



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

(11) PI 0911062-3 B1

(22) Data do Depósito: 10/04/2009

(45) Data de Concessão: 05/06/2018



(54) Título: SISTEMA CATALÍTICO, MÉTODO PARA TRATAMENTO DE UMA ALIMENTAÇÃO CRUA E CATALASIDOR COMPREENDENDO METAIS DE HIDROGENAÇÃO E UM SUPORTE

(51) Int.Cl.: B01J 23/652

(30) Prioridade Unionista: 10/04/2008 US 61/043,941

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): OPINDER KISHAN BHAN; SCOTT LEE WELLINGTON

“SISTEMA CATALÍTICO, MÉTODO PARA TRATAMENTO DE UMA ALIMENTAÇÃO CRUA E CATALISADOR COMPREENDENDO METAIS DE HIDROGENAÇÃO E UM SUPORTE”

Esta aplicação de patente de reivindicações em benefício dos EUA Aplicação Provisória 61/043941, apresentada em 10 de abril de 2008, que são aqui incorporadas por referência.

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a sistemas de catalisador e métodos para a conversão de uma alimentação crua com tais sistemas de catalisador.

Fundamento da Invenção

Crus que possuem uma ou mais propriedades inadequadas não permitem que os crus possam ser transportados economicamente ou processados em instalações convencionais, são comumente referido como "crus desfavorecidos". Crus desfavorecidos podem ter uma alta viscosidade que torna o cru desfavorecido indesejável para o transporte convencional e/ou instalações de tratamento. A alta viscosidade do cru desfavorecido pode ser reduzida em contato com cru desfavorecido em temperaturas elevadas e pressão com hidrogênio na presença de um catalisador, também por vezes referido como hidrotreatamento do cru desfavorecido.

EUA Publicado em Aplicação de Patentes Nos. 20050133414 através do 20050133418 para Bhan et al ; 20050139518 através do 20050139522 para Bhan et al . , 20050145543 para Bhan et al., 20050150818 para Bhan et al., 20050155908 para Bhan et al., 20050167320 para Bhan et al., 20050167324 através do 20050167332 para Bhan et al., 20050173301 através do 20050173303 para Bhan et a., 20060060510 para Bhan; 20060231465 para Bhan; 20060231456 para Bhan; 20060234876 para Bhan; 20060231457 para Bhan e 20060234877 para Bhan; 20070000810 para Bhan et al.; 20070000808 para Bhan; 20070000811 para Bhan et al.; Publicação Internacional Nos. WO 2008/016969 e WO 2008/106979 para Bhan; e EUA. Aplicação de Patente Nos. 11/866,909; 11/866,916; 11/866,921 através do 11/866,923; 11/866,926; 11/866,929 e 11/855,932 para Bhan et al., Apresentado em 03 de outubro de 2007 descrevendo vários processos, sistemas, e catalisadores para processamento de cru e/ou cru desfavorecido.

EUA Patentes Nos. 6,554 para Reynolds et al., 6,436,280 para Harle et al., 5,928,501 para Sudhakar et al., 4,937,2222 para Angevine et al., 4,886,594 para Miller, 4,746,419 para Peck et al., 4,548,710 para Simpson, 4,525,472 para Morales et al., 4,499,203 para Toulhoat et al., 4,389,301 para Dahlberg et al., e 4,191,636 para Fukui et al., também descreve vários processos, sistemas, e catalisadores para processamento de crus e/ou cru desfavorecido.

EUA Aplicação de Patente Nº 11/866, 926 descreve no exemplo 24 um catalisador

que compreende um suporte contendo sílica e alumina e que contém níquel e molibdênio. No exemplo 25 dos EUA Aplicação de Patente N ° 11/866, 926 o catalisador do exemplo 24 é contatado com um cru. Durante o tempo de contato total de 2.952 horas a temperatura foi elevada de 385°C a 410°C, ou seja, o aumento da temperatura por 1000 horas, foi de cerca de 8,3°C.

Ao usar métodos convencionais de hidrotratamento, o catalisador pode desativar devido aos depósitos que se formam e que se acumulam nos poros do catalisador. Desativação do catalisador pode, em certa medida, ser compensados pelo aumento das temperaturas em que a hidrogenação é realizada. Tais incrementos de temperatura, no entanto, aumentam os custos do tratamento com hidrogênio. Além disso, temperaturas mais altas podem levar a mais depósitos e a desativação ulterior do catalisador.

Por conseguinte, seria desejável que exista um método e/ou um sistema catalítico que permita uma autonomia prolongada, em que o catalisador é suficientemente ativo sem a necessidade de aumentar bastante a temperatura de funcionamento durante o tempo de execução. Além disso, seria vantajoso ter um método em que o valor de P, refletindo a estabilidade da mistura de reação durante o tempo de execução, mantém-se acima de 1.

Sumário da Invenção

A descrição acima pode ser conseguida utilizando os sistemas de catalisador e métodos de acordo com a invenção. Assim, a presente invenção fornece um sistema catalítico compreendendo:

um primeiro catalisador com uma distribuição bimodal de poros, que compreende um primeiro catalisador de metal de hidrogenação, as partículas de óxido de mineral e um suporte, caracterizado pelo metal de hidrogenação consistir em um metal da coluna 6 e caracterizado pelas partículas de óxido mineral ter um tamanho médio de partícula de no máximo 150 micrômetros;

um segundo catalisador compreende um metal de hidrogenação e um suporte caracterizado pelo metal de hidrogenação consistir em um metal da coluna 6 e o suporte compreender sílica-alumina.

Além disso, a presente invenção fornece um método para o tratamento de uma alimentação crua compreendendo contatar uma alimentação crua na presença de uma fonte de hidrogênio com um sistema catalítico como aqui descrito.

Verificou-se que o sistema catalítico e sua utilização em um método para hidrotratamento de uma alimentação crua permitem uma autonomia prolongada em que o catalisador permanece ativo enquanto a temperatura do leito é aumentada em menos de 5°C por 1000 horas.

Um dos catalisadores que podem ser usados na invenção é novidade. A presente invenção, portanto, também fornece um catalisador compreendendo um primeiro metal de

hidrogenação, um segundo metal de hidrogenação e um suporte, caracterizado pelo primeiro metal de hidrogenação da coluna 6 do metal, o segundo metal hidrogenação é uma coluna 9 do metal ou uma coluna 10 do metal e o suporte compreendendo sílica e alumina, em que o catalisador foi obtido por calcinação de uma mistura impregnada do suporte, uma coluna 6 de óxido de metal e uma coluna 9 ou coluna 10 de solução de metal a uma temperatura de pelo menos 650°C.

Breve Descrição dos Desenhos

A invenção é ilustrada pela figura a seguir:

FIG. 1 mostra esquematicamente uma modalidade do processo de invenção

Descrição Detalhada da Invenção

Termos usados neste documento são definidos da seguinte forma.

"ASTM" refere-se ao Padrão de Teste Americano e Materiais.

"Grau API" refere-se à gravidade API de 15,5 0C (60 °F). Gravidade API é a determinada pela norma ASTM Método D6822.

"Porcentagem de hidrogênio atômico" e "porcentagem de carbono atômico" dos alimentos crus e do produto cru são como determinado pelo ASTM método D5291.

"Catalisador mono-modal" refere-se a um catalisador em que pelo menos a maioria do volume de poros são distribuídos em uma distribuição estatística dos diâmetros dos poros, em que a distribuição estatística tem um pico significativo quando exibido em um volume de poros versus diâmetro dos poros parcela.

"Catalisador bimodal" refere-se a um catalisador em que pelo menos a maioria do volume de poros é distribuído em duas distribuições estatísticas de diâmetros de poros, cada uma distribuição estatística tem um pico significativo quando exibido em um volume de poros versus diâmetro dos poros parcela.

Intervalos de distribuições de ebulição para alimentação crua e produtos são tão determinados pelo ASTM Método D5307 salvo indicação em contrário.

"Asfaltenos C5" refere-se a asfaltenos que são insolúveis em n-pentano. O teor de asfaltenos C5 é determinado pelo ASTM Método D2007.

"Asfaltenos C7" refere-se a asfaltenos que são insolúveis em n-heptano. O teor de asfaltenos C7 é determinado pelo ASTM Método D3279.

"Coluna de metal X (s)" refere-se a um ou mais metais da Coluna X da Tabela Periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da Coluna X da Tabela Periódica, em que X corresponde a um número de coluna (por exemplo, 1-12) da Tabela Periódica.

"Coluna elemento X (s)" refere-se a um ou mais elementos da Coluna X da Tabela Periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais elementos da Coluna X da Tabela Periódica, em que X corresponde a um número de coluna (por exemplo, 13-18) da Tabela Periódica.

No âmbito desta aplicação, o peso de um metal da Tabela Periódica, o peso de um composto de um metal da Tabela Periódica, o peso de um elemento da Tabela Periódica, ou o peso de um composto de um elemento da Tabela Periódica é calculado como o peso de metal ou o peso do elemento.

"Impregnação" refere-se à contatar, combinar, ou pulverizar pelo menos duas substâncias em conjunto tal que pelo menos duas substâncias são misturadas através de forças físicas e mecânicas. A impregnação muitas vezes pode formar uma mistura substancialmente uniforme e homogênea. A impregnação inclui o contato de substâncias para produzir uma pasta que pode ser expulsa. A impregnação não inclui métodos de impregnação na qual um sólido é formado imerso em um líquido ou gás para absorver/adsorver componentes do líquido ou gás.

"Teor" refere-se ao peso de um componente em um substrato (por exemplo, uma alimentação crua, um produto total, ou um produto cru) expressa em fração de peso ou a percentagem de peso com base no peso total do substrato.

"Wtppm" refere-se a partes por milhão em peso.

"Destilado" refere-se aos hidrocarbonetos com uma distribuição de intervalo de ebulição entre 182°C (360°F) e 343°C (650°F) com 0,101 MPa. O teor de destilado é determinado pelo ASTM Método D5307.

"Base de nitrogênio total" refere-se a compostos de nitrogênios que possuem um pKa de menos de 40. Nitrogênio básico ("BN") é determinado pelo ASTM Método D2896.

"Fonte de hidrogênio" se refere a hidrogênio, e/ou um composto e/ou compostos, que quando na presença de uma alimentação crua e do catalisador, reagem fornecendo hidrogênio para composto (s) no alimento cru. Uma fonte de hidrogênio pode incluir, mas não está limitado aos hidrocarbonetos (por exemplo, C₁ para C₄ hidrocarbonetos, tais como metano, etano, propano e butano), água ou suas misturas.

"LHSV" refere-se a uma taxa volumétrica de alimentação líquida por volume total de catalisador e é expresso em horas (h^{-1}). O volume total de catalisador é calculado pela soma de todos os volumes do catalisador nas zonas de contato, como descrito aqui.

O teor de "Resíduo de Micro-Carbono" (MCR) refere-se a uma quantidade de resíduo de carbono remanescente após a evaporação e pirólise de um substrato. O teor de MCR é determinado pelo ASTM Método D4530.

"Nafta" refere-se a componentes de hidrocarbonetos com uma distribuição por intervalos de ebulição entre 38°C (100 °F) e 182°C (360°F) com 0,101 MPa. O teor de nafta é determinado pelo ASTM Método D5307.

"Teor de Ni/V/Fe" refere-se ao teor de níquel, vanádio, ferro, ou combinações dos mesmos. O teor de Ni/V/Fe inclui níquel orgânico, vanádio e compostos de ferro e/ou organoníquel, organovanadium e compostos organoferro. O teor de Ni / V / Fe é determinado

pelo ASTM Método D5708.

"Nm³/m³" refere-se ao normal de metros cúbicos de gás por metro cúbico de alimentação crua. "O gás não-condensável" refere-se a componentes e/ou misturas de componentes que são gases nas CNTP.

"Tabela Periódica" refere-se a Tabela Periódica, conforme especificado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), novembro de 2003.

"P-valor (peptização)" ou "P-valor" refere-se a um valor numérico, que representa a tendência de floculação de asfaltenos na alimentação crua. P-valor é determinado pelo ASTM Método D7060.

"Poros de diâmetro", "diâmetro médio dos poros", e "volume de poros" referem-se a poros de diâmetro, diâmetro dos poros, mediana e volume de poros, determinado pelo ASTM Método D4284 (porosimetria de mercúrio em um ângulo de contato igual a 140 °). Um instrumento Micromeritics A9220 ® (Micromeritics Inc., Norcross, Geórgia, EUA) pode ser usado para determinar esses valores.

"Resíduo" refere-se aos componentes que têm uma distribuição de intervalo de ebulição acima de 538°C (1000 °F), como determinado pelo ASTM Método D5307.

"Sedimentos" referem-se às impurezas e/ou coque que são insolúveis no alimento cru / mistura do produto total. Sedimento é determinado pelo ASTM Método D4807. Sedimento também pode ser determinado pela Hot Shell Filtration Test ("SHFST"), conforme descrito por Van et al Kernoort. no Jour. Inst. Pet., 1951, páginas 596-604.

"SCFB" refere-se ao padrão de pés cúbicos de gás por barril de alimentação crua.

"Zona habitável" de um catalisador é determinada por ASTM Método D3663.

"VGO" refere-se aos hidrocarbonetos com uma distribuição de intervalo de ebulição entre 343°C (650 °F) e 538 °C (1000 °F) com 0,101 MPa. O teor de VGO é determinado pelo ASTM Método D5307.

"Viscosidade" refere-se a viscosidade cinemática a 37,8 °C (100°F). A viscosidade é determinada utilizando ASTM Método D445.

O sistema catalítico de acordo com a invenção compreende pelo menos um primeiro catalisador e um segundo catalisador. Além do primeiro e segundo catalisador, o sistema catalítico pode conter um ou mais catalisadores adicionais. De preferência, o sistema catalítico compreende um primeiro, segundo, e um terceiro catalisador. Na maioria de preferência o sistema catalítico consiste por 2 ou 3 catalisadores.

O segundo catalisador é preferencialmente localizado a jusante do primeiro catalisador. Além disso, se o sistema catalítico contém um terceiro catalisador, tais como terceiro catalisador é preferencialmente localizado a jusante do segundo catalisador.

A relação volumétrica do primeiro catalisador para o segundo catalisador preferencialmente está na forma de intervalo 1:20 para 10:01, mais de preferência no intervalo das

1:09 para 03:02 e ainda mais de preferência no intervalo de 1:4 para 1:1. Se o sistema catalítico contém um terceiro catalisador, tais como terceiros catalisadores é preferencialmente presente em uma quantidade volumétrica que é igual ou inferior à quantidade volumétrica do segundo catalisador. Um terceiro catalisador se presente é preferencialmente presente em uma proporção volumétrica do terceiro catalisador para o segundo catalisador de 2:1 ou menos, mais de preferência 1:1 ou menos.

O primeiro catalisador tem uma distribuição bimodal de tamanho de poros, e compreende um metal de hidrogenação, as partículas de óxido de mineral e um suporte, caracterizado pelo metal de hidrogenação consistir em um metal da coluna 6, caracterizado pelas partículas de óxido mineral possuir um tamanho médio de partícula de no máximo 150 micrômetros;

Partículas de óxido de minerais, como aqui utilizado, devem ser entendidas como as partículas de óxidos de metais que foram moídas a um tamanho de partícula.

Exemplos de óxidos de metais incluem alumina, sílica, sílica-alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio, óxido de magnésio, ou suas misturas.

Os minerais de óxidos de partículas podem, por exemplo, ser obtido por extrusão de uma composição compreendendo um óxido mineral para obtenção de um extrudado de óxido mineral e, posteriormente, a trituração dos extrusados de óxido mineral. Preferencialmente, os óxidos minerais podem ser calcinados após a extrusão, por exemplo, em uma temperatura de cerca de 500°C para 1 ou mais horas.

Preferencialmente, as partículas de óxido mineral têm um tamanho médio de partícula de no máximo 100 micrômetros, mais de preferência mais de 75 micrômetros, e ainda mais, de preferência, no máximo, 40 micrômetros. As partículas de óxido mineral preferencialmente têm um tamanho médio de partícula de pelo menos 0,1 micrômetros, mais de preferência pelo menos 0,5 micrômetros e mais de preferência pelo menos 1 micrômetro.

O suporte para o primeiro catalisador pode incluir óxidos refratários, materiais porosos à base de carbono, zeólitos, ou combinações dos mesmos. Óxidos refratários podem incluir alumina, sílica, sílica-alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio, óxido de magnésio, ou suas misturas. O suporte pode, por exemplo, incluir alumina gama, delta alumina, alumina alfa, ou suas combinações.

Preferencialmente, o primeiro catalisador tem uma distribuição de tamanho de poros com um diâmetro médio de poros em um intervalo de 80 para 200 Å, mais de preferência no intervalo a partir de 90 para 180 Å e mais de preferência no intervalo de 100 para 150 Å. Além disso, a distribuição de tamanho de poros do primeiro catalisador é de preferência tal, pelo menos de 10% do número total de poros em uma distribuição do tamanho de poros possuindo um diâmetro de poros superiores a 5000 Å, mais de preferência pelo menos 15% do número total de poros na distribuição do tamanho de poros possuindo um diâmetro supe-

rior a 1000 Å, e ainda mais de preferência pelo menos 20% do número total de poros na distribuição do tamanho de poros possuindo um diâmetro de poros superiores a 350 Å.

Preferencialmente, o primeiro catalisador tem uma superfície de pelo menos 200 m²/g, mais de preferência pelo menos 240 m²/g.

- 5 O segundo catalisador compreende um metal de hidrogenação e um suporte caracterizado pelo metal de hidrogenação consistir em uma coluna 6 de metal e o suporte compreender sílica-alumina.

10 A sílica-alumina amorfa é preferencialmente ou essencialmente amorfa. O suporte pode incluir gama alumina, teta alumina ou delta alumina, ou suas combinações. Preferencialmente, a alumina é composta por pelo menos 90% em peso, mais de preferência pelo menos 95% em peso de gama alumina. De preferência, o suporte inclui entre 0,0001 gramas a 0,20 gramas, 0,001 gramas para 0,11 gramas, ou 0,01 gramas e 0,05 gramas de sílica; e 0,80 gramas a 0,9999 gramas, 0,90 gramas e 0,999 gramas, ou 0,95 para 0,99 g de alumina. Mais de preferência compreende o suporte de 0,01 gramas a 0,2 grama de sílica e de 15 0,80 gramas e 0,99 gramas de alumina por grama de suporte. A relação de sílica para alumina de preferência está na escala de 1:1000 para 1:03, de preferência mais na escala de 1:200 para 1:04.

20 Em algumas modalidades, o suporte do segundo catalisador inclui sílica e alumina em combinação com quantidades limitadas de outros óxidos refratários, materiais porosos à base de carbono, zeólitos, ou combinações dos mesmos. Óxidos refratários podem incluir, mas não estão limitados a, alumina, sílica, sílica-alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio, óxido de magnésio, ou suas misturas.

Preferencialmente, o segundo catalisador tem uma superfície de pelo menos 300, mais de preferência de pelo menos 340 m²/g.

- 25 O segundo catalisador é preferencialmente obtido por impregnação de um ou mais metais da coluna 6 da Tabela Periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da Tabela Periódica com um suporte para fornecer um metal/composição de suporte, caracterizado pelo suporte compreender de 0,01 gramas a 0,2 grama de sílica e de 0,8 gramas e 0,99 gramas de alumina por grama de suporte; e calcinação do metal/ composição suporte a uma temperatura de 315°C a 760°C para fornecer um catalisador calcinado.

30 Preferencialmente, o segundo o catalisador tem uma distribuição de tamanho de poros com um diâmetro de poro médio de, no máximo, 150 Å, mais de preferência, no máximo, 100 Å. Preferencialmente, o diâmetro de poro médio é, no mínimo, 50 Å, mais de preferência, pelo menos 70 Å. Preferencialmente, o segundo catalisador possui pelo menos 50%, mais de preferência pelo menos 70%, mais de preferência pelo menos 75% do seu volume de poros em poros tendo um diâmetro de poros de, no máximo, 100 Å.

Preferencialmente o segundo catalisador é mono-modal.

O primeiro catalisador e o segundo catalisador compreendem, cada, pelo menos, um metal de hidrogenação consistindo em um metal da coluna 6. A coluna 6 do metal pode ser em forma elementar ou na forma de um composto de metal.

5 O primeiro catalisador e/ou o segundo catalisador pode compreender uma coluna 6 do catalisador ou uma combinação de dois ou mais metais da coluna 6. Exemplos de metais da coluna 6 incluem o cromo, molibdênio e tungstênio. Preferencialmente, o primeiro catalisador e/ou segundo catalisador compreende apenas um metal da coluna 6. Preferencialmente, o metal da coluna 6 é molibdênio.

10 O primeiro catalisador compreende preferencialmente pelo menos 0,01% em peso, mais de preferência pelo menos 0.1 em peso, ainda mais de preferência de pelo menos 0.5% em peso e mais de preferência pelo menos 1% em peso do metal da coluna 6, com base no total de peso do catalisador. Preferencialmente o primeiro catalisador compreende mais de 15% em peso, mais de preferência mais de 10% em peso e ainda mais de preferência mais de 6% em peso, e mais de preferência mais de 4% em peso do metal da coluna 15 6 com base no total de peso do catalisador.

O segundo catalisador compreende preferencialmente pelo menos 0,1% em peso, mais de preferência pelo menos 1% em peso, ainda mais de preferência pelo menos 2% em peso e mais de preferência pelo menos 5% em peso do metal da coluna 6, com base no total de peso do catalisador. Preferencialmente o segundo catalisador compreende mais de 20 15% em peso e mais de preferência mais de 10% em peso do metal da coluna 6 com base no total de peso do catalisador.

Além do metal da coluna 6, o primeiro catalisador e/ou segundo catalisador pode conter um ou mais metais adicionais, como por exemplo, metais da coluna 5 e/ou colunas 7 para 10 da Tabela Periódica. Os metais podem ser na forma elementar ou na forma de um composto de metal. Exemplos de tais metais adicionais incluem níquel e cobalto. É, no entanto, preferiu que o primeiro catalisador e/ou o segundo catalisador contém essencialmente nenhum metais hidrogenação diferente do metal da coluna 6. Sem querer ser ligado a qualquer tipo de teoria, acredita-se que a ausência de metais hidrogenação diferente do metal da coluna 6 permite uma melhoria do tempo de execução sem a necessidade de aumentar 25 substancialmente a temperatura média ponderada do leito. Por isso, é preferível que o primeiro catalisador e/ou segundo catalisador não contenha nenhum metal ou essencialmente da coluna 9 ou coluna 10 da Tabela Periódica. Tais exemplos de metais da coluna 9 ou coluna 10 incluem o níquel ou cobalto. 30

O primeiro catalisador e/ou o segundo catalisador pode também incluir uma Coluna 35 15 dos elementos em adição do metal da Coluna 6. Preferencialmente, no entanto, o primeiro catalisador e/ou o segundo catalisador não contém qualquer coluna 15 de elementos.

Se presente, o terceiro catalisador preferencialmente compreende um primeiro me-

tal de hidrogenação, um segundo metal de hidrogenação e um suporte, caracterizado pelo primeiro metal de hidrogenação ser um metal da coluna 6, o segundo metal de hidrogenação ser o metal da coluna 9 ou um metal da coluna 10.

5 O suporte do terceiro catalisador pode incluir, por exemplo, óxidos refratários, materiais porosos à base de carbono, zeólitos, ou combinações dos mesmos. Óxidos refratários podem incluir, mas não estão limitados a, alumina, sílica, sílica-alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio, óxido de magnésio, ou suas misturas.

O suporte do terceiro catalisador compreende preferencialmente sílica e alumina. A sílica-alumina no terceiro catalisador é preferencialmente amorfa ou essencialmente amorfa.
10 O suporte pode incluir gama alumina, teta alumina ou delta alumina ou suas combinações. Preferencialmente a alumina compreende pelo menos 90% em peso, mais de preferência pelo menos 95% em peso de gama alumina. Preferencialmente, o suporte inclui entre 0,0001 gramas a 0,20 gramas, 0,001 gramas para 0,11 gramas, ou 0,01 gramas e 0,05 gramas de sílica; e 0,80 gramas a 0,9999 gramas, 0,90 gramas e 0,999 gramas, ou 0,95-
15 0,99 g de alumina. Mais de preferência compreende o suporte de 0,01 gramas a 0,2 grama de sílica e de 0,80 gramas e 0,99 gramas de alumina por grama de suporte. A relação de sílica para alumina preferencialmente está no intervalo de 1:1000 para 1:03, mais de preferência no intervalo de 1:200 para 1:04.

O metal da coluna 6 no terceiro catalisador, pode ser, por exemplo molibdênio, tungstênio ou cromo. O terceiro catalisador compreende preferencialmente pelo menos
20 0,1% em peso, mais de preferência pelo menos 1% em peso, ainda mais de preferência pelo menos 2% em peso e mais de preferência pelo menos 5% em peso do metal da coluna 6, com base no peso total e catalisador. Preferencialmente o terceiro catalisador compreende mais 30% em peso, mais de preferência mais de 15% em peso e ainda mais de preferência mais de 10% em peso do metal da coluna 6 com base no peso total do catalisador.
25

O metal da coluna 9 ou metal da coluna 10 é preferencialmente cobalto ou níquel. O terceiro catalisador compreende preferencialmente pelo menos 0,01% em peso, mais de preferência pelo menos 0,1% em peso, ainda mais de preferência pelo menos 5% em peso e mais de preferência pelo menos 1% em peso do metal da coluna 9 ou metal da coluna 10, com base no peso total do catalisador.
30

Preferencialmente, o terceiro catalisador compreende mais de 15% em peso, mais de preferência mais de 10% em peso e ainda mais de preferência mais de 6% em peso, e mais de preferência mais de 4% em peso da coluna 9 ou metal da coluna 10, com base no peso total do catalisador.

35 Preferencialmente o terceiro catalisador tem uma distribuição de tamanho de poros com um diâmetro de poro médio mais de 150 Å, mais de preferência mais de 110Å. Preferencialmente, o diâmetro de poro médio é pelo menos 50Å, mais de preferência pelo menos

80A.

Como ilustrado nos exemplos a presença de um terceiro catalisador tem um efeito favorável sobre o valor P da mistura de reação que contém a alimentação crua, bem como produto cru.

5 Preferencialmente, o primeiro catalisador, o segundo catalisador e/ou o terceiro catalisador são preparados por impregnação dos ingredientes necessários a uma mistura quente. A mistura quente pode ser extrudada para partículas extrudadas, que podem ser posteriormente secas e/ou calcinada.

10 O terceiro catalisador é preferencialmente um catalisador compreendendo um primeiro metal de hidrogenação, segundo metal de hidrogenação e um suporte, caracterizado pelo primeiro metal de hidrogenação ser o metal da coluna 6, o segundo metal de hidrogenação ser um metal da coluna 9 ou um metal da coluna 10 e o suporte compreender sílica e alumina, em que o catalisador foi obtido por calcinação de uma mistura impregnada do suporte, um metal da coluna 6 e uma coluna 9 ou metal da coluna 10 da solução a uma temperatura pelo menos de 650°C.

No sistema catalítico de acordo com a invenção, o teor da hidrogenação de metal nos catalisadores de preferência aumenta o catalisador(s) a montante para catalisador(s) a jusante.

20 Por uma alimentação crua, também aqui referida como cru, é compreendida por uma alimentação de hidrocarbonetos em que tem sido produzido e/ou respondeu a partir de hidrocarboneto contendo formações em que ainda não foram destiladas e/ou fracionadas (por exemplo, em uma unidade de destilação atmosférica ou uma unidade de destilação a vácuo) em uma instalação de tratamento para produzir vários componentes, com distribuições específicas intervalo de ebulição. Ou seja, os vários componentes não foram fracionados a partir do cru por métodos tais como métodos de destilação atmosférica e/ou métodos de destilação de vácuo.

30 A alimentação crua usada no método de acordo com a invenção pode ser de qualquer alimentação crua conhecida na arte. A alimentação crua pode ser sólida, semi-sólida e/ou líquida. Exemplos de alimentação crua incluem carvão, betume, areias de alcatrão e petróleo bruto. A alimentação crua pode ser pré-tratada antes de ser utilizada no método da invenção. Por exemplo, a alimentação crua pode ser pré-tratada para remover os gases não condensáveis, água, sais, ou combinações dos mesmos. A alimentação crua também pode ser coberta, ou seja, ela pode ser pré-tratada de tal forma que pelo menos alguns dos componentes que têm um ponto de ebulição abaixo de 35°C a 0,101 MPa (95°F a 1 atm) foram removidos.

Se a alimentação crua é diluída com um diluente diretamente após a produção do hidrocarboneto contendo a formação, a fim de facilitar o transporte, como diluente pode ser

removida antes da utilização do alimento cru no método de acordo com a invenção.

Exemplos de alimentação crua incluem todos petróleos brutos, encimados petróleos brutos, dessalgados petróleos brutos ou suas combinações. Exemplos de alimentação crua que pode ser tratados usando o método da invenção incluem alimentação crua das seguintes regiões do mundo: EUA e Costa do Golfo da Califórnia do Sul, as areias de Alcatrão do Canadá, Santos Brasil e Bacias de Campos, o Egípcio do Golfo de Suez, no Chade, Estados Unidos Reino do Mar do Norte, Angola Offshore, a Baía de Bohai Chinês, Zulía, Venezuela, Malásia e Sumatra na Indonésia.

A alimentação crua preferencialmente tem uma viscosidade a 37,8°C pelo menos 100 cSt, mais de preferência pelo menos 1000 cSt, ainda mais de preferência pelo menos 2000 cSt, e mais de preferência pelo menos 6.000 cSt. Preferencialmente a sua viscosidade é de 37,8°C, mais de 1.000.000.

A alimentação crua preferencialmente tem uma gravidade API mais de 19, mais de preferência mais de 15. Preferencialmente a sua gravidade API é, pelo menos, 5.

A alimentação crua preferencialmente tem um teor total de Ni/V/ Fe de pelo menos 0,002 gramas, mais de preferência pelo menos 0,01% em peso de Ni/V /Fe com base no total da alimentação crua;

A alimentação crua preferencialmente tem teor de resíduo de pelo menos 1% em peso, mais de preferência pelo menos 20% em peso, ainda mais de preferência, pelo menos, 30% em peso com base no total da alimentação crua.

A alimentação crua preferencialmente tem um teor de enxofre de pelo menos 0,5% em peso, mais de preferência pelo menos 1% em peso, e ainda mais de preferência pelo menos 2% em peso, com base no total da alimentação crua. A alimentação crua preferencialmente tem um teor de nitrogênio de pelo menos 0,05% em peso, mais de preferência pelo menos 0.1% em peso e ainda mais de preferência pelo menos 0.2% em peso com base no total da alimentação crua.

A alimentação crua preferencialmente tem asfaltenos C5, contendo de pelo menos de 4% em peso, mais de preferência pelo menos de 8% em peso, com base no total da alimentação crua e asfaltenos C7 contendo pelo menos de 2% em peso, mais de preferência de pelo menos 4% em peso, com base no total da alimentação crua.

A alimentação crua preferencialmente tem um teor de Resíduo de Micro-Carbono (MCR) de pelo menos 0,2% em peso com base no total da alimentação crua.

FIG. 1 ilustra esquematicamente uma modalidade do método da invenção. Sistema 100 inclui uma série de zonas de contato 102. A alimentação crua entra a montante na série de contato da zona 102, via alimentação crua conduto 104. Cada zona de contato pode ser um reator, uma parte de um reator, várias porções de um reator, ou combinações dos mesmos. Exemplos de uma zona de contato incluem um reator de leito empilhado, um reator de

leito fixo, um reator de leito de expansão, um reator tanque agitado contínuo (CSTR), um reator de leito fluidizado, um reator de spray, e um catador líquido/líquido. Preferencialmente, os catalisadores do sistema catalítico estão situados em um leito fixo.

A fonte de hidrogênio pode entrar em contato com a zona 102 concomitantemente com a alimentação crua via conduto de alimentação crua 104 ou separadamente via conduto de gás 106. Em contato com a zona 102, o contato da alimentação crua com um catalisador produz um produto total que inclui um produto cru, e, em algumas modalidades, gás. Em algumas modalidades, um gás transportador é combinado com a alimentação crua e/ou a fonte de hidrogênio em um conduto 106. O produto total, incluindo o produto cru, pode sair da zona de contato 102 e pode ser transportado para outras zonas de processamento, tanques de armazenagem, ou suas combinações via conduto 108.

O método de acordo com a invenção pode ser realizado como um processo contínuo ou de um processo em lote.

No método de acordo com a invenção uma alimentação crua é colocada na presença de uma fonte de hidrogênio em contato com um catalisador, como descrito acima. O método de acordo com a invenção pode, por exemplo, produzir um produto cru, como exemplificado nos exemplos.

A fonte de hidrogênio pode ser qualquer fonte que forneça o hidrogênio durante o contato da alimentação crua e do catalisador. Preferencialmente, a fonte de hidrogênio é o gás hidrogênio.

Preferencialmente, o contato é realizado a uma temperatura de, pelo menos, 200°C, mais de preferência a uma temperatura no intervalo de 350°C e 450°C.

Preferencialmente, o contato é realizado a uma pressão parcial de hidrogênio de pelo menos 3 MPa, mais de preferência de pelo menos 5 MPa e ainda mais de preferência pelo menos 6 MPa. Preferencialmente, o contato é realizado a uma pressão parcial de hidrogênio abaixo de 20 MPa, mais de preferência abaixo de 15 MPa.

Preferencialmente, o contato é realizado em um LHSV da alimentação crua no intervalo de 0.01 h⁻¹ to 30 h⁻¹, mais de preferência no intervalo de 0.1 h⁻¹ to 25 h⁻¹, ainda mais de preferência no intervalo de 0.2 h⁻¹ to 20 h⁻¹ e mais de preferência no intervalo de 0.4 h⁻¹ to 5 h⁻¹.

Preferencialmente a temperatura média ponderada do leito é inferior a 5°C, preferencialmente inferior a 4°C por 1000 horas, durante o tempo de execução do método.

Preferencialmente, o valor P da mistura da alimentação crua e produto cru (que é produzido) permanece acima de 1, durante contato.

Exemplos

Exemplo 1. Catalisador A O comparativo catalisador foi elaborado da seguinte maneira. MoO₃ (94,44 gramas) foi combinada com alumina de poro larga (2.742,95 gramas) e

trituradas e peneiradas com alumina calcinada fina, tendo um tamanho de partícula entre 5 e 10 micrômetros (1.050,91 g) em Lancaster Muller.

Com o muller em execução, ácido nítrico (43,04 gramas, 69,7 M) e água deionizada (4207,62 g) foram adicionados à mistura e a mistura resultante foi impregnada por 5 minutos. Superfloc ® 16 (30 gramas, a Cytec Industries, West Paterson, New Jersey, EUA) foi adicionada à mistura no muller, e a mistura foi impregnada por um total de 25 minutos. A mistura resultante tinha um pH de 6,0 e de perda por ignição (medido em 1 hora a 7000C) de 0,6232 gramas por grama de mistura.

A mistura impregnada foi extrusada usando forma trilobe 1,3 milímetros para formar partículas extrudadas tipo trilobe 1,3. As partículas extrudadas foram secadas a 125°C durante várias horas e, em seguida, calcinados a 676C °(1250 °F) por duas horas para produzir o catalisador. O catalisador contido, por grama de catalisador, 0,02 gramas de molibdênio, com o saldo de alumina fina e o suporte. O catalisador é um catalisador bimodal tendo uma distribuição de tamanho dos poros, com poros de diâmetro médio de 117 A, com 60% do número total de poros na distribuição de tamanho de poros com um diâmetro de poro dentro de 33 A do diâmetro dos poros média, um volume total de poros de 0,924 cc / g, e uma superfície de 249 m²/g.

A distribuição de tamanho de poros medidos usando porosimetria de mercúrio em um ângulo de contato 140 é mostrado na TABELA 1.

Tabela 1

Diâmetro de Poros em A	% Volume do Poro
<70	0.91
70-100	20.49
100-130	37.09
130-150	4.51
150-180	2.9
180-200	1.06
200-1000	0.85
1000-5000	5.79
>5000	22.04

Exemplo 2. Preparação de um catalisador BI.

Um suporte (4103,4 gramas) que continha 0,02 gramas de sílica e alumina 0,98 gramas por grama de suporte, foi combinado com o trióxido de molibdênio (409 gramas)

para formar uma Mo/ mistura de suporte em Lancaster muller. Com o muller em execução, água deionizada (2906,33 g) para o Mo/mistura de suporte e uma mistura foi obtida até uma perda de ignição de 58% ser obtida. Durante a impregnação, a compactação do pó foi monitorada a cada 20 a 30 minutos e 1% (com base na perda de ignição, medida em 1 hora a 700°C) de água deionizada foi adicionada à mistura até que a perda no valor de ignição foi obtida. O pH do compacto Mo/pó de suporte foi de 4,63.

- O compacto Mo/ pó de suporte foi extrusado usando forma trilobe 1,3 milímetros para formar partículas extrudadas tipo trilobe 1,3. As partículas extrudadas foram secas a 125°C e, em seguida, calcinadas a 537°C (1000°F) por duas horas para formar o catalisador.
- 10 A densidade do catalisador foi de 0,547 g / mL. O catalisador resultante continha, por grama de catalisador, 0,08 gramas de molibdênio, com o saldo do suporte a ser. O catalisador é um catalisador de molibdênio monomodal com um diâmetro de poro médio de 81 Å, com pelo menos 60% do número total de poros na distribuição de tamanho de poros com um diâmetro de poro dentro de 33 Å do diâmetro dos poros mediana, um volume de poros de
- 15 0,633 mL / g, e uma superfície de 355 m² / g. A distribuição de poros medido por porosimetria de mercúrio em um ângulo de contato de 140 é mostrado na TABELA 2.

Tabela 2

Diâmetro de Poros em Å	% Volume do Poro
<70	25.61
70-100	57.76
100-130	8.96
130-150	1.50
150-300	4.38
300-5000	2.44
>5000	0.47

- Exemplo 3 Preparação de um catalisador B2. Um suporte (3.000 gramas) que continha 0,02 gramas de sílica e 0,98 gramas de alumina por grama de suporte foi combinado com o trióxido de molibdênio (797,84 gramas) para formar Mo/ mistura de suporte em Lancaster Muller. Com o muller em execução, água deionizada (4092,76 g) foi adicionada à Mo/mistura de suporte, e a mistura foi impregnada até uma perda de ignição de 0,5787 gramas por grama de mistura obtida (por cerca de 45 minutos). O pH Mo/ mistura de suporte foi de 3,83.

- 25 Ao mistura Mo/suporte foi extrusada usando forma trilobe 1,3 milímetros para for-

mar partículas extrudadas tipo trilobe 1,3. As partículas foram secas a 125°C e, em seguida, calcinadas a 537°C (1000°F) por duas horas. A densidade do solo compactado dos extrusados foi 0,545 g / mL. O catalisador resultante continha, por grama de catalisador, 0,133 gramas de molibdênio, com o saldo do suporte a ser. O catalisador é um catalisador de molibdênio monomodal com um diâmetro de poro médio de 88 Å, com pelo menos 60% do número total de poros na distribuição de tamanho de poros com um diâmetro de poro dentro de 47 Å do diâmetro dos poros mediana, um volume de poros de 0,651 mL / g, e uma superfície de 365 m² / g. A distribuição de poros medido por porosimetria de mercúrio em um ângulo de contato de 140 é mostrado na TABELA 3.

Tabela 3

Diâmetro de Poros em Å	% Volume do Poro
<70	23.58
70-100	40.09
100-130	12.77
130-150	3.02
150-180	2.56
180-300	4.04
300-1000	4.53
1000-3000	5.16
3000-5000	3.19
>5000	1.04

Exemplo 4. Preparação de um catalisador C

O catalisador foi preparado da seguinte maneira. Uma solução de níquel foi feita pela combinação de 377,7 gramas de Ni (NO₃) e 137,7 g de água deionizada para formar uma pasta. A suspensão foi aquecida até clara e suficiente de água deionizada foi adicionada para trazer o peso da solução combinada de níquel a 3807 gramas. Um suporte (3208,56 g), que continha 2% em peso de sílica e 98% em peso de alumina (porcentagem de peso com base no suporte) foi combinada com a solução de níquel e MoO₃ (417,57 gramas) em muller. Durante a impregnação, 4191,71 de água deionizada foi adicionada à mistura e a mistura foi impregnada por 45 minutos. A mistura resultante tinha um pH de 4,75 e um LOI de 59,4% em peso por mistura.

A mistura impregnada foi extrusada usando forma trilobe 1,3 milímetros para formar partículas extrudadas tipo trilobe 1,3. Os extrusados foram secos a 100°C durante várias horas e, em seguida, calcinados a 676°C (1250°F) por duas horas. O catalisador resultante continha, por grama de catalisador, 0,079 gramas de Mo, Ni e 0,022 gramas, com o saldo do

suporte a ser. O catalisador de molibdênio/níquel tinha um diâmetro de poro médio de 98 Å, um volume de poros de 0,695 mL / g. A distribuição de poros medido por porosimetria de mercúrio em um ângulo de contato de 140 é mostrado na TABELA 4.

Tabela 4

Diâmetro de Poros em Å	% Volume do Poro
<70	5.5
70-100	53.6
100-130	33.6
130-150	2.1
150-180	1.4
180-300	2.2
300-1000	1.5
1000-3000	0.1
3000-5000	0.0
>5000	0.0

5 Exemplo 5. Contato de uma Alimentação Crua com Catalisadores A e BI em uma relação volumétrica de catalisador A para Catalisador BI de 2:8

Um reator tubular com uma bainha centralmente posicionado foi equipado com termopares para medir as temperaturas ao longo de um catalisador. O catalisador foi formado por preencher o espaço entre a bainha e uma parede interna do reator com catalisadores e carboneto de silício (20 grade, Materiais de Stanford; Aliso Viejo, CA). Tal como carboneto de silício é acreditado para ser baixo, se todas as propriedades, catalítica sob as condições do processo aqui descrito. Todos os catalisadores são misturados com uma quantidade igual de volume de carboneto de silício, antes de colocar a mistura em porções da zona de contato do reator.

15 Um volume de catalisador BI (24 cm³), conforme descrito no Exemplo 2 foi misturado com o carboneto de silicone (24 cm³) e a mistura foi colocada em uma zona inferior de contato.

Um volume de um catalisador (6 cm³), conforme descrito no Exemplo 1, foi misturado com o carboneto de silicone (6 cm³) e a mistura foi colocada em cima da zona de contato para formar uma zona de topo em contato. A relação de volume de catalisador A para catalisador B foi assim de 2:8.

O fluxo da alimentação crua para o reator foi a partir do topo do reator para o fundo do reator. Carboneto de silício foi posicionado na parte inferior do reator para servir como um suporte inferior.

25 Os catalisadores são sulfidados pela introdução de uma mistura gasosa de 5vol% de

REIVINDICAÇÕES

1. Sistema catalítico (100) **CARACTERIZADO** por compreender:

um primeiro catalisador com uma distribuição de tamanho de poros bimodal, em que o primeiro catalisador compreende um metal de hidrogenação, partículas de óxido de mineral e um suporte, em que o metal de hidrogenação consiste em um metal da coluna 6 e em que as partículas de óxido de mineral possuem um tamanho médio de partícula de no máximo 150 micrômetros;

um segundo catalisador compreendendo um metal de hidrogenação e um suporte, em que o metal de hidrogenação consiste em um metal da coluna 6 e o suporte compreende sílica-alumina;

em que o sistema catalítico compreende ainda um terceiro catalisador subsequente, no qual o terceiro catalisador compreende um primeiro metal de hidrogenação, um segundo metal de hidrogenação e um suporte, em que o primeiro metal de hidrogenação é um metal da coluna 6, o segundo metal de hidrogenação é um metal da coluna 9 ou um metal da coluna 10.

2. Sistema catalítico (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do segundo catalisador estar localizado a jusante do primeiro catalisador.

3. Sistema catalítico (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da relação volumétrica do primeiro catalisador para o segundo catalisador estar no intervalo de 1:9 a 6:4.

4. Sistema catalítico (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do primeiro catalisador não conter essencialmente metais de hidrogenação da coluna 9 ou 10 da tabela periódica e em que, adicionalmente, o segundo catalisador não contém essencialmente metais de hidrogenação da coluna 9 ou 10 da tabela periódica.

5. Sistema catalítico (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do terceiro catalisador estar presente em uma quantidade volumétrica que é igual ou inferior à quantidade volumétrica do segundo catalisador.

6. Sistema catalítico (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do primeiro e/ou do segundo catalisador conter um elemento da coluna 15.

7. Sistema catalítico (100), de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da quantidade de metal de hidrogenação nos catalisadores aumentar do catalisa-

dor localizado mais a montante para o catalisador localizado mais a jusante.

8. Método para o tratamento de uma alimentação crua **CARACTERIZADO** por compreender colocar uma alimentação crua (104) na presença de uma fonte de hidrogênio (106) em contato com um sistema catalítico (100), conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato do contato ser realizado a uma temperatura no intervalo de 350°C e 450°C.

10. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato do contato ser realizado a uma pressão de pelo menos 3 MPa.

11. Método, de acordo com a reivindicação 8 **CARACTERIZADO** pelo fato dos catalisadores do sistema catalítico (100) estarem situados em um leito fixo.

12. Método, de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato da temperatura média ponderada do leito ser aumentada em menos que 5 °C por 1000 horas.

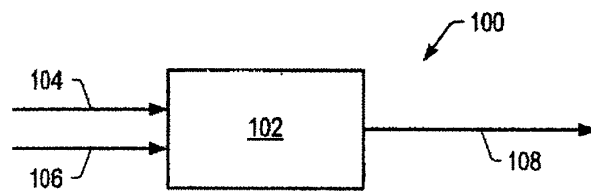


FIG. 1