

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 768 079**

51 Int. Cl.:

B01J 23/00 (2006.01)

B01J 23/888 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2012 PCT/EP2012/055116**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12130728**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 12710085 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019 EP 2691172**

54 Título: **Óxidos mixtos de metales de transición y procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

30.03.2011 IT MI20110510

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

19.06.2020

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT**

72 Inventor/es:

**CARATI, ANGELA;
GAGLIARDI, MARIA FEDERICA;
FERRARI, MARCO MASSIMO;
ZANARDI, STEFANO;
MARELLA, MARCELLO y
TOMASELLI, MICHELE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 768 079 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

Óxidos mixtos de metales de transición y procedimiento de preparación

Los catalizadores tipo sulfuros metálicos, que contienen Ni, Mo, W, un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, pueden obtenerse mediante la sulfuración de precursores adecuados, en donde dichos precursores son nuevos y son óxidos mixtos que contienen Ni, Mo, W, al menos un elemento seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, que opcionalmente contienen un componente orgánico seleccionado de un compuesto nitrogenado adecuado N, un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, y una mezcla del residuo R y el compuesto nitrogenado N.

Dichos óxidos mixtos se caracterizan porque comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, siendo el grado de cristalinidad de estos óxidos mixtos mayor que 0 y menor que 100%, preferiblemente mayor que 3 y menor que 90%.

También se describen métodos de preparación adecuados de estos precursores. Los catalizadores obtenidos por la sulfuración de estos precursores pueden usarse como catalizadores de hidrotreatamientos, en particular como catalizadores de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación y/o hidrodesaromatización.

Desde principios del siglo pasado, se sabe que los metales de transición se convierten en materiales catalíticos del tipo SMT ("Sulfuro de Metales de Transición"), en presencia de fracciones pesadas del petróleo ricas en azufre. El trabajo de M. Pier, Z. Elektrochem., 35 (1949), 291 es particularmente importante después de lo cual los catalizadores de SMT tales como MoS₂ y WS₂, se convirtieron en la base de catalizadores modernos soportados en alúmina, con Co o Ni como promotores.

Los SMT de la segunda o tercera serie de transición, como RuS₂ y Rh₂S₃, han demostrado ser catalizadores muy activos y estables en los procedimientos de hidrotreatamiento. Sin embargo, como se basan en metales preciosos, su aplicación no está ampliamente difundida en la industria. En todos los procedimientos de refinación en los que se tienen que realizar operaciones unitarias de hidrotreatamiento, ya sea hidrogenación o eliminación de azufre y nitrógeno, los catalizadores preferidos están por lo tanto basados en Mo y W. Además, tanto el Co como el Ni, o ambos, se utilizan para promover la actividad del catalizador. El promotor permite obtener un aumento en la actividad catalítica que depende de los detalles de preparación, el tipo de material y otros factores, pero que puede alcanzar un factor 10-12 veces mayor con respecto a la de un catalizador sin un promotor (H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, en Catalysis, Science and Technology, vol. 11, J.R. Anderson y M. Boudard Eds., (Springer-Verlag, Berlín 1996)).

Este fenómeno se llama efecto sinérgico e implica que el promotor y el metal base actúan juntos.

Sin embargo, debido a las regulaciones cada vez más estrictas sobre las emisiones gaseosas, se tiene que recurrir a catalizadores incluso más activos. En particular, en el combustible diésel para vehículos de motor, la reciente regulación europea requiere un contenido de azufre < 10 ppm. Para poder pasar por debajo de estas concentraciones, se tienen que encontrar catalizadores que sean capaces de descomponer compuestos que sean particularmente difíciles de tratar, tales como los dibenzotiofenos estéricamente impedidos. Además, el catalizador también tiene que ser activo con respecto a los compuestos que contienen otros heteroátomos, en particular nitrógeno, que tienden a desactivar su funcionalidad con respecto a los compuestos que contienen azufre.

Un desarrollo reciente se refiere a la aplicación de catalizadores que comprenden un metal no noble del Grupo VIII y dos metales del Grupo VIB. Los catalizadores de este tipo y su preparación se describen, por ejemplo, en las patentes de JP 09000929, EE.UU. 4.596.785, EE.UU. 4.820.677, EE.UU. 6.299.760, EE.UU. 6.635.599, EE.UU. 2007/0286781, y EP 1941944. En particular, en lo que respecta a las preparaciones, el documento JP 09000929 describe un procedimiento para la impregnación de un soporte inorgánico con Co (o Ni), Mo y W. Los documentos US 4.596.785 y US 4.820.677 describen técnicas de coprecipitación de los sulfuros relativos, que por lo tanto requieren fases de proceso en atmósferas inertes. Los documentos US 6.299.760 y US 6.635.599 describen métodos de coprecipitación, con el uso de agentes complejantes, en soluciones acuosas calentadas hasta aproximadamente 90°C. El documento US 2007/0286781 también describe un procedimiento de preparación para materiales basados en metales de transición, usando técnicas de coprecipitación. En la patente EP 1941944, las técnicas de coprecipitación se combinan con fases de calentamiento a temperaturas relativamente altas.

Sin embargo, ninguno de estos procedimientos permite un control preciso de la estequiometría del material final.

El documento EP 340868 describe un procedimiento sol-gel para la preparación de un gel de sílice y alúmina micro-mesoporoso, amorfo a los rayos X, que tiene una relación molar SiO₂/Al₂O₃ dentro del intervalo de 30 a 500, una superficie específica dentro del intervalo de 500 a 1.000 m²/g y un volumen de poro que varía de 0,3-0,6 mL/g.

El documento US 5.914.398 describe un procedimiento sol-gel para la preparación de una silico-alúmina micro-mesoporosa.

En la patente EP 0972568, se describe un procedimiento sol-gel para obtener un catalizador que contiene molibdeno con una superficie específica que varía de 20 a 400 m²/g y una relación molar Mo/Si > 0,2, ejemplificada hasta 4,5.

Este es un catalizador específico para la isomerización de n-parafinas.

La solicitud de patente MI2009A001680 describe una síntesis vía sol-gel calibrada particular mediante la cual se pueden preparar óxidos mixtos que contienen metales de transición (TM) adecuados de los grupos VIII y VIB, y que contienen silicio y/o aluminio, incluso en una alta relación molar MT/Si o MT/Al, al mismo tiempo que mantiene altos valores de superficie específica y de volumen total de poros. La preparación de estos óxidos mixtos pasa a través de la síntesis de precursores que contienen un agente gelificante. Estos precursores que contienen un agente gelificante y los óxidos mixtos obtenidos a partir de ellos, posiblemente después de formarse, se transforman en los sulfuros relativos. Los óxidos mixtos descritos en MI2009A001680 se pueden formar sin un aglutinante y tienen la fórmula general:



en donde X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z se selecciona de Si y Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno

C se selecciona de:

- Un compuesto nitrogenado N,

- Un residuo orgánico derivado del compuesto nitrogenado N por calcinación parcial,

en donde dicho compuesto nitrogenado N se selecciona de:

a) Un hidróxido de a tetra-alquilamonio que tiene la fórmula (I):



en donde los grupos R^I , R^{II} , R^{III} and R^{IV} , iguales o diferentes entre sí, son grupos alifáticos que contienen de 1 a 7 átomos de carbono,

b) Una amina que tenga la fórmula (II)



en donde

R^1 es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y R^2 y R^3 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, dicho alquilo puede ser igual o diferente de R^1 ,

a, b, c, d son el número de moles de los elementos X, Y, Z, O respectivamente,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto que tiene la fórmula (A),

a, b, c, d son mayores que 0,

a/b es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 2,

(a+b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10,

$d = (2a+6b+Hc) / 2$, en donde H = 4 cuando Z = Si, H = 3 cuando Z = Al, y p es mayor o igual que 0 y menor o igual que 40%.

El documento US 2007/0084754 describe un catalizador en masa que comprende óxidos de níquel y wolframio como componentes principales. Un segundo metal del grupo VIB puede estar presente en la suspensión de síntesis, en una cantidad inferior al 10% en moles con respecto a la cantidad total de metales del grupo VIB. El catalizador en masa obtenido tiene una estructura hexagonal metaestable y 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 catalizador en masa tratado a altas temperaturas proporciona un $NiWO_4$ de fase cristalina ortorrómbica identificado en el banco de datos de patrones de difracción de polvos como óxido wolframato de níquel (tarjeta JCPDS-ICDD PDF 15-0755 o 72-1189 o 72-0480).

El documento US 2009/0139904 se refiere a un catalizador en masa que comprende óxidos de níquel y molibdeno como componentes principales. Un segundo metal del grupo VIB puede estar presente en la suspensión de síntesis,

en una cantidad inferior al 10% en moles con respecto a la cantidad total de metales del grupo VIB. El catalizador en masa obtenido tiene una estructura hexagonal metaestable y un patrón de difracción de rayos X con reflexiones entre 33 y 35° (ángulo de difracción 2θ) y 58-61°. El catalizador en masa tratado a altas temperaturas da fases cristalinas hipotéticamente identificadas como α -NiMoO₄ y β -NiMoO₄.

5 El documento US 6.921.836 B1 describe óxidos multimetálicos utilizados para la oxidación catalítica de acroleína a ácido acrílico. El ejemplo 5 del documento US 6.921.836 B1 se refiere a un óxido mixto que tiene la fórmula $\text{Mo}_{4,15}\text{V}_{1,15}\text{W}_{0,61}\text{Cu}_{0,308}\text{Ni}_{0,308}\text{Sb}_{0,662}\text{O}_x$ caracterizado por un espectro de difracción de rayos X que contiene la superposición del tipo de estructura de molibdato de cobre HT, de antimonio de níquel y del tipo de estructura wolframita.

10 El documento EP1055455A2 se refiere a óxidos mixtos utilizados para la producción de acroleína y ácido acrílico. En particular, el ejemplo 1 del documento EP1055455A2 describe un óxido mixto de fórmula $\text{Mo}_{12}\text{W}_{0,2}\text{Bi}_{1,7}\text{Fe}_{1,5}\text{CO}_4\text{Ni}_3\text{K}_{0,08}\text{Si}_1$.

El documento WO 2009/058783 A1 se refiere a un óxido mixto que contiene al menos un metal seleccionado de aquellos de los grupos VIII, IIB, IIA, IVA y combinaciones de los mismos, al menos un metal del grupo VIB y al menos un aglutinante inorgánico que contiene oxígeno que tiene una toxicidad específica. En particular, el ejemplo 21 del documento WO 2009/058783 A1 se refiere a un óxido mixto que contiene maleato de Mg-Ni-Mo-W-Al-Si. Dichos óxidos se utilizan en procedimientos de hidrot ratamiento.

Salamanca et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 9583-9591 describen la síntesis hidrotérmica de compuestos con una estructura de tipo wolframita que tienen una composición trimetálica entre los cuales $\text{NiMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$. La síntesis se efectúa por tratamiento hidrotérmico a 473 K y conduce a la formación de un material completamente cristalino.

L. Gonzàles-Cortes et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 238 (2005) 127-134, describen la síntesis de una familia de materiales con una composición CoNiW isoestructural con la wolframita. Estos materiales se transforman en carburos y se usan como catalizadores de HDN.

25 Ahora se han encontrado óxidos mixtos particulares, que contienen una fase cristalina isoestructural con la wolframita, capaces de controlar la cristalinidad, obtenida mediante un procedimiento de preparación específico, que, posiblemente después de la formación, genera, por sulfuración, catalizadores que son particularmente activos en procedimientos de hidrot ratamiento, y en particular en procedimientos de hidrodessulfuración, hidrodessnitrogenación y/o hidrodessaromatización. Estos catalizadores son capaces de reducir el contenido de compuestos aromáticos, mediante hidrodessaromatización, y particularmente compuestos aromáticos policíclicos (PNA), presentes en el corte que se trata: la hidrodessaromatización se produce simultáneamente con la hidrodessulfuración e hidrodessnitrogenación si también hay impurezas de azufre y nitrógeno en el corte.

30 Por lo tanto, un primer objeto de la presente invención se refiere a óxidos mixtos, indicados con la abreviatura OM, que contienen Ni, Mo, W, al menos un elemento seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, y que posiblemente contienen un componente orgánico C seleccionado de un compuesto nitrogenado N, un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, y una mezcla del residuo R y el compuesto nitrogenado N, caracterizados porque comprenden una fase amorfa y una fase cristalina monoclinica isoestructural con la wolframita, siendo el grado de cristalinidad de dichos óxidos mixtos mayor que 3 y menor que 90%.

40 La wolframita es un mineral que consiste en wolframato mixto de hierro y manganeso, que tiene una simetría monoclinica. Una fase cristalina isoestructural se refiere a una fase que tiene el mismo tipo de estructura cristalina geométrica pero diferentes composiciones químicas.

En particular, un objeto de la presente invención se refiere a óxidos mixtos que comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tienen un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor que 90%, que tienen la fórmula (I):

45
$$\text{Ni}_a \text{Y}_b \text{Z}_c \text{O}_d \cdot p\text{C} \quad (\text{I})$$

posiblemente formados sin un agente aglutinante,

en donde Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W mayor que 0,1 y menor que 10,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

50 C es un componente orgánico seleccionado de un compuesto nitrogenado N, un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, una mezcla del residuo R y el compuesto nitrogenado N,

dicho compuesto nitrogenado N es una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

5 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹,

a, b, c, d son el número de moles de Ni, Z, O, respectivamente, b es la suma de los moles de W y Mo

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto que tiene la fórmula (I),

a, b, c, d son mayores que 0,

10 a/b es mayor o igual que 0,6 y menor o igual que 1,5,

(a+b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10,

$$d = (2a+6b+Hc) / 2, \text{ en donde } H = 4 \text{ cuando } Z = \text{Si}, H = 3 \text{ cuando } Z = \text{Al},$$

y p es mayor o igual que 0 y menor o igual que 40%, en donde dichos óxidos mixtos de fórmula (I) se caracterizan porque su patrón de difracción muestra la presencia de una fase amorfa y una fase cristalina monoclinica isoestructural con la wolframita.

15 Un aspecto particularmente preferido es que el grado de cristalinidad de los óxidos mixtos de la presente invención es mayor o igual que 10% y menor o igual que 90%.

El grado de cristalinidad de un óxido mixto de la presente invención viene dado por la relación

$$(I_x / I_{std}) * 100$$

20 en la que:

I_x es la intensidad integrada del pico posicionado a 30,90° ± 0,5° de 2-theta seleccionado en el patrón de difracción de rayos X del óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio de la presente invención;

I_{std} es la intensidad integrada del pico posicionado a 30,90° ± 0,5° de 2-theta seleccionado en el patrón de difracción de rayos X del mismo óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio, sometido a tratamiento térmico a 900°C.

25 Los óxidos mixtos que contienen níquel, molibdeno y wolframio que se tratan térmicamente a 900°C son completamente cristalinos y la wolframita es estructural: dichos óxidos que tienen una cristalinidad del 100% se usan luego como referencia para calcular la cristalinidad de los óxidos mixtos de la presente invención. Dichos óxidos completamente cristalinos tienen el patrón de difracción de rayos X indicado en la figura 1a.

30 En los óxidos mixtos de la presente invención, con un grado de cristalinidad controlado, coexisten, por lo tanto, una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, y la calibración apropiada de la entidad de la fase cristalina permite obtener materiales que después de la sulfuración proporcionan rendimientos catalíticos particularmente altos en hidrotratamientos, y con una amplia gama, que comprende, además de hidrodessulfuración e hidrodessnitrogenación, también hidrodessaromatización y reducción en el contenido de compuestos aromáticos policíclicos (PNA) en las mezclas de hidrocarburos tratadas.

35 El residuo orgánico R contenido en los óxidos mixtos de la presente invención, que comprende carbono y nitrógeno, es el residuo obtenido del compuesto nitrogenado N cuando el óxido mixto que contiene dicho compuesto N se somete a tratamiento térmico.

Según un aspecto preferido, en los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I), Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W que varía de 0,2 a 9.

40 Según un aspecto preferido, en los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I), a/b varía de 0,80 a 1,4, preferiblemente de 0,95 a 1,4, incluso más preferiblemente de 0,98 a 1,3.

45 Cuando los óxidos mixtos OM de la presente invención contienen un compuesto orgánico C seleccionado de un compuesto nitrogenado N, un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, o una mezcla del residuo R y el compuesto nitrogenado N, dicho componente está preferiblemente en una cantidad mayor que 0 y menor o igual que 25% en peso.

Los compuestos que tienen la fórmula (I) formados sin un agente aglutinante se refieren a compuestos que tienen la

fórmula (I) en la forma adecuada para ser utilizados industrialmente en un reactor y sin agregar un agente aglutinante, es decir, sin el uso de un agente aglutinante en el procedimiento de formación. Para este propósito pueden usarse todas las técnicas de formación sin agentes aglutinantes. A continuación, se describen nuevas técnicas de formación particulares.

- 5 Los óxidos mixtos OM de la presente invención se transforman en los sulfuros relativos, en donde dichos sulfuros son activos como catalizadores de hidrotratamientos. En particular, los compuestos que tienen la fórmula (I) se transforman en los sulfuros relativos, activos como catalizadores de hidrotratamientos, mediante sulfuración: los compuestos tipo sulfuros metálicos, llamados (I)S, que contienen Ni, Mo y W, un elemento Z seleccionado de Si, Al, mezclas de los mismos, y posiblemente un residuo orgánico R, pueden obtenerse por sulfuración de los compuestos precursores que
10 tienen la fórmula (I), posiblemente formados sin un agente aglutinante, o precursores que tienen la fórmula (I) en forma conformada con un agente aglutinante.

El hidrotratamiento se refiere a un procedimiento en el que una alimentación de hidrocarburos se convierte, en presencia de hidrógeno, a alta temperatura y presión. Durante el hidrotratamiento pueden tener lugar varias reacciones, por ejemplo, hidrogenación, isomerización, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidrodesaromatización, dependiendo del sistema catalítico y las condiciones de operación utilizadas. Los catalizadores de sulfuro de la presente invención, en particular los obtenidos por sulfuración de los precursores que tienen la fórmula (I), son activos en hidrotratamientos y particularmente selectivos en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, y en la hidrodesaromatización de compuestos aromáticos, especialmente compuestos aromáticos policíclicos.

- 20 Un objeto particular de la presente invención se refiere a nuevos óxidos mixtos que pueden usarse, después de la sulfuración, como catalizadores de hidrotratamientos, que comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita que tienen un grado de cristalinidad mayor que 70% y menor que 90%, que tienen una fórmula molar general (I1):



- 25 posiblemente formado sin un agente aglutinante, en donde Y es una mezcla de Mo y W en la que la relación molar Mo/W es mayor que 0,1 y menor que 10,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

a, c, d son el número de moles de Ni, Z, O, respectivamente, y son mayores que 0,

- 30 b es la suma de los moles de W y Mo, y es mayor que 0,

a/b es mayor o igual que 0,6 y menor o igual que 1,5,

(a+b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10,

$d = (2a+6b+Hc) / 2$, en donde H = 4 cuando Z = Si, H = 3 cuando Z = Al.

- 35 Según un aspecto preferido, en los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I1), Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W que varía de 0,2 a 9.

Según un aspecto preferido, en los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I1), a/b varía de 0,80 a 1,4, preferiblemente de 0,95 a 1,4, e incluso más preferiblemente de 0,98 a 1,3.

- 40 Como se indicó anteriormente, los compuestos que tienen la fórmula (I1) pueden transformarse en los sulfuros relativos por medio de la sulfuración: los compuestos tipo sulfuro metálicos, indicados como (I1)S, que contienen Ni, Mo y W, un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, pueden obtenerse por sulfuración de los compuestos precursores que tienen la fórmula (I1), posiblemente formados sin un agente aglutinante, o compuestos que tienen la fórmula (I1) en la forma conformada con un agente aglutinante. Estos compuestos tipo sulfuro particulares son a su vez activos como catalizadores de hidrotratamientos, y particularmente selectivos en reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, y en la hidrodesaromatización de compuestos aromáticos, especialmente compuestos aromáticos policíclicos.

- 45 Otro objeto particular de la presente invención se refiere a nuevos óxidos mixtos, útiles, después de la sulfuración, como catalizadores de hidrotratamientos, que comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita que tienen un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor o igual que 70%, que tiene la fórmula general (I2):



posiblemente formados sin un agente aglutinante,

en donde Y es una mezcla de Mo y W en la cual la relación molar Mo/W es mayor que 0,1 y menor que 10,

Z se selecciona de Si y Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

5 C es un componente orgánico seleccionado de un compuesto nitrogenado N, un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, una mezcla del residuo R y el compuesto nitrogenado N,

dicho compuesto nitrogenado N es una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

10 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹,

a, c, d son el número de moles de Ni, Z, O, respectivamente,

b es la suma de los moles de W y Mo,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto que tiene la fórmula (I2),

15 a, b, c, d son mayores que 0,

a/b es mayor o igual que 0,6 y menor o igual que 1,5,

(a+b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10,

$d = (2a+6b+Hc) / 2$, en donde H = 4 cuando Z = Si, H = 3 cuando Z = Al,

p es mayor que 0 y menor o igual que 40%.

20 Un aspecto particularmente preferido es que en dichos óxidos (I2), el grado de cristalinidad es mayor o igual que 3 y menor o igual que 70%, más preferiblemente mayor o igual que 3 y menor o igual que 60%, incluso más preferiblemente oscila de 6 a 60%. Un aspecto particularmente preferido es que el grado de cristalinidad de los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I2) es mayor o igual que 10 y menor o igual que 50%.

25 Según un aspecto preferido, en los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I2), Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W que varía de 0,2 a 9.

Según un aspecto preferido, en los óxidos mixtos que tienen la fórmula (I2), a/b varía de 0,80 a 1,4, preferiblemente de 0,95 a 1,4, incluso más preferiblemente de 0,98 a 1,3.

30 Dichos óxidos (I2) son preferiblemente mesoporosos, tienen una superficie específica, determinada después del tratamiento térmico a 400°C, mayor o igual que 90 m²/g y un volumen de poros mayor o igual que 0,18 mL/g. De acuerdo con la terminología de la IUPAC "Manual of Symbols and Terminology" (1972), Apéndice 2, Parte I Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem., Vol. 31, página 578, en donde los microporos se definen como poros que tienen un diámetro menor que 2 nm, los mesoporos se definen como poros que tienen un diámetro que varía de 2 a 50 nm, los macroporos son aquellos que tienen un diámetro mayor que 50 nm, los óxidos mixtos de la presente invención que tienen la fórmula (I2) son mesoporosos y se caracterizan por una isoterma irreversible de tipo IV. El diámetro de poro
35 promedio está preferiblemente dentro del intervalo de 3 a 18 nm.

Los compuestos que tienen la fórmula (I2), preferiblemente con un grado de cristalinidad mayor que 0 y menor o igual que 70%, también se pueden transformar en los sulfuros relativos por medio de sulfuración: los compuestos tipo sulfuros metálicos, indicados como (I2)S, que contienen Ni, Mo, W, un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, posiblemente un residuo orgánico, pueden obtenerse por sulfuración de los compuestos precursores
40 que tienen la fórmula (I2), posiblemente formados sin un agente aglutinante, o de los compuestos que tienen la fórmula (I2) en forma conformada con un agente aglutinante.

Estos compuestos particulares tipo sulfuro son activos como catalizadores de hidrotreatamientos, y particularmente selectivos en reacciones de hidrodeshidrosulfuración e hidrodeshidrogenación, y en la hidrodeshidrosulfuración de compuestos aromáticos, especialmente compuestos aromáticos policíclicos.

45 Los compuestos que tienen las fórmulas (I1) y (I2) formados sin un agente aglutinante se refieren a compuestos que tienen las fórmulas (I1) y (I2) en una forma adecuada para usarse en un reactor químico, sin la adición de un agente aglutinante, es decir, sin la adición de un agente aglutinante en el procedimiento de formación: dicha formación sin la

adición de un agente aglutinante puede efectuarse con cualquier técnica conocida por expertos en el campo. A continuación, se describen procedimientos de formación particulares y son un objeto adicional de la presente invención.

- 5 De acuerdo con lo descrito anteriormente, la familia de precursores que tienen la fórmula (I) está por lo tanto compuesta por precursores que tienen la fórmula (I1) y precursores que tienen la fórmula (I2), conteniendo estos últimos un componente orgánico seleccionado de un compuesto nitrogenado N que tiene la fórmula (A), un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, o una mezcla de los mismos.

- 10 Con referencia a los óxidos mixtos OM de la presente invención, y en particular los óxidos que tienen las fórmulas (I) y (I2), un aspecto preferido es que los compuestos nitrogenados, en particular que tienen la fórmula (A), son n-hexilamina, n-heptilamina o n-octilamina.

- 15 Para los óxidos mixtos de la presente invención, los patrones de difracción de rayos X de polvos se midieron por medio de un goniómetro vertical equipado con un analizador electrónico de altura de pulso y usando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$): estos patrones de difracción muestran la presencia de una fase amorfa y una fase cristalina con una simetría monoclinica isoestructural con la wolframita, en la que el pico se coloca a aproximadamente $30,90^\circ \pm 0,5^\circ$ de 2-theta, correspondiente a la convolución del doblete que consiste en reflexiones que tienen índices 111 y 11-1, típico de una estructura tipo wolframita, demuestra ser el pico más fuerte.

Otras fases cristalinas pueden estar presentes en trazas.

La Tabla 1 reporta las reflexiones del patrón XRD típico de la estructura wolframita:

N°	2 θ (°)	Intensidad
1	15,6 \pm 0,1	Débil
2	19,3 \pm 0,2	Fuerte
3	24,0 \pm 0,3	Fuerte
4	24,9 \pm 0,3	Fuerte
5	30,9 \pm 0,5	Muy Fuerte
6	31,5 \pm 0,5	Medio
7	36,7 \pm 0,5	Fuerte
8	37,2 \pm 0,5	Débil
9	39,2 \pm 0,5	Medio
10	41,7 \pm 0,6	Fuerte
11	46,5 \pm 0,6	Débil
12	48,1 \pm 0,6	Muy débil
13	49,1 \pm 0,6	Débil
14	52,3 \pm 0,7	Medio
15	54,7 \pm 0,7	Fuerte
16	58,8 \pm 0,7	Muy débil
17	62,6 \pm 0,7	Medio
18	63,7 \pm 0,7	Débil
19	66,0 \pm 0,8	Fuerte
20	68,9 \pm 0,8	Débil

- 20 En los óxidos mixtos según la presente invención, la resolución y el área integrada de los picos está en relación con el grado de cristalinidad: en todos los óxidos mixtos de la presente invención, y por lo tanto también en aquellos con una baja cristalinidad, por ejemplo, menor que 15%, pueden identificarse, en cualquier caso, las reflexiones indicadas como muy fuertes o fuertes en la Tabla 1, indicadas en la Tabla 2. Por lo tanto, los óxidos mixtos según la presente invención tienen un patrón XRD caracterizado por la presencia de una fase amorfa y una fase cristalina con una simetría monoclinica isoestructural con la wolframita cuyo patrón XRD comprende las reflexiones indicadas en la Tabla 2:
- 25

N°	2θ (°)	Intensidad
1	19,3 ± 0,2	Fuerte
2	24,0 ± 0,3	Fuerte
3	24,9 ± 0,3	Fuerte
4	30,9 ± 0,5	Muy fuerte
5	36,7 ± 0,5	Fuerte
6	41,7 ± 0,6	Fuerte
7	54,7 ± 0,7	Fuerte
8	66,0 ± 0,8	Fuerte

5 El bajo grado de cristalinidad puede causar un cierto cambio en estas reflexiones. La evolución observada con un aumento en el grado de cristalinidad, sin embargo, permite atribuir sin dudas tales patrones a materiales que tienen una baja cristalinidad que contiene una fase isoestructural con la wolframita. La resolución del espectro aumenta con el aumento del grado de cristalinidad.

El cálculo del grado de cristalinidad de los óxidos mixtos según la presente invención se realizó aplicando el siguiente procedimiento:

10 - El pico de difracción en el patrón XRD ubicado a aproximadamente $30,90^\circ \pm 0,5^\circ$ de 2-theta se selecciona para la muestra considerada, correspondiente a la convolución del doblete que consiste en reflexiones que tienen índices 111 y 11-1, típicos de la estructura tipo wolframita;

- La cristalinidad relativa de la muestra se calcula aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{Cristalinidad} = (I_x/I_{\text{std}}) * 100$$

en la que:

15 I_x es la intensidad integrada del pico seleccionado en el patrón de difracción de rayos X de la muestra de óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio cuya cristalinidad relativa debe calcularse;

I_{std} es la intensidad integrada del pico seleccionado en el patrón de difracción de rayos X de la misma muestra de óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio, después de la calcinación a 900°C , probando dicha muestra calcinada que es un óxido mixto completamente cristalino isoestructural con la wolframita.

20 Con el fin de estimar la cristalinidad a través de los datos de difracción de rayos X de las muestras de óxido mixto que contienen níquel, molibdeno y wolframio, la recopilación de datos de difracción tiene que realizarse de acuerdo con los siguientes criterios:

- 25
- Uso del mismo difractómetro;
 - Uso de los mismos pesos de la muestra cuya cristalinidad relativa debe calcularse y la misma muestra calcinada a 900°C (peso constante);
 - Uso de las mismas condiciones de recopilación de datos, por ejemplo, etapa 2-theta (preferiblemente $0,03^\circ$) y tiempo de acumulación (preferiblemente 20 segundos/etapa).

El procedimiento contempla las siguientes fases:

- 30
- Control de la intensidad del haz de rayos X y compensación del difractómetro mediante la recopilación de datos con un patrón (por ejemplo, Si (111));
 - Recopilación de datos de difracción en la muestra de óxido mixto isoestructural con la wolframita que contiene níquel, molibdeno y wolframio calcinada a 900°C , seguido inmediatamente por la recopilación de datos XRD de la misma muestra que contiene níquel, molibdeno y wolframio cuya cristalinidad relativa debe ser calculada.

35 El cálculo de la intensidad integrada del pico de difracción en el patrón XRD seleccionado tiene que llevarse a cabo utilizando el mismo método para la muestra de óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio cuya cristalinidad relativa se tiene que calcular y para la misma muestra calcinada a 900°C .

El método implica ajustar el perfil del patrón de XRD prestando especial atención al cálculo del fondo.

Alternativamente, la integración de la intensidad del pico puede llevarse a cabo con el mismo intervalo angular de 2-theta (antes y después del pico) tanto para el óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio cuya cristalinidad relativa debe calcularse y para la misma muestra calcinada a 900°C.

- 5 Los óxidos mixtos OM de la presente invención, y, en particular, los óxidos que tienen las fórmulas (I), (I1) y (I2), caracterizados porque comprenden una fase amorfa y una fase cristalina estructural con wolframita, y que tienen un grado de cristalinidad mayores que 3 y menores que 90%, posiblemente formados sin un agente aglutinante, o en forma conformada con un agente aglutinante, una vez transformados en los sulfuros correspondientes (I)S, (I1)S y (I2)S, se convierten en catalizadores activos en procedimientos de hidrotratamientos, y en particular procedimientos simultáneos de hidrosulfuración, hidrosulfuración y hidrosulfuración.

10 La sulfuración de los óxidos mixtos de la presente invención y, en particular, los compuestos que tienen la fórmula (I), posiblemente formados sin un agente aglutinante, o en forma conformada con un agente aglutinante, para obtener las correspondientes composiciones de sulfuro y son activos como catalizadores de hidrotratamientos, se efectúa utilizando cualquiera de las técnicas y agentes sulfurantes conocidos por los expertos en el campo. En particular, la sulfuración puede llevarse a cabo "ex situ" o "in situ", es decir, en el mismo reactor en el que se efectúa posteriormente el hidrotratamiento. El procedimiento de sulfuración puede llevarse a cabo en una atmósfera reductora, por ejemplo, que consiste en H₂S e hidrógeno, o CS₂ e hidrógeno, a una temperatura alta, por ejemplo, que varía de 300° a 500°C, durante un periodo suficiente para sulfurar el óxido mixto de partida, por ejemplo, de 1 a 100 horas. Alternativamente, la sulfuración también se puede llevar a cabo utilizando disulfuro de dimetilo disuelto en una carga tipo hidrocarburo, como nafta o gasóleo, a una temperatura que varía de 300° y 500°C. Finalmente, la sulfuración puede llevarse a cabo directamente usando el azufre presente en la materia prima a tratar, preferiblemente a una temperatura que varía de 300° a 500°C.

15 Las técnicas de sulfuración que pueden usarse convenientemente para transformar los óxidos mixtos de la presente invención en los sulfuros correspondientes también se describen, por ejemplo, en "Petroleum Refining", J.H. Gary, G.E. Handwerk, M.Dekker Ed.1994.

20 Los óxidos mixtos OM de la presente invención, en particular los compuestos que tienen la fórmula (I), y por lo tanto los compuestos que tienen las fórmulas (I1) y (I2), todos útiles como precursores de las correspondientes composiciones de sulfuros metálicos de la presente invención, se pueden preparar simple y económicamente

25 Por lo tanto, un objeto adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar óxidos mixtos OM de acuerdo con la presente invención, particularmente óxidos mixtos que tienen la fórmula (I), que comprende las siguientes etapas:

30 1) Preparar una mezcla en agua de al menos una fuente soluble de Ni, al menos una fuente soluble de W y una fuente soluble de Mo, al menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de al menos un elemento Z y, como compuesto nitrogenado N, una amina que tenga la fórmula (A)

35
$$R^1R^2R^3N \quad (A)$$

en la que R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹;

en donde la relación molar N/(Ni+Mo+W) es mayor que 3 y menor o igual que 1, y es preferiblemente mayor que 0,1,

40 2) Someter la mezcla a tratamiento hidrotérmico obteniendo una suspensión,

3) Recuperar de la suspensión el sólido contenido en la misma,

4) Someter el sólido recuperado en la etapa (3) a tratamiento térmico a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor que 900°C obteniendo un óxido mixto OM, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tiene un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor que 90%.

45 Según un aspecto preferido, en la etapa (4) se obtiene un óxido mixto que tiene la fórmula (I).

En la etapa 1, la fuente soluble de Ni se selecciona preferiblemente de los acetatos, hidroxicarbonatos, carbonatos, acetilacetatos correspondientes, y aún más preferiblemente es acetato de níquel. La fuente soluble de molibdeno y wolframio se selecciona preferiblemente de ácidos, óxidos y sales de amonio. Se utilizan preferiblemente heptamolibdato de amonio como sal de molibdeno y metawolframato de amonio como sal de wolframio.

50 Cuando Z es silicio, se pueden usar adecuadamente como los compuestos solubles, dispersables o hidrolizables correspondientes sílices coloidales, sílice pirógena y ortosilicatos de tetraalquilo en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono.

Se utilizan preferiblemente sílices hidrolizables que, a partir de precursores monomeros de silicio, garantizan una mejor dispersión. El ortosilicato de tetraetilo se usa más preferiblemente.

- 5 Cuando Z es aluminio, el lactato de aluminio puede usarse adecuadamente como compuesto soluble y, como compuestos dispersables o hidrolizables correspondientes, alúminas dispersables, alúmina monohidrato AlOOH, alúmina trihidrato Al(OH)₃, óxido de aluminio, trialcóxidos de aluminio en los que el alquilo es lineal o ramificado y puede contener de 2 a 5 átomos de carbono.

Las alúminas dispersables son preferiblemente bohemitas o pseudoboheimitas caracterizadas por partículas con un diámetro promedio de menos que 100 micrómetros. Las alúminas dispersables que se pueden usar adecuadamente son, por ejemplo, bohemitas de las series Versal®, Pural®, Catapal®, Disperal® and Dispal®.

- 10 Particularmente preferidas entre las alúminas dispersables son las alúminas dispersables a temperatura ambiente en presencia de agitación en agua o en solución acuosa que contenga un ácido monovalente: en la fase dispersa estas alúminas son nanodimensionales, caracterizadas por dimensiones de las partículas dispersas que varían de 10 a 500 nm. Las alúminas dispersables de este tipo que pueden usarse adecuadamente son, por ejemplo, bohemitas de las series Disperal® y Dispal®.

- 15 Las alúminas hidrolizables, que, a partir de precursores monómeros de aluminio, garantizan una buena dispersión, son preferiblemente aluminatos de trialquilo en los que el grupo alquilo contiene de 3 a 4 átomos de carbono. El elemento Z, seleccionado de Si, Al o una mezcla de los mismos, está involucrado en procesos de reacción con los otros componentes óxidos del catalizador, dando lugar a la formación de un óxido mixto con cuatro componentes metálicos.

- 20 Los compuestos nitrogenados que tienen la fórmula (A) son preferiblemente n-hexilamina, n-heptilamina o n-octilamina.

La mezcla acuosa se prepara preferiblemente disolviendo las fuentes de los metales Ni, W y Mo en agua, preferiblemente en este orden, y añadiendo la fuente del elemento Z a la solución así obtenida. Luego se agrega la amina, obteniendo una suspensión.

- 25 En la etapa 1 de mezcla, preferiblemente las relaciones entre los reaccionantes, expresadas como relaciones molares, son las siguientes:

$$\text{Ni/Mo+W} = 0,6-1,5,$$

$$\text{Mo/W mayor que } 0,1 \text{ y menor que } 10,$$

$$\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{N}/(\text{Ni+Mo+W}) = 0,1-1, \text{ más preferiblemente } 0,15-0,7,$$

- 30 $(\text{Ni+Mo+W})/\text{Z}$ mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10 y que preferiblemente varía de 0,8 a 10,

$$\text{H}_2\text{O}/(\text{Ni+Mo+W+Z}) \geq 20, \text{ preferiblemente que varía de } 30 \text{ a } 150.$$

La relación molar Ni/Mo+W varía preferiblemente de 0,80 a 1,4, preferiblemente de 0,95 a 1,4, incluso más preferiblemente de 0,98 a 1,3.

- 35 En la etapa (2), la mezcla resultante se somete a tratamiento hidrotérmico, en un reactor cerrado, preferiblemente a una temperatura que varía de 80 a 150°C, preferiblemente de 80 a 100°C, incluso más preferiblemente a una temperatura menor o igual que la del reactivo de punto de ebullición más bajo. El tratamiento hidrotérmico se prolonga durante un tiempo que preferiblemente varía de 5 horas a 3 días. Es preferible operar bajo agitación. Se usa preferiblemente una velocidad periférica que varía de 10 a 300 m/min.

- 40 Al final, la suspensión obtenida se enfría y se descarga. El sólido se recupera de dicha suspensión, en la etapa (3): la recuperación puede efectuarse utilizando todas las técnicas de separación sólido-líquido conocidas por los expertos en el campo, por ejemplo, mediante filtración, secado instantáneo o alimentando la suspensión a un secador por atomización.

- 45 El sólido recuperado consiste en una matriz amorfa y pueden estar presentes algunos picos de difracción de productos no identificados, no atribuibles a la fase isoestructural con la wolframita. Estos picos ya no están presentes en los óxidos mixtos objeto de la presente invención obtenidos después del tratamiento térmico a una temperatura mayor que 150°C.

- 50 El rendimiento de formación del óxido mixto es mayor que 90%, preferiblemente mayor que 95%, en donde dicho rendimiento se calcula después de la eliminación del componente orgánico C. El rendimiento se calcula normalizando el peso del óxido mixto así obtenido con respecto al peso teórico de los óxidos presentes en la mezcla de reactivos, calculado considerando que todas las fuentes de Ni, Mo, W y el elemento Z se transforman en los óxidos correspondientes.

5 La filtración, efectuada según las técnicas conocidas, puede usar filtros continuos, tales como centrifugadoras, o filtros no continuos, tales como filtros prensa, filtros de presión, filtros de vacío. Se pueden asociar operaciones de microfiltración para que la recuperación de las sales de los metales de transición presentes en el agua de filtración sea cuantitativa. La separación mediante secado por atomización prevé la atomización por goteo de la suspensión que se alimenta a través de una boquilla o turbina. Un gas portador caliente (generalmente aire o nitrógeno) está presente en la cámara de pulverización, lo que provoca la evaporación del líquido presente en las gotas y la formación de partículas que se recuperan por medio de un ciclón. El gas portador puede alimentarse en la misma dirección que la suspensión o en contracorriente.

10 La temperatura del gas portador en la entrada varía de 200 a 700°C, preferiblemente de 300 a 500°C; la temperatura del gas portador en la salida varía de 50 a 200°C, preferiblemente de 100 a 160°C.

El sólido obtenido de la etapa (3) puede someterse directamente a tratamiento térmico. El tratamiento térmico permite obtener la formación de la fase cristalina isoestructural con la wolframita.

La elección de la temperatura a la que se efectúa el tratamiento térmico permite calibrar el grado de cristalinidad del óxido mixto resultante.

15 En particular, el tratamiento térmico a temperaturas mayores o iguales que 150°C y menores o iguales que 500°C, preferiblemente temperaturas mayores o iguales que 170°C y menores o iguales que 500°C, permite obtener un óxido mixto que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido tiene un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor o igual que 70%. Durante el tratamiento térmico a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor que o igual que 500°C, preferiblemente menor o igual que 500°C y mayor que o igual que 170°C, también se puede obtener la transformación parcial de dicho compuesto nitrogenado N en el residuo orgánico R: el óxido mixto resultante tendrá por lo tanto la fórmula (12) y un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor que 70%.

20 El tratamiento térmico a temperaturas mayores que 500°C y menores que 900°C permite obtener un óxido mixto que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido tiene un grado de cristalinidad mayor que 70 y menor que 90%.

A temperaturas mayores que 500°C y menores que 900°C, se obtiene la eliminación total del compuesto nitrogenado N por descomposición: el óxido mixto resultante tendrá por lo tanto la fórmula (11) y un grado de cristalinidad mayor que 70% y menor que 90%.

30 Los tratamientos térmicos pueden llevarse a cabo en aire, oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, en cámaras termostáticas o muflas, con la posibilidad de operar con un aumento de la temperatura y/o fluidificación del sólido a tratar.

35 Antes de la fase de sulfuración, el óxido mixto obtenido de la etapa (4) puede requerir una fase de conformación, dependiendo del tipo de reactor en el que se use. Normalmente, las técnicas de conformación más utilizadas sin la adición de un agente aglutinante son el prensado, la extrusión sin agente aglutinante, la peletización y la aglomeración en forma esferoidal mediante técnicas de secado por atomización y coagulación por goteo. Para este tipo de aplicación, la técnica más conveniente es la extrusión, con o sin agente aglutinante. Esta técnica requiere la posible adición al material a formar, antes de la extrusión y para permitir el proceso de estirado del material, de un ácido mineral u orgánico y/o de agentes plastificantes y/o de agentes porógenos y/o de agentes antiespumantes y/o de agentes dispersantes y/o tensioactivos y/o un agente aglutinante orgánico y/o un óxido inorgánico que actúe como agente aglutinante. Estas técnicas son conocidas por los expertos en el campo y se describen, por ejemplo, en "Extrusion in Ceramics", Handle, Frank (Eds.), Springer 2007.

45 Los óxidos mixtos formados, posiblemente conformados con un agente aglutinante, pueden prepararse mediante procedimientos particulares que usan el sólido recuperado de la etapa (3): dicho sólido puede someterse a extrusión en presencia de un agente aglutinante antes de someterse a la etapa de tratamiento térmico. Se pueden usar todos los agentes aglutinantes conocidos por los expertos en el campo y, de acuerdo con un aspecto preferido, una fracción de la suspensión se usa como agente aglutinante, posiblemente concentrado, obtenido de la etapa hidrotérmica, posiblemente junto con otro agente aglutinante.

En particular, los óxidos mixtos formados según la presente invención, conformados con un agente aglutinante, se pueden preparar como sigue:

50 1) Se prepara una mezcla en agua, de al menos una fuente soluble de Ni, al menos una fuente soluble de W y una fuente soluble de Mo, al menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable, de al menos un elemento Z y, como compuesto nitrogenado N, una amina que tenga la fórmula (A)



en la que

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹;

en donde la relación molar N/(Ni+Mo+W) es mayor que 0 y menor o igual que 1, y es preferiblemente mayor que 0,1,

2) La mezcla se somete a tratamiento hidrotérmico obteniendo una suspensión,

5 3) Se agrega un precursor soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido MeO a la suspensión, y posiblemente un ácido mineral u orgánico, mezclando, posiblemente en presencia de calentamiento, durante un tiempo suficiente para obtener una pasta homogénea que tenga una consistencia que sea normalmente considerada adecuada para extrusión,

4) El producto obtenido en la etapa previa es extruido,

10 5) El producto extruido se somete a un tratamiento térmico a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor que 900°C obteniendo un óxido mixto OM, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tiene un grado de cristalinidad mayor que 0 y menor que 100%, en una forma conformada con un agente aglutinante MeO.

15 Según un aspecto preferido, en la etapa (5), se obtiene un óxido mixto que tiene la fórmula (I), formado, conformado con un agente aglutinante.

20 En la etapa (5), las condiciones de temperatura a las que se efectúa el tratamiento térmico son las descritas previamente con respecto a la obtención de óxidos mixtos que tienen la fórmula (I) sin un agente aglutinante, y se seleccionan en relación con el grado de cristalinidad que se va a obtener. En particular, los tratamientos térmicos a temperaturas mayores o iguales que 150°C y menores o iguales que 500°C permiten obtener un óxido mixto formado, conformado con un agente aglutinante, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido tiene un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor o igual que 70%; el tratamiento térmico a temperaturas mayores que 500°C y menores que 900°C permite obtener un óxido mixto formado, conformado con un agente aglutinante, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido tiene un grado de cristalinidad mayor que 70% y menor que 90%.

25 En la etapa (3), el precursor del óxido MeO se agrega en una relación en peso con el peso teórico de los óxidos de Ni, Mo y W presentes en la suspensión que varía del 5 al 50% en peso. El ácido se puede agregar en una cantidad que varía de 0,5 a 8,0 g por 100 g de óxido MeO.

30 Otro objeto particular de la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar óxidos mixtos que tienen la fórmula (I), formados, y posiblemente también conformados con un agente aglutinante, que comprende las siguientes etapas:

1) Preparar una mezcla en agua de al menos una fuente soluble de Ni, al menos una fuente soluble de Mo y una fuente soluble de W, al menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de al menos un elemento Z y, como compuesto nitrogenado N, una amina que tenga la fórmula (A)



35 en la que

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹;

en donde la relación molar N/(Ni+Mo+W) es mayor que 0 y menor o igual que 1, y es preferiblemente mayor que 0,1,

40 2) Someter la mezcla a un tratamiento hidrotérmico obteniendo una suspensión,

3) Dividir la suspensión en dos partes (a) y (b), relación en peso (a)/(b) que preferiblemente varía de 1,5 a 20,

4) Recuperar el sólido de la parte (a) de la suspensión, y posiblemente tratarlo a una temperatura que varía de 120 y 200°C,

5) Concentrar la parte (b) por evaporación o filtración y mezclarla con el compuesto recuperado en la etapa (4),

45 6) Extruir la mezcla resultante de la etapa (5), posiblemente después de la adición de un precursor soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido MeO,

7) Someter el producto extruido a un tratamiento térmico a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor que 900°C obteniendo un óxido mixto OM, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tiene un grado de cristalinidad mayor que 0 y menor que 100%, posiblemente en forma conformada

con el agente aglutinante MeO.

Según un aspecto preferido, en la etapa (7), se obtiene un óxido mixto que tiene la fórmula (I), formado, posiblemente conformado con un agente aglutinante.

5 En la etapa (4), la recuperación del compuesto amorfo se efectúa con las técnicas descritas anteriormente, por ejemplo, por medio de filtración, secado instantáneo o alimentando la suspensión a un secador por atomización. Si el sólido recuperado se trata a una temperatura que varía de 120 a 200°C, antes de mezclarlo con la parte (b) de la suspensión, se puede obtener una cristalización parcial de la fase isoestructural con la wolframita.

En la etapa (6), si se agrega un precursor soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido MeO, también se puede agregar un ácido mineral u orgánico.

10 En la etapa (7), las condiciones de temperatura a las que se lleva a cabo el tratamiento térmico son las descritas previamente con respecto a la producción de óxidos mixtos que tienen la fórmula (I) sin un agente aglutinante, y se seleccionan en relación con el grado de cristalinidad a obtener. En particular, los tratamientos térmicos a temperaturas mayores o iguales que 150°C y menores o iguales que 500°C permiten obtener un óxido mixto formado, posiblemente conformado con un agente aglutinante, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido tiene un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor o igual que 70%; los tratamientos térmicos a temperaturas mayores que 500°C y menores que 900°C permiten obtener un óxido mixto formado, conformado con un agente aglutinante, que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido tiene un grado de cristalinidad mayor que 70% y menor que 90%.

20 El aspecto fundamental de este procedimiento particular, cuando se efectúa sin la adición de ningún precursor tipo óxido MeO, consiste en la ausencia de cualquier agente aglutinante que pueda alterar la composición y las propiedades fisicoquímicas del precursor tipo óxido y, consecuentemente, del catalizador final.

25 El óxido MeO, cuando está presente, actúa como agente aglutinante, y es un aspecto preferido que dicho óxido MeO sea óxido de silicio u óxido de aluminio, e incluso más preferiblemente un óxido del mismo elemento Z presente en la etapa 1. Cuando Me es aluminio o silicio, las fuentes hidrolizables o dispersables de óxido MeO que pueden usarse adecuadamente en este proceso de formación son las mismas usadas para el elemento Z en la fase de preparación del óxido mixto. Cuando Me es silicio, por ejemplo, sílices coloidales, sílice pirógena y ortosilicatos de tetraalquilo en los que el grupo alquilo contiene de 1 a 4 átomos de carbono, se pueden usar adecuadamente como compuestos solubles, dispersables o hidrolizables correspondientes. Cuando Me es aluminio, pueden usarse adecuadamente la alúmina monohidrato AlOOH , la alúmina trihidrato $\text{Al}(\text{OH})_3$, el óxido de aluminio, las alúminas dispersables, los trialcóxidos de aluminio en los que el alquilo es lineal o ramificado y puede contener de 2 a 5 átomos de carbono.

30 Las alúminas dispersables son preferiblemente bohemitas o pseudobohemitas caracterizadas por partículas con un diámetro promedio de menos que 100 micrómetros. Las alúminas dispersables que pueden usarse adecuadamente son, por ejemplo, bohemitas de las series Versal®, Pural®, Catapal®, Disperal® y Dispal®.

35 Entre las alúminas dispersables, se usan preferiblemente alúminas dispersables a temperatura ambiente en presencia de agitación en agua o en solución acuosa que contiene un ácido monovalente: en la fase dispersa estas alúminas son nanodimensionales, caracterizadas por dimensiones de las partículas dispersas que varían de 10 a 500 nm. Las alúminas dispersables de este tipo que pueden usarse adecuadamente son en particular bohemitas de las series Disperal® y Dispal®.

Los ácidos minerales u orgánicos, cuando se usan, pueden ser:

- 40
- Ácidos ya contenidos en el precursor dispersable o hidrolizable del óxido MeO, tales como por ejemplo ácido acético, ácido nítrico,
 - Ácidos añadidos directamente a la mezcla a extraer, por ejemplo, ácido acético, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido bórico.

45 En la etapa de extrusión de los procedimientos descritos anteriormente, también se pueden agregar agentes plastificantes, tales como estearina, glicerina, polietilenglicol, agentes porógenos, tales como por ejemplo, almidón soluble, agentes antiespumantes, tales como por ejemplo, formulados con silicio y sin silicio, agentes dispersantes, tales como por ejemplo, dispersantes polímeros para materiales cerámicos, tensioactivos, tales como por ejemplo, agentes tensioactivos iónicos y no iónicos, ligandos orgánicos tales como metocel.

50 Si cuando se usan los procedimientos descritos anteriormente se agrega un precursor tipo óxido MeO adecuado, al final del proceso de formación se obtiene una composición que contiene un óxido mixto en la forma conformada con un agente aglutinante. Dicha composición contiene:

- El agente aglutinante MeO, en una cantidad preferiblemente mayor que 5% y menor o igual que 50% en peso con respecto al peso del óxido mixto, incluso más preferiblemente de 5 a 30% en peso con respecto al peso del óxido mixto, y en donde dicho óxido MeO es preferiblemente óxido de aluminio u óxido de silicio, e incluso

más preferiblemente es un óxido correspondiente al elemento Z contenido en el óxido mixto,

- Un óxido mixto según la invención, que tiene esencialmente las mismas características de cristalinidad, porosidad, superficie específica y estructura que el óxido mixto correspondiente sin un agente aglutinante.

5 Las características mecánicas de los productos extruidos así obtenidos son adecuadas para mantener tanto la fase de sulfuración como la tensión termomecánica durante su uso.

10 Los catalizadores obtenidos por sulfuración de los óxidos mixtos OM, en particular óxidos que tienen la fórmula (I), posiblemente formados sin un agente aglutinante, u óxidos mixtos OM, en particular óxidos mixtos que tienen la fórmula (I), en la forma conformada con un agente aglutinante, son catalizadores extremadamente activos y estables en los procedimientos de hidrotatamiento y se pueden usar adecuadamente en todos los procedimientos de refinado en los que se tienen que efectuar operaciones de hidrotatamiento, y en particular para obtener la hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenización y/o hidrodesaromatización de una mezcla de hidrocarburos.

Un procedimiento para el hidrotatamiento de una materia prima que contiene uno o más hidrocarburos puede comprender poner en contacto dicha materia prima con hidrógeno y con los catalizadores obtenidos por sulfuración de los óxidos mixtos OM, en particular óxidos mixtos que tienen la fórmula (I), posiblemente formados.

15 Cualquier materia prima o mezcla de hidrocarburos que contenga impurezas de azufre o nitrógeno se puede tratar con tales catalizadores: pueden ser sometidos a tratamiento, por ejemplo, destilados de petróleo, residuos de petróleo, nafta, petróleo de ciclo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo pesado, aceite lubricante, aceites base parafínicos, aceites de destilados nafténicos, productos de proceso EST.

20 Los productos de proceso EST se refieren, por ejemplo, a productos obtenidos a partir de los procedimientos descritos en las solicitudes de patente MI95A001095, MI01A001111, MI01A001438, MI02A002713, MI03A000692, MI03A000693, MI03A002207, MI04A002445, MI04A002446, MI06A001512, MI06A001511, MI07A001302, MI07A001303, MI07A001044, MI07A001045, MI07A001198, MI08A001061.

25 Con los catalizadores anteriores, es posible tratar cortes de hidrocarburos que contienen hasta 40.000 ppm de azufre, posiblemente conteniendo hasta 2.000 ppm de nitrógeno. En estos cortes, puede estar presente hasta 60% en peso de compuestos aromáticos y hasta 30% en peso de PNA.

Es preferible operar a una temperatura que varíe de 100 a 450°C, preferiblemente de 300 a 370°C, a una presión que varíe de 50 a 100 bares, preferiblemente de 50 a 70 bares. El WHSV varía de 0,5 a 10 horas⁻¹, preferiblemente de 1 a 2 horas⁻¹. La cantidad de hidrógeno puede variar de 100 a 800 veces la cantidad de hidrocarburos, expresada como NIH₂/L de mezcla de hidrocarburos.

30 Los catalizadores tipo sulfuro anteriores se pueden usar para tratar cortes de hidrocarburos que ya se han sometido a un tratamiento de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, o cortes que por su naturaleza tienen un contenido de S y N suficientemente bajo, pero son cortes con un alto contenido de compuestos aromáticos y para los cuales este contenido tiene por lo tanto que reducirse, particularmente el contenido de compuestos poliaromáticos (PNA). En particular, debido a su alta actividad en la hidrodesaromatización y reducción de compuestos aromáticos policíclicos (PNA), los catalizadores de la invención pueden usarse en procedimientos para la producción de aceites blancos a partir de aceites base parafínicos o de destilados nafténicos. Pueden usarse particularmente para la conversión de aceites blancos para uso técnico en aceites blancos para uso en alimentos o medicamentos, en los que los compuestos aromáticos tienen que estar presentes en una cantidad totalmente mínima o en trazas.

Las mismas condiciones utilizadas para el hidrotatamiento se pueden adoptar para la hidrodesaromatización.

40 Debido a su capacidad de ejercer contemporáneamente una alta actividad de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación y en reacciones de hidrodesaromatización y en la reducción de compuestos policíclicos aromáticos (PNA), los catalizadores de la invención también pueden usarse convenientemente como componente hidrogenante, asociado con un componente ácido, en procedimientos de hidrocrackeo. Las materias primas adecuadas para el hidrocrackeo son, por ejemplo, petróleos crudos pesados y extrapesados, gasóleo de vacío (VGO), residuos de vacío (VR).

Los procedimientos de síntesis de los precursores tipo óxidos de los catalizadores y los ensayos catalíticos se describen en los siguientes ejemplos, que de ninguna manera deben considerarse como limitantes de la invención misma.

Ejemplo 1

50 Los siguientes productos se disolvieron en orden en 450 g de agua:

43,36 g de Ni(CH₃COO)₂·4H₂O,

21,58 g de (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₁·H₂O,

15,38 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Se obtiene una solución.

Después de 5 minutos, 65,00 g de una dispersión de Disperal P3 preparada previamente como se describe: 12,50 g de Disperal P3 Sasol al 67,8% de Al_2O_3 , se añaden a 70,84 g de una solución acuosa al 0,6% en peso de ácido acético.

- 5 Se añaden lentamente 26,64 g de octilamina, obteniéndose una suspensión que se carga en un autoclave equipado con un agitador de áncora y se somete a tratamiento hidrotérmico a 98°C durante 18 horas, a una velocidad de agitación de 70 m/min. Al final, el autoclave se enfría y la suspensión descargada se alimenta al atomizador (LAB PLANT SD-04). La suspensión se alimenta con un caudal de 8 L/hora. La temperatura del gas portador (aire) en la entrada se mantiene a 350°C , la temperatura del gas portador a la salida varía de 130 a 110°C .
- 10 Se obtiene un sólido, que se usa en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2

Una parte del sólido obtenido en el Ejemplo 1 se calcina a 900°C . El patrón de difracción, que se muestra en la figura 1a, indica la presencia de wolframita y trazas de alfa- NiMoO_4 . El patrón de difracción, mostrado en la figura 1a, se utilizó para definir el 100% de la cristalinidad.

- 15 Dicha muestra, utilizada para definir el 100% de la cristalinidad, tiene un patrón XRD caracterizado por las señales indicadas en la siguiente tabla:

Tabla 1		
N°	2θ (°)	Intensidad
1	15,6	Débil
2	19,3	Fuerte
3	24,0	Fuerte
4	24,9	Fuerte
5	30,9	Muy fuerte
6	31,5	Medio
7	36,7	Fuerte
8	37,2	Débil
9	39,2	Medio
10	41,7	Fuerte
11	46,5	Débil
12	48,1	Muy débil
13	49,1	Débil
14	52,3	Medio
15	54,7	Fuerte
16	58,8	Muy débil
17	62,6	Medio
18	63,7	Débil
19	66,0	Fuerte
20	68,9	Débil

- 20 Por lo tanto, la muestra es el óxido mixto isoestructural con la wolframita que contiene níquel, molibdeno y wolframio, utilizado como referencia para estimar la cristalinidad por medio de la difracción de rayos X (XRD) de polvos de las muestras de óxido mixto que contiene níquel, molibdeno y wolframio obtenidas en los siguientes ejemplos.

El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar $\text{Ni}_{1,0}\text{Mo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{Al}_{0,75}\text{O}_{5,125}$.

Ejemplo 3

Una parte del sólido obtenido en Ejemplo 1 se somete a tratamiento térmico a 170°C durante 5 horas. El patrón de difracción, mostrado en la figura 1b, indica, además de la presencia de la fase amorfa, la presencia de wolframita que

tiene una baja cristalinidad.

La cristalinidad relativa, evaluada mediante difracción de rayos X de polvos, por medio del procedimiento descrito anteriormente, es igual a 9%.

5 El componente orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200 y 600°C, medido por medio de TGA, es 10,3% en peso.

El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar $Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}Al_{0,75}O_{5,125}$ y contiene 10,3% en peso de componente orgánico con respecto al peso total.

Ejemplo 4

10 Una parte del sólido obtenido en Ejemplo 1 se somete a tratamiento térmico a 200°C durante 5 horas. El patrón de difracción, que se muestra en la figura 1c, indica, además de la presencia de la fase amorfa, la presencia de wolframita y trazas de α -NiMoO₄. La cristalinidad relativa, evaluada mediante difracción de rayos X de polvos, por medio del procedimiento descrito anteriormente, es igual a 17%.

El componente orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200 y 600°C, medido por medio de TGA, es 7,5% en peso.

15 El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar $Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}Al_{0,75}O_{5,125}$ y contiene 7,5% en peso de componente orgánico con respecto al peso total.

Ejemplo 5

20 Una parte del sólido obtenido en el Ejemplo 1 se somete a tratamiento térmico a 300°C durante 5 horas. El patrón de difracción, mostrado en la figura 1d, indica, además de la presencia de la fase amorfa, la presencia de wolframita y trazas de α -NiMoO₄. La cristalinidad relativa, evaluada mediante difracción de rayos X de polvos, por medio del procedimiento descrito anteriormente, es igual a 19%.

El componente orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200 y 600°C, medido por medio de TGA, es 5,5% en peso.

25 El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar $Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}Al_{0,75}O_{5,125}$ y contiene 5,5% en peso de componente orgánico con respecto al peso total.

Ejemplo 6

30 Una parte del sólido obtenido en Ejemplo 1 se somete a tratamiento térmico a 400°C durante 5 horas. El patrón de difracción, mostrado en la figura 1e, indica, además de la presencia de la fase amorfa, la presencia de wolframita y trazas de α -NiMoO₄. La cristalinidad relativa, evaluada mediante difracción de rayos X de polvos, por medio del procedimiento descrito anteriormente, es igual al 20%.

Tras el análisis por medio de isotermas de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, tiene una superficie específica de 124 m²/g, un volumen de poros de 0,28 mL/g, un diámetro medio de poro de 5,4 nm. El componente orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200 y 600°C, medido por medio de TGA, es 2,3% en peso.

35 El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar $Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}Al_{0,75}O_{5,125}$ y contiene 2,3% en peso de componente orgánico con respecto al peso total. Analizando el patrón de difracción de la Figura 1e, es posible observar que no hay picos intensos a aproximadamente 46° y 67° de 2-theta, donde se encuentran las reflexiones más intensas de la gamma-alúmina, como se evidencia claramente en la Figura 3 donde se reporta el patrón XRD de la muestra Disperal P3 tratada a 400°C durante 5 horas: el patrón XRD mostrado en la Figura 3 de dicha muestra de Disperal P3 calcinada muestra claramente que está constituido por la fase de gamma-alúmina.

40 La ausencia de fases de transición de alúmina en la muestra obtenida en este Ejemplo también se confirma mediante el análisis de ²⁷Al MAS RMN (Fig. 4, línea a). El espectro muestra sólo la presencia de un pico en la región donde se espera que el aluminio en coordinación octaédrica (AlO₆) resuene (máximo a -3,8 ppm), mientras que, por el contrario, no se observa la presencia de señales en la región del desplazamiento químico donde generalmente resuenan los átomos de Al en coordinación tetraédrica.

45 En el caso de la gamma-alúmina, obtenida por tratamiento térmico de la muestra Disperal P3 a 400°C, es claramente evidente (Figura 4, línea b) que, además de un pico asignado al aluminio octaédrico (máximo a 8,8 ppm), está presente un pico atribuido al aluminio en coordinación tetraédrica (AlO₄) (máximo a 66,3 ppm).

50 En resumen, la configuración de los átomos de aluminio encontrados en el óxido mixto de la presente invención difiere por tanto de la observada en la muestra de alúmina tratada térmicamente a la misma temperatura. El aluminio está entonces presente en los dos materiales en diferentes formas, lo que demuestra que el aluminio presente en el óxido mixto de la presente invención, agregado durante la síntesis como Disperal P3, está involucrado en procesos de

reacción con los otros componentes óxidos del catalizador, dando lugar a la formación de un óxido mixto con cuatro componentes metálicos.

Ejemplo 7

5 Una parte del sólido obtenido en Ejemplo 1 se somete a tratamiento térmico a 450°C durante 5 horas. El patrón de difracción, mostrado en la figura 1f, indica, además de la presencia de amorfo, la presencia de wolframita (prevalente) y α -NiMoO₄. La cristalinidad relativa, evaluada mediante difracción de rayos X de polvos, por medio del procedimiento descrito anteriormente, es igual al 38%.

El componente orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200 y 600°C, medido por medio de TGA, es 0,8% en peso.

10 El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}Al_{0,75}O_{5,125} y contiene 0,8% en peso de componente orgánico con respecto al peso total.

Ejemplo 8

15 Una parte del sólido obtenido en Ejemplo 1 se somete a tratamiento térmico a 500°C durante 5 horas. El patrón de difracción, mostrado en la figura 1g, indica, además de la presencia de amorfo, la presencia de wolframita y trazas de α -NiMoO₄. La cristalinidad relativa, evaluada mediante difracción de rayos X de polvos, por medio del procedimiento descrito anteriormente, es igual a 70%.

El componente orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200 y 600°C, medido por medio de TGA, es 0,6% en peso.

20 El sólido obtenido tiene la siguiente composición molar Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,5}Al_{0,75}O_{5,125} y contiene 0,6% en peso de componente orgánico con respecto al peso total.

Ejemplo 9 (comparativo)

25 Se repite la síntesis que se describe en el Ejemplo 1, pero sin efectuar el tratamiento hidrotérmico. Después de la adición de octilamina, la suspensión se deja en condiciones estáticas durante 20 horas a temperatura ambiente. Luego se alimenta al atomizador. Las condiciones de atomización se seleccionan para garantizar una temperatura a la salida de 120°C.

El sólido obtenido se calcina a 400°C. Tras el análisis por medio de isoterma de adsorción/desorción de nitrógeno a 77 K, tiene una superficie específica de 141 m²/g, un volumen de poros de 0,25 mL/g, un diámetro medio de poro de 6,0 nm.

El patrón de difracción, mostrado en la figura 2, revela la presencia de abundantes amorfo + WO₃ + α -NiMoO₄ + MoO₃ + trazas de wolframita.

30 Por lo tanto, el tratamiento hidrotérmico antes del secado con un secador por atomización es fundamental para garantizar los óxidos mixtos según la presente invención, evitando la cristalización preferencial de α -NiMoO₄ y óxidos de Mo y W segregados.

Ejemplo 10 (comparativo)

35 Se disuelven 7,56 g de octilamina en 40 g de etanol absoluto (solución A). Una solución que consiste en 14,89 g de nitrato de níquel (NiNO) hexahidrato, 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de metawolframato de amonio (MTA) hidrato disuelto en 50 mL de una solución acuosa que contiene 14,90 g de una dispersión acuosa de bohemita (Disperal® P2 de Sasol™) al 10% en peso (solución B) se añade a continuación con agitación a la solución A. La relación molar octilamina/(Ni+Mo+W) es igual a 0,6. Se forma un gel verde claro, que se deja en agitación durante 3 horas, calentando a 70°C. Se deja descansar durante 48 horas. El gel obtenido no tiene sobrenadante y se seca en un horno a 90°C durante 48 horas. El material seco se somete a tratamiento térmico a 400°C durante 5 horas en aire.

El sólido tiene la siguiente composición molar:

Ni_{0,05}MO_{0,03}W_{0,03}Al_{0,03}O_{0,28} y contiene 2,0% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total del sólido. La superficie específica es de 151 m²/g, el volumen total de poros de 0,381 cm³/g, el diámetro medio de poro de 6,3 nm, calculado a partir de la isoterma de desorción.

45 Ejemplo 11: Ensayo catalítico

El ensayo catalítico de hidrotratamiento se llevó a cabo como se describe a continuación.

El reactor de lecho fijo se carga con 5 gramos de catalizador previamente prensado y granulado (malla 20-40).

El procedimiento se lleva a cabo en 2 fases: sulfuración del catalizador y etapa de hidrotratamiento.

a) Sulfuración

El catalizador se trata con una mezcla sulfurante que consiste en gasóleo de destilación directa, con la adición de disulfuro de dimetilo, para tener una concentración de S igual a 2,5 en peso con respecto al peso total de la mezcla sulfurante. Las condiciones de sulfuración utilizadas son:

5 LHSV= 3 horas⁻¹

P = 30 bares

T = 340°C

H₂/mezcla sulfurante = 200 NL/L.

b) Hidrotratamiento

10 La reacción se lleva a cabo en las siguientes condiciones:

T = 340°C

P = 60 bares

Caudal de materia prima líquida: 8 mL/hora

Caudal de H₂: 5 NL/hora

15 WHSV= 1,35 hora⁻¹

La corriente de materia prima consiste en gasóleo procedente de craqueo térmico y contiene 23900 ppm de azufre, 468 ppm de nitrógeno, 37,6% en peso de aromáticos totales y 17% en peso de PNA.

La actividad de los catalizadores se evalúa después de 150 horas de ensayo a 340°C y se expresa como conversión de hidrodensnitrógenación (HDN), hidrodensulfuración (HDS), hidrodensaromatización (HDA) y como conversión de PNA.

20 El catalizador del Ejemplo comparativo 10 se sometió al ensayo catalítico. Para este catalizador, la conversión de hidrodensnitrógenación (HDN), hidrodensulfuración (HDS), hidrodensaromatización (HDA) y la reducción de PNA se definen como iguales a 100.

Ejemplo 12

25 La muestra del Ejemplo 3 se sometió al ensayo catalítico como se describe en el Ejemplo 11. Los resultados obtenidos se normalizan con respecto a los obtenidos con el catalizador del Ejemplo comparativo 10.

Los datos se indican en la siguiente tabla:

Ejemplo	Catalizador	HDN	HDS	HDA	PNA
11	Ej. comparativo 10	100	100	100	100
12	Ejemplo 3	101	102	231	104

30 Como puede observarse a partir de los datos indicados anteriormente, los óxidos mixtos de la presente invención caracterizados porque comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tienen un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor que 90%, permiten obtener mejores rendimientos para todos los parámetros de conversión considerados, con respecto al material comparativo, representativo de la técnica anterior. En particular, son más activos en la actividad de hidrodensaromatización y de reducción de PNA.

Ejemplo 13

35 La muestra del Ejemplo comparativo 9 se sometió al ensayo catalítico como se describe en el Ejemplo 11. Los resultados obtenidos se normalizan con respecto a los obtenidos con el catalizador del Ejemplo comparativo 10.

El catalizador 9 tiene una reducción en la conversión de hidrodensnitrógenación (C_{HDN} = 96%) y la conversión de hidrodensulfuración (C_{HDS} = 98%) con respecto al catalizador comparativo 10, y por lo tanto también con respecto al catalizador del Ejemplo 3, representativo de la invención.

40 Como puede observarse a partir de los datos indicados, las muestras en las que el óxido mixto tiende a formar diferentes fases cristalinas (por ej., WO₃ + alfa-NiMoO₄ + MoO₃), son menos activas con respecto a los óxidos mixtos de la presente invención, caracterizados porque comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tienen un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor que 90%.

REIVINDICACIONES

1. Óxidos mixtos que tienen la fórmula (I)



posiblemente formado sin un agente aglutinante,

5 en donde Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W mayor que 0,1 y menor que 10,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

C es un componente orgánico seleccionado de un compuesto nitrogenado N, un residuo orgánico R que contiene carbono y nitrógeno, una mezcla del residuo R y el compuesto nitrogenado N,

10 siendo dicho compuesto nitrogenado N una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

15 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹,

a, c y d son el número de moles de Ni, Z, O, respectivamente,

b es la suma de los moles de W y Mo,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto que tiene la fórmula (I),

a, b, c, d son mayores que 0,

20 a/b es mayor o igual que 0,6 y menor o igual que 1,5,

(a+b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10

$$d = (2a + 6b + Hc) / 2, \text{ en donde } H = 4 \text{ cuando } Z = \text{Si}, H = 3 \text{ cuando } Z = \text{Al}$$

y p es mayor o igual que 0 y menor o igual que 40%,

25 en donde dichos óxidos mixtos de fórmula (I) se caracterizan porque su patrón de difracción muestra la presencia de una fase amorfa y una fase cristalina monoclinica isoestructural con la wolframita, siendo el grado de cristalinidad de dichos óxidos mixtos mayor que 3 y menor que 90%.

2. Los óxidos mixtos según la reivindicación 1, que comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita que tienen un grado de cristalinidad mayor que 70% y menor que 90%, que tienen la fórmula (I1):



posiblemente formados sin un agente aglutinante,

en donde Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W mayor que 0,1 y menor que 10,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

35 a, c, d son el número de moles de Ni, Z, O, respectivamente, y son mayores que 0,

b es la suma de los moles de W y Mo, y es mayor que 0,

a/b es mayor o igual que 0,6 y menor o igual que 1,5,

(a + b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10,

$$d = (2a + 6b + Hc) / 2, \text{ en donde } H = 4 \text{ cuando } Z = \text{Si}, H = 3 \text{ cuando } Z = \text{Al}.$$

3. Los óxidos mixtos según la reivindicación 1, que comprenden una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita que tienen un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor o igual que 70%, que tienen la fórmula (I2):



- 5 posiblemente formados sin un agente aglutinante,
 en donde Y es una mezcla de Mo y W en el cual la relación molar Mo/W es mayor que 0,1 y menor que 10,
 Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,
 O es oxígeno,
 C es un componente orgánico seleccionado de un compuesto nitrogenado N, un residuo orgánico R que
 10 contiene carbono y nitrógeno, una mezcla del residuo R y del compuesto nitrogenado N,
 siendo dicho compuesto nitrogenado N una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

- R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y
 15 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹,
 a, c y d son el número de moles de Ni, Z, O, respectivamente,
 b es la suma de los moles de W y Mo,
 p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto que tiene la fórmula (I2),
 20 a, b, c, d son mayores que 0,
 a/b es mayor o igual que 0,6 y menor o igual que 1,5,
 (a+b)/c es mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10, y preferiblemente varía de 0,8 a 10
 $d = (2a+6b+Hc) / 2$, en donde H = 4 cuando Z = Si, H = 3 cuando Z = Al,
 p es mayor que 0 y menor o igual que 40%.

25 **4.** Composiciones que contienen un óxido mixto según la reivindicación 1, 2 o 3, en una forma conformada con un agente aglutinante.

5. Óxidos mixtos según la reivindicación 1, 2 o 3, en donde Y es una mezcla de Mo y W en una relación molar Mo/W que varía de 0,2 a 9, o en donde a/b varía de 0,80 a 1,4, preferiblemente de 0,98 a 1,3.

30 **6.** Los óxidos mixtos según la reivindicación 1 o 3, en donde el componente orgánico C es mayor que 0 y menor o igual que 25% en peso.

7. Los óxidos mixtos según la reivindicación 1, en los que el grado de cristalinidad es mayor o igual que 6% y menor o igual que 90%.

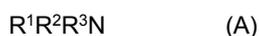
8. Los óxidos mixtos según la reivindicación 1 o 3, en donde R se obtiene del compuesto nitrogenado N por medio de un tratamiento térmico o en donde los compuestos nitrogenados N que tienen la fórmula (A) son n-hexilamina, n-heptilamina o n-octilamina.
 35

9. Los óxidos mixtos según la reivindicación 1, 2 o 3, que tienen un patrón XRD caracterizado por la presencia de una fase amorfa y una fase cristalina con una simetría monoclinica isoestructural con la wolframita, en donde el pico posicionado a aproximadamente $30,90^\circ \pm 0,5^\circ$ de 2-theta es el pico más intenso o que tiene un patrón XRD caracterizado por la presencia de una fase amorfa y una fase cristalina con una simetría monoclinica isoestructural con la wolframita, cuyo patrón XRD comprende las reflexiones indicadas en la siguiente tabla:
 40

N°	2θ (°)
1	19,3 ± 0,2
2	24,0 ± 0,3
3	24,9 ± 0,3
4	30,9 ± 0,5
5	36,7 ± 0,5
6	41,7 ± 0,6
7	54,7 ± 0,7
8	66,0 ± 0,8

10. Un procedimiento para preparar óxidos mixtos según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las siguientes etapas:

- 5 1) Preparar una mezcla en agua de al menos una fuente soluble de Ni, al menos una fuente soluble de W y una fuente soluble de Mo, al menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de al menos un elemento Z y, como compuesto nitrogenado N, una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

- 10 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹;

en donde la relación molar N/(Ni+Mo+W) es mayor que 0 y menor o igual que 1, y es preferiblemente mayor que 0,1,

2) Someter la mezcla a tratamiento hidrotérmico obteniendo una suspensión,

- 15 3) Recuperar de la suspensión el sólido contenido en la misma,

4) Someter el sólido recuperado en la etapa (3) a tratamiento térmico a una temperatura mayor que 150°C y menor que 900°C obteniendo un óxido mixto MO, en particular un óxido mixto que tiene la fórmula (I), que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tiene un grado de cristalinidad mayor que 3 y menor que 90%.

- 20 **11.** El procedimiento según la reivindicación 10, en el que, en la etapa (1), las relaciones entre los reaccionantes, expresadas como relaciones molares, son las siguientes:

$$Ni/Mo+W = 0,6-1,5,$$

$$Mo/W \text{ mayor que } 0,1 \text{ y menor que } 10,$$

$$R^1R^2R^3N/(Ni+Mo+W) = 0,1-1,$$

- 25 $(Ni+Mo+W)/Z$ mayor o igual que 0,3 y menor o igual que 10,

H₂O/(Ni+Mo+W+Z) > 20, o en donde, en la etapa (2), la mezcla se somete a tratamiento hidrotérmico, en un reactor cerrado, a una temperatura que varía de 80 a 150°C, en donde preferiblemente el tratamiento hidrotérmico se lleva a cabo a una temperatura menor o igual que la del reaccionante de punto de ebullición más bajo, o en donde el tratamiento térmico de la etapa (4) se lleva a cabo a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor o igual que 500°C, obteniendo óxidos mixtos según la reivindicación 3, o en donde el tratamiento térmico de la etapa (4) se lleva a cabo a una temperatura mayor que 500°C y menor que 900°C, obteniendo un óxido mixto según la reivindicación 2.

- 30 **12.** El procedimiento según la reivindicación 10 para preparar el óxido mixto, formado, conformado con un agente aglutinante, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 35 1) Preparar una mezcla en agua de al menos una fuente soluble de Ni, al menos una fuente soluble de Mo y una fuente soluble de W, al menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de al menos un elemento Z y, como compuesto nitrogenado N, una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

5 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹;

en donde la relación molar N/(Ni+Mo+W) es mayor que 0 y menor o igual que 1, y es preferiblemente mayor que 0,1,

2) Someter la mezcla a un tratamiento hidrotérmico obteniendo una suspensión,

10 3) Añadir a la suspensión, un precursor soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido MeO, y posiblemente añadir un ácido mineral u orgánico, mezclando, posiblemente en presencia de calentamiento, durante un tiempo suficiente para obtener una pasta homogénea que tenga una consistencia adecuada para la extrusión,

4) Extruir el producto obtenido en la etapa anterior,

15 5) Someter el producto extruido a tratamiento térmico a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor que 900°C obteniendo un óxido mixto MO, en particular un óxido mixto que tiene la fórmula (I), que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tiene un grado de cristalinidad mayor que 0 y menor que 100%, en una forma conformada con un agente aglutinante MeO.

13. El procedimiento según la reivindicación 10 para preparar el óxido mixto, formado, posiblemente conformado con un agente aglutinante, procedimiento que comprende las siguientes etapas:

20 1) Preparar una mezcla en agua de al menos una fuente soluble de Ni, al menos una fuente soluble de Mo y una fuente soluble de W, al menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de al menos un elemento Z y, como compuesto nitrogenado N, una amina que tenga la fórmula (A)



en donde

R¹ es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, y

25 R² y R³, iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de H y alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo posiblemente igual o diferente de R¹;

en donde la relación molar N/(Ni+Mo+W) es mayor que 0 y menor o igual que 1, y es preferiblemente mayor que 0,1,

2) Someter la mezcla a un tratamiento hidrotérmico obteniendo una suspensión,

30 3) Dividir la suspensión en dos partes (a) y (b), relación en peso (a)/(b) que preferiblemente varía de 1,5 a 20,

4) Recuperar el sólido de la parte (a) de la suspensión, y posiblemente tratarlo a una temperatura que varía de 120 a 200°C,

5) Concentrar la parte (b) por evaporación o filtración y mezclarla con el compuesto recuperado en la etapa (4),

35 6) Extruir la mezcla resultante de la etapa (5), posiblemente después de la adición de un precursor soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido de MeO,

40 7) Someter el producto extruido a un tratamiento térmico a una temperatura mayor o igual que 150°C y menor que 900°C obteniendo un óxido mixto MO, en particular un óxido mixto que tenga la fórmula (I), que contiene una fase amorfa y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que tiene un grado de cristalinidad mayor que 0 y menor que 100%, posiblemente en una forma conformada con un agente aglutinante MeO.

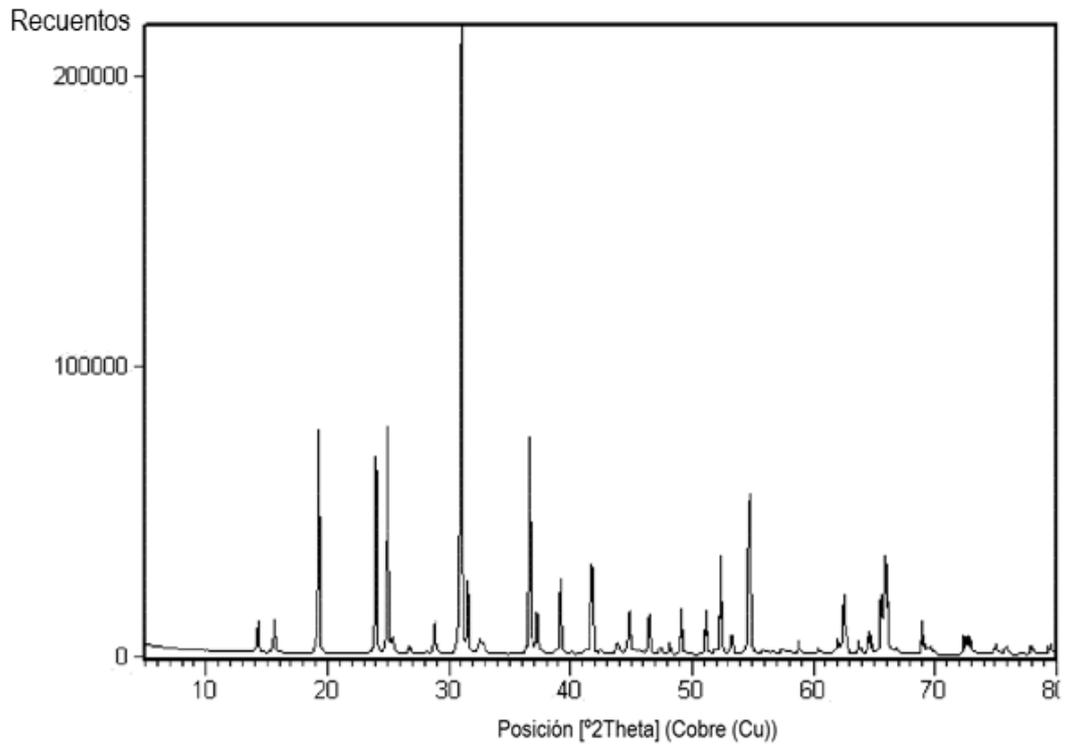


Fig.1a

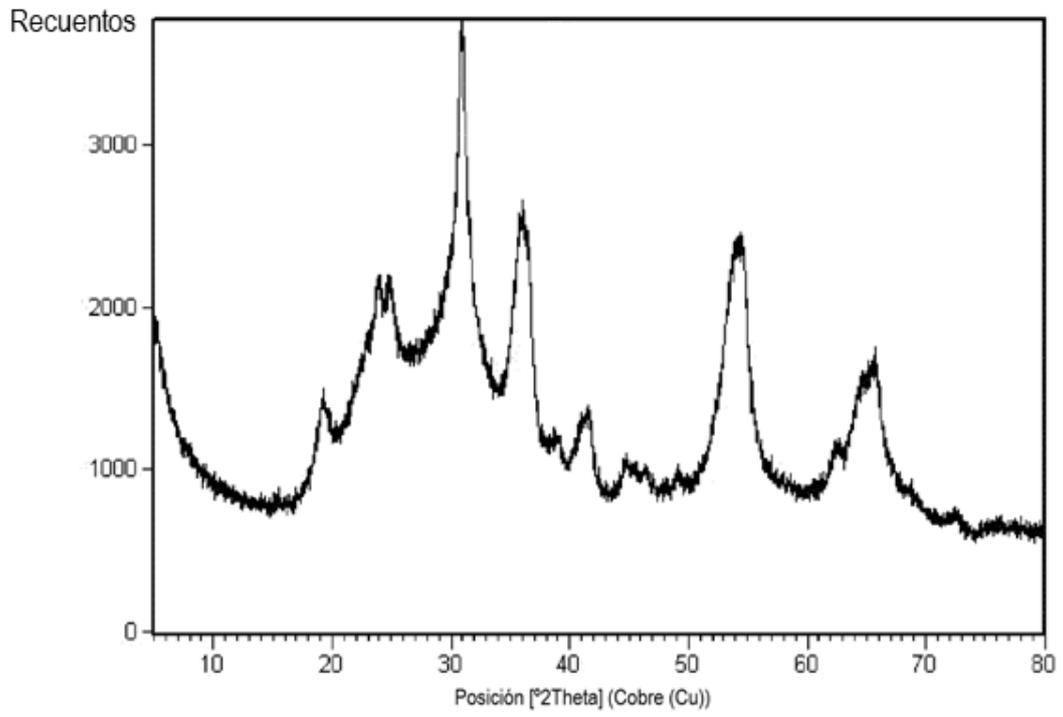


Fig. 1b

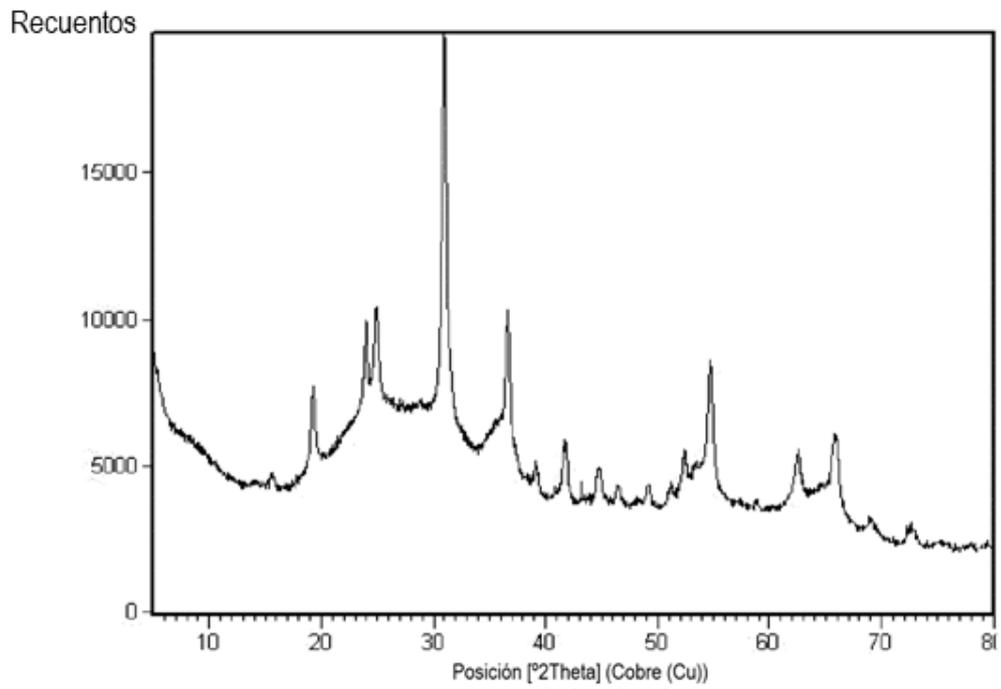


Fig. 1c

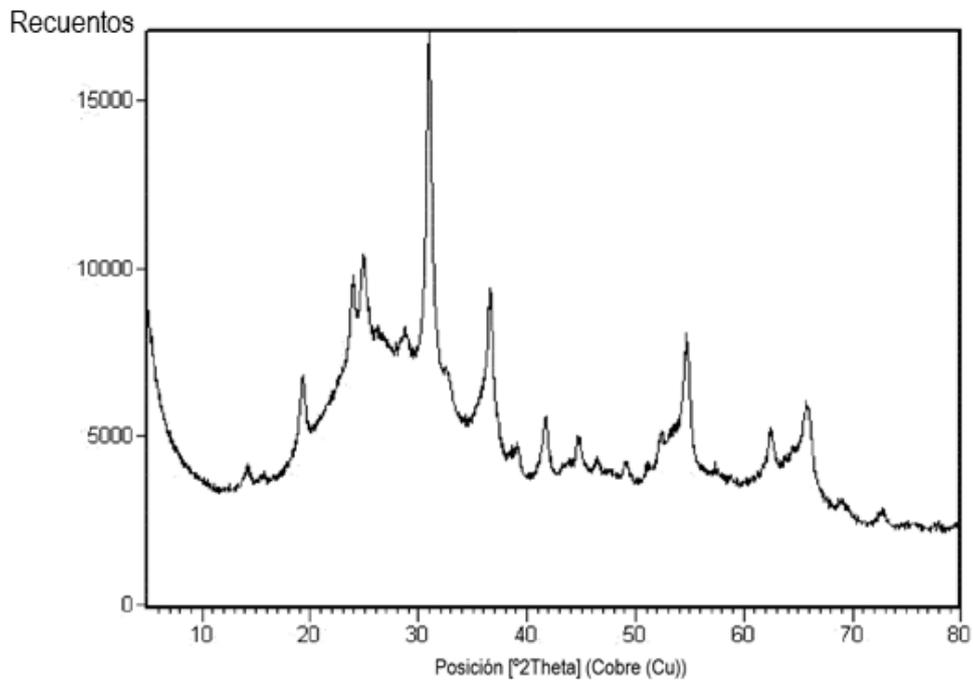


Fig. 1d

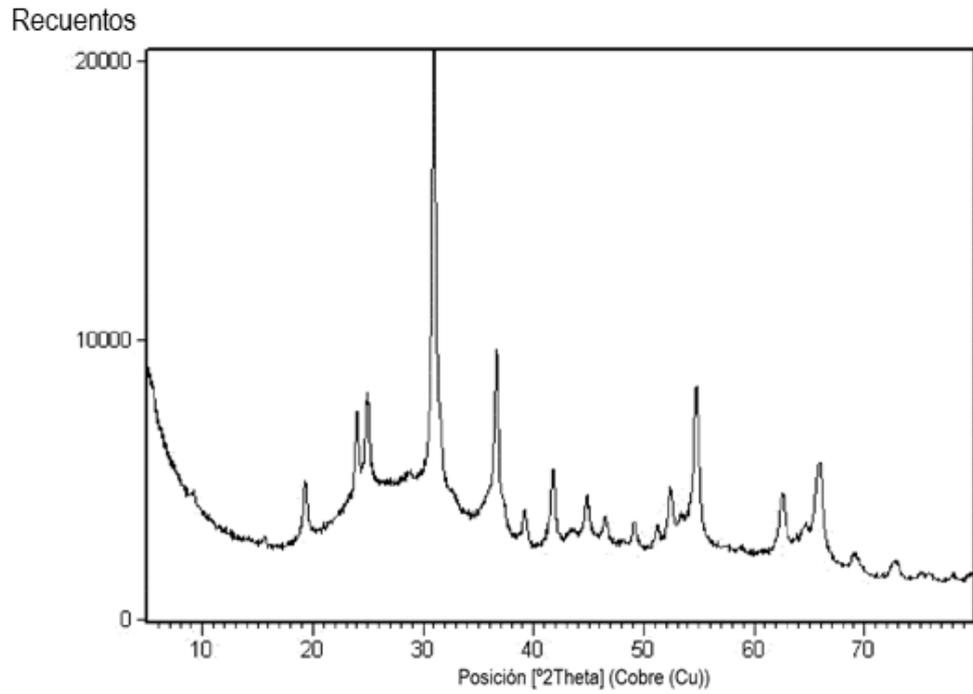


Fig. 1e

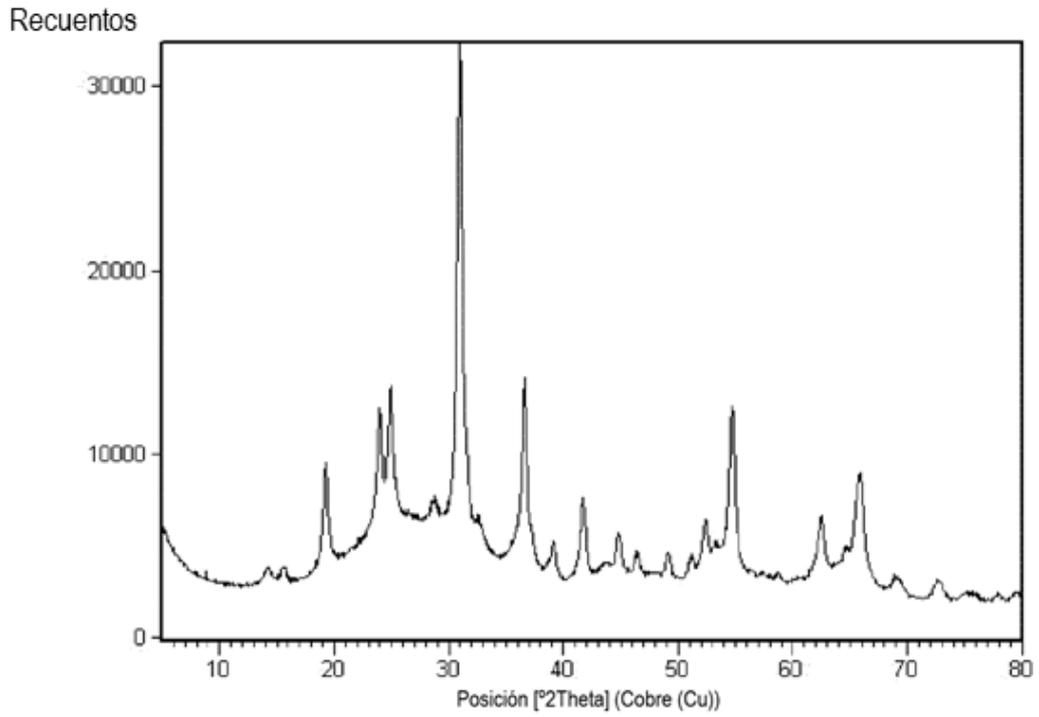


Fig. 1f

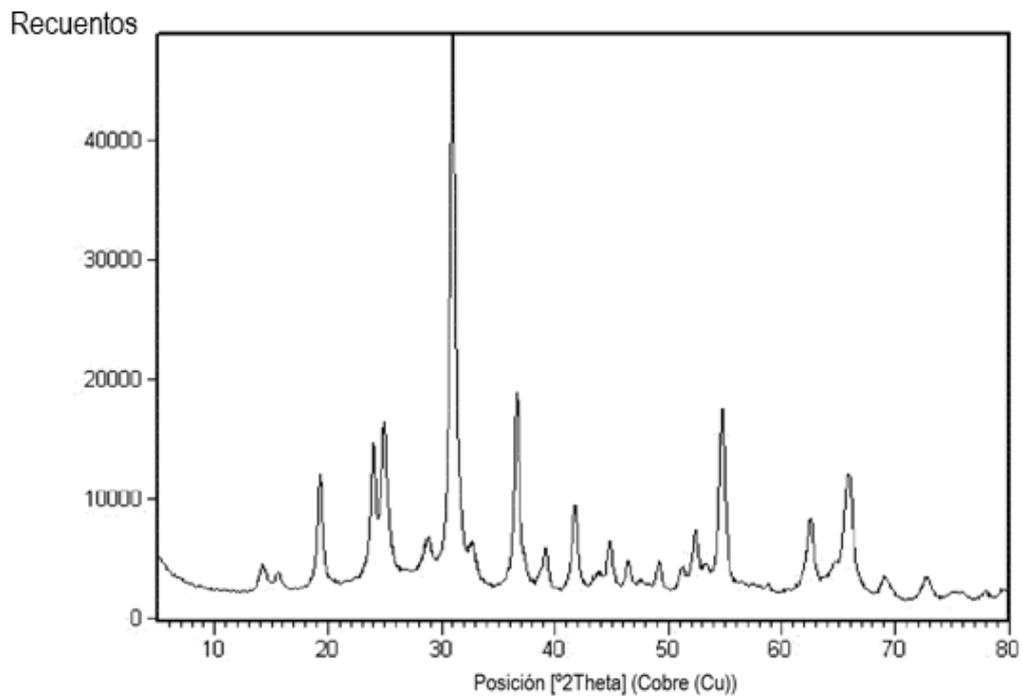


Fig. 1g

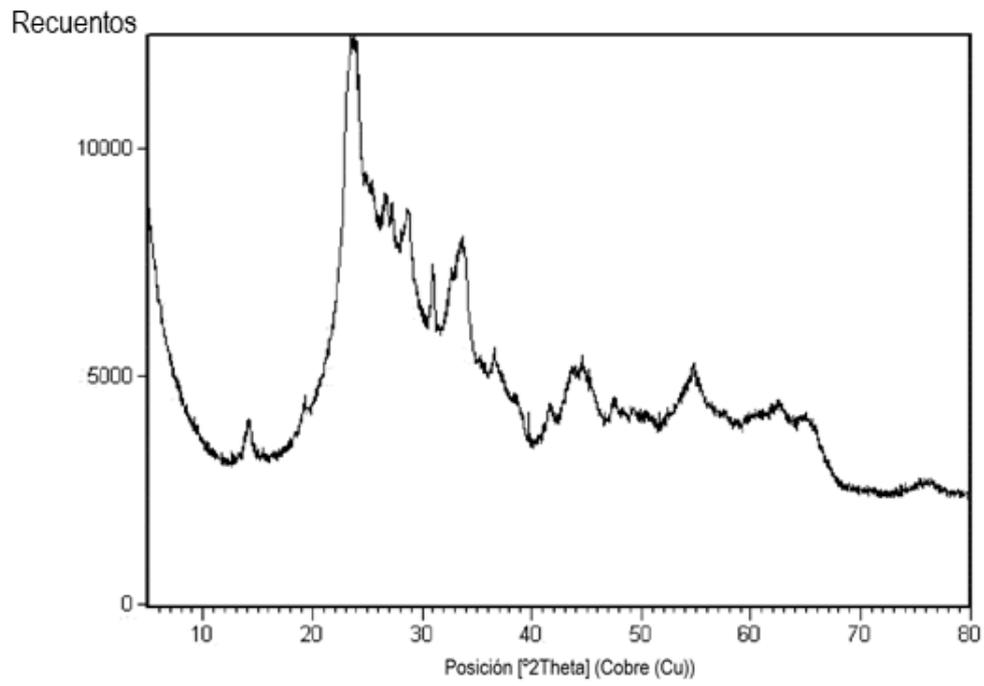


Fig. 2

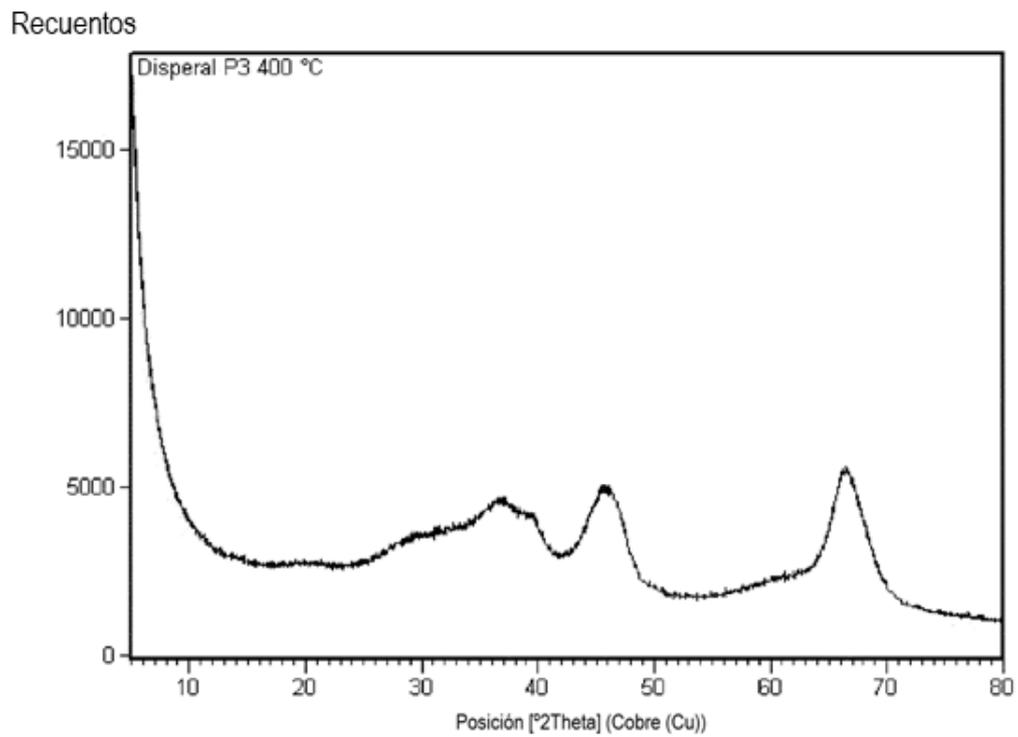


Fig. 3

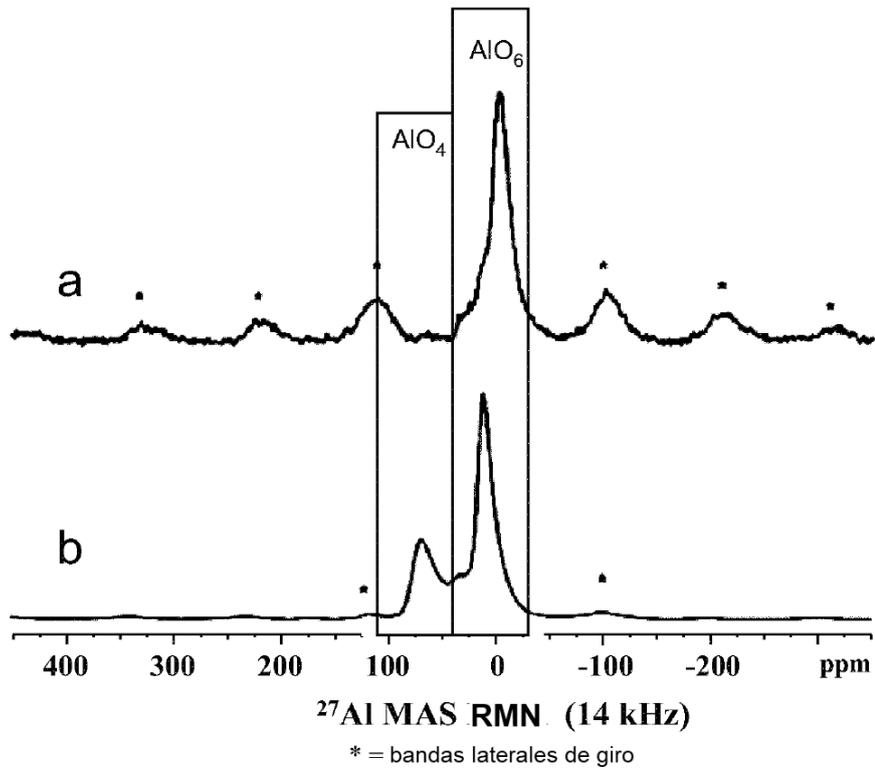


Fig. 4