

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 753**

51 Int. Cl.:

B01J 23/85 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

C10G 49/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2008 PCT/US2008/085536**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2009 WO09073785**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2008 E 08858050 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2222400**

54 Título: **Composición de catalizador bruto que comprende partículas de óxido de metal brutas y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:
04.12.2007 US 5248

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.11.2016

73 Titular/es:
**ALBEMARLE NETHERLANDS BV (100.0%)
BARCHMAN WUYTIERSLAAN 10
3818 LH AMERSFOORT, NL**

72 Inventor/es:
**EIJSBOUTS-SPICKOVA, SONA;
LELIVELD, ROBERTUS, GERARDUS;
LEBENS, PAUL JOSEPH, MARIA;
PLANTENGA, FRANS, LODEWIJK;
OOGJEN, BOB, GERARDUS;
TROMP, HENK, JAN;
SOLED, STUART, LEON y
MISEO, SABATO**

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 589 753 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

Composición de catalizador bruto que comprende partículas de óxido de metal brutas y su procedimiento de preparación

Antecedentes técnicos de la invención

- 5 La invención se refiere a una composición de catalizador bruto, en particular a una Composición de catalizador bruto de hidroprocesamiento y a un procedimiento para su preparación, en la que la composición de catalizador bruto comprende partículas de óxido de metal brutas que tienen al menos un metal no noble del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y nanopartículas dispersables.

Descripción de la técnica anterior

- 10 El hidroprocesamiento de materias primas de hidrocarburos abarca generalmente todos los procedimientos en los que se hace reaccionar una materia prima de hidrocarburo con hidrógeno en presencia de un catalizador y en condiciones de hidroprocesamiento, típicamente, a temperatura elevada y presión elevada. El término hidroprocesamiento incluye, pero no se limita a, procedimientos tales como hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesmetalización, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesparafinado, hidrocrackeo e hidrocrackeo suave.

En general, los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales están formados por un vehículo (o soporte) con un componente metálico del grupo VIB y un componente de metal no noble del grupo VIII depositados sobre el mismo. Tales catalizadores se pueden preparar por impregnación de un vehículo con soluciones acuosas de compuestos de los metales deseados, seguido de uno o más etapas de secado y/o calcinación.

- 20 Las técnicas alternativas para la preparación de los catalizadores "en soporte" se describen en la patente de Estados Unidos n.º 4.113.605, en la que, entre otros, el carbonato de níquel se hace reaccionar con MoO_3 para formar molibdato de níquel cristalino, que posteriormente se mezcla y se extruye con alúmina, y en la patente alemana n.º DE 3029266, en la que el carbonato de níquel se mezcla con WO_3 y la composición resultante se mezcla con alúmina impregnada con compuestos tales como nitrato de níquel y tungstato de amonio.

- 25 Recientemente se ha dirigido una gran cantidad de atención a la provisión de catalizadores, que se pueden aplicar sin un vehículo, generalmente conocido como catalizadores brutos. El documento WO 99/03578 describe un procedimiento para la preparación de composiciones de catalizadores para hidroprocesamiento que comprenden partículas de óxido metálico brutas que tienen un metal no noble del grupo VIII y dos metales del grupo VIB mediante reacción y coprecipitación de níquel, molibdeno, tungsteno y compuestos en ausencia de sulfuros.

- 30 El documento WO 00/41810 describe un procedimiento para la preparación de un catalizador de hidroprocesamiento que comprende partículas de óxido metálico brutas, en las que uno o más metales no nobles del grupo VIII y dos o más metales del grupo VIB se hacen reaccionar en un líquido prótico, en el que los compuestos metálicos están, al menos parcialmente, en estado de soluto (es decir, disueltos) durante la reacción. La técnica anterior divulga también la producción del catalizador de hidroprocesamiento en una forma conveniente para su uso en un procedimiento de hidroprocesamiento mediante conformado, por ejemplo por extrusión, y mediante composición de las partículas de óxido metálico brutas obtenidas con pequeñas cantidades de otros materiales, por ejemplo material aglutinante, para facilitar el conformado y para proporcionar resistencia mecánica a un catalizador conformado.

- 35 El documento US2002/0010088 divulga una composición de catalizador de metal mixto y un procedimiento para preparar la composición de catalizador de metal mixto que comprende combinar y hacer reaccionar al menos un componente de metal no noble del grupo VIII con al menos dos componentes metálicos del grupo VIB en presencia de un líquido prótico, en el que todos los componentes metálicos están, al menos parcialmente, en estado sólido y en el que la mediana del diámetro de partícula de los componentes metálicos que están al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención es al menos $0,5 \mu\text{m}$, más preferentemente al menos $1 \mu\text{m}$ y lo más preferentemente al menos $2 \mu\text{m}$.

- 45 Aunque las composiciones de catalizador bruto descritas en la técnica anterior tienen una excelente actividad de hidroprocesamiento, en la técnica existe una necesidad continua de desarrollar nuevas composiciones de catalizador bruto con actividad de hidroprocesamiento todavía más mejorada, en particular, en hidrodesulfuración (HDS), así como hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrogenación de determinadas materias primas de hidrocarburos objetivo concretos, tales como gasóleo y gasóleo de vacío (VGO).

- 50 Por ejemplo, el documento WO 00/41810 describe catalizadores brutos que tienen de partículas de óxido metálico brutas que comprenden al menos un metal del grupo VIII y al menos 2 metales del grupo VIB con relaciones variables entre los metales del grupo VIII y los del grupo VIB. Los ejemplos describen que se obtiene actividad de hidrodesulfuración (HDS) creciente con relaciones molares entre el metal del grupo VIII y los metales del grupo VIB crecientes. El presente documento indica, en particular, que, para los catalizadores de metales brutos que tienen un metal del grupo VIII y un metal del grupo VIB, es muy difícil obtener un catalizador adecuadamente activo a la relación molar entre el metal del grupo VIII y el metal del grupo VIB por debajo de 1,25. Adicionalmente, a relaciones

molares de los metales por debajo de aproximadamente 1,1 a 1, se obtiene una estructura cristalina completamente diferente que no estaba activa en absoluto. Desde un punto de vista teórico, se cree que tales grandes cantidades del metal del grupo VIII, aunque ventajosas o incluso necesarias en el procedimiento de la preparación del catalizador, pueden no ser necesarias, o no totalmente necesarias, en el catalizador bruto sulfurado activo empleado en el hidrot ratamiento de una materia prima de hidrocarburo. Aunque las relaciones molares entre los metales del grupo VIII y del grupo VIB altas parecen ser útiles durante la síntesis del catalizador, cantidades excesivas de los metales del grupo VIII parecen añadir solo un peso innecesario y reducen la actividad por unidad de peso de la composición de catalizador bruto una vez que las partículas de óxido metálico brutas se desulfuran. Por lo tanto, existe el deseo de encontrar un catalizador de actividad más alta, en particular, para catalizadores brutos que comprenden al menos un metal del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB que pueden producirse con relaciones molares entre el metal del grupo VIII y el del grupo VIB bajas.

Sumario de la invención

De acuerdo con lo anterior, se proporciona una composición de catalizador bruto que comprende partículas de óxido de metal brutas que tiene (i) nanopartículas dispersables que tienen una dimensión de menos de aproximadamente 1 µm después de su dispersión en un líquido, (ii) al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y (iii) al menos un compuesto de metal del grupo VIB; así como un procedimiento para la preparación de tales partículas de óxido metálico brutas que comprende las etapas de combinar en una mezcla de reacción (i) nanopartículas dispersables que tienen una dimensión de menos de aproximadamente 1 µm después de su dispersión en un líquido, (ii) al menos compuesto de metal no noble del grupo VIII, (iii) al menos un compuesto de metal del grupo VIB, y (iv) un líquido prótico; y hacer reaccionar el al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y el al menos un compuesto de metal del grupo VIB.

El procedimiento comprende, preferentemente: (a) preparar una primera suspensión de al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII en un líquido prótico; (b) preparar una segunda suspensión de al menos un compuesto de metal del grupo VIB en un líquido prótico (c) añadir la primera y la segunda suspensión juntas, en las que al menos una de la primera o la segunda suspensión comprende nanopartículas dispersables que tienen una dimensión de menos de aproximadamente 1 µm después de su dispersión en un líquido. Más preferentemente, al menos una parte de las nanopartículas está incluida en la primera suspensión del compuesto de metal no noble del grupo VIII. Lo más preferentemente, al menos una parte de las nanopartículas está incluida en una primera suspensión que comprende al menos uno de carbonato de níquel, hidroxicarbonato de níquel, carbonato de cobalto y e hidroxicarbonato de cobalto.

En una realización, el compuesto de metal del grupo VIB u VIII se prepara mediante precipitación en presencia de nanopartículas. Preferentemente, el (hidroxi)carbonato de níquel y el (hidroxi)carbonato de cobalto se preparan mediante precipitación en presencia de nanopartículas, preferentemente de mineral de arcilla sintética.

Este procedimiento también se puede utilizar para elaborar partículas de óxido de metal brutas que comprenden al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y al menos dos compuestos de metal del grupo VIB.

En otra realización del procedimiento de acuerdo con la invención, la mezcla de reacción comprende además un compuesto de metal del grupo V, preferentemente un compuesto de niobio. Se ha descubierto que el metal del grupo V estimula, incluso cuando está presente en cantidades relativamente bajas, la formación de un catalizador activo, especialmente en intervalos críticos de la composición, por ejemplo una relación molar entre los metales de grupo VIII y el grupo VIB. La expresión "catalizador activo" significa un catalizador que tiene una alta actividad de HDS y/o HDN.

La presente invención también se refiere a una composición de catalizador bruto que comprende partículas de catalizador de óxido de metal bruto que comprenden al menos un metal no noble del grupo VIII, al menos un metal del grupo VIB y nanopartículas dispersables que tienen una dimensión de menos de aproximadamente 1 µm después de su dispersión en un líquido, que pueden obtenerse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención. Además, de acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona una composición de catalizador bruto que comprende partículas de catalizador de óxido de metal brutas que comprenden al menos un metal no noble del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB, representando dichos metales del grupo VIII y el grupo VIB de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 99,5 % en peso, calculado en forma de óxidos, del peso total de la composición de catalizador bruto, estando los metales presentes en la composición de catalizador bruto en su estado de óxido y/o su estado sulfhídrico, y de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso (basado en el peso total de las partículas de catalizador de óxido de metal brutas) de las nanopartículas. La invención además se refiere a un catalizador bruto sulfurado obtenible por sulfuración de la composición de catalizador bruto descrita anteriormente que comprende partículas de catalizador de óxido metálico brutas.

Dentro de la composición de catalizador bruto se prefiere que las partículas de catalizador de óxido metálico brutas comprenden preferentemente: i) de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 99,5 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 70 % en peso a aproximadamente 99 % en peso, y lo más preferentemente de aproximadamente 85 % en peso a aproximadamente 95 % en peso de dichos metales no nobles del grupo VIII y los metales del grupo VIB, calculado como óxidos en base al peso total de la composición de catalizador bruto,

estando los metales presentes en sus estados óxidos y/o sulfhídricos; y, ii) de aproximadamente 0,5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 10 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 5 % en peso e incluso más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 4 % en peso (en base al peso total de las partículas de catalizador de óxido metálico brutas) de nanopartículas. Teniendo en cuenta que las partículas siempre tienen una distribución de tamaño de partícula, se prefiere que al menos aproximadamente 50 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 70 % en peso de la cantidad total de las nanopartículas añadidas tiene una dimensión lateral de menos de aproximadamente 1 μm .

De acuerdo con otro aspecto de la invención, se proporciona un procedimiento para el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo en el que la materia prima se pone en contacto en condiciones de hidroprocesamiento con la composición de catalizador bruto mencionado anteriormente. La composición de catalizador bruto de acuerdo con la presente invención se puede utilizar en prácticamente todos los procedimientos de hidroprocesamiento para tratar una pluralidad de materias primas en condiciones de reacción de amplio alcance, incluyendo, pero sin limitaciones, el pretratamiento de una materia prima antes del hidrocraqueo. Generalmente, estas condiciones de reacción comprenden una temperatura en el intervalo de aproximadamente 200 ° a aproximadamente 450 °C, presiones de hidrógeno en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 30 MPa, velocidades espaciales horarias del líquido (VEHL) en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 h^{-1} y relaciones H_2 /petróleo en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2000 Nl/l . Sin embargo, se prefiere emplear el catalizador de la presente invención en el hidroprocesamiento de, y más particularmente, la hidrosulfuración (HDS), la hidrodensificación (HDN) y la hidrodensificación aromática (HDA) de materias primas que comprenden un gasóleo o un gasóleo de vacío en condiciones que comprenden al menos velocidades espaciales horarias del líquido (VSHL) en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 h^{-1} y relaciones H_2 /petróleo en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 2000 Nl/l . Se ha descubierto que la composición de catalizador bruto que muestran actividad de hidrosulfuración mejorada en las condiciones en las que la materia prima tiene un nivel de nitrógeno bajo, en particular en el VGO. Una realización preferida de la invención es como un catalizador para el pretratamiento de una materia prima antes del hidrocraqueo.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un patrón de difracción de rayos X de una composición de catalizador bruto de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 muestra una comparación entre el patrón de difracción de rayos X de una composición de catalizador bruto de acuerdo con la presente invención y una composición comparativa.

Descripción detallada de la invención

Se ha encontrado que una composición de catalizador bruto que comprende partículas de metal brutas preparadas combinando y haciendo reaccionar, en presencia de nanopartículas dispersables que tienen una dimensión de menos de 1 μm en su estado disperso, por lo menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII con al menos un compuesto de metal del grupo VIB en una mezcla de reacción con un líquido práctico tienen muchas ventajas sobre los catalizadores correspondientes que comprenden partículas de metal brutas preparadas sin las nanopartículas. Por ejemplo, se encontró que los catalizadores de metales brutos preparados con nanopartículas que tienen una dimensión de menos de 1 μm en su estado disperso proporcionan catalizadores que tienen una actividad de hidroprocesamiento significativamente más alta que el mismo catalizador preparado sin tales nanopartículas en la mezcla de reacción. Además, la estructura de partícula bruta de óxido metálico altamente activa deseada se forma en un tiempo significativamente más corto que en la ausencia de las nanopartículas, incluso a relaciones molares de los metales del grupo VIII y el grupo VIB bajas.

Las diversas realizaciones relativas a estos hallazgos se describen a continuación con más detalle.

COMPUESTOS Y MATERIALES

Nanopartículas

Dado que las partículas de óxido/sulfuro de metal mixtas formadas durante el procedimiento de preparación del catalizador también pueden ser nanopartículas, el término nanopartículas tal como se utiliza en el presente documento no se refiere a nanopartículas de óxidos metálicos que se pueden formar durante el procedimiento de síntesis del catalizador, sino a otras nanopartículas añadidas deliberadamente a la mezcla de reacción utilizada para sintetizar las partículas de óxido de metal mixtas. En una realización preferida, las nanopartículas son nanopartículas de mineral de arcilla, preferentemente nanopartículas de mineral de arcilla sintética, que tienen una dimensión de menos de aproximadamente 1 μm . Más preferentemente, las nanopartículas tienen una dimensión mayor, en un espacio de tres coordenadas, de menos de aproximadamente 1 μm , preferentemente menor que 500 nm, más preferentemente menor que 250 nm, y aún más preferentemente menor que 100 nm. Las nanopartículas tienen, preferentemente, una dimensión menor, en un espacio de tres coordenadas, de menos de 25 nm, preferentemente menor que 10 nm, incluso más preferentemente menor que 5 nm, y aún más preferentemente menor que 1 nm. Las dimensiones de una nanopartícula pueden determinarse mediante MET, procedimientos de dispersión de luz o

procedimientos equivalentes conocidos en la técnica, como se describe a continuación en el presente documento. Convenientemente, al menos el 50 % en peso, tal como al menos el 70 % en peso de las nanopartículas tienen una dimensión mayor de menos de aproximadamente 1 μm .

5 Además de las definiciones descritas anteriormente, el término "nanopartículas" como se usa en el presente documento abarca partículas de cualquier forma que tienen las dimensiones apropiadas y, como tales, incluyen nanopartículas esféricas, poliédricas, nanofibras y en forma de disco.

10 Preferentemente, las nanopartículas usadas en la presente invención son minerales de arcilla, más preferentemente, minerales de arcilla sintética, que pueden proporcionar nanopartículas en forma de disco cuando se dispersan en el líquido prótico de la invención y que, por lo tanto, presentan una superficie plana o casi plana durante la reacción de la compuestos metálicos que forman las partículas de óxido metálico brutas. Más preferentemente, son deseables los minerales de arcilla, que pueden proporcionar partículas en forma de disco que tienen un área superficial mayor que aproximadamente 250 m^2/g , más preferentemente mayor que aproximadamente 350 m^2/g . Tales minerales de arcilla incluyen arcillas de tipo 2:1 y ácidos silícicos estratificados naturales y sintéticos. Las nanopartículas son, preferentemente, un mineral de arcilla seleccionado del grupo que consiste en arcillas sintéticas de la familia de esmectita, ácidos silícicos estratificados, caolinita, laponita, haloisita y mezclas de los mismos.

15 Las arcillas de tipos 2:1 adecuadas para su inclusión en la presente invención, tal como fluorohectorita, laponita y fluoromicas, incluyen las de la familia de la esmectita con la estructura cristalina que consiste en láminas gruesas de nanómetros de octaedros de aluminio (Al) intercaladas entre dos láminas de tetraedro de silicio (Si). Estas capas de tres láminas se apilan con una brecha de van der Waals entre las capas. La sustitución isomórfica de Al con magnesio (Mg), hierro (Fe) o litio (Li) de las láminas de octaedros y/o de Si con Al en las láminas de tetraedro da a cada capa de tres láminas una carga total negativa que está compensada por cationes metálicos intercambiables en el espacio entre capas, tales como sodio (Na), calcio (Ca), Mg, Fe y Li.

20 Los ácidos silícicos estratificados sintéticos adecuados para su inclusión en la presente invención, tal como kanemita, makatita, octasilicato, magadita y kenyaíta, son arcillas que consisten principalmente en láminas de tetraedro de silicio con diferentes espesores de la capa. Exhiben una química intercalación similar a las esmectitas mencionadas anteriormente; adicionalmente, ya que poseen propiedades estructurales y de pureza alta que son complementarias a estas arcillas de esmectita, esto facilita su uso en combinación con dichas esmectitas.

25 La química intercalación tanto de las arcillas esmectitas sintéticas como de los ácidos silícicos estratificados sintéticos permite su modificación química para ser compatible con los compuestos metálicos adicionales de la composición de catalizador bruto.

30 Las arcillas de tipo 2:1 y ácidos silícicos estratificados están típicamente disponibles comercialmente en forma de polvos. Estos minerales en polvo y otras arcillas son exfoliadas, preferentemente, y/o deslaminadas en nanopartículas en forma de disco antes de su uso en el procedimiento de acuerdo con la invención. Preferentemente, esto se lleva a cabo mediante la dispersión de los polvos en un líquido, preferentemente agua, durante un período suficientemente largo de tiempo para exfoliar y/o la deslaminar en nanopartículas en forma de disco. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que la formación de nanopartículas en forma de disco a partir de tales polvos se produce mediante el siguiente procedimiento: i) una humectación de los polvos para formar pilas de partículas agregadas, siendo cada pila análoga a una columna de monedas siendo cada moneda es una capa de la estructura de la arcilla; ii) dispersión de dichas pilas agregadas en pilas de partículas individuales ("partículas secundarias"); iii) hidratación de los iones de sodio intercalados dentro de las pilas; y iv) separación en partículas individuales ("partículas primarias").

35 Cabe señalar que tanto las pilas no agregadas individuales (partículas secundarias) como las partículas primarias pueden ser nanopartículas dentro del significado de la presente invención. Las partículas primarias de estos minerales de arcilla en forma de disco se caracterizan generalmente por un espesor comprendido entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5 nm, una dimensión lateral de menos de aproximadamente 100 nm, una relación de aspecto de aproximadamente 100 a aproximadamente 1.500 y áreas de superficie mayores de aproximadamente 250 m^2/gramo . Sin embargo, es deseable en la presente invención el uso de arcillas que se pueden proporcionar como, o deslaminar/exfoliar en, partículas primarias y secundarias que se caracterizan por un área superficial que varía de aproximadamente 350 a aproximadamente 1000 m^2/g , y en la que las partículas primarias (constituyentes) tienen un espesor de aproximadamente 1 nm, y una dimensión lateral de menos de aproximadamente 100 nm.

40 Como tal, se prefiere en la presente invención que las nanopartículas comprendan una arcilla sintética de la familia de la esmectita. Más preferentemente, las nanopartículas comprenden más de aproximadamente 70 % en peso, preferentemente más de aproximadamente 90 % en peso, en base al peso total de las nanopartículas. Lo más preferentemente, las nanopartículas consisten esencialmente en laponita.

45 Las nanopartículas de mineral de arcilla se pueden preparar también como arcillas orgánicas. Las arcillas orgánicas se fabrican mediante la modificación de la arcilla con aminas cuaternarias, un tipo de tensioactivo que contiene un ion de nitrógeno. El extremo de nitrógeno de la amina cuaternaria, el extremo hidrófilo, está cargado positivamente, y

puede someterse a intercambio iónico por sodio o calcio. Las aminas utilizadas típicamente son del tipo de cadena larga con de aproximadamente 12 a aproximadamente 18 átomos de carbono. Si un determinado porcentaje mínimo, típicamente alrededor de 30 % t, de la superficie de la arcilla se reviste con estas aminas, la arcilla se convierte en hidrófoba. Con ciertas aminas, la arcilla se puede hacer organofílica.

5 OTROS COMPUESTOS Y MATERIALES

El procedimiento para la preparación de catalizadores brutos de acuerdo con la invención combina en una mezcla de reacción con un líquido prótico, compuestos metálicos y nanopartículas, y hace reaccionar los metales en presencia de las nanopartículas. El líquido prótico puede ser cualquier líquido prótico que no interfiera con las reacciones de los compuestos metálicos o la dispersión de las nanopartículas. Los ejemplos incluyen agua, ácidos carboxílicos y alcoholes, tales como metanol, etanol o mezclas de los mismos. Los líquidos próticos preferidos son mezclas de agua y otros líquidos próticos, tales como mezclas de un alcohol y agua, y un líquido prótico más preferido es agua solo.

Será evidente que pueden aplicarse los diferentes líquidos próticos simultáneamente en el procedimiento de la presente invención. Por ejemplo, es posible añadir una suspensión de un compuesto metálico en etanol a una solución acuosa de otro compuesto metálico. En algunos casos, se pueden usar un compuesto metálico que se disuelve en su propia agua de cristalización. En este caso, el agua de cristalización sirve como líquido prótico.

Al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y al menos un compuesto de metal del grupo VIB se utilizan en el procedimiento de la invención. Los metales del grupo VIB adecuados incluyen cromo, molibdeno, tungsteno, o mezclas de los mismos, siendo una combinación de molibdeno y tungsteno la más preferida. Los metales no nobles del grupo VIII adecuados incluyen hierro, cobalto, níquel, o mezclas de los mismos, preferentemente cobalto y/o níquel. Preferentemente, en el procedimiento de la invención se usa una combinación de compuestos metálicos que comprenden i) níquel y tungsteno; ii) níquel y molibdeno; iii) níquel, molibdeno, y tungsteno; iv) cobalto y tungsteno; v) cobalto y molibdeno; vi) cobalto, molibdeno, y tungsteno; o vii) níquel, cobalto, molibdeno y tungsteno.

En una realización preferida, el níquel y el cobalto constituyen al menos aproximadamente el 50 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 70 % en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente 90 % en peso del total de compuestos de metales no nobles del grupo VIII, calculado en forma de óxidos. Se prefiere aún más que el compuesto de metal no noble del grupo VIII consista esencialmente en níquel y/o cobalto.

En otra realización preferida, el molibdeno y el tungsteno representan al menos aproximadamente el 50 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 70 % en peso, aún más preferentemente al menos aproximadamente 90 % en peso del total de compuestos de metales del grupo VIB, calculado en forma de trióxidos. Se prefiere aún más que el compuesto de metal del grupo VIB consista esencialmente en una mezcla de molibdeno y tungsteno.

La relación molar del metal del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII aplicados en el procedimiento de la invención generalmente varía de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10, y, preferentemente, varía de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3. La relación molar de los diferentes metales del grupo VIB entre sí generalmente no es crítica. Lo mismo vale cuando se aplica más de un metal no noble del grupo VIII. Cuando se usan molibdeno y tungsteno como metales del grupo VIB, la relación molar de molibdeno:tungsteno se encuentra, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:19, más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:9, lo más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:6.

En otra realización, el catalizador bruto de acuerdo con la invención comprende un metal del grupo V, preferentemente niobio. Preferentemente, el metal del grupo V está presente en una cantidad que varía de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 % en moles (en relación con el total de los metales del grupo VIB), más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 9 % en moles, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 8, incluso más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 7, y, lo más preferentemente, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 % en moles. Se ha descubierto que el metal del grupo V estimula, incluso cuando está presente en cantidades relativamente bajas, la formación de un catalizador activo, especialmente en intervalos críticos de la composición, por ejemplo una relación molar entre los metales de grupo VIII y el grupo VIB. La presencia de un metal del grupo V, preferentemente niobio, es particularmente preferida cuando la relación molar del metal del grupo VIII sobre metal del grupo VIB es inferior a aproximadamente 1,5:1, aún más preferida cuando está por debajo de aproximadamente 1,4:1, aproximadamente 1,3:1, o incluso por debajo de aproximadamente 1,2:1. Los catalizadores particularmente preferidos de acuerdo con invención comprenden metales del grupo VIII Co, Ni, o una mezcla de Co y Ni, y los metales del grupo VIB W, Mo, o una mezcla de W y Mo, preferentemente solo Ni y W, en una relación molar del metal por debajo e aproximadamente 1,2:1, y comprenden además entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 % en moles (en relación con el total de los metales del grupo VIB, en el que todos los metales se expresan como óxidos) de un metal del grupo V, preferentemente niobio, y aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 % en peso (con relación al peso total de la partícula de óxido de metal bruto) de una nanoarcilla sintética, en el que los metales del grupo VIII, el

grupo VIB y el grupo V forman al menos aproximadamente 95 % en peso (basado en óxidos) del total de los compuestos metálicos en las partículas de catalizador bruto y al menos aproximadamente 50 % en peso, preferentemente al menos aproximadamente 70 % en peso con respecto al peso total de la composición de catalizador bruto.

- 5 Si el líquido prótico es agua, la solubilidad de los compuestos de metal no noble del grupo VIII y los compuestos de metal del grupo VIB que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención generalmente es menor que aproximadamente 0,05 mol/100 ml de agua a 18 °C. Esto puede contrastarse con la alta solubilidad de los compuestos seleccionados de, por ejemplo, GB 1 282 950.

- 10 Si el líquido prótico es agua, los compuestos de metales no nobles del grupo VIII que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden compuestos de metal no noble del grupo VIII con una baja solubilidad en agua, tales como citratos, oxalatos, carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, fosfatos, fosfuros, sulfuros, aluminatos, molibdatos, tungstatos, óxidos o mezclas de los mismos. Preferentemente, los compuestos de metal no noble del grupo VIII que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden, y más preferentemente consisten esencialmente en, oxalatos, carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, fosfatos, molibdatos, tungstatos, óxidos o mezclas de los mismos, siendo los más preferidos los hidroxicarbonatos y los carbonatos. Generalmente, la relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carbonato en el hidroxicarbonato se encuentra en el intervalo de 0 a aproximadamente 4, preferentemente de 0 a aproximadamente 2, más preferentemente de 0 a aproximadamente 1 y los más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8.

- 20 Si el líquido prótico es agua, los compuestos de níquel y cobalto adecuados que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden níquel o cobalto ligeramente solubles o compuestos mixtos de níquel-cobalto, tales como oxalatos, citratos, aluminatos, carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, molibdatos, fosfatos, fosfuros, sulfuros, tungstatos, óxidos, o mezclas de los mismos. Preferentemente, el compuesto de níquel o cobalto comprende, y más preferentemente consiste esencialmente en, oxalatos, citratos, carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, molibdatos, fosfatos, tungstatos, óxidos, o mezclas de los mismos, con siendo los más preferidos hidroxicarbonato de níquel y/o cobalto, hidróxido de níquel y/o cobalto, carbonato de níquel y/o cobalto, o mezclas de los mismos. Generalmente, la relación molar entre los grupos hidroxilo y los grupos carbonato en el hidroxicarbonato de níquel o cobalto o níquel-cobalto se encuentra en el intervalo de 0 a aproximadamente 4, preferentemente de 0 a aproximadamente 2, más preferentemente 0 a aproximadamente 1 y, lo más preferentemente, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,8. Los compuestos de hierro adecuados que están, al menos parcialmente, en el estado sólido son citrato de hierro (II), carbonato de hierro, hidroxicarbonato, hidróxido, fosfato, fosfuro, sulfuro, óxido, o mezclas de los mismos, siendo preferidos el citrato de hierro (II), el carbonato de hierro, el hidroxicarbonato, el hidróxido, el fosfato, el óxido, o mezclas de los mismos.

- 35 Si el líquido prótico es agua, los compuestos de metal del grupo VIB de baja solubilidad en agua que, están, por lo tanto, al menos parcialmente en el estado sólido, durante el contacto incluyen dióxidos y trióxidos, carburos, nitruros, sales de aluminio, ácidos, sulfuros o mezclas de los mismos. De este grupo, se prefiere que los compuestos de metal del grupo VIB consistan esencialmente en dióxidos y trióxidos, ácidos o mezclas de los mismos.

- 40 Los compuestos de molibdeno adecuados que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden compuestos de molibdeno insolubles en agua, tales como dióxido 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 dióxido y el trióxido de molibdeno.

- 45 Finalmente, los compuestos de tungsteno adecuados que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención comprenden compuestos de tungsteno insolubles en agua, tales como dióxido y trióxido de tungsteno, sulfuro de tungsteno (WS_2 y WS_3), carburo de tungsteno, ácido orto-tungstico ($H_2WO_4 \cdot H_2O$), nitruro de tungsteno, tungstato de aluminio (también meta- o poli-tungstato), fosfotungstato de amonio, o mezclas de los mismos, siendo preferidos el ácido orto-tungstico y el dióxido y trióxido de tungsteno.

- 50 Todos los compuestos anteriores generalmente están disponibles comercialmente o se pueden preparar mediante, por ejemplo, precipitación. En particular, se puede preparar hidroxicarbonato de níquel a partir de una solución de cloruro, sulfato, o nitrato de níquel mediante la adición de una cantidad apropiada de carbonato de sodio. Generalmente, el experto en la técnica sabe seleccionar las condiciones de precipitación de tal manera que se obtenga la morfología y la textura deseadas del precipitado resultante, y más, en particular, para controlar el tamaño de partícula (área de la superficie) del precipitado.

- 55 En general se prefieren los compuestos metálicos, que contienen principalmente C, O y/o H además del metal, porque son menos perjudiciales para el medio ambiente. Se prefieren los carbonatos de metal no noble del grupo VIII y los hidroxicarbonatos como compuestos metálicos que se añaden, al menos parcialmente, en estado sólido ya que cuando se aplica carbonato o hidroxicarbonato, se desprende CO_2 e influye positivamente en el pH de la mezcla de reacción. Además, debido a que el carbonato se transforma en CO_2 y no terminan en las aguas residuales, es posible reciclar el agua residual. En consecuencia, no es necesaria una etapa de lavado para eliminar aniones no

deseados de las partículas de óxido de metal brutas resultantes.

Los compuestos de metales no nobles del grupo VIII preferidos para añadir en estado de soluto comprenden sales de metales no nobles del grupo VIII solubles en agua, tales como nitratos, sulfatos, acetatos, cloruros, formiatos, hipofosfitos y mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen compuestos de cobalto y/o níquel solubles en agua, por ejemplo, sales de níquel y/o cobalto solubles en agua, tales como nitratos, sulfatos, acetatos, cloruros, formiatos o mezclas de los mismos de níquel y/o cobalto, así como hipofosfito de níquel. Los compuestos de hierro adecuados que se añaden en el estado de soluto comprenden acetato, cloruro, formiato, nitrato, sulfato de hierro o mezclas de los mismos.

Los compuestos de metales del grupo VIB adecuados para añadir en estado de soluto incluyen sales de metales del grupo VIB solubles en agua, tales como monomolibdatos y tungstos de metales alcalinos o de amonio, así como compuestos isopoli de molibdeno y tungsteno solubles en agua, tales como ácido metatúngstico o compuestos heteropoli de molibdeno o tungsteno solubles en agua, que comprenden además, por ejemplo, P, Si, Ni, o Co o combinaciones de los mismos. Los compuestos isopoli y heteropoli solubles en agua adecuados se describen en *Molybdenum Chemicals*, Chemical data series, Bulletin Cdb-14, February 1969 y en *Molybdenum Chemicals*, Chemical data series, Bulletin Cdb-12a-revised, November 1969. Los compuestos de cromo solubles en agua adecuados incluyen cromatos, isopolicromatos y sulfato de cromo amónico normales.

Las combinaciones de compuestos metálicos preferidas son hidroxicarbonato y/o carbonato de metales no nobles del grupo VIII, tal como hidroxí-carbonato y/o carbonato de níquel o cobalto, con un óxido de metal del grupo VIB y/o un ácido del grupo VIB, tal como la combinación de ácido túngstico y óxido de molibdeno, o la combinación de trióxido de molibdeno y trióxido de tungsteno, o un hidroxicarbonato y/o carbonato del grupo VIII, tal como hidroxicarbonato y/o carbonato de níquel o cobalto, con sales de metales del grupo VIB, tales como dimolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio y metatungstato de amonio. Se considera que el experto en la materia sería capaz de seleccionar otras combinaciones adecuadas de compuestos metálicos.

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE LA INVENCIÓN

(A) Preparación de partículas de óxido metálico brutas

Un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición de catalizador bruto que comprende partículas de catalizador de óxido metálico brutas que comprenden al menos un metal no noble del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB, en el que el procedimiento comprende combinar y hacer reaccionar al menos uno compuesto de metal no noble del grupo VIII con al menos un compuesto de metal del grupo VIB en una mezcla de reacción con un líquido prótico: en la que la reacción se produce en presencia de nanopartículas dispersables, preferentemente nanopartículas de mineral de arcilla, estando las nanopartículas caracterizadas por tener una dimensión de menos que 1µm cuando está en su estado disperso.

Aunque es posible que el procedimiento de la presente invención se realice mediante combinación y reacción de todos los componentes metálicos que están en el estado de solución, como se describe en la divulgación del documento WO99/03578 que se incorpora en el presente documento por referencia, se prefiere que al menos uno de los compuestos metálicos se mantenga al menos parcialmente en estado sólido durante todo el procedimiento. La expresión "al menos parcialmente en estado sólido", tal como se utiliza en el presente documento, significa que al menos parte del compuesto metálico está presente como un compuesto metálico sólido y, opcionalmente, otra parte del compuesto metálico está presente como una solución de este compuesto metálico en el líquido prótico. Un ejemplo típico de esto es una suspensión de un compuesto metálico en un líquido prótico en la cual el metal está al menos parcialmente presente como un sólido, y opcionalmente parcialmente disuelto en el líquido prótico. Este "todo el procedimiento" mencionado anteriormente comprende combinar y hacer reaccionar los compuestos metálicos. Más particularmente, comprende la adición de los compuestos metálicos entre sí y, simultáneamente y/o posteriormente, hacerlos reaccionar.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esta reacción incluso puede tener lugar si todos los compuestos metálicos están prácticamente completamente en el estado sólido; debido a la presencia del líquido prótico, una pequeña fracción de los compuestos metálicos se puede disolver, interaccionar y, por consiguiente, reaccionar. El líquido prótico es responsable del transporte de compuestos metálicos disueltos y, por lo tanto, la presencia de un líquido prótico durante el procedimiento de la presente invención se considera esencial. El tiempo de reacción en este procedimiento es relativamente largo, preferentemente de al menos aproximadamente 4 horas. Sin embargo, debido a la presencia de nanopartículas, la estructura activa deseada se forma en un tiempo significativamente más corto que en ausencia de las nanopartículas.

La realización de la invención en la que al menos un compuesto metálico está, al menos parcialmente, en el estado sólido durante el procedimiento de la invención puede tener lugar de varias maneras. A este respecto, se considera, por ejemplo, que los procedimientos en los que i) un compuesto metálico que está, al menos parcialmente, en estado sólido se combina con un compuesto metálico que está en el estado de soluto; ii) uno de los compuestos metálicos se añade, al menos parcialmente, en el estado sólido y dos compuestos metálicos se añaden en el estado soluto; y iii) dos compuestos metálicos se añaden, al menos parcialmente, en el estado sólido a un compuesto

metálico en el estado soluto, están dentro del alcance de esta realización de la invención. Con la expresión "en el estado soluto" se implica que toda la cantidad de este compuesto metálico se añade como una solución de este compuesto metálico en el líquido prótico. Sin embargo, una cuarta alternativa (iv) y preferida es que todos los compuestos metálicos que se combinan en el procedimiento de la invención se aplican, al menos parcialmente, en el estado sólido; esta realización preferida reduce e idealmente elimina las especies aniónicas (tales como nitrato) y las especies catiónicas (tales como iones de amonio) que son necesarias para la disolución de los compuestos metálicos en el líquido prótico, pero que no están incorporadas en el producto de reacción de metal mixto resultante.

Dentro de estas alternativas son posibles todos los órdenes de adición de los compuestos metálicos. Por ejemplo, que el compuesto de metal que ha de permanecer al menos parcialmente en estado sólido durante todo el procedimiento se puede preparar primero como una suspensión del compuesto metálico en un líquido prótico a la que se añade de forma simultánea o secuencial, la solución o soluciones y/u otra suspensión o suspensiones que comprenden otro(s) compuesto (s) metálico(s) disuelto(s) y/o suspendido(s) en el líquido prótico. Igualmente, también es posible preparar primero una solución de un primer componente metálico y, después, añadir posteriormente la o las suspensiones requeridas del o los compuesto metálicos parcialmente en estado sólido y, opcionalmente además, la o las soluciones de forma simultánea o secuencial. Sin embargo, se prefiere que todos los compuestos de metales no nobles del grupo VIII se combinen de manera simultánea y todos los compuestos de metales del grupo VIB se combinen de manera simultánea, y las dos mezclas resultantes se combinen posteriormente.

En todos estos casos, cualquier suspensión que comprende un compuesto metálico se puede preparar mediante la suspensión de un compuesto metálico sólido en el líquido prótico. Sin embargo, también es posible preparar la suspensión mediante precipitación de un compuesto metálico sólido en un líquido prótico mediante (co)precipitación de los compuestos metálicos en los que más de un compuesto metálico debe permanecer, al menos parcialmente, en estado sólido durante todo el procedimiento. A continuación, los compuestos metálicos adicionales pueden añadirse directamente en solución, en suspensión o *per se* a la suspensión resultante de esta (co)precipitación. Como alternativa, se pueden añadir los compuestos metálicos adicionales:

- i) a un precipitado o co-precipitado seco después de que el precipitado resultante se ha tratado mediante separación sólido/líquido, seguido de las etapas opcionales de secado y/o tratamiento térmico;
- ii) al precipitado de la etapa i) anterior que se ha humedecido; o
- iii) al precipitado de la etapa i) o la etapa ii) anterior que se ha resuspendido en un líquido prótico.

Independientemente de si los componentes metálicos se combinan y se hacen reaccionar en estado de soluto o se combinan y se hacen reaccionar con al menos un compuesto metálico que está al menos parcialmente en estado sólido, la reacción entre los compuestos metálicos se debe producir en presencia de nanopartículas. Las nanopartículas se combinan, preferentemente, con los metales como una suspensión en un líquido acuoso. Las nanopartículas se pueden añadir a las soluciones o suspensiones de compuestos metálicos individuales antes de las combinaciones de dichos compuestos con compuestos metálicos adicionales o a las suspensiones/soluciones de compuestos metálicos ya combinados. Se prefiere mezclar las nanopartículas en una suspensión del o un compuesto metálico que ha de permanecer al menos parcialmente en estado sólido durante todo el procedimiento. Cuando dicha suspensión del compuesto metálico se ha preparado mediante precipitación, se prefiere además que la precipitación se produzca en presencia de las nanopartículas, preferentemente de nanopartículas de mineral de arcilla sintética.

De acuerdo con una realización de la invención, al menos una fracción, y preferentemente todas de las nanopartículas que se van a añadir, se incluyen en una suspensión de hidroxicarbonato o carbonato de níquel y/o cobalto. Más preferentemente estos compuestos de níquel y/o cobalto se han preparado mediante las reacciones de precipitación mencionadas.

Sin desear quedar ligado a teoría alguna, las nanopartículas pueden actuar como núcleos en los que el compuesto metálico, preferentemente (hidroxil-) carbonato de níquel y/o cobalto, precipita. Las nanopartículas y los compuestos de níquel y/o cobalto formados durante la reacción se asocian íntimamente durante la formación de las partículas de metal brutas.

Preferentemente, al menos aproximadamente 1 % en peso, Incluso más preferentemente al menos aproximadamente 10 % en peso y aún más preferentemente al menos aproximadamente 15 % en peso de un compuesto metálico se añade en estado sólido durante el procedimiento de la invención, basado en el peso total de todos los compuestos de metales no nobles del grupo VIB y metales del grupo VIII, calculado como óxidos metálicos. Cuando se desea obtener un alto rendimiento, es decir una cantidad elevada de las partículas de óxido de metal brutas, el uso de compuestos metálicos de los cuales una gran cantidad se mantiene en el estado sólido durante el procedimiento de la invención puede ser el procedimiento preferido. En ese caso, cantidades bajas de compuestos metálicos permanecen disueltas en el líquido madre y se reduce la cantidad de compuestos metálicos que terminan en el agua residual durante la posterior separación sólido-líquido. Cualquier pérdida de compuestos metálicos se puede evitar por completo si el líquido madre resultante de la separación sólido-líquido se recicla en el procedimiento de la presente invención. Cabe destacar que es una ventaja particular del procedimiento de la presente invención que, en comparación con una preparación de catalizador basada en un procedimiento de co-

precipitación, en el que aniones y cationes como amonio se pueden acumular en el licor madre, la cantidad de agua residual puede reducirse considerablemente.

5 En un procedimiento preferido, el al menos un compuesto metálico, preferentemente todos, permanece al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención. Debido a que en esta realización la reactividad no es muy alta, se prefiere que los compuestos sean ligeramente solubles. Dependiendo de la reactividad de los compuestos metálicos, preferentemente al menos aproximadamente 0,01 % en peso, más preferentemente al menos aproximadamente 0,05 % en peso y, lo más preferentemente, al menos aproximadamente 0,1 % en peso de todos los compuestos metálicos empleados inicialmente en el procedimiento de la invención están en estado disuelto en las condiciones de reacción (basado en el peso total de todos los compuestos metálicos, calculado como óxidos metálicos). De esta manera, se asegura el contacto adecuado de los compuestos metálicos.

10 Se ha encontrado que la morfología y la textura del o los compuestos, que permanecen al menos parcialmente en el estado sólido durante el procedimiento de la invención, se pueden retener en cierta medida durante el procedimiento de la presente invención. En consecuencia, mediante el uso de partículas de compuesto metálico con una cierta morfología y textura, la morfología y la textura de las partículas de óxido de metal brutas contenidas en la composición de catalizador bruto final pueden controlarse, por lo menos en cierta medida. En el contexto de la presente invención, "morfología y textura" se refieren al volumen de poro, la distribución del tamaño del poro, el área superficial, la forma de partícula y el tamaño de partícula. Las propiedades morfológicas pueden conservarse manteniendo al menos una parte de la materia prima al menos parcialmente en medio de estado sólido, por ejemplo mediante el control de la acidez (pH), por ejemplo mediante la reducción de la adición de ácido de tal manera que no todas las especies metálicas se disuelvan (por ejemplo, cuando se utiliza carbonato de Ni, óxido de Mo o ácido túngstico).

15 En general, el área superficial de las partículas de óxido metálico brutas es al menos aproximadamente 60 %, preferentemente al menos aproximadamente 70 %, y más preferentemente al menos aproximadamente 80 % del área superficial del compuesto metálico que permanece al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención. El área superficial se expresa en el presente documento como el área superficial por peso de este compuesto metálico, calculado como óxido metálico. Además, la mediana del diámetro de poro (determinada mediante adsorción de nitrógeno) de las partículas metálicas brutas de óxido es al menos aproximadamente el 40 % y preferentemente al menos aproximadamente el 50 % de la mediana del diámetro de poro del compuesto metálico que permanece al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención. Adicionalmente, el volumen de poro (determinado mediante adsorción de nitrógeno) en las partículas de metal con carácter óxido en general es al menos aproximadamente el 40 % y preferentemente al menos aproximadamente el 50 % del volumen de poro del compuesto metálico que permanece al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención, expresándose el volumen de poro en el presente documento como el volumen de los poros por peso de este compuesto metálico, calculado como óxido metálico.

20 La retención del tamaño de partícula generalmente depende de la extensión del daño mecánico experimentado por las partículas metálicas brutas de carácter óxido durante el procesamiento, especialmente durante las etapas tales como mezclado o amasado. El diámetro de las partículas se puede retener a un alto grado si estos tratamientos son cortos y suaves. En este caso, la mediana del diámetro de partícula de las partículas metálicas brutas de carácter óxido generalmente es al menos aproximadamente el 80 % y preferentemente al menos aproximadamente el 90 % de la mediana del diámetro de partícula del compuesto metálico que permanece al menos parcialmente en estado sólido durante el procedimiento de la invención. El tamaño de partícula también puede verse afectado por tratamientos tales como secado por pulverización, especialmente si hay otros materiales presentes. Está dentro de la capacidad del experto seleccionar las condiciones adecuadas con el fin de controlar la distribución del tamaño de partícula durante tales tratamientos.

25 Cuando se selecciona un compuesto metálico que se añade al menos parcialmente en el estado sólido y que tiene una mediana del diámetro de partícula grande, se piensa que los otros compuestos metálicos solamente reaccionarán con la capa externa de la partícula de compuesto metálico grande. En este caso, se producen las denominadas partículas de óxido metálico brutas con estructura "núcleo-carcasa" (que se describirán con mayor detalle más adelante en el presente documento).

30 Una morfología y textura adecuadas del o los compuestos metálicos se pueden lograr mediante la aplicación de compuestos metálicos preformados adecuados o preparando estos compuestos metálicos por medio de la precipitación descrita anteriormente o recristalización o cualquier otra técnica conocida por el experto en la materia en virtud de condiciones tales que se obtienen una morfología y textura adecuadas. Una selección adecuada de las condiciones tales que se obtienen una morfología y textura adecuadas. Una selección adecuada de las condiciones de precipitación adecuadas puede hacerse mediante experimentación de rutina.

35 Para obtener una composición de catalizador bruto final con una actividad catalítica alta, se prefiere que el compuesto o compuestos metálicos que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención sean compuestos metálicos porosos. Se desea que el volumen total del poro y la distribución del tamaño de poro de estos compuestos metálicos sean en general similares a las de los catalizadores de

hidroprocesamiento convencionales. Los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales tienen generalmente un volumen de poro de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 ml/g, preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 4 ml/g, más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 3 ml/g, y lo más preferentemente de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, determinado mediante porosimetría de mercurio o agua. Además, los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales tienen, generalmente, un área superficial de al menos aproximadamente 10 m²/g, más preferentemente de al menos aproximadamente 50 m²/g, y, lo más preferentemente, de al menos aproximadamente 100 m²/g, como se determina mediante el procedimiento B.E.T.

La mediana del diámetro de partícula del compuesto o compuestos metálicos que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención está, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,5 µm a aproximadamente 5000 µm, más preferentemente de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 500 µm, y, lo más preferentemente, de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 150 µm. En general, cuanto menor es el tamaño de partícula de los compuestos metálicos, mayor es su reactividad; en principio, los compuestos metálicos con tamaños de partícula por debajo de los límites inferiores preferidos mencionados anteriormente serían realizaciones deseables de la presente invención, pero por motivos de salud, la seguridad y ambientales, la manipulación de partículas tan pequeñas requiere precauciones especiales y, por lo tanto, no se prefiere.

Debido a la presencia de partículas de tamaño nanométrico durante la preparación de las partículas metálicas brutas, la distribución del tamaño de partícula y la distribución del tamaño de poro de las partículas metálicas brutas se desplaza hacia los diámetros de las partículas más pequeñas, en comparación con las partículas metálicas brutas preparadas en ausencia de dichas nanopartículas. Preferentemente, la composición de catalizador tiene una distribución de tamaño de poro en el que al menos el 75 por ciento del volumen de poro total está en los poros de diámetro de aproximadamente 20 ángstrom por debajo de la moda del diámetro de poro a aproximadamente 20 ángstrom por encima de la moda del diámetro de poro, menos del 10 por ciento de dicho volumen de poro total está en los poros de diámetro inferior a 60 ángstrom y más del 3 por ciento a menos del 10 por ciento de dicho volumen de poro total está en los poros de diámetro superior a 110 ángstrom, y dicha moda del diámetro de poro de dicha composición está en el intervalo de aproximadamente 70 a aproximadamente 90 ángstrom.

Típicamente, el área superficial aumenta como resultado de la presencia de las nanopartículas en al menos 20 %, más preferentemente al menos 30 %, incluso más preferentemente al menos 50 %. Asimismo, el volumen de poro disminuye con la adición de nanopartículas. Se ha descubierto que el diámetro de poro disminuye en más de un 20 %, o incluso más de 30 %, o más de 50 %, cuando se usan nanopartículas durante la preparación de las partículas multimetálicas brutas. Sin embargo, preferentemente, para el hidrotratamiento del VGO, el diámetro medio de poro (DMP) no debe disminuir por debajo de un valor de aproximadamente 7 nm para retener un rendimiento suficientemente alto del catalizador. En vista de este efecto y del hecho de que la mejora actividad parece estabilizarse a un contenido alto de nanopartículas, la cantidad de nanopartículas añadidas a la mezcla de reacción es, preferentemente, menor que aproximadamente 10 % en peso, respecto a la cantidad total de metales usada, calculada como óxidos metálicos.

En lo que sigue, se describirán las condiciones del procedimiento preferidas durante la combinación de los compuestos metálicos y la (posterior) etapa de reacción:

Combinación de los compuestos metálicos:

Las condiciones del procedimiento durante la combinación de los compuestos metálicos generalmente no son críticas. Es posible añadir todos los compuestos a temperatura ambiente a su pH natural (si se aplica una suspensión o solución). Generalmente, se prefiere mantener la temperatura de los compuestos metálicos añadidos por debajo del punto de ebullición atmosférico de la mezcla de reacción para asegurar una manipulación fácil y segura de los compuestos durante la adición. Sin embargo, si se desea, se pueden aplicar temperaturas por encima del punto de ebullición atmosférico de la mezcla de reacción o diferentes valores de pH. Si la etapa de reacción se lleva a cabo a una temperatura incrementada, las suspensiones y, opcionalmente las soluciones, que se añaden a la mezcla de reacción, en general se pueden precalentar a una temperatura aumentada, que puede ser igual a la temperatura de reacción.

Como se ha mencionado anteriormente, la adición de uno o más compuestos metálicos también se puede llevar a cabo mientras que los compuestos metálicos ya combinados reaccionan entre sí. En este caso, la combinación de los compuestos metálicos y la reacción de los mismos se solapan y constituyen una sola etapa del procedimiento.

Etapas de reacción:

La reacción puede controlarse mediante técnicas convencionales tales como espectroscopia IR o espectroscopia Raman, en las que la reacción viene indicada por los cambios de señal. En algunos casos, también es posible controlar la reacción mediante el control de los cambios en el pH de la mezcla de reacción. Además, la finalización de la reacción puede controlarse mediante difracción de rayos X. Esto se describirá con mayor detalle bajo el título "Composición de catalizador bruto de la invención."

Durante y/o después de su adición, los compuestos metálicos junto con las nanopartículas, preferentemente las

nanopartículas de mineral de arcilla, se agitan a una temperatura determinada durante un período de tiempo para dejar que se produzca la reacción. La temperatura de reacción está, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0 °C a aproximadamente 300 °C, más preferentemente de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 300 °C, incluso más preferentemente de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 200 °C, y, lo más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 180 °C. Si la temperatura está por debajo del punto de ebullición atmosférico de la mezcla de reacción, el procedimiento generalmente se lleva a cabo a presión atmosférica. Por encima de esta temperatura, la reacción generalmente se lleva a cabo a presión incrementada, preferentemente en un autoclave y/o mezclador estático.

Típicamente, la mezcla se mantiene a su pH natural durante la etapa de reacción; dicho pH está preferentemente en el intervalo de aproximadamente 0 a aproximadamente 12, más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, y aún más preferentemente en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 8. Como se ha establecido anteriormente, se prefiere seleccionar el pH y la temperatura de tal manera que no todos los metales se disuelven durante la etapa de reacción.

El tiempo de reacción puede estar en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a varios días dependiendo de la ruta de reacción elegida, pero, generalmente, estará en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 100 horas. En el procedimiento en el que al menos uno de los compuestos metálicos está al menos parcialmente en el estado sólido durante la reacción, preferentemente de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 30 horas, más preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 30 horas, incluso más preferentemente de aproximadamente 10 a aproximadamente 25 horas y, más preferentemente, de aproximadamente 15 horas a aproximadamente 25 horas. Como se ha mencionado anteriormente, el tiempo de reacción depende de la temperatura.

Después de la etapa de reacción, si es necesario, el sólido se puede separar de cualquier líquido prático que pueda quedar usando, por ejemplo, filtración. El procedimiento de la presente invención se puede llevar a cabo tanto como un procedimiento discontinuo como en un procedimiento continuo.

25 (B) Etapas posteriores del procedimiento

Se observa que las partículas metálicas brutas resultantes del procedimiento descrito anteriormente en (A) son partículas de óxido metálico. Siguiendo el procedimiento descrito anteriormente en (A), las partículas metálicas brutas se pueden someter a una o más de las siguientes etapas del procedimiento antes de su uso en los procedimientos de hidroprocesamiento:

- 30 i) mezcla con materiales adicionales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, materiales precursores de aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo, compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen boro, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen flúor, metales de transición adicionales, metales de tierras raras o sus mezclas,
- 35 ii) secado por pulverización, secado (ultrarrápido), molienda, amasado, mezclado en suspensión, mezclado en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos,
- iii) conformado,
- (iv) secado y/o tratamiento térmico, y
- (v) sulfuración.

El listado de estas etapas del procedimiento como (i) a (v) es solo por comodidad; no es una afirmación que estos procedimientos se tengan que realizar en este orden. Estas etapas del procedimiento se explicarán con más detalle a continuación:

Etapa del procedimiento (i)

Los materiales de composición adicionales mencionados anteriormente se pueden elaborar a una pluralidad de etapas durante la preparación de las partículas metálicas brutas. Sin embargo, debido a que ninguna adición de otros materiales debe afectar a la interacción entre los compuestos metálicos y las nanopartículas, se prefiere que los compuestos de metales no nobles del grupo VIB, del grupo VIII y las nanopartículas se combinen y, preferentemente, al menos en parte reaccionan con las partículas metálicas brutas antes de combinar con estos otros materiales.

Estos materiales se pueden añadir en estado seco, tratados térmicamente o no, en el estado húmedo y/o suspendido y/o como una solución. Se pueden añadir antes de cualquier etapa (ii) y/o durante y/o después de cualquier etapa (ii), pero, preferentemente, antes de una etapa de conformado final (iii). Pueden añadirse aditivos adicionales, por ejemplo, mediante impregnación, después del conformado (estos no se conocen como materiales de composición adicionales).

Preferentemente, el material se añade después de la preparación de las partículas metálicas brutas y antes del secado por pulverización o cualquier técnica alternativa, o, si el secado por pulverización o las técnicas alternativas no se aplican, antes del conformado. Opcionalmente, las partículas metálicas brutas preparadas como se ha descrito anteriormente se pueden someter a una separación de sólido-líquido antes de formar una composición con el

material. Después de una separación de sólido-líquido se puede incluir, opcionalmente, una etapa de lavado. Adicionalmente, es posible tratar térmicamente las partículas de catalizador bruto después de una separación de sólido-líquido opcional y la etapa de secado y antes de formar una composición con el material.

5 En todas las alternativas de procedimiento descritas anteriormente, el término "formación de composición de las partículas metálicas brutas con un material" significa que el material se añade a las partículas metálicas brutas o viceversa y la composición resultante se mezcla. La mezcla realiza preferentemente en presencia de un líquido ("mezcla en húmedo"). Esto mejora la resistencia mecánica de la composición de catalizador bruto final.

10 Se ha encontrado que la formación de composición de las partículas metálicas brutas con material aglutinante y/o la incorporación de material aglutinante durante la preparación de las partículas metálicas brutas conduce a composiciones de catalizador bruto de resistencia mecánica particularmente alta, en particular si la mediana del tamaño de partícula de las partículas metálicas brutas está en el intervalo de al menos aproximadamente 0,5 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 1 μm , lo más preferentemente al menos aproximadamente 2 μm , pero preferentemente no más de aproximadamente 5.000 μm , más preferentemente no más de aproximadamente 1.000 μm , incluso más preferentemente no más de aproximadamente 500 μm , y lo más preferentemente no más de aproximadamente 150 μm . Incluso más preferentemente, la mediana del diámetro de partícula está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 μm y, lo más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 μm .

20 La formación de la composición de las partículas metálicas brutas con el material tiene como resultado partículas metálicas brutas incluidas en este material o viceversa. Normalmente, la morfología de las partículas metálicas brutas se mantiene esencialmente en la composición de catalizador bruto resultante.

25 Como se ha indicado anteriormente, el material se puede seleccionar del grupo que consiste en materiales aglutinantes, materiales precursores de aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo, compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen boro, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen flúor, metales de transición adicionales, metales de tierras raras o mezclas de los mismos, un material aglutinante, un catalizador de hidroprocesamiento convencional, un compuesto de craqueo, o mezclas de los mismos. Estos materiales se describirán con más detalle a continuación.

30 Los materiales aglutinantes que se van a aplicar pueden ser cualquiera material aplicado convencionalmente como aglutinantes en catalizadores de hidroprocesamiento. Los ejemplos son sílice, sílice-alúmina, tal como sílice-alúmina convencional, alúmina recubierta con sílice y sílice recubierta con alúmina, alúmina tal como (seudo) boehmita o gibbsita, titanía, alúmina recubierta con titanía, circonia, hidrotalcita, o mezclas de los mismos. Los aglutinantes preferidos son sílice, sílice-alúmina, alúmina, alúmina recubierta con titanía, circonia, bentonita, o mezclas de los mismos. Estos aglutinantes pueden aplicarse como tales o después de peptización.

35 También es posible usar precursores de estos aglutinantes que, durante el procedimiento de la invención, se convierten en cualquiera de los aglutinantes descritos anteriormente. Los precursores adecuados son, por ejemplo, aluminatos de metales alcalinos (para obtener un aglutinante de alúmina), vidrio de agua (para obtener un aglutinante de sílice), una mezcla de aluminatos de metales alcalinos y vidrio de agua (para obtener un aglutinante de sílice-alúmina), clorohidrol de aluminio, sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, cloruro de aluminio, o mezclas de los mismos.

40 Si se desea, el material aglutinante puede estar compuesto por un compuesto que contiene un metal del grupo VIB y/o un compuesto que contiene un metal no noble del grupo VIII, antes de formar la composición con las partículas metálicas brutas y/o antes de su adición durante la preparación del mismo. La formación de la composición del material aglutinante con cualquiera de estos compuestos que contienen metal puede llevarse a cabo mediante impregnación del aglutinante con estos materiales. El experto en la materia conoce técnicas de impregnación adecuadas. Si el aglutinante tiene que peptizarse, es también posible llevar a cabo la peptización en presencia de compuestos metálicos del grupo VIB y/o no nobles del grupo VIII.

45 Si se usa alúmina como aglutinante, el área superficial de la alúmina se encuentra generalmente en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 600 m^2/g y, preferentemente, de aproximadamente 100 a aproximadamente 450 m^2/g , medido por el procedimiento B.E.T. El volumen de poro de la alúmina está, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 1,5 ml/g , medido mediante adsorción de nitrógeno. Antes de la caracterización de la alúmina, se trata térmicamente a 600 $^{\circ}\text{C}$ durante 1 hora.

55 Generalmente, el material aglutinante que se va a añadir en el procedimiento de la invención tiene menos actividad catalítica que las partículas metálicas brutas o ninguna actividad catalítica en absoluto. En consecuencia, mediante la adición de un material aglutinante se puede reducir la actividad de la composición del catalizador bruto. Adicionalmente, la adición de material aglutinante conduce a un aumento considerable en la resistencia mecánica de la composición de catalizador bruto final. Por lo tanto, la cantidad de material aglutinante para añadir en el procedimiento de la invención depende generalmente de la actividad deseada y/o la resistencia mecánica deseada de la composición de catalizador bruto final. Las cantidades de aglutinante de 0 a aproximadamente 95 % en peso de la composición total pueden ser adecuadas, en función de la aplicación catalítica prevista. Sin embargo, para

aprovechar la actividad inusualmente alta resultante de las partículas metálicas brutas de la presente invención, las cantidades del aglutinante para añadir generalmente están en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 75 % en peso de la composición total, preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 1 a aproximadamente 30 % en peso, Incluso más preferentemente de aproximadamente 3 a aproximadamente 20 % en peso, y, lo más preferentemente, de aproximadamente 4 a aproximadamente 12 % en peso.

Las partículas metálicas brutas de la presente invención también se pueden combinar con catalizadores de hidroprocesamiento convencionales incluyen catalizadores de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación o hidrocrqueo. Estos catalizadores se pueden añadir en el estado usado, regenerado, reciente o sulfurado. Si se desea, el catalizador de hidroprocesamiento convencional puede molerse o tratarse de cualquier otra forma convencional antes de ser aplicado en el procedimiento de la invención.

Las partículas metálicas brutas de la presente invención también pueden combinarse con componentes de craqueo. Un compuesto de craqueo de acuerdo con la presente invención es cualquier compuesto de craqueo convencional tal como arcillas catiónicas, arcillas aniónicas, compuestos de craqueo cristalinos tales como ceolitas, por ejemplo ZSM-5, ceolita Y (ultra-estable), ceolita X, ALPO, SAPO, MCM-41, compuestos de craqueo amorfos tales como sílice-alúmina, o mezclas de los mismos. Estará claro que algunos materiales pueden actuar como compuesto aglutinante y de craqueo al mismo tiempo. Por ejemplo, la sílice-alúmina puede tener una función de craqueo y de unión al mismo tiempo.

Si se desea, el compuesto de craqueo puede estar compuesto por un metal del grupo VIB y/o un metal no noble del grupo VIII antes de la composición con las partículas metálicas brutas. La formación de la composición del compuesto de craqueo con cualquiera de estos metales puede adoptar la forma de impregnación del compuesto de craqueo con estos materiales.

Generalmente, depende de la aplicación catalítica prevista de la composición de catalizador bruto final cual de los compuestos de craqueo descritos anteriormente, en su caso, se añade. Un compuesto de craqueo cristalino se añade, preferentemente, si la composición resultante se va a aplicar en el hidrocrqueo. Preferentemente se añaden otros compuestos de craqueo, tales como sílice-alúmina o arcillas catiónicas si la composición de catalizador bruto final se va a utilizar en aplicaciones de hidrotatamiento o hidrocrqueo suave. La cantidad de material de craqueo que se añade depende de la actividad deseada de la composición final y la aplicación prevista, y, de este modo, puede variar de 0 a aproximadamente 90 % en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador bruto.

Los compuestos que contienen fósforo que se pueden combinar con las partículas metálicas brutas incluyen fosfato de amonio, ácido fosfórico o compuestos que contienen fósforo orgánico. Los compuestos que contienen fósforo se pueden añadir antes de la etapa de conformado y/o después de la etapa de conformado. Si el material aglutinante tiene que ser peptizado, los compuestos que contienen fósforo también se pueden usar para la peptización. Por ejemplo, un aglutinante de alúmina se puede peptizar poniéndolo en contacto con ácido fosfórico o con una mezcla de ácido fosfórico y ácido nítrico.

Los compuestos que contienen boro que se pueden combinar con las partículas metálicas brutas incluyen ácido bórico o compuestos heteropoli de boro con molibdeno y/o tungsteno. Un compuesto que contiene flúor que puede utilizarse normalmente es el fluoruro de amonio. Los compuestos típicos que contienen silicio son vidrio de agua, gel de sílice, tetraetilortosilicato o compuestos heteropoli de silicio con molibdeno y/o tungsteno. Adicionalmente, los compuestos tales como ácido fluorosilícico, ácido fluorobórico, ácido difluorofosfórico o ácido hexafluorofosfórico pueden aplicarse si, respectivamente, se desea una combinación de F con Si, B y P.

Los metales de transición adicionales adecuados son, por ejemplo, renio, manganeso, rutenio, rodio, iridio, cromo, vanadio, hierro, platino, paladio, titanio, circonio, niobio, cobalto, níquel, molibdeno o tungsteno. Estos metales se pueden añadir en cualquier etapa del procedimiento de la presente invención antes de la etapa de conformado. Aparte de añadir estos metales durante el procedimiento de la invención, también es posible formar la composición de la composición de catalizador bruto con los mismos. Por tanto, es posible impregnar la composición de catalizador bruto final con una solución de impregnación que comprende cualquiera de estos metales.

Etapa del procedimiento (ii)

Las partículas metálicas brutas que comprenden, opcionalmente, cualquiera de los materiales (adicionales) anteriores pueden someterse a secado por pulverización, secado (ultrarrápido), molienda, amasado, mezcla de suspensión, mezcla en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos, prefiriéndose una combinación de mezcla en húmedo y amasado o mezcla de la suspensión y secado por pulverización.

Estas técnicas se pueden aplicar antes o después de añadir (si se añaden) cualquiera de los materiales (adicionales), después de la separación de sólido-líquido, antes o después de un tratamiento térmico, y después de la rehumectación.

Preferentemente, las partículas metálicas brutas forman una composición con cualquiera de los materiales anteriores y se someten a cualquiera de las técnicas anteriores. Se cree que aplicando cualquiera de las técnicas

5 descritas anteriormente de secado por pulverización, secado (ultrarrápido), molienda, amasado, mezcla en suspensión, mezcla en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos, el grado de mezcla entre las partículas metálicas brutas y cualquiera de los materiales anteriores se mejora. Esto se aplica a los casos en los que el material se añade antes así como después de la aplicación de cualquiera de los procedimientos descritos anteriormente. Sin embargo, generalmente se prefiere añadir el material antes de la etapa (ii). Si el material se añade después de la etapa (ii), la composición resultante, preferentemente, se mezcla a fondo mediante cualquier técnica convencional antes de cualquiera etapa de procesamiento adicional, tal como conformado. Una ventaja del secado por pulverización es que no se obtienen corrientes de aguas residuales cuando se aplica esta técnica.

10 El secado por pulverización se lleva a cabo, típicamente, a una temperatura de salida en el intervalo de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C y, preferentemente, de aproximadamente 120 °C a aproximadamente 180 °C.

15 Mezcla en seco significa mezclar las partículas metálicas brutas en estado seco con cualquiera de los materiales anteriores en estado seco. La mezcla en húmedo comprende mezclar de la torta de filtro en húmedo que comprende las partículas metálicas brutas y, opcionalmente, cualquiera de los materiales anteriores como polvos o torta de filtro en húmedo para formar una pasta homogénea de los mismos.

Etapa del procedimiento (iii)

20 Si se desea, el catalizador bruto que opcionalmente comprende cualquiera de los materiales (adicionales) anteriores puede conformarse, opcionalmente, después de haber aplicado la etapa (ii). El conformado comprende extrusión, peletización, formación de esferas y/o secado por pulverización. Cabe destacar que si la composición de catalizador bruto se va a aplicar en reactores de tipo suspensión, lechos fluidos, lechos móviles, o lechos expandidos, generalmente se aplica secado por pulverización o formación de esferas. Para las aplicaciones en lecho fijo o lecho ebullente, en general, la composición de catalizador bruto se extruye, se forman gránulos o se forman esferas. En este último caso, en cualquier etapa antes de o durante la etapa de conformado, se puede añadir cualquier aditivo que se use convencionalmente para facilitar el conformado. Estos aditivos pueden comprender estearato de aluminio, tensioactivos, grafito, almidón, metilcelulosa, bentonita, polietilenglicoles, óxidos de polietileno, o mezclas de los mismos. Adicionalmente, cuando se utiliza alúmina como aglutinante, puede ser deseable añadir ácidos tales como ácido nítrico antes de la etapa de conformado para peptizar la alúmina y para aumentar la resistencia mecánica de los materiales extruidos.

30 Si el conformado comprende extrusión, formación de esferas y/o secado por pulverización, se prefiere que la etapa de conformado se lleve a cabo en presencia de un líquido, tal como agua. Preferentemente, para la extrusión y/o la formación de esferas, la cantidad de líquido en la mezcla de conformado, expresada en LOI, está en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 80 %.

35 Si se desea, se puede aplicar la extrusión coaxial de cualquiera de los materiales anteriores con las partículas metálicas brutas, que comprenden, opcionalmente, cualquiera de los materiales anteriores. Más en particular, dos mezclas se pueden coextruir, en cuyo caso las partículas metálicas brutas que comprenden opcionalmente cualquiera de los materiales anteriores están presentes en el medio de extrusión interno mientras que cualquiera de los materiales anteriores sin las partículas metálicas brutas está presente en el medio de extrusión externo o viceversa.

Etapa del procedimiento (iv)

40 Después de una etapa de secado opcional, preferentemente por encima de aproximadamente 100 °C, la composición de catalizador bruto conformado resultante puede tratarse térmicamente si se desea. No obstante, un tratamiento térmico no es esencial para el procedimiento de la invención. A "tratamiento térmico" de acuerdo con la presente invención se refiere a un tratamiento realizado a una temperatura de, por ejemplo, aproximadamente 100 °C a aproximadamente 600 C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 550 °C, más preferentemente de aproximadamente 250 °C a aproximadamente 450 °C, durante un tiempo que varía de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 48 horas en un gas inerte tal como nitrógeno, o en un gas que contiene oxígeno, tal como aire u oxígeno puro. El tratamiento térmico puede llevarse a cabo en presencia de vapor de agua.

50 En todas las etapas del procedimiento anterior, la cantidad de líquido debe controlarse. Cuando, antes de someter la composición de catalizador bruto para secado por pulverización, la cantidad de líquido es demasiado baja, debe añadirse líquido adicional. A la inversa, cuando, antes de la extrusión de la composición de catalizador bruto, la cantidad de líquido es demasiado alta, la cantidad de líquido debe reducirse usando técnicas de separación sólido-líquido, tales como filtración, decantación, o evaporación y, si es necesario, el material resultante se puede secar y, posteriormente, rehumedecer en cierta medida. Para todas las etapas del procedimiento anterior, está dentro del alcance del experto controlar la cantidad de líquido adecuadamente.

55 Etapa del procedimiento (v)

El procedimiento de la presente invención puede comprender además una etapa de sulfuración. La sulfuración generalmente se lleva a cabo poniendo en contacto las partículas metálicas brutas, directamente después de su

preparación o después de una cualquiera de las etapas de procedimiento (i) - (iv), con un compuesto que contiene azufre tal como azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, disulfuro de dimetilo (DMDS) o polisulfuros orgánicos o inorgánicos. La etapa de sulfuración puede llevarse a cabo en la fase líquida y la fase gaseosa. La sulfuración puede llevarse a cabo después de la preparación de la composición de catalizador bruto pero antes de la etapa (i) y/o después de la etapa (i) pero antes de la etapa (ii) y/o después de la etapa (ii) pero antes de la etapa (iii) y/o después de la etapa (iii) pero antes de la etapa (iv) y/o después de la etapa (iv). Se prefiere que la sulfuración no se lleve a cabo antes de cualquier etapa del procedimiento por la cual los sulfuros metálicos obtenidos vuelven a sus óxidos. Dichas etapas del procedimiento son, por ejemplo, un tratamiento térmico o secado por pulverización o cualquier otro tratamiento a temperaturas altas si se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno. En consecuencia, si la composición de catalizador bruto se somete a secado por pulverización y/o a cualquier técnica alternativa o a un tratamiento térmico en atmósfera que contiene oxígeno, la sulfuración se lleva a cabo, preferentemente, después de la aplicación de cualquiera de estos procedimientos. Por supuesto, si estos procedimientos se aplican en atmósfera inerte, la sulfuración también se puede llevar a cabo antes de estos procedimientos.

Si la composición de catalizador bruto se utiliza en procedimientos de lecho fijo, la sulfuración se lleva a cabo, preferentemente, después de la etapa de conformado y, si se aplica, después el último tratamiento térmico en una atmósfera oxidante.

La sulfuración puede llevarse a cabo, generalmente, *in situ* y/o *ex situ*. Preferentemente, la sulfuración se lleva a cabo *ex situ*, es decir, la sulfuración se lleva a cabo en un reactor separado antes de cargar la composición de catalizador bruto sulfurada en la unidad de hidroprocesamiento. Además, se prefiere que la composición de catalizador bruto se sulfure tanto *ex situ* como *in situ*.

Un procedimiento preferido de la presente invención comprende las siguientes etapas de procedimiento sucesivas de preparar las partículas metálicas brutas como se ha descrito anteriormente, mezclando en suspensión las partículas metálicas brutas obtenidas con, por ejemplo, un aglutinante, secando por pulverización la composición resultante, rehumidificando, amasando, extruyendo, secando, calcinando y sulfurando. Otra realización del procedimiento preferida comprende las siguientes etapas sucesivas de preparar las partículas metálicas brutas como se ha descrito anteriormente, el aislamiento de las partículas a través de filtración, mezcla en húmedo de la torta de filtro con un material, tal como un aglutinante, amasado, extrusión, secado, calcinación y sulfuración.

COMPOSICIÓN DEL CATALIZADOR BRUTO DE LA INVENCION

La invención además se refiere a una composición de catalizador bruto que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente. Preferentemente, la invención se refiere a una composición de catalizador bruto que puede obtenerse mediante la etapa (A) del procedimiento y, opcionalmente, una o más de las etapas del procedimiento B (i) - (v) descritas anteriormente.

En una realización preferida, la invención se refiere a una composición de catalizador bruto que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente, en el que la morfología del o los compuestos metálicos que están, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento se mantiene en cierta medida en la composición del catalizador bruto. Esta retención de la morfología se describe con detalle bajo el título "Procedimiento de la presente invención."

Composición de catalizador bruto con carácter óxido

Adicionalmente, la invención se refiere a una composición de catalizador bruto que comprende partículas metálicas brutas que comprenden al menos un metal no noble del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB, en la que los metales están presentes en la composición de catalizador bruto en su estado de óxido, y en la que la anchura total característica a la mitad del máximo no excede de 2,5° cuando el metal del grupo VIB es el molibdeno, tungsteno, una combinación de molibdeno y tungsteno, o una combinación de molibdeno, tungsteno y cromo, o no excede de 4,0° cuando el metal del grupo VIB es una combinación de molibdeno y cromo o una combinación de tungsteno y cromo.

Como se describe con el título "Procedimientos de caracterización", la anchura total característica a la mitad del máximo se determina sobre la base del pico situado en $2\theta = 53,9^\circ (\pm 1,0^\circ)$ (cuando el metal del grupo VIB es molibdeno, tungsteno, una combinación de molibdeno y tungsteno, o una combinación de molibdeno, tungsteno y cromo) o en $2\theta = 63,5^\circ (\pm 0,6^\circ)$ (cuando el metal del grupo VIB es una combinación de molibdeno y cromo, o una combinación de tungsteno y cromo).

Preferentemente, la anchura total característica a la mitad del máximo no excede de 2,2°, más preferentemente de 2,0°, aún más preferentemente 1,8°, y, lo más preferentemente, no exceda de 1,6° (cuando el metal del grupo VIB es molibdeno, tungsteno, una combinación de molibdeno y tungsteno, o una combinación de molibdeno, tungsteno y cromo), o no excede de 3,5°, más preferentemente de 3,0°, aún más preferentemente 2,5°, y, lo más preferentemente, 2,0° (cuando el metal del grupo VIB es una combinación de molibdeno y cromo, o una combinación de tungsteno y cromo).

Preferentemente, el patrón de difracción de rayos X muestra picos en las posiciones $2\theta = 35,9^\circ (\pm 0,6^\circ)$, $38,7^\circ (\pm$

0,6°), 40,8° ($\pm 0,7^\circ$), 53,9 ($\pm 1,0^\circ$) y 64,5 ($\pm 1,2^\circ$) cuando los metales del grupo VIB incluyen tungsteno. Un patrón de difracción de rayos X típico de un catalizador de óxido metálico de la invención que comprende tungsteno se muestra en la Figura 1.

5 A partir de la anchura total característica a la mitad del máximo de las composiciones de catalizador bruto con carácter óxido de la presente invención, se puede deducir que la microestructura del catalizador de la presente invención difiere de la de los catalizadores correspondientes preparados mediante coprecipitación como se describe en la publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 9903578 o la patente de Estados Unidos n.º 3.678.124.

10 El patrón de difracción de rayos X de las partículas metálicas brutas preferentemente no contiene picos característicos de los compuestos metálicos que han de reaccionar. Por supuesto, si se desea, también es posible seleccionar las cantidades de compuestos metálicos de una manera tal que se obtengan partículas metálicas caracterizadas por un patrón de difracción de rayos X que todavía comprenden uno o más picos característicos para al menos uno de estos compuestos metálicos. Si, por ejemplo, se añade una cantidad alta del compuesto metálico que está, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención o si se añade este compuesto metálico en forma de partículas cristalinas grandes, pequeñas cantidades de este compuesto metálico se pueden rastrear en el patrón de difracción de rayos X de las partículas de metálicas brutas resultantes.

15 La relación molar de los metales del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII generalmente varía de aproximadamente 10:1 a aproximadamente 1:10 y, preferentemente, de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:3. En el caso de una partícula estructurada como núcleo-carcasa, estas relaciones, por supuesto, se aplican a los metales contenidos en la cubierta. La relación de los diferentes metales del grupo VIB entre sí generalmente no es crucial. Lo mismo vale cuando se aplica más de un metal no noble del grupo VIII. En los casos en los que hay molibdeno y tungsteno presentes como metales del grupo VIB, la relación molar de molibdeno:tungsteno se encuentra, preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 9:1 a aproximadamente 1:19, más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:9, lo más preferentemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 1:6.

20 Las partículas metálicas brutas pueden comprender solo un metal no noble del grupo VIII y solo un compuesto de metal del grupo VIB. En esta realización, las combinaciones bimetalicas preferidas comprenden níquel-tungsteno, cobalto-tungsteno, níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno, más preferentemente, níquel-tungsteno.

30 Sin embargo, las partículas metálicas brutas pueden comprender igualmente al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y al menos dos compuestos de metal del grupo VIB. Los metales del grupo VIB adecuados incluyen cromo, molibdeno, tungsteno, o mezclas de los mismos, siendo una combinación de molibdeno y tungsteno la más preferida. Los metales no nobles del grupo VIII adecuados incluyen hierro, cobalto, níquel, o mezclas de los mismos, preferentemente níquel y/o cobalto. Preferentemente, una combinación de metales que comprenden níquel, molibdeno y tungsteno o níquel, cobalto, molibdeno, y tungsteno, o cobalto, molibdeno y tungsteno está contenida en las partículas metálicas brutas de la invención.

35 Preferentemente, las partículas metálicas brutas de carácter óxido comprendidas en estas composiciones de catalizador bruto tienen un área superficial B.E.T. de al menos aproximadamente $10 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente de al menos aproximadamente $50 \text{ m}^2/\text{g}$, y, lo más preferentemente, de al menos aproximadamente $80 \text{ m}^2/\text{g}$, como se determina mediante el procedimiento B.E.T.

40 Si durante la preparación de las partículas metálicas brutas, no se ha añadido ninguno de los materiales (adicionales) anteriores, tal como un material aglutinante, un compuesto de craqueo o un catalizador de hidrogenación convencional, las partículas de catalizador bruto comprenderán de aproximadamente 85 a aproximadamente 99,5 % en peso de los metales del grupo VIB y metales no nobles del grupo VIII. Si se ha añadido cualquiera de los materiales anteriores durante la preparación de las partículas metálicas brutas, todavía comprenderán, preferentemente, más de aproximadamente 50 % en peso y más preferentemente más de aproximadamente 70 % en peso de los metales del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII, calculados como óxidos y basado en el peso total de las partículas metálicas brutas, siendo el resto cualquiera de los materiales (adicionales) mencionados anteriormente. La cantidad de los metales del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII se puede determinar a través de MET-EDX, SEM-EDX, AAS, ICP y/o combinaciones adecuadas de estas metodologías. MET y SEM-EDX se utilizan para determinar concentraciones a escala nanométrica o micrométrica; AAS e ICP son procedimientos a granel.

45 La mediana del diámetro de poro (50 % del volumen de poro está por debajo de dicho diámetro, el otro 50 % por encima del mismo) de las partículas metálicas brutas de carácter óxido es, preferentemente, de aproximadamente 1 a aproximadamente 25 nm, más preferentemente de aproximadamente 2 a aproximadamente 15 nm y, lo más preferentemente, de aproximadamente 5 a aproximadamente 15 nm (determinado por adsorción de N_2).

50 El volumen total de poro de las partículas metálicas brutas de carácter óxido es, preferentemente, de aproximadamente 0,05 ml/g, más preferentemente al menos aproximadamente 0,1 ml/g, y, lo más preferentemente, mayor que aproximadamente 0,2 ml/g como se determina por adsorción de N_2 .

Se desea que la distribución del tamaño de poro de las partículas metálicas brutas sea similar a la de los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales. Más particularmente, las partículas metálicas brutas tienen, preferentemente, una mediana del diámetro de poro de aproximadamente 3 a aproximadamente 25 nm, determinado por adsorción de nitrógeno, un volumen de poro de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 5 ml/g, más preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 4 ml/g, aún más preferentemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3 ml/g, y, lo más preferentemente, de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 2 ml/g, determinado por adsorción de nitrógeno.

Adicionalmente, estas partículas metálicas brutas tienen, preferentemente, una mediana del tamaño de partícula en el intervalo de al menos aproximadamente 0,5 μm , más preferentemente al menos aproximadamente 1 μm , lo más preferentemente al menos aproximadamente 2 μm , pero preferentemente no más de aproximadamente 5.000 μm , más preferentemente no más de aproximadamente 1.000 μm , incluso más preferentemente no más de aproximadamente 500 μm , y, lo más preferentemente, no más de aproximadamente 150 μm . Incluso más preferentemente, la mediana del diámetro de partícula está en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 150 μm y, lo más preferentemente, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 150 μm .

Como se ha mencionado anteriormente, si así se desea, es posible preparar partículas metálicas brutas de estructura núcleo-carcasa utilizando el procedimiento de la invención. En estas partículas, al menos uno de los metales se distribuye anisotrópicamente en las partículas metálicas brutas. La concentración de un metal, cuyo compuesto metálico está, al menos parcialmente, en estado sólido durante el procedimiento de la invención, generalmente es mayor en la parte interna, es decir, el núcleo de las partículas metálicas brutas finales, que en la parte exterior, es decir, la cubierta de las partículas metálicas brutas finales. Generalmente, la concentración de este metal en la cubierta de las partículas metálicas brutas finales es, como máximo, de aproximadamente 95 % y en la mayoría de los casos de como máximo aproximadamente el 90 % de la concentración de este metal en el núcleo de las partículas metálicas brutas finales. Además, se ha encontrado que el metal de un compuesto metálico, que se aplica en estado de soluto durante el procedimiento de la invención, también se distribuye anisotrópicamente en las partículas metálicas brutas finales. Más particularmente, la concentración de este metal en el núcleo de las partículas metálicas brutas finales generalmente es menor que la concentración de este metal en la cubierta. Aún más particularmente, la concentración de este metal en el núcleo de las partículas metálicas brutas finales es, como máximo, de aproximadamente el 80 % y, con frecuencia, como máximo de aproximadamente el 70 % y, a menudo, como máximo, de aproximadamente el 60 % de la concentración de este metal en la cubierta. Cabe destacar que las distribuciones de metales anisotrópicos descritas anteriormente, si las hay, se pueden encontrar en la composición de catalizador bruto de la invención independientemente de si la composición del catalizador bruto se ha tratado térmicamente y/o sulfurado. En los casos anteriores, la cubierta tiene generalmente un espesor de aproximadamente 10 a aproximadamente 1.000 nm.

Aunque la distribución de metal anisotrópico anterior puede formarse/obtenerse durante el procedimiento de la invención, los metales del grupo VIB y los metales nobles del grupo VIII generalmente se distribuyen de forma homogénea en las partículas metálicas brutas. Esta realización se prefiere generalmente.

Preferentemente, la composición de catalizador bruto comprende adicionalmente un material aglutinante adecuado. Los materiales aglutinantes adecuados son, preferentemente, los descritos anteriormente. Las partículas generalmente se incluyen en el material aglutinante, que funciona como un pegamento para mantener las partículas juntas. Preferentemente, las partículas se distribuyen de forma homogénea dentro del aglutinante. La presencia del aglutinante conduce generalmente a un aumento de la resistencia mecánica de la composición del catalizador bruto final. Generalmente, la composición de catalizador bruto de la invención tiene una resistencia mecánica, expresada como resistencia a la compresión lateral, de al menos aproximadamente 0,45 kg/mm y, preferentemente, de al menos aproximadamente 1,3 kg/mm (medida en extrudidos con un diámetro de 1-2 mm).

La cantidad de aglutinante depende, entre otras, de la actividad deseada de la composición de catalizador bruto. Las cantidades de aglutinante de 0 a aproximadamente 95 % en peso de la composición total pueden ser adecuadas, en función de la aplicación catalítica prevista. Sin embargo, para aprovechar la actividad inusualmente alta de la composición de la presente invención, las cantidades de aglutinante generalmente están en el intervalo de 0 a aproximadamente 75 % en peso de la composición total, preferentemente de 0 a aproximadamente 50 % en peso, más preferentemente de 0 a aproximadamente 30 % en peso.

Si se desea, la composición de catalizador bruto puede comprender un compuesto de craqueo adecuado. Los compuestos de craqueo adecuados son, preferentemente, los descritos anteriormente. La cantidad de compuesto de craqueo está, preferentemente, en el intervalo de 0 a aproximadamente 90 % en peso, basado en el peso total de la composición de catalizador bruto.

Además, la composición de catalizador bruto puede comprender catalizadores de hidroprocesamiento convencionales. El catalizador de hidroprocesamiento convencional generalmente comprende cualquiera de los materiales aglutinantes y compuestos de craqueo descritos anteriormente. Los metales de hidrogenación del catalizador de hidroprocesamiento convencional generalmente comprenden metales no nobles del grupo VIB y del grupo VIII, tales como combinaciones de níquel o cobalto con molibdeno o tungsteno. Los catalizadores de

hidroprocesamiento convencionales adecuados incluyen catalizadores de hidrotratamiento o hidrocrackeo. Estos catalizadores pueden estar en estado usado, regenerado, reciente o sulfurado.

Adicionalmente, la composición de catalizador bruto puede comprender cualquier material adicional, que está convencionalmente presente en los catalizadores de hidroprocesamiento, tal como compuestos que contienen fósforo, compuestos que contienen boro, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen flúor, metales de transición adicionales, metales de tierras raras, o mezclas de los mismos. Los detalles en relación con estos materiales adicionales se han dado anteriormente. Los metales de transición o tierras raras generalmente están presentes en la forma de óxido, cuando la composición de catalizador bruto se ha tratado térmicamente en una atmósfera oxidante y/o en la forma sulfurada cuando la composición de catalizador bruto se ha sulfurado.

Para obtener composiciones de catalizador bruto con una resistencia mecánica alta puede ser deseable que la composición de catalizador bruto de la invención tenga una macroporosidad baja. Preferentemente, menos de aproximadamente 30 % del volumen de poro de la composición de catalizador bruto está en los poros con un diámetro superior a aproximadamente 100 nm (determinado por intrusión de mercurio, ángulo de contacto: 130°), más preferentemente menos de aproximadamente 20 %.

La composición de catalizador bruto de carácter óxido de la presente invención comprende generalmente de aproximadamente 10 a aproximadamente 100 % en peso, preferentemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 100 % en peso, más preferentemente de aproximadamente 45 a aproximadamente 100 % en peso y, lo más preferentemente, de aproximadamente 65 a aproximadamente 100 % en peso de los metales no nobles del grupo VIB y del grupo VIII, basado en el peso total de la composición de catalizador bruto, calculado como óxidos metálicos.

Se observa que un catalizador preparado mediante impregnación escalonada con soluciones de metales no nobles del grupo VIB y del grupo VIII sobre un soporte de alúmina como se describe en el documento JP 09000929 no comprende ninguna partícula metálica bruta y, por lo tanto, tiene una morfología que es completamente diferente de la de la presente invención.

Composición de catalizador bruto sulfurado

Si se desea, la composición de catalizador bruto de la presente invención puede sulfurarse. En consecuencia, la presente invención se refiere además a una composición de catalizador bruto que comprende partículas metálicas brutas sulfuradas, que comprenden al menos un metal no noble del grupo VIII y al menos un metal del grupo VIB, y en el que el grado de sulfuración en condiciones de utilización no exceda aproximadamente el 90 %.

Estará claro que la composición de catalizador bruto sulfurado anterior puede comprender cualquiera de los materiales (adicionales) descritos anteriormente.

La presente invención además se refiere a una composición de catalizador bruto conformada y sulfurada, que comprende

- i) partículas metálicas brutas sulfuradas que comprenden nanopartículas, al menos un metal no noble del grupo VIII y al menos dos metales del grupo VIB, en las que el grado de sulfuración en condiciones de utilización no excede de aproximadamente 90 %, y
- ii) un material seleccionado del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo, o mezclas de los mismos.

Es esencial que el grado de sulfuración de las partículas metálicas brutas sulfuradas en condiciones de uso no exceda de aproximadamente 90 %. Preferentemente, el grado de sulfuración en condiciones de uso se encuentra en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 90 %, más preferentemente de aproximadamente 20 a aproximadamente 90 %, y, lo más preferentemente, de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 %. El grado de sulfuración se determina como se describe en el capítulo "Procedimientos de caracterización".

Si las técnicas de sulfuración convencionales se aplican en el procedimiento de la presente invención, el grado de sulfuración de las partículas metálicas BRUTAS sulfuradas antes de su uso es esencialmente idéntico al grado de sulfuración en condiciones de uso. Sin embargo, si se aplican técnicas de sulfuración muy específicas, podría ser que el grado de sulfuración antes de la utilización del catalizador es mayor que durante el uso del mismo, como durante la utilización, parte de los sulfuros o el azufre elemental se elimina del catalizador. En este caso, el grado de sulfuración es el que resulta durante la utilización del catalizador y no antes del mismo. Las condiciones de uso son las descritas a continuación en capítulo "Uso de acuerdo con la invención". Que el catalizador está "en condiciones de uso" significa que está sometido a estas condiciones durante un período de tiempo suficientemente largo para que el catalizador alcance el equilibrio con su entorno de reacción.

Se prefiere además que la composición de catalizador bruto de la presente invención esté esencialmente libre de disulfuros de metales no nobles del grupo VIII. Más en particular, los metales no nobles del grupo VIII están, presentes, preferentemente, como (metal no noble del grupo VIII)_yS_x, estando x/y en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5.

(intervalo de ebullición típico de aproximadamente 25 °C a aproximadamente 210 °C), gasóleo (intervalo de ebullición típico de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 400 °C), queroseno o combustible para aviones (intervalo de ebullición típico de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 250 °C) y similares. Los ejemplos no limitantes de materias primas pesadas incluyen gasóleos de vacío (o pesados) (intervalo de ebullición típico de aproximadamente 315 °C a aproximadamente 610 °C), refinados, aceites lubricantes, aceites de ciclo, aceites de cera y similares. Las materias primas de hidrocarburo preferidas tienen un intervalo de ebullición de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 650 °C, convenientemente de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 450 °C.

La composición de catalizador de la presente invención es particularmente eficaz para la eliminación del azufre, el nitrógeno o una combinación de azufre y nitrógeno de las materias primas de hidrocarburos. Las materias primas de hidrocarburos, de hecho, a menudo contienen contaminantes de nitrógeno y azufre, con frecuencia en forma compuestos orgánicos que contienen azufre y/o nitrógeno. El contenido de nitrógeno de la materia prima puede ser de hasta aproximadamente 5000 ppm en peso de nitrógeno, preferentemente de hasta aproximadamente 2.000 ppm en peso de nitrógeno, más preferentemente hasta 1.000 ppm en peso de nitrógeno y lo más preferentemente hasta 500 ppm en peso de nitrógeno. Los contaminantes de nitrógeno pueden ser básicos o no básicos. Ejemplos de contaminantes de nitrógeno básicos incluyen quinolinas y quinolinas sustituidas, y ejemplos de especies de nitrógeno no básicas incluyen carbazoles y carbazoles sustituidos. El contenido de azufre de la materia prima puede ser de 0,05 % en peso a 3 % en peso, y es típicamente menor que 2 % en peso.

En una realización preferida, las condiciones de hidroprocesamiento son condiciones de hidrot ratamiento eficaces, es decir, las condiciones eficaces para al menos uno de (i) hidrogenación o (ii) hidrogenólisis. Generalmente, las condiciones de hidrot ratamiento se traducirán en la eliminación de al menos una parte de los heteroátomos en la materia prima en la hidrogenación de al menos una parte de los compuestos aromáticos en la materia prima. Las condiciones de hidrot ratamiento incluyen típicamente temperaturas que varían de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 450 °C, preferentemente de aproximadamente 200 °C a aproximadamente 370 °C, más preferentemente de aproximadamente 230 °C a aproximadamente 350 °C. Las velocidades espaciales horarias del líquido típicas ("VSHL") varían de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 20 h⁻¹, preferentemente de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5 h⁻¹. Se puede usar cualquier presión eficaz y las presiones generalmente varían de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 25 MPa. La relación entre el hidrógeno (H₂) y el aceite a generalmente varía de aproximadamente 18 a aproximadamente 1.800 m³/m³ (100 a 10.000 SCF/B). Las condiciones del procedimiento pueden variar, como saben los expertos en la técnica, dependiendo del intervalo de ebullición y la especiación de la materia prima. En general, a medida que el punto de ebullición de la materia prima aumenta, la intensidad de las condiciones también aumentará. La siguiente tabla sirve para ilustrar las condiciones típicas para un intervalo de materias primas.

MATERIA PRIMA	INTERVALO DE EBULLICIÓN TÍPICO EN °C	TEMP. °C	PRES., MEGAPASCALES	VELOCIDAD ESPACIAL V/V/H	VELOCIDAD DEL GAS H ₂ SCF/B
Nafta	25-210	100-370	1-6	0,5-10	100-2.000
Gasóleo	150-400	200-400	1,5-11	0,5-4	500-6.000
Gasoil pesado	315-610	260-430	1,5-17	0,3-2	1000-6.000
Aceite lubricante	290-550	200-450	0,6-21	0,2-5	100-10.000
Aceite residual	10-50 %>575	340-450	6,5-110	0,1-1	2.000-10.000

El procedimiento utiliza hidrógeno o un gas de tratamiento que contiene hidrógeno. El gas de tratamiento puede comprender hidrógeno sustancialmente puro o puede ser mezclas de otros componentes que se encuentran típicamente en corrientes de hidrógeno de refinería. Se prefiere que el gas de tratamiento contiene poco sulfuro, hidrógeno, más preferentemente nada. La pureza del gas de tratamiento debe ser de al menos aproximadamente 50 % en volumen de hidrógeno, preferentemente al menos aproximadamente 75 % en volumen de hidrógeno, y, más preferentemente, al menos aproximadamente 90 % en volumen de hidrógeno. El gas de tratamiento puede ser hidrógeno puro o sustancialmente puro.

El hidroprocesamiento se produce en una etapa de reacción. La etapa de reacción puede comprender uno o más reactores o zonas de reacción, cada una de los cuales comprende uno o más lechos de catalizador del mismo catalizador o de uno diferente. Al menos un lecho contendrá la composición de catalizador de la invención. Aunque se pueden usar otros tipos de lechos/reactores de catalizador, se prefieren los lechos fijos. Tales otros tipos de lechos de catalizador incluyen lechos fluidos, lechos ebullentes, lechos de suspensión y lechos móviles. Se puede

usar enfriamiento o calentamiento entre etapas entre reactores, zonas de reacción, o entre lechos de catalizador en el mismo reactor. Una parte del calor generado durante el hidroprocesamiento se puede recuperar. Donde esta opción de recuperación de calor no está disponible, se puede realizar enfriamiento convencional a través de utilidades de enfriamiento, tales como agua o aire de refrigeración, o a través del uso de una corriente de inactivación de hidrógeno. De esta manera, las temperaturas de reacción óptimas se pueden mantener más fácilmente.

PROCEDIMIENTOS DE CARACTERIZACIÓN

Los procedimientos descritos a continuación representan los procedimientos de caracterización que se consideran más adecuados para la presente invención. Sin embargo, el experto en la materia conocería otras técnicas, tales como espectroscopia de Raman o de infrarrojos, que podrían usarse igualmente en la caracterización de los productos.

1. Determinación de la resistencia a la compresión lateral

En primer lugar, se midió la longitud de, por ejemplo, una partícula de material extrudido y, después, la partícula extrudida se sometió a carga de compresión (25 libras en 8,6 s) mediante un pistón móvil. Se midió la fuerza requerida para la compresión de la partícula. Se repitió el procedimiento con al menos 40 partículas extrudidas y el promedio se calculó como la fuerza (libras) por unidad de longitud (mm). El procedimiento se aplicó preferentemente a partículas conformadas con una longitud no superior a 7 mm.

2. Volumen de poro mediante adsorción de N₂

La medición de la adsorción de N₂ se llevó a cabo como se describe en la disertación del doctor en ciencias de J. C. P. Broekhoff (Delft University of Technology 1969), cuya divulgación se incorpora en el presente documento por referencia.

3. Cantidad de compuestos metálicos sólidos añadidos

Determinación cualitativa: La presencia de compuestos metálicos sólidos durante el procedimiento de la invención puede detectarse fácilmente mediante inspección visual al menos si los compuestos metálicos están presentes en forma de partículas con un diámetro mayor que la longitud de onda de la luz visible. Por supuesto, también se pueden usar procedimientos tales como dispersión cuasi-elástica de luz (QELS) o dispersión casi hacia adelante, que son conocidos para el experto en la materia, para verificar que en ningún punto en el tiempo durante el procedimiento de la invención todos los metales estarán en el estado soluto.

Determinación cuantitativa: si los compuestos metálicos que se añaden al menos parcialmente en estado sólido se añaden como suspensiones, la cantidad de compuestos metálicos sólidos añadidos durante el procedimiento de la invención puede determinarse mediante filtración de la o las suspensiones que se van a añadir en las condiciones que se aplican durante la adición (temperatura, pH, presión, cantidad de líquido), de tal manera que todo el material sólido contenido en la o las suspensiones se recogen en forma de torta de filtro sólida. A partir del peso de la torta de filtro sólida y seca, el peso de los compuestos metálicos sólidos puede determinarse mediante técnicas estándar. Por supuesto, si aparte de los compuestos metálicos sólidos hay otros compuestos sólidos presentes, tales como un aglutinante sólido, en la torta del filtro, el peso de este aglutinante sólido y seco debe restarse del peso de la torta de filtro sólida y seca.

La cantidad de compuestos metálicos sólidos en la torta del filtro también se puede determinar mediante técnicas estándar tales como espectroscopia de absorción atómica (AAS), XRF, análisis químico en húmedo o ICP.

Si los compuestos de metal, que se añaden al menos parcialmente en el estado sólido, se añaden en el estado húmedo o seco, una filtración generalmente no es posible. En este caso, el peso de los compuestos metálicos sólidos se considera igual al peso de los correspondientes compuestos metálicos inicialmente empleados, sobre una base seca. El peso total de todos los compuestos metálicos es la cantidad de todos los compuestos metálicos inicialmente empleados, sobre una base seca, calculada como óxidos metálicos.

4. Anchura total característica a la mitad del máximo

La anchura total característica a la mitad del máximo de los catalizadores de carácter óxido se determinó sobre la base del patrón de difracción de rayos X de los catalizadores usando un fondo lineal.

a) si los metales del grupo VIB son molibdeno y tungsteno: la anchura total característica a la mitad del máximo es la anchura total a la mitad del máximo (en términos de 2θ) del pico a $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$,

b) si los metales del grupo VIB son molibdeno y cromo: la anchura total característica a la mitad del máximo es la anchura total a la mitad del máximo (en términos de 2θ) del pico a $2\theta = 63,5^\circ (\pm 0,6^\circ)$,

c) si los metales del grupo VIB son tungsteno y cromo: la anchura total característica a la mitad del máximo es la anchura total a la mitad del máximo (en términos de 2θ) del pico a $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$,

d) si los metales del grupo VIB son molibdeno, tungsteno y cromo: la anchura total característica a la mitad del

máximo es la anchura total a la mitad del máximo (en términos de 2θ) del pico a $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$.

Para la determinación del patrón de difracción de rayos X puede usarse un difractómetro de polvo estándar (por ejemplo, Philips PW1050), equipado con un monocromador de grafito. Las condiciones de medida pueden elegirse del siguiente modo:

- 5 • ajustes del generador de rayos X: 40 kV y 40 mA
- longitud de onda: 1,5418 ángstrom
- divergencia y ranuras antidispersión: 1°
- Hendidura del detector: 0,2 mm,
- tamaño de la etapa: 0,04 ($^\circ 2\theta$)
- 10 • tiempo/etapa: 20 segundos

5. Grado de sulfuración

Cualquier azufre contenido en la composición de catalizador bruto sulfhídrico se oxidó en un flujo de oxígeno por calentamiento en un horno de inducción. El dióxido de azufre resultante se analizó utilizando una célula de infrarrojos con un sistema de detección basado en las características IR del dióxido de azufre. Para obtener la cantidad de azufre de las señales relacionadas con el dióxido de azufre se comparan con las obtenidas en la calibración con patrones conocidos. A continuación, el grado de sulfuración se calcula como la relación entre la cantidad de azufre contenido en las partículas metálicas brutas sulfhídricas y la cantidad de azufre que estaría presente en las partículas metálicas brutas si todos los metales no nobles del grupo VIB y del grupo VIII estaban presentes en forma de sus disulfuros.

20 Será evidente para el experto que el catalizador cuyo grado de sulfuración se va a medir, debe manipularse en una atmósfera inerte antes de la determinación del grado de sulfuración.

6. Dimensión de las nanopartículas

La dimensión de las nanopartículas dispersas se puede determinar mediante microscopia electrónica de transmisión (MET) (por ejemplo, después de la evaporación cuidadosa de una suspensión de las partículas dispersas, o, dado que las nanopartículas de arcilla tienen una morfología diferente a la del catalizador bruto, mediante análisis MET de las partículas de catalizador brutas), o por procedimientos de dispersión de luz (por ejemplo, en la suspensión). Aunque un valor preciso y absoluto para la dimensión es difícil de establecer, es para los propósitos de la invención suficiente para determinar que una parte suficientemente grande, preferentemente al menos aproximadamente 50 %, tiene un tamaño inferior a un micrómetro. Esta evaluación puede realizarse tomando una imagen de MET como conoce el experto en la técnica y evaluando sobre una imagen representativa, cubriendo preferentemente un área de al menos aproximadamente 500 por aproximadamente 500 nanómetros, si hay un número sustancial de partículas que tienen un tamaño de menos de aproximadamente 500 nanómetros.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los ejemplos siguientes.

Ejemplo E1 (Ni1Mo0,5W0,5 + 3 % en peso de Laponita)

35 Se suspendieron 20,3 g de laponita (LOI = 11,2 %, Laponita RD disponible en Rockwood Aditivos Limited) en agua en un vaso de agitación separado durante aproximadamente una hora. De acuerdo con la especificación del proveedor, deberían obtenerse plaquetas en forma de disco de aproximadamente 0,92 nm de espesor y que tienen una dimensión lateral de aproximadamente 25 nm y un área superficial de más de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ después de la deslaminación completa. La longitud y el apilamiento de las partículas se verificó mediante MET. La mayor parte de las partículas de arcilla de hecho consistían en una sola capa de aproximadamente 25 nm de longitud. Sin embargo, una pequeña parte de las partículas de arcilla no se deslaminó completamente, es decir, las partículas eran más largas (hasta 60 nm) y estaban formadas por múltiples capas (de hasta 5 capas).

Por separado, 1,211 g de pasta de hidroxicarbonato de níquel (10,7 % en peso de Ni: 2,21 mol Ni) se suspendieron en agua y la mezcla se agitó hasta que la suspensión se hizo homogénea. Después, se añadieron 161 g de MOO_3 (99,1 % de MoO_3 , 1,1 mol de Mo) y 277 g de H_2WO_4 (920,7 % en peso de WO_3 , 1,03 mol de W) a la suspensión de níquel y la mezcla se agitó hasta que la suspensión se volvió homogénea. A continuación se añadió la suspensión de laponita, y la mezcla se agitó hasta que la suspensión se volvió homogénea. La reacción se llevó a cabo en un vaso abierto. La mezcla de reacción se agitó durante todo el procedimiento, es decir, al combinar las materias primas y cuando reaccionan. La reacción se llevó a cabo mediante el aumento de la temperatura a 95°C y manteniendo la mezcla a esta temperatura durante 24 horas. El pH de la mezcla de reacción fue de 5,2 al inicio del tiempo de reacción y de 5,0 al final del tiempo de reacción.

A continuación, la suspensión se dejó enfriar y después se filtró. La torta de filtro resultante se combinó con tensioactivo y 15,3 g de atapulgita (LOI = 20,5 %), un mineral de arcilla en forma de aguja compuesto de silicato de magnesio-aluminio que tiene una dimensión lateral por encima de 1 micrómetro en un amasador. Además, a la torta se añadieron 27,6 g de SiO_2 microgranular (LOI = 11,8 % en peso, área superficial de aproximadamente $190 \text{ m}^2/\text{g}$,

- de mediana del diámetro de partícula de 22 micrómetros). Dependiendo del contenido de agua de la torta de filtración, el contenido de agua de la mezcla de extrusión se ajustó (mediante la adición de agua o mediante evaporación del agua) para obtener una mezcla extruible. A continuación, la mezcla se extruyó, se secó al aire a 120 °C durante la noche y se calcinó a 340 °C durante ½ hora. La cantidad de laponita (con relación a la cantidad total de óxidos metálicos + laponita) fue 3,0 % en peso. La cantidad de laponita en el producto final (= catalizador calcinado final incluyendo también aproximadamente 1,9 % en peso de atapulgita y aproximadamente 3,8 % en peso de sílice) fue 2,8 % en peso. Después, este catalizador se sulfuró y se analizó como se describe a continuación en los procedimientos de ensayo de 1 y 2.

Experimento comparativo C1 (Ni1Mo0,5W0,5)

- 10 En este experimento, el Ejemplo E1 se repitió sin la adición de la suspensión de laponita. Después, este catalizador se sulfuró y se analizó como se describe a continuación en los procedimientos de ensayo de 1 y 2.

Ensayo de E1 y C1 mediante los procedimientos de ensayo 1 y 2

- 15 Los catalizadores preparados en los ejemplos E1 y C1 se analizaron en el Procedimiento de ensayo 1 que se describe a continuación en el hidrot ratamiento de una materia prima de gasóleo de vacío (VGO) usando 4 condiciones de ensayo diferentes (TC1.1 a TC1.4, respectivamente) y en el Procedimiento de ensayo 2 en el hidrot ratamiento de la materia prima de gasóleo de azufre ultrabajo (ULSD) utilizando 2 condiciones de ensayo diferentes (TC2.1 y TC2.2, respectivamente). Las condiciones de ensayo y los resultados de ensayo se dan en la Tabla 3. Para cada procedimiento de ensayo, el nivel de azufre residual (S en ppm) y nitrógeno (N en ppm) se da con la actividad (actividad de volumen relativa RVA) para la eliminación del azufre (HDS) y la eliminación del nitrógeno (HDN). Para cada condición de ensayo, la actividad del catalizador del experimento comparativo se fijó en 100 % y la actividad de los catalizadores según la invención se expresó en porcentaje en relación con el catalizador comparativo. CDB es la densidad aparente compactada del catalizador. Se describen detalles del procedimiento de ensayo con más detalle a continuación.

Procedimiento de ensayo 1: Ensayo de VGO

- 25 Los catalizadores se analizaron un reactor tubular de flujo ascendente. Cada tubo de reactor contenía 50 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC y emparedado entre las capas de partículas de SiC. Antes del análisis, los catalizadores se sometieron a presulfuración a través de sulfuración previa de la fase líquida, utilizando la materia prima descrita a continuación en la Tabla 1 que se había enriquecido con sulfuro de dimetilo hasta un contenido total de azufre de 3,7 % en peso a la temperatura de 320 °C, una presión de 4 MPa, una relación entre hidrógeno y aceite (NI/I) de 300 y a un volumen espacial horario del líquido (VSHL) (1/h) de 1,76. Los catalizadores presulfurados se analizaron después en el hidrot ratamiento de una materia prima de VGO que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1.

TABLA 1

MATERIA PRIMA DE VGO	
Materia prima	
Densidad a 15 °C (g/ml)	0,9207
Densidad a 50 °C (g/ml)	0,8964
Contenido de hidrógeno (% en peso)	12,2
Contenido de azufre (% en peso)	1,6297
Contenido de nitrógeno (ppm en peso)	1714
Punto de fluidez (°C)	46
Viscosidad a 50 °C (mm ² s)	25,91
Aromáticos totales	46,1
Destilación ASTM	
IBP (°C)	268,2
V05 (°C)	340,4
V10 (°C)	370,0

(continuación)

MATERIA PRIMA DE VGO	
V20 (°C)	407,6
V30 (°C)	433,6
V40 (°C)	455,7
V50 (°C)	475,9
V60 (°C)	495,0
V70 (°C)	514,4
V80 (°C)	536,7
V90 (°C)	563,6
V95 (°C)	578,7
FBP (°C)	611,4

Los resultados del ensayo de VGO para los catalizadores de los Ejemplos E1 y C1 se muestran en la Tabla 3.

Procedimiento de ensayo 2: Ensayo ULSD

- 5 Los catalizadores se analizaron de la misma manera que en el Procedimiento de Ensayo 1, excepto que la cantidad de catalizador fue de 10 ml en lugar de 50 ml, el volumen espacial horario del líquido (VSHL) (1/h) fue 3,00 en lugar de 1,76 y la materia prima enriquecida con disulfuro de dimetilo era la materia prima de azufre ultrabajo de la Tabla 2. Los catalizadores presulfurados se analizaron después en el hidrot ratamiento de una materia prima de gasóleo que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 2:

10

TABLA 2

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO DE AZUFRE ULTRABAJO	
S (% p)	1,2
N (ppm en peso)	102
Aromáticos totales (% p)	28,3
Aromáticos polinucleares (PNA) (% p)	11,8
Monoaromáticos (% p)	16,5
Diaromáticos (% p)	11,0
Di+-aromáticos (% p)	0,8
Destilación simulada ASTM D-86	
Punto inicial de ebullición	178,4 °C
5 % en volumen	211,1 °C
10 % en volumen	224,0 °C
30 % en volumen	261,4 °C
50 % en volumen	283,8 °C

ES 2 589 753 T3

(continuación)

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO DE AZUFRE ULTRABAJO	
70 % en volumen	309,3 °C
90 % en volumen	347,8 °C
Punto de ebullición final	372,0 °C

Los resultados del ensayo de VGO para los catalizadores de los Ejemplos E1 y C1 se muestran en la Tabla 3.

TABLA 3

MUESTRA	COMPOSICIÓN	ENSAYO	T (°C)	P (MPa)	H2/PETRÓLEO (NI/I)	VSHL (/h)	CBD cargado	S ppm	N ppm	RVA HDS	RVA HDN
VGO											
E1.1	Ni1Mo0,5W0,5,3% en peso de Lap	TC1.1	360	12	1000	1,25	1,22	44,6	155	116	121
C1.1	Ni1Mo0,5W0,5	TC1.1	360	12	1000	1,25	1,12	53,7	232	100	100
E1.2	Ni1Mo0,5W0,5,3% en peso de Lap	TC1.2	370	12	1000	1,25	1,22	9,1	35	130	115
C1.2	Ni1Mo0,5W0,5	TC1.2	370	12	1000	1,25	1,12	12,9	57	100	100
E1.3	Ni1Mo0,5W0,5, 3 % en peso de Lap	TC1.3	370	12	1000	0,9	1,22	1,9	npd	115	npd
C1.3	Ni1Mo0,5W0,5	TC1.3	370	12	1000	0,9	1,12	2,3	npd	100	npd
E1.4	Ni1Mo0,5W0,5, 3 % en peso de Lap	TC1.4	370	12	1000	1	1,22	2,7	6	128	110
C1.4	Ni1Mo0,5W0,5	TC1.4	370	12	1000	1	1,12	3,9	11	100	100
ULSD											
E1.5	Ni1Mo0,5W0,5, 3 % en peso de Lap	TC2.1	320	4,5	300	2	1,27	0,7	0,3	167	103
C1.5	Ni1Mo0,5W0,5	TC2.1	320	4,5	300	2	1,20	2,2	0,4	100	100
E1.6	Ni1Mo0,5W0,5, 3 % en peso de Lap	TC2.2	320	4,5	300	2,25	1,27	3,2	0,4	156	104
C1.6	Ni1Mo0,5W0,5	TC2.2	320	4,5	300	2,25	1,20	8,6	0,5	100	100
Npd = no se pudo determinar.											

Ejemplo E2 (Ni1W1 + 3 % en peso de Laponita)

Se suspendieron 1,8 g de laponita (LOI = 11,2 %, Laponita RD disponible en Rockwood Aditivos Limited) en agua en un vaso de agitación separado durante aproximadamente una hora. 50,0 g de ácido tungstico H_2WO_4 (0,2 mol de W) se suspendieron en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,2 moles de Ni). A continuación se añadió la suspensión de laponita, y la mezcla se agitó hasta que la suspensión se volvió homogénea. La suspensión se calentó a 95 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 24 horas (toda la noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, se filtró la suspensión. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se sedimentó, los gránulos se trituraron y la fracción de malla de 40 a 60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. Después, el material se sulfuró y se analizó como se describe a continuación en el procedimiento de ensayo de 3.

Ejemplo E3 (Ni1Mo0,5W0,5 + 3 % en peso de Laponita)

El mismo catalizador que en el Ejemplo 1 se sulfuró y se analizó como se describe a continuación en el Procedimiento de Ensayo 3.

Experimento comparativo C2 (Ni1Mo0,5W0,5 sin Laponita)

El mismo catalizador que en el comparativo 1 se sulfuró y se analizó como se describe a continuación en el Procedimiento de Ensayo 3.

Experimento comparativo C3 (Ni1W1 sin Laponita)

Se preparó un catalizador como se describe en el Ejemplo E2, sin embargo sin la adición de la suspensión de laponita. El catalizador se sulfuró y se analizó como se describe a continuación en el procedimiento de ensayo de 3.

Experimento comparativo C4 (Ni1W1 sin Laponita- 150 °C)

Se preparó un catalizador en un procedimiento similar al del Ejemplo Comparativo C3, excepto que la reacción se realizó a 150 °C en un autoclave calentado con radiación de microondas, a presión autógena durante aproximadamente 6 horas, en lugar de 95 °C a presión atmosférica en un vaso abierto durante 24 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cc de agua junto con 4,99 gramos de ácido tungstico (0,02 mol de W). La suspensión se colocó en un vaso sellado de Weflon™ de 275 cc de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y se filtró el sólido y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se sedimentó, los gránulos se trituraron y una fracción de malla 40 a 60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material se sulfuró después y se analizó usando el Procedimiento de Ensayo 3.

Experimento comparativo C5 (Ni1W1 sin Laponita- 90 °C, 7 días)

Se preparó un catalizador en un procedimiento similar al del Ejemplo Comparativo C3, excepto que la reacción se realizó a 90 °C en un vaso abierto durante 7 días.

50,0 g de ácido tungstico H_2WO_4 (0,2 mol de W) se suspendieron en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,2 moles de Ni). La suspensión de los 2 sólidos se calentó a 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 7 días con agitación continua. Al final de este tiempo, se filtró la suspensión. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se sedimentó, los gránulos se trituraron y la fracción de malla de 40 a 60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material se sulfuró después y se analizó usando el Procedimiento de Ensayo 3.

Procedimiento de ensayo 3: Gasóleo

Los catalizadores de E2, E3 y C2 a C5 se analizaron en un procedimiento de hidrotratamiento de gasóleo en un reactor tubular de flujo descendente. Cada tubo de reactor contenía 10 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC y emparedado entre las capas de partículas de SiC. Antes de analizar, los catalizadores se presulfuraron mediante presulfuración de la fase líquida utilizando la materia prima descrita en la Tabla 4, que se había enriquecida con sulfuro de dimetilo hasta un contenido total de azufre de 3,7 % en peso. Los catalizadores presulfurados se analizaron después en el hidrotratamiento de una materia prima de gasóleo que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 4.

TABLA 4

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO	
S (% p)	1,1969

(continuación)

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO	
N (ppm en peso)	102
Aromáticos totales (% p)	28,3
Monoaromáticos (% p)	16,5
Diaromáticos (% p)	11,0
Tri+-aromáticos (% p)	0,8
DESTILACIÓN SIMULADA ASTM D-86	
Punto inicial de ebullición	178,4 °C
5 % en vol	211 °C
10 % en vol	224 °C
30 % en vol	261 °C
50 % en vol	283 °C
70 % en vol	309 °C
90 % en vol	348 °C
Punto de ebullición final	372 °C

5 Los catalizadores se ensayaron en las dos condiciones que se muestran en la Tabla 5. Los resultados del ensayo se dan en la Tabla 6, en la que los sufijos 1 y 2 después de HDS, HDN, N y S se refieren a las condiciones 1 y 2 dadas en la Tabla 5.

TABLA 5

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	320	340
Presión (MPa)	4,5	4,5	2
Relación H ₂ :petróleo (N1/1)	200	300	300
VSHL (1/h)	3,00	3,00	1,50

10 Los resultados presentados en la Tabla 6 muestran que las arcillas de tamaño nanométrico permiten la preparación de catalizadores con rendimientos en el hidrotratamiento superiores en relación con los catalizadores preparados sin arcillas nanométricas, incluso cuando se utilizan largos tiempos de reacción o condiciones hidrotérmicas en ausencia de arcillas de tamaño nanométrico.

TABLA 6

MUESTRA	COMPOSICIÓN	ENSAYO	CBD	S1	S2	N1	N2	RVA	RVA	RVA	RVA	RVA	RVA
			cargado	ppm	ppm	ppm	ppm	HDS1	HDS2	HDN1	HDN2		
E2	Ni1W1 + 3 % p de laponita	TC3	1,53	0,7	0,8	0,3	1,3	403	155	110	139		
E3	Ni1Mo0,5W0,5+3% p de laponita	TC3	1,27	7,7	2	0,4	3,8	140	104	106	105		
C2	Ni1,5Mo0,5W0,5	TC3	1,25	15,7	2,2	0,5	4,4	100	100	100	100		
C3	Ni1W1- 95 °C/1 día	TC3	1,12	159	20,6	27	29	26	36	25	38		
C4	Ni1W1-150 °C	TC3	1,72	0,9	0,9	0,3	1,4	347	151	110	130		
C5	Ni1W1-90 °C/7días	TC3	1,51	6,7	1,7	0,3	2,9	148	112	105	102		

Ejemplo E4 (Ni1W1 + 10 % en peso de Laponita)

7,3 g de laponita (LOI = 11,2 %, Laponita RD disponible en Rockwood Aditivos Limited) se suspendieron en un litro de agua en un vaso de agitación abierto durante aproximadamente una hora. Como se mencionó en el Ejemplo E1, la laponita utilizada en este ejemplo está formada por partículas primarias que son plaquetas en forma de disco de aproximadamente 0,92 nm de espesor y que tienen una dimensión lateral de aproximadamente 25 nm. Según el fabricante, la laponita tiene una superficie de más de $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. A la suspensión de laponita se añadieron 49,9 g de ácido tungstico H_2WO_4 (92,7 % en peso de WO_3 , 0,2 moles de W) y 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,2 moles de Ni) en agitación. La mezcla se agitó hasta que la suspensión se volvió homogénea. La suspensión se calentó a 90°C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas con agitación. El pH de la suspensión se midió en 5.7. Al final de este tiempo, se filtró la suspensión. El sólido resultante se secó a 90°C durante la noche. La difracción de rayos X del sólido resultante mostró las características típicas de catalizador de acuerdo con la invención, como se muestra en el patrón de XRD superior de la Figura 2.

Ejemplo Comparativo C6 (Ni1W1 + 10 % en peso de Actigel 208)

Se repitió el procedimiento del Ejemplo E4, excepto que se utilizó Actigel 208 en lugar de laponita. Actigel 208 es una arcilla natural de auto-dispersión purificada de alta calidad que tiene partículas con forma con un espesor promedio de aproximadamente 3 nm y una dimensión lateral de aproximadamente 2 micrómetros. El patrón de rayos X del sólido resultante se muestra en el patrón de difracción de XRD inferior de la Figura 2 y muestra picos característicos de las especies metálicas sin reaccionar en lugar del patrón característico de las partículas metálicas brutas deseadas.

20

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de partículas de óxido metálico brutas, que comprende las etapas de combinar en una mezcla de reacción (i) nanopartículas dispersables que tienen una dimensión mayor, en un espacio de tres coordenadas, de menos de 1 μm , (ii) al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII, (iii) al menos un compuesto de metal del grupo VIB, y (iv) un líquido prótico; y hacer reaccionar el al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y el al menos un metal del grupo VIB en presencia de nanopartículas, en el que dichas nanopartículas son diferentes en la composición de dicho al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y dicho al menos un compuesto de metal del grupo VIB,
5 **caracterizado porque** las nanopartículas son partículas de mineral de arcilla.
- 10 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y al menos dos compuestos de metal del grupo VIB se combinan en la mezcla de reacción.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que la mezcla de reacción comprende además un compuesto de metal del grupo V.
- 15 4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que los compuestos de metal están, al menos parcialmente en el estado sólido durante el procedimiento, y en el que, opcionalmente, las nanopartículas se añaden a la mezcla de reacción después de los compuestos metálicos.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, en el que la mezcla de reacción se prepara:
- 20 a) preparando una primera suspensión de al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII en un líquido prótico;
b) preparando una segunda suspensión de al menos un compuesto de metal del grupo VIB en un líquido prótico;
y
c) combinando la primera y la segunda suspensiones juntas, en la que dichas nanopartículas son diferentes en cuanto a la composición de dicho al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII y dicho al menos un compuesto de metal del grupo VIB, y en el que, opcionalmente, el al menos un compuesto de metal no noble del grupo VIII comprende (hidroxi) carbonato de níquel precipitado en presencia de nanopartículas.
25
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las nanopartículas de mineral de arcilla comprenden plaquetas que tienen un espesor de 0,1 a 1,5 nm, una relación de aspecto de 100 a 1500 y un área superficial mayor que 250 m^2/g .
- 30 7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que las nanopartículas son partículas de minerales de arcilla seleccionados del grupo que consiste en arcillas sintéticas de la familia de esmectita, ácidos silícicos estratificados, caolinita, laponita, haloisita y mezclas de las mismas, y en el que, opcionalmente, las nanopartículas de minerales de arcilla consisten esencialmente en laponita.
8. Una composición de catalizador bruto que comprende óxido de metal bruto, sulfuro, o una combinación de partículas de óxido y sulfuro, en la que las partículas de óxido metálico brutas se pueden obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 y las partículas de sulfuro de metal brutas se pueden obtener por sulfuración de dichas partículas de óxido de metal brutas.
35
9. Una composición de catalizador bruto de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende partículas de óxido de metal y/o de sulfuro brutas, en la que las partículas de metal brutas comprenden:
- 40 de 50 % en peso a 99,5 % en peso (calculado como el peso de óxido metálico con relación al peso total de las partículas de catalizador de óxido de metal bruto/o catalizador de sulfuro) de dicho al menos un metal no noble del grupo VIII y dicho al menos un metal del grupo VIB, estando metales en forma de óxidos y/o sulfuros, y de 0,5 % en peso a 15 % en peso (con respecto al peso total de las partículas metálicas brutas) de dichas nanopartículas.
10. La composición de catalizador bruto de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el al menos metal no noble del grupo VIII es cobalto y/o níquel, y en la que, opcionalmente, el níquel y/o cobalto representan al menos 90 % en peso, calculado como óxido, del total de los metales no nobles del grupo VIII.
11. La composición de catalizador bruto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 10, en la que el al menos un metal del grupo VIB es el molibdeno y/o tungsteno, y en el que el único metal no noble del grupo VIII es níquel y el único metal del grupo VIB es tungsteno.
50
12. La composición de catalizador bruto de la reivindicación 9, en el que el óxido de metal bruto y/o las partículas de sulfuro comprenden molibdeno y tungsteno, y en el que la relación molar de molibdeno:tungsteno está en el intervalo de 3:1 a 1:6.
13. La composición de catalizador bruto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** una relación molar de los metales del grupo VIB y los metales no nobles del grupo VIII está en el intervalo

de 3:1 a 1:3.

14. La composición de catalizador bruto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, que comprende además un metal del grupo V, y en la que, opcionalmente, la relación molar de los metales del grupo V metales y los metales del grupo VIB es de entre 0,01 y 5.

5

FIGURA 1

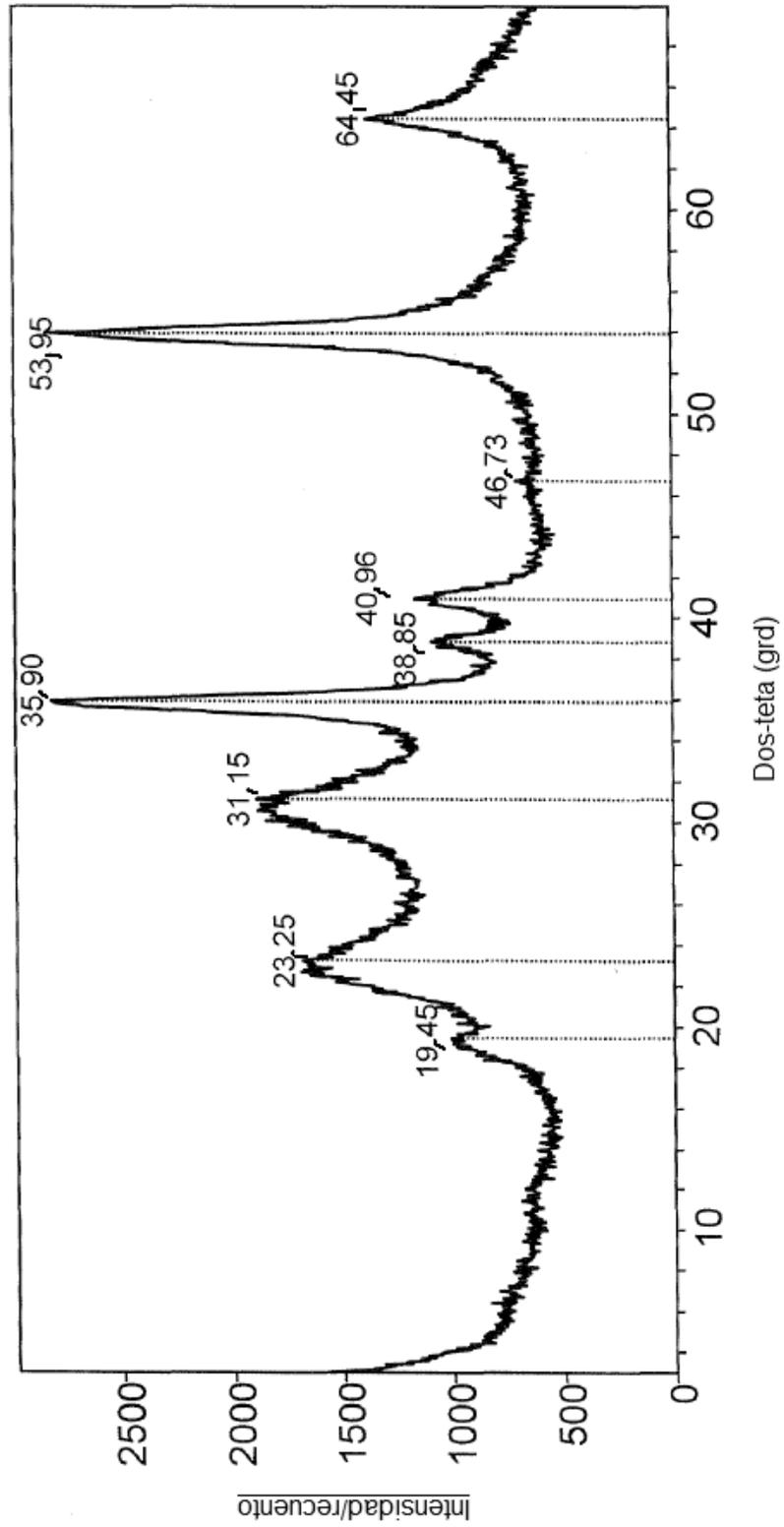


FIGURA 2

