

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 929 447**

51 Int. Cl.:

B01J 23/888 (2006.01)
B01J 23/88 (2006.01)
B01J 27/185 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01)
B01J 21/04 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
B01J 37/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2010** **PCT/EP2010/062282**
87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2011** **WO11023668**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010** **E 10744946 (4)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.10.2022** **EP 2470300**

54 Título: **Soluciones y catalizadores que comprenden un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII, fósforo y un aditivo**

30 Prioridad:

24.08.2009 US 236436

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2022

73 Titular/es:

ALBEMARLE EUROPE SPRL. (100.0%)
Parc Scientifique de LLN Rue du Bosquet 9
1348 Louvain-la-Neuve, BE

72 Inventor/es:

EIJSBOUTS-SPICKOVA, SONA y
JANSEN, MARCEL ADRIAAN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 929 447 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

Soluciones y catalizadores que comprenden un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII, fósforo y un aditivo

Campo técnico

Esta invención se refiere a soluciones concentradas que comprenden un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII y fósforo, y a un proceso para la preparación de dichas soluciones.

Antecedentes

Una diversidad de catalizadores para el hidrotratamiento, la hidrodesulfuración y/o la hidrodesnitrogenación son conocidos en la técnica anterior y/o están disponibles en el mercado. A este respecto, el documento EP 0601722 describe catalizadores para la hidrodesulfuración y la hidrodesnitrogenación de aceites de hidrocarburos. Los catalizadores se forman por impregnación de un soporte de alúmina; la solución de impregnación contiene al menos un elemento metálico del grupo VI, al menos un elemento metálico del grupo VIII, ácido fosfórico y un agente de aditivo. En las soluciones de impregnación del documento EP 0601722, los agentes de aditivos incluyen al menos un alcohol dihidroxílico o trihidroxílico que tiene de 2 a 10 átomos de carbono por molécula, y éteres de estos alcoholes; la cantidad de agente de aditivo es tal que la relación molar del agente de aditivo a los moles totales del elemento metálico del grupo VI y del elemento metálico del grupo VIII es del orden de 0,05:1 a 3:1. Sin embargo, durante la preparación de las soluciones según el documento EP 0601722 se observó que una solución que contenía polietilenglicol-200 con una relación de aditivo:metal de 0,22:1, una relación de fósforo al metal del grupo VI de 0,60:1 y una concentración de molibdeno de aproximadamente 450 g/L (expresada como MoO_3) contenía precipitados. Por el contrario, para una solución en la que el polietilenglicol-200 tenía una relación de aditivo:metal de 0,22:1, la relación de fósforo al metal del grupo VI era de 0,14:1 y la concentración de molibdeno era de aproximadamente 450 g/L (expresada como MoO_3), no se observó ningún precipitado.

Cuando se forman catalizadores para el hidrotratamiento, la hidrodesulfuración y/o la hidrodesnitrogenación mediante la impregnación de un soporte, la formación de precipitados en la solución de impregnación suele ser indeseable. Por lo tanto, la técnica se esfuerza continuamente por formar soluciones de impregnación sin precipitado a partir de las cuales se puedan fabricar catalizadores con mayor actividad para el hidrotratamiento, la hidrodesulfuración y/o la hidrodesnitrogenación.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona soluciones que comprenden un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII y fósforo, y dichas soluciones tienen concentraciones más altas de un aditivo concreto, y permiten formar soluciones libres de precipitado como se define en las reivindicaciones, que tienen concentraciones más altas de fósforo que las logradas anteriormente, al mismo tiempo que siguen teniendo las propiedades de una solución de impregnación (por ejemplo, la solución puede impregnar suficientemente el soporte, y los componentes del catalizador no se adhieren al recipiente de la solución de impregnación). Esta invención también proporciona procesos para formar dichas soluciones. Opcionalmente, la solución se calienta a una temperatura superior a 40 °C para formar una solución calentada. La solución calentada se enfría opcionalmente para formar una solución enfriada.

Otra realización de esta invención es una solución formada por el proceso que acaba de describirse.

Descripción más detallada de la invención

Tal y como se utiliza a lo largo de este documento, las expresiones "composición en solución" y "composición en solución de esta invención" se refieren a las soluciones que comprenden un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII, fósforo y el aditivo, tal y como se define en las reivindicaciones. El fósforo y el metal del grupo VI están en una relación atómica de al menos 0,33:1, y el metal del grupo VI y el metal del grupo VIII están generalmente en una relación atómica de al menos 1,5:1.

A lo largo de este documento, las expresiones "metal de hidrogenación" y "metales de hidrogenación" se refieren al metal o metales del grupo VI y al metal o metales del grupo VIII de forma colectiva. Tal como se utiliza en este documento, la expresión "metal del grupo VI" se refiere a los metales del grupo VIB.

Tal y como se utilizan en este documento, las expresiones "como trióxido de metal del grupo VI", "referido como trióxido de metal del grupo VI", "calculado como trióxido de metal del grupo VI" y las expresiones análogas para los metales del grupo VI como sus monóxidos y el fósforo como pentóxido de fósforo (P_2O_5) se refieren a la cantidad o la concentración de metal del grupo VI, metal del grupo VIII o fósforo, donde el valor numérico es para el óxido respectivo, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, se puede utilizar carbonato de níquel, pero la concentración de níquel en la solución se indica como el valor del óxido de níquel.

A lo largo de este documento, a menos que se indique lo contrario, la expresión "el aditivo" se refiere a a) tetraetilenglicol, b) polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400, c) una mezcla de tetraetilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular promedio en el

intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 o d) una mezcla de (1) tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 y (2) uno o más de monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol. Los polietilenglicoles suelen denominarse por medio de su peso molecular promedio; por ejemplo, el polietilenglicol 200 tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 200.

5 Los polietilenglicoles preferidos son los que tienen un peso molecular promedio entre aproximadamente 200 y aproximadamente 400; es más preferido el polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio de aproximadamente 200. Entre los aditivos preferidos se encuentran el polietilenglicol 200 y las mezclas de trietilenglicol con tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400.

10 Cuando el aditivo es una mezcla de (1) tetraetilenglicol y/o polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 y (2) uno o más de monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol, los glicoles componentes están generalmente en proporciones tales que una solución que no tenga un precipitado, ya sea inicialmente o después de calentar y/o enfriar. Otra consideración para las mezclas es que para los aditivos con puntos de ebullición más altos, se retiene más del aditivo durante las etapas de secado del catalizador y de sulfidación opcional y, por lo tanto, se prefieren las mezclas que contienen una proporción razonable de glicoles de mayor punto de ebullición. En general, se prefieren las mezclas de glicoles en las que la relación molar de tetraetilenglicol y/o polietilenglicol al monoetilenglicol, dietilenglicol y/o trietilenglicol es de 0,15:1 o más. Los ejemplos de relaciones convenientes para una mezcla de glicoles de dos componentes son 1:1 en peso y 1:1 en moles.

15 Los procesos de la invención para formar composiciones en solución de la invención comprenden reunir, en un medio acuoso, i) al menos un compuesto de fósforo; ii) al menos un compuesto de metal del grupo VI; iii) al menos un compuesto de metal del grupo VIII y iv) un aditivo que es a) tetraetilenglicol, b) polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400, c) una mezcla de tetraetilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 o d) una mezcla de (1) tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400 y (2) uno o más de monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol. El fósforo y el metal del grupo VI están en una relación atómica de al menos 0,33:1, y el metal del grupo VI y el metal del grupo VIII suelen estar en una relación atómica de al menos 1,5:1.

20 El metal del grupo VI es molibdeno, volframio y/o cromo; preferentemente molibdeno o volframio, más preferentemente molibdeno. El metal del grupo VIII es hierro, níquel y/o cobalto, preferentemente níquel y/o cobalto. Las mezclas de metales preferidas incluyen una combinación de níquel y/o cobalto y molibdeno y/o volframio. Cuando se quiere destacar la actividad de hidrosulfuración del catalizador, es ventajosa y preferible una combinación de cobalto y molibdeno. Cuando se quiere enfatizar la actividad de hidrosulfuración del catalizador, es ventajosa y preferible una combinación de níquel y molibdeno y/o volframio. Otra combinación preferida de metales de hidrogenación es níquel, cobalto y molibdeno.

25 El compuesto de metal del grupo VI puede ser un óxido, un oxoácido o una sal de amonio de un oxoanión o polioxoanión; estos compuestos de metal del grupo VI están formalmente en el estado de oxidación +6 cuando el metal es molibdeno o volframio. Los óxidos y los oxoácidos son los compuestos de metal del grupo VI preferidos. Los compuestos de metal del grupo VI adecuados en la práctica de esta invención incluyen el óxido de cromo(III), el cromato de amonio, el dicromato de amonio, el trióxido de molibdeno, el ácido mólbdico, el molibdato de amonio, el para-molibdato de amonio, el trióxido de volframio, el ácido volfrámico, el óxido de volframio de amonio, el hidrato de meta-volframato de amonio, el para-volframato de amonio y similares. Los compuestos de metal del grupo VI preferidos son el óxido de cromo(III), el trióxido de molibdeno, el ácido mólbdico, el para-volframato de amonio, el trióxido de volframio y el ácido túngstico. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos de metal del grupo VI.

30 El compuesto de metal del grupo VIII suele ser un óxido, un hidróxido o una sal. Los compuestos de metal del grupo VIII adecuados incluyen, entre otros, óxido de hierro, hidróxido de hierro, nitrato de hierro, carbonato de hierro, hidroxycarbonato de hierro, acetato de hierro, citrato de hierro, óxido de cobalto, hidróxido de cobalto, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, hidroxycarbonato de cobalto, acetato de cobalto, citrato de cobalto, óxido de níquel, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, carbonato de níquel, hidroxycarbonato de níquel, acetato de níquel y citrato de níquel. Los compuestos de metal del grupo VIII preferidos son el hidróxido de hierro, el carbonato de hierro, el hidroxycarbonato de hierro, el hidróxido de cobalto, el carbonato de cobalto, el hidroxycarbonato de cobalto, el hidróxido de níquel, el carbonato de níquel y el hidroxycarbonato de níquel. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos de metal del grupo VIII.

35 En la práctica de esta invención, el compuesto de fósforo es generalmente un compuesto de fósforo ácido soluble en agua, en concreto un ácido inorgánico oxigenado que contiene fósforo. Los ejemplos de compuestos de fósforo adecuados son el ácido metafosfórico, el ácido pirofosfórico, el ácido fosfórico, el ácido ortofosfórico, el ácido trifosfórico, el ácido tetrafosfórico y precursores de los ácidos de fósforo, como los bifosfatos de amonio. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos de fósforo. El compuesto de fósforo puede utilizarse en forma líquida o sólida. Un compuesto de fósforo preferido es el ácido ortofosfórico (H_3PO_4).

40 Generalmente, la concentración del aditivo es de 30 g/L a 700 g/L. Preferentemente, la concentración del aditivo está en el intervalo de 40 g/L a 680 g/L, y más preferentemente en el intervalo de 50 g/L a 650 g/L.

En estos procesos, se incluye opcionalmente un ácido orgánico. El ácido orgánico opcional tiene al menos un grupo ácido y al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo hidroxilo y un grupo ácido. Así, como mínimo, el ácido orgánico tiene un grupo ácido y un grupo hidroxilo, o dos grupos ácidos. Como se utiliza en el presente documento, la expresión "grupo ácido" significa el resto -COOH. El ácido orgánico tiene preferentemente al menos dos restos ácido carboxílico, y preferentemente tiene al menos aproximadamente tres átomos de carbono. A veces se prefiere que el ácido orgánico tenga al menos un grupo hidroxilo. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen el ácido cítrico, el ácido glucónico, el ácido láctico, el ácido málico, el ácido maleico, el ácido malónico, el ácido oxálico, el ácido tartárico y similares. El ácido cítrico es un ácido orgánico preferido. Se pueden utilizar mezclas de ácidos.

Cuando se forma una solución de la invención, el metal del grupo VI y el metal del grupo VIII suelen estar en una relación atómica de al menos 1,5:1, preferentemente en el intervalo de 1,5:1 a 6:1, más preferentemente en el intervalo de 2:1 a 5:1. La relación atómica del fósforo al metal del grupo VI es generalmente de al menos 0,33:1, preferentemente en el intervalo de 0,33:1 a 0,8:1, más preferentemente en el intervalo de 0,38:1 a 0,7:1, y aún más preferentemente de 0,45:1 a 0,7:1. Generalmente, la relación molar del ácido orgánico opcional, cuando está presente, a la cantidad molar total de los componentes metálicos del grupo VI y VIII presentes en la solución es de al menos 0,01:1, preferentemente en el intervalo de 0,01:1 a 0,6:1, más preferentemente en el intervalo de 0,1:1 a 0,4:1. En estas cantidades relativas, cuando se utiliza una mezcla de compuestos, se entiende que se utiliza la cantidad total de un tipo concreto de compuesto para calcular las relaciones.

La combinación de los componentes en el proceso puede realizarse en condiciones ambientales, es decir, a temperatura ambiente y presión ambiental. Pueden aplicarse temperaturas superiores a 95 °C y/o presiones elevadas (por ejemplo, preparación hidrotérmica), pero no es necesario. Cuando los componentes se combinan, se forma una solución primaria. Un método recomendado para preparar la solución primaria es mediante la preparación de una solución inicial a partir del compuesto de fósforo, el compuesto de metal del grupo VI, el compuesto de metal del grupo VIII, y después se combina el aditivo con la solución inicial para formar la solución primaria. Normalmente, la solución inicial se calienta para asegurar la disolución de los componentes.

Si la solución primaria no se somete a calentamiento o enfriamiento opcional, la solución primaria es la composición en solución. En las soluciones primarias, las concentraciones del metal del grupo VI (o el total de las mismas, si hay más de un metal del grupo VI en la composición) están en el intervalo de 1,35 mol/L a 5,9 mol/L, preferentemente en el intervalo de 1,9 mol/L a 4,2 mol/L. Para los procesos en los que se forman soluciones con concentraciones de metales del grupo VI y del grupo VIII en el extremo superior de este intervalo, cuando se incluye un ácido orgánico opcional, se recomienda que al menos una parte del ácido orgánico opcional se combine antes o simultáneamente con la adición del compuesto de metal del grupo VIII.

En la etapa de calentamiento opcional, la solución primaria se calienta a una temperatura superior a 40 °C para formar una solución calentada. Las temperaturas elevadas pueden aumentar la velocidad de disolución, y se ha observado que afectan a las propiedades de precipitación de las soluciones formadas por los procesos de esta invención. Más concretamente, se ha observado que al digerir (calentar) algunas de las soluciones primarias que tenían precipitado en ellas, éste se disolvía; en estas soluciones, el precipitado no volvía a formarse después de que la solución se enfriara hasta la temperatura ambiente. Dichas temperaturas elevadas para la digestión (calentamiento) suelen estar en el intervalo de 40 °C a 95 °C, preferentemente de 50 °C a 95 °C, y más preferentemente de 60 °C a 95 °C. Este efecto de la digestión fue más pronunciado en el caso de las soluciones elaboradas a partir de componentes en los que la relación molar del aditivo a los metales de hidrogenación era superior a 0,35:1, en las que dichas soluciones presentaban un precipitado antes de la digestión, pero no después de la digestión y el enfriamiento. La decisión de utilizar una menor cantidad de aditivo y digerir la solución o de utilizar una mayor cantidad de aditivo de forma que no sea necesaria la digestión es normalmente un equilibrio entre el coste de tiempo y energía para calentar y el coste material de utilizar mayores cantidades de aditivo.

La solución calentada se enfría opcionalmente para formar una solución enfriada. A menudo, las soluciones calentadas se someten a la etapa de enfriamiento. El enfriamiento se realiza normalmente a temperatura ambiente, normalmente entre 15 °C y 25 °C, a menudo entre 17 °C y 23 °C. Sin embargo, si la solución, después de la preparación, se va a emplear a una temperatura elevada (por ejemplo, de 40 °C a 50 °C), la solución solo necesita ser enfriada hasta la temperatura a la que se va a emplear, si esa temperatura es inferior a la temperatura a la que se calentó la solución durante la etapa de calentamiento.

Las composiciones de la invención, formadas en un proceso como el descrito anteriormente, son soluciones que comprenden un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII, fósforo y un aditivo que es a) tetraetilenglicol, b) polietilenglicol que tiene un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400, c) una mezcla de tetraetilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400, o d) una mezcla de (1) tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de aproximadamente 200 y aproximadamente 400 y (2) uno o más de monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol.

En las composiciones de la invención, la relación molar del aditivo a los moles totales de los metales del grupo VI y del grupo VIII es superior a 0,36 :1. El metal del grupo VI y el metal del grupo VIII están en una relación molar de al menos 1,5:1 en las composiciones de la invención. El fósforo y el metal del grupo VI están en una relación atómica de

al menos 0,33:1. Sin querer estar limitado por la teoría, se cree que una mezcla de especies está presente en las composiciones en solución de esta invención. En este momento, las especies en solución no están bien caracterizadas. A este respecto, para ejemplos de especies presentes en soluciones que contienen molibdeno y fósforo, véase J. Bergwerff, tesis doctoral, Universidad de Utrecht, Países Bajos, 2007, capítulo 2C.

- 5 Las composiciones en solución de esta invención generalmente incluyen agua, y pueden considerarse como soluciones acuosas, aunque en al menos algunos casos la cantidad de aditivos de glicol es mayor que la cantidad de agua.

En las soluciones que son composiciones de esta invención, el metal del grupo VI es molibdeno, volframio o cromo. Preferentemente, el metal del grupo VI es molibdeno o volframio, más preferentemente molibdeno. El metal del grupo VIII es hierro, níquel y/o cobalto, preferentemente níquel y/o cobalto. Las relaciones atómicas del fósforo al metal del grupo VI en la composición son al menos de 0,33:1, preferentemente de 0,33:1 a 0,8:1, más preferentemente de 0,38:1 a 0,7:1, y aún más preferentemente de 0,45:1 a 0,7:1. La relación atómica del metal del grupo VI al metal del grupo VIII es generalmente de al menos 1,5:1, preferentemente en el intervalo de 1,5:1 a 6:1, y más preferentemente de 2:1 a 5:1. La relación molar del aditivo a los metales de hidrogenación es de 0,36 1 a 0,6:1, y especialmente de 0,4:1 a aproximadamente 0,6:1.

20 Cuando se utilizan mezclas de reactivos para formar las composiciones en solución, como se mencionó anteriormente, una mezcla de especies estará presente en la solución. Por ejemplo, si se utiliza un compuesto de molibdeno y un compuesto de volframio, la solución del producto incluirá molibdeno y volframio. En otro ejemplo, si se utiliza un compuesto de cobalto y un compuesto de níquel, la solución del producto incluirá cobalto y níquel. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de reactivos, tales como compuestos de metal del grupo VI en los que los metales del grupo VI de los compuestos son diferentes y compuestos de metal del grupo VIII en los que los metales del grupo VIII de los compuestos son diferentes, para formar las composiciones en solución.

25 Aunque la concentración de las especies en las composiciones en solución de esta invención no es importante para las composiciones, a menudo es conveniente trabajar con concentraciones que sean prácticas para el uso posterior de la solución. Por ejemplo, estas soluciones pueden ser empleadas, tal y como se ha plasmado en esta invención, para formar un catalizador. Las concentraciones adecuadas del metal del grupo VI (o del total de los mismos, si hay más de un metal del grupo VI en la composición) en las composiciones en solución de la invención (con los aditivos presentes) suelen estar en el intervalo de 1,35 mol/L a 5,9 mol/L, preferentemente en el intervalo de 1,9 mol/L a 4,2 mol/L.

30 Las concentraciones de solución preferidas proporcionan catalizadores en los que el metal del grupo VI está presente en una cantidad del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 15 al 36 % en peso, calculada como trióxido; el metal del grupo VIII está presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 8 % en peso, calculada como monóxido; y el fósforo está presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 2 al 9 % en peso.

35 A lo largo de este documento, el término "soporte" se refiere a un soporte que está en forma sólida o preformado. Dicho soporte permanece predominantemente en forma sólida cuando entra en contacto con un medio acuoso. El término no se refiere a las sales precursoras, como el aluminato de sodio, que se disuelven casi por completo en un medio acuoso. El soporte puede estar compuesto por óxidos convencionales, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice recubierta de alúmina, sílice recubierta de alúmina, óxido de magnesio, de circonio, de boro y de titanio, así como mezclas de estos óxidos. Entre los soportes adecuados también se encuentran las alúminas de transición, por ejemplo una eta, theta o gamma alúmina. Los soportes preferidos son sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice recubierta de alúmina o alúmina recubierta de sílice, especialmente alúmina o alúmina que contiene hasta un 20 % en peso de sílice, preferentemente hasta un 12 % en peso de sílice. Se prefiere especialmente un soporte que contenga una alúmina de transición, por ejemplo eta, theta o gamma alúmina, y es más preferible un soporte de gamma alúmina.

45 El soporte se emplea normalmente de manera convencional en forma de esferas o extruidos. En la bibliografía científica se han divulgado ejemplos de tipos adecuados de extruidos; véase, por ejemplo la patente de EE. UU. n.º 4.028.227. Son muy adecuadas las partículas cilíndricas (que pueden ser o no huecas), así como las partículas polilobuladas simétricas y asimétricas (2, 3 o 4 lóbulos). Las partículas de soporte conformadas se suelen calcinar a una temperatura comprendida entre 400 °C y 850 °C.

50 El volumen de poros del soporte (medido a través de la adsorción de N₂) estará generalmente en el intervalo de 0,25 a 1 mL/g. La superficie específica estará generalmente en el intervalo de 50 a 400 m²/g (medida con el método BET). Generalmente, el catalizador tendrá una mediana del diámetro de poro en el intervalo de 7 nm a 20 nm, preferentemente en el intervalo de 9 nm a 20 nm, como se determina por la adsorción de N₂. Preferentemente, al menos el 60 % del volumen total de poros estará en el intervalo de 2 nm de la mediana del diámetro de poro. Las cifras de la distribución del tamaño de poro y de la superficie específica indicadas anteriormente se han determinado tras la calcinación del soporte a 500 °C durante una hora.

Los métodos para impregnar el soporte son conocidos por los expertos en la materia. Los métodos preferidos incluyen la coimpregnación. En los procesos de esta invención para la formación de catalizadores, solo se necesita una etapa

de impregnación. En la etapa de impregnación, una vez que el soporte y la solución de impregnación se juntan, la mezcla suele homogeneizarse hasta que prácticamente toda la solución de impregnación se incorpora al catalizador. En esta técnica, que se conoce en la técnica como impregnación por volumen de poros o como impregnación por humedad incipiente, la solución de impregnación será captada prácticamente en su totalidad por los poros del catalizador, lo que permite un uso eficiente de los productos químicos, y evita el polvo en el producto.

Puede haber un gran número de variaciones en el método de impregnación. De este modo, es posible aplicar una pluralidad de etapas de impregnación, u las soluciones de impregnación que se utilizarán contendrán uno o más de los precursores de los componentes que se van a depositar, o una parte de ellos. En lugar de las técnicas de impregnación, se pueden utilizar métodos de inmersión, de pulverización, etc. Cuando se realizan múltiples etapas de impregnación, inmersión, etc., se puede realizar un secado y/o calcinación entre las etapas de impregnación. Sin embargo, se prefiere una sola etapa de impregnación porque es un proceso más rápido y sencillo, que permite una mayor tasa de producción, y es menos costoso. La impregnación simple también tiende a proporcionar catalizadores de mejor calidad.

La impregnación de un soporte con una composición en solución de la presente invención produce catalizadores en los que el metal del grupo VIII suele estar presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso, preferentemente del 3 al 8,5 % en peso, calculada como monóxido. En estos catalizadores, el fósforo suele estar presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso, más preferentemente del 2 al 9 % en peso, calculado como P_2O_5 . Cuando el metal del grupo VI en el catalizador es el molibdeno, normalmente estará presente en una cantidad del 35 % en peso o menos, preferentemente en una cantidad del 15 al 35 % en peso, calculada como trióxido de molibdeno.

Tras la etapa de impregnación, el soporte impregnado se seca normalmente para eliminar el disolvente (normalmente agua). La etapa de secado puede llevarse a cabo en aire, al vacío o en presencia de un gas inerte. En general, se recomienda una temperatura de secado inferior a 220 °C. El soporte impregnado (tras el secado opcional, si se lleva a cabo) se calcina opcionalmente a una temperatura en el intervalo de 220 °C a 650 °C, preferentemente de 350 °C a 600 °C.

El secado del soporte impregnado se realiza en condiciones tales que al menos una parte del aditivo permanece en el catalizador, es decir, el aditivo no se elimina completamente por evaporación o descomposición. Así pues, las condiciones de secado que deben aplicarse dependen de la temperatura a la que el aditivo hierve o se descompone; la descomposición puede incluir la combustión cuando el secado se realiza en presencia de oxígeno. En estos procesos de la invención, la etapa de secado debe llevarse a cabo en condiciones tales que al menos el 50 %, preferentemente al menos el 70 %, más preferentemente al menos el 90 % del aditivo que se incorporó al catalizador en la etapa de impregnación siga presente en el catalizador después de la etapa de secado. Se prefiere mantener la mayor cantidad posible de aditivo en el catalizador durante la etapa de secado; sin embargo, se entiende que no siempre se puede evitar la evaporación de parte del aditivo durante la etapa de secado. Puede ser necesaria una temperatura de secado inferior a 220 °C; a menudo, se recomienda y se prefiere una temperatura inferior a 120 °C. Se ha observado que se retiene más cantidad de aditivo como parte de la composición del catalizador durante la etapa de sulfidación cuando se utilizan aditivos con puntos de ebullición más altos. En el contexto de la presente memoria descriptiva, las expresiones "etapa de sulfuración" y "etapa de sulfidación" se refieren a cualquier etapa del proceso en la que se añade un compuesto que contiene azufre a la composición del catalizador y en la que al menos una parte de los componentes metálicos de hidrogenación presentes en el catalizador se convierte en la forma sulfídica, ya sea directamente o después de un tratamiento de activación con hidrógeno. Los procesos de sulfidación adecuados son conocidos en la técnica. La etapa de sulfidación puede tener lugar *ex situ* al reactor en el que el catalizador se va a utilizar en el hidrotratamiento de los suministros de hidrocarburos, *in situ*, o en una combinación *de ex situ e in situ* al reactor.

Los procesos de sulfidación *ex situ* tienen lugar fuera del reactor en el que se va a utilizar el catalizador para el hidrotratamiento del suministro de hidrocarburos. En dicho proceso, el catalizador se pone en contacto con un compuesto de azufre, por ejemplo, un polisulfuro orgánico o inorgánico o azufre elemental, fuera del reactor y, si es necesario, se seca. En una segunda etapa, el material se trata con hidrógeno gaseoso a temperatura elevada en el reactor, opcionalmente en presencia de un suministro, para activar el catalizador, es decir, para llevar el catalizador al estado sulfurado.

Los procesos de sulfidación *in situ* tienen lugar en el reactor en el que se va a utilizar el catalizador para el hidrotratamiento de los suministros de hidrocarburos. En este caso, el catalizador se pone en contacto en el reactor a temperatura elevada con una corriente de hidrógeno gaseoso mezclada con un agente sulfurante, como el sulfuro de hidrógeno o un compuesto que, en las condiciones imperantes, puede descomponerse en sulfuro de hidrógeno. También es posible utilizar una corriente de hidrógeno gaseoso combinada con un suministro de hidrocarburos que comprenda un compuesto de azufre que, en las condiciones imperantes, pueda descomponerse en sulfuro de hidrógeno. En este último caso, es posible sulfurar el catalizador poniéndolo en contacto con un suministro de hidrocarburos que contenga un agente sulfurante añadido, como dimetildisulfuro (suministro de hidrocarburos enriquecido), y también es posible utilizar un suministro de hidrocarburos que contenga azufre sin ningún agente sulfurante añadido, ya que los componentes de azufre presentes en el suministro se convertirán en sulfuro de hidrógeno en presencia del catalizador. También pueden aplicarse combinaciones de las distintas técnicas de sulfuración. Se puede preferir el uso de un suministro de hidrocarburos enriquecido.

Los siguientes ejemplos se presentan con fines ilustrativos y no pretenden imponer limitaciones al alcance de esta invención.

Ejemplo 1

- 5 En un matraz, se preparó una solución dispersando polvo de NiCO_3 (98,7 g; al 49 % en peso de Ni) en agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió H_3PO_4 (acuoso, al 85 %, 174,9 g) a la suspensión, seguido de MoO_3 (369,2 g). A continuación, la suspensión se calentó a 92 °C hasta que se convirtió en una solución transparente con un 41,9 % en peso de MoO_3 . Se trataba de la solución A, en la que la relación molar P:Mo era de 0,58:1.
- 10 Se llenaron once matraces de 15 mL cada uno con 8,8 g de solución A. Se añadió polietilenglicol-200 en cantidades variables a cada matraz; las cantidades se enumeran en la tabla 1 a continuación. Uno de los matraces no tenía polietilenglicol-200 añadido, y es un experimento comparativo. Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 9,27 mL. Cada matraz se agitó y se registró la cantidad de precipitado (altura del sólido en el matraz, en mm) al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día, tras lo cual se registró de nuevo la cantidad de precipitado. A continuación, se sacaron los matraces de la estufa y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se volvió a registrar la cantidad de precipitado en cada matraz. Los resultados se resumen en la tabla 1; los experimentos 1-6 son comparativos.
- 15

Tabla 1

Experimento	Cantidad de PEG-200 ¹	Relación molar aditivo:metales ²	Antes de calentar	A 60 °C	Enfriado hasta temperatura ambiente
1	0 g	0:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
2	0,395 g	0,06:1	Precipitado - 1 mm	No hay precipitado	Precipitado - 2,1 mm
3	0,79 g	0,12:1	Precipitado - 3 mm	No hay precipitado	Precipitado - 3,0 mm
4	1,185 g	0,18:1	Precipitado - 3 mm	No hay precipitado	Precipitado - 1,2 mm
5	1,58 g	0,24:1	Precipitado - 2 mm	No hay precipitado	Precipitado - 1,5 mm
6	1,975 g	0,3:1	Precipitado - 1 mm	No hay precipitado	Precipitado - 0,6 mm
7	2,37 g	0,36:1	Precipitado - 0,3 mm	No hay precipitado	No hay precipitado
8	2,765 g	0,42:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
9	3,16 g	0,48:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
10	3,555 g	0,54:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
11	3,95 g	0,6:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado

¹ Polietilenglicol-200.

² En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación.

Ejemplo 2

En un matraz, se preparó una solución dispersando el polvo de NiCO_3 (73,0 g; al 49 % en peso de Ni) en agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió H_3PO_4 (acuoso, al 85 %, 31,43 g) a la suspensión, seguido de MoO_3 (273,12 g). A continuación, la suspensión se calentó a 92 °C hasta que se convirtió en una solución transparente con un 46,4 % en peso de MoO_3 . Se trataba de la solución B, en la que la relación molar P:Mo era de 0,14:1. En todas los experimentos según la invención de este ejemplo, se agregó más H_3PO_4 como se describe en el presente documento.

Se llenaron ocho matraces de 30 mL (experimentos a a h) cada uno con diferentes cantidades de solución A o B (véase la tabla 2 a continuación). A algunos de los matraces se les añadió más H_3PO_4 (ac., al 85 % en peso); las cantidades se indican en la siguiente tabla 2. El H_3PO_4 adicional se mezcló en las soluciones respectivas. A continuación, se añadieron 0,22 mol de polietilenglicol-200/(mol Mo + Ni) a cada matraz (para la cantidad, véase la tabla 2). Después de mezclar el polietilenglicol-200 en la solución, se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 19,25 mL. Cada matraz se agitó de nuevo y se registró la presencia del precipitado al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día, tras lo cual se registró de nuevo la presencia de precipitado. Los resultados se resumen en la tabla 2; los experimentos a-d son comparativas.

Tabla 2

Experimento	Soluc.	Cantidad soluc.	Cantidad de PEG-200 ^{1,2}	H_3PO_4 adicional (al 85 %)	Relación molar P:Mo	Antes de calentar	A 60 °C
a	B	18,39 g	3,35 g	0,00 g ³	0,14:1	No hay precipitado	No hay precipitado
b	B	18,6 g	3,39 g	0,47 g	0,21:1	Precipitado	No hay precipitado
c	B	18,74 g	3,41 g	0,77 g	0,25:1	Precipitado	No hay precipitado
d	B	18,87 g	3,44 g	1,07 g	0,29:1	Precipitado	No hay precipitado
e	B	19,01 g	3,46 g	1,37 g	0,33:1	Precipitado	No hay precipitado
f	B	19,15 g	3,49 g	1,68 g	0,37:1	Precipitado	Precipitado
g	B	19,3 g	3,51 g	2,00 g	0,41:1	Precipitado	Precipitado
h	A	22 g	3,63 g	0,00 g ⁴	0,58:1	Precipitado	Precipitado
Polietilenglicol-200. ² La relación molar de aditivo:metales en todos los experimentos fue de 0,22:1; el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación. ³ Todo el H_3PO_4 es de la solución B. ⁴ Todo el H_3PO_4 es de la solución A.							

Ejemplo 3

Se repitieron los experimentos descritos en el ejemplo 2, pero con 0,44 mol de polietilenglicol-200/(mol de Mo + Ni). Estos experimentos (i a p) se resumen en la siguiente tabla 3; los experimentos i-l son comparativos.

Tabla 3

Experimento	Soluc.	Cantidad de soluc.	Cantidad de PEG-200 ^{1,2}	H ₃ PO ₄ adicional (al 85 %)	Relación molar P:Mo	Temperatura ambiente
i	B	18,39 g	6,7 g	0,00 g ³	0,14:1	No hay precipitado
j	B	18,6 g	6,78 g	0,47 g	0,21:1	No hay precipitado
k	B	18,74 g	6,82 g	0,77 g	0,25:1	No hay precipitado
l	B	18,87 g	6,88 g	1,07 g	0,29:1	No hay precipitado
m	B	19,01 g	6,92 g	1,37 g	0,33:1	No hay precipitado
n	B	19,15 g	6,98 g	1,68 g	0,37:1	No hay precipitado
o	B	19,3 g	7,02 g	2,00 g	0,41:1	No hay precipitado
p	A	22 g	7,26 g	0,00 g ⁴	0,58:1	Precipitado
¹ Polietilenglicol-200. ² La relación molar de aditivo:metales en todos los experimentos fue de 0,44:1; el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación. ³ Todo el H ₃ PO ₄ es de la solución B. ⁴ Todo el H ₃ PO ₄ es de la solución A.						

Los resultados de las tablas 2 y 3 demuestran que con 0,22 moles de polietilenglicol-200/(mol de Mo + Ni), la formación de precipitados comienza a una relación molar P:Mo de aproximadamente 0,21:1 a temperatura ambiente. A 60 °C, la formación de precipitados comienza a una relación molar P:Mo de aproximadamente 0,37:1. Con la cantidad duplicada de polietilenglicol-200 en el ejemplo 3, la formación de precipitados a temperatura ambiente comienza a una relación molar P:Mo de aproximadamente 0,58:1.

Ejemplo 4

En un matraz, se preparó una solución dispersando el polvo de NiCO₃ (40,26 g; al 48,8 % en peso de Ni) en agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió a la suspensión aproximadamente un 30% de H₃PO₄ (ac., al 85 %, cantidad total de 71,1 g), seguido del MoO₃ (al 100 % MoO₃; 150 g). A continuación, se calentó la suspensión a 92 °C durante aproximadamente 30 minutos, tras lo cual se añadió el H₃PO₄ restante. El calentamiento continuó hasta que se obtuvo una solución transparente que contenía 828 g de MoO₃/L (-5,75 moles de MoO₃/L). El volumen final de la solución era de aproximadamente 181 mL. Se trataba de la solución C, en la que la relación molar P:Mo era de 0,6:1.

Se llenaron seis matraces de 15 mL cada uno con 12,0 g de solución C. Se añadió polietilenglicol-300 en cantidades variables a cada matraz; las cantidades se enumeran en la tabla 4 a continuación. Uno de los matraces no tenía polietilenglicol-300 añadido, y es un experimento comparativo. Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 10 mL. Cada matraz se agitó y se comprobó la presencia de precipitado al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día y luego se comprobó de nuevo la presencia del precipitado. A continuación, se sacaron los matraces de la estufa y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se comprobó de nuevo la presencia de precipitados en los matraces. Los resultados se resumen en la tabla 4; los experimentos 1-5 son comparativos.

Tabla 4

Experimento	Cantidad de PEG-300 ¹	Relación molar aditivo:metales ²	Antes de calentar	A 60°C	Enfriado hasta temperatura ambiente
1	0 g	0:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
2	1,41 g	0,1:1	Precipitado	-	-
3	2,77 g	0,2:1	Precipitado	-	-
4	3,47 g	0,25:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
5	4,44 g	0,32:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
6	5,49 g ³	0,4:1	No hay precipitado	-	-
¹ Polietilenglicol-300. ² En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación. ³ El volumen final fue de 10,9 mL.					

Ejemplo 5

5 Se llenaron siete matraces de 15 mL cada uno con 12,0 g de solución C (preparada como se describe en el ejemplo 4). Se añadió polietilenglicol-400 en cantidades variables a cada matraz; las cantidades se indican en la tabla 5. Uno de los matraces no tenía polietilenglicol-400 añadido, y es un experimento comparativo. Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 10 mL. Cada matraz se agitó y se comprobó la presencia de precipitado al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día y luego se comprobó de nuevo la presencia del precipitado. A continuación, se sacaron los matraces de la estufa y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se comprobó de nuevo la presencia de precipitados en los matraces. Los resultados se resumen en la tabla 5; los experimentos 1-6 son comparativos.

Tabla 5

Experimento	Cantidad de PEG-400 ¹	Relación molar aditivo:metales ²	Antes de calentar	A 60°C	Enfriado hasta temperatura ambiente
1	0 g	0:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
2	1,84 g	0,1:1	Precipitado	-	-
3	2,75 g	0,15:1	Precipitado	-	-
4	3,67 g	0,20:1	Precipitado	-	-
5	4,45 g	0,24:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
6	5,49 g ³	0,30:1	Precipitado	-	-
7	8,30 g ⁴	0,45:1	Rastros de precipitado	-	-
¹ Polietilenglicol-400. ² En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación.					

Experimento	Cantidad de PEG-400 ¹	Relación molar aditivo:metales ²	Antes de calentar	A 60°C	Enfriado hasta temperatura ambiente
³ El volumen final fue de 10,9 mL. ⁴ El volumen final fue de 13,4 mL.					

Ejemplo 6

5 Se llenaron cinco matraces de 15 mL cada uno con 12,0 g de solución C (preparada como se describe en el ejemplo 4). Se añadió a cada matraz una mezcla 50:50 (basado en el peso) de polietilenglicol-300 y trietilenglicol (TEG) en cantidades variables; las cantidades se indican en la siguiente tabla 6. Uno de los matraces no tenía polietilenglicol-300 ni trietilenglicol (TEG) añadidos, y es un experimento comparativo. Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 10 mL. Cada matraz se agitó y se comprobó la presencia de precipitado al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día y luego se comprobó de nuevo la presencia del precipitado. A continuación, se sacaron los matraces de la estufa y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se comprobó de nuevo la presencia de precipitados en los matraces. Los resultados se resumen en la tabla 6; los experimentos 1-3 son comparativos.

Tabla 6

Experimento	Cantidad de PEG-300 ¹	Cantidad de TEG ²	Relación molar aditivo ³ :metales ⁴	Antes de calentar	A 60°C	Enfriado hasta temperatura ambiente
1	0 g	0 g	0:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
2	1,26 g	1,26 g	0,27:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
3	1,38 g	1,38 g	0,30:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
4	1,91 g	1,91 g	0,41:1	Precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
5	2,25 g	2,25 g	0,49:1	Precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
¹ Polietilenglicol-300. ² Trietilenglicol (TEG). ³ Moles de aditivo = mole de polietilenglicol-300 + mole de trietilenglicol (TEG). ⁴ En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación.						

Ejemplo 7

15 Se llenaron cinco matraces de 15 mL cada uno con 12,0 g de solución C (preparada como se describe en el ejemplo 4). Se añadió a cada matraz una mezcla 50:50 (basada en el peso) de polietilenglicol-400 y trietilenglicol (TEG) en cantidades variables; las cantidades se indican en la siguiente tabla 7. Uno de los matraces no tenía polietilenglicol-400 ni trietilenglicol (TEG) añadidos, y es un experimento comparativo. Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 10 mL. Cada matraz se agitó y se comprobó la presencia de precipitado al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día y luego se comprobó de nuevo la presencia del precipitado. A continuación, se sacaron los matraces de la estufa y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se comprobó de nuevo la presencia de precipitados en los matraces. Los resultados se resumen en la tabla 7; los experimentos 1-4 son comparativos.

Tabla 7

Experimento	Cantidad de PEG-400 ¹	Cantidad de TEG ²	Relación molar aditivo ³ :metales ⁴	Antes de calentar	A 60°C	Enfriado hasta temperatura ambiente
1	0 g	0 g	0:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
2	0,74 g	0,74 g	0,15:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
3	1,24 g	1,24 g	0,25:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
4	1,76 g	1,76 g	0,35:1	Precipitado	Precipitado	Precipitación.
5	2,24 g	2,24 g	0,45:1	Precipitado	Precipitación.	No hay precipitado
¹ Polietilenglicol-400. ² Trietilenglicol (TEG). ³ Moles de aditivo = mole de polietilenglicol-400 + mole de trietilenglicol (TEG). ⁴ En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación.						

Ejemplo 8 (comparativo)

- 5 Se llenaron cinco matraces de 15 mL cada uno con 12,0 g de solución C (preparada como se describe en el ejemplo 4). Se añadió polietilenglicol-600 en cantidades variables a cada matraz; las cantidades se enumeran en la tabla 8 a continuación. Uno de los matraces no tenía polietilenglicol-600 añadido, y es un experimento comparativo. Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 10 mL. Cada matraz se agitó y se comprobó la presencia de precipitado al cabo de un día. A continuación, los matraces se colocaron en una estufa a 60 °C durante un día y luego se comprobó de nuevo la presencia del precipitado. A continuación, se sacaron los matraces de la estufa y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se comprobó de nuevo la presencia de precipitados en los matraces. Los resultados se resumen en la tabla 8.

Tabla 8

Experimento	Cantidad de PEG-600 ¹	Relación molar aditivo:metales ²	Antes de calentar	A 60°C	Enfriado hasta temperatura ambiente
1	0 g	0:1	No hay precipitado	No hay precipitado	No hay precipitado
2	1,38 g	0,05:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
3	2,75 g	0,10:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
4	4,21 g	0,15:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
5	4,48 g	0,16:1	Precipitado	Precipitado	Precipitado
¹ Polietilenglicol-600. ² En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación.					

Ejemplo 9

- 15 En un matraz, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO₃ (al 49 % en peso de Ni en NiCO₃, 90,93 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió a la suspensión H₃PO₄

(ac., al 85 %, 39,12 g), seguido de aproximadamente el 40% del MoO_3 (cantidad total de MoO_3 : 340 g). A continuación, la suspensión se calentó a 92 °C hasta que la suspensión se volvió más agitable, y entonces se añadió el resto de MoO_3 paso a paso. Tras aproximadamente 30 minutos a 92 °C, se obtuvo una solución transparente. El volumen final de esta solución era de aproximadamente 400 mL. Las concentraciones de la solución resultante fueron 850 g de MoO_3/L (aproximadamente 5,90 mol de Mo/L), 142 g de NiO/L (aproximadamente 1,89 mol de Ni/L) y 60,2 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 0,85 mol de P/L). Se trataba de la solución D, en la que la relación molar $\text{P}:\text{Mo}$ era de 0,14:1. En todas los experimentos según la invención de este ejemplo, se añadió más H_3PO_4 como se describe en el presente documento; después de añadir el H_3PO_4 adicional, la relación molar de $\text{P}:\text{Mo}$ fue de 0,55:1 en todos los experimentos.

Se llenaron seis matraces de 15 mL cada uno con 3,04 mL de solución D. La composición de la solución se varió añadiendo agua, seguida de la adición de ácido cítrico (solución al 50 % en peso; 1,319 g/mL), seguida de la adición de H_3PO_4 (al 85 % en peso; 1,71 g/mL) y, por último, se añadió a la solución polietilenglicol-200 (PEG-200, 100 % en peso; 1,128 g/mL). Se añadió agua a cada matraz para obtener un volumen final de 7 mL. Las cantidades de H_3PO_4 , de polietilenglicol-200 y de ácido cítrico añadidas se indican en la tabla 9. Cada matraz se agitó y se comprobó la presencia de precipitado al cabo de un día; todos los matraces contenían precipitado. A continuación, los matraces se introdujeron en una estufa de 60 °C durante un día, se sacaron de la estufa y se dejaron enfriar hasta la temperatura ambiente. Al cabo de otro día, se comprobó de nuevo la presencia de precipitado en los matraces y se registró la cantidad de precipitado (altura del sólido en el matraz, en mm). Los resultados se resumen en la tabla 9; los experimentos 1-4 son comparativos.

Tabla 9

Experimento	Cantidad de H_3PO_4 ¹	Cantidad de PEG-200 ²	Relación molar aditivo:metales ³	Cantidad de ácido cítrico	Antes de calentar	Después de calentar y enfriar hasta la temp. ambiente
1	0,49 ml	0,56 ml	0,14:1	0	Precipitado	Precipitado - 8 mm
2	0,49 ml	0,56 ml	0,14:1	1,04 mL	Precipitado	Precipitado - 13 mm
3	0,49 ml	1,12 mL	0,28:1	0	Precipitado	Precipitado - 10 mm
4	0,49 ml	1,12 mL	0,28:1	1,04 mL	Precipitado	Precipitado - 13 mm
5	0,49 ml	2,24 mL	0,55:1	0	Precipitado	No hay precipitado
6	0,49 ml	2,24 mL	0,55:1	1,04 mL	Precipitado	No hay precipitado
¹ Además del presente de la solución D.						
² Polietilenglicol-200.						
³ En este caso, el término "metales" se refiere a los metales de hidrogenación.						

Los componentes a los que se hace referencia por su nombre químico o fórmula en cualquier parte de la memoria descriptiva o de las reivindicaciones del presente documento, ya sea en singular o en plural, se identifican tal y como existen antes de entrar en contacto con otra sustancia a la que se hace referencia por su nombre químico o tipo químico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, etc.). No importa qué cambios químicos, transformaciones y/o reacciones, si las hay, tengan lugar en la mezcla o solución resultante, ya que dichos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de reunir los componentes especificados en las condiciones previstas en esta divulgación. Así, los componentes se identifican como ingredientes que deben reunirse en relación con la realización de una actividad deseada o en la formación de una composición deseada.

La invención puede comprender, consistir o consistir fundamentalmente en los materiales y/o procedimientos indicados en el presente documento.

- 5 Tal y como se utiliza en este documento, el término "aproximadamente" que modifica la cantidad de un ingrediente en las composiciones de la invención o que se emplea en los métodos de la invención se refiere a la variación en la cantidad numérica que pueda producirse, por ejemplo, en los procedimientos típicos de medición y manipulación de líquidos utilizados para preparar concentrados o usar soluciones en el mundo real; por un error inadvertido en estos procedimientos; por diferencias en la fabricación, la fuente o la pureza de los ingredientes empleados para preparar las composiciones o llevar a cabo los métodos; y similares. El término "aproximadamente" también abarca las cantidades que difieren debido a las diferentes condiciones de equilibrio para una composición resultante de una mezcla inicial concreta. Modificadas o no por el término "aproximadamente", las reivindicaciones incluyen equivalentes a las cantidades.
- 10 Salvo que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una", si se usa y tal como se usa en el presente documento, no pretende limitar y no debe interpretarse como que limita la descripción o una reivindicación a un único elemento al que se refiere el artículo. Más bien, el artículo "un" o "una", si se usa y tal como se usa en el presente documento, pretende abarcar uno o más de estos elementos, a menos que el texto indique expresamente lo contrario.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un proceso para formar una solución sin precipitados, comprendiendo dicho proceso reunir, en un medio acuoso,
- i) al menos un compuesto de fósforo,
 - ii) al menos un compuesto de metal del grupo VI,
 - 5 iii) al menos un compuesto de metal del grupo VIII, y
 - iv) un aditivo que es
 - a) tetraetilenglicol,
 - b) polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400,
 - 10 c) una mezcla de tetraetilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400, o
 - d) una mezcla de (1) tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400 y (2) uno o más de monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol,
- 15 en el que la relación molar del aditivo a los moles totales del metal del grupo VI y del metal del grupo VIII está en el intervalo de 0,36:1 a 0,6:1, y en el que la relación atómica del fósforo al metal del grupo VI es de al menos 0,33:1,
- para formar una solución,

caracterizado porque

la solución tiene una concentración de metal del grupo VI de 1,35 mol/L a 5,9 mol/L.

- 20 2.- Un proceso según la reivindicación 1, que comprende además calentar dicha solución a una temperatura superior a 40 °C para formar una solución calentada.
- 3.- Un proceso según la reivindicación 2, que comprende además el enfriamiento de dicha solución calentada para formar una solución enfriada.
- 25 4.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicha relación atómica del fósforo al metal del grupo VI está en el intervalo de 0,33:1 a 0,8:1 y/o en el que dicho compuesto de metal del grupo VI y el compuesto de metal del grupo VIII están en una cantidad tal que el metal del grupo VI y el metal del grupo VIII están en una relación atómica de al menos 1,5:1.
- 5.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho compuesto de fósforo es un compuesto de fósforo ácido soluble en agua.
- 30 6.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que dicho compuesto de fósforo es ácido ortofosfórico.
- 7.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que dicho compuesto de metal del grupo VIII es un carbonato, hidróxido o hidroxicarbonato y/o en el que dicho compuesto de metal del grupo VI es un óxido o un oxoácido.
- 35 8.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que dicho aditivo es polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400, o una mezcla de trietilenglicol y tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400.
- 9.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación molar de (1) a (2) es de 0,15:1 o más.
- 40 10.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que se incluye un ácido orgánico, que tiene al menos un grupo ácido y al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo hidroxilo y un grupo ácido.
- 11.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho ácido orgánico es ácido cítrico.
- 12.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho metal del grupo VI es molibdeno y/o volframio y/o en el que dicho compuesto del grupo VIII es un compuesto de níquel o cobalto.
- 45 13.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la relación molar del aditivo a los moles totales del metal del grupo VI y del metal del grupo VIII está en el intervalo de 0,4:1 a 0,6:1.

- 14.- Un proceso según la reivindicación 1 que comprende además
- I) reunir un soporte y la solución para formar un soporte impregnado; y
 - II) secar el soporte impregnado para formar un catalizador.
- 15.- Un proceso según la reivindicación 14, que comprende además
- 5 III) calcinar el soporte impregnado.
- 16.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, que comprende además la sulfuración del catalizador formado.
- 17.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, en el que I) comprende una sola etapa de impregnación.
- 10 18.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, en el que dicho soporte es sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice recubierta de alúmina o alúmina recubierta de sílice.
- 19.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, en el que al menos un ácido orgánico, que tiene al menos un grupo ácido y al menos un grupo funcional seleccionado de un grupo hidroxilo y un grupo ácido, está presente en la solución de impregnación.
- 15 20.- Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15, en el que dicho ácido orgánico es ácido cítrico.
- 21.- Un proceso según la reivindicación 1, en el que la relación atómica del fósforo al metal del grupo VI está en el intervalo de 0,38:1 a 0,7:1.
- 22.- Una solución sin precipitados formada como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, comprendiendo dicha solución un metal del grupo VI, un metal del grupo VIII, fósforo y un aditivo que es
- 20 a) tetraetilenglicol,
- b) polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400,
- c) una mezcla de tetraetilenglicol y polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400, o
- 25 d) una mezcla de (1) tetraetilenglicol y/o polietilenglicol con un peso molecular promedio en el intervalo de 200 a 400 y (2) uno o más de monoetilenglicol, dietilenglicol y trietilenglicol,
- en el que la relación molar del aditivo a los moles totales del metal del grupo VI y del metal del grupo VIII está en el intervalo de 0,36:1 a 0,6:1, y en el que la relación atómica del fósforo al metal del grupo VI es de al menos 0,33:1,
- caracterizada porque**
- la solución tiene una concentración de metal del grupo VI de 1,35 mol/L a 5,9 mol/L.
- 30 23.- Una solución según la reivindicación 22, en la que dicha relación atómica del fósforo al metal del grupo VI está en el intervalo de 0,33:1 a 0,8:1 y/o en la que dicho compuesto de metal del grupo VI y el compuesto de metal del grupo VIII están en una cantidad tal que el metal del grupo VI y el metal del grupo VIII están en una relación atómica de 1,5:1 a 6:1.
- 24.- Una solución según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, en la que la relación molar de (1) a (2) es de 0,15:1 o más.
- 35 25.- Una solución según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, en la que dicho metal del grupo VI es molibdeno y/o volframio y/o en la que dicho metal del grupo VIII es níquel o cobalto.
- 26.- Una solución según la reivindicación 22, en la que la relación atómica del fósforo al metal del grupo VI está en el intervalo de 0,38:1 a 0,7:1.
- 40 27.- Una solución según la reivindicación 22, en la que la relación molar del aditivo al total de moles de metal del grupo VI y del grupo VIII está en el intervalo de 0,4:1 a 0,6:1.