

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 758 348**

51 Int. Cl.:

B01J 23/888 (2006.01)

C10G 45/08 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 37/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.10.2006 PCT/EP2006/010300**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.05.2007 WO07048598**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 06806546 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.09.2019 EP 1951427**

54 Título: **Un catalizador en masa que comprende partículas de óxido metálico de níquel-wolframio y un método de preparación del mismo**

30 Prioridad:

26.10.2005 US 730655 P
24.01.2006 EP 06100756

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

EIJSBOUTS-SPICKOVA, SONA;
LELIVELD, ROBERTUS GERARDIS;
CERFONTAIN, MARINUS, BRUCE;
PLANTENGA, FRANS;
VOGT, EELCO, TITUS, CAREL;
LOUWEN, JACOBUS NICOLAAS;
SOLED, STUART LEON;
MISEO, SABATO y
RILEY, KENNETH L.

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 758 348 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 en masa que comprende partículas de óxido metálico de níquel-wolframio y un método de preparación del mismo

5 La invención se refiere a un catalizador en masa de níquel-wolframio, a un proceso para la fabricación de dicho catalizador y al uso de dicho catalizador para el hidrot ratamiento, en particular la hidrodeshulfuración y la hidrodeshnitrogenación de la materia prima hidrocarbonada.

10 El catalizador en masa de acuerdo con la invención por lo general está en forma de partículas conformadas, por ejemplo, producidas por extrusión de una composición que comprende las partículas de óxido metálico y un 0-40 % en peso (con relación al peso total del catalizador en masa) de un material adicional, en particular un material aglutinante. Un catalizador en masa se distingue de un catalizador soportado en que no comprende un vehículo preformado. Los óxidos metálicos no se depositan sobre el vehículo preformado, sino que están presentes como
15 partículas de óxido metálico. El catalizador en masa se distingue adicionalmente de los catalizadores soportados en que el catalizador en masa comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxido metálico (% en peso calculado sobre la base de óxidos metálicos con respecto al peso total del catalizador en masa) mientras que los catalizadores soportados tienen óxidos metálicos depositado sobre un material de soporte en cantidades significativamente inferiores al 60 % en peso. El catalizador en masa de níquel-wolframio es mucho más preferentemente bimetálico, es decir, tiene sustancialmente solo wolframio como metal del Grupo VIB y preferentemente también tiene solo níquel como metal del Grupo VIII. Los detalles de la composición del catalizador en masa se describen a continuación.

20 Los catalizadores bimetálicos de níquel-wolframio soportados y su uso en el hidrot ratamiento de materia prima hidrocarbonada son conocidos desde hace mucho tiempo en la técnica. El documento GB 820536 describe un proceso para la fabricación de partículas catalíticas soportadas mecánicamente fuerte que comprenden combinaciones de cobalto, níquel, molibdeno, vanadio o wolframio en las que se usa un material de soporte microséférico de hidrato de alúmina secado por pulverización en una cantidad entre el 60 y el 99 % en peso con respecto al peso total del catalizador. Por ejemplo, en el Ejemplo 1, se describe un catalizador de níquel-wolframio compatible obtenido por extrusión de una torta húmeda que comprende el 83 % en peso de material de soporte y el 17 % en peso de
30 compuestos de metales seguida de calcinación a 566 °C.

También se describen catalizadores en masa de níquel-wolframio bimetálicos en ejemplos comparativos en la técnica anterior relacionados con catalizadores trimetálicos. Se describen coherentemente como inferiores a los catalizadores en masa trimetálicos que comprenden dos metales del grupo VIB en lugar de uno solo y, en consecuencia, no se han aplicado en el hidrot ratamiento.

35 El documento WO 00/41810 describe catalizadores en masa trimetálicos que comprenden partículas de catalizador en masa que comprenden al menos un metal del grupo VIII y al menos dos metales del grupo VIB, en particular catalizadores a base de níquel/molibdeno/wolframio. Las partículas de catalizador en masa trimetálico se preparan en un proceso en el que los compuestos metálicos se combinan en presencia de un líquido prótico y en el que al menos uno de los compuestos metálicos permanece al menos parcialmente en estado sólido durante todo el proceso. Los ejemplos comparativos A y B, respectivamente, describen un catalizador en masa de níquel-molibdeno y níquel-wolframio preparado haciendo reaccionar un compuesto sólido que comprende el metal del grupo VIII y un compuesto de soluto que comprende el metal del grupo VIB. Los catalizadores en masa trimetálicos tienen una actividad catalítica significativamente más alta que el catalizador en masa bimetálico que se describe en los ejemplos comparativos.

40 El documento WO 99/03578 describe un catalizador en masa de hidrot ratamiento trimetálico en el que al menos una porción pero menos que todo el molibdeno en el catalizador de níquel-molibdeno se reemplaza por wolframio. El catalizador se prepara descomponiendo (descomposición por ebullición) un precursor de molibdowolframato de níquel (amonio) en una solución o por precipitación directa de las sales metálicas disueltas en la solución. Los catalizadores en masa trimetálicos obtenidos tienen una actividad catalítica significativamente más alta que el catalizador en masa bimetálico que se describe en los ejemplos comparativos (NH₄ NiMo-O y NH₄ NiW-O) que también se prepararon mediante la descomposición por ebullición de una solución del complejo metálico de amonio.

45 El documento WO 2004/073859 describe un catalizador de óxido metálico en masa que comprende uno o más metales del grupo VIII y uno o más metales del grupo VIB en su forma de óxido o sulfuro y un óxido refractario. Los catalizadores en masa, en su mayoría catalizadores en masa bimetálicos de níquel-molibdeno, se preparan mediante precipitación controlada de compuestos metálicos, material de óxido refractario y compuesto alcalino (preferentemente compuestos que contienen amoníaco) en un líquido prótico, formando un complejo de amonio del metal y materiales de óxido refractario que posteriormente se calienta. Se reivindica que el proceso da como resultado catalizadores en masa que son sustancialmente amorfos, caracterizados porque no existe reflexión en el patrón de difracción de rayos X que tiene un ancho total característico a la mitad del máximo de 2,5° o menos.

50 El documento WO 2005/005582 describe un proceso para preparar aceite base lubricante usando un catalizador en masa de hidrot ratamiento que comprende uno o más metales del grupo VIII y uno o más metales del grupo VIB en su forma de óxido o sulfuro y un óxido refractario. Los catalizadores en masa que se describen en los ejemplos son

bimetálicos, en particular de níquel-molibdeno y níquel-wolframio, y se preparan haciendo reaccionar un compuesto sólido que comprende el metal del grupo VIII y un compuesto soluto que comprende el metal del grupo VIB en presencia del metal refractario después de adición de solución de amonio. Se describe que la estructura de las partículas de óxido obtenidas era amorfa mediante análisis por DRX. El catalizador de níquel-wolframio fue superado por el catalizador de níquel-molibdeno en la retirada de azufre del aceite lubricante.

El documento EP2005/004265 (no publicado anteriormente) describe catalizadores trimetálicos de hidroprocesamiento en masa que comprenden un metal del grupo VIII, en particular molibdeno, wolframio o mezclas de los mismos, un metal del grupo VIb, en particular níquel, cobalto, hierro o mezclas de los mismos y un metal del grupo V, en particular Niobio, en una relación molar de metales prescrita. La relación molar de metales del grupo VIB con respecto a metales del grupo V oscila entre 0,1 y 1, preferentemente entre 0,3 y 3.

El documento WO 00/41811 describe un catalizador trimetálico de hidroprocesamiento en masa y un proceso para la fabricación del mismo que comprende las etapas de combinar y hacer reaccionar al menos uno compuesto de metal del grupo VIII en solución con al menos dos compuestos de metal del grupo VIB en solución en una mezcla de reacción para obtener un precipitado. Los catalizadores en masa trimetálicos obtenidos tienen una actividad catalítica significativamente mayor que un catalizador en masa bimetálico que se describe en el ejemplo comparativo 2 (cobalto/molibdeno), que se prepara añadiendo una solución que comprende el cobalto metal del grupo VIII a una solución que comprende el molibdeno metal del grupo VIB formando una suspensión de partículas catalíticas en masa precipitadas.

Las referencias de la técnica anterior describen coherentemente que los catalizadores en masa bimetálicos tienen una baja actividad en la hidrodesulfuración en comparación con los catalizadores en masa trimetálicos. Sin embargo, los catalizadores trimetálicos tienen la desventaja sobre los catalizadores bimetálicos de que, debido a la presencia de dos compuestos de metal del grupo VIB diferentes, el proceso de producción es más complicado. Una desventaja adicional de los catalizadores trimetálicos es que es difícil recuperar los metales de los catalizadores agotados (o utilizados), porque es difícil separar dos metales del grupo VIB diferentes con un alto rendimiento. El objetivo principal de la invención es proporcionar un catalizador que tenga una alta actividad de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, que pueda alcanzar niveles muy bajos de azufre residual en la materia prima tratada y que sea relativamente sencillo de producir y reciclar a los metales constituyentes.

De acuerdo con la invención, se proporciona un catalizador en masa que comprende partículas de óxido metálico de níquel-wolframio obtenibles mediante un proceso que comprende

(i) formar una suspensión de un primer compuesto metálico sólido que comprende níquel metal del Grupo VIII y un segundo compuesto metálico sólido que comprende wolframio metal del Grupo VIB en agua, comprendiendo la suspensión adicionalmente menos del 1 % en moles de un segundo metal del Grupo VIB (con respecto a la cantidad total de metales del Grupo VIB) y menos del 10 % en moles de un metal del Grupo V (con respecto al total de los metales del Grupo VIB).

(ii) hacer reaccionar los compuestos metálicos sólidos primero y segundo en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción superior a 100 °C y una presión superior a 0,1 MPa (1 bar) por lo que los compuestos metálicos sólidos primero y segundo permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción para formar el catalizador en masa de óxido de níquel-wolframio, en el que la relación molar de metales del Grupo VIII con respecto al Grupo VIB es de entre 0,2 y 1,3.

Sorprendentemente, se descubrió que el catalizador de acuerdo con la invención tiene una actividad muy alta en la hidrodesulfuración de diésel, que es cercana o incluso mejor que la de los catalizadores trimetálicos comparables. A parte de eso, la actividad en hidrodesnitrogenación también es muy alta.

El catalizador en masa de níquel-wolframio es sustancialmente bimetálico, es decir, que tiene sustancialmente solo wolframio como el metal del Grupo VIB. El catalizador en masa puede comprender opcionalmente un segundo metal del Grupo VIII, por ejemplo, Cobalto, pero se prefiere mucho más que el catalizador en masa comprenda esencialmente solo níquel como metal del grupo VIII y wolframio como metal del grupo VIB. Un catalizador en masa bimetálico puede distinguirse de un catalizador trimetálico porque 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 mucho más preferentemente no tiene otro, pero puede tener una cantidad insustancial de otro metal del Grupo VIB o del Grupo VIII, es decir, menos del 1 % en moles (con respecto al total de los metales del grupo VIB o del grupo VIII). El catalizador puede contener otros metales. El catalizador en masa opcionalmente puede comprender adicionalmente menos del 10 % en moles de un metal del Grupo V (con respecto al total de los metales del Grupo VIB). En una realización especial, el catalizador en masa de acuerdo con la invención comprende un metal del Grupo V, preferentemente Niobio, en una cantidad entre el 0,1 y el 10 % en moles (con respecto al total de los metales del Grupo VIB), más preferentemente entre el 0,1 y el 9 % en moles, más preferentemente entre el 0,1 y el 8, incluso más preferentemente entre el 0,1 y el 7 y mucho más preferentemente entre el 0,1 y el 5 % en moles. Se descubrió que el metal del grupo V aumenta la actividad incluso cuando está presente en cantidades relativamente bajas.

En el catalizador en masa de acuerdo con la invención, la relación molar de metales del Grupo VIII con respecto al Grupo VIB (en lo sucesivo en el presente documento denominada la relación molar de metales), en particular la relación molar de níquel con respecto a wolframio, puede variar entre 0,2 y 1,3.

En general, pueden obtenerse buenos resultados con una relación molar de metales entre 0,2 y 1,3. En el intervalo se distinguieron dos subintervalos diferentes. En el intervalo de la relación molar de metales entre 0,2 y 1, parecía difícil, si no imposible, obtener un buen catalizador cuando los compuestos metálicos primero y segundo se hacen reaccionar en condiciones de presión atmosférica (bueno y mejor en este contacto significa: catalizadores en masa con actividad de hidrodesulfuración o hidrodesnitrogenación alta o superior a la de la técnica anterior). En esta relación molar de metales, el patrón de DRX mostró una gran cantidad de picos, posiblemente debido a algunos materiales todavía presentes, pero principalmente a estructuras cristalinas de compuestos inactivos no identificados.

Sorprendentemente, se descubrió que, cuando la relación molar de metales es de entre 0,2 y 1, puede obtenerse un buen catalizador en masa (significando bueno y mejor en este contexto principalmente: catalizadores en masa con actividad de hidrodesulfuración alta o superior a la de la técnica anterior) cuando la reacción entre los compuestos metálicos primero y segundo tiene lugar en condiciones hidrotérmicas. La expresión "condiciones hidrotérmicas" implica condiciones de reacción en las que la temperatura de reacción está por encima de la temperatura de ebullición del líquido prótico. Por temperatura de ebullición se entiende la temperatura de ebullición a presión atmosférica. Sorprendentemente, se descubrió 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. Normalmente, dichas condiciones dan lugar a una presión superior a la presión atmosférica y después 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 resistir la presión diseñado para calentar líquidos por encima de su temperatura de ebullición.

En la presente invención usando el líquido prótico agua, las condiciones hidrotérmicas implican una presión superior a 0,1 MPa (1 bar) y una temperatura superior a 100 °C. Por muchas razones, el agua es la mejor opción para el líquido prótico. Se obtuvieron mejores resultados a relaciones molares de metales más altas. Preferentemente, en estas condiciones hidrotérmicas, la relación molar de metales es más de 0,3, preferentemente más de 0,4, más preferentemente más de 0,5, incluso más preferentemente más de 0,6 y mucho más preferentemente más de 0,7.

Cuando la relación molar de metales es superior a 1, no es necesario (pero aún es posible) usar condiciones hidrotérmicas, por lo que es posible fabricar los catalizadores tanto en condiciones hidrotérmicas como a presión ambiental, el catalizador obtenido es bastante similar, aunque se descubrió que la actividad de un catalizador en masa que tiene una relación molar de metales de 1 o más, preferentemente entre 1 y 1,3, es también algo más alta cuando la reacción entre los compuestos metálicos primero y segundo tiene lugar en condiciones hidrotérmicas a una presión superior a 0,1 MPa (1 bar). Por tanto, en una realización de la invención, el catalizador en masa de acuerdo con la invención se produce en un proceso en el que la reacción en los compuestos metálicos primero y segundo tiene lugar en condiciones hidrotérmicas, en particular en un proceso en el que el disolvente líquido prótico es agua y la reacción se realiza en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción superior a 100 °C y una presión superior a 0,1 MPa (1 bar). La reacción se realiza preferentemente en un autoclave a presión elevada autógena y temperaturas entre 110 °C y 170 °C, más preferentemente entre 120 °C y 160 °C, incluso más preferentemente entre 140 y 160 °C. Las condiciones hidrotérmicas se aplican ventajosamente con una relación molar de metales entre 0,2 y 1,5, preferentemente entre 0,2 y 1,3, más preferentemente entre 0,2 y 1,2 y mucho más preferentemente entre 0,2 y 1.

El catalizador en masa preferido de acuerdo con la invención tiene una relación molar de metales entre 1 y 1,3 y puede obtenerse en un proceso en el que la reacción se realiza a presión sustancialmente atmosférica. Normalmente, se usa el agua como líquido protector y la temperatura de reacción en condiciones atmosféricas es inferior a 120 °C.

Se descubrió adicionalmente que, en condiciones de reacción atmosférica, puede obtenerse una mayor actividad eligiendo una relación molar de metales superior a 1, preferentemente superior a 1,1, más preferentemente superior a 1,2. Sin embargo, no se prefieren relaciones molares de metales demasiado altas porque eso puede dar como resultado una reacción incompleta del compuesto de níquel.

El tiempo de reacción, en condiciones de reacción tanto hidrotérmicas como atmosféricas, se elige suficientemente largo para completar sustancialmente la reacción. La reacción se completa cuando el difractograma de rayos X de las partículas ácidas metálicas separadas no muestra reflexiones de los compuestos de partida sin reaccionar. En cualquier caso, el tiempo de reacción se elige de manera que el catalizador final en masa después del secado y la conformación no muestre reflexiones de los compuestos de partida sin reaccionar. Normalmente, la reacción se realiza durante un tiempo de al menos 2 horas, preferentemente al menos 4 horas, más preferentemente al menos 6 horas y mucho más preferentemente al menos 8 horas. Una ventaja de las condiciones hidrotérmicas es que el tiempo de reacción es más corto, por lo que un tiempo de reacción inferior a 8 h o incluso inferior a 8 horas por lo general es suficiente.

Se observó que el catalizador en masa de acuerdo con la invención tiene una estructura hexagonal metaestable que

tiene un patrón de difracción de rayos X con una sola reflexión entre 58 y 65° (ángulo de difracción 2θ) y reflexiones principales entre 32 y 36 y entre 50 y 55°. El difractograma de rayos X en polvo muestra una red de oxígeno hexagonal muy compacta (hmc) con una distribución casi aleatoria de níquel y wolframio sobre las cavidades de las redes de oxígeno en las que los ejes a y b tienen una longitud que se ajusta a la distancia entre dos átomos de oxígeno vecinos en la misma capa en la estructura hmc y en las que el eje c tiene una longitud que es dos veces la distancia entre dos capas sucesivas en la estructura hmc. Los parámetros de red pertinentes de la fase hmc o hexagonal de wolframato de níquel son $a = b = 2,82$ $c = 4,64$ angstrom (+/- 0,02).

La presencia de la fase hexagonal metaestable parece ser indicativa de una alta actividad catalítica del catalizador en masa de óxido, aunque no se ha descubierto una relación cuantitativa estricta. Las razones físicas de la correlación no se comprenden o se conocen completamente y los inventores no desean quedar limitados por la teoría. Por tanto, el catalizador en masa de acuerdo con la invención se reivindica sin referencia a las características de difracción de rayos X descritas relacionadas 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 la fase amorfa también puede estar presente.

La fase hexagonal metaestable aún no se ha identificado en el catalizador de níquel-wolframio en masa. El patrón de difracción de rayos X del catalizador en masa de acuerdo con la invención es similar al patrón de difracción de rayos X del catalizador en masa trimetálico de Ni/Mo/W de la técnica anterior que se describe en el documento WO 00/41810, con la diferencia de que el patrón de difracción de la técnica anterior muestra dos picos (doblete Q) entre 58 y 65° y, la estructura de fase hexagonal metaestable del catalizador de níquel-wolframio de acuerdo con la invención muestra una sola reflexión a aproximadamente 63-65°. A diferencia del documento de la técnica anterior WO 2004/073859, que describe catalizadores bimetálicos de NiMo sustancialmente amorfos, se observó que en el catalizador de acuerdo con la invención, una alta actividad se asocia a la presencia de la fase hexagonal metaestable y, en oposición a esto, la buena actividad de la técnica anterior se descubrió con catalizadores en masa que tienen un patrón de difracción de rayos X que tiene reflexiones principales bien desarrolladas que tienen un ancho completo al semimáximo [ACSM] de menos de 2,5°. Esto implica que la red hmc tridimensional de la fase hexagonal metaestable está bien definida. Aunque la fase hexagonal metaestable también es cristalina, también parece contener desorden en una distribución casi aleatoria de níquel y wolframio sobre las cavidades octaédricas de la red de oxígeno. Cuando en este contexto se hace referencia a "transición a una estructura cristalina", se entiende una estructura cristalina distinta de la fase hexagonal metaestable.

Se descubrió que las partículas de óxido metálico en el catalizador en masa de acuerdo con la invención son particularmente sensibles al tratamiento térmico. Es importante que el catalizador en masa se trate con calor a una temperatura inferior a una temperatura a la que se produce la transición a una estructura cristalina. A alta T, la fase hexagonal y/o la fase amorfa se transforman en óxido de wolframato de níquel ortorrómbico "normal" NiWO₄, que puede identificarse por comparación con la base de datos de difracción de polvo convencional: JCPDS-ICDD PDF tarjeta 15-0755 o 72-1189 o 72-0480. Esto se aplica a todas y cada una de las etapas del tratamiento térmico en el proceso de producción del catalizador en masa. Esto se aplica en particular también al tratamiento térmico de partículas de catalizador en masa conformadas después de la formación de material compuesto y la conformación. Preferentemente, el catalizador en masa se trata térmicamente por debajo de 450 °C, más preferentemente por debajo de 400 °C, incluso más preferentemente por debajo de 375 °C y mucho más preferentemente por debajo de 350 °C.

Se considera esencial para el catalizador en masa de acuerdo con la invención que los compuestos metálicos sólidos primero y segundo permanezcan ambos al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción para formar el catalizador en masa de óxido de níquel-wolframio. La expresión "al menos parcialmente en estado sólido" significa que al menos parte del compuesto metálico está presente como un compuesto metálico sólido y, opcionalmente, otra parte del compuesto metálico está presente como una solución de este compuesto de metal en el líquido práctico agua. Este proceso se denomina proceso sólido-sólido y se describe en el documento WO 00/41810 como una de varias vías de preparación posibles para preparar catalizador en masa trimetálico. Los catalizadores bimetálicos que se describen en el ejemplo comparativo B en el documento WO 00/41810 se prepararon en un proceso en el que solo los compuestos de níquel permanecieron al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción. Se descubrió que esta vía sólido-soluto de la técnica anterior daba como resultado actividades significativamente menores como se ejemplifica en los ejemplos.

Después de la etapa de reacción, las partículas de óxido metálico tienen preferentemente una mediana de tamaño de partícula en el intervalo de al menos 0,5 μm , más preferentemente al menos 1 μm , mucho más preferentemente al menos 2 μm , pero preferentemente no más de 5000 μm , más preferentemente no más de 1000 μm , incluso más preferentemente no más de 500 μm y mucho más preferentemente no más de 150 μm . Incluso más preferentemente, la mediana del diámetro de partícula se encuentra en el intervalo de 1-150 μm y mucho más preferentemente en el intervalo de 2-150 μm . Preferentemente, la mediana de tamaño de partícula de las partículas de óxido metálico permanece sustancialmente sin cambios en el catalizador en masa después de la formación de material compuesto y la conformación (la distribución del tamaño de partícula se midió por dispersión cercana directa).

El catalizador en masa comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxido metálico (% en peso calculado sobre la base de óxidos metálicos con respecto al peso total del catalizador en masa) a diferencia de los catalizadores

soportados que tienen óxidos metálicos depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente tiene más bajas del 60 % en peso. En vista de obtener una alta actividad catalítica, se prefiere que el catalizador en masa de acuerdo con la invención comprenda al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 80 % en peso y mucho más preferentemente al menos el 85 % en peso de partículas de óxido metálico. Del 0 al 40 % en peso restante puede ser uno o más materiales seleccionados entre el grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, promotores ácidos y componentes de craqueo. Normalmente, después de la formación de material compuesto de las partículas de óxido metálico con un aglutinante, la composición se conforma, preferentemente se extruye, para formar partículas de catalizador en masa conformadas. En el catalizador en masa conformado se prefiere formar material compuesto de las partículas de óxido metálico con material aglutinante para mejorar la resistencia a la trituración lateral de las partículas conformadas. La invención también se refiere a partículas de catalizador en masa conformadas que comprenden las partículas de óxido metálico. Como alternativa, las partículas de catalizador en masa de óxido metálico pueden usarse directamente, es decir, sin formación de material compuesto y conformación sustanciales, en un proceso de hidrotratamiento. Para este uso, las partículas se tratan preferentemente para obtener una distribución de tamaño de partícula más estrecha, por ejemplo, mediante tamizado o aglomeración. La invención también se refiere al uso de metal del catalizador de acuerdo con la invención en un proceso de hidrotratamiento en suspensión, preferentemente usando partículas de catalizador en masa de óxido metálico sin formación de material compuesto y conformación sustanciales.

Preferentemente, el catalizador en masa de acuerdo con la invención, preferentemente después de la formación de material compuesto y la conformación, tiene un área de superficie B.E.T. de al menos 10 m²/g, más preferentemente al menos 50 m²/g y mucho más preferentemente al menos 80 m²/g, medida a través del método B.E.T. La mediana del diámetro de poro (50 % del volumen de los poros está por debajo de dicho diámetro, el otro 50 % por encima de él) de las partículas de óxido metálico preferentemente es de 3-25 nm, más preferentemente 5-15 nm (determinada mediante desorción de N₂). El volumen total de poros de las partículas de óxido metálico es preferentemente de al menos 0,05 ml/g y más preferentemente de al menos 0,1 ml/g, determinado mediante adsorción de N₂.

Se desea que la distribución del tamaño de poro del catalizador en masa de acuerdo con la invención, preferentemente después de la formación de material compuesto y la conformación, sea aproximadamente la misma que la de los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales. Más en particular, las partículas de óxido metálico tienen preferentemente una mediana de diámetro de poro de 3-25 nm, determinada mediante desorción de nitrógeno, un volumen de poro de 0,05-5 ml/g, más preferentemente de 0,1-4 ml/g, aún más preferentemente de 0,1-3 ml/g y mucho más preferentemente de 0,1-2 ml/g, determinado mediante adsorción de nitrógeno.

En general, el catalizador en masa de acuerdo con la invención después de la formación de material compuesto y la conformación tiene una resistencia mecánica, expresada como resistencia a la trituración lateral (RTL), de al menos 0,45 kg/mm (1 lb/mm) y preferentemente de al menos 1,36 kg/mm (3 lb/mm) (medida en extruidos con un diámetro de 1-2 mm). El RTL del catalizador en masa puede aumentarse adecuadamente mediante la formación de material compuesto de las partículas de óxido metálico con una cantidad suficiente de aglutinante.

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

La invención también se refiere a un catalizador en masa sulfurado que comprende un catalizador en masa de acuerdo con la invención que se ha sulfurado. La invención también se refiere al uso del catalizador en masa o catalizador en masa sulfurado que se ha descrito anteriormente para el hidroprocesamiento de una materia prima hidrocarbonada que comprende compuestos orgánicos que contienen azufre y nitrógeno y a un método para la hidrosulfuración ultra profunda de materia prima hidrocarbonada que contiene azufre y nitrógeno que comprende poner en contacto la materia prima con un catalizador en masa (no) sulfurado de acuerdo con la invención.

En vista de las actividades relativamente bajas (medidas en el ensayo DBT) del catalizador de níquel-wolframio del ejemplo comparativo B en el documento WO 00/41810, fue sorprendente descubrir que el catalizador en masa de níquel-wolframio de acuerdo con la presente invención tiene una actividad muy alta y le permite alcanzar niveles muy bajos de azufre en el hidroprocesamiento de una materia prima real que contiene nitrógeno y azufre. Parece que el ensayo para DBT no revela necesariamente los catalizadores que son mejores para las materias primas hidrocarbonadas reales que contienen nitrógeno además de compuestos de azufre. Sin desear quedar limitado a la teoría, se supone que el catalizador de acuerdo con la invención no solo es bueno para la retirada de S, sino que también es mejor para la retirada de nitrógeno. La retirada de nitrógeno evita que el catalizador se envenene mediante compuestos básicos de nitrógeno fuertemente adsorbentes y evita la reducción de la actividad de retirada de S que da como resultado un bajo nivel de azufre residual.

El término "hidroprocesamiento" en este contexto abarca todos los procesos en los que una materia prima hidrocarbonada se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura y presión elevadas, incluyendo procesos tales como hidrogenación, hidrosulfuración, hidrosnitrogenación, hidrosmetalización, hidrosaromatización,

- hidroisomerización, hidrodesparafinado, hidrocrackeo e hidrocrackeo con condiciones de presión suave, que habitualmente se denomina hidrocrackeo suave. La composición de catalizador de la invención es particularmente adecuada para hidrotratar materias primas hidrocarbonadas. Dichos procesos de hidrotratamiento comprenden, por ejemplo, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización de materias primas hidrocarbonadas.
- 5 Son materias primas adecuadas, por ejemplo, destilados medios, kero, nafta, gasóleos de vacío y gasóleos pesados. Pueden aplicarse condiciones de proceso convencionales, tales como temperaturas en el intervalo de 250 °-450 °C, presiones en el intervalo de 0,5-25,0 MPa (5-250 bar), velocidades espaciales en el intervalo de 0,1-10 h⁻¹ y relaciones de H₂/aceite en el intervalo de 50-2000 NI/l.
- 10 El catalizador en masa de acuerdo con la invención puede usarse en prácticamente todos los procesos de hidroprocesamiento para tratar una pluralidad de materias primas en condiciones de reacción de intervalo amplio, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de 200 ° a 450 °C, presiones de hidrógeno en el intervalo de 0,5 a 30,0 MPa (5 a 300 bar) y velocidades espaciales de líquido por hora (VELH) en el intervalo de 0,05 a 10 h⁻¹.
- 15 El catalizador en masa de níquel-wolframio de acuerdo con la invención es particularmente adecuado para la hidrodesulfuración ultra profunda de materia prima de diésel. También se descubrió que la actividad del catalizador en masa de níquel-wolframio de acuerdo con la invención depende positivamente de la presión de hidroprocesamiento. Debido a eso, la ventaja de una alta actividad catalítica y de los niveles de azufre residual muy bajos es aún más pronunciada a alta presión. Se obtienen resultados particularmente buenos a presiones superiores a 2,0 MPa (20 bar),
- 20 más preferentemente superiores a 3,0 MPa (30 bar), incluso más preferentemente superiores a 4,0 MPa (40 bar) y mucho más preferentemente superiores a 5,0 MPa (50 bar). Por tanto, el catalizador de acuerdo con la invención se usa más ventajosamente en un proceso para el pretratamiento de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación de una corriente de materia prima de hidrocrackeo o en un proceso para la fabricación de un lubricante (= aceite lubricante).
- 25 Los niveles de azufre residual después del tratamiento de hidrodesulfuración con el catalizador de acuerdo con la invención son normalmente inferiores a 30, preferentemente inferiores a 20, más preferentemente inferiores a 10 y mucho más preferentemente inferiores a 5 ppm en peso. Los niveles de nitrógeno residual son incluso más bajos, preferentemente inferiores a 15, más preferentemente inferiores a 10, incluso más preferentemente inferiores a 5 y mucho más preferentemente inferiores a 3 ppm en peso. Para conseguir niveles de azufre residuales inferiores a 10 y
- 30 niveles de nitrógeno residuales inferiores a 3 ppm en peso, se usan preferentemente presiones de hidroprocesamiento superiores, preferentemente superiores a 2,0 MPa (20 bar), más preferentemente superiores a 3,0 MPa (30 bar) y mucho más preferentemente superiores a 4,0 MPa (40 bar).
- La invención se refiere adicionalmente a un proceso para la fabricación del catalizador en masa de acuerdo con la
- 35 invención que comprende:
- (i) formar una suspensión de un primer compuesto metálico sólido que comprende níquel metal del Grupo VIII y un segundo compuesto metálico sólido que comprende wolframio metal del Grupo VIB en agua, comprendiendo la suspensión adicionalmente menos del 1 % en moles de un segundo metal del Grupo VIB (con respecto a la
- 40 cantidad total de metales del Grupo VIB) y menos del 10 % en moles de un metal del Grupo V (con respecto al total de los metales del Grupo VIB),
- (ii) hacer reaccionar los compuestos metálicos sólidos primero y segundo en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción elevada superior a 100 °C y una presión superior a 0,1 MPa (1 bar) por lo que los compuestos metálicos sólidos primero y segundo permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante
- 45 toda la reacción para formar el catalizador en masa de óxido de níquel-wolframio, en el que la relación molar de metales del Grupo VIII con respecto al Grupo VIB es de entre 0,2 y 1,3.
- El proceso opcionalmente comprende adicionalmente una o más de las siguientes etapas de proceso:
- 50 (iii) separar las partículas de óxido metálico de la suspensión,
- (iv) formar material compuesto con del 0 al 40 % en peso (con respecto al peso total del catalizador en masa) de uno o más materiales seleccionados entre el grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales y compuestos de craqueo antes, durante o después de la combinación y/o
- 55 reacción de los compuestos metálicos,
- (v) secar por pulverización, secar (ultrarrápido), moler, amasar, mezclar en suspensión, mezclar en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos,
- (vi) conformar,
- (vii) secar y/o tratar térmicamente a una temperatura inferior a una temperatura en la que se produce la transición
- 60 a una estructura cristalina, preferentemente inferior a 350 °C, y
- (viii) sulfurar.
- El proceso sólido-sólido de acuerdo con la invención se desvela en detalle, como uno de los diversos procesos diferentes de fabricación de catalizadores en masa, en el documento WO 00/41810, que se incorpora en el presente
- 65 documento como referencia.

Etapa (i)

En el proceso de la presente invención, se aplica el líquido prótico.

- 5 El agua no interfiere con la reacción. La solubilidad de los compuestos metálicos no nobles del Grupo VIII y los compuestos metálicos del Grupo VIB, que están al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención, generalmente es inferior a 0,05 mol/(100 ml de agua a 18 °C).

10 Los compuestos de níquel adecuados que están 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, prefiriéndose mucho más hidrox-carbonato de níquel, hidróxido de níquel, carbonato de níquel o 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 0-2, más preferentemente 0-1 y mucho más preferentemente 0,1-0,8.

15 Los compuestos de wolframio adecuados que están al menos parcialmente en estado sólido durante el proceso de la invención comprenden compuestos de wolframio insolubles en agua, tales como di 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 meta o poli-wolframato), fosfowolframato de amonio o mezclas de los mismos, prefiriéndose el ácido orto-wolfrámico y el di y trióxido de wolframio.

20 Preferentemente, la reacción entre los compuestos metálicos primero y segundo es una reacción ácido/base y el compuesto metálico primero o segundo es un sólido básico y el otro compuesto metálico es un compuesto sólido ácido.

25 En la realización más preferida del proceso de acuerdo con la invención, los compuestos metálicos sólidos primero y segundo están libres de átomos de nitrógeno y el líquido prótico separado de las partículas de óxido metálico hechas reaccionar en la etapa iii) se reutiliza al menos en parte para formar la suspensión en la etapa i). Mucho más preferentemente, en este proceso, el primer compuesto metálico es un (hidrox) carbonato de níquel y el segundo compuesto metálico es óxido o ácido wolfrámico.

30 Por diversas razones, este proceso cumple con los más altos criterios de producción de catalizadores ecológicos y económicamente óptimos. Aparte del hecho de que los compuestos metálicos no contienen átomos de nitrógeno, la reacción además no requiere la adición de amoníaco a la mezcla de reacción, como, por ejemplo, en el documento WO 2004/073859, por lo que el proceso está completamente libre de átomos de nitrógeno. No existe acumulación de iones extraños como el amonio y/o nitrato en el agua en el reciclaje repetido, no existe necesidad estricta de lavar las partículas de óxido separadas, existe menos peligro ambiental debido a la pérdida reducida de metales de transición pesados y no existe peligro de explosiones debido a la formación de sal de nitrato de amonio. Adicionalmente, debido a que el catalizador es bimetalico, la química en la etapa de reacción es más simple, ya que como solo existe un metal del grupo VIB no puede existir deriva de composición en los metales del grupo VIB al reciclar el 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 agua es pequeña y, por tanto, las pérdidas son menores. Además, el catalizador bimetalico gastado es más fácil de reciclar a los metales constituyentes que el catalizador trimetalico porque no es necesario separar dos metales del grupo VIB, que es muy difícil. Pueden usarse procesos convencionales para la separación de níquel y wolframio. Esto es ventajoso en términos de reducción de la complejidad del proceso de reciclaje, de costes y de aumento del rendimiento de recuperación de metales.

35 Para obtener una composición de catalizador final con alta actividad catalítica, se prefiere que el compuesto o compuestos metálicos sólidos primero y segundo sean compuestos metálicos porosos. Para el primer compuesto metálico, preferentemente hidrox-carbonato de Ni, el área superficial (AS): $AS > 220 \text{ m}^2/\text{g}$, el volumen de poro $pV > 0,29 \text{ cm}^3/\text{g}$ (determinado mediante adsorción de nitrógeno) y la mediana del diámetro de poro $MDP > 3,8 \text{ nm}$ (determinado mediante desorción de nitrógeno) y para el segundo compuesto metálico, preferentemente ácido wolfrámico, $AS > 19 \text{ m}^2/\text{g}$, $pV > 0,04 \text{ cm}^3/\text{g}$, $MDP > 6,1 \text{ nm}$. Se desea que el volumen total de poros y la distribución del tamaño de poros de estos compuestos metálicos sean similares a los de los catalizadores de hidroprocesamiento convencionales. Preferentemente, el volumen de poro es 0,05-5 ml/g, preferentemente de 0,05-4 ml/g, más preferentemente de 0,05-3 ml/g y mucho más preferentemente 0,05-2 ml/g, determinado por porosimetría de mercurio o agua. Adicionalmente, el área superficial es preferentemente de al menos $10 \text{ m}^2/\text{g}$, más preferentemente de al menos $20 \text{ m}^2/\text{g}$ y mucho más preferentemente de al menos $30 \text{ m}^2/\text{g}$, determinada a través del método B.E.T.

40 La mediana del diámetro de partícula del compuesto o compuestos metálicos sólidos primero y segundo está preferentemente en el intervalo de al menos $0,5 \mu\text{m}$, más preferentemente al menos $1 \mu\text{m}$ mucho más preferentemente al menos $2 \mu\text{m}$, pero preferentemente no más de $5000 \mu\text{m}$, más preferentemente no más de $1000 \mu\text{m}$, incluso más preferentemente no más de $500 \mu\text{m}$ y mucho más preferentemente no más de $150 \mu\text{m}$. Incluso más preferentemente, la mediana del diámetro de partícula se encuentra en el intervalo de $1-150 \mu\text{m}$ y mucho más preferentemente en el intervalo de $2-150 \mu\text{m}$. En general, cuanto menor es el tamaño de partícula de los compuestos metálicos, mayor es su reactividad. Por tanto, los compuestos metálicos con tamaños de partícula inferiores a los límites inferiores preferidos

son, en principio, una realización preferida de la presente invención. Sin embargo, por razones de salud, seguridad y medioambientales, la manipulación de partículas tan pequeñas requiere precauciones especiales. (La distribución del tamaño de partícula se midió mediante dispersión cercana directa).

5 Etapa (ii)

10 Durante y/o después de su adición, la suspensión se mantiene a la temperatura de reacción durante un determinado período de tiempo para permitir que tenga lugar la reacción. En general, la suspensión se mantiene a su pH natural durante la etapa de reacción. En particular, a diferencia del documento WO 2004/073859, preferentemente no se
15 añade amonio. El pH preferentemente está en el intervalo de 0-12, más preferentemente en el intervalo de 3-9, e incluso más preferentemente en el intervalo de 5-8. Como se ha establecido anteriormente, debe tenerse cuidado de que el pH y la temperatura se elijan de manera que los metales no se disuelvan completamente durante la etapa de reacción. En el proceso sólido-sólido, la cantidad de agua no es crítica y se elige convenientemente lo suficientemente
20 baja para no crear líquido residual innecesariamente, a condición de que haya 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 ya reaccionen vigorosamente durante su adición. Esto puede conseguirse nuevamente, por ejemplo, aumentando la cantidad de disolvente o disminuyendo la temperatura a la que se combinan las materias primas.

20 Los parámetros que son importantes para el rendimiento del catalizador en masa de acuerdo con la invención, en particular la temperatura y la presión de reacción, la relación molar de metales, las condiciones de reacción hidrotérmica y el tiempo de reacción se han descrito anteriormente con más detalle en la descripción del catalizador en masa. Como se describe, en el proceso de acuerdo con la invención se requiere que, cuando la relación molar de
25 metales esté entre 0,2 y 1, la reacción se realice en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción superior a 100 °C y una presión superior a 0,1 MPa (1 bar). Cuando la relación molar de metales es superior a 1, el catalizador obtenido también se produce ventajosamente en condiciones hidrotérmicas con el fin de poder conseguir una actividad algo mayor o usar una relación molar de níquel más baja o reaccionar más rápido.

30 Etapa (iii)

Después de la etapa de reacción, si es necesario, las partículas metálicas oxidadas obtenidas pueden separarse del líquido, por ejemplo, a través de filtración o secado por pulverización. En una realización alternativa, se usa una
35 cantidad de líquido prótico tan pequeña que no es necesario separar el líquido del producto de reacción sólido. El producto de reacción húmedo puede conformarse directamente después de la formación de material compuesto opcional con material adicional como se define a continuación y después secarse. Para la separación de las partículas de óxido metálico en principio puede usarse cualquier técnica de separación sólido-líquido. La separación puede hacerse antes o después de formar material compuesto con materiales adicionales. Después de la separación sólido-líquido, opcionalmente, puede incluirse una etapa de lavado. Adicionalmente, es posible tratar térmicamente el catalizador en masa después de una etapa opcional de separación y secado sólido-líquido y antes de formar material
40 compuesto con el material adicional.

Etapa (iv)

45 Si así se desea, un material adicional seleccionado entre el grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales, compuestos de craqueo, promotores ácidos tales como fósforo o flúor o mezclas de los mismos, puede añadirse durante la preparación descrita anteriormente de las partículas de óxido metálico o a las partículas de óxido metálico después de su preparación. Preferentemente, este material adicional se añade a la suspensión después de la preparación de las partículas de óxido metálico y antes de la etapa de separación, pero en cualquier caso antes de la etapa de conformación. Este material adicional se añade principalmente después de la
50 separación del líquido en la etapa de mezcla/amasado. En el documento WO 00/41810 se describen ejemplos de otros materiales adicionales que pueden formar material compuestos con las partículas de óxido metálico en el catalizador de acuerdo con la invención.

55 En todas las alternativas de proceso descritas anteriormente, la expresión "formar material compuesto del catalizador en masa con un material" significa que el material se añade al catalizador en masa o viceversa y la composición resultante se mezcla. La mezcla se realiza preferentemente en presencia de un líquido ("mezcla en húmedo"). Esto mejora la resistencia mecánica de la composición de catalizador final.

60 La formación de material compuesto de las partículas de óxido metálico con dicho material adicional y/o la incorporación del material durante la preparación de las partículas de óxido metálico conducen a catalizadores en masa de resistencia mecánica particularmente alta, en particular si la mediana de tamaño de partícula de las partículas de óxido metálico (la distribución del tamaño de partícula se midió mediante dispersión cercana directa) está en el intervalo de al menos 0,5 µm, más preferentemente al menos 1 µm, mucho más preferentemente al menos 2 µm, pero preferentemente no más de 5000 µm, más preferentemente no más de 1000 µm, incluso más preferentemente no más
65 de 500 µm y mucho más preferentemente no más de 150 µm. Incluso más preferentemente, la mediana del diámetro de partícula se encuentra en el intervalo de 1-150 µm y mucho más preferentemente en el intervalo de 2-150 µm. La

formación de material compuesto de las partículas de óxido metálico con el material da como resultado partículas de óxido metálico incrustadas en este material o viceversa. Normalmente, la morfología de las partículas de óxido metálico se mantiene esencialmente en el catalizador en masa resultante después de la formación de material compuesto con el aglutinante.

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

Etapa (v)

15 La suspensión, que comprende opcionalmente cualquiera de los materiales adicionales anteriores, puede someterse a secado por pulverización, secado (ultrarrápido), molienda, amasado, mezcla en suspensión, mezcla en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos, prefiriéndose una combinación de mezcla en húmedo y amasado o mezcla en suspensión y secado por pulverización. Estas técnicas pueden aplicarse antes o después de que se añada cualquiera de los materiales (adicionales) anteriores (si es que los hay), después de la separación sólido-líquido, antes o después de un tratamiento térmico y posteriormente a la rehumectación.

Etapa (vi)

25 Si así se desea, las partículas de óxido metálico opcionalmente mezcladas con cualquiera de los materiales adicionales anteriores pueden conformarse opcionalmente después de que se haya aplicado la etapa (ii). La conformación comprende extrusión, granulación, formación de perlas y/o secado por pulverización. Puede añadirse cualquier aditivo que se use convencionalmente para facilitar la conformación. Estos aditivos pueden comprender estearato de aluminio, tensioactivos, grafito, almidón, metilcelulosa, bentonita, polietilenglicoles, óxidos de polietileno o mezclas de los mismos. Si la conformación comprende extrusión, formación de perlas y/o secado por pulverización, se prefiere que la etapa de conformación se realice en presencia de un líquido, tal como agua. Preferentemente, para extrusión y/o formación de perlas, la cantidad de líquido en la mezcla de conformación, expresada como pérdida de ignición (PDI), está en el intervalo del 20-80 %.

Etapa (vii)

35 Después de una etapa de secado opcional, preferentemente por encima de 100 °C, la composición de catalizador conformada resultante puede tratarse térmicamente si se desea. Un tratamiento térmico, sin embargo, no es esencial para el proceso de la invención. Como se ha descrito anteriormente, el catalizador en masa de acuerdo con la invención tiene una fase hexagonal metaestable sensible a la temperatura que se transforma fácilmente en una estructura cristalina. Por tanto, las partículas de óxido metálico se tratan preferentemente con calor a una temperatura inferior a una temperatura a la que se produce dicha 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, mucho más preferentemente incluso por debajo de 350 °C. Este tratamiento térmico se realiza normalmente en los catalizadores en masa finales después de la formación de material compuesto y la conformación, pero también puede realizarse en el polvo intermedio seguido de rehumectación. 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 el aire o el oxígeno puro. El tratamiento térmico puede realizarse en presencia de vapor de agua.

50 El proceso de la presente invención puede comprender adicionalmente una etapa de sulfuración. La sulfuración generalmente se realiza poniendo en contacto el catalizador en masa, directamente después de la preparación de las partículas de óxido metálico o después de una cualquiera de las etapas de proceso adicionales (iii)-(vii), más preferentemente después de la conformación de un catalizador en masa conformado, con un compuesto que contiene azufre tal como azufre elemental, sulfuro de hidrógeno, DMDS o polisulfuros inorgánicos u orgánicos. La sulfuración generalmente puede realizarse in situ y/o ex situ. Preferentemente, la sulfuración se realiza ex situ, es decir la sulfuración se realiza en un reactor separado antes de que la composición de catalizador sulfurado se cargue en la unidad de hidroprocesamiento. Además, se prefiere que la composición de catalizador se sulfure tanto ex situ como in situ.

60 Un proceso preferido de la presente invención comprende las siguientes etapas de proceso sucesivas de preparación del catalizador en masa de acuerdo con la invención; poner en contacto y hacer reaccionar el primer y segundo compuesto en una suspensión con líquido prático como se ha que se describe anteriormente, mezclar la suspensión de las partículas de óxido metálico obtenidas con, por ejemplo, un aglutinante, aislar las partículas mediante filtración, presecado intermedio opcional del precipitado, mezclar en húmedo la torta de filtro con un material, tal como un aglutinante, amasar, extruir, secar, calcinar y sulfurar.

65

Los catalizadores se caracterizan usando los siguientes métodos:

1. Resistencia a la trituración lateral

- 5 En primer lugar, se midió la longitud de, por ejemplo, una partícula de extruido y después la partícula de extruido se sometió a una carga de compresión de 111 N (25 libras) en 8,6 s.) mediante un pistón móvil. Se midió la fuerza requerida para triturar la partícula. El procedimiento se repitió con al menos 40 partículas extruidas y el promedio se calculó como fuerza por unidad de longitud (mm). El método se aplicó preferentemente a partículas conformadas con una longitud no superior a 7 mm.

10

2. Porosimetría

- La medición de adsorción de N₂ se realizó 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. Cuando se menciona la mediana de diámetro de poro MDP, los inventores se refieren a la distribución de tamaño de poro extraída de la rama de desorción de la isoterma de sorción de nitrógeno de acuerdo con el método BJH 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. El área de superficie total se determina mediante el método BET: S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, *J. Am. Chem. Soc.* (1938), 60, 309-319.

20

- La determinación del volumen de macroporos, normalmente para poros que tenían un diámetro de poro de 60 nm o más, se realizó mediante porosimetría de mercurio (Hg) como se describe, por ejemplo, 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. El ángulo de contacto utilizado fue de 140 grados.

25

3. Cantidad de compuestos metálicos sólidos añadidos

- Determinación cualitativa: La presencia de compuestos metálicos sólidos durante el proceso de la invención puede detectarse fácilmente mediante inspección visual al menos si los compuestos metálicos están presentes en forma de partículas con un diámetro superior a la longitud de onda de luz visible. Por supuesto, también pueden usarse métodos tales como la dispersión de luz cuasi-elástica (DLCE) o la dispersión cercana directa, que son conocidos por los expertos, para verificar que en ningún punto en el tiempo durante el proceso de la invención todos los metales estén en el estado de soluto. La mediana de tamaño de partícula también se determinó con dispersión de luz (dispersión cercana directa).

35

- Determinación cuantitativa: si los compuestos metálicos que se añaden al menos parcialmente en estado sólido se añaden como suspensión o suspensiones, la cantidad de compuestos metálicos sólidos añadida durante el proceso de la invención puede determinarse por filtración de la suspensión o suspensiones que han de añadirse en las condiciones que se aplican durante la adición (temperatura, pH, presión, cantidad de líquido), de manera que todo el material sólido contenido en la suspensión o suspensiones se recoja como una torta de filtro sólida. A partir del peso de la torta de filtro sólida y seca, el peso de los compuestos metálicos sólidos puede determinarse mediante técnicas convencionales. Por supuesto, si aparte de los compuestos metálicos sólidos hay presentes en la torta de filtro compuestos sólidos adicionales, tales como un aglutinante sólido, el peso de este aglutinante sólido y seco debe restarse del peso de la torta de filtro sólida y seca. La cantidad de compuestos metálicos sólidos en la torta de filtro también puede determinarse mediante técnicas convencionales tales como la espectroscopía de absorción atómica (EAA), FRX, análisis químico en húmedo o PAI.

40

45

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

50

55 4. Ancho completo característico al semimáximo

- El ancho completo característico al semimáximo de los catalizadores de óxido se determinó en base al patrón de difracción de rayos X del catalizador: el ancho completo característico al semimáximo es el ancho completo al semimáximo (en términos de ángulo de dispersión 2θ) del pico a $2\theta = 53,6^\circ (\pm 0,7^\circ)$ y a $2\theta = 35^\circ (\pm 0,7^\circ)$.

60

Para la determinación del patrón de difracción de rayos X, puede usarse un difractómetro de polvo convencional equipado con un monocromador de grafito. Las condiciones de medición pueden elegirse, por ejemplo, de la siguiente manera:

- 65 ajustes del generador de rayos X: 40 kV y 40 mA,
longitud de onda: 1,5418 angstroms,

divergencia y ranuras antidispersión: v20 (variable),
 ranura del detector: 0,6 mm,
 tamaño de etapa: 0,05 ($^{\circ}2\theta$),
 tiempo/etapa: 2 segundos,
 Instrumento: Bruker D5000.

La invención se ilustrará adicionalmente mediante los Ejemplos que se describen a continuación. R3 significa un proceso de reacción en el que los compuestos metálicos tanto primero como segundo son al menos parcialmente sólidos durante la reacción. R2 significa una vía de reacción en la que al menos uno de los compuestos metálicos primero o segundo es al menos parcialmente sólido durante la reacción y al menos uno de los otros compuestos metálicos primero o segundo están en estado de soluto, R1 significa un proceso en el que todos los componentes metálicos están en estado de soluto. DAC significa densidad aparente compactada del catalizador. HT significa condición de reacción hidrotérmica. Los resultados del ensayo de hidroprocesamiento diésel se proporcionan en la Tabla 9 en la que AVR y APR son actividad de volumen relativo y actividad de peso relativo, respectivamente, basados en la cantidad total de catalizador cargada en el reactor. HDN es hidrodesnitrogenación y HDS es hidrodesulfuración. Los ensayos se realizaron usando dos condiciones de ensayo diferentes de temperatura y presión 1 y 2. Los postfijos 1 o 2 (por ejemplo, en APR1 y APR2) se refieren a la condición de ensayo 1 y 2 respectivamente. Los resultados de APR HDN1 no se muestran porque los niveles de nitrógeno en el producto de reacción fueron tan bajos que la medición es inexacta y las diferencias entre las muestras son demasiado pequeñas para identificar diferencias en la actividad catalítica entre las muestras. Adicionalmente, los niveles residuales de azufre y nitrógeno después del hidrotratamiento se determinaron y se proporcionan en la Tabla 9 en la columna S1, S2 y N2. En los ensayos se usaron diferentes procedimientos de ensayo de diésel indicados como D1, D2, D3, D4 y D5. Los valores APR/AVR de los catalizadores de referencia C1.2, C1.1, C5.1, C5.2 y C6 en D1, D2, D3, D4 y D5 respectivamente se definieron como 100. Todos los demás valores de APR/AVR se calculan con respecto a estos catalizadores de referencia.

Experimento comparativo C1.1 y C1.2 (Ni_{1,5}Mo_{0,5}W_{0,5} R3)

Se suspendieron 115,2 g de MoO₃ (0,8 moles de Mo, de Aldrich) y 200 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,8 moles W, de Aldrich) en 6400 ml de agua (suspensión A) y se calentaron a 90 °C. Se suspendieron 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (2,4 moles de Ni, de Aldrich) en 1600 ml de agua y se calentaron a 90 °C (suspensión B). El hidroxicarbonato de níquel utilizado en este y en los otros ejemplos tenía una superficie B.E.T. de 239 m²/g. Se añadió suspensión B a la suspensión A en 10 minutos y la mezcla resultante se mantuvo a 90 °C durante un período de 16 horas (durante la noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. El rendimiento fue superior al 98 % (basado en el peso calculado de todos los componentes metálicos que se han convertido en sus óxidos). La torta de filtro obtenida se mezcló en húmedo con el 2,5 % 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 la noche) y se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El catalizador se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de los procedimientos de ensayo de Diesel D1 y D2 (presentados como C1.1 y C1.2 en la Tabla 9).

Experimento comparativo C2 (Ni_{1,5}Mo₁ R2)

Se disolvieron 282,4 g de heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O (1,6 moles de Mo, de Aldrich) en 6400 ml de agua, proporcionando una solución con un pH de aproximadamente 5,2 a temperatura ambiente. La solución se calentó posteriormente a 90 °C (solución A). Se suspendieron 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (2,4 moles de Ni, de Aldrich) en 1600 ml de agua y esta suspensión se calentó a 90 °C (suspensión B). Después 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 rendimiento fue de aproximadamente el 85 %. La torta de filtro obtenida se extruyó (con un 10 % en peso de aglutinante), se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo de Diesel D2.

Experimento comparativo C3 (Ni_{1,5}W₁ R2)

Se preparó un catalizador como se describe en C2, excepto porque el único componente de metal del Grupo VIB utilizado fue wolframio: se preparó un catalizador usando 393,6 g de metawolfrato de amonio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ (1,6 moles de W, de Strem Chemical) y 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (2,4 moles de Ni). El rendimiento fue de aproximadamente el 97 %, basado en el peso calculado de todos los componentes metálicos que se han convertido en sus óxidos. La torta de filtro obtenida se extruyó (con un 10 % en peso de aglutinante), se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de Diesel D2.

Experimento comparativo C4 (Ni_{1,5}Mo₁ R3)

Se preparó un catalizador como se describe en el Experimento Comparativo C1, excepto porque se aplicó solo un componente metálico del Grupo VIB: se preparó un catalizador usando 230,4 g de trióxido de molibdeno (1,6 moles de Mo, de Aldrich) y 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (2,4 moles de Ni). El rendimiento

fue de aproximadamente el 98 %, basado en el peso calculado de todos los componentes metálicos que se han convertido en sus óxidos. La torta de filtro obtenida se extruyó (con un 2,5 % en peso de aglutinante), se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de Diesel D1.

5 Experimento comparativo C5.1 y C5.2 (Ni1Mo0,5W0,5 R3)

Se preparó un catalizador como en C1 excepto porque se usó una cantidad inferior de Ni. El catalizador se preparó usando 115,2 g de MoO₃ (0,8 moles de Mo, de Aldrich), 200 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,8 moles de W, de Aldrich) y 188,0 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (1,6 moles de Ni, de Aldrich). El rendimiento fue superior al 98 %. La torta de filtro obtenida se secó durante la noche a 120 °C. La torta de filtro obtenida se mezcló en húmedo con un 10 % en peso de aglutinante, se extruyó, se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de Diesel D4 (C5.2 en la Tabla 9). Los extruidos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo Diesel D3 (C5.1 en la Tabla 9).

15 Ejemplo E1 (Ni1,5W1 R3), no de acuerdo con la invención

Se preparó un catalizador como se describe en C1, excepto porque se usó un solo componente metálico del Grupo VIB: se preparó un catalizador como en C1 usando 400 g de ácido wolfrámico (1,6 moles de W, de Aldrich) y 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel 2 NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (2,4 moles de Ni). El rendimiento fue de aproximadamente el 99 %, basado en el peso calculado de todos los componentes metálicos que se han convertido en sus óxidos. La torta de filtro obtenida se extruyó (con un 2,5 % en peso de aglutinante), se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de Diesel D1. Los resultados muestran que el rendimiento del catalizador bimetálico de Níquel-wolframio de E1 es mejor que el catalizador trimetálico C1.2 (Tabla 9) y también mejor que los catalizadores de NiMo (C2 y C4) y que los catalizadores preparados mediante un proceso de preparación de vía R2 (C3).

25 Ejemplo E2 (Ni0,75W1 R3 HT)

Se preparó un catalizador que tenía una relación molar Ni/W de 0,75 a 1 de manera análoga a la que se describe en C5, excepto porque la reacción se realizó a presión autógena en un reactor de autoclave calentado con radiación de microondas a una temperatura de reacción de 150 °C y porque 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 cc 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 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo Diesel D3. Sorprendentemente, el rendimiento del catalizador bimetálico E2 mejora en comparación con el catalizador trimetálico de C5.1 (Tabla 9)

40 Ejemplo E3 (Ni1W1 R3 HT)

Se preparó un catalizador como se describe en E1, excepto porque la relación molar Ni/W era de 1 a 1 y porque la reacción se realizó 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 cc 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 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento del procedimiento de ensayo Diesel D3. Sorprendentemente, el rendimiento del material bimetálico de E3 mejora en comparación con el trimetálico C5.1.

50 Ejemplo E4 (Ni0,5W1 R3 HT)

Se preparó un catalizador como se describe en E1, excepto porque la relación molar Ni/W era de 0,5 a 1 y que la preparación se realizó 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 puso en un autoclave de 18,93 l (5 galones), el autoclave se cerró y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se mezcló en húmedo con un 10 % en peso de aglutinante, se extruyó, se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de Diesel D4.

60 Ejemplo E5 (Ni0,5W0,975Nb0,025 R3 HT)

Se preparó un catalizador como se describe en E4, excepto porque se añadió Nb a la mezcla de reacción, porque la relación molar de Ni con respecto a W con respecto a Nb era de 0,5 con respecto a 0,975 con respecto a 0,025 y

porque la preparación se realizó 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 nióbbico (0,07 moles de Nb) (de CBBM Industries). La suspensión se puso en un autoclave de 18,93 l (5 galones), el autoclave se cerró y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido de las preparaciones paralelas combinadas se extruyó (con un 10 % en peso de aglutinante), se secó, se calcinó y se sulfuró como se describe en C1 y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo de Diesel D4. Sorprendentemente, el rendimiento del material que contiene Nb de E5 se mejora en comparación con el bimetálico E4 y el trimetálico C5.2 (Tabla 9).

Experimento comparativo C6 (Ni1Mo0,5W0,5 R3 HT)

Se preparó un catalizador con una relación molar de Ni con respecto a Mo con respecto a W de 1 con respecto a 0,5 con respecto a 0,5. Se añadieron 2,35 g de carbonato de Ni (0,02 moles de Ni) a 100 cc 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 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura a presión autógena durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. El catalizador se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D3. El rendimiento H DS del material trimetálico preparado hidrotérmicamente de CE6 es inferior al del catalizador bimetálico de níquel-wolframio, en particular en la condición de ensayo 2.

Experimento comparativo C7 (Ni1W0,5Mo0,5 R3)

Se suspendieron 188 g de hidroxycarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (1,6 moles de Ni) en 8000 ml de agua y la suspensión resultante se calentó a 60 °C. Posteriormente se añadieron 115,2 de MoO₃ (0,8 moles de Mo) y 200 g de ácido wolfrámico H₂WO₄ (0,8 moles de W) y la suspensión resultante se calentó a 95 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de aproximadamente 24 horas con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. La torta de filtro obtenida se mezcló en húmedo con un 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 la noche) y se calcinó a 300 °C durante 1 hora. Los extruidos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

Ejemplo E6 (R3 Ni1W1, 90), no de acuerdo con la invención

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 a 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (durante la noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se granuló, los gránulos se trituraron y pasaron por malla 40-60 y la fracción se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que a una relación molar de metales de 1 es imposible obtener un catalizador altamente activo en condiciones de reacción no hidrotérmicas.

Ejemplo E7 (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 cc 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 cc de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min a 125 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

Ejemplo E8 (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 cc 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 cc de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El

material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

5 Ejemplo E9 (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 cc 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 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 175 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los ejemplos E7 a E9 muestran que las condiciones hidrotérmicas dan como resultado una mejora pronunciada de la actividad en comparación con el catalizador de referencia C7 y con el mismo catalizador E6 no preparado en condiciones hidrotérmicas.

20 Ejemplo E10 (Ni1 Nb0,025W0,975 R3), no de acuerdo con la invención

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 nióbico (0,005 moles de Nb). La suspensión de los 3 sólidos se calentó a 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (durante la noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se granuló, los gránulos se trituraron y pasaron por malla 40-60 y la fracción se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

30 Ejemplo E11 (Ni1Nb0,05W0,95 R3), no de acuerdo con la invención

Se suspendieron 41,4 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 nióbico (0,01 moles de Nb). La suspensión de los 3 sólidos se calentó a 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (durante la noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se granuló, los gránulos se trituraron y pasaron por malla 40-60 y la fracción se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

40 Ejemplo E12 (Ni1Nb0,075W0,925 R3), no de acuerdo con la invención

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 nióbico (0,015 moles de Nb). La suspensión de los 3 sólidos se calentó a 90 °C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 20 horas (durante la noche) con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se granuló, los gránulos se trituraron y pasaron por malla 40-60 y la fracción se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los Ejemplos E10 a E12 muestran que incluso una pequeña cantidad de Nb da como resultado una mejora de la actividad. Sin embargo, los niveles de actividad son bajos debido a la relación molar de Ni muy baja.

50 Ejemplo E13 (Ni1Nb0,025W0,975 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 cc 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 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

65 Ejemplo E14 (Ni1Nb0,05W0,95 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 cc de agua junto con 4,74 gramos de ácido wolfrámico (0,019 moles de W) y 0,16 gramos de ácido nióbio (0,001 moles de Nb). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5.

Ejemplo E15 (Ni1Nb0,075W0,925 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 cc de agua junto con 4,62 gramos de ácido wolfrámico (0,0185 moles de W) y 0,24 gramos de ácido nióbio (0,0015 moles de Nb). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los Ejemplos E13 a E15 muestran que un catalizador que contiene Niobio preparado en condiciones hidrotérmicas no sólo tiene una actividad significativamente mayor en comparación con los catalizadores preparados no hidrotérmicamente E10 a E12, sino también una mejora inesperada muy pronunciada de la actividad en comparación con un catalizador preparado en las mismas condiciones sin la pequeña cantidad de Niobio.

Ejemplo E16 (Ni1W1 R2, 7 días), no de acuerdo con la invención

Se suspendieron 50,0 g de ácido wolfrámico H_2WO_4 (0,2 moles de W) en un litro de agua junto con 23,5 g de hidroxycarbonato de níquel $2NiCO_3 \cdot 3Ni(OH)_2 \cdot 4 H_2O$ (0,2 moles de Ni). La suspensión de los 2 sólidos se calentó a 90°C y se mantuvo a esa temperatura durante un período de 7 días con agitación continua. Al final de este tiempo, la suspensión se filtró. El sólido resultante se secó a 120 °C durante 16 horas (durante la noche). El sólido resultante se granuló, los gránulos se trituraron y pasaron por malla 40-60 y la fracción se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que a tiempos de reacción muy largos se podría obtener una mejora en la actividad en comparación con el tiempo de reacción de 20 horas, pero que esta mejora es relativamente pequeña en comparación con la mejora obtenida mediante las condiciones hidrotérmicas.

Ejemplo E17 Ni1,5W1 R3 HT150, no de acuerdo con la invención

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 cc 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 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que en condiciones hidrotérmicas pueden obtenerse muy buenos resultados con una relación molar de metales más alta, pero que una relación molar de metales más alta no es necesaria ni deseable.

Experimento comparativo C8 (Ni0,9W1 R1 90)

Se disolvieron 49,2 g de metawolframato de amonio (0,2 moles de W) en 800 ml de agua proporcionando una solución con un pH de aproximadamente 5,2. A esta solución, se le añadieron 0,4 moles de hidróxido de amonio (aproximadamente 30 ml), dando como resultado un aumento del pH a aproximadamente 9,8. Esta solución se calentó a 90 °C (solución A). Se preparó una segunda solución disolviendo 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). Se añadió solución B gota a gota a solución A a una velocidad de 7 ml/min. La suspensión que se formó se agitó durante 30 minutos mientras la temperatura se mantenía a 90 °C. El material se filtró en caliente y se secó al aire a 120 °C durante la noche. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que también en la vía de preparación R1 es imposible a una relación molar de metales de 1 o inferior obtener un catalizador altamente activo en condiciones de reacción no hidrotérmicas.

Experimento comparativo C9 (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 cc de agua se le añadieron 9,86 g de metawolframato de amonio (0,04 moles de W) y aproximadamente 6 ml de solución de hidróxido de amonio (0,08 moles de NH₄OH). La suspensión se colocó en un recipiente Weflon™ sellado de 275 cc de volumen total y se calentó a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró, se lavó y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que también en condiciones de reacción hidrotérmicas, un catalizador de acuerdo con la invención E8 tiene una actividad más alta que un catalizador comparable preparado por la vía R1.

Experimento comparativo C10 (Ni1W1 R2)

Se disolvieron 49,2 g de metawolframato de amonio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ (0,2 moles de W) en 800 ml de agua, proporcionando una solución con un pH de aproximadamente 5,2 a temperatura ambiente. La solución se calentó posteriormente a 90 °C (solución A). Se suspendieron 23,5 g de hidroxicarbonato de níquel 2NiCO₃*3Ni(OH)₂*4 H₂O (0,2 moles de Ni) en 200 ml de agua y esta suspensión se calentó a 90 °C (suspensión B). Después 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 la noche). El sólido resultante se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que también en la vía de preparación R2 es imposible con una relación molar de metales de 1 obtener un catalizador altamente activo en condiciones de reacción no hidrotérmicas.

Experimento comparativo C11 (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 cc 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 cc de volumen total y se calentó con radiación de microondas a 10 °C/min a 150 °C y se mantuvo a presión autógena a esa temperatura durante 6 horas con agitación continua. La muestra se enfrió a temperatura ambiente y el sólido se filtró y se secó durante la noche a 120 °C. El material obtenido se granuló, los gránulos se trituraron y la fracción de malla 40-60 se aisló por tamizado. Después, el material se calcinó a 300 °C durante 1 hora. El material después se sulfuró y se sometió a ensayo usando el procedimiento de ensayo Diesel D5. Los resultados muestran que también en condiciones de reacción hidrotérmicas, un catalizador de acuerdo con la invención E8 tiene una actividad más alta que un catalizador comparable preparado por la vía R2.

El ancho completo al semimáximo (ACSM) se midió para todos los ejemplos y se descubrió que era inferior a 2,5 en todos los ejemplos.

Procedimiento de ensayo de diésel D1

Los catalizadores se sometieron a ensayo en un reactor tubular de flujo descendente. Cada tubo del 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 someterlos a ensayo, los catalizadores se presulfuraron a través de presulfuración de fase líquida usando la materia prima que se describe en la Tabla 1 que se había añadido con disulfuro de dimetilo hasta un contenido de azufre total del 3,7 % en peso. Después, los catalizadores presulfurados se sometieron a ensayo en el hidrotratamiento de una materia prima diésel que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 1:

Tabla 1

	MATERIA PRIMA DE GASÓLEO
Contenido de azufre (% en peso)	1,24
Contenido de nitrógeno (ppm en peso)	86
Compuestos mono aromáticos (% en peso)	16,5
Compuestos di-aromáticos (% en peso)	10,8
Compuestos di+-aromáticos (% en peso)	0,8
Total de compuestos aromáticos (% en peso)	28,1

(continuación)

Destilación simulada norma ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	184
5 % En volumen (°C)	218,6
10 % En volumen (°C)	231,1
20 % En volumen (°C)	250,9
30 % En volumen (°C)	264,8
40 % En volumen (°C)	276,4
50 % En volumen (°C)	286,8
60 % En volumen (°C)	298,1
70 % En volumen (°C)	309,7
80 % En volumen (°C)	324,7
90 % En volumen (°C)	345,3
95 % En volumen (°C)	360,3
Punto de ebullición final (°C)	373,8

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

5

Tabla 2

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	315	320	340
Presión (MPa (bar))	3,0 (30)	4,0 (40)	2,0 (20)
Relación de H2 con respecto a aceite (NI/l)	200	300	300
VELH (1/h)	3,0	2,0	1,5

Procedimiento de ensayo de diésel D2

10

El catalizador se cargó en el reactor de manera análoga a la que se describe en D1. Antes de someterlos a ensayo, los catalizadores se presulfuraron a través de presulfuración de fase líquida usando la materia prima que se describe a continuación en la Tabla 3, que se había añadido con disulfuro de dimetilo hasta un contenido de azufre total de 3,7 % en peso. Después, los catalizadores presulfurados se sometieron a ensayo en el hidrotratamiento de una materia prima diésel que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 3:

15

Tabla 3

	MATERIA PRIMA DE GASÓLEO
Contenido de azufre (% en peso)	1,23
Contenido de nitrógeno (ppm en peso)	85
Compuestos mono aromáticos (% en peso)	16,6
Compuestos di-aromáticos (% en peso)	11,1
Compuestos di+-aromáticos (% en peso)	0,7
Total de compuestos aromáticos (% en peso)	28,4

(continuación)

Destilación simulada norma ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	180
5 % En volumen (°C)	220
10 % En volumen (°C)	233
20 % En volumen (°C)	250
30 % En volumen (°C)	262
40 % En volumen (°C)	273
50 % En volumen (°C)	284
60 % En volumen (°C)	295
70 % En volumen (°C)	307
80 % En volumen (°C)	321
90 % En volumen (°C)	341
95 % En volumen (°C)	345
Punto de ebullición final (°C)	354

Los catalizadores se sometieron a ensayo con las dos condiciones que se muestran en la Tabla 4.

5

Tabla 4

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	315	315	340
Presión (MPa (bar))	4,5 (45)	4,5 (45)	2,0 (20)
Relación de H ₂ con respecto a aceite (NI/l)	200	200	200
VELH (1/h)	3,0	1,5	1,5

Procedimiento de ensayo de diésel D3

10 El catalizador se cargó en el reactor de manera análoga a la que se describe en D1. Antes de someterlos a ensayo, los catalizadores se presulfuraron a través de presulfuración de fase líquida usando la materia prima que se describe a continuación en la Tabla 5, que se había añadido con disulfuro de dimetilo hasta un contenido de azufre total de 3,7 % en peso. Después, los catalizadores presulfurados se sometieron a ensayo en el hidrotratamiento de una materia prima diésel que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 5:

15

Tabla 5

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO	
S (% en peso)	1,2
N (ppm en peso)	84
Compuestos aromáticos totales (% en peso)	27,8
Compuesto aromático polinuclear (PNA) (% en peso)	11,7
Compuestos mono-aromáticos (% en peso)	16,5
Compuestos di-aromáticos (% en peso)	10,8
Compuestos tri+-aromáticos (% en peso)	0,8

(continuación)

Destilación simulada norma ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	184 °C
5°% en vol.	218 °C
10 % en vol.	231 °C
30 % en vol.	265 °C
50 % en vol.	287 °C
70 % en vol.	310 °C
90 % en vol.	345 °C
Punto de ebullición final	374 °C

Los catalizadores se sometieron a ensayo con las dos condiciones que se muestran en la Tabla 6:

5

Tabla 6

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	330	340
Presión (MPa (bar))	4,0 (40)	4,0 (40)	2,0 (20)
Relación de H2 con respecto a aceite (NI/l)	300	300	300
VELH (1/h)	3,00	2,00	1,50

Procedimiento de ensayo de diésel D4

10

Los catalizadores se sometieron a ensayo como se describe en D3, excepto por otra velocidad espacial en la 1ª condición.

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	330	340
Presión (MPa (bar))	4,0 (40)	4,0 (40)	2,0 (20)
Relación de H2 con respecto a aceite (NI/l)	300	300	300
VELH (1/h)	3,00	1,50	1,50

Procedimiento de ensayo de diésel D5

15

El catalizador se cargó en el reactor de manera análoga a la que se describe en D1. Antes de someterlos a ensayo, los catalizadores se presulfuraron a través de presulfuración de fase líquida usando materia prima LGO que se describe a continuación en la Tabla 7, que se había añadido con disulfuro de dimetilo hasta un contenido de azufre total de 3,7 % en peso. Después, los catalizadores presulfurados se sometieron a ensayo en el hidrotratamiento de una materia prima diésel que tenía las propiedades que se muestran en la Tabla 8:

20

Tabla 7

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO	
S (% en peso)	1,1969
N (ppm en peso)	102
Compuestos aromáticos totales (% en peso)	28,3
Compuestos mono-aromáticos (% en peso)	16,5

(continuación)

MATERIA PRIMA DE GASÓLEO	
Compuestos di-aromáticos (% en peso)	11,0
Compuestos tri+-aromáticos (% en peso)	0,8
Destilación simulada norma ASTM-D 86	
Punto de ebullición inicial	178,4 °C
5°% en vol.	211 °C
10 % en vol.	224 °C
30 % en vol.	261 °C
50 % en vol.	283 °C
70 % en vol.	309 °C
90 % en vol.	348 °C
Punto de ebullición final	372 °C

Los catalizadores se sometieron a ensayo con las dos condiciones que se muestran en la Tabla 8:

5

Tabla 8

	Presulfuración	Condición 1	Condición 2
Temperatura (°C)	320	320	340
Presión (MPa (bar))	4,5 (45)	4,5 (45)	2,0 (20)
Relación de H ₂ con respecto a aceite (NI/l)	200	300	300
VELH (1/h)	3,00	3,00	1,50

Tabla 9. Resultados del ensayo

	ensayo	ensayo	CDB	S1	S2 N2	AVR		APR		AVR		APR	
						ppm	ppm ppm	HDS1	HDS2	HDS1	HDS2	HDS1	HDS2
	polvo	extr	cargado										
C1.1	Ni1,5Mo0,5W0,5 R3	D2	139	23	24 2	100	100	100	100	100	100	100	100
C2	Ni1,5Mo1R2	D2	0,96	247	131 10	33	46	51	71	61	93	88	88
C3	Ni1,5W1R2	D2	1,17	61	51 7	65	72	81	90	71	88	88	88
C1.2	N1,5Mo0,5W0,5 R3	D1	1,39	13	23 3	100	100	100	100	100	100	100	100
C4	Ni1,0Mo1R3	D1	0,77	160	132 13	33	45	59	82	58	104	104	104
E1*	Ni1,5W1R3	D1	1,4	6	28 5	140	92	139	92	88	87	87	87
C5.1	Ni1Mo0,5W0,5 R3 triturado	D3	1,21	4	21 5	100	100	100	100	100	100	100	100
E2	Ni0,75W1 R3 HT	D3	1,63	3	13 3	114	126	85	93	115	86	86	86
E3	Ni1W1 R3 HT	D3	1 73	3	8 2	113	155	79	108	130	91	91	91
C6	NiMo0,5W0,5 R3 HT	D3	1,27	3	20 3	110	103	105	98	111	106	106	106
E4	Ni0,5W1 R3 HT	D4	1,09	9	93 17	90	78	100	87	75	82	82	82
E5	Ni0,5W0,975Nb0,025 R3 HT	D4	1,23	4	69 13	121	90	119	89	84	83	83	83
C5.2	Ni1Mo0,5W0,5 R3	D4	1,17	9	75 12	100	100	100	100	100	100	100	100
C7	Ni1Mo0,5W0,5 R3	D5	1,25	149	23 3,7	100	100	100	100	100	100	100	100
E6 *	Ni1W1 R3 90	D5	1,12	1591	206 29	26	36	31	44	38	46	46	46
E7	Ni1W1 R3 HT125	D5	1,64	16	9 1,3	279	147	216	114	125	97	97	97
E8	Ni1W1 R3 HT150	D5	1,72	9	9 1,4	347	151	259	113	130	97	97	97
E9	Ni1W1 R3 HT175	D5	1,75	6	8 1,2	420	150	311	111	127	94	94	94
E10 *	Ni1Nb0,025W0,915 R3	D5	1,05	1256	148 21	31	42	36	50	47	56	56	56
E11 *	Ni1Nb0,05W0,95 R3	D5	1,16	679	50 9	45	70	51	80	72	82	82	82
E12 *	Ni1Nb0,075W0,925 R3	D5	1,12	884	74 13	38	59	44	68	62	72	72	72

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de un catalizador en masa que comprende partículas de óxido metálico de níquel-wolframio, comprendiendo el proceso
- 5 (i) formar una suspensión de un primer compuesto metálico sólido que comprende níquel metal del Grupo VIII y un segundo compuesto metálico sólido que comprende wolframio metal del Grupo VIB en agua, comprendiendo la suspensión adicionalmente menos del 1 % en moles de un segundo metal del Grupo VIB (con respecto a la cantidad total de metales del Grupo VIB) y menos del 10 % en moles de un metal del Grupo V (con respecto al total de los metales del Grupo VIB),
- 10 (ii) hacer reaccionar los compuestos metálicos sólidos primero y segundo en condiciones hidrotérmicas a una temperatura de reacción superior a 100 °C y una presión superior a 1 bar, por lo que los compuestos metálicos sólidos primero y segundo permanecen al menos parcialmente en estado sólido durante toda la reacción para formar el catalizador en masa de óxido de níquel-wolframio, en el que la relación molar de metales del Grupo VIII con respecto al Grupo VIB es de entre 0,2 y 1,3.
- 15 2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el catalizador en masa tiene una relación molar de metales de níquel con respecto a wolframio entre 0,2 y 1.
- 20 3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la reacción se realiza durante un tiempo de al menos 2 horas.
4. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el catalizador en masa tiene una estructura hexagonal metaestable que tiene un patrón de difracción de rayos X con una sola reflexión entre 58 y 65° (ángulo de difracción 2θ) y reflexiones principales entre 32 y 36° y entre 50 y 55°, preferentemente en el que las reflexiones principales tienen un ancho completo al semimáximo (ACSM) de menos de 2,5°.
- 25 5. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-4, en el que el primer compuesto es un carbonato o hidroxicarbonato de Níquel que tiene un área superficial de al menos 150 m²/g, como se determina a través del método B.E.T.
- 30 6. El proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1-5, que comprende adicionalmente un metal del Grupo V, en el que la cantidad del metal del Grupo V (con respecto al total de los metales del Grupo VIB) es de entre el 0,1 y menos del 10 % en moles, preferentemente en el que el metal del Grupo V es Niobio.
- 35 7. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende adicionalmente una o más de las siguientes etapas de proceso:
- (iii) separar las partículas de óxido metálico de la suspensión,
- 40 (iv) formar material compuesto con del 0 al 40 % en peso con respecto al peso total del catalizador en masa de uno o más materiales seleccionados entre el grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidroprocesamiento convencionales y compuestos de craqueo antes, durante o después de la combinación y/o reacción de los compuestos metálicos,
- (v) secar por pulverización, secar (ultrarrápido), moler, amasar, mezclar en suspensión, mezclar en seco o húmedo, o combinaciones de los mismos (vi) conformar
- 45 (vii) secar y/o tratar térmicamente a una temperatura inferior a una temperatura en la que se produce la transición a una estructura cristalina, preferentemente por debajo de 350 °C y
- (viii) sulfurar.
- 50 8. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la reacción entre el compuesto metálico primero y segundo es una reacción ácido/base y en el que el compuesto metálico primero o segundo es un sólido básico y el otro compuesto metálico es un compuesto sólido ácido, preferentemente en el que el primer compuesto metálico (grupo VIII) es un (hidroxi) carbonato metálico y el segundo compuesto metálico es un óxido o ácido metálico (grupo VI).
- 55 9. El proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que los compuestos metálicos sólidos primero y segundo están libres de átomos de nitrógeno y en el que el agua separada de las partículas de óxido metálico hechas reaccionar en la etapa iii) se reutiliza al menos en parte para formar la suspensión de la etapa i).
- 60 10. Un catalizador en masa que comprende partículas de óxido metálico de níquel-wolframio obtenibles mediante el proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Un catalizador en masa sulfurado que comprende un catalizador en masa según la reivindicación 10 que ha sido sulfurado.
- 65 12. Uso del catalizador en masa o catalizador en masa sulfurado de la reivindicación 10 u 11 para el hidroprocesamiento de una materia prima hidrocarbonada que comprende compuestos orgánicos que contienen

azufre y nitrógeno.

13. Uso de la reivindicación 12, que comprende hidrodesulfuración y/o hidrodesnitrogenación de materia prima hidrocarbonada.