

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 286**

51 Int. Cl.:

**B01J 27/049** (2006.01)

**B01J 27/051** (2006.01)

**B01J 37/03** (2006.01)

**B01J 37/20** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2010 PCT/IB2010/002392**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2011 WO11039595**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2010 E 10782366 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.07.2020 EP 2482977**

54 Título: **Óxidos mixtos de metales de transición, catalizadores de hidrotreatmento obtenidos de los mismos y procedimiento de preparación que comprende procedimientos sol-gel**

30 Prioridad:

**30.09.2009 IT MI20091680**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**20.04.2021**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BELLUSSI, GIUSEPPE;  
CARATI, ANGELA;  
GAGLIARDI, MARIA FEDERICA;  
ZANARDI, STEFANO;  
MARELLA, MARCELLO;  
SCATTOLIN, ROBERTO y  
TOMASELLI, MICHELE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 820 286 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

Óxidos mixtos de metales de transición, catalizadores de hidrotratamiento obtenidos de los mismos y procedimiento de preparación que comprende procedimientos sol-gel

5 Se describen nuevos catalizadores de metal sulfurado, que contienen un metal X seleccionado de Ni, Co y mezclas de los mismos, un metal Y seleccionado de Mo, W y mezclas de los mismos, un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, obtenidos mediante la sulfuración de precursores adecuados, en el que dichos precursores son nuevos y son óxidos mixtos que contienen por lo menos un metal seleccionado de Ni, Co y mezclas de los mismos, por lo menos un metal seleccionado de Mo, W y mezclas de los mismos, por lo menos un elemento seleccionado de Si, al y mezclas de los mismos, y que posiblemente contienen un compuesto nitrogenado o un residuo orgánico procedente de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado. Se describen además métodos adecuados para la preparación de dichos precursores sol-gel. Los catalizadores obtenidos mediante la sulfuración de dichos precursores pueden utilizarse como catalizadores de hidrotratamiento.

15 Se ha conocido desde el inicio del último siglo que los metales de transición se convierten en materiales catalíticos del tipo TMS (por sus siglas en inglés, sulfuro de metal de transición) en presencia de fracciones de petróleo pesado ricas en azufre. El trabajo de M. Pier, Z. Elektrochem., 35, 291, 1949, resulta particularmente importante, después del cual los catalizadores TMS, tales como  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ , se convirtieron en la base de los catalizadores modernos soportados sobre alúmina, actuando el Co y el Ni como promotores.

20 Los TMS de la segunda o tercera serie de transición, tales como  $\text{RuS}_2$  y  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ , han demostrado ser catalizadores extremadamente activos y estables en los procedimientos de hidrotratamiento; sin embargo, debido a que se basan en metales preciosos, no han encontrado una aplicación industrial generalizada. En consecuencia, en todos los procedimientos de refinería en los que deben llevarse a cabo operaciones de hidrotratamiento unitario, sean de hidrogenación o de eliminación de azufre y nitrógeno, los catalizadores preferentes se basan en Mo y W. Además, se utiliza tanto Co como Ni para estimular la actividad del catalizador. El promotor permite incrementar la actividad catalítica que debe obtenerse, lo que depende de las especificaciones de la preparación, el tipo de material y otros factores, aunque puede alcanzar un factor 10 a 12 veces superior al de un catalizador sin un promotor (H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, en: Catalysis, Science and Technology, vol. 11, J.R. Anderson y M. Boudard Eds., (Springer-Verlag, Berlin 1996)).

Este fenómeno se denomina efecto sinérgico e implica que el promotor y el metal base actúan juntos.

35 Sin embargo, la normativa crecientemente estricta en materia de emisiones gaseosas hace necesario recurrir a catalizadores todavía más altamente activos. En particular, en el gasóleo para vehículos de motor, la normativa europea reciente contempla un contenido de azufre <10 ppm. Para poder bajar de dichos niveles, deben encontrarse catalizadores que sean capaces de descomponer compuestos que resultan particularmente difíciles de tratar, tales como los dibenzotiofenos estéricamente impedidos. Además, el catalizador también debe ser activo con respecto a compuestos que contienen otros heteroátomos, nitrógeno en particular, que tienden a desactivar la funcionalidad con respecto a los compuestos que contienen azufre.

40 Un desarrollo reciente se refiere a la aplicación de catalizadores que comprenden un metal no noble de Grupo VIII y dos metales de Grupo VIB. Los catalizadores de este tipo y su preparación se describen en, por ejemplo, las patentes nº JP 09000929, nº US 4.596.785, nº US 4.820.677, nº US 6.299.760, nº US 6.635.599, nº US 2007/0286781 y nº EP 1941944. En particular, respecto a las preparaciones, la patente nº JP 09000929 describe un procedimiento para la impregnación de un portador inorgánico con Co (o Ni), Mo y W. Las patentes nº US 4.596.785 y nº US 4.820.677 describen técnicas de coprecipitación de los sulfuros relativos, que por lo tanto requieren etapas del procedimiento en atmósferas inertes. Las patentes nº US 6.299.760 y nº US 6.635.599 describen métodos de coprecipitación con la utilización de agentes acomplejantes, a partir de soluciones acuosas bajo calentamiento a aproximadamente 90°C. El documento nº US 2007/0286781 describe además un procedimiento de preparación para materiales basado en metales de transición, utilizando técnicas de coprecipitación. En la patente nº EP 1941944, se acoplan técnicas de coprecipitación con etapas de calentamiento a temperaturas relativamente elevadas. La patente nº EP133031 da a conocer precursores de catalizador de sulfuro obtenidos a partir de sales bis(tetratiometalato) de W y Mo, soportadas mediante impregnación sobre alúmina u otros óxidos refractarios como portador.

Sin embargo, ninguno de dichos procedimientos permite un control preciso de la estequiometría del material final.

60 La patente nº EP 340868 describe un procedimiento sol-gel para la preparación de un gel micro-mesoporoso de sílice y alúmina, amorfo bajo rayos X, con una proporción molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  comprendida en el intervalo de 30 a 500, una superficie comprendida en el intervalo de 500 a 1.000  $\text{m}^2/\text{g}$  y un volumen de poros comprendido en el intervalo de 0,3 a 0,6  $\text{ml/g}$ .

65 La patente nº US 5.914.398 describe un procedimiento sol-gel para la preparación de una silico-alúmina micro-mesoporosa.

En la patente nº EP 0972568, se describe un procedimiento sol-gel para la obtención de un catalizador que contiene molibdeno con una superficie comprendida entre 20 y 400 m<sup>2</sup>/g y una proporción molar Mo/Si>0,2, ejemplificado hasta 4,5. Lo anterior es un catalizador específico para la isomerización de n-parafinas.

En la patente nº US 3779903 se da a conocer un catalizador de hidrotratamiento basado en metales seleccionados del grupo que consiste en óxidos de níquel, molibdeno, tungsteno, cobalto y mezclas de los mismos, incorporados con un soporte de alúmina de alta densidad añadido como portador.

Ahora se ha encontrado que, mediante una síntesis sol-gel particular y calibrada, resulta posible preparar óxidos mixtos que contiene metales de transición (MT) adecuados de los Grupos VIII y VIB y que contienen silicio y/o aluminio, en una proporción molar MT/Si o MT/Al excesivamente alta, manteniendo simultáneamente valores elevados de las superficies específicos y el volumen total de poros. La preparación de la totalidad de dichos óxidos mixtos se lleva a cabo mediante la síntesis de precursores que contienen un agente gelificante. Dichos precursores que contienen el agente gelificante, y los óxidos mixtos obtenidos a partir de los mismos, posiblemente después de un procedimiento de conformado, se transforman "in situ" en los sulfuros correspondientes, es decir, en el mismo medio en que se lleva a cabo el hidrotratamiento, o "ex situ". Los sulfuros obtenidos de esta manera son activos como catalizadores en procedimientos de hidrotratamiento, en particular en procedimientos simultáneos de hidrosulfurización e hidrodesnitrificación.

En la presente memoria se describen nuevos óxidos mixtos, que pueden utilizarse, tras la sulfuración, como catalizador de hidrotratamiento, con la fórmula general (A):



posiblemente conformados sin un ligante,

en el que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos; Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

C se selecciona de:

– un compuesto nitrogenado N,

– un residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado N,

en el que dicho compuesto nitrogenado N se selecciona de:

a) un hidróxido de alquil-amonio con la fórmula (I):



en la que los grupos R, R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup> y R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

b) una amina con la fórmula (II):



en la que R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente, p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A), a, b, c y d son superiores a 0

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, preferentemente variable entre 0.8 y 10

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si

H=3 en el caso de que Z=Al

y p es superior o igual a 0 e inferior o igual a 40%.

Los residuos orgánicos que derivan de los compuestos nitrogenados N mediante calcinación parcial, son residuos que contienen carbono y nitrógeno.

- 5 En el caso de que C sea el compuesto nitrogenado N, su porcentaje en peso preferentemente está comprendido entre 10% y 35%; en el caso de que C sea el residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado N, su porcentaje en peso es preferentemente superior a 0 e inferior o igual a 25%.

10 Los compuestos de fórmula (A) conformados sin un ligante se refieren a compuestos de fórmula (A) en la forma adecuada para la utilización industrial en un reactor y sin la adición de un ligante, es decir, sin la utilización de un ligante durante el procedimiento de conformado.

15 Pueden utilizarse todas las técnicas de conformado sin un ligante con este propósito. Se describen a continuación en la presente memoria nuevas técnicas particulares de conformado.

20 Los compuestos de fórmula (A) se transforman en los sulfuros correspondientes, activos como catalizadores de hidrot ratamiento, mediante sulfuración: los compuestos de metal sulfurado, denominados (A)S, que contienen un metal X seleccionado de N, Co y mezclas de los mismos, un metal Y seleccionado de Mo y W y mezclas de los mismos, y elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, y posiblemente un residuo orgánico, obtenido mediante sulfuración de los compuestos precursores de fórmula (A), posiblemente conformados sin un ligante, o un precursor de fórmula (A) en forma conformada con un ligante son, a su vez, nuevos y representan un objetivo adicional de la presente invención.

25 El hidrot ratamiento se refiere a un procedimiento en el que se realiza la conversión de una alimentación de hidrocarburo en contacto con hidrógeno, a temperatura y presión elevadas. Durante el hidrot ratamiento, pueden tener lugar diversas reacciones, por ejemplo, hidrogenación, o isomerización, hidrod esulfuración, hidrod esnitrogenación, según el sistema catalítico y condiciones operativas utilizadas. Los catalizadores sulfurados, obtenidos mediante sulfuración de los precursores de fórmula (A), son activos en el hidrot ratamiento y son particularmente selectivos en las reacciones de hidrod esulfuración e hidrod esnitrogenación.

30 En la presente memoria se describen nuevos óxidos mixtos, que pueden utilizarse, tras la sulfuración, como catalizadores de hidrot ratamiento, con la fórmula molar general (A1):



35 posiblemente conformados sin un ligante, en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos, Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos, Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos, O es oxígeno,

40 a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente, y son superiores a 0, a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2, (a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, preferentemente varía entre 0.8 y 10,  $d=(2a+6b+Hc)/2$ , en el que  $H=4$  en el caso de que  $Z=Si$   $H=3$  en el caso de que  $Z=Al$

45 Dichos óxidos (A1) preferentemente son mesoporosos, presentan una superficie, determinada tras el tratamiento térmico a 550°C, superior o igual a 70 m<sup>2</sup>/g y un volumen de los poros superior o igual a 0,10 ml/g.

50 Según la terminología de la IUPAC, "Manual of Symbols and Terminology" (1972), apéndice 2, parte I Coll. Surface Chem. Pure Appl. Chem., vol. 31, página 578, en el que los microporos se definen como poros con un diámetro inferior a 2 nm, los mesoporos se definen como poros con un diámetro comprendido entre 2 y 50 nm; los macroporos son aquellos con un diámetro superior a 50 nm; los óxidos mixtos de la presente invención que presentan la fórmula (A1) son mesoporosos y se caracterizan por una isoterma irreversible de tipo IV. El diámetro medio de poro preferentemente se encuentra comprendido entre 3 y 18 nm.

55 Los compuestos de fórmula (A) se transforman en los sulfuros correspondientes, mediante sulfuración: los compuestos de metal sulfurado, denominados (A1)S, que contienen un metal X seleccionado de N, Co y mezclas de los mismos, un metal Y seleccionado de Mo y W y mezclas de los mismos, y un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, obtenido mediante sulfuración de los compuestos precursores de fórmula (A), posiblemente conformados sin un ligante, o un precursor de fórmula (A1) en forma conformada con un ligante son, a su vez, nuevos. Dichos compuestos sulfurados particulares son activos, a su vez, como catalizadores de hidrot ratamiento.

60 Un objetivo de la presente invención se refiere a nuevos óxidos mixtos, que pueden utilizarse, tras la sulfuración, como catalizadores de hidrot ratamiento, con la fórmula general (A2):



65

en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos; Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

5 Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

C se selecciona de:

– un compuesto nitrogenado N,

10 – un residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado N, en el que dicho compuesto nitrogenado se selecciona de:

a) un hidróxido de alquil-amonio con la fórmula (I):



en la que los grupos R, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup> y R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

20 b) una amina con la fórmula (II):



en la que:

25 R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

30 p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2),

a, b, c y d son superiores a 0

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si

35 H=3 en el caso de que Z=Al

y p es superior a 0 e inferior o igual a 40%.

Dichos óxidos (A2) preferentemente son mesoporosos, presentan una superficie, determinada tras el tratamiento térmico a 400°C, superior o igual a 90 m<sup>2</sup>/g y un volumen de los poros superior o igual a 0,18 ml/g. En particular, en el caso de que Z sea silicio, la superficie es preferentemente superior o igual a 110 m<sup>2</sup>/g y el volumen de los poros es superior o igual a 0,20 ml/g, y en el caso de que Z sea Al, la superficie es preferentemente superior o igual a 130 m<sup>2</sup>/g y el volumen de los poros es superior o igual a 0,30 ml/g.

Los compuestos de fórmula (A2) se transforman en los sulfuros correspondientes, mediante sulfuración: los compuestos de metal sulfurado, indicados como (A2)S, que contienen un metal X seleccionado de N, Co y mezclas de los mismos, un metal Y seleccionado de Mo y W y mezclas de los mismos, y un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, posiblemente un residuo orgánico, obtenido mediante sulfuración de los compuestos precursores de fórmula (A2), posiblemente conformados sin un ligante, o un precursor de fórmula (A2) en forma conformada con un ligante son, a su vez, nuevos. Dichos compuestos sulfurados particulares son activos como catalizadores de hidrotratamiento.

Los compuestos de fórmula (A1) y (A2) conformados sin un ligante se refieren a compuestos de fórmula (A1) y (A2) en una forma adecuada para la utilización en un reactor químico, sin la adición de un ligante, es decir, sin la adición de un ligante en el procedimiento de conformado: dicho procedimiento de conformado sin la adición de un ligante puede llevarse a cabo sin ninguna técnica conocida por el experto en la materia. Posteriormente en la presente memoria se describen procedimientos particulares de conformado y son un objetivo adicional de la presente invención.

Según lo descrito anteriormente, por lo tanto, la familia de precursores de fórmula (A) está compuesta de precursores de fórmula (A1) y (A2), en la que estos últimos contienen un compuesto nitrogenado N seleccionado de los compuestos de fórmula (I) y (II), o un residuo orgánico derivado de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado.

En referencia a las fórmulas (A), (A1) y (A2), un aspecto preferente es que los compuestos nitrogenados de fórmula (I) son hidróxidos de tetra-alquil-amonio, en la que los grupos alquilo, iguales entre sí, contienen 1 a 7 átomos de

carbono, o hidróxidos de trimetilalquil-amonio, en los que el grupo alquilo contiene 1 a 7 átomos de carbono. Preferentemente se utiliza hidróxido de tetrapropil-amonio.

5 Según otro aspecto preferente, los compuestos nitrogenados de fórmula (II) se seleccionan de n-hexilamina, n-heptilamina y n-octilamina.

Según otro aspecto preferente, los residuos orgánicos derivados de la calcinación parcial de los compuestos nitrogenados son residuos que contienen carbono y nitrógeno.

10 En referencia a las fórmulas (A), (A1) y (A2), un aspecto preferente es que X es Ni.

En el caso de que, en las fórmulas (A), (A1) y (A2), X sea una mezcla de Ni y Co, la proporción molar Ni/Co preferentemente varía dentro del intervalo de 100/1 a 1/100, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 10/1 a 1/10.

15 En el caso de que Y sea una mezcla de Mo y W, en las fórmulas (A), (A1) y (A2), su proporción molar Mo/W preferentemente varía dentro del intervalo de 100/1 a 1/100, todavía más preferentemente dentro del intervalo de 10/1 a 1/10.

20 Los óxidos mixtos de fórmula (A), (A1) y (A2), por lo tanto, contienen, además del elemento Z, por lo menos un elemento seleccionado de Ni y Co, y por lo menos un elemento seleccionado de Mo y W, y preferentemente contienen por lo menos un elemento seleccionado de Ni y Co y una mezcla de Mo y W. También resultan preferentes las composiciones que contienen una mezcla de Co y Ni y una mezcla de Mo y W.

25 Una vez los óxidos de fórmula (A1), (A1) y (A2), posiblemente conformados sin un ligante, o en forma conformada con un ligante, han sido transformados en los sulfuros correspondientes (A)S, (A1)S y (A2)S, se convierten en catalizadores activos en procedimientos simultáneos de hidrodesulfuración e hidrodesnitrificación.

30 La sulfuración de los compuestos de fórmula (A), posiblemente conformados sin un ligante, o en forma conformada con un ligante, para obtener las composiciones sulfuradas correspondientes que son activas como catalizadores de hidrotratamiento, se lleva a cabo utilizando cualquiera de las técnicas conocidas por el experto en la materia. En particular, la sulfuración puede llevarse a cabo "ex situ" o "in situ", es decir, en el mismo reactor en el que posteriormente se lleva a cabo el hidrotratamiento. El procedimiento de sulfuración puede llevarse a cabo en una atmósfera reductora, por ejemplo que consiste en H<sub>2</sub>S e hidrógeno, o CS<sub>2</sub> e hidrógeno, a una temperatura elevada, por ejemplo comprendida entre 300°C y 500°C, durante un periodo suficiente para sulfurar el óxido mixto inicial, por ejemplo de 1 a 100 horas. Alternativamente, la sulfuración también puede llevarse a cabo utilizando disulfuro de dimetilo disuelto en una carga de hidrocarburo, tal como nafta o gasóleo, a una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C. Finalmente, la sulfuración puede llevarse a cabo utilizando el azufre presente en la carga que debe tratarse directamente, preferentemente a una temperatura comprendida entre 300°C y 500°C.

40 Las técnicas de sulfuración que pueden utilizarse bien para transformar los óxidos mixtos de la presente invención en los sulfuros correspondientes también se describen en, por ejemplo, "Petroleum Refining", J.H.Gary, G.E.Handwerk, M.Dekker, ed.,1994.

45 Los compuestos de fórmula (A) y, por lo tanto, los compuestos de fórmula (A1) y en particular (A2) de la presente invención, útiles como precursores de las composiciones metálicas sulfuradas correspondientes de la presente invención, pueden prepararse simple y económicamente, garantizando un control estricto de la estequiometría de los óxidos, sin ninguna operación de separación y lavado de las fases sólidas obtenidas.

50 La eliminación de dichas fases permite la recuperación total de los metales de transición presentes en la mezcla de reactivos. Por lo tanto, los controles analíticos para determinar la composición final del óxido ya no resultan necesarios y la producción de agua contaminada con sales de metales de transición también se evita; ello resulta un aspecto particularmente importante desde un punto de vista industrial, considerando la clasificación de estas sales como carcinogénicas o potencialmente carcinogénicas.

55 Un objetivo adicional de la presente invención, por lo tanto, se refiere a un procedimiento sol-gel, denominado procedimiento SG, para la preparación de óxidos mixtos de la invención: el procedimiento comprende la preparación de óxidos mixtos de fórmula (A2), según la invención, que contienen el compuesto nitrogenado N, que puede calcinarse parcialmente para proporcionar los compuestos correspondientes de fórmula (A2), en la que C es un residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado o (no según la invención) transformado en los óxidos mixtos de fórmula (A1) mediante calcinación total.

60 Dicho procedimiento sol-gel para la preparación de óxidos mixtos de la invención, denominado SG, comprende por lo tanto:

65

- preparar una solución/suspensión de hidroalcohol que contiene por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento X, por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento Y, por lo menos una fuente soluble, que puede hidrolizarse o dispersarse, de por lo menos un elemento Z y un compuesto nitrogenado N seleccionado de:

5

- a) un hidróxido de alquil-amonio con la fórmula (I):



10

en la que los grupos  $R^I$ - $R^{IV}$ , iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

- b) una amina con la fórmula (II):

15



en la que  $R^1$  es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$ , iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo el alquilo igual o diferente de  $R^1$ ,

20

en el que la proporción molar  $N/(X+Y)$  es superior a 0 e inferior o igual a 1, y preferentemente superior a 0,1,

- obtener la formación de un gel,
- mantener el gel bajo agitación preferentemente a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C, y durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas,
- mantener el gel bajo condiciones estáticas, preferentemente a temperatura ambiente y durante un periodo comprendido entre 24 y 100 horas,
- Secar el gel preparado en la anterior anterior, obteniendo el precursor de óxido mixto de fórmula molar (A2):

30



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

C es un compuesto nitrogenado N seleccionado de los compuestos nitrogenados indicados anteriormente, de fórmula (I) o (II),

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2),

a, b, c y d son superiores a 0

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si

H=3 en el caso de que Z=Al

y p es superior a 0 e inferior o igual a 40%,

- posiblemente sometiendo el compuesto de fórmula (A2) resultante de la etapa anterior, a calcinación parcial o total, obteniendo respectivamente un compuesto que presenta la misma fórmula (A2), en la que C es un residuo orgánico derivado de la calcinación del compuesto nitrogenado, o (no según la invención) un óxido mixto de fórmula (A1):

50



55

en la que X, Y, Z, O, a, b, c y d corresponden a los indicados para la fórmula anterior (A2).

Una vez se ha preparado la solución/suspensión de hidroalcohol, la formación del gel es espontánea y puede ser instantánea o requerir hasta 60 minutos, preferentemente bajo agitación.

- 60 Las fuentes adecuadas del metal Y son, por ejemplo, los ácidos, óxidos y sales de amonio correspondientes. El heptamolibdato amónico se utiliza preferentemente como sal de molibdeno y metatungstato amónico como sal de tungsteno.

Las fuentes adecuadas del metal X son, por ejemplo, los nitratos, acetatos, hidroxicarbonatos, carbonatos y acetilacetatos correspondientes. Preferentemente se utilizan nitratos o acetatos de Ni o Co.

5 En el caso de que, en particular, se desee un óxido mixto que contiene por lo menos un elemento seleccionado de Ni y Co y una mezcla de Mo y W, las fuentes de ambos metales, Mo y W, se encontrarán presentes, mientras que sólo habrá la fuente de únicamente un metal X; en el caso de que se prepare un óxido mixto que contiene una mezcla de Co y Ni y una mezcla de Mo y W, se encontrarán presentes las fuentes de ambos metales, Mo y W, y fuentes de ambos metales, Co y Ni.

10 En el caso de que X sea una mezcla de Ni y Co, la proporción molar Ni/Co en la mezcla de reacción preferentemente se encontrará comprendida entre 100/1 y 1/100.

15 En el caso de que Y sea una mezcla de Mo y W, la proporción molar Mo/W en la mezcla de reacción preferentemente se encontrará comprendida entre 100/1 y 1/100.

20 En el caso de que Z sea silicio, sílices coloidales, sílice ahumado y ortosilicatos de tetra-alquilo en los que el grupo alquilo contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, pueden utilizarse convenientemente como compuestos solubles, dispersables o hidrolizables correspondientes.

Preferentemente se utilizan sílices hidrolizables, que, partiendo de precursores monoméricos de silicio, garantizan una mejor dispersión en el gel. Más preferentemente se utiliza ortosilicato de tetraetilo.

25 En el caso de que Z sea aluminio, puede utilizarse convenientemente lactato de aluminio como compuestos soluble y, como compuestos dispersables o hidrolizables correspondientes, alúminas dispersables, alúminas monohidratadas  $\text{AlOOH}$ , alúminas trihidratadas,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , óxido de aluminio, trialcóxidos de aluminio, en los que el alquilo es lineal o ramificado y pueden contener 2 a 5 átomos de carbono.

30 Las alúminas dispersables son preferentemente boehmita o pseudo-boehmita caracterizadas por partículas con un diámetro medio inferior a 100 micrómetros. Las alúminas dispersables que pueden utilizarse convenientemente son, por ejemplo, boehmitas de las series Versal®, Pural®, Catapal®, Disperal® y Dispal®.

35 Resultan particularmente preferentes entre las alúminas dispersables, las alúminas dispersables a temperatura ambiente en presencia de agitación en agua o en solución acuosa que contiene un ácido monovalente: en la fase dispersada, dichas alúminas son nanodimensionales, caracterizadas por dimensiones de las partículas dispersadas comprendidas entre 10 y 500 nm. Las alúminas dispersables de este tipo que pueden utilizarse convenientemente son, por ejemplo, boehmitas de las series Disperal® y Dispal®.

40 Las alúminas hidrolizables que, partiendo de precursores monoméricos de aluminio, garantizan una buena dispersión en el gel, son preferentemente aluminatos de trialquilo en los que el grupo alquilo contiene 3 a 4 átomos de carbono.

En la etapa de secado, se seca el gel, preferentemente a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, con la formación de un compuesto de fórmula (A2) en la que C es el compuesto nitrogenado N.

45 Según lo especificado anteriormente, las primeras cinco etapas del procedimiento permiten preparar compuestos de fórmula (A2), en la que C es el compuesto nitrogenado N, que pueden utilizarse sin modificación o, después del conformado, directamente para la preparación de los catalizadores sulfurados de la presente invención, o pueden someterse a la etapa posterior de calcinación por lo menos parcial.

50 En la última etapa, una calcinación total, no según la invención, es decir, de manera que se elimina por completo el compuesto nitrogenado, llevada a cabo a una temperatura de por lo menos 450°C, preferentemente superior o igual a 450°C e inferior o igual a 600°C, en aire o atmósfera inerte, permite obtener los óxidos mixtos de fórmula (A1).



55 en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,  
Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,  
Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,  
O es oxígeno,

60 a, b, c y d son los números de moles de los elementos  
X, Y, Z y O, respectivamente,

a, b, c y d son valores superiores a 0,

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, preferentemente varía entre 0.8 y 10,

65  $d = (2a + 6b + Hc) / 2$ , en el que  $H = 4$  en el caso de que  $Z = \text{Si}$

$H = 3$  en el caso de que  $Z = \text{Al}$

Dichos óxidos mixtos, después de la posible conformación sin un ligante, o después de la conformación con un ligante, pueden sulfurarse para proporcionar, a su vez, catalizadores.

5 La calcinación del compuesto de fórmula (A2) también puede llevarse a cabo parcialmente, a una temperatura inferior a 450°C, en aire o en una atmósfera inerte, preferentemente a una temperatura inferior o igual a 400°C, todavía más preferentemente a una temperatura comprendida entre 200°C y 400°C; el producto resultante, que contiene un residuo orgánico que deriva de la calcinación del compuesto nitrogenado, es nuevamente del tipo (A2) y, por lo tanto, puede utilizarse a su vez, tras la posible conformación sin un ligante o en presencia de un ligante, para la preparación de los catalizadores sulfurados de la presente invención, mediante sulfuración.

10 El gel obtenido de la cuarta etapa del procedimiento de preparación indicado anteriormente, también denominada etapa de envejecimiento, que no se ha sometido a secado, también puede utilizarse para preparar los catalizadores sulfurados de la presente invención. En el presente caso, dicho gel debe someterse a un procedimiento de conformación antes de sulfurarse; el agua contenida en el mismo, por lo tanto, se elimina, causando de esta manera, junto con la conformación, un tipo de secado, generando en consecuencia, mediante una síntesis alternativa, compuestos conformados del tipo (A2), en el que C es el compuesto nitrogenado N.

15 La preparación particular de los óxidos mixtos de fórmula (A), (A1) y (A2) de la presente invención no implica etapas de lavado y filtración y, por lo tanto, garantiza la homogeneidad de la composición y el mantenimiento de la estequiometría inicial.

20 Además, dicha preparación particular permite obtener óxidos mixtos de fórmula (A1) que presentan una porosidad y superficie elevadas.

25 Según el método general indicado anteriormente, un objetivo particular de la presente invención se refiere a un procedimiento sol-gel, denominado SG-I, para la preparación de óxidos mixtos de la invención, que comprende las etapas siguientes:

30 1) se prepara una solución acuosa (a) de por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un metal Y e hidróxido de alquil-amonio, de fórmula:



35 en la que los grupos  $R^I$ - $R^{IV}$ , iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono, que se añade a dicha solución,

2) se prepara una solución/suspensión (b) en alcohol, preferentemente alcohol etílico, de un compuesto soluble hidrolizable o dispersable del elemento Z y por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un metal X,

40 3) la solución (a) y la solución/suspensión (b) se mezcla, obteniendo la formación de un gel,

4) el gel se mantiene bajo agitación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C, y durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas,

5) el gel se mantiene bajo condiciones estáticas, preferentemente a temperatura ambiente y durante un periodo comprendido entre 24 y 100 horas,

45 6) el gel resultante de la etapa (5) se seca, obteniendo un óxido mixto de fórmula molar (A2):



50 en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos; Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

C es un compuesto nitrogenado de fórmula (I),

55 a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2),

a, b, c y d son valores superiores a 0,

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si

60 H=3 en el caso de que Z=Al

p es superior a 0% e inferior o igual a 40%,

7) el producto obtenido de la etapa (6) se somete posiblemente a calcinación parcial o total, obteniendo, respectivamente, un compuesto que presenta la misma fórmula (A2), en la que C es un residuo orgánico derivado de la calcinación del compuesto nitrogenado, o (no según la invención) un óxido mixto de fórmula (A1):

65



5 en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos; Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,  
 Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,  
 O es oxígeno,  
 a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente, y son superiores a 0,  
 10 a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,  
 (a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, preferentemente se encuentra comprendido entre 0.8 y 10,  
 d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si  
 H=3 en el caso de que Z=Al.

15 Todos los aspectos, condiciones y reactivos indicados para la síntesis general SG, son válidos para la presente síntesis particular. En la etapa (1), los hidróxidos de alquil-amonio, que pueden utilizarse convenientemente, son preferentemente hidróxidos de tetra-alquilamonio, en el que los grupos alquilo, iguales entre sí, contienen entre 1 y 7 átomos de carbono, e hidróxidos de trimetilalquilamonio, en los que el grupo alquilo contiene entre 1 y 7 átomos de carbono. Preferentemente se utiliza hidróxido de tetrapropil-amonio.

En la etapa (3), las proporciones entre los reactivos, expresadas como proporciones molares de los elementos, son las siguientes:

$$25 \quad X/Y = 0.3-2$$

$$R^I R^I R^I R^I R^I N O H / ( X+Y ) = 0.1-0.6$$

30 (X+Y)/Z es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10.

$$H_2O / ( X+Y+Z ) > 10$$

$$Alcohol/H_2O = 0-1$$

35 Todavía más preferentemente, se utilizan las proporciones molares siguientes entre los elementos en la etapa (3):

$$40 \quad X/Y = 0.3-2$$

$$R^I R^I R^I R^I R^I N O H / ( X+Y ) = 0.1-0.4$$

(X+Y)/Z es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,

H<sub>2</sub>O/(X+Y+Z) > 10, más preferentemente se encuentra comprendido entre 15-53 Alcohol/H<sub>2</sub>O=0,1-0,6, más preferentemente entre 0,25 y 0,4.

45 La etapa (3) se lleva a cabo mediante la adición de una solución a la otra; el orden de la mezcla no altera el procedimiento de preparación.

En la etapa (3), preferentemente llevada a cabo bajo agitación, la hidrólisis y policondensación de la fuente del elemento Z tienen lugar con la formación de un gel. La formación del gel puede ser instantánea o requerir hasta 60 minutos. El gel mantenido bajo agitación en la etapa (4) a continuación se mantiene bajo condiciones estáticas en la etapa (5), denominada etapa de envejecimiento. En la etapa (6), a continuación se seca el gel, preferentemente a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, con la formación de un compuesto de fórmula (A2) que, en la etapa 7, se calcina por lo menos parcialmente. La calcinación total o parcial se lleva a cabo tal como se ha indicado anteriormente para la síntesis general SG.

55 Según otra utilización preferente de la presente invención, la amina de fórmula (II) se utiliza en la preparación de los óxidos mixtos de la presente invención. La presente preparación, en el caso de óxidos mixtos que comprenden silicio, se indica como SG-II-Si y comprende las etapas siguientes:

60 a) se prepara una solución (C) en alcohol, preferentemente alcohol etílico, de un compuesto hidrolizable o dispersable de silicio, y una amina de fórmula (II) también se añade a dicha solución:



en la que:

5 R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y  
R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12  
átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

b) se prepara una solución/suspensión acuosa (D) de por lo menos una fuente de por lo menos un metal X y por  
lo menos una fuente de por lo menos un metal Y,

10 c) la solución (C) y la solución/suspensión (D) se mezclan hasta formar un gel,

d) el gel se mantiene bajo agitación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C, durante  
un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas,

e) el gel se mantiene bajo condiciones estáticas, preferentemente a temperatura ambiente durante un periodo  
comprendido entre 24 y 100 horas,

15 f) el gel resultante de la etapa (e) se seca, obteniendo un precursor de óxido mixto de fórmula molar (A2):



20 en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z es Si,

O es oxígeno,

C es un compuesto nitrogenado de fórmula (II),

a, b, c y d son los números de moles de los elementos,

25 X, Y, Z y O, respectivamente,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2),

a, b, c y d son valores superiores a 0,

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

30 (a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, preferentemente varía entre 0.8 y 10,

d=(2a+6b+Hc)/2 en el que H=4,

p es superior a 0% e inferior o igual a 40%,

35 g) el producto obtenido en la etapa anterior se somete posiblemente a calcinación parcial o total, obteniendo,  
respectivamente, un óxido mixto que presenta la misma fórmula (A2), en la que C es un residuo orgánico derivado  
de la calcinación del compuesto nitrogenado N, o (no según la invención) un óxido mixto de fórmula molar (A1):



40 en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z es Si,

O es oxígeno,

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

a, b, c y d son valores superiores a 0,

45 a/b es un valor superior o igual a 0,3 e inferior; (a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, y  
preferentemente se encuentra comprendido entre 0.8 y 10,

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4.

50 Todos los aspectos, condiciones y reactivos indicados para la síntesis general SG, son válidos para la presente síntesis  
particular.

La amina se selecciona preferentemente de n-hexilamina, n-heptilamina y n-octilamina.

55 En la etapa de mezcla y agitación (c), las proporciones entre los reactivos, expresadas como proporciones molares,  
son las siguientes:

$$X/Y = 0.3-2$$

$$R^1R^2R^3N/(X+Y) = 0.1-1,$$

60 más preferentemente 0,15 a 0,7,  
(X+Y)/Si es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10 y preferentemente se encuentra comprendido entre 0,8 y 10;  
H<sub>2</sub>O/(X+Y+Si)>10, y más preferentemente se encuentra comprendido entre 15 y 30.

65 Alcohol/H<sub>2</sub>O=0 a 0,4, más preferentemente 0,2 a 0,4.

En la etapa (c), la hidrólisis y la policondensación de la fuente de silicio tienen lugar con la formación de un gel. La formación del gel puede ser instantánea o requerir hasta 60 minutos. El gel mantenido bajo agitación en la etapa (d) a continuación se somete a envejecimiento, es decir, se mantiene bajo condiciones estáticas, en la etapa (e). En la etapa (f), a continuación se seca el gel, preferentemente a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, con la formación de un compuesto de fórmula (A2). Dicho compuesto se somete a calcinación por lo menos parcial en la etapa (g) a continuación. La calcinación total o parcial se lleva a cabo tal como se ha indicado anteriormente para la síntesis general SG.

En el caso de óxidos mixtos que contienen aluminio como componente Z, el procedimiento de síntesis, indicado como SG-II-AI, que utiliza una amina, se convierte en el siguiente:

a) se prepara una solución (C) en alcohol, preferentemente alcohol etílico, de una amina de fórmula (II):



en la que:

R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

b) se prepara una solución/suspensión acuosa (D) de fuentes solubles o parcialmente solubles de por lo menos un metal X, por lo menos un metal Y un compuesto hidrolizable de aluminio,

c) la solución (C) y la solución/suspensión (D) se mezclan hasta formar un gel,

d) el gel se mantiene bajo agitación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25°C y 70°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas,

e) el gel se mantiene bajo condiciones estáticas, preferentemente a temperatura ambiente durante un periodo de 24 a 100 horas,

f) el gel resultante de la etapa (e) se seca, obteniendo un precursor de óxido mixto de fórmula molar (A2):



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z es Al,

O es oxígeno,

C es un compuesto nitrogenado de fórmula (II),

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2),

a, b, c y d son valores superiores a 0,

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10, preferentemente varía entre 0.8 y 10,

d=(2a+6b+Hc)/2 en el que H=3,

p es superior a 0% e inferior o igual a 40%,

g) el producto obtenido en la etapa anterior se somete posiblemente a calcinación parcial o total, obteniendo, respectivamente, un óxido mixto que presenta la misma fórmula (A2), en la que C es un residuo orgánico derivado de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado, o (no según la invención) un óxido mixto de fórmula molar (A1):



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z es Al,

O es oxígeno,

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

a, b, c y d son valores superiores a 0,

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10, preferentemente varía entre 0.8 y 10,

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=3.

Todos los aspectos, condiciones y reactivos indicados para la síntesis general SG, son válidos para la presente síntesis particular.

En la etapa (a), la amina se selecciona preferentemente de n-hexilamina, n-heptilamina y n-octilamina.

En la etapa (c), las proporciones entre los reactivos, expresadas como proporciones molares, son las siguientes:

5

$$X/Y = 0.3-2$$

$$R^1R^2R^3N / (X+Y) = 0.1-1$$

10 Y preferentemente 0,15 a 0,6 (X+Y)/Al es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 10 y preferentemente varía entre 0,8 y 10; H<sub>2</sub>O/(X+Y+Al)>10, y más preferentemente se encuentra comprendido entre 10 y 30 Alcohol/H<sub>2</sub>O=0-1 y preferentemente se encuentra comprendido entre 0,2 y 0,7.

15 La etapa (c) se lleva a cabo mediante la adición de una solución a la otra; el orden de la mezcla no altera el procedimiento de preparación.

En la etapa (c), la hidrólisis y la policondensación de la fuente de aluminio tienen lugar con la formación de un gel. La formación del gel puede ser instantánea o requerir hasta 60 minutos. El gel mantenido bajo agitación en la etapa (d) a continuación se somete a envejecimiento, es decir, se mantiene bajo condiciones estáticas, en la etapa (e).

20

En la etapa (f), a continuación se seca el gel, preferentemente a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, y se calcina por lo menos parcialmente en aire o en una atmósfera inerte. La calcinación total o parcial se lleva a cabo tal como se ha indicado anteriormente para la síntesis general SG.

25 Antes de la etapa de sulfuración, el precursor de óxido mixto puede requerir una etapa de procedimiento de conformación, dependiendo del tipo de reactor en el que se utilice. Normalmente, las técnicas de conformación más ampliamente utilizadas sin la adición de un ligante son el prensado, la extrusión sin ligante, la peletización y la aglomeración en forma esferoidal mediante técnicas de secado por pulverización y de coagulación de gotas. Para dicho tipo de agitación, la técnica más conveniente es la extrusión, con o sin un ligante. Dicha técnica requiere la posible adición al material que debe conformarse, antes de la extrusión y para permitir el procedimiento de extrusión del material, de un ácido mineral u orgánico y/o un agente plastificador y/o un agente porógeno y/o un óxido que actúe como ligante. Dichas técnicas son conocidas por el experto en la materia y se describen en, por ejemplo, "Extrusion in Ceramics", Handle, Frank (Eds.), Springer, 2007.

30

35 Con todas dichas técnicas conocidas, resulta posible someter tanto los materiales, de tipo (A1) como los materiales de tipo (A2), a un procedimiento de conformación, conteniendo todavía el compuesto nitrogenado N utilizado en la síntesis, o un residuo orgánico derivado del mismo mediante calcinación parcial.

40 Un objetivo de la presente invención se refiere además a procedimientos particulares de conformación para la preparación de compuestos conformados de la invención.

En particular, un objetivo de la presente invención se refiere, por lo tanto, a un procedimiento sol-gel para preparar compuestos de la invención, conformados y posiblemente también conformados con un ligante, denominado procedimiento SG-Forma-1, que comprende:

45 l) preparar una solución/suspensión de hidroalcohol que contiene por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento X, por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento Y, por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de por lo menos un elemento Z y un compuesto nitrogenado N seleccionado de:

50 a) un hidróxido de alquil-amonio con la fórmula (I):



55 en la que los grupos R<sup>I</sup>-R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

b) una amina con la fórmula (II):



60

en la que R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

65

II) obtener la formación de un gel,

III) mantener el gel bajo agitación, preferentemente a una temperatura comprendida entre 25°C y 80°C, posiblemente tras la adición de una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido, MeO, en una proporción en peso con el gel comprendida entre 5% y 50% en peso con respecto al peso teórico de los óxidos contenidos en el gel, y posiblemente tras la adición de un ácido mineral u orgánico en una cantidad comprendida entre 0,5 y 8,0 g por cada 100 g de fuente del óxido MeO, durante un tiempo suficiente para obtener una pasta homogénea con una consistencia que se considera normalmente adecuada para la extrusión,

IV) extrusionar el producto obtenido de la etapa anterior,

V) secar el producto extruido obtenido, preferentemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 120°C,

VI) calcinar por lo menos parcialmente el producto extruido obtenido en la etapa anterior, en una atmósfera oxidante o inerte.

Un aspecto preferente es que las etapas I y II se llevan a cabo tal como se ha indicado para el procedimiento sol-gel SG-I, etapas 1 a 3, y para los procedimientos SG-II-AI y SG-II-Si, etapas a-c. En particular, todos los aspectos referidos a las condiciones, composiciones y reactivos indicados para dichas etapas pueden utilizarse para las etapas I y II de la síntesis sol-gel SG-Forma-1 indicada anteriormente para la preparación de compuestos conformados de fórmula (A), y posiblemente también conformados con un ligante.

En la etapa III, la adición de una fuente soluble, dispersable o hidrolizable de óxido MeO es opcional y siempre se lleva a cabo en el caso de que el gel derivado de la etapa anterior presente un contenido de elemento Z inferior a 5% con respecto al peso total de los óxidos contenidos en el gel. El peso total de los óxidos contenidos en el gel se refiere a la suma de los óxidos presentes en la mezcla de reactivos, calculada considerando que todos los compuestos X, Y y Z se transforman en los óxidos correspondientes.

El óxido MeO, en caso de hallarse presente, actúa como ligante, y un aspecto preferente es que dicho óxido MeO sea óxido de silicio u óxido de aluminio, y todavía más preferentemente, un óxido del mismo elemento Z presente en el gel. En el caso de que Me sea aluminio o silicio, las fuentes hidrolizables o dispersables de óxido MeO que pueden utilizarse convenientemente en dicho procedimiento de conformación son las mismas que las utilizadas para el elemento Z en la etapa de preparación del gel. En el caso de que Me sea silicio, por ejemplo, sílices coloidales, sílice ahumado y ortosilicatos de tetra-alquilo en los que el grupo alquilo contiene entre 1 y 4 átomos de carbono, pueden utilizarse convenientemente como los compuestos dispersables o hidrolizables correspondientes. En el caso de que Me sea aluminio, pueden utilizarse convenientemente alúminas monohidratadas, AlOOH, alúminas trihidratadas, Al(OH)<sub>3</sub>, óxido de aluminio, alúminas dispersables, trialcóxidos de aluminio, en los que el alquilo es lineal o ramificado y pueden contener 2 a 5 átomos de carbono.

Las alúminas dispersables son preferentemente boehmitas o pseudo-boehmitas caracterizadas por partículas con un diámetro medio inferior a 100 micrómetros. Las alúminas dispersables que pueden utilizarse convenientemente son, por ejemplo, boehmitas de las series Versal®, Pural®, Catapal®, Disperal® y Dispal®.

Resultan particularmente preferentes entre las alúminas dispersables, las alúminas dispersables a temperatura ambiente en presencia de agitación en agua o en solución acuosa que contiene un ácido monovalente: en la fase dispersada, dichas alúminas son nanodimensionales, caracterizadas por dimensiones de las partículas dispersadas comprendidas entre 10 y 500 nm. Las alúminas dispersables de este tipo que pueden utilizarse convenientemente son, por ejemplo, boehmitas de las series Disperal® y Dispal®.

En la etapa III, los ácidos minerales u orgánicos, en el caso de utilizarse, pueden ser:

- ácidos ya contenidos en la fuente dispersable o hidrolizable de óxido MeO que se añade al gel, tal como, por ejemplo, ácido acético o ácido nítrico,
- ácidos contenidos en el gel derivado de la etapa II en el caso de que dicho gel se haya preparado utilizando en la etapa I, una fuente dispersable o hidrolizable de elemento Z que contiene ácidos,
- ácidos añadidos directamente en la etapa III, en el caso de que una de las dos hipótesis anteriores no se verifique, por ejemplo ácido acético, ácido nítrico, ácido fosfórico o ácido bórico.

En la etapa III, también pueden añadirse agentes plastificadores, tales como metilcelulosa, estearina, glicerina y agentes porógenos, tales como, por ejemplo, almidón soluble.

La etapa de calcinación VI se lleva a cabo a una temperatura inferior a 450°C, preferentemente inferior o igual a 400°C, en el caso de que deba obtenerse un producto extruido que contiene un óxido mixto de fórmula (A2) y (no según la invención) a una temperatura igual o superior a 450°C, preferentemente superior o igual a 450°C e inferior o igual a 600°C, en el caso de que deba obtenerse un producto extruido que contiene un óxido mixto de fórmula (A1).

Un aspecto del presente procedimiento particular, en el caso de que no se añada una fuente hidrolizable o dispersable de un óxido MeO, consiste en la ausencia de cualquier ligante que pueda alterar la composición y propiedades físico-químicas del óxido precursor, y en consecuencia, del catalizador final.

En el caso de que, al utilizar el procedimiento indicado anteriormente, se añada una fuente adecuada de óxido MeOH, al final del procedimiento de conformación se obtiene una composición que contiene un óxido mixto en forma conformada con un ligante. Dicha composición contiene:

- 5
- el ligante MeO, en una cantidad preferentemente superior a 5% e inferior o igual a 50% en peso con respecto al peso del óxido mixto, todavía más preferentemente de 5% a 30% en peso con respecto al peso del óxido mixto, y en el que dicho óxido MeO es preferentemente óxido de aluminio u óxido de silicio, y todavía más preferentemente es un óxido correspondiente al elemento Z contenido en el gel,
  - 10 – un óxido mixto (A) que presenta esencialmente las mismas características de porosidad, superficie y estructura que el óxido mixto correspondiente sin un ligante.

Otro objetivo particular de la presente invención se refiere a un procedimiento sol-gel para la preparación de compuestos conformados de la invención, denominado SG-Forma-2, que comprende:

- 15
- I) preparar una solución/suspensión de hidroalcohol que contiene por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento X, por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento Y, por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de por lo menos un elemento Z y un compuesto nitrogenado N seleccionado de:

- 20
- a) un hidróxido de alquil-amonio con la fórmula (I):



- 25
- en la que los grupos  $R^I$ - $R^{IV}$ , iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

- b) una amina con la fórmula (II):



- 35
- en la que  $R^1$  es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$ , iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de  $R^1$ ,

- 40
- II) obtener la formación de un gel,  
 III) mantener el gel a una temperatura comprendida entre 25°C y 80°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas,  
 IV) secar una alícuota del gel obtenido en la etapa III, sometiéndola a calcinación por lo menos parcial, y añadiéndola, posiblemente tras desagregarla suavemente, al gel restante sin modificación, en una proporción en peso, de producto calcinado por lo menos parcialmente y gel sin modificación, superior o igual a 1,  
 V) extrusionar el producto obtenido de esta manera,  
 45 VI) posiblemente secar el producto extruido obtenido, preferentemente a una temperatura comprendida entre 40°C y 120°C, y  
 VII) calcinar por lo menos parcialmente el producto extruido obtenido de esta manera, en una atmósfera oxidante o inerte.

- 50
- Un aspecto preferente es que las etapas I y II se llevan a cabo tal como se ha indicado para el procedimiento sol-gel SG-I, etapas 1 a 3, y para los procedimientos SG-II-AI y SG-II-Si, etapas a-c. En particular, todos los aspectos referidos a las condiciones, composiciones y reactivos indicados para dichas etapas pueden utilizarse para las etapas I y II de la síntesis sol-gel SG-Forma-2 indicada anteriormente para la preparación de compuestos conformados de la invención.

- 55
- La etapa III preferentemente se lleva a cabo en un sistema abierto y, dependiendo de la temperatura y tiempo seleccionados, por lo tanto, puede conducir a una concentración del gel, mediante evaporación de la mezcla de solventes.

- 60
- En la etapa IV, se seca la alícuota de gel, preferentemente a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, y se calcina en aire, o en una atmósfera inerte. En la etapa IV, las calcinaciones pueden llevarse a cabo a una temperatura inferior a 450°C, preferentemente inferior o igual a 400°C, en el caso de que deba obtenerse un material que contiene un óxido mixto de fórmula (A2) y (no según la invención) a una temperatura igual o superior a 450°C, preferentemente superior o igual a 450°C e inferior o igual a 600°C, en el caso de que deba obtenerse un óxido mixto que presenta la fórmula (A1).

En la etapa V, también pueden añadirse agentes plastificadores, tales como metilcelulosa, estearina, glicerina y agentes porógenos, tales como, por ejemplo, almidón soluble.

5 Análogamente a la etapa IV, en la etapa VII pueden llevarse a cabo las calcinaciones a una temperatura inferior a 450°C, preferentemente inferior o igual a 400°C, en el caso de que deba obtenerse un producto extruido que contiene un óxido mixto de fórmula (A2) y a una temperatura igual o (no según la invención) superior a 450°C, preferentemente superior o igual a 450°C e inferior o igual a 600°C, en el caso de que deba obtenerse un producto extruido que contiene un óxido mixto de fórmula (A1).

10 Las características mecánicas del producto extruido obtenido de esta manera resultan adecuadas para sostener tanto la etapa de sulfuración como el estrés termomecánico durante su utilización.

15 El aspecto fundamental del presente procedimiento particular consiste en la ausencia de cualquier ligante que pueda alterar la composición y propiedades físico-químicas del óxido precursor, y en consecuencia, del catalizador final.

20 Los catalizadores de la presente invención obtenidos mediante sulfuración de los óxidos mixtos de la invención, posiblemente conformados sin un ligante, o de óxidos mixtos de la invención en la forma conformada con un ligante, son catalizadores extremadamente activos y estables en procedimientos de hidrotratamiento y pueden utilizarse convenientemente en todos los procedimientos de refinado en los que deben llevarse a cabo operaciones de hidrotratamiento, y en particular para obtener la desulfurización y desnitrógenación de una mezcla de hidrocarburos.

25 Por lo tanto, un objetivo adicional de la presente invención se refiere a un procedimiento para el hidrotratamiento de una carga de alimentación que contiene uno o más hidrocarburos que comprende poner dicha carga de alimentación en contacto con los catalizadores de la presente invención obtenidos mediante sulfuración de los óxidos mixtos de la invención, posiblemente conformados.

30 Cualquier carga de alimentación de la mezcla de hidrocarburos que contiene impurezas de azufre o nitrógeno puede tratarse con los catalizadores de la presente invención: destilados de aceite, residuos de aceite, nafta, aceite de ciclo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo pesado, aceite lubricante, por ejemplo.

Con los catalizadores de la presente invención, resulta posible tratar fracciones de hidrocarburos que contienen hasta 30.000 ppm de azufre y posiblemente hasta 2.000 ppm de nitrógeno.

35 Resulta preferente operar a una temperatura comprendida entre 100°C y 450°C, preferentemente entre 300°C y 370°C, y a una presión comprendida entre 50 y 100 bar, preferentemente entre 50 y 70 bar. La velocidad espacial horaria en peso (WHSV) se encuentra comprendida entre 0,5 y 10 horas<sup>-1</sup>, preferentemente entre 1 y 2 horas<sup>-1</sup>. La cantidad de hidrógeno puede variar entre 100 y 800 veces la cantidad de hidrocarburos, expresada como NIH<sub>2</sub>/l de la mezcla de hidrocarburos.

40 La síntesis y procedimientos sol-gel de los óxidos precursores de los catalizadores y ensayos catalíticos se describen en los ejemplos a continuación, aunque en modo alguno deben considerarse limitativos del alcance de la invención misma.

#### 45 EJEMPLO 1 (comparativo)

Se disolvieron 6,62 g de octilamina en 40 g de etanol absoluto. A continuación, se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) en 50 ml de H<sub>2</sub>O, bajo agitación, a la solución A. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) es igual a 0,5.

Se formó un gel relativamente fluido de color verde pálido que se dejó bajo agitación durante 3 horas, calentando suavemente hasta 70°C. Se dejó en reposo durante 72 horas. El gel obtenido no presentaba sobrenadante y se dejó secar en un horno a 100°C durante 48 horas.

55 El material seco se calcinó en aire a 400°C durante 5 horas. El sólido obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0.05</sub>Mo<sub>0.03</sub>W<sub>0.03</sub>O<sub>0.23</sub> y contenía 1,5% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. La superficie específica era de 65 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,228 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 7,5 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

#### 60 EJEMPLO 2.

Se disolvieron 9,04 g de heptamolibdato de amonio (EMA) en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropil-amonio, TPAOH, al 5% (solución a). Se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO) y 4,31 g de ortosilicato de tetraetilo, TEOS, en 80 g de etanol absoluto (solución b) bajo agitación a la solución (a). La proporción molar TPAOH/(Ni+Mo) era igual a 0,25. Se formó inmediatamente un gel

fluido de color verde pálido uniforme que se dejó bajo agitación intensiva durante 4 horas a 70°C. Tras dejar en reposo durante 48 horas, el gel viscoso se secó a 100°C durante 48 horas y se calcinó en aire a 400°C durante 5 horas. El sólido obtenido, sometido a análisis químico, presentaba la composición siguiente (porcentajes en peso): NiO=30,7%, MoO<sub>3</sub>=58,8%, SiO<sub>2</sub>=10,5%.

5 El material obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,05</sub>Si<sub>0,02</sub>O<sub>0,23</sub> y contenía 0,1% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. La superficie específica era de 135 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,32 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 9,3 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

### 10 EJEMPLO 3

Se disolvieron 7,96 g de octilamina y 4,33 g de ortosilicato de tetraetilo, TEOS, en 40 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 9,04 g de heptamolibdato de amonio (EMA) en 50 ml de H<sub>2</sub>O (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) es igual a 0,6. Se formó un gel relativamente fluido de color verde pálido que se dejó bajo agitación durante 3 horas, calentando suavemente hasta 70°C. Se dejó en reposo durante 72 horas. El gel obtenido no presentaba sobrenadante y se dejó secar en un horno a 100°C durante 48 horas. El material seco se calcinó en aire a 400°C durante 5 horas. El sólido obtenido, sometido a análisis químico, presentaba la composición siguiente (porcentajes en peso): NiO=30,7%, MoO<sub>3</sub>=59,3%, SiO<sub>2</sub>=10%.

20 El sólido obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,05</sub>Si<sub>0,02</sub>O<sub>0,23</sub> y contenía 1,8% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. La superficie específica era de 123 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,443 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 15,9 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

### 25 EJEMPLO 4

Se disolvieron 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropil-amonio, TPAOH, al 5,2% (solución a). Se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO) y 5,2 g de TEOS en 80 g de etanol absoluto (solución b) bajo agitación a la solución (a). La proporción molar TPAOH/(Ni+Mo+W) era igual a 0,24. Se formó inmediatamente un gel fluido de color verde pálido uniforme que se dejó bajo agitación intensiva durante 4 horas. Tras dejar en reposo durante 48 horas, el gel viscoso se secó a 120°C durante 48 horas.

35 Se calcinó una parte del material en aire a 400°C durante 5 horas.

El sólido obtenido, sometido a análisis químico, presentaba la composición siguiente (porcentaje en peso): NiO=25,2%, MoO<sub>3</sub>=23,8 %, WO<sub>3</sub>=40 %, SiO<sub>2</sub>=11 %.

40 El sólido obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,03</sub>W<sub>0,03</sub>Si<sub>0,02</sub>O<sub>0,27</sub> y contenía 0,08% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. La superficie específica era de 143 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,404 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 9,2 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

45 Se calcinó otra parte del material en aire a 550°C durante 5 horas. El sólido obtenido mantenía la fórmula molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,03</sub>W<sub>0,03</sub>Si<sub>0,02</sub>O<sub>0,27</sub>, la superficie específica era de 122 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de poros era de 0,339 cm<sup>3</sup>/g y el diámetro medio de poro era de 9,4 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

### EJEMPLO 5

50 Se disolvieron 8,22 g de octilamina y 5,2 g de ortosilicato de tetraetilo, TEOS, en 40 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) en 50 ml de H<sub>2</sub>O (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6.

55 Se formó un gel relativamente fluido de color verde pálido que se dejó bajo agitación durante 3 horas, calentando suavemente hasta 70°C. Se dejó en reposo durante 48 horas. El gel obtenido no presentaba sobrenadante y se dejó secar en un horno a 100°C durante 48 horas.

60 Se calcinó una parte del material en aire a 400°C durante 5 horas. El sólido obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,03</sub>W<sub>0,03</sub>Si<sub>0,03</sub>O<sub>0,29</sub> y contenía 1,9% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. La superficie específica era de 142 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,294 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 5,5 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

65 Se calcinó otra parte del material en aire a 550°C durante 5 horas. El sólido obtenido mantenía la fórmula molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,03</sub>W<sub>0,03</sub>Si<sub>0,02</sub>O<sub>0,27</sub>, la superficie específica era de 86 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de poros era de 0,299 cm<sup>3</sup>/g y el diámetro medio de poro era de 11,7 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

EJEMPLO 6

Se disolvieron 7,56 g de octilamina en 40 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) disueltos en 50 ml de una solución acuosa que contenía 14,90 g de una dispersión acuosa de boehmita (Disperal® P2 of Sasol™) al 10% en peso (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6. Se formó un gel de color verde pálido que se dejó bajo agitación durante 3 horas, calentando suavemente hasta 70°C. Se dejó en reposo durante 48 horas. El gel obtenido no presentaba sobrenadante y se dejó secar en un horno a 90°C durante 48 horas. El material seco se sometió a tratamientos de calcinación en aire a diferentes temperaturas: 200°C, 300°C y 400°C durante 5 horas.

La fracción de componente orgánico residual en la muestra depende del tratamiento térmico al que se somete. La tabla indica el porcentaje en peso de residuo orgánico, con respecto al peso total del sólido, en relación a la temperatura final del tratamiento de calcinación térmica.

Temperatura (°C)	% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total del sólido* (% p/p)
200	7,7
300	5,4
400	2,0

\* el residuo orgánico se calculó a partir de la pérdida de peso entre 200°C y 600°C, medido mediante análisis de TGA, en los materiales precalcificados a la temperatura indicada.

El sólido obtenido tras la calcinación a 400°C en aire durante 5 horas, denominado muestra C, presentaba la composición molar  $\text{Ni}_{0,05}\text{Mo}_{0,03}\text{W}_{0,03}\text{Al}_{0,03}\text{O}_{0,28}$  y contenía 2,0% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total del sólido. La superficie específica era de 151 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,381 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 6,3 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

EJEMPLO 7

Se disolvieron 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) en 100 ml de una solución acuosa de hidróxido de tetrapropil-amonio, TPAOH, al 5,2% (solución a). Se añadió una solución que consistía en 14,9 g de hexahidrato de nitrato de níquel (CoNO) y 5,2 g de TEOS en 80 g de etanol absoluto (solución b) bajo agitación a la solución (a). La proporción molar TPAOH/(Ni+Mo+W) era igual a 0,24.

Se formó inmediatamente un gel fluido de color violeta uniforme que se dejó bajo agitación intensiva durante 4 horas, calentando a 70°C. Se dejó en reposo durante 3 días y finalmente se secó a 100°C durante 72 horas y se calcinó en aire a 400°C durante 5 horas.

El sólido obtenido, sometido a análisis químico, presentaba la composición siguiente (porcentajes en peso): CoO=24,8 %, MoO<sub>3</sub>=23,8 %, WO<sub>3</sub>=41,4 %, SiO<sub>2</sub>=10 %.

El sólido obtenido presentaba la composición molar  $\text{Co}_{0,05}\text{Mo}_{0,03}\text{W}_{0,03}\text{Si}_{0,03}\text{O}_{0,29}$  y contenía 0,1% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total.

La superficie específica era de 115 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,255 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 9,1 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

EJEMPLO 8

Se disolvieron 8,22 g de octilamina y 5,2 g de ortosilicato de tetraetilo, TEOS, en 40 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 14,9 g de hexahidrato de nitrato de cobalto (CoNO), 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) en 50 ml de H<sub>2</sub>O (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de octilamina/(Co+Mo+W) era igual a 0,6.

Se formó un gel violeta que se dejó bajo agitación durante 3 horas a 70°C. Se dejó en reposo durante 48 horas. El gel obtenido se secó en un horno a 90-100°C durante 48 horas. El material seco se calcinó en aire a 400°C durante 5 horas.

El sólido obtenido, sometido a análisis químico, presentaba la composición siguiente (porcentaje en peso): CoO=24,7 %, MoO<sub>3</sub>=24,2 %, WO<sub>3</sub>=41,1 %, SiO<sub>2</sub>=10 %.

El sólido obtenido presentaba la composición molar  $\text{Co}_{0,05}\text{Mo}_{0,03}\text{W}_{0,03}\text{Si}_{0,03}\text{O}_{0,29}$  y contenía 2,1% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total.

La superficie específica era de 90 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,182 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 4,8 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

#### 5 EJEMPLO 9

Se disolvieron 7,56 g de octilamina en 80 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 12,74 g de hexahidrato de acetato de níquel (NiAc), 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) disueltos en 200 ml de una solución acuosa que contenía 14,9 g de una dispersión acuosa al 0,6% en ácido acético de boehmita (Disperal® P3 of Sasol™) al 10% en peso (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6.

Se formó un gel de color verde pálido que se dejó bajo agitación durante 8 horas, calentando hasta 70°C. Se dejó en reposo durante 48 horas. El gel se secó en un horno a 80°C durante 48 horas.

15 El material seco se sometió a tratamiento de calcinación en aire a 400°C durante 5 horas.

El sólido obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,03</sub>W<sub>0,03</sub>Al<sub>0,03</sub>O<sub>0,28</sub> y contenía 2,2 % en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. La superficie específica era de 111 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,19 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 3,7 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

#### 20 EJEMPLO 10

Se dispersaron 8,98 g de Boehmite SASOL DISPERAL P2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 73% p/p) en 100 g de H<sub>2</sub>O desmineralizado. Se añadieron 89,34 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 27,12 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 41,88 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) a la dispersión en orden y la mezcla se llevó a un volumen de aproximadamente 300 ml con H<sub>2</sub>O desmineralizada.

Se diluyeron 45,30 g de octilamina (al 99% p/p) en 240 g de etanol absoluto y posteriormente se añadieron a la dispersión. El gel formado se calienta, bajo agitación a 70°C en un vaso abierto durante 14 horas y se concentró hasta obtener un gel homogéneo, que se dejó envejecer durante 40 horas. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6.

35 La mitad del gel se secó y se calcinó a 400°C. El sólido obtenido presentaba la composición molar siguiente Ni<sub>0,15</sub>Mo<sub>0,08</sub>W<sub>0,09</sub>Al<sub>0,06</sub>O<sub>0,75</sub> y contenía 2,1 % en peso de residuo orgánico con respecto al peso total. El gel restante se introdujo en un mezclador Brabender.

Se añadieron 60 g de Boehmite SASOL DISPERAL P2 y 30 ml de H<sub>2</sub>O, bajo mezcla, a 50 rpm. La mezcla se calentó a 80°C durante aproximadamente 3 horas hasta obtener una pasta homogénea con una consistencia adecuada para la extrusión. La mezcla se enfrió y el compuesto se descargó y se extruyó con un extrusor Hosokawa del tipo Hutt con un diámetro de los orificios de 1,5 mm. El producto extrusionado se dejó envejecer a temperatura ambiente durante una noche; después, se secó en un horno estático a 90°C durante 5 horas y se calcinó en un flujo de aire según el programa siguiente:  
de temperatura ambiente a 100°C incrementando 2°C/min, a 100°C durante 5 horas, seguido de 120°C, 2°C/min, durante 5 horas, a 130°C, 2°C/min, durante 5 horas, a 160°C, 2°C/min, durante 5 horas, a 200°C, 2°C/min, durante 5 horas y a 400°C, 2°C/min, durante 10 horas.

El producto extrusionado final consistía en 50% en peso de óxido mixto y 50% en peso de ligante de alúmina.

50 El producto extrusionado presenta una buena resistencia mecánica.

#### EJEMPLO 11 (comparativo)

Se preparó un producto extrusionado utilizando una mezcla de reacción en la que la proporción de octilamina/(Ni+Mo+W) igual a 1,5.

Se dispersaron 69,1 g de Boehmite SASOL DISPERAL P2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 73% p/p) en 300 g de H<sub>2</sub>O desmineralizado.

60 Se añadieron 53,5 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 16,2 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 25,1 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) a la dispersión en orden y la mezcla se llevó a un volumen de aproximadamente 500 ml con H<sub>2</sub>O desmineralizada.

Se diluyeron 75,60 g de octilamina (al 99% p/p) en 400 g de etanol absoluto y posteriormente se añadieron a la dispersión. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 1,6.

65 El gel formado se calentó, bajo agitación, hasta aproximadamente 70°C en un vaso abierto durante 16 horas. Se dejó

bajo condiciones estáticas durante una noche. El gel se introdujo en un mezclador Brabender y se mezcló a 50 rpm a 50°C durante 0,5 horas y a 80°C durante 3 horas, hasta obtener una pasta adecuada para la extrusión con un extrusor Hosokawa del tipo Hutt con un diámetro de los orificios de 1,5 mm. El producto extrusionado se dejó envejecer a temperatura ambiente durante una noche; después, se secó en un horno estático a 90°C durante 5 horas y se calcinó en un flujo de aire según el programa siguiente:

de temperatura ambiente a 100°C incrementando 2°C/min, a 100°C durante 5 horas, seguido de 120°C, 2°C/min, durante 5 horas, a 130°C, 2°C/min, durante 5 horas, a 160°C, 2°C/min, durante 5 horas, a 200°C, 2°C/min, durante 5 horas y a 400°C, 2°C/min, durante 10 horas.

#### 10 EJEMPLO 12

Se disolvieron 76,1 g de octilamina y 48,1 g de ortosilicato de tetraetilo, TEOS, en 370 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 137,9 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 41,9 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 64,6 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) en 460 ml de H<sub>2</sub>O (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6.

Se formó un gel de color verde pálido que se concentró a 600 g mediante evaporación a 80°C. Tras 48 horas de reposo, se recogieron 80 g del gel obtenido. Se obtuvo un sólido a partir de la cantidad remanente, que podía pulverizarse fácilmente, tras el secado a 100°C durante 48 horas y la calcinación en aire a 400°C durante 5 horas.

El sólido obtenido presentaba la composición molar Ni<sub>0,41</sub>Mo<sub>0,21</sub>W<sub>0,23</sub>Si<sub>0,20</sub>O<sub>2,13</sub> y contenía 2,2% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total.

Se amalgamaron 120 g de dichos polvos calcinados con los 80 g de gel previamente recogidos y la pasta homogénea obtenida de esta manera se extruyó directamente a temperatura ambiente en un extrusor Brabender. Se obtuvieron formulaciones rígidas con un tamaño regulado específicamente de 5 mm de longitud y 1,5 mm de diámetro. Tras la calcinación a 400°C durante 5 horas, se obtuvo un material con una buena resistencia mecánica.

El producto extruido obtenido presentaba una superficie específica igual a 136 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,26 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 7,4 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

#### 30 EJEMPLO 13

Se dispersaron 54 g de Boehmite SASOL DISPERAL P2 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al 73% p/p) en 600 g de H<sub>2</sub>O desmineralizado.

Se añadieron 554 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 162 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 251 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) a la dispersión en orden y la mezcla se llevó a un volumen de aproximadamente 1.800 ml con H<sub>2</sub>O desmineralizada.

Se diluyeron 271 g de octilamina en 1.440 g de etanol absoluto y posteriormente se añadieron a la dispersión.

El gel formado se calentó, bajo agitación a 60°C durante 15 horas, y se envejeció a temperatura ambiente durante 20 horas. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,5.

Se obtuvieron 630 g de gel. Se secaron 50 g de gel y se calcinaron a 400°C. El sólido obtenido presentaba la composición molar siguiente: Ni<sub>0,15</sub>Mo<sub>0,08</sub>W<sub>0,08</sub>Al<sub>0,06</sub>O<sub>0,72</sub> y contenía 2,2% en peso de residuo orgánico con respecto al peso total.

Se añadieron 140 g de Boehmite SASOL DISPERAL P2 y 30 ml de H<sub>2</sub>O, bajo agitación a 50 rpm.

La mezcla se calentó a 80°C durante aproximadamente 3 horas hasta obtener una pasta homogénea con una consistencia adecuada para la extrusión. La proporción molar de octilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,5.

La mezcla se enfrió y el compuesto se descargó y se extruyó con un extrusor Hosokawa del tipo Hutt con un diámetro de los orificios de 1,5 mm.

El producto extrusionado se dejó envejecer a temperatura ambiente durante una noche; después, se secó en un horno estático a 90°C durante 5 horas y se calcinó en un flujo de aire incrementando la temperatura a 2°C/min y las etapas siguientes: 110°C durante 16 horas, 120°C durante 1 hora, 140°C durante 1 hora, 160°C durante 10 horas, 400°C durante 10 horas en aire.

El producto extrusionado final consistía en 80% en peso de óxido mixto y 20% en peso de ligante de alúmina.

El residuo orgánico, calculado a partir de la pérdida de peso entre 200°C y 600°C, medido mediante análisis de TGA, era igual a 2,4% en peso con respecto al peso total del producto extrusionado.

El producto extrusionado presenta una buena resistencia mecánica.

EJEMPLOS 14 y 15

El material obtenido en el Ejemplo 1 y el material obtenido en el Ejemplo 6 mediante calcinación a 400°C (muestra C) se utilizaron como catalizadores en el ensayo catalítico de hidrotratamiento siguiente.

El reactor de lecho fijo se cargó con 5 gramos de catalizador previamente prensado y granulado (malla de 20 a 40).

El procedimiento tuvo lugar en 2 etapas: sulfuración del catalizador y etapa de hidrotratamiento.

a) Sulfuración

El catalizador se trató con una mezcla sulfurante que consistía en gasóleo de primera destilación, con la adición de disulfuro de dimetilo, de manera que presentase una concentración de S igual a 2,5 en peso con respecto al peso total de la mezcla sulfurante. Las condiciones de sulfuración utilizadas eran:

LHSV=3 horas<sup>-1</sup>  
 P=30 bar  
 T=340°C  
 H<sub>2</sub>/mezcla sulfurante=200 NI/l.

b) Hidrotratamiento

La reacción se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

T = 320°C  
 P=60 bar  
 Causal de carga de alimentación líquida: 8 ml/hora  
 caudal de H<sub>2</sub>: 5 NI/hora  
 WHSV=1,35 hora<sup>-1</sup>

La corriente de carga de alimentación consistía en gasóleo procedente del craqueo térmico y contenía 23.900 ppm de azufre y 468 ppm de nitrógeno. La actividad de los catalizadores se expresó como conversión por hidrogenación (HDN) e hidrosulfuración (HDS).

Tras 120 horas, se midieron los datos de conversión indicados en la tabla a continuación:

Ejemplo	Catalizador	HDN	HDS
14	Ej. 1 (comparativo)	71,5	90,6
15	Ej. 6	81,0	92,5

Tal como resulta evidente a partir de la comparación de los resultados, el material de la presente invención era mucho más activo.

EJEMPLOS 16 y 17

El ensayo de sulfuración e hidrotratamiento se llevó a cabo tal como se ha indicado para los Ejemplos 14 y 15.

Se lleva a cabo una comparación de los catalizadores obtenidos en los Ejemplos 10 y 11; la tabla a continuación indica los datos medidos a 320°C tras 120 horas. La actividad de los catalizadores se expresó como conversión por hidrogenación (HDN) e hidrosulfuración (HDS).

Ejemplo	Catalizador	HDN	HDS
16	Ej.10	66,7	92,5
17	Ej. 11 (comparativo)	63,3	86,2

Resulta evidente que, tras incrementar el contenido de compuesto nitrogenado en la síntesis, se obtienen menos materiales activos en el hidrotratamiento.

EJEMPLOS 18 y 19

La sulfuración se llevó a cabo tal como se ha indicado para los Ejemplos 14 y 15. La reacción de hidrotratamiento se llevó a cabo bajo las condiciones siguientes:

T = 340°C  
 P=60 bar  
 Causal de carga de alimentación líquida: 8 ml/hora  
 caudal de H<sub>2</sub>: 5 NI/hora  
 WHSV=1,35 hora<sup>-1</sup>

La carga de alimentación de hidrocarburos consistía en gasóleo procedente del craqueo térmico y contenía 23.900 ppm de azufre y 468 ppm de nitrógeno.

Se realizó una comparación entre los catalizadores obtenidos en los Ejemplos 12 y 13. La tabla a continuación indica los datos de conversión medidos a la temperatura de reacción de 340°C tras 180 horas. La actividad de los catalizadores se expresó como conversión por hidrodesnitrógenación (HDN) e hidrodesulfurización (HDS).

Ejemplo	Catalizador	HDN	HDS
18	Ej. 12	99,5	99,5
19	Ej. 13	90,6	98,0

Los rendimientos óptimos de los materiales de la presente invención son evidentes.

#### EJEMPLO 20

El catalizador del Ejemplo 6 se sulfurizó tal como se indica en los Ejemplos 14 y 15 y se utilizó para el hidrotratamiento del gasóleo procedente del craqueo térmico que contenía 23.900 ppm de azufre y 468 ppm de nitrógeno.

Las condiciones de hidrotratamiento eran las siguientes:

T = 340°C  
 P=60 bar  
 Causal de carga de alimentación líquida: 8 ml/hora  
 caudal de H<sub>2</sub>: 5 NI/hora  
 WHSV=1,35 hora<sup>-1</sup>

La actividad de los catalizadores se expresó como conversión por hidrodesnitrógenación (HDN) e hidrodesulfurización (HDS).

Tras 180 horas a la temperatura de reacción de 340°C, se obtuvieron los datos de conversión siguientes:

HDS=99,5  
 HDN=99,4

#### EJEMPLO 21

Se disolvieron 5,92 g de hexilamina en 40 g de etanol absoluto (solución C). A continuación, se añadió una solución que consistía en 14,89 g de hexahidrato de nitrato de níquel (NiNO), 4,52 g de heptamolibdato de amonio (EMA) y 6,98 g de hidrato de metatungstato de amonio (MTA) disueltos en 50 ml de una solución acuosa que contenía 14,9 g de una dispersión acuosa de boehmita (Disperal® P2 de Sasol™) al 10% en peso (solución D), bajo agitación, a la solución C. La proporción molar de hexilamina/(Ni+Mo+W) era igual a 0,6.

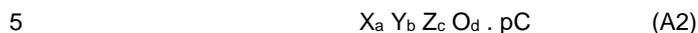
Se formó un gel de color verde pálido que se dejó bajo agitación durante 3 horas, calentando hasta 70°C. Se dejó en reposo durante 48 horas. El gel obtenido no presentaba sobrenadante y se dejó secar en un horno a 90°C durante 48 horas.

El sólido obtenido tras la calcinación en aire a 400°C durante 5 horas presentaba una superficie específica igual a 140 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de los poros era de 0,400 cm<sup>3</sup>/g; el diámetro medio de poro era de 7,5 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

El sólido obtenido tras la calcinación en aire a 550°C durante 5 horas presentaba una composición molar de Ni<sub>0,05</sub>Mo<sub>0,03</sub>W<sub>0,03</sub>Si<sub>0,02</sub>O<sub>0,27</sub>, la superficie específica era de 86 m<sup>2</sup>/g; el volumen total de poros era de 0,346 cm<sup>3</sup>/g y el diámetro medio de poro era de 11,0 nm, calculados a partir de la isoterma de desorción.

## REIVINDICACIONES

1. Óxido mixto, que presenta la fórmula general (A2):



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,  
Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,  
Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,  
O es oxígeno,  
C se selecciona de:

- un compuesto nitrogenado N,
- un residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado N, en el que dicho compuesto nitrogenado se selecciona de:

a) un hidróxido de alquil-amonio de fórmula (I):



en el que los grupos R<sup>I</sup>, R<sup>II</sup>, R<sup>III</sup> y R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

b) una amina de fórmula (II):



en la que:

R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,  
a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,  
p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2),  
a, b, c y d son valores superiores a 0,  
a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,  
(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,  
d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si  
H=3 en el caso de que Z=Al y p sea superior a 0 e inferior o igual a 40%.

2. Composiciones que contienen un óxido mixto según la reivindicación 1, en forma conformada con un ligante seleccionado de sílice o alúmina.
3. Compuestos de metal sulfurado que contiene un metal X seleccionado de Ni, Co y mezclas de los mismos, un metal Y seleccionado de Mo, W y mezclas de los mismos, un elemento Z seleccionado de Si, Al y mezclas de los mismos, y posiblemente un residuo orgánico, obtenido mediante la sulfuración del óxido mixto según la reivindicación 1, o de composiciones que contienen un óxido mixto en forma conformada con un ligante según la reivindicación 2.
4. Óxido mixto según la reivindicación 1, en el que los compuestos nitrogenados de fórmula (II) se seleccionan de n-hexilamina, n-heptilamina o n-octilamina.
5. Óxido mixto según la reivindicación 1, en el que X es Ni.
6. Óxido mixto según la reivindicación 1, en el que, en el caso de que X sea una mezcla de Ni y Co, la proporción molar Ni/Co se encuentra comprendida entre 100/1 y 1/10, y en el caso de que Y sea una mezcla de Mo y W, la proporción molar Mo/W se encuentra comprendida entre 100/1 y 1/100.
7. Óxido mixto según la reivindicación 1, mesoporoso, con una superficie, determinada tras el tratamiento térmico a 400°C, superior o igual a 90 m<sup>2</sup>/g y un volumen de los poros superior o igual a 0,18 ml/g.
8. Óxido mixto según la reivindicación 7, que contenía silicio como elemento Z, con una superficie superior o igual a 110 m<sup>2</sup>/g y un volumen de los poros superior o igual a 0,20 ml/g.
9. Óxido mixto según la reivindicación 7, que contenía aluminio como elemento Z, con una superficie superior o igual a 130 m<sup>2</sup>/g y un volumen de los poros superior o igual a 0,30 ml/g.

10. Procedimiento sol-gel para la preparación del óxido mixto según la reivindicación 1, que comprende:

- preparar una solución/suspensión de hidroalcohol que contiene por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento X, por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento Y, por lo menos una fuente soluble, que puede hidrolizarse o dispersarse, de por lo menos un elemento Z y un compuesto nitrogenado N seleccionado de:

a) un hidróxido de alquil-amonio de fórmula (I):



en la que los grupos  $R^I$ - $R^{IV}$ , iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

b) una amina de fórmula (II):



en la que  $R^1$  es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y  $R^2$  y  $R^3$ , iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de  $R^1$ , en el que la proporción molar  $N/(X+Y)$  es superior a 0 e inferior o igual a 1,

- obtener la formación de un gel,  
 - mantener el gel bajo agitación,  
 - mantener el gel bajo condiciones estáticas,  
 - secar el gel preparado en la etapa anterior, obteniendo un precursor óxido mixto de fórmula (A2):



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,  
 Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,  
 Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,  
 O es oxígeno,  
 C es un compuesto nitrogenado seleccionado de los compuestos nitrogenados indicados anteriormente, de fórmula (I) o (II),  
 a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,  
 p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2), a, b, c y d son superiores a 0  
 a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,  
 (a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,  
 $d=(2a+6b+Hc)/2$ , en el que  $H=4$  en el caso de que  $Z=Si$   
 $H=3$  en el caso de que  $Z=Al$   
 y p es superior a 0 e inferior o igual a 40%,  
 posiblemente sometiendo el compuesto de fórmula (A2) resultante de la etapa anterior, a calcinación parcial a una temperatura inferior a 450 °C, obteniendo un compuesto que presenta la misma fórmula (A2), en la que C es un residuo orgánico derivado de la calcinación del compuesto nitrogenado.

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que Z es aluminio, el compuesto soluble correspondiente es lactato de aluminio y los compuestos dispersables o hidrolizables correspondientes son alúminas dispersables, alúminas monohidratadas  $AlOOH$ , alúminas trihidratadas,  $Al(OH)_3$ , óxido de aluminio, trióxidos de aluminio, en los que el alquilo es lineal o ramificado y pueden contener 2 a 5 átomos de carbono.

12. Procedimiento según la reivindicación 10 o 11, que comprende las etapas siguientes:

1) se prepara una solución acuosa (a) de por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un metal Y e hidróxido de alquil-amonio, de fórmula:



en la que los grupos  $R^I$ - $R^{IV}$ , iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono, que se añade a dicha solución,

2) se prepara una solución/suspensión (b) en alcohol, preferentemente alcohol etílico, de un compuesto soluble hidrolizable o dispersable del elemento Z y por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un metal X,

- 3) la solución (a) y la solución/suspensión (b) se someten a agitación, obteniendo la formación de un gel,  
 4) dicho gel se mantiene bajo agitación,  
 5) el gel se mantiene bajo condiciones estáticas,  
 6) el gel resultante de la etapa (5) se seca, obteniendo un óxido mixto de fórmula (A2):

5



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos; Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

10

Z se selecciona de Si, Al y mezclas de los mismos,

O es oxígeno,

C es un compuesto nitrogenado de fórmula (I),

a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

15

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2), a, b, c y d son superiores a 0

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,

d=(2a+6b+Hc)/2, en el que H=4 en el caso de que Z=Si

H=3 en el caso de que Z=Al

20

p es superior a 0% e inferior o igual a 40%,

- 7) el producto obtenido de la etapa (6) se somete posiblemente a calcinación parcial a una temperatura inferior a 450°C, obteniendo un compuesto con la misma fórmula molar (A2), en la que C es un residuo orgánico derivado de la calcinación del compuesto nitrogenado.

25

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que, en la etapa (3), las proporciones entre los reactivos, expresadas como proporciones molares de los elementos, son las siguientes:

$$X/Y = 0.3-2;$$

30

$$R^I R^{II} R^{III} R^{IV} NOH / (X+Y) = 0.1-0.6;$$

(X+Y)/Z es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10.

35

$$H_2O / (X+Y+Z) > 10$$

$$\text{Alcohol} / H_2O = 0-1.$$

40

14. Procedimiento según la reivindicación 10 o 11 para la preparación de compuestos de fórmula (A2), en la que (Z) es silicio, que comprende las etapas siguientes:

a) se prepara una solución (C) en alcohol, preferentemente alcohol etílico, de un compuesto hidrolizable o dispersable de silicio, y también se añade una amina a dicha solución, presentando dicha amina la fórmula (II):

45



en la que:

50

R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

55

b) se prepara una solución/suspensión acuosa (D) de por lo menos una fuente de por lo menos un metal X y por lo menos una fuente de por lo menos un metal Y,

c) la solución (C) y la solución/suspensión (D) se mezclan hasta formar un gel,

d) el gel se mantiene bajo agitación,

e) el gel se mantiene bajo condiciones estáticas,

60

f) el gel resultante de la etapa (e) se seca, obteniendo un precursor óxido mixto de fórmula (A2):



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

65

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z es Si,  
 O es oxígeno,  
 C es un compuesto nitrogenado de fórmula (II),; a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,  
 p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2), a, b, c y d son superiores a 0  
 a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,  
 (a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,  
 d=(2a+6b+Hc)/2 en el que H=4,  
 p es superior a 0% e inferior o igual a 40%,

g) el producto obtenido en la etapa anterior se somete posiblemente a calcinación parcial a una temperatura inferior a 450°C, obteniendo un óxido mixto de la misma fórmula molar (A2), en la que C es un residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado N.

15. Procedimiento según la reivindicación 10 o 11 para la preparación de compuestos de fórmula (A2), en la que (Z) es silicio, que comprende las etapas siguientes:

a) se prepara una solución (C) en alcohol, preferentemente alcohol etílico, de una amina de fórmula (II):



en la que:

R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

b) se prepara una solución/suspensión acuosa (D) de fuentes solubles o parcialmente solubles de por lo menos un metal X, por lo menos un metal Y un compuesto hidrolizable de aluminio,

c) la solución (C) y la solución/suspensión (D) se mezclan hasta formar un gel,

d) el gel se mantiene bajo agitación,

e) el gel se mantiene bajo condiciones estáticas,

f) el gel resultante de la etapa (e) se seca, obteniendo un precursor óxido mixto de fórmula (A2):



en la que X se selecciona de Ni, Co y mezclas de los mismos,

Y se selecciona de Mo, W y mezclas de los mismos,

Z es Al,

O es oxígeno,

C es un compuesto nitrogenado de fórmula (II),; a, b, c y d son los números de moles de los elementos X, Y, Z y O, respectivamente,

p es el porcentaje en peso de C con respecto al peso total del compuesto de fórmula (A2), a, b, c y d son superiores a 0

a/b es superior o igual a 0,3 e inferior o igual a 2,

(a+b)/c es superior o igual a 0,8 e inferior o igual a 10,

d=(2a+6b+Hc)/2 en el que H=3,

p es superior a 0% e inferior o igual a 40%,

g) el producto obtenido en la etapa anterior se somete posiblemente a calcinación parcial a una temperatura inferior a 450°C, obteniendo un óxido mixto de la misma fórmula molar (A2), en la que C es un residuo orgánico que deriva de la calcinación parcial del compuesto nitrogenado N.

16. Procedimiento sol-gel para la preparación de un óxido mixto conformado según la reivindicación 1 o 2, posiblemente conformado con un ligante, que comprende:

l) preparar una solución/suspensión de hidroalcohol que contiene por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento X, por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento Y, por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de por lo menos un elemento Z y un compuesto nitrogenado N seleccionado de:

a) un hidróxido de alquil-amonio de fórmula (I):



en la que los grupos R<sup>I</sup>-R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

b) una amina de fórmula (II):



en la que R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y

R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

II) obtener la formación de un gel,

III) mantener el gel bajo agitación, posiblemente tras la adición de una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de un óxido, MeO, en una proporción en peso con el gel comprendida entre 5% y 50% en peso con respecto al peso teórico de los óxidos contenidos en el gel, y posiblemente tras la adición de un ácido mineral u orgánico en una cantidad comprendida entre 0,5 y 8,0 g por cada 100 g de fuente del óxido MeO, durante un tiempo suficiente para obtener una pasta homogénea con una consistencia que se considera normalmente adecuada para la extrusión,

IV) extrusionar el producto obtenido de la etapa anterior,

V) secar el producto extrusionado obtenido,

VI) calcinar por lo menos parcialmente el producto extrusionado obtenido en la etapa anterior, a una temperatura inferior a 450°C en una atmósfera oxidante o inerte.

17. Procedimiento sol-gel para la preparación de un óxido mixto según la reivindicación 1, conformado sin un ligante, que comprende:

I) preparar una solución/suspensión de hidroalcohol que contiene por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento X, por lo menos una fuente soluble o parcialmente soluble de por lo menos un elemento Y, por lo menos una fuente soluble, hidrolizable o dispersable de por lo menos un elemento Z y un compuesto nitrogenado N seleccionado de:

a) un hidróxido de alquil-amonio con la fórmula (I):



en la que los grupos R<sup>X</sup>-R<sup>IV</sup>, iguales o diferentes, son grupos alifáticos que contienen 1 a 7 átomos de carbono,

b) una amina con la fórmula (II):



en la que R<sup>1</sup> es un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene entre 4 y 12 átomos de carbono, y R<sup>2</sup> y R<sup>3</sup>, iguales o diferentes, se seleccionan de H y un alquilo lineal, ramificado o cíclico, que contiene 4 a 12 átomos de carbono, siendo dicho alquilo igual o diferente de R<sup>1</sup>,

II) obtener la formación de un gel,

III) mantener el gel a una temperatura comprendida entre 25°C y 80°C, durante un tiempo comprendido entre 1 y 48 horas,

IV) secar una alícuota del gel obtenido en la etapa III, sometiéndola a calcinación parcial a una temperatura inferior a 450°C, y añadiéndola, posiblemente tras desagregarla suavemente, al gel restante sin modificación, en una proporción en peso, de producto calcinado por lo menos parcialmente y gel sin modificación, superior o igual a 1,

V) extrusionar el producto obtenido de esta manera,

VI) secar posiblemente el producto extrusionado obtenido,

VII) calcinar parcialmente el producto extrusionado obtenido de esta manera, a una temperatura inferior a 450°C en una atmósfera oxidante o inerte.

18. Procedimiento para la preparación de compuestos conformados de fórmula (A2), posiblemente conformados con un ligante, que comprende someter a un procedimiento de conformación el gel obtenido en la cuarta etapa del procedimiento según la reivindicación 10.

19. Procedimiento para el hidrotatamiento de una carga de alimentación que contiene uno o más hidrocarburos que comprende introducir dicha carga de alimentación en contacto con un catalizador según la reivindicación 3.

65

## ES 2 820 286 T3

20. Procedimiento según la reivindicación 19, en el que la carga de alimentación se selecciona de destilados de aceite, residuos de aceite, nafta, aceite de ciclo ligero, gasóleo atmosférico, gasóleo pesado y aceite lubricante.
- 5 21. Procedimiento según la reivindicación 19, realizado a una temperatura comprendida entre 100°C y 450°C y una presión comprendida entre 50 y 100 bar.