(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 593 415**

(51) Int. CI.:

B01J 23/85	(2006.01)	***C10G 47/02***	(2006.01)
B01J 23/881	(2006.01)	***C10G 45/04***	(2006.01)
B01J 23/888	(2006.01)		
B01J 37/00	(2006.01)		
B01J 37/04	(2006.01)		
B01J 37/20	(2006.01)		
C10G 45/08	(2006.01)		
C10G 45/50	(2006.01)		
C10G 45/60	(2006.01)		
C10G 47/04	(2006.01)		

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2006 PCT/EP2006/010296**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07048596**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 06828862 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 1957197**

(54) Título: **Composición de catalizador a granel y proceso de preparación de la misma**

(30) Prioridad:

26.10.2005 EP 05110051
18.01.2006 US 760838 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2016

(73) Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (100.0%)
Stationsplein 4
1838 LH Amersfoort, NL

(72) Inventor/es:

EIJSBOUTS-SPICKOVA, SONJA;
LELIVELD, BOB;
OOGJEN, BOB GERARDUS;
CERFONTAIN, BRUCE MARINUS y
SITTERS, JOHN

(74) Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

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 a granel y proceso de preparación de la misma

La invención se refiere a una composición de catalizador a granel que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden níquel y molibdeno y tungsteno. La invención se refiere además a un proceso de preparación de la composición de catalizador a granel y a un proceso de hidroprocesamiento usando la composición de catalizador a granel.

Por catalizador a granel se entiende un catalizador que comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos metálicos (% en peso calculado basándose en los óxidos metálicos con relación al peso total del catalizador a granel) a diferencia de los catalizadores soportados, que tienen óxidos metálicos depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente inferiores al 60 % en peso. El catalizador a granel normalmente está en forma de partículas conformadas, por ejemplo, producidas mediante la extrusión de una composición que comprende las partículas de óxidos metálicos y del 0 al 40 % en peso de material adicional, en particular, de un material aglutinante. En general, los catalizadores a granel tienen una actividad muy alta en el hidroprocesamiento.

El término "hidroprocesamiento" o "hidrotratamiento", en el presente contexto, engloba todos los procesos en los que se hace reaccionar una carga de hidrocarburo con hidrógeno a temperatura elevada y a presión elevada, incluyendo procesos tales como hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesmetalización, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesparafinado, hidrocraqueo e hidrocraqueo en condiciones de presión suaves, que se denomina comúnmente hidrocraqueo suave. De aquí en adelante, cuando se hace referencia a una alta actividad del catalizador a granel de acuerdo con la invención, en particular, se da a entender la actividad de hidrodesulfuración a menos que se indique lo contrario.

El documento WO 00/41810 describe un catalizador a granel que comprende partículas de catalizador a granel que comprenden dos o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII (en lo sucesivo, también denominados catalizadores a granel trimetálicos), en particular, catalizadores basados en níquel/molibdeno/tungsteno. Los ejemplos comparativos también describen un catalizador a granel que solo comprende un metal del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII (denominados también, de aquí en adelante, catalizadores a granel bimetálicos). Se ha informado que los catalizadores a granel trimetálicos tienen una actividad catalítica significativamente superior a la del catalizador a granel bimetálico. Las partículas del catalizador a granel trimetálico se preparan en un proceso en el que los compuestos metálicos se combinan en presencia de un líquido prótico y en el que uno o más compuestos metálicos permanecen, al menos parcialmente, en estado sólido durante todo el proceso. El proceso en el que uno de los compuestos metálicos se mantiene al menos parcialmente en estado sólido y el otro compuesto se encuentra en estado de soluto se conoce como proceso de soluto-sólido. El proceso en el que los compuestos metálicos del Grupo VIB y del Grupo VIII se mantienen, al menos parcialmente, en estado sólido se conoce como proceso de sólido-sólido.

El documento WO 00/41811 describe un catalizador a granel trimetálico de hidroprocesamiento y un proceso de fabricación del mismo que comprende las etapas de combinar y hacer reaccionar al menos un compuesto metálico del Grupo VIII en solución con al menos dos compuestos metálicos del Grupo VIB en solución en una mezcla de reacción, obteniéndose un precipitado. Este proceso se conoce como proceso de soluto-soluto. Los ejemplos comparativos también describen catalizadores a granel bimetálicos. Los catalizadores a granel trimetálicos tienen una actividad catalítica significativamente superior a la del catalizador a granel bimetálico.

Las diferentes condiciones del hidroprocesamiento, las diferentes materias primas del hidroprocesamiento o las diferentes limitaciones del equipo reactor de hidroprocesamiento pueden requerir una composición diferente de la composición de catalizador a granel trimetálico. Independientemente del tipo de proceso de producción usado, desde un punto de vista químico, una composición de catalizador a granel trimetálico que comprende dos o más metales del Grupo VIB es significativamente más difícil de producirse que un catalizador bimetálico. Los cambios en la composición del catalizador a granel deseado no siempre se pueden traducir directamente en cambios en la composición de los compuestos metálicos de partida y/o cambios en las condiciones del proceso. Aparte de eso, en el proceso de la técnica anterior, cuando se cambia de una composición de catalizador a granel a otra, se produce un considerable tiempo de inactividad entre los ciclos de producción, dando lugar a una capacidad de producción reducida. Además, cuando se cambia de una composición de catalizador a granel a otra, se producen más residuos en comparación con un solo ciclo de producción, lo que conlleva una mayor carga ambiental y a la pérdida de metales preciosos.

El objeto de la invención es proporcionar un proceso de fabricación de una composición de catalizador a granel que comprenda dos o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, que no tenga las desventajas descritas anteriormente.

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición de catalizador a granel que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB, composición de catalizador a granel que comprende:

i. primeras partículas de óxidos metálicos que comprenden un primer metal del Grupo VIII y un primer metal del Grupo VIB;
ii. segundas partículas de óxidos metálicos preparadas por separado que comprenden un segundo metal del Grupo VIII y un segundo metal del Grupo VIB, en la que las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos son, respectivamente, partículas de óxidos bimetálicos de NiMo y NiW;

en la que las primeras y segundas partículas a granel de óxido se conforman por separado para separar las primeras y las segundas partículas de catalizador a granel conformadas, que se combinan para formar la composición de catalizador a granel.

En una realización preferida, la composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención comprende una mezcla, preferentemente una mezcla homogénea, de las primeras y de las segundas partículas de catalizador a granel conformadas, preferentemente partículas de catalizador a granel extruidas.

Los inventores han encontrado que, sorprendentemente, la actividad de la composición de catalizador de acuerdo con la invención es comparable o incluso puede ser mejor que la actividad de los catalizadores trimetálicos de la técnica anterior. Esto es particularmente sorprendente para el modo más preferido del proceso de acuerdo con la invención, en el que unas o preferentemente tanto las primeras partículas como las segundas partículas de óxidos metálicos son partículas de óxidos bimetálicos que comprenden solo un metal del Grupo VIB, porque, de acuerdo con la técnica anterior, los catalizadores a granel bimetálicos tienen una actividad catalítica significativamente inferior.

Este hallazgo permite un proceso de preparación de la composición de catalizador a granel que es mucho menos complejo desde el punto de vista químico y que tiene una flexibilidad óptima en el cambio a diferentes composiciones de catalizador a granel. Las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos se producen en ciclos de producción convencionales más largos optimizados individualmente, lo que permite una alta calidad optimizada de las partículas de óxidos metálicos de catalizador a granel obtenidas y una alta capacidad de producción optimizada sin la necesidad de crear un tiempo de inactividad frecuente ni residuos adicional al cambiar a una composición diferente de la composición de catalizador a granel.

Una ventaja adicional de dicha realización es que es posible dar al primer y al segundo catalizador a granel conformado diferentes propiedades físicas, de modo que se puedan separar entre sí basándose en dichas diferentes propiedades físicas. Las diferentes propiedades físicas pueden ser, por ejemplo, diferente forma, tamaño, densidad, etc. y la separación física se puede realizar usando esa diferencia, por ejemplo, mediante tamizado. La composición de catalizador a granel tiene además la ventaja característica de que los metales del Grupo VIB se pueden recuperar más fácilmente en el reciclaje. Resulta muy difícil recuperar los metales del Grupo VIB del catalizador agotado, e incluso más difícil separar un metal del Grupo VIB del otro. En la composición de catalizador a granel, un metal del Grupo VIB se puede separar del otro mediante la separación de las partículas del catalizador a granel conformadas que comprenden los metales.

En la composición de catalizador a granel y en el proceso de preparación de la misma de acuerdo con la invención, las primeras y las segundas partículas a granel de óxidos del catalizador a granel se conforman por separado para formar un primer y un segundo catalizador a granel conformado independiente, que luego se combinan para formar una composición de catalizador a granel, preferentemente una composición de mezcla de partículas de catalizador a granel conformadas. Los detalles del proceso de conformación se describen a continuación. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención comprende primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas que tienen una composición diferente, combinadas en cantidades relativas para la obtención de la composición trimetálica global deseada. Las primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas se combinan en cantidades relativas en función de la aplicación prevista del catalizador, preferentemente la proporción molar del molibdeno con respecto al tungsteno en la composición de catalizador a granel es de entre 1:9 y 9:1.

La composición de metales del Grupo VIB y del Grupo VIII en las primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas debe ser diferente. Es necesario que el metal del Grupo VIB del primer catalizador a granel conformado sea el molibdeno y que el metal del Grupo VIB de las segundas partículas del catalizador a granel conformado sea el tungsteno.

El catalizador a granel comprende preferentemente solo un metal del Grupo VIII, pero puede comprender opcionalmente un metal del Grupo VIII adicional. Se prefiere además que el metal del Grupo VIII de las primeras partículas de óxidos metálicos sea el mismo que el de las segundas partículas de óxidos metálicos.

Las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos son partículas de óxidos bimetálicos de NiMo y NiW, respectivamente.

El catalizador a granel puede comprender además, opcionalmente, preferentemente menos del 10 %, más preferentemente menos del 9 %, incluso más preferentemente menos del 7 %, y lo más preferentemente menos del 5 % (% en moles en relación con el total de los metales del Grupo VIB) de otro metal adicional, en particular, de un

metal del Grupo V, preferentemente de niobio. Aunque es menos preferido, el catalizador puede contener cantidades menores de otros metales.

En la realización más importante de la composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención, tanto las primeras como las segundas partículas a granel de carácter óxido se preparan en el momento. Sin embargo, se prevé que la invención se puede usar ventajosamente como un proceso de cambio de las propiedades catalíticas de un catalizador a granel conformado acabado previamente preparado para cambiar las propiedades en vista de requisitos diferentes. En particular, en la composición de catalizador a granel, las primeras partículas a granel de carácter óxido se pueden proporcionar, al menos en parte, en forma de catalizador a granel agotado, rechazado o regenerado, y las segundas partículas de óxidos metálicos prepararse en el momento. Los catalizadores a granel agotados, rechazados o regenerados pueden actualizarse para cumplir con los requisitos para su uso en condiciones de hidrotratamiento específicas.

El primer y el segundo catalizador a granel conformado que comprenden las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos se pueden preparar de varias maneras diferentes descritas en la técnica anterior. La invención también se refiere a un proceso de preparación de una composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención, comprendiendo dicho proceso: proporcionar primeras y segundas partículas a granel conformadas, habiéndose preparado las primeras o las segundas, o tanto las primeras como las segundas partículas a granel conformadas por separado en un proceso que comprende:

i) preparar una mezcla de reacción que comprende uno o más primeros compuestos que comprenden un metal del Grupo VIII, en concreto, Ni, y uno o más segundos compuestos que comprenden un metal del Grupo VIB, en concreto, molibdeno o tungsteno, respectivamente, en presencia de un líquido prótico;
ii) hacer reaccionar los primeros y segundos compuestos para formar partículas a granel de óxidos metálicos; e
iii) conformar las partículas a granel de óxidos metálicos en partículas de catalizador a granel conformadas, seguido de la combinación de las primeras y de las segundas partículas de catalizador a granel conformadas para formar la composición de catalizador a granel.

En vistas de obtener una alta actividad catalítica del catalizador obtenido y un alto rendimiento, se prefiere que los primeros y segundos compuestos metálicos se mantengan, al menos parcialmente, en estado sólido durante toda la reacción.

El proceso de preparación de las partículas de catalizador a granel conformadas puede comprender además una o más de las siguientes etapas de proceso:

i) componer las partículas de óxidos metálicos con del 0 al 40 % en peso de uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores convencionales de hidroprocesamiento, promotores ácidos, o mezclas de los mismos, antes, durante o después de la combinación y/o la reacción de los compuestos metálicos;
ii) secar por pulverización, secar (ultrarrápido), moler, amasar, mezclar en suspensión, mezclar en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos;
iii) secar y/o tratar térmicamente; e
iv) someter a sulfuración.

Los detalles de las etapas del proceso de preparación de las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos se describen en la técnica anterior, en particular, en el documento WO 00/41810 o WO 00/41811.

Aunque un tratamiento térmico no es esencial, sí lo es que la temperatura durante el tratamiento térmico de la composición de catalizador a granel, en particular, de las partículas de óxidos metálicos de la composición de catalizador a granel, sea inferior a una temperatura a la que se produce la transición a una estructura inactiva. Esto se aplica a todas y cada una de las etapas de tratamiento térmico del proceso de producción del catalizador a granel. El experto puede determinar la temperatura máxima del tratamiento térmico para una composición de catalizador dada. Esto también se aplica, en particular, a un tratamiento térmico de partículas de catalizador a granel conformadas tras la composición y la conformación. Preferentemente, el catalizador a granel se trata con calor por debajo de 450 ºC, más preferentemente por debajo de 400 ºC, aún más preferentemente por debajo de 375 ºC y lo más preferentemente por debajo de 350 ºC.

Las partículas de catalizador a granel conformadas comprenden al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos metálicos (% en peso calculado basándose en los óxidos metálicos con relación al peso total del catalizador a granel) a diferencia de los catalizadores soportados, que tienen óxidos metálicos depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente inferiores al 60 % en peso. En vistas de obtener una elevada actividad catalítica, se prefiere que el catalizador a granel de acuerdo con la invención comprenda al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 80 % en peso y lo más preferentemente al menos el 85 % en peso de partículas de óxidos metálicos. Del 0 al 40 % en peso restante puede ser uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, promotores ácidos y componentes de craqueo. En el catalizador a granel conformado, se prefiere

componer las partículas de óxidos metálicos con material aglutinante para mejorar la resistencia al aplastamiento lateral de las partículas conformadas.

Preferentemente, las partículas de óxidos metálicos se conforman por extrusión, formación de bolas o granulación para formar partículas de catalizador a granel conformadas. En dicho proceso de conformación, las partículas de catalizador de óxidos metálicos se componen preferentemente de un aglutinante. En una realización alternativa, en la composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención, las primeras y/o las segundas partículas de catalizador a granel conformadas se pueden aglomerar o conformar por molienda (directamente después de la etapa de reacción o después de una etapa de aglomeración), preferentemente seguida del tamizado hasta una distribución limitada del tamaño de partícula. En otra realización alternativa más, las primeras y las segundas partículas de catalizador a granel conformadas se pueden conformar mediante secado por pulverización, opcionalmente, con un aglutinante y seguido, opcionalmente, del tamizado hasta una distribución limitada del tamaño de partícula. Por lo general, la composición de catalizador a granel molida o secada por pulverización tiene un tamaño de partícula muy pequeño, y se puede usar en un proceso de hidrotratamiento en suspensión. La invención también se refiere al uso de dicha realización en particular en un proceso de hidrotratamiento en suspensión y al hidroprocesamiento en suspensión de una materia prima de hidrocarburo mediante un proceso que comprende poner en contacto la materia prima con hidrógeno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador a granel descrito anteriormente en condiciones de conversión catalítica, en el que la composición de catalizador a granel está presente en la materia prima en forma de suspensión.

El primer y el segundo catalizador a granel conformado se combinan preferentemente mediante la mezcla de las partículas en una mezcla homogénea. Sin embargo, también se prevé combinar el primer y el segundo catalizador a granel conformado en al menos dos capas consecutivas, en el que las capas tienen una cantidad relativa diferente del primer y del segundo catalizador a granel conformado, o en una capa que tiene, en sentido perpendicular a la capa, un gradiente de composición a lo largo del cual la cantidad relativa del primer y del segundo catalizador a granel conformado cambia gradualmente.

La invención se refiere además a la composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención, en la que dicha composición de catalizador comprende al menos el 50, preferentemente más del 60, 65 o incluso 70 % (% en moles en relación con el total de metales del Grupo VIB) de tungsteno para su uso como catalizador de hidrodesulfuración en el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo y a un proceso de hidroprocesamiento en el que se usa dicha composición de catalizador. Se encontró que dicho catalizador rico en tungsteno es particularmente activo en la hidrodesulfuración. Preferentemente, esta composición de catalizador se usa a mayor presión, superior a 2.000 kPa (20 bar), preferentemente superior a 4.000 kPa (40 bar) e incluso más preferentemente superior a 5.000 kPa (50 bar), y lo más preferentemente, superior a 6.000 kPa (60 bar). Se encontró que la actividad de este catalizador es superior a presiones más altas.

Como alternativa, la invención se refiere al catalizador a granel conformado en el que dicho catalizador comprende al menos el 50, preferentemente más del 60, 65 o incluso 70 % de molibdeno (% de moles en relación con el total de metales del Grupo VIB) y a su uso como un catalizador de hidrodesnitrogenación en el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo y a un proceso de hidroprocesamiento en el que se usa dicha composición de catalizador. Se encontró que dicho catalizador rico en molibdeno es particularmente activo en la hidrodesnitrogenación.

La invención también se refiere al uso de la composición de catalizador a granel sulfurada en el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo que comprende compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno. La invención también se refiere al hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo mediante un proceso que comprende poner en contacto la materia prima con hidrógeno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz de la composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención en condiciones de conversión catalítica. Además, la invención se refiere al uso de partículas de catalizador a granel conformadas bimetálicas de níquel y tungsteno o de níquel y molibdeno de la composición de catalizador a granel en la preparación de la misma o en el proceso de hidroprocesamiento de acuerdo con la invención.

La invención se ilustrará más detalladamente mediante los ejemplos y los experimentos comparativos que se describen a continuación.

Experimento comparativo 1 (C1: NiMoW R3)

Se suspendieron 115,2 g de MoO_3 (0,8 mol de Mo, ex. Aldrich) y 200 g de ácido túngstico H_2WO_4 (0,8 mol de W, ex. Aldrich) en 6.400 ml de agua (suspensión A) y se calentaron hasta 90 ºC. Se suspendieron 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel $2NiCO_3*3Ni(OH)_2*4H_2O$ (2,4 mol de Ni, ex. Aldrich) en 1.600 ml de agua y se calentaron hasta 90 ºC (suspensión B). El hidroxicarbonato de níquel usado en este y en los otros ejemplos tenía un área superficial B. E. T. de 239 m^2/g. Se añadió la suspensión B a la suspensión A en 10 minutos, y se mantuvo la mezcla resultante a 90 ºC durante un período de 16 horas (durante la noche) con agitación continua. Transcurrido este tiempo, se filtró la suspensión. El rendimiento fue superior al 98 % (basado en el peso calculado de todos los componentes metálicos que se habían convertido en sus óxidos). Se mezcló en húmedo la torta de filtración

obtenida con el 2,5 % en peso de un aglutinante (basado en el peso total de la composición de catalizador). Se ajustó el contenido en agua de la mezcla para obtener una mezcla que pudiera extruirse, y posteriormente, se extruyó la mezcla. Se secó el sólido resultante a 120 ºC durante 16 horas (durante la noche) y se calcinó a 300 ºC durante 1 hora.

Se sulfuró el catalizador y se ensayó usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1 descrito más adelante, y los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3.

Experimento comparativo 2 (C2: Ni1,5W0,5Mo0,5 fabricado a partir de óxidos)

Se preparó un catalizador mediante mezcla en húmedo de óxidos sin reaccionar de componentes metálicos del Grupo VIB y del Grupo VIII: se preparó un catalizador usando 185,6 g de WO_3 (0,8 mol de W, ex. Aldrich), 115,2 g de MoO_3 (0,8 mol de Mo, ex. Aldrich) y 180 g de NiO (2,4 mol de Ni, ex. Aldrich). Se mezcló la mezcla de óxidos en húmedo con 2,5 % en peso de un aglutinante basado en el peso total de la composición de catalizador.

Las partículas de óxidos metálicos se extruyeron, se secaron, se calcinaron y sulfuraron y, posteriormente, se ensayaron usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1 descrito más adelante. Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3.

Experimento comparativo 3 (C3: Ni1,5W1 Torta R3)

Se preparó una torta de filtro como se describe en el C1, excepto que se usó solo un componente metálico del Grupo VIB: se preparó un catalizador usando 400 g de ácido túngstico (1,6 mol de W, ex. Aldrich) y 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel (2,4 mol de Ni). El rendimiento fue del aproximadamente 99 %. Las partículas de óxidos metálicos se extruyeron, se secaron, se calcinaron y sulfuraron y, posteriormente, se ensayaron usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1 descrito más adelante. Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3.

Experimento comparativo 4 (C4: Ni1,5Mo1 Torta R3)

Se preparó una torta de filtro como se describe en el Ejemplo comparativo (C1), excepto que se aplicó solo un componente metálico del Grupo VIB: se preparó un catalizador usando 230,4 g de trióxido de molibdeno (1,6 mol de Mo, ex. Aldrich) y 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel (2,4 mol de Ni). El rendimiento fue del aproximadamente 85 %. Las partículas de óxidos metálicos se extruyeron, se secaron, se calcinaron y sulfuraron y, posteriormente, se ensayaron usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1 descrito más adelante. Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 5 (E5: mezcla extruida de Ni1,5W1 + Ni1,5Mo1 R3 catalizadores)

Se mezcló el catalizador conformado de Ni-W preparado en C3 con el catalizador conformado de Ni-Mo preparado en C4 para preparar una composición de mezcla de partículas de catalizador a granel conformadas. Se ajustó la cantidad de los respectivos catalizadores para obtener la proporción molar del Ni con respecto al Mo con respecto al W de 1,5 con respecto a 0,5 con respecto a 0,5 en la mezcla final de partículas (cantidad correspondiente a 341,6 g (base seca) de torta de Ni-W (C3) y 256 g de torta de Ni-Mo (base seca, C4)). Se sulfuró la composición de la mezcla de partículas de catalizador a granel conformadas así obtenida, y se ensayó usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1. Los resultados del ensayo se resumen en la Tabla 3. El Ejemplo E5 muestra que, sorprendentemente, a diferencia de las enseñanzas de la técnica anterior citada, no es necesario, en un catalizador trimetálico, tener metales tanto del Grupo VIB como del Grupo VIII presentes juntos durante la reacción de los compuestos para obtenerse las partículas de óxidos metálicos. Por otra parte, ni siquiera es necesario que los dos metales del Grupo VIB estén en la misma partícula de catalizador. Más sorprendentemente, se demostró que la composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención tiene una actividad incluso superior tanto en la hidrodesulfuración (HDS) como en la hidrodesnitrogenación (HDN).

<u>Procedimiento de ensayo de diésel D1</u>

Se ensayaron los catalizadores 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 se intercaló entre capas de partículas de SiC. Antes de ensayarlos, se sulfuraron previamente los catalizadores por medio del sulfurado previo en fase líquida usando la alimentación descrita en la tabla 1, a la que se le había añadido disulfuro de dimetilo hasta un contenido en azufre total del 3,7 % en peso. Luego se ensayaron los catalizadores previamente sulfurados en el hidrotratamiento de una materia prima de diésel que tenía las propiedades mostradas en la Tabla 1:

Tabla 1

	MATERIA PRIMA DE GASÓLEO
Contenido de azufre (% en peso)	1,24
Contenido de nitrógeno (ppm en peso)	86
Compuestos monoaromáticos (% en peso)	16,5
Compuestos diaromáticos (% en peso)	10,8
Compuestos di+-aromáticos (% en peso)	0,8
Compuestos aromáticos totales (% en peso)	28,1
Norma ASTM-D 86 de destilación simulada	
Punto de ebullición inicial	184
5 % de volumen (ºC)	218,6
10 % de volumen (ºC)	231,1
20 % de volumen (ºC)	250,9
30 % de volumen (ºC)	264,8
40 % de volumen (ºC)	276,4
50 % de volumen (ºC)	286,8
60 % de volumen (ºC)	298,1
70 % de volumen (ºC)	309,7
80 % de volumen (ºC)	324,7
90 % de volumen (ºC)	345,3
95 % de volumen (ºC)	360,3
Punto de ebullición final (ºC)	373,8

Los catalizadores se ensayaron en las dos condiciones que se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Presulfurado	Condición 1	Condición 2
Temperatura (ºC)	315	320	340
Presión (mPa[bar])	3000 [30]	4000 [40]	2000 [20]
Proporción de H_2 con respecto al aceite (Nl/l)	200	300	300
LHSV (1/h)	3,0	2,0	1,5

Los resultados del ensayo de hidroprocesamiento de diésel se dan en la Tabla 3, en la que RVA y RWA son la actividad volumétrica relativa y la actividad de peso relativa, respectivamente, basada en la cantidad total de catalizador cargado en el reactor. HDN es hidrodesnitrogenación y HDS es hidrodesulfuración. CDB significa densidad aparente compactada del catalizador. R3 indica el proceso de reacción sólido-sólido, en el que tanto los primeros como los segundos compuestos metálicos son sólidos al menos parcialmente durante la reacción. El proceso de ensayo de diésel D1 se realizó usando dos condiciones de temperatura y de presión diferentes 1 y 2. El sufijo 1 o 2 (como, por ejemplo, en RWA1 y RWA2) se refiere a la condición de ensayo 1 y 2, respectivamente. Los valores de RWA/RVA del catalizador de referencia C1 en el procedimiento de ensayo de diésel D1 (C1 en la Tabla 3) se definieron como 100. Todos los demás valores de RWA/RVA se calculan con respecto a este catalizador de referencia.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de actividad

Muestra	Composición	Proceso	Ensayo Productos extruidos	RWA HDS1	RWA HDS2	RWA HDN1	RWA HDN2
C1	Ni1,5Mo0,5W0,5	R3	D1	100	100	100	100
C2	Ni1,5Mo0,5W0,5 fabricado a partir de óxidos	comezcla	D1	14	27	33	30
C3	Ni1,5W1	R3	D1	139	92	106	87
C4	Ni1,5Mo1	R3	D1	59	82	169	104
E5	Mezcla de partículas de Ni1,5W1 + Ni1,5Mo1	R3	D1	132	87	133	97

REIVINDICACIONES

1. Una composición de catalizador a granel que comprende uno o más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB, composición de catalizador a granel que comprende

i. primeras partículas de óxidos metálicos que comprenden un primer metal del Grupo VIII y un primer metal del Grupo VIB;
ii. segundas partículas de óxido metálico preparadas por separado que comprenden un segundo metal del Grupo VIII y un segundo metal del Grupo VIB, en la que las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos son, respectivamente, partículas de óxidos bimetálicos de NiMo y NiW;
en la que las primeras y las segundas partículas a granel de óxido se conforman por separado para separar las primeras y las segundas partículas de catalizador a granel conformadas, que se combinan para formar la composición de catalizador a granel.

2. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en la que unas de entre las primeras partículas de catalizador a granel o las partículas de catalizador a granel conformadas son partículas de catalizador a granel agotado, rechazado o regenerado, y las otras de entre las primeras partículas de catalizador a granel conformadas o las segundas partículas de catalizador a granel conformadas están recién preparadas.

3. Un proceso de preparación de una composición de catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, que proporciona las primeras y las segundas partículas a granel conformadas, en el que una o ambas de las primeras y segundas partículas a granel conformadas se han preparado por separado en un proceso que comprende

i) preparar una mezcla de reacción que comprende uno o más primeros compuestos que comprenden un metal del Grupo VIII, en concreto, Ni, y uno o más segundos compuestos que comprenden un metal del Grupo VIB, en concreto, molibdeno o tungsteno, respectivamente, en presencia de un líquido prótico,
ii) hacer reaccionar los primeros y segundos compuestos para formar partículas a granel de óxidos metálicos,
iii) conformar las partículas a granel de óxidos metálicos en partículas de catalizador a granel conformadas, seguido de la combinación de las primeras y de las segundas partículas de catalizador a granel conformadas para formar la composición de catalizador a granel.

4. Uso de la composición de catalizador a granel de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, que se ha sulfurado para el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo.