



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 981 981**

⑮ Int. Cl.:  
**B01J 35/60**  
(2014.01)

⑫

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑥ Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2017 PCT/IB2017/054439**

⑦ Fecha y número de publicación internacional: **25.01.2018 WO18015933**

⑨ Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2017 E 17755249 (4)**

⑩ Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024 EP 3487618**

---

④ Título: **Catalizadores de hidrotratamiento y procedimiento para preparar dichos catalizadores**

⑩ Prioridad:

**22.07.2016 IT 201600077340**

⑤ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**14.10.2024**

⑦ Titular/es:

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

⑧ Inventor/es:

**CARATI, ANGELA;  
BELLUSSI, GIUSEPPE y  
BELLETTATO, MICHELA**

⑨ Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

**ES 2 981 981 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

Catalizadores de hidrotratamiento y procedimiento para preparar dichos catalizadores

- 5 La presente invención se refiere al campo de la catálisis heterogénea. Particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento para preparar catalizadores ventajosamente, utilizable en los procedimientos de hidrotratamiento, por ejemplo en los procedimientos de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación y hidrodesaromatización de hidrocarburos.
- 10 En particular, la presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para obtener dichos catalizadores, que comprende óxidos mixtos de níquel, aluminio, molibdeno y tungsteno, y opcionalmente un metal de transición Me seleccionado del grupo que consiste en Zn, Mn, Cd y una mezcla de los mismos, un componente orgánico C y posiblemente un ligante inorgánico B.
- 15 Dichos óxidos mixtos comprenden una fase amorf a y una fase pseudocristalina isoestructural con la wolframita.
- La presente invención se refiere, además, a dichos catalizadores de hidrotratamiento a y un procedimiento de hidrotratamiento en el que se utilizan dichos catalizadores.
- 20 Muchos procedimientos de conversión de fracciones pesadas de los petróleos crudos en combustibles y compuestos químicos útiles implican la utilización de catalizadores. En particular, las composiciones catalíticas basadas en metales de transición han mostrado ser eficaces en el procedimiento de refinado en el que se llevan a cabo operaciones de unidad de hidrotratamiento.
- 25 Importantes desarrollos en este sector han sido estimulados por el reglamento medioambiental relacionado con el contenido de contaminantes basados en azufre y nitrógeno en los combustibles, que requieren tratamientos específicos de las fracciones crudas del petróleo a fin de reducir el contenido de dichos contaminantes. Normalmente, dichos tratamientos se llevan a cabo mediante hidrogenación en la presencia de catalizadores soportados a base de Mo o W, a los que se añaden Co o Ni, como promotores de la actividad de dichos catalizadores. El promotor actúa sinérgicamente con el mismo metal base y permite obtener un incremento de la actividad catalítica, en relación con el método de preparación, el tipo de material y otros factores (C. Giavarini, "Hydrotreating", en: Encyclopaedia of Hydrocarbons Treccani, (2005), vol. 2, sección 3.1, páginas 115-135). Para que se muestre la actividad catalítica, es importante señalar que los metales deben estar en la forma de sulfuros en las composiciones anteriormente indicadas.
- 30
- 35 El endurecimiento de la legislación medioambiental y el empeoramiento simultáneo de la calidad en los combustibles de los petróleos crudos han hecho necesario encontrar nuevos catalizadores adecuados para la desulfurización potenciada de fracciones de petróleo crudo, con referencia particular a aquellos compuestos que son refractarios al tratamiento, tales como, por ejemplo, los dibenzotiofenos (DBT, por sus siglas en inglés) sustituidos, en los que el ataque del azufre está estéricamente impedido. Además, existe la necesidad de obtener catalizadores de hidrodesulfurización capaces de realizar su función también en la presencia de contaminantes nitrogenados, que muestran, también cuando están presentes en cantidades limitadas, una fuerte tendencia a desactivar la función de los catalizadores mismos, con efectos adversos sobre la calidad del producto final.
- 40
- 45 Los denominados catalizadores «masivos» se mostraron especialmente eficaces para este objetivo; dichos catalizadores han sido descritos por ejemplo por M.Y. Landau, D. Berger y M. Herskowitz in J. Catalysis (1996), vol. 159, p. 236-245.
- 50 Los catalizadores «masivos» utilizados en los procedimientos de hidrotratamiento pueden formarse exclusivamente con uno o más metales no nobles del grupo VIII y posiblemente uno o más metales del grupo VIB, y no comprenden soportes o sustratos «portadores». Normalmente, los catalizadores masivos no proporcionan la presencia de un ligante en la composición catalítica final; en el caso de que el uso del ligante resulte necesaria, este promueve la agregación de partículas del catalizador masivo, preferentemente sin modificar su morfología.
- 55 Este tipo de catalizadores y la preparación de los mismos se describen, por ejemplo, en las patentes n.º US 4.596.785, n.º US 4.820.677, n.º US 6.299.760, n.º US 6.635.599 y en las solicitudes de patente n.º US 2007/0286781 y n.º EP 1941944 A1.
- 60 Las patentes n.º US 4.596.785 y n.º US 4.820.677 dan a conocer catalizadores para el hidrotratamiento y/o el hidrorrefinado de fracciones de petróleo, preparadas mediante la coprecipitación de metales que constituyen dichas fracciones, partiendo de sales solubles en agua, en la presencia de sulfuros. Dichos métodos implican operar con técnicas sofisticadas y bajo atmósfera inerte con el fin de evitar que los sulfuros metálicos sean posteriormente transformados en los óxidos correspondientes. En el caso de la patente n.º US 4.596.785, el catalizador obtenido presenta una estructura cristalina que es similar a la molibdenita respecto al sulfuro metálico de grupo VIB y la estructura cristalina, que es similar a la pirita respecto al sulfuro metálico de grupo VIII. Por el contrario, el catalizador descrito en la patente n.º US 4.820.677 es amorf.
- 65

Las patentes n.º US 6.299.760 y n.º US 6.635.599 dan a conocer catalizadores masivos de hidrotratamiento preparados mediante la combinación de componentes metálicos en solución y su reacción para obtener un precipitado estable en la presencia de oxígeno, que seguidamente es sulfurado.

5 Particularmente, se enumeran determinados modos mediante los que resulta posible obtener dicho precipitado en la patente n.º US 6.635.599: por ejemplo mediante modificación de la temperatura y/o el pH durante o después de la combinación de soluciones de componentes metálicos, o mediante adición adecuada de agentes de acoplamiento o no solventes, o todavía reduciendo la cantidad de solvente o mediante la adición de un exceso de uno de los componentes metálicos para causar su precipitación.

10 También la solicitud n.º US 2007/0286781 da a conocer un procedimiento para preparar materiales multimetálicos basados en metales de transición utilizando técnicas de coprecipitación.

15 Finalmente, la solicitud de patente n.º EP 1941944 A1 da a conocer catalizadores para el hidrotratamiento de fracciones de petróleo obtenidas mediante coprecipitación de metales partiendo de una solución de las sales amónicas correspondientes, seguido del calentamiento a alta temperatura bajo atmósfera inerte y un tratamiento de sulfuración.

20 Los ligantes inorgánicos pueden estar comprendidos en las composiciones de catalizador masivo, tales como, por ejemplo, sílice, alúmina, sílice-alúmina, con el fin de mantener la integridad de las partículas de catalizador.

25 Por ejemplo, en un aspecto preferente del documento n.º EP 1171549 B1, se proporciona la adición de un ligante inorgánico durante la preparación del catalizador, o en un aspecto preferente adicional, el ligante inorgánico anteriormente mencionado se añade a la composición catalítica antes de la etapa de formación del catalizador. En particular, en el documento n.º EP 1171549 B1 se señala que, al añadir el ligante como precursor soluble durante el procedimiento de preparación, debe garantizarse que se convierte al estado sólido como tal, es decir, que no reacciona con los demás componentes metálicos. Generalmente, dichos ligantes presentan una actividad catalítica inferior (o una actividad catalítica nula) con respecto al catalizador masivo. De acuerdo con lo anterior, la adición de un ligante inorgánico generalmente causa la reducción de la actividad de la composición catalítica que lo comprende.

30 30 En otros casos, las composiciones de catalizador masivo pueden comprender metales en la forma de óxidos denominados «refractarios», tales como, por ejemplo, sílice, alúmina, magnesia, titania, zirconia, anhídrido bórico y óxido de zinc. Por ejemplo, la solicitud n.º WO 2004/073859 da a conocer la preparación de un catalizador masivo de fórmula  $(X)_b(M)_c(Z)_a(O)_e$ , en la que X es por lo menos un metal no noble del grupo VIII, M es por lo menos un metal no noble del grupo VIB, Z es uno o más elementos seleccionados de aluminio, silicio, magnesio, titanio, zirconio, boro y zinc; O es oxígeno, un índice seleccionado entre b y c es igual 1, mientras que d, e y el otro índice seleccionado de b y c y diferente de 1 son números superiores a 0, de manera que la proporción molar b/c está comprendida en el intervalo de entre 0,5:1 y 5:1; la proporción molar d/c está comprendida en el intervalo de entre 0,2:1 y 50:1, y la proporción molar e/c está comprendida en el intervalo de entre 3,7:1 y 108:1.

40 40 La composición catalítica descrita en dicha solicitud se prepara mediante un procedimiento de coprecipitación controlada de los compuestos metálicos junto con el óxido refractario y un compuesto alcalino (generalmente amoníaco) en un líquido prótico, proporcionando de esta manera un complejo de metal y óxido refractario, que se somete adicionalmente a tratamiento térmico. En una forma preferente de la invención, la composición catalítica anteriormente mencionada puede comprender pequeñas cantidades de zinc en la forma de óxido refractario (en el intervalo de entre 1 % y 3 % en peso con respecto al peso total de la composición catalítica), a la que se atribuye un efecto positivo sobre la superficie de la composición catalítica misma.

45 50 El catalizador del documento n.º WO 2004/073859 se define como un catalizador de «baja cristalinidad», tal como de muestra el «patrón» de difracción de rayos X en el que no se destaca ninguna reflexión, caracterizada por una anchura completa a la mitad del máximo (FWHM, por sus siglas en inglés) inferior a 2,5º de 20.

55 Las solicitudes n.º WO 2009/058783 y n.º WO 2010/126689 dan a conocer la preparación de catalizadores masivos que comprenden componentes adicionales seleccionados de los grupos IIA, IIB o IVb, entre los que se encuentra el Zn.

60 El documento n.º WO 2009/058783 da a conocer un precursor catalítico que contiene Zn/Mo/W/maleato, que después de la sulfuración permite obtener mejores rendimientos de hidrocraqueo con respecto a los catalizadores a base de Ni/Mo/W conocidos de la técnica, incluso operando a temperaturas más bajas; sin embargo, son menos activos que estos últimos en la reacción de hidrodesulfurización..

65 El documento n.º WO 2009/126689 da a conocer un precursor catalítico caracterizado por una «contracción residual del volumen geométrico» inferior a 12 % después de la sulfuración a una temperatura de por lo menos 100 °C durante por lo menos 30 minutos y con una distribución monomodal de los poros en la región macroporosa.

- 5 Se ha conseguido un desarrollo adicional mediante los denominados catalizadores «masivos en capas» multimetálico, que presentan la composición  $Ni_xZn_yMoW$  en la que Ni y Zn están presentes en una proporción molar variable, tal como se describe en Y. Chen, L. Wang, Y. Zhang, T. Liu, X. Liu, Z. Jiang e C. Li, en: "A new multi-metallic bulk catalyst with high hydrodesulphurization activity of 4,6-DMDBT prepared using layered hydroxide salts as structural templates" (2014) Applied Catalysis A: General, vol. 474, p. 69-77 y en el documento n.º WO 2014/043993. Los autores han atribuido la elevada actividad de dichos catalizadores al elevado contenido de metales activos y a la estructura estratificada, que es capaz de mostrar un elevado número de sitios activos y que, de esta manera, promueve la interacción entre sulfuros metálicos activos, en donde la sinergia entre Ni/Z y Mo/W desempeña un papel importante.
- 10 10 La patente n.º US 7.648.941 da a conocer un catalizador «masivo» que comprende óxidos de Ni y W como componentes principales. En el procedimiento de síntesis puede añadirse un segundo metal del grupo VIB (en una cantidad inferior a 10 % con respecto a los moles totales de metales del grupo VIB) y un metal del grupo V (en una cantidad inferior a 10 % con respecto a los moles totales de metales del grupo VIB).
- 15 15 En este caso, la preparación de la composición catalítica comprende un tratamiento térmico de la mezcla de reacción durante un tiempo convenientemente prolongado para permitir la conversión total del material de partida. El catalizador obtenido se define como «no amorfó», en donde por lo menos la fase cristalina está presente, aunque también esté presente una o más fases desordenadas en el catalizador. Bajo estas condiciones, el catalizador muestra una estructura hexagonal metaestable, que se caracteriza por un espectro de difracción con una única reflexión entre aproximadamente 60° y aproximadamente 65° del ángulo 2θ, y reflexiones principales entre aproximadamente 32° y aproximadamente 36° de 2θ, y entre aproximadamente 50° y aproximadamente 55° de 2θ, cuyas anchuras completas a la mitad del máximo (FWHM) son inferiores a 2,5° de 2θ. Los autores, sin respaldo teórico, asocian una elevada actividad catalítica a la fase hexagonal metaestable anteriormente mencionada. A temperaturas más altas, la fase hexagonal se transforma en una estructura regular ortorrómbica constituida por isoestructural con la wolframita, que puede identificarse mediante comparación con la «base de datos estándar de difracción de polvos»: tarjeta JCPDS-ICDD PDF 15-0755, 72-1189 o 72-489, en donde se referencia como «óxido tungstato de níquel». Por lo tanto, la patente n.º US 7.648.941 asocia la posibilidad de obtener la fase isoestructural con wolframita a composiciones en las que el tungsteno es por lo menos 90 % de los moles totales de metales del grupo VIB.
- 20 30 El documento n.º WO 2012/130728 da a conocer óxidos mixtos particulares que contienen Ni, Mo, W, por lo menos un elemento seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, y que posiblemente contienen un componente orgánico derivado de un compuesto que contiene carbono y nitrógeno, caracterizado por e lecho de que comprenden una fase amorfá y una fase cristalina monoclínica isoestructural con la wolframita, con un grado de cristalinidad superior a 0 % e inferior a 100 %, preferentemente superior o igual a 3 % e inferior a 100 %. Dichos óxidos mixtos presentan la composición  $Ni_aY_bZ_cO_d \cdot pC$ , en la que Y es una mezcla de Mo y W y la proporción Mo/W es superior a 0,1 e inferior a 10. La formación de la fase cristalina ocurre durante el tratamiento térmico y la elección de la temperatura permite modular el grado de cristalinidad del óxido mixto. De hecho, pueden obtenerse óxidos mixtos que contienen una fase amorfá y una fase cristalina isoestructural con wolframita, en donde dichos óxidos presentan un grado de cristalinidad superior a 0 % y superior a 70 %, bajo determinadas condiciones, en donde los tratamientos térmicos se llevan a cabo a temperaturas superiores o iguales a 150 °C e inferiores o iguales a 500 °C, preferentemente a una temperatura superior o igual a 170 °C e inferior o igual a 500 °C. Los tratamientos térmicos a temperaturas superiores a 500 °C e inferiores a 900 °C permiten obtener un óxido mixto que contiene una fase amorfá y una fase cristalina isoestructural con la wolframita, en donde dicho óxido presenta un grado de cristalinidad superior a 70 % e inferior a 100 %.
- 25 45 Recientemente, la legislación cada más restrictiva sobre el control de las emisiones de gases residuales han hecho necesaria la utilización de catalizadores todavía más activos. Por ejemplo, la legislación europea actual estipula que el estándar máximo de azufre en el combustible diésel para automoción es de 10 mg/kg.
- 30 50 Además, la legislación reciente también impone una reducción en el contenido de hidrocarburos aromáticos, en particular de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés). Estos últimos son agentes carcinogénicos conocidos y pueden estar presentes en el combustible y pueden formarse por combustión y después entrar en la composición de los gases residuales. La combustión de los PAH puede causar, a su vez, la formación de benceno. El contenido de hidrocarburos aromáticos en el combustible diésel puede condicionar la temperatura de llama, afectando de esta manera las emisiones de NOx, y está directamente relacionado con la formación de emisiones de partículas y de CO<sub>2</sub> de combustión.
- 35 60 Por dichos motivos, la Directiva 2009/30/EC de 2009 requiere la reducción del contenido máximo de PAH en el diésel de automoción hasta 8 % m/m.
- 40 65 Por lo tanto, resulta evidente la necesidad constante de proporcionar nuevos catalizadores, todavía más reactivos y eficaces en la eliminación de heteroátomos, en particular azufre y nitrógeno, así como capaces de reducir el estándar de hidrocarburos aromáticos en las fracciones de petróleo crudo destinadas al uso como combustibles.
- 45 65 El solicitante se ha enfrentado al objetivo de encontrar nuevos procedimientos para preparar precursores de los catalizadores masivos anteriormente indicados, que sean más económicos y acordes con las orientaciones actuales

de protección medioambiental con respecto a los procedimientos de la técnica conocida, mediante la utilización de cantidades menores de aditivos orgánicos y/o metales, que son caros y tóxicos, aprovechando entonces las ventajas de seguridad y costes.

- 5 Un segundo objetivo consiste en identificar catalizadores masivos a partir de precursores obtenidos mediante el nuevo procedimiento de preparación, caracterizado por elevados rendimientos de hidrodesulfurización e hidrodesnitrogenación, en el que también se mejora la capacidad de promover la hidrodesaromatización de hidrocarburos.
- 10 El solicitante ha encontrado ahora un nuevo procedimiento para preparar precursores de catalizador masivo utilizables en procedimientos de hidrotratamiento de fracciones de petróleo crudo, que comprenden óxidos mixtos multimetálicos, que permite conseguir los objetivos anteriormente mencionados y presenta numerosas ventajas con respecto a los procedimientos de la técnica conocida.
- 15 Particularmente, un primer aspecto de mejora de dicho procedimiento se refiere al hecho de que refiere menores cantidades de metales preciosos de los grupos VIB y VIII sin que resulte afectada la actividad catalítica de los materiales obtenidos mediante el procedimiento anteriormente mencionado, y que por consiguiente se caracteriza por menores costes que el procedimiento de preparación de catalizadores masivos conocidos.
- 20 Un aspecto de mejora adicional se refiere a la utilización de una menor cantidad de aditivos orgánicos, con la consecuencia menor pérdida en peso de precursores de los catalizadores anteriormente mencionados tras la calcinación y el rendimiento más elevado del procedimiento de preparación.
- 25 Una ventaja adicional es que el procedimiento de preparación anteriormente mencionado no implica ninguna etapa de separación sólido/líquido y proporciona la obtención de suspensiones concentradas de metales: que permite evitar la formación de aguas de separación contaminados con metales tóxicos y reducir el coste energético y, de esta manera, contribuir a incrementar los rendimientos del procedimiento de preparación.
- 30 Partiendo de precursores que comprenden óxidos mixtos de metales de transición obtenidos mediante el procedimiento de la presente invención, resulta posible preparar nuevos catalizadores que muestran ventajosamente una marcada selectividad hacia las reacciones de hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación y, en particular, la hidrodesaromatización, minimizando de esta manera las reacciones de hidrocraqueo.
- 35 Resultarán evidentes características y ventajas adicionales a partir de la descripción detallada siguiente.
- 40 Con el fin de entender mejor las características del procedimiento objeto de la presente invención, se hará referencia al dibujo de las figuras adjuntas, que se proporcionan con fines meramente ilustrativos, y no limitativos.
- 45 En particular, los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -MAS-NNM de muestras de óxidos mixtos de fórmula (I) (espectro a) y de fórmula (I) unidos con un ligante inorgánico B a base de Al (espectro b), preparados según el procedimiento de la presente invención y analizados después de la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C, se informan en la figura 1.
- 50 En la figura 2a, se informan los espectros de XRD de un óxido mixto de fórmula (I) en el que el metal Me está ausente (el índice «a» es igual a 0), mientras que en la figura 2b, se informan los espectros de XRD de un óxido mixto de fórmula (I) en la que el metal Me está presente y es Zn. En ambos casos, los espectros se obtuvieron de muestras analizadas después del secado (espectro a), tras la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C (espectro b) y tras la calcinación a 600 °C (espectro c) correspondiente al óxido mixto.
- 55 Los espectros de FT-IR obtenidos tras el secado (120 °C), tras la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C (350 °C) y tras la calcinación completa (600 °C) de un óxido mixto de fórmula (I) que comprendía el metal Me y en el que Me=Zn, obtenido mediante el procedimiento según la invención, se informan en la figura 3a. Por el contrario, en la figura 3b se informan los espectros de FT-IR de precursores seleccionados de metales utilizados en la preparación del óxido mixto anteriormente mencionado.
- 60 Para los objetivos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los extremos, a menos que se indique lo contrario.
- 65 En la descripción de las realizaciones de la presente invención, la utilización de las expresiones «que comprende» y «que contiene» se refieren a que las opciones descritas, por ejemplo relacionadas con las etapas de un método o un procedimiento, o los componentes de un producto o un dispositivo, no son necesariamente exhaustivas. Sin embargo, es importante señalar que un objetivo de la presente invención también son las realizaciones en las que la expresión «que comprende» referida opciones descritas, por ejemplo en donde dichas opciones se refieren a las etapas de un método o un procedimiento, o a componentes de un producto o un dispositivo, debe interpretarse como «que consiste esencialmente en» o como «que consiste en», aunque no se declare explícitamente.

Para los objetivos de la presente descripción y las reivindicaciones siguientes, para los elementos químicos y los grupos a los que pertenecen, debe hacerse referencia a la tabla periódica de los elementos informada en CRC Handbook of Chemistry and Physics (Ed. 58, 1977-1978) y utilizar la numeración CAS. Particularmente, para los objetivos de la presente invención, las expresiones «grupo VIB» y «metales del grupo VIB» comprenden cromo, molibdeno, tungsteno y mezclas de los mismos, en la forma elemental, iónica o de compuesto; las expresiones «grupo VIII» y «metales no nobles del grupo VIII» comprenden hierro, cobalto, níquel y mezclas de los mismos, en la forma elemental, iónica o de compuesto.

- 5 Para los objetivos de la presente invención, la expresión «catalizador masivo» se refiere a un catalizador no soportado, referido de esta manera a que la composición de catalizador no proporciona un soporte preformado en el que se cargan metales mediante impregnación o deposición. Por lo tanto, la posibilidad de que las composiciones descritas y exemplificadas en la presente memoria pueda comprender constituyentes diferentes de los catalíticamente activos, tales como ligantes, promotores o aditivos, no está excluida.
- 10 Para los objetivos de la presente invención, la expresión «precursor de la fase cristalina isoestructural con la wolframita» significa un compuesto caracterizado porque comprende una fase amórfica y una fase pseudocristalina isoestructural con la wolframita que, al someterla a calcinación bajo atmósfera oxidante, a temperaturas iguales o superiores a 600 °C durante un periodo de tiempo de 3 o más horas, se desarrolla para formar una fase cristalina isoestructural con la wolframita, que presenta un «patrón» de difracción de rayos X (en inglés «X-Ray Diffractometry», XRD) que comprende las señales informadas en la Tabla 1.
- 15
- 20

Tabla 1

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

- 25 La expresión «fase cristalina isoestructural con la wolframita» se refiere a una fase que presenta el mismo tipo de estructura cristalina de la wolframita natural (mineral constituido por tungstato con mezcla de hierro y manganeso), por ejemplo una clase de simetría monoclinica prismática, aunque diferente composición química, en donde W, Fe y Mn pueden estar parcial o totalmente sustituidos por metales diferentes. La fase anteriormente mencionada presenta un patrón de XRD que comprende las señales informadas en la Tabla 1.
- 30

- 35 Para el objetivo de la presente invención, el término «hidrotratamiento» se refiere a un conjunto de reacciones en el que se pone en contacto una carga de hidrocarburo con hidrógeno para modificar las propiedades químicas y físicas principales. Es importante recordar que en el sector del refinado, el hidrotratamiento puede presentar diferentes nombres como función del propósito (por ejemplo, hidrodesulfurización, hidrodesnitrogenación, hidrodesaromatización, hidrodesmetalación, hidrodesoxigenación, hidrodesciclización, hidroisomerización, hidrocraqueo, hidrodesparafinación, etc.). El término genérico «hidrorrefinado» se utiliza habitualmente; dicho término puede comprender los mismos procedimientos de hidrotratamiento anteriormente mencionados y se distingue de ellos, en general, solo por las condiciones menos estrictas, aunque este no es siempre el caso.
- 40

El hidrotratamiento según la presente invención puede llevarse a cabo en una amplia diversidad de derivados del petróleo y petroquímicos, que comprenden petróleos crudos totales o reducidos, residuos o productos de la destilación atmosférica o bajo vacío, residuos de procedimientos de desasfaltado con propano, por ejemplo fracciones «brick stock», aceites pesados y ligeros del ciclo, residuos del procedimiento de craqueo catalítico fluidizado (FCC, por sus

siglas en inglés), gasóleos de la destilación atmosférica y bajo vacío, gasóleos de coquización, destilados ligeros y pesados, que comprenden destilados «crudos vírgenes», productos de hidrocraqueo, productos de desparafinado, petrolato, productos del procedimiento de Fischer-Tropsch, productos refinados, naftas, productos del procedimiento EST y mezclas de los mismos.

Como productos del procedimiento AST se hace referencia a fracciones hidrocarburo obtenidas, por ejemplo, de los procedimientos descritos en los documentos n.º US 5.932.090, n.º US 7.255.795, n.º WO2004/058922, n.º WO2004/056946, n.º WO2004/056947, n.º WO2005/047425, n.º WO2006/066911, n.º WO2006/066857, n.º WO2008/014947, n.º WO2008/014948, n.º WO2008/141830, n.º WO2008/141831, n.º WO2008/151792, n.º

WO2009/003633, n.º WO2009/003634 y n.º WO2009/149923.

Preferentemente, el hidrotratamiento se refiere a fracciones de hidrocarburo que contienen contaminantes derivados de azufre y/o contaminantes derivados de nitrógeno, en particular que contienen hasta 40000 ppm de azufre, posiblemente que contienen hasta 2000 ppm de nitrógeno. En dichas fracciones, puede haber hasta 60 % en peso de hidrocarburos aromáticos y hasta 30 % en peso de hidrocarburos aromáticos policíclicos.

En un primer aspecto, es un objetivo de la presente invención un procedimiento según la reivindicación 1 para obtener un óxido mixto que comprende Ni, Mo, W, Al, opcionalmente por lo menos un metal Me y un componente orgánico C o un residuo derivado de dicho componente orgánico C, mediante descomposición o degradación térmica durante el procedimiento de calcinación, que presenta la fórmula (I) siguiente:



en la que:

- en la que Me se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cd, Mn y una mezcla de los mismos,

- C comprende un compuesto orgánico polimérico,

- a puede ser superior o igual a 0,

- b, c, d, e y f son superiores a 0,

- f es igual a  $(2a+2b+6c+6d+3e)/2$ ,

- la proporción  $(a+b)/(c+d)$  está comprendida entre 0,9 y 1,1,

- la proporción a/b es superior o igual a 0 e inferior o igual a 1,5,

- la proporción c/d está comprendida entre 0,2 y 5,

- la proporción  $(a+b+c+d)/e$  está comprendida entre 0,6 y 5, y

- p es el porcentaje en peso de C, o posiblemente del residuo de C con respecto al peso total del óxido mixto de fórmula (I), y es superior a 0,2 % e inferior o igual a 30 %, calculado dependiendo de la pérdida de peso analizada mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA, por sus siglas en inglés) en el intervalo de entre 150 °C y 600 °C a una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 200 cm<sup>3</sup>/min, en donde dicho óxido mixto de fórmula (I) comprende una fase amorfá y una fase pseudocristalina isoestructural con wolframita,

en el que dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

1) mezcla de por lo menos una fuente soluble de W y por lo menos una fuente soluble de Mo en un volumen adecuado de agua, hasta obtener una solución acuosa transparente,

2) opcionalmente, adición de por lo menos una fuente de por lo menos un elemento Me en la solución obtenida en la etapa 1,

3) adición de por lo menos una fuente de Ni a la mezcla obtenida en la etapa anterior,

4) someter la mezcla obtenida en la etapa 3 a un primer tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 80 °C, bajo agitación,

5) adición a la mezcla obtenida en la etapa 4) de por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de Al, y por lo menos un compuesto orgánico polimérico que comprende uno o más heteroátomos seleccionados de O y N,

6) someter la mezcla obtenida en la etapa anterior a un segundo tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 95 °C bajo agitación, obteniendo una suspensión,

7) someter la suspensión obtenida en la etapa 6 a secado, obteniendo de esta manera una fase sólida,

8) calcinación de dicha fase sólida obtenida en la etapa anterior, a temperaturas iguales o superiores a 200 °C e iguales o inferiores a 450 °C en aire o atmósfera inerte, durante un tiempo comprendido entre 3 y 20 horas, obteniendo el óxido mixto de fórmula (I).

En un aspecto preferente de la invención, b, c, d y e son superiores a 0,1.

En un aspecto preferente de la invención a es superior a 0 y más preferentemente a es superior a 0,1.

El procedimiento anteriormente descrito se lleva a cabo secuencialmente de la etapa 1 a la etapa 8. Sin embargo, en algunas realizaciones preferentes, puede omitirse por lo menos una etapa opcional, o es posible añadir por lo menos

una etapa adicional a dicho procedimiento, tal como se describe en mayor detalle a continuación, sin que resulte modificado el objetivo de la invención.

- 5 La primera etapa del procedimiento consiste en disolver la fuente de tungsteno y la fuente de molibdeno en una cantidad de agua, preferentemente agua desionizada o destilada, por lo menos suficiente para obtener una solución transparente.
- 10 Las fuentes utilizables de Mo y W son, por ejemplo, óxidos, particularmente óxidos ácidos, los ácidos correspondientes y sales amónicas de los mismos. Preferentemente, se utiliza metatungstate como fuente de amonio molibdeno y heptamolibdato amónico como fuente de tungsteno.
- 15 En la fuente anteriormente mencionada de tungsteno y molibdeno, los metales respectivos presentan una valencia de 6.
- 20 15 La mezcla obtenida se mantiene bajo agitación hasta obtener una solución transparente, que indica la disolución completa de las fuentes de Mo y W.
- Preferentemente, la etapa 1 de dicho procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 25 °C y 50 °C, con el fin de promover la disolución anteriormente mencionada.
- 25 20 Según la etapa opcional 2, puede añadirse una fuente soluble, insoluble o parcialmente soluble del elemento Me, preferentemente una fuente soluble, a la solución transparente obtenida.
- 25 Sin respaldo teórico, el elemento Me anteriormente mencionado, en caso de estar presente, puede presentar la función de promover la formación de la fase pseudocristalina isoestructural con la wolframita.
- 30 En el caso de que el procedimiento comprenda la adición del elemento Me, tal como ya se ha mencionado, dicho elemento puede seleccionarse del grupo que consiste en Zn, Cd y Mn, y una mezcla de los mismos.
- 35 30 En un aspecto preferente de la invención, el elemento Me añadido opcionalmente a la etapa 2 de dicho procedimiento puede ser Zn.
- 35 En un aspecto preferente adicional de la invención, el elemento Me añadido opcionalmente en la etapa 2 puede ser Mn.
- 40 35 Las fuentes utilizables del elemento Me pueden ser, por ejemplo, los nitratos, acetatos, carbonatos e hidroxicarbonatos correspondientes.
- 40 En el caso de que Me sea Zn, puede utilizarse acetato de zinc o hidroxicarbonato de zinc, preferentemente acetato de zinc, como fuentes del elemento Me.
- 45 Preferentemente, en el caso de que Me sea Mn, puede utilizarse acetato de manganeso como una fuente del elemento Me.
- 45 45 En la fuente anteriormente indicada del elemento Me, todos los metales respectivos (Zn, Cd o Mn) presentan la valencia 2.
- 50 50 En un aspecto preferente de la invención, puede omitirse la etapa opcional 2. En este caso, en el óxido mixto de fórmula (I) obtenido al final del procedimiento anteriormente mencionado, el elemento Me no está presente, es decir, el índice «a» de dicho elemento Me en la fórmula (I) anteriormente mencionada es igual a 0.
- 55 A continuación, según la etapa 3 del presente procedimiento, se añade una fuente soluble, insoluble o parcialmente soluble, preferentemente una fuente parcialmente soluble, de níquel. Las fuentes utilizables de Ni pueden ser los nitratos, acetatos, hidroxicarbonatos, carbonatos y acetilacetonatos correspondientes. Preferentemente, puede utilizarse hidroxicarbonato de níquel.
- 60 Preferentemente, la etapa 3 de dicho procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 50 °C y 70 °C con el fin de promover la disolución de dicha fuente de Ni en la mezcla obtenida en la etapa anterior.
- 60 65 La mezcla obtenida se somete en la etapa 4 a un primer tratamiento térmico, a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 80 °C bajo agitación.
- 65 Preferentemente, dicho primer tratamiento térmico de la etapa 4 puede llevarse a cabo durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 hora, a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 80 °C bajo agitación.
- 65 En un aspecto preferente, dicho primer tratamiento térmico de la etapa 4 del presente procedimiento de preparación

puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 55 °C y 70 °C, manteniendo la mezcla constantemente bajo agitación.

5 En un aspecto preferente, el primer tratamiento térmico de la etapa 4 de dichos procedimientos puede llevarse a cabo bajo agitación constante durante un tiempo comprendido entre 20 y 40 minutos.

10 En un aspecto particularmente preferente de la presente invención, el primer tratamiento térmico de la etapa 4 de dicho procedimiento puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 55 °C y 70 °C durante un tiempo comprendido entre 20 y 40 minutos, bajo agitación constante.

10 Al final de dicha etapa de tratamiento térmico, el procedimiento contempla que, en la etapa 5, la fuente o fuentes solubles de aluminio, hidrolizables o dispersables, y por lo menos un compuesto orgánico polimérico, puedan añadirse a la mezcla obtenida de esta manera.

15 Como fuentes de aluminio, pueden utilizarse, por ejemplo, lactato de aluminio o alúmina dispersable, o monohidrato de alúmina, o trihidrato de alúmina, o trialcóxidos de aluminio, en donde el alquilo es lineal o ramificado y puede contener entre 2 y 5 átomos de carbono, y preferentemente se utiliza una alúmina dispersable.

20 Preferentemente, la alúmina dispersable, añadida como fuente de aluminio en la etapa 5 de dicho procedimiento, puede ser una boehmita o pseudoboehmita caracterizada por partículas que presentan un diámetro medio inferior a 100 µm. Las alúminas dispersables que pueden utilizarse pueden ser, por ejemplo, bohemitas disponibles comercialmente de las series Versal®, Pural®, Catapal®, Dequadis®, Disperal® y Dispal®.

25 Entre las fuentes de aluminio dispersable, pueden resultar particularmente preferentes las alúminas dispersables en agua o alúminas dispersables en soluciones acuosas que contienen un ácido monovalente, a temperatura ambiente, bajo agitación: estas alúminas son nanodimensionales en la fase dispersada, caracterizadas por tamaños de partícula en dispersión comprendidos entre 10 y 500 nm. Las alúminas dispersables de este tipo que son ventajosamente utilizables son, por ejemplo, las bohemitas comercialmente disponibles de las series Disperal P3® ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 68 % en peso) y Dequadis HP®.

30 Preferentemente, las fuentes de aluminio hidrolizable que, partiendo de precursores monoméricos de aluminio, garantizan una buena dispersión pueden ser trialquilaluminatos, en los que el grupo alquilo contiene entre 3 y 4 átomos de carbono.

35 Es importante señalar que las alúminas-y no están comprendidas en las fuentes de aluminio utilizables en esta etapa.

40 En un aspecto preferente de la invención, la fuente de Al puede añadirse a la etapa 5 como dispersión previamente preparada de la manera siguiente: una fuente soluble de Al, hidrolizable o dispersable, en una cantidad comprendida entre 5 % y 25 % en peso, preferentemente entre 8 % y 18 % en peso, se añade a una solución acuosa que contiene entre 0,2 % y 2 % en peso de ácido acético. Las dispersiones obtenidas se someten a agitación durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas, preferentemente entre 3 y 24 horas, a una temperatura comprendida entre 25 °C y 90 °C, preferentemente entre 30 °C y 70 °C.

45 A continuación, con el fin de promover la homogeneidad de la composición y mejorar las propiedades de textura del óxido mixto final, se añade un compuesto orgánico polimérico a la dispersión obtenida después de la adición de la fuente de Al.

50 El compuesto orgánico polimérico anteriormente mencionado que se añade en la etapa 5 de dicho procedimiento comprende uno o más heteroátomos seleccionados de N y O y puede seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en alginato amónico, metilcelulosa, propilmetylcelulosa, copolímeros de etilenglicol y propilenglicol, octilfenol etoxilado, éter cetílico de polioxietileno.

55 En un aspecto preferente, el compuesto orgánico polimérico añadido a la etapa 5 de dicho procedimiento es metilcelulosa. En dicho caso, puede utilizarse una metilcelulosa disponible comercialmente, tal como, por ejemplo, la metilcelulosa Fluka® (viscosidad de una suspensión al 2 % en agua=1200-1800 cP), metilcelulosa Acros® (viscosidad de una suspensión al 2 % en agua=15 cP), propilmetylcelulosa Dow® Methocel® 311 (viscosidad de una suspensión al 2 % en agua >1000 cP).

60 En un aspecto preferente adicional de la presente invención, el compuesto orgánico polimérico añadido en la etapa 5 de dicho procedimiento puede ser alginato amónico.

65 En otras formas preferentes de la presente invención, un copolímero en bloque de polietilenglicol-polipropilenglicol-polietilenglicol (por ejemplo, el polímero disponible comercialmente como Pluronic® P123 con una viscosidad a 60 °C=350 cP), u octilfenol etoxilado (disponible comercialmente como Triton® X-305, con propiedades de tensioactivo no iónico, caracterizado por una viscosidad a 25 °C=470 cP), o éter cetílico de polioxetileno (disponible comercialmente

como Brij® 58, con propiedades de tensioactivo no iónico, caracterizado por una viscosidad relativa (H<sub>2</sub>O=1) de 5 % en agua a 25 °C=1,2-1,5), puede utilizarse como compuesto orgánico polimérico.

5 Dichos compuestos orgánicos poliméricos pueden añadirse en un porcentaje variable de entre 1 % y 10 % en peso con respecto al peso de metales presente en la mezcla.

En un aspecto preferente, dicho compuesto orgánico polimérico puede añadirse en un porcentaje comprendido entre 1 % y 5 % en peso con respecto al peso de los metales.

10 Por lo tanto, resulta evidente que la cantidad de compuesto orgánico polimérico en el procedimiento de preparación del catalizador según la invención se ha reducido especialmente: ello permite que, durante la calcinación siguiente del óxido mixto, se produzcan cantidades menores de compuestos orgánicos volátiles, en particular compuestos nitrogenados, de manera que no se requiera necesariamente el tratamiento de los vapores emitidos en cámaras de postcombustión.

15 Según una realización alternativa de la presente invención, en la etapa 5 del procedimiento anteriormente mencionado, en lugar de añadir por separado por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de Al y después por lo menos un compuesto orgánico polimérico, puede añadirse una dispersión preparada por separado y que comprende tanto dicha fuente o fuentes solubles, hidrolizables o dispersables de Al y dicho compuesto o compuestos orgánicos poliméricos.

20 Para preparar la dispersión anteriormente mencionada que comprende tanto Al como el compuesto orgánico polimérico, el procedimiento es el siguiente: se añade una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de Al a una solución acuosa que contiene ácido acético y la dispersión obtenida se mezcla con una suspensión acuosa que comprende un compuesto orgánico polimérico y previamente se mantiene bajo agitación durante un periodo comprendido entre 20 minutos y 1 hora a una temperatura comprendida entre 25 °C y 80 °C.

25 También en este caso, los compuestos orgánicos poliméricos pueden añadirse en un porcentaje variable de entre 1 % y 10 % en peso con respecto al peso de metales presente en la mezcla.

30 En un aspecto preferente, dicho compuesto orgánico polimérico puede añadirse en un porcentaje comprendido entre 1 % y 5 % en peso con respecto al peso de los metales.

35 Tras la adición del compuesto orgánico polimérico, la dispersión que comprende tanto la fuente soluble, hidrolizable o dispersable de Al como el compuesto orgánico polimérico, se somete a agitación durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 h, preferentemente de entre 3 y 24 h, y a una temperatura comprendida entre 25 °C y 90 °C, preferentemente entre 30 °C y 70 °C, antes de añadir la mezcla que contiene metales obtenida en la etapa 3 del procedimiento según la invención.

40 Tanto mediante la adición de la fuente de Al por separado del compuesto orgánico polimérico, como mediante la adición de dichos componentes juntos, tal como se ha descrito anteriormente, la mezcla obtenida, que comprende Mo, W, Ni, Al, el compuesto orgánico polimérico y opcionalmente Me, se somete adicionalmente en la etapa 6 siguiente a un segundo tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 95 °C bajo agitación.

45 Preferentemente, dicho segundo tratamiento térmico se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 95 °C durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 horas, bajo agitación.

50 Dicho segundo tratamiento térmico permite obtener una suspensión homogénea, en la que los componentes metales posiblemente derivados de fuentes no solubles o parcialmente solubles, pueden interactuar y establecer un contacto estrecho entre sí. Preferentemente, la suspensión obtenida en la etapa 6 puede presentar un contenido teórico de óxidos metálicos comprendido entre 15 % y 40 % en peso, preferentemente de entre 18 % y 30 % en peso, con respecto al peso total de la suspensión.

55 En un aspecto preferente de la invención, dicho segundo tratamiento térmico puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 85 °C y 92 °C.

En un aspecto preferente de la invención, dicho segundo tratamiento térmico puede llevarse a cabo durante un tiempo comprendido entre 15 y 25 horas.

60 En un aspecto particularmente preferente de la invención, dicho segundo tratamiento térmico de la etapa 6 puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 85 °C y 92 °C durante un tiempo comprendido entre 15 y 25 horas.

65 La suspensión obtenida de esta manera se somete a una etapa 7 de secado. La función principal del secado de la etapa 7 es eliminar el agua presente en la suspensión, permitiendo obtener de esta manera una fase sólida.

El secado de la etapa 7 puede llevarse a cabo mediante la utilización de cualquiera de las técnicas conocidas, por

ejemplo, un horno estático, o mediante «secado en cinta» o «secado instantáneo» o «secado por pulverización», y preferentemente se lleva a cabo mediante «secado por pulverización».

En un aspecto preferente, el secado puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida entre 100 °C y 250 °C.

5 El tiempo necesario para evitar una fase sólida está relacionado con el método utilizado para llevar a cabo la operación de secado de la etapa 7. La identificación del tiempo más adecuado para cada uso del método, con el fin de obtener la fase sólida deseada, está comprendida dentro de los conocimientos del experto en la materia.

10 Es importante señalar que la etapa 6, en la que se lleva a cabo el segundo tratamiento térmico, es diferente de la etapa 7 de secado, aunque las dos etapas pueden llevarse a cabo posiblemente mediante el mismo principio, es decir, mediante la administración de calor durante un tiempo adecuado, en vista del hecho de que, al contrario que la etapa 6, en la que es posible obtener una suspensión, incluso extremadamente densa, en la etapa 7 de secado resulta esencial obtener una fase sólida sustancialmente libre de fase líquida.

15 En un aspecto preferente de la invención, después del secado, la fase sólida obtenida puede someterse a conformado.

En este caso, el procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa adicional 7' inmediatamente posterior a la etapa 7, en la que la fase sólida seca obtenida en dicha etapa 7 se somete a conformado.

20 Con este propósito pueden utilizarse todas las técnicas de conformado. El conformado puede llevarse a cabo mediante tableteo, extrusión, granulación, esferulización o atomización mediante secado por pulverización.

25 Con el fin de facilitar las operaciones de conformado, es posible añadir uno o más aditivos orgánicos al óxido mixto con el fin de mejorar las propiedades reológicas del óxido mixto anteriormente mencionado. Estos aditivos preferentemente pueden comprender: almidón, celulosa, estearato, agentes tensioactivos o una mezcla de los mismos.

30 La última etapa del procedimiento proporciona la calcinación parcial del óxido mixto preparado. La calcinación de la etapa 8 se lleva a cabo bajo aire o atmósfera inerte, a temperaturas superiores o iguales a 200 °C e inferiores o iguales a 450 °C. En un aspecto preferente, la calcinación puede llevarse a cabo a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 400 °C.

35 La calcinación parcial puede llevarse a cabo a una temperatura constante o bajo un gradiente de temperaturas (o «programa»). El tiempo de calcinación varía entre un mínimo de 3 horas y hasta 20 horas. Basándose en la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación, el óxido mixto obtenido puede contener porcentajes variables, superiores a 0,2 % e inferiores o iguales a 30 %, del componente orgánico C y/o de un residuo de dicho componente orgánico C.

40 Para los objetivos de la presente invención, la expresión «residuo del componente orgánico C» se refiere al conjunto de compuestos, no bien caracterizados, posiblemente presentes y derivados de dicho componente orgánico C mediante descomposición o degradación térmica durante el procedimiento de calcinación.

45 El componente orgánico C anteriormente mencionado puede comprender, además del compuesto orgánico polimérico anteriormente indicado, una porción orgánica derivada de las fuentes de metales (por ejemplo ion acetato, ion acetilacetato, ion lactato y alcóxido) y ácido acético, posiblemente utilizado en el procedimiento de preparación del óxido mixto según la invención.

50 El componente orgánico C (y posiblemente el residuo anteriormente mencionado del componente orgánico C) se mide cuantitativamente mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA) en una muestra de óxido mixto mediante la utilización de una termobalananza Mettler (mod. TG50). El ensayo se lleva a cabo sometiendo la muestra a una rampa de calentamiento de 10 °C/min bajo flujo de aire (200 cm<sup>3</sup>/min) entre 30 °C y 600 °C. El contenido del componente orgánico C (y posiblemente el residuo anteriormente mencionado del componente orgánico C) se expresa en porcentaje (porcentaje «p») en peso con respecto al peso total del óxido mixto, y se calcula dependiendo de la pérdida de peso de la muestra analizada mediante TG-DTA en el intervalo de entre 150 °C y 600 °C.

55 Según la presente invención, después de la calcinación, el porcentaje «p» de dicho componente orgánico C y posiblemente del residuo de dicho componente orgánico C en la composición del óxido mixto obtenible mediante el procedimiento de la presente invención es superior a 0,2 % e inferior o igual a 30 %.

60 En un aspecto preferente, «p» puede ser superior o igual a 0,2 % e inferior o igual a 10 %.

En una realización preferente de la invención, el procedimiento según la invención proporciona la introducción del elemento Me en la etapa 2.

65 Por lo tanto, según una realización preferente de la presente invención, el procedimiento para obtener un óxido mixto

que comprende Ni, Mo, W, Al, opcionalmente por lo menos un metal Me y un componente orgánico C o un residuo derivado de dicho componente orgánico C, mediante descomposición o degradación térmica durante el procedimiento de calcinación, que presenta la fórmula (I) siguiente:



en la que:

- en la que Me se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cd, Mn y una mezcla de los mismos,
- C comprende un compuesto orgánico polimérico,
- b, c, d, e y f son mayores que 0,
- f es igual a  $(2a+2b+6c+6d+3e)/2$ ,
- la proporción  $(a+b)/(c+d)$  puede estar comprendida entre 0,9 y 1,1,
- la proporción  $a/b$  es superior o igual a 0 e inferior o igual a 1,5,
- la proporción  $c/d$  puede estar comprendida entre 0,2 y 5,
- la proporción  $(a+b+c+d)/e$  está comprendida entre 0,6 y 5, y
- p es el porcentaje en peso de C, o posiblemente del residuo de C con respecto al peso total del óxido mixto de fórmula (I), y es superior a 0,2 % e inferior o igual a 30 %, calculado dependiendo de la pérdida de peso analizada mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA, por sus siglas en inglés) en el intervalo de entre 150 °C y 600 °C a una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 200 cm<sup>3</sup>/min, en donde dicho óxido mixto de fórmula (I) comprende una fase amórfa y una fase pseudocristalina isoestructural con wolframita,

que comprende las etapas siguientes:

- 25 1) mezcla de por lo menos una fuente soluble de W y por lo menos una fuente soluble de Mo en un volumen adecuado de agua, hasta obtener una solución acuosa transparente,
- 2) adición de por lo menos una fuente, preferentemente soluble, de por lo menos un elemento Me a la solución obtenida en la etapa 1,
- 30 3) adición de por lo menos una fuente, preferentemente soluble parcialmente, de Ni a la mezcla obtenida en la etapa anterior,
- 4) someter la mezcla obtenida en la etapa 3 a un primer tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 80 °C, bajo agitación,
- 35 5) adición a la mezcla obtenida en la etapa 4) de por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de Al, y por lo menos un compuesto orgánico polimérico que comprende uno o más heteroátomos seleccionados de O y N,
- 6) someter la mezcla obtenida en la etapa anterior a un segundo tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 95 °C bajo agitación, obteniendo una suspensión,
- 7) someter la suspensión obtenida en la etapa 6 a secado, obteniendo de esta manera una fase sólida,
- 40 8) calcinación de dicha fase sólida obtenida en la etapa anterior, a temperaturas iguales o superiores a 200 °C e iguales o inferiores a 450 °C en aire o atmósfera inerte, durante un tiempo comprendido entre 3 y 20 horas, obteniendo el óxido mixto de fórmula (I).

En un aspecto preferente, a, b, c, d y e son mayores que 0,1.

45 Preferentemente, el primer tratamiento térmico de la etapa 4 puede llevarse a cabo durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 hora, a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 80 °C, bajo agitación.

50 Preferentemente, el segundo tratamiento térmico de la etapa 6 puede llevarse a cabo durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 horas, a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 95 °C, bajo agitación.

55 Por el contrario, según una realización alternativa, el procedimiento según la invención puede excluir la introducción del elemento Me en la etapa 2.

En este caso, la etapa 2 del procedimiento puede omitirse y el índice «a» en la fórmula (I) es igual a 0.

60 Una ventaja del presente procedimiento consiste en que no implica operaciones de separación y lavado de la fase sólida obtenida. La ausencia de dichas etapas permite el mantenimiento de las proporciones atómicas entre los metales presentes en las mezclas que reaccionan durante todo el procedimiento en el producto sólido final: por consiguiente, no resulta necesario el control analítico para determinar la composición final de los metales del óxido mixto, correspondientes a las proporciones atómicas de los metales utilizados durante el procedimiento, ni siquiera después de la calcinación.

65 Además, de esta manera se evita la producción de aguas contaminadas por los metales de los óxidos mixtos. Este aspecto presenta una especial relevancia industrial y medioambiental, ya que estos metales generalmente son tóxicos y algunos de ellos se clasifican como compuestos carcinogénicos.

En una realización adicional de la presente invención, el procedimiento anteriormente descrito puede modificarse de manera que proporcione la adición de por lo menos un ligante inorgánico B.

5 El procedimiento para preparar los óxidos mixtos de fórmula (I) unidos a por lo menos un ligante inorgánico B comprende todas las etapas del procedimiento ya descrito y comprende una etapa adicional 5', que es inmediatamente posterior a la etapa 5 de dicho procedimiento, es decir, después de la adición del compuesto orgánico polimérico, o en el caso en que este último se añada en mezcla con la fuente de aluminio, después de la adición de dicha mezcla a la mezcla obtenida en la etapa 4, en la que se añade un ligante inorgánico B.

10 El ligante inorgánico B anteriormente mencionado puede estar constituido por un material utilizado convencionalmente como ligante inorgánico para catalizadores. Los ejemplos no limitativos de ligante inorgánico pueden comprender, por ejemplo, sílice, alúmina, sílico-alúmina, sílice recubierta con alúmina y alúmina recubierta con sílice, gibsite, titania, zirconia, arcillas aniónicas y catiónicas, saponita, bentonita, caolín, sepiolita o hidrotalcita, o mezclas de los mismos.

15 El material ligante preferente es sílice, alúmina, sílico-alúmina o mezclas de las mismas. En particular, puede utilizarse alúmina-γ como fuente de alúmina, posiblemente en la forma de dispersión acuosa.

20 En el caso de que el óxido mixto de la presente invención esté ligado por como mínimo un ligante inorgánico B, en donde B contiene Al, son detectables dos formas estructuralmente diferentes de dicho metal en el óxido mixto anteriormente mencionado, al que están asociadas diferentes funciones (componente de la composición catalítica y función de ligante inorgánico, respectivamente).

25 La presencia de dos formas de aluminio estructuralmente diferentes en el óxido mixto descrito anteriormente se confirmó mediante comparación a través de espectroscopía de estado sólido RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$ , un óxido mixto de fórmula (I) y el óxido mixto correspondiente unido a un ligante inorgánico B a base de Al. Para el ensayo se utilizó un instrumento Varian V-500, un tiempo de pulso de 0,2  $\mu\text{s}$  (pulso 10°) y un retardo de relajación de 1 s. El rotor de 4 mm que contenía los polvos se hizo girar a 14 kHz. Los espectros se obtuvieron a 130 MHz; los desplazamientos químicos se refieren a tricloruro de aluminio en solución (en 0 ppm). Los espectros de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  de las muestras de óxido mixto de fórmula (I) sin ligante inorgánico (spectro a) y ligados a un ligante inorgánico B a base de Al (spectro b), preparados según el procedimiento de la presente invención y analizados después de la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C se informan en la figura 1. Descarte de las bandas laterales de espín.

30 (indicado por los asteriscos en la figura 1), puede advertirse la presencia de dos señales diferentes con un desplazamiento químico igual a  $6 \pm 5$  y  $64 \pm 5$  ppm atribuido a los átomos de Al, en coordinación octaédrica  $[\text{AlO}_6]$  y tetraédrica  $[\text{AlO}_4]$ , respectivamente. La abundancia relativa de las dos especies, expresada en % molar, se obtuvo mediante el procedimiento de deconvolución de la señal y cálculo de la superficie subyacente, y se informa en la Tabla 2.

35 Resulta evidente que la muestra de óxido mixto de fórmula (I) presenta prácticamente en exclusividad Al en coordinación octaédrica, mientras que la muestra correspondiente al óxido mixto ligado al ligante inorgánico B a base de Al, así como el componente octaédrico de aluminio, presenta un segundo componente de Al con una coordinación octaédrica y tetraédrica, compatible con la presencia de alúmina-γ como ligante inorgánico. El aluminio presente en forma de alúmina-γ constituye solo una parte del aluminio total presente en la muestra de óxido mixto unido a por lo menos un ligante inorgánico B, de acuerdo con un contenido más bajo de  $[\text{AlO}_4]$  en % molar, con respecto a la muestra de alúmina-γ.

Tabla 2

Muestra	$[\text{AlO}_6]$ % molar	$[\text{AlO}_4]$ % molar	Referencia
Óxido mixto de fórmula (I)	99	1	-
Óxido mixto de fórmula (I) unido a un ligante inorgánico B a base de Al	81	19	-
Alúmina-γ	70	30	M.-H. Lee, C.-F. Cheng, V. Heine y J. Klinowski, Chem. Phys. Lett. 265, 673-676 (1997)

50 En un aspecto preferente de la invención, también en el procedimiento de preparación del óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B, puede incluirse una etapa de conformado después del secado de la fase sólida obtenida.

55 De manera similar a lo descrito anteriormente, con este propósito el procedimiento según la presente invención puede comprender una etapa 7' inmediatamente posterior a la etapa 7 de secado en la que la fase sólida seca obtenida en dicha etapa 7 se somete a conformado.

Además, el óxido mixto de fórmula (I) formado en la presencia de por lo menos un ligante inorgánico B, comprende una fase amorfía y una fase pseudocristalina isoestructural con la wolframita.

- 5 El óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B de la presente invención puede someterse a calcinación, antes de la utilización, bajo aire o atmósfera inerte, a temperaturas superiores a 250 °C e inferiores o iguales a 450 °C, y preferentemente puede someterse a calcinación a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 400 °C.
- 10 La calcinación puede llevarse a cabo a temperatura constante o bajo un gradiente de temperaturas (o «programa»). El tiempo de calcinación varía entre un mínimo de 3 horas y hasta 20 horas. Basándose en la temperatura de calcinación y el tiempo de calcinación, el óxido mixto calcinado puede contener porcentajes variables, superiores a 0,2 % e inferiores o iguales a 30 %, del componente orgánico C y/o de un residuo de dicho componente orgánico C.
- 15 Es un segundo objetivo de la presente invención un óxido mixto que comprende Ni, Mo, W, Al, opcionalmente por lo menos un metal Me y un componente orgánico C o un residuo derivado de dicho componente orgánico C, mediante descomposición o degradación térmica durante el procedimiento de calcinación, que presenta la fórmula (I) siguiente:



- 20 en la que:
- en la que Me se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cd, Mn y una mezcla de los mismos,
  - C comprende un compuesto orgánico polimérico,
  - 25 - a es mayor o igual a 0,
  - b, c, d, e y f son superiores a 0,
  - f es igual a  $(2a+2b+6c+6d+3e)/2$ ,
  - la proporción  $(a+b)/(c+d)$  está comprendida entre 0,9 y 1,1,
  - la proporción a/b es superior o igual a 0 e inferior o igual a 1,5,
  - 30 - la proporción c/d está comprendida entre 0,2 y 5,
  - la proporción  $(a+b+c+d)/e$  está comprendida entre 0,6 y 5, y
  - p es el porcentaje en peso de C, o posiblemente del residuo de C con respecto al peso total del óxido mixto de fórmula (I), y es superior o igual a 0,2 % e inferior o igual a 30 %, calculado dependiendo de la pérdida de peso analizada mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA) en el intervalo de entre 150 °C y 600 °C a una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 200 cm<sup>3</sup>/min, en donde dicho óxido mixto comprende una fase amorfía y una fase pseudocristalina isoestructural con wolframita,

En un aspecto preferente, a es superior a 0 y más preferentemente a es superior a 0,1.

- 40 En un aspecto preferente, b, c, d y e son mayores que 0,1.

En un aspecto preferente de la invención, en el caso de que a sea mayor que 0, el elemento Me puede ser Zn.

- 45 En un aspecto adicional de la presente invención, en el caso de que a sea mayor que 0, el elemento Me puede ser Mn.

En un aspecto adicional de la presente invención, la proporción  $(a+b)/(c+d)$  puede estar comprendida entre 0,8 y 2. En un aspecto preferente adicional, dicha proporción  $(a+b)/(c+d)$  puede ser igual a 0.

- 50 En un aspecto preferente, la proporción a/b puede ser superior o igual a 0 e inferior o igual a 1. En un aspecto particularmente preferente, la proporción a/b puede estar comprendida entre 0,1 y 0,4.

Preferentemente, la proporción c/d puede estar comprendida entre 0,4 y 3. En un aspecto particularmente preferente, la proporción c/d puede estar comprendida entre 1 y 2,5.

- 55 Preferentemente, p puede ser superior o igual a 0,2 % e inferior o igual a 10 %.

El óxido mixto de fórmula (I) se obtiene mediante el procedimiento de la presente invención descrito anteriormente.

- 60 En un aspecto preferente, dicho óxido mixto puede estar ligado a por lo menos un ligante inorgánico B.

En un aspecto preferente, dicho óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B puede obtenerse mediante el procedimiento de la presente invención, en la realización que contempla una etapa adicional 5' en la que se añade dicho ligante inorgánico B. Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la etapa 5' anteriormente mencionada se establece después de la etapa 5 de dicho procedimiento, es decir, después de la adición del compuesto

orgánico polimérico o, en el caso de que este último se añada en mezcla con la fuente de aluminio, después de la adición de dicha mezcla.

- 5 Los óxidos mixtos de fórmula (I) obtenidos mediante el procedimiento según la presente invención se caracterizaron, antes y después de la calcinación, mediante difractometría de rayos X de los polvos, con un difractómetro Philips mod. X'Pert con goniómetro vertical dotado de un sistema electrónico de recuento de pulsos, mediante la utilización de radiación  $K\alpha$  de Cu (longitud de onda  $\lambda=0,154$  nm) y aplicando métodos conocidos por el experto en la materia.
- 10 Por ejemplo, en la figura 2a, se informan los espectros de XRD de un óxido mixto de fórmula (I) en el que el metal Me está ausente (el índice «a» es igual a 0), mientras que en la figura 2b, se informan los espectros de XRD de un óxido mixto de fórmula (I) en el que el metal Me está presente y es Zn. En ambos casos, los espectros se obtuvieron de muestras analizadas después del secado (espectro a), tras la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C (espectro b) y tras la calcinación a 600 °C (espectro c) del óxido mixto correspondiente.
- 15 Tras la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C (figuras 2a y 2b, espectro b), los óxidos mixtos anteriormente mencionados de fórmula (I) se caracterizaron para la presencia de una fase amorfá y de una fase pseudocristalina.
- 20 Mediante el tratamiento térmico a 600 °C, la fase pseudocristalina evoluciona hacia la formación de una fase cristalina isoestructural con wolframita. La fase pseudocristalina presente en las muestras después de la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C es, por lo tanto, un precursor de una fase cristalina isoestructural con wolframita. En el espectro de difracción de rayos X de las muestras calcinadas a 600 °C (figuras 2a y 2b, espectro c), se distinguen las señales informadas en la Tabla 1, anteriormente. En particular, el óxido mixto que comprende metal Me (figura 2b) se caracteriza adicionalmente por como mínimo dos señales adicionales en el intervalo comprendido entre 25° y 28° del ángulo  $2\theta$  (en 26,2°, de intensidad muy débil, y en 26,6°, de intensidad débil).
- 25 En las figuras 2a y 2b, espectro a, los espectros de difracción de rayos X de las muestras destacan señales atribuibles a las sales amónicas mixtas presentes. Por lo tanto, el tratamiento de calcinación promueve la formación de los óxidos mixtos de fórmula (I), caracterizados por una fase cristalina isoestructural con wolframita, que está bien cristalizada después del tratamiento a 600 °C.
- 30 Es importante señalar que en el óxido mixto de fórmula (I) que comprende el metal Me, en el espectro de difracción de rayos X a 120 °C, 350–400 °C y 600 °C (figura 2b) siempre hay presentes por lo menos tres señales en el intervalo comprendido entre 25° y 28° del ángulo  $2\theta$ .
- 35 El óxido mixto de fórmula (I) obtenido mediante el procedimiento de la presente invención se caracterizó adicionalmente mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés), con un espectrómetro Perkin-Elmer, mod. Spectrum BX, utilizando tabletas de polvos diluidos en KBr (al 2 % en peso en KBr), mediante aplicación de métodos conocidos por el experto en la materia.
- 40 Los espectros de FT-IR obtenidos tras el secado (120 °C), después de la calcinación a una temperatura comprendida entre 300 °C y 400 °C (350 °C) y tras la calcinación completa (600 °C) de un óxido mixto de fórmula (I) que comprendía el metal Me y en el que  $Me=Zn$ , obtenido mediante el procedimiento según la invención, se informan en la figura 3a.
- 45 En la comparación, los espectros de FT-IR de precursores seleccionados de los metales utilizados en la preparación del óxido mixto anteriormente mencionado se informan en la figura 3b.
- 50 Las señales principales de FT-IR presentes en el sólido después del secado son atribuibles a precursores de metales utilizables en la síntesis: en particular, la señal en aproximadamente 1400  $cm^{-1}$  es típica de los precursores de Mo, W y Ni, y la señal en aproximadamente 1070  $cm^{-1}$  es típica el precursor de Al (pseudoboehmita).
- 55 En los materiales calcinados, dichas señales ya no están presentes, indicando de esta manera una reacción en el estado sólido entre los componentes metálicos asociados a la formación de un óxido mixto. En particular, en la figura 3a (600 °C) ya no es detectable la señal típica de la alúmina en aproximadamente 1070  $cm^{-1}$ , indicando de esta manera que no está presente como tal, en mezcla con un óxido mixto de Zn, Ni, Mo y W. En otras palabras, en los óxidos mixtos de fórmula (I) obtenidos mediante el procedimiento según la invención, el aluminio añadido en forma de fuente soluble, hidrolizable o dispersable de aluminio no posee la función de soporte o ligante, y entonces de dilución, para los demás componentes metálicos, sino que está en la composición de óxido mixto de una manera igual a la de los demás metales. En particular, el óxido mixto de fórmula (I), independientemente del hecho de que comprenda o no comprenda el metal Me, produce un espectro de FT-IR en el que se reconocen las señales en  $805\pm10$   $cm^{-1}$ ,  $605\pm10$   $cm^{-1}$  y  $445\pm10$   $cm^{-1}$ , que son típicas de la fase Wolframita y cuya definición se incrementa con la temperatura de calcinación.
- 60 La superficie y la porosidad del óxido mixto de fórmula (I) obtenida mediante el procedimiento de la presente invención se determinaron a partir de la isoterma de absorción/desorción de  $N_2$  a la temperatura de -196 °C mediante la utilización

del analizador de superficie y porosidad superficial Micrometrics TriStar®. Antes de adquirir las isotermas, las muestras (aproximadamente 0,3 g por ensayo) se sometieron a pretratamiento bajo vacío durante 16 horas a 150 °C.

5 Se determinó la superficie específica (SE) mediante el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller), conocido por el experto en la materia, llevando a cabo el análisis en el intervalo de presión relativa  $P/P_0$  comprendido entre 0,05 y 0,3.

10 El óxido mixto anteriormente mencionado se caracteriza porque presenta una superficie específica, determinada tras el tratamiento térmico a 350 °C, superior o igual a 80 m<sup>2</sup>/g. Preferentemente, la superficie específica está comprendida en el intervalo de entre 90 y 230 m<sup>2</sup>/g y más preferentemente está comprendida en el intervalo de entre 90 y 190 m<sup>2</sup>/g.

15 10 El óxido mixto de fórmula (I) obtenido mediante el procedimiento según la invención es mesoporoso, es decir, de acuerdo con la terminología de IUPAC (Pure & Appl. Chem. vol. 66, n.º 8, páginas 1739-1758, 1994), se caracteriza por un diámetro de poro comprendido entre 2 y 50 nm. Preferentemente, el diámetro de poro medio está comprendido entre 4 y 10 nm.

15 15 El volumen total específico de los poros se calculó mediante la utilización del método de Gurvitsch en 0,99 P/P<sub>0</sub> y la distribución de los poros se determinó mediante la aplicación del método de BJH (Barret-Joyner-Hallender) en la curva de desorción. Todos los métodos citados son conocidos por el experto en la materia.

20 20 El óxido mixto de fórmula (I) obtenido mediante el procedimiento de la presente invención se caracteriza por un volumen de los poros superior o igual a 0,15 ml/g. Preferentemente, dicho volumen de los poros está comprendido entre 0,15 y 0,35 ml/g.

25 25 El óxido mixto de fórmula (I), posiblemente unido a por lo menos un ligante inorgánico B, obtenido mediante el procedimiento de la presente invención puede transformarse en el sulfuro correspondiente, y dicho sulfuro puede utilizarse ventajosamente como catalizador de hidrotratamiento.

30 30 Por lo tanto, es un objetivo adicional de la presente invención un catalizador sulfuro de metal obtenido mediante sulfuración del óxido mixto de fórmula (I), posiblemente ligado a por lo menos un ligante inorgánico B.

35 35 En un aspecto preferente, el óxido mixto de fórmula (I) sometido a sulfuración con el fin de proporcionar el catalizador sulfuro de metal anteriormente mencionado, se obtiene mediante el procedimiento de preparación de dicho óxido mixto de fórmula (I), según la invención.

40 35 Según una realización diferente de la invención, el catalizador sulfuro de metal puede obtenerse mediante sulfuración del óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B.

45 40 En un aspecto preferente, el óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B sometido a sulfuración para proporcionar el catalizador sulfuro de metal anteriormente mencionado, se obtiene mediante el procedimiento de preparación de dicho óxido mixto de fórmula (I) unido a por lo menos un ligante inorgánico B, según la invención.

50 45 Con el fin de obtener la composición sulfurada correspondiente activa como catalizador de hidrotratamiento, la sulfuración del óxido mixto de la presente invención puede llevarse a cabo mediante cualquiera de las técnicas conocidas por el experto en la materia, mediante la utilización de cualquier agente sulfurante, tal como se describe en, por ejemplo, J.H. Gary e G.E. Handwerk, en: "Petroleum Refining - Technology and Economics" (2001, M. Dekker) página 177.

55 50 La sulfuración puede llevarse a cabo *in situ*, es decir, en el mismo reactor en el que se llevará a cabo el hidrotratamiento posteriormente, o *ex situ*. El procedimiento de sulfuración puede llevarse a cabo en una atmósfera reductora, por ejemplo constituida por H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>, o con CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>, a temperatura elevada, preferentemente con H<sub>2</sub>S y H<sub>2</sub>, a una temperatura comprendida entre 300 °C y 500 °C, durante un periodo suficiente para sulfurar el óxido mixto de partida. Por ejemplo, la sulfuración puede llevarse a cabo durante un tiempo comprendido entre 1 y 100 horas, y preferentemente se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 15 y 50 horas.

60 55 Alternativamente, la sulfuración de los óxidos mixtos puede llevarse a cabo mediante la utilización de dimetilsulfuro (DMDS) disuelto en una carga de hidrocarburo, tal como, por ejemplo, nafta o gasoil, a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 500 °C.

65 60 Finalmente, en un aspecto preferente adicional, la sulfuración puede llevarse a cabo poniendo en contacto el óxido mixto de la presente invención directamente con la carga de hidrocarburo rico en azufre que va a tratarse, preferentemente a temperaturas comprendidas entre 300 °C y 500 °C.

65 65 Tal como se ha mencionado anteriormente, el catalizador de la presente invención obtenido mediante la sulfuración del óxido mixto de fórmula (I) o el óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B, es un catalizador que es muy activo y estable, y proporciona rendimientos catalíticos particularmente altos y de amplio

espectro en el procedimiento de hidrotratamiento, que comprende, además de la hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación, también la hidrodesaromatización y la reducción del contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos en las mezclas de hidrocarburos tratadas.

5 A la inversa, el catalizador anteriormente mencionado muestra una tendencia reducida a catalizar reacciones de hidrocraqueo.

Por lo tanto, es un objetivo adicional de la presente invención, un procedimiento de hidrotratamiento de una alimentación que contiene uno o más hidrocarburos, que comprende poner en contacto dicha alimentación con hidrógeno en la presencia de un catalizador obtenido mediante la sulfuración del óxido mixto de fórmula (I) o el óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B.

10 Cualquier alimentación de mezcla de hidrocarburos que contenga impurezas que comprendan azufre y/o nitrógeno puede tratarse con el catalizador de la presente invención: por ejemplo, destilados de petróleo crudo, residuos de petróleo crudo, nafta, etc., puede someterse al tratamiento y preferentemente el hidrotratamiento se refiere a fracciones de hidrocarburos que contienen contaminantes que comprenden azufre y/o contaminantes que comprenden nitrógeno.

15 Particularmente, el catalizador sulfuro de metal de la presente invención puede utilizarse ventajosamente para hidrotratar alimentaciones que comprenden uno o más hidrocarburos que contienen hasta 4 % p/p de S, hasta 0,2 % p/p de N y hasta 50 % p/p de hidrocarburos aromáticos polinucleares.

20 Preferentemente, el procesamiento ocurre a una temperatura comprendida entre 100 °C y 450 °C, más preferentemente entre 300 °C y 370 °C, a una presión comprendida entre 5,0 y 10,0 MPa, más preferentemente entre 5,0 y 7,0 MPa. La velocidad espacial LHSV (por sus siglas en inglés, velocidad espacial horaria líquida) puede estar comprendida entre 0,5 y 5 h<sup>-1</sup>, preferentemente entre 0,8 y 2 h<sup>-1</sup>. La cantidad de hidrógeno puede estar comprendida entre 100 y 800 veces las cantidades de hidrocarburos, expresadas como litros normales (IN) de H<sub>2</sub>/l de mezcla de hidrocarburos.

25 30 En vista de su capacidad de llevar a cabo simultáneamente una elevada actividad de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesaromatización y reducción de los compuestos aromáticos polinucleares, el catalizador de la invención puede utilizarse ventajosamente también como componente de hidrogenación, asociado a componentes ácidos, en el procedimiento de hidrocraqueo. Son alimentaciones adecuadas para el hidrocraqueo, por ejemplo, el petróleo crudo pesado y extrapesado, gasóleo de vacío (VGO, por sus siglas en inglés) y residuos de vacío (VR, por sus siglas en inglés).

35 Con el fin de poner en práctica e ilustrar mejor la presente invención, se proporcionan posteriormente algunos ejemplos no limitativos, en los que los procedimientos de preparación de óxidos mixtos de fórmula (I) que son precursores de los catalizadores y el ensayo catalítico.

40 45 En todos los ejemplos, las fórmulas de composición molar del óxido mixto están normalizadas respecto a la suma (moles de Ni + moles de Zn)=1,00.

*Ejemplo 1 según la invención (preparación de un óxido mixto que presenta la composición: Mo<sub>0.00</sub>Ni<sub>1.00</sub>Mo<sub>0.60</sub>W<sub>0.40</sub>Al<sub>1.04</sub>O<sub>5.56</sub>·6,0 % C)*

50 El procedimiento de preparación del óxido mixto implica la adición posterior bajo condiciones adecuadas de temperatura y agitación de las soluciones o dispersiones que contienen los elementos de la composición.

55 60 En primer lugar, se añadieron 49,4 g de hidrato de metatungstato amónico (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O a 154 g de agua y la disolución salina se promovió mediante la utilización de un agitador de barra configurado a 180 rpm (velocidad periférica=40 m/min). Tras aproximadamente 15 minutos, se añadieron 51,9 g de heptamolibdato amónico (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O a la solución y la mezcla se calentó a 50 °C bajo agitación con el fin de facilitar la disolución de la sal de molibdeno. Se añadieron 62,7 g de hidroxicarbonato de níquel NiCO<sub>3</sub>·Ni(OH)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O (al 58 % en peso de NiO) tras 30 minutos, llevando la temperatura de la mezcla 70 °C, y la misma mezcla se mantuvo a esta temperatura siempre bajo agitación constante durante por lo menos 30 minutos.

65 Por otro lado, se mezclaron 36,7 g de Disperal® P3 Sasol (pseudoboehmita que contenía Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 70 % p/p) con 188,1 g de una solución acuosa de ácido acético (al 0,6 % p/p). La mezcla se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 2 horas, con el fin de obtener una dispersión homogénea de alúmina.

Simultáneamente, se añadieron 4,7 g de metilcelulosa Methocel® MC Fluka a 35,0 g de agua a una temperatura de 50 °C. La mezcla se mantuvo a 50 °C bajo agitación durante aproximadamente 10 minutos con el fin de obtener una dispersión homogénea de los compuestos orgánicos poliméricos.

65 70 Lo anterior seguidamente se añadió lentamente a la dispersión de alúmina, bajo agitación y manteniendo la

temperatura a 50 °C hasta obtener una dispersión homogénea que contenía tanto alúmina como el compuesto orgánico polimérico.

Dicha dispersión homogénea se añadió a la suspensión que contenía Ni, Mo y W indicada anteriormente, y se mantuvo a su vez a 70 °C bajo agitación. La adición se llevó a cabo muy lentamente y utilizando un embudo de adición. Al final, la temperatura de la mezcla se llevó a 90 °C y la suspensión obtenida se mantuvo a dicha temperatura bajo agitación durante aproximadamente 18 horas. El pH de la suspensión medido al final del tratamiento térmico anteriormente mencionado era igual a 5,6, y el contenido de MC Methocell® era igual a 3,1 % en peso con respecto al contenido teórico de óxido mixto.

Al final de dicho tratamiento, la dispersión obtenida de esta manera, que presentaba un contenido teórico de óxidos igual a 26 % en peso, se enfrió y se sometió a secado durante aproximadamente 20 minutos en un horno precalentado a 200 °C. Parte del sólido obtenido (50 g) se calcinó en aire estático de acuerdo con el programa de temperaturas siguiente: de temperatura ambiente a 200 °C en 30 minutos con una rampa de 6 °C/in, isoterma a 200 °C durante 10 minutos, calentamiento hasta 350 °C en 2 horas y 35 minutos con una rampa de aproximadamente 1 °C/min, isoterma a 350 °C durante 5 horas.

El espectro de RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  se informa en la figura 1, a partir de la cual puede calcularse que 99 % molar del aluminio ocupa una coordinación octaédrica.

Una parte de la muestra calcinada a 350 °C se calcinó adicionalmente a 600 °C durante 5 horas. Los espectros de XRD de las muestras sometidas a varios tratamientos térmicos se informan en la figura 2a.

La parte restante de la muestra secada a 200 °C seguidamente se introdujo en un mezclador mecánico y se mezcló a una temperatura de aproximadamente 50 °C durante aproximadamente 2 horas, hasta obtener una pasta homogénea con una consistente adecuada para la extrusión. El extruido se envejeció a temperatura ambiente durante 15 horas y después se calcinó con la rampa descrita anteriormente.

El óxido mixto final extruido presentaba la composición molar siguiente:  $\text{Ni}_{1,00}\text{Mo}_{0,60}\text{W}_{0,40}\text{Al}_{1,04}\text{O}_{5,56}$ . El óxido mixto contenía 6,0 % en peso de residuo componente orgánico con respecto al peso total del sólido.

La superficie específica (SE) era de 142 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de los poros (V<sub>p</sub>) era de 0,18 cm<sup>3</sup>/g, el tamaño de poro medio era de 4,0 nm, calculado a partir de la isoterma de desorción.

*Ejemplo 2 según la invención (preparación de un óxido mixto que presenta la composición:  $\text{Me}_{0,00}\text{Ni}_{1,00}\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Al}_{1,04}\text{O}_{5,56}\cdot6,3\% \text{ C}$ )*

Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1 mediante modificación de las cantidades de hidrato de metatungstato amónico  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{xH}_2\text{O}$  (61,7 g) y de heptamolibdato amónico  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot4\text{H}_2\text{O}$  (43,2 g).

El óxido mixto obtenido presentaba la composición molar siguiente:  $\text{Ni}_{1,00}\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Al}_{1,04}\text{O}_{5,56}$ . El óxido mixto contenía 6,3 % en peso de residuo componente orgánico con respecto al peso total del sólido. La superficie específica (SE) era de 149 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de los poros (V<sub>p</sub>) era de 0,19 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño de poro medio era de 4,4 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

*Ejemplo 3 según la invención (preparación de un óxido mixto que presenta la composición:  $\text{Me}_{0,50}\text{Ni}_{0,50}\text{Mo}_{0,50}\text{W}_{0,50}\text{Al}_{1,02}\text{O}_{5,53}\cdot13,1\% \text{ C en donde Me=Zn}$ )*

En primer lugar, se añadieron 61,7 g de hidrato de metatungstato amónico  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{xH}_2\text{O}$  a 154 g de agua y la disolución salina se promovió mediante la utilización de un agitador de barra configurado a 180 rpm (velocidad periférica=40 m/min). Tras aproximadamente 15 minutos, se añadieron 43,2 g de heptamolibdato amónico  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot4\text{H}_2\text{O}$  a la solución y la mezcla se calentó a 50 °C bajo agitación con el fin de facilitar la disolución de la sal de molibdeno. Se añadieron 53,9 g de acetato de Zn ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot2\text{H}_2\text{O}$ ) tras 30 minutos; a continuación, la mezcla se mantuvo a 50 °C y bajo agitación durante 30 minutos adicionales. Se añadieron 31,7 g de hidroxicarbonato de níquel ( $\text{NiCO}_3\cdot\text{Ni}(\text{OH})_2\cdot4\text{H}_2\text{O}$ ) (al 58 % en peso de NiO), llevando la temperatura de la mezcla a 70 °C, y la misma mezcla se mantuvo a esta temperatura siempre bajo agitación constante durante por lo menos 30 minutos.

Por otro lado, se mezclaron 36,7 g de Disperal® P3 Sasol (pseudoboehmita que contenía  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al 70 % p/p) con 188,1 g de una solución acuosa de ácido acético (al 0,6 % p/p). La mezcla se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 2 horas, con el fin de obtener una dispersión homogénea de alúmina.

Simultáneamente, se añadieron 4,2 g de metilcelulosa Methocel® MC Fluka a 35,0 g de agua a una temperatura de 50 °C. La mezcla se mantuvo a 50 °C bajo agitación durante aproximadamente 10 minutos con el fin de obtener una dispersión homogénea del compuesto orgánico polimérico.

Lo anterior seguidamente se añadió lentamente a la dispersión de alúmina, bajo agitación y manteniendo la temperatura a 50 °C hasta obtener una dispersión homogénea que contenía tanto alúmina como el compuesto orgánico polimérico.

5 Dicha dispersión homogénea se añadió a la suspensión que contenía Zn, Ni, Mo y W indicada anteriormente, y se mantuvo a su vez a 70 °C bajo agitación. La adición se llevó a cabo muy lentamente y utilizando un embudo de adición. Al final, la temperatura de la mezcla se llevó a 90 °C y la suspensión obtenida se mantuvo a dicha temperatura bajo agitación durante aproximadamente 18 horas. El pH de la suspensión medido al final del tratamiento térmico anteriormente mencionado era igual a 5,6, y el contenido de MC Methocell® era igual a 3,1 % en peso con respecto al contenido teórico de óxido mixto.

10 Al final de dicho tratamiento, la dispersión obtenida de esta manera, que presentaba un contenido teórico de óxidos igual a 22 % en peso, con respecto al peso total de la dispersión, se enfrió y se sometió a secado durante 15 aproximadamente 20 minutos en un horno precalentado a 200 °C.

15 La fase sólida recuperada seguidamente se calcinó en aire estático según el programa de temperaturas siguiente: de temperatura ambiente a 200 °C en 30 minutos con una rampa de 6 °C/min, isoterma a 200 °C durante 10 minutos, calentamiento hasta 350 °C en 2 horas y 35 minutos con una rampa de aproximadamente 1 °C/min, isoterma a 350 °C durante 5 horas.

20 El óxido mixto final presentaba la composición molar siguiente:  $Zn_{0,50}Ni_{0,50}Mo_{0,50}W_{0,50}Al_{1,02}O_{5,53}$ . El óxido mixto contenía 13,1% en peso de residuo componente orgánico con respecto al peso total del sólido.

25 La superficie específica (SE) era de 142 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de los poros (Vp) era de 0,21 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño de poro medio era de 9 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

30 *Ejemplo 4 según la invención (preparación de un óxido mixto que presenta la composición:  $Me_{0,25}Ni_{0,75}Mo_{0,60}W_{0,40}Al_{1,03}O_{5,55}$  14,9 % C, en la que Me=Zn)*

35 En primer lugar, se añadieron 49,4 g de hidrato de metatungstato amónico  $((NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O)$  a 154 g de agua y la disolución salina se promovió mediante la utilización de un agitador de barra configurado a 180 rpm (velocidad periférica=40 m/min). Tras aproximadamente 15 minutos, se añadieron 51,9 g de heptamolibdato amónico  $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$  a la solución y la mezcla se calentó a 50 °C bajo agitación con el fin de facilitar la disolución de las sales de molibdeno. Se añadieron 27,2 g de acetato de Zn  $(Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O)$  tras 30 minutos; a continuación, la mezcla se mantuvo a 50 °C y bajo agitación durante 30 minutos adicionales. Se añadieron 47,0 g de hidroxicarbonato de níquel  $(NiCO_3 \cdot Ni(OH)_2 \cdot 4H_2O)$  (al 58 % en peso de NiO), llevando la temperatura de la mezcla a 70 °C, y la misma mezcla se mantuvo a esta temperatura siempre bajo agitación constante durante por lo menos 30 minutos.

40 Por otro lado, se mezclaron 36,7 g de Disperal® P3 Sasol (pseudoboehmita que contenía Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 70 % p/p) con 188,1 g de una solución acuosa de ácido acético (al 0,6 % p/p). La mezcla se mantuvo bajo agitación durante aproximadamente 2 horas, con el fin de obtener una dispersión homogénea de alúmina.

45 Simultáneamente, se añadieron 4,4 g de metilcelulosa Methocel® MC Fluka a 35,0 g de agua a una temperatura de 50 °C. La mezcla se mantuvo a 50 °C bajo agitación durante aproximadamente 10 minutos con el fin de obtener una dispersión homogénea del compuesto orgánico polimérico.

50 Lo anterior seguidamente se añadió lentamente a la dispersión de alúmina, bajo agitación y manteniendo la temperatura a 50 °C hasta obtener una dispersión homogénea que contenía tanto alúmina como el compuesto orgánico polimérico.

55 Dicha dispersión homogénea se añadió a la suspensión que contenía Zn, Ni, Mo y W indicada anteriormente, y se mantuvo a su vez a 70 °C bajo agitación. La adición se llevó a cabo muy lentamente y utilizando un embudo de adición. Al final, la temperatura de la mezcla se llevó a 90 °C y la suspensión obtenida se mantuvo a dicha temperatura bajo agitación durante aproximadamente 18 horas. El pH de la suspensión medido al final del tratamiento térmico anteriormente mencionado era igual a 5,6, y el contenido de MC Methocell® era igual a 3,1 % en peso con respecto al contenido teórico de óxido mixto.

60 Al final de dicho tratamiento, la dispersión obtenida de esta manera, que presentaba un contenido teórico de óxidos igual a 24% en peso, se enfrió y se sometió a secado durante aproximadamente 20 minutos en un horno precalentado a 200 °C.

65 La fase sólida recuperada seguidamente se calcinó en aire estático según el programa de temperaturas siguiente: de temperatura ambiente a 200 °C en 30 minutos con una rampa de 6 °C/min, isoterma a 200 °C durante 10 minutos, calentamiento hasta 350 °C en 2 horas y 35 minutos con una rampa de aproximadamente 1 °C/min, isoterma a 350 °C durante 5 horas.

El óxido mixto final presentaba la composición molar siguiente:  $Me_{0,25}Ni_{0,75}Mo_{0,60}W_{0,40}Al_{1,03}O_{5,55}$ . El óxido mixto contenía 14,9% en peso de residuo componente orgánico con respecto al peso total del sólido.

5 La superficie específica (SE) era de 175 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de los poros (Vp) era de 0,21 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño de poro medio era de 4,1 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

10 Una parte de la muestra se calcinó adicionalmente a 600 °C durante 5 horas. Los espectros de XRD de las muestras sometidas a varios tratamientos térmicos se informan en la figura 2b. A partir de los espectros de difracción de rayos X a 120 °C, 350-400 °C y 600 °C se observó que por lo menos tres señales estaban presentes siempre en el intervalo comprendido entre 25° y 28 ° del ángulo 2θ.

Los espectros de FT-IR de las muestras sometidas a varios tratamientos térmicos se informan en la figura 3a.

15 *Ejemplo 5 según la invención (preparación de un óxido mixto que presenta la composición:  $Me_{0,25}Ni_{0,75}Mo_{0,60}W_{0,40}Al_{1,03}O_{5,55} \cdot 13,8\% C$  10 %  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la que Me=Zn y ligado a 10 % de ligante inorgánico B)*

20 El presente ejemplo da a conocer la preparación de un óxido mixto que contiene Zn y está ligado a un ligante inorgánico B, en donde el compuesto orgánico polimérico utilizado es MC Methocel®.

25 El procedimiento seguido era idéntico al descrito en el Ejemplo 4 anterior, con la diferencia de que se añadieron 58,0 g de alúmina-γ dispersable (AERODISP® W925,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 25 % p/p) a la mezcla antes del tratamiento térmico final de 18 horas.

30 El óxido mixto final presentaba la composición molar siguiente:  $Zn_{0,25}Ni_{0,75}Mo_{0,6}W_{0,4}Al_{1}O_{5,5} \cdot 10\% \gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El óxido mixto contenía 13,8% en peso de residuo componente orgánico con respecto al peso total del sólido.

35 La superficie específica (SE) era de 145 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de los poros (Vp) era de 0,23 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño de poro medio era de 4,0 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

40 El espectro de difracción de rayos X del óxido mixto obtenido permitió detectar por lo menos tres señales en el intervalo del ángulo 2θ comprendido entre 21° y 28°.

45 El espectro de RMN MAS de <sup>27</sup>Al se informa en la figura 1b, a partir de la cual puede calcularse que 81 % molar del aluminio ocupa una coordinación octaédrica.

*Ejemplo comparativo 6 (preparación de un óxido mixto que presenta la composición:  $Ni_{1,0}Mo_{0,5}W_{0,54}Al_{0,57}O_{4,98} \cdot 2,0\% C$ , no según la invención)*

50 Se disolvieron 7,56 g de octilamina en 40 g de etanol absoluto. Una solución que contenía 14,89 g de nitrato de hexahidrato de níquel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O), 4,52 g de heptamolibdato amónico (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y 6,98 g de hidrato de metatungstato amónico ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·xH<sub>2</sub>O) disueltos en 50 ml de una solución acuosa que contenía 14,99 g de una dispersión acuosa de boehmita (Disperal® P2 de Sasol™) al 10 % en peso, se añadió bajo agitación a dicha solución. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6. Se formó un gel verde pálido, que se dejó bajo agitación durante 3 horas, con calentamiento a 70 °C. Se dejó en reposo durante 48 horas. El gel obtenido no presentaba sobrenadante y se secó en un horno a 90 °C durante 48 horas. El material seco se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 5 horas al aire.

55 El sólido presentaba la composición molar siguiente:  $Ni_{1,00}Mo_{0,50}W_{0,54}Al_{0,57}O_{4,98}$ . El óxido mixto contenía 2,0% en peso de residuo componente orgánico con respecto al peso total del sólido.

60 La superficie específica (SE) era de 151 m<sup>2</sup>/g, el volumen total de los poros (Vp) era de 0,381 cm<sup>3</sup>/g y el tamaño de poro medio era de 6,3 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

65 *Ejemplo 7 (ensayo catalítico)*

Los óxidos mixtos preparados según los ejemplos 1, 2, 4, 5 y 6 se utilizaron en experimentos en los que se verificó su efectividad como catalizadores de hidrotratamiento.

70 En cada experimento, se diluyeron 20 cm<sup>3</sup> de óxido mixto, prensados, granulados y tamizados (mallas 10-16) previamente, con 20 cm<sup>3</sup> de material inerte (carborundo) y se cargaron en un reactor de lecho fijo de volumen igual a 40 ml. A continuación, el óxido mixto se trató con una mezcla sulfurante, que consistía en «gasóleo de destilación directa» (en inglés, «Straight Run Gasoil») con dimetilsulfuro (DMDS), de manera que la concentración de S fuese de 2,5 % en peso con respecto al peso total de la mezcla de sulfuro. Las condiciones de sulfuración utilizadas fueron:

75 LHVS=3 h<sup>-1</sup>

P=3,0 MPa  
 T = 340°C  
 Mezcla de H<sub>2</sub>/sulfuro=200 NL/L  
 Tiempo de sulfuración=26 h.

- 5 A la fase de sulfuración, en la que el óxido mixto adquiere las propiedades catalíticas, a una etapa de estabilización seguida a T330 °C durante 60 a 100 h, siguió el mantenimiento del lecho catalítico en contacto con el gasóleo de destilación directa.
- 10 La reacción de hidrotratamiento se llevó a cabo mediante alimentación de una mezcla que consistía en gasóleo de destilación directa y «reducción de la viscosidad por craqueo térmico» (en inglés, «Visbreaking») en proporción 75:25 (p/p) y por lo tanto caracterizada por cantidades elevadas de azufre (2 % p/p) e hidrocarburos aromáticos polinucleares (17 % p/p).
- 15 Las condiciones de reacción fueron las siguientes:
- P (H<sub>2</sub>)=4,9 MPa  
 proporción de H<sub>2</sub>/alimentación=230 NL/L  
 LHSV=0,8 h<sup>-1</sup>  
 20 Temperatura de reacción=340 °C
- Se evaluó la actividad de cada catalizador en porcentaje con respecto a la actividad de catalizador del Ejemplo comparativo 6 (establecida en 100 %).
- 25 Se presentan los datos en la Tabla 4 a continuación.

Tabla 4

Catalizador	Composición	HDS	HDN	HDA
Ejemplo 1	Ni <sub>1,00</sub> Mo <sub>0,60</sub> W <sub>0,40</sub> Al <sub>1,04</sub> O <sub>5,56</sub> 6,0 % C	100,1	100,1	253,8
Ejemplo 2	Ni <sub>1,00</sub> Mo <sub>0,50</sub> W <sub>0,50</sub> Al <sub>1,04</sub> O <sub>5,56</sub> 6,3 % C	100,3	100,3	341,8
Ejemplo 4	Zn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Mo <sub>0,60</sub> W <sub>0,40</sub> Al <sub>1,03</sub> O <sub>5,55</sub> 14,9 % C	100,3	100,4	303,3
Ejemplo 5	Zn <sub>0,25</sub> Ni <sub>0,75</sub> Mo <sub>0,60</sub> W <sub>0,40</sub> Al <sub>1,03</sub> O <sub>5,55</sub> 13,8 % C · 10 % γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100,1	100,3	224,2
Ejemplo 6 (comparativo)	Ni <sub>1,0</sub> Mo <sub>0,5</sub> W <sub>0,54</sub> Al <sub>0,57</sub> O <sub>4,98</sub> 2,0 % C	100,0	100,0	100,0

- 30 Aparte de rendimientos comparables de hidrodesulfurización (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN), todas las muestras mostraron un incremento significativo de conversión en la hidrodesaromatización (HDA).
- 35 Es importante señalar que también el catalizador del Ejemplo 5, caracterizado por un contenido menor de metales, ya que contiene 10 % en peso de ligante inorgánico B, es más activo, principalmente para los objetivos de la reacción de hidrodesaromatización, con respecto al catalizador del ejemplo comparativo.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un óxido mixto que comprende Ni, Mo, W, Al, opcionalmente por lo menos un metal Me y un componente orgánico C o un residuo derivado de dicho componente orgánico C, mediante descomposición o degradación térmica durante el procedimiento de calcinación, que presenta la fórmula (I) siguiente:

Mea Nib Moc Wd Ale Of pC (I)

10 en la que:

- Me se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cd, Mn y una mezcla de los mismos,
- C comprende un compuesto orgánico polimérico,
- a es mayor o igual a 0,
- b, c, d, e y f son mayores que 0 y preferentemente son mayores que 0,1,
- f es igual a  $(2a+2b+6c+6d+3e)/2$ ,
- la proporción  $(a+b)/(c+d)$  está comprendida entre 0,9 y 1,1,
- la proporción  $a/b$  es mayor o igual a 0 e inferior o igual a 1,5,
- la proporción  $c/d$  está comprendida entre 0,2 y 5,
- la proporción  $(a+b+c+d)/e$  está comprendida entre 0,6 y 5, y
- p es el porcentaje en peso de C, o posiblemente del residuo de C, con respecto al peso total del óxido mixto de fórmula (I), y es superior a 0,2 % e inferior o igual a 30 %, calculado dependiendo de la pérdida de peso analizada mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA) en el intervalo de entre 150 °C y 600 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 200 cm<sup>3</sup>/min, en donde dicho óxido mixto de fórmula (I) comprende una fase amorfa y una fase pseudocristalina isoestructural con wolframita,

20 en el que dicho procedimiento comprende las etapas siguientes:

- 30 1) mezcla de por lo menos una fuente soluble de W y por lo menos una fuente soluble de Mo en un volumen adecuado de agua, hasta obtener una solución acuosa transparente,
- 2) opcionalmente, adición de por lo menos una fuente de por lo menos un elemento Me a la solución obtenida en la etapa 1,
- 35 3) adición de por lo menos una fuente de Ni a la mezcla obtenida en la etapa anterior,
- 4) someter la mezcla obtenida en la etapa 3 a un primer tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 50 °C y 80 °C, bajo agitación,
- 5) adición a la mezcla obtenida en la etapa 4 de por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de Al, y por lo menos un compuesto orgánico polimérico que comprende uno o más heteroátomos seleccionados de O y N,
- 40 6) someter la mezcla obtenida en la etapa anterior a un segundo tratamiento térmico a temperaturas comprendidas entre 80 °C y 95 °C bajo agitación, obteniendo una suspensión,
- 7) someter la suspensión obtenida en la etapa 6 a secado, obteniendo de esta manera una fase sólida,
- 8) calcinación de dicha fase sólida obtenida en la etapa anterior, a temperaturas iguales o superiores a 200 °C e iguales o inferiores a 450 °C en aire o atmósfera inerte, durante un tiempo comprendido entre 3 y 20 horas, obteniendo el óxido mixto de fórmula (I).
- 45 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el elemento Me añadido opcionalmente en la etapa 2 de dicho procedimiento es Zn.
- 50 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el elemento Me añadido opcionalmente en la etapa 2 de dicho procedimiento es Mn.
4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa 2 opcional ha sido omitida.
- 55 5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el primer tratamiento térmico de la etapa 4 se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 10 minutos y 1 hora.
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que como fuente de aluminio en la etapa 5 de dicho procedimiento, se utiliza una álumina dispersable, y preferentemente dicha álumina dispersable es una boehmita o pseudoboehmita caracterizada por partículas con un diámetro medio menor que 100 µm.
- 60 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el compuesto orgánico polimérico añadido en la etapa 5 de dicho procedimiento es metilcelulosa.

8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que en la etapa 5 de dicho procedimiento se añade una dispersión, que se prepara por separado y que comprende tanto dicha fuente o fuentes solubles, hidrolizables o dispersables de Al como dicho compuesto o compuestos orgánicos poliméricos.
- 5 9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el segundo tratamiento térmico de la etapa 6 se lleva a cabo durante un tiempo comprendido entre 5 y 30 horas.
- 10 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende una etapa adicional 7' inmediatamente después de la etapa 7, en la que la fase sólida seca obtenida en dicha etapa 7 se somete a conformado.
- 15 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicho procedimiento comprende una etapa adicional 5', que es inmediatamente posterior a la etapa 5 de dicho procedimiento, en el que se añade un ligante inorgánico B.
12. Óxido mixto que comprende Ni, Mo, W, Al, opcionalmente por lo menos un metal Me y un componente orgánico C, o un residuo derivado de dicho componente orgánico C, mediante descomposición o degradación térmica durante el procedimiento de calcinación, que presenta la fórmula (I) siguiente:

20 Mea Nib Moc Wd Ale Of pC (I)

en la que:

- 25 - Me se selecciona del grupo que consiste en Zn, Cd, Mn y una mezcla de los mismos,
- C comprende un compuesto orgánico polimérico,
- a es mayor o igual a 0,
- b, c, d, e y f son mayores que 0,
- f es igual a  $(2a+2b+6c+6d+3e)/2$ ,
- 30 - la proporción  $(a+b)/(c+d)$  está comprendida entre 0,9 y 1,1,
- la proporción a/b es mayor o igual a 0 e inferior o igual a 1,5,
- la proporción c/d está comprendida entre 0,2 y 5,
- la proporción  $(a+b+c+d)/e$  está comprendida entre 0,6 y 5, y
- 35 - p es el porcentaje en peso de dicho componente orgánico C, o de un residuo de dicho componente orgánico C, con respecto al peso total del óxido mixto de fórmula (I), y es superior o igual a 0,2% e inferior o igual a 30 %, calculado dependiendo de la pérdida de peso analizada mediante termogravimetría y análisis térmico diferencial (TG-DTA) en el intervalo de entre 150 °C y 600 °C con una rampa de temperatura de 10 °C/min bajo un flujo de aire de 200 cm<sup>3</sup>/min,
- 40 en donde dicho óxido mixto comprende una fase amorfa y una fase pseudocristalina isoestructural con wolframita, en donde dicho óxido mixto es obtenible mediante un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 11.
- 45 13. Óxido mixto según la reivindicación 12, en el que, en el caso de que «a» sea mayor que 0, el elemento Me es Zn.
14. Óxido mixto según la reivindicación 12, en el que, en el caso de que «a» sea mayor que 0, el elemento Me es Mn.
- 50 15. Óxido mixto según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, ligado a por lo menos un ligante inorgánico B.
16. Óxido mixto según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, obtenible mediante el procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 55 17. Óxido mixto según la reivindicación 15, obtenible mediante el procedimiento según la reivindicación 11.
18. Catalizador sulfuro de metal obtenido mediante sulfuración del óxido mixto de fórmula (I) o del óxido mixto de fórmula (I) ligado a por lo menos un ligante inorgánico B, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17.
- 60 19. Procedimiento de hidrotratamiento de una alimentación que contiene uno o más hidrocarburos, que comprende poner en contacto dicha alimentación con hidrógeno en la presencia de un catalizador según la reivindicación 18.

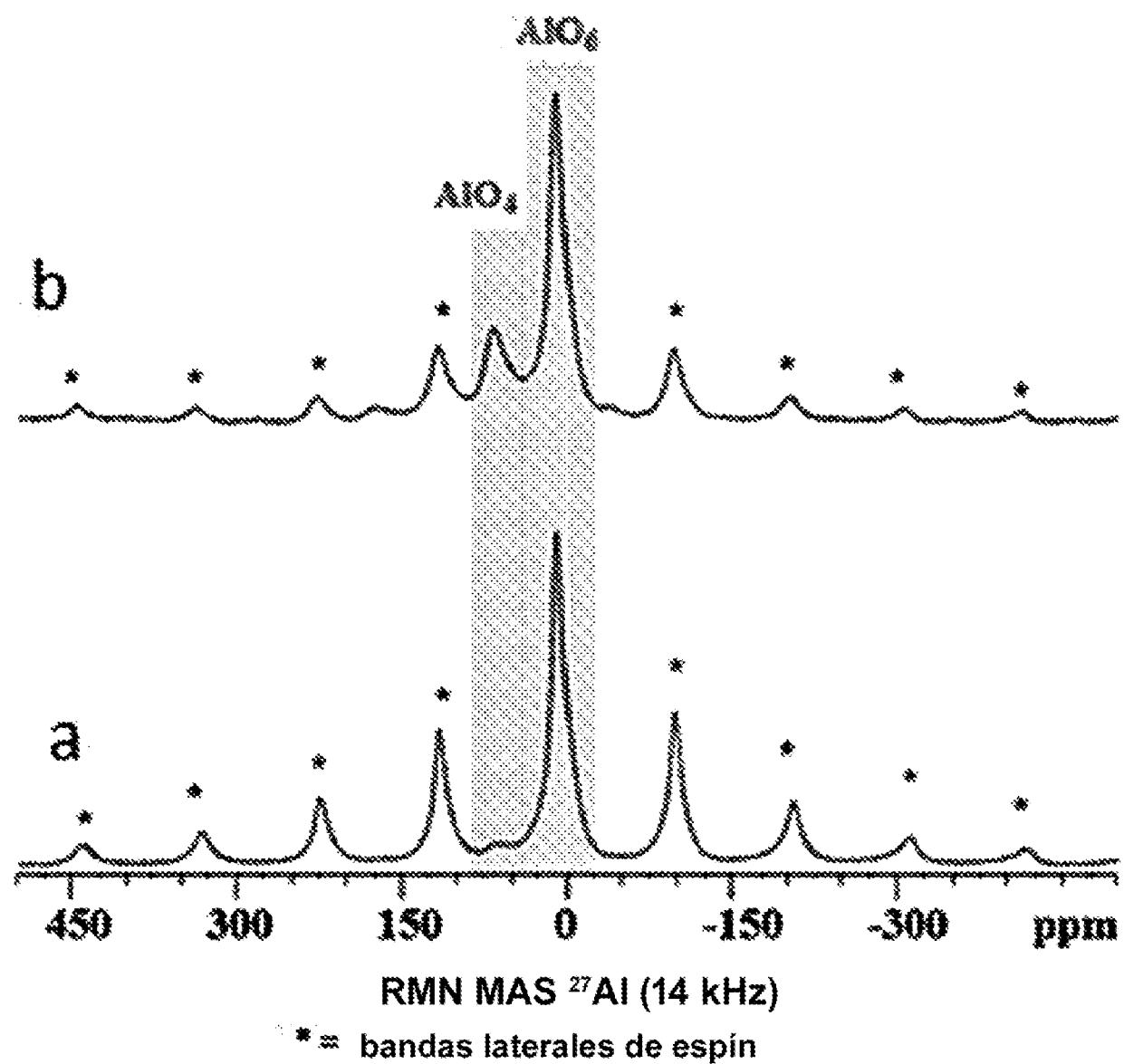


Fig. 1

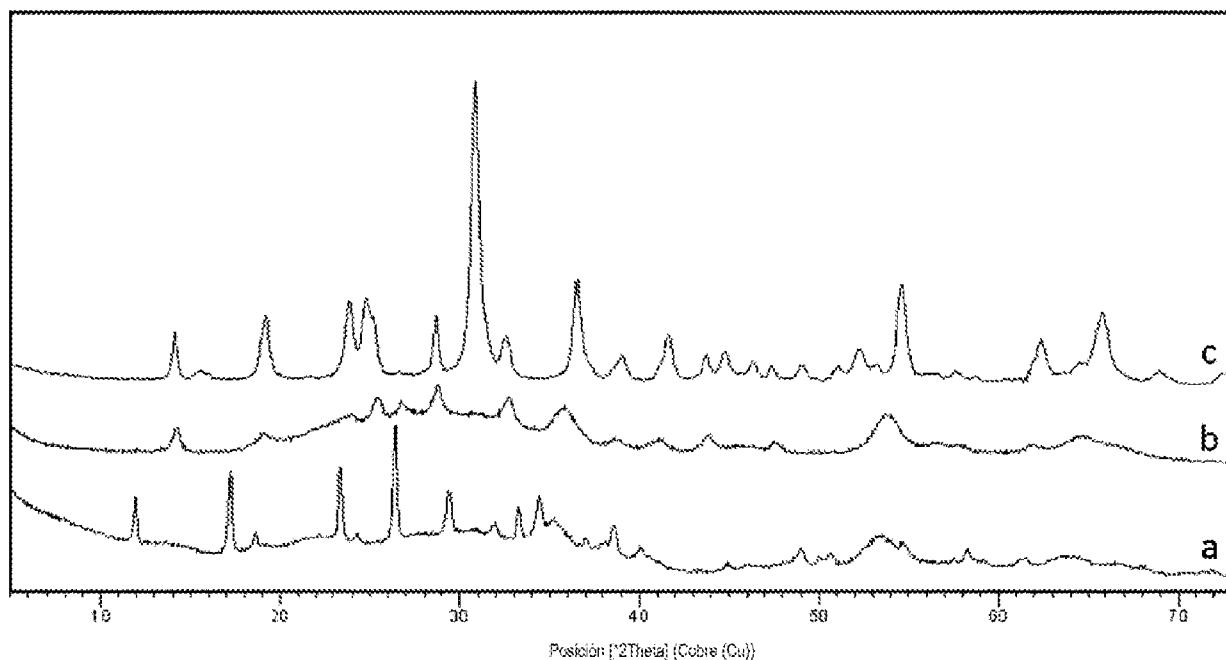


Fig. 2a

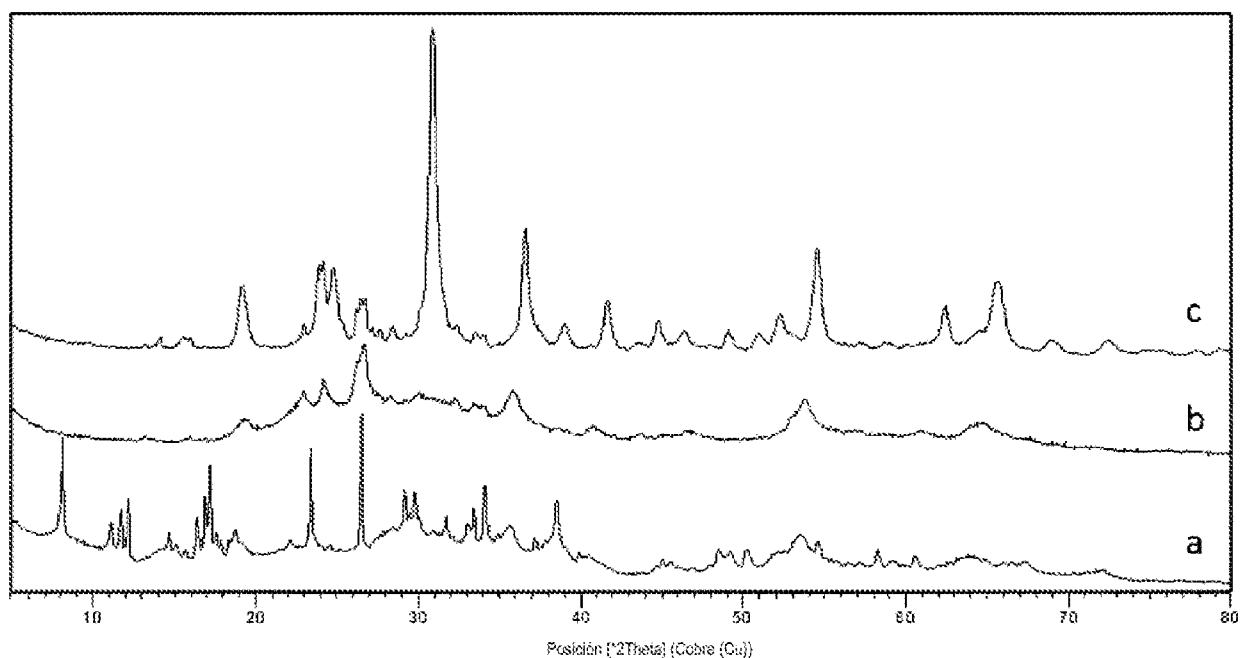


Fig. 2b

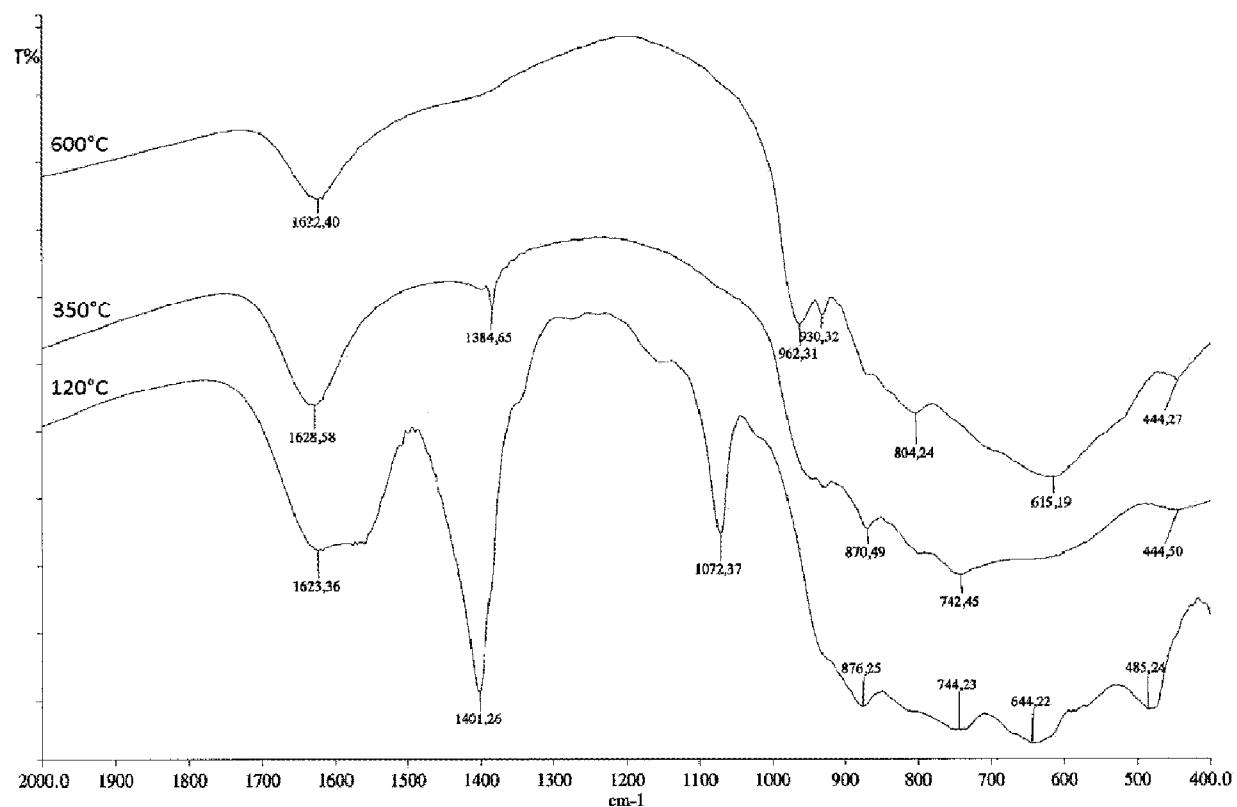


Fig. 3a

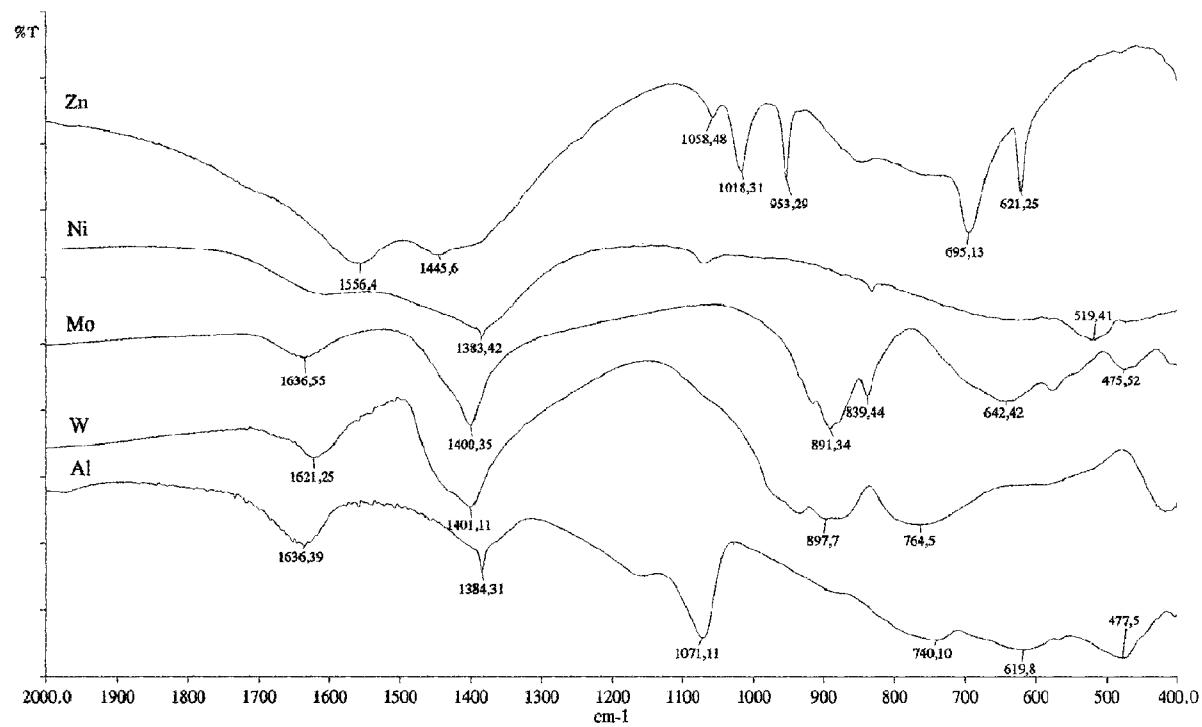


Fig. 3b