Industria y C
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 14-042650- -00000-0000
Fecha: 2014-02-28 10:57:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

DELEGATURA DE PROPIEDAD INDUSTRIAL

División de Nuevas Creaciones

SOLICITUD
PATENTE DE INVENCIÓN

21. **EXPEDIENTE No.** _____

54. **TÍTULO** SOPORTE DE CATALIZADOR Y CATALIZADORES PREPARADOS A PARTIR DEL MISMO

51. **CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL** _____

71. **SOLICITANTE** ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC

DOMICILIO COLUMBIA, MARYLAND, ESTADOS UNIDOS DE AMERICA

74. **APODERADO** LUZ CLEMENCIA DE PAEZ
C.C. 35.456.344 de Usaquén

22. **BOGOTÁ, D.C.,** _____

(FORMA P-10)

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 14-042650- -00000-0000
Fecha: 2014-02-28 10:57:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

dicación

DIRECCIÓN DE NUEVAS CREACIONES
SOLICITUD FASE NACIONAL -PCT

1	TIPO DE SOLICITUD	☒ Patente de invención	☐ Patente de Modelo de Utilidad
		☐ Capítulo I	☒ Capitulo II

2 DATOS SOLICITUD INTERNACIONAL PCT (86)

Solicitud Internacional No.	PCT/US2012/049415	Fecha	2012/08/03
Publicación Internacional No.	WO 2013/032628 A1	Fecha	2013/03/07

3 TÍTULO DE LA INVENCIÓN

SOPORTE DE CATALIZADOR Y CATALIZADORES PREPARADOS A PARTIR DEL MISMO

4 CLASIFICACIÓN INTERNACIONAL (CIP)

B01J 023/000

5 SOLICITANTE (S) ☐ Esta persona también es inventor. Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria

APELLIDOS O RAZÓN SOCIAL	NOMBRE	IDENTIFICACIÓN	TIPO
ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC			

6 DATOS DEL SOLICITANTE

DIRECCIÓN	7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América.	No. TELÉFONO	3 47 36 11
CIUDAD	Columbia	CORREO ELECTRÓNICO	clientes@cavelier.com
DEPARTAMENTO/ESTADO	Maryland	NACIONALIDAD O LUGAR DE CONSTITUCIÓN	
PAÍS DE RESIDENCIA	Estados Unidos de América.		

7 INVENTOR (ES) Para datos adicionales utilizar hoja de información complementaria

APELLIDOS	NOMBRES	NACIONALIDAD
1. KLEIN	Darryl, P.	Estadounidense
2. CHEN	Nan	Chino
3. WOODS	Matthew, P.	Estadounidense
4. NESCI	Bruno	Estadounidense

DIRECCIÓN DE CORREO ELECTRÓNICO:

8 DATOS INVENTOR (ES)

PAÍS RESIDENCIA	DEPARTAMENTO/ESTADO	CIUDAD	DIRECCIÓN
1. Estados Unidos de América.	Maryland	Ellicott City	10252 Wetherburn Road, Ellicott City, Maryland 21042, Estados Unidos de América.
2. Estados Unidos de América.	California	Berkeley	641 Neilson Street, Berkeley, California 94707, Estados Unidos de América.
3. Estados Unidos de América.	Maryland	Baltimore	3901 Fleet Street, Baltimore, Maryland 21224, Estados Unidos de América.
4. Estados Unidos de América.	Illinois	Oak Lawn	8737 S.52nd Avenue, Oak Lawn, Illinois 60453, Estados Unidos de América.

OTRO(S) SOLICITANTE(S) Y/O (OTRO(S) INVENTOR(ES)

☐ Los demás solicitantes y/o (demás) inventores se indican en una hoja a continuación.

9	☐ REPRESENTANTE LEGAL ☒ APODERADO		
APELLIDOS	NOMBRES	IDENTIFICACIÓN	
De Páez	Luz Clemencia	C.C . 35.456.344 T.P . 23.555	

DIRECCIÓN	Carrera 4ª No. 72-35	No. TELÉFONO	3 47 36 11
CIUDAD	BOGOTA	CORREO ELECTRÓNICO	cavelier@cavelier.com
PAÍS	COLOMBIA	No. RADICACIÓN DE PROTOCOLO DE PODER GENERAL	

10 DECLARACIONES DE PRIORIDAD ☒ SI ☐ NO

(33) PAÍS DE ORIGEN	CÓDIGO PAÍS	(31) NÚMERO	(32) FECHA (AAAA/MM/DD)
U.S.A	US	61/530,108	2011/09/01

11 DECLARACIÓN SOBRE USO DE RECURSOS GENÉTICOS O BIOLÓGICOS

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de recursos genéticos o biológicos de los que cualquiera de los países miembros de la Comunidad Andina es país de origen.

☐ SI ☐ NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, o certificado o número de registro, expedido por la Autoridad competente.

12 DECLARACIÓN SOBRE USO DE CONOCIMIENTOS TRADICIONALES

Declaro que el objeto de la presente solicitud de patente fue obtenido a partir de conocimientos tradicionales de comunidades indígenas, afroamericanas o locales de países miembros de la Comunidad Andina.

☐ SI ☐ NO

Nota: En caso afirmativo deberá anexar la licencia o autorización de uso de conocimiento tradicional, o certificado, o número de registro expedido por la Autoridad competente.

13 REDUCCIÓN DE TASAS

Declaro que carezco de medios económicos para presentar la solicitud de patente.

☐ SI ☐ NO

Nota: En caso de ser persona natural y carecer de medios económicos, y por lo tanto, aplique la reducción de tasas a que se refiere la resolución vigente en tarifas, debe firmar la presente solicitud bajo la gravedad de juramento.

Micro, pequeñas y medianas empresas ☐

Universidades públicas o privadas ☐

Entidades sin ánimo de lucro ☐

Debe aportar los documentos que se indican en el numeral 17 de anexos

14 AUTORIZACIÓN DE NOTIFICACIÓN EN LÍNEA ☐ SI ☐ NO

Manifiesto que he leído y entendido perfectamente los términos y condiciones de uso de medios electrónicos para las notificaciones en línea a través de Internet de los actos administrativos proferidos por la Superintendencia de Industria y Comercio que deben ser notificados personalmente y, en consecuencia, autorizo el servicio de notificación a través de internet.

15	**COMPROBANTE DE PAGO O PAGO ELECTRÓNICO**	**N°** 14-0021768 **N°** 14-0021775	**Fecha** 2014/02/25 **Fecha** 2014/02/25

16 FIRMA DEL SOLICITANTE, DEL APODERADO O DEL REPRESENTANTE LEGAL

Junto a cada firma, indicar el nombre del firmante y su calidad (si tal calidad no es obvia al leer el petitorio)

Nombre del Firmante **LUZ CLEMENCIA DE PAEZ**	Firma Luz Clemencia Páez TP #23555 CSJ
C.C 35.456.344 de Usaquén	Tarjeta Profesional 23.555

MMS\MMS\NCA\ID-AF261154\WPC20943

17	ANEXOS

Documentación Técnica
Solicitud Internacional en castellano

1. ☒ Descripción N° de folios: 54
2. ☒ Reivindicaciones N° Reivindicaciones: 15
3. ☒ Dibujos y/o figuras N° folios: 1
4. ☒ Resumen.
5. ☐ Certificado de depósito de material biológico si fuera el caso.
6. ☐ Listado de secuencias de nucleótidos y/o aminoácidos en forma digital si fuera el caso.
7. ☒ Arte final 12 x 12.
8. ☐ Anexo formato digital.

Documentación Jurídica

9. ☒ Poder de **ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC**
10. ☒ Documento que legalmente pruebe la cesión de los inventores al solicitante o a su causante.
11. ☐ Copia del contrato de acceso de recursos genéticos o productos derivados, certificado o número de registro, si fuera el caso.
12. ☐ Copia de la licencia o autorización de Conocimientos Tradicionales, certificado o número de registro, si fuera el caso.
13. **Reducción de tasas**

Micro, pequeñas o medianas empresas

☐ Copia simple de la declaración de renta del año inmediatamente anterior, o en su defecto prueba documental idónea.

☐ Documento de constancia de cumplimiento con lo establecido en la ley 905 de 2004.

Universidades públicas o privadas

☐ Copia acto de reconocimiento institucional emitido por el Ministerio de Educación

Entidades sin ánimo de lucro

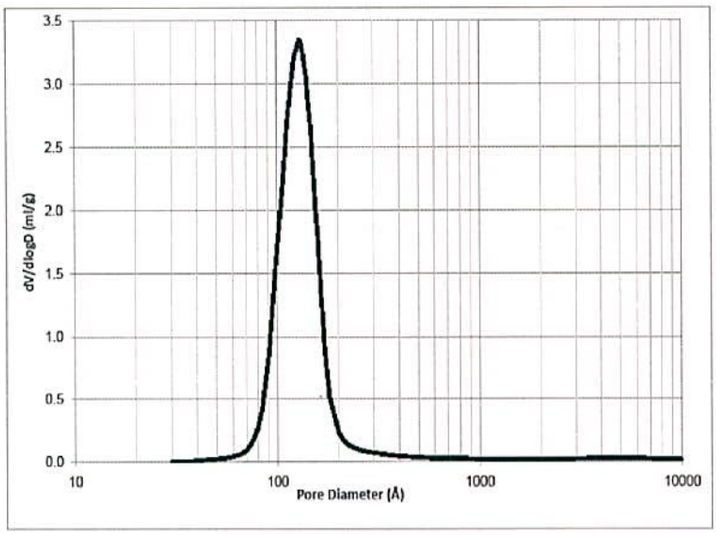
☐ Copia de registro vigente en Cámara de comercio.
☐ Hoja de información complementaria.
☐ Otros, especificar

14. ☒ Comprobante de pago de la tasa de presentación de la solicitud por $515.000.
15. ☐ Comprobante de pago por reivindicación de prioridad.
16. ☐ Comprobante de pago de la tasa por concepto de excedente de palabras en la publicación.
17. ☒ Comprobante de pago por 5 reivindicaciones adicionales a 10 por $155.000.

FIGURA CARACTERISTICA

FIG. 1

Ejemplo de la Distribución del Tamaño de Poro



(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 March 2013 (07.03.2013)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2013/032628 A1

(51) International Patent Classification:
B01J 23/00 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/US2012/049415

(22) International Filing Date:
3 August 2012 (03.08.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
61/530,108 1 September 2011 (01.09.2011) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC** [US/US]; 7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044 (US).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **KLEIN, Darryl, P.** [US/US]; 10252 Wetherburn Road, Ellicott City, MD 21042 (US). **CHEN, Nan** [CN/US]; 641 Neilson Street, Berkeley, CA 94707 (US). **WOODS, Matthew, P.** [US/US]; 3901 Fleet Street, Baltimore, MD 21224 (US). **NESCI, Bruno** [US/US]; 8737 S. 52nd Avenue, Oak Lawn, IL 60453 (US).

(74) Agents: **MAGGIO, Robert, A.** et al.; Advanced Refining Technologies LLC, 7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044 (US).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

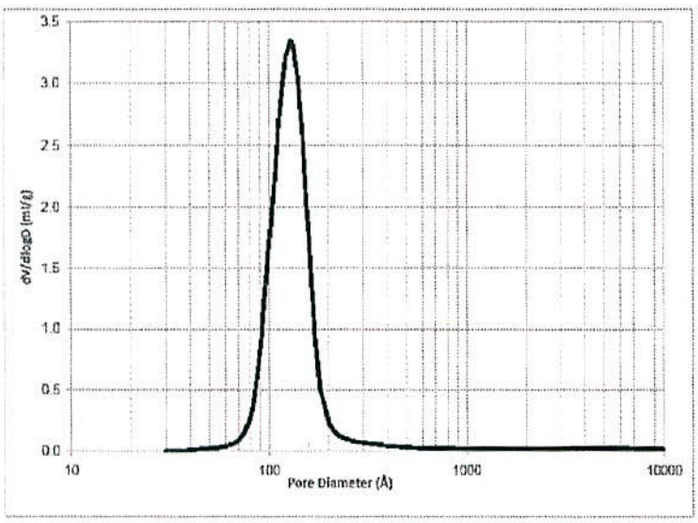
(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[Continued on next page]

(54) Title: CATALYST SUPPORT AND CATALYSTS PREPARED THEREFROM

FIG. 1

Example of Pore Size Distribution



(57) Abstract: A supported catalyst useful in processes for chemically refining hydrocarbon feedstocks, the catalyst comprising a metal from Group 6, a metal from Group 8, and optionally phosphorous, wherein the carrier or support, comprises porous alumina comprising: (a) equal to or greater than about 78 % to about 95 % of TPV in pores having a diameter of less than about 200 Angstroms (A); (b) greater than about 2 % to less than about 19 % of the TPV in pores having a diameter of about 200 to less than about 1000 A; (c) equal to or greater than 3 % to less than 12 % of the TPV in pores having a diameter equal to or greater than about 1000 A.

WO 2013/032628 A1

WO 2013/032628 A1

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

SOPORTE DE CATALIZADOR Y CATALIZADORES PREPARADOS A PARTIR DEL MISMO

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

[0001] Existe una necesidad continua en la industria petrolera de soportes de catalizador mejorados y catalizadores soportados derivados de los mismos, los cuales tengan una actividad mejorada y una vida del catalizador ampliada y que exhiban un balance deseado de propiedades morfológicas.

[0002] Se ha descubierto que los portadores porosos (*foraminous carriers*) en forma particulada son útiles por ejemplo como soportes de catalizador y en la preparación de catalizadores para procesos químicos. Tales aplicaciones incluyen materiales catalíticos, tales como iones metálicos, metales finamente divididos, cationes, y similares, agregados al portador. El nivel y la distribución de estos metales sobre el soporte, así como las propiedades del soporte mismo son parámetros representativos que influyen en la naturaleza compleja de la actividad y la vida catalítica.

[0003] Para catalizadores soportados usados en reacciones químicas, las propiedades morfológicas del soporte, tales como área superficial, volumen del poro, tamaño del poro y distribución del tamaño de poro de los poros, que comprenden el volumen de poro total son muy importantes. Tales propiedades influyen en la naturaleza y la concentración de los sitios catalíticos activos, la difusión de los reactivos al sitio activo del catalizador, la difusión de productos desde los sitios activos y la vida del catalizador. Adicionalmente, el soporte y sus dimensiones influyen igualmente en la resistencia mecánica, la densidad y las características de empaquetado del reactor, todas las cuales son importantes en aplicaciones comerciales.

[0004] Los catalizadores de hidroprocesamiento en la refinería de petróleo representan un gran segmento catalizadores soportados sobre alúmina en el uso comercial, y tales aplicaciones de hidroprocesamiento cubren una amplia gama de tipos de carga y condiciones de operación, pero tienen uno o más objetivos comunes, a saber, eliminación de impurezas de heteroátomos (tales como componentes seleccionados del grupo conformado por compuestos con contenido de azufre, compuestos

con contenido de nitrógeno, compuestos con contenido de metal (mencionados a veces como azufre, nitrógeno y metales), asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimento, y mezclas de los anteriores), que incrementan la relación hidrógeno a carbono (H/C) en los productos (reduciendo en esa forma los aromáticos, la densidad y/o los residuos de carbono), y que fraccionan (*cracking*) los enlaces de carbono para reducir el intervalo de ebullición y peso molecular promedio.

[0005] A medida que los refinadores aumentan la proporción de petróleo crudo más pesado y de calidad más pobre en la materia prima que se va a procesar, crece la necesidad de procesos para tratar las fracciones que contienen niveles cada vez mayores de metales, asfaltenos y azufre. Es ampliamente conocido que varios compuestos organometálicos y asfaltenos están presentes en aceites crudos de petróleo y otras corrientes de hidrocarburos de petróleo pesado, tales como residuos de hidrocarburos de petróleo, corrientes de hidrocarburos derivados de arenas impregnadas de brea y corrientes de hidrocarburos derivadas de carbones. Los metales más comunes hallados en tales corrientes de hidrocarburos son níquel, vanadio y hierro. Tales metales son muy perjudiciales a varias operaciones de refinación de petróleo, tales como hidrocraqueo, hidrodesulfuración y craqueo catalítico. Los metalos y asfaltenos ocasionan taponamiento intersticial del lecho del catalizador y vida útil reducida del catalizador, y metales presentes en tales corrientes, que se depositan en los catalizadores de hidroprocesamiento, tienden a envenenar o desactivar el catalizador. Más aún, los asfaltenos tienden a reducir la susceptibilidad de los hidrocarburos a la desulfuración. Si un catalizador, tal como un catalizador de desulfuración o un catalizador de craqueo fluidizado, se expone a una fracción de hidrocarburo que contiene metales y asfaltenos, el catalizador puede desactivarse rápidamente y, en consecuencia, estar sujeto a reemplazo prematuro.

[0006] Varios procesos de hidroconversión se llevan a cabo efectivamente usando un sistema de lecho ebullente (EB - *ebullated bed*). En un EB, hidrógeno precalentado y materia prima residual (*resid feedstock*) ingresan al fondo de un reactor en donde el flujo ascendente del residuo (*resid*), con o

sin reciclaje interno de líquido, suspenden las partículas del catalizador en la fase líquida. En procesos EB mejorados, parte del catalizador se elimina continua o intermitentemente en una serie de ciclones, y se agrega catalizador fresco para mantener la actividad. Aproximadamente alrededor de 1 % en peso del inventario del catalizador se reemplaza cada día en un sistema de lecho ebullente. Por consiguiente, la actividad de todo el sistema es la actividad promedio ponderada del catalizador que varía de partículas de catalizador fresco a partículas envejecidas o sustancialmente desactivadas. Más particularmente, se conoce el uso de una serie de reactores de lecho ebullente que contienen un catalizador con efectividad y mantenimiento de la actividad mejoradas en la desulfuración y desmetalización de corrientes de hidrocarburos pesados con contenido de metales.

[0007] En general, se ha deseado diseñar un catalizador de hidroprocesamiento de modo que exhiba el área superficial más alta, con el fin de proporcionar la concentración máxima de sitios y actividad catalíticos. No obstante, el área superficial y el diámetro de poro se relacionan inversamente dentro de límites prácticos. En consecuencia, un soporte de catalizador, tal como partículas de alúmina, que contiene poros predominantemente pequeños, exhibirá el área superficial más alta. Por el contrario, se requieren poros suficientemente grandes para la difusión de componentes de la materia prima, particularmente a medida que el catalizador envejece y se ensucia, pero los poros grandes tienen una menor área superficial. Más específicamente, el formulador o diseñador del catalizador, así como el ingeniero de procesos, se enfrentan con consideraciones contrapuestas que, con frecuencia, dictan un balance de propiedades morfológicas para los soportes así como para los catalizadores derivados de los mismos.

[0008] Por ejemplo, se reconoce (véase por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 4,497,909) que aunque poros con un diámetro por debajo de 60 Angstroms (Å), en el intervalo de lo que se denomina allí la región del microporo, tienen el efecto de aumentar el número de sitios activos de ciertos catalizadores de hidrogenación de sílice/alúmina, estos mismos sitios son los primeros taponados por coque, ocasionando así

una reducción en la actividad del catalizador. De manera similar, se acepta igualmente que cuando tales catalizadores tienen más del 10% del volumen de poro total ocupado por poros con un diámetro de poro mayor que 600 Å, en la región denominada aquí generalmente como la región de macroporo, la resistencia al aplastamiento mecánico (*mechanical crush strength*) se reduce, como lo hace la actividad del catalizador. Finalmente, se reconoce que para ciertos catalizadores de sílice/alúmina, esa maximización de poros con un diámetro de poro entre 150 Å y 600 Å, aproximadamente en la región denominada allí como la región de mesoporo, es deseable para una actividad y vida del catalizador aceptables.

[0009] Por consiguiente, aunque incrementar el área superficial del catalizador puede aumentar el número de los sitios activos, tal incremento del área superficial resulta naturalmente en un aumento de la proporción de poros en la región de microporo, y los microporos se taponan más fácilmente por el coque. En conclusión, los incrementos en el área superficial y la maximización del diámetro del mesoporo son propiedades antagónicas. Más aún, no solamente tiene que ser alta el área superficial, sino que debe además permanecer estable cuando se expone a condiciones de conversión de materia prima de petróleo tales como temperatura y humedad elevadas. Ha habido, por consiguiente, una búsqueda continua de partículas del portador estables que exhiban una combinación de distribución de tamaño de poro y área superficial total, que pueda proporcionar una combinación de características de rendimiento apropiadas para uso como soportes de catalizador, particularmente cuando se usan para soportar metales catalíticamente activos para producir catalizadores de hidroprocesamiento.

[0010] Se reconoce además que las propiedades físicas y químicas del portador pueden depender de los procedimientos seguidos en su preparación, y que se han desarrollado muchos procesos de preparación en intentos por optimizar sus propiedades para uso como un material de soporte de catalizador. Ejemplos de materiales portadores porosos apropiados se describen a continuación. Un material portador tal como alúmina se precipita frecuentemente combinando un

compuesto de aluminio ácido, soluble en agua, el cual puede ser una sal de aluminio tal como sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, o cloruro de aluminio, y un aluminato de metal alcalino tal como aluminato de sodio o potasio. (Véase por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 4,154,812, Sanchez, M.G. and Laine, N.R., asignada a W. R. Grace & Co., la cual se incorpora aquí en la medida permitida.) En consecuencia, aunque se conocen portadores de catalizador, incluyendo portadores de alúmina, se necesitan otras mejoras con el fin de proporcionar portadores que tengan aún otras propiedades mejoradas.

[0011] Cuando se utilizan en procesos de hidrocraqueo de residuo en lecho ebullente, modalidades de la presente invención incrementan la conversión de residuo de vacío (VR) a 1000+ °F o "resid" y la hidrodesulfuración (HDS) y el residuo de hidrodemicrocarbonización (HDMCR - *hydrodemicrocarbon residue*) o la actividad de la reducción de microcarbonos, manteniendo al mismo tiempo la funcionalidad de control del sedimento del catalizador. Convertir VR en un producto más liviano ocurre por termocraqueo e hidrocraqueo catalítico a temperatura elevada. En consecuencia, se necesitan catalizadores de hidroprocesamiento apropiados que proporcionen características adecuadas de volumen de poro, área superficial, tamaño de poro y distribución para maximizar las reacciones de hidrocraqueo catalítico, las cuales implican especialmente moléculas grandes presentes en el residuo. Sin embargo, como se discute más arriba, debido a la naturaleza de la materia prima del residuo (*resid feedstock*), los catalizadores pierden gradualmente volumen de poro debido a la deposición de metales tales como Ni y V presentes en la materia prima, así como la deposición de coque que puede formarse a temperatura elevada, causando así el deterioro en la actividad de hidrocraqueo del catalizador con el avance de la reacción, y aumentando asimismo la formación de sedimento.

[0012] Modalidades de la presente invención incluyen métodos para preparar portadores de catalizador así como catalizadores de hidroprocesamiento, HDS, hidrodesnitrificación (HDN), hidrodesmetalización (HDM) y HDMCR, y demás catalizadores preparados usando el portador, y procesos para hidrodesulfurar,

12

hidrodesnitrogenizar o hidrodesmicrocarbonizar una materia prima de hidrocarburos usando el catalizador mencionado anteriormente. Más particularmente, las modalidades se refieren también a un método para preparar un portador de catalizador poroso y un catalizador usando aquel portador que tiene características de poro definidas y preferidas, incluyendo tamaño de poro y distribución de tamaño de poro, y que contiene por lo menos un metal y/o un compuesto de metal de los Grupos 6 (también mencionado como Grupo VIB) y los Grupos 8, 9 y 10 (también mencionado como Grupo VIII) de la Tabla Periódica de los Elementos.

[0013] En el curso de conducir reacciones de hidroprocesamiento, moléculas de materia prima grandes, no convertidas o parcialmente convertidas, pueden agregarse y precipitarse del producto líquido entero y formar un sedimento, el cual es un subproducto del proceso de hidroprocesamiento altamente indeseable que puede ensuciar el equipo corriente abajo, tal como intercambiadores de calor, separadores y fraccionadores. Sería deseable desarrollar catalizadores que exhiban actividad y/o estabilidad catalíticas mejoradas, particularmente en procesos EB, que no impacten negativamente la formación de sedimento, permitiendo así a los refinadores emplear unidades de hidroconversión EB para producir más productos de petróleo y más livianos y con rentabilidad mejorada.

BREVE RESUMEN DE LA INVENCIÓN

[0014] Una modalidad de la presente invención comprende un catalizador soportado que contiene por lo menos un metal del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y que contiene opcionalmente fósforo, en donde los citados metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador poroso o soporte, comprendiendo el citado portador o soporte un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y comprendiendo: (a) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å); (b) mayor

que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 Å a menor que 1000 Å; y (c) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % del citado TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0015] Otras modalidades comprenden procesos para tratar materias primas de hidrocarburos para producir productos tratados, los citados procesos seleccionados del grupo conformado por: (A) hidrodesmetalización, hidrodesnitrificación, hidrodesulfuración, hidrocraqueo, los citados procesos incluyendo contactar la citada materia prima en por lo menos un reactor con hidrógeno bajo condiciones de hidrocraqueo con un catalizador y recuperar el citado producto; (B) hidrotratar la citada carga de hidrocarburos que contiene componentes que hierven por encima de 1000° F, y componentes seleccionados del grupo conformado por compuestos con contenido de azufre, compuestos con contenido de nitrógeno, compuestos con contenido de metal, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimento, y mezclas de los anteriores, comprendiendo contactar la citada carga con hidrógeno y un catalizador en condiciones de hidrotratamiento isotérmicas o sustancialmente isotérmicas y recuperar el citado producto tratado; (C) hidroconvertir la citada carga de hidrocarburos que tiene componentes que exhiben un punto de ebullición mayor que 1000° F para formar un producto que tiene una proporción incrementada de componentes que exhiben un punto de ebullición menor que alrededor de 1000°F, que comprende contactar la citada carga con hidrógeno y un catalizador en condiciones de hidrotratamiento isotérmicas o sustancialmente isotérmicas y recuperar el citado producto; y (D) hidroconvertir la citada carga, comprendiendo contactar la citada carga que contiene un aceite hidrocarburo con hidrógeno y un catalizador bajo condiciones de temperatura elevada por encima de alrededor de 600° F y presión por encima de alrededor de 500 p.s.i.g. y recuperar el citado producto; el citado catalizador conteniendo por lo menos un metal del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los

Elementos, y que contiene opcionalmente fósforo, en donde los citados metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador poroso o soporte: el citado soporte conteniendo alúmina porosa que tiene un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y una distribución de tamaño de poro y contenidos correspondientes a valores medidos por el método de porosimetría de mercurio: (1) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de volumen de poro total (TPV) en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å); (2) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 (Å) a menor que 1000 Å; (3) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % del citado volumen de poro en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0016] En una modalidad adicional el soporte exhibe un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

[0017] FIG. 1 ilustra la distribución de tamaño de poro de un soporte de un catalizador soportado sobre un portador de alúmina producido de acuerdo con Ejemplo 9.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

[0018] Definiciones

[0019] Tal como se emplea aquí, los siguientes términos o expresiones tienen los significados indicados.

[0020] Los términos "catalizadores" y "sistemas de catalizador" se usan indistintamente aquí.

[0021] El término "alrededor de", cuando se usa como un modificador para, o en conjunción con, una característica o condición variable pretende expresar que los números, intervalos, características y condiciones divulgados aquí son flexibles y que la práctica de la presente invención por aquellas personas versadas en el arte usando temperaturas, porcentajes, tiempos, concentraciones, cantidades, contenidos, propiedades tales como tamaño, incluyendo tamaño de poro, volumen de poro, área superficial, etc., que están por fuera del intervalo indicado o diferente de un valor indicado único, obtendrá el resultado o resultados deseados, como se describe en la solicitud, a saber, preparación de partículas de portador de catalizador poroso que tiene características definidas y su

15

uso en preparar catalizadores activos y procesos usando tales catalizadores.

[0022] "Componente", tal como se aplica a, por ejemplo, metales de la solución impregnante del catalizador o el catalizador en sí se refiere a cualquier compuesto o complejo, incluyendo una sal, óxido, sulfuro, o cualquier forma intermedia entre óxido y sulfuro del metal en cuestión.

[0023] "Comprender/comprenden" o "comprendiendo/que comprende": De principio a fin de todo el capítulo descriptivo, incluyendo las reivindicaciones, la palabra "comprender/comprenden" y variaciones de la palabra, tales como "comprendiendo/que comprende" y "comprende," así como "tener/tienen," "que tiene," "incluye," "incluir/incluyen" e "incluyendo/que incluye," y variaciones de las mismas, significa que los pasos, elementos, componentes o materiales mencionados, a los cuales se refiere son esenciales, pero pueden agregarse otros pasos, elementos, componentes o materiales y formar todavía un constructo dentro del ámbito de la reivindicación o la divulgación. Cuando se recita en describir la invención y en una reivindicación, significa que la invención y lo que se reivindica se considera ser lo que sigue y potencialmente más. Estos términos, particularmente cuando se aplican a las reivindicaciones, son inclusivos o abiertos y no excluyen elementos, componentes o pasos de métodos adicionales no recitados.

[0024] "Materias primas" o materias primas de petróleo tratadas típicamente usando procesos que incluyen catalizadores de la presente invención se describen a menudo en términos de "pesadas" o "livianas". Los términos "liviana" y "pesada" con respecto a fracciones de petróleo se usan aquí en su sentido normal dentro de la industria de refinación para referirse respectivamente a intervalos de puntos de ebullición relativamente bajos y altos. Combustóleos pesados (HFOs - *Heavy Fuel Oils*) incluyen los dos productos terminados (combustibles residuales) y las corrientes de refinería primarias de las cuales se combinan. Miembros de la categoría de combustóleos pesados son un diverso grupo de sustancias que abarcan hidrocarburos con una amplia gama de pesos moleculares, números de carbonos (típicamente alrededor de C_7 a alrededor de C_{50}) y

puntos de ebullición (alrededor de 250 °F a alrededor de 1112 °F (alrededor de 121 °C a 600 °C). Aparte de hidrocarburos de petróleo, ellos incluyen uno o más compuestos heterocíclicos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno, y compuestos metálicos y organo-metálicos. Combustibles pesados terminados (combustibles residuales) son productos que comprenden principalmente el residuo del proceso de refinación una vez virtualmente todos los hidrocarburos de calidad más elevada se han destilado, craqueado, o eliminado catalíticamente de la materia prima de petróleo crudo. Sustancialmente todas (por lo menos 90 % en volumen) de las corrientes de carga de hidrocarburos o materias primas caen típicamente dentro del intervalo de puntos de ebullición entre alrededor de 300°F y 1050°F y preferiblemente entre alrededor de 600°F y 1000°F. Una materia prima puede comprender una mezcla de fracciones de petróleo tales como gasóleos destilados a presión atmosférica y a vacío (AGO - *atmospheric gas oils* y VGO - *vacuum gas oils*). Materias primas apropiadas incluyen mineral hidrocarbonoso pesado o aceite sintético o una mezcla de una o más fracciones de los anteriores. En consecuencia, se contemplan aquellas materias primas conocidas como gasóleos de destilados a presión atmosférica (*straight run gas oils*), gasóleos destilados a vacío (*vacuum gas oils*), aceites desmetalizados, residuo de vacío desasfaltado, destilados de coquizadora, destilados de craqueo catalítico (*cat cracker distillates*), aceite de lutita, aceite de arena impregnada de brea, líquidos de carbón y similares. Una materia prima preferida tendrá un intervalo de puntos de ebullición que se inicia a una temperatura por encima de alrededor de 260°C (por encima de alrededor de 500°F). La materia prima de hidrocraqueo puede contener nitrógeno, usualmente presente como compuestos organonitrogenados en cantidades entre 1 ppm y 1,0 % en peso. La materia prima comprenderá normalmente también compuestos con contenido de azufre suficiente para proporcionar un contenido de azufre mayor que 0,15 % en peso. Los intervalos de puntos de ebullición de varias fracciones de producto recuperadas en cualquier refinería particular variarán dependiendo de factores tales como las características de la fuente de petróleo crudo, los mercados locales de la refinería, los precios del producto,

etc. El Instituto Americano del Petróleo (API - *American Petroleum Institute*) ha recomendado a la EPA un listado de nombres genéricos para corrientes de refinería consistentes con las operaciones de la industria y que cubren todos los procesos conocidos usados por los refinadores. El listado, incluyendo los nombres genéricos, números CAS y la definición de cada corriente, se publicó por la EPA como "Addendum I, Generic Terms Covering Petroleum Refinery Process Streams." Las definiciones para estas corrientes pueden encontrarse igualmente en "High Production Volume (HPV) Chemical Challenge Program, Test Plan, Heavy Fuel Oils Category", Submitted to the US EPA, The Petroleum HPV Testing Group (June 17, 2004), Appendix A, pages 38-42. Corrientes de petróleo apropiadas para procesamiento usando los catalizadores de la presente invención se identifican en el documento EPA, cuyo contenido se incorpora aquí por referencia, en la medida permitida.

[0025] "Grupo" o "Grupos": Cualquier referencia a un Grupo o Grupos de la Tabla Periódica de los Elementos es preferiblemente al Grupo o Grupos como se reflejan en la Tabla Periódica de Elementos usando el sistema IUPAC para numerar Grupos de elementos como Grupos 1-18. No obstante, en la medida en que un Grupo se identifica por un numeral romano de acuerdo, por ejemplo, con la Tabla Periódica de los Elementos como se publica en "Hawley's Condensed Chemical Dictionary" (2001) (the "CAS" system), identificará además uno o más Elementos de ese Grupo, con el fin de evitar confusión y proporcionar una referencia cruzada al identificador numérico de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*).

[0026] El "diámetro de poro medio" (MPD - *Median Pore Diameter*) puede calcularse, por ejemplo, basado en datos de volumen, área superficial o basado en la distribución de tamaño de poro. El diámetro de poro medio calculado por volumen significa el diámetro de poro por encima del cual existe la mitad del volumen de poro total; el diámetro de poro medio calculado por área superficial significa aquel diámetro de poro por encima del cual existe la mitad del área superficial de poro total. Y el diámetro de poro medio calculado basado en la distribución de tamaño de poro significa el diámetro de poro

por encima del cual la mitad de los poros tienen un diámetro mayor de acuerdo con la distribución de tamaño de poro, determinada como se describe aquí en otro lugar, por ejemplo, usando la intrusión de mercurio.

[0027] "Microporo", tal como se emplea aquí, significa poros presentes en catalizadores o soportes de catalizador producidos de acuerdo con procesos de la invención que tienen un diámetro de menos que 200 Å.

[0028] "Mesoporo", tal como se emplea aquí, significa poros presentes en catalizadores o soportes de catalizador producidos de acuerdo con procesos de la presente invención que tienen un diámetro de 200 Å a menos que 1000 Å.

[0029] "Macroporo", tal como se emplea aquí, significa poros presentes en catalizadores o soportes de catalizador producidos de acuerdo con procesos de la presente invención que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0030] Cada una de las definiciones anteriores de microporo, mesoporo y macroporo se consideran distintas, de modo que no existe solapamiento, y los poros no se cuentan dos veces cuando se totalizan porcentajes o valores en una distribución de tamaños de poro para cualquier muestra dada.

[0031] "d50" significa el diámetro de poro medio medido por porosimetría de mercurio. En consecuencia, corresponde al diámetro de poro medio calculado basado en la distribución de tamaño de poro y es el diámetro de poro por encima del cual la mitad de los poros tienen un diámetro más grande. Los valores d50 reportados aquí se basan en la desadsorción de nitrógeno usando el bien conocido método de cálculo por E.P. Barrett, L.G. Joyner and P.P. Halenda ("BJH"), "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms," J. Am. Chem. Soc., 1951, 73 (1), pp 373-380.

[0032] "Modo de poro", tal como se emplea, aquí significa el diámetro de poro correspondiente al pico máximo de la curva de distribución del tamaño de poro (PSD - *pore sized distribution*), donde el volumen de intrusión de mercurio diferencial, en cc/g, se grafica como una función del diferencial logarítmico del diámetro de poro (dV/dlogD).

[0033] "Volumen de poro total", tal como como se emplea aquí, significa el volumen acumulado en cc/g de todos los poros discernibles por desadsorción de nitrógeno o penetración de mercurio, también mencionado como métodos de intrusión de mercurio (porosimetría). Para partículas de soporte de catalizador o del portador y, particularmente, para polvo de alúmina, la distribución de tamaño de poro y el volumen de poro pueden calcularse con referencia a la isoterma de desadsorción de nitrógeno (asumiendo poros cilíndricos) por la técnica B.E.T. (o BET), como se describe por S. Brunauer, P. Emmett, and E. Teller in the Journal of American Chemical Society, 60, pp 209-31.9 (1939); véase asimismo ASTM D 3037, que identifica el procedimiento para determinar el área superficial usando el método BET de nitrógeno.

[0034] ASTM D4284-07, "Un Método de Ensayo Estándar para Determinar la Distribución del Volumen de Poro de Catalizadores por Porosimetría de Intrusión de Mercurio" es un ensayo aceptado que se usa para determinar la distribución del volumen de poros en partículas de catalizadores y portadores de catalizador o soporte con respecto al diámetro aparente de las entradas a los poros. Tal como se discute más arriba, generalmente tanto el tamaño como el volumen de los poros en un catalizador afectan su rendimiento. En consecuencia, la distribución del volumen de poro es útil en entender el rendimiento del catalizador y puede ser una de las características especificadas para un catalizador del que puede esperarse que se desempeñe en una manera deseada. Los valores para el volumen de poro, incluyendo el volumen de poro total o el volumen de intrusión total, y varios atributos de la distribución de volumen de poro, tal como el porcentaje de poros en varios intervalos de tamaño, así como el modo de poro, se basan en el método de intrusión de mercurio.

[0035] La distribución de tamaño de poro puede calcularse mediante la fórmula:

$$\text{diámetro de poro (en Angstroms)} = \frac{150.000}{\text{presión absoluta de mercurio (en bar)}}$$

y de acuerdo con el método penetración de mercurio (como se describe por H. L. Ritter and L. C. Drake in Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition 17, 787 (1945)),

usando presiones de mercurio de 1-2000 bar. La penetración de mercurio es la técnica de elección cuando la cantidad de poros <60Å en el diámetro es pequeña, como es el caso, por ejemplo, en aglomerados.

[0036] El volumen de poro N_2 total de una muestra es la suma de los volúmenes de poro de nitrógeno determinados por el método de desadsorción de nitrógeno ya descrito. De manera similar, el volumen de poro de mercurio total de una muestra es la suma de los volúmenes de poro de mercurio determinados por la penetración de mercurio ya descrito usando, por ejemplo, un ángulo de contacto de 130°, una tensión superficial de 485 dinas/cm y una densidad Hg de 13,5335 gm/cc.

[0037] "Área superficial" se refiere aquí al área superficial específica determinada por la adsorción de nitrógeno usando la técnica BET, como se describe más arriba, en polvo o en forma de aglomerado.

[0038] Todas las propiedades morfológicas que implican peso, tales como volumen de poro, PV (cc/g) o área superficial, (SA) (m^2/g) pueden normalizarse a una "base libre de metales de acuerdo con procedimientos bien conocidos en el arte. Sin embargo, las propiedades morfológicas reportadas aquí son sobre una base "tal como se midió" sin corregir en cuanto al contenido de metales.

[0039] "Tabla Periódica": Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos aquí se refieren a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), publicada en línea en http://old.iupac.org/reports/periodic table/; versión de fecha 19 de febrero de 2010.

[0040] "Sustancialmente": A menos que se defina lo contrario con respecto a una propiedad específica, característica o variable, el término "sustancialmente" como se aplica a cualesquiera criterios, tales como una propiedad, característica o variable, significa que satisface los criterios indicados, en tal medida que una persona versada en el arte entendería que el beneficio a alcanzarse, o la condición o valor de la propiedad deseados se cumple. Por ejemplo, véase más adelante para el uso del término

"sustancialmente" en conexión con una descripción de distribución de tamaño de poro unimodal.

[0041] Cuando se usa con referencia a varios procesos para tratar materias primas de hidrocarburos, la expresión "sustancialmente isotérmico(a)" se entiende típicamente para significar que la operación del proceso es tal que la temperatura puede variar típicamente a todo lo largo del lecho de catalizador en menos que alrededor de 50°F, preferiblemente menos que alrededor de 40°F, más preferiblemente menos que alrededor de 30°F, por ejemplo menos que alrededor de 20°F, tal como cerca a 0°F y hasta alrededor de 20°F o 30°F o 40°F o tanto como 50°F. Alternativamente, la operación de tal proceso puede mencionarse como operar isotérmicamente incluso aunque exhiba una variación de temperatura, como se describe más arriba.

[0042] Portadores o soportes útiles en la presente invención se identifican generalmente como portadores "porosos"; para los propósitos de la presente invención se entenderá generalmente que tales portadores comprenden muchos huecos, perforaciones y/o porosidad. Ejemplos de materiales portadores porosos apropiados incluyen sílice, gel de sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, titania-alúmina, circonia, boria, terrana, caolín, silicato de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de aluminio precipitado, alúmina activada, bauxita, kieselguhr, piedra pómez, arcillas naturales, arcillas sintéticas, arcillas catiónicas o arcillas aniónicas, tales como saponita, bentonita, caolín, sepiolita o hidrotalcita, y mezclas de los anteriores. Materiales portadores porosos preferidos son sílice, sílice-alúmina, alúmina, titania, titania-alúmina, circonia, bentonita, boria, y mezclas de los anteriores; sílice, sílice-alúmina y alúmina son especialmente preferidos. La alúmina para uso como un portador puede prepararse, por ejemplo, convirtiendo un precursor de alúmina en forma de seudoboehmita, en una forma preferida para uso como un material portador, gamma-alúmina, usando típicamente calcinación.

[0043] Preparación de Polvo de Alúmina

[0044] Al llevar a cabo modalidades de la presente invención, las composiciones de alúmina se preparan típicamente

en un proceso por lotes, en el cual la alúmina se precipita bajo concentraciones de reactivo y condiciones de reacción controladas, incluyendo temperatura, tiempo, pH, velocidades de carga del reactivo y similares. Tales procesos son generalmente conocidos en el arte (véase, por ejemplo, U.S. 4,154,812, Sanchez et al., U.S. 6,403,526, Lussier et al., y las patentes citadas allí, cuyas divulgaciones se incorporan aquí por referencia); métodos relevantes de preparación de alúmina se divulgan aquí.

[0045] En una modalidad preferida para preparar alúmina, la torta de filtrado, producida en el curso de la síntesis, se seca para producir un polvo de alúmina el cual puede almacenarse convenientemente sin degradación durante largos períodos de tiempo antes del uso en procesamiento posterior. El secamiento de la torta de filtrado puede hacerse por varios métodos, tales como secamiento en bandeja (*tray drying*), secamiento en cinta, secamiento por aspersión, combinaciones de estos y similares. Las condiciones de secamiento se ajustan típicamente para efectuar la eliminación parcial de agua, por ejemplo a un nivel de alrededor de 20 % en peso a alrededor de 35 % en peso de volátiles, preferiblemente alrededor de 22 % en peso a alrededor de 30 % en peso, por ejemplo, alrededor de 23, 24, 25, 26, 27, 28, o 29 % en peso de volátiles.

[0046] El polvo de alúmina secado o la torta de filtrado de alúmina lavada, o ambos, y agua se mezclan o combinan para proporcionar lo que se denomina como una mezcla húmeda o humectada o una masa. Opcionalmente, un medio acuoso básico o ácido, tal como una solución acuosa de un ácido o sal de ácido, puede agregarse igualmente a la mezcla. Cuando se incluye un ácido, preferiblemente una solución acuosa de un ácido mineral monobásico se combina con agua y la alúmina para proporcionar la mezcla. Pueden usarse ácido clorhídrico y otros ácidos monobásicos fuertes, incluyendo ácido nítrico; se prefiere el ácido nítrico. Otros ácidos útiles incluyen ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido propiónico y similares. Alternativamente, puede usarse una base acuosa tal como hidróxido de amonio. Adicionalmente, como se divulga en el arte, finos de productos reciclados, calcinados, en una

cantidad de hasta alrededor de 25 por ciento en peso de alúmina total pueden agregarse ventajosamente durante este paso.

[0047] La mezcla resultante del paso previo se designa como una mezcla húmeda. Esta mezcla se conforma en el portador, tal como en la forma de píldoras u otras configuraciones, como se describe en otra parte aquí. Este paso se conduce convenientemente extruyendo la mezcla húmeda, lo cual se sigue típicamente por secamiento y calcinación de las píldoras.

[0048] La calcinación puede hacerse por lotes o continuamente contactando el producto portador de alúmina conformado con gases calientes, los cuales pueden ser gases calentados indirectamente o los productos de combustión de combustibles ordinarios con aire. Independientemente del método particular empleado, el producto se calcina típicamente a temperaturas de alrededor de 1000°F a alrededor de 2000°F, alternativamente a alrededor de 1200°F a alrededor de 1900°F, tal como alrededor de 1400°F a alrededor de 1800°F, durante períodos de desde alrededor de 30 minutos a alrededor de 3 horas, preferiblemente alrededor de 30 minutos a alrededor de 2 horas.

[0049] Otra propiedad que puede usarse para indicar si se obtiene o no un polvo apropiado se denomina el "índice de dispersibilidad" (DPI - *dispersibility index*). El método de ensayo usado para obtener valores DPI reportados aquí se describe como sigue:

[0050] Una muestra de polvo de alúmina (8 g de base seca) se mezcla con 99 mL de una solución acuosa de 0,078 N de ácido nítrico durante 5 min en una mezcladora. La lechada resultante se analiza con un instrumento Micromeritics Sedigraph® III (Micromeritics Instrument Corporation, Norcross, GA). El porcentaje de masa acumulado de partículas por debajo de 1 micrón se calcula por el instrumento y se reporta como DPI. Un método alternativo del ensayo se describe, por ejemplo en U.S. 6,919,294, comenzando en columna 4, línea 45 y se basa en la cantidad de polvo que permanece suspendida versus la cantidad que se separa de la lechada mediante el uso de una centrífuga.

[0051] Para los propósitos de la presente invención valores DPI útiles son mayores que alrededor de 40%; por ejemplo

alrededor de 40% a igual a menores que alrededor de 100%; tales como alrededor de 40% a alrededor de 90%; por ejemplo, alrededor de 45% a alrededor de 85%.

[0052] Propiedades del Soporte de Alúmina

[0053] Como se describe más arriba, el polvo se mezcla subsiguientemente con agua y opcionalmente con finos reciclados y un ácido, tal como ácido nítrico, y se extruye para producir partículas de soporte tal como en la forma de píldoras, las cuales se secan luego y, preferiblemente, se calcinan. En la descripción que sigue, el producto producido en esta fase del proceso se denomina "partículas de soporte de alúmina", partículas de soporte de catalizador o "partículas del portador del catalizador" o simplemente partículas de "soporte" o "portador".

[0054] Varias propiedades de las partículas de soporte de alúmina producidas de acuerdo con los métodos de síntesis descritos más arriba se determinan típicamente y caracterizan generalmente a las partículas. Varias propiedades y métodos de ensayo se definen más arriba en el texto y se mencionan también en los Ejemplos más adelante. Valores típicos para varias de las propiedades se resumen como sigue.

[0055] El volumen de poro de mercurio total de una muestra es la suma de los volúmenes de poro de mercurio determinados por el método de penetración de mercurio descrito más arriba.

[0056] Partículas de portador o soporte de alúmina de la presente invención tienen un volumen de poro total (denominado a veces un volumen de intrusión total, TIV (*total intrusion volume*), o volumen de poro de mercurio total, que se refiere a mediciones hechas usando el método de intrusión de mercurio) en cc/g, de típicamente alrededor de 0,6 a alrededor de 1,1 cc/g; preferiblemente alrededor de 0,75 a alrededor de 0,95, preferiblemente alrededor de 0,78 a alrededor de 0,93, por ejemplo alrededor de 0,78 a alrededor de 0,85 cc/g.

[0057] Partículas de portador o soporte de alúmina producidas de acuerdo con la presente invención tienen un área superficial de nitrógeno total en m^2/g, de típicamente por lo menos alrededor de 185, preferiblemente por lo menos alrededor de 195 y muy preferiblemente por lo menos alrededor de 205 m^2/g. En cada caso, partículas de portador o soporte

típicas pueden exhibir un área superficial de nitrógeno total de alrededor de 275 m^2/g.

[0058] El contenido de macroporos de las partículas de portador, es decir, tamaños de poro iguales a o mayores que 1000Å, medidos usando el método de penetración de mercurio, será típicamente igual a o mayor que 3 % a menor que o igual a 12 %; preferiblemente igual a o mayor que 3 % a menor que o igual a alrededor de 10 % y muy preferiblemente igual a o mayor que 3 % a menor que o igual a alrededor de 8% del volumen de poro total. Por ejemplo, en cada uno de los intervalos expresados, cantidades "mayores que" 3 % pueden ser 3,1 %, 3,2 %, 3,3 %, etc. Expresados en décimas de un porcentaje e incluyendo 4 %, 5 %, 6 %, 7 % etc.

[0059] El contenido de mesoporos de nitrógeno de las partículas de portador, a saber, poros que tienen diámetros de 200 Å a menos que 1000 Å, medidos usando el método de penetración de mercurio, variará típicamente desde mayor que alrededor de 2 % a menos que alrededor de 19 %; preferiblemente desde alrededor de 2 % a menos que alrededor de 15 %; y más preferiblemente desde alrededor de 3 % a alrededor de 10 % del volumen de poro total.

[0060] El contenido de microporo de las partículas de portador, medido usando el método de penetración de mercurio, a saber partículas de portador que exhiben poros que tienen diámetros de menos que 200 Å, será típicamente mayor que alrededor de 78 %, preferiblemente mayor que alrededor de 80 % y muy preferiblemente mayor que alrededor de 85 % del volumen de poro total, el cual contenido de microporo puede variar típicamente desde mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 %, e incluyendo valores individuales e intervalos alternativos dentro de este intervalo.

[0061] Las partículas de portador o soporte se caracterizan además por que exhiben un modo de poro (medido también usando el método de penetración de mercurio) típicamente igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å, preferiblemente mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å, más preferiblemente alrededor de 110 Å y menor que alrededor de 140 Å.

[0062] Típicamente, las partículas de portador de catalizador o soporte, preparadas de acuerdo con la presente invención, exhiben una distribución de tamaño de poro (PSD) sustancialmente monomodal o unimodal, con el pico principal correspondiente al modo de poro de la distribución. Para los propósitos de la presente invención sustancialmente unimodal significa que las partículas que comprenden un portador o soporte exhiben sustancialmente un pico único en un gráfico de volumen de poros versus diámetro de poro (en Å). Tal distribución permite uno o más picos adicionales en más que alrededor de 200Å siempre y cuando, si tal pico adicional está presente, el volumen total de poros comprendidos en tal pico adicional sea mayor que cero a alrededor de 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0,8, 0,6, 0,4, 0,2, 0,1, 0,08, 0,06, 0,04, 0,02, o 0,01 % del volumen de poro total presente en el portador o soporte. Preferiblemente, únicamente un pico discernible único está presente en la distribución. Alternativamente, un segundo pico puede estar presente en una cantidad de mayor que cero a alrededor de 5% del volumen de poro total presente.

[0063] Las partículas de portador o soporte se caracterizan además por que exhiben un d50 (también medido usando el método de penetración de mercurio) típicamente mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å, preferiblemente mayor que alrededor de 110 Å y menor que alrededor de 140 Å, más preferiblemente alrededor de 115 Å y menor que alrededor de 135 Å.

[0064] Una distribución de tamaño de poro típica de un catalizador soportado sobre un portador, preparado de acuerdo con la presente invención, se ilustra en FIG. 1. Se observará que el modo de poro de esta muestra está entre 100 Å y 200 Å, específicamente en alrededor de 130 Å.

[0065] Partículas de soporte pueden someterse también típicamente a un tratamiento de activación térmica (mencionado igualmente como calcinación) a una temperatura, en °C, en el intervalo de típicamente desde alrededor de 450 a alrededor de 1100, preferiblemente desde alrededor de 550 a alrededor de 1000, y muy preferiblemente desde alrededor de 600 a alrededor de 900°C durante períodos de tiempo en horas de típicamente desde alrededor de 0,2 a alrededor de 3, preferiblemente desde

alrededor de 0,3 a alrededor de 2, y muy preferiblemente desde alrededor de 0,5 a alrededor de 1,5 horas. La atmósfera en la cual se conduce la activación es típicamente aire, pero puede incluir gases inertes tales como nitrógeno.

[0066] Preparación del Catalizador

[0067] Generalmente, catalizadores de hidroprocesamiento, especialmente catalizadores de hidroprocesamiento de lecho ebullente, pueden producirse usando métodos alternativos. En un método, polvo de alúmina se mezcla con agua y luego se extruye para formar un soporte de catalizador peletizado. El soporte se seca y se calcina, y precursores de metal Mo y metal Ni se impregnan sobre el soporte. Los gránulos (*pellets*) húmedos impregnados se secan entonces y se calcinan para proporcionar productos terminados. En otro método de preparación, alúmina y precursores de metal catalítico, agua y aditivos tales como auxiliares de extrusión, químicos de peptización, y similares, se mezclan conjuntamente y se extruyen en gránulos. Los gránulos húmedos con contenido de metal se secan entonces y se calcinan para producir el catalizador final.

[0068] Catalizadores apropiados pueden prepararse impregnando un portador de catalizador, preferiblemente un portador de alúmina que exhibe las propiedades descritas aquí, usando composiciones acuosas estabilizadas y métodos como se describe en U.S. 7,390,766, 7,560,407 y 7,642,212 (D.P. Klein, asignadas a Advanced Refining Technologies), cuya divulgación se incorpora aquí en la medida permitida. Un método y composición apropiados comprenden agregar a una cantidad adecuada de agua: (A) por lo menos un componente de metal del Grupo 8, 9 o 10 sustancialmente insoluble en agua; y (B) por lo menos un componente ácido, con contenido de fósforo, sustancialmente soluble en agua, en una cantidad insuficiente para causar la disolución del por lo menos un componente de metal del Grupo 8, 9 o 10, con el fin de producir una lechada típicamente a temperatura ambiente, y combinar la lechada con: (C) por lo menos un componente de metal del Grupo 6; y (D) mezclar la combinación de (A), (B) y (C) y calentar la mezcla, durante un tiempo y a una temperatura suficiente para (A), (B) y (C) para formar una solución; y (E) agregar una cantidad adicional de agua, si se requiere, para obtener concentraciones

de la solución de por lo menos un metal del Grupo 8, 9 o 10, el por lo menos un metal del Grupo 6 y fósforo útiles para impregnar los portadores; en donde Grupo 6 y Grupo 8, 9 y 10 se refieren a los Grupos de la Tabla Periódica de los Elementos. En varias modalidades preferidas: la relación molar del por lo menos un metal del Grupo 8, 9 o 10 al metal del Grupo 6 es alrededor de 0,05 a alrededor de 0,45, siempre y cuando la cantidad del por lo menos un metal del Grupo 8, 9 o 10 sea suficiente para promover el efecto catalítico del metal del Grupo 6; la concentración del metal del Grupo 6, expresado como el óxido, sea por lo menos alrededor de 3 a alrededor de 50 por ciento en peso basado en el peso de la composición; y la cantidad de componente ácido con contenido de fósforo sea suficiente para proporcionar una relación molar de fósforo a metal del Grupo 6 de alrededor de 0,05 a menor que alrededor de 0,25. En todavía otra modalidad, el proceso incluye el paso de separar la porción volátil de la solución del portador no calcinado impregnado para obtener un catalizador seco, que tiene un contenido de humedad deseado.

[0069] Catalizador "pre-impregnado" se refiere a un catalizador en el cual la solución o soluciones con contenido de metales se agrega(n) antes de que se calcine el portador de catalizador poroso. La solución o soluciones con contenido de metales puede(n) agregarse antes o después del conformado de la partícula del catalizador, pero el aspecto importante es que solución o soluciones con contenido de metales se agregue(n) antes de que el material portador se calcine. No obstante, hay ventajas significativas a obtener con el conformado del portador no calcinado luego de la impregnación (contacto) con una solución acuosa que contenga uno o más metales catalíticos. Estas ventajas se observan en la forma de una distribución más deseable de los metales por todo el portador en el catalizador final. En consecuencia, un catalizador "pre-impregnado" puede elaborarse en la siguiente forma:

[0070] Polvo de alúmina seudoboehmita sin calcinar se mezcla concienzudamente con agua, u opcionalmente con una solución acuosa diluida de ácido nítrico, y la mezcla se combina con una cantidad apropiada de una solución de metales estable. Tal solución contiene típicamente molibdeno, níquel y fósforo, más

29

una cantidad adicional opcional de solución de metales de uno o más metales del Grupo 8, 9 y 10, si se requiere, con el fin de proporcionar la cantidad deseada de metales en el catalizador terminado. Nótese que el uno o más metales del Grupo 8, 9 y 10, empleados para alcanzar la cantidad adicional opcional del uno o más metales del Grupo 8, 9 y 10, se seleccionan típicamente para ser solubles en agua bajo las condiciones de temperatura encontradas.

[0071] La mezcla con contenido de metal, que incluye típicamente alrededor de 50 a alrededor de 65 por ciento en peso de humedad, se conforma en partículas de catalizador que tienen un tamaño deseado, preferiblemente por extrusión. Las partículas de catalizador formadas se secan a una temperatura de alrededor de 110 a alrededor de 150° C, y luego se calcinan a una temperatura de alrededor de 500 a alrededor de 750° C durante alrededor de una a alrededor de dos horas.

[0072] Catalizador "pos-impregnado" se refiere a un catalizador en el cual la solución o soluciones con contenido de metales se agrega(n) una vez el portador del catalizador poroso se ha calcinado. El portador del catalizador poroso puede calcinarse antes o después del conformado de la partícula de catalizador, pero el aspecto importante es que la solución o soluciones con contenido de metales se agregue(n) después de que el material portador se calcine. Por consiguiente, un catalizador "pos-impregnado" puede elaborarse en la siguiente forma:

[0073] Polvo de alúmina seudoboehmita sin calcinar se mezcla concienzudamente con agua, u opcionalmente con una solución acuosa diluida de ácido nítrico, y la mezcla de alúmina, que contiene alrededor de 50 a 65 por ciento en peso de humedad, se forma entonces en partículas de catalizador que tienen un tamaño y una forma deseados, preferiblemente por extrusión. Las partículas formadas se secan a una temperatura de alrededor de 110 a alrededor de 150° C, y luego se calcinan a una temperatura de alrededor de 400 a alrededor de 750° C durante alrededor de una a dos horas. Las partículas secadas y calcinadas se contactan con una cantidad apropiada de una solución de metales estable. Por ejemplo, tal solución contiene

típicamente molibdeno, níquel y fósforo, más una cantidad adicional óptima de una solución de uno o más metales de los Grupos 8, 9 y 10 (también identificado como Grupo VIII de acuerdo con la designación CAS), si se requiere, con el fin de proporcionar la cantidad deseada de metales en el catalizador terminado, llenando al mismo tiempo sustancial y uniformemente los poros. Luego de un tiempo de contacto apropiado, las partículas de catalizador formadas se secan a una temperatura de alrededor de 110 a alrededor de 150° C, y luego se calcinan a una temperatura de alrededor de 400 a alrededor de 750° C durante alrededor de una a alrededor de dos horas.

[0074] Se observará que una distinción significativa entre un catalizador pre-impregnado y un catalizador pos-impregnado es que el catalizador pos-impregnado se somete a dos pasos de calcinación; consistiendo típicamente uno esencialmente del portador poroso y el segundo en el cual el portador se ha "cargado" con los componentes de metal catalíticamente activo incluyendo el componente fósforo. Por el contrario, el catalizador pre-impregnado se somete a un paso de calcinación, como se describe.

[0075] Elementos o metales catalíticamente activos apropiados de los Grupos 8, 9 y 10 presentes en los componentes de la invención puede incluir Fe, Co, Ni, Pd, Pt y similares, y mezclas de los anteriores. De estos, los más preferibles son Co y Ni. Elementos o metales del Grupo VIB apropiados incluyen Cr, Mo, W, y mezclas de los anteriores; muy preferidos son Mo y W. Combinaciones preferidas de componentes de metal comprenden v.g., níquel y molibdeno, cobalto y molibdeno, tungsteno y níquel o cobalto, molibdeno y una combinación de cobalto y níquel, tungsteno y una combinación de níquel y cobalto, una combinación de molibdeno y cromo y níquel, etc; la combinación de molibdeno y níquel es particularmente preferida.

[0076] Un proceso general apropiado para preparar una solución impregnante estable puede describirse en la siguiente forma:

[0077] Soluciones con contenido de níquel y molibdeno básicas pueden prepararse combinando agua, una fuente de molibdeno, una fuente de níquel y amoníaco acuoso en relaciones

apropiadas. Puede usarse una variedad de fuentes de molibdeno y níquel. Para molibdeno, estas incluyen pero no se limitan a: trióxido de molibdeno, dimolibdato de amonio y heptamolibdato de amonio. Para níquel, estas incluyen pero no se limitan a: carbonato de níquel y nitrato de níquel. Los pesos de los componentes pueden variarse para garantizar la estabilidad de la solución, así como la concentración y la relación apropiadas de los metales. Los pesos de los componentes, el orden de adición, la temperatura y los tiempos de reacción requeridos son bien conocidos por las personas versadas en el arte.

[0078] La composición del catalizador comprende típicamente alrededor de 5 a alrededor de 35 % en peso del total de componentes de metales del Grupo 6 y el Grupo 8, 9 o 10 o mezclas de los anteriores, calculados como óxidos basados en el peso total de la composición del catalizador; preferiblemente, alrededor de 8 a alrededor de 30 % en peso, más preferiblemente alrededor de 10 a alrededor de 25 % en peso. La cantidad de metales del Grupo VIB y metales del Grupo VIII puede determinarse usando espectrometría de absorción atómica (AAS - *atomic absorption spectrometry*), análisis de plasma-espectrómetro acoplado inductivamente (ICP - *inductively-coupled plasmaspectrometer*) y/o fluorescencia de rayos X (XRF - *x-ray fluorescence*).

[0079] La composición de catalizador soportado luego de la impregnación, secamiento y calcinaciones, es decir, en donde los componentes de metal y el fósforo están presentes como óxidos y, preferiblemente, antes del paso de sulfidación, si lo hubiere, exhiben las mismas o sustancialmente las mismas propiedades descritas más arriba. En otras palabras, propiedades tales como modo de poro, d50 y porcentaje de volumen de poro en varios intervalos ya descritos, son típicamente sustancialmente los mismos en el catalizador soportado que en el soporte. Propiedades tales como volumen total de poro o volumen de intrusión total y área superficial, las cuales se expresan sobre una base de peso unitario serán típicamente sustancialmente las mismas, siempre y cuando los valores del catalizador se expresen sobre una "base libre de metales", con el fin de explicar el peso de los metales que están presentes. En estos casos, se entiende que

32

"sustancialmente los mismos" significa que los valores están en alrededor de 15% uno del otro; por ejemplo en alrededor de 10%; incluyendo en alrededor de 5% uno del otro.

[0080] El término "aglomerado" se refiere a un producto que combina partículas que se mantienen juntas por una variedad de fuerzas físico-químicas y el término "conformar" y sus variaciones gramaticales se refieren al acto de formar aglomerados. Más específicamente, cada aglomerado se compone de una pluralidad de partículas porosas primarias, constituyentes, contiguas, del portador, unidas y conectadas preferiblemente en sus puntos de contacto. Por consiguiente, las partículas de aglomerados exhiben típicamente un contenido de macroporo más alto que las partículas primarias constituyentes de las cuales se elaboran, debido a los espacios vacíos interpartículas entre las partículas del compuesto constituyente. Estos espacios vacíos más grandes no se incluyen como parte de las propiedades caracterizadoras de las partículas porosas primarias del portador, por ejemplo, características específicas de tamaño o intervalo de poro y distribución de tamaño de poro.

[0081] La aglomeración del portador poroso, v.g., el compuesto alúmina, se lleva a cabo de acuerdo con métodos bien conocidos en el arte, y, en particular, por métodos tales como peletización, extrusión, conformado en microesferas en un tambor de recubrimiento rotatorio, y similares. La técnica de modularización mediante la cual partículas de compuesto que tienen un diámetro de no más que alrededor de 0,1 mm se aglomeran en partículas con un diámetro de por lo menos alrededor de 0,8 mm por medio de un líquido de granulación también puede emplearse. Como se sabe por las personas versadas en el arte, la aglomeración puede llevarse opcionalmente a cabo en la presencia de aglutinantes amorfos o cristalinos adicionales, y agentes formadores de poros pueden agregarse a la mezcla que se va a aglomerar. Aglutinantes convencionales incluyen otras formas de alúmina, sílice, sílice-alúmina, arcillas, circonia, sílice-circonia, magnesia y sílice-boria. Agentes formadores de poros convencionales que pueden usarse en particular, incluyen harina de madera, carbón de madera, celulosa, almidones, naftaleno y, en general, todos los compuestos orgánicos capaces de eliminarse por calcinación. La

adición de agentes formadores de poros, sin embargo, no es necesaria o deseable.

[0082] La composición del catalizador puede tener diferentes formas seleccionadas por su idoneidad para el proceso y/o el equipo en el cual se van a usar. Por ejemplo, si la composición del catalizador se va utilizar en reactores tipo lechada, lechos fluidizados, lechos móviles, o lechos expandidos, generalmente se aplica secamiento por aspersión o microgranulación (*beading*). Para aplicaciones de lecho fijo o lecho ebullente, generalmente la composición del catalizador se extruye, se peletiza y/o se microgranula. En el último caso, en cualquier etapa previa al paso de moldeo, o durante él, pueden agregarse cualesquiera aditivos, los cuales se usan convencionalmente para facilitar el conformado. Estos aditivos pueden comprender estearato de aluminio, surfactantes, grafito, almidón, metilcelulosa, bentonita, polietilen glicoles, óxidos de polietileno o mezclas de los anteriores. Además, como se discute en otro lugar, cuando se usa alúmina como el portador, a veces se agrega ácido nítrico antes del paso de conformado con el propósito, v.g., de aumentar la resistencia mecánica de los aglomerados. En la presente invención el paso de conformado se lleva a cabo en la presencia de agua. Para la extrusión y microgranulación, la cantidad de agua en la mezcla de conformado, expresada como LOI, preferiblemente está en el intervalo de 20-80%. Si se requiere por la operación de conformado, puede agregarse agua adicional o, si la cantidad de agua es demasiado alta, esta puede reducirse por, v.g., separación de sólido-líquido mediante, v.g., filtración, decantación, o evaporación. Está al alcance de la persona versada en el arte controlar la cantidad de agua apropiadamente.

[0083] Configuraciones apropiadas incluyen polvos, esferas, cilindros, anillos y formas poli-lobulares simétricas o asimétricas, por ejemplo tri- y cuadri-lobulares. Partículas resultantes de la extrusión, microgranulación o peletización tienen usualmente un diámetro en el intervalo de alrededor de 0,2 a alrededor de 10 mm, y longitudes en el intervalo de alrededor de 0,5 a alrededor de 20 mm, pero son posibles

desviaciones de estos intervalos generales. Catalizadores en la forma de extrudados son generalmente preferidos.

[0084] La presente invención se dirige asimismo a composiciones de catalizador de acuerdo con la invención en donde los componentes de metal se han convertido parcial o completamente en sus sulfuros. En ese caso, se prefiere que el catalizador esté esencialmente libre de disulfuros de metales del Grupo VIII.

[0085] La calcinación se lleva generalmente a cabo a una temperatura típicamente alrededor de 200 a alrededor de 850 °C; preferiblemente alrededor de 350 a alrededor de 800 °C; más preferiblemente alrededor de 450 a alrededor de 750 °C. El tiempo de calcinación varía generalmente desde alrededor de 0,5 a alrededor de 48 horas. Las temperaturas de calcinación para soportes o portadores (especialmente pos-impregnados) con contenido de metales son típicamente menores que las usadas para un soporte o portador *per se*. La calcinación puede llevarse a cabo en un gas inerte tal como nitrógeno, o en un gas con contenido de oxígeno, tal como aire u oxígeno puro, y opcionalmente en la presencia de vapor. Preferiblemente, la calcinación se lleva a cabo en una atmósfera con contenido de oxígeno.

[0086] Catalizadores preparados por los métodos descritos aquí exhiben típicamente además una pérdida en la ignición (LOI - *loss on ignition*), medida a 1000°F o 1200°F típicamente menor que alrededor de 5 % en peso; preferiblemente menor que alrededor de 3 % en peso; más preferiblemente menor que alrededor de 2 % en peso.

[0087] Adicionalmente, las características físicas del catalizador terminado pueden incluir las siguientes propiedades, las cuales se espera que sean sustancialmente las mismas que la partícula de portador de alúmina a partir de la cual se elabora el catalizador, habiéndose descrito más arriba cada una de estas propiedades, a saber área superficial (SA), volumen de intrusión total (TIV) y modo de poro. Como ya se anotó, SA y TIV deben expresarse sobre una "base libre de metales" para que se aplique una similitud sustancial.

[0088] Por lo demás, catalizadores de acuerdo con la invención son particularmente útiles en procesos de conversión de hidrocarburos que comprenden contactar una materia prima de hidrocarburo con un catalizador particulado bajo condiciones de temperatura elevada y presión elevada con hidrógeno, en donde el catalizador se elabora de acuerdo con la presente invención. Como se describe generalmente, tales catalizadores comprenden por lo menos un metal catalíticamente activo del Grupo 6 de la Tabla Periódica, por lo menos un metal catalíticamente activo del Grupo 8, 9 y 10 de la Tabla Periódica, y opcionalmente fósforo, en donde los metales y opcionalmente el fósforo se sustentan en el portador de alúmina preferido descrito más arriba y el modo de poro y demás propiedades de la partícula se describen igualmente.

[0089] Uso de los Catalizadores en Procesos de Hidroprocesamiento

[0090] Los catalizadores preparados de acuerdo con la presente invención pueden usarse en virtualmente todos los procesos de hidroprocesamiento para tratar una pluralidad de cargas bajo condiciones de reacción ampliamente variables, generalmente, por ejemplo, a temperaturas en el intervalo de alrededor de 200° a alrededor de 500 °C, presiones de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 5 a 300 bar, velocidades espaciales líquido-horario (LHSV - *liquid hourly space velocities*) en el intervalo de alrededor de 0,05 a 10 h^{-1}. El término "hidroprocesamiento" puede abarcar varios procesos en los cuales una carga de hidrocarburo se hace reaccionar con hidrógeno a temperatura elevada y presión elevada (condiciones de reacción de hidroprocesamiento), incluyendo hidrogenación, hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesmetalización, hidrodesaromatización, hidrocraqueo, e hidrocraqueo bajo condiciones de presión moderada, el cual se conoce igualmente como hidrocraqueo moderado.

[0091] Más específicamente, "hidroprocesamiento", tal como el término se emplea aquí, significa procesos de refinería de petróleo para hacer reaccionar materias primas de petróleo (mezclas complejas de hidrocarburo presentes en el petróleo) con hidrógeno bajo presión en la presencia de un catalizador

para disminuir: (a) la concentración de por lo menos uno de azufre, metales contaminantes, nitrógeno, y carbón de Conradson, presentes en la citada materia prima, y (b) por lo menos uno de viscosidad, punto de fluidez y densidad de la materia prima. Hidroprocesamiento incluye procesos de hidrocraqueo, isomerización/desparafinado, hidroterminado e hidrotratamiento que difieren en la cantidad de hidrógeno que se hace reaccionar y la naturaleza de la materia prima de petróleo tratada.

[0092] El hidroterminado se entiende típicamente por incluir el hidroprocesamiento de petróleo hidrocarbonoso que contiene predominantemente (en peso de) compuestos hidrocarbonosos en el intervalo de ebullición de aceite lubricante ("materia prima") en donde la materia prima se contacta con un catalizador soportado sólido en condiciones de presión y temperatura elevadas con el propósito de saturar compuestos aromáticos y olefínicos y eliminar compuestos de nitrógeno, azufre y oxígeno presentes en la materia prima, y mejorar las propiedades de color, olor, térmicas, de oxidación y estabilidad UV de la materia prima.

[0093] El hidrocraqueo se entiende típicamente por incluir el hidroprocesamiento de compuestos predominantemente hidrocarbonosos que contienen por lo menos cinco (5) átomos de carbono por molécula ("materia prima") el cual se conduce: (a) a presión parcial de hidrógeno super-atmosférica; (b) a temperaturas típicamente por debajo de 593,3 °C (1100 °F); (c) con un consumo químico neto total de hidrógeno; y (d) en la presencia de un catalizador soportado sólido que contiene por lo menos un (1) componente de hidrogenación.

[0094] El hidrotratamiento se entiende típicamente por incluir el hidroprocesamiento de compuestos predominantemente hidrocarbonosos que contienen por lo menos cinco átomos de carbono por molécula ("materia prima") para la desulfuración y/o desnitrificación de la citada materia prima, en donde el proceso se conduce: (a) a presión parcial de hidrógeno super-atmosférica; (b) a temperaturas típicamente por debajo de 593,3 °C (1100 °F); (c) con un consumo químico neto total de hidrógeno; y (d) en la presencia de un catalizador soportado

37

sólido que contiene por lo menos un componente de hidrogenación.

[0095] Una modalidad adicional de la presente invención se dirige a un proceso para el hidrotratamiento de una materia prima de hidrocarburo en por lo menos una zona de reacción de lecho ebullente. Más particularmente, la materia prima de hidrocarburo se contacta con hidrógeno en una o una serie de zonas de reacción de lecho ebullente en la presencia de un catalizador de hidroprocesamiento que comprende un catalizador como se describe aquí.

[0096] Como es bien conocido, estas materias primas contienen níquel, vanadio y asfaltenos, v.g., alrededor de 40 ppm hasta más de 1.000 ppm para la cantidad total combinada de níquel y vanadio y hasta alrededor de 25 % en peso de asfaltenos. Además, las economías de estos procesos deseablemente producen productos más livianos, así como un subproducto residual desmetalizado. Este proceso es particularmente útil en tratar materias primas con una cantidad sustancial de metales que contienen 150 ppm o más de níquel y vanadio y que tienen un contenido de azufre en el intervalo de alrededor de 1 % en peso a alrededor de 10 % en peso. Materias primas típicas que pueden tratarse satisfactoriamente por el proceso de la presente invención contienen una cantidad sustancial (v.g., alrededor de 90%) de componentes que hierven apreciablemente por encima de 537,8 °C (1,000 °F.). Ejemplos de materias primas típicas son petróleos crudos, petróleos crudos reducidos (*topped crude oils*), residuos de hidrocarburos de petróleo, residuos de destilación tanto atmosférica como al vacío, aceites de arenas impregnadas de brea y residuos derivados de aceite de arenas impregnadas de brea, y corrientes de hidrocarburos derivadas del carbón. Tales corrientes de hidrocarburos contienen contaminantes organometálicos, los cuales crean efectos nefastos en varios procesos de refinación que emplean catalizadores en la conversión de la corriente de hidrocarburo particular que se está tratando. Los contaminantes metálicos que se encuentran en tales materias primas incluyen, pero no se limitan a, hierro, vanadio y níquel.

[0097] Aunque contaminantes metálicos, tales como vanadio, níquel y hierro, están a menudo presentes en varias corrientes de hidrocarburo, otros metales están igualmente presentes en una corriente de hidrocarburo particular. Tales metales existen como los óxidos o sulfuros del metal particular, o como una sal soluble del metal particular, o como compuestos organometálicos de alto peso molecular, incluyendo naftalenos de metal y porfirinas de metal, y derivados de los anteriores.

[0098] Otro fenómeno característico de hidrotratar hidrocarburos pesados es la precipitación de sustancias carbonosas insolubles o sedimento de la fracción asfalténica de la materia prima que ocasionan problemas de operabilidad. Sedimento se puede depositar sobre y dentro de varias piezas del equipo corriente abajo de la unidad de hidroprocesamiento e interferir con el funcionamiento apropiado de las bombas, intercambiadores de calor, torres de fraccionamiento, etc. La producción de cantidades excesivas de sedimento es indeseable porque la deposición en unidades corriente abajo requiere típicamente el apagado temporal (*shut-down*) de equipo para eliminar el sedimento. La cantidad de tal sedimento o insolubles formados aumenta con la cantidad de material que hierve por encima de 537,8 °C (1.000 °F), el cual se convierte o con un incremento en la temperatura de reacción empleada. Estas sustancias insolubles, también conocidas como sólidos de filtración en caliente Shell, crean dificultades de operabilidad para la unidad de hidroconversión y, en consecuencia, circunscriben las temperaturas y cargas que la unidad puede manejar. En otras palabras, la cantidad de sólidos formados limita la conversión de una materia prima dada. Las dificultades de operabilidad como se describen anteriormente pueden comenzar a manifestarse en niveles de sólidos tan bajos como 0,1 % en peso. Niveles por debajo de 0,5 % en peso son generalmente deseados para evitar el ensuciamiento del equipo de procesos. Una descripción de la prueba de filtración en caliente Shell se encuentra en A. J. J., Journal of the Inst. of Petroleum (1951) 37, pp. 596-604 by Van Kerkvoort, W. J. and Nieuwstad, A. J. J., el cual se incorpora aquí por referencia. Otro método de prueba útil para la determinación del sedimento total se describe en ASTM D 4870-92.

39

[0099] Las operaciones de hidrotratamiento se llevan típicamente a cabo en uno o una serie de reactores de lecho ebullente. Como se explicó previamente, un lecho ebullente es uno en el cual las partículas del catalizador sólido se mantienen en movimiento aleatorio por el flujo ascendente de líquido y gas. Un lecho ebullente tiene típicamente un volumen bruto de por lo menos 10 por ciento mayor y hasta 70% mayor que sus sólidos en un estado calmado (*settled state*). La ebullición requerida de las partículas del catalizador se mantiene introduciendo la carga líquida, inclusive el reciclado si lo hubiere, a la zona de reacción a velocidades lineales que varían desde alrededor de 0,02 a alrededor de 0,4 pies por segundo y preferiblemente, desde alrededor de 0,05 a alrededor de 0,20 pies por segundo.

[0100] Las condiciones de operación para el hidrotratamiento de corrientes de hidrocarburos pesados, tales como residuos de hidrocarburos de petróleo y similares, son bien conocidas en el arte y comprenden una presión en el intervalo de alrededor de 1.000 psia (68 atm) a alrededor de 3.000 psia (204 atm), una temperatura del lecho del catalizador media en el intervalo de alrededor de 700 °F (371 °C) a alrededor de 850 °F (454 °C), una velocidad espacial líquido-horario (LHSV) en el intervalo de alrededor de 0,1 de volumen de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador a alrededor de 5 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador, y una tasa de reciclaje de hidrógeno o tasa de adición de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 2.000 pies cúbicos estándar por barril (SCFB - *standard cubic feet per barrel*) (356 m^3/m^3) a alrededor de 15.000 SCFB (2.671 m^3/m^3). Preferiblemente, las condiciones de operación comprenden una presión total en el intervalo de alrededor de 1.200 psia a alrededor de 2.000 psia (81-136 atm); una temperatura del lecho del catalizador media en el intervalo de alrededor de 730 °F (387 °C) a alrededor de 820 °F (437 °C); y una LHSV en el intervalo de alrededor de 0,1 a alrededor de 4,0; y una tasa de reciclaje de hidrógeno o tasa de adición de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 5.000 SCFB (890 m^3/m^3) a alrededor de 10.000 SCFB (1.781 m^3/m^3). Generalmente, las temperaturas del proceso y las velocidades

40

espaciales se seleccionan de tal manera que por lo menos 30 % en volumen de la fracción de carga que hierve por encima de 1.000 °F se convierta en un producto que hierve por debajo de 1.000 °F, más preferiblemente por lo menos 50 % en volumen se convierte en un producto que hierve por debajo de 1.000 °F, y aún más preferiblemente de manera que por lo menos 70 % en volumen de la fracción en cuestión se convierte en un producto que hierve por debajo de 1.000 °F.

[0101] Para el tratamiento de destilados de hidrocarburos, las condiciones de operación comprenderían típicamente una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 200 psia (13 atm) a alrededor de 3.000 psia (204 atm); una temperatura del lecho del catalizador media en el intervalo de alrededor de 600 °F (315 °C.) a alrededor de 800 °F (426 °C.); una LHSV en el intervalo de alrededor de 0,4 de volumen de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador a alrededor de 6 volúmenes de tasa de reciclaje de hidrocarburo o tasa de adición de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 1.000 SCFB (178 m^3/m^3) a alrededor de 10.000 SCFB (1.381 m^3/m^3). Condiciones de operación preferidas para el hidrotratamiento de destilados de hidrocarburos comprenden una presión parcial de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 200 psia (13 atm) a alrededor de 1.200 psia (81 atm); una temperatura del lecho del catalizador media en el intervalo de alrededor de 600 °F (315 °C) a alrededor de 750 °F (398 °C); una LHSV en el intervalo de alrededor de 0,5 de volumen de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador a alrededor de 4 volúmenes de hidrocarburo por hora por volumen de catalizador; y una tasa de reciclaje de hidrógeno o tasa de adición de hidrógeno en el intervalo de alrededor de 1.000 SCFB (178 m^3/m^3) a alrededor de 6.000 SCFB (1.068 m^3/m^3).

[0102] Las condiciones más deseables para la conversión de una carga específica en un producto predeterminado, sin embargo, pueden obtenerse mejor convirtiendo la carga a varias temperaturas, presiones, velocidades espaciales y tasas de adición de hidrógeno diferentes, correlacionando el efecto de cada una de estas variables y seleccionando el mejor compromiso de conversión y selectividad generales. La composición del

catalizador de la invención es particularmente apropiada para hidrotratar materias primas de hidrocarburos pesados.

[0103] Todas las partes y porcentajes en los ejemplos, así como en el resto del capítulo descriptivo, son en peso a menos que se especifique otra cosa.

[0104] EJEMPLOS

[0105] En cada uno de los siguientes ejemplos, polvos de alúmina precipitada son seudoboehmita.

[0106] Ejemplo 1 - Polvo de alúmina No. 1

[0107] Un tanque de iniciación (*strike tank*) (recipiente) se llenó con agua (7700 gal) y se calentó a 123°F. Luego se agregaron sulfato de aluminio (15,4 gpm de solución de Al_2O_3 al 8,2%) y aluminato de sodio (9,8 gpm en promedio de solución de Al_2O_3 al 25%) al tanque de iniciación. El sulfato de aluminio se introdujo a una tasa fija de 15,4 galones por minuto (gpm), pero el caudal del aluminato de sodio se ajustó para mantener un pH de la solución de 9,1 durante la iniciación. Los caudales de aluminato de sodio y sulfato de aluminio se continuaron durante 60 minutos, manteniendo el pH y la temperatura de la solución de iniciación (*strike solution*) o mezcla, en otras palabras el contenido del tanque de iniciación, a 9,1 y 123°F, respectivamente. Durante este tiempo, se precipitó polvo de alúmina en el tanque de iniciación, resultante en una lechada de alúmina. Después de 60 minutos se suspendió el flujo de cada uno de los reactivos y la lechada se bombeó a un filtro de cinta donde el polvo resultante se lavó y se filtró en una cinta de tela. La torta de filtrado resultante se cargó a un secador por aspersión y se secó a un 27% de volátiles totales. El polvo secado se recogió y se usó para la síntesis del catalizador. Las propiedades del polvo se resumen en la Tabla 1, a continuación.

[0108] Ejemplo 2 - Polvo de alúmina No. 2

[0109] Un tanque de iniciación se llenó con agua (4217 gal) y se calentó a 125°F. Luego se agregaron sulfato de aluminio (9,2 gpm de una solución de Al_2O_3 al 8,2%) diluido con agua (22,1 gpm) y aluminato de sodio (6,8 gpm en promedio de una solución de Al_2O_3 al 25%) diluido con agua (35,3 gpm) al tanque de iniciación. El sulfato de aluminio se introdujo con un caudal fijo (9,2 gpm), pero el caudal de aluminato de sodio se

a2

varió para mantener un pH de la solución de 9,1 durante la iniciación. Los caudales de aluminato de sodio y sulfato de aluminio se continuaron durante 60 minutos manteniendo el pH de la solución de iniciación y la temperatura a 9,1 y 123°F, respectivamente. Durante este tiempo, se precipitó polvo de alúmina en el tanque de iniciación, resultante en una lechada de alúmina. Después de 60 minutos se suspendió el flujo de cada uno de los reactivos y la lechada se bombeó a un filtro de cinta donde el polvo resultante se lavó y se filtró en una cinta de tela. La torta de filtrado resultante se cargó a un secador por aspersión y se secó a un 25% de volátiles totales. El polvo secado se recogió y se usó para la síntesis del catalizador. Las propiedades del polvo se resumen en la Tabla 1, a continuación.

[0110] Ejemplo 3 - Polvo de alúmina no. 3

[0111] El polvo de alúmina de este ejemplo es una seudoboehmita producida comercialmente. Es similar a los polvos divulgados en U.S. 4,154,812. Las propiedades del polvo se resumen en la Tabla 1, a continuación.

[0112] Tabla 1 Propiedades de Polvos de Alúmina

Polvo del Ejemplo no.	1	2	3
Propiedad			
Al_2O_3, % en peso	>98	>99	>98
Na_2O, % en peso	0,06	0,04	0,03
SO_4, % en peso	1,2	0,4	0,7
Total Volátiles, % en peso	26,1	24,0	29,8
DPI (%)	66	48	29
Tamaño de Partícula Medio, µm	29,2	--	--
Área Superficial, m^2/g	369	351	347
Volumen de Poro Total, cc/g	1,27	1,27	1,01

Área superficial y volumen de poro total se determinaron usando nitrógeno y el método BET descrito antes.

[0113] Se prefieren valores más altos de volumen de poro total, como en los polvos 1 y 2 más arriba; en última instancia, las propiedades del soporte y el catalizador soportado son determinantes de productos aceptables. Por lo demás, como se describe anteriormente, se prefieren valores más altos de DPI, típicamente alrededor de 40% y mayores.

[0114] Preparación de Catalizadores Soportados

Generalmente, las soluciones impregnantes de metal del catalizador se preparan en la siguiente forma:

Soluciones con contenido de níquel y molibdeno se crean combinando agua, una fuente de molibdeno, una fuente de níquel y amoníaco acuoso en relaciones apropiadas. Como ya se describió, pueden usarse varias fuentes de molibdeno y níquel incluyendo, pero no limitadas a: trióxido de molibdeno, dimolibdato de amonio, heptamolibdato de amonio, carbonato de níquel y nitrato de níquel. Las soluciones se usan entonces para impregnar un soporte de alúmina calcinada, con el fin de preparar el catalizador terminado. Los pesos de los componentes y el orden de adición se seleccionan para garantizar la estabilidad de la solución y las concentraciones apropiadas de metales en el catalizador terminado para el uso del catalizador previsto. Las temperaturas de tratamiento de la solución y los tiempos se seleccionan para garantizar la estabilidad de la solución. Los pesos de los componentes, el orden de adición, las temperaturas de tratamiento y los tiempos de tratamiento requeridos son típicos y generalmente conocidos por las personas versadas en el arte.

[0115] Ejemplo 4

[0116] Solución de Metal Impregnante del Catalizador:

Agua (1000 g) se agregó a una marmita de vidrio equipada con un manto de calefacción y un agitador vertical. Se inició la agitación y el agua se calentó a 120°F. Una vez que el agua alcanzó 120°F, se agregaron cristales de dimolibdato de amonio (235 g) a la marmita. A continuación, amoníaco acuoso al 28% (212 g) se agregó lentamente a la marmita. Finalmente, se agregó carbonato de níquel (81 g) a la marmita y la solución resultante se calentó a 140°F y se mantuvo a temperatura por una hora. Entonces se dejó enfriar la marmita antes de suspender la agitación.

[0117] PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR

[0118] Ejemplo 5

[0119] Polvo de alúmina no. 2 como se describe más arriba (820 lbs) se puso en una mezcladora Eirich junto con finos de reciclaje con contenido de metales y libres de metales (75 y 20 lbs, respectivamente). Se formó una mezcla húmeda agregando agua (1210 lbs) en la mezcladora. La mezcla húmeda se mezcló

44

durante 18 minutos y en seguida se extruyó a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, de 4 pulgadas usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas de soporte de catalizador formadas se secaron a 250°F antes de calcinarse a 1200°F durante 40 minutos.

[0120] El catalizador terminado se preparó impregnando el soporte calcinado con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos o cantidades de agua, la solución de metales y el soporte calcinado se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 40 minutos para formar el catalizador terminado.

[0121] Ejemplo 6

[0122] Polvo de alúmina no. 2, como se describe más arriba, (1833 gramos) se puso en una mezcladora modelo R02 Eirich de 10 litros. Se formó una mezcla húmeda agregando a la mezcladora una solución de ácido nítrico diluido preparada de ácido nítrico al 75% (18 g) y agua (2236 g). La mezcla húmeda se mezcló en un régimen de baja velocidad durante 1 minuto y en un régimen alta velocidad durante 3 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, de 4 pulgadas usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas de soporte de catalizador formadas se secaron de un día para otro a 250°F antes de calcinarse a 1600°F durante 90 minutos.

El catalizador terminado se elaboró impregnando el soporte calcinado con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 1000°F durante 30 minutos para formar el catalizador terminado.

[0123] Ejemplo 7

45

[0124] Polvo de alúmina no. 2, como se describe más arriba, (820 lbs) se puso en una mezcladora Eirich junto con finos de reciclaje con contenido de metales y libres de metales (75 y 20 lbs, respectivamente). Se formó una mezcla húmeda agregando agua (1210 lbs) a la mezcladora. La mezcla húmeda se mezcló durante 18 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas del catalizador formadas se secaron a 250°F antes de calcinarse a 1800°F durante 1 hora en una estufa de mufla.

El catalizador terminado se preparó impregnando la base calcinada con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 60 minutos.

[0125] Ejemplo 8

[0126] Polvo de alúmina no. 1, como se describe más arriba, (2750 gramos) se puso en una mezcladora R02 Eirich de 10 litros. Se formó una mezcla húmeda agregando a la mezcladora una solución de ácido nítrico diluido preparada de ácido nítrico al 75% (28 g) y agua (3216 g). Esta mezcla húmeda se mezcló en un régimen de baja velocidad durante 1 minuto y en un régimen de alta velocidad durante 3 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, de 4 pulgadas usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas del catalizador formadas se secaron de un día para otro a 250°F antes de calcinarse a 1450°F durante 40 minutos.

El catalizador terminado se elaboró impregnando la base calcinada con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan

fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 40 minutos.

[0127] Ejemplo 9

[0128] Polvo de alúmina no. 1, como se describe más arriba, (2750 gramos) se puso en una mezcladora R02 Eirich de 10 litros. Se formó una mezcla húmeda agregando a la mezcladora una solución de ácido nítrico diluido preparada de ácido nítrico al 75% (28 g) y agua (3216 g). La mezcla húmeda se mezcló en un régimen de baja velocidad durante 1 minuto y en un régimen de alta velocidad durante 3 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, de 4 pulgadas usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas del catalizador formadas se secaron de un día para otro a 250°F antes de calcinarse a 1450°F durante 40 minutos.

El catalizador terminado se elaboró impregnando la base calcinada con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 40 minutos. FIG. 1 ilustra la distribución de tamaño de poro del catalizador.

[0129] Ejemplo 10

[0130] Polvo de alúmina no. 1 (3870 gramos), disponible en el comercio, finos de reciclaje de alúmina gamma libres de metales (410 g), ácido nítrico al 75% (240 g) y agua (5480 g) se mezclaron en una mezcladora de bajo cizallamiento para formar una mezcla húmeda. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas del catalizador formadas se secaron a 290°F antes de calcinarse a 1400°F.

El catalizador terminado se elaboró impregnando la base calcinada con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos

del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 800°F.

[0131] Ejemplo 11 - Comparativo

[0132] Polvo de alúmina no. 3, como se describe más arriba, (1145 gramos) se puso en una mezcladora Eirich. Se formó una mezcla húmeda agregando 7 g de ácido nítrico y 1170 g de agua desionizada al polvo de alúmina. Esta mezcla húmeda se mezcló en un régimen de baja velocidad durante 1 minuto y en régimen de alta velocidad durante 3 minutos. Luego 283 g de un segundo polvo de alúmina seudoboehmita (sustancialmente el mismo que el polvo no. 3) se agregaron a la mezcladora Eirich antes de mezclar en un régimen de alta velocidad durante 3 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas del catalizador formadas se secaron de un día para otro a 250°F antes de calcinarse a 1200°F durante 1 hora.

El catalizador terminado se elaboró impregnando la base calcinada con una solución de metales similar a la de Ejemplo 4 usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 60 minutos.

[0133] Ejemplo 12 (Comparativo)

[0134] Polvo de alúmina seudoboehmita no. 2, como se describe más arriba, (820 lbs) se puso en una mezcladora Eirich junto con finos de reciclaje con contenido de metales y libres de metales (75 y 20 lbs, respectivamente). Se formó una mezcla húmeda agregando agua (1210 lbs) a la mezcladora. Esta mezcla húmeda se mezcló durante 18 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, usando boquillas con huecos nominales de 1mm.

Las partículas de soporte del catalizador formadas se secaron a 250°F antes de calcinarse a 1600°F durante 1 hora en una estufa de mufla.

El catalizador terminado se elaboró impregnando la base calcinada con una solución de metales usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 60 minutos.

[0135] Ejemplo 13 (Comparativo)

[0136] Polvo de alúmina seudoboehmita no. 3, como se describe más arriba, (1428 gramos) se mezcló con methocel (93 g) y se puso en una mezcladora Eirich. Se formó una mezcla húmeda agregando 7 g de ácido nítrico y 1168 g de agua desionizada al polvo de alúmina. Esta mezcla húmeda se mezcló en un régimen de baja velocidad durante 1 minuto y en un régimen de alta velocidad durante 3 minutos. La mezcla húmeda se extruyó entonces a través de una extrusora de un solo tornillo sinfín, Bonnot, usando boquillas con huecos nominales de 1mm. Las partículas del catalizador formadas se secaron de un día para otro a 250°F antes de calcinarse a 1200°F durante 1 hora.

El catalizador terminado se elaboró impregnando la base calcinada con una solución de metales usando la técnica de humedad incipiente. Los pesos del agua, las soluciones de metales y la base calcinada se seleccionaron de tal modo que se obtuvieran las concentraciones de metal deseadas del catalizador terminado y se alcanzara el punto de humedad incipiente. Los pesos requeridos se determinan fácilmente por las personas versadas en el arte. Los extrudados impregnados se calcinaron entonces a 950°F durante 60 minutos.

49

[0137] Tabla 2 - Composición de Metales del Catalizador

Ejemplo	MoO_3 (% en peso)	NiO (% en peso)
Ref.*	14,7	5,0
5	9,1	1,9
6	8,3	1,8
7	8,3	1,7
8	8,3	1,8
9	10,2	1,6
10	11,3	1,8
11 (C)	8,3	1,7
12 (C)	8,3	1,7
13 (C)	8,8	1,5

* Catalizador de referencia: Comercial, catalizador de tecnología de punta preparado de acuerdo con la divulgación de U.S. 7,642,212; (C) se refiere al Ejemplo Comparativo como se describe más arriba.

[0138] Tabla 3 - Propiedades del Catalizador Soportado

Ejemplo	SA (m^2/g)	TIV* (cc/g)	d50 (Å)	Modo de Poro (Å)	%PV <200 Å	%PV ≥1000 Å	%PV 200-<1000 Å
Ref.	297	0,75	59	55	65	21	14
5	225	0,76	117	122	93	3	4
6	198	0,75	126	130	83	3	14
7	180	0,75	143	147	89	3	8
8	216	0,84	122	124	87	5	8
9	207	0,79	123	130	88	4	8
10	218	0,78	112	113	86	5	9
11 (C)	222	0,87	116	113	75	12	13
12 (C)	179	0,80	143	151	76	9	15
13 (C)	261	0,87	100	84	82	3	15

* Volumen de poro total medido por el método de intrusión de mercurio; (C) se refiere a l Ejemplo Comparativo como se describe más arriba.

[0139] Los catalizadores activos preparados como se describe más arriba se evaluaron en cuanto a su rendimiento. El rendimiento del catalizador se evaluó en una planta piloto de lecho fijo usando las siguientes condiciones de operación, las cuales se describen con más detalle en U.S. 7,390,766 (incorporada aquí en la medida permitida):

1. 100 cc de catalizador se cargan al reactor de la planta piloto.

50

2. El catalizador se calienta a 350 °F en nitrógeno y luego hidrógeno para el secamiento del catalizador, seguido por pre-sulfidación del catalizador.
3. La planta piloto se opera a 0,6 LHSV y 780 °F durante 3-4 días para estabilizar el sistema catalizador. Se cambian entonces las condiciones de operación a 0,2 LHSV y 790°F para recolectar datos de rendimiento del catalizador. La planta piloto permanece en estas condiciones durante 14-21 días con el fin de estudiar el comportamiento de desactivación a largo plazo del catalizador.
4. El producto líquido se recoge diariamente y se analiza con respecto a API, azufre, MCR, nitrógeno, metales, 1000F+ y sedimento.

[0140] El rendimiento se evaluó considerando las siguientes propiedades como se indica en las siguientes Tablas 4 y 5: MCR, micro residuo de carbono, el cual se describe en el Método ASTM D4530; sedimento, método de ensayo ASTM D4870 (también mencionado en U.S. 5,928,499, columna 13, líneas 31-42, incorporada aquí por referencia en la medida permitida).

[0141] La conversión porcentual para todos los parámetros se calcula usando la siguiente ecuación:

[(cantidad X en carga - cantidad X en producto)/cantidad X en carga]*100

Por ejemplo, en el caso de conversión 1000°F+ en porcentaje, sería el volumen de material que hierve a 1000°F+ en la carga menos el volumen de material que hierve a 1000°F+ en el producto (durante el mismo período de tiempo); esta cantidad se divide por el volumen del material que hierve a 1000°F+ en la carga, la cantidad multiplicada por 100.

[0142] El mismo procedimiento de cálculo se emplea para azufre y MCR.

[0143] En lo que respecta al sedimento, el sedimento es el material insoluble (capturado por filtración) que se encuentra en la carga o producto. Este tiene que contrastarse con el residuo de carbono que es el material que queda luego de pirolizar la carga o producto. El nivel de sedimento para la materia prima residual es muy bajo. Hay moléculas tanto de sedimento como moléculas de precursor de sedimento en la carga,

pero las moléculas de sedimento son solubles en la carga y por consiguiente no se capturan mediante filtración. Luego de la conversión de los materiales 1000°F+, las moléculas de precursor de sedimento se vuelven moléculas de sedimento y se cree que las propiedades de solubilidad del producto convertido se disminuyen comparadas con la carga. Por consiguiente, operaciones más estrictas llevan a un sedimento observado más alto. Operaciones más estrictas se refieren generalmente a, por ejemplo, niveles de conversión incrementados, que operan a una temperatura más elevada, lo cual puede llevar a una mayor relación de craqueo térmico a catalítico, niveles cada vez mayores de desmetalización (tales como níquel y vanadio), etc. En el presente contexto esto se refiere a una conversión incrementada. Menor sedimento se observa con catalizadores de mejor rendimiento y, sin querer entrar en limitaciones teóricas, se cree que esto se debe o bien a la producción de menores moléculas de sedimento o bien a la conversión de la carga, de tal manera que los productos tienen mejores propiedades de solubilidad, o ambas.

[0144] Materia prima Usada para Pruebas

Tipo de Materia prima	Residuo al Vacío Ural
Propiedad	Valor
Gravedad API	7,4
1000 °F+, % en peso	88,7
Azufre, % en peso	3,04
Nitrógeno Total, wppm	5889
MCR, % en peso	17,5
Pentano Insolubles, % en peso	12,38
Heptano Insolubles, % en peso	5,12
Metales, wppm	
Ni	65,9
V	206
Na	<1
D1160, wt% (°F)*	
IBP	799
5%	947
10%	991
20%	1046
30%	1089
40%	1130
50%	1176

[0145] * ASTM D1160-06 Método de Ensayo Estándar para Destilación de Productos de Petróleo a Presión Reducida; IBP =

52

Punto de Ebullición Inicial (*Initial Boiling Point*). Como se describe por el ASTM, este método de ensayo se usa para la determinación de las características de destilación de productos de petróleo y fracciones que se pueden descomponer si se destilan a presión atmosférica. Este intervalo de ebullición se alcanza en condiciones diseñadas para obtener aproximadamente un fraccionamiento de platos teóricos.

[0146] El rendimiento de los catalizadores a conversión equivalente se reporta en la siguiente Tabla 4. En cada caso puede observarse que los catalizadores de los ejemplos de la invención se desempeñaron mejor que el catalizador comparativo, en otras palabras, mejoraron la conversión 1000°F+ con una formación de sedimento equivalente, mejoraron la conversión de azufre y mejoraron la conversión de micro-residuo de carbono, particularmente con una duración de destilación extendida (*extended run length*).

[0147] Tabla 4 - Rendimiento del Catalizador

Ejemplo	Polvo de Alúmina	Conversión de Residuo	HDS	HDMCR	Sedimento
Ref.	-	72,3	80,8	53,8	2696
5	2	75,5	88,2	64,0	2421
6	2	75,5	86,3	61,5	2178
7	2	76,2	87,2	64,4	2726
8	1	76,5	87,5	61,7	3327
9	1	76,1	87,4	62,3	2924
10	1	76,0	88,5	63,1	3216
11 (C)	3	71,9	79,0	53,4	1902
12 (C)	2	72,6	83,1	57,9	2913
13 (C)	3	73,2	85,9	61,1	3442

(C) se refiere al Ejemplo Comparativo como se describe más arriba

[0148] Modalidades Alternativas

[0149] Los siguientes párrafos enumerados ilustran modalidades varias y alternativas de la presente invención:

[0150] 1. Un catalizador soportado que comprende por lo menos un metal del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende opcionalmente fósforo, en donde los citados metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador

53

poroso o soporte, teniendo el citado portador o soporte un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y comprendiendo:

(a) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å);

(b) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 (Å) a menor que 1000 Å;

(c) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % de TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å; y

(d) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å.

[0151] 2. Una composición de acuerdo con el párrafo 1 caracterizada además por que el citado soporte exhibe un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

[0152] 3. Una composición de acuerdo con el párrafo 1 caracterizada además por que mayor que alrededor de 5 % a menor que alrededor de 19 % de TPV es en poros que tienen un diámetro de 200 Å a menor que 1000 Å.

[0153] 4. Una composición de acuerdo con el párrafo 1 caracterizada además por que igual a o mayor que alrededor de 3 % a menor que alrededor de 10 % del citado TPV es en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0154] 5. Una composición de acuerdo con el párrafo 4 caracterizada además por que igual a o mayor que alrededor de 5% a menor que alrededor de 10% del citado TPV es en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0155] 6. Una composición de acuerdo con el párrafo 1 en donde el citado portador poroso exhibe una distribución de tamaño de poro sustancialmente unimodal, medida usando porosimetría de mercurio.

[0156] 7. Una composición de acuerdo con el párrafo 6 en donde la citada distribución de tamaño de poro incluye un pico adicional en mayor que alrededor de 200Å siempre y cuando el volumen total de poros comprendidos en tal pico adicional sea mayor que alrededor de cero a alrededor de 10% del volumen de poro total presente en la citada alúmina porosa.

54

[0157] 8. Una composición de acuerdo con el párrafo 1 caracterizada además por que el citado metal del Grupo 6 es molibdeno y el citado metal de los Grupos 8, 9 y 10 se selecciona del grupo conformado por cobalto, níquel y mezclas de los anteriores.

[0158] 9. Una composición de acuerdo con el párrafo 8 que comprende además fósforo.

[0159] 10. Un catalizador útil en por lo menos un proceso seleccionado del grupo conformado por:

(I) hidroprocesar una carga de petróleo;

(II) hidrodesulfuración de hidrocarburos;

(III) hidrodesnitrificación de hidrocarburos;

(IV) hidrodesmetalización de hidrocarburos; y

(V) hidrotratar una carga de hidrocarburos que contiene componentes que hierven por encima de 1000 °F, y por lo menos un componente o componentes seleccionados del grupo conformado por compuestos con contenido de azufre, compuestos con contenido de nitrógeno, compuestos con contenido de metal, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimento, y mezclas de los anteriores;

comprendiendo el citado catalizador por lo menos un metal del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo opcionalmente fósforo, en donde los citados metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador poroso o soporte, en donde: el citado soporte exhibe un volumen total de poro (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y una distribución de tamaño de poro y un contenido correspondiente a valores medidos por el método de porosimetría de mercurio:

(1) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å);

(2) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 Angstroms (Å) a menor que 1000 Å; y

55

(3) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % de TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å; y

(4) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å.

[0160] 11. El catalizador del párrafo 10 en donde el citado catalizador se ha pre-impregnado, conformado, secado y calcinado.

[0161] 12. El catalizador del párrafo 10, que exhibe además un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

[0162] 13. Un proceso para tratar una materia prima de hidrocarburo para producir productos tratados, el citado proceso seleccionado del grupo conformado por:

(I) hidrodesmetalización, hidrodesnitrificación, hidrodesulfuración e hidrocraqueo, el citado proceso comprendiendo contactar la citada materia prima en por lo menos un reactor con hidrógeno bajo condiciones de hidrocraqueo con un catalizador y recuperar el citado producto;

(II) hidrotratar la citada carga de hidrocarburo que contiene componentes que hierven por encima de 1000° F, y por lo menos un componente seleccionado del grupo conformado por compuestos con contenido de azufre, compuestos con contenido de nitrógeno, compuestos con contenido de metal, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimento, y mezclas de los anteriores, comprendiendo contactar la citada carga con hidrógeno y un catalizador en condiciones de hidrotratamiento isotérmicas o sustancialmente isotérmicas y recuperar el citado producto tratado;

(III) hidroconvertir la citada carga de hidrocarburo que tiene componentes que exhiben un punto de ebullición mayor que 1000° F para formar un producto que tiene una proporción creciente de componentes que exhiben un punto de ebullición menor que alrededor de 1000°F comprendiendo contactar la citada carga con hidrógeno

y un catalizador en condiciones de hidrotratamiento isotérmicas o sustancialmente isotérmicas y recuperar el citado producto; y

(D) hidroconvertir la citada carga, comprendiendo contactar la citada carga que contiene un aceite hidrocarburo con hidrógeno y un catalizador bajo condiciones de temperatura elevada por encima de alrededor de 600° F y una presión por encima de 500 p.s.i.g. y recuperar el citado producto;

comprendiendo el citado catalizador por lo menos un metal del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y comprendiendo opcionalmente fósforo, en donde los citados metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador poroso o soporte, en donde: el citado soporte exhibe un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y una distribución de tamaño de poro y un contenido correspondiente a valores medidos por el método de porosimetría de mercurio:

(1) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å);

(2) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 Angstroms (Å) a menor que 1000 Å;

(3) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % de TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å; y

(4) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å.

[0163] 14. Un proceso de acuerdo con el párrafo 13 en donde el citado contactar se lleva a cabo en por lo menos un reactor de lecho ebullente o en por lo menos un reactor de lecho fijo.

[0164] 15. Un método para preparar un catalizador útil en por lo menos un proceso seleccionado del grupo conformado por:

(I) hidroprocesar una carga de petróleo;

(II) hidrodesulfuración de hidrocarburos;

(III)hidrodesnitrificación de hidrocarburos;
(IV) hidrodesmetalización de hidrocarburos; y
(V) hidrotratar una carga de hidrocarburos que contiene componentes que hierven por encima de 1000 °F, y por lo menos un componente seleccionado del grupo conformado por compuestos con contenido de azufre, compuestos con contenido de nitrógeno, compuestos con contenido de metal, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimento, y mezclas de los anteriores;
comprendiendo el citado método impregnar un portador de alúmina porosa con una solución acuosa que contiene por lo menos un agente catalítico o precursor de un agente catalítico seleccionado del grupo conformado por compuestos del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, y compuestos de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende opcionalmente fósforo, los citados compuestos siendo térmicamente descomponibles en óxidos de metal y posteriormente secar y calcinar el portador impregnado resultante, el citado portador habiéndose preparado:

(A) mezclando polvo de alúmina seudoboehmita con agua y opcionalmente ácido nítrico para formar una mezcla húmeda;
(B) conformando la mezcla húmeda con el fin de formar partículas del portador apropiadas para uso en un reactor de hidroprocesamiento; y
(C) secando y calcinando las partículas del portador para formar píldoras calcinadas;

conteniendo el citado portador alúmina porosa que tiene un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y la siguiente distribución de tamaño de poro y un contenido de poro correspondiente a valores medidos por el método de porosimetría de mercurio:

(i) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å);

SB

(ii) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 Å a menor que 1000 Å;

(iii) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % del citado volumen de poro en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å; y

(iv) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å.

[0165] 16. El catalizador del párrafo 10, que exhibe además una estructura macroporosa.

[0166] 17. El catalizador del párrafo 13, que exhibe además un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

[0167] 18. El método del párrafo 15, caracterizado además el citado portador de alúmina por que igual a o mayor que alrededor de 3 % a menor que alrededor de 10 % del citado TPV es en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0168] 19. Un portador de catalizador poroso o soporte que tiene un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y que comprende:

(a) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å);

(b) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 (Å) a menor que 1000 Å;

(c) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % de TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å; y

(d) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å.

[0169] 20. Un soporte de acuerdo con el párrafo 19 que comprende además un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

[0170] 21. Un soporte de acuerdo con el párrafo 19 en donde el citado portador poroso comprende alúmina.

[0171] 22. Un soporte de acuerdo con el párrafo 19 caracterizado además por que mayor que alrededor de 5 % a menor

que alrededor de 19 % de TPV es en poros que tienen un diámetro de 200 Å a menor que 1000 Å.

[0172] 23. Un soporte de acuerdo con el párrafo 19 caracterizado además por que igual a o mayor que alrededor de 3 % a menor que alrededor de 10 % del citado TPV es en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0173] 24. Un soporte de acuerdo con el párrafo 23 caracterizado además por que igual a o mayor que alrededor de 5% a menor que alrededor de 10% del citado TPV es en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å.

[0174] 25. Un soporte de acuerdo con el párrafo 19 en donde el citado portador poroso exhibe una distribución de tamaño de poro sustancialmente unimodal, medida usando porosimetría de mercurio.

[0175] 26. Un soporte de acuerdo con el párrafo 25 en donde la citada distribución de tamaño de poro incluye un pico adicional en mayor que alrededor de 200Å siempre y cuando el volumen total de poros comprendido en tal pico adicional sea mayor que alrededor de cero a alrededor de 10% del volumen de poro total presente en la citada alúmina porosa.

[0176] Todos los documentos descritos aquí se incorporan por referencia, incluyendo cualesquiera solicitudes de patente y/o procedimientos de prueba. Los principios, modalidades preferidas y modos de operación de la presente invención se han descrito en el anterior capítulo descriptivo.

[0177] Además, cualquier intervalo de números recitado en el capítulo descriptivo o las reivindicaciones, tal como el que representa un conjunto particular de propiedades, unidades de medida, condiciones, estados físicos o porcentajes, pretende incorporarse literalmente en forma expresa aquí por referencia o en alguna otra manera, cayendo cualquier número dentro de ese intervalo, incluyendo cualquier subconjunto de números dentro de cualquier intervalo así recitado. Por ejemplo, siempre que se divulgue un intervalo numérico con un límite inferior, R_L, y un límite superior R_U, cualquier número R que caiga dentro del intervalo se divulga específicamente. En particular, los siguientes números R dentro del intervalo se divulgan específicamente:

$$R = R_L + k(R_U - R_L),$$

60

en donde k es una variable que varía desde 1% a 100% con un incremento de 1%, v.g., k es 1%, 2%, 3%, 4%, 5%. … 50%, 51%, 52%. … 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, o 100%. Más aún, cualquier intervalo numérico representado por dos valores cualesquiera de R, como se calcula más arriba, se divulga también específicamente.

[0178] Aunque la invención aquí divulgada se ha descrito con referencia a modalidades particulares, se entiende que estas modalidades son meramente ilustrativas de los principios y aplicaciones de la presente invención. Hay que entender por consiguiente que pueden introducirse numerosas modificaciones a las modalidades ilustrativas y que pueden concebirse otros arreglos, sin apartarse del espíritu y el ámbito de la presente invención, como se define por las reivindicaciones adjuntas.

Traducción realizada por Hernando Torres
COLO 20943 841 001 8 - Id. 260800

61

REIVINDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Un método para preparar un catalizador útil en por lo menos un proceso seleccionado del grupo conformado por:

(I) hidroprocesar una carga de petróleo;

(II) hidrodesulfuración de hidrocarburos pesados;

(III) hidrodesnitrificación de hidrocarburos pesados;

(IV) hidrodesmetalización de hidrocarburos pesados; y

(V) hidrotratar una carga de hidrocarburos que contiene componentes que hierven por encima de 1000 °F, y por lo menos un componente seleccionado del grupo conformado por compuestos con contenido de azufre, compuestos con contenido de nitrógeno, compuestos con contenido de metal, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimento, y mezclas de los anteriores; comprendiendo el citado método impregnar un portador de alúmina porosa con una solución acuosa que contiene por lo menos un agente catalítico o precursor de un agente catalítico seleccionado del grupo conformado por compuestos del Grupo 6, mencionado alternativamente como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, y compuestos de los Grupos 8, 9 o 10, mencionado alternativamente como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y que comprende opcionalmente fósforo, los citados compuestos siendo térmicamente descomponibles en óxidos de metal, y posteriormente secar y calcinar el portador impregnado resultante, el citado portador habiéndose preparado:

(A) mezclando polvo de alúmina seudoboehmita con agua y opcionalmente ácido nítrico para formar una mezcla húmeda;

(B) conformando la mezcla húmeda con el fin de formar partículas del portador apropiadas para uso en un reactor de hidroprocesamiento; y

(C) secar y calcinar las partículas del portador para formar píldoras calcinadas;

conteniendo el citado portador alúmina porosa que tiene un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y la siguiente distribución de tamaño de poro y contenido de poro correspondiente a valores medidos por el método de porosimetría de mercurio:

62

(i) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que 200 Angstroms (Å);

(ii) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % de TPV en poros que tienen un diámetro de 200 Å a menor que 1000 Å;

(iii) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % del citado volumen de poro en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que 1000 Å;

(iv) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å and menor que alrededor de 160 Å; y

que exhibe además un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

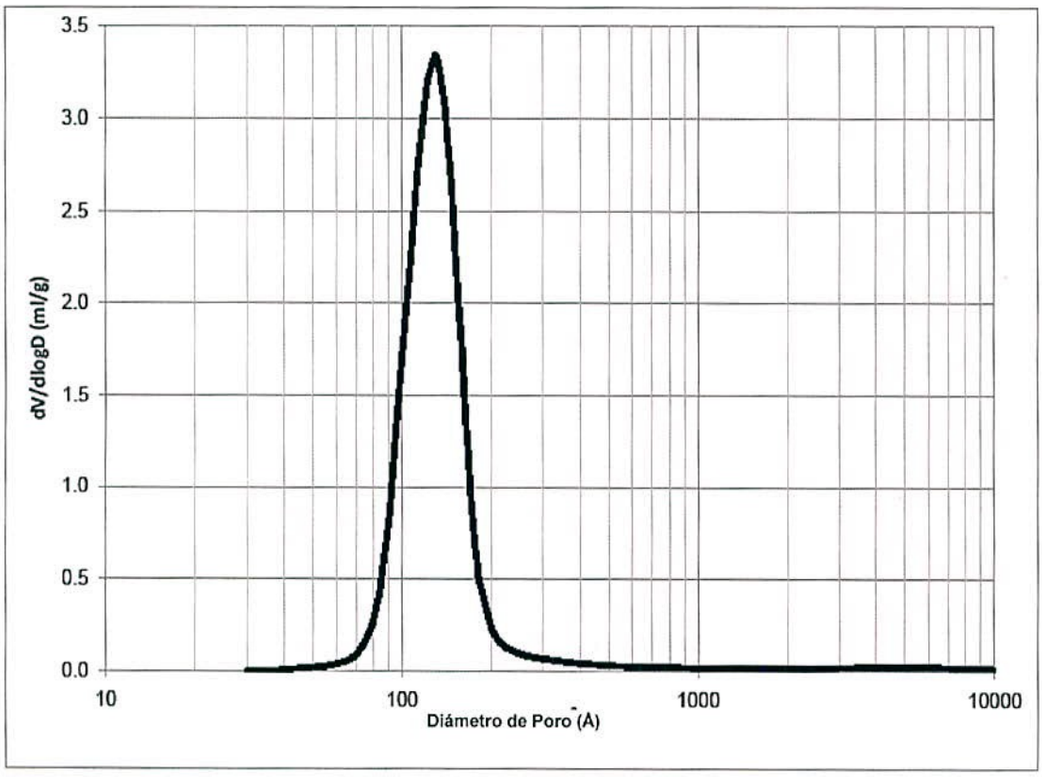
EXTRACTO DE LA DIVULGACIÓN

Se prepara un catalizador soportado, útil en procesos para refinar químicamente materias primas de hidrocarburos, catalizador que contiene un metal del Grupo 6 de la Tabla Periódica, un metal de los Grupos 8, 9 o 10 y opcionalmente fósforo, en donde los metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador poroso o soporte, el portador o soporte contiene preferiblemente alúmina porosa que tiene un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y comprende: (a) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que alrededor de 200 Angstroms (Å); (b) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % del TPV en poros que tienen un diámetro de alrededor de 200 (Å) a menor que alrededor de 1000 Å; (c) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % del TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que alrededor de 1000 Å; y (d) un modo de poro igual a o mayor que alrededor de 90 Å y menor que alrededor de 160 Å. Preferiblemente el soporte exhibe un d50 mayor que alrededor de 100 Å y menor que alrededor de 150 Å.

64

FIG. 1

Ejemplo de la Distribución del Tamaño de Poro



REIVINDICACIONES MODIFICADAS PARA REALIZAR EL EXAMEN DE PATENTABILIDAD

66

REINVIDICACIONES

Lo que se reivindica es:

1. Catalizador soportado que comprende al menos un metal del Grupo 6, que de forma alternativa se conoce como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, al menos un metal de los Grupos 8, 9 ó 10, que de forma alternativa se conoce como Grupo VIII, de la Tabla Periódica de los Elementos, y que de forma opcional comprende fósforo, en el que dichos metales, y el fósforo, de estar presente, se llevan sobre un portador o soporte foraminoso, dicho portador o soporte tienen aproximadamente un volumen de poro total (TPV) de 0.6 cc/g a aproximadamente 1.1 cc/g y comprenden:

   (a) aproximadamente igual o más del 78% al 95% de TPV en poros de menos de 200 Angstroms (Å) de diámetro;
   (b) aproximadamente más del 2% y menos del 19% de TPV en poros de 200 (Å) y menos de 1.000 Å de diámetro;
   (c) igual o más del 3% y menos del 12% de TPV en poros de igual o más de 1000 Å de diámetro; y
   (d) un modo del poro igual o mayor a los 90 Å y menor a los 160 Å.

2. Composición según la reivindicación 1 caracterizada además porque dicho soporte presenta un d50 mayor a los 100 Å y menor a los 150 Å.

3. Composición según la reivindicación 1 caracterizada además porque más del 5% y menos del 19% de TPV es en poros de 200 Å a menos de 1000 Å de diámetro.

4. Composición según la reivindicación 1 caracterizada además porque igual o más del 3% y menos del 10% de dicho TPV es en poros iguales o mayores a los 1000 Å de diámetro.

5. Composición según la reivindicación 4 caracterizada además porque igual o más del 5% y menos del 10% de dicho TPV es en poros iguales o mayores a los 1000 Å de diámetro.

6. Composición según la reivindicación 1 en el que dicho portador foraminoso exhibe una distribución sustancialmente

67

unimodal de la medida del tamaño del poro usando porosimetría de mercurio.

7. Composición según la reivindicación 6 en el que dicha distribución del tamaño del poro incluye un pico adicional mayor a los 200 Å, siempre y cuando el volumen total de los poros comprendidos en tal pico adicional sea mayor al cero y 10% del volumen total de poros presentes en dicha alúmina porosa.

8. Composición según la reivindicación 1 caracterizada además porque dicho metal del Grupo 6 es molibdeno y dicho metal de los Grupos 8, 9 y 10 se selecciona a partir del grupo que consiste en cobalto, níquel y mezclas de los mismos.

9. Composición según la reivindicación 8 que comprende además fósforo.

10. Catalizador útil en al menos un proceso seleccionado del grupo que consiste en:

(I) hidroprocesamiento de alimentación de petróleo;

(II) hidrodesulfuración de hidrocarburos;

(III) hidrodesnitrificación de hidrocarburos;

(IV) hidrodemetalación de hidrocarburos, y

(V) hidrotratamiento de una alimentación de carga de hidrocarburo que contiene componentes que hierven por encima de los 1000°F, y al menos un componente o componentes seleccionados del grupo que consisten en compuestos que contienen azufre, compuestos que nitrógeno, compuestos que contienen metales, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimentos, y mezclas de los mismos;

dicho catalizador comprende al menos un metal del Grupo 6, que de forma alternativa se conoce como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 o 10, que de forma alternativa se conoce como Grupo VIII, de la tabla periódica de los Elementos, y que de forma opcional comprende fósforo, en el que dichos metales, y fósforo, de estar presente, se llevan sobre un portador o soporte foraminoso, en el que dicho soporte presenta un volumen de poro total (TPV) de aproximadamente 0.6 cc/g a aproximadamente 1.1

68

cc/g y una distribución del tamaño del poro y contenidos correspondientes a los valores medidos por el método de porosimetría de mercurio:

(1) aproximadamente igual o mayor del 78% al 95% de TPV en poros de menos de 200 Angstroms (Å) de diámetro;
(2) aproximadamente más del 2% y menos del 19% de TPV en poros de 200 Angstroms (Å) a menos de 1.000 Å de diámetro; y
(3) igual o mayor del 3% y menos del 12% de TPV en poros iguales o mayores a los 1000 Å de diámetro; y
(4) modo del poro igual o mayor a los 90 Å y menor a los 160 Å.

11. Catalizador de la reivindicación 10 en el que dicho catalizador se ha pre impregnado, moldeado, secado y calcinado.
12. Catalizador de la reivindicación 10, que presenta además un d50 mayor a los 100 Å y menor a los 150 Å.
13. Proceso para el tratamiento de una carga de alimentación de hidrocarburo para producir productos tratados, dicho proceso se selecciona del grupo que consiste de:

(I) hidrodemetalación, hidrodesnitrificación, de hidrodesulfuración, y de hidrocraqueo, dicho proceso comprende poner en contacto dicha carga de alimentación en al menos un reactor con hidrógeno bajo condiciones de hidrocraqueo con un catalizador ,y la recuperación de dicho producto;
(II) hidrotratamiento de dicha alimentación de hidrocarburos con componentes que hierven por encima de los 1000°F, y al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en compuestos que contienen azufre, compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen metales, asfaltenos, residuo de carbono, precursores de sedimentos, y mezclas de los mismos, que comprende poner en contacto dicha alimentación con hidrógeno y un catalizador en condiciones isotérmicas o sustancialmente isotérmicas

de hidrotratamiento, y recuperación de dicho producto tratado;

(III) hidroconversión de dicha alimentación de hidrocarburos con componentes que tengan un punto de ebullición superior a los 1000°C que comprende poner en contacto dicha alimentación con hidrógeno y un catalizador en condiciones isotérmicas o sustancialmente isotérmicas de hidrotratamiento, y recuperación de dicho producto; y

(IV) hidroconversión de dicha alimentación, que comprende poner en contacto dicha alimentación, que se compone de un aceite de hidrocarburo con hidrógeno y un catalizador, bajo condiciones elevadas de temperatura por encima de los 600°F y la presión por encima de los 500 psig, y la recuperación de dicho producto;

dicho catalizador comprende al menos un metal del Grupo 6, que de forma alternativa se conoce como Grupo VIB, de la Tabla Periódica de los Elementos, por lo menos un metal de los Grupos 8, 9 ó 10, que de forma alternativa se conoce como Grupo VIII, de la tabla periódica de los Elementos, y que de forma opcional comprende fósforo, en el que dichos metales, y fósforo, de estar presente, se llevan sobre un portador o soporte foraminoso, en el que: dicho soporte presenta un volumen de poro total (TPV) de aproximadamente 0.6 cc/g a aproximadamente 1.1 cc/g y una distribución del tamaño del poro y contenidos correspondientes a los valores medidos por el método de porosimetría de mercurio:

(1) igual o mayor del 78% al 95% de TPV en poros de menos de 200 Angstroms (Å) de diámetro;

(2) más del 2% y menos del 19% de TPV en poros de 200 Angstroms (Å) a menos de 1.000 Å de diámetro;

(3) igual o más del 3% y menos del 12% de TPV en poros iguales o mayores a los 1000 Å de diámetro; y

(4) modo del poro igual o mayor a los 90 Å y menor a los 160 Å.

14. portador o soporte del catalizador foraminoso con un volumen de poro total (TPV) de aproximadamente 0,6 cc/g a aproximadamente 1,1 cc/g que comprende:

(a) aproximadamente igual o más del 78% al 95% de TPV en poros de menos de 200 Angstroms (Å) de diámetro;

(b) aproximadamente más del 2% y menos del 19% de TPV en poros de 200 (A) a menos de 1.000 Å de diámetro;

(c) igual a o más del 3% y menos del 12% de TPV en poros iguales o mayores a los 1000 Å de diámetro;

(d) modo del poro igual o mayor a los 90 Å y menor a los 160 Å.

15. Soporte según la reivindicación 14 en el que dicho portador foraminoso exhibe una distribución sustancialmente unimodal de la medida del tamaño del poro usando porosimetría de mercurio y dicha distribución del tamaño del poro incluye un pico adicional de más de 200 Å siempre y cuando el volumen total de los poros comprendidos en tal pico adicional sea mayor al cero y 10% del volumen total de poros presentes en dicha alúmina porosa.

Traducción realizada por Giovanni Rengifo
COLO 20943 841 001 8 - Id.260941

CAVELIER
ABOGADOS
EDIFICIO SISKI
CARRERA 4a N° 72-35
BOGOTA, 8 – COLOMBIA

PODER

POWER- OF- ATTORNEY

Yo (nosotros), abajo firmado (s)/I (we), the undersigned

ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC

domiciliado (s) en/of 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos de América

por el presente otorgamos poder a LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23.555, JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL, tpa. 40.119, OSCAR CORREA BARBOSA, tpa. 71.027, y EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY, tpa. 65.794, domiciliados en la Carrera 4ª. No. 72-35, Bogotá, Colombia, el primero como principal y los demás como suplentes, en su orden, para presentar la solicitud de patente correspondiente a **"SOPORTE DE CATALIZADOR Y CATALISIS PREPARADA DEL MISMO", PCT/US2012/049415** y autorizamos a los dichos apoderados para que nos representen ante cualesquiera entidades o personas, ejerzan o no jurisdicción, especialmente ante las del orden administrativo, contencioso-administrativo y judicial, en todo lo concerniente a la mencionada patente de invención.

Los apoderados quedan facultados para sustituir este mandato, transigir, conciliar, admitir los hechos del proceso, desistir, cancelar, recibir, renunciar y ratificar los actos de agentes oficiosos.

Hereby appoint LUZ CLEMENCIA DE PAEZ, tpa. 23.555, JORGE CHAVARRO ARISTIZABAL, tpa. 40.119, OSCAR CORREA BARBOSA, tpa. 71.027, y EDNA DARMELY SARMIENTO CHARRY, tpa. 65.794, domiciled at Carrera 4ª N° 72-35, Bogotá, Colombia, the first as principal and the others as alternates, in the order of their appointment, to file the patent application **PCT/US2012/049415** corresponding to **"CATALYST SUPPORT AND CATALYSTS PREPARED THEREFROM"** and we authorize the said attorneys to represent us before any authorities or persons, with or without jurisdiction, specially those administrative, administrative contentious and judicial, in all matters relating to the mentioned invention patent.

The attorneys are hereby empowered to substitute this Power of Attorney, compromise, conciliate, admit the facts of the case, desist, cancel, receive, resign and ratify acts done by representatives without a power of attorney.

Dado y firmado hoy/Given and signed this February 3, 2014

en/in 7500 Grace Drive, Columbia Maryland 21044, U.S.A.

por/by Robert A. Maggio

/title Assistant Secretary

Firma Signature

© CAVELIER ABOGADOS

Attorney Docket No. W9903-01

PROVISIONAL APPLICATION ASSIGNMENT TO ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC

Inventor or Inventors:		
Darryl P. Klein	Bruno Nesci	
Nan Chen		
Matthew P. Woods		

In consideration of good and valuable consideration, the receipt of which is hereby acknowledged, the undersigned person(s) named above, herein referred to as UNDERSIGNED, hereby agree(s) as follows:

(1) UNDERSIGNED hereby assign(s) to Advanced Refining Technologies LLC, a corporation organized and existing under the laws of the State of Delaware, its successors and assigns, herein referred to collectively as ASSIGNEE, the entire right, title and interest, for the United States and all foreign countries in and to UNDERSIGNED's:

(a) inventions described in the patent application entitled, **CATALYST SUPPORT AND CATALYSTS PREPARED THEREFROM**; said application being further identified as U.S. Provisional Application No. 61/530108, filed in the United States Patent and Trademark Office on **September 1, 2011** and having Docket No. W9903-01;

(b) inventions claimed in any non-provisional:
  (i) application, such as design, or regular utility patent application, continuing application (e.g., in whole or in-part), divisional application, reissue or re-examined patent application, or any patent application for substitution, importation, improvement, or addition, utility model, or inventors certificates; and/or
  (ii) patent issuing from any of the above applications of 1(b)(i), and/or any other type of patent issued in countries anywhere in the world;

wherein said application and/or patent of 1(b)(i) or (ii)

  (A) directly claims priority to the Provisional Application of (a); or
  (B) indirectly claims priority to the Provisional Application of 1(a) (e.g., any application or patent claiming priority to one or more applications or patents, that directly or indirectly claim priority to the Provisional Application of 1(a));

(c) inventions constituting improvements or modifications to any inventions described in the Provisional Application of (a) and/or the non-provisional patent application(s) or patents of 1(b); the inventions of 1(a) (b) and (c) being collectively and individually referred to hereinafter as INVENTION(S);

(d) applications (and patents based thereon) filed under the Patent Cooperation Treaty (PCT), and/or treaties, conventions or compacts of other regions (including e.g., European Patent, Eurasian Patent, ARIPO Patent and OAPI Patent) covering said INVENTION(S); and

(e) rights of priority created by said application(s) or patents under provisions of international conventions or treaties.

(2) UNDERSIGNED agree(s) upon the request of ASSIGNEE to execute any and all applications for, and documents relating to, obtaining patents and the prosecution thereof for said INVENTION(S) and any continuations, re-examinations or re-issues of such applications or substitutes therefore or registrations thereof, and any specific separate assignments of any of the above required for recording in the United States Patent and Trademark Office, and any foreign patent office that ASSIGNEE may deem necessary or expedient.

(3) UNDERSIGNED agree(s) that in the event of any application based on said assigned INVENTION(S) or patent issued thereon, or any reissue or application for the reissue thereof, becoming involved in priority of invention proceedings, UNDERSIGNED will cooperate with ASSIGNEE to the best of the ability of UNDERSIGNED in the matter of preparing and executing all documents and giving and producing evidence in support thereof.

(4) UNDERSIGNED agree(s) to perform, upon ASSIGNEE's request, any and all affirmative acts to obtain United States and foreign patents covering said INVENTION(S) and to vest all rights therein hereby conveyed to ASSIGNEE, as fully and as entirely as the same would have been held and enjoyed by UNDERSIGNED if these assignments had not been made.

(5) UNDERSIGNED hereby authorize(s) ASSIGNEE's attorney to insert at paragraph 1, in this instrument, the filing date and Provisional Application number thereof when known.

ASSIGNMENT

Attorney Docket No. W9903-01

IN WITNESS WHEREOF, this assignment has been executed by UNDERSIGNED on the date opposite UNDERSIGNED's NAME.

Date 1/24/2012 Inventor _____ (LS) Witness _____
Darryl P. Klein

Date 01/13/2012 Inventor _____ (LS) Witness _____
Nan Chen

Date 01/24/12 Inventor _____ (LS) Witness _____
Matthew P. Woods

Date 01/18/2012 Inventor _____ (LS) Witness _____
Bruno Nesci

Date _____ Inventor _____ (LS) Witness _____

Date _____ Inventor _____ (LS) Witness _____

Date _____ Inventor _____ (LS) Witness _____

Date _____ Inventor _____ (LS) Witness _____

Date _____ Inventor _____ (LS) Witness _____

TRADUCCIÓN SIMPLE AL ESPAÑOL REALIZADA POR SHARON BENREY PACHECO DE UN DOCUMENTO ESCRITO ORIGINALMENTE EN INGLÉS

Expediente de abogado No. W9903-01

CESIÓN DE SOLICITUD PROVISIONAL
PARA
ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC

Inventor o inventores:		
Darryl P. Klein	Bruno Nesci	
Nan Chen		
Matthew P. Woods		

En consideración de la contraprestación válida y onerosa, cuyo recibo y suficiencia se reconoce por la presente, la(s) persona(s) abajo firmantes nombradas arriba, que en la presente se denominan como FIRMANTES, por la presente acuerda(n) lo siguiente:

(1) Por la presente los FIRMANTES ceden a Advanced Refining Technologies LLC, una sociedad constituida y existente bajo las leyes del Estado de Delaware, sus sucesores y cesionarios, denominados aquí colectivamente como CESIONARIO, la totalidad de los derechos, títulos e intereses, para los Estados Unidos y todos los países extranjeros en relación a las siguientes propiedades de los FIRMANTES:

(a) invenciones descritas en la solicitud de patente titulada **SOPORTE DE CATALIZADOR Y CATALIZADORES PREPARADOS A PARTIR DEL MISMO**; dicha solicitud siendo identificada además como la Solicitud Provisional de los EE.UU. No. 61/530108, presentada en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos el **1 de septiembre de 2011** y con No. de expediente W9903-01;

(b) invenciones reivindicadas en cualquier no provisional:
(i) solicitud, tal como diseño, o solicitud ordinaria de patente de utilidad, solicitud de continuación (por ejemplo, total o parcial), solicitud divisional, solicitud de patente reexpedida o reexaminada, o cualquier solicitud de patente para sustitución, importación, mejora, o adición, modelo de utilidad o certificados de inventores; y/o
(ii) la expedición de la patente a partir de cualquiera de las solicitudes mencionadas de 1 (b)(i), y/o cualquier otro tipo de patente expedida en países de cualquier lugar en el mundo;

en donde dicha solicitud y/o patente de 1 (b)(i) o (ii)

(A) reivindique prioridad directamente a la Solicitud Provisional de (a); o

(B) reivindique prioridad indirectamente a la Solicitud Provisional de 1(a) (por ejemplo, cualquier solicitud o patente que reivindique prioridad de una o más solicitudes o patentes, que reivindiquen directa o indirectamente prioridad a la Solicitud de Patente de 1(a));

(C) invenciones que constituyan mejoras o modificaciones a cualquier invención descrita en la Solicitud Provisional de (a) y/o la(s) solicitud(es) de patente no provisional(es) o patente de 1(b); las invenciones de 1(a) (b) y (c) siendo colectiva e individualmente denominado en lo sucesivo como INVENCIÓN(ES);

(D) solicitudes (y patentes con base en las mismas) presentadas bajo el Tratado de Cooperación en materia de Patentes (PCT), y/o tratados, convenciones o acuerdos de otras regiones (incluyendo por ejemplo, Patente Europea, Patente Euroasiática, Patente ARIPO y Patente OAPI) que abarquen dicha INVENCIÓN(ES); y

(E) derechos de prioridad creados por dicha solicitud(es) o patentes bajo las disposiciones de convenios o tratados internacionales.

(2) Los FIRMANTES acuerdan, a solicitud del CESIONARIO, ejecutar cualquier y todas las solicitudes para, y documentos en relación a, la obtención de patentes y el proceso de las mismas para dicha INVENCIÓN(ES) y cualquier continuación, reexaminación o reexpedición de dichas solicitudes o sustitutos de las mismas o registros de estas, y cualquier cesión específica separada de cualquiera de las requeridas anteriormente para registrarla en la Oficina de Marcas y Patentes de los Estados Unidos, y en cualquier otra oficina de patentes extranjera que el CESIONARIO estime necesario o conveniente.

(3) Los FIRMANTES acuerdan que en caso de que cualquier solicitud con base en dicha INVENCIÓN(ES) cedida o patentes expedidas de la misma, o cualquier reexpedición o solicitud para la reexpedición de las mismas, que se involucre en acciones de prioridad de invención, los FIRMANTES cooperarán con el CESIONARIO con la mayor habilidad de los FIRMANTES en el asunto de preparar y ejecutar todos los documentos y proporcionar y producir evidencia en apoyo de la misma.

(4) Los FIRMANTES acuerdan realizar, a solicitud del CESIONARIO, todos y cualquier acto afirmativo para obtener patentes de Estados Unidos y extranjeras sobre dicha INVENCIÓN(ES) y conferir todos los derechos de la misma, por la presente transferidos al CESIONARIO, tan plena y completamente como las mismas hubieran sido obtenidas y disfrutadas por los FIRMANTES si la presente cesión no se hubiera realizado.

(5) Por la presente los FIRMANTES autorizan al abogado del CESIONARIO a insertar en el párrafo 1, del presente instrumento, la fecha de presentación y el número de Solicitud Provisional del mismo en cuanto lo conozca.

CESIÓN

No. de expediente de abogado W9903-01

EN FE DE LO CUAL, la presente cesión se ha ejecutado por los FIRMANTES en la fecha frente al NOMBRE DE LOS FIRMANTES.

Fecha 24/1/2012	Inventor *Firma ilegible* (LS) Darryl P. Klein	Testigo *Firma ilegible*
Fecha 13/01/2012	Inventor *Firma ilegible* (LS) Nan Chen	Testigo *Firma ilegible*
Fecha 24/01/12	Inventor *Firma ilegible* (LS) Matthew P. Woods	Testigo *Firma ilegible*
Fecha 18/01/2012	Inventor *Firma ilegible* (LS) Bruno Nesci	Testigo *Firma ilegible*

SBP\SBP\ID-260728\WPC20943

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0021768

Bogotá D.C., Febrero 25 de 2014 - 16:49:03

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	651483932	25/02/2014	19.213.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
1	50005-01-01 SOLICITUDES	1 TRAMITES DE SOL. DE PATENTE DE INVENCION	515.000.00	515.000.00
				$515.000.00

SON: **QUINIENTOSQUINCE MIL PESOS MONEDA CORRIENTE***

Responsable: _____
-****-
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 14-042650- -00000-0000

Fecha: 2014-02-28 10:57:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

Folio: 20943 - 841 - 001 - 8

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
NIT : 800.176.089-2
- / -

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

RECIBO DE CAJA

No. 14 - 0021775

Bogotá D.C., Febrero 25 de 2014 - 16:49:03

RECIBIDO DE : CAVELIER ABOGADOS NI 860.041.367

*** Soporte del Pago ***

TIPO PAGO	BANCO	CUENTA	No. PAGO	FECHA PAGO	VR.PAGO
CONSIGNACION	BANCO DE BOGOTA	062754387	651483932	25/02/2014	19.213.000.00

*** Conceptos Pagados ***

CANT.	RENTISTICO	CONCEPTO	Vr.UNDITARIO	Vr.CONCEPTO
5	50005-01-01 SOLICITUDES	1607 REIVINDICACION PATENTE UNITARIA ADICIONAL A LAS 10 INIC	31.000.00	155.000.00
				$155.000.00

SON: **CIENTO CINCUENTA Y CINCO MIL PESOS MONEDA CORRIENTE*

Responsable: _____
-**-
Recibo de Caja Aplicado al Expediente No. _____

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
No. 14-042650- -00000-0000
Fecha: 2014-02-28 10:57:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve: 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

CODO: 20943-841-001-8

Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO
DIVISION DE NUEVAS CREACIONES
EXTRACTO PARA PUBLICACIÓN
SOLICITUD DE PATENTE DE INVENCIÓN PCT

(21) N° de solicitud:

22) Fecha de solicitud:

(30) Prioridad (31) *Prioridad* 61/530,108 (32) *Fecha* 2011/09/01 (33) *País* US

(51) Int Cl: B01J 023/000

(71)Solicitante(s) ADVANCED REFINING TECHNOLOGIES LLC

(72) Inventor(es) DARRYL, P. KLEIN
Y OTROS

(74) Apoderado: LUZ CLEMENCIA DE PAEZ

(85) Fecha limite inicio fase nacional: 2014/04/01
(86) Datos relativos a la presentación de la solicitud PCT
Fecha de presentación de la solicitud: 2012/08/03
No. de solicitud PCT/US2012/049415

(87) Publicación internacional
Fecha: 2013/03/07
N° publicación: *WO 2013/032628 A1*

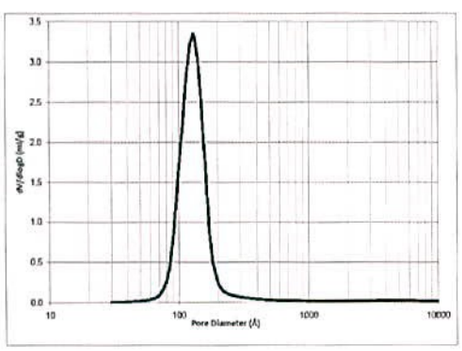
(54) Titulo: **SOPORTE DE CATALIZADOR Y CATALIZADORES PREPARADOS A PARTIR DEL MISMO**

Resumen:

un catalizador soportado, útil en procesos para refinar químicamente materias primas de hidrocarburos, catalizador que contiene un metal del Grupo 6 de la Tabla Periódica, un metal de los Grupos 8, 9 o 10 y opcionalmente fósforo, en donde los metales, y el fósforo cuando está presente, se sustentan en un portador poroso o soporte, el portador o soporte contiene preferiblemente alúmina porosa que tiene un volumen de poro total (TPV) de alrededor de 0,6 cc/g a alrededor de 1,1 cc/g y comprende: (a) igual a o mayor que alrededor de 78 % a alrededor de 95 % de TPV en poros que tienen un diámetro de menos que alrededor de 200 Angstroms (Å); (b) mayor que alrededor de 2 % a menor que alrededor de 19 % del TPV en poros que tienen un diámetro de alrededor de 200 (Å) a menor que alrededor de 1000 Å; (c) igual a o mayor que 3 % a menor que 12 % del TPV en poros que tienen un diámetro igual a o mayor que alrededor de 1000 Å.

FIG. 1

Ejemplo de la Distribución del Tamaño de Poro



Industria y Comercio
SUPERINTENDENCIA

SUPERINTENDENCIA DE INDUSTRIA Y COMERCIO

No. 14-042650- -00000-0000
Fecha: 2014-02-28 10:57:49 Dep. 2020 DIR.NUEVASCR
Tra. 11 PATENTEIYII Eve. 379 FASENACIONALII
Act. 411 PRESENTACION Folios: 80

PATENTE DE INVENCIÓN ☐ MODELO DE UTI

- ☐ Indicación que se solicita una patente.
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Descripción de la invención
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (De ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

PATENTE DE INVENCIÓN PCT ☐ MODELO DE UTILIDAD PCT ☐ Art.33 Decisión 486/00, Circular Única

- ☐ Indicación que se solicita una PCT
- ☐ Copia de la solicitud en español, tal como fue presentada inicialmente (capítulo descriptivo, reivindicatorio, resumen)
- ☐ Dibujos de ser estos pertinentes
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas (de ser el caso formato de descuento)

Completa ☐ Incompleta ☐

DISEÑO INDUSTRIAL ☐ (Art. 119 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita Diseño industrial
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica y fotográfica del Diseño industrial o muestra del material que incorpora el diseño
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐

ESQUEMA DE TRAZADO ☐ (Art. 92 Decisión 486/00)

- ☐ Indicación que se solicita un esquema de trazado
- ☐ Datos de identificación del solicitante o de la persona que presenta la solicitud
- ☐ Representación gráfica de un esquema de trazado
- ☐ Comprobante de pago de las tasas establecidas

Completa ☐ Incompleta ☐