

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 702 206**

51 Int. Cl.:

B01J 37/03	(2006.01) B01J 21/12	(2006.01)
B01J 35/10	(2006.01) B01J 23/00	(2006.01)
B01J 37/02	(2006.01) B01J 32/00	(2006.01)
B01J 23/882	(2006.01)	
B01J 23/883	(2006.01)	
C10G 45/08	(2006.01)	
B01J 31/02	(2006.01)	
B01J 27/19	(2006.01)	
C10G 45/06	(2006.01)	
B01J 21/14	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.02.2015 PCT/JP2015/001018**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.09.2015 WO15136873**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.02.2015 E 15710931 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.10.2018 EP 3116647**

54 Título: **Catalizador de hidrot ratamiento, método para producir el catalizador y proceso de hidrot ratamiento para aceite hidrocarbonado utilizando el catalizador**

30 Prioridad:

10.03.2014 JP 2014046245

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.02.2019

73 Titular/es:

**NIPPON KETJEN CO., LTD (100.0%)
Seavans North 2-1, 1-chome Shibaura
Minato-kuTokyo 105-6791, JP**

72 Inventor/es:

**NONAKA, KENJI;
KANAI, YUUKI;
TOYOSHI, YASUO;
NISHIMORI, YOUHEI y
KOBAYASHI, TOYOKAZU**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 702 206 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, método para producir el catalizador y proceso de hidrotratamiento para aceite hidrocarbonado utilizando el catalizador

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a un catalizador de hidrotratamiento que elimina impurezas tales como azufre y nitrógeno en aceites hidrocarbonados, a un método para producir el catalizador, y a un método para su uso.

10

Antecedentes de la invención

Con las tendencias recientes hacia la mejora del entorno aéreo de la tierra, ha habido una fuerte demanda de un rendimiento aún mayor de los catalizadores de hidrotratamiento que se utilizarán en la hidrorrefinación de aceites destilados que servirán principalmente como combustibles. Los catalizadores de hidrotratamiento comunes para aceites hidrocarbonados son soportes inorgánicos resistentes al calor, como alúmina o sílice que tienen molibdeno y un componente de metal activo para la hidrogenación, como el cobalto o el níquel soportados por coacción. En los últimos años, sin embargo, se han realizado varias modificaciones, como alterar el soporte o cambiar el método de soporte del metal catalizador, para lograr un mayor rendimiento catalítico.

15

20

La Bibliografía de Patente 1 describe un catalizador de hidrotratamiento que comprende un ingrediente activo seleccionado entre los elementos de los Grupos 6B y 8 de la Tabla Periódica soportado sobre un soporte de óxido de metal alcalinotérreo-sílice-alúmina con un óxido de metal alcalinotérreo del 0,1 al 10 % en peso. Sin embargo, debido a que la relación de área a peso de este catalizador es alta a 200 m²/g o mayor, el diámetro medio de los poros es estrecho y la difusión en los poros del catalizador de las moléculas de hidrocarburo es inadecuada y, por lo tanto, no se puede aplicar satisfactoriamente a la desulfuración de aceites destilados en un amplio intervalo de puntos de ebullición.

25

En la Bibliografía de Patente 2 se describe, como catalizador para la desulfuración ultra profunda de aceites hidrocarbonados, un catalizador que tiene un metal del Grupo VIB, un metal del Grupo VIII, fósforo y un aditivo orgánico presente sobre un soporte de óxido convencional. Sin embargo, existe escasa información específica con respecto a la optimización de la modificación del soporte y las propiedades del catalizador, y es difícil desarrollar un catalizador con una actividad de desulfuración y desnitrificación optimizada basada en la Bibliografía de Patente 2.

30

La Bibliografía de Patente 3 describe un catalizador de hidrodesulfuración/desnitrificación que tiene un metal del Grupo VIa de la Tabla Periódica, un metal del Grupo VIII y un alcohol dihidrico soportado sobre un soporte de óxido que contiene sílice, óxido de magnesio y alúmina. Sin embargo, el contenido de óxido de magnesio de este catalizador es muy alto, del 12 al 35 % en peso del soporte (valor calculado), y por lo tanto tiene el inconveniente de que es difícil controlar las propiedades de los poros y la acidez de un soporte que tiene una base de sílice o alúmina.

35

40

La Bibliografía de Patente 4 se refiere a un catalizador de hidrotratamiento para una materia prima de fuente de carbono, que comprende al menos un tipo de metal y un agente modificador sobre un soporte de catalizador de sílice-alúmina amorfa. Los ejemplos de soportes de catalizador aplicables incluyen sílice-alúmina-óxido de zirconio, sílice-alúmina-óxido de torio, sílice-alúmina-óxido de titanio y sílice-alúmina-óxido de magnesio, pero nada se describe concretamente con respecto al método de producción y la composición de dicho soporte ternario.

45

Lista de citas

Bibliografía de Patente

- [Bibliografía de Patente 1] JP 2000-5601 A
- [Bibliografía de Patente 2] JP 2000-313890 A
- [Bibliografía de Patente 3] JP 2001-310133 A
- [Bibliografía de Patente 4] JP 2012-532212 A

50

55

Resumen de la invención

Problema técnico

Un objeto de la presente invención es proporcionar un catalizador que tenga un rendimiento de hidrotratamiento (hidrogenación, desulfuración y desnitrificación) que sea igual o superior a la técnica anterior, como catalizador de hidrotratamiento para aceites hidrocarbonados, y un proceso de hidrotratamiento para aceites hidrocarbonados usando el catalizador.

60

65 Solución al problema

Los presentes inventores han llevado a cabo una investigación muy diligente a la luz de los problemas mencionados anteriormente de la técnica, con un enfoque particular en la modificación eficiente de la superficie de poros del soporte del catalizador y la optimización de la estructura de los poros, y como resultado hemos completado esta invención en el descubrimiento de que un catalizador obtenido al soportar un componente activo de hidrogenación y un aditivo orgánico sobre un soporte de sílice-alúmina que comprende una cantidad específica de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica es altamente efectivo para el hidrot ratamiento de aceites hidrocarbonados.

Específicamente, la invención es un catalizador de hidrot ratamiento para aceites hidrocarbonados que tienen al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica, al menos un metal seleccionado entre los metales de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica, y un aditivo orgánico, soportado sobre un vehículo poroso inorgánico que comprende al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la Tabla Periódica, además de alúmina y sílice.

En el catalizador de hidrot ratamiento de la invención, el contenido de al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la Tabla Periódica es del 0,3 al 2 % en masa de los catalizadores de óxido, y el contenido de sílice es del 5 al 10 % en masa de los catalizadores de óxido. Además, el diámetro medio de los poros es de 10 a 20 nm, la relación de área a peso es de 100 a 160 m²/g, y el volumen total de poros es de 0,3 a 0,6 ml/g.

El método para producir un catalizador de hidrot ratamiento para aceites hidrocarbonados de acuerdo con la invención comprende impregnar un vehículo poroso inorgánico obtenido calcinando un hidrato que contiene al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la Tabla Periódica, además de alúmina y sílice, de 730 °C a 860 °C, con una solución de impregnación que contiene al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica, al menos un metal seleccionado entre los metales de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica y un aditivo orgánico y secado en condiciones tales que el aditivo orgánico permanezca en el catalizador en una proporción de reducción de peso del 3 al 60 % en masa.

El proceso de hidrot ratamiento para un aceite hidrocarbonado de acuerdo con la invención comprende poner en contacto un catalizador de hidrot ratamiento de la invención con un aceite hidrocarbonado en unas condiciones con una temperatura de reacción de 300 °C a 450 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1-20 MPa, una velocidad espacial horaria del líquido de 0,1-10 h⁻¹ y una relación de hidrógeno/aceite de 50 a 1200 Nm³/kl.

Efecto ventajoso de la invención

Mediante el uso de un catalizador de hidrot ratamiento de la invención, es posible eliminar de manera eficiente impurezas tales como el azufre y el nitrógeno de los aceites hidrocarbonados y, por lo tanto, mejorar los aceites hidrocarbonados, en mayor grado que con los catalizadores convencionales.

Descripción de las realizaciones

(1) Soporte

La invención se explicará ahora en detalle. El soporte a usar para el catalizador de la invención comprende una cantidad especificada de un óxido de un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, con sílice-alúmina como sustrato. El material de partida de sílice usado puede ser cualquiera de los diversos tipos de compuestos de silicio tales como silicatos de metales alcalinos, alcoxisilanos, tetracloruro de silicio, ortosilicatos, silicona, sol de sílice, gel de sílice y similares. Como material de partida de alúmina se pueden usar hidróxidos de aluminio (bayerita, gibsite, diáspora, boehmita, pseudoboehmita y similares), cloruros, nitratos, sulfatos, alcóxidos, sales de metales de aluminatos alcalinos y otras sales inorgánicas, sales orgánicas o sol de alúmina. Los materiales de partida para el óxido del metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica incluyen óxidos, cloruros, hidróxidos, hidruros, nitratos, carbonatos, sulfatos y sales de ácidos orgánicos. El magnesio, el calcio, el estroncio y el bario se pueden usar como elementos del Grupo 2 de la Tabla Periódica, siendo preferidos el magnesio y el calcio, y siendo el magnesio especialmente preferido desde el punto de vista de la actividad.

El soporte de sílice-alúmina-óxido de metal del Grupo 2 se obtiene calcinando un hidrato de alúmina-sílice que contiene un metal del Grupo 2, preparado por un método de coprecipitación o un método de amasado. El hidrato se puede preparar por cualquiera de varios métodos, como la coprecipitación de los materiales de partida de sílice y alúmina y el compuesto de metal del Grupo 2, el amasado de un hidrato de alúmina, el compuesto de silicona y el compuesto de metal del Grupo 2, la mezcla de una alúmina-hidrato de metal del Grupo 2 y un compuesto de silicio, o la mezcla de un compuesto de silicio-metal del Grupo 2 y el amasado de un hidrato de alúmina. El componente de sílice después de cargar el metal activo de hidrogenación y un aditivo orgánico en el soporte de óxido de sílice-alúmina-metal del Grupo 2 para producir un catalizador, es del 3 al 12 % en masa, preferiblemente del 5 al 10 % en masa y más preferiblemente del 6 al 9 % en masa de los catalizadores de óxido.

Por otro lado, el óxido del metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica es del 0,3 al 2 % en masa, preferiblemente del 0,4 al 1,8 % en masa y más preferiblemente del 0,5 al 1,5 % en masa de los catalizadores de óxido.

El hidrato de sílice-alúmina que contiene el metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica se somete a un procedimiento

de peptización con la adición de una solución acuosa de ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido nítrico y ácido orgánico (ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido málico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido glucónico o similares), amoníaco o hidróxido de sodio para controlar la estructura del poro según sea necesario, amasado para mejorar la moldeabilidad y a continuación moldeado a la forma deseada (gránulos, 5 esferas, un cuerpo extruido o similar). El artículo moldeado generalmente se calcinará en aire a una temperatura de 730 °C a 860 °C (no la temperatura atmosférica, sino la temperatura del artículo moldeado), preferiblemente de 740 °C a 850 °C y más preferiblemente de 750 °C a 840 °C, durante 0,1 a 3 horas y preferiblemente de 0,5 a 2 horas, para producir un soporte.

10 El componente activo de hidrogenación y el aditivo orgánico se añaden al soporte obtenido por los pasos descritos anteriormente, y se lleva a cabo un tratamiento de secado para cargarlos en el soporte. El método de adición no está particularmente restringido y, por ejemplo, se pueden aplicar varios métodos industriales como la impregnación, el recubrimiento o la pulverización, aunque se prefieren los métodos de impregnación desde el punto de vista de la 15 manejabilidad y la eficiencia de la adición. Los métodos de impregnación de adsorción, adsorción de equilibrio, relleno de poros, humedad incipiente, evaporación hasta sequedad y pulverización pueden aplicarse de acuerdo con la invención, pero el relleno de poros es preferible desde el punto de vista de la manejabilidad. No hay restricciones particulares en el orden de adición del componente activo de hidrogenación y el aditivo orgánico, y se pueden añadir en sucesión o simultáneamente. Para un método de impregnación, se puede usar una solución de cada uno de los 20 componentes disueltos en diferentes disolventes orgánicos polares, agua o mezclas de disolventes orgánicos polares, aunque el disolvente más preferido es el agua.

(2) Componentes cargados

25 Al menos un elemento seleccionado entre cromo, molibdeno y wolframio puede ser el elemento del Grupo 6 de la Tabla Periódica entre los componentes activos de hidrogenación a cargar. Estos elementos se pueden utilizar solos, en cuyo caso se prefieren el molibdeno y el wolframio, y especialmente el molibdeno, desde el punto de vista de la economía y la actividad. También se pueden usar en combinación, dependiendo de la reactividad del material de alimentación y de las condiciones operativas del reactor. Cuando se emplea una combinación, los ejemplos incluyen cromo-molibdeno, cromo-wolframio, molibdeno-wolframio y cromo-molibdeno-wolframio.

30 El peso de carga es del 10 al 40 % en masa, preferiblemente del 15 al 35 % en masa y aún más preferiblemente del 20 al 30 % en masa de los catalizadores de óxido, como los óxidos totales de los elementos del Grupo 6 de la Tabla Periódica. Con menos del 10 % en masa, la actividad catalítica es baja, mientras que no hay un aumento proporcional en la actividad a más del 40 % en masa. El material de partida para el elemento del Grupo 6 de la Tabla 35 Periódica puede ser un cromato, molibdato, wolframato, trióxido, haluro, heteropoliácido, sal de heteropoliácido o similares.

40 El elemento de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica en el componente activo de hidrogenación puede ser hierro, cobalto o níquel. Estos elementos pueden usarse cada uno solo, prefiriéndose el cobalto y el níquel desde el punto de vista de la economía y la actividad. También se pueden usar en combinación, dependiendo de la reactividad del material de alimentación y de las condiciones operativas del reactor. Ejemplos de combinaciones incluyen hierro-cobalto, hierro-níquel, cobalto-níquel y hierro-cobalto-níquel.

45 El peso de carga es del 0,5 al 15 % en masa, preferiblemente del 1 al 10 % en masa y aún más preferiblemente del 2 al 6 % en masa de los catalizadores de óxido, como el total de óxidos de los elementos del Grupo 8-10 de la Tabla Periódica. La actividad catalítica es insuficiente con un peso de carga inferior al 0,5 % en masa, mientras que no hay aumento en la actividad a más del 15 % en masa. Los compuestos de hierro, cobalto y níquel utilizados para la carga pueden ser óxidos, hidróxidos, halogenuros, sulfatos, nitratos, carbonatos, sales de ácidos orgánicos o 50 similares. Cuando se deba preparar una solución de impregnación del componente activo de hidrogenación, el elemento del Grupo 6 de la Tabla Periódica y el elemento de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica se pueden preparar cada uno por separado, o ambos se pueden mezclar como una solución homogénea.

55 Para ajustar el pH de la solución y aumentar la estabilidad de la solución y la actividad de hidrogenación del catalizador, se puede añadir agua de amoníaco, agua de peróxido de hidrógeno, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido fosfórico, ácido fluorhídrico o similares a la solución impregnadora del componente activo de hidrogenación, según sea necesario. El ácido fosfórico se puede añadir como componente catalizador, en cuyo caso el intervalo de adición es del 0,5 al 15 % en masa, preferiblemente del 1 al 10 % en masa e incluso más preferiblemente del 2 al 8 % en masa de los catalizadores de óxido, como óxidos de fósforo. Los ácidos fosfóricos que pueden añadirse incluyen ácido ortofosfórico, ácido pirofosfórico, ácido metafosfórico, ácido fosfónico, ácido 60 difosfónico, ácido fosfínico y ácido polifosfórico, así como sus sales orgánicas y sales inorgánicas. También se puede añadir toda o parte de la cantidad de ácido fosfórico durante el proceso de preparación del soporte de sílice-alúmina-óxido de metal del Grupo 2, en lugar de añadirse a la solución de impregnación del componente activo de hidrogenación.

65 El aditivo orgánico es un compuesto orgánico soluble en agua como se menciona a continuación, y se selecciona entre alcoholes polihídricos y sus éteres, ésteres o éteres de alcoholes polihídricos, sacáridos, ácidos carboxílicos y

sus sales, aminoácidos y sus sales, y diversos agentes quelantes.

Ejemplos de alcoholes polihídricos y sus éteres incluyen alcoholes polihídricos tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, isopropilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, butanodiolos (1,2-, 1,3-, 1,4- 2,3-), pentanodiolos (por ejemplo, 1,5-, incluyendo otros isómeros), 3-metil-1,5-pentanodiol, neopentilglicol, hexanodiol (por ejemplo, 1,2- y 1,6-, incluyendo otros isómeros), hexilenglicol, alcohol polivinílico, polietilenglicol (peso molecular promedio: 200-600), polipropilenglicol (solo soluble en agua), glicerina, trimetiloetano, trimetilolpropano, hexanotriol (por ejemplo, 1,2,6-, incluyendo otros isómeros), eritritol y pentaeritritol, así como sus éteres (monoéteres, diéteres y triéteres seleccionados entre éteres de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, éteres butílicos secundarios y éteres butílicos terciarios, y sus combinaciones, que son solubles en agua).

Los ejemplos de ésteres o éteres de alcoholes polihídricos incluyen ésteres de los alcoholes polihídricos o éteres mencionados anteriormente (monoésteres, diésteres y triésteres con ácido fórmico, ácido acético y similares, que son solubles en agua).

Los ejemplos de sacáridos incluyen sacáridos tales como glucosa, fructosa, azúcares isomerizados, galactosa, maltosa, lactosa, sacarosa, trehalosa, almidón, dextrina, pectina, glucógeno, curdlano y similares.

Ejemplos de ácidos carboxílicos y sus sales incluyen ácidos carboxílicos tales como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tartárico, ácido cítrico (anhídrido, monohidrato), ácido málico, ácido glucónico y ácido glutárico, y sus sales.

Los ejemplos de aminoácidos y sus sales incluyen aminoácidos tales como ácido aspártico, alanina, arginina, glicina y ácido glutámico, y sus sales.

Los ejemplos de diferentes agentes quelantes incluyen diversos agentes quelantes, como etilendiamina (EDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetramina (TETA), tetraetilenpentamina (TEPA), pentaetilenhexamina (PEHA), ácido etilendiamintetraacético (ETA), ácido hidroxietilendiaminetriacético (HEDTA), ácido dietilentriaminpentaacético (DTPA), ácido trietiltetraminhexaacético (TTHA), ácido hidroxietilimindiacético (HIDA), ácido 1,3-propanodiamintetraacético (PDTA), ácido 1,3-diamino-2-hidroxiopropanetetraacético (PDTA-OH), ácido trans-1,2-ciclohexanodiamintetraacético (PDTA-OH) (CyDTA), ácido glicol-éter-diamintetraacético (GEDTA), ácido nitrilotriacético (NTA), dihidroxietilglicina (DHEG) y ácido (S,S)-etilendiamin-N,N'-disuccínico (EDDS). Los aditivos orgánicos pueden usarse solos o en combinaciones apropiadas.

La cantidad de aditivos orgánicos que se añadirán es de 0,05 a 3 veces, preferiblemente de 0,08 a 2,8 veces y lo más preferiblemente de 0,1 a 2,5 veces el número total de moles del elemento del Grupo 6 de la Tabla Periódica y el elemento de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica. Con una cantidad molar inferior a 0,03 veces, no se observará ningún efecto de mejora del rendimiento catalítico. Además, no se obtiene ningún aumento adicional en la actividad con una cantidad molar superior a 3 veces.

En relación con la adición del componente activo de hidrogenación, no hay restricciones en el orden de adición del componente activo de hidrogenación y el aditivo orgánico. Es decir, puede añadirse como una solución separada antes o después de la adición del componente activo de hidrogenación, o puede añadirse simultáneamente como una solución homogénea con el componente activo de hidrogenación. Además, la solución del componente activo de hidrogenación, la solución de aditivo orgánico o su solución homogénea se pueden añadir de una vez o se pueden separar en varias adiciones, dependiendo de la viscosidad de la solución y el volumen de poros (volumen de absorción de agua) del soporte.

Una vez finalizada la adición del componente activo de hidrogenación y el aditivo orgánico, se puede llevar a cabo el tratamiento de secado que se describe a continuación para obtener el catalizador completo que tiene un elemento del Grupo 6 de la Tabla Periódica, un elemento de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica y un aditivo orgánico soportados sobre un soporte. Al completar la carga de los componentes en el tratamiento de secado, sin cocción, es posible obtener un catalizador que tenga una actividad más excelente que un catalizador cocido convencional.

En el tratamiento de secado, preferiblemente el aditivo orgánico no cambia la estructura básica del esqueleto (sin considerar la adición o disociación de agua de hidratación, iones de hidrógeno, iones de hidróxido, iones de amonio o similares), y al menos una porción del mismo participa en interacción con el componente activo de hidrogenación (por fuerzas intermoleculares, enlaces de hidrógeno, enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces de coordinación o similares) y permanece.

Como regla general para la proporción de aditivos orgánicos remanentes, la proporción de reducción de peso está preferiblemente en el intervalo del 3 al 60 % en masa, más preferiblemente del 4 al 55 % en masa y más preferiblemente del 5 al 50 % en masa, cuando el catalizador completo se ha calentado en aire a 550 °C durante 1 hora. Si la proporción de reducción de peso no es al menos del 3 % en masa, se producirá la volatilización o descomposición del aditivo orgánico soportado y la interacción con el componente de metal activo de hidrogenación será insuficiente, de modo que no se verá un aumento en la actividad catalítica. Si excede el 60 % en masa, el

aditivo orgánico fluirá con la gran cantidad de agua producida durante la etapa de pre-sulfuración, de modo que no se puede esperar un aumento en la actividad catalítica.

5 No hay restricciones particulares en el método de secado siempre que pueda mantener la interacción entre el aditivo orgánico y el componente activo de hidrogenación. Por ejemplo, se pueden aplicar varios métodos industriales, como secado por convección con calor en aire o gas inerte (secado con aire caliente), secado con calor radiante (secado por infrarrojo o infrarrojo lejano), secado con calor conductor, secado por microondas, secado por congelación, secado a presión reducida, y similares. Tampoco hay restricciones particulares sobre las condiciones de secado, que pueden establecerse de manera apropiada dependiendo de las condiciones de volatilización y descomposición del aditivo orgánico. El secado con aire caliente es el método de secado más conveniente, en cuyo caso las condiciones pueden ser en el aire o en un gas inerte (gas nitrógeno, gas raro, gas dióxido de carbono, atmósfera con poco oxígeno o similares), con una temperatura y un período de secado tal que la estructura básica del aditivo orgánico no se vea alterada, tal como de 30 °C a 250 °C (no la temperatura ambiente sino la temperatura del material del producto secado), preferiblemente de 50 °C a 220 °C y más preferiblemente de 80 °C a 200 °C, durante 0,1 a 3 horas. La temperatura del material en la etapa de producción del catalizador de la invención se mide con un termopar, por ejemplo, mediante cualquier método utilizado por los expertos en la materia.

(3) Propiedades del catalizador completado.

20 Para que el catalizador completado muestre un rendimiento catalítico satisfactorio, preferiblemente tiene las siguientes propiedades físicas y estructura de los poros. Específicamente, el diámetro medio de los poros es de 9 a 20 nm, preferiblemente de 10 a 18 nm y más preferiblemente de 11 a 16 nm. Si el diámetro medio de los poros es inferior a 9 nm, la difusión del aceite hidrocarbonado en los poros será insuficiente y, si supera los 20 nm, se reducirá el área de superficie específica, disminuyendo así el rendimiento catalítico.

25 Además, el volumen total de poros es preferiblemente de 0,3 a 0,6 ml/g y más preferiblemente de 0,4 a 0,5 ml/g. A 0,3 ml/g o menos, la difusión del aceite hidrocarbonado en los poros será insuficiente y, a más de 0,6 ml/g, la masa absoluta del catalizador será más ligera (los componentes catalíticos activos se reducirán) cuando el catalizador se ha llenado en el reactor, lo que resulta en un rendimiento catalítico inadecuado.

30 La norma para la homogeneidad de los poros del catalizador es que la estructura de los poros preferiblemente sea tal que la proporción del volumen de poros con diámetros en el intervalo de más o menos 1,5 nm del diámetro medio de poros sea del 20 % al 60 % y preferiblemente del 22 % al 58 % del volumen total de poros. Si es inferior al 20 %, habrá una mayor proporción de poros finos que no participan en la reacción, y también grandes poros con un área específica baja, mientras que si es mayor del 60 %, esto inhibirá la difusión en los poros del aceite hidrocarbonado que tiene un tamaño molecular relativamente grande, lo que potencialmente reduce la actividad catalítica. La distribución del tamaño de poro del catalizador de la invención es la distribución monomodal centrada alrededor del diámetro medio de poro y sus proximidades. La superficie específica preferentemente es de 100 a 170 m²/g, siendo el intervalo más preferiblemente de 110 a 160 m²/g y aún más preferiblemente de 115 a 150 m²/g. A menos de 100 m²/g, el rendimiento catalítico será inadecuado, y a más de 170 m²/g el diámetro medio de poro será demasiado pequeño, lo que tenderá a provocar el taponamiento de los poros durante la reacción.

45 La estructura de los poros (volumen de los poros, diámetro medio de los poros, distribución del tamaño de los poros, etc.) es el valor obtenido por porosimetría de mercurio (ángulo de contacto: 140 grados, tensión superficial: 480 dyn/cm), y el área de superficie específica es el valor obtenido por el método BET. Para medir la estructura de los poros y el área de superficie específica del catalizador completo y la determinación del peso de carga del componente activo de hidrogenación, se usa el catalizador completo después del tratamiento en aire a 450 °C durante 1 hora para eliminar el agua y los materiales orgánicos, y los valores de análisis y medición obtenidos en este caso se basan en los catalizadores de óxido. Se utilizó un analizador de rayos X fluorescente para la cuantificación de los componentes activos de hidrogenación y los componentes constituyentes del soporte.

55 El catalizador se utiliza después de un procedimiento de pre-sulfuración, y el procedimiento de pre-sulfuración puede llevarse a cabo dentro o fuera del reactor. El método de pre-sulfuración empleado puede ser la sulfuración con una fase líquida usando una fracción de queroseno o gasóleo que contiene azufre en caliente en una atmósfera de hidrógeno, o usando una cantidad apropiada de un agente de sulfuración tal como disulfuro de carbono, butanotiol, disulfuro de dimetilo (DMDS) o nonilpolisulfuro dicitricario (TNPS) añadido a dicho aceite, o un método de sulfuración en fase gaseosa utilizando sulfuro de hidrógeno o disulfuro de carbono como agente de sulfuración en una corriente de hidrógeno calentado.

60 (4) Aceite hidrocarbonado

65 El aceite hidrocarbonado para hidrotreatmento mediante un catalizador de la invención es un aceite destilado con una temperatura de punto de ebullición del 90 % no superior a 560 °C y preferiblemente no superior a 540 °C y un punto de ebullición inicial de 100 °C o más y preferiblemente de 150 °C o más, según la extensión del procedimiento de la norma ASTM D-2887 o D-2887.

Los ejemplos específicos incluyen principalmente nafta a base de petróleo, queroseno de uso directo, gasóleo de uso directo, gasóleo pesado, gasóleo de vacío y gasóleo de vacío pesado, pero también se incluyen las fracciones de queroseno y gasóleo (aceite de ciclo ligero o gasóleo de coquizador) obtenidos a partir de hidrocraqueadores, craqueadores térmicos o craqueadores catalíticos fluidizados y fracciones de queroseno y gasóleo de desulfurantes directos de petróleo pesado, así como también fracciones de queroseno y gasóleo procedente de carbón o de biomasa animal y vegetal y cualquier aceite mezclado que comprenda las fracciones mencionadas.

El contenido de metal para vanadio o níquel en la materia prima a tratar es no superior a 5 ppm en peso y preferiblemente no superior a 1 ppm en peso y el contenido de residuos de carbono es no superior al 1 % en masa y preferiblemente no superior al 0,9 % en masa, pero el aceite destilado también se puede mezclar con aceite pesado como gasóleo al vacío, residuo atmosférico, aceite residual al vacío, aceite extraído con disolvente, aceite licuado de carbón, aceite de esquisto bituminoso o arena de alquitrán, y se puede tratar de modo que se satisfagan los contenidos de metal y residuo de 1 carbono mencionados anteriormente.

15 (5) Proceso de hidrot ratamiento.

El catalizador de hidrot ratamiento de la invención se puede usar en diversas reacciones de hidrot ratamiento en las que los aceites hidrocarbonados mencionados anteriormente se someten a hidrogenación, hidrodeshidrosulfuración, hidrodeshidrogenación, hidrodeshidroxigenación, hidrocraqueo, hidroisomerización o similares en presencia de hidrógeno, en un reactor como uno de lecho fijo, de lecho en ebullición o de lecho móvil. Un uso más preferido para el catalizador de hidrot ratamiento de la invención es la desulfuración o desnitrificación de un aceite destilado a base de petróleo, y especialmente la reducción del contenido de azufre en una fracción de queroseno o gasóleo a no más de 80 ppm en peso y más preferiblemente no superior a 10 ppm en peso.

25 Para su uso en un aparato de hidrot ratamiento, las condiciones de reacción dependerán del tipo de materia prima pero generalmente será una presión parcial de hidrógeno de 1 a 20 MPa y preferiblemente de 3 a 18 MPa, una relación de hidrógeno/aceite de 50 a 1200 Nm³/kl y preferiblemente de 100 a 1000 Nm³/kl, una velocidad espacial horaria del líquido del 0,1 al 10 h⁻¹ y preferiblemente de 0,5 a 8 h⁻¹, y una temperatura de reacción de 300 °C a 450 °C y preferiblemente de 320 °C a 430 °C.

30

Ejemplos

La invención se explicará ahora con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, la invención no se limita de ninguna manera a estos ejemplos.

35

(Preparación del catalizador)

Ejemplo 1

40 Se añadieron sulfato de aluminio, aluminato de sodio y vidrio acuoso a un tanque que contiene agua caliente del grifo y se mezclaron para preparar un gel de hidrato de sílice-alúmina (relación en peso de sílice/alúmina: 8,5/91,5). El hidrato se separó de la solución y se usó agua tibia para limpiar con la eliminación de las impurezas, después de lo cual se añadió ácido nítrico, y a continuación se añadió carbonato de magnesio (0,5 % en masa de óxido de magnesio basado en catalizador de óxido) y se usó una amasadora para el amasado en caliente para ajustar el contenido de agua, después de lo cual la mezcla se sometió a moldeo por extrusión y se calcinó en aire a 780 °C durante 1,5 horas para obtener un soporte de sílice-alúmina-óxido de magnesio. El soporte se impregnó con una solución acuosa que contenía trióxido de molibdeno, carbonato de cobalto básico y ácido fosfórico con el 22 % en masa de trióxido de molibdeno, el 4 % en masa de óxido de cobalto y el 3 % en masa de óxido de fósforo basado en el catalizador de óxido, con monohidrato de ácido cítrico y polietilenglicol (peso molecular promedio: 200) como aditivos orgánicos (los aditivos orgánicos que se añaden a 0,1 mol y 0,3 mol de monohidrato de ácido cítrico y polietilenglicol, respectivamente, al número total de moles de molibdeno y cobalto) y se llevó a cabo un tratamiento de secado con aire caliente en aire durante 2 horas en unas condiciones con una temperatura del soporte impregnado de 120 °C, para obtener el catalizador A. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador A se muestran en la Tabla 1.

55

Ejemplo 2

El catalizador B se preparó mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que los aditivos orgánicos monohidrato de ácido cítrico y polietilenglicol (peso molecular promedio: 200) del Ejemplo 1 se usaron a 0,05 mol cada uno al número total de moles de molibdeno y cobalto. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador B se muestran en la Tabla 1.

60

Ejemplo 3

65 El catalizador C se preparó mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que la cantidad de carbonato de magnesio añadido fue del 0,8 % en masa como óxido de magnesio basado en el catalizador de óxido.

Las propiedades físicas y la composición química del catalizador C se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

- 5 El catalizador D se preparó mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que se usó carbonato de calcio en lugar de carbonato de magnesio. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador D se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

- 10 Después de poner sol de sílice y polvo de pseudoboehmita en un amasador (relación de masa de sílice/alúmina: 8,5/91,5), cargar en carbonato de magnesio (0,5 % en masa de óxido de magnesio basado en el catalizador de óxido), agua de intercambio iónico y ácido cítrico y amasar, la mezcla se sometió a amasado en caliente para ajustar el contenido de agua, y a continuación la mezcla se sometió a moldeo por extrusión y se calcinó en aire a 780 °C durante 1,5 horas para obtener un soporte de sílice-alúmina-óxido de magnesio. El soporte se impregnó con una solución acuosa que contenía trióxido de molibdeno, carbonato de níquel básico y ácido fosfórico con el 22 % en masa de trióxido de molibdeno, el 4 % en masa de óxido de níquel y el 5 % en masa de óxido de fósforo basado en el catalizador de óxido, con dietilenglicol como aditivo orgánico (el aditivo orgánico que se añade a 0,4 mol al número total de moles de molibdeno y níquel), y se llevó a cabo un tratamiento de secado con aire caliente en aire durante 2 horas en unas condiciones con una temperatura del soporte impregnado de 120 °C, para obtener el catalizador E. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador E se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 1)

- 25 Se añadieron sulfato de aluminio y aluminato de sodio a un tanque que contenía agua tibia del grifo y se mezclaron para preparar un hidrato de alúmina. El hidrato se separó de la solución y se usó agua tibia para limpiar con la eliminación de las impurezas, después de lo cual se añadió ácido nítrico, y a continuación se usó una amasadora para el amasado en caliente para ajustar el contenido de agua, después de lo cual la mezcla se sometió a moldeo por extrusión y calcinado en aire a 680 °C durante 1,5 horas para obtener un soporte de alúmina. El soporte se impregnó con una solución acuosa que contenía trióxido de molibdeno, carbonato de cobalto básico y ácido fosfórico con el 22 % en masa de trióxido de molibdeno, el 4 % en masa de óxido de cobalto y el 3 % en masa de óxido de fósforo basado en el catalizador de óxido, con monohidrato de ácido cítrico y polietilenglicol (peso molecular promedio: 200) como aditivos orgánicos (los aditivos orgánicos se añadieron a 0,1 mol y 0,3 mol de monohidrato de ácido cítrico y polietilenglicol, respectivamente, al número total de moles de molibdeno y cobalto), y se llevó a cabo un tratamiento de secado con aire caliente durante 2 horas bajo condiciones con una temperatura del soporte impregnado de 120 °C, para obtener el catalizador F. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador F se muestran en la Tabla 1.

(Ejemplo comparativo 2)

- 40 El catalizador G se preparó por el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que no se usó el carbonato de magnesio del Ejemplo 1, y el artículo extruido de hidrato de sílice-alúmina se calcinó a 890 °C. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador G se muestran en la Tabla 1.

45 (Ejemplo comparativo 3)

El catalizador H se preparó mediante el mismo método que en el Ejemplo 1, excepto por que la cantidad de carbonato de magnesio añadida en el Ejemplo 1 fue del 2,1 % en masa. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador H se muestran en la Tabla 1.

50

(Ejemplo comparativo 4)

- 55 Se cargaron polvo de pseudoboehmita, agua de intercambio iónico y ácido nítrico en la amasadora y se amasaron a fondo y a continuación se amasaron en caliente para ajustar el contenido de agua, después de lo cual la mezcla se sometió a moldeo por extrusión y se calcinó en aire a 680 °C durante 1,5 horas para obtener un soporte de alúmina. El soporte se impregnó con una solución acuosa que contenía trióxido de molibdeno, carbonato de níquel básico y ácido fosfórico con el 22 % en masa de trióxido de molibdeno, el 4 % en masa de óxido de níquel y el 5 % en masa de óxido de fósforo basado en el catalizador de óxido, con dietilenglicol como aditivo orgánico (el aditivo orgánico que se añade a 0,4 mol al número total de moles de molibdeno y níquel), y se llevó a cabo un tratamiento de secado con aire caliente durante 2 horas en unas condiciones con una temperatura del soporte impregnado de 120 °C, para obtener el catalizador I. Las propiedades físicas y la composición química del catalizador I se muestran en la Tabla 1.
- 60

[Tabla 1]
Tabla 1 Propiedades de los catalizadores preparados.

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4
	Catalizador A	Catalizador B	Catalizador C	Catalizador D	Catalizador E	Catalizador F	Catalizador G	Catalizador H	Catalizador I
MoO ₃	22,2 % en masa	22,1	22,0	22,0	22,1	22,1	22,1	22,1	22,2
CoO	4,1 % en masa	4,0	4,2	4,0	-	4,0	4,0	4,0	-
NiO	- % en masa	-	-	-	3,9	-	-	-	4,1
P ₂ O ₅	3,0 % en masa	3,0	3,1	3,0	5,0	3,0	3,0	3,0	5,1
SiO ₂	6,1 % en masa	6,0	6,0	5,9	6,0	-	6,1	6,1	-
MgO	0,5 % en masa	0,5	0,8	-	0,5	-	-	2,1	-
CaO	- % en masa	-	-	0,5	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	Resto % en masa	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
Relación de reducción de masa	14,7 %	5,6	14,3	14,4	14,3	14,5	14,2	14,6	14,5
Volumen de poro total	0,42 ml/g	0,42	0,43	0,43	0,37	0,44	0,38	0,43	0,34
Diámetro medio de los poros	13,8 nm	13,9	14,0	12,4	14,0	12,1	11,4	14,2	13,8
Área superficial específica	136 m ² /g	133	132	145	116	176	122	124	122
Relación volumétrica de poros ¹⁾	33 %	33	35	42	56	68	70	18	43

1) Se determinó la relación volumétrica de poros con un diámetro medio de poros de ± 1,5 nm con respecto al volumen total de poros.

Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 6.

(Prueba de actividad de hidrogenación)

5 1. Prueba de hidrotratamiento de gasóleo

Después de empaquetar cada uno de los catalizadores de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 en un reactor de miniflujo de lecho fijo, se sometió a una pre-sulfuración con un aceite sulfurado obtenido mediante la adición de disulfuro de dimetilo a cada uno de los gasóleos enumerados en la Tabla 2 (correspondiente al 2,5 % en masa como contenido total de azufre), y a continuación se cambió a la materia prima enumerada en la Tabla 2, y se realizaron pruebas de hidrotratamiento en las condiciones enumeradas en la Tabla 3. El contenido de azufre de cada producto de aceite obtenido por la prueba se midió mediante el método fluorescente de rayos X y la actividad específica por volumen se determinó según las fórmulas (1) y (2). Los resultados de la prueba se muestran en la Tabla 6.

15

[Tabla 2]
Tabla 2. Propiedades del gasóleo

Azufre	% en masa	1,20
Nitrógeno	ppm	109
Densidad	g/cm ³ a 15 °C	0,8415
Propiedades de destilación *)		
IBP	°C	180
50 %	°C	275
90 %	°C	347
FBP	°C	380
*) Según el método de la norma ASTM D-2887.		

20

[Tabla 3]
Tabla 3. Condiciones de la prueba de actividad 1

Presión parcial de hidrógeno	MPa	5,0
Temperatura de reacción	°C	340
Relación hidrógeno/aceite	NI/l	200
LHSV	h ⁻¹	1,5
Período	H	250

Fórmula 1

25

Actividad específica = (k de los Ejemplos 1 a 4, Ejemplos comparativos 1 a 3 /k del Ejemplo comparativo 1) × 100
Fórmula (1)

30

Reacción de hidrodesulfuración. : $k = LHSV / (n - 1) \times \{1/Y^{(n-1)} - 1/X^{(n-1)}\}$
Fórmula (2)
 $n \neq 1$

En la fórmula, la LHSV es la velocidad espacial horaria del líquido, k es la constante de la velocidad de reacción, n es el orden de reacción, X es la relación de masa de azufre en la materia prima e Y es la relación de masa de azufre en el aceite producto.

35

2. Prueba de hidrotratamiento de gasóleo al vacío

40

Después de empaquetar cada uno de los catalizadores del Ejemplo 5 y del Ejemplo comparativo 4 en un reactor de miniflujo de lecho fijo, se sometió a una pre-sulfuración con un aceite sulfurado obtenido mediante la adición de disulfuro de dimetilo al gasóleo en la Tabla 2 (correspondiente al 2,5 % en masa como el contenido total de azufre), y a continuación se cambió a la materia prima enumerada en la Tabla 4 y se realizaron pruebas de hidrotratamiento de gasóleo al vacío en las condiciones enumeradas en la Tabla 5. El contenido de azufre de cada producto de aceite obtenido por la prueba se midió mediante el método fluorescente de rayos X, el contenido de nitrógeno se midió mediante quimioluminiscencia de descomposición oxidativa y la actividad específica por volumen se determinó según las fórmulas (3) a (5). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 7.

45

[Tabla 4]
Tabla 4. Propiedades del gasóleo al vacío

Azufre	% en masa	1,91
Nitrógeno	ppm	781
Vanadio	ppm	<1

Níquel	ppm	<1
Carbono residual	% en masa	0,86
Viscosidad cinemática	cSt a 50 °C	39,9
Densidad	g/cm ³ a 15 °C	0,9168
Propiedades de destilación *)		
IBP	°C	311
50 %	°C	449
90 %	°C	535
FBP	°C	572
*) Basado en la extensión del método ASTM D-2887.		

[Tabla 5]

Tabla 5. Condiciones de la prueba de actividad 2

Presión parcial de hidrógeno	MPa	6,0
Temperatura de reacción	°C	375
Relación hidrógeno/aceite	NI/I	1000
LHSV	h ⁻¹	1,0
Período	H	120

5 **Fórmula 2**

Actividad específica = (k del Ejemplo 4 y Ejemplo comparativo 4)/k del Ejemplo comparativo 4) × 100
Fórmula (3)

10 Reacción de hidrodesulfuración. : $k = LHSV / (n - 1) \times \{ 1/Y^{(n-1)} - 1/X^{(n-1)} \}$
Fórmula (4)
 $n \neq 1$

15 Reacción de hidrodesnitrificación: $k = LHSV \times \ln (X/Y)$
Fórmula (5)
 $n = 1$

20 En la fórmula, LHSV es la velocidad espacial horaria del líquido, k es la constante de la velocidad de reacción, n es el orden de reacción, X es la relación de masa de azufre o nitrógeno de la materia prima e Y es la relación de masa de azufre o nitrógeno del aceite producido. La denotación "ln" es el logaritmo natural.

[Tabla 6]

	Ejemplo 1 Catalizador A	Ejemplo 2 Catalizador B	Ejemplo 3 Catalizador C	Ejemplo 4 Catalizador D	Ej. Comp. 1 Catalizador F	Ej. Comp. 2 Catalizador G	Ej. Comp. 3 Catalizador H
Actividad específica de desulfuración.	122	116	118	114	100	120	82
Índice de consumo de energía	110	110	110	110	100	160	110
Orden de la reacción de desulfuración: orden 1,3.							

25 Los índices de consumo de energía en la Tabla 6 se basan en 100 como la relación de los valores numéricos de los Ejemplos 1 a 4 y los Ejemplos comparativos 1 a 3 con respecto al valor numérico del Ejemplo comparativo 1, con la conversión del combustible requerido para la preparación del catalizador y la energía eléctrica para calentar.

[Tabla 7]

Tabla 7 Resultados de la prueba de gasóleo al vacío

	Ejemplo 5 Catalizador E	Comp. Ex. 4 Catalizador I
Actividad específica de desulfuración	104	100
Actividad específica de desnitrificación	106	100
Índice de consumo de energía	110	100
Orden de la reacción de desulfuración: orden 1,3		
Orden de la reacción de desnitrificación: primer orden		

30 Los índices de consumo de energía en la Tabla 7 se basan en 100 como relación de los valores numéricos del Ejemplo comparativo 4 y el Ejemplo 5 con respecto al valor numérico del Ejemplo comparativo 4, con la conversión

del combustible requerido para la preparación del catalizador y la energía eléctrica para calentar.

5 Los resultados de la prueba de hidrotratamiento para el gasóleo y el gasóleo de vacío (Tablas 7 y 8) muestran que los catalizadores de hidrotratamiento que utilizan soportes de sílice-alúmina-óxido de metal del Grupo 2 de acuerdo con la invención mostraron una actividad de hidrodesulfuración y hidrodesnitricación superior a los catalizadores que emplean soportes convencionales a base de alúmina.

10 El catalizador del Ejemplo comparativo 2 empleaba un soporte de sílice-alúmina que no contenía un metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica, pero su actividad de desulfuración de gasóleo fue aproximadamente equivalente a la de los ejemplos. Sin embargo, es necesaria una alta temperatura de calcinación en el proceso de producción de soporte para obtener un catalizador con la misma estructura de poros que los catalizadores del ejemplo, y esto es desventajoso ya que los costes de energía relativos aumentan para la producción comercial.

15 El catalizador de la presente invención tiene una actividad catalítica más alta que la técnica anterior, y también es un catalizador muy económico que minimiza el consumo de energía para su producción.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador de hidrot ratamiento para aceites hidrocarbonados que tiene al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica, al menos un metal seleccionado entre los metales de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica, y un aditivo orgánico, soportado sobre un vehículo poroso inorgánico que comprende al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la Tabla Periódica, además de alúmina y sílice, en el que el contenido de al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la Tabla Periódica es del 0,3 al 2 % en masa de los catalizadores de óxido, el contenido de sílice es del 3 al 12 % en masa de los catalizadores de óxido, el diámetro medio de poros por porosimetría de mercurio es de 9 a 20 nm, el área de superficie específica BET es de 100 a 170 m²/g, y el volumen total de poros por porosimetría de mercurio es de 0,3 a 0,6 ml/g según se determina después del tratamiento en aire a 450 °C durante 1 hora; en el que el aditivo orgánico es un compuesto orgánico soluble en agua seleccionado del grupo que consiste en alcoholes polihídricos y sus éteres, ésteres o éteres de alcoholes polihídricos, sacáridos, ácidos carboxílicos y sus sales, aminoácidos y sus sales y agentes quelantes.
- 15 2. El catalizador de hidrot ratamiento según la reivindicación 1, en el que el contenido de aditivos orgánicos es de 0,05 a 3 veces el número total de moles de elementos del Grupo 6 de la Tabla Periódica y elementos de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica.
- 20 3. El catalizador de hidrot ratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica es magnesio o calcio, el metal del Grupo 6 de la Tabla Periódica es molibdeno o wolframio, y el metal de los grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica es cobalto y/o níquel.
- 25 4. El catalizador de hidrot ratamiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el ácido fosfórico como componente catalítico está soportado en un 0,5 a un 15 % en masa como óxidos de fósforo de los catalizadores de óxido según se determina después del tratamiento en aire a 450 °C durante 1 hora.
- 30 5. Un método para producir un catalizador de hidrot ratamiento para aceites hidrocarbonados según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende la impregnación de un vehículo poroso inorgánico obtenido por calcinación de un hidrato que contiene al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 2 de la Tabla Periódica, además de alúmina y sílice, de 730 °C a 860 grados durante 0,1 a 3 horas, con una solución de impregnación que contiene al menos un metal seleccionado entre los metales del Grupo 6 de la Tabla Periódica, al menos un metal seleccionado entre los metales de Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica y el aditivo orgánico, y el secado en condiciones tales que el aditivo orgánico permanece en el catalizador en una proporción de reducción de peso del 3 al 60 % en masa; según lo determinado cuando el catalizador completo se haya calentado en aire a 550 °C durante 1 hora.
- 35 6. El método para producir un catalizador de hidrot ratamiento según la reivindicación 5, en el que el metal del Grupo 2 de la Tabla Periódica es magnesio o calcio, el metal del Grupo 6 de la Tabla Periódica es molibdeno o wolframio, y el metal de los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica es cobalto y/o níquel.
- 40 7. Un proceso de hidrot ratamiento para un aceite hidrocarbonado, que comprende poner en contacto un aceite hidrocarbonado con un catalizador de hidrot ratamiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en condiciones con una temperatura de reacción de 300 °C a 450 °C, una presión parcial de hidrógeno de 1-20 MPa, una velocidad espacial horaria del líquido de 0,1-10 h⁻¹ y una relación hidrógeno/aceite de 50 a 1200 Nm³/kl.
- 45 8. El proceso de hidrot ratamiento según la reivindicación 7, en el que el aceite hidrocarbonado es un aceite destilado seleccionado del grupo que consiste en nafta a base de petróleo, queroseno de aplicación directa, gasóleo de uso directo, gasóleo pesado, gasóleo al vacío y gasóleo al vacío pesado, en el que el contenido de metal para el vanadio o níquel en la materia prima a tratar es no superior a 5 ppm en peso y el contenido de residuos de carbono es no superior al 1 % en masa.
- 50