloidal o molecular si se añaden a ésta directamente o como parte de una solución acuosa o de una emulsión en aceite y agua, dichos métodos proporcionan inevitablemente unas partículas de catalizador con un tamaño de micrómetros o mayor.

VI. EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos proporcionan fórmulas ilustrativas para producir unos precursores de catalizadores de acuerdo con el presente invento. Los Ejemplos 1, 2, 3 y 4 proporcionan fórmulas para producir sales de molibdeno en hidrocarburos. En los Ejemplos 1, 2, 3 y 4, las sales de molibdeno fueron preparadas usando un condensador unido con un matraz. El material condensado se retiró abriendo una válvula. Los Ejemplos 5, 6, 7, 8 y 9 proporcionan ejemplos de precursores de catalizadores diluidos con un hidrocarburo y usados para hidrocrackear un aceite pesado.

La composición de aceite pesado usada en los Ejemplos 5, 6, 7, 8 y 9 es como sigue. Elemental (% en peso): carbono 81,61%, hidrógeno 9,86%, azufre 6,27%, nitrógeno 0,68%, oxígeno (calculado) 1,58%. La destilación del aceite (libre de materiales sólidos) (% en peso): IBP-975 °F 21,16%, 975 °F⁺ 78,84%.

Ejemplo 1

El Ejemplo 1 describe un método para producir un precursor de catalizador de molibdeno. 4,84 g de ácido molíbdico (de Aldrich, MoO₃ ≥ 85,0 %) y 12,47 g de ácido 2-etil hexanoico (de Aldrich, 99 %) se mezclaron conjuntamente en un matraz y luego se calentaron mientras que se agitaba y purgaba con 100 ml/min de N₂ hasta que la temperatura del vapor de arriba cerca del líquido fuese de aproximadamente 185 °C. La mezcla se mantuvo durante 1 hora a 185 °C y luego se purgó con 100 ml de una mezcla de 20 % de H₂ y 80 % de N₂ para reemplazar al N₂. Luego la mezcla se mantuvo durante 6 horas. El resultante precursor de catalizador de molibdeno tenía un contenido de molibdeno de 18 % en peso.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 describe un método para producir un precursor de catalizador de molibdeno. 4,84 g de ácido molíbdico (de Aldrich, MoO₃ ≥ 85,0 %) y 13,15 g de ácido heptanoico (de Aldrich, 96 %) se mezclaron conjuntamente en un matraz y luego se calentaron mientras que se agitaba y purgaba con 100 ml/min de N₂ hasta que la temperatura del vapor de arriba cerca del líquido fuese de aproximadamente 185 °C. La mezcla se mantuvo durante 1 hora a 185 °C y luego se purgó con 100 ml de una mezcla de 20 % de H₂ y 80 % de N₂ para reemplazar al N₂. Luego la mezcla se mantuvo durante 6 horas. El resultante precursor de catalizador de molibdeno tenía un contenido de molibdeno de 18 % en peso.

Ejemplo 3

El Ejemplo 3 describe un método para producir un precursor de catalizador de molibdeno. 30,0 g de ácido molíbdico (de Aldrich, MoO₃ ≥ 85,0 %) y 102,2 g de ácido 2-etil hexanoico (de Aldrich, 99 %) se mezclaron conjuntamente en un matraz y se calentaron a 200 °C durante 1 hora mientras que se agitaba y purgaba con 100 ml/min de N₂. Luego la mezcla se purgó con una mezcla de 20 % de H₂ y 80 % de N₂ y se mantuvo a la misma temperatura durante 12 horas. El resultante 2-etil hexanoato de molibdeno contenía 14,6 % en peso de Mo.

Ejemplo 4

El Ejemplo 4 describe un método para producir un precursor de catalizador de molibdeno. 18,7 gramos del 2-etil hexanoato de molibdeno preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 se mezclan con 28,5 gramos de fosfato de 2-etil hexilo. El resultante 2-etil hexanoato de molibdeno contenía 5,9 % en peso de Mo.

Ejemplo 5

El Ejemplo 5 describe el uso de un precursor de catalizador de molibdeno en un procedimiento de hidrocrackeo. Un precursor de catalizador diluido se preparó diluyendo el precursor de catalizador del Ejemplo 1 en un aceite de decantación para dar un peso total de 300,0 g. El aceite de decantación y el precursor de catalizador se calentaron a aproximadamente 80 °C y se agitaron. La mezcla se sacudió hasta que fuese homogénea. La muestra se mezcló luego con un aceite pesado en la relación ponderal de 2 g/181 g y se alimentó al Reactor A para hidrocrackear.

Ejemplo 6

El Ejemplo 6 describe el uso de un precursor de catalizador de molibdeno en un procedimiento de hidrocrackeo. Un precursor de catalizador diluido se preparó diluyendo el precursor de catalizador del Ejemplo 2 en un aceite de decantación para dar un peso total de 300,0 g. El aceite de decantación y el precursor de catalizador se calentaron a aproximadamente 80 °C y se agitaron. La mezcla se sacudió hasta que fuese homogénea. La muestra se mezcló luego con un aceite pesado en la relación ponderal de 2 g/181 y se alimentó al Reactor B para hidrocrackear.

Ejemplo 7

El Ejemplo 7 describe el uso de un precursor de catalizador de molibdeno en un procedimiento de hidrocrackeo. 18,7 g de 2-etil hexanoato de molibdeno preparado de acuerdo con el Ejemplo 3 se mezclaron con 281,3 g de un aceite de decantación para producir una suspensión espesa de catalizador con 9.150 ppm del catalizador. 2 g de la suspensión espesa de catalizador se mezclaron luego con 181 g de un aceite pesado para formar la alimentación final, y la mezcla se alimentó al Reactor A para el procedimiento de hidrocrackeo.

Ejemplo 8

El Ejemplo 8 describe el uso de un precursor de catalizador de molibdeno en un procedimiento de hidrocrackeo. Un precursor de catalizador diluido se preparó diluyendo el precursor de catalizador del Ejemplo 4 en un aceite de decantación para dar un peso total de 300,0 g. La mezcla se sacudió hasta que fuese homogénea. La muestra se mezcló luego con un aceite pesado en la relación ponderal de 2 g/181 g y se alimentó al Reactor B para hidrocrackear.

Ejemplo 9 (comparación)

El Ejemplo 9 describe el uso de un precursor de catalizador de molibdeno comercialmente disponible en un procedimiento de hidrocrackeo. 18,3 g del 2-etil hexanoato de molibdeno (con 15 % de Mo) de comparación se mezclaron con 281,7 g de un aceite de decantación para producir una suspensión espesa de catalizador con 9.150 ppm del catalizador. 2 g de la suspensión espesa de catalizador se mezclaron con 181 g de un aceite pesado para formar la alimentación final para hidrocrackear. El catalizador preparado de acuerdo con el Ejemplo 9 se alimentó dentro de los Reactores A y del Reactor B con finalidades de comparación.

Condiciones de los reactores y resultados

Las reacciones de hidrocrackeo para los Ejemplos 5 y 7 se llevaron a cabo en el Reactor A, mientras que las reacciones de hidrocrackeo para los Ejemplos 6 y 8 se llevaron a cabo en el Reactor B. Las condiciones de reacción en los Reactores A y B fueron idénticas a una temperatura de reacción de 824,5 °F, una presión de reacción de 2.200 psig, y una relación ponderal de H₂ a aceite de alimentación de 19 g/181 g. Las siguientes tablas recopilan los resultados de la reacción:

Tabla A: Resultados de la reacción en el Reactor A

Muestra de catalizador	Comparación	Ejemplo 5	Ejemplo 7
Conversión del proceso (% en peso)	81,3	84,5	84,1
Conversión de HI del proceso (% en peso)	76,6	81,4	84,2
Conversión de Asph del proceso (% en peso)	79,4	83,5	84,8
Rendimiento de gas de C ₁ -C ₃ (% en peso)	4,91	5,84	7,27
Fondos IP-375 °F sedimento (% en peso)	1,26	1,42	0,71

Tabla B: Resultados de la reacción en el Reactor A

Muestra de catalizador	Comparación	Ejemplo 6	Ejemplo 8
Conversión del proceso (% en peso)	80,5	83,5	82,8
Conversión de HI del proceso (% en peso)	76,9	80,7	77,8
Conversión de Asph del proceso (% en peso)	80,9	82,6	81,2
Rendimiento de gas de C ₁ -C ₃ (% en peso)	5,55	5,61	5,81
Fondos IP-375 °F sedimento (% en peso)	1,71	0,88	1,72

Como se puede observar a partir de los resultados, el catalizador para cada uno de los Ejemplos 5-8 mostró una conversión mejorada de los hidrocarburos en comparación con el precursor de catalizador de molibdeno comercialmente disponible.

El presente invento puede ser encarnado en otras formas específicas sin apartarse de su espíritu ni de sus características esenciales. Las formas de realización descritas han de ser consideradas en todos los aspectos solamente como ilustrativas y no restrictivas. El alcance del invento es indicado, por lo tanto, por las reivindicaciones anejas en lugar de por la descripción precedente. Todos los cambios que entren dentro del significado y de la gama de equivalentes de las reivindicaciones han de ser abarcados dentro de su alcance.

REIVINDICACIONES

1. Un precursor de catalizador de molibdeno que es convertible en un catalizador de sulfuro de molibdeno *in situ* para su uso en hidrocraquear a un aceite pesado, que comprende:
 5 una sal de molibdeno, caracterizada por ser soluble en un aceite pesado, comprendiendo la sal de molibdeno una pluralidad de átomos de molibdeno catiónico unidos con una pluralidad de aniones de carboxilato, en donde el precursor de catalizador de molibdeno se forma haciendo reaccionar la pluralidad de átomos de molibdeno con moléculas de ácidos carboxílicos en una relación molar de átomos de molibdeno a las moléculas de ácidos carboxílicos de menos que 1:4 en la presencia de un agente reductor seleccionado entre hidrógeno gaseoso, metano, etano, olefinas y aldehídos, y en donde la reacción se lleva a cabo en unas condiciones que superan al
 10 punto de ebullición del agua, de manera tal que el agua se retira según se va formando durante la reacción en forma de vapor de agua de manera tal que por lo menos una porción de los átomos de molibdeno se unen con 3 aniones de carboxilato y tienen un estado de oxidación de 3+, y de manera tal que los átomos de molibdeno catiónico en el precursor de catalizador de molibdeno tienen un estado medio de oxidación de menos que 4+.
2. Un precursor de catalizador de molibdeno como en la reivindicación 1, en donde la pluralidad de aniones de carboxilato comprenden unos aniones que tienen entre 2 y 14 átomos de carbono.
 15
3. Un precursor de catalizador de molibdeno como en la reivindicación 1 ó 2, en donde los aniones de carboxilato se seleccionan entre el conjunto que se compone de ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido 2-etil butanoico, ácido 2-metil pentanoico, ácido 2-etil hexanoico y combinaciones de los mismos.
- 20 4. Un precursor de catalizador de molibdeno como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el estado medio de oxidación de los átomos de molibdeno en el precursor de catalizador de molibdeno es de menos que 3,8+, preferiblemente de menos que 3,5+.
5. Un precursor de catalizador de molibdeno como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el porcentaje ponderal de molibdeno en el precursor de catalizador de molibdeno es mayor que 15,5 %, preferiblemente mayor que 17 %.
 25
6. Un precursor de catalizador que comprende el precursor de catalizador de molibdeno como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-5 y una o más sales metálicas adicionales que comprenden un metal de transición distinto del molibdeno.
- 30 7. Un precursor de catalizador diluido que comprende el precursor de catalizador como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y un diluyente de aceite hidrocarbonado mezclado con éste.
8. Una materia prima de alimentación de aceite pesado mezclada que comprende el precursor de catalizador como en una cualquiera de las reivindicaciones 1-6 o el precursor de catalizador diluido de la reivindicación 7 mezclado con una materia prima de alimentación de aceite pesado.
- 35 9. Un método de preparar un precursor de catalizador de molibdeno para hidrocraquear a un aceite pesado, que comprende:
 proporcionar una pluralidad de átomos de molibdeno;
 proporcionar una pluralidad de moléculas de ácidos carboxílicos; y
 hacer reaccionar la pluralidad de átomos de molibdeno con las moléculas de ácidos carboxílicos en una relación molar de átomos de molibdeno a las moléculas de ácidos carboxílicos de menos que 1:4 en la presencia de un
 40 agente reductor seleccionado entre hidrógeno gaseoso, metano, etano, olefinas y aldehídos y en donde la reacción se lleva a cabo en unas condiciones que superan al punto de ebullición del agua de manera tal que el agua se retira según se va formando durante la reacción en forma de vapor de agua para proporcionar una sal de molibdeno que comprende átomos de molibdeno catiónico unidos con una pluralidad de las moléculas de ácidos carboxílicos en donde por lo menos una porción de los átomos de molibdeno se unen con 3 aniones de carboxilato y tienen un
 45 estado de oxidación de 3+, y de manera tal que los átomos de molibdeno catiónico en el precursor de catalizador de molibdeno tienen un estado medio de oxidación de menos que 4+.
10. Un método como en la reivindicación 9, en donde el agente reductor comprende hidrógeno gaseoso.
11. Un método como en las reivindicaciones 9 ó 10, en donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura por encima de 100 °C de manera tal que el agua en el producto de reacción se retira según se va formando el producto
 50 de reacción, preferiblemente a una temperatura mayor que 155 °C.
12. Un método como en una cualquiera de las reivindicaciones 9-11, en donde la mezcla de reacción se purga con un gas inerte antes de reducirla con el agente reductor.

13. Un método como en una cualquiera de las reivindicaciones 9-12, en donde el estado medio de oxidación de los átomos de molibdeno catiónico es de menos que 3,8+, preferiblemente de menos que 3,5+.

5 14. Un método como en una cualquiera de las reivindicaciones 9-13, en donde las moléculas de ácidos carboxílicos se seleccionan entre el conjunto que se compone de ácido butanoico, ácido pentanoico, ácido hexanoico, ácido heptanoico, ácido octanoico, ácido decanoico, ácido 2-etil butanoico, ácido 2-metil pentanoico, ácido 2-etil hexanoico, y combinaciones de los mismos.