

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 734 434**

51 Int. Cl.:

B01J 37/10 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2006 PCT/EP2006/010302**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07048600**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 06806547 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 1945357**

54 Título: **Un catalizador a granel que comprende partículas de óxidos de metales del Grupo VI y VIII y un proceso para la fabricación del mismo**

30 Prioridad:

26.10.2005 US 730911 P
25.01.2006 EP 06100803

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.12.2019

73 Titular/es:

ALBEMARLE NETHERLANDS BV (100.0%)
Barchman Wuytierslaan 10
3818 LH Amersfoort, NL

72 Inventor/es:

EIJSBOUTS-SPICKOVA, SONA;
LELIVELD, ROBERTUS GERARDIS;
SOLED, STUART LEON y
SABATO, MISEO

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 734 434 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

Un catalizador a granel que comprende partículas de óxidos de metales del Grupo VI y VIII y un proceso para la fabricación del mismo

La invención se refiere a un catalizador a granel que comprende partículas de óxidos de metales que comprenden uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, al correspondiente catalizador sulfurado, a un proceso para la fabricación de dicho catalizador a granel y al uso de dicho catalizador para el hidrotratamiento, en particular, la hidrodesulfuración y la hidrodesnitrogenación de la carga de alimentación de hidrocarburos.

El catalizador a granel de acuerdo con la invención normalmente se encuentra en forma de partículas conformadas, por ejemplo, producidas mediante la extrusión de una composición que comprende las partículas de óxidos de metales y el 0 - 40 % en peso (con respecto al peso total del catalizador a granel) de un material adicional, en particular, un material aglutinante. Un catalizador a granel se distingue de un catalizador soportado en que este no comprende un material de vehículo preformado. Los óxidos de metales no se depositan sobre el material de vehículo preformado, sino que están presentes como partículas de óxidos de metales. El catalizador a granel se distingue, además, de los catalizadores soportados en que el catalizador a granel comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos de metales (% en peso calculado sobre la base de óxidos de metales con respecto al peso total del catalizador a granel), mientras que los catalizadores soportados tienen óxidos de metales depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente menores del 60 % en peso. Las partículas de óxidos de metales comprenden típicamente uno o más metales del Grupo VIB, preferentemente wolframio o molibdeno, y uno o más metales del Grupo VIII, preferentemente níquel o cobalto. Los catalizadores a granel, generalmente, tienen una actividad muy alta en el hidroprocesamiento.

La expresión "hidroprocesamiento o hidrotratamiento", en este contexto, abarca todos los procesos en los que se hace reaccionar una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada, incluyendo procesos, tales como la hidrogenación, la hidrodesulfuración, la hidrodesnitrogenación, la hidrodesmetalización, la hidrodesaromatización, la hidroisomerización, el hidrodesparafinado, el hidrocrackeo y el hidrocrackeo en condiciones de presión moderada, lo que comúnmente se denomina hidrocrackeo moderado. En lo sucesivo en el presente documento, cuando se hace referencia a una actividad alta del catalizador a granel de acuerdo con la invención, en particular, está implícita la actividad de hidrodesulfuración, a menos que se indique de otra manera.

El documento WO 00/41810 describe composiciones de catalizador a granel que comprenden partículas de catalizador a granel que comprenden al menos un metal del Grupo VIII y al menos dos metales del Grupo VIB (en lo sucesivo en el presente documento, denominadas catalizadores a granel trimetálicos), en particular, catalizadores basados en níquel/molibdeno/wolframio. Las partículas de catalizador a granel trimetálico se preparan en un proceso en el que los componentes de metal se combinan en presencia de un líquido prótico y en el que uno o más componentes de metal permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante todo el proceso. El proceso en el que algunos de los compuestos permanecen al menos parcialmente en estado sólido, al tiempo que otros se disuelven, se denomina proceso de sólido-soluto. El proceso en el que todos los componentes de metales del Grupo VIB y del Grupo VIII permanecen al menos parcialmente en estado sólido se denomina proceso de sólido-sólido. La publicación de patente también describe en los ejemplos comparativos un catalizador a granel que comprende un metal del Grupo VIII y solo un metal del Grupo VIB (en lo sucesivo en el presente documento, denominado catalizador a granel bimetálico) preparado con el proceso de sólido-soluto.

Aunque el documento WO 00/41810 describe intervalos amplios de la relación molar de metales, en los ejemplos se describe que la conversión creciente de los compuestos de partida se obtiene a una relación molar creciente de los metales del Grupo VIII con respecto al Grupo VIB. En particular, se logran conversiones aceptables solo a una relación molar de metales por encima de 1,25. Los inventores han hallado, además, que, en este proceso, a una relación molar de metales por debajo de 1, se obtuvo una estructura cristalina completamente diferente que no estaba activa, posiblemente relacionada con materiales de partida no reaccionados o parcialmente reaccionados que dan fases de área superficial baja con actividad baja. Parece que un exceso molar relativamente grande de un compuesto del Grupo VIII parece ser necesario en el proceso para la preparación del catalizador con el fin de obtener un catalizador activo. Desde un punto de vista teórico, se cree que tales cantidades grandes de metales del Grupo VIII, aunque resultan ventajosas o incluso necesarias en el proceso de la preparación del catalizador, pueden ser no necesarias o no completamente necesarias en el catalizador a granel sulfurado activo en el hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos. Además, los inventores creen que una relación molar de metales demasiado alta solo añadiría un peso inútil y reduce la actividad por unidad de peso del catalizador a granel.

El objeto de la invención es proporcionar un catalizador a granel que tenga una mayor actividad catalítica. Un objeto adicional de la invención es proporcionar un catalizador a granel que tenga una alta actividad catalítica, en particular, así a una relación molar reducida de los metales del Grupo VIII con respecto al Grupo VIB.

De acuerdo con la invención, se proporciona un catalizador a granel que comprende partículas de óxidos de metales que comprenden uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII obtenible mediante un

proceso que comprende las etapas de

i) combinar, en una mezcla de reacción, uno o más primeros compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y uno o más segundos compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIB, en presencia de un líquido prótico, en concreto, agua, en el que la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto a los metales del Grupo VIB es entre 0,1 y 1,5, y

ii) hacer reaccionar los compuestos en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de ebullición del agua y a una presión por encima de la presión atmosférica para formar partículas de óxidos de metales.

Con temperatura de ebullición se entiende la temperatura de ebullición a presión atmosférica. Se halló, de manera sorprendente, que el catalizador de acuerdo con la invención tiene una actividad mucho mayor, en particular, en la hidrodesulfuración, en comparación con el mismo catalizador preparado en condiciones atmosféricas no hidrotérmicas e incluso a una relación molar de metales más baja. La expresión "condiciones hidrotérmicas" se entiende que implica condiciones de reacción en las que la temperatura de reacción está por encima de la temperatura de ebullición del líquido prótico. Típicamente, tales condiciones dan lugar a una presión por encima de la presión atmosférica y, a continuación, la reacción se realiza preferentemente en un autoclave, preferentemente a presión autógena, es decir, sin aplicar presión adicional. Un autoclave es un dispositivo capaz de soportar la presión diseñada para calentar líquidos por encima de su temperatura de ebullición.

El documento US 2004/182749 describe, en algunos ejemplos, una preparación en un autoclave a presión a 80 °C, pero no a una temperatura por encima del punto de ebullición del líquido prótico. Además, se indica que el documento WO00/41810 de técnica anterior desvela intervalos amplios de temperatura de 0 a 300 °C y menciona, en términos generales, la posibilidad de preparar catalizadores a una presión por encima de la presión atmosférica y a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de ebullición del líquido prótico. Sin embargo, el documento WO00/41810 menciona que, en general, la reacción se lleva a cabo a presión atmosférica y no tiene ejemplos ni descripciones de catalizadores a granel de acuerdo con la invención en los que los compuestos de metales se hagan reaccionar realmente en condiciones hidrotérmicas en un autoclave a una presión de reacción por encima de la presión atmosférica y, en caso de agua como líquido prótico, a una temperatura por encima de 100 °C para formar partículas de óxidos de metales. En particular, la relación entre la relación molar de metales, el proceso de reacción hidrotérmica y la actividad catalítica mejorada de los catalizadores obtenibles mediante dicho proceso no se describen.

En el catalizador a granel de acuerdo con la invención, la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VIB varía entre 0,1 y 1,5.

En general, se pueden obtener buenos resultados con una relación molar de metales entre 0,2 y 1,5. En este intervalo, se distinguieron dos subintervalos diferentes. En el intervalo molar de metales entre 0,2 y 1, a menudo parecía difícil, si no imposible, obtener un buen catalizador, cuando los primeros y segundos compuestos de metales se hacían reaccionar en condiciones de presión atmosférica (bueno y mejor, en este contexto, significan: un catalizador a granel con actividad de hidrodesulfuración o hidrodesnitrogenación alta o mayor que la técnica anterior). En este intervalo de relación molar de metales, el patrón de XRD mostró un gran número de picos, posiblemente originados de materias primas aún presentes y/o compuestos no identificados formados. Se halló que un catalizador que tenía tal patrón de XRD estaba inactivo. De manera sorprendente, se halló que, cuando la relación molar de metales es entre 0,2 y 1, se pudo obtener aun así un buen catalizador a granel, cuando la reacción entre los primeros (Grupo VIII) y segundos (Grupo VIB) compuestos de metales tiene lugar, de acuerdo con la invención, en condiciones hidrotérmicas a una presión superior a 0,1 MPa (1 bar) y a una $T > 100$ °C.

Cuando la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VI es por encima de 1, se puede preparar un catalizador activo en condiciones de reacción atmosféricas, sin embargo, también en este intervalo de relación molar de metales, el catalizador a granel de acuerdo con la invención tiene una actividad mayor que la del catalizador a granel de la técnica anterior con la misma relación molar de metales. Tal como se ha descrito anteriormente, no resulta deseable tener un exceso del Grupo VIII demasiado alto. Además, se halló que, en condiciones de reacción hidrotérmicas, se estabiliza el efecto adicional de una relación molar de metales más alta, la relación molar de metales en condiciones hidrotérmicas es preferentemente inferior a 1,5, más preferentemente inferior a 1,25, incluso más preferentemente inferior a 1,15 y lo más preferentemente por debajo de 1.

La relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VI se puede elegir más baja en condiciones hidrotérmicas. Como alternativa, la actividad puede ser mayor a la misma relación molar de metales. El catalizador a granel de acuerdo con la invención tiene, preferentemente, un aumento en la actividad de hidrodesulfuración, en comparación con un catalizador con la misma composición, pero producido en condiciones atmosféricas, de al menos el 10 %, preferentemente al menos el 15 %, más preferentemente al menos el 20 %, incluso más preferentemente al menos el 25 % y lo más preferentemente al menos el 30 % (la actividad de hidrodesulfuración tal como se determina en el ensayo convencional se describe más adelante en la descripción de los ejemplos de acuerdo con la invención). Como alternativa, el catalizador a granel de acuerdo con la invención tiene,

preferentemente, al menos el 10 %, más preferentemente al menos el 15 %, incluso más preferentemente al menos el 20 % y lo más preferentemente al menos el 25 % de la relación molar de metales inferior, manteniendo al mismo tiempo un nivel de actividad de hidrodesulfuración igual o superior. Preferentemente, en vista de lograr una alta actividad en estas condiciones hidrotérmicas, la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VIB es mayor de 0,3, preferentemente mayor de 0,4, más preferentemente mayor de 0,5, incluso más preferentemente mayor de 0,6 y lo más preferentemente mayor de 0,7.

Por muchas razones, el agua es la mejor opción para el líquido prótico. La temperatura de reacción es preferentemente al menos el 10 %, más preferentemente al menos el 25 %, incluso más preferentemente al menos el 50 % y lo más preferentemente al menos el 75 % más alta que la temperatura de ebullición del líquido prótico. La reacción se realiza en agua como líquido prótico a una temperatura de reacción de preferentemente al menos 110, más preferentemente al menos 125, incluso más preferentemente al menos 150 y lo más preferentemente al menos 175 °C, preferentemente en un autoclave, preferentemente a presión elevada autógena. Se pueden obtener buenos resultados a temperaturas de reacción entre 110 °C y 170 °C. En una realización preferida de la invención, la mezcla de reacción se calienta con radiación de microondas. Los componentes de soluto en la mezcla de reacción pueden aumentar la temperatura de ebullición del líquido prótico.

El tiempo de reacción se elige lo suficientemente largo para completar sustancialmente la reacción. La reacción se completa cuando el difractograma de rayos X de las partículas de óxidos de metales separadas no muestra reflejos de los compuestos de partida no reaccionados. En cualquier caso, el tiempo de reacción se elige de tal manera que el catalizador a granel final, después del secado, el conformado y la calcinación, no muestra reflejos de los compuestos de partida no reaccionados. Típicamente, la reacción se lleva a cabo durante un tiempo de al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas, más preferentemente al menos 6 horas y lo más preferentemente al menos 8 horas. Una ventaja particular del proceso de reacción hidrotérmica es que la velocidad de reacción de los compuestos de metales es mayor, de tal manera que la reacción puede completarse en un tiempo de reacción más corto. Esto resulta ventajoso, especialmente cuando se desea una baja relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VI, debido a que se halló que una baja relación de metales reduce la velocidad de reacción durante la preparación.

La composición de metal en el catalizador a granel de acuerdo con la invención puede, en principio, variar entre amplios intervalos, tal como se describe en la técnica anterior del catalizador de hidrotratamiento convencional. En una realización, el catalizador a granel comprende partículas de óxidos de metales que comprenden preferentemente solo un metal del Grupo VIII, preferentemente cobalto o níquel, y sustancialmente solo 2 metales del Grupo VIB, preferentemente wolframio y molibdeno (un catalizador trimetálico). En otra realización, el catalizador a granel es un catalizador bimetalico que comprende solo un metal del Grupo VIB. Preferentemente, el catalizador a granel comprende partículas de óxidos de metales que comprenden sustancialmente solo un metal del Grupo VIII, preferentemente níquel, y sustancialmente solo 1 metal del Grupo VIB, preferentemente wolframio. Un catalizador a granel bimetalico se puede distinguir de un catalizador trimetálico en que este comprende menos del 10 % en moles de un segundo metal del Grupo VIB (con respecto a la cantidad total de metales del Grupo VIB), pero preferentemente comprende sustancialmente solo un metal del Grupo VIB. La expresión "sustancialmente solo un metal del Grupo VIB o del Grupo VIII" implica que el catalizador, lo más preferentemente, no tiene otro, sino que puede tener una cantidad insustancial de otro metal del Grupo VIB o del Grupo VIII, preferentemente menos del 5, más preferentemente menos del 3 y lo más preferentemente menos del 1 % en moles (con respecto al total de los metales del Grupo VIB o del Grupo VIII).

En una realización alternativa, el catalizador a granel de acuerdo con la invención comprende un metal del Grupo V, preferentemente niobio. Se halló que se pudo obtener una mejora significativa de la actividad incluso con cantidades relativamente pequeñas entre el 0,1 y el 10 % en moles, preferentemente entre el 0,1 y el 9 % en moles, más preferentemente entre el 0,1 y el 8 % en moles, incluso más preferentemente entre el 0,1 y el 7 % en moles y lo más preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en moles.

En la primera etapa del proceso para la preparación del catalizador a granel de acuerdo con la invención, los compuestos de reacción se combinan para formar una mezcla de reacción. Esto se puede realizar de varias maneras diferentes, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos WO 00/41810, WO 99/03578, WO 2004/073859, WO 2005/005582, EP2005/004265 (no publicado previamente) y WO 00/41811. Los primeros y/o segundos compuestos pueden ser solubles o al menos parcialmente insolubles en agua. Resulta posible, en primer lugar, preparar una suspensión o solución de un compuesto de metal en un líquido prótico y añadir, de manera simultánea o una después de la otra, la/s solución/es y/o la/s suspensión/es adicionales que comprende/n compuesto/s de metal/es disuelto/s y/o suspendido/s en agua. También resulta posible, en primer lugar, combinar las soluciones, ya sea de manera simultánea o una después de la otra, y añadir posteriormente la/s suspensión/es adicional/es y, opcionalmente, la/s solución/es, ya sea de manera simultánea o una después de la otra.

El catalizador a granel de acuerdo con la invención se prepara preferentemente en un proceso en el que el uno o más primeros compuestos de metales y/o el uno o más segundos compuestos de metales, lo más preferentemente todos los primeros y segundos compuestos de metales, permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción. Este proceso es relativamente sencillo, tiene un alto rendimiento y es respetuoso con el

medio ambiente, pero lo más importante es que se halló que el catalizador a granel obtenible mediante dicho proceso es altamente activo. La expresión "al menos parcialmente en estado sólido" significa que al menos una parte del compuesto de metal está presente como compuesto de metal sólido y, opcionalmente, otra parte del compuesto de metal está presente como solución de este compuesto de metal en el líquido prótico. Este proceso se denomina proceso de sólido-sólido y se describe con detalle en el documento WO 00/41810 como una de las varias posibles vías de preparación para preparar un catalizador a granel trimetalico.

Se observó a menudo que el catalizador a granel de acuerdo con este proceso tiene una estructura hexagonal metaestable. Esta estructura hexagonal metaestable tiene, en caso de que el metal del Grupo VIB sea wolframio, un patrón de difracción de rayos X con una reflexión entre 58 y 65 (ángulo de difracción 2 theta) y reflexiones principales entre 32 y 36 y entre 50 y 55°. En caso de que el metal del Grupo VIB sea molibdeno, el patrón de difracción de rayos X muestra dos reflexiones razonablemente bien resueltas, una entre 33 y 35 y la otra entre 58 y 61°. La presencia de la fase hexagonal metaestable parece ser indicativa de una alta actividad catalítica del catalizador a granel de óxido, aunque no se halla ninguna relación cuantitativa estricta. Debido a que las razones físicas de la correlación no se comprenden o no se conocen completamente y los inventores no desean estar ligados y limitados por la teoría, el catalizador a granel de acuerdo con la invención se reivindica sin hacer referencia a los rasgos de difracción de rayos X descritos en relación con la presencia de una fase hexagonal metaestable. Se prefiere que las reflexiones de otros compuestos cristalinos estén sustancialmente ausentes en el patrón de difracción de rayos X. Se considera que también pueden estar presentes las fases amorfas. Sin embargo, se halló que los catalizadores que tienen una buena actividad típicamente tenían un ancho completo a la mitad del máximo (FWHM en inglés) por debajo de 2,5, lo que indica que las fases amorfas y los picos de XRD amplios asociados no son buenos para la actividad.

Se halló que las partículas de óxidos de metales en el catalizador a granel de acuerdo con la invención son particularmente sensibles al tratamiento térmico. Resulta importante que el catalizador a granel, en particular, las partículas de óxidos de metales en el catalizador a granel, se hayan sometido a tratamiento térmico a una temperatura por debajo de una temperatura en la que se produce la transición a una estructura cristalina. Cuando en este contexto se hace referencia a la "transición a una estructura cristalina", se entiende una estructura cristalina distinta de la fase hexagonal metaestable. Esto se aplica a todas y cada una de las etapas del tratamiento térmico en el proceso de producción del catalizador a granel. Esto se aplica, en particular, también al tratamiento térmico de las partículas de catalizador a granel conformadas, después de la composición y el conformado. Preferentemente, el catalizador a granel se somete a tratamiento térmico por debajo de 450 °C, más preferentemente por debajo de 400 °C, incluso más preferentemente por debajo de 375 °C y lo más preferentemente por debajo de 350 °C. Esto se aplica también al secado y a la calcinación.

Después de la etapa de reacción, las partículas de óxidos de metales tienen preferentemente un tamaño de partículas medio en el intervalo de al menos 0,5 µm, más preferentemente de al menos 1 µm, lo más preferentemente de al menos 2 µm, pero preferentemente no mayor de 5.000 µm, más preferentemente no mayor de 1.000 µm, incluso más preferentemente no mayor de 500 µm y lo más preferentemente no mayor de 150 µm. Incluso más preferentemente, el diámetro de partículas medio se encuentra en el intervalo de 1 - 150 µm y lo más preferentemente en el intervalo de 2 - 150 µm. Preferentemente, el tamaño de partículas medio de las partículas de óxidos de metales permanece sustancialmente sin cambios en el catalizador a granel después de la composición con un material aglutinante y el conformado (determinado mediante la dispersión casi directa).

El catalizador a granel comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos de metales (% en peso calculado sobre la base de los óxidos de metales con respecto al peso total del catalizador a granel), a diferencia de los catalizadores soportados que tienen óxidos de metales depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente menores del 60 % en peso. Preferentemente, el catalizador a granel de acuerdo con la invención comprende 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 de metales, siendo del 0 al 40 % en peso restante uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, promotores de ácido, tales como compuestos de craqueo y fósforo de flúor. Típicamente, después de la composición de las partículas de óxidos de metales con un aglutinante, la composición se conforma, preferentemente se extruye, para formar partículas de catalizador a granel conformadas. La invención también se refiere a partículas de catalizador a granel conformadas que comprenden las partículas de óxidos de metales. Como alternativa, las partículas de catalizador a granel de óxidos de metales se pueden usar directamente, es decir, sin una composición y un conformado sustanciales, en un proceso de hidrotratamiento. Este proceso se denomina proceso de hidrotratamiento en suspensión. En este uso, las partículas se someten a tratamiento preferentemente para obtener una distribución de tamaño de partículas más estrecha, por ejemplo, mediante tamizado o aglomerado, pero sin una composición y un conformado sustanciales. La invención también se refiere al uso del catalizador de metal de acuerdo con la invención en un proceso de hidrotratamiento en suspensión, preferentemente usando partículas de catalizador a granel de óxidos de metales sin una composición y un conformado sustanciales.

Preferentemente, el catalizador a granel de acuerdo con la invención, preferentemente después de la composición y el conformado, tiene un área superficial B.E.T. de al menos 10 m²/g, más preferentemente de al menos 50 m²/g y lo

más preferentemente de al menos 80 m²/g, tal como se mide a través del método de B.E.T. El diámetro de poros medio (el 50 % del volumen de poros está por debajo de dicho diámetro, el otro 50 % por encima del mismo) del catalizador a granel es preferentemente de 3 - 25 nm, más preferentemente de 5 - 15 nm (determinado mediante la desorción de N₂). El volumen de poros total del catalizador a granel es preferentemente de al menos 0,05 ml/g y más preferentemente de al menos 0,1 ml/g, tal como se determina mediante la adsorción de N₂.

Se desea que la distribución de tamaño de poros del catalizador a granel de acuerdo con la invención, preferentemente después de la composición y el conformado, sea aproximadamente la misma que la de los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales. Más en particular, el catalizador a granel tiene preferentemente un diámetro de poros medio (desorción) de 3 - 25 nm, tal como se determina mediante la adsorción de nitrógeno, un volumen de poros de 0,05 - 5 ml/g, más preferentemente de 0,1 - 4 ml/g, todavía más preferentemente de 0,1 - 3 ml/g y lo más preferentemente de 0,1 - 2 ml/g, tal como se determina mediante la desorción de nitrógeno.

En general, el catalizador a granel de acuerdo con la invención, después de la composición y el conformado, tiene una resistencia mecánica, expresada como resistencia al aplastamiento lateral (SCS en inglés), de al menos 0,45 kg/mm (1 libra/mm) y preferentemente de al menos 1,36 kg/mm (3 libras/mm) (medido sobre materiales extruidos con un diámetro de 1 - 2 mm). La SCS del catalizador a granel se puede aumentar de manera adecuada mediante la composición de las partículas de óxidos de metales con una cantidad suficiente de aglutinante.

A fin de obtener composiciones de catalizador con alta resistencia mecánica, puede resultar deseable que la composición de catalizador de la invención tenga una baja macroporosidad. Preferentemente, menos del 30 %, más preferentemente menos del 20 % del volumen de poros de la composición de catalizador está en poros con un diámetro superior a 100 nm (determinado mediante la invasión de mercurio, ángulo de contacto: 140°).

La invención también se refiere a un catalizador a granel sulfurado que comprende un catalizador a granel de acuerdo con la invención, que se ha sulfurado. La invención también se refiere, además, al uso del catalizador a granel o del catalizador a granel sulfurado de acuerdo con la invención para el hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos. La expresión "hidroprocesamiento", en este contexto, abarca todos los procesos en los que se hace reaccionar una alimentación de hidrocarburos con hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada, incluyendo procesos, tales como la hidrogenación, la hidrodesulfuración, la hidrodesnitrógenación, la hidrodesmetalización, la hidrodesaromatización, la hidroisomerización, el hidrodesparafinado, el hidrocrackeo y el hidrocrackeo en condiciones de presión moderada, lo que comúnmente se denomina hidrocrackeo moderado. La composición de catalizador de la invención es particularmente adecuada para el hidrotratamiento de cargas de alimentación de hidrocarburos. Tales procesos de hidrotratamiento comprenden, por ejemplo, la hidrodesulfuración, la hidrodesnitrógenación y la hidrodesaromatización de cargas de alimentación de hidrocarburos. Las cargas de alimentación adecuadas son, por ejemplo, destilados medios, queroseno, nafta, gasóleos de vacío y gasóleos pesados. El catalizador a granel de acuerdo con la invención se puede usar en prácticamente todos los procesos de hidroprocesamiento para someter a tratamiento una pluralidad de alimentaciones en condiciones de reacción de amplio intervalo, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 200 °C a 450 °C, presiones de hidrógeno en el intervalo de 0,5 a 30 MPa (5 a 300 bares) y velocidades espaciales horarias del líquido (LHSV en inglés) en el intervalo de 0,05 a 10 h⁻¹ y relaciones de H₂/aceite en el intervalo de 50-2.000 NI/l.

Aparte de las condiciones hidrotérmicas y las implicaciones con respecto a la relación molar de los metales del Grupo VIII al Grupo VI, la fabricación del catalizador a granel se puede realizar de acuerdo con los procesos conocidos en la técnica. Los procesos adecuados se describen, por ejemplo, en el documento WO 00/41810, que se incorpora en el presente documento a modo de referencia.

La invención también se refiere a un proceso para la fabricación del catalizador a granel de acuerdo con la invención que comprende partículas de óxidos de metales obtenible mediante las etapas de:

- i) combinar, en una mezcla de reacción, uno o más primeros compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y uno o más segundos compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIB, en presencia de un líquido prótico, en concreto, agua, en el que la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto a los metales del Grupo VIB es entre 0,1 y 1,5, y
- ii) hacer reaccionar los compuestos en condiciones hidrotérmicas a una temperatura por encima de la temperatura de ebullición y la presión atmosférica de un líquido prótico, en concreto, agua, a una presión de reacción por encima de la presión atmosférica, preferentemente en un autoclave para formar partículas de óxidos de metales; comprendiendo, opcionalmente, el proceso, además, una o más de las siguientes etapas de proceso:
 - iii) separar las partículas de óxidos de metales de la mezcla de reacción,
 - iv) componer las partículas de óxidos de metales con el 0,1 al 40 % en peso de uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo, aditivos ácidos o mezclas de los mismos antes, durante o después de la combinación y/o la reacción de los compuestos de metales.
 - v) secar por pulverización, secar (instantáneamente), moler, amasar, mezclar en suspensión, mezclar en seco o

húmedo o combinaciones de los mismos,
 vi) conformar,
 vii) secar y/o someter a tratamiento térmico, y
 viii) sulfurar.

5

Las preferencias y detalles adicionales con respecto a las condiciones hidrotérmicas y la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VI se han descrito anteriormente en la descripción del catalizador a granel.

Etapas (i)

10

El líquido prótico que se aplica en el proceso de la presente invención comprende agua. Los ácidos carboxílicos y los alcoholes, tales como el metanol, el etanol o mezclas de los mismos, también pueden estar presentes. Como líquido prótico en el proceso de la presente invención, se usa un líquido que comprende agua, tal como mezclas de un alcohol y agua y más preferentemente agua. También se pueden aplicar simultáneamente diferentes líquidos próticos en el proceso de la invención. Por ejemplo, resulta posible añadir una suspensión o solución de un compuesto de metal en etanol a una suspensión/solución acuosa de otro compuesto de metal. Si el líquido prótico es agua, la solubilidad de los compuestos de metales del Grupo VIII y los compuestos de metales del Grupo VIB que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención, en general, es menor de 0,05 moles/(100 ml de agua a 18 °C).

20

En el proceso preferido, tanto los primeros como los segundos compuestos de metales permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción (el proceso de sólido-sólido). Si el líquido prótico es agua, los compuestos de níquel adecuados que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante la reacción comprenden, y más preferentemente consisten esencialmente en, oxalatos, citratos, carbonatos, hidrox-carbonatos, hidróxidos, molibdatos, fosfatos, wolframatos, óxidos o mezclas de los mismos, siendo los más preferidos el hidrox-carbonato de níquel, el hidróxido de níquel, el carbonato de níquel o las mezclas de los mismos. En general, la relación molar entre los grupos hidrox y los grupos carbonato en el hidrox-carbonato de níquel se encuentra en el intervalo de 0 - 4, preferentemente de 0 - 2, más preferentemente de 0 - 1 y lo más preferentemente de 0,1 - 0,8. Los compuestos de wolframio adecuados que se encuentran al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención comprenden compuestos de wolframio insolubles en agua, tales como dióxido y trióxido de wolframio, sulfuro de wolframio (WS_2 y WS_3), carburo de wolframio, ácido orto-wolfrámico ($H_2WO_4 \cdot H_2O$), nitruro de wolframio, wolframato de aluminio (también metawolframato o poli wolframato), fosfowolframato de amonio o mezclas de los mismos, siendo preferidos el ácido orto-wolfrámico y el dióxido y trióxido de wolframato. Preferentemente, la reacción entre el primer y el segundo compuesto de metal es una reacción de ácido/base y el primer o el segundo compuesto de metal es un sólido básico y el otro compuesto de metal es un compuesto de sólido ácido.

35

En la realización más preferida del proceso de acuerdo con la invención, el primer y el segundo compuesto de metal de sólido están libres de átomos de nitrógeno y el líquido prótico separado de las partículas de óxidos de metales no reaccionadas en la Etapa iii) se usa de nuevo al menos en parte para formar la suspensión en la Etapa i). Lo más preferentemente, en este proceso, el primer compuesto de metal es un (hidrox) carbonato de níquel y el segundo compuesto de metal es óxido o ácido wolfrámico.

40

Por varias razones, este proceso cumple con las normas más exigentes de la producción de catalizadores respetuosa con el medio ambiente y económicamente óptima. Aparte del hecho de que los compuestos metálicos no contienen átomos de nitrógeno, la reacción tampoco requiere la adición de amoníaco a la mezcla de reacción, tal como, por ejemplo, en el documento WO 2004/073859, por lo que el proceso está completamente libre de átomos de nitrógeno. No hay acumulación de iones extraños, como el amonio y/o el nitrato, en el líquido prótico en el reciclaje repetido, no existe la necesidad estricta de lavar las partículas de óxidos separadas obtenidas, hay menos riesgo medioambiental debido a la reducción de la pérdida de metales preciosos y no existe peligro de explosiones debido a la formación de sal de nitrato de amonio.

50

En vista de los problemas medioambientales, preferentemente el catalizador es bimetálico, preferentemente wolframio de níquel; la química en la etapa de reacción es más sencilla, debido a que solo hay un metal del Grupo VIB, no puede haber desviación de composición en los metales del Grupo VIB en el reciclaje del líquido separado después de la reacción. Debido a que los compuestos permanecen al menos parcialmente sólidos durante toda la reacción, la cantidad de metales disueltos en el líquido prótico es pequeña y, por tanto, las pérdidas son menores. Adicionalmente, el catalizador bimetálico gastado es más fácil de reciclar a los metales constituyentes que el catalizador trimetálico porque no existe la necesidad de separar dos metales del Grupo VIB, que es muy difícil. Se pueden usar procesos convencionales para la separación de níquel y wolframio. Esto resulta ventajoso en términos de reducción de la complejidad del proceso de reciclaje, los costes y el aumento del rendimiento de recuperación de metales.

60

A fin de obtener una composición de catalizador final con alta actividad catalítica, se prefiere que el/los primer/os y el/los segundo/s compuesto/s de metal/es de sólido sean compuestos de metales porosos. En cuanto al primer compuesto de metal, preferentemente hidrox carbonato de Ni, el área superficial (SA en inglés): SA es $> 220 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poros pV es $> 0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ (tal como se mide mediante adsorción de N) y el diámetro de poros medio

65

MPD es $> 3,8$ nm (tal como se mide mediante desorción de N) y en cuanto al segundo compuesto de metal, preferentemente ácido wolfrámico, el SA es > 19 m²/g, el pV es $> 0,04$ cm³/g (tal como se mide mediante adsorción de N), y el MPD en desorción es $> 6,1$ nm (tal como se mide mediante desorción de N). Se desea que el volumen de poros total y la distribución de tamaño de poros de estos compuestos de metales sean similares a los de los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales. Preferentemente, el volumen de poros es de 0,05 - 5 ml/g, preferentemente de 0,05 - 4 ml/g, más preferentemente de 0,05 - 3 ml/g y lo más preferentemente de 0,05 - 2 ml/g, tal como se determina mediante porosimetría de mercurio o agua. Además, el área superficial es preferentemente de al menos 10 m²/g, más preferentemente de al menos 20 m²/g y lo más preferentemente de al menos 30 m²/g, tal como se determina a través del método de B.E.T.

El diámetro de partículas medio del/de los primer/os y segundo/s compuesto/s de metal/es de sólido se encuentra preferentemente en el intervalo de al menos 0,5 µm, más preferentemente de al menos 1 µm, lo más preferentemente de al menos 2 µm, pero preferentemente no mayor de 5.000 µm, más preferentemente no mayor de 1.000 µm, incluso más preferentemente no mayor de 500 µm y lo más preferentemente no mayor de 150 µm. Incluso más preferentemente, el diámetro de partículas medio se encuentra en el intervalo de 1 - 150 µm y lo más preferentemente en el intervalo de 2 - 150 µm (tal como se determina mediante la dispersión casi directa). En general, cuanto menor sea el tamaño de partículas de los compuestos de metales, mayor es su reactividad. Por lo tanto, los compuestos de metales con tamaños de partículas por debajo de los límites inferiores preferidos son, en principio, una realización preferida de la presente invención. Sin embargo, por razones de salud, seguridad y medio ambiente, la manipulación de tales partículas pequeñas requiere precauciones especiales.

Etapas (ii)

Durante y/o después de la adición de los compuestos de metales, la suspensión se mantiene a la temperatura de reacción durante un determinado período de tiempo para permitir que tenga lugar la reacción entre los compuestos. En general, la etapa de suspender y combinar las materias primas no es crucial, siempre que esté presente una cantidad suficiente de disolvente para garantizar que la suspensión se pueda agitar bien. Además, en el caso de materias primas muy reactivas y/o parcialmente solubles, debe evitarse que las materias primas reaccionen enérgicamente ya durante su adición. Esto se puede lograr de nuevo, por ejemplo, mediante el aumento de la cantidad de disolvente o mediante la disminución de la temperatura a la que se combinan las materias primas. Una persona experta en la materia debe ser capaz de elegir las condiciones adecuadas.

En general, la suspensión se mantiene a su pH natural durante la etapa de reacción. Sin embargo, también se puede añadir material básico para aumentar el pH, tal como se describe en el documento WO 2004/073859, en el que se añade amonio. El pH se encuentra preferentemente en el intervalo de 0 - 12, más preferentemente en el intervalo de 3 - 9 e incluso más preferentemente en el intervalo de 5 - 8.

Los parámetros que son importantes para el rendimiento del catalizador a granel de acuerdo con la invención, en particular, la temperatura y la presión de reacción, la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VI, las condiciones de reacción hidrotérmicas y el tiempo de reacción, se han descrito anteriormente con más detalle en la descripción del catalizador a granel. Tal como se describe, se requiere en el proceso de acuerdo con la invención que, cuando la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto al Grupo VI se encuentre entre 0,2 y 1, la reacción se realice en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción por encima de 100 °C y una presión superior a 0,1 MPa (1 bar). Cuando la relación molar de metales está por encima de 1, el catalizador obtenido también se puede producir de manera ventajosa en condiciones hidrotérmicas con el fin de poder lograr una mayor actividad o usar una relación molar de níquel más baja o reaccionar más rápido.

Etapas (iii)

Después de la etapa de reacción, si es necesario, las partículas de óxidos de metales obtenidas se pueden separar del líquido, por ejemplo, mediante filtración o secado por pulverización. En una realización alternativa, se usa una cantidad tan pequeña de líquido prótico que no es necesario separar el líquido del producto de reacción sólido. El producto de reacción en húmedo se puede conformar directamente después de la composición opcional con material adicional, tal como se define más adelante, y, a continuación, se seca. En la separación de las partículas de óxidos de metales, en principio, se puede usar cualquier técnica de separación de sólido-líquido. La separación se puede realizar antes o después de la composición con materiales adicionales. Después de la separación de sólido-líquido, opcionalmente, se puede incluir una etapa de lavado. Además, resulta posible someter a tratamiento térmico el catalizador a granel después de una etapa opcional de separación de sólido-líquido y de secado y antes de su composición con el material adicional.

Etapas (iv)

Si así se desea, un material adicional, seleccionado del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo o mezclas de los mismos, se puede añadir durante la preparación descrita anteriormente de las partículas de óxidos de metales o a las partículas de óxidos de metales después de su preparación. Preferentemente, este material adicional se añade a la suspensión después de la

preparación de las partículas de óxidos de metales y antes de la etapa de separación, pero, en cualquier caso, antes de la etapa de conformado. Este se añade, principalmente, después de la separación del líquido en la etapa de mezclado/amasado. En el documento WO 00/41810, se describen ejemplos de otros materiales adicionales que pueden componerse con las partículas de óxidos de metales en el catalizador de acuerdo con la invención.

En todas las alternativas de proceso descritas anteriormente, la expresión "componer el catalizador a granel con un material" significa que el material se añade al catalizador a granel o viceversa y la composición resultante se mezcla. El mezclado se realiza preferentemente en presencia de un líquido ("mezclado en húmedo"). Esto mejora la resistencia mecánica de la composición de catalizador final.

La composición de las partículas de óxidos de metales con dicho material adicional y/o la incorporación del material durante la preparación de las partículas de óxidos de metales conduce a catalizadores a granel de una resistencia mecánica particularmente alta, en particular, si el tamaño de partículas medio de las partículas de óxidos de metales se encuentra en el intervalo de al menos 0,5 μm , más preferentemente de al menos 1 μm , lo más preferentemente de al menos 2 μm , pero preferentemente no mayor de 5.000 μm , más preferentemente no mayor de 1.000 μm , incluso más preferentemente no mayor de 500 μm y lo más preferentemente no mayor de 150 μm . Incluso más preferentemente, el diámetro de partículas medio se encuentra en el intervalo de 1 - 150 μm y lo más preferentemente en el intervalo de 2 - 150 μm .

La composición de las partículas de óxidos de metales con el material da como resultado partículas de óxidos de metales incrustadas en este material o viceversa. Normalmente, la morfología de las partículas de óxidos de metales se mantiene esencialmente en el catalizador a granel resultante.

Los materiales aglutinantes a aplicar pueden ser cualquier material aplicado convencionalmente como aglutinante en catalizadores de hidroprocesamiento. Los ejemplos son la sílice, la sílice-alúmina, tal como la sílice-alúmina convencional, la alúmina recubierta de sílice y la sílice recubierta de alúmina, la alúmina, tal como la (pseudo)boehmita o la gibbsita, la titania, la alúmina recubierta de titania, la circonia, las arcillas catiónicas o las arcillas aniónicas, tales como la saponita, la bentonita, el caolín, la sepiolita o la hidrotalcita, o las mezclas de los mismos. Los aglutinantes preferidos son la sílice, la sílice-alúmina, la alúmina, la titania, la alúmina recubierta de titania, la circonia, la bentonita o las mezclas de las mismas. Estos aglutinantes se pueden aplicar como tales o después de la peptización.

Etapas (v)

La suspensión, que comprende, opcionalmente, cualquiera de los materiales adicionales anteriores, se puede someter a secado por pulverización, secado (instantáneo), molienda, amasado, mezclado en suspensión, mezclado en seco o húmedo o combinaciones de los mismos, prefiriéndose una combinación de mezclado en húmedo y amasado o mezclado en suspensión y secado por pulverización. Estas técnicas se pueden aplicar ya sea antes o después de que se añada cualquiera de los materiales (adicionales) anteriores (si corresponde), después de la separación de sólido-líquido, antes o después de un tratamiento térmico y después de la humectación de nuevo.

Etapas (vi)

Si así se desea, las partículas de óxidos de metales mezcladas, opcionalmente, con cualquiera de los materiales adicionales anteriores se pueden conformar, opcionalmente, después de que se haya aplicado la Etapa (ii). El conformado comprende extrusión, peletización, perlado y/o secado por pulverización. Se pueden añadir todos los aditivos que se usan convencionalmente para facilitar el conformado. Estos aditivos pueden comprender estearato de aluminio, tensioactivos, grafito, almidón, metil celulosa, bentonita, polietilén glicoles, óxidos de polietileno o mezclas de los mismos. Si el conformado comprende extrusión, perlado 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, en la extrusión y/o el perlado, la cantidad de líquido en la mezcla de conformado, expresada como pérdida de ignición (LOI en inglés), se encuentra en el intervalo del 20 - 80 % (LOI después de 1 hora a 600 °C).

Etapas (vii)

Después de una etapa de secado opcional, preferentemente por encima de 100 °C, la composición de catalizador conformada resultante se puede someter a tratamiento térmico si se desea. Sin embargo, un tratamiento térmico no es esencial en el proceso de la invención. Tal como se ha descrito anteriormente, un catalizador a granel que tiene una fase hexagonal metaestable sensible a la temperatura que se transforma fácilmente en una estructura cristalina preferentemente se somete a tratamiento térmico a una temperatura por debajo de una temperatura en la que se produce tal transición a una estructura cristalina, preferentemente por debajo de 450 °C, más preferentemente por debajo de 400 °C, incluso más preferentemente por debajo de 375 °C, lo más preferentemente incluso por debajo de 350 °C. Este tratamiento térmico se realiza típicamente en los catalizadores a granel finales después de la composición y el conformado. El tiempo de tratamiento térmico puede variar de 0,5 a 48 horas y se realiza en un gas inerte, tal como nitrógeno, o en un gas que contiene oxígeno, tal como aire u oxígeno puro. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo en presencia de vapor de agua.

El proceso de la presente invención puede comprender, además, una etapa de sulfuración. La sulfuración, generalmente, se lleva a cabo mediante el contacto del catalizador a granel, directamente después de la preparación de las partículas de óxidos de metales o después de cualquiera de las Etapas (iii) - (vii) de proceso adicionales, más preferentemente después del conformado a un catalizador a granel conformado, con un compuesto que contiene azufre, tal como azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, DMDS o polisulfuros inorgánicos u orgánicos. La sulfuración, generalmente, se puede llevar a cabo *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 sulfurado en la unidad de hidroprocesamiento. Adicionalmente, se prefiere que la composición de catalizador se sulfure tanto *ex situ* como *in situ*.

Un proceso preferido de la presente invención comprende las siguientes etapas de proceso sucesivas de preparar el catalizador a granel de acuerdo con la invención; poner en contacto y reaccionar los primeros y segundos compuestos en una suspensión con líquido prótico, tal como se ha descrito anteriormente, mezclar en suspensión las partículas de óxidos de metales con, por ejemplo, un aglutinante, aislar las partículas mediante filtración, mezclar en húmedo la torta de filtro con un material, tal como un aglutinante, amasar, extruir, secar, calcinar y sulfurar.

Los catalizadores se caracterizan usando los siguientes métodos:

1. Resistencia al aplastamiento lateral SCS

En primer lugar, se midió la longitud de, por ejemplo, una partícula de material extruido y, a continuación, la partícula de material extruido se sometió a una carga de compresión (111 N (11,33 kg (25 libras))) en 8,6 segundos) mediante un pistón móvil.

Se midió la fuerza requerida para aplastar la partícula. El procedimiento se repitió con al menos 40 partículas de material extruido y el promedio se calculó como la fuerza por unidad de longitud (mm). El método se aplicó preferentemente a partículas conformadas con una longitud que no excedía de 7 mm.

2. Porosimetría

La medición de la adsorción de N₂ se llevó a cabo tal como se describe en: Paul A. Webb y Clyde Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, EE. UU., 1977, ISBN 0-9656783-0-X. En los casos en los que se menciona el diámetro de poros medio MPD, se hace referencia a la distribución de tamaño de poros extraída de la rama de desorción de la isoterma de sorción de nitrógeno de acuerdo con el método BJH, tal como se ha publicado: P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda; The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, J. Am. Chem. Soc. (1951), 73, 373-380. La superficie total se determina mediante el método de BET: S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, J. Am. Chem. Soc. (1938), 60, 309-319.

La determinación del volumen de macroporos, típicamente en poros que tienen un diámetro de poros de 60 nm o mayor, se llevó a cabo mediante porosimetría de mercurio (Hg), tal como se describe en, por ejemplo, Paul A. Webb y Clyde Orr, "Analytical Methods in Fine Particle Technology", Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA, EE. UU., 1977, ISBN 0-9656783-0-X. El ángulo de contacto usado fue de 140 grados.

3. Cantidad de compuestos de metales de sólidos añadidos

Determinación cualitativa: la presencia de compuestos de metales de sólidos durante el proceso de la invención se puede detectar fácilmente mediante inspección visual, al menos si los compuestos de metales están presentes en forma de partículas con un diámetro mayor que la longitud de onda de la luz visible. Por supuesto, los métodos, tales como la dispersión de luz cuasielástica (QELS en inglés) o la dispersión casi directa, que son conocidos por parte de la persona experta, también se pueden usar para verificar que, en ningún momento durante el proceso de la invención, todos los metales estarán en estado de soluto. El tamaño de partículas medio también se determinó con dispersión de luz (dispersión casi directa).

Determinación cuantitativa: si los compuestos de metales que se añaden al menos parcialmente en estado sólido se añaden como suspensión/es, la cantidad de compuestos de metales de sólidos añadidos durante el proceso de la invención se puede determinar mediante la filtración de la/s suspensión/es 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/s suspensión/es se recoge como torta de filtro sólida. A partir del peso de la torta de filtro sólida y secada, se puede determinar el peso de los compuestos de metales de sólidos mediante técnicas convencionales. Por supuesto, si, aparte de los compuestos de metales de sólidos, están presentes compuestos de sólidos adicionales, tales como un aglutinante sólido, en la torta de filtro, el peso de este sólido y el aglutinante secado se debe restar del peso del sólido y la torta de filtro secada. La cantidad de compuestos de metales de sólidos en la torta de filtro también se puede determinar mediante técnicas convencionales, tales como espectroscopía de absorción atómica (AAS en inglés), XRF, análisis químico en húmedo o ICP.

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

4. Ancho completo a la mitad del máximo característico

El ancho completo a la mitad del máximo característico de los catalizadores de óxidos se determinó en las reflexiones principales en el patrón de difracción de rayos X del catalizador (en términos de ángulo de dispersión 2θ). En la determinación del patrón de difracción de rayos X, se puede usar un difractómetro de polvo convencional equipado con un monocromador de grafito. Las condiciones de medición se pueden elegir, por ejemplo, de la siguiente manera: ajustes del generador de rayos X: 40 kV y 40 mA, longitud de onda: 1,5418 ángstroms, rendijas de divergencia y antidisipación: $\lambda/20$ (variable), rendija del detector: 0,6 mm, tamaño de etapa: 0,05 ($^\circ 2\theta$), tiempo/etapa: 2 segundos, instrumento: Bruker D5000.

La invención se ilustrará, además, mediante los Ejemplos descritos a continuación. R3 significa un proceso de reacción en el que tanto los primeros como los segundos compuestos de metales son al menos parcialmente sólidos durante la reacción. CBD significa la densidad aparente compactada del catalizador. HT significa las condiciones de reacción hidrotérmicas. Los resultados del ensayo de hidroprocesamiento de diésel se proporcionan en la Tabla 4, en la que RVA y RWA son la actividad de volumen relativo y la actividad de peso relativa, respectivamente, basándose en la cantidad total de catalizador cargada en el reactor. HDN es la hidrodesnitrogenación y HDS es la hidrodesulfuración.

El procedimiento de ensayo de diésel se realizó usando dos condiciones de ensayo 1 y 2 de temperatura y presión diferentes. El sufijo 1 o 2 (tal como, por ejemplo, en RWA1 y RWA2) se refieren a las condiciones de ensayo 1 y 2, respectivamente. Los resultados de RWA HDN1 no se muestran porque los niveles de nitrógeno en el producto de reacción fueron, todos, tan bajos que la medición es inexacta y las diferencias entre las muestras son demasiado pequeñas para identificar diferencias en la actividad catalítica entre muestras. Además, los niveles de nitrógeno y azufre residuales después del hidrotatamiento se determinaron y se proporcionaron en la Tabla 6, en la columna S1, S2 y N2. En los ensayos, se usaron diferentes procedimientos de ensayo de diésel indicados como D1, D2 y D3. Los valores RWA/RVA de los catalizadores de referencia C1 en el procedimiento de ensayo de diésel D1 y D2 (C1.1 y C1.2 en la Tabla 4) y C2 en el procedimiento de ensayo de diésel D3 se definieron como 100. Todos los demás valores de RWA/RVA se calculan con respecto a este catalizador de referencia.

Experimento comparativo C1.1 y C1.2 (Ni1Mo0.5W0.5 R3)

Se suspendieron 115,2 g de MoO_3 (0,8 moles de Mo, de Aldrich), 200 g de ácido wolfrámico H_2WO_4 (0,8 moles de W, de Aldrich) en 6.400 ml de agua (suspensión A) y se calentaron a 90°C . Se suspendieron 188 g de hidroxicarbonato de níquel $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1,6 moles de Ni, de Aldrich) en 1.600 ml de agua y se calentaron a 90°C (suspensión B). El hidroxicarbonato de níquel usado en este y en los demás ejemplos tenía un área superficial B.E.T. de $239\text{ m}^2/\text{g}$. La suspensión B se añadió a la suspensión A en 10 minutos y la mezcla resultante se mantuvo a 90°C durante un período de 16 horas (durante una noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, se filtró la suspensión. El rendimiento fue por encima del 98 %. La torta de filtro obtenida se secó durante una noche a 120°C . La torta de filtro obtenida se mezcló en húmedo con el 10 % en peso de aglutinante, se extruyó, se secó, se calcinó y se sulfuró tal como se describe en el procedimiento de ensayo de diésel D2 (resultados C1.2 en la Tabla 6). Se trituraron los materiales extruidos y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1 (C1.1 en la Tabla 6).

Ejemplo E1 (Ni0.75W1 R3 HT)

Se preparó un catalizador que tenía una relación molar de Ni/W de 0,75 a 1 de manera análoga a la que se describe en C1, excepto que la reacción se llevó a cabo a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150°C y que el tiempo de reacción fue de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 1,76 g de carbonato de Ni (0,015 moles de Ni) a 100 cm^3 de agua junto con 4,99 gramos de ácido wolfrámico (0,02 moles de W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm^3 de volumen total y se calentó a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 150°C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120°C . Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1. De manera sorprendente, el rendimiento del catalizador bimetálico se mejora en comparación con el catalizador trimetálico de C1.1 (Tabla 6).

Ejemplo E2 (Ni1W1 R3 HT)

Se preparó un catalizador tal como se describe en E1, excepto que la relación molar de Ni/W fue de 1 a 1 y que la reacción se llevó a cabo a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,99 gramos de ácido wolfrámico (0,02 moles de W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de diésel D1. De manera sorprendente, el rendimiento del material bimetalico de E2 se mejora en comparación con el trimetalico de C1.1.

Ejemplo E3 (Ni0.5W1 R3 HT)

Se preparó un catalizador tal como se describe en E1, excepto que la relación molar de Ni/W fue de 0,5 a 1 y que la preparación se llevó a cabo a mayor escala. Se añadieron 164,5 g de carbonato de Ni (1,4 moles de Ni) a 14 litros de agua junto con 699,6 gramos de ácido wolfrámico (2,8 moles de W). La suspensión se colocó en un autoclave de 18,9 litros (5 galones), el autoclave se cerró y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. El material obtenido se mezcló en húmedo con el 10 % en peso de aglutinante, se extruyó, se secó, se calcinó y se sulfuró tal como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D2.

Ejemplo E4 (Ni0.5W0.975Nb0.025 R3 HT)

Se preparó un catalizador tal como se describe en E1, excepto que se añadió Nb a la mezcla de reacción, que la relación molar de Ni respecto a W respecto a Nb fue de 0,5 a 0,975 a 0,025 y que la preparación se llevó a cabo a mayor escala. Se añadieron 164,5 g de carbonato de Ni (1,4 moles de Ni) a 14 litros de agua junto con 682,5 gramos de ácido wolfrámico (2,73 moles de W) y 11,19 g de ácido nióbico (0,07 moles de Nb) (de CBBM Industries). La suspensión se colocó en un autoclave de 18,9 litros (5 galones), el autoclave se cerró y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. El material obtenido de preparaciones paralelas combinadas se extruyó (con el 10 % en peso de aglutinante), se secó, se calcinó y se sulfuró tal como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D2. De manera sorprendente, el rendimiento del material que contiene Nb se mejora en comparación con el catalizador bimetalico de E3 y el catalizador trimetalico de C1.2 (Tabla 6).

Ejemplo E5 (Ni1Mo0.5W0.5 R3 HT)

Se preparó un catalizador con una relación molar de Ni respecto a Mo respecto a W de 1 a 0,5 a 0,5. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 2,5 gramos de ácido wolfrámico (0,01 moles de W) y 1,44 g de MoO₃ (0,01 moles de Mo). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura a presión autógena durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. El catalizador se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Experimento comparativo C2 (Ni1W0.5Mo0.5 R3)

Se suspendieron 188 g de hidroxycarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (1,6 moles of Ni) en 8.000 ml de agua y la suspensión resultante se calentó hasta 60 °C. Posteriormente, se añadieron 115,2 g de MoO₃ (0,8 moles de Mo) y 200 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,8 moles de W) y se calentó la suspensión resultante hasta 95 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de aproximadamente 24 horas con agitación continua. Al final de este tiempo, se filtró la suspensión. La torta de filtro obtenida se mezcló en húmedo con el 10 % en peso de un aglutinante (basado en el peso total de la composición de catalizador). El contenido de agua de la mezcla se ajustó con el fin de obtener una mezcla extruible y la mezcla se extruyó posteriormente. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante una noche) y se calcinó a 300 °C durante 1 hora. Se trituraron los materiales extruidos y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Experimento comparativo C3 (R3 Ni1W1, 90)

Se suspendieron 50,0 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,2 moles de W) en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxycarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni). La suspensión de los 2 sólidos se calentó hasta 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (toda una 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 una noche). El sólido resultante se peletizó, las pellas se trituraron y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

5 Ejemplo E6 (Ni1W1 R3 HT125)

El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 125 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,99 gramos de ácido wolfrámico (0,02 moles de W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min hasta 125 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E7 (Ni1W1 R3 HT150)

El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,99 gramos de ácido wolfrámico (0,02 moles de W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E8 (Ni1W1 R3 175)

El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 175 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,99 gramos de ácido wolfrámico (0,02 moles de W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 175 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3. Los Ejemplos E6 a E8 muestran que las condiciones hidrotérmicas dan como resultado una mejora pronunciada de la actividad en comparación con el catalizador de referencia C2 y con el mismo catalizador C3 no preparado en condiciones hidrotérmicas.

Experimento comparativo C4 (Ni1Nb.025W.975 R3)

Se suspendieron 48,7 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,195 moles de W) en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni) y 0,8 gramos de ácido nióbbico (0,005 moles de Nb). La suspensión de los 3 sólidos se calentó hasta 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (toda una 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 una noche). El sólido resultante se peletizó, las pellas se trituraron y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Experimento comparativo C5 (Ni1Nb.05W.95 R3)

Se suspendieron 47,4 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,19 moles de W) en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni) y 1,6 gramos de ácido nióbbico (0,01 moles de Nb). La suspensión de los 3 sólidos se calentó hasta 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (toda una 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 una noche). El sólido resultante se peletizó, las pellas se trituraron y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Experimento comparativo C6 (Ni1Nb.075W.925 R3)

Se suspendieron 46,2 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,185 moles de W) en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni) y 2,4 gramos de ácido nióbbico (0,015 moles de Nb).

Nb). La suspensión de los 3 sólidos se calentó hasta 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (toda una 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 una noche). El sólido resultante se peletizó, las pellas se trituraron y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora.

5 A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E9 (Ni1Nb.025W.975 HT150)

10 El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,87 gramos de ácido wolfrámico (0,0195 moles de W) y 0,080 gramos de ácido nióbico (0,0005 moles de Nb). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó

15 durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E10 (Ni1Nb0.05W0.95 R3 HT150)

20 El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,74 gramos de ácido wolfrámico (0,019 moles de W) y 0,16 gramos de ácido nióbico (0,001 moles de Nb). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó

25 durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E11 (Ni1Nb0.075W0.925 R3 HT150)

30 El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,62 gramos de ácido wolfrámico (0,0185 moles de W) y 0,24 gramos de ácido nióbico (0,0015 moles de Nb).

La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta

40 temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

45 Los Ejemplos E9 a E11 muestran que un catalizador que contiene niobio preparado en condiciones hidrotérmicas no solo tiene una actividad significativamente mayor en comparación con los catalizadores C4 a C6 no preparados hidrotérmicamente, sino también una mejora inesperada muy pronunciada de la actividad en comparación con un catalizador preparado en la misma condición sin la pequeña cantidad de niobio.

Experimento comparativo C7 (Ni1W1 R3, 7 días)

50 Se suspendieron 50,0 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,2 moles de W) en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxycarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni). La suspensión de los 2 sólidos se calentó hasta 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 7 días con agitación continua. Al final de este

55 tiempo, se filtró la suspensión. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante una noche). El sólido resultante se peletizó, las pellas se trituraron y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3. Los resultados muestran que en tiempos de reacción muy largos se pudo obtener una mejora en la actividad en comparación con el tiempo de reacción de 20 horas, pero que

60 esta mejora es muy pequeña en comparación con la mejora obtenida en las condiciones hidrotérmicas.

Ejemplo E12 (Ni1.5W1 R3 HT150)

65 El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 3,53 g de carbonato de Ni (0,03 moles de Ni) a 100 cm³ de agua junto con 4,99 gramos de ácido wolfrámico (0,02 moles de

W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3. Los resultados muestran que en condiciones hidrotérmicas se pueden obtener resultados muy buenos a una relación molar de metales más alta, pero que una relación molar de metales más alta no es necesaria ni deseable.

10 Experimento comparativo C8 (Ni0.9W1 R1 90)

Se disolvieron 49,2 g de metawolframato (0,2 moles de W) en 800 ml de agua, lo que dio una solución de un pH de aproximadamente 5,2. A esta solución, se añadieron 0,4 moles de hidróxido de amonio (aprox. 30 ml), lo que dio como resultado un aumento del pH hasta aproximadamente 9,8. Esta solución se calentó hasta 90 °C (solución A). Se preparó una segunda solución mediante la disolución de 52,4 g de hexahidrato de nitrato de Ni (0,18 moles de Ni) en 50 ml de agua. La solución se mantuvo a 90 °C (solución B). La solución B se añadió gota a gota a la solución A a una velocidad de 7 ml/min. La suspensión que se formó se agitó durante 30 minutos, al tiempo que la temperatura se mantuvo a 90 °C. El material se filtró en caliente y se secó al aire a 120 °C durante una noche. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E13 (Ni0.9W1 R1 HT150)

El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de 30 minutos. A una solución de 10,48 g de hexahidrato de nitrato de Ni (0,036 moles de Ni) en 100 cm³ de agua se añadieron 9,86 g de metawolframato de amonio (0,04 moles de W) y 6 ml de hidróxido de amonio. La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró, se lavó y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3. Los resultados muestran que, de manera sorprendente, también se pueden obtener resultados muy buenos mediante la reacción, en condiciones hidrotérmicas, de una mezcla de reacción en la que todos los componentes se disuelven.

Experimento comparativo C9 (Ni1W1 R2)

Se disolvieron 49,2 g de metawolframato de amonio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ (0,2 moles de W) en 800 ml de agua, lo que dio una solución con un pH de aproximadamente 5,2 a temperatura ambiente. La solución se calentó posteriormente hasta 90 °C (solución A). Se suspendieron 23,5 g de hidroxycarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni) en 200 ml de agua y esta suspensión se calentó hasta 90 °C (suspensión B). A continuación, la suspensión B se añadió a la solución A en 10 minutos y la suspensión resultante se mantuvo a 90 °C durante un período de 16 horas con agitación continua. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante una noche). El sólido resultante se peletizó, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3.

Ejemplo E14 (Ni1W1 R2 HT150)

El catalizador se preparó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y un tiempo de reacción de aproximadamente 6 horas. Se añadieron 3,52 g de carbonato de Ni (0,03 moles de Ni) a 150 cm³ de agua junto con 7,40 g de metawolframato de amonio (0,03 moles de W). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cm³ de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min hasta 150 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió hasta temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante una noche a 120 °C. Se peletizó el material obtenido, se trituraron las pellas y se aisló una fracción de malla 40-60 mediante tamizado. A continuación, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. A continuación, el material se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de diésel D3. Los resultados muestran que, de manera sorprendente, también se pueden obtener resultados muy buenos mediante la reacción, en condiciones hidrotérmicas, de una mezcla de reacción en la que un componente está en forma sólida y el componente se disuelve.

Procedimiento de ensayo de diésel D1

Los catalizadores se sometieron a ensayo 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 e intercalado entre capas de partículas de

SiC. Antes de someterse a ensayo, los catalizadores se sulfuraron previamente mediante la sulfuración previa en fase líquida usando la alimentación descrita en la Tabla 1 que se había enriquecido con disulfuro de dimetilo hasta un contenido total de azufre del 3,7 % en peso. A continuación, los catalizadores sulfurados previamente se sometieron a ensayo en el hidrotratamiento de una carga de alimentación de diésel que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1

CARGA DE ALIMENTACIÓN DE GASÓLEO	
S (% en peso)	1,2
N (ppm en peso)	84
aromáticos totales (% en peso)	27,8
aromático polinuclear (PNA) (% en peso)	11,7
mono-aromáticos (% en peso)	16,5
di-aromáticos (% en peso)	10,8
tri+-aromáticos (% en peso)	0,8
Destilación simulada ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	184 °C
5 % en volumen	218 °C
10 % en volumen	231 °C
30 % en volumen	265 °C
50 % en volumen	287 °C
70 % en volumen	310 °C
90 % en volumen	345 °C
Punto de ebullición final	374 °C

Los catalizadores se sometieron a ensayo en las dos condiciones que se muestran en la Tabla 2:

Tabla 2

	Sulfuración previa	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	330	340
Presión (MPa (bares))	4 (40)	4 (40)	2 (20)
Relación de H ₂ respecto a aceite (NI/l)	300	300	300
LHSV (l/h)	3,00	2,00	1,50

Procedimiento de ensayo de diésel D2

Los catalizadores se sometieron a ensayo tal como se describe en D1, pero en otra velocidad espacial en la 1ª condición que se muestra en la Tabla 3:

Tabla 3:

	Sulfuración previa	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	330	340
Presión (MPa (bares))	4 (40)	4 (40)	2 (20)
Relación de H ₂ respecto a aceite ((NI/l)	300	300	300
LHSV (l/h)	3,00	1,50	1,50

Procedimiento de ensayo de diésel D3

El catalizador se cargó en el reactor de manera análoga a lo que se describe en el D1. Antes de someterse a ensayo, los catalizadores se sulfuraron previamente mediante la sulfuración previa en fase líquida usando la alimentación de LGO descrita más adelante en la Tabla 5 que se había enriquecido con disulfuro de dimetilo hasta un contenido total de azufre del 3,7 % en peso. A continuación, los catalizadores sulfurados previamente se sometieron a ensayo en el hidrotratamiento de una carga de alimentación de diésel que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 4:

Tabla 4

CARGA DE ALIMENTACIÓN DE GASÓLEO	
S (% en peso)	1,1969
N (ppm en peso)	102

aromáticos totales (% en peso)	28,3
mono-aromáticos (% en peso)	16,5
di-aromáticos (% en peso)	11,0
tri+-aromáticos (% en peso)	0,8
Destilación simulada ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	178,4 °C
5 % en volumen	211 °C
10 % en volumen	224 °C
30 % en volumen	261 °C
50 % en volumen	283 °C
70 % en volumen	309 °C
90 % en volumen	348 °C
Punto de ebullición final	372 °C

Los catalizadores se sometieron a ensayo en las dos condiciones que se muestran en la Tabla 5:

Tabla 5

	Sulfuración previa	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	320	340
Presión (MPa (bares))	4,5 (45)	4,5 (45)	2 (20)
Relación de H ₂ respecto a aceite ((NI/I))	200	300	300
LHSV (l/h)	3,00	3,00	1,50

- 5 Se midió el ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) en todos los ejemplos y se halló que estaba por debajo de 2,5 en todos los ejemplos. Los ejemplos muestran que, en condiciones hidrotérmicas, se pudo obtener un catalizador altamente activo incluso a una relación molar de metales del Grupo VIII respecto al Grupo VIB por debajo de 1, en los que, en condiciones atmosféricas normales, no se pudo obtener un catalizador activo.

Tabla 6. Resultados de ensayo

muestra	polvo de ensayo	materiales extruidos de ensayo	CBD cargada	S1 ppm	S2 ppm	N2 ppm	RVA HDS1	RVA HDS2	RWA HDS1	RWA HDS2	RVA HDN2	RWA HDN2
C1.1	Ni1Mo0.5W0.5 R3 triturado	D1	1,21	4	21	5	100	100	100	100	100	100
E1	Ni0.75W1 R3 HT	D1	1,63	3	13	3	114	126	85	93	115	86
E2	Ni1W1 R3 HT	D1	1,73	3	8	2	113	155	79	108	130	91
E5	NiMo0.5W0.5 R3 HT	D1	1,27	3	20	3	110	103	105	98	111	106
C1.2	Ni1Mo0.5W0.5 R3	D2	1,17	9	75	12	100	100	100	100	100	100
E3	Ni0.5W1 R3 HT	D2	1,09	9	93	17	90	78	100	87	75	82
E4	Ni0.5W0.975Nb0.025 R3 HT	D2	1,23	4	69	13	121	90	119	89	84	83
C2	Ni1Mo0.5W0.5 R3	D3	1,25	149	23	3,7	100	100	100	100	100	100
C3	Ni1W1 R3 90	D3	1,12	1.591	206	29	26	36	31	44	38	46
E6	Ni1W1 R3 HT125	D3	1,64	16	9	1,3	279	147	216	114	125	97
E7	Ni1W1 R3 HT150	D3	1,72	9	9	1,4	347	151	259	113	130	97
E8	Ni1W1 R3 HT175	D3	1,75	6	8	1,2	420	150	311	111	127	94
C4	Ni1Nb0.025W0.975 R3	D3	1,05	1.256	148	21	31	42	36	50	47	56
C5	Ni1Nb0.05W0.95 R3	D3	1,16	679	50	9	45	70	51	80	72	82
C6	Ni1Nb0.075W0.925 R3	D3	1,12	884	74	13	38	59	44	68	62	72
E9	Ni1Nb0.025W0.975 R3 HT150	D3	1,67	5	9	1,4	456	149	363	118	129	103
E10	Ni1Nb0.05W0.95 R3 HT150	D3	1,63	5	9	1,5	455	149	365	119	128	102
E11	Ni1Nb0.075W0.925 R3 HT150	D3	1,72	9	11	1,3	346	137	270	106	133	103
C7	Ni1W1 R3 90 7 días	D3	1,51	67	17	2,9	148	112	124	93	102	85
E12	Ni1.5W1 R3 HT150	D3	1,63	64	20	3,7	148	107	115	83	100	77
C8	Ni0.9W1 R1	D3	2,5	851	86	8,1	40	54	21	28	73	38
E13	Ni0.9W1 R1 HT 150	D3	1,92	15	14	2,3	287	119	192	79	109	73
C9	Ni1W1 R2	D3	1,79	422	51	6,9	60	68	41	47	78	54
E14	Ni1W1 R2 HT 150	D3	1,6	110	23	3,3	118	97	94	77	99	79

REIVINDICACIONES

1. Un catalizador a granel que comprende partículas de óxidos de metales que comprenden uno o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII obtenible mediante un proceso que comprende las etapas de:
 - i) combinar, en una mezcla de reacción, uno o más primeros compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y uno o más segundos compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIB, en presencia de agua, en la que la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto a los metales del Grupo VIB es entre 0,1 y 1,5, y
 - ii) hacer reaccionar los compuestos en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de ebullición a presión atmosférica del agua y a una presión por encima de la presión atmosférica para formar partículas de óxidos de metales.
2. El catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el uno o más primeros compuestos de metales y el uno o más segundos compuestos de metales permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción.
3. El catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de óxidos de metales se secan y/o someten a tratamiento térmico a una temperatura por debajo de 375 °C.
4. El catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción comprende un metal del Grupo V, preferentemente niobio.
5. El catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de óxidos de metales comprenden solo un metal del Grupo VIII, preferentemente níquel, y solo 2 metales del Grupo VIB, preferentemente wolframio y molibdeno.
6. El catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las partículas de óxidos de metales comprenden solo un metal del Grupo VIII, preferentemente níquel, y solo 1 metal del Grupo VIB, preferentemente wolframio.
7. Un catalizador a granel sulfurado **caracterizado por que** este es un catalizador a granel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que se ha sulfurado.
8. Un proceso para la fabricación del catalizador a granel de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el proceso las etapas de:
 - i) combinar, en una mezcla de reacción, uno o más primeros compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII y uno o más segundos compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIB, en presencia de agua, en la que la relación molar de los metales del Grupo VIII respecto a los metales del Grupo VIB es entre 0,1 y 1,5, y
 - ii) hacer reaccionar los compuestos en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción por encima de la temperatura de ebullición a presión atmosférica del agua y a una presión de reacción por encima de la presión atmosférica, para formar partículas de óxidos de metales, comprendiendo, opcionalmente, el proceso, además, una o más de las siguientes etapas de proceso:
 - iii) separar las partículas de óxidos de metales de la mezcla de reacción,
 - iv) componer las partículas de óxidos de metales con el 0,1 al 40 % en peso de uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo, promotores de ácido o mezclas de los mismos antes, durante o después de la combinación y/o reacción de los compuestos de metales,
 - v) secar por pulverización, secar (instantáneamente), moler, amasar, mezclar en suspensión, mezclar en seco o húmedo o combinaciones de los mismos,
 - vi) conformar,
 - vii) secar y/o someter a tratamiento térmico, y
 - viii) sulfurar.
9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que tanto los primeros como los segundos compuestos de metales permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción.
10. El proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en el que tanto los primeros como los segundos compuestos de metales están libres de átomos de nitrógeno y en el que el líquido prático separado de las partículas de óxidos de metales obtenido después de la reacción (Etapa iii) se usa de nuevo al menos en parte para formar la mezcla de reacción en la Etapa i).

11. El uso de un catalizador a granel o un catalizador a granel sulfurado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para el hidrotratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburos.