

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 972 015**

51 Int. Cl.:

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

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2010** **E 20216628 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3821978**

54 Título: **Procedimiento para formación de un catalizador con soluciones concentradas que comprenden metal del grupo VI, metal del grupo VIII y fósforo**

30 Prioridad:

10.09.2009 US 241235 P
10.09.2009 US 24124209 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
10.06.2024

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 2 972 015 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

Procedimiento para formación de un catalizador con soluciones concentradas que comprenden metal del grupo VI, metal del grupo VIII y fósforo

Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a un procedimiento para formar catalizadores con soluciones concentradas que comprenden un metal del Grupo VI, un metal del Grupo VIII y fósforo.

La invención se expone en el pliego de reivindicaciones adjunto.

Antecedentes

- Una variedad de catalizadores para el hidrotratamiento, la hidrodesulfuración y/o la hidrodesnitrogenación son conocidos en la y/o están disponibles en el mercado. Algunos de estos catalizadores contienen molibdeno, níquel o cobalto y fósforo. Algunas soluciones de impregnación a partir de las cuales se fabrican dichos catalizadores tienen molibdeno presente en concentraciones de hasta aproximadamente 550 g/L (expresado como MoO_3), es decir, aproximadamente 3,8 mol/L. A este respecto, la Patente de los Estados Unidos Núm. 7.361.624 desvela catalizadores en los que la carga es tal que el metal del Grupo VI (como su trióxido) es del 10 al 30% en peso del catalizador. La Patente de los EE. UU. Núm. 5.164.354 sugiere que puede prepararse un catalizador con un 5 a 50 % en peso de metal del Grupo VI en el soporte; en el Ejemplo I del mismo, se requirieron dos etapas de impregnación para conseguir un 26,2 % en peso de molibdeno en el soporte. Las soluciones de impregnación que tienen de 45 a 80 gramos de trióxido de molibdeno, de 8 a 20 gramos de óxido de níquel, y de cero a 15 gramos de óxido de cobalto en 100 ml de solución se han informado en el documento CN 1172692. Dado que estos tipos de catalizadores suelen prepararse por impregnación del volumen de los poros, la cantidad de metales de hidrogenación en solución determina la cantidad de metales de hidrogenación en el soporte. Para aumentar la carga de metales de hidrogenación en el soporte, se suelen emplear múltiples etapas secuenciales de impregnación. Se desean soluciones de impregnación con mayores concentraciones de metales de hidrogenación, de modo que puedan prepararse catalizadores con mayores cargas en una sola etapa de impregnación. El documento CN 1 172 692 A desvela un procedimiento en el que 100 g de gamma-alúmina se impregnan con 130 ml de una solución que contiene 50 g de MoO (0,35 mol de Mo), 11,2 g de NiO (0,15 mol de Ni) y 4,5 g de fósforo (0,15 mol de P). La mezcla se envejece y se seca a temperaturas superiores a 105 °C. El documento EP 0 601 722 A desvela en el Ejemplo 1 la preparación de soluciones de impregnación que comprenden 0,84 mol/L Co, 0,64 mol/L P y 2,41 mol/L Mo. Se impregna 1 kg de gamma-alúmina con dicha solución y posteriormente se seca a 100 °C y se calcina a 500 °C. El documento WO 01/02092 A desvela en los ejemplos la preparación de un catalizador por impregnación de alfa-alúmina con una solución de impregnación. A continuación, el soporte impregnado se seca y se calcina. El catalizador contenía 22 % en peso de molibdeno, calculado como trióxido, 3 % en peso de cobalto, calculado como óxido y 4 % en peso de fósforo, calculado como P_2O_5 . El documento CA 2.302.969 A desvela la impregnación de un soporte de gamma-alúmina hasta la saturación del volumen de poros con una solución de impregnación que comprende molibdeno, níquel, ácido fosfórico y dietilenglicol; el soporte impregnado se seca posteriormente a 140 °C. El catalizador final contenía un 20 % en peso de molibdeno, calculado como trióxido, un 5 % en peso de níquel, calculado como óxido, y un 5 % en peso de fósforo, calculado como P_2O_5 . Todos los porcentajes en peso se calculan sobre la base catalizadora seca sin incluir el aditivo. Ninguno de estos documentos de la técnica anterior desvela un procedimiento que implique el uso de soluciones de impregnación con una concentración de Mo en el intervalo de 6,9 a 9,7 mol/L.

Sumario de la invención

- La presente invención proporciona un procedimiento para fabricar catalizadores fabricados a partir de soluciones concentradas que comprenden metal del Grupo VI, metal del Grupo VIII y fósforo, tal como se define en las reivindicaciones, cuyas soluciones tienen concentraciones más altas de al menos el metal del Grupo VI que las conseguidas anteriormente, al 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).

Descripción más detallada de la invención

- A lo largo de la presente memoria, 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, es decir, hierro, níquel, y/o cobalto. Tal como se utiliza en la presente memoria, la expresión "metal del Grupo VI" se refiere a los metales molibdeno, volframio, y/o cromo.

- Los compuestos de metal del Grupo VI incluyen, pero sin limitación, óxidos, oxoácidos, y sales 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 mólibdico, 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 molíbdico, 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.

- 5 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, hidroxicarbonato de hierro, acetato de hierro, citrato de hierro, óxido de cobalto, hidróxido de cobalto, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, hidroxicarbonato de cobalto, acetato de cobalto, citrato de cobalto, óxido de níquel, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, carbonato de níquel, hidroxicarbonato de níquel, acetato de níquel y citrato de níquel. Los
- 10 compuestos de metal del grupo VIII preferidos son el hidróxido de hierro, el carbonato de hierro, el hidroxicarbonato de hierro, el hidróxido de cobalto, el carbonato de cobalto, el hidroxicarbonato de cobalto, el hidróxido de níquel, el carbonato de níquel y el hidroxicarbonato de níquel. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos de metal del grupo VIII.

- 15 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).

- 20 Las composiciones en solución de los procedimientos de la invención, son soluciones que tienen una concentración de fósforo en el intervalo de 0,40 a 1,7 mol/l y una proporción molar P:Grupo VI de 1:6 a 1:12 y una concentración de metal del Grupo VI en el intervalo de 6,9 mol/L a 9,7 mol/L; o las que tienen una concentración de metal del Grupo VI en el intervalo de 6,9 mol/l a 9,7 mol/l, una concentración de fósforo en el intervalo de 1,1 y 3,3 mol/l y una proporción molar P:Grupo VI en el intervalo de 1:3 y 1:6; o los que tienen una concentración de metal del Grupo VI en el intervalo
- 25 de 6,9 mol/l y 9,7 mol/l, una concentración de fósforo en el intervalo de 2,2 y 6 mol/l y una proporción molar P:Grupo VI en el intervalo de 1:1 y 1:3. En algunas realizaciones, las composiciones en solución pueden describirse además como que tienen una concentración de metal del Grupo VIII en el intervalo de 1,12 mol/L a 4,85 mol/L; preferentemente, las concentraciones de compuestos metálicos del Grupo VIII están en el intervalo de 1,18 mol/L a 4,85 mol/L; son aún más preferentes las concentraciones en el intervalo de 1,38 mol/L a 4,85 mol/L.

- 30 El pH puede afectar a la solubilidad del al menos un compuesto metálico del Grupo VI y/o del al menos un compuesto metálico del Grupo VIII. Así, un experto en la materia puede desear ajustar el pH del medio acuoso antes o después de la adición de al menos un compuesto metálico del Grupo VI y/o al menos un compuesto metálico del Grupo VIII y/o al menos un compuesto de fósforo, y/o ajustar el pH de la composición de la solución para facilitar la disolución o solubilización de al menos un compuesto metálico del Grupo VI y/o al menos un compuesto metálico del Grupo VIII.
- 35 Aquellos con experiencia en la técnica entenderían y sabrían cómo y cuándo ajustar dicho pH. Por ejemplo, el pH puede ajustarse mediante la adición de uno o más componentes opcionales, descritos a continuación, o mediante el uso de ácidos o bases inorgánicos. Si se lleva a cabo dicho ajuste del pH, se prefiere utilizar los componentes opcionales descritos en la presente memoria para dichos ajustes del pH.

- 40 Los inventores del presente han descubierto que cuando el compuesto metálico del Grupo VIII utilizado es un compuesto metálico de Co o un compuesto metálico de Co y otro compuesto metálico del Grupo VIII, preferentemente el otro compuesto metálico del Grupo VIII es un compuesto metálico de Ni, es preferente aumentar la cantidad de ácido orgánico opcional utilizado, y/o ajustar las cantidades del al menos un compuesto de fósforo, preferentemente compuestos basados en ácido fosfórico, y/o incluir cantidades adicionales del al menos un ácido inorgánico, preferentemente ácido nítrico, para ayudar a disolver los metales en solución.

- 45 En algunas realizaciones, las composiciones en solución pueden describirse además como que tienen una proporción molar preferente del metal del Grupo VI al metal del Grupo VIII en el intervalo de 2:1 a 5:1. Los inventores de la presente han descubierto que cuando la proporción molar GrupoVI:GrupoVIII se encuentra dentro del extremo superior de este intervalo, es preferente aumentar la cantidad de ácido orgánico opcional utilizado, y/o ajustar las cantidades del al menos un compuesto de fósforo, preferentemente compuestos basados en ácido fosfórico, y/o incluir cantidades
- 50 adicionales del al menos un ácido inorgánico, preferentemente ácido nítrico, para ayudar a disolver los metales en la solución.

- Sin embargo, debe tenerse en cuenta que cuando se aumenta la cantidad del ácido orgánico opcional, y/o se incluyen cantidades adicionales del al menos un compuesto de fósforo, preferentemente compuestos basados en ácido fosfórico, la viscosidad de la composición en solución típicamente aumenta. El aumento de la viscosidad, así como la
- 55 viscosidad, variará en función de los compuestos presentes en la solución.

Para el compuesto de fósforo, preferentemente está presente en una concentración en el intervalo de 0,40 a 1,7 mol/L, más preferentemente de 0,46 a 1,7 mol/L, y aún más preferentemente de 0,58 a 1,7 mol/L, en algunas realizaciones en el intervalo de 1,1 a 3,3 mol/L, más preferentemente de 1,15 a 3,24 mol/L, y en algunas realizaciones en el intervalo de 2,2 a 6 mol/L, más preferentemente de 2,2 a 4,5 mol/L. En algunas realizaciones, las proporciones molares

preferentes de fósforo a metal del Grupo VI son de 1:6 a 1:12, en algunas realizaciones de 1:3 a 1:6, en algunas realizaciones de 1:1 a 1:3, y en algunas realizaciones de 1:1 a 1:12. En estas cantidades, cuando se utiliza una mezcla de compuestos, se entiende que se utiliza la cantidad total de un tipo particular de compuesto para calcular las concentraciones y proporciones. Por ejemplo, si se utiliza un compuesto de molibdeno y un compuesto de wolframio, la cantidad del metal del Grupo VI se refiere a la cantidad total de molibdeno y wolframio.

Los componentes opcionales que pueden incluirse en las presentes invenciones incluyen un aditivo orgánico no ácido o un ácido orgánico. Por ejemplo, en algunas realizaciones los componentes opcionales se seleccionan únicamente entre aditivos orgánicos no ácidos, y en otras realizaciones los componentes opcionales se seleccionan únicamente entre ácidos orgánicos. Sin embargo, en realizaciones preferentes, las invenciones de la presente invención utilizan o contienen tanto un aditivo orgánico no ácido como un ácido orgánico.

Para el aditivo orgánico no ácido, el término "no ácido", tal como se utiliza en la presente memoria, significa que no hay grupos carboxílicos ácidos presentes en el aditivo. Los aditivos orgánicos no ácidos incluyen normalmente compuestos que tienen al menos dos grupos hidroxilo y de dos a aproximadamente diez átomos de carbono, y los (poli)éteres de estos compuestos. Algunos aditivos orgánicos no ácidos preferentes tienen dos grupos hidroxilo. Los tipos adecuados de compuestos para el aditivo orgánico no ácido incluyen alcoholes alifáticos, éteres, incluidos éteres de alcoholes alifáticos, poliéteres, sacáridos, incluidos monosacáridos y disacáridos, y polisacáridos. Los ejemplos de tales compuestos incluyen, pero sin limitación, glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, etilenglicol, dietilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tributilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapentilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, polietilenglicol, éter monobutílico de etilenglicol, éter monometílico de dietilenglicol, éter monoetilico de dietilenglicol, éter monopropílico de dietilenglicol, éter monobutílico de dietilenglicol, glucosa, fructosa, lactosa, maltosa y sacarosa. Los aditivos orgánicos no ácidos preferentes incluyen el dietilenglicol, el trietilenglicol, el tetraetilenglicol y el polietilenglicol, más preferentemente el polietilenglicol con un peso molecular entre 200 y 600, especialmente el polietilenglicol con un peso molecular de 200. Si se desea, pueden utilizarse mezclas de dos o más aditivos.

La cantidad de aditivo no ácido a incluir en la composición de la solución depende de la situación específica. Una cantidad adecuada de aditivo suele estar en el intervalo de 0,01 a 3 moles de aditivo por mol de metales de hidrogenación presentes en la composición de la solución. Las cantidades preferentes de aditivo no ácido oscilan entre 0,1 y 0,5 moles de aditivo por mol de metales de hidrogenación presentes en la solución. Sobre una base de peso, la concentración del aditivo orgánico no ácido en una solución de impregnación puede oscilar entre 1 g/L y 450 g/L. Preferentemente, una solución de impregnación contiene el aditivo orgánico no ácido en una concentración en el intervalo de 5 g/L a 350 g/L, y más preferentemente en el intervalo de 10 g/L a 300 g/L.

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 la presente memoria, 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. Las cantidades de ácido orgánico suelen estar en el intervalo de 0,2 mol/L a 2 mol/L, y preferentemente de 0,2 mol/L a 1,25 mol/L.

Los medios acuosos utilizados en la presente memoria son agua.

En los procedimientos de la invención para formar catalizadores, todos los componentes de la solución se disuelven antes de iniciar la eliminación del medio acuoso, para maximizar la cantidad de especies catalíticas presentes en el producto final, ya sea gel, revestimiento o membrana.

La eliminación del medio acuoso se efectúa al menos como parte del procedimiento. Los procedimientos para eliminar el agua incluyen la evaporación, la aplicación de presión reducida, la aplicación de calor y similares. Es preferente la aplicación de calor. También es preferente la presión ambiente. La eliminación del agua puede realizarse en el aire; la exclusión del oxígeno es innecesaria. Las temperaturas para la eliminación del agua varían en función del tipo concreto de catalizador que se forme y de los compuestos particulares utilizados para formar la solución. El tiempo de evaporación suele ser de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 24 horas, a escala de laboratorio. Durante la eliminación del agua, puede formarse una pequeña cantidad de precipitado.

En la práctica de la presente invención, si las soluciones se preparan eliminando al menos una parte del medio acuoso y un aditivo orgánico no ácido está presente en la solución acuosa a partir de la cual se hace la composición de la solución, la eliminación de al menos una parte del medio acuoso se lleva a cabo en condiciones tales que al menos una parte del aditivo orgánico no ácido permanece, es decir, el aditivo orgánico no ácido no se elimina completamente por evaporación o descomposición. Por lo tanto, cuando se aplica calor para eliminar el agua, las condiciones que deben aplicarse a la solución dependen en cierta medida de la temperatura a la que hace ebullición o se descompone el aditivo orgánico no ácido. En estos procedimientos de la invención, cualquier calentamiento debe llevarse a cabo en condiciones tales que al menos el 50%, preferentemente el 70%, más preferentemente el 90%, del aditivo no ácido que se incluyó en la solución siga estando presente tras la eliminación de al menos una parte del medio acuoso. Es

preferente conservar la mayor cantidad posible del aditivo orgánico no ácido durante la eliminación de al menos una parte del medio acuoso; sin embargo, se entiende que no siempre puede evitarse la pérdida por evaporación de parte del aditivo durante la eliminación del agua, al menos en el caso de los aditivos orgánicos no ácidos más volátiles. Cuando se utilizan dos o más aditivos, las condiciones de eliminación del medio acuoso se seleccionan para minimizar la evaporación del aditivo o aditivos más volátiles.

Las composiciones formadas en un procedimiento como el descrito anteriormente, son soluciones que comprenden un metal del Grupo VI, un metal del Grupo VIII y fósforo. Las concentraciones del metal del Grupo VI, del metal del Grupo VIII y del fósforo, así como sus preferencias, son las descritas anteriormente para la formación de estas soluciones. Sin deseos de suscribir a ninguna teoría, se cree que una mezcla de especies está presente en las composiciones en solución.

En este momento, no todas las especies están bien caracterizadas. A este respecto, para ejemplos de especies presentes en soluciones que contienen molibdeno y fósforo, véase J. Bergwerff, Ph.D. thesis, Utrecht University, The Netherlands, 2007, Chapter 2C.

Las soluciones son soluciones acuosas. Las composiciones en solución formadas mediante la eliminación de al menos una porción del medio acuoso se presentan en forma de composiciones en solución acuosa más concentradas aptas para su uso en soluciones de impregnación o como tales. En estas realizaciones, al menos una porción del medio acuoso puede eliminarse para formar una solución adecuada para su uso en o como soluciones de impregnación. La eliminación de al menos una porción del medio acuoso se realiza normalmente calentando la composición de solución acuosa a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 40°C y aproximadamente 100°C, más preferentemente entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 100°C. La temperatura durante la eliminación de al menos una porción del medio acuoso no debe superar aproximadamente 100°C.

Cuando se utilizan mezclas de reactivos para formar las composiciones en solución, como se mencionó anteriormente, una mezcla de especies con diferentes metales estará presente en la solución. Por ejemplo, si se utiliza un compuesto de molibdeno y un compuesto de wolframio, la solución del producto incluirá molibdeno y wolframio. 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.

La concentración de las especies en las composiciones de disolución es importante, ya que estas concentraciones permiten la formación de catalizadores con mayores cargas de metales de hidrogenación en una única etapa de impregnación. Las composiciones de solución pueden ser empleadas, tal y como se ha representado en esta invención, para formar un catalizador. Las concentraciones en dichas soluciones son las descritas anteriormente para las composiciones en solución de esta invención.

La cantidad de fósforo y metales de hidrogenación en el soporte viene determinada por las concentraciones de fósforo, metal del Grupo VI y metal del Grupo VIII en la solución de impregnación y el volumen de poros del soporte. Generalmente, los volúmenes de poro bajos, por ejemplo, 0,4 ml/gramo, dan como resultado menores cantidades de fósforo y metales de hidrogenación en un soporte que los volúmenes de poro altos, *por ejemplo*, 1 ml/gramo, cuando se emplea una sola etapa de impregnación. Por lo tanto, son preferentes soluciones con concentraciones más altas para los soportes que tienen volúmenes de poro más bajos, y son necesarias para lograr una carga de metal del Grupo VI del 30% en peso o más como MoO_3 cuando el metal del Grupo VI es molibdeno. Por ejemplo, cuando el volumen de poros del soporte es de 0,4 ml/gramo, normalmente se requiere una solución de impregnación con una concentración de molibdeno de 8,42 mol/L para formar un catalizador con un 30 % en peso o más de molibdeno, expresado como MoO_3 en una sola etapa de impregnación.

En los procedimientos de la invención para formar catalizadores, los catalizadores se forman juntando un soporte y una solución de impregnación para formar un soporte impregnado, y secando el soporte impregnado para formar un catalizador.

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. En realizaciones en las que las composiciones de solución de la presente invención se utilizan para impregnar un soporte, el soporte puede estar compuesto por óxidos convencionales, por ejemplo, alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice revestida de alúmina, sílice revestida 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 preferentes incluyen sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice revestida de alúmina o alúmina revestida de sílice, especialmente alúmina o alúmina que contiene hasta 20 % en peso de sílice, preferentemente hasta 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.

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. Núm. 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.

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 soporte tendrá una mediana del diámetro de poro en el intervalo de 7 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. Una ventaja de las composiciones en solución es que se pueden impregnar soportes con volúmenes de poro más bajos y seguir mostrando una buena actividad catalizadora.

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. Debe tenerse en cuenta que las composiciones en solución de la presente invención que tienen viscosidades más altas pueden utilizarse eficazmente para formar catalizadores empleando técnicas dentro del alcance de quien tenga conocimientos ordinarios en la materia. Por ejemplo, las soluciones de impregnación más viscosas pueden utilizarse eficazmente calentando la solución para disminuir su viscosidad, humedeciendo previamente el soporte, etc.

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, es preferente una sola etapa de impregnación porque es un procedimiento más rápido y sencillo, y porque es menos costoso. La impregnación simple también tiende a proporcionar catalizadores de mejor calidad.

La impregnación de un soporte con una composición en solución produce catalizadores con mayores cargas de metales de hidrogenación. Como se ha descrito anteriormente, las soluciones con concentraciones más altas son preferentes para los soportes que tienen volúmenes de poro más bajos.

Tal y como se utilizan en la presente memoria, las expresiones "como trióxido de metal del Grupo VI", "informado 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 (P₂O₅) se refieren a la cantidad de metal del Grupo VI, metal del Grupo VIII o fósforo, en el que 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 cantidad de níquel en el catalizador se indica como el valor del óxido de níquel.

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 aproximadamente 220 °C. El soporte impregnado (tras el secado opcional, si se lleva a cabo) se calienta opcionalmente a una temperatura en el intervalo de 220 °C a 750 °C, preferentemente de 350 °C a 650 °C, más preferente a una temperatura en el intervalo de 220° a 500°C.

Cuando un aditivo orgánico no ácido está presente en la solución de impregnación, el secado del soporte impregnado se realiza en condiciones tales que al menos una porción del aditivo no ácido permanece en el catalizador, *es decir*, el aditivo no se elimina completamente por evaporación o descomposición. Por lo tanto, las condiciones de secado que deben aplicarse dependen de la temperatura a la que el aditivo orgánico no ácido particular hace ebullición 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. Es preferente 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, al menos de los aditivos orgánicos no ácidos más volátiles. Dependiendo del aditivo, puede ser necesaria una temperatura de secado inferior a 220°C. Cuando se utilizan dos o más aditivos, las condiciones de secado se seleccionan para minimizar la evaporación del aditivo o aditivos más volátiles.

Aunque los revestimientos catalíticos y las membranas pueden fabricarse a partir de soluciones más diluidas, las soluciones menos concentradas pueden dar lugar a un revestimiento o membrana más fino. Además, es posible que los revestimientos catalíticos y las membranas formadas a partir de soluciones menos concentradas no se adhieran correctamente al sustrato. Por lo tanto, son preferentes las soluciones que tienen una concentración de metal del Grupo VI de 6,9 mol/L o más para formar revestimientos y membranas catalíticas.

Por ejemplo, las soluciones de impregnación más viscosas pueden utilizarse eficazmente calentando la solución para disminuir su viscosidad, humedeciendo previamente el soporte, etc.

Cuando se forman revestimientos o membranas catalíticas, se ponen en contacto un sustrato y una composición en solución. Una vez que la composición de la solución y el soporte se han puesto en contacto, al menos una porción del medio acuoso, que es agua, se retira de la solución, para formar una capa sobre el soporte; la capa es un revestimiento o membrana. Un procedimiento para formar un revestimiento o una membrana es el revestimiento por rotación de la composición de la solución sobre el sustrato. La eliminación del medio acuoso puede llevarse a cabo de muchas maneras diferentes, incluido el secado a temperatura ambiente al vacío, o mediante calentamiento a temperaturas de hasta 120°C, aunque en principio es posible el calentamiento a temperaturas superiores a condición de que la capa formada se adhiera al sustrato. Si la eliminación del agua se realiza por evaporación, ésta puede detenerse en cuanto el gel que se forma queda inmovilizado en el sustrato. Las temperaturas preferentes durante la eliminación del medio acuoso mediante calor están en el intervalo de 40°C a 95°C, más preferentemente en el intervalo de 50°C a 80°C. Las temperaturas no deben superar los 400°C para evitar descomposiciones del catalizador. Opcionalmente, la capa formada sobre el sustrato puede separarse del sustrato.

Cierta rugosidad superficial del sustrato puede ser deseable para hacer superficies texturizadas, que tendrán una mayor superficie disponible para la catálisis. Un sustrato con una superficie rugosa o una superficie con grupos funcionales facilitará la adhesión de la capa al sustrato. De forma similar, un sustrato con una superficie relativamente lisa o una superficie sin grupos funcionales en ella facilitará la eliminación de la capa del sustrato.

Los sustratos adecuados en la práctica de esta invención incluyen obleas de sílice fundida, monolitos que están fabricados típicamente con cordierita, cerámica, vidrio, metal, arcillas, alúmina, sílice, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice revestida de alúmina, alúmina revestida de sílice, magnesia, zirconia, boria, titania, y similares. Otro sustrato es un plato de acero inoxidable que tiene un fondo de grano fino, en el que se coloca la solución acuosa; de esta forma se forman membranas texturizadas.

Se espera que los revestimientos formados por centrifugación sobre obleas o monolitos de sílice fundida tengan espesores de 10 a 1000 nm.

Las membranas catalíticas se componen normalmente de varias capas (soporte + capas intermedias + capa superior). La capa de soporte suele tener varios milímetros de espesor. Las capas intermedias suelen tener entre 5 y 50 micrómetros de espesor. La capa superior (la capa catalíticamente activa) suele tener unas micras de espesor y suele ser mesoporosa.

Para los revestimientos catalíticos y las membranas catalíticas formadas por los procedimientos de esta invención, el área superficial varía ampliamente, dependiendo de la naturaleza del sustrato. De manera similar, el espesor del revestimiento o de la membrana depende de la naturaleza del sustrato y de las concentraciones de la solución con la que se ha fabricado el revestimiento.

Opcionalmente, los preparados por el procedimiento de la invención pueden someterse a una etapa de sulfidación (tratamiento) para convertir los componentes metálicos en sus sulfuros. 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 hidrotreatmento de los suministros de hidrocarburos, *in situ*, o en una combinación *de ex situ e in situ* al reactor.

Los procedimientos de sulfidación *ex situ* tienen lugar fuera del reactor en el que se va a utilizar el catalizador para el hidrotreatmento 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 procedimientos de sulfidación *in situ* tienen lugar en el reactor en el que se va a utilizar el catalizador para el hidrotreatmento 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.

En los siguientes Ejemplos, el procedimiento H_2O para determinar el volumen de poros es generalmente el siguiente:

Pesar, con una precisión de 0,1 g, 10 g de una muestra preparada en una botella.

Añadir de una bureta, en 3 porciones aproximadamente iguales, una cantidad total de agua que se espera que llene aproximadamente el 90% del volumen estimado de los poros.

Después de cada adición de agua, tapar la botella, enfriarla a temperatura ambiente (puede ser necesario un baño refrigerante) y agitarla.

Continuar añadiendo agua en incrementos de 0,2 ml. Después de cada adición, tapar la botella y agitarla con cuidado. Girar la botella alrededor de su eje. Cuando una parte de los extruidos empieza a pegarse a la pared de la botella, se ha alcanzado el punto final de la valoración.

Dejar reposar la botella durante 5 minutos. Agitar nuevamente y girar; si parte de los extruidos siguen pegados a la pared, el punto final es definitivo; si no, continuar la adición de agua en incrementos de 0,2 ml.

Por último, leer en la bureta el volumen de agua añadido.

Los catalizadores fabricados en los Ejemplos siguientes se sometieron a pruebas de Diésel Ultra Bajo en Azufre (ULSD) en un reactor tubular de flujo ascendente. Cada tubo del reactor contenía 10 ml de catalizador mezclado con una cantidad igual de partículas de SiC, intercaladas entre capas de partículas de SiC.

Antes de ser probados, los catalizadores fueron presulfurados mediante presulfuración en fase líquida utilizando una alimentación que había sido enriquecida con disulfuro de dimetilo hasta un contenido total de azufre de 3,7% en peso. A continuación, se probaron los catalizadores presulfurados en el hidrotratamiento de una materia prima diésel con las propiedades indicadas en la Tabla 1.

Tabla 1

Tipo		Gasóleo ligero
Contenido de azufre	% en peso	1,1969
Contenido de nitrógeno	ppmwt	102
Saturados	% en peso	71,7
Mono aromáticos	% en peso	16,5
Di aromáticos	% en peso	11,0
Di+ aromáticos	% en peso	0,8
Aromáticos polinucleares	% en peso	11,8
Aromáticos totales	% en peso	28,3
Destilación ASTM		
IBP	°C	178,4

Tipo		Gasóleo ligero
V05	°C	211,1
V10	°C	224,0
V30	°C	261,4
V50	°C	283,8
V70	°C	309,3
V90	°C	347,8
FBP	°C	372,0

Tras la presulfuración, se probaron los catalizadores en las condiciones indicadas en la Tabla 2.

Tabla 2

	Presulfuración	Condición 1
Temperatura (°C)	320	320
Presión (bar)	40	45
Proporción H ₂ /aceite (NL/L)	300	300
LHSV (1/h)	3,00	1,50

5 Ejemplo 1 (no de la presente invención)

En un matraz, se preparó una solución añadiendo al polvo de CoCO₃ (al 46 % en peso de Co en CoCO₃, 96,88 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 40% de MoO₃ (cantidad total de MoO₃: 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 MoO₃ paso a paso. Tras aproximadamente 30 minutos a 92 °C, se obtuvo una solución transparente. Las concentraciones de la solución resultante fueron 850 g de MoO₃/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 P₂O₅/L (aproximadamente 0,85 mol de P/L).

Ejemplo 2

Se preparó otra solución como la descrita en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó NiCO₃ en lugar de CoCO₃. Las cantidades de reactivos fueron las mismas que las del Ejemplo 1, por lo que las concentraciones fueron las mismas que las obtenidas en el Ejemplo 1 (salvo que la concentración de níquel fue de 142 g NiO/L (~ 1,89 mol Ni/L), y no había cobalto en esta solución).

Se extrajo una alícuota (4 ml) de esta solución a otro matraz, donde el volumen de la solución se redujo lentamente por evaporación a 60°C. La solución evaporada se pesó periódicamente y se registró su volumen. La mayor concentración de molibdeno obtenida fue de aproximadamente 9,7 molMoO₃/L; la solución seguía siendo líquida. Los datos se resumen en la Tabla 3; la concentración de molibdeno se indica como gMoO₃/Ly mol Mo/L.

Tabla 3

Volumen de la solución	Peso de la solución	Densidad de la solución	Concentración de Mo	Concentración de Mo
4 ml	7,01 g	1,75 g/ml	850 g/L, como MoO ₃	5,9 mol Mo/L
3,2 ml	6,17 g	1,93 g/ml	1063 g/L, como MoO ₃	7,38 mol Mo/L
2,6 ml	5,6 g	2,15 g/ml	1308 g/L, como MoO ₃	9,08 mol Mo/L
2,43 ml	no medido	no medido	1399 g/L, como MoO ₃	9,72 mol Mo/L

Ejemplo 3

- En un matraz, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO₃ (al 49 % en peso de Ni en NiCO₃, 68,43 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió a la suspensión H₃PO₄ (ac., al 85 %, 29,46 g), seguido de aproximadamente 40% del MoO₃ (100% de MoO₃, cantidad total de MoO₃: 256,05 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 MoO₃ paso a paso. Tras aproximadamente 30 minutos a 92 °C, se obtuvo una solución transparente. Las concentraciones de la solución resultante fueron 1000 g de MoO₃/L (aproximadamente 6,94 mol de Mo/L), 166,7 g de NiO/L (aproximadamente 2,23 mol de Ni/L) y 70,8 g de P₂O₅/L (aproximadamente 1,0 mol de P/L).

Se formó un catalizador impregnando un soporte gamma-A₂O₃ (volumen de poro: 0,79 ml/g (determinado por el procedimiento H₂O); área superficial: 248m²/g) con la solución recién formada. A continuación, el catalizador impregnado se secó a 120°C durante 1,5 horas. La carga teórica del catalizador era: molibdeno, 42 % en peso como MoOs; níquel, 7 % en peso como NiO; fósforo, 3 % en peso como P₂O₅.

- Este catalizador se probó en la prueba ULSD descrita anteriormente y tuvo una actividad de volumen relativo (RVA, orden de reacción 1,4) HDS de 168 en proporción con KF-757 1,5E, un catalizador disponible comercialmente en Albemarle Catalysts BV.

Ejemplo 4 (no de la presente invención)

- En un matraz, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO₃ (al 49 % en peso de Ni en NiCO₃, 68,43 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió a la suspensión H₃PO₄ (ac., al 85 %, 29,46 g), seguido de aproximadamente 40% del MoO₃ (100% de MoO₃, cantidad total de MoO₃: 256,05 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 MoO₃ paso a paso. Tras aproximadamente 30 minutos a 92 °C, se obtuvo una solución transparente. Tras enfriarse, se añadieron 118,65 g de dietilenglicol. Las concentraciones de la solución resultante fueron 815 g de MoO₃/L (aproximadamente 5,66 mol de Mo/L), 136 g de NiO/L (aproximadamente 1,81 mol de Ni/L) y 58 g de P₂O₅/L (aproximadamente 0,82 mol de P/L).

- Se formó un catalizador impregnando 357 g de un soporte gamma-Al₂O₃ (volumen de poros: 0,80 ml/g (determinado por el procedimiento H₂O; área superficial: 203m²/g) con la solución recién formada. A continuación, el catalizador impregnado se secó a 120°C durante 1,5 horas. La carga teórica del catalizador era: molibdeno, 38 % en peso como MoOs; níquel, 6,3 % en peso como NiO; fósforo, 2,7 % en peso como P₂O₅.

Este catalizador se probó en la prueba ULSD descrita anteriormente y tuvo una actividad de volumen relativo (RVA, orden de reacción 1,4) HDS de 373 en proporción con KF-757 1,5E, un catalizador disponible comercialmente en Albemarle Catalysts BV.

Ejemplo 5 (no de la presente invención)

- En un matraz, se preparó una solución añadiendo al polvo de CoCO₃ (al 49 % en peso de Ni en CoCO₃, 68,43 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió a la suspensión H₃PO₄ (ac., al 85 %, 29,46 g), seguido de aproximadamente 40% del MoO₃ (100% de MoO₃, cantidad total de MoO₃: 256,05 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 MoO₃ paso a paso. Tras aproximadamente 30 minutos a 92 °C, se obtuvo una solución transparente. Las concentraciones de la solución resultante fueron 815 g de MoO₃/L (aproximadamente 5,66 mol de Mo/L), 136 g de CoO/L (aproximadamente 1,81 mol de Co/L) y 58 g de P₂O₅/L (aproximadamente 0,82 mol de P/L).

Se formó un catalizador impregnando 357 g de un soporte gamma-Al₂O₃ (volumen de poros: 0,82 ml/g (determinado por el procedimiento H₂O; área superficial: 289m²/g) con la solución recién formada. A continuación, el catalizador

impregnado se secó a 120°C durante 1,5 horas. La carga teórica del catalizador era: molibdeno, 38 % en peso como MoO_3 ; cobalto, 6,3 % en peso como CoO ; fósforo, 2,7 % en peso como P_2O_5 .

Este catalizador se probó en la prueba ULSD descrita anteriormente y tuvo una actividad de volumen relativo (RVA, orden de reacción 1,4) HDS de 152 en proporción con KF-757 1,5E, un catalizador disponible comercialmente en Albemarle Catalysts BV.

Ejemplo 6

En un recipiente de vidrio de 1 litro, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO_3 (al 49 % en peso de Ni en NiCO_3 , 135,5 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió H_3PO_4 (acuoso, al 85 %, 37,12 g) a la suspensión, seguido de MoO_3 (100% MoO_3 , 507,6 g) con agitación. A continuación, la suspensión se calentó a 92°C y se mantuvo a 92°C durante aproximadamente 1 hora con agitación. Se obtuvo una solución clara. El volumen final de la solución era de aproximadamente 454 cc. Las concentraciones de la solución resultante fueron 1120 g de MoO_3/L (aproximadamente 7,78 mol de Mo/L), 187,4 g de NiO/L (aproximadamente 2,50 mol de Ni/L) y 50,4 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 0,71 mol de P/L).

Ejemplo 7

Se colocaron 150 g (~ ca. 70,67 cc) de la solución descrita en el Ejemplo 6 en un recipiente de vidrio de 100 cc con tapa y se calentó a 80°C con agitación. A continuación, se añadió H_3PO_4 (ac., 85 % en peso, 6,9 g ~ ca. 4,03 cc) a la solución con agitación. La solución se volvió turbia, se calentó a 90°C y se mantuvo a 90°C durante aproximadamente 0,5 horas con agitación. Se obtuvo una solución clara. Las concentraciones de la solución resultante fueron 1059,6 g de MoO_3/L (aproximadamente 7,36 mol de Mo/L), 177,2 g de NiO/L (aproximadamente 2,36 mol de Ni/L) y 104,6 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 1,47 mol de P/L).

Ejemplo 8

Se colocaron 150 g (~ ca. 70,67 cc) de la solución descrita en el Ejemplo 6 en un recipiente de vidrio de 100 cc con tapa y se calentó a 90°C con agitación. A continuación, se añadió H_3PO_4 (acuoso, 85 % en peso, 15,3 g - aprox. 8,97 cc) a la solución con agitación. La solución se volvió turbia y se mantuvo a 90°C durante aproximadamente 0,5 horas con agitación. Se obtuvo una solución clara. Las concentraciones de la solución resultante fueron 994 g de MoO_3/L (aproximadamente 6,90 mol de Mo/L), 166,3 g de NiO/L (aproximadamente 2,22 mol de Ni/L) y 163,2 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 2,30 mol de P/L).

Ejemplo 9

En un recipiente de vidrio de 1 litro, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO_3 (al 49 % en peso de Ni en NiCO_3 , 135,7 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió H_3PO_4 (acuoso, al 85 %, 41,3 g) a la suspensión, seguido de MoO_3 (100% MoO_3 , 508,5 g) con agitación. A continuación, la suspensión se calentó a 92°C y se mantuvo a 92°C durante aproximadamente 1 hora con agitación. Se obtuvo una solución clara. El volumen final de la solución era de aproximadamente 416 cc. Las concentraciones de la solución resultante fueron 1224 g de MoO_3/L (aproximadamente 8,50 mol de Mo/L), 204,7 g de NiO/L (aproximadamente 2,73 mol de Ni/L) y 61,2 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 0,86 mol de P/L).

Se formó un catalizador impregnando 50 gramos de un soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (volumen de poros: 0,67 ml/g (determinado por el procedimiento H_2O); área superficial: 263 m²/g) con 35 cc de la solución. La solución y el soporte se colocaron en una cabina caliente a 60°C durante 1 hora antes de la impregnación. La solución caliente se añadió en tres porciones al soporte caliente. Después de cada adición se mezclaba bien el material. Una vez añadida toda la solución, el material se envejeció durante 60 minutos a 60°C mientras se mezclaba regularmente. Tras el envejecimiento, el catalizador se secó por rotación con aire frío y caliente hasta alcanzar una temperatura final del catalizador de 90°C. A continuación, el catalizador impregnado se calcinó estáticamente a 450°C (la temperatura se aumentó con 10°C/min hasta 450°C y se mantuvo a 450°C durante 1,5 horas). La carga teórica del catalizador fue: molibdeno, 43,2% en peso como MoO_3 ; níquel, 7,18% en peso como NiO; fósforo, 2,17% en peso como P_2O_5 .

Ejemplo 10

En un recipiente de vidrio de 100 cc, se preparó una solución añadiendo al polvo de CoCO_3 (al 49 % en peso de Ni en CoCO_3 , 14,65 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió H_3PO_4 (ac., 85% en peso, 4,13 g) a la suspensión y se aumentó la temperatura a 60°C. A continuación se añadió MoO_3 (100% MoO_3 , 50,85 g) en pequeñas porciones con agitación. A continuación, la suspensión se calentó a 92°C y se mantuvo a 92°C durante aproximadamente 1 hora con agitación. Se obtuvo una solución clara. El volumen final de la solución era de aproximadamente 44,3 cc. Las concentraciones de la solución resultante fueron 1149 g de MoO_3/L (aproximadamente 7,98 mol de Mo/L), 191,8 g de NiO/L (aproximadamente 2,56 mol de Ni/L) y 57,4 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 0,81 mol de P/L).

Ejemplo 11

En un matraz, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO_3 (al 49 % en peso de Ni en NiCO_3 , 68,43 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. A continuación, se añadió a la suspensión H_3PO_4 (ac., al 85 %, 29,46 g), seguido de aproximadamente 40% del MoO_3 (cantidad total de MoO_3 : 256,05 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. Las concentraciones de la solución resultante fueron 1000 g de MoO_3/L (aproximadamente 6,95 mol de Mo/L), 166,7 g de NiO/L (aproximadamente 2,23 mol de Ni/L) y 70,8 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 1,0 mol de P/L). 137,8 g de esta solución se concentraron a 1158 g MoO_3/L (~ 8,04 mol Mo/L) por evaporación de agua a 50 °C aplicando un flujo de aire. A esta solución concentrada se añadieron 12,66 g de dietilenglicol, con lo que se obtuvo una solución final que contenía 986 g de MoO_3/L (~6,85 mol Mo/L).

Se formó un catalizador impregnando un soporte degamma- Al_2O_3 (volumen de poros: 0,79 ml/g (determinado por el procedimiento H_2O); área superficial: 248 m^2/g) con la solución recién formada. A continuación, el catalizador impregnado se secó a 120°C durante 1,5 horas. La carga teórica del catalizador era: molibdeno, 42 % en peso como MoOs ; níquel, 7 % en peso como NiO ; fósforo, 3 % en peso como P_2O_5 . Este catalizador se probó en el ensayo ULSD descrito anteriormente y tuvo una actividad relativa en volumen (RVA, orden de reacción 1,4) HDS de 261 en proporción con el KF-757 1,5E, un catalizador disponible comercialmente en Albemarle Catalysts BV.

Ejemplo 12 (no de la presente invención)

En un recipiente de vidrio de 100 cc, se preparó una solución añadiendo al polvo de NiCO_3 (al 49 % en peso de Ni en NiCO_3 , 21,67 g) la cantidad suficiente de agua para preparar una suspensión agitable. Se añadió H_3PO_4 (ac., 85 % en peso, 3,83 g), seguido de un 30 % de ácido cítrico (100 % de ácido cítrico, cantidad total de ácido cítrico: 11,67 g) a la suspensión con agitación. A continuación se añadió MoO_3 (100% MoO_3 , 52,39 g) en pequeñas porciones con agitación. A continuación, la suspensión se calentó a 90°C y se mantuvo a 90°C durante aproximadamente 1 hora con agitación. La solución obtenida no era completamente clara. El ácido cítrico restante se añadió etapa a etapa. A continuación, la suspensión se mantuvo a 90°C durante aproximadamente 1 hora con agitación. Se obtuvo una solución clara. El volumen final de la solución era de aproximadamente 54 cc. Las concentraciones de la solución resultante fueron 971 g de MoO_3/L (aproximadamente 6,74 mol de Mo/L), 251,6 g de NiO/L (aproximadamente 3,36 mol de Ni/L) y 43,7 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 0,62 mol de P/L).

Ejemplo comparativo (Ejemplo 1 del documento US2007135300A)

63,6 g de carbonato de níquel (correspondientes a 39,7 g de NiO), 220 g de trióxido de molibdeno y 31,5 g de ácido ortofosfórico (pureza: 85 por ciento, correspondiente a 19,5 g de P_2O_5) se añadieron a 250 cc de agua pura, y se disolvieron en ella con agitación a 80 °C. A continuación, esta solución se enfrió a temperatura ambiente. El volumen final de la solución obtenida tras el enfriamiento fue de aproximadamente 350 cc (en lugar de los menos de 250 informados en el documento US2007135300A). Las concentraciones de la solución resultante fueron 629 g de MoO_3/L (aproximadamente 4,37 mol de Mo/L), 113,9 g de NiO/L (aproximadamente 1,52 mol de Ni/L) y 55,8 g de $\text{P}_2\text{O}_5/\text{L}$ (aproximadamente 0,79 mol de P/L).

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 de la presente memoria, 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, o 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 juntar los componentes especificados en las condiciones previstas en esta divulgación. Así, los componentes se identifican como ingredientes que deben juntarse 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 la presente memoria.

Tal y como se utiliza en la presente memoria, el término "aproximadamente" que modifica la cantidad de un ingrediente en las composiciones de la invención o que se emplea en los procedimientos 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 procedimientos; 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.

A menos que se indique expresamente lo contrario, el artículo "un" o "una", si se usa y tal como se usa en la presente memoria, 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 procedimiento para formar un catalizador, que comprende

I) reunir un soporte o un sustrato y una solución de impregnación, en el que dicha solución comprende un medio acuoso,

- 5 i) al menos un metal del Grupo VI,
 ii) al menos un metal del Grupo VIII, y
 iii) al menos un compuesto de fósforo,

10 en el que la solución **está caracterizada por** una concentración de metales del Grupo VI comprendida en el intervalo de 6,9 mol/l a 9,7 mol/l, y a) una concentración de fósforo en el intervalo de 0,40 a 1,7 mol/l y una proporción molar P:Grupo VI de 1:6 a 1:12; b) una concentración de fósforo en el intervalo de 1,1 y 3,3 mol/l y una proporción molar P:Grupo VI de 1:3 a 1:6; c) una concentración de fósforo en el intervalo de 2,2 y 6 mol/l y una proporción molar P:Grupo VI de 1:1 a 1:3; o d) una concentración de fósforo en el intervalo de 0,5 y 6,00 mol/l aproximadamente y una proporción molar P:Grupo VI de 1:1 a 1:12; en el que el metal del Grupo VI presente en la solución es molibdeno, wolframio y/o cromo y el metal del Grupo VIII presente en la solución es hierro, níquel y/o cobalto; y en el que el medio acuoso es agua; y

15 II) secar el producto intermedio, para formar un catalizador.

2. Un procedimiento como el de la reivindicación 1 que comprende además la sulfuración del catalizador.

20 3. Un procedimiento como el de las reivindicaciones 1 o 2, en el que dicho soporte o sustrato es sílice, alúmina, sílice-alúmina, alúmina con sílice-alúmina dispersa en ella, sílice revestida de alúmina o alúmina revestida de sílice, cordierita, cerámica, vidrio, metal, arcillas, magnesita, circonita, borita o titanita.

4. Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que al menos un aditivo orgánico no ácido, que tiene al menos dos grupos hidroxilo, está presente en la solución de impregnación.

25 5. Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 3, 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.

6. Un procedimiento como en la reivindicación 4 en el que dicho aditivo es dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol o polietilenglicol.

7. Un procedimiento como en la reivindicación 5, en el que dicho ácido orgánico es ácido cítrico.

30 8. Un procedimiento como en cualquiera de las reivindicaciones 1 o 7, en el que dicho procedimiento comprende una sola etapa de impregnación.

9. Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha solución comprende de 18 % en peso a 26 % en peso de dicho medio acuoso, basado en el peso total de la solución.

10. Un procedimiento como el de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que dicha solución comprende de 16 % en peso a 19 % en peso de dicho medio acuoso, basado en el peso total de la solución.

35 11. Un procedimiento como en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que dicha solución comprende menos de 17% en peso de dicho medio acuoso, basado en el peso total de la solución.