

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 879 973**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.10.2006 E 16170117 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3078417**

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

30 Prioridad:

26.10.2005 EP 05110051
18.01.2006 US 760838 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

ES 2 879 973 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

Composición de catalizador a granel y proceso de preparación de la misma

- 5 La invención se refiere a una composición de catalizador a granel que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden uno más metales del Grupo VIII y dos o más metales del Grupo VIB de acuerdo con la reivindicación 1 y a un proceso de preparación de la composición de catalizador a granel y al uso del catalizador a granel que se ha sulfurado para el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo.
- 10 Por catalizador a granel se entiende un catalizador que comprende al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos metálicos (% en peso calculado basándose en los óxidos metálicos con relación al peso total del catalizador a granel) a diferencia de los catalizadores soportados, que tienen óxidos metálicos depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente inferiores al 60 % en peso. El catalizador a granel normalmente está en forma de partículas conformadas, por ejemplo, producidas mediante la extrusión de una composición que comprende las
- 15 partículas de óxidos metálicos y del 0 al 40 % en peso de material adicional, en particular, de un material aglutinante. En general, los catalizadores a granel tienen una actividad muy alta en el hidroprocesamiento.

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

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

30 los compuestos metálicos se mantiene al menos parcialmente en estado sólido y el otro compuesto se encuentra en estado de soluto se conoce como proceso de soluto-sólido. El proceso en donde los compuestos metálicos del Grupo VIB y del Grupo VIII se mantienen, al menos parcialmente, en estado sólido se conoce como proceso de sólido-sólido.

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

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

50 cuando se cambia de una composición de catalizador a granel a otra, se producen más residuos en comparación con un solo ciclo de producción, lo que conlleva una mayor carga ambiental y a la pérdida de metales preciosos.

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

De acuerdo con la invención, se proporciona una composición de catalizador a granel que comprende partículas de óxidos metálicos que comprenden dos o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, composición de catalizador a granel que comprende unas primeras partículas de óxidos metálicos que comprenden uno o más primeros metales del Grupo VIII y uno o más primeros metales del Grupo VIB y unas segundas partículas de óxidos metálicos preparadas por separado que comprenden uno o más segundos metales del Grupo VIII y uno o más

65

segundos metales del Grupo VIB, en donde la composición de los metales del Grupo VIB y el Grupo VIII en las primeras y segundas partículas de óxidos metálicos son diferentes y en donde las primeras partículas de óxidos metálicos comprenden molibdeno como principal metal del Grupo VIB y las segundas partículas de óxidos metálicos comprenden tungsteno como principal metal del Grupo VIB;

5 en donde las primeras y segundas partículas a granel de óxido se conforman por separado mediante extrusión, formación de bolas, granulación, aglomeración, molienda o secado por pulverización para formar unas primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas separadas, que se combinan para formar la composición de catalizador a granel; en donde el primer y el segundo catalizadores a granel conformados se combinan mediante la mezcla de las partículas en una mezcla homogénea o en al menos dos capas consecutivas, en donde las capas tienen
10 una cantidad relativa diferente del primer y el segundo catalizadores a granel conformados, o en una capa que tiene, en una dirección perpendicular a la capa, un gradiente de composición a lo largo del que cambia gradualmente la cantidad relativa del primer y el segundo catalizadores a granel conformados.

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

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

25 Este hallazgo permite un proceso de preparación de la composición de catalizador a granel que es mucho menos complejo desde el punto de vista químico y que tiene una flexibilidad óptima en el cambio a diferentes composiciones de catalizador a granel. Las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos se producen en ciclos de producción convencionales más largos optimizados individualmente, lo que permite una alta calidad optimizada de las partículas de óxidos metálicos de catalizador a granel obtenidas y una alta capacidad de producción optimizada sin la necesidad de crear un tiempo de inactividad frecuente ni residuos adicional al cambiar a una composición diferente de la composición de catalizador a granel.
30

Una ventaja adicional de dicha realización es que es posible dar al primer y al segundo catalizador a granel conformado diferentes propiedades físicas, de modo que se puedan separar entre sí basándose en dichas diferentes propiedades físicas. Las diferentes propiedades físicas pueden ser, por ejemplo, diferente forma, tamaño, densidad, etc. y la separación física se puede realizar usando esa diferencia, por ejemplo, mediante tamizado. La composición de catalizador a granel tiene, además, la ventaja característica de que los metales del Grupo VIB se pueden recuperar más fácilmente en el reciclaje. Resulta muy difícil recuperar los metales del Grupo VIB del catalizador agotado, e incluso más difícil separar un metal del Grupo VIB del otro. En la composición de catalizador a granel, un metal del Grupo VIB se puede separar del otro mediante la separación de las partículas del catalizador a granel conformadas que comprenden los metales.
35
40

En la composición de catalizador a granel y en el proceso de preparación de la misma de acuerdo con la invención, las primeras y las segundas partículas a granel de óxidos del catalizador a granel se conforman por separado para formar un primer y un segundo catalizador a granel conformado independiente, que, a continuación, se combinan para formar una composición de catalizador a granel, preferentemente un composición de mezcla de partículas de catalizador a granel conformadas. Los detalles del proceso de conformación se describen a continuación. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la invención comprende primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas que tienen una composición diferente, combinadas en cantidades relativas para la obtención de la composición trimetálica global deseada. Las primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas se combinan en cantidades relativas en función de la aplicación prevista del catalizador, preferentemente la proporción molar del molibdeno con respecto al tungsteno en la composición de catalizador a granel es de entre 1:9 y 9:1.
45
50

55 La composición de metales del Grupo VIB y del Grupo VIII en las primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas debe ser diferente. Preferentemente, los metales del Grupo VIB y/o del Grupo VIII en las primeras partículas de catalizador a granel conformadas son diferentes de los metales del Grupo VIB y/o del Grupo VIII en las segundas partículas de catalizador a granel conformadas. Se prefiere que los metales del Grupo VIB en las primeras partículas del catalizador a granel conformadas sean diferentes de los metales del Grupo VIB en las segundas partículas del catalizador a granel conformadas.
60

El catalizador a granel comprende preferentemente solo un metal del Grupo VIII, preferentemente los metales no nobles cobalto, níquel o hierro, pero puede comprender opcionalmente un metal del Grupo VIII adicional. Se prefiere, además, que el uno o más metales del Grupo VIII de las primeras partículas de óxidos metálicos sean los mismos que los de las segundas partículas de óxidos metálicos.
65

De acuerdo con la invención, las primeras partículas de óxidos metálicos comprenden molibdeno como principal metal del Grupo VIB y las segundas partículas de óxidos metálicos comprenden tungsteno como principal metal del Grupo VIB. Lo que más se prefiere es que el metal del Grupo VIII tanto en las primeras como en las segundas partículas de óxidos metálicos sea el mismo, preferentemente níquel o cobalto, y el metal del Grupo VIB en el primer catalizador a granel de óxido sea sustancialmente solo molibdeno y en el segundo catalizador a granel de óxido sea sustancialmente solo tungsteno. Un catalizador a granel bimetálico se puede distinguir de un catalizador trimetálico en que este comprende menos del 10 % en moles (con respecto a la cantidad total de los metales del Grupo VIB), pero preferentemente tiene sustancialmente solo un metal del Grupo VIB. La expresión "sustancialmente solo" implica que el catalizador lo más preferentemente no tiene ningún otro, pero puede tener una cantidad insustancial de otro metal del Grupo VIB o del Grupo VIII, preferentemente menos del 5, más preferentemente menos del 3 y lo más preferentemente menos del 1 % en moles (con respecto al total de los metales del Grupo VIB o el Grupo VIII). Lo más preferentemente, las primeras y/o las segundas partículas de óxidos metálicos son sustancialmente partículas de óxidos de NiMo y/o NiW bimetálicas, respectivamente. En una realización alternativa, las primeras partículas de óxidos metálicos comprenden 2 o más metales del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII y en donde las segundas partículas de óxido comprenden sustancialmente solo un metal del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII, preferentemente unas de las partículas de óxidos metálicos son sustancialmente partículas de NiMoW trimetálicas y las otras partículas de óxidos metálicos son sustancialmente partículas de óxidos metálicos de NiW y/o NiMo bimetálicas.

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

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

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

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

en donde el primer y el segundo catalizadores a granel conformados se combinan mediante la mezcla de las partículas en una mezcla homogénea o en al menos dos capas consecutivas, en donde las capas tienen una cantidad relativa diferente del primer y el segundo catalizadores a granel conformados, o en una capa que tiene, en una dirección perpendicular a la capa, un gradiente de composición a lo largo del que cambia gradualmente la cantidad relativa del primer y el segundo catalizadores a granel conformados.

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

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

- i) componer las partículas de óxidos metálicos con del 0 al 40 % en peso de uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores convencionales de hidropcesamiento, promotores ácidos, o mezclas de los mismos, antes, durante o después de la combinación y/o la reacción de los compuestos metálicos

- ii) secar por pulverización, secar (ultrarrápido), moler, amasar, mezclar en suspensión, mezclar en seco o en húmedo, o combinaciones de los mismos
- iii) secar y/o tratar térmicamente, y
- iv) someter a sulfuración.

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

10 Aunque un tratamiento térmico no es esencial, sí lo es que la temperatura durante el tratamiento térmico de la composición de catalizador a granel, en particular, de las partículas de óxidos metálicos de la composición de catalizador a granel, sea inferior a una temperatura a la que se produce la transición a una estructura inactiva. Esto se aplica a todas y cada una de las etapas de tratamiento térmico del proceso de producción del catalizador a granel. El experto puede determinar la temperatura máxima del tratamiento térmico para una composición de catalizador dada. Esto también se aplica, en particular, a un tratamiento térmico de partículas de catalizador a granel conformadas tras la composición y la conformación. Preferentemente, el catalizador a granel se trata con calor por debajo de 450 °C, más preferentemente por debajo de 400 °C, aún más preferentemente por debajo de 375 °C y lo más preferentemente por debajo de 350 °C. Las partículas de catalizador a granel conformadas comprenden al menos el 60 % en peso de partículas de óxidos metálicos (% en peso calculado basándose en los óxidos metálicos con relación al peso total del catalizador a granel) a diferencia de los catalizadores soportados, que tienen óxidos metálicos depositados sobre un material de soporte en cantidades significativamente inferiores al 60 % en peso. En vistas de obtener una elevada actividad catalítica, se prefiere que el catalizador a granel de acuerdo con la invención comprenda al menos el 70 % en peso, más preferentemente al menos el 75 % en peso, incluso más preferentemente al menos el 80 % en peso y lo más preferentemente al menos el 85 % en peso de partículas de óxidos metálicos. Del 0 al 40 % en peso restante puede ser uno o más materiales seleccionados del grupo de materiales aglutinantes, catalizadores de hidropcesamiento convencionales, promotores ácidos y componentes de craqueo. En el catalizador a granel conformado, se prefiere componer las partículas de óxidos metálicos con material aglutinante para mejorar la resistencia al aplastamiento lateral de las partículas conformadas.

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

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

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

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

en la hidrodesnitrogenación.

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

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

15 **Experimento comparativo 1 (C1: NiMoW R3)**

Se suspendieron 115,2 g de MoO_3 (0,8 mol de Mo, de Aldrich) y 200 g de ácido túngstico H_2WO_4 (0,8 mol de W, de Aldrich) en 6.400 ml de agua (suspensión A) y se calentaron hasta 90 °C. Se suspendieron 282,4 g de hidroxicarbonato de níquel $2\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (2,4 mol de Ni, de Aldrich) en 1.600 ml de agua y se calentaron hasta 90 °C (suspensión B). El hidroxicarbonato de níquel usado en este y en los otros ejemplos tenía un área superficial B. E. T. de 239 m^2/g . Se añadió la suspensión B a la suspensión A en 10 minutos y se mantuvo la mezcla resultante a 90 °C durante un período de 16 horas (durante la noche) con agitación continua. Transcurrido este tiempo, se filtró la suspensión. El rendimiento fue superior al 98 % (basado en el peso calculado de todos los componentes metálicos que se habían convertido en sus óxidos). Se mezcló en húmedo la torta de filtración obtenida con el 2,5 % en peso de un aglutinante (basado en el peso total de la composición de catalizador). Se ajustó el contenido en agua de la mezcla para obtener una mezcla que pudiera extruirse y, posteriormente, se extruyó la mezcla. Se secó el sólido resultante a 120 °C durante 16 horas (durante la noche) y se calcinó a 300 °C durante 1 hora.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Se mezcló el catalizador conformado de Ni-W preparado en C3 con el catalizador conformado de Ni-Mo preparado en C4 para preparar una composición de mezcla de partículas de catalizador a granel conformadas. Se ajustó la cantidad de los respectivos catalizadores para obtener la proporción molar del Ni con respecto al Mo con respecto al W de 1,5 con respecto a 0,5 con respecto a 0,5 en la mezcla final de partículas (cantidad correspondiente a 341,6 g (base seca)

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

Procedimiento de ensayo de diésel D1

Se ensayaron los catalizadores en un reactor tubular de flujo descendente. Cada tubo de reactor contenía 10 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC y se intercaló entre capas de partículas de SiC. Antes de ensayarlos, se sulfuraron previamente los catalizadores por medio del sulfurado previo en fase líquida usando la alimentación descrita en la tabla 1, a la que se le había añadido disulfuro de dimetilo hasta un contenido en azufre total del 3,7 % en peso. A continuación, se ensayaron los catalizadores previamente sulfurados en el hidrotratamiento de una materia prima de diésel que tenía las propiedades mostradas en la Tabla 1:

Tabla 1

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

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

Tabla 2

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

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

REIVINDICACIONES

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

- 5 i. primeras partículas de óxidos metálicos que comprenden uno o más primeros metales del Grupo VIII y uno o más primeros metales del Grupo VIB
 10 ii. segundas partículas de óxidos metálicos preparadas por separado que comprenden uno o más segundos metales del Grupo VIII y uno o más segundos metales del Grupo VIB, en donde la composición de los metales del Grupo VIB y del Grupo VIII en las primeras y las segundas partículas de óxidos metálicos son diferentes y en donde las primeras partículas de óxidos metálicos comprenden molibdeno como metal principal del Grupo VIB y las segundas partículas de óxidos metálicos comprenden tungsteno como metal principal del Grupo VIB;

15 en donde las primeras y segundas partículas a granel de óxido se conforman por separado mediante extrusión, formación de bolas, granulación, aglomeración, molienda o secado por pulverización para formar primeras y segundas partículas de catalizador a granel conformadas separadas, que se combinan para formar la composición de catalizador a granel; en donde el primer y el segundo catalizadores a granel conformados se combinan mediante la mezcla de las partículas en una mezcla homogénea o en al menos dos capas consecutivas, en donde las capas tienen una cantidad relativa diferente del primer y el segundo catalizadores a granel conformados, o en una capa que tiene, en una dirección perpendicular a la capa, un gradiente de composición a lo largo del que cambia gradualmente la cantidad relativa del primer y el segundo catalizadores a granel conformados.

25 2. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los metales del Grupo VIII en las primeras partículas de óxidos metálicos son los mismos que los metales del Grupo VIII en las segundas partículas de óxidos metálicos.

30 3. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 2, en donde el metal del Grupo VIII tanto en las primeras como en las segundas partículas de óxidos metálicos es el mismo, preferentemente níquel o cobalto, y el metal del Grupo VIB en el primer catalizador a granel de óxido es molibdeno y en el segundo catalizador a granel de óxido es tungsteno.

35 4. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 2, en donde las primeras partículas de óxidos metálicos comprenden 2 metales del Grupo VIB y uno o más metales del grupo VIII y en donde las segundas partículas de óxido comprenden solo un metal del Grupo VIB y uno o más metales del Grupo VIII.

40 5. La composición de catalizador a granel de acuerdo con la reivindicación 1 a 4, en donde las unas de entre las primeras o las partículas de catalizador a granel conformadas son partículas de catalizador a granel agotado, rechazado o regenerado y las otras de entre las primeras o las segundas partículas de catalizador a granel conformadas están recién preparadas.

6. Un proceso de preparación de un catalizador a granel de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, que proporciona las primeras y las segundas partículas a granel conformadas, en donde una o ambas de las primeras y segundas partículas a granel conformadas se han preparado por separado en un proceso que comprende

- 45 i) preparar una mezcla de reacción que comprende uno o más primeros compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIII, preferentemente Ni o Co, y uno o más segundos compuestos que comprenden uno o más metales del Grupo VIB, preferentemente molibdeno o tungsteno, en presencia de un líquido prótico,
 50 ii) hacer reaccionar los primeros y segundos compuestos para formar partículas a granel de óxidos metálicos,
 iii) conformar las partículas a granel de óxidos metálicos mediante extrusión, formación de bolas, granulación, aglomeración, molienda o secado por pulverización para formar partículas de catalizador a granel conformadas,

seguido de la combinación de las primeras y de las segundas partículas de catalizador a granel conformadas para formar la composición de catalizador a granel,

55 en donde el primer y el segundo catalizadores a granel conformados se combinan mediante la mezcla de las partículas en una mezcla homogénea o en al menos dos capas consecutivas, en donde las capas tienen una cantidad relativa diferente del primer y el segundo catalizadores a granel conformados, o en una capa que tiene, en una dirección perpendicular a la capa, un gradiente de composición a lo largo del que cambia gradualmente la cantidad relativa del primer y el segundo catalizadores a granel conformados.

60 7. Uso de la composición de catalizador a granel de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, que se ha sulfurado para el hidroprocesamiento de una materia prima de hidrocarburo.