

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 088**

51 Int. Cl.:

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/EP2006/010293**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07048594**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 06806542 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.08.2016 EP 1954394**

54 Título: **Proceso para la preparación de un catalizador en masa conformado**

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:
27.12.2016

73 Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS B.V. (100.0%)
Barchman Wuytierslaan 10
3818 LH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

EIJSBOUTS-SPICKOVA, SONJA;
LELIVELD, ROBERTUS GERARDIS;
SITTERS, JOHANNES CORNELIS;
CERFONTAIN, MARINUS, BRUCE y
OOGJEN, BOB, GERARDUS

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 595 088 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

Proceso para la preparación de un catalizador en masa conformado

- 5 La invención se refiere a un proceso para la preparación de un catalizador en masa conformado que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB. La invención se refiere además a la composición de catalizador en masa conformado que se puede obtener con el proceso y su uso en hidroprocesamiento.
- 10 Con un catalizador en masa se quiere decir un catalizador que comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos metálicos (% en peso calculado en base a óxidos metálicos respecto al peso total del catalizador en masa) 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 en masa generalmente se encuentra en forma de partículas conformadas, por ejemplo producidas por extrusión de una composición que comprende las
- 15 partículas de óxidos metálicos y el 0-40 % en peso de material adicional, en particular un material aglutinante. Un catalizador en masa generalmente tiene una actividad muy alta en hidroprocesamiento.

El término "hidroprocesamiento o hidrotreatmento" en este contexto abarca todos los procesos en los que una alimentación de hidrocarburos se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada, incluyendo procesos tales como hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesmetalización, hidrodesaromatización, hidroisomerización, hidrodesparafinado, hidrocrackeo, e hidrocrackeo en condiciones de presión suaves, que se denomina habitualmente hidrocrackeo suave. En lo sucesivo, cuando se haga referencia a una alta actividad del catalizador en masa de acuerdo con la invención, en particular se da a entender la actividad de hidrodesulfuración a menos que se indique lo contrario.

25 El documento WO 00/41810 describe un catalizador en masa que comprende partículas de catalizador en masa que comprenden al menos un metal del Grupo VIII y al menos dos metales del Grupo VIB (en lo sucesivo denominados catalizadores en masa trimetálicos), en particular catalizadores a base de níquel/molibdeno/volframio. Los ejemplos comparativos también describen un catalizador en masa que esencialmente solo comprende un metal del Grupo VIB

30 y un metal del Grupo VIII (en lo sucesivo denominados catalizadores en masa bimetálicos). Los catalizadores en masa trimetálicos parecen tener una actividad catalítica significativamente mayor que el catalizador en masa bimetálico. Las partículas de catalizador en masa trimetálico se preparan en un proceso en el que compuestos metálicos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB se combinan en presencia de un líquido prático 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 al menos uno de los compuestos metálicos se mantiene al menos parcialmente en estado sólido y al menos un compuesto está en estado de soluto se conoce como proceso de sólido-soluto. El proceso en el que todos los compuestos metálicos del Grupo VIII y del Grupo VIB permanecen al menos parcialmente en estado sólido se conoce como proceso de sólido-sólido.

40 El documento WO 00/41811 describe catalizadores de hidroprocesamiento en masa trimetálicos y un proceso para su fabricación 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 para obtener un precipitado. Este proceso se conoce como proceso de soluto-soluto. Los ejemplos comparativos también describen un catalizador en masa bimetálico que comprende únicamente un metal del Grupo

45 VIB y únicamente un metal del Grupo VIII. Los catalizadores en masa trimetálicos tienen una actividad catalítica significativamente mayor que los catalizadores en masa bimetálicos.

Las diferentes condiciones de hidroprocesamiento, diferentes materias primas de hidroprocesamiento o diferentes limitaciones del equipo pueden requerir una composición diferente de la composición de catalizador en masa trimetálico. Independientemente del tipo de proceso de producción usado, desde un punto de vista químico, una

50 composición de catalizador en masa trimetálico que comprende dos o más metales del Grupo VIB es significativamente más difícil de producir que un catalizador bimetálico. Los cambios en la composición del catalizador en masa 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

55 técnica anterior cuando se cambia de una a otra composición de catalizador en masa, existe un tiempo de inactividad considerable entre ciclos de producción dando lugar a una reducción en la capacidad de producción. Además, cuando se cambia de una composición de catalizador en masa a otra, se producen más residuos en comparación con un solo ciclo de producción, que da lugar a más carga ambiental y la pérdida de metales preciosos.

60 El objeto de la invención es proporcionar un proceso para la fabricación de una composición de catalizador en masa trimetálico que no tiene las desventajas descritas anteriormente.

De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para la preparación de un catalizador en masa conformado, catalizador que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y dos

65 o más metales del Grupo VIB, proceso que comprende las etapas de

- i) proporcionar unas primeras partículas de óxidos metálicos que comprenden un primer metal del Grupo VIII y un primer metal del Grupo VIB
- 5 ii) proporcionar por separado unas segundas partículas de óxidos metálicos que comprenden un segundo metal del Grupo VIII y un segundo metal del Grupo VIB, en el que el metal del Grupo VIII tanto en las primeras como en las segundas partículas de óxidos metálicos es níquel, y el metal del Grupo VIB en el primer catalizador en masa de óxido es molibdeno y en el segundo catalizador en masa de óxido es volframio,
- 10 iii) combinar las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos para formar una composición de catalizador en masa antes y/o durante la conformación, y
- iv) conformar las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos combinadas para formar el catalizador en masa conformado,

en el que la conformación en la etapa iii) y iv) comprende uno de extrusión, frizado, granulación, secado por pulverización y molienda o aglomeración.

15 Se comprobó que el proceso según la invención es menos complejo desde el punto de vista químico y tiene una flexibilidad óptima al cambiar a diferentes composiciones de catalizador en masa. Las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos se producen en ciclos de producción convencionales optimizados individualmente permitiendo una alta calidad optimizada de las partículas de catalizador en masa de óxido de metal obtenidas y alta capacidad de producción optimizada sin necesidad de generar tiempo de inactividad y un desperdicio adicional cuando se cambia a una composición diferente de la composición de catalizador en masa. Sorprendentemente, se comprobó que la actividad del catalizador en masa conformado de acuerdo con la invención es comparable o incluso mayor que la actividad de los catalizadores trimetálicos de la técnica anterior con la misma composición general. Esto es particularmente sorprendente para el modo preferente del proceso según la invención, en el que una o las dos de las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos son partículas de óxidos bimetálicos que comprenden únicamente un metal del Grupo VIB, porque de acuerdo con la técnica anterior los catalizadores en masa bimetálicos tienen una actividad catalítica significativamente inferior.

20 De acuerdo con una primera realización del proceso según la invención, las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos se combinan antes y/o durante la conformación para formar partículas de catalizador en masa mixto conformado. La combinación de las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos también incluye combinar composiciones que comprenden las primeras o segundas partículas de óxidos metálicos. Por ejemplo, las primeras y/o segundas partículas de óxidos metálicos se pueden mezclar con material aglutinante que ayuda en el procesamiento antes de combinarse y conformarse. Los detalles del proceso de conformación se describen a continuación. En esta forma de realización las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos preferentemente se mezclan de forma homogénea de tal manera que todas las partículas conformadas tienen básicamente la misma composición trimetálica general.

30 Las primeras y segundas partículas en masa de óxidos se combinan en cantidades relativas en función de la aplicación de uso final prevista del catalizador, preferentemente la relación molar de molibdeno a volframio en la composición de catalizador en masa se encuentra entre 1:9 y 9:1.

35 Lo más preferentemente las primeras y segundas partículas de óxidos son partículas de óxidos de NiMo y NiW sustancialmente bimetálicos, respectivamente.

45 El catalizador en masa conformado preferentemente comprende únicamente un metal del Grupo VIII, níquel, pero opcionalmente puede comprender un metal adicional del Grupo VIII.

50 Aunque es menos preferido, el catalizador puede contener cantidades inferiores de otros metales. El catalizador en masa, opcionalmente, además puede comprender preferentemente menos del 10 %, más preferentemente menos del 9 %, incluso más preferentemente menos del 7 %, y lo más preferentemente por debajo del 5 % (% en moles en relación con el total de los metales del Grupo VIB) de otro metal adicional, en particular un metal del Grupo V, preferentemente niobio.

55 En la realización más importante del proceso de acuerdo con la invención las primeras y segundas partículas en masa de óxidos están ambas recién preparadas. Sin embargo, se contempla la posibilidad de usar el proceso de la invención para modificar las propiedades catalíticas de un catalizador en masa terminado preparado previamente para modificar las propiedades en vista de requisitos diferentes. Por ejemplo, el proceso también se puede usar para preparar una composición de catalizador en masa en la que las primeras partículas en masa de óxidos se proporcionan al menos en parte en forma de partículas de óxidos o de catalizador en masa empobrecidas, usadas, rechazadas o empobrecidas regeneradas y las segundas partículas de óxidos metálicos están recién preparadas. Puede ser necesario llevar las partículas de óxidos o de catalizador en masa empobrecidas, rechazadas o empobrecidas regeneradas a una forma adecuada, por ejemplo por molienda, de modo que se pueda combinar y conformar convenientemente junto con las partículas de óxidos metálicos recién preparadas. Los catalizadores en masa empobrecidos, usados o empobrecidos regenerados se pueden actualizar para cumplir con los requisitos para su uso en condiciones específicas de hidrotratamiento.

- Las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos se pueden preparar de varias maneras diferentes descritas en la técnica anterior. En vista de la elevada actividad catalítica del catalizador obtenido y del alto rendimiento, se prefiere que las primeras y/o segundas partículas en masa de óxidos se preparen ambas por separado en un proceso que comprende preparar una mezcla de reacción que comprende uno o más primeros compuestos que comprenden un metal del Grupo VIII, Ni, y uno o más segundos compuestos que comprenden un metal del Grupo VIB, molibdeno o volframio, respectivamente, en presencia de un líquido prótico, haciendo reaccionar los primeros y segundos compuestos en los que los primeros y segundos compuestos metálicos se mantienen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción.
- 5 Aunque se prefiere un tratamiento térmico o de calcinación, no es esencial. Es esencial que la temperatura durante el tratamiento térmico de la composición de catalizador en masa, en particular, las partículas de óxidos metálicos en la composición de catalizador en masa, se encuentre por debajo de 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 en el proceso de producción del catalizador en masa. 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 en masa conformado después de componer y conformar. Preferentemente, el catalizador en masa se trata con calor por debajo de 450 °C, más preferentemente por debajo de 400 °C, aún más preferentemente por debajo de 375 °C y lo más preferentemente por debajo de 350 °C.
- 10 El proceso además puede comprender una o más de las siguientes etapas de proceso:
- 25 i) la composición de las partículas de óxidos metálicos con el 0 al 40 % en peso de uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, promotores ácidos, o sus mezclas antes, durante o después de la combinación y/o reacción de los compuestos metálicos
 - 30 ii) secado por pulverización, secado (súbito), molienda, amasado, mezcla-suspensión, mezcla en seco o en mojado, o sus combinaciones
 - iii) conformación,
 - iv) secado y/o tratamiento térmico, y
 - v) sulfuración.

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

- 35 El catalizador en masa comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos metálicos (% en peso calculado en base a óxidos metálicos respecto al peso total del catalizador en masa) 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 vista de la obtención de una elevada actividad catalítica, se prefiere que el catalizador en masa 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. El 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.
- 45 Normalmente, las partículas de óxidos metálicos se componen con un aglutinante y a continuación se conforman, preferentemente se extruyen, para formar partículas de catalizador en masa conformado. En el catalizador en masa conformado se prefiere componer las partículas de óxidos metálicos con material aglutinante para mejorar la resistencia al aplastamiento lateral de las partículas conformadas. Los procesos de conformación adecuados son la extrusión, frisado, granulación, pero también el secado por pulverización (opcionalmente en presencia de un aglutinante) y la molienda o aglomeración opcionalmente en combinación con tamizado a una distribución estrecha especificada de tamaños de partícula.

La invención también se refiere a un catalizador en masa conformado que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB, que se pueden obtener por el proceso según la invención. La invención también se refiere a un catalizador en masa sulfurado en el hidroprocesamiento de una alimentación hidrocarbonada que comprende azufre y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y a un proceso para el hidroprocesamiento de una alimentación hidrocarbonada que comprende poner en contacto la alimentación con hidrógeno en presencia de una cantidad catalíticamente eficaz del catalizador en masa conformado o de catalizador en masa sulfurado de la invención en condiciones de conversión catalíticas.

60 Se comprobó que dicho catalizador rico en volframio es particularmente activo en la hidrosulfuración. La invención además se refiere al catalizador en masa conformado o al catalizador en masa sulfurado según la invención, en el que dicho catalizador comprende al menos el 50, preferentemente más del 60, 65 o incluso el 70 % (% en moles en relación con el total de metales del Grupo VIB) de volframio y su uso como catalizador de hidrosulfuración en el hidroprocesamiento de una alimentación hidrocarbonada. Además se comprobó que la actividad es significativamente mayor a alta presión. Por lo tanto la presión preferentemente es superior a 2, preferentemente

superior a 4, y aún más preferentemente superior a 5 MPa. Como alternativa, la invención se refiere al catalizador en masa conformado o catalizador en masa sulfurado en el que dicho catalizador comprende al menos el 50, preferentemente más del 60, 65 o incluso el 70 % de molibdeno (% en moles en relación con el total de metales del Grupo VIB) y a su uso como catalizador de hidrodensnitrógeno en el hidroprocesamiento de una alimentación hidrocarbonada. Se comprobó que dicho catalizador es más activo en la hidrodensnitrógeno en comparación con el catalizador trimetálico correspondiente con menor contenido de Mo.

La invención se ilustra adicionalmente con los ejemplos y experimentos comparativos que se describen a continuación. Los catalizadores se analizaron usando el procedimiento de ensayo diésel D1 descrito a continuación usando dos condiciones de ensayo de temperatura y presión diferentes 1 y 2 descritas en la Tabla 2 y la alimentación de gasoil como se describe en la Tabla 1. El sufijo 1 o 2 (como por ejemplo en RWA1 y RWA2) se refieren a las condiciones de ensayo 1 y 2 respectivamente. Los valores RWA/RVA del catalizador de referencia C1 en el procedimiento de ensayo diésel D1 se definieron como 100. Todos los demás valores RWA/RVA se calculan en relación a este catalizador de referencia.

Procedimiento de ensayo diésel D1

Los catalizadores se analizaron en un reactor tubular de flujo descendente. Cada tubo 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 ponerlos a prueba los catalizadores se presulfuraron mediante presulfuración en fase líquida usando la alimentación descrita en la Tabla 1, que se había enriquecido con dimetildisulfuro a un contenido total de azufre del 3,7 % en peso. Los catalizadores presulfurados se analizaron en el hidrotreamiento de una alimentación diésel que tiene las propiedades mostradas en la Tabla 1:

Tabla 1

	Alimentación de gasoil
Contenido de azufre (% en peso)	1,24
Contenido de nitrógeno (ppm en peso)	86
Mono aromáticos (% en peso)	16,5
Di-aromáticos (% en peso)	10,8
Di +-aromáticos (% en peso)	0,8
Aromáticos totales (% en peso)	28,1
Destilación simulada ASTM D-86	
Punto de Ebullición inicial	184
5 % de volumen (°C)	218,6
10 % de volumen (°C)	231,1
20 % de volumen (°C)	250,9
30 % de volumen (°C)	264,8
40 % de volumen (°C)	276,4
50 % de volumen (°C)	286,8
60 % de volumen (°C)	298,1
70 % de volumen (°C)	309,7
80 % de volumen (°C)	324,7
90 % de volumen (°C)	345,3
95 % de volumen (°C)	360,3
Punto de ebullición final (°C)	373,8

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

Tabla 2

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	315	320	340
Presión (MPa)	3	4	2
Relación de H ₂ a petróleo (NI/I)	200	300	300
LHSV (1/h)	3,0	2,0	1,5

Los resultados del ensayo se dan en la Tabla 3, en el que RWA es la actividad de peso relativo, en base a la cantidad total de catalizador cargado en el reactor. HDN es hidrodensnitrógeno y HDS es hidrodensulfuración. CDB significa densidad aparente compactada del catalizador. R3 indica el proceso de reacción sólido-sólido en el que tanto el primer como el segundo compuestos metálicos son al menos parcialmente sólidos durante la reacción.

Experimento comparativo 1 (C1: Ni1,5Mo0,5W0,5 R3)

- 115,2 g de MoO₃ (0,8 moles de Mo, de Aldrich) y 200 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,8 moles de W, de Aldrich) se suspendieron en 6400 ml de agua (suspensión A) y se calentó a 90 °C. 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃ * 3Ni(OH)₂ * 4 H₂O (2,4 mol de Ni, de Aldrich) se suspendieron en 1600 ml de agua y se calentó a 90 °C (suspensión B). El hidroxicarbonato de níquel usado en este y los otros ejemplos tenía un área específica BET de 239 m²/g. Se añadió la suspensión B a la suspensión A en 10 minutos, y la mezcla resultante se mantuvo a 90 °C durante un periodo de 16 horas (toda la noche) con agitación continua. Al final de este periodo, la suspensión se filtró. El rendimiento fue superior al 98 % (en base al peso calculado de todos los componentes metálicos que se habían convertido a sus óxidos). La torta de filtración obtenida se mezcló en mojado con el 2,5 % en peso de un aglutinante (en base al peso total de la composición de catalizador). El contenido de agua de la mezcla se ajustó a fin de obtener una mezcla extrudible, y la mezcla se extruye posteriormente. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (toda la noche) y se calcina a 300 °C durante 1 hora.
- 15 El catalizador se sulfuró y se sometió a ensayo usando el proceso del procedimiento de ensayo Diésel 1 y los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3.

Experimento comparativo 2 (C2: Ni1,5W0,5Mo0,5 preparado a partir óxidos sin reaccionar)

- 20 Se preparó un catalizador por mezcla en mojado de óxidos sin reaccionar de los componentes metálicos del Grupo VIB y del Grupo VIII: se preparó un catalizador usando 185,6 g de WO₃ (0,8 mol de W, de Aldrich), 115,2 g de MoO₃ (0,8 moles de Mo, de Aldrich) y 180 g de NiO (2,4 moles de Ni, de Aldrich). La mezcla de óxido húmeda se mezcló con el 2,5 % en peso de un aglutinante en base al peso total de la composición de catalizador. Las partículas de óxidos metálicos se sometieron a extrusión, secado, calcinado y sulfurado y a continuación se analizaron como se describe en C1. Los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3. Los pobres resultados de actividad muestran que es esencial hacer reaccionar los compuestos de óxido de metales del Grupo VIB y del Grupo VIII antes de combinar.

Ejemplo 1 (E1: Ni1,5Mo0,25W0,75 mezclado con tortas húmedas de catalizador R3)

- 30 Se preparó una torta de filtración húmeda de Ni-W como se describe en C1, excepto por que solamente se usó un componente de metal del Grupo VIB, el wolframio: se preparó un catalizador usando 400 g de ácido wolfrámico (1,6 mol de W, de Aldrich) y 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel (2,4 moles de Ni). El rendimiento fue de aproximadamente el 99 %.

- 35 Además, se preparó una torta de filtración húmeda de Ni-Mo como se describe en C1, excepto por que solamente se aplicó un componente de metal del Grupo VIB, el molibdeno: se preparó un catalizador usando 230,4 g de trióxido de molibdeno (1,6 moles de Mo, de Aldrich) y 282,4 g hidroxicarbonato de níquel (2,4 moles de Ni). El rendimiento fue de aproximadamente el 85 %.

- 40 Se preparó una torta de filtración húmeda de Ni-W como se ha descrito anteriormente y se mezcló con torta de filtración húmeda de Ni-Mo como se ha descrito anteriormente. La cantidad de las respectivas tortas se ajustó para obtener la relación molar de Ni a Mo a W de 1,5 a 0,25 a 0,75. (512 g (base seca) de torta de Ni-W + 128 g de torta de Ni-Mo (base seca)). La mezcla de partículas de óxidos metálicos se sometió a extrusión, se secó, se calcinó y se sulfuró y posteriormente se analizó como se describe en C1. Los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3. Sorprendentemente, la actividad de HDS, en particular en la primera condición de ensayo es significativamente mejor que el catalizador de referencia trimetálico C1.

Ejemplo 2 (E2: Ni1,5Mo0,5W0,5 mezclado con tortas húmedas de catalizador R3)

- 50 El catalizador se preparó como en E1 excepto por que la cantidad de las tortas respectivas se ajustó para obtener una relación molar de Ni a Mo a W de 1,5 a 0,5 a 0,5 (341,6 g (base seca) de torta de Ni-W + 256 g de torta de Ni-Mo (base seca)). La mezcla de partículas de óxidos metálicos se sometió a extrusión, se secó, se calcinó y se sulfuró y posteriormente se analizó como se describe en C1. Los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3.

Ejemplo 3 (E3: Ni1,5Mo0,75W0,25 mezclado con tortas húmedas de catalizador R3)

- 60 El catalizador se preparó como en E1 excepto por que la cantidad de las tortas respectivas se ajustó para obtener una relación molar de Ni a Mo a W de 1,5 a 0,75 a 0,25 [170,4 g (base seca) de torta de Ni-W + 384,8 g de torta de Ni-Mo (base seca)] La mezcla de partículas de óxidos metálicos se sometió a extrusión, se secó, se calcinó y se sulfuró y posteriormente se analizó como se describe en C1. Los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3.

- 65 **Ejemplo 4 (E3: Ni1,5Mo0,5W0,5 mezclado con tortas húmedas de catalizador R3)**

Se preparó la torta de filtro de Ni-W como se describe en C3 y posteriormente se secó a 120 °C durante 16 horas y se mezcló con la torta de filtro de Ni-Mo preparada como se describe en C4 y posteriormente se secó a 120 °C durante 16 horas. La cantidad de las tortas respectivas se ajustó para obtener una relación molar de Ni a Mo a W de 1,5 a 0,5 a 0,5. [341,6 g (base seca) de torta de Ni-W + 256 g de torta de Ni-Mo (base seca)] La mezcla de partículas de óxidos metálicos se sometió a extrusión, se secó, se calcinó y se sulfuró y posteriormente se analizó como se describe en C1. Los resultados de la conversión se resumen en la Tabla 3.

Los Ejemplos E1 a E3 muestran que se obtiene una actividad HDS1 progresivamente mayor al aumentar la relación de W a Mo; mientras que por otra parte se obtiene una actividad HDN1 progresivamente mayor al disminuir la relación de W a Mo. Preferentemente se usa un catalizador que tiene más del 50 % de Mo (más % con respecto al total de W y Mo) como catalizador de HDN; mientras que preferentemente se usa un catalizador que tiene más del 50 % de W como catalizador de HDS. Ambos de dichos catalizadores se pueden preparar fácilmente usando las mismas partículas de óxidos metálicos trimetálicas de Ni-W y Ni-Mo mezclando las primeras y segundas partículas de óxidos en las cantidades relativas necesarias para la consecución de la composición total del catalizador en masa conformado deseado para el uso final previsto.

Tabla 3. Resultados de los ensayos de actividad

Muestra	composición	proceso	ensayo extruidos	RWA	RWA	RWA	RWA
				HDS1	HDS2	HDN1	HDN2
C1	Ni _{1,5} Mo _{0,5} W _{0,5}	R3	D1	100	100	100	100
C2	Ni _{1,5} Mo _{0,5} W _{0,5} preparados de óxidos sin reaccionar	comezcla	D1	14	27	33	30
E1	Ni _{1,5} Mo _{0,25} W _{0,75} mezclado con tortas húmedas	R3	D1	121	86	119	90
E2	Ni _{1,5} Mo _{0,5} W _{0,5} mezclado con tortas húmedas	R3	D1	118	89	127	100
E3	Ni _{1,5} Mo _{0,75} W _{0,25} mezclado con tortas húmedas	R3	D1	86	86	151	102
E4	Ni _{1,5} Mo _{0,5} W _{0,5} mezclado con tortas secas	R3	D1	115	87	132	96

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la preparación de un catalizador en masa conformado que comprende partículas de óxidos metálicos que tienen uno o más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB, proceso que comprende las etapas de:
- 5
- i) proporcionar unas primeras partículas de óxidos metálicos que comprenden un primer metal del Grupo VIII y un primer metal del Grupo VIB
 - 10 ii) proporcionar por separado unas segundas partículas de óxidos metálicos que comprenden un segundo metal del Grupo VIII y un segundo metal del Grupo VIB, en el que el metal del Grupo VIII tanto en las primeras como en las segundas partículas de óxidos metálicos es níquel, y el metal del Grupo VIB en el primer catalizador en masa de óxido es molibdeno y en el segundo catalizador en masa de óxido es wolframio,
 - 15 iii) combinar las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos para formar una composición de catalizador en masa antes y/o durante la conformación, y
 - iv) conformar las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos combinadas para formar el catalizador en masa conformado, en el que la conformación en la etapa iii) y iv) comprende una de extrusión, frisado, granulación, secado por pulverización y molienda o aglomeración.
2. El proceso de acuerdo con reivindicación 1, en el que las primeras y segundas partículas de óxidos en masa están recién preparadas.
- 20
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la una de las primeras o segundas partículas en masa de óxido se proporcionan en forma de partículas de óxidos metálicos o de catalizador en masa empobrecidas regeneradas o rechazadas y la otra de las primeras o segundas partículas en masa de óxidos está recién preparada.
- 25
4. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las primeras y/o segundas partículas en masa de óxidos se preparan en un proceso que comprende
- 30 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 wolframio, respectivamente en presencia de un líquido prótico,
 - ii) hacer reaccionar el primer y segundo compuestos en los que el primero y/o segundo compuestos metálicos se mantienen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción.
- 35
5. El proceso de acuerdo con la reivindicación 4, en el que tanto los primeros como los segundos compuestos metálicos están libres de átomos de nitrógeno, y en el que el líquido prótico separado de las partículas de óxidos metálicos reaccionadas se reutiliza para preparar la mezcla de reacción.
- 40
6. Un catalizador en masa conformado que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden un metal del Grupo VIII y dos metales del Grupo VIB que se pueden obtener mediante un proceso según las reivindicaciones 1-5, en el que la conformación en las etapas del proceso iii) y iv) comprende una de extrusión, frisado, granulación y secado por pulverización en presencia de un aglutinante.
- 45
7. Uso de una forma sulfurada del catalizador en masa conformado de la reivindicación 6 para el hidroprocesamiento de una alimentación hidrocarbonada que comprende compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno.