

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 981 864**

51 Int. Cl.:

<b>B01J 23/28</b>	(2006.01) <i>B01J 23/24</i>	(2006.01)
<b>B01J 23/30</b>	(2006.01) <i>B01J 23/85</i>	(2006.01)
<b>B01J 23/755</b>	(2006.01) <i>B01J 23/883</i>	(2006.01)
<b>B01J 35/10</b>	(2006.01) <i>B01J 23/887</i>	(2006.01)
<b>B01J 19/24</b>	(2006.01) <i>B01J 27/051</i>	(2006.01)
<b>B01J 37/00</b>	(2006.01) <i>B01J 35/00</i>	(2014.01)
<b>C10G 49/06</b>	(2006.01)	
<b>C10G 49/12</b>	(2006.01)	
<b>C10G 49/04</b>	(2006.01)	
<b>B01J 37/20</b>	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2011 PCT/US2011/066016**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **05.07.2012 WO12092006**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2011 E 11853753 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.04.2024 EP 2658647**

54 Título: **Catalizadores de hidroprocesamiento y métodos para elaboración de los mismos**

30 Prioridad:

**30.12.2010 US 201061428599 P**

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

**10.10.2024**

73 Titular/es:

**CHEVRON U.S.A. INC. (100.0%)  
5001 Executive Parkway  
San Ramon, CA 94583, US**

72 Inventor/es:

**KUPERMAN, ALEXANDER E.;  
BRAIT, AXEL;  
KOU, BO;  
REYNOLDS, BRUCE EDWARD;  
DUNCKLEY, CHRISTOPHER PAUL;  
MARIS, ERIN P.;  
NGUYEN, JOSEPH V.;  
CHABOT, JULIE;  
KWIK, KENNETH;  
JIAO, LING;  
MIRONOV, OLEG;  
BHADURI, RAHUL SHANKAR y  
YANG, SHUWU**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 981 864 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 hidroprocesamiento y métodos para elaboración de los mismos

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Campo técnico

10 La invención se refiere en general a catalizadores para uso en la conversión de aceites pesados y residuos y métodos para elaboración de los mismos.

Antecedentes

15 La industria del petróleo está recurriendo cada vez más a crudos pesados, residuos, carbones y arenas bituminosas como fuentes de materias primas. Las materias primas derivadas de estos materiales pesados contienen más azufre y nitrógeno que las materias primas derivadas de aceites crudos más convencionales, lo que requiere una cantidad considerable de mejora a fin de obtener productos utilizables a partir de los mismos. La mejora o refinación se logra por procesos de hidroprocesamiento, es decir, tratamiento con hidrógeno de diferentes fracciones de hidrocarburos, o alimentaciones pesadas completas, o materias primas, en la presencia de catalizadores de hidrotratamiento para efectuar la conversión de al menos una porción de las alimentaciones, o materias primas en hidrocarburos de menor peso molecular, o para efectuar la remoción de componentes o compuestos no deseados, o su conversión en compuestos inocuos o menos indeseables.

25 Los catalizadores comúnmente usados para estas reacciones de hidroprocesamiento incluyen materiales tal como molibdato de cobalto sobre alúmina, níquel sobre alúmina, molibdato de cobalto promovido con níquel, wolframato de níquel, etc. La patente de Estados Unidos Núm. 4,824,821 y 5,484,755 y publicación de patente de Estados Unidos Núm. 2006/0054535 divulgan catalizadores de hidroprocesamiento en la forma de suspensión espesa de alta actividad. El catalizador se produce a partir de compuestos de metal de grupo VIB al sulfurar una mezcla acuosa de los compuestos de metal con gas de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) a una presión de hasta 34473,79 KPa (5.000 psi) (340 atm). La patente de Estados Unidos Núm. 7,754,645 y 7,410,928 divulgan un catalizador de hidroprocesamiento y métodos para elaborar los catalizadores, al hacer reaccionar al menos un compuesto de metal de grupo VIB con un compuesto de metal promotor, sulfurar la mezcla intermedia con un agente de sulfuración, entonces mezclar el precursor de catalizador sulfurado con un diluyente de hidrocarburo para elaborar un catalizador de tipo suspensión espesa a granel. US 2009/054 225 A1 divulga explícitamente un catalizador a granel de hidroprocesamiento y un proceso para su preparación.

40 Todavía existe la necesidad de catalizadores mejorados con morfología, estructura y actividad catalítica mejorada óptimas. También existe la necesidad de procesos mejorados para preparar catalizadores para usarse en la conversión de aceites pesados y residuos.

US 2009/0054225 describe un catalizador a granel de hidroprocesamiento.

45 US 2008/0223755 describe un proceso para la hidroconversión de alimentaciones de hidrocarburos pesados en un reactor de suspensión espesa en la presencia de un catalizador basado en heteropolianión.

US 2004/0132614 describe un catalizador con base en un metal de grupo VI y un metal de grupo VII al menos parcialmente presente en la forma de heteropolianiones en el precursor de óxido.

50 Sumario de la invención

Las características técnicas del método de la presente invención se definen explícitamente en la redacción de la reivindicación independiente 1. Características técnicas adicionales de la invención se definen explícitamente en la redacción de las reivindicaciones dependientes 2-5.

55 Breve descripción de los dibujos

60 La figura 1 es un diagrama de bloques que ilustra una realización para preparar el catalizador de suspensión espesa con al menos dos alimentaciones de precursor de metal y con la cosulfuración de los precursores de metal en el modo continuo.

La figura 2 es un diagrama de bloques que ilustra otra realización para preparar el catalizador de suspensión espesa con un precursor de metal de sal doble como alimentación, con sulfuración in situ del precursor de metal.

65 La figura 3 ilustra una realización para preparar el catalizador de suspensión espesa, donde se usa una solución de lixiviación a presión (PLS) o una suspensión espesa de lixiviación como alimentación.

La figura 4 es un diagrama de bloques que ilustra otra realización para preparar el catalizador de suspensión espesa con la PLS como alimentación.

5 La figura 5 es un diagrama de bloques que ilustra otra realización para elaborar un catalizador de suspensión espesa con un paso de tratamiento con hidrógeno (antes de la mejora de aceite pesado).

10 La figura 6 es un diagrama de bloques que ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa donde los precursores de metal se mezclan directamente con una materia prima de aceite pesado bajo mezcla de alto cizallamiento.

La figura 7 es un diagrama de bloques que ilustra una realización para elaborar un catalizador de suspensión espesa con el uso de un solvente y al menos un precursor de metal inorgánico para un precursor de metal dispersable en aceite.

15 La figura 8 es un diagrama de bloques que ilustra una variación de la realización en la figura 7 para elaborar un catalizador promovido, con el uso de un solvente aprótico para un precursor de metal dispersable en aceite que posteriormente se sulfura.

20 La figura 9 es un diagrama de bloques que ilustra otra variación de la realización de la figura 8 con el uso de un solvente aprótico.

La figura 10 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa con mezcla de alto cizallamiento, formando un catalizador de emulsión.

25 La figura 11 ilustra una variación de la realización en la figura 10 para preparar un catalizador de suspensión espesa con mezcla de alto cizallamiento.

30 La figura 12 ilustra otra realización para preparar un catalizador de suspensión espesa con mezcla de alto cizallamiento, formando una emulsión, donde la emulsión se somete a sulfuración in situ.

La figura 13 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa usando material de reelaboración o partículas finas de catalizador de residuo molido.

35 La figura 14 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa promovido a partir de un compuesto organometálico soluble en aceite como alimentación de precursor de metal, que posteriormente se descompone térmicamente generando el catalizador de suspensión espesa sulfurado.

40 La figura 15 ilustra una variación de la realización en la figura 14, donde la sulfuración es in situ al mezclar el compuesto organometálico soluble en aceite con una alimentación de aceite pesado.

La figura 16 ilustra una realización con un segundo paso de sulfuración para un catalizador de suspensión espesa con una cantidad mejorada de azufre (sulfuración doble).

45 La figura 17 ilustra una realización para preparar un catalizador con Ti como promotor.

La figura 18 ilustra una realización para preparar un catalizador de metal individual, por ejemplo, con el uso de níquel como metal individual.

50 La figura 19 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa de Zn-Mo.

La figura 20 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa con una alimentación dividida de al menos una materia prima de precursor de metal promotor.

55 La figura 21 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa a partir de catalizador molido /de reelaboración.

#### Descripción detallada

60 Los siguientes términos se usarán a lo largo de la especificación y tendrán los siguientes significados a menos que se indique de otro modo.

65 “Catalizador a granel” se puede usar indistintamente con “catalizador de suspensión espesa” o “catalizador no soportado” o “catalizador auto-soportado”, que significa que la composición de catalizador NO es de la forma de catalizador convencional con un soporte de catalizador preformado y conformado que entonces se carga con metales mediante un catalizador de impregnación o deposición. En una realización, el catalizador a granel se forma a través de precipitación. En otra realización, el catalizador a granel tiene un aglutinante incorporado en la



La tabla periódica referida en la presente es la tabla aprobada por la IUPAC y la Oficina Nacional de Estándares de Estados Unidos, un ejemplo es la tabla periódica de los elementos de la División de Química del Laboratorio Nacional de Los Álamos de octubre de 2001.

5 "Metal" se refiere a reactivos en su forma elemental, compuesta o iónica. "Precursor de metal" se refiere a la alimentación de compuesto de metal al proceso. El término "metal" o "precursor de metal" en la forma singular no se limita a un metal individual o precursor de metal, por ejemplo, un grupo VIB o un metal promotor, sino que también incluye las referencias plurales para mezclas de metales. "En estado soluto" significa que el componente de metal está en forma líquida prótica.

10 "Metal de grupo VIB" se refiere a cromo, molibdeno, tungsteno y combinaciones de los mismos en su forma elemental, compuesta o iónica.

15 "Metal de grupo VIII" se refiere a hierro, cobalto, níquel, rutenio, renio, paladio, osmio, iridio, platino y combinaciones de los mismos.

20 "Metal primario" se refiere a un metal en su forma elemental, compuesta o iónica seleccionada de cualquiera del grupo VIB (grupo 6 de nomenclatura IUPAC), metales de grupo VIII (grupos 8-10 de nomenclatura IUPAC), metales de grupo IIB y combinaciones de los mismos, en su forma sulfurada funciona como un catalizador en un proceso de hidroprocesamiento. El metal primario está presente en un catalizador en una cantidad mayor que otros metales.

25 "Metal promotor" se refiere a un metal en su forma elemental, compuesta o iónica seleccionado de cualquiera de los metales de grupo IVB (grupo 4 de nomenclatura IUPAC), grupo VIB, grupo VIII, grupo IIB (grupo 12 de nomenclatura IUPAC) y combinaciones de los mismos, adicionados para incrementar la actividad catalítica del metal primario. El metal promotor está presente en una cantidad menor que el metal primario, en un intervalo de 1 - 50 % en peso (metal promotor a metal primario) en una realización, y de 2-30 % en peso en una segunda realización.

30 "Libre de metal promotor" o "sustancialmente libre de metal promotor" significa que al elaborar el catalizador, no se adiciona metal promotor en su forma elemental, compuesta o iónica. Pueden estar presentes trazas de metales promotores, en una cantidad de menos de 1 % del metal primario (% en peso).

35 La tasa de conversión de 538 °C+ (1000 °F+) se refiere a la conversión de una materia prima de aceite pesado que tiene un punto de ebullición de más de 538 °C+ (1000 °F+) a menos de 538 °C (1000 °F) de materiales de punto de ebullición en un proceso de hidroconversión, calculado como: 100 % \* (% en peso de materiales que hierven por arriba de 538 °C (1000 °F) en la alimentación - % en peso de materiales que hierven por arriba de 538 °C (1000 °F) en los productos) / % en peso de materiales que hierven por arriba de 538 °C (1000 °F) en la alimentación).

40 "Solución de lixiviación a presión" o PLS, también conocida como "solución de lixiviación preñada", "licor de lixiviación preñada" o "solución de lixiviación" se refiere a una composición obtenida de la recuperación de metales de desechos metalúrgicos, minerales y / o concentrados, baterías gastadas o catalizadores gastados, donde se emplea un paso de lixiviación bajo presión y temperatura para disolver o provocar la lixiviación de ciertos componentes de metal en la fase acuosa, dando una solución de lixiviación a presión.

45 "Suspensión de lixiviación a presión", también conocida como "suspensión de lixiviación", se refiere a una suspensión espesa que resulta de la disolución de metales tal como metales de grupo VIB, metales promotores y similares, de un catalizador gastado. En una realización donde la suspensión espesa de lixiviación es de un proceso de recuperación de metales, por ejemplo, recuperación de metales del catalizador de suspensión espesa agotado, la suspensión espesa de lixiviación a presión puede contener coque en una cantidad de 1 a 20 % en peso.

50 "Dispersión" también conocida como "emulsión" se refiere a dos fluidos inmiscibles en los cuales un fluido (por ejemplo, precursor de catalizador, precursor de metal, etc.) se suspende o dispersa en forma de gotas en la segunda fase fluida (por ejemplo, materia prima de aceite pesado o diluyente de hidrocarburo) como la fase continua. En una realización, las gotas están en el intervalo de 0,1 a 300 µm. En otra realización, de 1 a 10 µm. En una tercera realización, las gotas están en el intervalo de 0,5 a 50 µm de tamaño. Posteriormente, las gotas pueden unirse para ser de mayor tamaño. El tamaño de gota se puede medir por métodos conocidos en la técnica, incluido microscopio de video de partículas y método de reflectancia de haz enfocado, como se describe en Ind. Ing. Chem. Res. 2010, 49, 1412-1418.

60 "Reelaboración" se puede usar indistintamente con "materiales de reelaboración" o "partículas finas de catalizador", que se refieren a productos de catalizador, piezas de chatarra, partículas finas o materiales rechazados obtenidos del proceso de elaboración de cualquiera de un catalizador soportado, un catalizador auto-soportado y un precursor de catalizador, reducido en tamaño a partículas finas o materiales en polvo que contienen uno o más materiales catalíticos. Las partículas finas de catalizador se pueden generar a partir de un producto de catalizador, o a partir

de los materiales rechazados/piezas de chatarra que contienen materiales catalíticos generados en el proceso de elaboración del producto de catalizador. Las partículas finas de catalizador se pueden sulfurar o no sulfurar. En una realización, la reelaboración es a partir de elaborar precursor de catalizador no soportado, donde la reelaboración se genera a partir de productos finales, partículas finas de catalizador, piezas rotas, piezas de chatarra y similares, y antes de que el precursor de catalizador se sulfure. En otra realización, la reelaboración se genera a partir de partículas finas, productos finales, piezas de chatarra, etc., generados a partir del proceso de formación / conformación de un precursor de catalizador y antes del paso de sulfuración. En otra realización, la reelaboración está en la forma de partículas finas generadas a partir de la molienda de cualquiera de los productos de catalizador soportado, productos de catalizador no soportado, piezas de chatarra, partículas finas y combinaciones de lo mismo, generados en un proceso para elaborar un catalizador soportado o un catalizador no soportado.

Las constantes de velocidad de reacción ("valores k") para reacciones tal como HDN, HDS y HDMCR se refieren a la constante de proporcionalidad que relaciona la velocidad de conversión de una fracción particular (VGO, VR, etc.), o de una clase particular de compuestos en la alimentación (que contiene azufre o HDS, que contiene nitrógeno o HDN), a las funciones apropiadas del proceso, tal como la concentración de los reactivos, presión de proceso, velocidad de flujo y otras variables específicas del proceso. Como se calcula en la presente, la velocidad de flujo volumétrico total al sistema (LHSV) incluye la corriente VR fresca que se corrige para tener en cuenta el efecto de la retención de gas.

La porosidad de poro y distribución de tamaño de poro en una realización se miden usando porosimetría de intrusión de mercurio, diseñada como el método estándar ASTM D 4284. A menos que se indique de otro modo, la porosidad de poro se mide mediante el método de adsorción de nitrógeno.

En la presente se describen métodos para elaborar catalizadores de suspensión espesa que tienen propiedades mejoradas que incluyen, pero no se limitan a área de superficie alta y volumen de poro grande. En la presente también se describe un método para la hidroconversión o mejora de aceites pesados, al enviar la alimentación de aceite pesado al proceso de mejora en la presencia del catalizador de suspensión espesa mejorado, operando bajo condiciones para obtener al menos 30 % 538 °C+ (1000 °F+) de conversión en una realización, al menos 50 % 538 °C+ (1000 °F+) en otra realización.

Alimentación de precursores de metal: En la presente se describe un catalizador preparado a partir de al menos un componente de metal primario (por ejemplo, un precursor de metal de grupo VIB) y al menos un precursor de metal promotor (por ejemplo, un precursor de metal de grupo VIII, un precursor de metal de grupo IIB o un precursor de metal de grupo VIII tal como Ni y un precursor de metal de grupo IVA tal como Ti). En la presente también se describe un catalizador preparado a partir de al menos un precursor de metal primario sin metal promotor adicionado. En la presente también se describe un catalizador preparado a partir de al menos un metal de grupo VIII, tal como un compuesto de níquel como el componente de metal primario, con o sin la adición posterior de otros metal como metales promotores. En la presente también se describe un catalizador preparado a partir de un precursor de sal doble que contiene al menos dos cationes de metal diferentes, por ejemplo, preparado a partir de al menos dos alimentaciones de precursores de metal diferentes. En la presente también se describen materias primas que comprenden múltiples precursores de metales promotores, por ejemplo, se usan materias primas que comprenden diferentes precursores de metales de grupo VIII, tal como Ni y Co. Se pueden usar múltiples precursores de metales primarios como cocatalizadores, por ejemplo, Mo y W.

En la presente se describe la adición de al menos un metal promotor, la relación en peso del componente de metal promotor al componente de metal primario está en el intervalo de 1 a 90 %, por ejemplo, la relación varía de 2 a 50 %, por ejemplo, de 5 a 30 % o de 10 a 20 %.

También se describen en la presente precursores de metal que pueden ser solubles en aceite, dispersables en aceite, solubles en agua y / o dispersables en agua. Los precursores de metal se pueden proporcionar como un metal elemental o como un compuesto de metal. Los precursores de metal se pueden adicionar en estado sólido. En la presente también se describe la adición de uno de los precursores de metal en estado sólido y el segundo precursor de metal que se adiciona en estado de soluto. Los precursores de metal pueden ser los mismos o diferentes, por ejemplo, todos los compuestos orgánicos, todos los compuestos inorgánicos, o uno orgánico y uno inorgánico. Los precursores de metal en una realización pueden ser catalíticamente activos, por ejemplo, un sulfuro metálico de grado reactivo o un mineral beneficiado.

En una realización, al menos uno de los precursores de metal es un compuesto orgánico seleccionado de sales de metal de ácidos orgánicos, tal como ácidos carboxílicos alifáticos, acíclicos y alicíclicos que contienen dos o más átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes incluyen acetatos, oxalatos, citratos, naftenato y octoatos. En otra realización, los precursores de metal se seleccionan de sales de aminas orgánicas. En aun otra realización, los precursores de metal se seleccionan de compuestos organometálicos, por ejemplo, quelatos tal como 1,3-dicetonas, etilendiamina, ácido etilendiaminotetraacético, ftalocianinas y mezclas de los mismos. En otra realización, los precursores de metal orgánicos se seleccionan de sales de ditiolato, ditiocarbamato y mezclas de los mismos. Un ejemplo es un precursor de metal de grupo VIII tal como un complejo de ditiocarbamato. Otro

ejemplo de un precursor de metal de grupo VIB es un organofosforoditioato que contiene molibdeno soluble tal como dialquilditiofosfato de molibdeno. Los precursores de metal también pueden ser compuestos orgánicos que contienen azufre, por ejemplo, un compuesto de quelato con azufre como un átomo de coordinación tal como sulfhidrilo S-H, o un complejo de ditiocarbamato de oxisulfuro de molibdeno (Molyvan A).

En una realización, el precursor de metal de grupo VIB (como un metal primario o un metal promotor) se selecciona del grupo de metal alcalino o metalatos de amonio de molibdeno en solventes orgánicos tal como un alcano normal, hidrocarburos o productos de petróleo tal como fracciones de destilado donde se permite que el compuesto de molibdeno se descomponga posteriormente bajo presión y temperatura, antes de o simultáneamente con la adición del precursor de metal promotor.

En una realización, la alimentación de precursor de metal de grupo VIB es una sal soluble en agua, por ejemplo, óxidos y polianiones tal como molibdatos, tungstatos, cromatos, dicromatos, etc. En una realización, el precursor de metal de grupo VIB se selecciona del grupo de heptamolibdatos de metal alcalino, ortomolibdatos de metal alcalino, isomolibdatos de metal alcalino, ácido fosfomolibdico y mezclas de los mismos. En otra realización, se selecciona del grupo de (di y tri) óxido de molibdeno, carburo de molibdeno, nitruro de molibdeno, molibdato de aluminio, ácido molibdico (por ejemplo,  $H_2MoO_4$ ) o mezclas de los mismos. En aun otra realización, el compuesto de metal de grupo VIB es un complejo organometálico, por ejemplo, compuesto soluble en aceite o complejo de metal de transición y ácido orgánico, seleccionado de naftenatos, pentanodionatos, octoatos, acetatos y similares. Los ejemplos incluyen naftenato de molibdeno y hexacarbonilo de molibdeno.

En la presente también se describen precursores de metal de grupo VIII (como un metal promotor o como un componente de metal primario) seleccionados de compuestos inorgánicos, incluido pero no limitado a sulfatos, nitratos, carbonatos, sulfuros, oxisulfuros, óxidos y óxidos hidratados, sales de amonio y heteropoliácidos de los mismos. Los precursores de metal de grupo VIII pueden ser un compuesto soluble en agua tal como acetato, carbonato, cloruro, nitrato, acetilacetona, citrato, sulfato y oxalato, por ejemplo, nitrato de níquel, sulfato de níquel, acetato de níquel, cloruro de níquel, etc., y mezclas de los mismos. El precursor de metal puede ser un compuesto que está al menos parcialmente en estado sólido, por ejemplo, un compuesto de níquel insoluble en agua tal como carbonato de níquel, hidróxido de níquel, fosfato de níquel, fosfito de níquel, formiato de níquel, sulfuro de níquel, molibdato de níquel, wolframato de níquel, óxido de níquel, aleaciones de níquel tal como aleaciones de níquel-molibdeno, níquel Raney o mezclas de los mismos.

En la presente también se describe un precursor de metal de grupo IIB tal como zinc que se emplea como un metal promotor (en lugar de un precursor de metal de grupo VIII). El zinc es un material menos costoso y más respetuoso con el medio ambiente que otros precursores de metal tal como níquel. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, compuestos inorgánicos de grupo IIB tal como sulfato de zinc, nitrato de zinc, carbonato de zinc, sulfuro de zinc, oxisulfuro de zinc, óxido de zinc y óxido hidratado de zinc, sales de zinc y amonio y heteropoliácidos de los mismos. Otros ejemplos de zinc como precursor de metal promotor incluyen sales de ácido orgánico soluble en aceite tal como acetato de zinc, oxilato de zinc, citrato de zinc, naftanato de zinc y octoatos de zinc. En la presente también se describen precursores de metal promotor seleccionados de sales de zinc de aminas orgánicas tal como aminas alifáticas, aminas aromáticas, compuestos de amonio cuaternario y mezclas de los mismos. En la presente también se describen precursores de metal de zinc seleccionados de compuestos organometálicos tal como quelatos que incluyen compuestos de quelato con azufre como un átomo de coordinación, por ejemplo, tioles tal como dialquilditiofosfatos, tio- o ditiocarbamatos, fosforotioatos, tiocarbonatos, trimercaptotriazina, tiofenatos, mercaptanos, ácidos carboxílicos de tiol  $RC(O)SH$ , ácidos de ditiol  $RC(S)SH$ , y compuestos relacionados.

Alimentación de solvente orgánico: En la presente también se describe el uso de compuestos organometálicos como precursores de metal, se incrementa la solubilidad del precursor de catalizador en aceite, que puede conducir a mayor dispersión y catalizador más activo particularmente si el precursor de catalizador se va a sulfurar directamente en una materia prima de aceite pesado. Los compuestos organometálicos pueden ser caros en comparación con los compuestos inorgánicos, pero los precursores de metal inorgánicos no son solubles en aceite. En la presente también se describen solventes apróticos polares usados en conjunto con precursores de metales inorgánicos para la preparación de la alimentación de precursor. El solvente orgánico, por ejemplo, un compuesto de organosulfuro que es compatible tanto con el precursor de metal inorgánico como con la materia prima de aceite, actúa como un solvente para disolver el precursor de metal inorgánico. Con el uso del solvente orgánico, el precursor de metal inorgánico se vuelve dispersable en la materia prima de aceite pesado, aliviando de esta manera la necesidad de un paso de transformación. En la presente también se describe el uso de un solvente orgánico para ayudar a dispersar el precursor de metal inorgánico en la materia prima de aceite pesado, se puede eliminar un paso de sulfuración separado ya que el precursor de metal se puede sulfurar con fuentes de azufre inherentemente presentes en la materia prima de aceite pesado.

En la presente también se describen solventes orgánicos que se seleccionan del grupo de solventes apróticos polares tal como N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida (DMAc), hexametilfosfortriamida (HMPA), dimetilsulfóxido (DMSO), tetrahidrofurano, carbonato de propileno, sulfito de dimetilo, N-nitrosodimetilamina,  $\gamma$ -butirolactona, N,N dimetilformamida, carbonato de dimetilo, formiato de metilo, formiato de butilo y mezclas de los mismos. El solvente orgánico se puede usar como líquidos puros, o en

combinación con otros solventes baratos tal como agua o metanol. Los ejemplos de precursores de metales inorgánicos para usarse con el solvente orgánico incluyen, pero no se limitan a, óxido, sulfuro u oxisulfuro de molibdeno de la fórmula general  $\text{MoO}_x\text{S}_y$ , en general  $x \leq 0$ , y  $y \leq 0$ . En una realización, el precursor de metal inorgánico de grupo VIB es trióxido de molibdeno. En otra realización, el precursor de metal inorgánico es heptamolibdato de amonio.

En la presente también se describen precursores de metal solubles en aceite formados por la interacción de precursores tal como paramolibdato de amonio con alcoholes superiores, glicoles y ácidos alquilsalicílicos. En un ejemplo, se adiciona paramolibdato de amonio a amoniaco concentrado, al menos un dispersante soluble en aceite y solvente aromático tal como tolueno o xileno. En otro ejemplo, un precursor de metal soluble en aceite se puede preparar a partir de hacer reaccionar precursores de metal inorgánicos con poliamidas, succinimidas y sulfonatos. En otro ejemplo, se prepara un precursor de metal que contiene azufre soluble en aceite al tratar con sulfuro de hidrógeno una mezcla de paramolibdato de amonio y succinimida. Los precursores de metal solubles en aceite se pueden preparar a partir de sales inorgánicas que son productos disponibles comercialmente que incluyen pero no se limitan a OLOA 11007 y OLOA 378, disponibles de Chevron Oronite y Molyvan™ A de RT Vanderbilt Company. Se puede usar aditivo Molyvan™ por sí mismo para la preparación del catalizador Moonly. Se puede usar aditivo Molyvan™ en conjunto con naffenato de níquel para la preparación de catalizador de suspensión espesa promovido por Ni.

En la presente también se describe un precursor de metal inorgánico disuelto en el solvente orgánico en una relación en peso de 1:4 a 4:1; una relación en peso de 1:3 a 2:1 en una segunda realización; y una relación en peso de 1:5 a 1:1 en una tercera realización.

Solución de lixiviación a presión como alimentación de precursor de metal En la presente se describe una solución de lixiviación a presión (PLS) de un proceso de recuperación de metal que se puede usar como materia prima de precursor de metal o parte de la materia prima de precursor de metal. El proceso de recuperación de metales puede ser parte de una operación de minería / mineral, una operación de galvanoplastia o recuperación de metales de catalizadores gastados y similares. Una composición de PLS puede contener un precursor de metal individual en solución acuosa, o una mezcla de componentes de metal tal como metal de grupo VIB y al menos otro precursor de metal. Un ejemplo de una solución de lixiviación a presión (PLS) puede contener cualquiera de heptamolibdato de amonio (AHM), sulfato de níquel, sulfato de amina de níquel, metavanadato de amonio, sulfamato de amonio y similares. En una realización, una corriente de PLS que contiene 50 a 90 gpL (gramos por litro) de molibdeno, 3 a 10 gpL de níquel, 0,1 a 1 gpL de vanadio, 100 a 500 gpL de sulfato de amonio y 5 a 30 gpL de sulfamato de amonio se puede usar como la alimentación de precursor de metal. En otra realización, la corriente de PLS contiene 20 a 100 gpL (gramos por litro) de molibdeno, 5 a 20 gpL de níquel, 0,10 a 1,0 gpL de vanadio, 100 a 500 gpL de sulfato de amonio y 5 a 20 gpL de sulfamato de amonio.

En una realización y dependiendo del pH de la solución de lixiviación a presión (PLS), algunos de los metales en la PLS pueden precipitar donde la PLS está en la forma de una suspensión espesa, que también se puede usar directamente como una alimentación al proceso. Los detalles con respecto a un proceso de recuperación de metales, y composiciones de corriente de lixiviación, y composiciones de suspensión espesa de lixiviación a presión de la recuperación de metales en catalizadores gastados se pueden encontrar en la patente de Estados Unidos Núm. 7,837,960, 7,846,404 y 7,658,895, y solicitud de patente de Estados Unidos Núm. de serie 13/156,589. En una realización, la solución de lixiviación a presión en la forma de una suspensión espesa contiene 1-20 % en peso de coque y 0,2-4 % en peso de metavanadato de amonio parcialmente insoluble, que se puede filtrar antes de que la solución se pueda usar como materia prima de precursor de metal.

Sal doble como materia prima de precursor de metal: En la presente también se describe, en lugar de o además de alimentaciones de precursor de metal individual, que al menos uno de los precursores de metal es un precursor de sal doble. Un precursor de metal de sal doble es un precursor de metal que tiene al menos dos cationes de metal diferentes en la estructura molecular, con al menos uno de los cationes de metal que es un catión de metal primario y al menos un catión de metal promotor, por ejemplo, molibdato de amonio y níquel (formado a partir de molibdato de amonio con sulfato de níquel). Se debe señalar que el término "doble" no se limita a dos cationes de metal. El precursor de sal doble se puede formar a partir de al menos tres cationes de metal diferentes.

En el precursor de metal de sal doble descrito en la presente, uno de los cationes de metal en el precursor de sal doble puede ser un catión de grupo VIB tal como molibdeno y el otro catión de metal es un metal de catión diferente tal como níquel o zinc. El precursor de sal doble se puede caracterizar por tener tres cationes de metal diferentes, con dos de los cationes de metal que son cationes de metal de grupo VIB diferentes tal como molibdeno y tungsteno, y el tercer catión es un catión de metal de grupo VIII tal como níquel o zinc. El precursor de sal doble puede comprender tres cationes de metal diferentes, con dos de los cationes de metal que son cationes de metal promotor diferentes, tal como níquel y titanio, y el tercer catión es un catión de metal primario, tal como molibdeno. El uso de una sal doble como reactivo precursor, particularmente en forma cristalina o en forma concentrada como una suspensión espesa, puede reducir el costo en términos de transporte al sitio para preparar el catalizador de suspensión espesa. Adicionalmente, es posible un mejor rendimiento del catalizador con el o los metales promotores que están en la misma estructura molecular, en estrecha proximidad con el componente de metal

primario cuando el precursor de metal de sal doble se sulfura, ya sea in situ o en un paso de sulfuración separado.

En la presente también se describe un precursor de sal doble que es una sal soluble en agua, por ejemplo, preparada a partir de la cristalización de una solución acuosa de una mezcla de al menos una sal de metal de grupo VIB y una sal de metal de grupo VIII o grupo IIB, por ejemplo, molibdato de amonio y sulfato de níquel, molibdato de amonio y sulfato de zinc, octamolibdato de amonio y una sal doble de sulfato de níquel y amonio, molibdato de potasio y sulfato de hierro, sulfato de potasio y cromo y para-molibdato de amonio, etc. El pH de la solución acuosa de la mezcla de sal se puede ajustar con la adición de un ácido y / o una base a un pH preseleccionado para que la sal doble cristalice de la solución. Al pH preseleccionado que no favorece la solubilidad del compuesto bimetálico multimetálico, precipita una sal doble. La formación del precipitado asegura que los diferentes metales que constituyen el precursor del catalizador se dispersen bien conjuntamente en la fase sólida.

En la presente también se describe un precursor de metal de sal doble preparado a partir de una solución de lixiviación a presión o una suspensión espesa de lixiviación de un proceso de recuperación de metal, opcionalmente con el ajuste del pH y / o la adición de una sal de metal en forma de solución acuosa para provocar el precipitado de la sal doble para usarse como alimentación de precursor de metal.

En la presente también se describe una sal doble que es una sal soluble en aceite preparada por la reacción de al menos un precursor de metal de grupo VIII o un precursor de metal de grupo IIB, y al menos un complejo organometálico de grupo VIB. En la presente también se describe una sal doble preparada por la reacción de una sal de molibdeno soluble en aceite y una sal de metal de transición soluble en aceite. La reacción para formar el precursor de sal doble soluble en aceite puede ser en la presencia de un agente reductor fuerte tal como hidrógeno. En la presente también se describe un compuesto soluble en aceite de metal primario que se selecciona de nftenatos, pentanodionatos, octoatos, acetatos y mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a nftenato de molibdeno y hexacarbonilo de molibdeno.

En la presente también se describe una reacción para formar la sal doble soluble en aceite llevada a cabo a una temperatura de al menos 100 °C durante un período de tiempo suficiente, por ejemplo, entre 2 horas y 48 horas. En la presente también se describe una reacción para formar el agente doble soluble en aceite llevada a cabo en un ambiente reductor y en la presencia de un solvente orgánico inerte, inmisible en agua. Los ejemplos de solventes orgánicos incluyen, pero no se limitan a, hidrocarburos alifáticos o aromáticos o hidrocarburos clorados tal como benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dipenteno, trementina, productos de petróleo tal como gasolina, alcoholes minerales, queroseno, aceite mineral, fuelóleo, naftas aromáticas e hidrocarburos clorados como CCl<sub>4</sub>, o-diclorobenceno, monoclorotolueno, dicloruro de etileno, percloroetileno y mezclas de los mismos.

En la presente también se describe una reacción para formar el precursor de sal doble que se lleva a cabo bajo condiciones que exceden el punto de ebullición del agua de manera que el agua se remueve conforme se forma durante la reacción. Se permite que el agua escape del tanque de reacción en forma de vapor de agua. En la presente también se describen agentes de secado químicos tal como cloruro de calcio o un agente azeotrópico que se puede emplear para remover el agua del producto de reacción para formar la sal doble soluble en aceite, aunque esto usualmente no es necesario. También se puede usar cualquier técnica de separación de sólidos conocida tal como filtración y similares.

En la presente también se describe una solución en la cual al menos la mitad de la materia prima de precursor de metal primario y / o precursor de metal promotor está en solución a una concentración de menos de 10 % en peso con la adición de diluyente apropiado, por ejemplo, agua para un precursor de metal soluble en agua o un diluyente de hidrocarburo tal como un diluyente olefínico o un aceite de ciclo para un precursor de metal basado en aceite, formando una solución, suspensión o emulsión de precursor de metal. Al seleccionar el diluyente apropiado para la materia prima de precursor de metal, se pueden usar uno o más criterios, incluido, pero no limitado a: el punto de inflamación del diluyente, la naturaleza inerte del diluyente bajo ciertas condiciones relacionadas con el proceso catalítico en el cual se usa el precursor de metal, la capacidad del diluyente para provocar que el precursor de metal sea similar a un fluido y móvil a las temperaturas y presiones apropiadas, y/o la capacidad del diluyente para presentar ciertas ventajas de procesamiento en procesos posteriores. Por ejemplo, puede ser ventajoso seleccionar un diluyente que no reaccione con el precursor de metal a temperaturas estándar de almacenamiento y transporte, pero que proporcione una solución estable de precursor de metal que se pueda almacenar o enviar a largas distancias a una instalación que prepare y/o use adicionalmente la composición de precursor de metal/diluyentes para preparar el catalizador de suspensión espesa.

En la presente también se describe una solución que tiene una cantidad suficiente de diluyente adicionada a la materia prima de precursor de metal para que la solución tenga un pH de al menos 4. En la presente también se describe una materia prima de precursor que tiene un pH de al menos 5. En la presente también se describe una materia prima de precursor que tiene un pH de al menos 6. La materia prima de precursor de metal está en solución con una concentración de metal entre 1 - 5 % en peso; por ejemplo, entre 0,1 - 10 % en peso; por ejemplo, entre 0,1 a 2 % en peso. En la presente también se describe una materia prima de precursor de metal en solución con la concentración de metal en al menos una de las soluciones de precursor de metal que está entre 5 - 8 % en peso. En la presente también se describe que al menos una de las materias primas de precursor de metal es una solución

con un pH de al menos 4 y una concentración de metal de 5 a 8 % en peso. En la presente también se describe un precursor de metal que comprende al menos un metal primario en una solución acuosa con una concentración de 0,25 - 10 % en peso. En otra realización, la concentración de metal promotor también está en solución acuosa con una concentración de menos de 10 % en peso de metal. En aun otra realización, al menos una de las materias primas de precursor de metal está en solución a una concentración entre 0,1 y 8 % en peso.

Materiales de reelaboración como materia prima de precursor de metal: En la presente también se describe una materia prima de precursor de metal donde al menos una porción de la materia prima de precursor de metal está en una forma sólida, más específicamente en la forma de "reelaboración". Los ejemplos incluyen materiales de reelaboración generados en la fabricación de precursores de catalizador soportados y no soportados (metal mixto de grupo VIII y grupo VIB) usados para procesos de hidroconversión conocidos en la técnica. En la presente también se describen materiales de reelaboración preparados a partir de un catalizador soportado, por ejemplo, un precursor de metal o precursor de catalizador tal como un óxido de metal o hidróxido de metal, fijado sobre una base refractaria porosa ("un portador") que comprende uno o más de alúmina, sílice, magnesita, titania, zeolita, sílice-aluminato, carbono, fósforo o diferentes combinaciones de los mismos. La alúmina en la base puede estar en varias formas que incluyen amorfa, alfa, gamma, theta, boehmita, pseudo-boehmita, gibbsita, diáspora, bayerita, nordstrandita y corindón. En una realización, la alúmina es boehmita o pseudo-boehmita. En la presente también se describen materiales de reelaboración preparados a partir de un catalizador no soportado o a granel con o sin el uso de un material diluyente o aglutinante (por ejemplo, celulosa), tal como un precursor de catalizador que comprende un óxido de metal o hidróxido de metal. Los metales que se usan en el catalizador soportado que entra en los materiales de reelaboración incluyen metales base o compuestos de los mismos, seleccionados de metales de grupo VIB o metales de grupo VIII de la tabla periódica, o combinaciones de los mismos.

Los ejemplos de precursores de catalizador soportados y no soportados y el proceso para elaboración de los mismos son como se describe en la patente de Estados Unidos Núm. 2,238,851; 4,113,661; 4,066,574; 4,341,625; 5,841,013; 6,156,695; 6,566,296; 6,860,987; 7,544,285; 7,615,196; 6,635,599; 6,635,599; 6,652,738; 7,229,548; 7,288,182; 6,162,350; 6,299,760; 6,620,313; 6,758,963; 6,783,663; 7,232,515; 7,179,366; 6,274,530; 7,803,266; 7,185,870; 7,449,103; 8,024,232; 7,618,530; 6,589,908; 6,667,271; 7,642,212; 7,560,407; 6,030,915; 5,980,730; 5,968,348; 5,498,586; y publicaciones de Patente de Estados Unidos No. US2009/0112011A1, US2009/0112010A1, US2009/0111686A1, US2009/0111685A1, US2009/0111683A1, US2009/0111682A1, US2009/0107889A1, US2009/0107886A1, US2009/0107883A1, US2011/0226667, US2009/0310435, US2011/0306490A1 y US2007/090024.

En la presente también se describen materiales de reelaboración para usarse como alimentación de precursor de metal que comprenden materiales de desecho / desechados / no usados generados en cualquier paso de la preparación de catalizador /precursor de catalizador (no sulfurado). La reelaboración se puede generar a partir de cualquiera de la formación, secado o conformación del catalizador /precursor de catalizador, o se puede formar tras la rotura o manipulación del catalizador /precursor de catalizador en forma de piezas o partículas, por ejemplo, partículas finas, polvo y similares. En el proceso de elaboración de precursores de catalizador, por ejemplo, por secado por aspersión, peletización, formación de bolitas, granulación, formación de perlas, prensado de tabletas, formación de briquetas, usando un método de compresión mediante extrusión u otros medios conocidos en la técnica o por la aglomeración de mezclas húmedas, formando precursores de catalizador conformados, se genera material de reelaboración. Los materiales de reelaboración también se pueden generar a partir de productos catalíticos comercialmente disponibles, incluido el catalizador soportado y autoportado tal como el catalizador soportado ICR™ de Advanced Refining Technologies LLC, el catalizador a granel Nebula™ de Albermale o el catalizador soportado en alúmina CRI™ NiMo de Criterion Catalyst & Technologies, reducido a un tamaño de menos de 300 µm. En la presente también se describen materiales de reelaboración que consisten esencialmente en catalizadores no sulfurados, elaborados con o sin el uso de diluyentes o aglutinantes tal como alúmina, sílice alúmina, celulosa y similares.

En la presente también se describe material de reelaboración preparado en un método como se describe en la solicitud de patente de Estados Unidos Núm. 20110306490. El material de soporte, por ejemplo, alúmina, óxido de hierro, sílice, magnesita, titania, zeolita, etc., se muele primero a partículas de menos de 300 µm. Los materiales catalíticos, por ejemplo, precursores de metal doble o precursores de metal individual tal como heptamolibdato de amonio, o cualquier forma soluble de molibdeno, etc. entonces se depositan (impregnan) sobre la base de tierra. La base impregnada se seca, entonces se muele hasta un tamaño de partícula de 1 a 300 µm. En la presente también se describe la deposición de materiales catalíticos seguida de calcinación para que los materiales catalíticos se sintericen con el metal en el soporte para efectuar la carga. La deposición de materiales catalíticos se puede llevar a cabo más de una vez para incrementar al máximo la carga de catalizador, o se pueden depositar diferentes precursores de metal sobre la base de soporte de suelo al mismo tiempo o como diferentes capas para partículas finas de catalizador multimetálicos.

En la presente también se describe material de reelaboración para usarse como alimentación de precursor de metal que tiene un tamaño de partícula promedio de menos de 250 µm y más de 1 µm, por ejemplo, el tamaño de partícula promedio es menos de 75 µm, un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 2 a 50 µm, un tamaño de partícula promedio de menos de 20 µm o menos de 10 µm. El material de reelaboración se puede moler o

triturar al tamaño de partícula deseado usando técnicas conocidas en la técnica, por ejemplo, mediante molienda en húmedo o molienda en seco, y usando equipos conocidos en la técnica que incluyen pero no se limitan a molino de martillos, molino de rodillos, molino de bolas, molino de chorro, molino de atrición, molino de molienda, molino de agitación de medios, etc.

5 Componente de agente de sulfuración: En una realización, se forma un catalizador de suspensión espesa sulfurada con la adición de al menos un agente de sulfuración a precursores de metales inorgánicos. En una realización, el agente de sulfuración es azufre elemental por sí mismo. En otra realización, el agente de sulfuración es un compuesto que contiene azufre que, en bajo condiciones predominantes, se puede descomponer en sulfuro de hidrógeno H<sub>2</sub>S. En aun una tercera realización, el agente de sulfuración es H<sub>2</sub>S por sí mismo o en una mezcla de hidrocarburos. En otra realización, se forma un catalizador de suspensión espesa sulfurada in situ al mezclar la alimentación de precursor de metal con una materia prima de aceite pesado que libera un agente de sulfuración bajo condiciones suficientes, generando un catalizador de suspensión espesa sulfurada in situ.

15 En una realización, el agente de sulfuración está presente en una cantidad en exceso de la cantidad estequiométrica requerida para formar el catalizador de suspensión. En otra realización y dependiendo del componente de precursor de metal (por ejemplo, el precursor de metal es un compuesto orgánico que contiene azufre), la cantidad total de compuesto que contiene azufre se selecciona en general para que corresponda a cualquiera de aproximadamente 50-300 %, 70-200 % y 80-150 %, de la cantidad estequiométrica de azufre necesaria para convertir el metal primario y los metales promotores, si los hay, en, por ejemplo, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, etc. En aun otra realización, la cantidad de agente de sulfuración representa una relación molar de azufre a metal primario de al menos 1,5 a 1 para producir un catalizador sulfurado a partir del o de los precursores de metal. En otra realización, la relación molar de S al metal primario es de al menos 3 a 1.

25 En una realización, el agente de sulfuración es una solución acuosa de sulfuro de amonio. La solución se puede sintetizar a partir de sulfuro de hidrógeno y amoníaco, gases residuales comunes de refinería. En otra realización, el agua ácida después del tratamiento se emplea como fuente de sulfuración. El agua ácida está comúnmente disponible y a bajo costo como agua residual de las refinerías, que puede contener entre 1 y 50 % en peso de bisulfuro de amonio. En aun otra realización, el H<sub>2</sub>S reciclado de las corrientes del proceso también se puede usar para el proceso de sulfuración. La corriente de H<sub>2</sub>S reciclada se concentra / trata primero en unidades de remoción de gas, usando gases de tratamiento de amina conocidos en la técnica que incluyen, pero no se limitan a, monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA), metildietanolamina (MDEA), diisopropilamina (DIPA) y mezclas de los mismos. En otra realización, el H<sub>2</sub>S reciclado se trata / recupera en un proceso SELEXOL™. El sulfuro de amonio sintetizado y / o agua ácida se pueden almacenar en tanques antes del uso. Puesto que la solución de sulfuro de amonio es más densa que el residuo, se puede separar fácilmente en un tanque de sedimentación después de la reacción.

40 Medio de transformación de hidrocarburos (diluyente): En algunas realizaciones con sulfuración in situ de precursores de metal en una materia prima de aceite pesado, el catalizador de suspensión espesa se transforma en un catalizador de suspensión espesa basado en aceite con la sulfuración in situ. En otras realizaciones con un catalizador basado en agua (con alimentación inicial de precursor de metal inorgánico / soluble en agua), se emplea un medio de transformación de hidrocarburos (usado indistintamente con "diluyente" o "portador") para transformar un catalizador basado en agua sulfurado (hidrófilo) en un catalizador activo basado en aceite (hidrófobo).

45 La naturaleza del hidrocarburo no es crítica, y en general puede incluir cualquier compuesto de hidrocarburo, acíclico o cíclico, saturado o insaturado, no sustituido o sustituido de manera inerte, y mezclas de los mismos, que es líquido a temperaturas ordinarias.

50 En una realización, la relación en peso del catalizador basado en agua al diluyente de hidrocarburo varía de 1:50 a 10:1. En una segunda realización, la relación en peso del catalizador basado en agua a diluyente de hidrocarburo varía de 1:10 a 5:1. En una tercera realización, de 1:5 a 1:1. En una realización con un paso de transformación continua, la relación de catalizador a diluyente de hidrocarburo varía de 2:1 a 5:1. En otra realización con un paso de transformación por lotes, la relación varía de 1:1 a 2:1.

55 En un ejemplo, el compuesto de hidrocarburo se deriva del petróleo, incluidas mezclas de hidrocarburos de petróleo caracterizados como naftas vírgenes, naftas craqueadas, nafta de Fischer-Tropsch, aceite ligero de ciclo Cat, aceite pesado de ciclo Cat y similares, habitualmente aquellos que contienen de aproximadamente 5 a aproximadamente 30 átomos de carbono. En una realización, el compuesto de hidrocarburo es un gasóleo de vacío (VGO). En aun otra realización, el diluyente es una mezcla de aceite pesado y VGO. En otra realización, el diluyente se selecciona del grupo de gasolina, destilado, nafta, aceite de ciclo ligero, benceno, tolueno, xileno, etc. En una realización, el compuesto de hidrocarburo tiene una viscosidad cinética que varía de 2 mm<sup>2</sup>/s (2 cSt) a 5 mm<sup>2</sup>/s (15 cSt) a 100 °C. En una segunda realización, el aceite de hidrocarburo tiene una viscosidad cinemática de al menos 2 mm<sup>2</sup>/s (2 cSt) a 100 °C. En una tercera realización, de 5 mm<sup>2</sup>/s (5 cSt) a 8 mm<sup>2</sup>/s (8 cSt) a 100 °C. En una realización con la viscosidad cinemática del medio de transformación de hidrocarburo por debajo de 2 mm<sup>2</sup>/s (2 cSt) a 100 °C o por arriba de aproximadamente 15 mm<sup>2</sup>/s (15 cSt) a 100 °C, la transformación del precursor de catalizador da por resultado que las partículas de catalizador se aglomeren o de otro modo, no se

mezclen.

Componentes opcionales: El catalizador de suspensión espesa en una realización puede comprender opcionalmente otros componentes que incluyen pero no se limitan a agentes formadores de poros, agentes emulsionantes, agentes tensioactivos, aditivos de azufre, agentes de sulfuración, estabilizadores, materiales aglutinantes, compuestos de fósforo, compuestos de boro, metales de transición adicionales, metales de tierras raras o mezclas de los mismos, dependiendo de la aplicación catalítica prevista.

Los detalles con respecto a la descripción de la alimentación de precursor de metal, componentes opcionales, otros agentes de sulfuración y otros medios de transformación de hidrocarburos se describen en una serie de solicitudes de patente y patentes, incluida la publicación de patente de Estados Unidos Núm. 2010-0234212, patente de Estados Unidos Núm. 7,754,645 y 7,410,928.

Se debe señalar que los componentes opcionales se pueden adicionar en cualquier paso del proceso en la fabricación del catalizador de suspensión espesa, dependiendo de la naturaleza de los componentes opcionales y el efecto deseado. En una realización, los aglutinantes se adicionan directamente a los precursores de metal antes de la sulfuración. En una realización con el uso de emulsionantes, se adicionan después de la sulfuración de los precursores de metal que forman un catalizador sulfurado. En otra realización, los componentes opcionales se adicionan al paso de sulfuración, por ejemplo, agentes de sulfuración. En una tercera realización, los componentes opcionales tal como agentes tensioactivos y similares se adicionan al paso de transformación, o directamente a los precursores o diluyentes de metal antes de la sulfuración de los precursores de metal. También se describen en la presente promotores que contienen fósforo, etc., que se pueden adicionar por separado o en una mezcla con el agente de sulfuración y los precursores de metal para incrementar la incorporación de azufre en el paso de sulfuración.

Los métodos para formar catalizadores de suspensión espesa se describen en la presente: El catalizador de suspensión espesa se prepara a partir de un componente de metal primario, por ejemplo, un precursor de metal de grupo VIB. En otra realización, el catalizador está esencialmente libre de metal promotor sin metal promotor adicionado a propósito, por ejemplo, preparado a partir de reactivos precursores de metal de grupo VIB.

También se describen en la presente precursores de metales que se pueden adicionar a la mezcla de reacción en solución, suspensión o como tal. Si se adicionan sales solubles como tal, se disolverán en la mezcla de reacción y posteriormente se precipitarán. La solución se puede calentar opcionalmente al vacío para efectuar la precipitación y evaporación del agua.

En una realización, el amoníaco acuoso se pone en contacto con al menos un compuesto de metal primario, tal como óxido de molibdeno u óxido de tungsteno, formando un compuesto que contiene oxígeno soluble en agua tal como molibdato o tungstato de amonio. En la presente también se describe un paso en el cual el componente de metal primario en solución se pone en contacto con al menos un componente de metal promotor en solución, opcionalmente con el ajuste del pH a un pH preseleccionado mediante la adición de un ácido, una base o un compuesto adecuado que se descompone al incrementar la temperatura en iones hidróxido o iones  $H^+$  que incrementan o disminuyen respectivamente el pH, lo que facilita la formación del precursor de metal de sal doble. El pH se puede controlar de manera que el pH al comienzo de la reacción difiera del pH final después de la precipitación. En la presente también se describe la formación del precursor de metal de sal doble a través de la reacción de compuesto de metal primario soluble en aceite y compuesto o compuestos de metal promotor en un solvente orgánico bajo presión de gas que contiene  $H_2$ , donde el solvente orgánico es una mezcla de hidrocarburos de alcanos y compuestos aromáticos.

La reacción de los componentes de metal primario y metal promotor descritos en la presente para formar el precursor de sal doble se lleva a cabo en una relación en peso de metal promotor a metal primario de 0,01:1 a 1:2; de 0,05: 1 a 0,3:1; o 0,10:1 a 0,25:1. En la presente también se describe un metal primario que es un metal de grupo VIB y un metal promotor que es un metal de grupo VIII en una relación en peso de metal promotor a metal primario que varía de 1 a 49 % en peso. Después de que se forma el precursor de metal de sal doble, la mezcla de suspensión espesa se aísla opcionalmente del líquido usando métodos conocidos en la técnica tal como filtración, centrifugación, decantación o combinaciones de los mismos. Después de que se forma el precursor de metal de sal doble, se somete a sulfuración y / o transformación en un catalizador basado en aceite ya sea in situ tras el contacto con una alimentación de hidrocarburo, o en un paso de sulfuración separado y antes de un paso de transformación tras el contacto con un diluyente de hidrocarburo tal como VGO.

La sulfuración de la o las alimentaciones de precursores de metal se puede hacer de varias maneras. En una realización, el componente de metal primario se sulfura primero antes de la adición del precursor de metal promotor (no sulfurado), generando un precursor de catalizador sulfurado promovido. En otra realización, el precursor de metal primario (no sulfurado) se pone en contacto con un precursor de metal promotor sulfurado y la mezcla puede o no sulfurarse nuevamente para formar un precursor de catalizador. En una tercera realización, el precursor de metal primario se co-sulfura en el mismo paso con el precursor de metal promotor, y el precursor de catalizador sulfurado se puede o no sulfurar de nuevo para un precursor de catalizador sulfurado mejorado. En aun otra

realización, el precursor de metal primario y el o los precursores de metal promotor se sulfuran y combinan por separado, y el precursor de catalizador sulfurado (combinado) se puede o no sulfurar de nuevo para un precursor de catalizador sulfurado mejorado. En otra realización sin ningún metal promotor, la alimentación de precursor de metal primario se sulfura antes de la transformación con un diluyente de hidrocarburo. En aun otra realización con el uso de precursores de metal de sal doble como alimentación, la alimentación de precursor de metal de sal doble se sulfura generando un precursor de catalizador sulfurado promovido.

“Sulfuración mejorada” se refiere a la sulfuración de un precursor de metal (o mezclas de los mismos) que comprende al menos un precursor de metal sulfurado nuevamente, para un esquema de sulfuración mejorado, que da por resultado una relación relativamente alta de S a metal o metales primarios / promotores con un rendimiento catalítico mejorado. En una realización de sulfuración mejorada (o “sulfuración doble” o sulfuración de dos pasos), al menos uno del precursor de metal primario y el precursor de metal promotor se sulfura primero a una relación molar de azufre a metal de al menos 1,5 a 1, entonces se combina con el segundo precursor de metal (no sulfurado o sulfurado). La mezcla entonces se sulfura de nuevo a una relación molar de azufre a metal de al menos 1,5 a 1, generando un precursor de catalizador sulfurado promovido y mejorado. El agente de sulfuración puede ser el mismo o diferente en los diferentes pasos de sulfuración, y la cantidad de agente de sulfuración (relación molar de S a precursor de metal) puede ser la misma o diferente en los primeros pasos de sulfuración.

En las diferentes configuraciones como se describió anteriormente, la materia prima de precursor de metal primario y /o la alimentación de precursor de metal promotor (si está presente) se pueden alimentar al sistema de una vez, o cualquiera de la materia prima de precursor de metal se puede dividir en porciones y alimentar en etapas. En una realización con una alimentación de precursor de metal promotor, el precursor de metal promotor se puede proporcionar de una vez, de forma intermitente o dividir en porciones y alimentar en etapas. Como se usa en la presente, una porción significa al menos 10 % en una realización, al menos 20 % en una segunda realización, al menos 40 % en una tercera realización; y al menos 60 % en una tercera realización. En una realización, la alimentación se divide en dos porciones, con una relación de alimentación en etapas primera a segunda que varía de 1:10 a 10:1.

En la presente también se describe un método en el cual una porción del precursor de metal primario se sulfura primero antes de la adición de una porción (o la totalidad) del precursor de metal promotor (no sulfurado), generando un precursor de catalizador sulfurado promovido. Se adiciona una segunda carga del precursor de metal primario al precursor de catalizador sulfurado promovido antes o durante el paso de transformación. El precursor de metal promotor también se puede dividir, con una porción de la alimentación de precursor de metal promotor para el paso de co-sulfuración con el precursor de metal primario, se adiciona una segunda carga de la alimentación de precursor de metal promotor después del paso de sulfuración, y se realiza otra carga de la alimentación de precursor de metal promotor en el paso de transformación con un diluyente de hidrocarburo. El precursor de metal promotor comprende al menos una sal de metal promotor seleccionada de un acetato, carbonato, cloruro, nitrato, sulfato, acilacetato, citrato y oxalato de un metal de grupo VIII, para una relación de metal promotor a metal primario de 1:30 a 5:1.

El esquema de alimentación dividida en una realización reduce la acumulación de depósitos en el proceso de elaboración del catalizador de suspensión espesa. En una realización en la realización de co-sulfuración, una porción (o la totalidad) del precursor de metal primario y una porción (o la totalidad) del o de los precursores de metal promotor se combinan y se co-sulfuran juntos, con el resto de la alimentación de precursor de metal que se combina posteriormente con el precursor de catalizador co-sulfurado, o que se carga en el paso de transformación para producir el catalizador final.

En una realización con sulfuración mejorada, se adiciona una porción de la alimentación de precursor de metal primario y / o promotor en el paso de sulfuración posterior. En otra realización, una porción de la alimentación de precursor de metal primario y / o promotor se adiciona a un precursor de catalizador sulfurado junto con un diluyente de hidrocarburo en el paso de transformación, transformando el precursor de catalizador basado en agua en un catalizador de suspensión espesa para la mejora de aceite pesado. En aun otra realización, al menos 30 % de los precursores de metal promotor se combina con todo el precursor de metal primario para formar un precursor de metal de sal doble, con el resto de los precursores de metal promotor que se adicionan en etapas posteriores, por ejemplo, en el paso de sulfuración y / o en el paso de transformación. En una realización con un catalizador de suspensión espesa multimetalico con al menos un metal primario y al menos dos metales promotores, el precursor de metal primario se combina con uno de los precursores de metal promotor en un paso de cosulfuración. El segundo precursor de metal promotor (restante) se combina entonces con el precursor de catalizador co-sulfurado en un paso de sulfuración posterior (adicional) o se mezcla con un diluyente de hidrocarburo en un paso de transformación.

En el paso de sulfuración, la sulfuración se lleva a cabo a una temperatura que varía de temperatura ambiente a 400 °C (760 °F) y durante un período de hasta 24 horas, formando un precursor de catalizador sulfurado. En una realización, la sulfuración se completa en 10 minutos o menos. En una realización, la sulfuración es a 10-230 °C (50-450 °F). En aun otra realización, la sulfuración es entre 10-150 °C (50-300 °F). En otra realización, la sulfuración es entre 20-70 °C (60-150 °F). En una realización, la sulfuración es a 0-20 MPag (0 - 3000 psig). En una segunda

realización, entre 0,7-7 MPag (100 - 1000 psig). En una tercera realización, la presión de sulfuración es menor que 3,4 MPag (500 psig). Si la temperatura de sulfuración está por debajo del punto de ebullición del agente de sulfuración, tal como 15-20 °C (60-70 °F) en el caso del sulfuro de amonio, el proceso se lleva a cabo en general a presión atmosférica. Por arriba de la temperatura de ebullición del agente de sulfuración/componentes opcionales, la reacción se lleva a cabo en general a una presión incrementada, como en un autoclave.

En una realización, el paso de sulfuración incluye opcionalmente mezclar aditivos de sulfuración, polvos de sulfuro metálico opcionales y similares, en la mezcla de precursor de catalizador para mejorar aún más la actividad del catalizador. En una realización con el paso de sulfuración que se lleva a cabo con precursores de metal basados en agua, el producto resultante del paso de sulfuración es una suspensión en una solución acuosa. En una realización, los análisis muestran que el producto precursor de catalizador del paso de sulfuración es catalíticamente activo, aunque no en forma óptima para usarse en operaciones de hidroprocesamiento.

En una realización después de la sulfuración, el precursor de catalizador se aísla opcionalmente del líquido usando métodos conocidos en la técnica tal como secado, filtración, centrifugación, decantación o combinaciones de los mismos, en una atmósfera inerte que comprende cualquiera de nitrógeno, gas de refinería, un gas que tiene poco o nada de oxígeno y mezclas de los mismos. En otra realización, el precursor de catalizador sulfurado se somete a reducción con un agente reductor a temperaturas que varían de por debajo de la ambiente a por arriba de la ambiente. La temperatura de reducción varía de ambiente a 100 °C (200 °F) en una realización; menos de 260 °C (500 °F) en una segunda realización; y de 20-100 °C (70 - 200 °F) en una tercera realización. Los ejemplos de agentes reductores incluyen, pero no se limitan a, hidrógeno, sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, carbono finamente dividido, coque, azufre, etc. En un paso de reducción, los metales activos se convierten en un estado más activo. Por ejemplo, en una realización con Mo como metal primario, MoS<sub>3</sub> con un estado de oxidación de 6+ puede cambiar su estado de oxidación a MoS<sub>2</sub> con un estado de oxidación de 4+ y convertirse en una suspensión espesa. En el paso de reducción, cualquier precursor de metal presente también cambia su estado de oxidación, por ejemplo, Mo<sup>6+</sup> y Mo<sup>5+</sup> pueden cambiar su estado de oxidación a Mo<sup>4+</sup>. La forma reducida de metales activos se puede o no unir químicamente con azufre. El paso de reducción puede ser antes o después del paso de transformación, o puede presentarse concurrentemente en la transformación en condiciones reductoras y con un agente reductor presente (por ejemplo, H<sub>2</sub>).

En una realización después de la sulfuración, el precursor de catalizador se somete a un paso de remoción de amoníaco antes del paso de transformación. En otra realización, la remoción de amoníaco es concurrente con la transformación, ya que el amoníaco se remueve con el agua en la transformación. En una realización, la suspensión espesa basada en agua sulfurada del paso de sulfuración se somete a un paso de evaporación instantánea de amoníaco en fase acuosa simple enfriando y despresurizando la corriente de suspensión espesa. El amoníaco se puede evaporar junto con cualquier sulfuro de hidrógeno e hidrógeno generados presentes en el sistema.

En una realización, el precursor de catalizador sulfurado (preparado a partir de precursor de metal soluble en agua como materia prima) se mezcla con un compuesto de hidrocarburo (diluyente) y se transforma en un catalizador basado en aceite donde se transforma de un catalizador activo hidrófilo a uno basado en aceite (hidrófobo). En una realización del paso de transformación, y en la presencia de un agente reductor tal como H<sub>2</sub>, la reducción también tiene lugar para un metal primario sulfurado tal como molibdeno para cambiar su estado de oxidación. La transformación se realiza a una temperatura de 10-400 °C (50 - 760 °F) en una realización; a una temperatura de 40-260 °C (100 - 500 °F) en una segunda realización; a 65-230 °C (150 -450 °F) en una tercera realización. La presión del paso de transformación se mantiene en el intervalo de 0-20 MPag (0 - 3000 psig) en una realización; entre 2-3,4 MPag (300 - 500 psig) en una segunda realización. En una tercera realización, de 7-17 MPag (1000 - 2500 psig). En una cuarta realización, menos de 14 MPag (2000 psig). En una realización, el tiempo de residencia de transformación varía de 30 minutos a 3 horas. En otra realización, de 1 a 2 horas. En aun otra realización, el tiempo de residencia es menor que 1 hora.

En una realización, las condiciones de proceso en el paso de transformación / reducción son suficientes para formar el catalizador de suspensión espesa final. En una realización, después del paso de transformación, el catalizador de suspensión espesa contiene menos de 5 % en peso de agua en una realización; menos de 3 % en peso de agua en otra realización; entre 0,01 a 2. 5% en peso de agua en una tercera realización; y entre 0,025 a 2 % en peso de agua en una cuarta realización.

En una realización con el uso de un aceite ligero tal como nafta (con un punto de ebullición por arriba del punto de ebullición del agua) como medio de transformación de hidrocarburos, para mantener el aceite en estado líquido a una temperatura alta, por ejemplo, una temperatura por arriba de 200 °C (392 °F), el paso de transformación se lleva a cabo a una presión en el intervalo de aproximadamente 15,0 MPag (2,175 psig) a aproximadamente 20 MPag (2,900 psig). Con el uso de nafta, después del paso de transformación, el aceite ligero se puede vaporizar convenientemente a fin de obtener el catalizador de suspensión espesa concentrado.

En una realización, la transformación se realiza en una atmósfera inerte que comprende cualquiera de nitrógeno, gas de refinería, un gas que tiene poco o nada de oxígeno y mezclas de los mismos. En otra realización, la mezcla

se realiza bajo una presión de gas que contiene H<sub>2</sub>. En otra realización, se adiciona gas hidrógeno antes y después del reactor en el cual tiene lugar la mezcla de precursor de hidrocarburo / catalizador. En una realización, el flujo de H<sub>2</sub> al paso de transformación se mantiene a 20-400 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup> (100 a 2000 SCFB ("Pies cúbicos estándar por barril" de alimentación de compuesto de hidrocarburo al reactor)). En una segunda realización, el flujo de H<sub>2</sub> varía de 50-200 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup> (300 a 1000 SCFB). En una tercera realización, el flujo de H<sub>2</sub> varía de 40-90 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup> (200 a 500 SCFB).

En una realización, la remoción de amoníaco / agua del catalizador de suspensión espesa basado en aceite se puede llevar a cabo después del paso de transformación. La corriente de catalizador en una realización se calienta antes de la despresurización y vaporización de amoníaco / agua. La mezcla de suspensión espesa resultante puede ir directamente a un reactor de hidroprocesamiento sin la necesidad de remoción de amoníaco / agua, pero la presencia de agua ocupará un espacio innecesario en un reactor de hidroprocesamiento. En una realización, la mezcla de catalizador de suspensión espesa basado en aceite se pasa al separador de alta presión para remover el agua del catalizador de suspensión espesa antes de ingresar a un reactor de hidroprocesamiento. Se puede adicionar hidrógeno después del reactor o directamente en el separador de alta presión para remover el agua y el H<sub>2</sub>S residual en el catalizador de suspensión espesa.

En una realización, el o los pasos de sulfuración y / o transformación ex situ se pueden eliminar al mezclar una solución que contiene precursor o precursores de metal directamente con una materia prima de aceite pesado, un diluyente de hidrocarburo (portador) o una mezcla de diluyente de hidrocarburo/materia prima de aceite pesado a una velocidad de cizallamiento alta y bajo presión de hidrógeno para una dispersión de al menos una porción de los precursores de metal en el hidrocarburo como una emulsión. En una realización, el paso de mezcla de emulsión se lleva a cabo con la adición de al menos un agente de sulfuración. En otra realización, se adiciona al menos un agente de sulfuración a la emulsión después de la mezcla de alto cizallamiento. La alimentación de precursor de metal puede ser cualquiera de una corriente de alimentación de PLS, un precursor de metal de sal doble en solución, un precursor de metal soluble en agua en solución o una mezcla de precursores de metal solubles en agua en solución, por ejemplo, una solución de molibdato, una solución de sulfato de zinc, una mezcla de molibdato y sulfato de níquel, etc. En una realización, la emulsión es un precursor de catalizador hidrofóbico dispersado en aceite.

En la presente también se describe un método que implica la mezcla de alto cizallamiento, las partículas de emulsión se pueden formar como gotas y de tamaños de micras, por ejemplo, de 0,1 a 300 μm en una realización, al menos 2 μm en una segunda realización, de 1 a 10 μm en una tercera realización, y entre 0,5 y 50 μm en una cuarta realización. La estructura y el tamaño de gota de la emulsión se pueden optimizar con base en los requisitos de rendimiento de proceso y el costo de operación. Hay varias formas de formar la emulsión de agua-aceite, usando técnicas y / o equipos de alto cizallamiento conocidos por aquellos expertos en la técnica, tal como boquillas, mezcladoras estáticas en línea, impulsores, turbolizadores, fluidizadores, etc. Se pueden adicionar agentes tensioactivos u otros aditivos, por ejemplo, emulsionantes, para formar una emulsión estable que tenga la estructura y el tamaño de gota deseados. En una realización, al menos una porción (por ejemplo, al menos 30 %) del precursor de metal / catalizador acuoso está presente como gotas finas dispersas en el diluyente de hidrocarburo (medio). En otra realización, el diluyente de hidrocarburo está presente como gotas finas dispersas en el precursor de catalizador acuoso, que posteriormente puede pasar por inversión de emulsión formando una dispersión fina del precursor de catalizador acuoso en diluyente de hidrocarburo/aceite pesado.

En una realización, la emulsión de precursor de catalizador dispersado en aceite se puede proporcionar directamente a un reactor para la mejora de aceite pesado con sulfuración in situ al mezclarse con una materia prima de aceite pesado que forma un catalizador de suspensión espesa. Con una materia prima de aceite pesado, dado que la materia prima tiene una fuente de azufre disponible para la sulfuración y bajo condiciones de reacción para la desulfuración / liberación de la fuente de azufre (por ejemplo, H<sub>2</sub>S), el precursor de catalizador de emulsión se puede sulfurar in situ. En una realización, la sulfuración in situ se presenta bajo condiciones de hidroprocesamiento, por ejemplo, a una temperatura que varía de 400 °C (752 °F) a 600 °C (1112 °F), y una presión que varía de 10 MPa (1435 psig) a 25 MPa (3610 psig).

En una realización, después de que al menos una porción de los precursores de metales inorgánicos se dispersa en un medio de hidrocarburo que forma una emulsión, la mezcla emulsionada se sulfura opcionalmente con el uso de un agente de sulfuración tal como sulfuro de hidrógeno u otros agentes de sulfuración. En una realización, el agente de sulfuración está en forma gaseosa o sólida, ya que los medios de sulfuración acuosos pueden interferir con el tamaño de gota de emulsión. En otra realización, se pueden adicionar agentes de sulfuración adicionales al comienzo del proceso de mezcla de alto cizallamiento para iniciar la sulfuración de la emulsión. En otra realización, los agentes de sulfuración se pueden adicionar de forma continua o intermitente al proceso de mezcla de alto cizallamiento. En una realización, la sulfuración toma de 10 minutos a 1 día. En otra realización, de 30 minutos a 4 horas. Después del paso de sulfuración, la temperatura se eleva para remover el agua / transformar la emulsión en un catalizador de suspensión espesa.

En una realización antes de la inyección en un reactor para la mejora de aceite pesado, la emulsión (con o sin la adición de un agente de sulfuración) se somete a un paso de reducción en la presencia de un agente reductor. En

aun otra realización, durante o después del o de los pasos de sulfuración o mezcla de alto cizallamiento, la temperatura de la emulsión se eleva para remover el agua. La transformación /remoción de agua se realiza bajo presión de hidrógeno y a una temperatura de 10-320 °C (50 - 600 °F) en una realización; a una temperatura de 40-320 °C (100 - 500 °F) en una segunda realización; a 70-320 °C (150 -450 °F) en una tercera realización. El catalizador de emulsión se puede reducir y deshidratar de forma continua o por lotes a una presión de hasta 20 MPag (3000 psig) con la adición de una fuente de hidrógeno a una velocidad de 0,003 a 0,06 m<sup>3</sup> (0,10 a 2 ft<sup>3</sup>) H<sub>2</sub> a 100 g de metal primario en el catalizador de emulsión para remover al menos 20 % del agua. En una realización, también se emplea una mezcla de alto cizallamiento durante el paso de transformación con la elección de elementos internos apropiados en el equipo, por ejemplo, el uso de impulsores.

En una realización con la formación de un precursor de metal dispersable en aceite, un precursor de metal inorgánico tal como heptamolibdato de amonio (AHM) se pone en contacto con un solvente orgánico en una relación de 15 a 50 % en peso de precursor de metal. En una realización, el contacto es a una temperatura elevada de al menos 60 °C (140 °F). En una realización donde el solvente orgánico es un compuesto que contiene azufre, por ejemplo, DMSO, se puede omitir el paso de sulfuración. La mezcla se puede poner en contacto directamente con un diluyente de hidrocarburo o una materia prima de aceite pesado en la presencia de hidrógeno, y opcionalmente con un agente de sulfuración, para una concentración final de 200 ppm a 2 % en peso de Mo (como % en peso de materia prima de aceite pesado), donde se genera un catalizador de suspensión espesa activo sulfurado in situ para usarse en la mejora de aceite pesado.

En otra realización con el uso de compuestos organometálicos como precursores de metal, por ejemplo, un complejo de organo-molibdeno soluble en aceite tal como naftenato de molibdeno y ditiocarbamato de molibdeno, se puede omitir el paso de transformación. El catalizador de suspensión espesa se puede preparar directamente a partir de los precursores de metal dispersando los compuestos organometálicos solubles en aceite (con o sin un promotor) directamente en la materia prima de aceite pesado, o una mezcla de materia prima de aceite pesado y un diluyente tal como VGO. La mezcla se deja impregnar bajo condiciones suficientes para descomponer térmicamente in situ el complejo organometálico y / o para que el aceite pesado libere H<sub>2</sub>S necesario para la sulfuración, convirtiendo los precursores de metal en un catalizador sulfurado finamente disperso en el aceite pesado.

La sulfuración del complejo de organo-molibdeno soluble en aceite también se puede llevar a cabo ex-situ. En una realización, el agente de sulfuración es azufre elemental por sí mismo. En otra realización, el agente de sulfuración es un compuesto que contiene azufre que, en bajo condiciones predominantes, se puede descomponer en sulfuro de hidrógeno. En aun una tercera realización, el agente de sulfuración es H<sub>2</sub>S por sí mismo o en H<sub>2</sub>. En otra realización, los compuestos organometálicos solubles en aceite se dispersan en un diluyente de hidrocarburo tal como VGO (en lugar de materia prima de aceite pesado), entonces se dejan impregnar bajo condiciones suficientes para que los precursores de metal se descompongan térmicamente formando un catalizador sulfurado finamente disperso. El catalizador sulfurado se puede mezclar posteriormente con materia prima de aceite pesado para mejora.

En una realización, la materia prima de precursor de metal se "preimpregna" opcionalmente en la materia prima de aceite pesado durante una cantidad de tiempo suficiente, por ejemplo, de 15 minutos a 4 horas, para mejorar la dispersión del catalizador, así como la sulfuración, dando por resultado una mayor actividad catalítica en términos de la tasa de conversión, así como el API resultante del producto de cabeza. En una realización, la preimpregnación es a una temperatura de 90-430 °C (200 a 800 °F). En una segunda realización, de 170-400 °C (350 a 750 °F). El tanque de preimpregnación en una realización se mantiene a la misma presión que la del proceso de hidrocrqueo para la mejora de la materia prima de aceite pesado.

En una realización con el uso de alimentaciones con alto contenido de azufre, el sulfuro de hidrógeno en la zona de reacción resultante de la desulfuración de la alimentación se puede usar como una fuente de azufre adecuada para la sulfuración que forma un catalizador sulfurado activo in situ. En otra realización, se pueden usar compuestos de azufre adicionales (que incluyen azufre elemental) para ayudar con la sulfuración del catalizador in situ. En una realización, se adiciona una cantidad suficiente de azufre elemental al precursor del catalizador (en forma de una emulsión) para la relación molar de azufre elemental a metal primario que varía de 3:1 a 100:1; y de 2:1 a 80:1 en otra realización.

En una realización con el uso de material de reelaboración, el material de reelaboración se puede usar por sí mismo sin materia prima de precursor de metal adicional. En otra realización, el material de reelaboración se puede usar como parte del sistema de alimentación de catalizador y se puede combinar con un catalizador de suspensión espesa formado por otros medios. En una realización, el material de reelaboración se combina con un portador de hidrocarburo (diluyente), formando un catalizador de suspensión espesa no sulfurado que posteriormente se puede sulfurar in situ al entrar en contacto con una materia prima de aceite pesado. En otra realización, en lugar de usar un diluyente de hidrocarburo, la reelaboración se suspende en agua como un portador. En otra realización, se adiciona un agente de sulfuración, por ejemplo, H<sub>2</sub>S, azufre elemental o sulfuro de amonio, a los materiales de reelaboración en un portador de hidrocarburo bajo condiciones de sulfuración para formar un catalizador de suspensión espesa. En aun otra realización, el material de reelaboración se puede suspender directamente en una

materia prima de aceite pesado, o una mezcla de una materia prima de aceite pesado y un diluyente de hidrocarburo, para la posterior sulfuración in situ que forma un catalizador de suspensión espesa.

5 En todas las realizaciones, se emplea una cantidad suficiente de material de reelaboración como un sólido en una cantidad suficiente para la formación de un catalizador de suspensión espesa, y para proporcionar una dosis de catalizador de 20 a 5000 ppm de metal primario (por ejemplo, Mo) a materia prima de aceite pesado. En una realización, la cantidad de materiales de reelaboración (en forma de polvo) varía de 2 a 60 % en peso del peso total del diluyente de hidrocarburo y / o materia prima de aceite pesado. En una segunda realización, la cantidad varía de 5 a 40 % en peso. En una tercera realización, se usa una cantidad suficiente de material de reelaboración para una dosis que varía de 20 a 1000 ppm de materia prima de metal primario a aceite pesado. En otra realización, se usa una cantidad suficiente de material de reelaboración para una dosis de 5 a 100 ppm de materia prima de metal primario a aceite pesado.

15 En una realización, el catalizador de suspensión espesa (reelaboración) se puede usar directamente en una unidad de hidrocrackeo. En otra realización, se mezcla con una materia prima de aceite pesado antes de la mejora de aceite pesado. En aun otra realización, el catalizador de suspensión espesa (reelaboración) se puede combinar con un catalizador nuevo, por ejemplo, un catalizador de suspensión espesa elaborado de una alimentación de precursor de metal o PLS (no elaborado de materiales de reelaboración) como alimentación de catalizador a una unidad de hidrocrackeo para la mejora de aceite pesado. En una realización, la cantidad de catalizador de suspensión espesa (reelaboración) varía de 5 a 100 % en peso del catalizador de suspensión espesa total necesario para la mejora de aceite pesado. En una segunda realización, la cantidad de catalizador de suspensión espesa (reelaboración) varía de 10 a 70 % en peso. En una tercera realización, de 15 a 45 % en peso. En una cuarta realización, el catalizador de suspensión espesa (reelaboración) representa menos del 50 % en peso de la cantidad total de catalizador de suspensión espesa. La relación de peso puede variar dependiendo de varios factores, incluido el tipo de materia prima de aceite pesado que se va a procesar, las condiciones de operación del sistema, la disponibilidad de suministros (disponibilidad de materiales de reelaboración), etc.

30 En la presente también se describe una corriente de PLS como materia prima, la corriente de PLS se puede mezclar con al menos otra materia prima de precursor de metal, formando una mezcla de precursor para un paso de sulfuración/paso de transformación posterior. En otra realización, la PLS se usa como la única materia prima. En una realización, la corriente de PLS se combina con un agente de sulfuración, por ejemplo, H<sub>2</sub>S, azufre elemental o sulfuro de amonio, etc., bajo condiciones de sulfuración para generar un precursor de catalizador basado en agua sulfurado, entonces se transforma posteriormente en un catalizador basado en aceite al mezclarse con un diluyente de hidrocarburo. En otra realización, la PLS se combina con un portador de hidrocarburo bajo condiciones de mezcla de cizallamiento con una fuente de hidrógeno para generar una emulsión dispersa en aceite. En una realización, se proporciona opcionalmente un agente de sulfuración tal como H<sub>2</sub>S, azufre elemental o sulfuro de amonio, etc., a una relación molar de azufre a metal primario en el intervalo de 2:1 a 4:1 para convertir la emulsión dispersa en aceite en un catalizador de suspensión espesa. En aun otra realización, la PLS se mezcla con una materia prima de aceite pesado o una mezcla de aceite pesado y portador de hidrocarburo (diluyente) tal como VGO bajo mezcla de alto cizallamiento para generar una emulsión dispersa en aceite. La relación en volumen de PLS a diluyente de hidrocarburo varía de 1 a 50 % en volumen, dependiendo de la concentración de precursores de metal en la PLS, así como el portador de hidrocarburo empleado. El catalizador de emulsión (sulfurado o no sulfurado) formado con una materia prima de PLS se puede proporcionar directamente a un sistema de hidroprocesamiento para la mejora de aceite pesado. En otra realización, la temperatura del catalizador de emulsión se eleva para remover el agua / transformar la emulsión en un catalizador de suspensión espesa disperso en aceite, hidrófobo.

50 Pretratamiento de hidrógeno: Como se describe en la presente, antes de la mejora de aceite pesado, el catalizador de suspensión espesa se trata con hidrógeno. En una realización, la saturación / preimpregnación con hidrógeno mejora la actividad del catalizador y reduce la formación de coque en el proceso de mejora. Se espera que el pretratamiento enriquezca la superficie del catalizador de suspensión espesa con hidrógeno y por lo tanto, permita que las reacciones se presenten más rápido y por lo tanto, reduzca la formación de coque. En otra realización, el pretratamiento mejora el área de catalizador y la porosimetría.

55 El pretratamiento de hidrógeno se puede llevar a cabo en un tanque de premezcla y / o en la línea de transferencia. En una realización, se puede inyectar una pequeña cantidad de agua en el tanque de premezcla junto con hidrógeno durante el proceso de pretratamiento. La temperatura de pretratamiento (o precondicionamiento) en una realización varía de 90-430 °C (200 °F a 800 °F). En una segunda realización, de 150-400 °C (300 °F a 750 °F). En una tercera realización, de 200-320 °C (400 °F a 600 °F). El tiempo de pretratamiento varía de un minuto a 20 horas en una realización; de 1 a 10 horas en otra realización; y de 2 a 5 horas en una tercera realización. La tasa de hidrógeno varía de 90 a 3000 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup> (500 a 15.000 scf) por bbl de catalizador de suspensión espesa en diluyente de hidrocarburo (pie cúbico estándar/ barril). En una realización, la presión de pretratamiento varía de 10 MPa (1435 psig) a 25 MPa (3610 psig). El diluyente de hidrocarburo en una realización contiene al menos 10 % en peso de un aceite ligero tal como VGO, aceite de ciclo, gasolina, destilado, nafta, aceite de ciclo ligero, benceno, tolueno, xileno y mezcla de los mismos.

Se cree que con el pretratamiento con hidrógeno antes de introducirse en un sistema de mejora con una materia prima de aceite pesado, la superficie del catalizador se enriquece con hidrógeno, lo que mejora la actividad catalítica para una reacción más rápida y una menor formación de coque / sedimento. El catalizador de suspensión espesa con pretratamiento de hidrógeno (o precondicionamiento) en una realización proporciona un incrementar en los valores  $k$  constantes de velocidad de reacción en términos de HDS (hidrodesulfuración), HDN (hidrodesnitrificación) y HDMCR (residuo hidrodemicrocarbon) de al menos 10 % en comparación con un catalizador de suspensión espesa sin el paso de pretratamiento de hidrógeno. En otra realización, el incrementar en la constante de velocidad de reacción es de al menos 15 %. En una realización, el catalizador de suspensión espesa con pretratamiento de hidrógeno proporciona una mejora en las propiedades de porosimetría en términos de área superficial, para un incremento en el área superficial y el volumen de poro total (TPV) de al menos 10 % en comparación con un catalizador de suspensión espesa sin el paso de pretratamiento de hidrógeno. En otra realización, el incremento en el área de superficie y TPV es al menos 15 %.

Se debe señalar que cualquiera de los pasos del proceso se puede operar en cualquiera de modo continuo, por lotes o combinaciones de lo mismo. Los pasos se pueden llevar a cabo en cualquiera de los reactores de tanque agitado por lotes, semidiscontinuos o continuamente (CSTR), y pueden ser un medio de calentamiento equipado con un tanque que tiene un agitador mecánico, o una mezcladora estática, o por medio de una bomba de recirculación. Los componentes (corrientes de alimentación) se pueden introducir de manera simultánea o de manera secuencial en cualquier orden en el reactor o tanque. El término "corriente de alimentación" se refiere tanto a procesado continuo como por lotes. En una realización, algunos de los pasos del proceso se llevan a cabo en un modo por lotes, y algunos de los pasos del proceso, por ejemplo, el paso de sulfuración, se llevan a cabo en el modo continuo.

En una realización, tanto los pasos de sulfuración como de transformación se llevan a cabo en modo continuo. En otra realización, la sulfuración es en modo por lotes, en otra realización la transformación es en modo continuo. El funcionamiento continuo puede eliminar la necesidad de mantener tanques para algunas de las materias primas, particularmente algunas que requieren un manejo cuidadoso.

La mezcla de los componentes se puede hacer dentro de un tanque agitado continuo, o se puede hacer por otros medios que incluyen una mezcladora estática en línea (por ejemplo, con una pluralidad de deflectores internos u otros elementos), una mezcladora dinámica de alto cizallamiento (tanque con impulsor para muy alta turbulencia, mezcla de alto cizallamiento), o cualquier dispositivo capaz de asegurar la mezcla turbulenta conocida en la técnica. Es deseable obtener un alto grado de dispersión de los precursores de metal y / o los precursores de catalizador sulfurado en la materia prima de aceite pesado para lograr un catalizador altamente activo. En realizaciones con el uso de una materia prima de aceite pesado con alto contenido de azufre, el sulfuro de hidrógeno se genera in situ en la zona de reacción, a partir de la desulfuración de la alimentación. El  $H_2S$  generado se puede usar como una fuente de azufre adecuada para la sulfuración de los precursores de metal.

En una realización y dependiendo del tipo de equipo usado, los componentes se mezclan bajo condiciones suficientes para un flujo con un número de Reynolds de al menos 2000. En una segunda realización, la mezcla es suficiente para un número de Reynolds de al menos 3000. En una tercera realización, un número de Reynolds que varía de 3200 a 7200.

Se hará referencia a las figuras con diagramas de bloques que ilustran esquemáticamente diferentes realizaciones de un proceso para elaborar catalizadores de suspensión espesa para la mejora de aceite pesado.

La figura 1 ilustra los pasos implicados en una realización del proceso. En el reactor **10**, al menos un precursor de metal primario **11** tal como heptamolibdato de amonio se cosulfura con al menos un precursor de metal promotor **13** tal como sulfato de níquel en solución acuosa, formando un precursor de catalizador sulfurado con la adición del agente de sulfuración **12**. Opcionalmente en una realización, el precursor de metal promotor **13** adicional (igual o diferente del precursor de metal promotor adicionado al paso de co-sulfuración) se adiciona después del paso de co-sulfuración. La co-sulfuración puede ser en modo por lotes, modo continuo o modo semi-discontinuo. En una realización, la sulfuración es continua para permitir equipos más pequeños y operaciones más estables.

En una realización, el tiempo de reacción en el tanque de mezcla **10** varía de aproximadamente 1 hora a 10 horas. La temperatura en una realización se mantiene de 30 °C a 100 °C a una presión que varía de 0,7 a 21 MPag (100 a 3000 psig). En una realización, la relación en peso de níquel de metal promotor (o cobalto) a un precursor de metal primario, por ejemplo, un precursor de grupo VIB tal como un compuesto de molibdeno varía de aproximadamente 1: 100 a aproximadamente 1:2. En una realización, en lugar de alimentar el precursor de metal promotor directamente al paso de co-sulfuración **10**, el precursor de metal promotor **23** se adiciona al precursor de metal primario sulfurado después del paso de sulfuración **10**.

El precursor de catalizador del reactor **10** se mueve al siguiente reactor / tanque de mezcla **20**, donde el precursor de catalizador se transforma con la adición de un aceite portador tal como VGO **21** durante un período de tiempo de 5 minutos a 2 horas y a una temperatura de temperatura ambiente a 70 °C. El hidrógeno **22** se adiciona

continuamente a la zona de reacción de la mezcla, en una realización que varía de 300 SCFB ("Pies cúbicos estándar por barril", que significa por barril de alimentación de hidrocarburo) ( $50 \text{ sm}^3/\text{sm}^3$ ) a aproximadamente 2000 SCFB ( $400 \text{ sm}^3/\text{sm}^3$ ). La presión de la zona de reacción en general varía de aproximadamente 0 MPag a aproximadamente 21 MPag (aproximadamente 0 psig a aproximadamente 3000 psig). La temperatura del reactor en general varía de 150 a 300 °C. En una realización, el reactor **20** es un CSTR con mezcla de alto cizallamiento para mantener la suspensión homogénea en el reactor. Se pueden adicionar componentes opcionales (no mostrados) al reactor **20** para incrementar la incorporación de azufre en el precursor de catalizador formado en este paso. El catalizador de suspensión espesa basado en aceite **24** se envía a tanques de almacenamiento, o directamente a un proceso de hidrocrackeo. La corriente de vapor **24** que comprende agua evaporada, metano, amoníaco,  $\text{H}_2\text{S}$ , etc. se recolecta para posterior reciclaje / lavado.

La figura 2 es un diagrama de bloques que ilustra otra realización para preparar la composición de catalizador con un precursor de metal de sal doble como alimentación inicial. En el reactor **10**, se adiciona al menos un ácido o base **24** al por lo menos un precursor de metal de metal primario (por ejemplo, grupo VIB) **11**, por ejemplo, solución de heptamolibdato de amonio, y el precursor de metal promotor **13**, por ejemplo, sulfato de níquel en solución acuosa, para ajustar el pH a un nivel preseleccionado para promover la formación de la suspensión de precursor de metal de sal doble **14**. En una realización como se muestra, el agua se remueve opcionalmente de la suspensión de precursor de metal **14** usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, un filtro **40**, un decantador o similar, generando cristales o suspensión concentrada **41**. Los cristales precursores de metal de sal doble **41** se mezclan con un diluyente de hidrocarburo o una materia prima de aceite pesado **41**, por ejemplo, en un tanque de mezcla, mezclador estático **41** o similar, bajo mezcla de alto cizallamiento generando un catalizador de emulsión que se puede usar directamente para la mejora de aceite pesado, por ejemplo, en un hidrocrackeador.

En la figura 3, se usa una solución de lixiviación a presión (PLS) o una suspensión espesa de lixiviación **17** para proporcionar los precursores de metal necesarios para elaborar el catalizador de suspensión espesa. Aunque no se muestra, también se puede adicionar alimentación de precursor de metal de grupo VIB adicional tal como solución de heptamolibdato de amonio, sulfato de níquel y similares, además de la PLS en el paso de sulfuración. En una realización (no mostrada), la materia prima de PLS también se puede adicionar directamente a la materia prima de aceite pesado para la sulfuración in situ, generando un catalizador de suspensión espesa sulfurada. El agente de sulfuración **16** se adiciona al tanque de mezcla **30** (de forma continua o para una operación en modo por lotes). El precursor de catalizador sulfurado se transforma en un catalizador sulfurado basado en aceite en el paso de transformación **60** con la adición de un medio de transformación de hidrocarburo **51**, que puede ser una alimentación de aceite pesado en sí misma.

La figura 4 ilustra otra realización para preparar el catalizador de suspensión espesa con una PLS. En este proceso, se usa una solución de lixiviación a presión **17** de un proceso de recuperación de metales (por ejemplo, recuperación de metales de un catalizador gastado) que contiene diferentes sales de metal como alimentación al tanque de mezcla **30** con la adición de un portador de hidrocarburo, o una materia prima de aceite pesado **51** bajo mezcla de alto cizallamiento. Opcionalmente, también se pueden adicionar agentes de sulfuración adicionales **16**. En una realización (no mostrada), también se pueden adicionar precursores de metal adicionales a este paso, y con el catalizador de emulsión que se envía posteriormente a la mejora de aceite pesado.

En la figura 5, al menos un precursor de metal primario **11** en solución, por ejemplo, un compuesto de molibdeno inorgánico tal como solución de heptamolibdato de amonio o un compuesto de níquel, se sulfura con la adición del agente de sulfuración **16** en el tanque de mezcla **30**. El catalizador basado en agua sulfurado se transforma en un catalizador sulfurado basado en aceite en el paso de transformación con la adición de un medio de transformación de hidrocarburo **51**, que puede ser una alimentación de aceite pesado en sí misma. En el siguiente paso **51**, el catalizador de suspensión espesa se somete a tratamiento de  $\text{H}_2$  con saturación de hidrógeno, antes de la mejora de aceite pesado.

En la figura 6, al menos un precursor de metal de grupo VIB **11**, por ejemplo, un compuesto de molibdeno orgánico o un compuesto de molibdeno inorgánico tal como una solución de heptamolibdato de amonio se mezcla directamente con el precursor de metal promotor **13**, por ejemplo, sulfato de níquel en solución acuosa, y un diluyente de hidrocarburo o una materia prima de aceite pesado **51** en el tanque de mezcla **30**, y opcionalmente con un agente de sulfuración, donde la sulfuración de los precursores de metal tiene lugar formando un catalizador de suspensión espesa sulfurado. En una realización, la mezcla se realiza mediante el uso de un equipo de mezcla de alto cizallamiento y bajo presión de hidrógeno que forma un catalizador de emulsión. En una realización, el catalizador se homogeneiza adicionalmente a través de un mezclador estático en línea **60**.

La figura 7 ilustra otra realización para elaborar un catalizador de suspensión espesa. En este proceso, la solución de AHM **17** se mezcla con solvente de DMSO **18** y opcionalmente un agente de sulfuración **16** en el tanque de mezcla **30**. Se adiciona un promotor de sal de níquel **13** al precursor de metal dispersable en aceite y opcionalmente con un agente de sulfuración **16**, donde se forma un catalizador de suspensión espesa sulfurado. El catalizador de suspensión espesa se adiciona a la alimentación de aceite pesado **51** formando una emulsión con el uso en el mezclador en línea **60**, antes del paso de actualización de aceite pesado. En otra realización (no mostrada), el precursor de catalizador promovido por níquel (no sulfurado o no sulfurado) se somete a un paso de

reducción en la presencia de un agente reductor, por ejemplo, H<sub>2</sub>, donde el Mo sulfurado cambia su estado de oxidación.

5 La figura 8 ilustra una variación de la realización en la figura 7, con un paso de promoción separada, y con la adición de un diluyente de hidrocarburo o una mezcla de materia prima de aceite pesado **81** a la emulsión dispersable en aceite en el paso **80** para formar un catalizador de suspensión espesa activo antes del paso de mejora de aceite pesado.

10 La figura 9 ilustra aun otra variación de la realización en la figura 7, donde se adiciona una materia prima de aceite pesado/medio de transformación de hidrocarburo **51** directamente a la mezcla de emulsión de precursor de metal inorgánico, por ejemplo, solución de AHM **11** y solvente de DMSO **18**, para la sulfuración / formación de un catalizador de suspensión espesa antes del paso de mejora de aceite pesado.

15 En la figura 10, al menos un precursor de metal de grupo VIb **11**, por ejemplo, un compuesto de molibdeno inorgánico tal como solución de heptamolibdato de amonio se mezcla con un diluyente de hidrocarburo **19**, por ejemplo, VGO, bajo mezcla de alto cizallamiento en el paso **30**, formando una emulsión de agua en aceite. Aunque no se muestra, la temperatura en el tanque de sulfuración **70** se eleva posteriormente para transformar el catalizador de emulsión / suspensión sulfurado **32** en un catalizador de suspensión espesa hidrofóbico dispersado en aceite. El catalizador de suspensión espesa se mezcla con la materia prima de aceite pesado **51** antes del paso de mejora de aceite pesado.

20 La figura 11 ilustra otra realización para elaborar un catalizador de emulsión con un paso de presulfuración. En este proceso, al menos un precursor de metal de grupo VIb **11**, por ejemplo, un compuesto de molibdeno inorgánico tal como solución de heptamolibdato de amonio se mezcla con un diluyente de hidrocarburo **19**, por ejemplo, VGO, bajo mezcla de alto cizallamiento en el paso **30**, formando una emulsión de agua en aceite. La mezcla se sulfura opcionalmente con la adición de agente de sulfuración (H<sub>2</sub>S o azufre elemental) **16**. En una realización, el catalizador de suspensión espesa se mezcla con un diluyente de hidrocarburo o una materia prima de aceite pesado **51** antes del paso de mejora de aceite pesado.

25 La figura 12 ilustra otra realización de variación para preparar un catalizador de emulsión sin paso de presulfuración. En este proceso, se forma una emulsión de precursores de metales inorgánicos **11** en un diluyente de hidrocarburo, por ejemplo, VGO **19**. La mezcla de emulsión se mezcla directamente con un diluyente de hidrocarburo o una mezcla de materia prima de aceite pesado/diluyente de hidrocarburo **51** en condiciones apropiadas antes del paso de mejora de aceite pesado. Aunque no se muestra, la temperatura en el tanque **70** se eleva posteriormente para transformar el catalizador de emulsión / suspensión sulfurado **32** en un catalizador de suspensión espesa hidrofóbico dispersado en aceite. El catalizador de suspensión espesa en una realización se mezcla con la materia prima de aceite pesado **51** antes del paso de actualización de aceite pesado.

30 La figura 13 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa usando material de reelaboración o partículas finas de catalizador de residuo molido. En este proceso, el material de catalizador molido (reelaboración) **11** se suspende en diluyente de VGO **18** para generar un precursor de catalizador en suspensión. Opcionalmente, en una realización, se adiciona un agente de sulfuración **16** al proceso para presulfurar el precursor de suspensión espesa. La mezcla se puede mezclar posteriormente con una materia prima de aceite pesado **51** para la mejora en una unidad de hidrocraqueador.

35 La figura 14 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa promovido a partir de un compuesto organometálico soluble en aceite. Las cantidades de precursor de metal organometálico **11**, promotor de níquel **13** y una mezcla de diluyente de hidrocarburo **18** se mezclan entre sí en el tanque de mezcla **30**. Posteriormente, se dejó que la mezcla se descompusiera térmicamente en el tanque **70**, generando un catalizador de suspensión espesa sulfurada, que posteriormente se puede mezclar con una materia prima de aceite pesado para la mejora. En una realización, se puede adicionar opcionalmente un agente de sulfuración adicional al tanque **70**.

40 En la figura 15, el precursor de metal organometálico **11** se mezcla directamente con una materia prima de aceite pesado **51** y opcionalmente un precursor de promotor **13**. La mezcla se deja impregnar bajo condiciones de hidroprocesamiento para que tenga lugar la sulfuración in situ, generando un catalizador de suspensión espesa sulfurada para la posterior mejora de aceite pesado.

45 La figura 16 ilustra una realización con al menos un paso de sulfuración adicional para un catalizador de suspensión espesa con una cantidad mejorada de azufre. En una realización, una fuente de metal primario **11** tal como Mo, por ejemplo, una solución acuosa de molibdato (concentración de 2 a 15 % de Mo) se carga en el tanque del reactor **30** y se lleva a las condiciones de reacción, por ejemplo, temperatura que varía de ambiente a 150 °C (300 °F) y presión de hasta 2 MPag (3000 psig). Se adiciona un agente de sulfuración **16** para el primer de sulfuración (a una relación molar de S /metal primario de menos de 4:1), generando un precursor de catalizador de oxisulfuro de molibdeno de base acuosa. La sulfuración se puede llevar a cabo de forma continua o por lotes. En el mismo (o siguiente) paso, el precursor de catalizador se promueve con un segundo metal/metal diferente, por ejemplo, un

metal de grupo VIII como fuente de metal promotor **13**, en una relación de promotor a metal primario de 1 a 49 % en peso. El precursor de catalizador de base acuosa promovido se somete a un paso de sulfuración adicional con la adición de la misma o diferente alimentación de agente de sulfuración **16**. El paso de sulfuración adicional puede ser en el mismo o diferente equipo (tanque de mezcla **70**), y a la misma o diferente relación de alimentación de sulfuración del primer paso de sulfuración (una relación molar de S /metal primario de menos de 4:1). El catalizador basado en agua mejorado con azufre resultante se emulsiona con un diluyente de hidrocarburo **51** en el paso **80** en una relación en peso de catalizador basado en aceite a agua que varía de 1:10 a 10: 1. El paso de transformación se puede realizar por lotes o de forma continua, y se puede llevar a cabo en el mismo equipo o en un equipo diferente al del paso de sulfuración. En una realización, (no se muestra), el catalizador sulfurado se reduce posteriormente y se deshidrata (de forma continua o por lotes) a una temperatura de ambiente a 150 °C (300 °F) y presión de hasta 2 MPag (3000 psig) con la adición de una fuente de hidrógeno a una velocidad de 0,003 a 0,06 m<sup>3</sup> (0,10 a 2 ft<sup>3</sup>) H<sub>2</sub> a 100 g de metal primario en el catalizador, generando agua ácida y un catalizador basado en aceite. El catalizador de suspensión espesa en una realización se mezcla con la materia prima de aceite pesado **51** antes del paso de mejora de aceite pesado **60**.

La figura 17 ilustra una realización para preparar un catalizador con Ti como promotor. Una fuente de metal primario **11** tal como Mo, por ejemplo, una solución acuosa de molibdato (concentración de 2 a 15 % de Mo) se carga en el recipiente del reactor **30** y se lleva a las condiciones de reacción. Se adiciona un agente de sulfuración **16** para el paso de sulfuración. El precursor de catalizador se promueve con un segundo metal diferente, por ejemplo, un metal de grupo VIII como fuente de metal promotor **13**. El precursor de catalizador de base acuosa promovido se somete a un paso de transformación con la adición de un diluyente de hidrocarburo **51** en el tanque de mezcla **70**. Se adiciona una cantidad suficiente de una fuente de metal de Ti **85** tal como solución de naftenato de titanio al catalizador transformado, generando un catalizador de suspensión espesa de Ti-Ni-Mo para usarse en el paso de mejora de aceite pesado **60**.

La figura 18 ilustra una realización para preparar un catalizador de metal individual, por ejemplo, con el uso de níquel como metal individual. Un precursor de Ni **11** se sulfura con una fuente de azufre tal como una solución de sulfuro de amonio. El catalizador basado en agua se transforma con un diluyente de hidrocarburo **51** en el tanque de mezcla **60**, generando un catalizador de suspensión espesa basado en níquel para usarse en el paso de mejora de aceite pesado **80**.

La figura 19 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa de Zn-Mo. Una fuente de Mo **11** tal como Mo, por ejemplo, una solución acuosa de molibdato se carga en el recipiente del reactor **30** junto con una fuente de Zn, por ejemplo, un heptahidrato de sulfato de zinc, en condiciones de alto cizallamiento y presión de hidrógeno y se lleva a las condiciones de reacción. En una realización, el precursor de catalizador promovido se mezcla directamente con un diluyente de hidrocarburo o una materia prima de aceite pesado **51** en el tanque de mezcla **70**. En otra realización, se adiciona opcionalmente un agente de sulfuración **16** (línea de puntos), generando un precursor de catalizador de base acuosa que puede transformarse posteriormente con el diluyente de hidrocarburo **51**, formando un catalizador de emulsión para la posterior mejora de aceite pesado.

La figura 20 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa con alimentación por división de la alimentación de precursor de metal promotor. En una realización, una fuente de metal primario **11** tal como Mo, por ejemplo, una solución acuosa de molibdato se carga en el tanque de reactor **30** y se lleva a las condiciones de reacción con la adición de una porción de la fuente de metal promotor **13**, y un agente de sulfuración **16** para un paso de co-sulfuración, generando un precursor de catalizador de base acuosa. La sulfuración se puede llevar a cabo de forma continua o por lotes. En el siguiente paso, se adiciona opcionalmente una fuente de metal promotor **14** adicional para un paso posterior a la promoción, donde la fuente de metal promotor **14** puede ser la misma o diferente de la fuente de metal promotor **13** (o alimentada a la misma o diferente velocidad). El precursor de catalizador basado en agua se transforma posteriormente en un catalizador de suspensión espesa con un diluyente de hidrocarburo **51**.

En otra realización, el precursor de metal primario **11** se sulfura primero, entonces se promueve posteriormente con una fuente de metal promotor **14**. Además, el precursor de metal promotor **15** (que puede ser el mismo o diferente de la fuente de metal promotor **14**) se adiciona junto con un diluyente de hidrocarburo **51** en el paso de transformación.

La figura 21 ilustra una realización para preparar un catalizador de suspensión espesa a partir de catalizador molido /de reelaboración. Un catalizador molido comercialmente disponible **11** se mezcla con una cantidad suficiente de VGO para un catalizador de suspensión espesa que tiene aproximadamente 250 ppm a 4,0 % en peso de Mo en VGO. El catalizador de suspensión espesa se mezcla con una materia prima de aceite pesado y, opcionalmente, un catalizador de suspensión espesa fresco **24** para usarse en el hidrocraqueador para la mejora de aceite pesado.

Se debe señalar que cualquiera de los pasos del proceso en las figuras se puede llevar a cabo en un modo por lotes y / o continuo. En una realización, es deseable una mezcla de alto cizallamiento para evitar que cualquiera de los precursores / catalizadores de metal se asiente o forme un gel espeso.

Caracterización del catalizador de suspensión espesa: El catalizador de suspensión espesa comprende una suspensión dispersa de partículas en un medio de hidrocarburo. El medio de hidrocarburo puede ser una materia prima de aceite pesado en sí misma; un medio de transformación de hidrocarburo tal como gasolina, diésel, gasóleo de vacío (VGO), aceite de ciclo (MCO o HCO), aceites de inyección y combustibles, y mezclas de los mismos; o una mezcla de materia prima de aceite pesado y un medio de transformación de hidrocarburo. En otra realización, el medio de hidrocarburo es el medio de transformación de hidrocarburo. En una realización con el uso de al menos un precursor de metal que tiene un pH de al menos 4, el catalizador de suspensión espesa se caracteriza por tener características de morfología y dispersión mejoradas, particularmente útiles para la mejora de la materia prima de aceite pesado.

En una realización, el catalizador de suspensión espesa comprende una pluralidad de gotas suspendidas o dispersas en aceite ("catalizador de emulsión") con las gotas que tienen un tamaño medio de 0,1 a 300  $\mu\text{m}$ . En una segunda realización, las partículas o gotas dispersas tienen un tamaño de gota promedio de 0,5 a 150  $\mu\text{m}$ . En una tercera realización, un tamaño de gota promedio de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . En una cuarta realización, un tamaño de gota promedio de 1 a 50  $\mu\text{m}$ . En una quinta realización, el tamaño de gota es menor que 20  $\mu\text{m}$ .

En una realización, el catalizador de suspensión espesa comprende una pluralidad de partículas dispersas en un medio de hidrocarburo, donde las partículas dispersas tienen un tamaño de partícula promedio que varía de 1 a 300  $\mu\text{m}$ . En otra realización, las partículas tienen un tamaño de partícula promedio que varía de 2 a 150  $\mu\text{m}$ . En aun otra realización, un tamaño de partícula promedio de al menos 5  $\mu\text{m}$ . En una cuarta realización, un tamaño de partícula promedio de menos de 50  $\mu\text{m}$ .

En una realización, el catalizador de suspensión espesa se caracteriza por tener una distribución de poro polimodal con al menos un primer modo que tiene al menos aproximadamente 80 % de tamaños de poro en el intervalo de 5 a 2000 Angstroms de diámetro, un segundo modo que tiene al menos aproximadamente 70 % de tamaños de poro en el intervalo de 5 a 1000 Angstroms de diámetro, y un tercer modo que tiene al menos 20 % de tamaños de poro de al menos 100 Angstroms de diámetro. Como se usa en la presente, polimodal incluye bimodal y modal superior. En una realización, al menos 30 % de los tamaños de poro son >100 Angstroms de diámetro. En otra realización, al menos 40 %. En otra realización, al menos 70 % de los tamaños de poro son >100 Angstroms de diámetro. En una realización, al menos 50 % están en el intervalo de 50 a 5000 Angstrom de diámetro. En otra realización, al menos 75 % del volumen de poros que varía de 100 a 1000 Angstroms.

El catalizador de suspensión espesa tiene un volumen de poro total (TPV) de al menos 0,4 cc/g (por gramo de catalizador en forma sólida) en una realización; al menos 0,6 cc/g en una segunda realización; al menos 0,8 cc/g en una tercera realización; al menos 1 cc/g en una cuarta realización; y menos de 3 cc/g en una quinta realización.

En una realización, el catalizador de suspensión espesa se caracteriza por tener un área de superficie total relativamente alta, como se determina por el método BET de nitrógeno, de al menos 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . En una realización, el área de superficie es al menos 100  $\text{m}^2/\text{g}$ . En otra realización, el área de superficie está en el intervalo de 200 a 900  $\text{m}^2/\text{g}$ . En una cuarta realización, el área de superficie está en el intervalo de 50 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . En una quinta realización, el área de superficie está en el intervalo de 100 a 300  $\text{m}^2/\text{g}$ . En una sexta realización, el catalizador de suspensión espesa está esencialmente libre de metales promotores y tiene un área de superficie en el intervalo de 300 a 800  $\text{m}^2/\text{g}$ . En una séptima realización, el catalizador de suspensión espesa tiene un área de superficie de al menos 300  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Uso del catalizador. La composición de catalizador se puede usar en prácticamente todos los procesos de hidroprocesamiento para tratar una pluralidad de materias primas de aceite pesado bajo condiciones de reacción de amplio intervalo, tal como temperaturas de 400 °C (752 °F) a 600 °C (1112 °F), presión de 10 MPa (1435 psig) a 25 MPa (3610 psig) y velocidades espaciales horarias de líquido de 0,05 a 10  $\text{h}^{-1}$ .

El hidroprocesamiento (o hidrocrackeo) se puede practicar en una o más zonas de reacción y se puede practicar en modo de flujo a contracorriente o de flujo a favor de corriente. Por modo de flujo en contracorriente se entiende un proceso donde la corriente de alimentación fluye en contracorriente al flujo de gas de tratamiento que contiene hidrógeno. El hidroprocesamiento también incluye procesos de hidroprocesamiento de suspensión espesa y lecho en ebullición para la remoción de compuestos de azufre y nitrógeno y la hidrogenación de moléculas aromáticas presentes en combustibles fósiles ligeros tal como destilados medios de petróleo, por ejemplo, hidroprocesamiento de un aceite pesado empleando un catalizador de suspensión espesa circulante.

El catalizador se puede aplicar en cualquier tipo de reactor. En una realización, el catalizador de suspensión espesa se aplica a un reactor de lecho fijo. En otra realización, el catalizador de suspensión espesa se usa como parte de un sistema de alimentación de catalizador en un reactor de lecho en ebullición, un reactor de suspensión espesa, un reactor de recirculación o un reactor de lecho fluidizado utilizado en el proceso H-Oil, el proceso LC-Fining, el proceso H-Coal, el proceso de mejora de aceite pesado, así como otros. En otra realización, dos o más reactores que contienen el catalizador se pueden usar en serie sin reciclaje de catalizador. En una tercera realización, los reactores de hidroprocesamiento se usan en paralelo, también sin reciclaje de catalizador. Los detalles con respecto a las operaciones de los reactores de hidroprocesamiento en la mejora de aceite pesado, otros agentes

de sulfuración y otros medios de transformación de hidrocarburos se pueden encontrar en las solicitudes de patente de Estados Unidos números de serie 12/506,885; 12/506840; 12/506987; y 12/506,885, todas con fecha de presentación de 21 de julio de 2009; y solicitudes de patente de Estados Unidos números de serie 12/232,327; 12/233,439; 12/233,393; y 12-233,171, todas con fecha de presentación de 18 de septiembre de 2008.

En una realización, el catalizador de suspensión espesa se adiciona a la materia prima (relación de catalizador a aceite) a una tasa de 0,01 a 3 % en peso. En una segunda realización, a una tasa de 0,25 a 2% en peso. En una tercera realización, a una velocidad de 100 a 20000 ppm de metales activos, por ejemplo, metales de grupo VIB. En una cuarta realización, el catalizador se adiciona a la materia prima a una tasa suficiente para la cantidad total de Mo en la zona de reacción de 0,005 a 0,5% en peso (con base en el peso total de la materia prima).

En una realización con el uso de un catalizador de suspensión espesa que se ha sulfurado más de una vez (por ejemplo, sulfuración doble) y con una concentración de catalizador de al menos 2000 ppm (peso % de materia prima de metal primario a aceite pesado), la carga de catalizador a la unidad de hidrocrackeo para la mejora de aceite pesado se puede reducir al menos 10 % en comparación con un catalizador que no se sulfura más de una vez. En otra realización, la carga catalítica se puede reducir al menos 20 %.

En una realización, el catalizador de suspensión espesa se caracteriza por dar excelentes tasas de conversión en las mejoras de aceite pesado, es decir, dar una tasa de conversión de 540 °C+ (1000 °F+) de al menos 50 % en la mejora de un aceite pesado que tiene un API de como máximo 15, cuando se aplica a una tasa de menos de 1% en peso de metal activo de grupo VIB (con respecto a la materia prima de aceite pesado), una tasa de conversión de 540 °C+ (1000 °F+) de al menos 75 % en una segunda realización, una tasa de conversión de 540 °C+ (1000 °F+) de al menos 80 % en una tercera realización, y al menos 90 % en una cuarta realización.

En una realización con el uso del catalizador de suspensión espesa como se describe en la presente, al menos 98,5 % de la alimentación de aceite pesado se convierte en productos más ligeros. En una tercera realización, la tasa de conversión es al menos 99 %. En una cuarta realización, la tasa de conversión es al menos 95 %. En una quinta realización, la tasa de conversión es al menos 80 %. Como se usa en la presente, la tasa de conversión se refiere a la conversión de la materia prima de aceite pesado a menos de 538 °C (1000°F) de materiales de punto de ebullición.

#### Ejemplos:

Los siguientes ejemplos ilustrativos pretenden ser no limitativos. A menos que se especifique de otro modo, la actividad catalítica de los catalizadores preparados en los ejemplos se prueba para hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesulfuración (HDS), actividad de remoción de vanadio (HDV) y residuo de hidrodemicrocarbon (HDMCR). VR se refiere a "residuo de vacío" o una materia prima de aceite pesado particular.

VR#1 se refiere a una materia prima de aceite pesado que tiene 29,9 % en peso de probador de microresiduos (MCRT), 25,7 % en peso de heptano asfaltenos calientes (HHA), 5,12 % en peso de azufre, 672 ppm de vanadio y API a 15 °C (60 °F) de 2,7.

VR#2 se refiere a una materia prima de aceite pesado que tiene 21,8 % en peso de MCRT, 11,01 % en peso de HHA, 5,07 % en peso de azufre, 125 ppm de vanadio y API a 15 °C (60 °F) de 4,9.

% de Mo /VR se refiere a la cantidad de metal de molibdeno (en el catalizador) como un por ciento (en peso) de la materia prima de aceite pesado. En los ejemplos en los que se adiciona aceite de ciclo (una mezcla de aceite de ciclo medio y pesado, MCO o HCO) a la materia prima de aceite pesado (en una cantidad de 40 % en peso de aceite de ciclo a materia prima de aceite pesado), "VR" se refiere a la cantidad de la materia prima de aceite pesado excluyendo el aceite de ciclo.

A menos que se especifique de otro modo en los ejemplos, la transformación del catalizador basado en agua se lleva a cabo en gasóleo de vacío en una relación en peso de aceite a catalizador basado en agua de 1,5 a 1.

**Ejemplo comparativo 1:** En este ejemplo, se elaboró un catalizador de suspensión espesa con una relación de Ni:Mo de aproximadamente 10 %. Se disolvieron 33,12 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) en 100 g de agua en un tanque de vidrio equipado con un agitador mecánico superior y se adicionaron 14,1 g de solución de amoníaco concentrado (28 % en peso de NH<sub>4</sub>OH en H<sub>2</sub>O). Se adicionó una solución de 8,1 g de sulfato de níquel hexahidratado (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) en 32 g de agua a la primera solución, todo a temperatura ambiente, produciendo una suspensión verde esmeralda. Esta suspensión se calentó a 70 °C a presión atmosférica, y se adicionaron lentamente 101 g de solución de sulfuro de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) en agua (40-44 % en peso), durante el transcurso de 45 minutos. Después de eso, la mezcla se calentó con agitación durante 60 minutos adicionales. El volumen de la mezcla de reacción se redujo a la mitad en un evaporador rotatorio. El precursor de catalizador basado en agua resultante se transformó en un catalizador final basado en aceite con VGO e hidrógeno en un autoclave de prueba de presión.

**Ejemplo comparativo 1A:** El procedimiento es elaborar un catalizador de suspensión espesa de una relación de Ni:Mo similar de 10 % como en el ejemplo comparativo 1. En este ejemplo, se calentaron 9000 gramos de solución de dimolibdato de amonio (ADM) (12 % de Mo) a las siguientes condiciones 750 RPM, 66 °C (150 °F) y 3000 KPag (400 psig). A esta solución de ADM calentada, se burbujeó una corriente de gas que comprende H<sub>2</sub>S, 20 % de CH<sub>4</sub>, 60 % de H<sub>2</sub> a través de la solución hasta que el S/Mo atómico = 3,4. Después de la adición de H<sub>2</sub>S, entonces se

5

**Ejemplo comparativo 2:** El procedimiento es similar al ejemplo comparativo 1, excepto con una relación Ni:Mo más alta de ~ 23 %, usando 33,12 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado para disolver en 100 g de agua mezclada con 5 g de solución de amoníaco concentrado, en un tanque de vidrio equipado con un agitador mecánico superior. Se adicionó una solución de 16,2 g de sulfato de níquel hexahidratado en 32 g de agua a la primera solución, todo a temperatura ambiente, produciendo una suspensión verde. Esta suspensión se calentó a 70 °C a presión atmosférica, y se adicionaron lentamente 100 g de solución de sulfuro de amonio (40-44 % en peso), durante el transcurso de 45 minutos. Después de eso, la mezcla se calentó con agitación durante 60 minutos adicionales. El resto de los procedimientos fueron como en el ejemplo comparativo 1.

10

15

**Ejemplo comparativo 2A:** El procedimiento es elaborar un catalizador de suspensión espesa de una relación de Ni:Mo similarmente alta como en el ejemplo comparativo 2, donde se calentaron 9000 gramos de solución de ADM (12 % de Mo) a las siguientes condiciones 750 RPM, 66 °C (150 °F) y 3000 KPag (400 psig). A esta solución calentada, se burbujeó una corriente de gas que comprende 20 % de H<sub>2</sub>S, 20 % de CH<sub>4</sub>, 60 % de H<sub>2</sub> a través de la solución hasta que el S/Mo atómico = 3,4. Después de la adición de H<sub>2</sub>S, entonces se adicionó una cantidad apropiada de solución de sulfato de níquel (8 % de Ni) a la mezcla para un % en peso de Ni/Mo de ~ 23 %. El producto se puede transformar en un catalizador de base de aceite como en el ejemplo comparativo 1 por lotes o de forma continua.

20

25

**Ejemplo comparativo 3:** Este ejemplo es para elaborar un catalizador de suspensión espesa de solo Mo. Se disolvieron 33,12 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) en 100 g de agua en un tanque de vidrio equipado con un agitador mecánico superior y se adicionaron 14,1 g de solución de amoníaco concentrado (28 % en peso de NH<sub>4</sub>OH en H<sub>2</sub>O). Esta mezcla se calentó a 70 °C a presión atmosférica, y se adicionaron lentamente 101 g de solución de sulfuro de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) en agua (40-44 % en peso), durante el transcurso de 45 minutos. Después de eso, la mezcla se calentó con agitación durante 60 minutos adicionales. El volumen de la mezcla de reacción se redujo a la mitad en un evaporador rotatorio. El resto de los procedimientos fueron como en el ejemplo comparativo 1.

30

35

**Ejemplo comparativo 3A:** El ejemplo fue para elaborar un catalizador de solo Mo similar al ejemplo comparativo 3. En este ejemplo, se calentaron 9000 gramos de solución de dimolibdato de amonio (12 % de Mo) bajo las condiciones de 750 RPM, 66 °C (150 °F) y 3000 KPag (400 psig). A esta solución calentada, se burbujeó una corriente de gas que comprende 20% en volumen de H<sub>2</sub>S, 20 % de CH<sub>4</sub>, 60 % de H<sub>2</sub> a través de la solución hasta que el S/Mo atómico es aproximadamente 3,4. El producto se puede transformar en un catalizador de base de aceite como en el ejemplo comparativo 1 por lotes o de forma continua.

40

**Ejemplo de referencia 4:** 5,63 g de solución de dimolibdato de amonio (12 % en peso de Mo) se mezclaron con 0,84 g de solución de sulfato de níquel (8 % en peso de Ni), produciendo un precursor de metal de sal doble en solución. Se mezcló una cantidad suficiente del precursor de sal doble con 112,5 g de materia prima de aceite pesado (VR#1 mezclado con aceite de ciclo en una relación en peso de 60:40) para una concentración de 1 % en peso de Mo (Mo metal como % en peso de VR#1) en una unidad de hidrocrqueo por lotes de 1L. El aceite de ciclo es una mezcla de HCO:MCO a una relación de 1:1. El patrón de difracción de rayos X muestra que la sal doble de Mo-Ni está compuesta de óxido de níquel hidrógeno amonio molibdeno hidratado altamente cristalizado H<sub>6</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Mo<sub>6</sub>NiO<sub>24</sub>\*4H<sub>2</sub>O.

45

50

**Ejemplo de referencia 5:** Se repitió el ejemplo de referencia 4, excepto que se adicionó una cantidad suficiente de azufre elemental a una unidad de hidrocrqueo por lotes de 1 L que contiene materia prima de aceite pesado y mezcla de precursor de metal de sal doble, para una relación molar de S con respecto a Mo de 3:1.

55

**Ejemplo de referencia 6:** Las pruebas de hidrocrqueo por lotes se llevaron a cabo para comparar el catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1A con los catalizadores de los ejemplos de referencia 4-5. Se adicionaron cantidades suficientes de los catalizadores a unidades de lote separadas que contienen 112,5 g de 60:40 VR#1 a MCO para una concentración final de 1 % en peso de Mo. Las tres unidades de hidrocrqueo por lotes se probaron bajo condiciones de hidroprocesamiento de 429 °C (805 °F) de temperatura, 11 MPag (1600 psig) de presión de hidrógeno y durante 2 horas de tiempo de reacción. Los resultados se presentan en la tabla 1, que muestra que el ejemplo 4 con materia prima de precursor de metal de sal doble mostró un mejor rendimiento catalítico y propiedades de catalizador gastado, que sugiere que la promoción de níquel ha mejorado, y una fuente de azufre a baja temperatura para la sulfuración mejoraría la remoción de vanadio.

60

65

## ES 2 981 864 T3

Tabla 1

Catalizador	% HDN	% HDS	% HDMCR
Ej. Comp. 1A	32,44	65,24	52,82
Ejemplo 13	29,25	66,20	48,93
Ejemplo 14	41,05	74,58	52,14

**Ejemplo de referencia 7:** Una cantidad suficiente de solución de heptamolibdato de amonio (AH;) (12 % en peso de Mo) a aproximadamente 170 g de materia prima de aceite pesado en una unidad de hidrocrackeo por lotes de 1 litro para 1 % en peso de Mo a VR. La materia prima de aceite pesado que contiene una mezcla de VR#1 como residuo de vacío (VR) y aceite de ciclo medio en una relación en peso de 60:40.

**Ejemplo de referencia 8:** Se repitió el ejemplo 7, excepto que se adicionó una cantidad suficiente de azufre elemental a la unidad para un % en peso de S a Mo de 0,7:1.

**Ejemplo de referencia 9:** Se repitió el ejemplo 8, excepto que se adicionó una cantidad suficiente de azufre elemental a la unidad para un % en peso de S a Mo de 5:1.

**Ejemplo de referencia 10:** Se repitió el ejemplo 9 y la unidad se calentó hasta 180 °C bajo presión de hidrógeno de 12-13MPag (1800 - 1900 psig) durante 2 horas.

**Ejemplo de referencia 11:** Se repitió el ejemplo 8 y la unidad se calentó a 180 °C bajo presión de hidrógeno de 12-13 MPag (1800 - 1900 psig) durante 2 horas bajo condiciones de mezcla.

**Ejemplo de referencia 12:** 5,63 g de solución de dimolibdato de amonio (12 % en peso de Mo) se mezclaron con 0,84 g de solución de sulfato de níquel (8 en peso % de Ni) y aproximadamente 170 g de materia prima de aceite pesado en una unidad de hidrocrackeo por lotes de 1 litro (para 1 % peso de Mo a VR). La materia prima de aceite pesado que contiene una mezcla de VR#1 como residuo de vacío (VR) y aceite de ciclo medio en una relación en peso de 60:40. Se adicionó azufre elemental a la unidad para una relación en peso de S a Mo de 5:1. La unidad se calentó hasta 180 °C bajo presión de hidrógeno de 12-13 MPag (1800 - 1900 psig) durante 2 horas bajo condiciones de mezcla.

**Ejemplo de referencia 13:** Las pruebas de hidrocrackeo por lotes se llevaron a cabo para comparar el catalizador elaborado en el ejemplo comparativo 1 con los catalizadores sulfurados in situ preparados a partir de la alimentación de precursor de metal en soluciones acuosas de los ejemplos de referencia 7-13. Las condiciones de inicio de las unidades de lote incluyeron 10 MPag (1400 psig) de presión a 70 °C (160 °F). Las unidades de hidrocrackeo por lotes se calentaron a 429 °C (805 °F) de temperatura y se mantuvieron a esa temperatura durante 2 horas de tiempo de reacción, con suficiente catalizador para una concentración de 1 % en peso de Mo en VR. Los resultados se presentan en la tabla 2, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después.

Tabla 2

Ejemplo	% en peso de Mo:VR	% en peso de S:Mo	API 15 °C (60 °F)/ 15 °C (60 °F)	N en peso ppm	% en peso de S	% en peso de MCR
Alimentación VR#1	n/a	n/a	2,5	5500	2,99	18,46
Ej. Comp,1	1.	n/a	12.	4200	1,38	9,5
Ejemplo 16	1.	0	9,3	4900	1,90	12,74
Ejemplo 17	1.	0,7	10,6	4700	1,51	10,82
Ejemplo 18	1.	5.	11,9	4400	1,62	10,45
Ejemplo 19	1.	5.	11,3	4300	1,52	9,98
Ejemplo 20	1.	5.	12,3	4200	1,39	9,87
Ejemplo 21	1.	5.	12,6	4300	1,26	10,09
Ej. Comp,1	0,20	n/a	10,1	4600	1,74	12,07
Ej. Comp,1	0,04	n/a	9.	4000	1,93	13,37
Ejemplo 20	0,2	5	10,7	4500	1,69	10,91
Ejemplo 20	0,05	5	10.	3500	1,85	11,65

Ejemplo	% en peso de Mo:VR	% en peso de S:Mo	API 15 °C (60 °F)/ 15 °C (60 °F)	N en peso ppm	% en peso de S	% en peso de MCR
En blanco - sin catalizador	0	5	8,9	4350	2,38	14,96

**Ejemplo 14:** 1,78 g de cristal de dimolibdato de amonio se disolvieron en 98,22 g de agua DI para preparar la solución de molibdato de molibdeno. Se adicionó una cantidad suficiente de hidróxido de amonio a la solución para que el pH fuera de al menos 4. La solución se sulfuró en un autoclave a 60 °C (140 °F) y 3000 KPag (400 psig) con la inyección de sulfuro de hidrógeno a Mo a una relación molar de aproximadamente 3,4 a 1. La suspensión acuosa sulfurada se envió a un segundo autoclave y se mezcló con VGO como aceite portador para propósito de emulsificación y transformación con H<sub>2</sub> complementario a 200 °C (400 °F) y 3000 KPag (400 psig) para que el compuesto de sulfuro de Mo formado pudiera reducirse a disulfuro de Mo suspendido en VGO. Después de la transformación, la mezcla de agua /aceite portador/suspensión sólida se envió al tercer autoclave a temperatura elevada (240 °C (470 °F)) con H<sub>2</sub> complementario para que el agua pudiera hervirse. El catalizador de suspensión espesa de postransformación se suministró a un separador de alta presión, donde el catalizador basado en aceite de suspensión se recolectó en el fondo, y el vapor de agua, así como otros gases que incluyen H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> se removieron para la separación de agua, gas y aceite residual.

**Ejemplo 15:** 35,82 g de cristal de sulfato de níquel hexahidratado se disolvieron en 64,18 g de agua DI para la solución de sulfato de níquel. Una cantidad suficiente de la solución de dimolibdato de amonio como se preparó en el ejemplo 14 se mezcló con la solución de sulfato de níquel para una relación de % en peso de Ni/Mo=23 %. Se adicionó una cantidad suficiente de hidróxido de amonio a la solución para que el pH fuera de al menos 4. La solución se sulfuró en un autoclave a 60 °C (140 °F) y 3000 KPag (400 psig) con la inyección de sulfuro de hidrógeno a una relación molar de S/Mo de aproximadamente 3,4 a 1. La suspensión acuosa sulfurada se envió a un segundo autoclave y se mezcló con gasóleo de vacío (VGO) como aceite portador para emulsificación y transformación a 200 °C (400 °F) y 3000 KPag (400 psig), reduciendo el compuesto de sulfuro de Mo disulfuro de Mo suspendido en VGO. Después de la transformación, la mezcla de agua /aceite portador/suspensión espesa sólida se envió al tercer autoclave a temperatura elevada 240 °C ((470 °F)) con H<sub>2</sub> complementarios para hervir el agua. El catalizador de suspensión espesa de postransformación se suministró a un separador de alta presión, donde el catalizador basado en aceite de suspensión se recolectó en el fondo, y el vapor de agua, así como otros gases que incluyen H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> se removieron para la separación de agua, gas y aceite residual.

**Ejemplo 15A:** Se adicionó una cantidad suficiente de hidróxido de amonio a la solución de dimolibdato de amonio como se preparó en el ejemplo 14 para que el pH fuera de al menos 4. La solución se sulfuró en un autoclave a 60 °C (140 °F) y 3000 KPag (400 psig) con la inyección de sulfuro de hidrógeno a una relación molar de S/Mo de aproximadamente 3,4 a 1. Después de la sulfuración de la solución de dimolibdato de amonio, se inyectó una cantidad suficiente de la solución de sulfato de níquel como se preparó en el ejemplo 4 y se mezcló con la suspensión acuosa post-sulfurada en una relación de % en peso de Ni/Mo=23 %. La suspensión entonces se transformó a 200 °C (400 °F) y 3000 KPag (400 psig) con VGO, reduciendo el sulfuro de Mo a disulfuro de Mo suspendido en VGO. Después de la transformación, la mezcla de agua /aceite portador/suspensión sólida se envió a otro autoclave a temperatura elevada (240 °C (470 °F)) con H<sub>2</sub> complementario para que el agua pudiera hervirse. El catalizador de suspensión espesa de postransformación se suministró a un separador de alta presión, donde el catalizador basado en aceite de suspensión espesa se recolectó en el fondo, y el agua junto con H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> se removieron para la separación de agua, gas y aceite residual.

**Ejemplo 16:** La caracterización de BET, la porosidad de poro y la distribución de tamaño de poro se llevaron a cabo con catalizadores de suspensión espesa del ejemplo 14 y ejemplos comparativos 1A - 3A. El % en peso de Mo en el catalizador de suspensión espesa posterior a la transformación de los ejemplos se muestra en la tabla 3. Los valores de área de superficie son 65 m<sup>2</sup>/g para el ejemplo comparativo 3A; 75 m<sup>2</sup>/g para el ejemplo 1A; 120 m<sup>2</sup>/g para el ejemplo 2A; y 370 m<sup>2</sup>/g para el ejemplo 14. El volumen de poro total en cc/g para el ejemplo 3A es 0,15; 0,22 para el ejemplo 1A; 0,33 para el ejemplo 2A y 0,86 para el ejemplo 14. El volumen de mesoporos (PV de 25-1000 Å) es 0,11 cc/g para el ejemplo 3A; 0,18 cc/g para el ejemplo 1A; 0,25 para el ejemplo 2A; y 0,68 para el ejemplo 14.

Tabla 3

Ejemplo	% Mo
Ejemplo comparativo 3A	5,0
Ejemplo comparativo 1A	4,8
Ejemplo comparativo 2A	4,8
Ejemplo 14	4.

**Ejemplo 17:** Como el catalizador de suspensión espesa del ejemplo 14 muestra propiedades de área superficial y porosidad significativamente mejores en comparación con los catalizadores de la técnica anterior, se realizaron pruebas de hidrocrqueo para evaluar el rendimiento de catalizador. En este ejemplo, se adicionaron diferentes dosis de catalizador a aproximadamente 112,5 g de materia prima de aceite pesado a unidades de hidrocrqueo por lotes de 1 litro, se calentaron hasta una temperatura de 430 °C (805 °F) y se mantuvieron a una presión de 11 MPag (1600 psig) durante 2 horas. La materia prima de aceite pesado que contiene una mezcla de VR#1 y aceite de ciclo medio en una relación en peso de 60:40. Los resultados de la prueba de hidrocrqueo por lotes se muestran en la tabla 4.

10 Tabla 4

Catalizador	%Mo / VR	API de producto	%HDN	%HDS	% HDMCR
Ej. Comp. 3A	1,00	9,2	32,4	65,2	52,8
Ej. Comp. 1A	1,00	9,1	32,7	66,0	51,8
Ej. Comp. 2A	1,00	9,9	31,9	70,8	54,4
Ejemplo 14	1,00	11,7	39,5	76,4	60,6
Ejemplo 14	0,50	9,6	32,8	68,6	53,5
Ejemplo 14	0,25	9,1	35,1	67,5	51,7
Ej. Comp,1	0,25	6,9	23,0	59,5	43,2

**Ejemplo 18:** La mejora del aceite pesado se llevó a cabo en una unidad continua operada con dos reactores en serie, operando en modo de paso único, es decir, con la corriente efluente del primer reactor que comprende productos mejorados, el catalizador de suspensión espesa, el gas que contiene hidrógeno y la materia prima de aceite pesado no convertida que se envía al segundo reactor para una conversión adicional de aceite pesado. La presión del reactor varió entre 16,5 a 17,2 MPag (2400 a 2500 psig). La temperatura del reactor se mantuvo a aproximadamente 435 a 437 °C (815 a 818 °F). La tasa de hidrógeno como scf por bbl VR se estableció en aproximadamente 3000 (500 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup>). La LHSV se mantuvo a aproximadamente 0,125 hr<sup>-1</sup>. Los resultados de los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 5. La suspensión espesa en el ejemplo 14 se comportó mucho mejor que los catalizadores de suspensión espesa comparativos. Para una concentración de catalizador de 2909 ppm, el catalizador de suspensión espesa proporciona un área de superficie de 359 m<sup>2</sup>/g de catalizador, un área de superficie disponible de 1741 m<sup>2</sup>/kg VR, TPV de 0,864 cc/g, volumen de mesoporos de 0,864 cm<sup>3</sup>/g y ASPH de 6,1 %. Para una concentración de catalizador de 1540 ppm, el catalizador de suspensión espesa proporciona ASPH de 8,9 %.

15  
20  
25 Tabla 5

Catalizador	Ej. Comp. 3A	Ej. Comp. 3A	Ej. Comp. 2A	Ej. Comp. 2A
Concentración de catalizador, C (ppm, gMo/gVR)	4053	3064	3023	2739
<b>Propiedades de catalizador</b>				
Relación de metales activos, Ni/Mo (peso/peso)		0	0	23 11
Área de superficie del catalizador fresco, SA (m <sup>2</sup> /g <sub>CAT</sub> )		69	69	134 65
Área de superficie disponible del catalizador fresco, C×SA (m <sup>2</sup> /kgVR)		464	350	811 328
Volumen de poros de catalizador fresco, PV (cm <sup>3</sup> /g)		0,142	0,142	0,332 0,232
<b>Rendimiento</b>				
Contenido de asfalteno en el producto pesado, ASPH (% en peso)			8,5 10,5	7,8 9,8

**Ejemplo 19:** Se repitió el ejemplo 18 excepto que se usó VR#2 en lugar de VR#1, comparando los catalizadores de los ejemplos 14 y 15 con el catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 2A. Los resultados se muestran en la tabla 6. Con respecto a la porosimetría, el catalizador de suspensión espesa comparativo 2A proporciona un área de superficie (SA) de 157 m<sup>2</sup>/g, TPV de 0,358 cc/g; PV (< 100 A) de 0,1324 cc/g; PV (>100 A) de 0,2256 cc/g; y PV (25-1000 A) de 0,264 cc/g. Para el catalizador de suspensión espesa del ejemplo 14 a una concentración de Mo/VR de 1500 ppm, los resultados muestran un área de superficie de 373 m<sup>2</sup>/g; TPV de 0,864 cc/g, PV (<100A) de 0,4949 cc/g, PV (> 100A) de 0,3691cc/g; y PV (25-1000A) de 0,683 cc/g. Para el catalizador

## ES 2 981 864 T3

de suspensión espesa del ejemplo 15 a una concentración de Mo/VR de 1500 ppm, los resultados muestran un área de superficie de 221 m<sup>2</sup>/g; TPV de 0,836 cc/g, PV (<100A) de 0,1892 cc/g, PV (> 100A) de 0,6468 cc/g; y PV (25-1000A) de 0,71 cc/g.

5 Tabla 6

Catalizador	Ej. Comp. 2A	Ej. 14	Ej. 15
Relación Mo/VR, ppm	3000	1500	1500
<b>Conversión</b>			
% de Azufre	80,93	74,86	81,17
% de Nitrógeno	38,99	35,70	38,47
MCR, %	72,95	72,33	75,68
VR (1000F+ (540C+)), %	88,34	89,70	88,81
HVGO (800F+ (430C+)), %	75,08	76,74	76,29
VGO (650F+ (340C+)), %	58,61	60,76	60,23
HDA, %	66,43	67,61	76,38

10 **Ejemplo 20:** 1,78 g de cristal de dimolibdato de amonio se disolvieron en 98,22 g de agua DI para preparar la solución de molibdato de molibdeno. Se adicionó una cantidad suficiente de hidróxido de amonio a la solución para que el pH fuera de al menos 4. La solución se sulfuró en un autoclave a 60 °C (140 °F) y 3000 KPag (400 psig) con la inyección de sulfuro de hidrógeno a una relación molar de S/Mo de aproximadamente 3,4:1. La suspensión entonces se transformó a 60 °C (400 °F) y 3000 KPag (400 psig) con VGO, reduciendo el sulfuro de Mo a disulfuro de Mo basado en agua suspendido en VGO. Después de la transformación, la mezcla de agua /aceite portador/suspensión sólida se envió a otro autoclave a temperatura elevada (240 °C (470 °F)) con H<sub>2</sub> complementario para que el agua pudiera hervirse. El catalizador de suspensión espesa de postransformación se suministró a un separador de alta presión, donde el catalizador basado en aceite de suspensión espesa se recolectó en el fondo, y el agua junto con H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> se removieron para la separación de agua, gas y aceite residual.

20 **Ejemplo 21:** La caracterización de BET, la porosidad de poro y la distribución de tamaño de poro se llevaron a cabo con catalizadores de suspensión espesa del ejemplo 20 y ejemplos comparativos 1A y 3A. Los resultados de los ejemplos comparativos se presentan en la tabla 7. El catalizador de suspensión espesa del ejemplo 10 proporciona un área de superficie de 319 m<sup>2</sup>/g y TPV de 0,55 cc/g.

25 Tabla 7

Ejemplo	% en peso de Mo en catalizador basado en agua	% en peso de Mo en catalizador basado en aceite	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen total de poro (cc/g)
Ej. Comp,3	10,7	65	65	0,15
Ej. Comp,1	9,4	75	75	0,22

30 **Ejemplo 22:** La actualización de aceite pesado se llevó a cabo bajo condiciones similares al ejemplo 18 con una unidad continua operada con dos reactores en serie. Los resultados de los ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 8. El ejemplo 20 con una concentración de 3018 ppm de Mo da un área de superficie de 281 m<sup>2</sup>/g, y un PV de 0,862 cm<sup>3</sup>/g.

Tabla 8

Catalizador	Ej. Comp. 3A	Ej. Comp. 3A	Ej. Comp. 1A
Concentración de catalizador, C (ppm, gMo/gVR)	4053	3064	2739
<b>Catalizador</b>			
Área de superficie de catalizador fresco, SA (m <sup>2</sup> /gCAT)	69	69	65

Catalizador	Ej. Comp. 3A	Ej. Comp. 3A	Ej. Comp. 1A
Volumen de poros de catalizador fresco, PV (cm <sup>3</sup> /g)		0,142	0,142 0,232

**Ejemplo de referencia 23:** Se preparó una solución de lixiviación a presión de acuerdo con la descripción en la patente de Estados Unidos Núm. 7837960 para la separación y recuperación de metales base del catalizador gastado. La composición tiene un pH inicial de aproximadamente 3, que contiene 33 gpL de NH<sub>3</sub> libre, 80,9 gpL de Mo, 7,9 gpL de Ni, 0,17 gpL de V, 277 gpL de sulfato de amonio (Amsul) y 10 gpL de sulfamato de amonio.

**Ejemplo de referencia 24:** Una cantidad suficiente de solución de PLS del ejemplo 23 se adicionó a aproximadamente 170 g de materia prima de aceite pesado en una unidad de hidrocrqueo por lotes de 1 litro para 0,2 % en peso de Mo a VR. La materia prima de aceite pesado que contiene una mezcla de VR#1 como residuo de vacío (VR) y aceite de ciclo medio en una relación en peso de 60:40. Se adicionó una cantidad suficiente de azufre elemental a la unidad para una relación molar de S a Mo de 75: 1. La unidad se calentó hasta 180 °C bajo presión de hidrógeno de 12-13 MPag (1800 - 1900 psig) durante 2 horas.

**Ejemplo de referencia 25:** Se repitió el ejemplo 24 y la mezcla preimpregnada se homogeneizó en una mezcladora de alto corte.

**Ejemplo de referencia 26:** Se repitió el ejemplo 24 con la adición de 3 % en peso de monooleato de sorbitán (Span™ 80) como % en peso de la solución de PLS, antes de impregnar previamente y homogeneizar en una mezcladora estática para una mezcla emulsionada.

**Ejemplo de referencia 27:** Las pruebas de hidrocrqueo por lotes se llevaron a cabo para comparar el catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1 con los catalizadores sulfurados in situ preparados a partir de la solución de lixiviación a presión de los ejemplos de referencia 23-26. Las condiciones de inicio de las unidades de lote incluyeron 10 MPag (1400 psig) de presión a 70 °C (160 °F). Las unidades de hidrocrqueo por lotes se calentaron a 430 °C (805 °F) de temperatura y se mantuvieron a esa temperatura durante 2 horas de tiempo de reacción, con suficiente catalizador para una concentración de Mo en VR como se especifica. Los resultados se presentan en la tabla 9, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después.

Tabla 9

Ejemplo	% en peso de Mo:VR	Relación en peso de S:Mo	API 60 °F(15 °C)/ 60 °F(15 °C)	N en peso ppm	% en peso de S	% en peso de MCR
Alimentación VR#1 - Corrida en blanco	n/a	n/a	8,9	4350	2,38	14,96
Ej. Comp,1	0,2	n/a	10,1	4600	1,74	12,07
Ej. Comp,1	0,2	n/a	10,7	4500	1,69	10,91
Ejemplo de Ref. 23	0,2	0	9,8	4800	1,80	12,04
Ejemplo de Ref. 24	0,2	25.	10,6	4600	1,84	11,12
Ejemplo de Ref. 25	0,2	25.	11,3	4500	1,55	10,42
Ejemplo de Ref. 26	0,2	25.	11,8	4400	1,50	10,17
Ej. Comp,1	1,0	25.	9,5	4200	1,38	9,5

**Ejemplo de referencia 28:** Se mezcló heptamolibdato de amonio con un DMSO caliente (70 °C) para preparar una solución que contenía 11 % en peso de Mo. El precursor de metal soluble en aceite se mezcló con una alimentación precalentada. Se señala que el DMSO forma H<sub>2</sub>S al calentar con H, por lo tanto, la adición de azufre es opcional.

**Ejemplo de referencia 29:** El ejemplo 28 se repitió con la adición de azufre elemental a la alimentación para una relación de S a Mo de 0,7:1 (relación en peso).

**Ejemplo de referencia 30:** Las pruebas de hidrocrqueo por lotes se llevaron a cabo para comparar los catalizadores preparados en los ejemplos comparativos y los catalizadores de suspensión preparados con los precursores de metales solubles en aceite formados a partir de DMSO. Suspensión espesa una cantidad suficiente de catalizador de suspensión espesa a las unidades de hidrocrqueo por lotes para una concentración de 1 % en peso de Mo en VR (VR#1 utilizado). Las unidades se probaron bajo condiciones de hidroprocesamiento. Las pruebas de protocolo de residencia estándar se realizaron a partir de entonces: 10 MPag (1400 psig) Hz (160 °F

(70 °C) inicial), entonces 90 min de rampa seguido de 2 h de impregnación a 430 °C (805 °F). Los resultados se presentan en la tabla 10, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después. La cantidad de azufre en la tabla (% en peso) indica la caracterización del producto (indicativo de HDS).

5 Tabla 10

Ejemplo	% en peso de Mo:VR	API 60 °F(15 °C)/ 60 °F(15 °C)	N en peso ppm	% en peso de S	% en peso de MCR
Alimentación VR#1 - Corrida en blanco	n/a	8,9	4350	2,99	14,96
Ej. Comp,3	1	11,3	4600	1,74	10,88
Ej. Comp,1	1	11,8	4400	1,42	10,58
Ejemplo de Ref. 30	1	11,7	4600	1,55	11,42
Ejemplo de Ref. 29	1	11,2	4600	1,71	12,08

10 **Ejemplo de referencia 31:** Se adicionó una cantidad suficiente de sulfato de níquel precursor de metal promotor al precursor de catalizador basado en aceite sulfurado del ejemplo comparativo 3A para un catalizador de suspensión espesa que tiene una relación en peso de Ni a Mo de 10 %.

15 **Ejemplo de referencia 32:** Se adicionó una cantidad suficiente de naftenato de níquel precursor de metal promotor al precursor de catalizador basado en aceite sulfurado del ejemplo comparativo 3A para un catalizador de suspensión espesa que tiene una relación en peso de Ni a Mo de 10 %. La mezcla se calentó a una temperatura de 246 °C (475 °F) durante 2 horas con la adición de hidrógeno.

**Ejemplo de referencia 33:** Se repite el ejemplo 32, pero se usó nitrógeno en lugar de hidrógeno.

20 **Ejemplo de referencia 34:** Se proporcionó una muestra de naftenato de molibdeno precursor de metal del grupo VIB al 6 % de Mo.

**Ejemplo de referencia 35:** Se proporcionó una muestra de Molyvan™ A, un complejo de ditiocarbamato de oxisulfuro de molibdeno.

25 **Ejemplo de referencia 36:** Se adicionó una cantidad suficiente de naftenato de níquel precursor de metal promotor a una muestra de Molyvan™ A en el ejemplo 35 para un precursor de catalizador que tenía una relación en peso de Ni a Mo del 10 %.

30 **Ejemplo de referencia 37:** La mezcla del ejemplo 36 se calentó a una temperatura de 246 °C (475 °F) durante 2 horas.

**Ejemplo de referencia 38:** Se proporcionó una muestra de OLOA-011007, un aditivo de aceite lubricante basado en la química de succinimida, comercialmente disponible de Chevron Oronite de San Ramon, CA.

35 **Ejemplo de referencia 39:** A un matraz de fondo redondo de 3 cuellos de 500 ml, se cargaron dietilentriamina (148,04 g, 1,435 mol) y azufre elemental (73,62 g, 2,296 mol). La mezcla de reacción se dejó agitar y calentar a 80 °C durante 2,5h. Entonces se cargó dimolibdato de amonio (97,55 g, 0,287 mol) y la mezcla de reacción se dejó calentar y agitar durante otras 2 horas a 120 °C. Se recolectaron 116 g de producto y el resto se trató en el ejemplo 40.

40 **Ejemplo de referencia 40:** A la mezcla de reacción restante del ejemplo 39, se cargó H<sub>2</sub>O (300 ml), y se dejó agitar durante 1 hora. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente. El precipitado se filtró y se lavó con H<sub>2</sub>O, etanol, disulfuro de carbono y éter dietílico.

45 **Ejemplo de referencia 41:** Las pruebas de hidrocrqueo por lotes se llevaron a cabo para comparar los catalizadores preparados en los ejemplos comparativos y los catalizadores / precursores preparados en los ejemplos 31 - 39. Se adicionó una cantidad suficiente de precursores / catalizadores de los ejemplos a las unidades de hidrocrqueo por lotes para una concentración de 1 % en peso de Mo en VR. Las unidades se probaron bajo condiciones de hidroprocesamiento. Las pruebas de protocolo de residencia estándar se realizaron a partir de entonces: 10 MPag (1400 psig) H<sub>2</sub> inicial (70 °C (160 °F)), entonces 90 min de rampa seguido de 2 h de impregnación a 430 °C (805 °F). Los resultados se presentan en la tabla 11, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después.

Tabla 11

Ejemplos	HDN%	HDS%	HMCRT%	1000+ (540C+)	800+ (430C+)
Ej. Comp. 1A	44,2	81,2	66,7	87	71,7
Ej. Comp. 3A	41,4	77,2	68	85,4	70,9
<u>Ejemplo de Ref. 31</u>	48,7	77,1	-	92,2	75
<u>Ejemplo de Ref. 32</u>	44	79,3	65,9	83,5	67,3
<u>Ejemplo de Ref. 33</u>	49,7	80,2	-	94,4	79
<u>Ejemplo de Ref. 34</u>	53,4	88,1	78	90,3	75,2
<u>Ejemplo de Ref. 35</u>	61,6	88,5	78,6	90,8	74,1
<u>Ejemplo de Ref. 36</u>	74,1	95,5	87,9	94,2	83
<u>Ejemplo de Ref. 37</u>	48,8	82,4	69,9	92,2	75,8
<u>Ejemplo de Ref. 38</u>	64,9	89,7	78,5	92,3	77,4
<u>Ejemplo de Ref. 39</u>	45,4	75,5	-	83,5	71,9
<u>Ejemplo de Ref. 40</u>	44,1	74,4	-	86,2	72,8

**Ejemplo de referencia 42:** La reelaboración se obtuvo al moler un precursor de catalizador disponible comercialmente (por ejemplo, ICR 131 de ART Catalyst) a un tamaño de partícula promedio de 40 micrones o menos (el tamaño de partícula promedio fue de 37 micrones). La reelaboración se mezcló con una cantidad suficiente de VGO para una reelaboración en suspensión que tiene un contenido de Mo y Ni similar al catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 1 (aproximadamente 1,5 % en peso de Mo en VGO).

**Ejemplo de referencia 43:** El catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 1A se comparó con el precursor de metal de reprocesado en suspensión espesa en el ejemplo 42. Los materiales se mezclaron con una materia prima de aceite pesado VR#1.

La mejora de aceite pesado se llevó a cabo en una unidad continua operada con tres reactores en serie, operando en modo de paso único, es decir, con la corriente efluente del primer reactor que comprende productos mejorados, el catalizador de suspensión, gas que contiene hidrógeno y materia prima de aceite pesado no convertida que se envía al segundo y tercer reactores para una conversión adicional de aceite pesado. La presión de reactor varió entre 17,06 a 17,41 MPag (2475 a 2525 psig). La temperatura de reactor se mantuvo a aproximadamente 427-428 °C (802 - 803 °F). La tasa de hidrógeno como scf por bbl VR por reactor fue de aproximadamente 4500 (800  $\text{sm}^3/\text{sm}^3$ ). La LHSV se mantuvo a aproximadamente 0,09  $\text{hr}^{-1}$ . Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 12. Con respecto a la porosimetría, el ejemplo comparativo 1A proporciona un valor de superficie de 74,2  $\text{m}^2/\text{g}$ ; un TPV de 0,232  $\text{cc}/\text{g}$ ; y un PV (> 100 Å) de 0,1647  $\text{cc}/\text{g}$ . El ejemplo 42 proporciona un valor de superficie de 113  $\text{m}^2/\text{g}$ ; un TPV de 0,382  $\text{cc}/\text{g}$ ; y un PV (> 100 Å) de 0. 2002  $\text{cc}/\text{g}$ .

Tabla 12

Catalizador	Ej. Comp. 1A	Ej. de Ref. 42
Relación Mo/VR, ppm	4062	994
<b>Conversión</b>		
% de Azufre	92,44	95,42
% de Nitrógeno	55,57	59,86
MCR, %	87,34	89,56
VR (1000F+), %	93,28	94,52
HVGO (800F+), %	81,59	82,86
VGO (650F+), %	63,21	64,43

**Ejemplo de referencia 44:** Se disuelven 33,12 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ ) en 100 g de agua en un tanque de vidrio equipado con un agitador mecánico superior y se adicionan 14,1 g de solución de amoníaco concentrado (28 % en peso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ ). Se adicionó una solución de 8,1 g de sulfato de níquel hexahidratado ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) en 32 g de agua a la primera solución, todo a temperatura ambiente, formando una mezcla con una relación Ni/Mo de 10 % (en peso). La mezcla se calentó a 70 °C a presión atmosférica, y se adicionaron lentamente 101 g de solución de sulfuro de amonio ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ) en agua (40-44 % en peso), durante el

transcurso de 45 minutos. Se adiciona una cantidad suficiente de solución de naftanato de titanio a la mezcla para una relación Ti/Mo de 10 % (en peso) y se agita a 440,56 °C (825 °F). Durante el calentamiento, el naftenato de titanio se descompone para producir un catalizador de Ti / Ni/Mo / S. El producto se puede transformar en un catalizador basado en aceite como en el ejemplo comparativo 1A.

**Ejemplo de referencia 45:** Se adicionó una cantidad suficiente de solución de naftanato de titanio al catalizador del ejemplo comparativo 1A para una relación Ti/Mo de 10 % (en peso) en las siguientes condiciones de reacción: 385 °C (725 °F), 3400 KPag (500 psig) H<sub>2</sub> e impregnación de 3 horas, durante el calentamiento, el naftenato de titanio se descompone para producir un catalizador de Ti / Ni/Mo / S, producido por síntesis ex situ.

**Ejemplo de referencia 46:** Las pruebas de hidrocrqueo por lotes se llevaron a cabo para comparar los catalizadores preparados en el ejemplo comparativo 1A y el catalizador preparado en el ejemplo de referencia 45. Se adicionó una cantidad suficiente de catalizador de los dos ejemplos a VR#1 en autoclaves de 1 litro para una relación en peso de 1,25 % de Mo / VR. Los autoclaves se presurizaron a 11 MPag (1600 psig) Hz, se calentaron a 441 °C (825 °F) durante 2,5 horas y entonces se dejaron impregnar a 441 °C (825 °F) durante 5 horas. Al final de la impregnación, la reacción se inactivó, los productos líquidos se recuperaron y se calcularon las conversiones. Los resultados se presentan en la tabla 13, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después.

Tabla 13

Prueba	HDN%	HDS%	HDMCR%	VR % (540C+ (1000F+))
Ej. Comparable 1A	54,3	87,8	79,0	96,2
Ej. Comparable 1A	50,2	85,5	79,2	97,1
Ej. Comparable 1A	48,6	84,3	77,2	95,6
Ej. de Ref. 45	57,7	89,9	82,1	95,6
Ej. de Ref. 45	60,4	90,2	84,0	97,4
Ej. de Ref. 45	57,7	90,6	82,5	96,4

**Ejemplo de referencia 47:** La cantidad apropiada de catalizador soluble en aceite de naftenato de níquel se mezcló con una mezcla de materia prima de aceite pesado de VR#1 y aceite de ciclo (HCO / MCO) a una relación en peso de 60:40 para 0,75 % en peso de Ni a la materia prima, y se cargó en un autoclave de 1 litro. El autoclave se presurizó a 11 MPag (1600 psig) psig Hz, se calentó a 441 °C (825 °F) en 2,5 horas y entonces se dejó impregnar a 441 °C (825 °F) durante 2 horas. Se genera un catalizador de suspensión espesa de sulfuro de níquel a partir de los productos de descomposición térmica de naftenato de níquel y H<sub>2</sub>S durante la rampa inicial a 441 °C (825 °F). Al final de la impregnación, la reacción se extinguió inmediatamente, los productos líquidos se recuperaron y las conversiones se calcularon a partir de los análisis de productos de hidrocarburos líquidos resultantes.

**Ejemplo de referencia 48:** Se combinaron 218 ml de agua, 89,5 g de sulfato de níquel hexahidratado y 29,15 g de solución de hidróxido de amonio concentrado en agua (28 % en peso de NH<sub>3</sub>) en un matraz de vidrio equipado con un agitador superior y una línea de nitrógeno para mantener una atmósfera inerte durante la reacción. La mezcla se agitó hasta disolución completa. La solución resultante se sulfuró usando 60 g de solución de sulfuro de amonio al 40 % en peso en agua, a 70 °C bajo atmósfera de nitrógeno durante 1 hora. El producto se transfirió a otro matraz, se dejó sedimentar y se decantó para separar los sólidos. A una porción de estos sólidos, que contiene ~10 g de níquel, se adicionaron 200 g de VGO, y el agua restante se evaporó en un reactor a 204-232 °C (400-450 °F) en un flujo de nitrógeno bajo 3 MPag (400 psig) de presión, produciendo un producto de suspensión negro, que contiene el componente de catalizador activo.

**Ejemplo de referencia 49:** Las pruebas de hidrocrqueo por lotes se llevaron a cabo para comparar el catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1A (un catalizador de Ni Mo estándar) y el catalizador preparado en el ejemplo 47, que tienen las composiciones que se muestran en la tabla 14:

Tabla 14

Descripción	Mo (%)	Ni(%)	S (%)	C (%)	H (%)	N (%)
Ejemplo Comparativo 1	9,45	0,88	9,67	68,19	9,33	1,03
Ejemplo 47	0,00	8,62	8,82	61,83	10,02	2,73

Los catalizadores en suspensión se mezclaron con una alimentación de aceite pesado (una mezcla de VR#3 / HCO y MCO) a una velocidad de 0,75 % de Ni a la alimentación de aceite pesado para el ejemplo de referencia 47, y 1,25 % de Mo a la alimentación de aceite pesado para el ejemplo comparativo 1A, y se cargaron en autoclaves de 1 litro. Los autoclaves se presurizaron a 11 MPag (1600 psig) Hz, se calentaron a 441 °C (825 °F) en 2,5 horas

y entonces se dejaron impregnar a 441 °C (825 °F) durante 2 horas. Al final de la impregnación, la reacción se extinguió inmediatamente, los productos líquidos se recuperaron y las conversiones se calcularon a partir de los análisis de productos de hidrocarburos líquidos resultantes. Se debe señalar que se cargó níquel en una base molar igual al catalizador de suspensión espesa en el ejemplo comparativo. La tabla 15 compara los resultados de hidrocrackeo de los catalizadores de suspensión espesa de los ejemplos de referencia 47, 48 y el ejemplo comparativo 1A, mostrando resultados comparables en las mismas condiciones de reacción. Se señala además que los ejemplos 47 y 48 emplean 60 % menos de metales en el catalizador, y con menos depósitos de metal (por ejemplo, contaminantes tal como vanadio) en el reactor, para un efecto de atrapamiento de vanadio más eficaz.

Tabla 15

Descripción	% de conversión						Sólidos húmedos (g)
	HDN	HDS	HMCRT	1000+	800+	650+	
Ej. comparativo 1A	45,8	82,5	70,1	93,2	77,7	57,9	3,7
Ejemplo de Ref. 47	41,4	76,9	68,9	88,1	72,9	56,1	1,5
Ejemplo de Ref. 48	42,0	74,7	64,1	92,9	78,3	58,4	4,5

**Ejemplo de referencia 50:** En este ejemplo, se preparó catalizador de suspensión espesa ex situ mediante descomposición térmica de precursores de metales organometálicos (ditiocarbamato de molibdeno = Molyvan A - 28 % de Mo y naftenato de níquel - 7 % de Ni en VGO). Se combinaron y homogeneizaron 82 g de VGO, 35,7 g de Molyvan A y 14,3 g de naftenato de níquel. La mezcla se adicionó a un autoclave de 1 L y se presurizó con 3 MPag (400 psig) H<sub>2</sub>, se agitó a 300 RPM y se calentó a 385 °C (725 °F) durante una hora. El precursor del catalizador se descompuso térmicamente in situ bajo condiciones de impregnación de 385 °C (725 °F) durante 3 horas. El reactor se enfrió a aproximadamente 20 °C (70 °F) y se despresurizó. Se adicionaron 300 g de tolueno al reactor y la mezcla se agitó durante 15 minutos a 750 RPM. El catalizador de suspensión espesa se desaceitó por centrifugación. Se adicionaron 82 g de VGO al catalizador de suspensión espesa decantado y se analizó la composición del catalizador de suspensión espesa. El catalizador ex situ tiene un tamaño de partícula promedio de 3 micrones y muestra una relación atómica de S/Mo de ~2, lo que sugiere una fase catalítica activa de MoS<sub>2</sub> promovida con níquel.

**Ejemplo 51:** En este ejemplo, se prepara un catalizador de suspensión espesa promovido in situ. Se mezclaron cantidades apropiadas de Molyvan A y precursores de catalizador solubles en aceite de naftenato de níquel con una mezcla de VR#1/HCO /MCO (relación 60:40) para proporcionar un % en peso de 1,25 de Mo / VR (al 10 % en peso de Ni/Mo). La mezcla se cargó en un autoclave de 1 litro. El autoclave se presurizó a 11 MPag (1600 psig) H<sub>2</sub>, se calentó a 441 °C (825 °F) en 2,5 horas. El catalizador de suspensión espesa se generó a partir de los productos de descomposición térmica de Molyvan A, naftenato de níquel y H<sub>2</sub>S durante la rampa inicial a 441 °C (825 °F).

**Ejemplo 52:** En este ejemplo, el catalizador de suspensión espesa in situ se prepara sin ningún promotor. Se repitió el ejemplo 51 excepto sin ningún precursor de níquel, y se generó catalizador de suspensión espesa a partir de los productos de descomposición térmica de Molyvan A y H<sub>2</sub>S durante la rampa inicial a 441 °C (825 °F).

**Ejemplo 53:** Las pruebas de hidrocrackeo por lotes se llevaron a cabo para comparar los catalizadores preparados en el ejemplo comparativo 1A y los catalizadores preparados en los ejemplos 50-52. Los catalizadores del ejemplo comparativo 1A y ejemplo 50 se adicionaron a unidades de autoclave de 1 litro para una concentración de 1,25 % en peso de Mo en VR#1. Los catalizadores se probaron bajo condiciones de hidroprocesamiento. Entonces, los autoclaves se presurizaron a 11 MPag (1600 psig) de hidrógeno, se calentaron a 441 °C (825 °F) en 2,5 horas y entonces se dejaron en impregnación a 441 °C (825 °F) durante 2 horas. Para los catalizadores de los ejemplos 51 - 52, se les permitió continuar impregnar en el autoclave a 441 °C (825 °F) durante 2 horas (después de calentar hasta 441 °C (825 °F) en 2,5 horas). Al final de la impregnación, la reacción se extinguió inmediatamente, los productos líquidos se recuperaron de las unidades de autoclave y las conversiones se calcularon a partir de los análisis de productos de hidrocarburos líquidos resultantes. Los resultados se presentan en la tabla 16, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después.

Tabla 16

Ejemplos	HDN%	HDS%	HDMCRT%	1000+%
Ej. Comparable 1A	46,6	82,75	70,53	93,34
Ejemplo 50	61,6	88,47	78,59	90,78
Ejemplo 51	74,1	95,45	87,87	94,20
Ejemplo 52	48,8	82,42	69,93	92,24

**Ejemplo 54:** El catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 3A se trató con una pequeña corriente de H<sub>2</sub> (6800 SCF por BBL (1200 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup>) de alimentación de catalizador) durante aproximadamente 3 h y a 180 °C (350 °F).

5 **Ejemplo 55:** El catalizador de suspensión espesa pretratado del ejemplo 54 se comparó con el catalizador de suspensión espesa no tratado del ejemplo comparativo 3A. Con preacondicionamiento, el área de superficie del catalizador de suspensión espesa incrementó por 17 % de 69 a 81 m<sup>2</sup>/g, el volumen de poro total incrementó por 23 % de 0,142 a 0,175 cc/g, y el volumen de mesoporo incrementó por 25 % de 0,105 a 0,131 cc/g.

10 **Ejemplo 56:** El catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 1A se trató con una pequeña corriente de H<sub>2</sub> (1200 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup> (6800 SCF) por BBL de alimentación de catalizador) durante aproximadamente 10 h, a una temperatura de 180 °C (350 °F).

15 **Ejemplo 57:** El catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 1A se trató con una pequeña corriente de H<sub>2</sub> (1200 sm<sup>3</sup>/sm<sup>3</sup> (6800 SCF) por BBL de alimentación de catalizador) durante aproximadamente 10 h, y a una temperatura más alta de 300 °C (600 °F).

20 **Ejemplo 58:** Los experimentos de mejora continua de aceite pesado se llevaron a cabo para comparar el catalizador de suspensión espesa del ejemplo comparativo 1A (no pretratado) con los catalizadores tratados con hidrógeno de los ejemplos 54, 56 y 57 (con tratamiento con hidrógeno). La unidad de hidrocrqueo continuo se operó en "modo de reciclaje", es decir, con al menos una porción de las fracciones no volátiles recuperadas de un separador instantáneo en la unidad se recicló de nuevo a uno de los reactores en la unidad. La unidad se hizo funcionar con una temperatura promedio del reactor de aproximadamente 440 °C (820 °F). La presión del reactor varió entre 17 a 18 MPag (2400 a 2550 psig). La materia prima de aceite pesado fue una VR#1 : Mezcla de MCO a una tasa de 60:40. El catalizador de suspensión espesa se suministró a la unidad a una velocidad equivalente a aproximadamente 4000 ppm de Mo / VR. Cada unidad tiene 3 reactores en serie, con un separador instantáneo entre etapas (IFS) ubicado entre el 2º y el 3º reactor, y el 2º separador instantáneo ubicado después del último (3º) reactor. Las fracciones no volátiles del primer IFS se suministran como alimentación al segundo reactor, y una porción de las fracciones no volátiles del segundo separador instantáneo se recicla / envía de regreso al primer reactor, con una pequeña porción que se retira como purga (equivalente a aproximadamente 8 % de la materia prima de aceite pesado). La corriente de reciclaje es equivalente a aproximadamente 20-30 % de la alimentación total de aceite pesado al primer reactor. La tabla 17 resume los resultados de las corridas, mostrando una mejora de 8-43 % en los valores k debido al efecto del pretratamiento del catalizador con hidrógeno.

35 Tabla 17

	Ejemplo comparativo 1A	Ejemplo 56	Ejemplo 57
Conversión de azufre, %	95,58	94,09	95,12
Conversión de nitrógeno, %	71,64	67,56	69,73
Conversión de MCR, %	97,17	95,73	96,69
Conversión VR (1000F+ (540C+)), %	99,04	98,66	98,83
Conversión HVGO(800F+ (430C+)), %	93,88	92,73	93,75
Conversión VGO (650F+ (340C+)), %	78,09	76,12	78,22
Azufre K	5,79	4,94	5,52
Nitrógeno K	1,65	1,44	1,55
K MCR	7,26	5,87	6,82
K VR	11,79	10,13	10,99
K HVGO	4,87	4,40	4,88
KVGO	2,09	1,93	2,12
API - filtrado de líquido de suspensión	3,2	1,9	1,6
API - corriente de cabeza de alta presión	36,0	35,4	35,5
API - Producto entero	33,69	32,46	33,16

40 **Ejemplo de referencia 59:** 9,04 g de existencias 11 % en peso de una solución de heptamolibdato de amonio de Mo (equivalente a 1 g de Mo) se mezclaron con 0,45 g de sulfato de níquel hexahidratado (equivalente a 0,1 g de Ni) y aproximadamente 170 g de materia prima de aceite pesado en una unidad de hidrocrqueo por lotes de 1 litro (para una relación de Mo:Ni de 10:1 en peso y una concentración de catalizador como Mo:VR de 1 % en peso).

La materia prima de aceite pesado que contiene una mezcla de VR#1 como residuo de vacío (VR) y aceite de ciclo en una relación en peso de 60:40, para API de 2,5 a 15 °C (60 °F), MCR en % en peso de 18,46 y 5500 ppm de nitrógeno. Se adicionó azufre elemental a la unidad para una relación en peso de S a Mo de 5:1. La unidad se calentó hasta 180 °C bajo presión de hidrógeno de 12-13 MPag (1800 - 1900 psig) durante 2 horas bajo condiciones de mezcla para predispersar el precursor del catalizador en aceite pesado.

**Ejemplo de referencia 60:** 6,84 g de 15 % en peso de una solución de heptamolibdato de amonio de Mo (equivalente a 1 g de Mo) se mezclaron con 0,44 g de sulfato de zinc heptahidratado (equivalente a 0,1 g de Zn) para una relación Mo:Zn de 10:1 en peso, en una cantidad suficiente de la misma materia prima de aceite pesado que en el ejemplo 62 para una concentración de catalizador de 1 % en peso de Mo:VR.

**Ejemplo de referencia 61:** Se repitió el ejemplo 60 excepto con 6,84 g de 15 % en peso de solución de heptamolibdato de amonio de Mo (equivalente a 1 g de Mo) y 2,2 g de sulfato de zinc heptahidratado (equivalente a 0,5 g de Zn), para una relación Mo:Zn de 2:1 en peso, y la misma concentración de catalizador de 1 % en peso de Mo:VR.

**Ejemplo de referencia 62:** Se repitió el ejemplo 59, excepto que la cantidad de materia prima de aceite pesado fue suficiente para una relación Mo:VR de 0,2 % en peso, y se adicionó una cantidad suficiente de azufre elemental a la unidad para una relación en peso de S a Mo de 25:1.

**Ejemplo de referencia 63:** Se repitió el ejemplo 60, excepto que la cantidad de materia prima de aceite pesado fue suficiente para una relación Mo:VR de 0,2 % en peso, y se adicionó una cantidad suficiente de azufre elemental a la unidad para una relación en peso de S a Mo de 25:1.

**Ejemplo de referencia 64:** Se llevaron a cabo varias pruebas de hidrocrackeo por lotes para comparar el catalizador elaborado en el ejemplo comparativo 1 con los catalizadores sulfurados in situ preparados a partir de la alimentación de precursor de metal en soluciones acuosas de los ejemplos 59-63. Las condiciones de inicio de las unidades de lote incluyeron 12 MPag (1800 psig) de presión a 80 °C (180 °F). Las unidades de hidrocrackeo por lotes se calentaron a 429,44 °C (805 °F) de temperatura y se mantuvieron a esa temperatura durante 2 horas de tiempo de reacción. Los resultados se presentan en la tabla 18, con análisis del aceite pesado en los reactores por lotes antes y después. Rendimiento líquido significa la cantidad de líquido obtenida como % de alimentación de aceite pesado.

Tabla 18

Ejemplo	% en peso de Mo:VR	% en peso de S:Mo	API 15,56 °C (60 °F)/ 15,56 °C (60 °F)	N en peso ppm	% en peso de S	% en peso de MCR
Alimentación VR#1	n/a	n/a	2,5	5500	2,99	18,46
Ej. Comp,1	1.	n/a	12.	4200	1,38	9,5
Ejemplo 59	1.	5,0	12,6	4300	1,26	10,09
Ejemplo 60	1.	5,0	12,4	4100	1,24	10,18
Ejemplo 61	1.	5,0	13,6	3900	1,26	9,15
Ej. Comp,1	0,2	n/a	10,1	4600	1,74	12,07
Ejemplo 62	0,2	25	11,4	4600	1,81	10,58
Ejemplo 63	0,2	25	11,7	4600	1,40	10,69

**Ejemplo de referencia 65:** Se calentaron 9000 gramos de solución de ADM (12% de Mo) a 750 RPM a 30 °C (150 °F) y 3 MPag (400 psig). A esta solución de ADM calentada, se burbujeó una corriente de gas que comprende 20 % en volumen de H<sub>2</sub>S, 20 % de CH<sub>4</sub>, 60 % de H<sub>2</sub> a través de la solución durante 4 horas. Después de la adición de H<sub>2</sub>S, entonces se adicionó una cantidad apropiada de solución de sulfato de níquel (8 % de Ni) a la mezcla para un % en peso de Ni/Mo de ~ 23 %. Entonces, la mezcla se sometió a un segundo paso de sulfuración durante 30 minutos con la corriente de gas que comprende 20 % en volumen de H<sub>2</sub>S, 20 % de CH<sub>4</sub> y 60 % de H<sub>2</sub>. El precursor de catalizador basado en agua se drenó entonces del reactor.

La suspensión espesa de precursor de catalizador basado en agua se transformó (base continua) a 200 °C (400 °F) y 3MPag (400 psig) con VGO, dando como resultado un catalizador basado en aceite mejorado con H<sub>2</sub>S. Después de la transformación, la mezcla de agua /aceite portador/suspensión sólida se envió a otro autoclave a temperatura elevada (240 °C (470 °F)) con H<sub>2</sub> complementario para que el agua pudiera hervirse. El catalizador de suspensión espesa de posttransformación se suministró a un separador de alta presión, donde el catalizador

basado en aceite de suspensión espesa se recolectó en el fondo, y el agua junto con H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> y NH<sub>3</sub> se removieron para la separación de agua, gas y aceite residual.

5 **Ejemplo de referencia 66:** Se llevaron a cabo varias pruebas de hidrocrackeo para comparar el catalizador elaborado en el ejemplo comparativo 2A (catalizador con un nivel de Ni/Mo del 23%) con el catalizador basado en aceite mejorado con H<sub>2</sub>S del ejemplo 65 a diferentes niveles de Mo a VR#2 como se muestra. La tabla 19 resume las características del catalizador comparativo después de un paso de transformación continua.

Tabla 19

Tipo de catalizador	% en peso de Mo en precursor de catalizador acuoso	Portador de aceite: precursor de catalizador peso/peso	% en peso de Mo en catalizador basado en aceite	Área superficial m <sup>2</sup> /g	TPV cc/g
Ej. Comp. 2A	9,4	1,5 : 1	4,8	135	0,34
Ejemplo 65	9,4	1,5 : 1	4,8	112	0,34

10 En el ejemplo, los reactores se operaron en serie para una prueba continua empleando los catalizadores en la tabla 19. Los resultados de las ejecuciones se presentan en la tabla 20, incluidas las condiciones del reactor. Se observa que el catalizador con un nivel de azufre mejorado (en un segundo paso de sulfuración) proporciona un mejor rendimiento en la mejora de aceite pesado, en alguna realización, de al menos 5 % de incremento en la tasa de desulfuración, entre otras mejoras.

Tabla 20

	Comp. Ejemplo 1A	Comp. Ejemplo 1A	Ejemplo 65	Ejemplo 65	Ejemplo 65
LHSV (VR#2), h-1	0,12	-	0,11	0,11	-
Tasa prom de H <sub>2</sub> , scf/Bbl/reactor	1851 (329 sm <sup>3</sup> /sm <sup>3</sup> )	-	1862 (331 sm <sup>3</sup> /sm <sup>3</sup> )	1857 (331 sm <sup>3</sup> /sm <sup>3</sup> )	-
Mo/VR, ppm	2939	3000	3229	2393	3000
T Prom. Reactor en °C (°F)	435,88 (816,6)	437,22 (819)	435,94 (816,7)	435,88 (816,6)	437,22 (819)
K(VR) 540 °C+(1000 °F+)	5,8	5,12	6,0	6,1	5,32
K(HVO) 430 °C+ (800 °F+)	3,2	2,67	3,3	3,3	2,72
K (MCR)	3,0	2,46	3,2	3,1	2,68
Azufre K	5,1	3,43	5,5	5,0	3,93
Nitrógeno K	0,6	0,76	0,7	0,5	0,79

20 **Ejemplo de referencia 67:** Se disuelven 33,12 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) en 100 g de agua en un tanque de vidrio y se adicionan 14,1 g de solución de amoníaco concentrado (28 % en peso de NH<sub>4</sub>OH en H<sub>2</sub>O). Se adicionó una solución de ~8,1 g de sulfato de níquel hexahidratado (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) en 32 g de agua a la primera solución, todo a temperatura ambiente, formando una mezcla con una relación Ni/Mo de 5 % (en peso). La mezcla se calienta a 70 °C a presión atmosférica, y se adicionan lentamente 101 g de solución de sulfuro de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) en agua (40-44 % en peso), durante el transcurso de 45 minutos para un precursor de catalizador cosulfurado que tiene una relación Ni/Mo de 10 % (en peso). El precursor de catalizador basado en agua resultante se transforma en un catalizador final basado en aceite con VGO e hidrógeno en un autoclave de prueba de presión in situ.

30 **Ejemplo de referencia 68:** Se disuelven 33,12 g de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>) en 100 g de agua en un tanque de vidrio y se adicionan 14,1 g de solución de amoníaco concentrado (28 % en peso de NH<sub>4</sub>OH en H<sub>2</sub>O). Se adicionó una solución de ~4,051 g de sulfato de níquel hexahidratado (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) en 16 g de agua a la primera solución, todo a temperatura ambiente. La mezcla se calienta a 70 °C a presión atmosférica, y se adicionan lentamente 101 g de solución de sulfuro de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S) en agua (40-44 % en peso), durante el transcurso de 45 minutos, formando un precursor de catalizador cosulfurado con una relación Ni/Mo de 5 % (en peso). Se mezcla otra solución de ~4,051 g de sulfato de níquel hexahidratado (NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O) en 16 g de agua en la mezcla cosulfurada para una relación final de Ni/Mo de 10 % (en peso). El precursor de catalizador basado en

agua resultante con alimentación de precursor de metal de Ni dividido se transforma en un catalizador final basado en aceite con VGO e hidrógeno en un autoclave de prueba de presión in situ.

5 **Ejemplo de referencia 69:** Se llevan a cabo varias pruebas de hidrocrqueo para comparar el catalizador preparado en el ejemplo comparativo 1A (catalizador con un nivel de Ni/Mo del 10 %) con el catalizador cosulfurado, y el catalizador preparado con una alimentación de Ni dividida. La tabla 21 resume las características de los catalizadores después de un pasos de transformación y la tabla 22 resume el rendimiento en la prueba de hidrocrqueo. El catalizador elaborado con la alimentación de Ni dividido tiene una posimetría similar al catalizador cosulfurado, pero mayor actividad catalítica en comparación con el catalizador cosulfurado. También se observó  
10 que el catalizador elaborado con una alimentación de Ni dividida tuvo un atrapamiento de vanadio reducido en el reactor de hidrocrqueo en al menos 5 % en comparación con el ejemplo comparativo 1A, y un área de superficie de 147 m<sup>2</sup>/g y 140 m<sup>2</sup>/g respectivamente para los ejemplos 67 y 68 en comparación con 77 m<sup>2</sup>/g para el ejemplo comparativo 1A; un TPV de 0,411 cc/g y 0,400 cc/g respectivamente para los ejemplos 67 y 68 en comparación con 0,241 cc/g para el ejemplo comparativo 1A.  
15

Tabla 21

	Ejemplo comparativo 1A	Ejemplo de Ref. 67	Ejemplo de Ref. 68
Relación Ni/Mo (% en peso)	10	10	10
PV (< 100 Å), cc/g	0,071	0,121	0,120
PV (> 100 Å), cc/g	0,170	0,290	0,280
PV (> 200 Å), cc/g	0,123	0,238	0,220
% PV < 100 Å	29,3	29,3	30
% PV > 100 Å	70,7	70,7	70

Tabla 22

Catalizador	Ejemplo comparativo 1A	Ejemplo de Ref. 67	Ejemplo de Ref. 68
VR LHSV, h <sup>-1</sup>	0,09	0,09	0,09
Mo/VR, ppm	4200	4200	4200
Temp.Prom. RX., °C (°F)	429,44 (805,0)	429,44 (805,0)	429,66 (805,4)
<b>Conversión:</b>			
MCR	87,35	87,33	87,38
VR (1000°F+)	94,00	94,27	93,26
<b>Velocidad constante (10<sup>-13</sup> h)</b>			
Azufre K		6,00	5,24
Nitrógeno K		1,35	1,26
K MCR		4,00	3,86
K VR (1000°F+)		6,10	6,21

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un catalizador de suspensión espesa que tiene actividades catalíticas mejoradas para usarse en la mejora de materia prima de aceite pesado, que comprende:
- 5 proporcionar una solución que comprende una sal de precursor de metal soluble en agua, la sal de precursor de metal soluble en agua que es de un metal de grupo VIB, la solución que tiene una concentración de menos de 10 % en peso del metal de grupo VIB en la solución;
- 10 sulfurar la al menos una solución con un agente de sulfuración, formar un precursor de catalizador sulfurado; mezclar el precursor de catalizador sulfurado con un diluyente de hidrocarburo para formar un catalizador de suspensión espesa;
- 15 mezclar una alimentación de hidrógeno con el catalizador de suspensión espesa a una presión de 10 MPa (1435 psig) a 25 MPa (3610 psig) y una temperatura de 93 °C (200 °F) a 430 °C (800 °F) a una velocidad de 90 a 270 m<sup>3</sup> de hidrógeno por m<sup>3</sup> (500 a 15.000 scf de hidrógeno) por bbl de catalizador de suspensión espesa durante un minuto a 20 horas,
- 20 donde el catalizador de suspensión espesa se satura con hidrógeno que proporciona un incremento de los valores k en términos de HDS, HDN y HDMCR de al menos 15 % en comparación con un catalizador de suspensión espesa que no se satura con hidrógeno.
2. El proceso de la reivindicación 1, donde el metal de grupo VIB es molibdeno.
3. El proceso de la reivindicación 1, donde la solución tiene un pH de al menos 4; o donde la solución tiene una concentración de 5 a 8 % en peso del metal de grupo VIB en la solución.
- 25 4. El proceso de la reivindicación 1, donde la composición de catalizador de suspensión espesa preparada a partir de lo mismo tiene un área de superficie total de al menos 100 m<sup>2</sup>/g; o donde la composición de catalizador de suspensión espesa preparada a partir de lo mismo tiene un volumen de poro total de al menos 0,4 cc/g y una distribución de poro polimodal con al menos 70 % de tamaños de poro en el intervalo de 5 a 2000 Angstroms de diámetro; o
- 30 donde el catalizador de suspensión espesa preparado a partir de lo mismo tiene un volumen de poro total de al menos 0,5 cc/g.

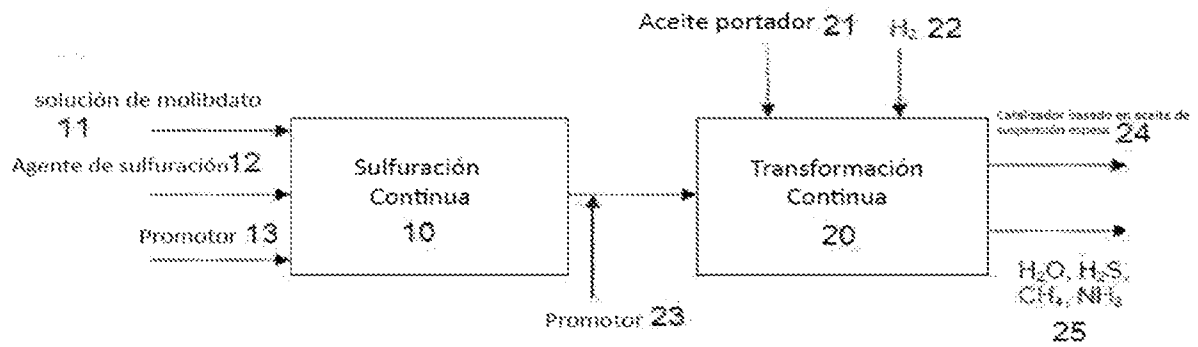


Figura 1

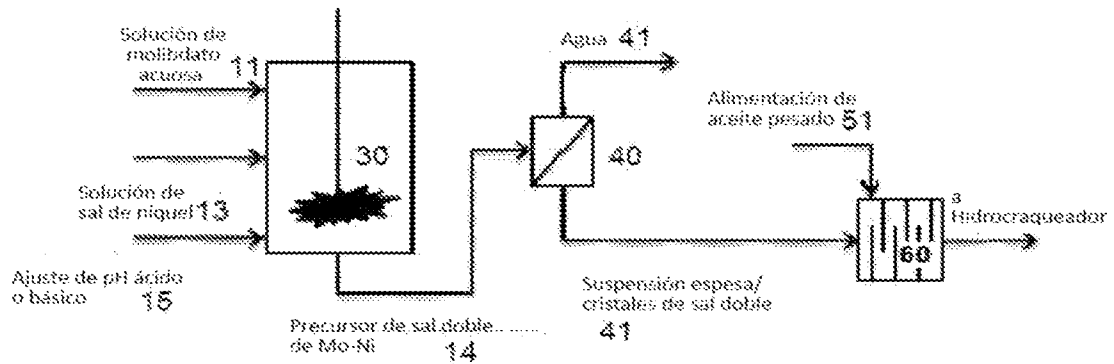


Figura 2

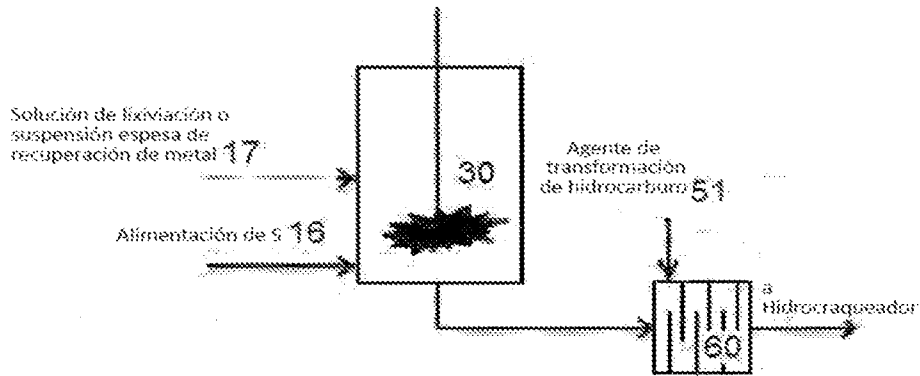


Figura 3

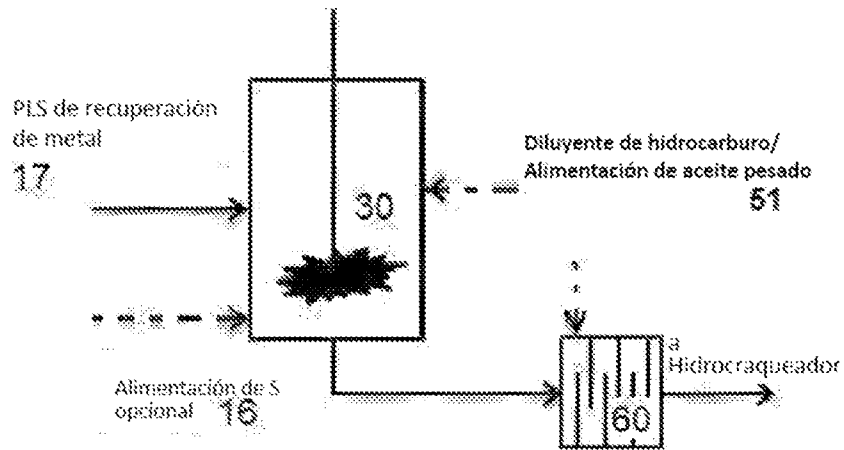


Figura 4

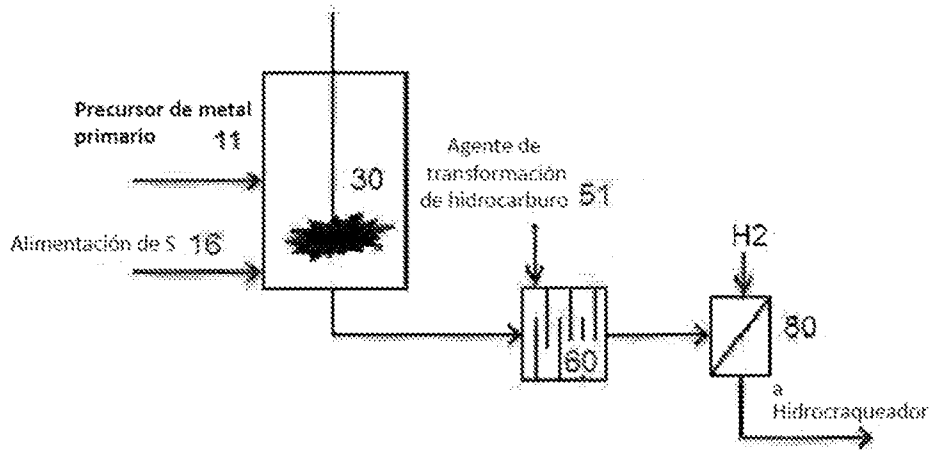


Figura 5

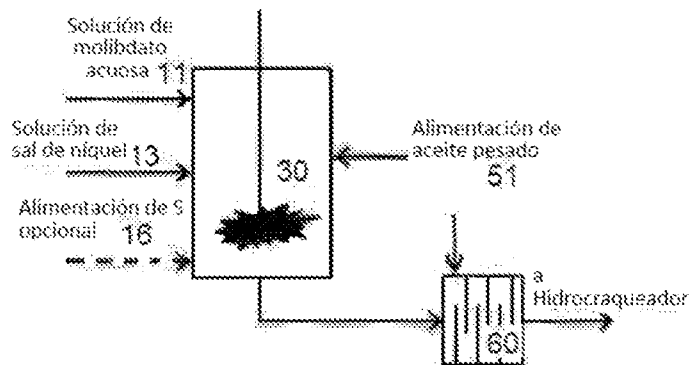


Figura 6

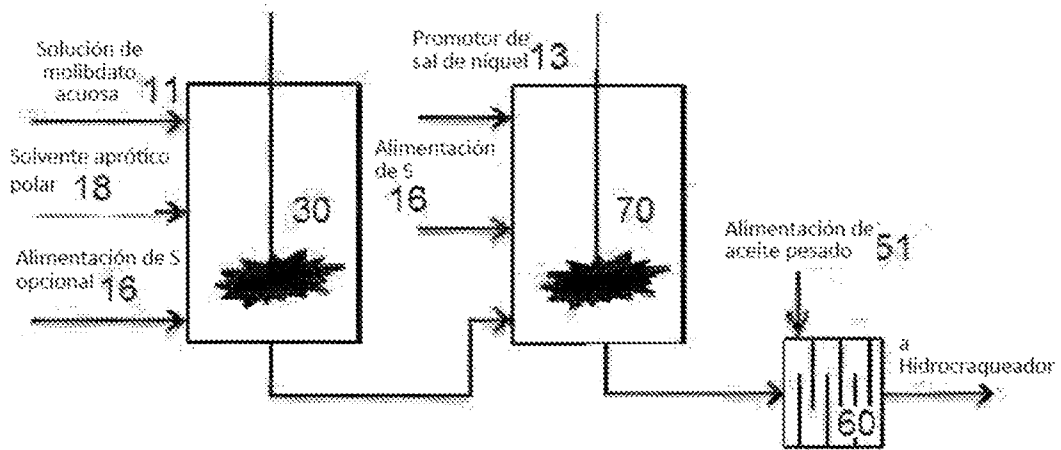


Figura 7

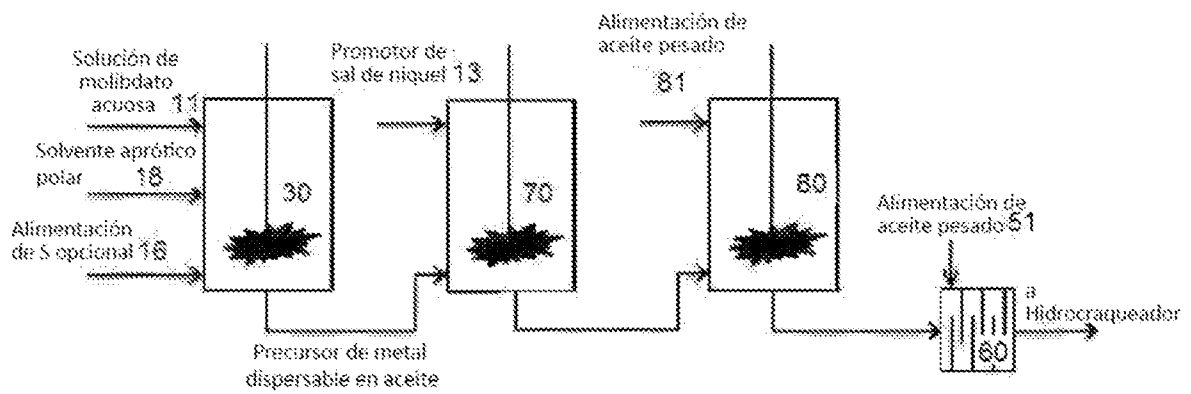


Figura 8

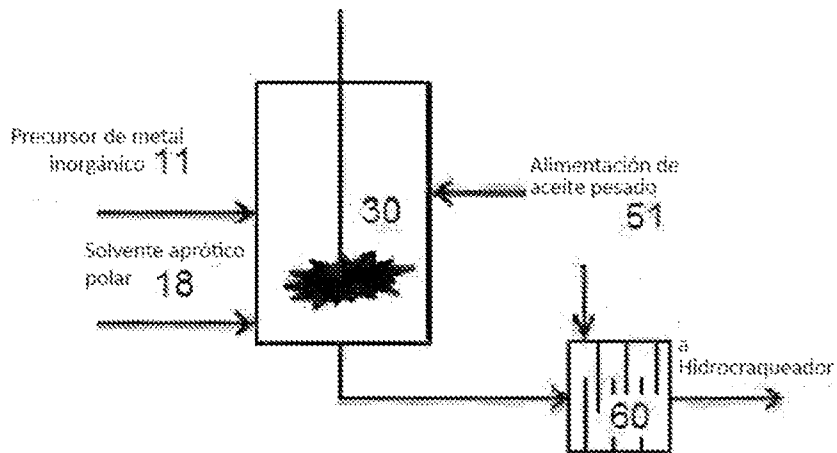


Figura 9

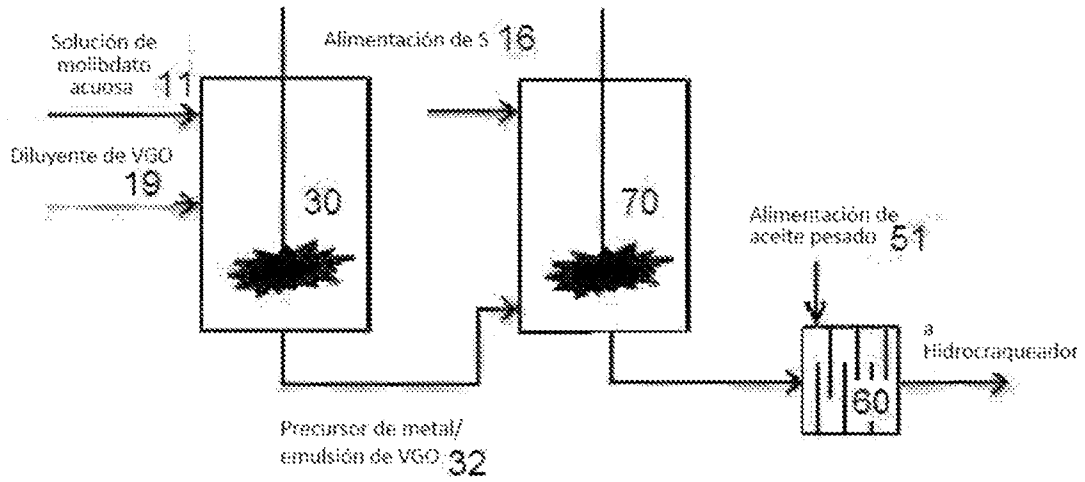


Figura 10

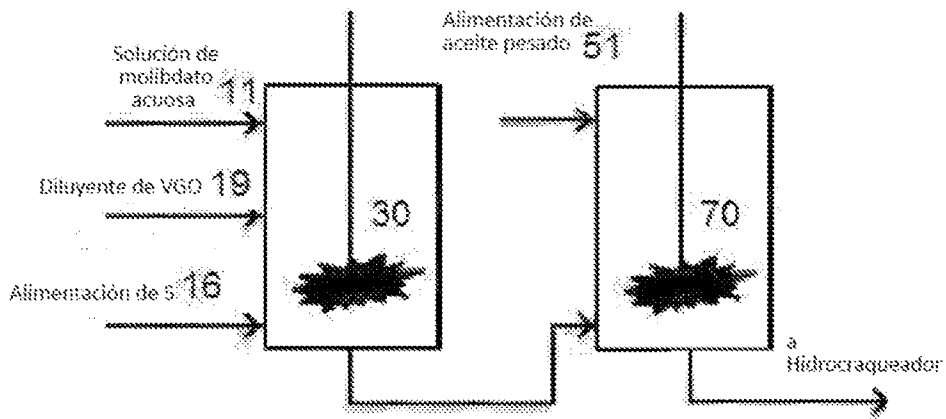


Figura 11

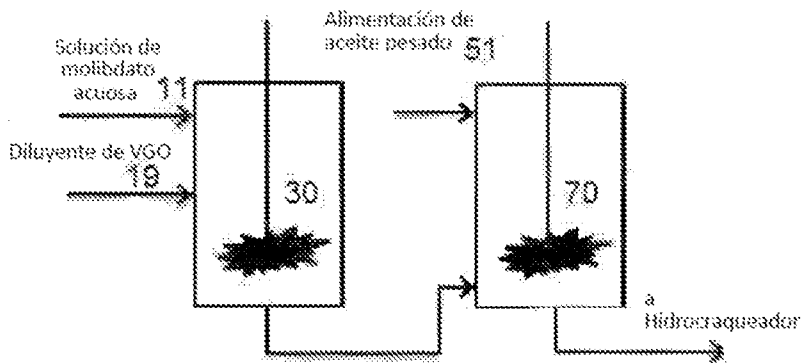


Figura 12

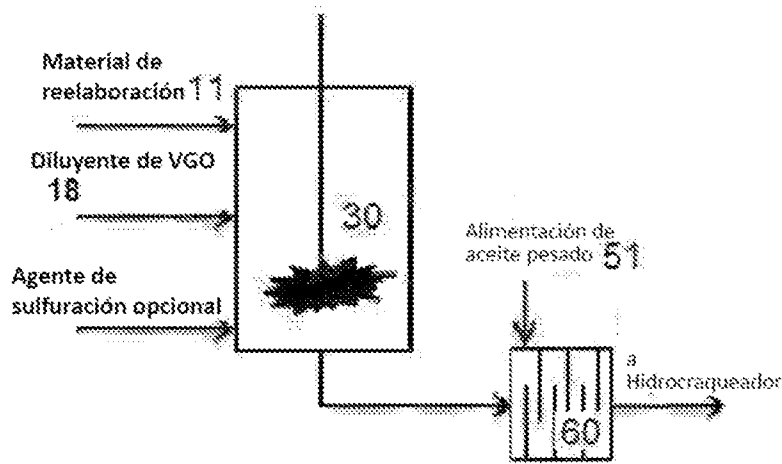


Figura 13

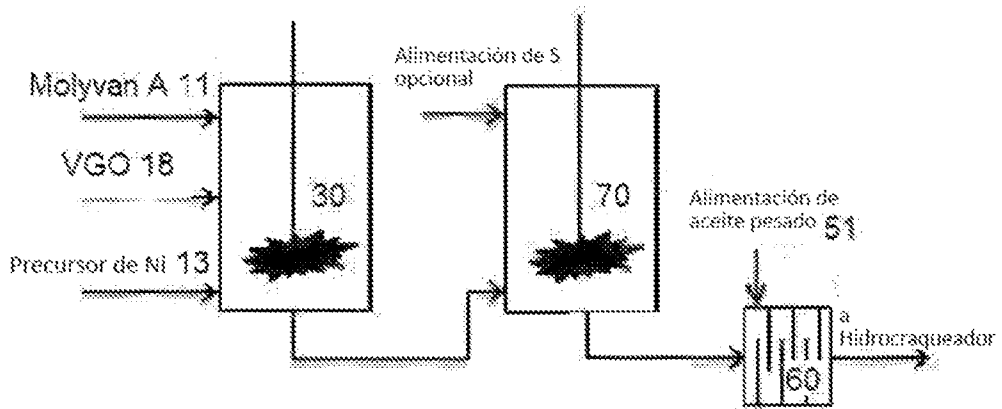


Figura 14

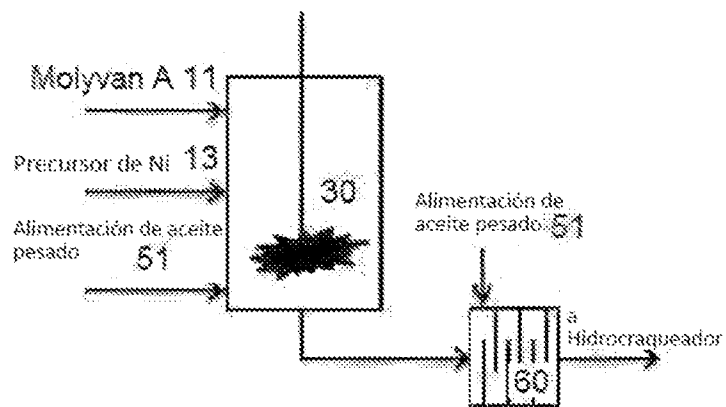


Figura 15

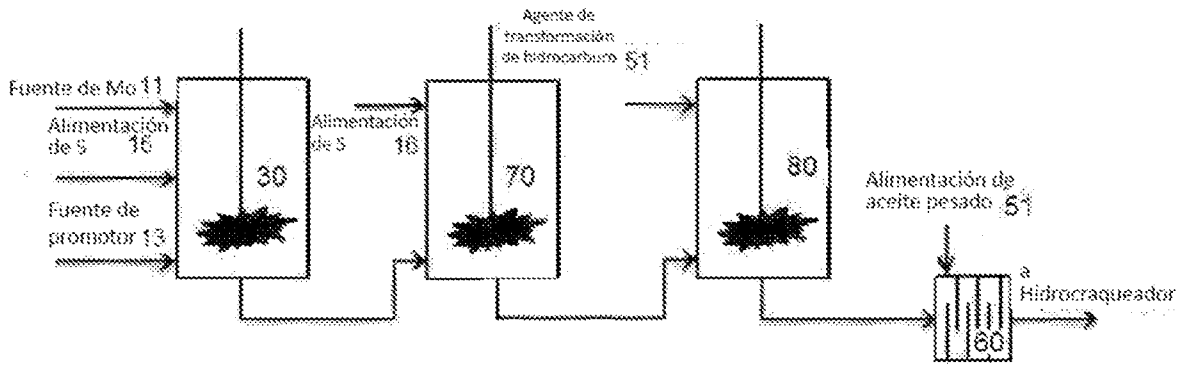


Figura 16

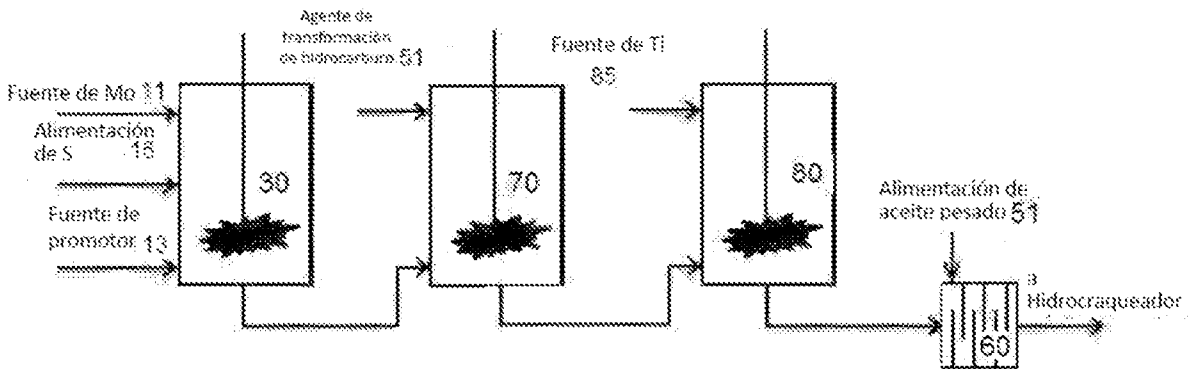


Figura 17

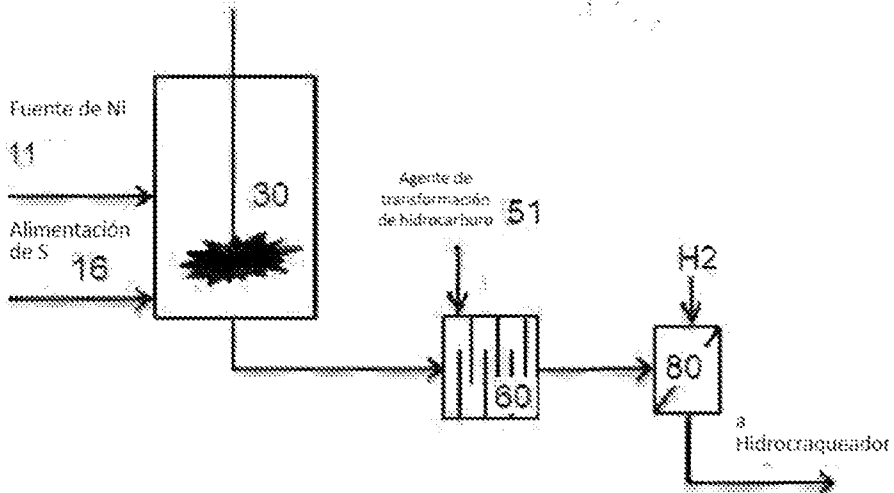


Figura 18

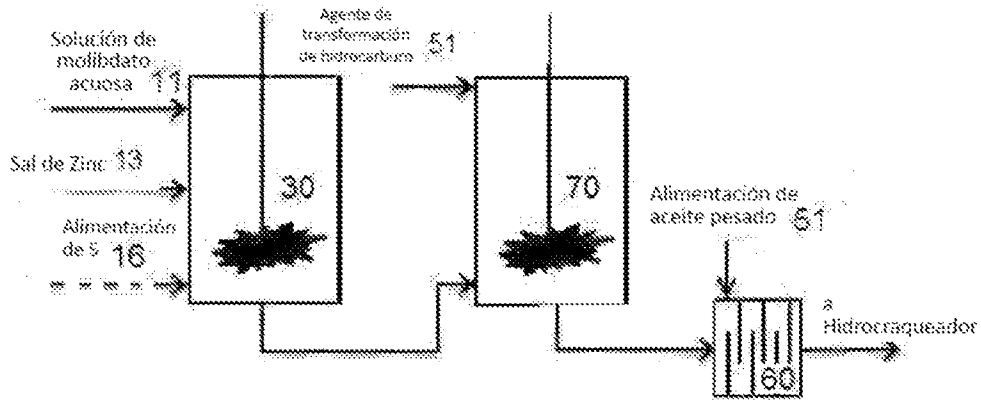


Figura 19

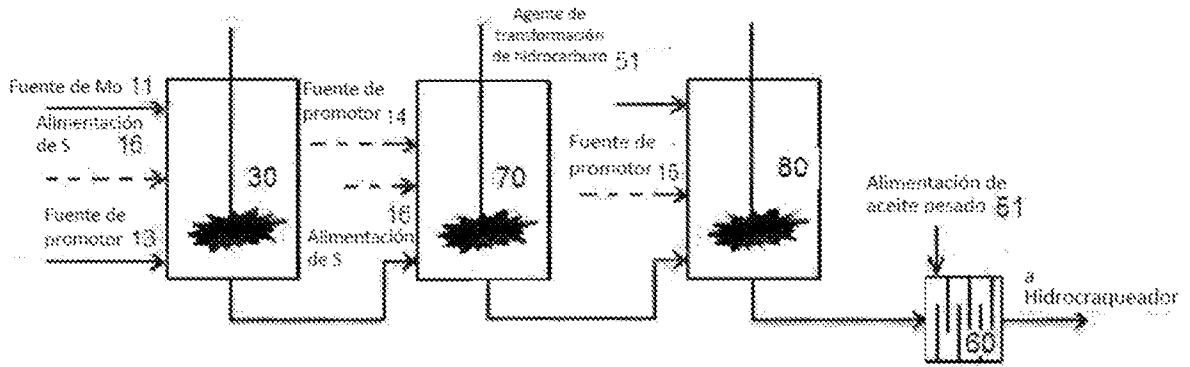


Figura 20

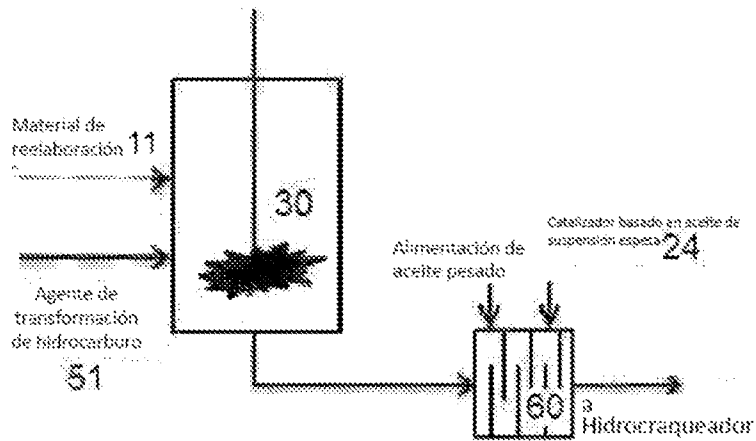


Figura 21