



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0804269-1 A2**

(22) Data de Depósito: 02/10/2008
(43) Data da Publicação: 23/08/2011
(RPI 2120)



(51) *Int.Cl.:*
B01J 27/045 2006.01
B01J 27/051 2006.01

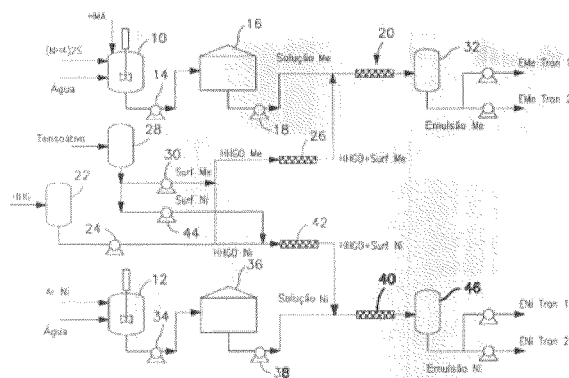
(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, MÉTODO PARA PREPARAR CATALISADOR ULTRADISPERSO BIMETÁLICO E PROCESSO PARA ATUALIZAÇÃO DE ESTOQUE DE HIDROCARBONETO**

(30) Prioridade Unionista: 01/05/2008 US 12/113.305

(73) Titular(es): Intevp, S.A.

(72) Inventor(es): Bruno Solari, Francisco Granadillo, Guaicaipuro Rivas, José Córdova, Luis Zacarias, Pedro Pereira, Roger Marzin

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, MÉTODO PARA PREPARAR CATALISADOR ULTRADISPERSO BIMETÁLICO E PROCESSO PARA ATUALIZAÇÃO DE ESTOQUE DE HIDROCARBONETO A invenção refere-se a uma composição de catalisador, que inclui uma emulsão de uma fase aquosa em uma fase oleosa, em que a fase aquosa compreende uma solução aquosa contendo um metal do grupo 6 e um metal do grupo 8, 9 ou 10. Os metais podem ser providos em duas emulsões separadas, e estas emulsões são bem adequadas para o tratamento de estoques de hidrocarbonetos.





PI0804269-1

**COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, MÉTODO PARA PREPARAR CATALISADOR
ULTRADISPERSO BIMETÁLICO E PROCESSO PARA ATUALIZAÇÃO DE
ESTOQUE DE HIDROCARBONETO**

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 A invenção refere-se a catalisadores de hidroconversão e, mais particularmente, à síntese de um catalisador disperso que é útil para conversão catalítica de hidrocarbonetos.

 Diversos processos industriais catalíticos fornecem catalisadores heterogêneos suportados. Estes catalisadores
10 contêm espécies ativas metálicas dispersas sobre área de alta superfície e/ou sobre um suporte ácido. A deposição de sólidos na superfície deste tipo de catalisador produz uma perda de atividade, e esta perda é ainda maior com
 alimentações pesadas e extra-pesadas para o procedimento de
15 atualização.

 Adicionalmente, existem tecnologias de pasta fluida, que são caracterizadas pela presença de partículas de catalisador muito pequenas efetivamente dispersas no meio. Catalisador
 pode ser alimentado como pó (Patente US N°. 4,303,634) ou
20 como precursores solúveis em óleo (Patente US N°. 4,470,295), tal como naftenato de molibdênio. No entanto, a necessidade de dispersar os catalisadores sólidos ou os compostos solúveis em óleo contribui para um aumento de custos.

 A necessidade existe para um catalisador de
25 hidroconversão aperfeiçoado e método para preparar e usar o mesmo.

 É, portanto, o objetivo principal da presente invenção prover tal catalisador de hidroconversão e um método para preparar e usar o mesmo.

30 Outros objetivos e vantagens serão exibidos abaixo.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

 De acordo com a invenção, os objetivos e vantagens acima foram alcançados.

 De acordo com a invenção, uma composição de catalisador
35 que compreende uma emulsão de uma fase aquosa em uma fase oleosa, em que a fase aquosa compreende uma solução aquosa

contendo um metal do grupo 6 (Grupo VI B, versão CAS) e um metal do grupo 8, 9 ou 10 (Grupo VIII B, versão CAS).

De acordo com a invenção, o catalisador pode vantajosamente ser fornecido ao estoque em duas emulsões
5 separadas ou diferentes.

De acordo com uma modalidade adicional da invenção, é provido um método para preparar, pelo menos, um catalisador ultradisperso bimetálico compreendendo as etapas de preparar, pelo menos, uma primeira solução precursora contendo um sal
10 de metal do grupo 8, 9 ou 10; preparar uma segunda solução precursora contendo um sal de metal do grupo 6, misturar a primeira e a segunda solução precursora com um estoque de hidrocarboneto para formar microemulsões separadas; e misturar a primeira e a segunda microemulsão
15 para formar uma mistura de microemulsão bimetálica.

Ainda adicionalmente, um processo é provido para atualização de um estoque de hidrocarboneto, compreendendo expor os estoques a uma emulsão de uma fase aquosa em uma fase oleosa, em que a fase aquosa compreende uma solução
20 aquosa contendo um metal do grupo 6 e um metal do grupo 8, 9 ou 10; e a decompor termicamente a emulsão para produzir um catalisador disperso do metal do grupo 6 e do metal do grupo 8, 9 ou 10, pelo que o catalisador disperso reage com o estoque para produzir um produto de hidrocarboneto
25 atualizado. De acordo com uma modalidade, o resíduo ou outro estoque estão expostos a duas diferentes emulsões contendo cada uma um componente do catalisador. Essas emulsões podem ser injetadas na zona de reação e expostas a um aumento da temperatura que serve para decompor as emulsões e gerar o
30 catalisador disperso desejado.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Uma descrição detalhada das modalidades preferidas da invenção segue, com referência aos desenhos anexos, onde:

A figura 1 ilustra esquematicamente um processo para
35 preparar um catalisador de acordo com a invenção;

As figuras 2A e 2B ilustram micrografia de partículas de catalisador de acordo com a invenção;

As figuras 3a e 3b ilustram uma imagem óptica de uma emulsão de molibdênio e a distribuição de diâmetro de gotículas da mesma, respectivamente;

As figuras 4a e 4b ilustram uma imagem óptica de uma emulsão de níquel e a distribuição de diâmetro de gotículas da mesma, respectivamente; e

A figura 5 é um gráfico mostrando atividade catalítica de uma emulsão como uma função de razão de níquel para níquel e molibdênio combinado.

DESCRIÇÃO DETALHADA

A invenção refere-se a catalisadores de hidroconversão e, mais particularmente, à síntese de um catalisador disperso que é útil para conversão de hidrocarbonetos catalítica profunda, e para uso do catalisador em processos de hidroconversão.

Uma nova e bem-sucedida forma para alimentar um precursor de catalisador é provida. A presente invenção provê para uso deste catalisador uma hidroconversão através de formação *in situ* de fase ativa por decomposição térmica de compostos precursores que contêm a espécie de metal; alto nível de dispersão de partículas catalíticas na alimentação; alta atividade e melhor contato entre os reagentes e fases ativas. Isto permite um maior grau de probabilidade que grandes moléculas que já tenham causado problemas de difusão sejam, de outra forma, transformadas.

O catalisador disperso da presente invenção provê uma alternativa para atualização de alimentações pesadas e extra-pesadas, combinando a flexibilidade de processos térmicos com o alto desempenho de processos de adição de hidrogênio.

Ao utilizar um sistema de emulsão para obter o catalisador, as emulsões têm um ambiente específico para a produção de pequenas partículas com distribuição de tamanhos restrita e composição definida. No caso específico de emulsões de água e óleo, a afinidade entre a fase orgânica e

o estoque (resíduo com alta viscosidade), a ser convertida, permite uma boa mistura e facilita as interações e as reações que são necessárias para o processo de atualização.

Emulsões de água/óleo com tamanhos muito pequenos de gotículas são de especial interesse, porque cada gotícula provê um compartimento aquoso protegido por tensoativo em que quantidades específicas de sais organometálicos podem ser dissolvidas. Estes sais são precursores da fase metálica ativa final.

De acordo com a invenção, é provido um processo para produzir pequenas partículas com distribuição de tamanho restrito na faixa submícron. Uma composição definida a partir de emulsões pré-catalíticas é descrita para uso em hidroconversão de óleos pesados, tais como óleos brutos, óleos brutos pesados, óleos residuais e destilados pesados refrativos (com um ponto de ebulição inicial de cerca de 500°C) em produtos de gás e líquidos mais desejados.

De acordo com a invenção, o catalisador disperso ou ultradisperso é provido na forma de uma emulsão água-óleo em que a fase de catalisador é dissolvida em gotículas de água na emulsão. A fase de metal é provida como um metal selecionado do grupo 8, 9 ou 10 da tabela periódica dos elementos, e outro metal selecionado do grupo 6 da tabela periódica dos elementos. Estes metais podem também ser referidos como os metais dos grupos VIA e VIIIA, ou metais do grupo VIB e metais do grupo VIIIB sob versões anteriores da tabela periódica. Os metais de cada classe são vantajosamente preparados em diferentes emulsões, e estas emulsões são úteis como, separadas ou juntas, para uma zona de reação com um estoque onde o aumento da temperatura serve para decompor as emulsões e criar uma fase de catalisador que é dispersa através do estoque como desejado. Embora esses metais possam ser providos em uma única emulsão ou em diferentes emulsões, ambas dentro do escopo da presente invenção, é particularmente preferido provê-los em emulsões separadas ou diferentes.

Os metais dos grupos 8-10 podem ser vantajosamente, níquel, cobalto, ferro e suas combinações, enquanto o metal do grupo 6 pode ser vantajosamente molibdênio, tungstênio e suas combinações. Uma combinação particularmente preferida de metais é níquel e molibdênio.

O método de preparação desta emulsão é discutido abaixo. O resultado final pode ser uma única emulsão de água/óleo em que gotículas de água contêm ambos os metais do grupo 6 e do grupo 8, 9 ou 10. Alternativamente, duas emulsões separadas podem ser preparadas e alimentadas para um processo de hidroconversão, em que cada emulsão contém uma das fases metálicas. Qualquer um desses sistemas é considerado estar dentro do amplo escopo da presente invenção.

Está também no escopo da invenção utilizar mais do que os dois metais mencionados. Por exemplo, dois ou mais metais do grupo 8, 9 ou 10 podem ser incluídos nas fases de catalisador das emulsões.

Ainda de acordo com a invenção, foi descoberto que a fase de catalisador é especialmente eficaz quando o metal do grupo 6 é provido na forma de um sal de metal de sulfeto. Quando decompostos durante o processo de hidroconversão, tais sulfetos formam partículas de metal de sulfeto que estão vantajosamente nos processos de hidroconversão subseqüentes.

De acordo com a invenção, as emulsões são vantajosamente preparadas tendo um tamanho de gotícula de água entre 0,1 e 200µm, de preferência cerca de 3µm, uma razão de fase de água para hidrocarbonetos entre 0,08 e 0,50, preferencialmente 0,10 e 0,20, e uma distribuição de tamanho de gotícula de pelo menos 50 por cento das gotículas dentro de 10 microns de tamanho médio de gotas.

As emulsões podem ser preparadas usando tensoativos, se necessário. No entanto, estas emulsões também foram preparadas com sucesso contando apenas com os tensoativos naturais dentro da fase de hidrocarboneto. Assim, um ou outro, ou ambos destes tipos de emulsões são considerados como dentro do escopo da presente invenção.

A fase de hidrocarboneto pode ser qualquer hidrocarboneto adequado que será facilmente miscível com o estoque de hidrocarboneto, em última instância, a ser tratado. Tipos preferidos de hidrocarboneto para uso na
5 preparação de emulsão da presente invenção incluem gasóleo de resíduo de alto vácuo (HVGO), gasóleo de alto tratamento com hidrogênio (HHGO) e suas combinações. Evidentemente outras fases de hidrocarboneto podem ser usadas.

A fim de preparar as emulsões de catalisador da presente
10 invenção, diversos métodos podem ser utilizados. No entanto, um método particularmente preferido para preparar as emulsões da presente invenção envolve formação de uma ou mais soluções aquosas metálicas dos precursores de sal de metal das fases metálicas desejadas. Esta, ou estas soluções são, então,
15 formadas em uma ou mais emulsões com um hidrocarboneto adequado até gotículas de água contendo a fase de catalisador tenham uma distribuição e tamanho de gotícula desejado. Essa é geralmente uma emulsão estável por um período de tempo suficiente. Se existe qualquer separação de fase antes da
20 emulsão ser utilizada, uma pequena quantidade de mistura adicional rapidamente restabelece a emulsão.

A fim de preparar a solução aquosa metálica, uma fase aquosa adequada é obtida e os precursores de as de metal são misturados em fase aquosa. No caso do metal do grupo 6, isto
25 pode vantajosamente ser feito na presença de um agente de sulfurização tal como H_2S , CS_2 , sulfeto de amônio e misturas dos mesmos. O agente de sulfurização pode ser introduzido na solução aquosa, tornando a água ácida como a fase aquosa, por exemplo, adicionando enxofre, em algumas formas dissolvíveis
30 para a solução da água. Uma vez que o metal do grupo 6 é adicionado a esta solução, metais de sulfeto são produzidos no sistema de reação, e estes metais de sulfeto são vantajosos em processos de hidroconversão subsequentes, particularmente ajudando a prover altas taxas de conversão
35 para frações pesadas do estoque a ser tratado e também produzindo excelente atividade de hidrodessulfurização (HDS).

A solução aquosa metálica é combinada com uma fase de hidrocarboneto, tal como HVGO (350°C+), com ou sem outros aditivos e/ou tensoativo não iônico ou outros compostos tensoativos, para produzir uma emulsão de água em óleo. Os materiais de sal que servem como precursores para as partículas de metal de sulfeto finais incluem compostos organometálicos, tal como naftenatos, acetatos e outros compostos, tal como óxidos de do metal dos grupos 6 e 8, 9 ou 10 e suas misturas. Em alguns casos, se os materiais de sal são providos como compostos organometálicos, então, emulsões podem não ser necessárias, uma vez que este catalisador poderia ele próprio ser solúvel com a fase orgânica, isto é, o estoque de hidrocarboneto. O uso de um catalisador não está tão fora do escopo da presente invenção. A emulsão água-óleo pode ser preparada para cada metal e, em seguida, misturada e/ou diferentes concentrações de componente de emulsão podem ser preparadas também.

A fase aquosa pode ser combinada com um agente de sulfurização tais como o H_2S , CS_2 , sulfeto de amônio, ou misturas dos mesmos. Estes agentes de sulfurização produzem metais de sulfeto no sistema de reações. Durante o processo de hidroconversão, a alimentação (resíduos de vácuo de destilação) é misturado com uma, duas ou mais emulsões de água em óleo na proporção desejada para prover atividade catalítica desejada. O processo permite alcançar taxas de conversão maiores do que 90% em peso de resíduo a 500°C+, maiores do que 88% em peso de conversão asfáltica, e maiores do que 86% em peso de conversão de carbono conradson.

Ainda de acordo com a invenção, é provido um método para sintetizar uma partícula bimetálica no interior de gotículas de uma emulsão água em óleo.

Tal como indicado acima, a presente invenção refere-se a composições para uso em hidroconversão de óleos pesados, tais como, os óleos brutos, óleos brutos pesados, óleos residuais e destilados pesados refratários.

Catalisadores para esses processos são sintetizados no interior das gotículas de emulsão água/óleo. Esta forma provê uma melhoria na dispersão dos catalisadores através do estoque, e permite o controle de tamanho de partícula, aumentando a superfície de catalisador e melhorando a eficiência de reação.

Em processos de hidroconversão usando o catalisador da presente invenção, o estoque de hidrocarbonetos é alimentado para um reator juntamente com a fase de catalisador, ou como uma emulsão única ou como uma pluralidade de emulsões cada uma contendo um ou mais destes metais de catalisador como desejado. Estas emulsões termicamente decompõem sob condições de hidroconversão e, desse modo, criam um catalisador de tamanho de partícula muito fino disperso por todo o estoque. Esta vantagem serve para prover excelente atividade no processo desejado, seja ela conversão de frações pesadas, hidrodesulfurização, ou qualquer outra reação particular desejada.

Condições de hidroconversão adequadas de acordo com a invenção incluem:

Parâmetro (unidades)	Faixa	Preferido
Pressão Total (bar)	150-220	180-200
Pressão Parcial H ₂ (bar)	125-150	140-150
Temperatura de Reação (°C)	0,3-0,7	0,4-0,6
LHSV Velocidade de Espaço (h ⁻¹)	0,3-0,7	0,4-0,6
Razão de Gás para Líquido (SCF/bbl)	3000-8000	4000-6000

A figura 1 ilustra esquematicamente um sistema para a preparação do sistema catalítico da presente invenção.

O processo se inicia com uma fonte do metal do grupo 6, neste exemplo mostrado como heptamolibdato de amônio (HMA) sendo alimentada para um tanque de mistura 10. Além disso, uma fonte de níquel é alimentada para o tanque de mistura 12. Cada uma delas é misturada com uma fonte de água. A Figura 1

também mostra uma fonte de enxofre sendo alimentada com para o tanque 10 de modo a preparar o metal do grupo 6 em forma de sulfeto como desejado. A solução aquosa resultante do misturador 10 é alimentada através de um tanque de armazenamento 14 para um tanque de armazenamento 16 e, em seguida, através de uma bomba 18 adicional para um misturador 20. Ao mesmo tempo, um hidrocarboneto para formar a fase de óleo da emulsão desejada é provido a partir de um tanque 22. Este hidrocarboneto é alimentado através de uma bomba 24 para um misturador 26 e depois para o mesmo misturador 20, como a solução aquosa de metal do grupo 6. Além disso, um tensoativo pode ser provido a partir de uma fonte apropriada 28 e alimentado através de uma bomba 30 para misturar com a fase de óleo no misturador 26. O resultado é que o misturador 20 recebe solução aquosa do metal do grupo 6, fase de hidrocarboneto e, opcionalmente, um tensoativo. O misturador transmite energia de mistura suficiente que uma emulsão tendo as características desejadas na presente invenção resulta e é armazenada no tanque 32.

O metal do grupo 8, 9 ou 10 e água são misturados em misturador 12 para formar uma solução aquosa do metal do grupo 8, 9 ou 10. Esta solução aquosa é alimentada para a bomba 34 e para o tanque de armazenamento 36. Do tanque de armazenamento 36, esta solução é então passada através de uma bomba 38 para um misturador 40. O hidrocarboneto para a fase de óleo a partir do tanque 22 é também alimentado através da bomba 24 para o misturador 42, e os tensoativos a partir do tanque 28 pode ser alimentado através da bomba 44 para o misturador 42, de modo que o hidrocarboneto e, opcionalmente, o tensoativo sejam misturados e, em seguida, misturados com a solução aquosa de metal no misturador 40 para produzir a emulsão desejada tendo características conforme especificado acima, e essa emulsão é armazenada no tanque 46. As emulsões separadas dos tanques 32 e do tanque 46 podem então ser alimentadas para reatores apropriados para hidroconversão de estoque como discutido acima. A Figura 1 mostra emulsões a

partir desses tanques sendo usado para alimentar dois reatores distintos. Claro, qualquer número de reatores pode ser alimentado com essa fase de emulsão de catalisador. Também, enquanto ele está dentro do escopo da invenção para
5 alimentar essas emulsões juntas em uma única emulsão para uso no tratamento do estoque, é preferido alimentar essas emulsões para a zona de reação separadamente.

Deve, evidentemente, ser apreciado, conforme apresentado acima, que este é apenas um método para preparar o sistema
10 catalítico da presente invenção. Outras alternativas poderiam incluir emulsões adicionais de preparação, ou formando uma emulsão com todos os metais em uma única fase aquosa, ou semelhante. Cada uma destas alterações para o método divulgado é considerada estando dentro do amplo escopo da
15 presente invenção.

O sistema de catalisador da presente invenção é uma nova forma de preparar e alimentar catalisador no reator. Os catalisadores são sintetizados a partir de soluções aquosas contendo metais do grupo 6 e dos grupos 8, 9 e/ou 10 (Ni, Co,
20 Fe, Mo, W, e outros semelhantes, e suas misturas) e um agente de sulfetação adequado tais como H_2S , CS_2 , Sulfeto de amônio, e suas misturas. Os catalisadores de precursor em solução aquosa são formados em uma emulsão em um hidrocarboneto tal como gasóleo de resíduo de alto vácuo (HVGO) ou gasóleo de
25 alto tratamento com hidrogênio (HHGO). A mistura de solução aquosa e hidrocarboneto também pode conter um tensoativo não-iônico. A emulsão de água-óleo resultante permite que os catalisadores sejam espalhados para o estoque em uma maneira ultradispersa. Além disso, um aditivo carbonado pode ser
30 injetado no reator para controlar a dinâmica de fluido. Aditivos de carbono de muitas variedades podem ser usados. Um exemplo adequado é o tipo produzido usando um coque de coqueador retardado como matéria-prima. Este material é seco, a distribuição de tamanho de partícula é ajustada para encaixar entre a faixa de 212-850 μm , e o material é calcinado
35 a fim de gerar porosidade tendo um tamanho de poro de cerca

de 15Å e aumentar a superfície em até 200 m²/g (medida com CO₂).

Os seguintes exemplos ilustram um método de preparação de catalisador de acordo com a invenção.

5 EXEMPLO 1. - EMULSÃO DE MOLIBDÊNIO

Uma solução aquosa contendo precursores catalíticos foi preparada a partir de heptamolibdato de amônio (AHM) [(NH₄₆Mo₇O₂₄.4H₂O)]. A solução aquosa foi preparada tendo uma concentração de 1-14% em peso em água ácida. Para este
10 exemplo, a concentração foi de 10% em peso. A água ácida foi preparada usando sulfeto de amônio [(NH₄)₂S], a uma concentração de 0,1-14% em peso. Para este exemplo, a concentração foi de 0,2% em peso. O AHM reage com sulfeto de amônio para gerar óxi-enxofres solúveis.

15 Uma emulsão água/óleo foi preparada usando uma razão em massa de tensoativo para massa total da emulsão (γ) entre 0 e 0,01 e uma razão em massa de óleo para massa combinada de solução aquosa e óleo (α), de entre 0,7 e 0,94. A solução aquosa e a fase de petróleo podem ser formadas em uma emulsão
20 sem tensoativos (apenas tensoativos naturais contidos no óleo, tal como resinas ou ácidos naftênicos ou contidos no HVGO), ou usando um tensoativo não-aniônico com um Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HLB) maior do que 4. O uso de tensoativo aumenta a estabilidade da emulsão. Evidentemente,
25 tensoativos ou outras misturas dos mesmos podem também ser utilizados. Os componentes da emulsão são misturados usando um misturador estático e são alimentados para um reator. A Tabela 1 enumera preferidos para esses componentes seguidos por aqueles utilizados neste exemplo.

30 **Tabela 1**

Componente	(% em p/p)
Solução aquosa de AHM (1-14%) em água ácida (0,2%)	6,00-30,00
Tensoativo	0-1,00
HVGO / HHGO	73,00-90,70

Componente	(% em p/p)
Solução aquosa de AHM	11,78
Tensoativo	0,90
HVGO / HHGO	87,32

A emulsão água/óleo foi decomposta termicamente a uma temperatura entre 150 e 420°C e uma pressão entre 100 e 300 bar para formar o catalisador ativo Mo-S, que tem uma razão de S/Mo maior ou igual a 1,0 e menor ou igual a 3. Tamanho de partícula do catalisador está na faixa de submicron. As figuras 2A e 2B mostram uma micrografia de HTEM típica de partículas catalisadoras, ou seja, elas mostram as camadas estocadas de sulfeto de molibdênio formadas nos meios durante a reação.

A Tabela 2 apresenta conteúdo de metal experimental a partir de uma batelada de 100kg de emulsão de molibdênio com $\alpha = 0,879$ e $\gamma = 0,006$. Esta batelada foi utilizada durante uma execução de teste.

Tabela 2

Data	Horas no fluxo HOS (h)	Molibdênio (ppmwt)		Desvio a partir do valor teórico (%)
		Teórico	Experimental	
3/07	91	6400	5978	-6,59
10/07	259		6319	1,27
12/07	307		6582	-2,84
15/07	379		6329	-1,11
17/07	427		5945	-7,11
19/07	474		6544	2,25

As emulsões mostraram estabilidade térmica entre a temperatura ambiente (21°C) e 80°C. Resultados experimentais têm demonstrado que durante uma separação de fase incipiente

das emulsões, qualquer ruptura pode ser facilmente revertida por agitação mecânica.

As figuras 3a e 3b mostram distribuição de tamanho de diâmetro de gotícula e uma imagem óptica digitalizada de emulsão de molibdênio, respectivamente. As gotículas têm um diâmetro médio de 3,6 μm e uma distribuição entre os 0,3 e 13,4 μm .

EXEMPLO 2. - EMULSÃO DE NÍQUEL

Uma emulsão água/óleo foi preparada a partir de uma solução aquosa (7-14% em peso) de acetato de níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ e HVGO ou HHGO, com ou sem tensoativo não-iônico. As relações γ e α forma as mesmas que para a emulsão de molibdênio água/óleo, entre 0-0,01 e 0,70-0,94, respectivamente. A Tabela 3 mostra as faixas preferidas de componente da emulsão e sua concentração na mistura, bem como valores específicos para este exemplo.

Tabela 3

Componente	(% em p/p)
Solução aquosa de $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 7-14% (0,2%)	6,00-30,00
Tensoativo	0-1,00
HVGO / HHGO	73,00-90,70

Componente	(% em p/p)
Solução aquosa de $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$	26,31
Tensoativo	0,90
HVGO / HHGO	72,78

Os parâmetros de preparação e os métodos de qualidade de controle aplicados para a emulsão de níquel água-óleo coincidem com aqueles que foram aplicados para a emulsão de molibdênio. As figuras 4a e 4b mostram a distribuição de tamanho de diâmetro de gotícula e uma imagem óptica digitalizada da emulsão de níquel, respectivamente. As

gotículas têm um diâmetro médio de 2,7 μm e uma distribuição entre 1,5 e 7 μm .

Os resultados foram obtidos durante uma execução de teste típica ($\alpha = 0,879$ e $\gamma = 0,006$). A emulsão de água-óleo foi termicamente decomposta em temperaturas entre 150 e 390°C e pressões entre 100 e 300 bar para formar o catalisador ativo Ni-S, que tem uma razão de S/Ni maior do que ou igual a 0,6 e menor do que ou igual a 2. Tamanho de partícula estava na faixa de submicron. A Tabela 4 mostra o teor de níquel das diferentes bateladas de emulsão preparada durante uma execução de teste.

Tabela 4

Data	Horas no fluxo HOS (h)	Molibdênio (ppmwt)		Desvio a partir do valor teórico (%)
		Teórico	Experimental	
1/07	31		7520	3,01
5/07	139		7012	-3,95
8/07	211		7651	4,81
10/07	259	7300	7247	-0,726
15/07	379		7791	6,73

EXEMPLO 3. - SÍNTESE DE CATALISADOR BIMETÁLICO

O efeito de sinergia de catalisador suportado por NiMoS é bem conhecido. No entanto, este efeito não é evidente em sistemas de catalisador disperso. Devido a este fato, a decomposição térmica das emulsões água - óleo de níquel e molibdênio simultâneas foram testadas. A razão de Ni/Ni + Mo foi alterada de 0 para 1 e atividade HDS medida em diferentes pontos nesta faixa. A Figura 5 mostra resultados de atividade HDS para sólidos obtidos a partir de decomposição térmica simultânea. É claro que Ni melhora o desempenho de catalisador Mo e efeito sinérgico máximo foi encontrado em uma razão de 0,1. Os resultados HTEM evidenciaram o tamanho

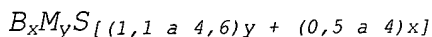
de partícula na faixa das partículas anteriormente descritas (Mo-S e Ni-S).

5 Deve ser apreciado que um novo sistema de catalisador foi provido de acordo com a invenção o qual produz partículas de catalisador finas ou ultradispersas e, desse modo melhora atividade hidroconversão do catalisador quando exposto a um estoque de alimentação adequado. Também deve ser apreciado que um método para fazer uma emulsão adequada contendo o catalisador foi provido, e que o processo usando este
10 catalisador de hidroconversão também foi provido.

A presente descrição é provida em termos de detalhes de uma modalidade preferida. Também deveria ser apreciado que esta modalidade específica é provida a título ilustrativo, e que a modalidade descrita não deve ser interpretada de forma
15 alguma que limite o escopo da presente invenção, que é definido pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de catalisador, da fórmula geral:

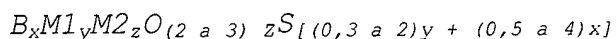


caracterizada pelo fato de que B é um metal não nobre do grupo 8, 9 ou 10 (grupo VIIIB, versão CAS) e M é um metal do grupo 6 (grupo VIB, versão CAS), e em que a razão y/x é maior ou igual a 0,05 e menor ou igual a 15.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a razão y/x é maior ou igual a 0,2 e menor ou igual a 6.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que a razão y/x é 3.

4. Composição de catalisador da fórmula geral:



caracterizada pelo fato de que B é um metal não nobre do grupo 8, 9 ou 10 (grupo VIIIB, versão CAS) e M1 e M2 são metais do grupo 6 (grupo VIB, versão CAS), e em que a razão y/x é maior ou igual a 0,05 e menor ou igual a 15, e a razão z/x é maior ou igual a 1 e menor ou igual a 14.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a razão y/x é maior ou igual a 0,2 e menor ou igual a 6.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a razão z/x é maior ou igual a 10 e menor ou igual a 14.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizada** pelo fato de que a razão z/x é 12.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a razão z/x é maior ou igual a 1 e menor ou igual a 5.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizada** pelo fato de que a razão z/x é 3.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 4, **caracterizada** pelo fato de que a composição de catalisador é uma suspensão ultradispersa dentro de um solvente de hidrocarboneto.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizada** pelo fato de que a suspensão ultradispersa tem um diâmetro de partícula mediano entre 30 nm e 6,000 nm.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 10
5 **caracterizada** pelo fato de que a suspensão ultradispersa tem um diâmetro de partícula mediano entre 60 nm e 2,500 nm.

13. Composição de catalisador, **caracterizada** pelo fato de que inclui:

10 uma emulsão de uma fase aquosa em uma fase oleosa, em que a fase aquosa compreende uma solução aquosa contendo um metal do grupo 6 e um metal do grupo 8, 9 ou 10.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 6 é um sulfeto de metal.

15 15. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 6 é um precursor de sal para um sulfeto de metal.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 15, **caracterizada** pelo fato de que o precursor de sal compreende
20 um composto organometálico.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 16, **caracterizada** pelo fato de que o composto organometálico é selecionado a partir do grupo consistindo em naftenatos, acetatos, óxidos de metal e suas combinações.

25 18. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 6 é selecionado a partir do grupo consistindo em molibdênio, tungstênio e suas misturas.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 6 é
30 molibdênio.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 8, 9 ou 10 metal é selecionado a partir do grupo consistindo em ferro,
35 cobalto, níquel e suas misturas.

21 Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 8 é níquel.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que o metal do grupo 6 é molibdênio e o metal do grupo 8 é níquel.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que uma razão atômica de níquel para níquel combinado e molibdênio é maior do que 0 e menor do que 0,2.

10 24. Composição, de acordo com a reivindicação 23, **caracterizada** pelo fato de que a razão atômica é 0,1.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que a fase oleosa compreende um hidrocarboneto selecionado a partir do grupo consistindo em HVGO, HHGO e suas combinações,

26. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que a emulsão tem uma razão em peso de fase aquosa para fase oleosa entre 5 e 25% em peso.

27. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que a emulsão tem um tamanho médio de partícula entre 0,1 e 20 μm .

28. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que a emulsão tem uma razão em peso de tensoativo para emulsão total maior do que 0 e menor ou igual a 0,1.

29. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que a emulsão tem uma razão em peso de fase oleosa para óleo combinado e fase de água entre 0,70 e 0,94.

30 30. Composição, de acordo com a reivindicação 13, **caracterizada** pelo fato de que a emulsão compreende uma primeira emulsão contendo o metal do grupo 6 e uma segunda emulsão contendo o metal do grupo 8, 9 ou 10.

31. Método para preparar pelo menos catalisador ultradisperso bimetálico, **caracterizado** pelo fato de que compreende as etapas de:

preparar pelo menos uma primeira solução precursora contendo um sal de metal de um metal do grupo 8, 9 ou 10 (Grupo VIIIB, versão CAS);

5 preparar uma segunda solução precursora contendo um sal de metal do grupo 6 (Grupo VIB, versão CAS);

misturar as primeira e segunda soluções precursoras com um estoque de hidrocarboneto para formar primeira e segunda microemulsões; e

10 expor as primeira e segunda microemulsões ao calor de modo a decompor as primeira e segunda soluções precursoras e formar o catalisador.

32. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que as etapas expostas compreendem expor as primeira e segunda microemulsões para o estoque a ser tratado e ao calor.

33. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de adicionar um tensoativo em qualquer uma, ou em uma combinação das primeira e segunda soluções precursoras.

20 34. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a mistura de microemulsão bimetálica é submetida a um processo de decomposição para formar uma composição de catalisador ultradisperso.

25 35. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a mistura de microemulsão bimetálica é introduzida em um processo de reação para formar uma composição de catalisador ultradisperso dentro do processo de reação.

30 36. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de preparar a segunda solução precursora adicionalmente inclui misturar um agente de sulfurização para formar o sal de sulfeto do metal do grupo 6.

35 37. Método, de acordo com a reivindicação 36, **caracterizado** pelo fato de que o agente de sulfurização é

selecionado a partir do grupo consistindo em H_2S , CS_2 , sulfeto de amônio e suas combinações.

38. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que preparar a segunda solução precursora adicionalmente inclui misturar sulfeto de amônio, sob condições controladas de pH para formar sais de tio.

39. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de adicionar um tensoativo após adição do estoque de hidrocarboneto para melhorar formação de microemulsão.

40. Método, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura de decomposição está entre $150^{\circ}C$ e $450^{\circ}C$.

41. Método, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado** pelo fato de que a temperatura de decomposição está entre $225^{\circ}C$ e $325^{\circ}C$.

42. Método, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado** pelo fato de que a pressão de decomposição está entre 1 atm e 70 atm.

43. Método, de acordo com a reivindicação 34, **caracterizado** pelo fato de que a pressão de decomposição está entre 14 atm e 28 atm.

44. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que o estoque de hidrocarboneto é selecionado a partir do grupo consistindo em HVGO, HHGO e suas combinações.

45. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a primeira solução precursora compreende uma solução aquosa de metal contendo sais de metal em uma quantidade entre 7 e 14% em peso da solução.

46. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a segunda solução precursora compreende uma solução aquosa de metal contendo sais de metal em uma quantidade entre 1 e 14% em peso da solução.

47. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de preparar a primeira

solução precursora compreende misturar água com acetato de níquel, e em que a etapa de preparar a segunda solução precursora compreende misturar heptamolíbato de amônio com água e um agente de sulfurização.

5 48. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a primeira solução precursora tem um diâmetro de gotícula médio 2,7 microns, e uma distribuição de tamanho de gotícula entre 1,5 e 7 microns.

10 49. Método, de acordo com a reivindicação 31, **caracterizado** pelo fato de que a segunda solução precursora tem um diâmetro de gotícula médio de 3,6 microns, e uma distribuição de tamanho de gotícula entre 0,3 e 13,4 microns.

15 50. Processo para atualização de estoque de hidrocarboneto, **caracterizado** pelo fato de que compreende:
expor o estoque a uma emulsão de uma fase aquosa em uma fase oleosa, em que a fase aquosa compreende uma solução aquosa contendo um metal do grupo 6 e um metal do grupo 8, 9 ou 10; e

20 decompor termicamente a emulsão para produzir um catalisador disperso do metal do grupo 6 e do metal do grupo 8, 9 ou 10, pelo que o catalisador disperso reage com o estoque para produzir um produto de hidrocarboneto atualizado.

25 51. Processo, de acordo com a reivindicação 50, **caracterizado** pelo fato de que etapas de exposição compreendem expor o estoque a uma primeira emulsão contendo metal do grupo 6 e a uma segunda emulsão contendo metal do grupo 8, 9 ou 10.

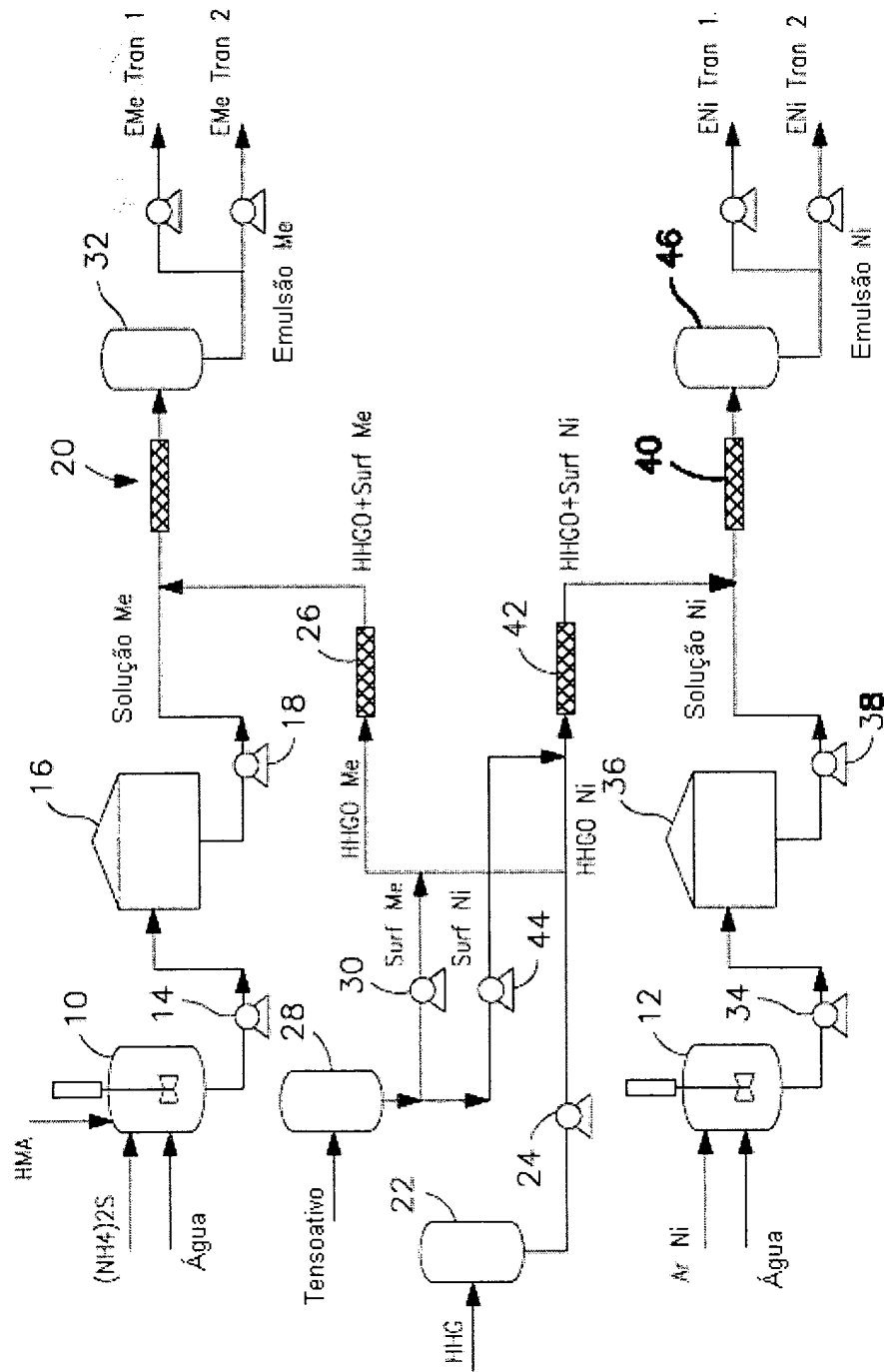


FIG. 1

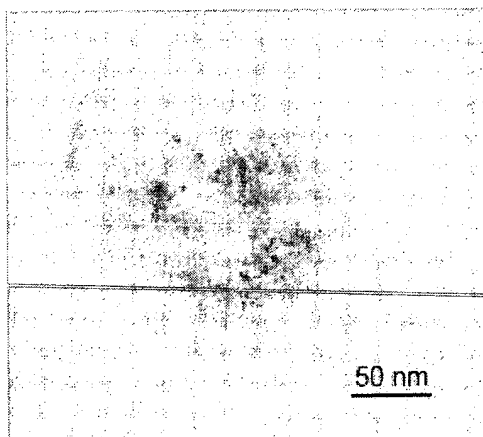


FIG. 2a

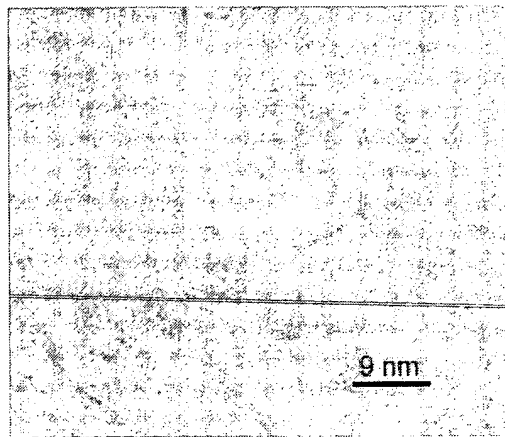


FIG. 2b



FIG. 3a

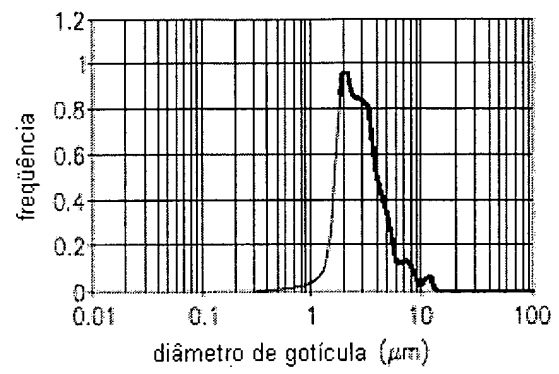


FIG. 3b

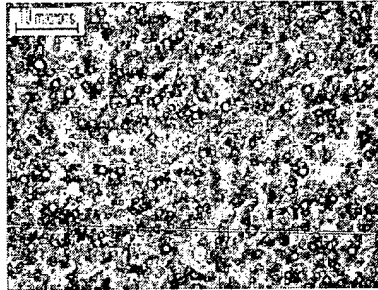


FIG. 4a

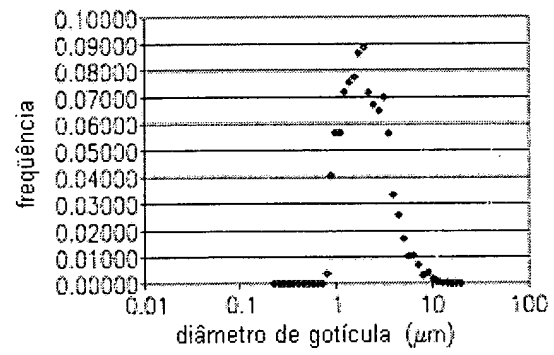
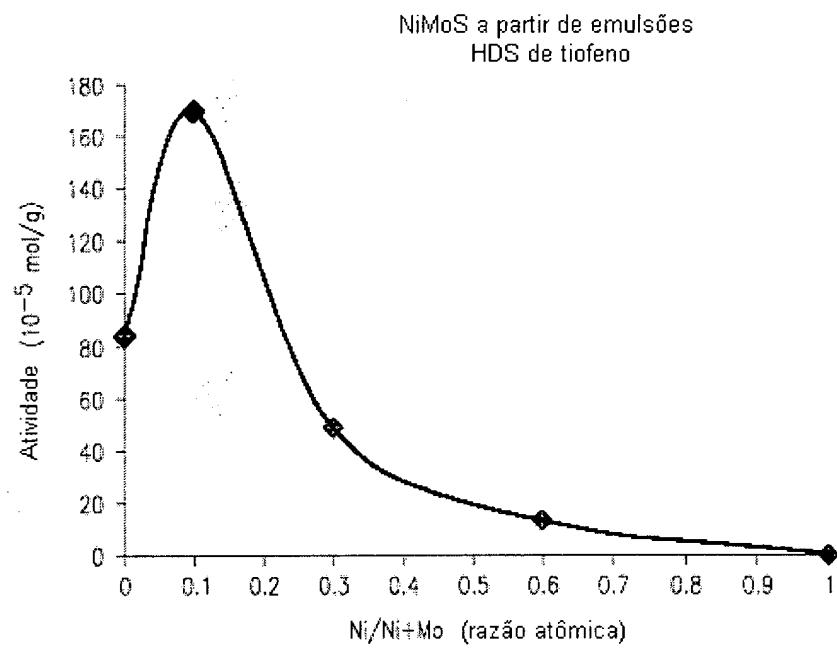


FIG. 4b

**FIG. 5**

RESUMO**COMPOSIÇÃO DE CATALISADOR, MÉTODO PARA PREPARAR CATALISADOR
ULTRADISPERSO BIMETÁLICO E PROCESSO PARA ATUALIZAÇÃO DE
ESTOQUE DE HIDROCARBONETO**

5 A invenção refere-se a uma composição de catalisador,
que inclui uma emulsão de uma fase aquosa em uma fase oleosa,
em que a fase aquosa compreende uma solução aquosa contendo
um metal do grupo 6 e um metal do grupo 8, 9 ou 10. Os metais
podem ser providos em duas emulsões separadas, e estas
10 emulsões são bem adequadas para o tratamento de estoques de
hidrocarbonetos.