



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

(11) **PI0115500-8 B1**

(22) Data de Depósito: 19/11/2001  
(45) Data da Concessão: 26/07/2011  
(RPI 2116)



(51) *Int.Cl.*:  
C01F 7/00 2006.01

---

(54) Título: **FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO, PRECURSOR DE CATALISADOR, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO, CATALISADOR, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADOR E PROCESSO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR PARA TRATAMENTO DE UM MATERIAL CARBONÁCEO CONTENDO NITROGÊNIO.**

(30) Prioridade Unionista: 21/11/2000 US 09/717.753

(73) Titular(es): Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

(72) Inventor(es): Eduardo Alberto Kamenetzky, James Donald Carruthers, Peter John Achorn

"FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO, PRECURSOR DE CATALISADOR, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO, CATALISADOR, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADOR E PROCESSO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR PARA TRATAMENTO DE  
5 UM MATERIAL CARBONÁCEO CONTENDO NITROGÊNIO"

#### CAMPO DA INVENÇÃO

~~Esta~~ invenção está relacionada a uma nova fase de hidróxido de alumínio. Esta invenção também está relacionada aos catalisadores produzidos a partir desta nova fase de hi-  
10 dróxido de alumínio, cujos catalisadores podem ser especificamente produzidos para melhorar as características de desempenho de um grande número de operações de processamento de hidrocarbonetos. Esta invenção também está relacionada aos métodos de produção desta nova fase de hidróxido de alu-  
15 mínio e seus catalisadores e a um método para melhorar a atividade dos catalisadores que apresentam suporte de sílica-alumina.

#### ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

A técnica relacionada aos suportes contendo alumina, impregnando tais bases com vários metais cataliticamente  
20 ativos, compostos metálicos e/ou promotores e os vários usos de tais suportes impregnados como catalisadores são ampla e relativamente bem desenvolvidos. Como alguns dos muitos exemplos de trabalhos relacionados a estes assuntos podem ser  
25 mencionadas as seguintes patentes, as quais são incorporadas na presente invenção como referência para todos os objetivos como se totalmente descritas: US 2.838.444; US 2.935.463; US 2.973.329; US 3.032.514; US 3.058.907; US 3.124.418;

US 3.152.865; US 3.232.887; US 3.287.280; US 3.297.588;  
 US 3.328.122; US 3.493.493; US 3.623.837;  
 US 3.749.664; US 3.778.365; US 3.897.365; US 3.909.453;  
 US 3.983.197; US 4.090.874; US 4.090.982; US 4.154.812;  
 5 US 4.179.408; US 4.255.282; US 4.328.130; US 4.357.263;  
 US 4.402.865; US 4.402.865; US 4.444.905; US 4.447.556;  
 US ~~4.460.707~~; US 4.530.911; US 4.588.706; US 4.591.429;  
 US 4.595.672; US 4.652.545; US 4.673.664; US 4.677.085;  
 US 4.732.886; US 4.797.196; US 4.861.746; US 5.002.919;  
 10 US 5.186.818; US 5.232.888; US 5.246.569; US 5.248.412 e  
 US 6.015.485.

Embora técnicas anteriores apresentem uma modifi-  
 cação e aprimoramento contínuos de tais catalisadores para  
 melhorar sua atividade catalítica e embora em alguns casos  
 15 atividades altamente desejáveis já tenham sido obtidas, ain-  
 da existe uma necessidade na indústria de catalisadores mais  
 ativos, o que é apresentado pela presente invenção.

Muito do esforço para desenvolver catalisadores  
 com maior atividade tem sido direcionado para o desenvolvi-  
 20 mento de bases que melhorem a atividade catalítica de metais  
 depositados depois disso. Na maior parte das aplicações, o  
 material escolhido para uma base é a alumina, mais freqüen-  
 temente a  $\gamma$ -alumina, mas compósitos de sílica-alumina, zeó-  
 litas e vários outros óxidos inorgânicos e compósitos destes  
 25 foram e são empregados como materiais de suporte.

No caso da alumina, vários pesquisadores desenvol-  
 veram métodos para preparação de suportes que apresentam vá-  
 rias áreas superficiais, volumes de poros e distribuições

dos tamanhos dos poros que, quando são aplicados metais apropriados, são particularmente adequados para catalisar uma reação desejada e um estoque de provisão particular, se esta reação for direcionada através de hidrodessulfurização, hidrodesmetalção, hidrocraqueamento, reformação, isomerização e semelhantes.

Na maior parte dos casos, os suportes de  $\gamma$ -alumina são produzidas por ativação (geralmente calcinação) de material de partida a base de pseudo-boemita ( $\text{AlOOH}$ ). Em raras ocasiões, o suporte pode ser produzido a partir de um dos hidróxidos de alumínio conhecidos ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), gibsitita, bayerita ou nordstrandita. Quando bayerita ou nordstrandita é utilizada como material de partida, a alumina desidratada resultante apresenta uma estrutura diferente da  $\gamma$ -alumina mais comum, geralmente conhecida como  $\eta$ -alumina; para gibsitita, o produto alumina pode ser  $\chi$ -alumina. Cada uma destas aluminas transitórias possui diferentes texturas (porosidades e áreas de superfície) em comparação com as  $\gamma$ -aluminas comuns. Entretanto, geralmente experimentam uma estabilidade térmica menor que a da  $\gamma$ -alumina; para um procedimento de calcinação e desidratação específica, a perda da área superficial para estas aluminas é muito maior do que a experimentada pela  $\gamma$ -alumina. A patente U.S. 6.015.485 ensina uma forma para melhorar a textura dos catalisadores suportados em alumina pela síntese de  $\gamma$ -alumina "in situ" de uma alumina cristalina no suporte de base de  $\gamma$ -alumina. Deste ensinamento, foram produzidos catalisadores de alta atividade.

Como um exemplo da necessidade de catalisadores mais ativos, pode ser mencionada a necessidade de um catalisador de hidrocraqueamento, de primeiro estágio, de atividade mais alta. Em um processo de hidrocraqueamento típico, 5 hidrocarbonetos de peso molecular mais alto são convertidos em frações com menor peso molecular na presença de um catalisador de hidrocraqueamento que é normalmente sílica-alumina/zeólita impregnada com metal nobre. Catalisadores de hidrocraqueamento do estado da técnica possuem uma atividade 10 muito alta e são capazes de craquear altos volumes de fluxo. Tais catalisadores, entretanto, são altamente sensíveis aos contaminantes, tais como enxofre, compostos de metais e nitrogênio, o que conseqüentemente deve ser removido da corrente de hidrocarbonetos antes do craqueamento. Isto 15 é realizado em processo de hidrocraqueamento de primeiro estágio, tais como hidrodessnitrogenação, hidrodessulfurização e hidrodessmetalação. Os catalisadores de hidrotratamento utilizados nestes processos são geralmente um substrato de alumina impregnado com uma combinação de metais do grupo VIB 20 e VIII. Os catalisadores de hidrotratamento do estado da técnica, entretanto, não são suficientemente ativos para permitir o processamento dos mesmos fluxos de alto volume a medida que podem ser processados pelos catalisadores de hidrocraqueamento. Como tal, os processos de hidrocraqueamento 25 de primeiro estágio formam uma condição no processo total de hidrocraqueamento, que deve ser compensada, por exemplo, no tamanho da unidade de hidrotratamento em relação à unidade de hidrocraqueamento.

### DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

De acordo com a presente invenção, é fornecido, em um aspecto, uma nova fase de hidróxido de alumínio que é produzida por envelhecimento a quente de um suporte de sílica-alumina calcinada e conformada a partir de um pó de sílica-alumina, rico em alumina amorfa em um meio aquoso, ácido. Esta nova fase de hidróxido de alumínio, denominada na presente invenção de "Kamenetsita" pode ser distinguida das três fases anteriores conhecidas, gibbsita, bayerita e nordstrandita, por análise de difração de raio X. Quando submetida à secagem e calcinação, a kamenetsita forma um material que é de textura e de estrutura diferentes de outros suportes. Os catalisadores produzidos deste material exibem atividade catalítica excepcionalmente alta em muitas reações de hidrotratamento e sem hidrotratamento. Na verdade, por ajuste apropriado das condições de envelhecimento utilizadas na produção de kamenetsita, a textura final do catalisador pode ser adequada a uma aplicação catalítica específica. Existem evidências que os catalisadores contendo os mesmos metais ativos e carregamento de metais ativos desempenham de forma diferente com certas provisões de estoque de petróleo dependendo do tamanho e da concentração das partículas de alumina cristalinas produzidas a partir de diferentes precursores de suporte que contém kamenetsita.

Também é fornecido nesta invenção um método de produção de kamenetsita a partir de pó de sílica-alumina rico em alumina amorfa. Este método envolve fases do processo que são similares as ensinadas em uma patente anterior (US

6.015.485). Na presente invenção, entretanto, o material de partida é diferente do utilizado em '485 e o produto do processo pode ser distinguido pelo uso e concentração das partículas de alumina cristalinas produzidas e no desempenho de catalisadores elaborados a partir do suporte produzido.

Em outro aspecto, a presente invenção fornece catalisadores de alta atividade compreendendo suportes a base de Kamenetsita e impregnados com um ou mais metais do grupo VIB e VIII da Tabela Periódica.

Além do catalisador mencionado acima, a presente invenção também fornece um processo para melhorar a atividade da composição de um catalisador que compreende uma base porosa particulada compreendendo sílica-alumina e alumina amorfa e impregnado com um ou mais metais cataliticamente ativos pelas seguintes etapas de:

(1) molhar a composição do catalisador pelo contato com um agente quelante em um líquido carreador;

(2) envelhecer o substrato assim umedecido enquanto úmido;

(3) secar o substrato assim envelhecido a uma temperatura e sob condições para volatizar substancialmente o líquido carreador; e

(4) calcinar o substrato assim seco.

Este processo pode prontamente ser aplicado aos catalisadores existentes que compreendem uma base porosa particulada contendo sílica-alumina e alumina amorfa ou pode ser utilizado em um processo de produção de um catalisador

concomitantemente com e/ou subsequente a impregnação da base contendo sílica-alumina e alumina amorfa, com um ou mais metais cataliticamente ativos e/ou compostos destes. Além disso, o processo pode ser utilizado para melhorar a  
5 atividade dos catalisadores utilizados durante a regeneração, os quais compreendem uma base porosa particulada contendo sílica-alumina e alumina amorfa, onde o catalisador utilizado é umedecido como na etapa (1) descrita acima subsequente a remoção dos depósitos carbonáceos seguido pelas  
10 etapas (2), (3) e (4).

Realizando estas etapas na ordem indicada, acredita-se (sem estar vinculado a nenhuma teoria em particular) que ocorra uma interação entre no mínimo a sílica-alumina, a alumina amorfa, o agente quelante e o ácido aquoso, que  
15 quando submetidos à temperatura e condições de tempo da etapa de envelhecimento, resultam no surgimento da Kamenetsita. Na secagem e calcinação do produto desta reação, uma fase cristalina da alumina, que pode ser distinguida da produzida na patente U.S. 6.015.485 pelo tamanho e concentração das  
20 partículas da alumina cristalina, é produzida. O tamanho do cristalito na superfície do catalisador pode ser medido através de técnicas bem conhecidas que envolvem a microscopia eletrônica de transmissão.

Juntamente com o surgimento desta fase cristalina,  
25 um aumento na área superficial do catalisador também é obtido. Além disso, em modalidades de preferência, uma estrutura é produzida com um máximo de porosidade em uma primeira região com tamanho de poro de 40Å ou menor, e mais preferenci-



almente na faixa de 20 Å a 40 Å, conforme medido por porosimetria do nitrogênio utilizando a curva isotérmica de des-sorção.

O catalisador de alta atividade resultante é utilizado em muitas áreas conforme detalhado nas referências anteriormente incorporadas. Um uso particularmente de preferência é como um catalisador da hidrocraqueamento de primeira fase em hidrodesnitrogenação, hidrodessulfurização e hidrodesmetalção.

Estes e outros aspectos e vantagens da presente invenção serão bem compreendidos pelos especialistas na área através da leitura da descrição detalhada abaixo.

#### BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

A Figura 1 apresenta o espectro FTIR do hidróxido de alumínio da presente invenção, envelhecido à temperatura de 90°C por 1 dia e por 25 dias e o espectro de um material com 1 dia de envelhecimento diminuído do espectro do material com 25 dias de envelhecimento.

A Figura 2 apresenta o espectro FTIR para boemita, bayerita, gibsite e nordstrandita.

A Figura 3 apresenta um padrão de difração de raios X de 22 horas para a amostra envelhecida por 25 dias à temperatura de 90°C. As linhas marcadas são para a kamenetsita. As diversas linhas não marcadas abaixo do espaço 5A são devido às espécies orgânicas presentes na amostra seca em forno. Existem também amplas linhas de difração atribuíveis a base de  $\gamma$ -alumina e aos óxidos de metais ativos.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A. Nova fase de hidróxido de alumínio (Kamenetsita)

Material de partida

O material de partida de preferência para a produção de kamenetsita é o pó de sílica-alumina contendo um percentual substancial de alumina amorfa. Uma concentração mensurável de kamenetsita pode ser produzida do pó que compreende no mínimo 4% em peso de sílica e o balanço de alumina, no mínimo cerca de 20% em peso do qual é alumina amorfa e de um pó que compreende no máximo 8% em peso de sílica e alumina como balanço, no mínimo cerca de 30% em peso do qual é alumina amorfa. Preferencialmente, o material de partida contém entre cerca de 5% em peso e cerca de 7% em peso de sílica e alumina como balanço com cerca de 20% em peso e cerca de 50% em peso de alumina sendo amorfa.

Método de produção

A nova fase de hidróxido de alumínio desta invenção pode ser preparada por:

(1) umedecimento da composição do catalisador pelo contato com um agente quelante em um líquido carreador e em solução ácida de um composto metálico;

(2) envelhecimento do substrato assim umedecido enquanto úmido sob condições (isto é, uma combinação de temperatura e duração do envelhecimento) que irão produzir a quantidade desejada de kamenetsita, preferencialmente em temperaturas maiores do que 50°C por 1 a 10 dias;

(3) secagem do substrato assim envelhecido a uma temperatura e sob condições para volatizar substancialmente o líquido carreador; e

(4) calcinar o substrato assim seco.

5 Os agentes quelantes adequados para uso neste processo incluem aqueles conhecidos para formar complexos mais estáveis com metais de transição e alumínio e, conseqüentemente, possuir também constantes de alta estabilidade com respeito a estes. Particularmente de preferência para uso na  
10 presente invenção é o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e seus derivados incluindo, por exemplo, o ácido N-hidróxi etilenodiaminotetraacético e o ácido diamônio etilenodiaminotetraacético. Também adequados são tris(2-aminoetil)amina e trietilenotetraamina. Outros candidatos  
15 incluem o ácido dietilenotriaminapentaacético, ácido cicloexanodiaminotetraacético, ácido etilenoglicol-bis-(beta-aminoetiléter)-N,N'-tetraacético, tetraetilenopentamina e semelhantes. A adaptabilidade de outros agentes quelantes pode ser prontamente determinada pelos especialistas  
20 na área pelo tratamento da amostra do material de partida de acordo com a presente invenção e então, antes da secagem e da calcinação da amostra, determinar com a ajuda da microscopia eletrônica de transmissão ou difração de raios X se ocorreu ou não a formação de kamenetsita com tamanho de  
25 cristalito adequado.

A quantidade de agente quelante utilizada não é crítica para produzir a kamenetsita, mas tem influência na quantidade produzida. Quantidades amplamente variadas de a-

gente quelante podem ser utilizadas dependendo de um número de fatores, tais como solubilidade no líquido carreador, tipo de suporte do catalisador e de metais impregnados ou para ser impregnados depois disso. Geralmente, o material de partida deve ser molhado por um líquido carreador contendo o agente quelante em quantidades que variam de 0,01-1,0 g de agente quelante por grama do material de partida.

O material pode ser molhado por qualquer método normal, tal como imersão ou pulverização. Para garantir a infiltração adequada do agente quelante, a imersão é o método de preferência seguido por um período de encharcamento. O líquido carreador de preferência é a água ou uma solução de água/amônia.

A quantidade de tempo necessária para envelhecimento do material de partida molhado é uma função da temperatura durante o envelhecimento. À temperatura ambiente, deve-se envelhecer o substrato molhado por no mínimo 30 dias, preferencialmente no mínimo 60 dias. A medida que a temperatura aumenta, o tempo necessário de envelhecimento diminui. À temperatura de 80°C, deve-se envelhecer o material molhado por no mínimo dois dias, mais preferencialmente no mínimo 3 dias. Preferencialmente, o envelhecimento é acompanhado a uma temperatura na faixa de 20°C a 90°C.

Posteriormente, o material envelhecido é seco para remover substancialmente o líquido carreador. É de preferência que a secagem ocorra lentamente inicialmente e então rapidamente com temperaturas elevadas na faixa de 100°C a 250°C. Preferencialmente, um aquecedor de ar forçado é uti-

lizado para acelerar a secagem para um tempo de preferência de menos de uma hora.

O material assim seco é então calcinado sob condições bem conhecidas pelos especialistas na área. Preferencialmente, entretanto, a calcinação ocorre em duas etapas: uma primeira etapa com temperatura mais baixa onde a temperatura é suficientemente alta para eliminar ou decompor qualquer agente quelante remanescente, mas que não é alta o suficiente para que os agentes quelantes entrem em combustão para formar depósitos carbonáceos. Esta primeira etapa da temperatura variará dependendo do agente quelante em particular, mas geralmente de uma temperatura dentro da faixa de 250°C a 350°C será suficiente. Uma vez que qualquer agente quelante remanescente é substancialmente removido, o catalisador pode então ser calcinado sob condições normais de temperaturas mais altas comumente utilizadas.

#### B. Catalisadores

##### Método de produção de catalisadores contendo kamenetsita

O procedimento para a produção da kamenetsita descrito acima pode ser adaptado para produzir um catalisador acabado. O material de partida pode inicialmente ser formado na forma de suporte desejada por métodos conhecidos pelos especialistas na área. O suporte conformado, calcinado pode então ser molhado com o agente quelante/líquido carreador antes de, concomitantemente com e/ou subsequente à impregnação do suporte com os metais apropriados cataliticamente ativos, seguido pela etapa (2) até a (4) conforme descrito

acima. Isto é somente importante para garantir que a etapa de envelhecimento ocorra enquanto o suporte impregnado é molhado a partir do líquido carreador para o agente quelante e a solução ácida dos metais de impregnação.

#### 5            Metais cataliticamente ativos

A presente invenção é aplicável aos catalisadores impregnados com um ou mais de um ampla variedade de metais cataliticamente ativos bem conhecidos pelos especialistas na área conforme exemplificado, por exemplo, pelas numerosas referências incorporadas. No contexto da presente invenção, "metais cataliticamente ativos" incluem ambos os metais assim como os compostos metálicos. Além dos metais cataliticamente ativos, os catalisadores podem também ser impregnados com um ou mais promotores bem conhecidos, tais como fósforo, estanho, sílica e titânio (incluindo os seus compostos).

Geralmente, os metais cataliticamente ativos são metais de transição selecionados do grupo que consiste em os metais do grupo VIB, metais do grupo VIII e suas combinações. A escolha específica do(s) metal (is), promotor (es) e cargas, obviamente, depende do uso final desejado do catalisador e estas variáveis podem prontamente ser ajustadas por aqueles versados na área baseado no uso final. Como exemplos específicos destes podem ser mencionados os seguintes (% em peso é baseada no peso total do catalisador):

#### 25    Operações de hidrotratamento

- Hidrodesnitrogenação	Ni e/ou Co, e preferencialmente Ni, em uma quantidade
------------------------	---

até 7% em peso

calculada como NiO e/ou CoO

Mo e/ou W, preferencialmente

Mo, em uma quantidade até 35%

em peso calculada como MoO<sub>3</sub>

e/ou WO<sub>3</sub>

opcionalmente P, e preferen-

cialmente incluindo P, em uma

quantidade de até 10% em peso

calculada como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### - Hidrodessulfurização

Ni e/ou Co, e preferencial-

mente Co, em uma quantidade

até 9% em peso

calculada como NiO e/ou CoO

Mo e/ou W, preferencialmente

Mo, em uma quantidade até 35%

em peso, calculada como MoO<sub>3</sub>

e/ou WO<sub>3</sub>, opcionalmente P, e

preferencialmente incluindo

P, em uma quantidade de até

10% em peso calculada como

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

#### - Hidrodesmetalização

opcionalmente Ni e/ou Co, e

preferencialmente incluindo

Ni e/ou Co, em uma quantidade

até 5% em peso calculada como

NiO e/ou CoO

Mo e/ou W, preferencialmente

- Mo, em uma quantidade até 20% em peso  
calculada como  $\text{MoO}_3$  e/ou  $\text{WO}_3$ ,  
opcionalmente P, e preferencialmente incluindo P, em uma quantidade de até 10% em peso calculada como  $\text{P}_2\text{O}_5$
- Hidroconversão
- Ni e/ou Co, e preferencialmente Ni, em uma quantidade até 5% em peso  
calculada como  $\text{NiO}$  e/ou  $\text{CoO}$   
Mo e/ou W, preferencialmente Mo, em uma quantidade até 20% em peso  
calculada como  $\text{MoO}_3$  e/ou  $\text{WO}_3$   
opcionalmente P, e preferencialmente incluindo P, em uma quantidade de até 6% em peso calculada como  $\text{P}_2\text{O}_5$
- Hidrocraqueamento
- Ni e/ou Co, e preferencialmente Ni, em uma quantidade até 5% em peso  
calculada como  $\text{NiO}$  e/ou  $\text{CoO}$   
Mo e/ou W, preferencialmente Mo, em uma quantidade até 20% em peso  
calculada como  $\text{MoO}_3$  e/ou  $\text{WO}_3$   
opcionalmente P, e preferen-



- cialmente incluindo P, em uma quantidade de até 10% em peso calculada como  $P_2O_5$
- Hidrogenação/desidrogenação um metal nobre e preferencialmente Pt ou Pt combinado com Rh em uma quantidade de até 2% em peso calculada com base no elemento
  - Reformação um metal nobre e preferencialmente Pt ou Pt combinado com outro metal nobre, tal como Re e/ou Ir, e/ou Sn em uma quantidade de até 2% em peso calculada com base no elemento

#### Operações sem hidrotratamento

- Isomerização um metal nobre e preferencialmente Pt ou Pt combinado com outro metal nobre em uma quantidade de até 2% em peso calculada com base no elemento
- Processo Claus Ni e/ou Co, e preferencialmente Ni, em uma quantidade até 5% em peso calculada como NiO e/ou CoO  
Mo e/ou W, preferencialmente Mo, em uma quantidade até 20%

em peso

calculada como  $\text{MoO}_3$  e/ou  $\text{WO}_3$

opcionalmente P, e preferen-

cialmente incluindo P, em uma

quantidade de até 6% em peso

calculada como  $\text{P}_2\text{O}_5$

Tais catalisadores são preparados impregnando os suportes com os componentes apropriados, seguido por várias etapas de secagem, de sulfetação e/ou de calcinação conforme exigido para o uso final apropriado. Tal preparação do catalisador é geralmente bem conhecida pelos especialistas na área, conforme exemplificado nas numerosas referências anteriormente incorporadas e maiores detalhes podem ser também obtidos nas referências ou em outros numerosos trabalhos de referência geral disponíveis sobre o assunto.

#### 10 Regeneração do catalisador

Conforme indicado acima, o processo de acordo com a presente invenção não é somente aplicável aos catalisadores pré-formados, mas também podem ser aplicados aos catalisadores regenerados da mesma forma. Especificamente, subsequente à remoção do material carbonáceo do catalisador utilizado através de procedimentos bem conhecidos, tais catalisadores são então tratados pelas etapas (1) até (4) de uma forma idêntica conforme descrito acima.

#### 15 Catalisadores produzidos para uma operação especí-

#### 20 fica

Pela seleção cuidadosa da temperatura e tempo durante a fase de envelhecimento, a concentração e tamanho do cristalito de kamenetsita juntamente com a sua última estrutura de poro podem ser modificados. O catalisador modificado  
5 então apresenta uma resposta diferente, por exemplo, a hidrodessulfurização de um par de óleos gasosos. Uma possibilidade para produzir um catalisador da presente invenção é discutida no Exemplo 9. O Exemplo 9 tem como objetivo ilustrar as possibilidades que resultam da presente invenção e  
10 não tem como objetivo ser limitante de qualquer forma. Os especialistas na área são capazes de identificar outras tais oportunidades.

#### C. Caracterização de kamenetsita

A análise da difração de raios X, utilizando radiação  $K\alpha$  de cristais de cobre da nova fase de hidróxido de  
15 alumínio, confirma que o material é diferente das três fases anteriormente conhecidas de hidróxido de alumínio. Conforme demonstrado na Tabela 1 abaixo, a kamenetsita exibe um pico muito forte a  $2\theta = 18,33^\circ$ , o mesmo ângulo que o maior pico  
20 para gibbsita e razoavelmente próximo aos picos maiores de norstrândita e bayerita. Entretanto, através do restante do padrão de difração, a kamenetsita apresenta picos significativos em ângulos de difração onde as outras fases não apresentam e não apresentam picos em ângulos onde as outras fa-  
25 ses apresentam. As posições das linhas de difração da kamenetsita são citadas na presente invenção para uma precisão relativa de 1% (índice de segurança de 95%) e intensidades

relativas para uma precisão relativa de 10% (índice de segurança de 95%).

Tabela 1

Linha de difração $2\theta, ^\circ$	Intensidade relativa			
	Kamenetsita (1)	Gibbsita (2)	Norstrandita (2)	Bayerita (2)
18,33	100	100	----	----
18,50	----	----	100	----
18,80	----	----	----	100
20,25-20,55	----	36	30	70
27,63	3	----	----	----
35,12	5	----	----	----
36,47	25	----	----	----
37,55	----	----	30	----
39,76	----	----	30	----
39,87	38	----	----	----
40,50	----	----	----	100
52,09	33	----	----	----
63,12	6	----	----	----

(1) Todas as linhas de difração, que aumentam com o envelhecimento indicando um aumento na concentração da nova fase, são apresentadas.

(2) Somente as maiores linhas de difração para gibbsita, nordstrandita e bayerita são apresentadas.

Tanto o tamanho do cristalito de kamenetsita como a intensidade integrada da linha de difração do raios X com  $2\theta = 18,33^\circ$  aumentam com a temperatura de envelhecimento e

duração do envelhecimento aumentados conforme demonstrado na tabela 2.

Tabela 2

Temperatura de envelhecimento, °C	Duração do envelhecimento, dias	Tamanho do cristalito, Å	Intensidade integrada da linha com $2\theta = 18,33^\circ$ , contagem
90	1	35	1972
	2	48	2354
	3	55	3086
	5	61	3510
	7	64	4039
	10	72	4438
80	1	23	2165
75	3	24	1246

A análise termogravimétrica (TGA) e a difração de raios X de materiais contendo kamenetsita aquecido para altas temperaturas demonstrou o desaparecimento do maior pico com  $2\theta = 18,33^\circ$  à temperatura de cerca de  $250^\circ\text{C}$ . Uma vez que a temperatura de  $250^\circ\text{C}$  é a temperatura conhecida de transformação de hidróxidos de alumínio para aluminas de transição, estes dados confirmam que o novo material é uma nova fase distinta do hidróxido de alumínio.

Além disso, a análise da espectroscopia de infra-vermelho da transformada de Fourier (FTIR) foi realizada à temperatura de  $90^\circ\text{C}$ , com 1 dia de envelhecimento e produtos secos com baixa temperatura com 25 dias de envelhecimento. Estes espectros estão demonstrados na figura 1. A pre-

sença melhorada da kamenetsita no material com 25 dias de envelhecimento é claramente observada quando o espectro do material com 1 dia de envelhecimento é diminuído do espectro do material com 25 dias de envelhecimento, apresentado como a "diferença" do espectro na parte inferior da figura 1. As bandas da espectroscopia de infra-vermelho de transformação de Fourier (FTIR) a 3512.989 e 521 números de onda na "diferença" do espectro confirma a presença de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Por comparação, o espectro FTIR da boemita, bayerita, gibbsita e nordstrandita são apresentados na Figura 2.

#### Comparação com o material produzido sem sílica no material de partida

O surgimento da kamenetsita no material produzido pelo processo da presente invenção não é prontamente aparente quando o material de partida contém menos do que cerca de 4% em peso de sílica. Uma correlação foi desenvolvida, entretanto, que permite a determinação indireta da quantidade de kamenetsita contida no produto do processo da presente invenção. Esta correlação está relacionada à quantidade de kamenetsita em um produto com sua textura conforme determinado pela sua porosidade medida pela adsorção do nitrogênio. Baseado na extrapolação desta correlação, é possível concluir que uma pequena quantidade de kamenetsita está presente provavelmente no material produzido utilizando alumina sem sílica como um material de partida. Os dados mostrando estes valores extrapolados para Kamenetsita em materiais produzidos a partir de tal alumina sem sílica são apresentados nos exemplos D e E.

#### Exemplos

A presente invenção conforme descrita acima será também exemplificada pelos seguintes exemplos específicos que são fornecidos como forma de ilustração e não como limitação destes.

#### Condições do teste

- 5 As condições utilizadas do teste em comparação com o desempenho dos catalisadores da presente invenção em relação aos da patente U.S. 6.015.485 e um catalisador padrão de refinaria são:

#### Teste tipo A

Estoque de provi- Óleo diesel para corri-  
são: da direta para refina-

ria norte- americana.

Enxofre, % em peso 1,25

Nitrogênio total, ppm 65

Densidade, g/cm<sup>3</sup> 0,848

Aromáticos, % em peso 8,63

Diaromáticos, % em peso 2,63

Destilação, °C:

Inicial 114,5

50% 286,7

95% 368,9

Condições do teste: Temperatura, °C 343

Pressão, kPa (psig) 4,169 (590)

Taxa de gás, m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>  
(SCF/B) 178,1 (1000)

Velocidade espacial

horária

líquida (LHSV), h<sup>-1</sup> 2

Teste tipo B

Estoque de provi- Óleo diesel leve árabe  
são:

para corrida direta pa-  
ra refinaria européia.

Enxofre, % em peso	1,77
Nitrogênio total, ppm	183
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,863
Aromáticos, % em peso	12,94
Diaromáticos, % em peso	4,46
Destilação, °C:	
Inicial	175
50%	290,6
95%	366,7

Condições do teste:

Temperatura, °C	360
Pressão, kPa (psig)	4,155 (588)
Taxa de gás, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>	
(SCF/B)	178,1 (1000)
Velocidade espacial	
horária líquida	
(LHSV), h <sup>-1</sup>	1, 2 e 3

Teste tipos C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>

Estoque de provi- Mistura de óleo diesel  
são:

Enxofre, % em peso	1,637
Nitrogênio total, ppm	401
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,887

Condições do teste:



Temperatura, °C	C <sub>1</sub> =343; C <sub>2</sub> =357; C <sub>3</sub> =371
Pressão, kPa (psig)	4,755 (675)
Taxa de gás, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (SCF/B)	213,7 (1200)
Velocidade espacial horária líquida (LHSV), h <sup>-1</sup>	2,7

#### Teste tipo D

Estoque de provi- Corrida direta/Mis-  
são: tura de óleo diesel cí-  
clico leve

Enxofre, % em peso	0,8
Nitrogênio total, ppm	196
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,889

Condições do teste:

Temperatura, °C	349
Pressão, kPa (psig)	4,100 (580)
Taxa de gás, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (SCF/B)	178,1 (1000)
Velocidade horária es- pacial líquida (LHSV), h <sup>-1</sup>	2,0

#### Teste tipos E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub>

Estoque de provi- Corrida direta/Mis-  
são: tura de óleo diesel  
cíclico leve

Enxofre, % em peso	0,508
--------------------	-------

Nitrogênio total, ppm	760
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,859

Condições do teste:

Temperatura, °C	E <sub>1</sub> =343; E <sub>2</sub> =385
Pressão, kPa (psig)	4,928 (700)
Vazão de gás, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (SCF/B)	178,1 (1000)
Velocidade espacial horária líquida (LHSV), h <sup>-1</sup>	2,4

#### Teste tipo F

Estoque de provi- Mistura de óleo die-  
são: sel leve para desti-  
lação direta

Enxofre, % em peso	1,005
Nitrogênio total, ppm	251
Densidade, g/cm <sup>3</sup>	0,864

Condições do tes-  
te:

Temperatura, °C	363
Pressão, kPa (psig)	4,100 (580)
Vazão de gás, m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> (SCF/B)	178,1 (1000)
Velocidade espacial horária líquida (LHSV), h <sup>-1</sup>	3,0

Exemplo 1

Este exemplo descreve a preparação de amostras de catalisadores da presente invenção.

Um pó compreendendo partículas de alumina revesti-  
5 das com sílica a 6% em peso foi triturado, extrudado em uma forma trilobada, seco e calcinado por meios convencionais. Detalhes do pó de sílica gel a 6% em peso foram descritos na literatura (McMillan M., Brinen, J.S., Carruthers, J.D. e Haller, G.L., "A  $^{29}\text{Si}$  NMR Investigation of the Structure of  
10 Amorphous Sílica-Alumina Supports", Colloids and Surfaces, 38 (1989) 133-149). O pó utilizado na presente invenção está de acordo com o critério para estabilidade da porosidade conforme descrito na publicação acima.

Uma quantidade de 95,6 g de suporte de sílica-  
15 alumina foi impregnada para molhadura do incipiente com 100 ml da solução "A". A solução denominada na presente invenção como solução "A", consistia em uma mistura de duas soluções: solução "C" preparada pela adição de 11,3 g de solução de hidróxido de amônio (28% em peso) para 65,3 g de uma solução  
20 do ácido tetraamônio etilenodiaminotetraacético Dow Versene (38,0% como EDTA) e solução "D". A solução "D" foi preparada adicionando-se 4,37 g de solução de hidróxido de amônio (28% em peso) em 41,0 g de solução "E". A solução denominada na presente invenção como solução "E", foi preparada pela  
25 adição de 137 g de carbonato de cobalto sólido em 500 g de uma solução diluída de ácido fosfórico (23,0 g de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  - 86,0% em peso - e 475 g de água deionizada), aquecendo a mistura para a temperatura de 55°C e então adicionando 300 g

de  $\text{MoO}_3$  Climax. A mistura foi então aquecida para a temperatura de  $98^\circ\text{C}$  com agitação por 1,5 h no momento em que uma quantidade de 100 g da solução de ácido nítrico (70% em peso) foi adicionada para dissolver completamente a mistura.

5 Esta solução, denominada na presente invenção como solução "E", de compostos de cobalto e molibdênio contendo ácido fosfórico, onde a razão em peso de Co/Mo foi de 0,258 e apresentando um pH de aproximadamente 0,6, foi então resfriada até atingir a temperatura ambiente e foram utilizadas  
10 41,0 g da solução para preparar a solução denominada na presente invenção como solução "D".

Os glóbulos molhados permaneceram em repouso por 2 horas e então foram secos em um forno em uma camada superficial à temperatura de  $230^\circ\text{C}$  por 1 hora. Uma quantidade de  
15 122,6 g do produto seco foi então mergulhada em um recipiente da solução "E" e uma quantidade de 360 g desta solução foi então circulada para lavar os glóbulos. Os glóbulos molhados foram então separados do excesso da solução por centrifugação e colocados em um frasco hermético em um forno  
20 configurado para a temperatura de  $75^\circ\text{C}$  e permaneceram nesta temperatura por 3 dias. O material foi então seco rapidamente à temperatura de  $230^\circ\text{C}$  por 20 minutos para volatizar o líquido carreador para um LOI de 30-32% em peso, seguido pela calcinação à temperatura de  $500^\circ\text{C}$  por uma hora em ar para  
25 produzir um catalisador da presente invenção, denominado como Catalisador C-2. O catalisador C-2 continha 5,97% em peso de Co, 19,7% em peso de Mo e 0,77% em peso de P e apresenta-

va uma área superficial de 305 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 3344 contagens.

Uma segunda porção de 100 g do suporte foi molhada para molhadura incipiente com uma solução compreendendo 62,5 g de solução do ácido diamônio etilenodiaminotetraacético Dow Versene (40,0% em peso como EDTA) e 77,59 g de uma solução denominada na presente invenção como solução "F". A solução "F" foi preparada pela adição de 329 g de MoO<sub>3</sub>, 100 g de Co(OH)<sub>2</sub> e 282,6 g de ácido cítrico monoidratado com 695 g de água deionizada e aquecida da temperatura ambiente até atingir a temperatura de 80°C. A solução foi então aquecida até ebulição por aproximadamente uma hora até que todos os componentes se tornassem completamente dissolvidos e então resfriada até atingir a temperatura ambiente. A solução "F" continha compostos de cobalto e molibdênio onde a razão em peso de Co/Mo era de 0,292 com um pH de aproximadamente 0,6. Os glóbulos molhados permaneceram para encharcamento por uma hora seguido por secagem em uma camada superficial, em um secador à temperatura de 230°C por uma hora.

Os glóbulos secos foram então imersos em 300 g de solução "F" e a solução circulou em torno dos glóbulos por 1 hora. Os glóbulos molhados foram então separados da solução por centrifugação e colocados em um frasco hermético em um forno configurado para a temperatura de 75°C por 3 dias. O material foi então seco rapidamente à temperatura de 230°C por 1 hora para volatizar o líquido carreador para um LOI de 30-32% em peso, e então calcinado à temperatura de 500°C por uma hora para produzir um catalisador da presente invenção,

denominado aqui como Catalisador D-2. O catalisador D-2 continha 4,11% em peso de Co, 16,3% em peso de Mo e apresentava uma área superficial de 347 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 4320 contagens.

5                Uma terceira porção de 100 g do suporte foi molhada para molhadura incipiente com uma solução contendo 64,7 g de solução do ácido diamônio etilenodiaminotetraacético Dow Versene (40,0% em peso como EDTA) com 82,3 g de uma solução denominada na presente invenção como solução "G". A solução  
10 "G" foi preparada pela adição de 300 g de MoO<sub>3</sub>, 137,5 g de CoCO<sub>3</sub> a 575 g de água deionizada seguido pelo aquecimento à temperatura de 70-80°C com agitação e então 225,g de ácido cítrico monoidratado foram adicionadas lentamente. A solução foi então aquecida até ebulição até que todos os componentes  
15 se tornassem completamente dissolvidos por 30 minutos e então resfriada. A solução "G", contendo compostos de cobalto e de molibdênio onde a razão em peso de Co/Mo era de 0,321 com um pH de aproximadamente 2,0. Os glóbulos molhados permaneceram em repouso por uma hora seguido por secagem em uma  
20 camada superficial em um forno à temperatura de 230°C por uma hora.

Os glóbulos secos foram então imersos em 300 g de solução "G" e a solução circulou em torno dos glóbulos por 1 hora. Os glóbulos molhados foram então separados da solução  
25 por centrifugação e colocados em um frasco hermético em um forno configurado para a temperatura de 75°C por 3 dias. O material foi então seco rapidamente à temperatura de 230°C por 1 hora para volatizar o líquido carreador para um LOI de

30-32% em peso, e então calcinado à temperatura de 500°C por mais uma hora para produzir um catalisador da presente invenção, denominado como Catalisador E-2. O catalisador E-2 continha 4,53% em peso de Co, 14,6% em peso de Mo e apresentava uma área superficial de 310 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 1082 contagens.

#### Exemplo 2

(Comparativo)

Este exemplo descreve a preparação de amostras de catalisadores da Patente U.S. 6.025.485.

Um suporte foi produzido utilizando o mesmo procedimento do exemplo 1, exceto que o material de partida não continha sílica.

Uma porção desta base foi tratada da mesma forma que o Catalisador C-2 para produzir o catalisador C-1. O catalisador C-1 continha 4,67% em peso de Co, 18,1% em peso de Mo e 0,61% em peso de P e apresentava uma área superficial de 280 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 195 contagens.

Uma segunda porção desta base foi tratada da mesma forma que o Catalisador D-2 para produzir o catalisador D-1. O catalisador D-1 continha 4,08% em peso de Co e 14,7% em peso de Mo e apresentava uma área superficial de 230 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 100 contagens.

#### Exemplo 3

(Comparativo)

Este exemplo descreve a preparação de dois catalisadores preparados pelo método da presente invenção, mas com

sílica insuficiente e com sílica marginalmente suficiente no material de partida para produzir um catalisador da presente invenção.

Um suporte foi produzido utilizando o mesmo procedimento do exemplo 1, exceto pelo fato de que o material de partida continha 2% em peso de sílica. Este suporte foi tratado da mesma forma que o Catalisador E-2 para produzir o catalisador E-1. O catalisador E-1 continha 5,91% em peso de Co, 19,7% em peso de Mo e apresentava uma área superficial de 215 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 300 contagens.

Um segundo suporte foi produzido utilizando-se o mesmo procedimento do exemplo 1, exceto pelo fato de que o material de partida continha 3,7% em peso de sílica, menor do que o de preferência (6% em peso) e ainda maior do que o 2% em peso utilizado para o catalisador E-1. Este suporte foi tratado da mesma forma que o Catalisador D-2 para produzir o catalisador D-3. O catalisador D-3 continha 4,08% em peso de Co, 15,7% em peso de Mo e apresentava uma área superficial de 245 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 1880 contagens.

#### Exemplo 4

Este exemplo compara o desempenho do catalisador C-2 com o catalisador C-1 e um catalisador padrão de refinaria ("padrão"), produzido por meios convencionais.

Cada catalisador foi submetido ao teste tipo A. Os resultados estão apresentados na Tabela 3:



Tabela 3

Catalisador	$S_{\text{produtos}}, \text{ wppm}$	RVA (1)
Padrão	330	100
C-1	175	143
C-2	91	202

(1) Atividade do volume relativo (RVA) é a proporção das constantes das taxas para os catalisadores determinados a partir da concentração de enxofre do produto.

Este teste demonstra que o catalisador C-2 da presente invenção é mais eficaz na remoção do enxofre do que os outros dois catalisadores.

#### Exemplo 5

Este exemplo compara o desempenho do catalisador D-2 com o catalisador D-1 e um catalisador padrão de refinaria ("padrão") produzido por meios convencionais.

Cada catalisador foi submetido ao teste tipo B. Os resultados estão apresentados na Tabela 4:

Tabela 4

Catalisador	$S_{\text{produtos}}, \text{ wppm}$	RVA (1)
Padrão	350	100
D-1	350	117
D-2	350	143

(1) Atividade do volume relativo (RVA) é a proporção de LHSV necessária para se obter 350 wppm de enxofre no produto.

Este teste demonstra que uma quantidade menor do catalisador D-2 da presente invenção é necessária para se obter um nível desejado de enxofre no produto em comparação com os outros dois catalisadores.

Exemplo 6

Este exemplo compara o desempenho do catalisador E-2 com o catalisador E-1 e um catalisador padrão de refinaria ("padrão") produzido por meios convencionais.

5 Cada catalisador foi submetido ao teste tipo B. Os resultados estão apresentados na Tabela 5:

Tabela 5

Catalisador	$S_{\text{produtos}}$ , wppm	RVA (1)
Padrão	350	100
E-1	350	102
E-2	350	124

(1) Atividade do volume relativo (RVA) é a proporção de LHSV necessária para se obter 350 wppm de enxofre no produto.

10 Este teste demonstra que uma quantidade menor do catalisador E-2 da presente invenção é necessária para se obter um nível desejado de enxofre no produto em comparação com os outros dois catalisadores. O teste também demonstra que o uso de um material de partida contendo sílica insuficiente no procedimento de preparação do catalisador da presente invenção produz um catalisador, isto é, o catalisador  
15 E-1, que não é mais eficaz do que o catalisador padrão de refinaria.

Exemplo 7

20 Este exemplo descreve a preparação de amostras de catalisadores da presente invenção onde tanto Ni como Co são incluídos no catalisador acabado e as preparações são submetidas às condições de envelhecimento significativamente diferentes.

Uma quantidade de 100 g de base de sílica-alumina descrita no Exemplo 1 foi impregnada para molhadura do incipiente com 152,4 g de solução "K". A solução denominada na presente invenção como solução "K", consistia em uma mistura de duas soluções: 68,0 g da solução "L" preparada pela adição de 6,66 g de acetato de níquel sólido (23,58 % em peso de metal Ni) para 99,54 g de uma solução do ácido diamônio etilenodiaminotetraacético Dow Versene (40% como EDTA) e 84,4 g da solução "F" descrita no Exemplo 1, acima.

Os glóbulos molhados permaneceram em repouso por 2 horas conforme anteriormente e então foram secos em um forno em uma camada superficial à temperatura de 230°C por 1 hora. Uma quantidade de 143,8 g do produto seco foi então mergulhada em um recipiente da solução "F" e uma quantidade de 317 g desta solução foi então circulada para lavar os glóbulos. Os glóbulos molhados foram então separados do excesso da solução por centrifugação e colocados em um frasco hermético em um forno configurado para a temperatura de 75°C e permaneceram nesta temperatura por 3 dias. O material foi então seco rapidamente à temperatura de 230°C por 20 minutos para volatizar o líquido carreador para um LOI de 30-32% em peso, seguido pela calcinação à temperatura de 500°C por uma hora em ar para produzir um catalisador da presente invenção, denominado como Catalisador A. O catalisador A continha 4,3% em peso de Co, 17,0% em peso de Mo e 0,68% em peso de Ni e apresentava uma área superficial de 347 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetsita de 2670 contagens.

Uma segunda preparação seguiu o mesmo esquema do Catalisador A, mas foi envelhecida à temperatura de 90°C por 7 dias ao invés da temperatura de 75°C por 3 dias. Este catalisador foi denominado na presente invenção como Catalisador B. O catalisador B continha 4,24% em peso de Co, 16,8% em peso de Mo e 0,68% em peso de Ni e apresentava uma área superficial de 340 m<sup>2</sup>/g e intensidade estimada de Kamenetski-  
ta no valor de 6138.

#### Exemplo 8

Este exemplo demonstra que a atividade de um catalisador da presente invenção é melhorada em relação à atividade do catalisador padrão de refinaria a medida que as condições de operação são intensificadas.

O catalisador A e um catalisador padrão de refinaria ("padrão") produzido por meios convencionais foram cada submetidos aos testes tipo C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> e C<sub>3</sub>, que eram idênticos exceto pelo fato que a temperatura de operação aumentou de C<sub>1</sub> até C<sub>3</sub>. Os resultados dos testes estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6

Catalisador	Tipo de teste					
	C <sub>1</sub>		C <sub>2</sub>		C <sub>3</sub>	
	RVA-HDS (1)	S <sub>produto</sub>	RVA-HDS (1)	S <sub>produto</sub>	RVA-HDS (1)	S <sub>produto</sub>
Padrão	100	797	100	420	100	209
A	132	584	144	261	159	112

(1) Atividade do volume relativo (RVA) é a proporção das constantes das taxas para os catalisadores determinados a partir da concentração de enxofre do produto.

Notar o aumento na atividade de volume relativo a medida que a temperatura de operação é aumentada de 343°C para 357°C e para 371°C. Estes dados mostram que o desempenho de um catalisador da presente invenção em relação ao desempenho do catalisador padrão de refinaria aumenta a medida que as condições de operação são intensificadas.

#### 10 Exemplo 9

Este exemplo ilustra a habilidade para elaborar os catalisadores da presente invenção para as condições de operação que são esperadas.

O catalisador A, o catalisador B e um catalisador padrão de refinaria ("padrão"), produzidos por meios convencionais foram cada submetidos aos testes tipos D, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>. O estoque de provisão para o teste tipo D continha uma concentração moderada de nitrogênio (196 wppm), enquanto que o estoque de provisão para os testes tipo E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub> apresenta um alto conteúdo de nitrogênio (760 wppm).

Neste exemplo o desempenho do catalisador A da invenção é contrastado com o desempenho do catalisador B preparado com uma concentração muito maior de kamenetsita em seu material original. Este aumento na kamenetsita foi obtido aumentando tanto a temperatura como o tempo durante a etapa de envelhecimento. Este envelhecimento melhorado aumentou a concentração e o tamanho do cristalito de kamenetsita. Juntamente com a alteração na kamenetsita, a estrutura

do poro do catalisador final não foi submetida à alteração significativa. O catalisador modificado então apresentou uma resposta um pouco diferente para um aumento na temperatura durante a hidrodessulfurização em apenas um dos tipos de óleo diesel. Isto pode ser observado nos seguintes resultados dos testes, apresentados na Tabela 7.

Tabela 7

Catalisador	Tipo de teste					
	D		E <sub>2</sub>		E <sub>3</sub>	
	RVA-HDS (1)	S <sub>produto</sub>	RVA-HDS (1)	S <sub>produto</sub>	RVA-HDS (1)	S <sub>produto</sub>
Padrão	100	224	100	313	100	51
A	123	159	121	234	100	55
zb	130	143	128	213	131	34

(1) Atividade do volume relativo (RVA) é a proporção das constantes das taxas para os catalisadores determinados a partir da concentração de enxofre do produto.

10 Nesta tabela os três catalisadores são listados com uma quantidade mínima de descrição, o catalisador de referência indústria-padrão, o catalisador A, um catalisador da presente invenção preparado de forma que apresente uma concentração moderada de Kamenetsita no material original e  
 15 o catalisador B, um catalisador que apresenta uma alta concentração de kamenetsita em seu material original. Cada catalisador foi então testado ao lado de outros com temperatura e pressão constantes utilizando duas destilações diretas/misturas de óleo diesel cíclico leve, conforme descrito  
 20 no teste tipo D e E, G1 e G2.

Submetidos ao teste tipo D, ambos os catalisadores da presente invenção são mais ativos do que o padrão, com o catalisador com grande quantidade de kamenetsita levemente melhor do que o outro (130 x 123 RVA). Um resultado similar  
5 é obtido com o teste tipo E<sub>1</sub>. Entretanto, observar que quando as condições de processamento são alteradas para os três catalisadores no teste tipo E<sub>2</sub>, a versão com a maior quantidade de Kamenetsita mantém sua vantagem de desempenho, mas a versão com a menor concentração sofre uma redução.

10           Sem querer estar ligado a nenhuma teoria em particular, acredita-se que os catalisadores preparados a partir de materiais com grande quantidade de kamenetsita possuem mais sítios ativos por unidade de volume do catalisador do que os catalisadores preparados convencionalmente. No exem-  
15 plo descrito acima, os dois catalisadores da invenção responderam de forma diferente a um aumento na temperatura durante o teste tipo E<sub>2</sub>. O teste tipo E para provisão de estoque difere do teste tipo D para óleo diesel principalmente na concentração de moléculas contendo nitrogênio.

20           Sob pressão baixa e condições baixas de taxa de tratamento de hidrogênio destes testes, a remoção de moléculas contendo nitrogênio está longe de ser completa. Além disso, as moléculas não convertidas contendo nitrogênio se tornam moléculas de nitrogênio hidrogenadas (básicas) duran-  
25 te a hidrodesnitrogenação parcial (incompleta) do óleo diesel. Tais moléculas são conhecidas por reduzir a atividade do catalisador da dessulfurização pela adsorção em seus sítios mais ácidos. É, portanto, razoável sugerir que o cata-

lisador que consegue mais remoção das moléculas contendo nitrogênio (catalisador B) e que possui mais sítios HDS disponíveis, reduzirá o "efeito de envenenamento dinâmico" das moléculas contendo nitrogênio remanescentes e desta forma mantém uma atividade maior de hidrodesulfurização no catalisador. Estes dados indicam portanto, que os catalisadores da presente invenção podem ser elaborados para desempenho ótimo dependendo das concentrações diferentes de moléculas contendo nitrogênio no estoque de provisão.

#### 10 Exemplo 10

Este exemplo compara o desempenho de um catalisador preparado com um nível "suficiente" de sílica na base de sílica-alumina e um catalisador preparado com um nível "marginalmente suficiente" de sílica na base de sílica-alumina.

15 O catalisador D-2 é comparado com o catalisador D-3 e com um catalisador padrão de refinaria ("padrão"), produzidos por meios convencionais, em um teste padrão, teste tipo F.

Tabela 8

Catalisador	S <sub>produtos</sub> , wppm	RVA (1)
Padrão	212	100
D-2	117	140
D-3	161	117

(1) Atividade do volume relativo (RVA) é a proporção das constantes das taxas para os catalisadores determinados a partir da concentração de enxofre do produto.

Este teste demonstra que o uso de um material de partida contendo sílica marginalmente suficiente no procedimento de preparação do catalisador da presente invenção pro-



duz um catalisador, isto é, o catalisador D-3, que é mais eficaz do que o catalisador padrão de refinaria, mas não é tão ativo quanto o catalisador com sílica suficiente na base de sílica-alumina, o catalisador D-2.

## REIVINDICAÇÕES

1. Fase de hidróxido de alumínio, **CARACTERIZADA** pelo fato de apresentar linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 18,15^\circ$  e  $2\theta = 18,50^\circ$ , entre  $2\theta = 36,1^\circ$  e  $2\theta = 36,85^\circ$ , entre  $2\theta = 39,45^\circ$  e  $2\theta = 40,30^\circ$  e entre  $2\theta = 51,48^\circ$  e  $2\theta = 52,59^\circ$ , e não apresentando linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 20,15^\circ$  e  $2\theta = 20,65^\circ$ .

2. Fase de hidróxido de alumínio, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato da fase de hidróxido de alumínio apresentar linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 27,35^\circ$  e  $2\theta = 27,90^\circ$ , entre  $2\theta = 34,75^\circ$  e  $2\theta = 35,48^\circ$  e entre  $2\theta = 62,40^\circ$  e  $2\theta = 63,80^\circ$ .

3. Fase de hidróxido de alumínio, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** adicionalmente pelo fato da fase de hidróxido de alumínio não apresentar linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 20,15^\circ$  e  $2\theta = 20,65^\circ$  e entre  $2\theta = 37,35^\circ$  e  $2\theta = 37,75^\circ$ .

4. Fase de hidróxido de alumínio, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** adicionalmente pelo fato da fase de hidróxido de alumínio não apresentar linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 18,70^\circ$  e  $2\theta = 18,90^\circ$  e entre  $2\theta = 20,30^\circ$  e  $2\theta = 20,50^\circ$  e entre  $2\theta = 40,30^\circ$  e  $2\theta = 40,70^\circ$ .

5. Precursor do catalisador, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender a fase de hidróxido de alumínio conforme definida na reivindicação 1, 2, 3 ou 4.

6. Processo para produção da fase de hidróxido de alumínio, conforme definida na reivindicação 1, 2, 3 ou 4,

ou para produção do precursor do catalisador, conforme definido na reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

5 (a) molhar um material de partida contendo alumina amorfa revestida com sílica compreendendo entre 4% em peso e 8% em peso de sílica, onde no mínimo 20% em peso da citada alumina é amorfa pelo contato com um agente quelante em um líquido carreador e um composto metálico;

10 (b) envelhecer o material de partida assim molhado enquanto molhado;

(c) secar o material de partida assim envelhecido a uma temperatura entre 100°C e 230°C e sob condições para volatizar substancialmente o líquido carreador; e

15

(d) calcinar o material assim seco.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato do material de partida compreender menos do que 8% em peso de sílica e no mínimo 30% em peso da alumina ser amorfa.

20

8. Processo, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato do material de partida compreender entre 5% em peso e 7% em peso de sílica e entre 20% em peso e 50% em peso da alumina ser amorfa.

25 9. Processo, de acordo com a reivindicação 6, 7 ou 8, **CARACTERIZADO** pelo fato do agente quelante ser selecionado do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), do ácido N-hidróxi etilenodiaminotetraacético, do ácido diamônio etile-

nodiaminotetraacético, da tris(2-aminoetil)amina, da trietilenotetraamina, do ácido dietilenotriaminapentaacético, do ácido cicloexanodiaminotetraacético, do ácido etilenoglicol-bis-(beta-aminoetiléter)-N,N'-tetraacético, ou tetraetilenopentaamina.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 6, 7, 8 ou 9, **CARACTERIZADO** pelo fato da quantidade do agente quelante estar entre 0,1 g e 1,0 g por grama do material de partida.

10 11. Processo, de acordo com a reivindicação 6, 7, 8, 9 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato do envelhecimento do assim molhado material de partida enquanto molhado ser realizado à temperatura ambiente por no mínimo 30 dias.

15 12. Processo, de acordo com a reivindicação 6, 7, 8, 9 ou 10, **CARACTERIZADO** pelo fato do envelhecimento do assim molhado material de partida enquanto úmido ser realizado a uma temperatura de no mínimo 80°C por no mínimo 2 dias.

20 13. Catalisador, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender um suporte produzido a partir da fase de hidróxido de alumínio conforme definida na reivindicação 1, 2, 3 ou 4, ou a partir do precursor do catalisador conforme definido na reivindicação 5 e uma quantidade cataliticamente ativa de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações.

25 14. Catalisador, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações serem selecionados dos metais de transição cataliticamente ativos do grupo VIB e do grupo

VIII da Tabela Periódica, de seus compostos e combinações de tais metais e compostos.

15. Catalisador, de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato do catalisador também compreender um  
5 promotor.

16. Catalisador, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato do promotor ser selecionado de fósforo e de compostos de fósforo e suas combinações.

17. Catalisador, de acordo com a reivindicação 13,  
10 14, 15 ou 16, **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações serem selecionados de níquel, cobalto, molibdênio e tungstênio, seus compostos e combinações de tais metais e compostos.

18. Catalisador, de acordo com a reivindicação 17,  
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações compreenderem molibdênio ou compostos de molibdênio em uma quantidade de até 35% em peso, calculada como  $\text{MoO}_3$ , cobalto ou compostos de cobalto em uma quantidade de até 9% em peso, calculada como  $\text{CoO}$  e opcional-  
20 mente, fósforo, compostos de fósforo e suas combinações em uma quantidade de até 10% em peso calculada como  $\text{P}_2\text{O}_5$ , onde a % em peso é baseada no peso total do catalisador.

19. Catalisador, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais, compostos me-  
25 tálicos ou suas combinações compreenderem molibdênio ou compostos de molibdênio em uma quantidade de até 35% em peso, calculada como  $\text{MoO}_3$  e níquel ou compostos de níquel em uma quantidade de até 7% em peso, calculada como  $\text{NiO}$  e opcional-

mente, fósforo, compostos de fósforo e suas combinações em uma quantidade de até 10% em peso calculada como  $P_2O_5$ , onde a % em peso é baseada no peso total do catalisador.

20. Catalisador, de acordo com a reivindicação 17,  
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações compreenderem molibdênio ou compostos de molibdênio em uma quantidade de até 20% em peso, calculada como  $MoO_3$  e níquel e/ou cobalto e seus compostos em uma quantidade de até 5% em peso, calculada como  $NiO$  e/ou  
10  $CoO$  e opcionalmente, fósforo, compostos de fósforo e suas combinações em uma quantidade de até 10% em peso calculada como  $P_2O_5$ , onde a % em peso é baseada no peso total do catalisador.

21. Catalisador, de acordo com a reivindicação 17,  
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações compreenderem molibdênio ou compostos de molibdênio em uma quantidade de até 20% em peso, calculada como  $MoO_3$  e níquel e/ou cobalto e seus compostos em uma quantidade de até 5% em peso, calculada como  $NiO$  e/ou  
20  $CoO$  e opcionalmente, fósforo, compostos de fósforo e suas combinações em uma quantidade de até 6% em peso calculada como  $P_2O_5$ , onde a % em peso é baseada no peso total do catalisador.

22. Catalisador, de acordo com a reivindicação 14,  
25 **CARACTERIZADO** pelo fato de um ou mais metais ser um ou mais metais nobres em uma quantidade de até 2% em peso baseado no peso total do catalisador.

23. Catalisador, de acordo com a reivindicação 22, **CARACTERIZADO** pelo fato do metal nobre ser Pt ou uma combinação de Pt e Rh.

24. Processo para produção do catalisador, conforme definido na reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

10 (a) formar o material de partida consistindo em alumina amorfa revestida com sílica compreendendo entre 4% em peso e 8% em peso de sílica, onde no mínimo 20% em peso da citada alumina é amorfa, em um molde;

15 (b) molhar o material de partida pelo contato com um agente quelante e uma quantidade cataliticamente ativa de um ou mais metais, compostos metálicos ou suas combinações em um líquido carreador;

(c) envelhecer o material de partida assim molhado enquanto molhado;

20 (d) secar o material de partida assim envelhecido a uma temperatura entre 100°C e 230°C e sob condições para volatizar substancialmente o líquido carreador; e

(e) calcinar o material assim seco.

25 25. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato do material de partida compreender 8% em peso de sílica e no mínimo 30% em peso da alumina ser amorfa.

26. Processo, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato do material de partida compreender entre 5% em peso e 7% em peso de sílica e entre 20% em peso e 50% em peso da alumina ser amorfa.

5           27. Processo, de acordo com a reivindicação 24, 25 ou 26, **CARACTERIZADO** pelo fato do agente quelante ser selecionado do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), do ácido N-hidróxi etilenodiaminotetraacético, do ácido diamônio etilenodiaminotetraacético, da tris(2-aminoetil)amina, da trie-  
10 tilenotetraamina, do ácido dietilenotriaminapentaacético, do ácido cicloexanodiaminotetraacético, do ácido etilenoglicol-bis-(beta-aminoetiléter)-N,N'-tetraacético, e da tetraetilenopentaamina.

          28. Processo, de acordo com a reivindicação 24,  
15 34, 35 ou 36, **CARACTERIZADO** pelo fato da quantidade do agente quelante estar entre 0,1 g e 1,0 g por grama do material de partida.

          29. Processo, de acordo com a reivindicação 24, 25, 26, 27 ou 28, **CARACTERIZADO** pelo fato do envelhecimento  
20 do assim molhado material de partida enquanto molhado ser realizado à temperatura ambiente por no mínimo 30 dias.

          30. Processo, de acordo com a reivindicação 24, 25, 26, 27 ou 28, **CARACTERIZADO** pelo fato do envelhecimento do assim molhado material de partida enquanto molhado ser  
25 realizado a uma temperatura de no mínimo 80°C por no mínimo 2 dias.



31. Processo para produzir um catalisador elaborado para o tratamento de um material hidrocarbonáceo que contém nitrogênio, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender:

5 (a) determinar a concentração de compostos contendo nitrogênio no material hidrocarbonáceo;

10 (b) escolher o material de partida consistindo em alumina amorfa revestida com sílica, compreendendo entre 4% em peso e 8% em peso de sílica, onde no mínimo 20% em peso da citada alumina é amorfa, onde a citada alumina apresenta uma concentração apropriada de sílica de forma que, quando envelhecida por molhadura em uma temperatura de envelhecimento por molhadura apropriada para um tempo adequado forma um precursor do catalisador;

15 o citado precursor do catalisador compreendendo uma concentração suficiente de uma fase de hidróxido de alumínio, a dita fase apresentando linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 18,15^\circ$  e  $2\theta = 18,50^\circ$ , entre  $2\theta = 36,1^\circ$  e  $2\theta = 36,85^\circ$ , entre  $2\theta = 39,45^\circ$  e  $2\theta = 40,30^\circ$  e entre  $2\theta = 51,48^\circ$  e  $2\theta = 52,59^\circ$ , e não apresentando linhas de difração de raios X mensuráveis entre  $2\theta = 20,15^\circ$  e  $2\theta = 20,65^\circ$ , e que um catalisador produzido do citado precursor do catalisador será eficaz

20 no tratamento do citado material hidrocarbonáceo;

25

onde a citada concentração apropriada de sílica, a temperatura de envelhecimento por umidade adequada e a duração de tempo apropriada são de-

terminadas para estarem na proporção para a concentração dos citados compostos contendo nitrogênio;

5 (c) formar o citado material de partida em um molde;

(d) molhar o citado material de partida pelo contato com um agente quelante e uma quantidade de um composto metálico em um líquido carreador;

10 (e) envelhecer o material de partida assim molhado enquanto molhado a uma temperatura escolhida em (b) para o período de tempo escolhido em (b);

(f) secar o material de partida assim envelhecido a uma temperatura entre 100°C e 230°C e sob condições para volatizar substancialmente o líquido carreador; e

15

(g) calcinar o material assim seco.

FIG. 1

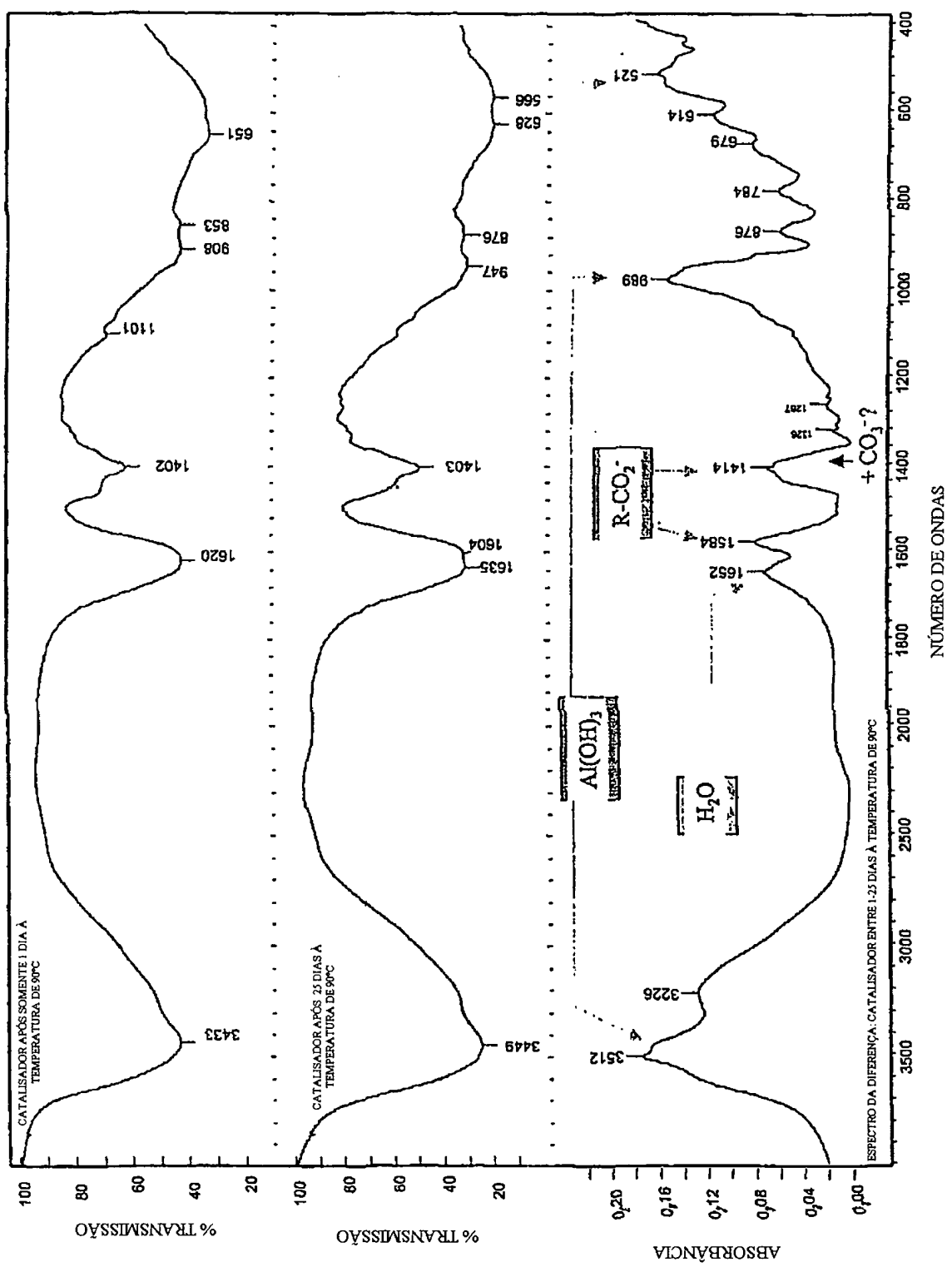
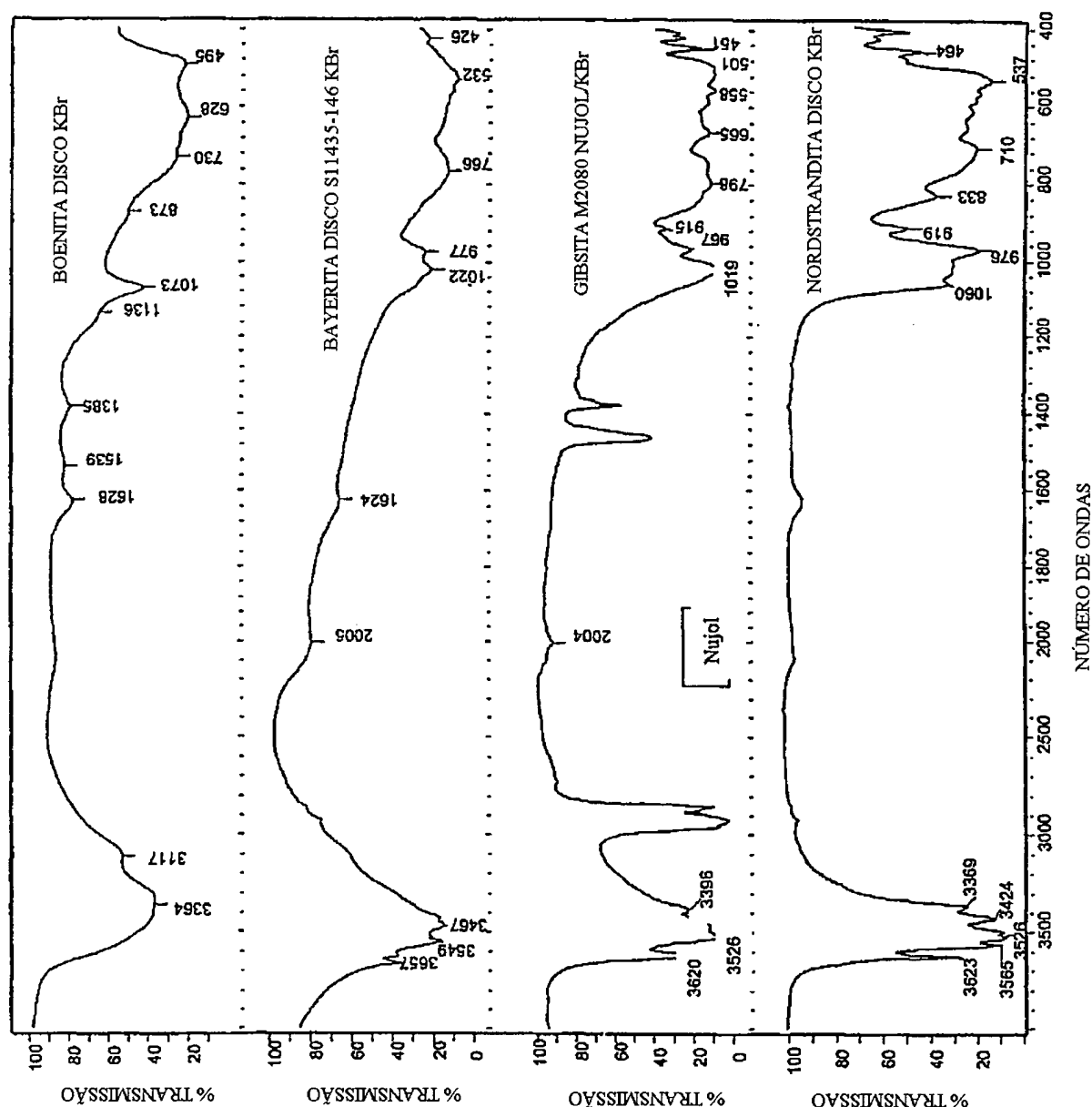
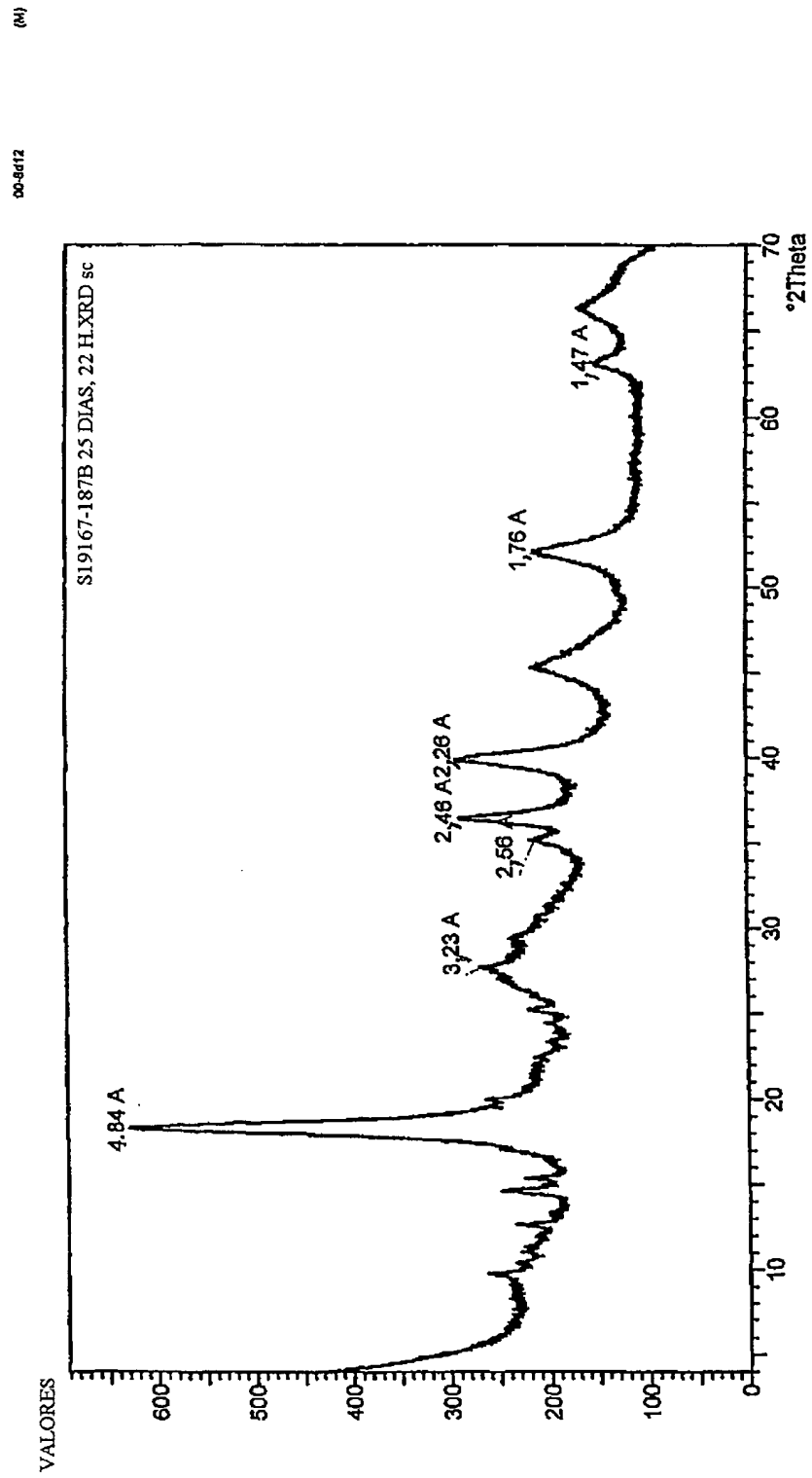


FIG. 2





## RESUMO

"FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO, PRECURSOR DE CATALISADOR, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DA FASE DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO, CATALISADOR, PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE CATALISADOR  
5 E PROCESSO PARA PRODUZIR UM CATALISADOR PARA TRATAMENTO DE UM MATERIAL CARBONÁCEO CONTENDO NITROGÊNIO"

Uma nova fase de hidróxido de alumínio e suportes e catalisadores produzidos a partir da mesma. Esta invenção também está relacionada aos métodos da produção desta nova  
10 fase de hidróxido de alumínio e catalisadores produzidos a partir desta e a um método para aperfeiçoar a atividade e para regenerar os catalisadores que apresentam uma base de sílica-alumina.