

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 559 006**

51 Int. Cl.:

B01J 23/85	(2006.01)	B01J 37/02	(2006.01)
B01J 23/88	(2006.01)		
B01J 27/185	(2006.01)		
B01J 27/188	(2006.01)		
B01J 21/02	(2006.01)		
B01J 35/00	(2006.01)		
C10G 45/08	(2006.01)		
C10G 49/04	(2006.01)		
B01J 35/02	(2006.01)		
B01J 37/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2010 E 10715505 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.11.2015 EP 2421645**

54 Título: **Catalizador de hidrot ratamiento que contiene fósforo y boro**

30 Prioridad:

21.04.2009 US 171253 P

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

10.02.2016

73 Titular/es:

**ALBEMARLE EUROPE SPRL. (100.0%)
Parc Scientifique de LLN Rue du Bosquet 9
1348 Louvain-la-Neuve, BE**

72 Inventor/es:

**JANSEN, MARCEL ADRIAAN;
TROMP, HENK JAN;
OOGJEN, BOB GERARDUS;
THOONEN, SANDER HENDRIKUS LAMBERTUS;
NIEMAN, JAN y
VEERMAN, WILHELMUS CLEMENS JOZEF**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 559 006 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Catalizador de hidrotratamiento que contiene fósforo y boro

Campo técnico

5 La presente invención pertenece al campo de los catalizadores útiles para el hidrotratamiento de materias primas de hidrocarburos en procedimientos de refino.

La invención

10 En general, los catalizadores de hidrotratamiento están compuestos de un soporte con un componente de metal del grupo VIB (de la tabla periódica) y un componente de metal del grupo VIII (de la tabla periódica) depositados sobre él. Los metales del grupo VIB que se emplean con más frecuencia son el molibdeno y el wolframio, mientras que el cobalto y el níquel son los metales del grupo VIII convencionales. El fósforo también puede estar presente en el catalizador. Los procedimientos de la técnica anterior para preparar estos catalizadores se caracterizan porque un material de soporte se mezcla con componentes de metales de hidrogenación, por ejemplo, mediante impregnación, tras lo cual el material compuesto se calcina para convertir los componentes de metales en sus óxidos. Antes de emplearse en el hidrotratamiento, los catalizadores generalmente se presulfuran para convertir los metales de hidrogenación en sus sulfuros. También se conocen procedimientos para activar y regenerar estos catalizadores.

15 La patente de EEUU 2.938.001 divulga un catalizador que comprende una base de óxido inorgánico refractario que contiene de aproximadamente 5% a aproximadamente 80% en peso de fosfato de boro, y una cantidad catalítica de un componente de metal hidrogenante, siendo el metal de dicho componente hidrogenante un metal pesado de los grupos V a VIII de la tabla periódica. El catalizador se prepara mezclando ácido fosfórico, ácido bórico y agua para formar una disolución, evaporando el agua, realizando una calcinación y triturando para preparar fosfato de boro. El fosfato de boro se mezcla con óxido de aluminio monohidrato y un agente ligante, se forman píldoras y se calcinan, tras lo cual se produce la impregnación con una disolución que contiene cobalto y molibdeno, y una tercera calcinación.

20 La patente de EEUU n.º 3.453.219 divulga un catalizador de hidrorefino de petróleo bruto que comprende al menos un componente metálico seleccionado del grupo que consiste en metales de los grupos VI-B y VIII de la tabla periódica, y sus compuestos, mezclados con un material de soporte de óxido de aluminio y sílice coprecipitados que contiene fosfato de boro que se mezcla cuando se encuentra en estado húmedo, y dicho material de soporte se caracteriza porque el óxido de aluminio y el sílice coprecipitan a un pH de al menos aproximadamente 8,0 a partir de disoluciones de vidrio líquido y sal de aluminio acuosa, y dicho catalizador se caracteriza además porque su densidad en masa aparente es menor que 0,35 gramos/cm³. El catalizador se prepara mezclando un hidrogel de hidróxido de aluminio filtrado con una disolución de ácido fosfórico-ácido bórico con un posterior secado a 148,89 °C (300 °F). Este material se impregna con una disolución que comprende óxido de molibdeno, nitrato de níquel hexahidrato e hidróxido de amonio, se seca a 121,11 °C (250 °F) y se calcina durante una hora a 593,33 °C (1100 °F).

25 Sin embargo, de forma inesperada, ahora se han descubierto unos catalizadores muy eficaces que contienen una combinación exclusiva de fósforo y boro. En particular, se ha descubierto que puede lograrse una mejora sorprendentemente significativa en la actividad catalítica empleando cantidades concretas relativamente elevadas de los componentes de boro y fósforo en el catalizador.

30 Así, en una realización de la invención se proporciona un catalizador que comprende al menos un componente de metal del grupo VIB, al menos un componente de metal del grupo VIII, un componente de fósforo, y un componente de soporte que contiene boro, en el que la cantidad del componente de fósforo es al menos 1% en peso, expresado como un óxido (P₂O₅) y en base al peso total del catalizador, y la cantidad del componente de boro está en el intervalo del 1% al 13% en peso, expresado como un óxido (B₂O₃) y en base al peso total del catalizador, y el catalizador se define también haciendo referencia a su procedimiento de preparación.

35 El procedimiento comprende coextruir una fuente de boro con un soporte para formar un extruido de soporte que contiene boro, secar y calcinar el extruido, e impregnar el extruido calcinado con una disolución formada por una fuente de fósforo, al menos una fuente de metal del grupo VIB y/o al menos una fuente de metal del grupo VIII. Se ha descubierto que la coextrusión de la fuente de boro resulta particular y sorprendentemente ventajosa cuando se compara, por ejemplo, con la preparación del soporte mediante impregnación de la fuente de boro. Una característica de la coextrusión es que permite el uso de mayores concentraciones de boro en el vehículo y, por tanto, en el catalizador final. La coextrusión con el vehículo también permite una única calcinación en el soporte combinado, en lugar de múltiples etapas de calcinación, como en los procedimientos de impregnación típicos. En el procedimiento, la cantidad de la fuente de boro y la cantidad de la fuente de fósforo es suficiente para formar

una composición de catalizador que tenga al menos un contenido en boro en el intervalo del 1% en peso al 13% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador, y un contenido en fósforo de al menos 1% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador.

5 Otra realización de la invención es un procedimiento de hidrotreamiento que se realiza empleando la composición de catalizador.

Las mencionadas y otras realizaciones, ventajas y características de la presente invención serán más evidentes haciendo referencia a la siguiente descripción detallada. La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

Descripción detallada de la invención

10 A menos que se indique lo contrario, el porcentaje en peso (% en peso), tal como se emplea en la presente memoria, es el porcentaje en peso de la forma especificada de la sustancia, en base al peso total del producto del cual la sustancia o forma de la sustancia especificada es un constituyente o componente. También debe entenderse que, cuando se indica que las etapas o los componentes o los elementos son preferidos de alguna manera en la presente memoria, estos son preferidos en la fecha inicial de esta descripción, y estas preferencias pueden variar, por supuesto, dependiendo de una circunstancia concreta o del desarrollo futuro de la técnica. Además, una fuente de boro” y un “componente de boro” se emplean en la presente memoria de modo intercambiable y son sinónimos entre sí. Además, la expresión “vehículo que contiene boro” pretende indicar cualquier vehículo, tal como se especifica en la presente memoria, que se ha puesto en contacto con una fuente de boro antes de secar y calcinar, y preferiblemente “ponerse en contacto”, en este contexto, incluye el mezclado y, en particular, la coextrusión.

20 El componente de metal del grupo VIB en los catalizadores de la invención se selecciona del grupo que consiste en molibdeno, wolframio, cromo y una mezcla de dos o más de los anteriores, aunque el molibdeno y/o el wolframio generalmente son preferidos, y el molibdeno generalmente es más preferido. El componente de metal del grupo VIII se selecciona del grupo que consiste en hierro, cobalto y níquel, siendo el níquel y/o el cobalto generalmente preferidos, y siendo el níquel generalmente más preferido. Las mezclas de metales preferidas incluyen una combinación de (a) níquel y/o cobalto, y (b) molibdeno y/o wolframio. Cuando la actividad de hidrodesulfuración (a veces denominada en la presente memoria “HDS”) del catalizador es importante, una combinación de cobalto y molibdeno resulta ventajosa y generalmente preferida. Cuando la actividad de hidrodesnitrogenación (a veces denominada en la presente memoria “HDN”) del catalizador es importante, una combinación de níquel y molibdeno o wolframio resulta ventajosa y generalmente preferida.

25 El componente de metal del grupo VIB puede ser un óxido, un oxoácido, o una sal de amonio de un oxoanión o polioxoanión. Los compuestos de metales del grupo VIB formalmente están en el estado de oxidación +6. Los óxidos y oxoácidos son compuestos de metales del grupo VIB preferidos. Los compuestos de metales del grupo VIB adecuados en la práctica de esta invención incluyen trióxido de cromo, ácido crómico, cromiato de amonio, dicromiato de amonio, trióxido de molibdeno, ácido molibdico, molibdato de amonio, para-molibdato de amonio, trióxido de wolframio, ácido wolfrámico, óxido de wolframio de amonio, metawolframato de amonio hidrato, para-wolframato de amonio y similares. Los compuestos de metales del grupo VIB preferidos incluyen trióxido de cromo, trióxido de molibdeno, ácido molibdico, ácido wolfrámico y trióxido de wolframio. Pueden utilizarse mezclas de cualquiera de dos o más compuestos de metales del grupo VIB; se obtendrá una mezcla de productos cuando se utilicen compuestos que presenten diferentes metales del grupo VIB. La cantidad de compuesto de metal del grupo VIB empleada en el catalizador generalmente estará en el intervalo del 18% al 28% en peso (como un trióxido), en base al peso total del catalizador, pero puede ser un valor tan bajo como, por ejemplo, 16% en peso. En una realización de la invención, la cantidad de compuesto de metal del grupo VIB está en el intervalo del 19% al 26% en peso, o del 22% al 26% en peso (como un trióxido), en base al peso total del catalizador.

30 El componente de metal del grupo VIII normalmente es un óxido, un hidróxido o una sal, preferiblemente una sal. Los compuestos de metales del grupo VIII adecuados incluyen, pero no se limitan a óxido de cobalto, hidróxido de cobalto, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, hidroxicarbonato de cobalto, acetato de cobalto, citrato de cobalto, óxido de níquel, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, carbonato de níquel, hidroxicarbonato de níquel, acetato de níquel, y citrato de níquel. Los compuestos de metales del grupo VIII preferidos incluyen carbonato de cobalto, hidroxicarbonato de cobalto, hidroxicarbonato de níquel y carbonato de níquel. Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos de metales del grupo VIII; se obtendrá una mezcla de productos cuando los metales del grupo VIII de los compuestos en la mezcla sean diferentes. La cantidad de compuesto de metal del grupo VIII empleada en el catalizador generalmente estará en el intervalo del 2% al 8% en peso (como un óxido), en base al peso total del catalizador. En una realización preferida de esta invención, la cantidad de compuesto de metal del grupo VIII está en el intervalo del 3% al 6% en peso (como un óxido), en base al peso total del catalizador.

En la práctica de la presente invención, el componente de fósforo es un compuesto que generalmente es un compuesto de fósforo ácido hidrosoluble, en particular un ácido que contenga fósforo inorgánico oxigenado. Los ejemplos de compuestos de fósforo adecuados incluyen ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido ortofosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico, y los precursores de los ácidos del fósforo, tales como bifosfato de amonio (dibifosfato de monoamonio, monobifosfato de diamonio, fosfato de triamonio). Pueden utilizarse mezclas de dos o más compuestos de fósforo. El compuesto de fósforo puede utilizarse en forma líquida o sólida. Un compuesto de fósforo preferido es el ácido ortofosfórico (H_3PO_4) o un bifosfato de amonio, preferiblemente en una disolución acuosa. La cantidad de compuesto de fósforo empleada en el catalizador será suficiente para proporcionar al menos 1% en peso (como óxido P_2O_5), en base al peso total del catalizador o, en otro aspecto de la invención, aproximadamente 2% en peso (como óxido P_2O_5), en base al peso total del catalizador. En otro aspecto, la cantidad de compuesto de fósforo empleada será suficiente para proporcionar fósforo en el intervalo del 4% al 10% en peso (como óxido P_2O_5), en base al peso total del catalizador. En otro aspecto de esta invención, la cantidad de compuesto de fósforo empleada será suficiente para proporcionar fósforo en el intervalo del 4% al 7% en peso (como óxido P_2O_5), en base al peso total del catalizador.

El componente de boro generalmente será ácido meta-bórico (HBO_2), ácido orto-bórico (H_3BO_3), borato de amonio tetrahidrato $[(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$, tetraborato de sodio, borato de amonio, tetraborato de amonio $((\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7)$, óxido bórico (B_2O_3), diversos boratos de mono-, di- y trialkilamina (por ejemplo, borato de trietanolamina), borato de tetrafenilamonio, o similares. Los ejemplos no limitantes adecuados del componente de boro incluyen ácido orto-bórico (H_3BO_3) y tetraborato de amonio tetrahidrato $[(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ y mezclas de dos o más de los anteriores. La cantidad de componente de boro en el catalizador generalmente estará en el intervalo del 1% al 3% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador. En una realización preferida de esta invención, la cantidad del componente de boro está en el intervalo del 2% en peso al 8% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador. En otro aspecto de la invención la cantidad del componente de boro está en el intervalo del 4% en peso al 6% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador.

El soporte del catalizador puede comprender los óxidos convencionales, por ejemplo, óxido de aluminio, sílice, sílice-óxido de aluminio, óxido de aluminio con sílice-óxido de aluminio dispersado en su interior, óxido de aluminio revestido con sílice, sílice revestido con óxido de aluminio, óxido de magnesio, óxido de circonio y óxido de titanio, así como mezclas de estos óxidos. Por regla general, se prefiere que el soporte sea de óxido de aluminio, sílice-óxido de aluminio, óxido de aluminio con sílice-óxido de aluminio dispersado en su interior, sílice revestido con óxido de aluminio u óxido de aluminio revestido con sílice. Se prefiere especialmente el óxido de aluminio y el óxido de aluminio que contenga hasta 10% en peso de sílice. Dentro de este grupo se prefiere un soporte que contenga un óxido de aluminio de transición, por ejemplo, un eta-, theta- o gamma-óxido de aluminio, y lo más especialmente se prefiere un soporte de gamma-óxido de aluminio. El precursor del soporte del catalizador coextruido con la fuente de boro de esta invención antes de la calcinación es, por ejemplo, boehmita, pseudoboehmita o similares, y puede estar en forma de un material de torta húmeda o secada (por ejemplo, secada por pulverización).

Tal como se indicó anteriormente, se prefiere que el compuesto de boro se coextrusione con el componente de soporte, puesto que se cree, aunque no se pretenda limitación alguna por la teoría, que la coextrusión facilita el uso de una concentración mayor del componente de boro empleado en el catalizador muy activo de esta invención. También se cree, aunque no se pretenda limitación alguna por la teoría, que el momento de la adición del compuesto de boro al soporte para la coextrusión puede afectar a las propiedades físicas del soporte. Por tanto, generalmente se prefiere, aunque no siempre sea necesario ni preferido, que la adición del componente de boro se realice al inicio del amasado. Las propiedades deseadas del producto final pueden dictar que se añada el componente de boro en un momento anterior o posterior en el procedimiento de amasado.

El volumen de poro del catalizador (medido mediante penetración de mercurio, ángulo de contacto de 140° , tensión superficial de 480 din/cm) no resulta crítico para el procedimiento según la invención, y generalmente estará en el intervalo de 0,2 a 2 ml/g, preferiblemente 0,3-1 ml/g. La superficie específica del catalizador tampoco es crítica para el procedimiento según la invención, y generalmente estará en el intervalo de 50 a 400 m^2/g (medido utilizando el procedimiento BET). Preferiblemente, el catalizador presentará una mediana del diámetro de poro en el intervalo de 7-15 nm, según se determina mediante porosimetría de mercurio, y al menos 60% del volumen total de los poros estará en el intervalo de $\pm 0,2$ nm de la mediana del diámetro de poro.

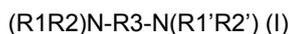
El catalizador se emplea de la manera convencional en forma, por ejemplo, de esferas o extruidos. En la bibliografía se han descrito ejemplos de los tipos adecuados de extruidos (véase, entre otros, la patente de EEUU n.º 4.028.227). Muy adecuadas para su uso son las partículas cilíndricas (que pueden ser o no huecas), así como las partículas polilobuladas simétricas y asimétricas (2, 3 o 4 lóbulos).

Cuando se forma el catalizador de la invención, la cantidad de la fuente de boro y la cantidad de la fuente de

fósforo deben ser suficientes para formar una composición de catalizador que tenga al menos un contenido en boro en el intervalo del 1% en peso al 13% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador, y un contenido en fósforo de al menos 1% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador.

5 La formación del catalizador normalmente implica al menos coextruir una fuente de boro con un soporte para formar un extruido de soporte que contiene boro, secar y calcinar el extruido, e impregnar el extruido calcinado con una disolución que comprende una fuente de fósforo, al menos una fuente de metal del grupo VIB y/o al menos una fuente de metal del grupo VIII. Pueden incluirse opcionalmente otros aditivos en la disolución, tales como aditivos orgánicos, tales como (i) un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en compuestos que comprenden al menos dos átomos de oxígeno y 2-10 átomos de carbono y los compuestos formados a partir de estos compuestos, o (ii) un compuesto orgánico que comprende al menos un átomo de nitrógeno unido covalentemente y al menos un resto carbonilo, o ambos (i) y (ii). El compuesto orgánico de (i) anterior preferiblemente se selecciona del grupo de compuestos que comprenden al menos dos restos que contienen oxígeno, tales como un resto carboxilo, carbonilo o hidroxilo, y 2-10 átomos de carbono, y los compuestos formados a partir de estos compuestos. Estos últimos pueden ser, por ejemplo, el éter, éster, acetal, cloruro de ácido, amida de ácido, oligómero o polímero de este compuesto orgánico. Los ejemplos de compuestos orgánicos adecuados incluyen ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido málico, butandiol, aldehído pirúvico, glicol aldehído y acetaldol. Los compuestos orgánicos seleccionados del grupo de compuestos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula y los compuestos formados a partir de estos compuestos son aún más preferidos. Estos incluyen, por ejemplo, ácido tartárico, o alcoholes alifáticos, tales como etilenglicol, propilenglicol, glicerina, trimetiloetano, trimetilopropano, etc. Los compuestos formados a partir de estos compuestos orgánicos incluyen oligómeros y polímeros, por ejemplo, dietilenglicol, dipropilenglicol, trimetilenglicol, trietilenglicol, tributilenglicol, tetraetilenglicol, tetrapentilenglicol. Esta gama puede extrapolarse para incluir, por ejemplo, poliéteres, tales como polietilenglicol. Para este último compuesto, se prefiere un polietilenglicol con un peso molecular de entre 200 y 8.000. Otros compuestos formados a partir de estos compuestos orgánicos son, por ejemplo, éteres, tales como etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monopropil éter, y dietilenglicol monobutil éter. Los compuestos orgánicos preferidos son, entre otros, etilenglicol, dietilenglicol, polietilenglicol o sus mezclas. Otros grupos de compuestos orgánicos que comprenden al menos dos grupos hidroxilo y 2-10 átomos de carbono por molécula están formados, por ejemplo, por monosacáridos, tales como glucosa y fructosa. Los compuestos formados a partir de estos compuestos orgánicos incluyen oligómeros y polímeros, por ejemplo, disacáridos, tales como lactosa, maltosa y sacarosa, y polisacáridos.

El compuesto orgánico de (ii) comprende preferiblemente al menos dos restos carbonilo. Se prefiere que al menos un resto carbonilo esté presente en un grupo carboxilo. También se prefiere que al menos un átomo de nitrógeno esté unido covalentemente con al menos dos átomos de carbono. Un compuesto orgánico preferido cumple las fórmulas (I) o (II):



40 en las que R_1 , R_2 , R_1' y R_2' se seleccionan independientemente de alquilo, alqueno y alilo, con hasta 10 átomos de carbono opcionalmente sustituidos con uno o más grupos seleccionados de carbonilo, carboxilo, éster, éter, amino o amido. R_3 es un grupo alqueno con hasta 10 átomos de carbono que puede estar interrumpido por -O- o -NR₄-. R_4 se selecciona del mismo grupo indicado anteriormente para R_1 . El grupo alqueno R_3 puede estar sustituido con uno o más grupos seleccionados de carbonilo, carboxilo, éster, éter, amino o amido. Tal como se ha indicado anteriormente, resulta fundamental que el compuesto orgánico de fórmula (I) o (II) comprenda al menos un resto carbonilo. Preferiblemente, al menos dos de R_1 , R_2 , R_1' y R_2' (fórmula (I)) y al menos dos de R_1 , R_2 y R_1' (fórmula (II)) tienen la fórmula -R₅-COOX, en la que R_5 es un grupo alqueno que tiene 1-4 átomos de carbono, y X es hidrógeno u otro catión, tal como un catión amonio, sodio, potasio y/o litio. Si X es un catión multivalente, un X puede unirse a dos o más grupos -R₅-COO. Los ejemplos típicos de un compuesto de fórmula (I) son ácido etilendiamina(tetra)acético (EDTA), ácido hidroxietilendiaminotriacético, y ácido dietilendiaminapentaacético. Un ejemplo típico de un compuesto de fórmula (II) es el ácido nitrilotriacético (NTA).

La coextrusión se realiza añadiendo el componente de boro al componente de precursor del óxido de aluminio durante la etapa de amasado. El momento de la adición no es fijo. El componente de boro se añade como un sólido/disolución. Durante la etapa de amasado, la mezcla se calienta hasta una temperatura deseada para eliminar cualquier exceso de disolvente/agua si es necesario. El amasado termina cuando se alcanza el contenido en humedad deseado (según se determina mediante la pérdida al rojo a una temperatura en el intervalo de 500-600 °C). Después la mezcla se conforma en extruidos utilizando una técnica de conformación adecuada. Esta técnica puede ser extrusión, formación de gránulos o compresión.

El extruido formado de esta manera después se seca a una temperatura en el intervalo de 80-200 °C para eliminar una cantidad sustancial de disolvente/agua y después se calcina en aire o en condiciones inertes con o sin vapor a una temperatura normalmente en el intervalo de 400-900 °C, que produce, en el caso del óxido de aluminio, un soporte que contiene un óxido de aluminio de transición, por ejemplo, un gamma-, theta- o eta-óxido de aluminio, aunque también es posible emplear una temperatura fuera de este último intervalo, dependiendo del material de soporte empleado. La calcinación puede realizarse en un modo estático o rotatorio. Tal como conocen los expertos en la técnica, los tiempos de secado y los tiempos de calcinación empleados pueden variar significativamente dependiendo de diversos factores, que incluyen, sin limitación, la velocidad de rampa de la temperatura, si existe, y los tipos y cantidades de materiales presentes, pero en todos los casos debería ser suficiente para eliminar los volátiles hasta el grado deseado o para permitir que las reacciones deseadas se produzcan de modo suficiente. El tiempo de secado típico será, por ejemplo, de al menos 30 minutos en la temperatura máxima de secado, y el tiempo de calcinación típico será, por ejemplo, de al menos 30 minutos a la temperatura máxima de calcinación.

El extruido calcinado después se impregna con una disolución que comprende la fuente de fósforo, una fuente de metal del grupo VIB y/o una fuente del metal del grupo VIII. La impregnación se realiza mediante una impregnación de volumen de poro con una disolución de impregnación que comprende los aditivos seleccionados en un disolvente apropiado. El disolvente utilizado para preparar la disolución de impregnación de los aditivos generalmente será agua, aunque también pueden ser adecuados otros componentes, tales como metanol, etanol y otros alcoholes. La impregnación puede realizarse a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. En lugar de las técnicas de impregnación pueden utilizarse procedimientos de inmersión, procedimientos de pulverización, etc. Después de la impregnación se realiza una etapa de secado opcional a una temperatura en el intervalo de 25-220 °C. En otras realizaciones de la invención, cuando no se han incorporado aditivos orgánicos para producir el catalizador final, el extruido calcinado impregnado opcionalmente puede calcinarse de nuevo a una temperatura en el intervalo de 250 a 700 °C hasta que se alcanza una pérdida al rojo deseada.

Opcionalmente, los catalizadores de la invención pueden someterse a una etapa de sulfuración (tratamiento) para convertir los componentes de metales en sus sulfuros. En el contexto de la presente memoria descriptiva, la expresión "etapa de sulfuración" incluye cualquier etapa del procedimiento en la que un compuesto que contiene azufre se añade a la composición del catalizador, y en la que al menos una porción de los componentes de metales de hidrogenación presentes en el catalizador se convierte en la forma sulfurada, directamente o después de un tratamiento de activación con hidrógeno. En la técnica se conocen procedimientos de sulfuración adecuados. La etapa de sulfuración puede realizarse *ex situ* del reactor en el que se va a emplear el catalizador en los suministros de hidrocarburos de hidrot ratamiento, *in situ*, o en una combinación de *ex situ* e *in situ* del reactor.

Los procedimientos de sulfuración *ex situ* se realizan fuera del reactor en el que se va a emplear el catalizador en los suministros de hidrocarburos de hidrot ratamiento. En este procedimiento, el catalizador se pone en contacto con un compuesto de azufre, por ejemplo, un polisulfuro o azufre elemental, fuera del reactor y, si es necesario, se seca. En una segunda etapa, el material se trata con hidrógeno gaseoso a una temperatura elevada en el reactor, opcionalmente en presencia de un suministro, para activar el catalizador, es decir, para llevar el catalizador al estado sulfurado.

Los procedimientos de sulfuración *in situ* se realizan en el reactor en el que se va a emplear el catalizador en los suministros de hidrocarburos de hidrot ratamiento. En este caso, el catalizador se pone en contacto en el reactor, a una temperatura elevada, con una corriente de hidrógeno gaseoso mezclada con un agente sulfurante, tal como sulfuro de hidrógeno o un compuesto que, bajo las condiciones imperantes, puede descomponerse en sulfuro de hidrógeno. También es posible emplear una corriente de hidrógeno gaseoso combinada con un suministro de hidrocarburos que comprende un compuesto de azufre que, bajo las condiciones imperantes, puede descomponerse en sulfuro de hidrógeno. En este último caso, es posible sulfurar el catalizador poniéndolo en contacto con una alimentación de hidrocarburos que comprende un compuesto sulfurante añadido (alimentación de hidrocarburos sembrado), y también es posible emplear un suministro de hidrocarburos que contengan azufre sin añadir agente sulfurante, puesto que los componentes de azufre presentes en el suministro se convertirán en sulfuro de hidrógeno en presencia del catalizador. También pueden aplicarse combinaciones de las diversas técnicas de sulfuración. Puede preferirse el uso de un suministro de hidrocarburos sembrado.

Las composiciones de catalizadores de esta invención son las producidas mediante el procedimiento descrito anteriormente, tanto si el procedimiento incluye una etapa opcional de sulfuración como si no la incluye.

El producto de catalizador formado de esta invención resulta adecuado para su uso en el hidrot ratamiento, la hidrodesnitrogenación y/o la hidrosulfuración (denominados colectivamente en la presente memoria también "hidrot ratamiento") de materias primas de hidrocarburos cuando se ponen en contacto con el catalizador bajo condiciones de hidrot ratamiento. Estas condiciones de hidrot ratamiento son unas temperaturas en el intervalo de 250-450 °C, una presión en el intervalo de 5-250 bar, unas velocidades espaciales líquidas en el intervalo de 0,1-10

litros/hora, y unas proporciones de hidrógeno/petróleo en el intervalo de 50-2000 NI/l. Los ejemplos de suministros de hidrocarburos adecuados que se van a tratar varían mucho, e incluyen destilados intermedios, queroseno, nafta, gasoil de vacío, gasoil pesado, y similares.

5 A continuación se describe la preparación experimental del soporte y el catalizador, así como el uso del catalizador para el hidrotratamiento de una materia prima de hidrocarburos para ilustrar la actividad de los catalizadores formados. Esta información es solo ilustrativa, y no pretende limitar la invención de ninguna manera.

Ejemplos

Ensayo de actividad

10 El ensayo de actividad se realizó en un reactor de microflujo. Se empleó gasoil ligero (LGO) sembrado con disulfuro de dimetilo (DMDS) (contenido total en S del 3,6% en peso) para la presulfuración. Para el ensayo se empleó gasoil pesado (HGO) que tenía un contenido en S del 1,6% en peso y un contenido en N de 1050 ppm, un gasoil de vacío (VGO) que tenía un contenido en S del 1,8% en peso y un contenido en N de 1152 ppm, y un gasoil ligero (LGO) que tenía un contenido en S del 1,2% en peso y un contenido en N de 94 ppm. Se ofrece información detallada de los suministros y las condiciones del ensayo en las tablas 1-5.

15 Se determinaron las actividades relativas en peso de los diversos catalizadores como sigue. Para cada catalizador, la constante de reacción k_{wt} se calcula con la siguiente fórmula:

$$k_{wt} = WHSV * 1/(n-1) * (1/S^{n-1} * 1/S_0^{n-1})$$

20 en la que S es el porcentaje de azufre en el producto, y S_0 es el porcentaje de azufre en el suministro, y n es el orden de la reacción de la reacción de hidrodesulfuración. Para el modo de HC-PT y FCC-PT se empleó una n de 1,75. Para ULSD se empleó una n de 1,2.

Para el nitrógeno, la k_{wt} se calculó con la siguiente fórmula:

$$k_{wt} = \ln(N_0 / N) * WHSV$$

en la que N es el contenido en nitrógeno en el producto, y N_0 es el contenido en nitrógeno en el suministro.

En las tablas, S = azufre, N = nitrógeno, T_0S = tiempo en la corriente, LHSV = velocidad espacial líquida por hora, IBP = punto de ebullición inicial, FBP = punto de ebullición final.

25 Tabla 1 - Propiedades del suministro

Suministro	% de S en peso	ppm de N	Densidad (g/ml)	IBP (°C)	FBP (°C)
HGO	1,578	1050	0,9443 (a 15,5 °C)	139	482
VGO	1,763	1152	0,9221 (a 15,5 °C)	265	600
LGO	1,167	94	0,8366 (a 15,5 °C)	114	420

Condiciones de presulfuración/ensayo

Tabla 2 - Condiciones de ensayo del ensayo HC-PT, suministro de HGO

	Presulfuración	Ensayo
Temperatura (°C)	320	345
Presión de H2 (bares)	45	100
LHSV	3	2,75
H2/petróleo	300	1000

ES 2 559 006 T3

Tiempo (horas)	27,5	*
Se empleó un suministro de LGO sembrado con DMDS (contenido total en S del 3,6% en peso) para la presulfuración. * El tiempo en la corriente se indica en el texto de los ejemplos		

Tabla 3 - Condiciones de ensayo del ensayo HC-PT, suministro de VGO

	Presulfuración	Ensayo
Temperatura (°C)	340	382
Presión de H2 (bares)	30	120
LHSV	3	1,75
H2/petróleo	300	1000
Tiempo (horas)	27,5	*
Se empleó un suministro de LGO sembrado con DMDS (contenido total en S del 3,6% en peso) para la presulfuración. * El tiempo en la corriente se indica en el texto de los ejemplos		

Tabla 4 - Condiciones de ensayo del ensayo FCC-PT, suministro de VGO

	Presulfuración	Ensayo
Temperatura (°C)	320	360
Presión de H2 (bares)	45	70
LHSV	3	1,2
H2/petróleo	300	400
Tiempo (horas)	16	*
Se empleó un suministro de LGO sembrado con DMDS (contenido total en S del 3,6% en peso) para la presulfuración. * El tiempo en la corriente se indica en el texto de los ejemplos		

5

Tabla 5 - Condiciones de ensayo del ensayo ULSD, suministro de LGO

	Presulfuración	Ensayo
Temperatura (°C)	320	340
Presión de H2 (bares)	45	45
LHSV	3	2
H2/petróleo	300	300
Tiempo (horas)	27,1	*
Se empleó un suministro de LGO sembrado con DMDS (contenido total en S del 3,6% en peso) para la presulfuración. * El tiempo en la corriente se indica en el texto de los ejemplos		

Preparación del soporte (B₂O₃ al 0-18,75% en peso en el soporte)

El soporte se preparó mezclando una torta de óxido de aluminio hidrato (contenido en agua de aproximadamente 80%) y ácido bórico (H₃BO₃) en un amasador para formar una pasta extrusionable (en algunos casos, el contenido

10

ES 2 559 006 T3

5 en agua de la mezcla de extrusión debe ajustarse mediante evaporación o añadiendo más agua para obtener una pasta adecuada para la extrusión; los expertos en la técnica saben cómo ajustar el contenido en agua para obtener una pasta extrusionable). La mezcla resultante se extrusionó a través de una placa de troquel 1,3Q, se secó durante la noche a 120 °C y después se calcinó (opcionalmente con vapor) a una temperatura en el intervalo de 475-850 °C (véase la tabla 6).

10 El soporte D3 se preparó a partir de A1, y los soportes B2, C3 y D4 se prepararon a partir de A6 mediante impregnación de volumen de poro del soporte A1 y A6, respectivamente, con una disolución de tetraborato de amonio tetrahidrato ((NH₄)₂B₄O₇·4H₂O) en agua. El soporte impregnado se calentó hasta una temperatura de 120 °C, se mantuvo a esta temperatura durante 30 minutos y después se calcinó (opcionalmente con vapor) a una temperatura en el intervalo de 475-550 °C o durante una hora (véase la tabla 6).

Tabla 6 - Temperatura de calcinación de los soportes A-H

Soporte	B ₂ O ₃ (% en peso)	Temperatura de calcinación (°C)
A1	0	475
A2	0	600
A3	0	750
A4	0	840
A5	0	720
A6	0	550
B1	1,88	700
B2	1,88	550
C1	3,75	700
C2	3,75	680
C3	3,75	550
D1	7,5	760
D2	7,5	800
D3	7,5	475
D4	7,5	550
E1	9,8	650
E2	9,8	750
E3	9,8	550
F1	11,25	810
F2	11,25	760
G1	15	850
H1	18,75	750

Preparación y ensayo de los catalizadores 1-44

15 Todas las composiciones químicas de los catalizadores se calculan basándose en la cantidad de material utilizado para la preparación del catalizador.

Ejemplo 1: Catalizador de NiMoP 1

Se preparó la disolución de impregnación mezclando las cantidades apropiadas de agua, carbonato de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y]$, trióxido de molibdeno (MoO_3), y ácido fosfórico (H_3PO_4). La mezcla se calentó lo suficiente y se mantuvo a esa temperatura con agitación hasta que se obtuvo una disolución transparente. Después de enfriar la disolución se añadió dietilenglicol (0,44 mol/mol de metales de la hidrogenación presentes en el catalizador). La cantidad inicial de agua se eligió de tal manera que el volumen total de la disolución después de la adición de dietilenglicol fue de aproximadamente 230% del volumen de poro para la impregnación del soporte en polvo A4.

El soporte A4 se trituró, se tamizó y se impregnó con la disolución de impregnación hasta 230% de saturación del volumen de poro. El polvo impregnado se secó durante 10 horas a 80 °C y después durante 4 horas a 120 °C. El contenido final en MoO_3 fue del 24% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido final en NiO fue del 4% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido final en P_2O_5 fue del 2% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 1026 ppm (k wt = 21,05) y un N del producto de 80 ppm (k wt = 8,38) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 2: Catalizador de NiMoPB 2

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 1, excepto que se empleó el soporte D1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 5,3% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 976 ppm (k wt = 21,76) y un N del producto de 29 ppm (k wt = 11,54) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 3: Catalizador de NiMoPB 3

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 1, excepto que se empleó el soporte G1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 10,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 995 ppm (k wt = 21,11) y un N del producto de 23 ppm (k wt = 12,24) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 4: Catalizador de NiMoP 4

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 1, excepto que el contenido final en P_2O_5 fue del 4,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 902 ppm (k wt = 23,10) y un N del producto de 44 ppm (k wt = 10,18) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 5: Catalizador de NiMoPB 5

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 4, excepto que se empleó el soporte C1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 910 ppm (k wt = 21,90) y un N del producto de 18 ppm (k wt = 11,75) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 6: Catalizador de NiMoPB 6

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 4, excepto que se empleó el soporte D1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 5,1% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 926 ppm (k wt = 22,31) y un N del producto de 16 ppm (k wt = 12,70) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 7: Catalizador de NiMoPB 7

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 4, excepto que se empleó el soporte F1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 7,6% en peso (base seca) del catalizador terminado.

5 El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 1137 ppm (k wt = 18,18) y un N del producto de 16 ppm (k wt = 12,70) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 8: Catalizador de NiMoPB 8

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 4, excepto que se empleó el soporte G1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 10,1% en peso (base seca) del catalizador terminado.

10 El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 998 ppm (k wt = 21,33) y un N del producto de 23 ppm (k wt = 12,43) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 9: Catalizador de NiMoP 9

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 1, excepto que el contenido final en P_2O_5 fue del 7% en peso (base seca) del catalizador terminado.

15 El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 1069 ppm (k wt = 20,62) y un N del producto de 34 ppm (k wt = 10,57) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

20 El catalizador 9 también se preparó como extruidos completos, según el procedimiento de preparación descrito anteriormente, excepto que el volumen total de la disolución de impregnación después de la adición de dietilenglicol fue de aproximadamente 110% del volumen de poro para la impregnación del soporte de extruidos A4, y que el soporte se impregnó con la disolución de impregnación a una saturación del volumen de poro del 110%.

25 Los extruidos del catalizador 9 se ensayaron en el modo HC-PT con un suministro de HGO (S del producto de 653 ppm (k wt = 28,74) y N del producto de 26 ppm (k wt = 11,49) después de 192 horas en la corriente), en el modo HC-PT con un suministro de VGO (S del producto de 583 ppm (k wt = 19,84) y N del producto de 155 ppm (k wt = 4,01) después de 300 horas en la corriente), y en el modo FCC-PT con un suministro de VGO (S del producto de 2022 ppm (k wt = 4,72) y N del producto de 557 ppm (k wt = 0,97) después de 174 horas en la corriente).

Ejemplo 10: Catalizador de NiMoPB 10

30 Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte C1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,4% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 964 ppm (k wt = 20,97) y un N del producto de 18 ppm (k wt = 11,21) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

35 El catalizador 10 también se preparó como extruidos completos, según el procedimiento de preparación descrito anteriormente, excepto que el volumen total de la disolución de impregnación después de la adición de dietilenglicol fue de aproximadamente 110% del volumen de poro para la impregnación del soporte de extruidos C1, y que el soporte se impregnó con la disolución de impregnación a una saturación del volumen de poro del 110%.

40 Los extruidos del catalizador 10 se ensayaron en el modo HC-PT con un suministro de HGO (S del producto de 438 ppm (k wt = 41,57) y N del producto de 12 ppm (k wt = 14,26) después de 192 horas en la corriente), y en el modo HC-PT con un suministro de VGO (S del producto de 304 ppm (k wt = 32,40) y N del producto de 92 ppm (k wt = 4,65) después de 300 horas en la corriente).

Ejemplo 11: Catalizador de NiMoPB 11

45 Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte D1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 4,9% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 799 ppm (k wt = 25,59) y un N del producto de 11 ppm (k wt = 14,17) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

5 El catalizador 11 también se preparó como extruidos completos, según el procedimiento de preparación descrito anteriormente, excepto que el volumen total de la disolución de impregnación después de la adición de dietilenglicol fue de aproximadamente 110% del volumen de poro para la impregnación del soporte de extruidos D1, y que el soporte se impregnó con la disolución de impregnación a una saturación del volumen de poro del 110%.

10 Los extruidos del catalizador 11 se ensayaron en el modo HC-PT con un suministro de HGO (S del producto de 349 ppm (k wt = 47,72) y N del producto de 8 ppm (k wt = 14,93) después de 192 horas en la corriente), en el modo HC-PT con un suministro de VGO (S del producto de 300 ppm (k wt = 31,84) y N del producto de 80 ppm (k wt = 4,82) después de 300 horas en la corriente), y en el modo FCC-PT con un suministro de VGO (S del producto de 1805 ppm (k wt = 5,46) y N del producto de 463 ppm (k wt = 1,26) después de 174 horas en la corriente).

Ejemplo 12: Catalizador de NiMoPB 12

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte F1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 7,3% en peso (base seca) del catalizador terminado.

15 El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 1190 ppm (k wt = 17,52) y un N del producto de 21 ppm (k wt = 11,35) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 13: Catalizador de NiMoPB 13

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte G1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 9,8% en peso (base seca) del catalizador terminado.

20 El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 1043 ppm (k wt = 20,21) y un N del producto de 26 ppm (k wt = 11,81) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 14: Catalizador de NiMoPB 14

25 Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 1, excepto que se empleó el soporte F1 y el contenido final en P_2O_5 fue del 9,5% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 7,0% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo HC-PT con un suministro de HGO y alcanzó un S del producto de 1370 ppm (k wt = 15,59) y un N del producto de 30 ppm (k wt = 11,48) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 15: Catalizador de NiMoPB 15

30 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte B1 y el contenido final en P_2O_5 fue del 1,5% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 1,3% en peso (base seca) del catalizador terminado.

35 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1220 ppm (k wt = 8,06) y un N del producto de 509 ppm (k wt = 1,18) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 16: Catalizador de NiMoPB 16

40 Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 1, excepto que se empleó el soporte C2 y el contenido final en MoO_3 fue del 19% en peso (base seca), el contenido final en P_2O_5 fue del 4% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,7% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1481 ppm (k wt = 6,48) y un N del producto de 545 ppm (k wt = 1,03) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 17: Catalizador de NiMoPB 17

45 Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 16, excepto que se empleó el soporte F2 y el contenido final en B_2O_3 fue del 8,2% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1616 ppm (k wt = 6,06) y un N del producto de 521 ppm (k wt = 1,11) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 18: Catalizador de NiMoP 18

5 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte A1 y el contenido final en P_2O_5 fue del 4,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

10 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1216 ppm (k wt = 7,03) y un N del producto de 455 ppm (k wt = 1,16) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 19: Catalizador de NiMoPB 19

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 18, excepto que se empleó el soporte B1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 1,3% en peso (base seca) del catalizador terminado.

15 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1230 ppm (k wt = 7,85) y un N del producto de 473 ppm (k wt = 1,26) después de 120 horas de tiempo en la corriente.

Ejemplo 20: Catalizador de NiMoPB 20

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 18, excepto que se empleó el soporte B2 y el contenido final en B_2O_3 fue del 1,3% en peso (base seca) del catalizador terminado.

20 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1115 ppm (k wt = 7,33) y un N del producto de 413 ppm (k wt = 1,25) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 21: Catalizador de NiMoPB 21

25 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte C1 y el contenido final en MoO_3 fue del 26% en peso (base seca), el contenido final en NiO fue del 5% en peso (base seca), el contenido final en P_2O_5 fue del 4,5% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,4% en peso (base seca) del catalizador terminado.

30 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1407 ppm (k wt = 6,63) y un N del producto de 452 ppm (k wt = 1,26) después de 120 horas de tiempo en la corriente.

Ejemplo 22: Catalizador de NiMoPB 22

35 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte C1 y el contenido final en MoO_3 fue del 22% en peso (base seca), el contenido final en NiO fue del 3% en peso (base seca), el contenido final en P_2O_5 fue del 4,5% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,6% en peso (base seca) del catalizador terminado.

40 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1664 ppm (k wt = 6,14) y un N del producto de 507 ppm (k wt = 1,19) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 23: Catalizador de NiMoPB 23

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 22, excepto que se empleó el soporte C1 y el contenido final en NiO fue del 5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

45 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1282 ppm (k wt = 7,87) y un N del producto de 455 ppm (k wt = 1,37) después de 120 horas de tiempo en la corriente.

Ejemplo 24: Catalizador de NiMoPB 24

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 23, excepto que se empleó el soporte C3.

5 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1231 ppm (k wt = 7,08) y un N del producto de 429 ppm (k wt = 1,26) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 25: Catalizador de NiMoPB 25

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 18, excepto que se empleó el soporte D3 y el contenido final en B₂O₃ fue del 5,1% en peso (base seca) del catalizador terminado.

10 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1488 ppm (k wt = 5,62) y un N del producto de 406 ppm (k wt = 1,25) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 26: Catalizador de NiMoPB 26

15 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 25, excepto que se empleó el soporte D2.

20 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1429 ppm (k wt = 6,60) y un N del producto de 419 ppm (k wt = 1,37) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 27: Catalizador de NiMoPB 27

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 25, excepto que se empleó el soporte H1 y el contenido final en B₂O₃ fue del 12,7% en peso (base seca) del catalizador terminado.

25 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1646 ppm (k wt = 5,66) y un N del producto de 436 ppm (k wt = 1,28) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 28: Catalizador de NiMoPB 28

30 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 1, excepto que se empleó el soporte D1 y el contenido final en MoO₃ fue del 19% en peso (base seca), el contenido final en P₂O₅ fue del 6,5% en peso (base seca) y el contenido final en B₂O₃ fue del 5,4% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1473 ppm (k wt = 6,09) y un N del producto de 520 ppm (k wt = 1,02) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

35 **Ejemplo 29: Catalizador de NiMoPB 29**

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 28, excepto que se empleó el soporte F2 y el contenido final en B₂O₃ fue del 7,9% en peso (base seca) del catalizador terminado.

40 El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1659 ppm (k wt = 5,51) y un N del producto de 486 ppm (k wt = 0,94) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 30: Catalizador de NiMoP 30

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte A3.

45 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1597 ppm (k wt = 5,50) y un N del producto de 483 ppm (k wt = 1,09) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 31: Catalizador de NiMoPB 31

5 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte C1 y el contenido final en MoO_3 fue del 22% en peso (base seca), el contenido final en NiO fue del 5% en peso (base seca), el contenido final en P_2O_5 fue del 7% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1206 ppm (k wt = 7,81) y un N del producto de 415 ppm (k wt = 1,41) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 32: Catalizador de NiMoPB 32

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 31, excepto que se empleó el soporte C3.

15 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1272 ppm (k wt = 6,70) y un N del producto de 416 ppm (k wt = 1,27) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 33: Catalizador de NiMoPB 33

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 9, excepto que se empleó el soporte D2 y el contenido final en B_2O_3 fue del 4,9% en peso (base seca) del catalizador terminado.

20 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1313 ppm (k wt = 6,56) y un N del producto de 408 ppm (k wt = 1,42) después de 120 horas de tiempo en la corriente.

Ejemplo 34: Catalizador de NiMoPB 34

25 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 33, excepto que se empleó el soporte D4.

El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1275 ppm (k wt = 6,44) y un N del producto de 391 ppm (k wt = 1,30) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 35: Catalizador de NiMoPB 35

El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 34, excepto que se empleó el soporte H1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 12,2% en peso (base seca) del catalizador terminado.

35 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1592 ppm (k wt = 5,62) y un N del producto de 430 ppm (k wt = 1,25) después de 120 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 36: Catalizador de NiMoPB 36

40 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 1, excepto que se empleó el soporte C2 y el contenido final en MoO_3 fue del 19% en peso (base seca), el contenido final en P_2O_5 fue del 9% en peso (base seca) y el contenido final en B_2O_3 fue del 2,6% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1575 ppm (k wt = 5,85) y un N del producto de 533 ppm (k wt = 1,01) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 37: Catalizador de NiMoPB 37

45 El catalizador se preparó como extruidos completos, según se describió en el ejemplo 36, excepto que se empleó el soporte D1 y el contenido final en B_2O_3 fue del 5,1% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1607 ppm (k wt = 5,62) y un N del producto de 559 ppm (k wt = 0,93) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 38: Catalizador de NiMoPB 38

5 Se preparó la disolución de impregnación mezclando cantidades apropiadas de agua, carbonato de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y]$, trióxido de molibdeno (MoO_3), y ácido fosfórico (H_3PO_4). La mezcla se calentó lo suficiente y se mantuvo a esa temperatura con agitación hasta que se obtuvo una disolución transparente. La cantidad inicial de agua se eligió de tal manera que el volumen total de la disolución fue de aproximadamente 230% del volumen de poro para la impregnación del soporte en polvo C2.

10 El soporte C2 se trituró, se tamizó y se impregnó con la disolución de impregnación hasta 230% de saturación del volumen de poro. El polvo impregnado se secó durante 10 horas a 80 °C y después durante 4 horas a 120 °C. Después el catalizador seco se calcinó durante 1 hora a 480 °C. El contenido final en MoO_3 fue del 19% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido final en NiO fue del 4% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido final en P_2O_5 fue del 4% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido final en B_2O_3 fue del 2,7% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1396 ppm (k wt = 6,33) y un N del producto de 448 ppm (k wt = 1,20) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 39: Catalizador de NiMoP 39

20 Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 38, excepto que se empleó el soporte A5 y el contenido final en P_2O_5 fue del 6,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1191 ppm (k wt = 8,18) y un N del producto de 556 ppm (k wt = 1,05) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 40: Catalizador de NiMoPB 40

Se preparó el catalizador en polvo como se describió en el ejemplo 38, excepto que se empleó el soporte C2 y el contenido final en P_2O_5 fue del 6,5% en peso (base seca) del catalizador terminado.

30 El catalizador se ensayó en el modo FCC-PT con un suministro de VGO y alcanzó un S del producto de 1576 ppm (k wt = 5,52) y un N del producto de 468 ppm (k wt = 1,12) después de 144 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 41: Catalizador de CoMoP 41

35 El catalizador extruido se preparó como se describió en el ejemplo 9, excepto que el carbonato de níquel fue reemplazado por carbonato de cobalto (CoCO_3) y se empleó el soporte A2. El contenido final en MoO_3 fue del 24% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido en final CoO fue del 4,4% en peso (base seca) del catalizador terminado. El contenido final en P_2O_5 fue del 2,1% en peso (base seca) del catalizador terminado.

El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo ULSD con un suministro de LGO y alcanzó un S del producto de 28,1 ppm (k wt = 22,07) y un N del producto de 1,15 ppm (k wt = 10,18) después de 216 horas de tiempo en la corriente. Los resultados se basan en mediciones por duplicado promediadas.

Ejemplo 42: Catalizador de CoMoPB 42

El catalizador extruido se preparó como se describió en el ejemplo 41, excepto que se empleó el soporte E3 y el contenido final en MoO_3 fue del 25% en peso (base seca), el contenido final en CoO fue del 6% en peso (base seca), y el contenido final en B_2O_3 fue del 6% en peso (base seca) del catalizador terminado.

45 El catalizador se trituró y se tamizó antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayó en el modo ULSD con un suministro de LGO y alcanzó un S del producto de 11,9 ppm (k wt = 24,97) y un N del producto de 0,3 ppm (k wt = 12,18) después de 216 horas de tiempo en la corriente.

Ejemplo 43: Catalizador CoMoPB 43

El catalizador extruido se preparó como se describió en el ejemplo 41, excepto que se empleó el soporte E2 y el

contenido final en MoO_3 fue del 25% en peso (base seca), y el contenido final en B_2O_3 fue del 6,1% en peso (base seca) del catalizador terminado.

5 El catalizador se trituro y se tamizo antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayo en el modo ULSD con un suministro de LGO y alcanzo un S del producto de 11,3 ppm (k wt = 24,30) y un N del producto de 0,3 ppm (k wt = 11,71) despues de 216 horas de tiempo en la corriente.

Ejemplo 44: Catalizador CoMoPB 44

El catalizador extruido se preparo como se describio en el ejemplo 41, excepto que se empleo el soporte E1 y el contenido final en CoO fue del 5% en peso (base seca), el contenido final en P_2O_5 fue del 7,9% en peso (base seca), y el contenido final en B_2O_3 fue del 5,8% en peso (base seca) del catalizador terminado.

10 El catalizador se trituro y se tamizo antes del ensayo de actividad. El catalizador en polvo se ensayo en el modo ULSD con un suministro de LGO y alcanzo un S del producto de 11,7 ppm (k wt = 25,09) y un N del producto de 0,3 ppm (k wt = 12,19) despues de 216 horas de tiempo en la corriente.

15 Los componentes mencionados con un nombre quimico o una formula quimica en cualquier punto de la memoria descriptiva o sus reivindicaciones, tanto si se mencionan en singular como en plural, se identifican tal como existen antes de ponerse en contacto con otra sustancia mencionada con un nombre quimico o un tipo quimico (por ejemplo, otro componente, un disolvente, etc.). No importan los cambios, las transformaciones y/o las reacciones quimicas que se producen, si es que se producen, en la mezcla o disolucion resultante, puesto que estos cambios, transformaciones y/o reacciones son el resultado natural de juntar a los componentes especificados bajos las condiciones segun esta memoria descriptiva. Asi, los componentes se identifican como ingredientes que se van a
20 juntar en conexi3n con la realizaci3n de una operaci3n deseada o para formar una composici3n deseada.

REIVINDICACIONES

1.- Un catalizador que comprende:

al menos un componente de metal del grupo VIB,

al menos un componente de metal del grupo VIII,

5 un componente de fósforo, y

un componente de soporte que contiene boro,

10 en el que la cantidad del componente de fósforo es al menos 1% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador, y la cantidad del contenido en boro está en el intervalo del 1% al 13% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador; y en el que la formación del catalizador implica al menos coextruir una fuente de boro con un soporte para formar un extruido de soporte que contiene boro, secar y calcinar el extruido, e impregnar el extruido calcinado con una disolución comprendida de una fuente de fósforo, al menos una fuente de metal del grupo VIB y/o al menos una fuente de metal del grupo VIII.

2.- El catalizador según la reivindicación 1, en el que el componente de metal del grupo VIB comprende molibdeno.

15 3.- El catalizador según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el componente de metal del grupo VIII comprende níquel.

4.- El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en el que el componente de metal del grupo VIII comprende cobalto.

20 5.- El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que la cantidad del componente de fósforo está en el intervalo del 4% en peso al 10% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador.

6.- El catalizador según la reivindicación 5, en el que la cantidad del componente de fósforo está en el intervalo del 4% en peso al 7% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador.

7.- El catalizador según la reivindicación 6, en el que el contenido en boro está en el intervalo del 2% en peso al 8% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador.

25 8.- El catalizador según la reivindicación 7, en el que el contenido en boro está en el intervalo del 4% en peso al 6% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador.

9.- El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el soporte comprende óxido de aluminio.

30 10.- El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de boro comprende ácido bórico.

11.- El catalizador según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un aditivo orgánico.

35 12.- El catalizador según la reivindicación 11, en el que el aditivo orgánico se selecciona del grupo que consiste en (i) un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en compuestos orgánicos que comprenden al menos dos átomos de oxígeno y 2-10 átomos de carbono y sus éteres, ésteres, acetales, cloruros de ácido, amidas de ácido, oligómeros o polímeros y/o (ii) un compuesto orgánico que comprende al menos un átomo de nitrógeno unido covalentemente y al menos un resto carbonilo.

13.- Un procedimiento de producción de un catalizador, comprendiendo dicho procedimiento:

coextruir una fuente de boro con un soporte para formar un extruido de soporte que contiene boro,

40 secar y calcinar el extruido, e

impregnar el extruido calcinado con una disolución formada por una fuente de fósforo, al menos una fuente de metal del grupo VIB y/o al menos una fuente de metal del grupo VIII, siendo la cantidad de la fuente de boro y la cantidad de la fuente de fósforo suficientes para formar una composición de catalizador que tenga al menos un contenido en boro en el intervalo del 1% en peso al 13% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador, y un contenido en fósforo de al menos 1% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y

45

en base al peso total del catalizador.

14.- El procedimiento según la reivindicación 13, en el que la cantidad de la fuente de boro es suficiente para que el contenido en boro del catalizador producido esté en el intervalo del 2% en peso al 8% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador.

5 15.- El procedimiento según la reivindicación 14, en el que la cantidad de la fuente de boro es suficiente para que el contenido en boro del catalizador producido esté en el intervalo del 4% en peso al 6% en peso, expresado como un óxido (B_2O_3) y en base al peso total del catalizador.

10 16.- El procedimiento según la reivindicación 15, en el que la cantidad de la fuente de fósforo es suficiente para que el contenido en fósforo del catalizador producido esté en el intervalo del 4% en peso al 10% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador.

17.- El procedimiento según la reivindicación 16, en el que la cantidad de la fuente de fósforo es suficiente para que el contenido en fósforo del catalizador producido esté en el intervalo del 4% en peso al 7% en peso, expresado como un óxido (P_2O_5) y en base al peso total del catalizador.

15 18.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-17, que comprende además calcinar un extruido calcinado impregnado formado en la etapa de impregnación.

19.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-17, que comprende además secar un extruido calcinado impregnado formado en la etapa de impregnación para formar un extruido calcinado impregnado secado para formar el catalizador.

20 20.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-17, que comprende además secar un extruido calcinado impregnado formado en la etapa de impregnación para formar un extruido calcinado impregnado secado, y después calcinar el extruido calcinado impregnado secado para formar el catalizador.

21.- El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 13-17 y 19, en el que la disolución comprende además un aditivo orgánico.

25 22.- El procedimiento según la reivindicación 21, en el que el aditivo orgánico se selecciona del grupo que consiste en (i) un compuesto orgánico seleccionado del grupo que consiste en compuestos orgánicos que comprenden al menos dos átomos de oxígeno y 2-10 átomos de carbono y sus éteres, ésteres, acetales, cloruros de ácido, amidas de ácido, oligómeros o polímeros y/o (ii) un compuesto orgánico que comprende al menos un átomo de nitrógeno unido covalentemente y al menos un resto carbonilo.

30 23.- Un procedimiento que comprende poner en contacto un suministro de hidrocarburos con un catalizador según cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1-12, bajo condiciones de hidrotratamiento para hidrotratar el suministro de hidrocarburos.