



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0917285-8 B1



(22) Data do Depósito: 29/07/2009

(45) Data de Concessão: 07/01/2020

(54) Título: HETEROPOLIÂNION DE TIPO KEGGIN LACUNAR À BASE DE TUNGSTÊNIO PARA HIDROCRAQUEAMENTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO, BEM COMO CATALISADOR

(51) Int.Cl.: C01G 41/00; C01G 53/00; B01J 23/755; B01J 23/888; B01J 37/30; (...).

(30) Prioridade Unionista: 19/08/2008 FR 08/04642.

(73) Titular(es): IFP ENERGIES NOUVELLES.

(72) Inventor(es): AUDREY BONDUELLE; KARIMA BEN TAYEB; CAROLE LAMONIER; MICHEL FOURNIER; EDMOND PAYEN; FRABRICE BERTONCINI.

(86) Pedido PCT: PCT FR2009000941 de 29/07/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/020714 de 25/02/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 18/02/2011

(57) Resumo: HETEROPOLIÂNION DE TIPO KEGGIN LACUNAR À BASE DE TUNGSTÊNIO PARA HIDROCRAQUEAMENTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO, BEM COMO CATALISADOR A presente invenção refere-se a um heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de um heteropoliânion de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, de fórmula  $Ni_x+y/2$ ,  $AW_{1-y}O_{39-5/2y}$ ,  $ZH_2O$  no qual Ni é o níquel, A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro, W é o tungstênio, O é oxigênio, Y = 0 ou 2, X = 3,5, se A for o fósforo, X = 4, caso A seja o silício, X = 4,5, se A for o boro e X = m/2+2 na sequência, e z for um número compreendido entre 0 e 36, no qual esse heteropolicomposto não apresenta nenhum átomo de níquel em substituição a um átomo de tungstênio em sua estrutura, esses átomos de níquel sendo colocados em posição de contração da estrutura desse composto.

Relatório Descriptivo da Patente de Invenção para  
**"HETEROPOLIÂNION DE TIPO KEGGIN LACUNAR À BASE DE TUNGSTÊNIO PARA HIDROCRAQUEAMENTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO, BEM COMO CATALISADOR".**

5 A presente invenção refere-se a um heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de um heteropoliânion de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, de fórmula  $Ni_{x+y/2} AW_{11-y} O_{39-5/2y} ZH_2O$ , na qual Ni é o níquel,

A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro,  
10 W é o tungstênio,  
O é o oxigênio,  
Y = 0 ou 2,  
x = 3,5, se A for o fósforo,  
x = 4, caso A seja o silício,  
15 x = 4,5, se A for o boro  
e x = m/2+2 na sequência,  
e z será um número compreendido entre 0 e 36, e m igual a 3, caso A seja o fósforo, m é igual a 4, caso A seja o silício, m é igual a 5, caso A seja o boro, no qual esse heteropolicomposto não apresenta nenhum áto-  
20 mo de níquel em substituição a um átomo de tungstênio em sua estrutura, esses átomos de níquel sendo colocados em posição de contraíón da estru-  
tura desse composto.

A presente invenção descreve também um processo de preparo desse heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de heteropoliâ-  
25 nions de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura.

A presente invenção tem também por objeto um catalisador que compreende esse heteropolicomposto e os processos de hidrocraqueamento, de hidroconversão e/ou de hidrotratamento, utilizando esses catalisadores.

Em particular, a invenção refere-se ao hidrocraqueamento de  
30 cargas hidrocarbonadas, contendo, por exemplo, compostos aromáticos, e/ou olefínicos, e/ou naftênicos, e/ou parafínicos aí compreendidas as car-  
gas oriundas do processo Fischer-Tropsch e contendo eventualmente me-

tais, e/ou nitrogênio e/ou oxigênio e/ou enxofre.

O objetivo do processo de hidrocraqueamento é essencialmente a produção de destilados médios, isto é, de cortes com ponto de ebulição inicial de pelo menos 150°C e final que vai até antes do ponto de ebulição 5 inicial do resíduo, por exemplo, inferior a 340°C, ou ainda a 370°C.

A invenção refere-se também ao hidrotratamento de cargas hidrocarbonadas, tais como os cortes petrolíferos, os cortes oriundos do carvão ou os hidrocarbonetos produzidos a partir do gás natural. Essas cargas hidrocarbonadas comportam nitrogênio e/ou enxofre e/ou compostos aromáticos 10 e/ou olefínicos e/ou naftênicos e/ou parafínicos, essas cargas contendo eventualmente metais e/ou oxigênio e/ou enxofre. Por hidrotratamento, entendem-se as reações de hidrogenação, de hidrodessulfuração, de hidrodesnitrogenação, de hidrodesoxigenação, de hidrodesaromatização e de hidrodesmetação.

**15            Estado da técnica anterior.**

O hidrocraqueamento de cortes petrolíferos pesados é um processo muito importante da refinação que permite produzir, a partir de cargas pesadas excedentes e pouco valorizáveis, frações mais leves, tais como as gasolina, os carborreatores e os óleos combustíveis que buscam o refinador 20 para adaptar sua produção à estrutura da demanda. Certos processos de hidrocraqueamento permitem obter também um resíduo muito purificado que pode fornecer excelentes bases para óleos. Em relação ao craqueamento catalítico, o interesse do hidrocraqueamento catalítico é de fornecer destilados médios, carborreatores e óleos combustíveis, de qualidade muito boa. 25 Inversamente, a gasolina apresenta um índice de octanas muito mais baixo do que aquele do craqueamento catalítico.

O hidrocraqueamento é um processo que tira sua flexibilidade de três elementos principais que são as condições operacionais utilizadas, os tipos de catalisadores empregados e o fato de o hidrocraqueamento de car- 30 gas hidrocarbonadas poder ser realizado em uma ou duas etapas.

Os catalisadores de hidrocraqueamento utilizados nos processos de hidrocraqueamento são todos do tipo bifuncional, associando uma função

ácida a uma função hidrodesidrogenante. A função ácido é fornecida por suportes cujas superfícies variam geralmente de 150 a 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> e apresentando uma acidez superficial, tais como as aluminas halogenadas (cloradas ou fluoradas notadamente), as combinações de óxidos de boro e alumínio, 5 os aluminossilicatos mesoporosos amorfos e as zeolitas. A função hidrodesidrogenante é fornecida seja por um ou vários metais do grupo da VIB da classificação periódica dos elementos, seja por uma associação de pelo menos um metal do grupo VIB da classificação periódica com pelo menos um metal do grupo VIII.

10 O equilíbrio entre as duas funções ácido e hidrodesidrogenante é um dos parâmetros que rege a atividade e a seletividade do catalisador. Uma função ácido fraca e uma função hidrodesidrogenante forte dão catalisadores pouco ativos, que trabalham a uma temperatura em geral elevada (superior ou igual a 390-400°C) e com uma velocidade espacial de alimentação baixa (a VVH expressa em volume de carga a tratar por uma unidade de volume de catalisador e por hora é geralmente inferior ou igual a 2), mas dotados de uma seletividade muito boa em destilados médios (carborreatores e óleos combustíveis). Inversamente, uma função ácido forte e uma função hidrodesidrogenante fraca dão catalisadores ativos, mas que apresentam piores seletividades em destilados médios.

15 20 Um tipo de catalisadores convencionais de hidrocraqueamento é à base de suportes amorfos moderadamente ácidos, tais como os aluminossilicatos, por exemplo. Esses sistemas são utilizados para produzirem destilados médios de boa qualidade, e eventualmente bases óleos. Esses catalisadores são, por exemplo, utilizados nos processos em duas etapas.

25 O problema apresentado pelo técnico é a obtenção de elevados desempenhos catalíticos dos processos de hidrocraqueamento, notadamente em termos de atividade e de seletividade em destilados médios, garantindo uma realização industrialmente satisfatória. Assim, embora bons desempenhos possam ser obtidos, melhorando as características texturais dos catalisadores e de sua matriz porosa que os suportam, os desempenhos desses catalisadores são também ligados à natureza da fase hidrogenante. A

atividade hidrogenante vai assim exercer um papel muito importante nas reações de hidrodesnitrogenação (HDN), de hidrodesaromatização (HDA), de hidrodessulfuração (HDS) e sobre a estabilidade do catalisador.

O par NiW é reconhecido como sendo o par de metais dos grupos VIB e VIII ótimo para a hidrogenação dos aromáticos, assim como para a hidrodesnitrogenação, funções chaves para o hidrocraqueamento. Apesar dos elevados teores em NiW depositados, por via “clássica” com o auxílio de precursores habituais (metatungstato de amônio e nitrato de níquel) sobre o suporte e apesar dos estudos paramétricos referentes às etapas de preparo, não chegamos a 1) controlar a dispersão e 2) a morfologia das folhas e 3) a otimizar sua taxa de promoção sobre esses suportes: são as chaves essenciais para amplamente reforçar o poder hidrogenante da fase ativa e aumentar assim o rendimento em destilados médios no processo de hidrocraqueamento. Uma das provas científicas dos últimos anos consiste em otimizar a fase hidrogenante depositada sobre suportes variados de catalisadores para o hidrocraqueamento.

Querendo resolver esses problemas, a requerente colocou em evidência, e isto de maneira inesperada, que o preparo de óxidos de tipo NiW, a partir do sal de níquel de um heteropolianion de tipo Keggin lacunar, compreendendo o tungstênio depositado sobre suportes amorfos moderadamente ácidos, tais como os suportes de tipo aluminossilicatos apresentam uma vantagem em termos de poder hidrogenante: os catalisadores assim preparados apresentam desempenhos catalíticos melhorados nos processos de hidrocraqueamento. Ela descobriu assim, de maneira surpreendente que o emprego e heteropolicomposto de fórmula  $Ni_{x+y/2} AW_{11-y}O_{39-5/2y}$ ,  $ZH_2O$ , tal como definido acima e mais particularmente o emprego dos heteropolicompostos  $Ni_4SiW_{11}O_{39}$  e  $Ni_5SiW_9O_{34}$  leva a desempenhos catalíticos inesperados em hidrocraqueamento/hidroconversão e hidrotratamento. Mais precisamente, a presente invenção refere-se a um processo de preparo desses sais de Ni de heteropolianions de tipo Keggin lacunar, compreendendo o W e sua utilização no decorrer do preparo de catalisadores. Esses heteropolianions são colocados em evidência por diferentes técnicas físicoquímicas.

A riqueza da química do tungstênio autoriza o preparo de espécies heterotungstitas mais ou menos substituídas e compostas dos elementos a depositar. Trata-se, portanto, de unidades químicas, cujo grau de condensação dos octaedros de tungstênio é controlado e no qual o níquel é intimamente ligado à estrutura. Esses novos materiais utilizados para o preparo das soluções de impregnação do suporte sílica alumina, permitiram levantar as três barreiras enunciadas anteriormente. Com efeito, o emprego dos sais de níquel desses heteropolâniões permitirá evitar a presença de íons de amônio reconhecidos para estar na origem do limite de boa dispersão das espécies, de elevado teor em metais. O emprego desses sais depositados sobre o suporte, assim como os pós – tratamentos, efetuados quando das etapas de preparo, permitirão obter melhor controle da dispersão dos metais no estado óxido e no estado sulfeto e, portanto, da morfologia das folhas de dissulfetos. Por outro lado, a utilização de heteropolitungstatos permite favorecer a interação metal-promotor, colocando-os na mesma entidade molecular, o que permitirá controlar a taxa de promoção do catalisador sulfurado e assim aumentar o número de locais ativos.

Unidades policondensadas contendo níquel e tungstênio são conhecidas: citemos  $[PNiW_{11}(H_2O)O_{39}]^{n-}$  (Santos I.C.M.S *et al. Association of Keggin – Type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies*, Journal of Molecular Catalysis, Vol 231, 2005, páginas 35-45) para essas aplicações em catálise de oxidação em fase homogênea ou ainda  $[SiNiW_{11}O_{39}]^{m-}$  (Niu J.Y., Wang Z.L., Wang J.P. *Two one-dimensional monosubstituted heteropolytungstates based on Keggin anion units*, Jounal of Solid State Chemistry, Vol 177, nº 10, (2004), 3411).

O interesse dos heteropolâniões foi mencionado no estado da técnica. Por exemplo, o documento US 2.547.380 menciona a utilização benéfica dos sais de heteropolíácidos de metais do grupo VIII, tais como os sais de cobalto ou de níquel do ácido fosfomolibídico ou do ácido silício-molibídico. Nessa patente, o heteropoli ácido contém sempre fósforo ou silício, este último elemento sendo o átomo central da estrutura. Esses compostos

têm inconvenientes de levar a relações atômicas (elemento do grupo VIII / elemento do grupo VI) limitadas. A título de exemplo, fosfomolibdato de cobalto de fórmula tem uma relação Co / Mo de 0,125.

O pedido de patente FR-A-2.749.778 descreve o interesse de 5 heteropolianions de fórmula geral  $M_xAB_{12}O_4$ , na qual M é o cobalto ou o níquel, A é o fósforo, o silício ou o boro e B é o molibdênio ou tungstênio, x assume o valor de 2 ou mais se A for o fósforo, de 2,5 ou mais se A for o silício e de 3 ou mais se A for o boro. Essas estruturas apresentam o interesse em relação às estruturas divulgadas no documento US 2.547.380 atingir 10 relações atômicas (elemento do grupo VIII / elemento do grupo VI) superiores e assim levar a catalisadores de melhor desempenho. Esse aumento da relação é obtido graças à presença de pelo menos uma parte do molibdênio e do tungstênio a uma valência inferior ao seu valor normal de seis, tal como resulta da composição, por exemplo, do ácido fosfomolibídico, fosfotungstico, silício molibídico ou silício tungstico.

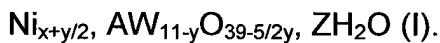
O pedido de patente francesa FR-A-2.764.211 descreve a síntese e a utilização de heteropolianions de fórmula  $M_xAB_{11}O_{40}M'{}^{(z-2x)}$  na qual 20 M é o cobalto ou o níquel, A é o fósforo, o silício ou o boro e B é o molibdênio ou o tungstênio, M' é o cobalto, o ferro, o níquel, o cobre, ou o zinco, esse é um íon  $H^+$  ou um cátion alquil amônio, x assume o valor de 0 a 4,5, z um valor entre 7 e 9. Assim, essa fórmula corresponde àquela reivindicada na invenção FR-A-2.749.778, mas na qual um átomo M' é substituído por um átomo B. Esta última fórmula tem por interesse levar a relações atômicas entre o elemento do grupo VIII e do grupo VI podendo ir até 0,5. Todavia, 25 mesmo se a relação (elemento do grupo VIII) / (elemento do grupo VI) for elevada nesse caso, o método de preparo descrito na Patente FR-A-2.764.211 necessita de 2 até mesmo 3 trocas, portanto, e 2 até mesmo 3 filtragens com rendimentos que não excedem 80% a cada etapa de filtração. Enfim, o fato de uma parte dos átomos M serem em substituição e não 30 em contração limita a solubilização dos compostos da invenção FR-A-2.764.211 comparativamente a um heteropolicomposto, de acordo com a invenção, que conteria o mesmo número de átomos B e M+M', mas no qual

todos os átomos M seriam em contraíons e envolvidos de seis moléculas de água em ambiente octaédrico. Os compostos descritos na Patente FR-A-2.764.211 são, portanto menos solúveis que os heteropolicompostos, de acordo com a invenção, com isoteor em átomos B e em átomos M. Se os 5 compostos forem menos solúveis, com iso-suporte, não é possível depositar tantos precursores em uma única impregnação com os compostos da Patente FR-A-2.764.211 do que com os compostos da presente invenção. A atividade hidrogenante sendo diretamente ligada à quantidade de fase ativa depositada ,<sup>1</sup>

10                  Uma vantagem da presente invenção reside na síntese desses novos heteropolicompostos e na originalidade de seu modo de obtenção permitindo obter esses compostos de elevada relação NiW com um rendimento de mais de 80%.

#### Descrição da invenção

15                  A presente invenção descreve um heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de um heteropolianion de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, de fórmula



na qual Ni é o níquel,

20                  A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro,

W é o tungstênio,

O é o oxigênio,

y = 0 ou 2

x = 3,5, caso A seja o fósforo,

25                  x = 4, caso A seja o silício,

x = 4,5, caso A seja o boro,

e x = m/2 + 2 para a sequência,

30                  e z é um número compreendido entre 0 e 36 e m é igual a 3, caso A seja o fósforo, m é igual a 4, caso A seja o silício, e m é igual a 5 caso

A seja o boro, no qual esse heteropolicondensado não apresenta nenhum

---

<sup>1</sup> Sr. Revisor, favor verificar no original o que está faltando ou se há um problema de pontuação.

átomo de níquel em substituição de um átomo de tungstênio em sua estrutura, esses átomos de níquel sendo colocados em posição de contraíon na estrutura desse composto.

De acordo com a invenção, esses heteropolicompostos não apresentam nenhum átomo de níquel em substituição de um átomo de tungstênio. Os átomos de níquel são sistematicamente em posição de contraíon na estrutura e isto, de maneira vantajosa, graças ao modo de preparo.

De acordo com uma modalidade preferida, o heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de um heteropoli ânion de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, presente na seguinte fórmula

$Ni_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$   
 na qual Ni é o níquel,  
 A é um grupamento escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro,  
 W é o tungstênio,  
 O é o oxigênio,  
 x é um número igual a 3,5, caso o grupamento A seja o fósforo,  
 igual a 4 caso o grupamento A seja o silício ou igual a 4,5, caso o grupamento A seja o boro,  
 e z é um número compreendido entre 0 e 36, no qual esse heteropolicomposto não apresenta nenhum átomo de níquel em substituição de um átomo de tungstênio em sua estrutura, esses átomos de níquel sendo colocados em posição de contraíon na estrutura desse composto.

De maneira muito preferida esse heteropolicomposto é o composto de fórmula:  $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ .

De acordo com um outro modo de realização preferido, o heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de um heteropoliânion de tipo Keggin lacunar compreendendo em sua estrutura tungstênio presente na seguinte fórmula

$Ni_{x+1}AW_9O_{34}, zH_2O$   
 na qual Ni é o níquel,  
 A é um grupamento escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro,

W é o tungstênio,  
 O é o oxigênio,  
 x é um número igual a 3,5, caso o grupamento A seja o fósforo,  
 igual a 4 caso o grupamento A seja o silício ou igual a 4,5, caso o grupamen-  
 5 to A seja o boro, e z é um número compreendido entre 0 e 36, no qual esse  
 heteropolicomposto não apresenta nenhum átomo de níquel em substituição  
 de um átomo de tungstênio em sua estrutura, esses átomos de níquel sendo  
 colocados em posição de contraíon na estrutura desse composto.

De maneira muito preferida esse heteropolicomposto é o com-  
 10 posto de fórmula:  $\text{Ni}_5\text{SiW}_9\text{O}_{34}$ .

Esses heteropolicompostos, de acordo com a invenção, são van-  
 tajosamente solúveis em meio aquoso. Eles são vantajosamente isolados e  
 analisados.

Os heteropolicompostos de fórmula (I) podem vantajosamente  
 15 ser analisados sob a forma sólida ou em solução. As análises por RMN do  
 $^{31}\text{P}$  (ressonância magnética nuclear do P), por RMN do  $^{29}\text{Si}$  (ressonância  
 magnética nuclear do Si), e por RMN do  $^{11}\text{B}$  (ressonância magnética nuclear  
 do B) dos heteropolicompostos de fórmula (I) não revelam nenhuma transi-  
 20 ção entre 300 e 600 ppm. Uma transição nesse deslocamento químico seria  
 o sinal que o níquel para magnético entraria na estrutura em substituição de  
 um átomo de tungstênio, o que não é o caso dos heteropolicompostos, se-  
 gundo a invenção.

O emprego de soluções aquosas desses heteropolicompostos  
 para impregnar suporte porosos ácidos, e de preferência uma matriz mineral  
 25 porosa ácida, e de maneira preferida matrizes de tipo aluminossilicatos ou  
 de tipo zeolítica diluído na alumina levou vantajosamente a catalisadores de  
 hidrocraqueamento, apresentando uma atividade hidrogenante aumentada.

A presente invenção tem, portanto, também por objeto um cata-  
 lisador que comprehende esse heteropolicomposto e eventualmente pelo me-  
 30 nos uma matriz mineral porosa ácida.

Uma das características essenciais dos catalisadores visados  
 pela presente invenção é a presença, pelo menos em parte, desses elemen-

tos níquel e tungstênio sob a forma de um heteropolicomposto, de acordo com a invenção.

De acordo com uma modalidade preferida, o catalisador se apresenta sob a forma mássica. Nesse caso, ele contém vantajosamente, no 5 estado seco, em % em peso em relação à massa total do catalisador, de 0,01 a 100%, de preferência de 0,05 a 100% e de maneira ainda mais preferida de 0,1 a 100% de pelo menos esse heteropolicomposto, de acordo com a invenção, incluindo pelo menos o níquel e pelo menos o tungstênio e apresentando uma estrutura de (I) descrita acima.

10 De acordo com uma segunda modalidade preferida, esse catalisador é um catalisador suportado, o suporte sendo formado de pelo menos uma matriz mineral porosa ácida, de preferência amorfa ou mal cristalizada, escolhida dentre as sílicas aluminas, os aluminossilicatos cristalizados ou não mesoestruturados ou não, as aluminas dopadas (B, F, P) dentre o grupo 15 formado pela família das peneiras moleculares cristalizadas não zeolíticas, tais como as sílicas mesoporosas, a silicalita, os sílico alumino fosfatos, os alumino fosfatos, os ferrossilicatos, os sílicoaluminatos de titânio, os borossilicatos, os cromossilicatos e os alumino fosfatos de metais de transição (dos quais o cobalto).

20 A matriz mineral porosa ácida pode também vantajosamente conter, além disso pelo menos um dos compostos citados acima, pelo menos uma argila simples sintética ou natural de tipo filo-silicato 2:1 dioctaédrico ou filo-silicato 3:1 trioctaédrico, tais como a caolinita, a antigorita, a crisotila, a montmorilonita, a beidelita, a vermiculita, o talco, a hectorita, a saponita, 25 a laponita. Essas argilas podem ser eventualmente deslaminadas. Pode-se também vantajosamente utilizar misturas sílica alumina e argila.

A matriz pode também vantajosamente conter, além de pelo menos um dos compostos citados acima, pelo menos um composto escolhido no grupo formado pela família das peneiras moleculares de tipo aluminossilicato cristalizado, zeolitas sintéticas e naturais, tais como a zeolita Y, a zeolita Y fluorada, a zeolita Y contendo terras raras, a zeolita 10 X, a zeolita L, a mordenita com pequenos poros, a mordenita com grandes poros, as

zeolitas ômega NU-10, ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-1, EU-2, EU-11, beta, zeolita A, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IZM-2 e ferrierita.

Dentre as zeolitas preferem-se habitualmente empregar zeolitas,  
5 cuja relação átomo de escora silício / alumínio (Si/Al) é superior a aproximadamente 3:1.

Empregam-se vantajosamente zeolitas de estrutura faujasita e em particular, as zeolitas Y estabilizadas e ultraestabilizadas (USY) seja sob a forma pelo menos parcialmente trocadas com cátions metálicos, por exemplo, cátions dos metais alcalinoterrosos e/ou cátions de metais de terras raras de número atômico 57 a 71 inclusive, seja sob a forma hidrogênio (Zeolite Molecular Sieves Struture, Chemistry and Uses, D.W. BRECK, J. WILEY and sons 1973).

De preferência, o catalisador suportado comporta 0,01% a 25%  
15 em peso em relação à massa total do catalisador NiO, de preferência 0,1 a 10% em peso de NiO e 4,99% a 50% em peso em relação à massa total do catalisador de  $\text{WO}_3$ , de preferência 9,99% a 40% em peso de  $\text{WO}_3$  e 25 a 95% em peso de pelo menos uma matriz mineral porosa ácida e de preferência 50% a 90% em peso dessa matriz.

20 Esses catalisadores são vantajosamente analisados por espectroscopia IR, RMN, e Raman e por análise elementar por fluorescência X.

#### Técnicas de caracterização

As características essenciais das estruturas de fórmula (I) do heteropolicomposto, a saber a posição em contraíons dois átomos de níquel  
25 nesse poliheteropolicomposto e o grau de condensação, isto é, a quantidade de octaedros de W nesse heteropolicomposto dos octaedros de tungstênio na estrutura podem ser determinadas por RMN  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$  e por espectroscopia Raman e por fluorescência X (FX).

A Ressonância Magnética Nuclear (RMN) é uma técnica de espectroscopia destinada à análise estrutural de moléculas contendo núcleos com spin não nulo. A frequência de ressonância do núcleo-alvo vai ser diretamente afetada por seu ambiente químico, é porque a partir de um espec-

tro, é possível subir na estrutura ou, por defeito, obter uma informação parcial sobre a estrutura. Os núcleos os mais comumente estudados são  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{N}$ , mas a análise RMN pode também ser aplicada aos núcleos  $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{11}\text{B}$  ou ainda  $^{183}\text{W}$ .

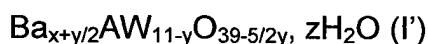
5 A espectroscopia Raman é uma técnica de análise não destrutiva que permite determinar estruturas moleculares, estudar sistemas amorfos ou cristalinos e que é particularmente sensível às estruturas menores e, portanto, perfeitamente adaptada para a caracterização dos heteropolianions.

A repartição e a localização dos elementos que constituem a fase hidrogenante podem ser determinadas por técnicas, tais como a microsonda de Castaing (perfil de repartição dos diversos elementos), a Microscopia Eletrônica de Transmissão acoplada a uma análise X dos componentes, dos catalisadores (EDX) ou ainda pelo estabelecimento de uma cartografia de repartição dos elementos presentes no catalisador por microssonda eletrônica. Essas técnicas permitem colocar em evidência a presença desses elementos exógenos acrescentados, após a síntese do material amorfó com porosidade hierarquizada e organizada, compreendendo silício constitutivo do catalisador, de acordo com a invenção. A repartição e a localização do tungstênio, do níquel e do grupo constituído pelos elementos P, B e Si podem ser determinadas segundo essas técnicas.

A composição global do catalisador, de acordo com a invenção, pode ser determinada por fluorescência X (FX) sobre o catalisador no estado pulverulento ou por Absorção Atômica (AA) após ataque ácido do catalisador.

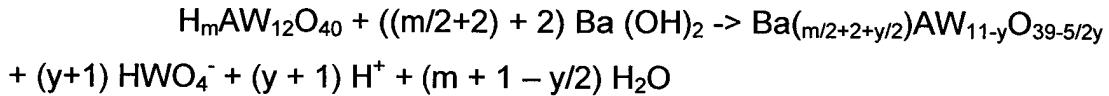
25 Um outro objeto da invenção refere-se a um processo de preparo desse heteropolicomposto constituído de um sal de níquel heteropolianions de tipo Keggin lacunar, compreendendo em sua estrutura tungstênio que compreende as seguintes etapas:

30 1) síntese do heteropolianion de Keggin contendo tungstênio de fórmula:



nas quais Ba é o bário, A é escolhido dentre o fósforo, o silício e

o boro, W é o tungstênio, O é o oxigênio, Y = 0 ou 2, x é um número igual a 3,5, caso A seja o fósforo, igual a 4, caso A seja o silício ou a 4,5 caso A seja o boro e x = m/2+2 na sequência e z é um número compreendido entre 0 e 36, por reação dos ácidos heteropolitungstítos  $H_mAW_{12}O_{40}$  nos quais A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro, H é o hidrogênio, W é o tungstênio, O é o oxigênio e M é igual 3, caso A seja o fósforo, m é igual a 4, caso A seja o silício e m é igual a 5, caso A seja o boro, aos quais são acrescentados X + y / 2 equivalentes de hidróxido de bário ( $Ba(OH)_2$ ) para formar os compostos de fórmula  $Ba_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}$ , zH<sub>2</sub>O (I'), conforme a seguinte equação:



2) formação do sal de níquel do heteropolianion de Keggin contendo tungstênio de fórmula  $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}$ , zH<sub>2</sub>O (I), a partir do heteropolianion de Keggin, contendo tungstênio oriundo da etapa 1) por substituição dos cátions Ba<sup>2+</sup> por cátions Ni<sup>2+</sup> por troca iônica sobre resinas trocadoras de cátions, essas resinas trocadoras de cátions sendo previamente trocadas pelos cátions Ni<sup>2+</sup>.

De acordo com uma modalidade preferida do processo de preparo, o heteropolianion de keggin contendo tungstênio, preparado segundo a etapa 1), é o heteropolianion de fórmula:  $Ba_xAW_{11}O_{39}$ , zH<sub>2</sub>O e o sal de níquel do heteropolianion de Keggin, contendo tungstênio é o composto de fórmula:  $Ni_xAW_{11}O_{39}$ , zH<sub>2</sub>O.

De acordo com uma modalidade preferida do processo de preparo, o heteropolianion de keggin contendo tungstênio preparado segundo a etapa 1) é o heteropolianion de fórmula:  $Ba_{x+1}AW_9O_{34}$ , zH<sub>2</sub>O e o sal de níquel do heteropolianion de Keggin, contendo tungstênio é o composto de fórmula:  $Ni_{x+1}AW_9O_{34}$ , zH<sub>2</sub>O.

Conforme a etapa 1) do processo de preparo desse heteropolí-composto, de acordo com a invenção, os ácidos heteropolitungstítos  $H_mAW_{12}O_{40}$  definidos acima se solubilizam vantajosamente de modo instantâneo em contato com a água.

A introdução do hidróxido de bário, composto básico, torna vantajosamente a solução menos ácida e os octaedros de tungstênio dos ácidos heteropolitungstitos iniciais se descondensam para formar os compostos  $\text{AW}_{11}\text{O}_{39}^{2x-}$  ou  $\text{AW}_9\text{O}_{34}^{2(x+1)-}$  nos quais respectivamente A é o fósforo, quando o ácido heteropolitungstito inicial é  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , no qual A é o silício, quando o ácido heteropolitungstito inicial é  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$  e no qual A é o boro, quando o ácido heteropolitungstito inicial é  $\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$ . As estruturas heteropolianiônicas se envolvem então pelos íons  $\text{Ba}^{2+}$  para compensar a carga negativa. Os compostos de fórmula (I') se precipitam vantajosamente de modo instantâneo ou não, segundo a concentração da solução. A solução é então vantajosamente filtrada e os compostos de fórmula (I') são vantajosamente isolados.

Segundo a etapa 2) do processo de preparo desse heteropolicomposto, de acordo com a invenção, trata-se de substituir todos os cátions  $\text{Ba}^{2+}$  por cátions  $\text{Ni}^{2+}$  de forma a se obter o composto de fórmula (I), a partir do composto (I'). Os compostos de fórmula (I') são vantajosamente recolocados em solução à concentração desejada.

A troca de íons de acordo com a segunda etapa é um processo, graças ao qual os íons  $\text{Ba}^{2+}$  em posição de contraíon nos compostos de fórmula (I') e (II') em solução são vantajosamente eliminados dessa solução por absorção sobre a resina trocadora de íons para serem substituídos por uma quantidade equivalente de outros íons de mesma carga emitidos por essa resina, no caso os cátions  $\text{Ni}^{2+}$ . Os íons de cargas opostas, no caso os ânions de fórmula  $\text{AW}_{11}\text{O}_{39}^{2x-}$  ou  $\text{AW}_9\text{O}_{34}^{2(x+1)-}$  (no qual A é o fósforo, o silício ou o boro) não são afetados e essas estruturas anionicas de tipo Keggin lacunar permanecem integralmente conservadas.

Para acelerar as trocas, a resina trocadora de íons é vantajosamente finamente dividida a fim de apresentar a superfície máxima de contato com a solução; é, portanto, sob a forma de grãos muito finos que as resinas trocadoras de íons são utilizadas.

De maneira preferida, as resinas trocadoras de cátions utilizadas são as resinas trocadoras de cátions ácidos, cujos grupamentos funcionais

são vantajosamente ânions de tipo sulfonato  $-SO_3^-$ , carboxilato  $-CO_2^-$ , aminoacetato  $-N(CH_2CO_2^-)_2$ , fosfonato  $-PO_3^{2-}$ , ou fosfinato  $> PO_2^-$ , etc...

De maneira preferida, as resinas trocadoras de cátions sulfônicos muito ácidos são utilizadas. As resinas se apresentam então vantajosamente nesse caso sob a forma de um sulfonato de poliestireno reticulado por divinil benzeno. Essas resinas são vantajosamente escolhidas para sua diferença de afinidades entre os diferentes cátions que segue essa ordem :  $H^+ < Na^+ < Ni^{2+} < Ba^{2+}$ . De maneira geral, foi observado que, quando se quer aumentar a diferença de afinidade entre vários íons, para um mesmo tipo de resinas, é necessário aumentar a reticulação da resina.

De acordo com a etapa 2) desse processo de preparo, essas resinas trocadoras de cátions são previamente trocadas pelos cátions  $Ni^{2+}$ .

Com efeito, é necessário trocar a resina comercial geralmente fornecida sob a forma protonada ( $H^+$ ) ou sob a forma  $Na^+$  por íons  $Ni^{2+}$  introduzidos com o auxílio de uma solução salina concentrada. De maneira geral, a afinidade para um cátion aumenta naturalmente com a carga deste e a resina apresenta, portanto, as seguintes ordens de afinidade:  $H^+ < Ni^{2+}$  e  $Na^+ < Ni^{2+}$ . A troca pré-citada é, portanto, facilitada. A etapa 2 (troca dos íons  $Ba^{2+}$  dos compostos de fórmula (I') e (II') só é verdadeiramente operada, quando a resina é completamente trocada por íons  $Ni^{2+}$ .

A primeira reação de troca, que vai preparar a resina para a reação da etapa 2, é escrita vantajosamente:  $2R^-Na^+ + Ni^{2+} \leftrightarrow (R^-)_2Ni^{2+} + 2Na^+$ .

na qual  $R^-$  representa, por exemplo, um local sulfonato  $SO_3^-$ .

A reação de troca que é realizada no decorrer da segunda etapa é escrita, portanto, vantajosamente:



na qual  $R^-$  representa, por exemplo, um local sulfonato  $SO_3^-$ .

A solução na saída da resina trocadora de íons pode, em seguida, ser vantajosamente utilizada para impregnar diretamente pelo menos um suporte formado de pelo menos uma matriz mineral porosa ácida ou pode eventualmente sofrer, de maneira preferida, uma evaporação para concen-

trar a solução.

Os catalisadores suportados, de acordo com a invenção, podem, em seguida, ser preparados por qualquer método conhecido do técnico, desde quando as características essenciais sobre a posição do níquel e o 5 grau de condensação dos octaedros de tungstênio no catalisador no estado secado são obtidas.

De acordo com a invenção, os catalisadores suportados, segundo a presente invenção, são preparados em duas etapas. A primeira etapa consiste em preparar o sal correspondente ao heteropolianion visado na 10 fórmula (I), segundo o processo de preparo desse heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de heteropolianions de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura definido acima e a segunda etapa consiste na impregnação sobre o suporte.

A introdução do heteropolianion sobre o suporte para se obter 15 um catalisador suportado pode, portanto, vantajosamente ser feita de forma clássica por qualquer técnica conhecida do técnico antes, durante ou após a enformação do suporte. De preferência, a introdução do heteropolianion sobre um suporte enformado pela técnica bem conhecida da impregnação a seco, na qual a) o suporte, por exemplo, um aluminossilicato comercial, é 20 vantajosamente impregnado por uma solução aquosa contendo a quantidade desejada de heteropolianions e eventualmente o molibdênio e/ou o tungstênio introduzido sob uma outra forma e eventualmente um outro elemento do grupo VIII introduzido sob uma outra forma, b) o sólido úmido é vantajosamente deixado repousar sob uma atmosfera úmida a uma temperatura 25 compreendida entre 10 e 80°C, c) o sólido obtido na etapa b) é vantajosamente secado à pressão reduzida ou não, a uma temperatura compreendida entre 50 e 300°C e d) o sólido obtido na etapa c) é calcinado a uma temperatura compreendida entre 300 e 1000°C e mais precisamente entre 300 e 550°C por uma duração de 1 a 24 horas e de forma preferida por uma duração de 30 2 a 6 horas, sob atmosfera oxidante (por exemplo, ar ou oxigênio), neutro (por exemplo, nitrogênio ou argônio) ou redutora (por exemplo, hidrogênio).

- A fim de aumentar o teor em níquel e em tungstênio sobre o catalisador final, é possível realizar impregnações múltiplas. Nesse caso de figura, o catalisador previamente impregnado pela primeira vez é então vantajosamente secado nas mesmas condições que descritas anteriormente e 5 eventualmente calcinado nas mesmas condições que descritas anteriormente. Então, é vantajosamente impregnado uma segunda vez com uma solução aquosa contendo os heteropolianions de fórmula (I) uma segunda vez. As impregnações múltiplas podem ser repetidas tantas vezes quanto necessário.
- 10 Os catalisadores, de acordo com a invenção, podem vantajosamente ser fabricados e empregados sob a forma de pó, de pó compactado amontoado, peneirado, de pastilhas, de granulados, de tabletes, de anéis, de esferas, de rodas, de esferas ou de extrudados, de preferência, sob a forma de pó compactado amontoado peneirado, de esferas ou de extrudados. É, 15 todavia, vantajoso que o catalisador se apresente sob a forma de extrudados de um diâmetro compreendido entre 0,5 e 5 mm e, mais particularmente, entre 0,7 e 2,5 mm. As formas são cilíndricas (que podem ser ocas ou não), cilíndricas torcidas, multilobadas (2, 3, 4 ou 5 lobos, por exemplo), anéis. A forma cilíndrica é utilizada de maneira preferida, mas qualquer outra forma 20 pode ser utilizada.

A presente invenção tem também por objeto a utilização desse catalisador, compreendendo esse heteropolicomposto em um processo de hidrocraqueamento, de hidroconversão e/ou de hidrotratamento.

- Os catalisadores utilizados no domínio do hidrocraqueamento 25 são catalisadores bifuncionais que ligam uma função ácido (fornecida pelo suporte) e uma função hidrodesidrogenante (fornecida por sulfetos metálicos). A função ácido participa das reações de isomerização e de craqueamento, enquanto que a função hidrodesidrogenante vai participar das reações de hidrotratamento propriamente falado, o HDN, o HDS, e o HDA (hidrodesaromatização).

Qualquer reação em hidrocraqueamento começa por uma etapa que coloca em jogo uma reação de hidrogenação ou uma reação de desi-

drogenação, fazendo participar um local metálico hidrodesidrogenante.

A primeira etapa de craqueamento de uma parafina começa assim pela geração de um olefina a partir de uma parafina, via uma reação de desidrogenação.

5 A primeira etapa de craqueamento de um núcleo aromático começa pela hidrogenação do ciclo aromático, pois um núcleo benzênico é mais facilmente craqueável do que esse mesmo núcleo hidrogenado.

O hidrocraqueamento de destilados sob vácuo (DSV) é um processo chave, levando seletivamente a destilados médios (óleo combustível e 10 querosene) de excelente qualidade. É a escolha da balança entre a força e o número dos locais ácidos e a qualidade da função hidrogenante que vai determinar a seletividade do catalisador. Assim, uma função craqueante fraca com uma função hidrogenante forte vai permitir evitar os craqueamentos sucessivos e vai permitir ser mais seletivos em Destilados Médios. Comparativamente, uma função craqueante forte com uma função hidrogenante fraca 15 vai favorecer os craqueamentos sucessivos e a geração de cortes leves até mesmo de gás.

Enfim, a qualidade dos cortes Destilados Médios depende muito 20 da função hidrodesidrogenante e de sua aptidão para hidrogenar os ciclos aromáticos e aumentar a relação H/C. O ponto de fumaça dos querosenes (Ponto de fusão > 25 mm) é notadamente condicionada por um teor limite em aromáticos que não excede 20%. O índice de cetano do óleo combustível ( $IC \geq 51$ ) é também condicionado por um baixo teor em aromático, sem o que a especificação não será atingida.

25 É por essas razões que, quando da concepção de um catalisador de hidrocraqueamento, o técnico procura gerar a função hidrodesidrogenante a mais forte possível.

#### Processos de tratamento de cargas hidrocarbonadas, de acordo com a invenção.

30 Os catalisadores, de acordo com a invenção, são vantajosamente utilizados para o tratamento dos cortes hidrocarbonados, geralmente em presença de hidrogênio, a uma temperatura superior a 200°C, sob uma

pressão superior a 1 MPa, a velocidade espacial estando compreendida entre 0,1 e 20 h<sup>-1</sup> e a quantidade de hidrogênio introduzida é tal que a relação volúmica litro de hidrogênio / litro de hidrocarboneto esteja compreendida entre 80 e 5000 l/l.

5 Os catalisadores, de acordo com a invenção, são utilizados vantajosamente para o hidrocraqueamento e/ou a hidroconversão de cortes hidrocarbonados.

10 Os catalisadores, de acordo com a invenção, podem ser utilizados para o hidrotratamento de cargas hidrocarbonadas, sozinhos ou a montante de um processo de hidrocraqueamento / hidroconversão.

#### **Sulfuração dos catalisadores**

15 Previamente à injeção da carga, os catalisadores, de acordo com a invenção, seja no estado secado, seja no estado calcinado, são, de preferência, submetidos a um tratamento de sulfuração, de maneira a serem obtidos catalisadores de tipo sulfetos, o tratamento de sulfuração permitindo transformar, pelo menos em parte, as espécies metálicas em sulfetos antes de sua colocação em contato com a carga a tratar. Esse tratamento de ativação por sulfuração é bem conhecido do técnico e pode ser efetuado por qualquer método já descrito na literatura seja *in situ*, isto é, no reator, seja *ex situ*. A fonte de enxofre pode vantajosamente ser o enxofre elementar, o sulfeto de carbono, o hidrogênio sulfurado, os hidrocarbonetos sulfurados, tais como o dimetilsulfeto, o dimetildi-sulfeto, os mercaptanos, os compostos do tiofeno, os tióis, os poli-sulfetos, tais como, por exemplo, o diterciononil poli-sulfeto ou TPS-37 da sociedade Atofina, os cortes petrolíferos ricos em enxofre, tais como a gasolina, o querosene, o óleo combustível, sozinhos ou em misturas com um dos compostos sulfurados citados acima. A fonte de enxofre preferida é o hidrogênio sulfurado ou os hidrocarbonetos sulfurados, tais como o dimetildi-sulfeto. Um método de sulfuração clássica bem conhecido do técnico consiste em aquecer em presença de hidrogênio sulfurado (puro ou, por exemplo, sob fluxo de uma mistura hidrogênio/hidrogênio sulfurado) a uma temperatura compreendida entre 150 e 800°C, de preferência entre 250 e 600°C, geralmente em uma zona reacional com camada atra-

vessada.

### Cargas

Cargas muito variadas podem vantajosamente ser tratadas pelos processos, segundo a invenção, descritos acima e geralmente elas contêm 5 pelo menos 20% em volume e frequentemente pelo menos 80% em volume de compostos que fervem acima de 340°C.

A carga pode vantajosamente ser LCO (Light Cycle Oil (óleos combustíveis leves oriundos de uma unidade de craqueamento catalítico)), destilados atmosféricos, destilados sob vácuo, por exemplo, óleos combustíveis 10 oriundos da destilação direta do bruto ou de unidades de conversão, tais como o FCC, o coque ou a visco-redução, assim como cargas provenientes de unidades de extração de aromáticos das bases de óleo lubrificante ou oriundas da desparafinação no solvente, das bases de óleo lubrificante, ou ainda destilados provenientes de processos de dessulfuração ou de hidroconversão 15 em camada fixa ou em camada fervendo de RAT (resíduos atmosféricos) e/ou RSV (resíduos sob vácuo) e/ou de óleos desasfaltados, ou ainda a carga pode ser um óleo desasfaltado, a carga pode vantajosamente ser constituída de parafinas oriundas do processo Fisher-Tropsch, ou ainda constituída de óleos vegetais, ou ainda qualquer mistura das cargas 20 anteriormente citadas. A lista acima não é limitativa. Em geral, as cargas têm um ponto de ebulação T5 superior a 340°C e mais ainda superior a 370°C, isto é, 95% dos compostos presentes na carga têm um ponto de ebulação superior a 340°C e melhor ainda superior a 370°C.

O teor em nitrogênio das cargas tratadas nos processos, de acordo 25 com a invenção, é usualmente superior a 500 ppm, de preferência compreendida entre 500 e 10000 ppm em peso, de maneira mais preferida entre 700 e 4000 ppm em peso e de maneira ainda mais preferida entre 1000 e 4000 ppm. O teor em enxofre das cargas tratadas nos processos, de acordo com a invenção, está usualmente compreendido entre 0,01 e 5% em peso, de maneira preferida compreendido entre 0,2 e 4% e de maneira ainda mais preferida entre 0,5 e 3%.

A carga pode, de modo eventual, vantajosamente conter metais.

O teor acumulado em níquel e vanádio das cargas tratadas nos processos, de acordo com a invenção, é, de preferência, inferior a 1 ppm em peso.

O teor em asfaltenos é geralmente inferior a 3000 ppm, de maneira preferida inferior a 1000 ppm, de maneira ainda mais preferida inferior a 200 ppm.

#### 5      Lista de proteção

No caso em que a carga contém composto de tipo resinas e/ou asfaltenos, é vantajoso fazer passar previamente a carga sobre uma camada de catalisador ou de adsorvente diferente do catalisador de hidrocraqueamento ou hidrotratamento.

Os catalisadores ou camadas de proteção utilizados, segundo a invenção, têm a forma de esferas ou extrudados. Todavia, é vantajoso que o catalisador se apresenta sob a forma de extrudados de um diâmetro compreendido entre 0,5 e 5 mm, e mais particularmente entre 0,7 e 2,5 mm. As 10 formas são cilíndricas (que podem ser ocas ou não), cilíndricas torcidas, multilobadas (2, 3, 4 ou 5 lobos, por exemplo), anéis. A forma cilíndrica é utilizada de maneira preferida, mas qualquer outra forma pode ser utilizada.

A fim de prevenir contra a presença de contaminadores, e/ou de venenos na carga, os catalisadores de proteção podem, em um outro modo de realização preferido, ter formas geométricas mais particulares, a fim de aumentar sua fração de vácuo. A fração de vácuo desses catalisadores está compreendida entre 0,2 e 0,75. Seu diâmetro externo pode variar entre 1 e 35 mm. Dentre as formas particulares possíveis, sem que essa lista seja limitativa: os cilindros ocos, os anéis ocos, os anéis de Raschig, os cilindros ocos denteados, os cilindros ocos com intervalos, as rodas de charretes, os cilindros com múltiplos orifícios...

30      Esses catalisadores podem ter sido impregnados por uma fase ativa ou não. De maneira preferida, os catalisadores são impregnados por uma fase hidrodesidrogenante. De maneira muito preferida, a fase CoMo ou NiMo é utilizada.

Esses catalisadores podem apresentar a macroporosidade. As camadas de proteção podem ser comercializadas por Norton-Saint-Gobain,

por exemplo, as camadas de proteção Macro Trap®. As camadas de proteção podem ser comercializadas por Axens na família ACT: ACT077, ACT935, ACT961 ou HMC841, HMC845, HMC941 ou HMC945.

Pode ser particularmente vantajoso superpor esses catalisadores em pelo menos duas camadas diferentes de alturas variáveis. Os catalisadores tendo a mais elevada taxa de vácuo, de preferência, são utilizados na(s) primeira(s) camada(s) catalítica(s) na entrada do reator catalítico. Pode ser também muito vantajoso utilizar dois reatores diferentes para esses catalisadores. As camadas de proteção preferidas, de acordo com a invenção, 10 são as HMC e ACT961.

#### Condições operacionais

As condições operacionais tais como temperatura, pressão, caixa de reciclagem de hidrogênio, velocidade espacial horária, podem ser muito variáveis em função da natureza da carga, da qualidade dos produtos desejados e das instalações das quais dispõe um refinador. O catalisador de hidrocraqueamento / hidroconversão, ou hidrotratamento é vantajosamente em geral colocado em contato, em presença de hidrogênio, com as cargas descritas anteriormente, a uma temperatura superior a 200°C, frequentemente compreendida entre 250 e 480°C, vantajosamente compreendida entre 20 320 e 450°C, de preferência entre 330 e 435°C, sob uma pressão superior a 1 MPa, frequentemente compreendida entre 2 e 25 MPa, de maneira preferida entre 3 e 20 MPa, a velocidade espacial estando compreendida entre 0,1 e 20 h<sup>-1</sup> e, de preferência, 0,1 – 6h<sup>-1</sup>, de preferência, 0,2 – 3 h<sup>-1</sup>, e a quantidade de hidrogênio introduzida é tal que a relação volúmica litro de hidrogênio / litro de hidrocarboneto está compreendida entre 80 e 5000 l/l e mais frequentemente entre 100 e 2000 l/l.

Essas condições operacionais utilizadas nos processos, de acordo com a invenção, permitem geralmente atingir conversões, por passe, em produtos tendo pontos de ebulação inferiores a 340°C, e melhores inferiores a 370°C, superiores a 15% e de maneira ainda mais preferida compreendidas entre 20 e 95%.

#### Modo de realização

Os processos de hidrocraqueamento e/ou hidroconversão utilizando os catalisadores, de acordo com a invenção, abrange os domínios de pressão e de conversão que vão do hidrocraqueamento leve ao hidrocraqueamento de alta pressão. Entende-se por hidrocraqueamento leve, um hidrocraqueamento levando a conversões moderadas, geralmente inferiores a 40%, e funcionando à baixa pressão, geralmente entre 2 MPa e 6 MPa.

O catalisador da presente invenção pode vantajosamente ser utilizado sozinho, em uma única ou várias camadas catalíticas em camada fixa, em um ou vários reatores de hidrocraqueamento dito em uma etapa com ou sem reciclagem líquida da fração não convertida, eventualmente em associação com um catalisador de hidrorrefinação situado a montante do catalisador da presente invenção.

O catalisador da presente invenção pode vantajosamente ser utilizado sozinho, em um único ou vários reatores em camada fervente, em um esquema de hidrocraqueamento dito em uma etapa, com ou sem reciclagem líquida da fração não convertida, eventualmente em associação com um catalisador de hidrorrefinação situado em um reator em camada fixa ou em camada fervente a montante do catalisador da presente invenção.

Essa camada fervente é operada com retirada do catalisador usado e acréscimo diário de catalisador novo, a fim de conservar uma atividade do catalisador estável.

Em um esquema de hidrocraqueamento denominado em duas etapas com separação intermediária entre as duas zonas reacionais, em uma determinada etapa, o catalisador da presente invenção pode ser utilizado em um ou nos dois reatores em associação ou não com um catalisador de hidrorrefinação situado a montante do catalisador da presente invenção.

#### **Processo dito em uma etapa**

O hidrocraqueamento dito em uma etapa comporta, em primeiro lugar e de forma geral, uma hidrorrefinação impulsionada que tem por finalidade realizar uma hidrodesnitrogenação e uma dessulfuração impulsionadas da carga, antes que esta seja enviada sobre o catalisador de hidrocraqueamento propriamente dito, em particular no caso em que este comporta uma

zeolita. Essa hidrorrefinação impulsionada da carga acarreta apenas uma conversão limitada da carga, em frações mais leves, que permanece insuficiente e deve, portanto, ser completada sobre o catalisador de hidrocraqueamento mais ativo. Todavia, deve ser observado que nenhuma separação 5 intervém entre os dois tipos de catalisadores. A totalidade do efluente na saída do reator é injetada sobre o catalisador de hidrocraqueamento propriamente dito e apenas em seguida uma separação dos produtos formados é realizada. Essa versão do hidrocraqueamento, ainda denominada “Once Through”, possui uma variante que apresenta uma reciclagem da fração não 10 convertida para o reator, visando uma conversão mais impulsionada da carga.

#### Processo dito em uma etapa em camada fixa

Para os catalisadores com baixo teor em sílica, os teores ponderais em sílica do suporte que entra na composição do catalisador estão 15 compreendidos entre 5 e 30% e, de preferência, entre 5 e 20%.

Para os catalisadores de elevado teor em sílica, os teores ponderais em sílica do suporte que entra na composição do catalisador estão compreendidos entre 20 e 80%, e, de preferência, entre 30 e 60%.

No caso em que o catalisador, de acordo com a presente invenção, é utilizado a montante de um catalisador zeolítico de hidrocraqueamento, por exemplo, à base de zeolita Y, utilizar-se-á vantajosamente um catalisador que apresenta um baixo teor ponderal em sílica, tal como definido anteriormente. Poderá também ser vantajosamente utilizado em associação com um catalisador de hidrorrefinação, este ficando situado a montante do 20 catalisador da presente invenção.

Quando o catalisador, segundo a presente invenção, é vantajosamente utilizado a montante de um catalisador de hidrocraqueamento de alumina – sílica ou à base de zeolita, no mesmo reator em camadas catalíticas distintas ou em reatores distintos, a conversão é geralmente (ou de preferência) inferior a 50% em peso e de maneira preferida inferior a 40%. 30

O catalisador, de acordo com a invenção, pode vantajosamente ser utilizado a montante ou a jusante do catalisador zeolítico. A jusante do

catalisador zeolítico, ele permite craquear os hidrocarbonetos poli aromáticos, tais como descritos notadamente na obra "Hydrocracking, Science and Technology" de J. Scherzer, Editions M. Dekker Incorporated, 1996.

**Processo dito em uma etapa em camada fervente**

5 O catalisador, de acordo com a invenção, pode vantajosamente ser utilizado sozinho em um ou vários reatores.

10 No âmbito desse processo, poderão ser utilizados vantajosamente vários reatores em série, o(s) reator(es) em camada fervente contendo o catalisador, de acordo com a invenção, sendo precedido de um ou vários reatores contendo pelo menos um catalisador de hidrorrefinação em camada fixa ou em camada fervente.

15 Quando o catalisador, segundo a presente invenção, é utilizado a jusante de um catalisador de hidrorrefinação, a conversão da fração da carga ocasionada por esse catalisador de hidrorrefinação é geralmente (ou de preferência) inferior a 30% em peso e de maneira preferida inferior a 25%.

**Processo dito em uma etapa em camada fixa com separação intermediária.**

20 O catalisador, segundo a presente invenção, pode também ser utilizado em um processo de hidrocraqueamento dito em uma etapa que comporta uma zona de hidrorrefinação, uma zona que permite a eliminação parcial do amoníaco, por exemplo, por um flash quente e uma zona que comporta um catalisador de hidrocraqueamento. Esse processo de hidrocraqueamento de cargas hidrocarbonadas em uma etapa para a produção de 25 destilados médios e eventualmente de bases óleos comporta pelo menos uma primeira zona reacional, incluindo uma hidrorrefinação, e pelo menos uma segunda zona reacional, na qual é operado o hidrocraqueamento de pelo menos uma parte do efluente da primeira zona reacional. Esse processo comporta também uma separação incompleta do amoníaco do efluente 30 que sai da primeira zona. Essa separação é vantajosamente feita por meio de um flash quente intermediário. O hidrocraqueamento operado em segunda zona reacional é realizado em presença de amoníaco em quantidade in-

ferior à quantidade presente na carga, de preferência inferior a 1500 ppm em peso, de maneira mais preferida inferior a 1000 ppm em peso e, de maneira ainda mais preferida, inferior a 800 ppm em peso de nitrogênio. O catalisador da presente invenção é utilizado, de preferência, na zona reacional de hidrocraqueamento em associação ou não com um catalisador de hidrorrefinação situado a montante do catalisador da presente invenção. O catalisador, de acordo com a invenção, pode ser utilizado a montante ou a jusante do catalisador zeolítico. A jusante do catalisador zeolítico, ele permite notadamente converter os hidrocarbonetos poliaromáticos ou os precursores de hidrocarbonetos poliaromáticos.

O catalisador, de acordo com a invenção, pode vantajosamente ser utilizado, seja na primeira zona reacional em pré-tratamento convertendo, sozinho ou em associação com um catalisador de hidrorrefinação clássica, situado a montante do catalisador, de acordo com a invenção, em uma ou várias camadas catalíticas, em um ou vários reatores.

**Processo de hidrocraqueamento dito em uma etapa com hidrorrefinação preliminar sobre catalisador de baixa acidez.**

O catalisador, de acordo com a invenção, pode vantajosamente ser utilizado em um processo de craqueamento, compreendendo:

- uma primeira zona reacional de hidrorrefinação, na qual a carga é colocada em contato com pelo menos um catalisador de hidrorrefinação que apresenta no teste-padrão de atividade a uma taxa de conversão do ciclo-hexano inferior a 10% mássico;

- uma segunda zona reacional de hidrocraqueamento na qual uma parte pelo menos do efluente oriundo da etapa de hidrorrefinação é colocada em contato com pelo menos um catalisador de hidrocraqueamento zeolítico que apresenta no teste-padrão de atividade uma taxa de conversão do ciclo-hexano superior a 10% mássico, o catalisador, segundo a invenção, estando presente em pelo menos uma das duas zonas reacionais.

A proporção do volume catalítico do catalisador de hidrorrefinação representa geralmente 20 a 45% do volume catalítico total.

O efluente oriundo da primeira zona reacional é, pelo menos em

parte, de preferência na totalidade, introduzido na segunda zona reacional desse processo. Uma separação intermediária dos gases pode ser realizada conforme descrito anteriormente.

O efluente na saída da segunda zona reacional é submetido a 5 uma separação dita final (por exemplo, por destilação atmosférica eventualmente seguida de uma destilação sob vácuo), de maneira a separar os gases. É obtida pelo menos uma fração líquida residual, contendo essencialmente produtos, cujo ponto de ebulação é geralmente superior a 340°C, que pode ser, pelo menos em parte, reciclada a montante da segunda zona reacional do processo, de acordo com a invenção, e, de preferência, a montante 10 do catalisador de hidrocraqueamento com pouca alumina-sílica, em um objetivo de produção de destilados médios.

A conversão em produtos que têm pontos de ebulação inferiores a 340°C, ou ainda inferiores a 370°C, é de pelo menos 50 % em peso.

15 **Processo dito em duas etapas.**

O hidrocraqueamento em duas etapas comporta uma primeira etapa que tem por objetivo, conforme no processo, “uma etapa, realizar a hidrorrefinaria da carga, mas também atingir uma conversão desta da ordem, em geral, de 40 a 60%. O efluente oriundo da primeira etapa sofre em 20 seguida uma separação (destilação) denominada mais frequentemente separação intermediária, que tem por objetivo separar os produtos de conversão da fração não convertida. Na segunda etapa de um processo de hidrocraqueamento em duas etapas, só a fração da carga não convertida quando da primeira etapa é tratada. Essa separação permite a um processo de hidrocraqueamento em duas etapas ser mais seletivo em destilado médio (querosene mais diesel) do que um processo em uma etapa. Com efeito, a separação intermediária dos produtos de conversão evita seu “super craqueamento” em nafta e gás na segunda etapa sobre o catalisador de hidrocraqueamento. Por outro lado, deve ser observado que a fração não convertida da carga tratada na segunda etapa contém, em geral, teores muito baixos em NH<sub>3</sub>, assim como, em compostos nitrogenados orgânicos, em geral 25 menos de 20 ppm em peso até mesmo menos de 10 ppm em peso.

A mesma configuração de camadas catalíticas em camada fixa ou em camada fervente pode ser utilizada na primeira etapa de um esquema dito em duas etapas, que o catalisador seja utilizado sozinho ou em associação com um catalisador de hidrorrefinação clássica. O catalisador, de acordo 5 com a invenção, pode ser utilizado a montante ou a jusante do catalisador zeolítico. A jusante do catalisador zeolítico, ele permite notadamente converter os hidrocabonetos poliaromáticos ou os precursores de hidrocarbonetos poliaromáticos.

#### **6) Exemplos**

10 Os exemplos seguintes ilustram a invenção, sem limitar-lhe o alcance.

**Exemplo 1: Catalisador NiSiW suportado de relação Ni/W = 0,36 átomos aproximadamente de Si/W = 0,09 átomos (comparativo).**

O molibdênio e o cobalto são coimpregnados a seco em meio aquoso sobre um suporte de tipo sílica alumina comercial sintetizada por via cogel ( $380\text{ m}^2/\text{g}$ ). O sal precursor do tungstênio é o metatungstato de amônio  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $4\text{H}_2\text{O}$ , o sal precursor do níquel é o nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $6\text{ H}_2\text{O}$ . O precursor de silício é fornecido sob a forma de rodorsil. A quantidade de níquel é ajustada, de forma a respeitar a relação molar  $\text{Ni}/\text{W} = 0,36$  átomos / átomos, e a quantidade de silício é ajustada, de forma a respeitar a relação molar  $\text{Si}/\text{W} = 0,99$  átomos / átomos, os silícios oriundos do suporte não são, certamente considerados nesse cálculo. Após uma maturação de 12 horas, os extrudados são secados a  $120^\circ\text{C}$  durante uma noite, depois calcinados sob ar a  $450^\circ\text{C}$  durante duas horas. Sobre esse catalisador não sulfurado NiW/SiAl, o teor em óxido de tungstênio é de 16,8% e o teor em óxido de níquel é de 2,1%, o que corresponde a uma relação NiW real de 0,39 átomos / átomos. Esse catalisador A não é de acordo com a invenção.

**Exemplo 2: Catalisador NiWP suportado.**

30 O molibdênio e o cobalto são coimpregnados a seco em meio aquoso sobre um suporte de tipo sílica alumina comercial sintetizada por via cogel ( $380\text{ m}^2/\text{g}$ ). O sal precursor do tungstênio é o metatungstato de amônio

( $\text{NH}_4$ )<sub>6</sub> $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ , 4H<sub>2</sub>O, o sal precursor do níquel é o nitrato de níquel Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6 H<sub>2</sub>O, o precursor de P é o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. A quantidade de níquel é ajustada, de forma a respeitar a relação molar Ni/W = 0,32 átomos / átomos e a quantidade de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> é acrescentada, de forma a respeitar a relação molar 5 P/W = 0,09 átomos / átomos. Após uma maturação de 12 horas, os extrudados são secados a 120°C durante uma noite, depois calcinados sob ar a 450°C durante duas horas. Sobre esse catalisador não sulfurado NiWP/SiAl; o teor em óxido de tungstênio é de 16,7% e o teor em óxido de níquel é de 1,7% e o teor em P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, o que corresponde a uma relação NiW real de 0,32 10 átomos / átomos e a uma relação PW de 0,1. Esse catalisador B é representativo de um catalisador industrial e não é de acordo com a invenção.

**Exemplo 3: Catalisador NiSiW suportado de relação Ni/W = 0,36 átomos aproximadamente e SiW = 0,09 átomos (de acordo).**

A uma solução de ácido silicotungstico a 0,1 mol/L (58,76 g de 15 H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (introduzido sob a forma de 63,86 g de H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13 H<sub>2</sub>O) em 200 ml de água, pH = 0,6) são acrescentados 4 equivalentes de hidróxido de bário (13,98 g de Ba(OH)<sub>2</sub> (introduzido sob a forma de 25,75 g de Ba(OH)<sub>2</sub> 8H<sub>2</sub>O, pH = 6,25. O sal de bário de heteropolianion se precipita. Ele é coletado e secado sobre calcinado sob corrente de ar. A massa de produto Ba<sub>4</sub> 20 SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> obtida é de 55,92 g, seja um rendimento de 85%. Os 55,92 g de produto Ba<sub>4</sub> SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> são recolocados em solução em 170 ml de água desionizada, a solução é aquecida ligeiramente a 45°C para solubilizar o sal de bário do heteropolianion. A concentração do sal solubilizado é de 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

25 A solução assim preparada passa, então, sobre uma resina trocadora de cátions. O acréscimo da solução se faz gota a gota. Essa resina é uma resina comercial muito ácida e de distribuição granulométrica uniforme em torno de 585 µm: Dowex Marathon C. A estrutura é formada de um gel de estireno reticulado por DVB. Os grupos funcionais são sulfonatos SO<sub>3</sub><sup>-</sup>. 30 Ela é recebida acondicionada sob a forma Na<sup>+</sup> previamente à troca dos Ba<sup>2+</sup> por Ni<sup>2+</sup>, a resina é acondicionada sob a forma Ni<sup>2+</sup> com o auxílio de uma solução saturada em NiSO<sub>4</sub>. Uma vez a resina acondicionada sob a forma

de  $\text{Ni}^{2+}$ , colocam-se 92 ml de resina em uma coluna em inox de 10 mm de raio interno. A altura de camada é então de 450 mm. Essa coluna é colocada em uma estufa aquecida a 45°C para permitir a solubilização dos sais durante a etapa de troca. Os 170 ml de solução aquecida a 45°C passam sobre a 5 coluna. Uma vez que os 49 primeiros mililitros de solução correspondentes ao volume morto são passados, recuperam-se 160 ml de solução contendo o  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  a uma concentração de 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. A espécie de  $\text{Ba}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  está aí presente apenas na escala de traço. A solução é então parcialmente evaporada e concentrada. A concentração final em  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  na solução 10 é de 0,16 mol. L<sup>-1</sup>. Esses 100 ml de solução assim obtidos são então impregnados sobre um suporte comercial de tipo sílica alumina sintetizada por via cogel (380 m<sup>2</sup>/g). Após uma maturação de 12 horas, os extrudados são secados a 120°C durante uma noite, depois calcinados sob ar a 450°C durante duas horas.

15 Sobre esse catalisador não sulfurado NiW/SiAl, o teor em óxido de tungstênio é de 17,1% e o teor em óxido de níquel é de 1,9%, o que corresponde a uma relação NiW real de 0,36 átomos / átomos. Esse catalisador T1 é de acordo com a invenção.

20 **Exemplo 4: Catalisador NiPW suportado de relação Ni/W = 0,32 átomos aproximadamente e P/W = 0,09 átomos (conforme).**

A uma solução a 0,1 mol/L de ácido fosfotungstico (52,7 g de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (introduzido sob a forma de 56,9 g de  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 13 H<sub>2</sub>O) em 180 ml de água, pH = 0,5) são acrescentados 3,5 equivalentes de hidróxido de bário (12,52 g de Ba(OH)<sub>2</sub> (introduzido sob a forma de 23,06 g de Ba(OH)<sub>2</sub> 8H<sub>2</sub>O, pH = 4,96). O sal de bário do heteropolianion se precipita. Ele é coletado e secado sobre calcinado sob corrente de ar. A massa de produto 25 Ba<sub>7/2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> obtida é de 50,4 g, seja um rendimento de 88%. Os 50,4 g de produto Ba<sub>7,2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> são recolocados em solução em 160 ml de água desionizada e aquece-se ligeiramente a 45°C para solubilizar o sal de bário do heteropolianion. A concentração do sal solubilizado é de 0,1 mol. L<sup>-1</sup>.

A solução assim preparada passa então sobre uma resina trocadora de cátions. O acréscimo da solução se faz gota a gota. Essa resina é

uma resina comercial muito ácida e de distribuição granulométrica uniforme em torno de 585 µm: Dowex Marathon C. A estrutura é formada de um gel de estireno reticulado por DVB. Os grupos funcionais são sulfonatos  $\text{SO}_3^-$ . Ela é recebida acondicionada sob a forma  $\text{Na}^+$ . Previamente à troca dos 5  $\text{Ba}^{2+}$  por  $\text{Ni}^{2+}$ , a resina é acondicionada sob a forma  $\text{Ni}^{2+}$  com o auxílio de uma solução saturada em  $\text{NiSO}_4$ . Uma vez a resina acondicionada sob a forma de  $\text{Ni}^{2+}$ , colocam-se 75 ml de resina em uma coluna em inox de 10 mm de raio interno. A altura de camada é então de 369 mm. Essa coluna é colocada em uma estufa aquecida a 45°C para permitir a solubilização dos 10 sais durante a etapa de troca. Os 160 ml de solução aquecida a 45°C passam sobre a coluna. Uma vez que os 41 primeiros mililitros de solução correspondentes ao volume morto são passados, recuperam-se 150 ml de solução contendo o  $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  a uma concentração de 0,1 mol. L<sup>-1</sup>. A espécie de  $\text{Ba}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  está aí presente apenas na escala de traço. A solução é 15 então parcialmente evaporada e concentrada. A concentração final da solução é de 0,16 mol. L<sup>-1</sup>. Esses 100 ml de solução assim obtidos são então impregnados sobre um suporte comercial de tipo sílica alumina sintetizada por via cogel (380 m<sup>2</sup>/g). Após uma maturação de 12 horas, os extrudados são secados a 120°C durante uma noite, depois calcinados sob ar a 450°C 20 durante duas horas. Sobre esse catalisador não sulfurado NiW/SiAl; o teor em óxido de tungstênio é de 16,9%, o teor em óxido de níquel é de 1,8%, e o teor  $\text{P}_2\text{O}_5$  é de 0,5%, o que corresponde a uma relação NiW real de 0,32 átomos / átomos e a uma relação PW de 0,1. Esse catalisador T2 é de acordo com a invenção.

25                   **Exemplo 5: Análise das soluções de impregnação e dos catalisadores no estado seccado para os exemplos, conforme a invenção.**

As soluções de impregnação contendo respectivamente  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  e  $\text{N}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  preparadas nos exemplos 3 e 4 foram analisadas por RMN  $^{29}\text{Si}$  no caso do exemplo 3 e por RMN  $^{31}\text{P}$  no caso do exemplo 4. 30 Os espectros são apresentados respectivamente nas figuras 1 e 2.

A figura 1 representa o espectro RMN  $^{29}\text{Si}$  da solução contendo o  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ .

A figura 2 representa o espectro RMN  $^{31}\text{P}$  da solução contendo o  $\text{Ni}_{7/2}\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ .

Nos dois casos, foi verificado que nenhum sinal era visível entre 300 e 600 ppm, sinal que teriam sido preparadas espécies para as quais o Ni seria em substituição a um átomo de W. Por outro lado, se Ni entrasse na estrutura, os sinais observados a -85,0 ppm em RMN  $^{29}\text{Si}$  e a -11,48 ppm em RMN  $^{31}\text{P}$  não existiriam.

Enfim, os catalisadores preparados nos exemplos 3 e 4 foram caracterizados, no estado secado, por espectroscopia Raman. A tabela 1 agrupa as faixas principais e características das ligações terminais W-O dos heteropolianions. Essas faixas de número de onda inferior a  $1000\text{ cm}^{-1}$  são características de heteropolicompostos lacunares. Os números de ondas do ácido sílico tungstito ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , HPC de tipo Keggin) e do ácido fosfotungstito ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , HPC de tipo Keggin) na origem dos sais de Ni dos HPA de tipo Keggin lacunares à base de W dos exemplos 3 e 4 apresentam números de ondas iguais respectivamente a  $1011\text{ cm}^{-1}$  e  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

Tabela 1: Faixas principais identificadas por espectroscopia Raman dos catalisadores preparados nos exemplos 3 e 4 no estado secado.

| Catalisador | Características do catalisador   | Número de onda da faixa principal ( $\text{cm}^{-1}$ ) |
|-------------|--|--|
| T1 secado   | $\text{NiSiW} : \text{NiW} = 0,36$ ,<br>17,1% $\text{WO}_3$ (conforme) | 988  |
| T2 secado   | $\text{NiPW} : \text{NiW} = 0,36$ ,<br>16,9% $\text{WO}_3$ (conforme)  | 984  |

Exemplo 6: Teste em hidrogenação do tolueno (molécula modelo aromático) em presença de anilina.

O teste de hidrogenação do tolueno em presença de anilina tem por finalidade a avaliação da atividade hidrogenante dos catalisadores sulfurados suportados ou mássicos, em presença de  $\text{H}_2\text{S}$  e sob pressão de hidrogênio. A isomerização que caracteriza a função ácido do catalisador é inibida pela presença da anilina, a baixa temperatura e/ou pela presença de

$\text{NH}_3$  (oriundo da decomposição da anilina) à temperatura mais forte. A anilina e/ou  $\text{NH}_3$  vão reagir via uma reação ácido base com os locais ácidos do suporte. As reações de isomerização características da acidez do suporte são então inexistentes.

5 Tomamos cuidado de realizar a comparação dos quatro catalisadores sobre a mesma unidade de teste catalítico, de forma a não falsear as comparações pela utilização de instrumentos de teste catalítico diferente podendo gerar resultados defasados.

10 O teste catalítico se desenrola em fase gás, em um reator em camada fixa atravessada. O teste se compõe em duas fases distintas, a sulfuração e o teste catalítico. O teste é realizado a 6000 Kpa (60 bar).

#### Sulfuração.

15 Os catalisadores são sulfurados *in situ* em dinâmica em um reator tubular com camada fixa atravessada de uma unidade piloto de tipo *catal-test* (construtor Vinci Tecnologias), os fluidos circulando de alto a baixo. As medidas de atividade hidrogenante são feitas imediatamente após a sulfuração sob pressão, sem recolocação ao ar com a carga de hidrocarbonetos que serviu para sulfurar os catalisadores. A carga de sulfuração é a mesma que aquela do teste.

20 Teste catalítico:

A carga de teste é composta de dimetildissulfeto (DMDS) de tolueno, de ciclo-hexano e de anilina.

Medem-se as atividades catalíticas estabilizadas de volumes iguais de catalisadores ( $4 \text{ cm}^3$ ) e a uma temperatura de  $350^\circ\text{C}$ .

25 As condições operacionais do teste são as seguintes: (considerando-se uma vaporização total e a lei dos gases perfeitos):

para  $P_{\text{tot}} = 6000 \text{ Kpa (60 bar)}$  e  $T = 350^\circ\text{C}$ .

$P_{\text{pH}_2} = 3662 \text{ Kpa (36,62 bar)}$

$P_{\text{pNH}_3} = 9 \text{ Kpa (0,09 bar)}$

30  $P_{\text{pH}_2\text{S}} = 216 \text{ Kpa (2,16 bar)}$

$P_{\text{ptolueno}} = 375 \text{ Kpa (3,75 bar)}$

$P_{\text{pciclo-hexano}} = 1522 \text{ Kpa (15,22 bar)}$

$$WH = 1 \text{ W/h}$$

$$H_2/\text{carga} = 450$$

Coletas do efluente são analisadas por cromatografia em fase gasosa. Expressamos a conversão do tolueno que é uma reação de ordem 1  
 5 em nossas condições, pela atividade hidrogenante (AH). Essa conversão do tolueno caracteriza a função hidrogenante do catalisador:

$$AH_{\text{ordem}} = \ln \frac{100}{(100 - \% \text{HYD}_{\text{tolueno}})}$$

na qual % em HYD tolueno corresponde à fração de tolueno convertido.

Os desempenhos catalíticos estão reunidos na tabela 2. Eles  
 10 são expressos em atividade relativa, colocando que aquela do catalisador B é igual a 100.

Tabela 2: Atividade hidrogenante relativa dos catalisadores da invenção. Elas são expressas em atividade relativa colocando que aquela do catalisador B é igual a 100.

| Catalisador      | Atividade hidrogenante (AH) relativa a B |
|------------------|--|
| A (não conforme) | 97                                       |
| B (não conforme) | 100                                      |
| T1 (conforme)    | 135                                      |
| T2 (conforme)    | 129                                      |

15 A tabela 2 mostra o ganho de poder hidrogenante importante obtido sobre os catalisadores preparados a partir dos heteropolicompostos Ni<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> e Ni<sub>7/2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> segundo a invenção (catalisadores T1 e T2 respectivamente) em relação aos catalisadores que são seus homólogos de formulação, mas que são preparados por vias clássicas, não utilizando sais  
 20 de Ni de heteropolianion de tipo Keggin lacunar contendo W.

Exemplo 7: Avaliação dos catalisadores C1, C2, C3, C4 em hidrocraqueamento de um destilado sob vácuo previamente hidrotrata-

**do à alta pressão.**

Os catalisadores A, B, T1 e T2 cujos preparamos são descritos nos exemplos 1, 2, 3, 4 são utilizados nas condições do hidrocraqueamento de destilados sob vácuo com pressão elevada (14MPa). A carga utilizada é uma 5 carga hidrotratada. Simula-se um esquema no qual um catalisador de hidro-tratamento é em encadeamentos com os catalisadores A, B, T1 e T2.

As principais características da carga previamente hidrotratada são fornecidas na tabela 3.

**Tabela 3: características dos destilados sob vácuo hidrotratado.**

10

|                          |                            |
|--------------------------|----------------------------|
| Densidade a 15°C         | 0,896                      |
| Enxofre (% em peso)      | 0,08 (aditivado a 2,1%)    |
| Nitrogênio (ppm em peso) | 280 (aditivado a 1350 ppm) |
| Destilação simulada      |                            |
| Ponto 10%                | 366°C                      |
| Ponto 50%                | 442°C                      |
| Ponto 90%                | 520°C                      |

A unidade de teste catalítico compreende um reator em camada fixa, com circulação ascendente da carga ("Up-Flow"). No reator, 40 ml de catalisador, de acordo com a invenção (A, B, T1, T2) são introduzidos. O 15 catalisador sofre uma etapa de sulfuração *in situ* antes da reação. O atmosfera é sulfurada a 14 MPa a 350°C por meio de um óleo combustível de des-tilação direta adicionado de 2% em peso de DMDS. Uma vez a sulfuração realizada, a carga descrita acima pode ser transformada.

Os testes catalíticos foram feitos nas seguintes condições:

20

Pressão total: 14 MPa,

Vazão de hidrogênio: 1000 litros de hidrogênio gasoso por litro de carga injetada,

Velocidade espacial (VVH) é igual a 0,75 h<sup>-1</sup>,

25

Temperatura: temperatura requerida para atingir 60% de conver-são nítida na saída do reator. A conversão nítida em produtos tendo um pon-to de ebulição inferior a 370°C, anotada com CN 370°C, é considerada igual

a:

$$CN\ 370^{\circ}\text{C} = [(\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^- \text{ efluentes}) - (\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^- \text{ carga})] / [100 - (\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^- \text{ carga})]$$

com

% de  $370^{\circ}\text{C}^-$  = teor mássico em compostos tendo pontos de ebullição inferiores a  $370^{\circ}\text{C}$ .

5 lição inferiores a  $370^{\circ}\text{C}$ .

A seletividade bruta em destilados (corte  $150\text{-}370^{\circ}\text{C}$ ), anotada com SB DM, é considerada igual a:

$$SBDM = [(fração \text{ em } 150\text{-}370^{\circ}\text{C}^- \text{ efluentes})] / [(\% \text{ de } 370^{\circ}\text{C}^- \text{ efluentes})].$$

10 Os desempenhos catalíticos são expressos pela temperatura requerida para atingir 60% de conversão nítida em produtos que têm um ponto de ebullição inferior a  $370^{\circ}\text{C}$  e pela seletividade bruta em destilados médios (corte  $150\text{-}370^{\circ}\text{C}$ ). A conversão e a seletividade são expressas a partir dos resultados de destilação simulada.

15 Na tabela 4 seguinte, reportamos a temperatura de reação necessária para obter 60% de conversão nítida em  $370^{\circ}\text{C}$ - e a seletividade bruta para os catalisadores, de acordo com a invenção.

Tabela 4: resultados catalíticos em hidrocraqueamento de alta pressão.

| Catalisador | Wh ( $\text{h}^{-1}$ ) | Temperatura necessária para se obter 60% de CN a $370^{\circ}\text{C}$ em % em peso | SB DM em % em peso |
|-------------|------------------------|---|--------------------|
| A           | 0,75                   | 406°C   | 81,7               |
| B           | 0,75                   | 405°C   | 81,9               |
| T1          | 0,75                   | 402°C   | 82,6               |
| T2          | 0,75                   | 403°C   | 82,5               |

20 Os exemplos precedentes mostram, portanto, todo o interesse em utilizar um catalisador, de acordo com a invenção, (T1, T2) para realizar o hidrocraqueamento de cargas hidrocarbonadas. Com efeito, os catalisadores, de acordo com a invenção, permitem obter conversões mais elevadas da carga, sem perda de seletividade em destilados médios. O poder hidrogenante melhorado da fase ativa graças à utilização do W permite hidrogenar mais ciclos aromáticos e, portanto, gerar mais moléculas craqueáveis e

craqueadas, portanto uma conversão mais importante. Por outro lado, com conversão determinada, como a função hidrogenante é mais forte, as moléculas são menos supercraqueadas, têm menos gasolina e de gás são geradas, o que aumenta a seletividade em Destilados Médios.

## REIVINDICAÇÕES

1. Heteropolicomposto, caracterizado pelo fato de que é constituído de um sal de níquel de um heteropolianion de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, de fórmula

5                    $\text{Ni}_{x+y/2} \text{ AW}_{11-y} \text{O}_{39-5/2y} \text{ZH}_2\text{O}$ ,  
                  na qual Ni é o níquel,  
                  A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro,  
                  W é o tungstênio,  
                  O é o oxigênio,  
 10               Y = 0 ou 2,  
                  x = 3,5, se A for o fósforo,  
                  x = 4, caso A seja o silício,  
                  x = 4,5, se A for o boro  
                  e x = m/2+2 na sequência,  
 15               e z será um número compreendido entre 0 e 36 e m será igual a  
                  3, caso A seja o fósforo, m será igual a 4, caso A seja o silício e m será igual  
                  a 5, caso A seja o boro, no qual esse heteropolicomposto não apresenta ne-  
                  nhum átomo de níquel em substituição a um átomo de tungstênio em sua  
                  estrutura, esses átomos de níquel são colocados em posição de contraíon  
 20               na estrutura desse composto.

2. Heteropolicomposto, de acordo com a reivindicação 1, caracte-  
                  rizado pelo fato de que esse heteropolicomposto apresenta a seguinte  
                  fórmula:

Ni<sub>x</sub>AW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>, zH<sub>2</sub>O (I)  
 25               na qual Ni é o níquel,  
                  A é um grupamento escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro,  
                  W é o tungstênio,  
                  O é o oxigênio,  
                  x é um número igual a 3,5, caso o grupamento A seja o fósforo,  
 30               igual a 4 caso o grupamento A seja o silício ou igual a 4,5, caso o grupamen-  
                  to A seja o boro,  
                  e z é um número compreendido entre 0 e 36,

3. Heteropolicomposto, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que esse heteropolicomposto é o composto de fórmula:  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ .

4. Heteropolicomposto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que esse heteropolicomposto apresenta a seguinte fórmula:

$\text{Ni}_{x+1}\text{AW}_{9z}\text{H}_2\text{O}$  (II),  
 na qual Ni é o níquel,  
 A é um grupamento escolhido dentre fósforo, silício e boro,  
 10 W é tungstênio,  
 O é oxigênio,  
 x é um número igual a 3,5 se o grupamento A for fósforo; um número igual a 4 se o grupamento A for silício; ou um número igual a 4,5 se o grupamento A for boro; e z é um número compreendido entre 0 e 36.

5. Heteropolicomposto, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que esse heteropolicomposto é o composto de fórmula  $\text{Ni}_5\text{SiW}_9\text{O}_{34}$

6. Catalisador, caracterizado pelo fato de que compreende o heteropolicomposto como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5, 20 e eventualmente pelo menos uma matriz mineral porosa ácida.

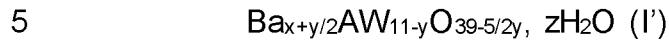
7. Catalisador, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que esse catalisador se apresenta sob a forma de um catalisador mássico.

8. Catalisador, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que esse catalisador é um catalisador suportado, o suporte sendo formado de pelo menos uma matriz mineral porosa ácida, escolhidas dentre as sílicas aluminas, os aluminossilicatos cristalizados ou não, mesoestruturados ou não, as aluminas dopadas, o grupo formado pela família das peneiras moleculares cristalizadas não zeolíticas.

30 9. Processo de preparo do heteropolicomposto, constituído de um sal de níquel de heteropolianions de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, como definido em qualquer uma das reivin-

dicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

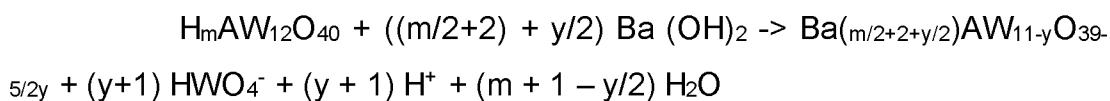
1) síntese do heteropolianion de Keggin contendo tungstênio de fórmula:



nas quais Ba é o bário, A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro, W é o tungstênio, O é o oxigênio, Y = 0 ou 2, x é um número igual a 3,5, caso a A seja o fósforo, igual a 4, caso A seja o silício ou a 4,5 caso A seja o boro e x = m/2+2 na sequência e z é um número compreendido entre

10          0 e 30, por reação dos ácidos heteropolitungstítos  $H_mAW_{12}O_{40}$  nos quais A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro, H é o hidrogênio, W é o tungstênio, O é o oxigênio e M é igual 3, caso A seja o fósforo, m é igual a 4, caso A seja o silício e m é igual a 5, caso A seja o boro, aos quais são acrescentados X + y / 2 equivalentes de hidróxido de bário ( $Ba(OH)_2$ ) para formar os

15          compostos de fórmula  $Ba_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$  (I'), conforme a seguinte equação:



20          2) formação do sal de níquel do heteropolianion de Keggin contendo tungstênio de fórmula  $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$  (I), a partir do heteropolianion de Keggin, contendo tungstênio oriundo da etapa 1) por substituição dos cátions  $Ba^{2+}$  por cátions  $Ni^{2+}$  por troca iônica sobre resinas trocadoras de cátions, essas resinas trocadoras de cátions sendo previamente trocadas pelos cátions  $Ni^{2+}$ .

25          10. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o heteropolianion de keggin contendo o tungstênio preparado segundo a etapa 1) é o heteropolianion de fórmula:  $Ba_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$  e o sal de níquel do heteropolianion de Keggin, contendo tungstênio é o composto de fórmula:  $Ni_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$ .

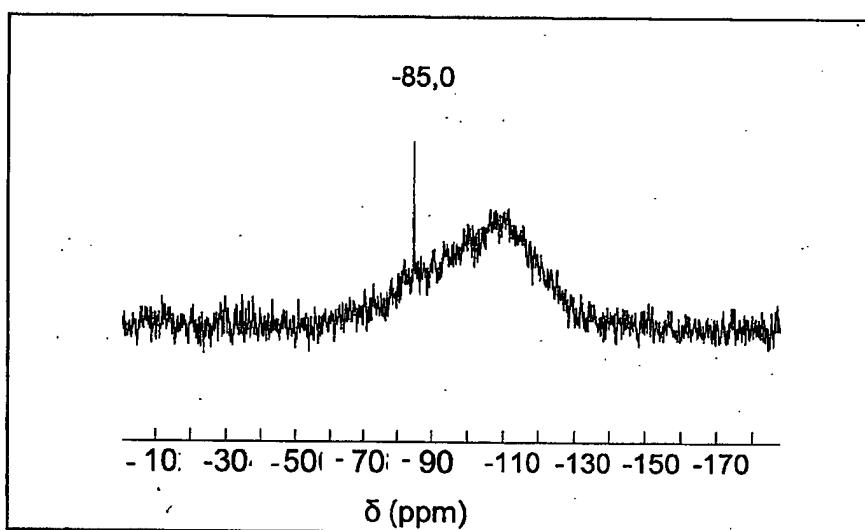
30          11. Processo, de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o heteropolianion de keggin contendo o tungstênio preparado segundo a etapa 1) é o heteropolianion de fórmula:  $Ba_{x+1}AW_9O_{34}, zH_2O$  e

o sal de níquel do heteropolianion de Keggin, contendo o tungstênio é o composto de fórmula:  $Ni_{x+1}AW_9O_{34}$ ,  $zH_2O$ .

12. Utilização do catalisador, como definido em qualquer uma das reivindicações 6 a 8, caracterizado pelo fato de que compreende esse  
5 heteropolicomposto em um processo de hidrocraqueamento, de hidroconversão e/ou de hidrotratamento.

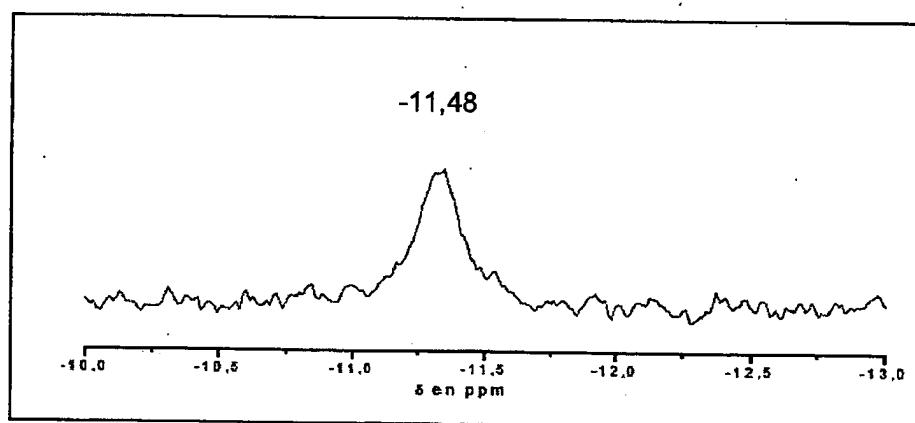
1/2

Fig.1



2/2

Fig.2



## RESUMO

Patente de Invenção: "**HETEROPOLIÂNION DE TIPO KEGGIN LACUNAR À BASE DE TUNGSTÊNIO PARA HIDROCRAQUEAMENTO, SEU PROCESSO DE PREPARAÇÃO E SUA UTILIZAÇÃO, BEM COMO CATALISADOR**".

A presente invenção refere-se a um heteropolicomposto constituído de um sal de níquel de um heteropoliânion de tipo Keggin lacunar, compreendendo tungstênio em sua estrutura, de fórmula  $Ni_{x+y/2} A W_{11-y} O_{39-5/2y} Z H_2O$  no qual Ni é o níquel, A é escolhido dentre o fósforo, o silício e o boro, W é o tungstênio, O é oxigênio, Y = 0 ou 2, x = 3,5, se A for o fósforo, x = 4, caso A seja o silício, x = 4,5, se A for o boro e x = m/2+2 na sequência, e z for um número compreendido entre 0 e 36, no qual esse heteropolicomposto não apresenta nenhum átomo de níquel em substituição a um átomo de tungstênio em sua estrutura, esses átomos de níquel sendo colocados em posição de contraíon da estrutura desse composto.