



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

(11) BR 102013025472-0 B1



(22) Data do Depósito: 02/10/2013

(45) Data de Concessão: 26/11/2019

(54) Título: PROCESSO PARA O TRATAMENTO EX SITU DE UM CATALISADOR QUE CONTÉM UMA FASE DE HIDROGENAÇÃO E UM ZEÓLITO QUE CONTÉM SÍTIOS ÁCIDOS E USO DO CATALISADOR OBTIDO PELO DITO PROCESSO

(51) Int.Cl.: B01J 37/20; B01J 29/14; B01J 37/02; C10G 45/58.

(52) CPC: B01J 37/20; B01J 29/146; B01J 37/0203; C10G 45/58.

(30) Prioridade Unionista: 09/10/2012 FR 12/02.215.

(73) Titular(es): EURECAT S.A..

(72) Inventor(es): PIERRE DUFRESNE; MICKAËL BREMAUD; PAULINE GALLIOU; SHARATH KIRUMAKKI.

(57) Resumo: PROCESSO PARA PASSIVAÇÃO ATRAVÉS DE UM COMPOSTO CONTENDO NITROGÊNIO DE UM CATALISADOR ZEOLÍTICO, EM PARTICULAR UM CATALISADOR DE HIDROCRAQUEAMENTO A presente invenção refere-se a um processo para o tratamento ex situ de um catalisador que contém pelo menos uma fase de hidrogenação, e pelo menos uma sílica-alumina amorfa ou um zeólito que contém sítios ácidos, por meio do qual dito processo compreende: - um estágio para a introdução de nitrogênio mediante o contato em uma temperatura que é menor do que 100°C, com pelo menos um composto contendo nitrogênio básico que é amônia ou um composto que pode se decompor em amônia, com dito composto sendo introduzido em uma taxa de 0,5 a 10 % em peso (expresso em termos de N), e - um estágio de sulfuração/ativação com um gás que contém hidrogênio e sulfeto de hidrogênio em uma temperatura de pelo menos 250°C, com este estágio sendo realizado antes do estágio para a introdução de dito composto contendo nitrogênio. - e o catalisador que é obtido é opcionalmente seco. Este tratamento permite uma inicialização rápida e eficaz na unidade de hidrocraqueamento.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO PARA O TRATAMENTO *EX SITU* DE UM CATALISADOR QUE CONTÉM UMA FASE DE HIDROGENAÇÃO E UM ZEÓLITO QUE CONTÉM SÍTIOS ÁCIDOS E USO DO CATALISADOR OBTIDO PELO DITO PROCESSO".

[0001] A presente invenção refere-se a um processo para o tratamento de um catalisador, em particular um catalisador de hidrocraqueamento. Este catalisador contém uma função de hidrogenação e uma função de ácido.

[0002] O tratamento irá sulfurar e ativar a função de hidrogenação e passivar a função de ácido do catalisador. Esta passivação consiste em reduzir a atividade de hidrocraqueamento dos sítios ácidos para prevenir as reações de craqueamento que são muito rápidas e mal controladas, durante a fase de inicialização da unidade de hidrocraqueamento. O catalisador assim tratado pode ser rapidamente inicializado sem o risco de excursão de calor e com uma garantia de bons desempenhos. A invenção é particularmente relevante para os catalisadores de hidrocraqueamento que contêm um zeólito, isto é, aqueles que são os mais acídicos e, portanto, os mais reativos, e, logo, difíceis de inicializar.

TÉCNICA ANTERIOR

[0003] Os processos e catalisadores para o hidrocraqueamento de matérias-primas de petróleo são amplamente conhecidos. Eles tornam possível converter várias matérias-primas pesadas, em particular destilados a vácuo (óleo para fabricar gás a vácuo, VGO), em produtos mais leves e mais hidrogenados.

[0004] Os catalisadores de hidrocraqueamento contêm tanto uma função de hidrogenação quanto uma função de ácido (ou função de craqueamento).

[0005] A função de hidrocraqueamento é mais frequentemente ga-

rantida pelos sulfetos misturados de pelo menos um elemento do grupo VIB (preferivelmente Mo, W) e pelo menos um elemento não nobre do grupo VIII (preferivelmente Co, Ni).

[0006] A função de craqueamento se origina dos sítios ácidos, contidos em uma sílica-alumina amorfa, ou em uma sílica-alumina cristalizada do tipo zeólito. Em casos muito particulares da técnica anterior, o uso de um metal nobre (paládio, por exemplo) é combinado com um teor elevado de zeólito no catalisador.

[0007] Estes catalisadores possuem seletividade elevada de combustível diesel (diesel) e atividades moderadas (a sua função de ácido é então garantida por um baixo teor de composto zeolítico ou de sílica-alumina amorfa cuja acidez é conhecida de ser moderada), ou seletividades elevadas de nafta e fortes atividades (a sua função de ácido é então garantida por um teor de zeólito mais elevado). Em um caso intermediário, a produção é maximizada por querosene (combustível de jato).

[0008] Antes de seu contato com a matéria-prima no reator de hidrogenação, os catalisadores são ativados pela sulfuração de elementos catalíticos da fase de hidrogenação (em geral, a combinação de níquel molibdênio NiMo ou níquel tungstênio NiW) que está presente na forma de óxido. A ativação é implementada *in situ* (no reator) ou *ex situ* (fora do reator). Estes métodos são conhecidos de uma pessoa versada na técnica.

[0009] No método *in situ*, o sulfeto de hidrogênio é o agente de sulfuração; ele é introduzido diretamente em uma mistura com hidrogênio ou gerado pela decomposição de um agente de sulfuração adicionado, tal como, por exemplo, DMDS (dissulfeto de dimetila), ou ainda pela decomposição dos compostos sulfurados naturalmente contidos em uma matéria-prima leve que fornece a unidade de hidrocraqueamento durante a fase de inicialização.

[00010] Os métodos *ex situ* são de dois tipos e produzem catalisadores que são simplesmente sulfurados, ou sulfurados e ativados. No primeiro caso, o catalisador é misturado com um composto sulfurado tal como enxofre elementar ou polissulfetos orgânicos, e opcionalmente depois tratado termicamente na ausência de hidrogênio. A fase sulfurada ativa (por exemplo, sulfeto de níquel com molibdênio ou tungstênio) assim não é mais formada. Referência é feita ao catalisador pré-sulfurado. No segundo caso, o catalisador pré-sulfurado é ativado na presença de hidrogênio, ou então o catalisador não sulfurado é tratado diretamente com um composto sulfurado, por exemplo, sulfeto de hidrogênio H₂S, misturado com hidrogênio, que diretamente gera a fase sulfurada ativa (por exemplo, sulfetos misturados NiS/MoS₂-WS₂). Referência é feita ao catalisador ativado pré-sulfurado.

[00011] Os catalisadores assim obtidos são extremamente ativos em sua função de ácido e, portanto, na sua capacidade de craqueamento. Geralmente, eles ainda não alcançaram o seu estado de equilíbrio (estado estacionário) porque eles ainda não foram intoxicados, ou mais precisamente passivados, pelos elementos básicos que estão contidos na matéria-prima, compostos contendo nitrogênio mais ou menos já decompostos em amônia. Estes catalisadores, portanto, possuem uma tendência significativa de promover a reação de hidrocraqueamento sob condições prematuras (de inicialização), isto é, em uma temperatura onde um catalisador em um estado de equilíbrio não se ativaría.

[00012] Visto que a reação de hidrocraqueamento é muito exotérmica, o risco desta reação de hidrocraqueamento ser má controlada durante a fase de inicialização e causar exotérmicos ou pontos quentes no leito catalítico é significativo. Na pior das hipóteses, uma reação não controlada pode causar um desvio do reator, e até mesmo uma divergência, que pode fazer a temperatura se elevar até um ponto tal

que o catalisador é danificado, assim como as partes internas do reator ou o próprio reator.

[00013] O controle desta reação de hidrocraqueamento em um catalisador durante a fase de inicialização (procedimento de inicialização) é, portanto, essencial por razões de segurança.

[00014] Assim que a fase de inicialização ocorre, após vários dias de operação, levando-se em conta o fato de que a matéria-prima do dispositivo de hidrocraqueamento contém teores de nitrogênio frequentemente entre 300 e 3000 ppm, o catalisador em seu estado estacionário se torna parcialmente coberto com moléculas contendo nitrogênio básico, incluindo amônia. Um certo nível de equilíbrio de adsorção-dessorção de compostos contendo nitrogênio básico é assim alcançado nos sítios acídicos do zeólito, os sítios mais acídicos tendo sido pesadamente neutralizados, os sítios acídicos menos importantes não sendo muito neutralizados, e o catalisador dessa maneira opera em um modo estável sob condições de acordo com o que é esperado.

[00015] Fica claro que o estado de um catalisador no estado estacionário é muito diferente daquele de um catalisador novo com relação a sua força de ácido e, portanto, a sua capacidade de craquear as moléculas contendo hidrocarboneto, e o problema total é de fato a transição deste estágio de catalisador novo para um estado estacionário.

[00016] Isto é porque os chamados métodos de passivação já foram propostos para a intenção de reduzir a atividade dos sítios ácidos.

[00017] Esta passivação foi alcançada pela introdução de tóxicos seletivos da fase de ácido do catalisador durante a fase de inicialização da unidade de hidrocraqueamento, portanto, *in situ*, para tornar possível obter uma qualidade constante do produto ao longo de tempo. Assim, a patente US-5888377 (UOP) recomenda a adição de amônia e a patente US-3794580 (Sheli) recomenda a injeção de aminas.

[00018] Na patente US-5141909 (Chevron), um processo é descrito

cujo propósito é produzir o catalisador zeolítico seletivo em relação ao querosene mediante a adição *in situ* de um agente de seleção contendo nitrogênio em um catalisador não sulfurado. Este catalisador contém uma grande quantidade (5 a 95% e 60%, por exemplo) de um zeólito Y particular (relação de sílica/alumina de 27 a 33) e um metal nobre do grupo VIII (0,01 a 5% e 0,28% Pd, por exemplo), com a fase ativa (metal nobre) estando na forma de metal (sem sulfuração). Com a função de craqueamento tendo um local proeminente em relação à função de hidrogenação, para orientar a reação na direção da produção de querosene, foi necessário reduzir a atividade de craqueamento após a inicialização da reação de modo a não produzir gases leves e nafta em excesso. Para este propósito de produção seletiva, um agente contendo nitrogênio é adicionado à matéria-prima a ser tratada no começo do ciclo até que a quantidade de líquido esteja no máximo e a quantidade de gás esteja no mínimo. Esta operação é realizada *in situ* na temperatura de reação, ou 316°C, no exemplo e na forma de metal da fase ativa.

[00019] No pedido de patente US-2009/308790 (China Petroleum), o composto contendo nitrogênio é introduzido em um catalisador que contém enxofre, mas não é ativado *ex situ*.

[00020] Esta patente descreve um processo para a preparação de um catalisador que contém uma função de hidrogenação, um composto contendo nitrogênio orgânico, um agente de sulfuração (enxofre elementar ou um sulfeto orgânico ou inorgânico), e um solvente orgânico (óleo ou éster contendo hidrocarboneto). O processo em primeiro lugar compreende a introdução de um composto contendo nitrogênio em um catalisador que pode conter uma peneira molecular (zeólito Y, por exemplo), e com a fase de catalisador (NiW, por exemplo) estando na forma de óxido, esta introdução sendo seguida pela introdução de um agente de sulfuração (enxofre elementar, por exemplo) em um sol-

vente orgânico (acetatos, óleo de amendoim com exemplos), e depois opcionalmente um tratamento térmico em no máximo 180 a 300°C sob uma atmosfera de um gás ou oxigênio de cobertura. Quando a introdução do agente de sulfuração for realizada *ex situ*, o tratamento térmico final é implementado. O catalisador que é obtido é carregado dentro do reator e ativado antes de ser levado em contato com a matéria-prima que deve ser tratada.

[00021] O catalisador é assim submetido a nitrato e sulfurado simultaneamente *ex situ* e depois ativado *in situ* sob hidrogênio. Portanto, não está realmente pronto para uso, com a fase catalítica tendo que ser formada no reator durante um estágio específico para a inicialização da unidade. Realmente, a ativação é necessária, que ocorre a 350°C e sob hidrogênio. A temperatura depois deve ser reduzida para 300°C, que é a assim chamada temperatura de início da operação para o tratamento da matéria-prima, por exemplo, através do hidrocraqueamento.

[00022] Em contraste, deve ser observado que o uso de um solvente orgânico durante a fase de preparação oferece desvantagens em termos de segurança e do meio ambiente.

[00023] Em uma patente EP-335754, o requerente também recomenda um processo com introdução simultânea de enxofre e nitrogênio seguida pela ativação sob hidrogênio. Em um primeiro estágio, este processo compreende – em uma temperatura de 0 a 50°C – a incorporação no catalisador de polissulfeto líquido e um composto orgânico contendo nitrogênio líquido que pode se decompor em amônia. Este produto é tratado termicamente em um segundo estágio, em 65 a 275°C, na presença de vapor de água ou gás de cobertura úmido, mas na ausência de hidrogênio. A temperatura é elevada acima de 275°C na presença de hidrogênio para realizar a sulfuração/ativação, isso sendo implementado *in situ* ou *ex situ*.

[00024] Foi possível observar que a ativação sob hidrogênio de um catalisador que assim contém um polissulfeto orgânico pode ser realizada de uma maneira bastante violenta, com o composto sulfurado se decompondo rapidamente ao redor de 130 a 150°C em sulfeto de hidrogênio, que com o uso de hidrogênio executa a sulfuração de radicais de metal. Estas reações são exotérmicas e podem causar um aquecimento do leito catalítico cuja amplitude pode ser difícil de controlar e fixar. O último depende da taxa de remoção de calorias pela taxa de fluxo de gás. A elevação da temperatura também pode causar a dessorção parcial do composto contendo nitrogênio, no ponto que é frequentemente difícil de avaliar o que permanece como uma quantidade de nitrogênio sobre o catalisador antes da introdução da matéria-prima líquida, e em particular se existe o suficiente deixado para eficazmente passivar o catalisador sem que ocorra o risco de uma reação de hidrocraqueamento prematura. A elevação da temperatura pode ser inferior se a ativação for realizada na presença de matérias-primas contendo hidrocarboneto que são mais eficazes do que o gás por si mesmo para a remoção de calorias. Não obstante, a introdução de matéria-prima craqueável neste nível se torna difícil porque se um exotérmico for, apesar disso, exposto nesse momento, a totalidade das condições deve ser combinada para motivar um desvio da reação.

[00025] Na prática, este processo não é muito aplicável sem tomar precauções muito significativas e caras para a redução dos riscos.

[00026] Esta desvantagem também se aplica ao pedido de patente US-2009/308790 (China Petroleum), que corresponde a um catalisador que contém enxofre e nitrogênio, mas ainda não foi ativado.

[00027] O fato de carregar um catalisador não ativado dentro do reator possui importantes consequências sobre o procedimento de inicialização. Realmente, este procedimento é imperativamente para compreender uma fase de aumento de temperatura gradual seguida

por um platô de várias horas realizadas em temperaturas de 320 a 350°C, estágio de ativação, necessário para a fabricação desta fase ativa que consiste em sulfetos misturados que é realizada com hidrogênio e o enxofre anteriormente carregado no catalisador. Este estágio adicional, quando é realizado *in situ*, adiciona tempo ao período de inicialização, tempo que é perdido para a produção da unidade.

[00028] Métodos para o tratamento de catalisadores com compostos contendo nitrogênio também foram utilizados, mas para a passivação dos sítios de hidrogenação em catalisadores não zeolíticos. Trata-se então de uma questão de mais um método de seleção do que uma passivação. Assim, na patente US-6120679 (Nippon Mitsubishi Oil), um assim chamado método de passivação é descrito, aplicado em um catalisador que contém enxofre. Neste processo para a dessulfuração de gasolina FCC (Craqueamento Catalítico de Leito Fluidificado), a eliminação de enxofre é solicitada enquanto minimiza a perda de octano, com o octano sendo fornecido pelas olefinas. Foi, portanto, necessário, manter os sítios ativos em relação à dessulfuração enquanto reduz a atividade dos sítios ativos para a hidrogenação das olefinas. Para este propósito, um composto contendo nitrogênio básico, que possui a propriedade de essencialmente ser adsorvido nos sítios ativos pela hidrogenação, é introduzido no catalisador. Os catalisadores que são utilizados são do tipo GVIB-GVIII/alumina, por exemplo, CoMo ou NiMo/alumina, e eles são deficientes de zeólito. O composto contendo nitrogênio é introduzido no catalisador na forma gasosa ou líquida, e, por exemplo, misturado com um solvente contendo hidrocarboneto, e em uma taxa de mais do que 10 mol (de composto)/mol de metais; é indicado que a temperatura deve ser no máximo 200°C, porque de outra maneira uma reação de hidrocraqueamento parece que reduz a adsorção do composto contendo nitrogênio. Os exemplos mostram que o catalisador com a fase de hidrogenação na forma de óxido é

carregado dentro do reator, um composto contendo enxofre é introduzido, e depois o catalisador é tratado pelo composto contendo nitrogênio (piridina, por exemplo), na presença de hidrogênio a 150°C, e a matéria-prima é depois enviada para o catalisador.

[00029] Foi, portanto, possível, observar que o processo de passivação *in situ* como praticado na técnica anterior possui desvantagens:

- estende o tempo de inicialização da unidade de hidrocraqueamento e requer atenção especial sobre a parte do operador;

- requer a injeção de um composto contendo nitrogênio, frequentemente amônia, que envolve precauções especiais em termos de segurança e meio ambiente (armazenamento do produto, injeção, tratamento dos efluentes...);

- a quantidade de nitrogênio é difícil de determinar, visto que o catalisador absorve muito dele. De fato, na temperatura em que a passivação *in situ* deve ocorrer, a adsorção de nitrogênio não é realizada seletivamente nos sítios ácidos. Outros sítios, provavelmente os elementos de metal, contribuem para a adsorção do nitrogênio de uma maneira temporária em temperatura baixa, que leva em geral a quantidades em excesso de nitrogênio adsorvido;

- excesso de amônia depois irá dessorver o catalisador durante a fase de aumento de temperatura, que apresenta uma desvantagem dupla. Por um lado, pode contribuir para a formação de sulfeto de amônia no equipamento a jusante do reator, que pode gerar quedas de pressão inoportunas, e ainda impedir a operação dos compressores de gás. Realmente, o NH₃ e o H₂S combinam facilmente no sulfeto de amônio, que cristaliza nas partes frias da instalação. Em geral, o equipamento para lavagem com água carregada para continuamente dissolver este composto é fornecido, mas apesar disso, o influxo significativo de NH₃ pode causar uma situação fora do comum. Por outro lado, este excesso de nitrogênio se encontra integralmente dentro dos

efluentes líquidos aquosos, o que é necessário para o tratamento em uma estação de tratamento de efluentes.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[00030] Existe uma necessidade para o desenvolvimento de um novo processo que seja aceitável em termos do meio ambiente e segurança e que seja eficaz para permitir uma inicialização que é rápida e não apresenta nenhum risco à unidade de refinaria. As economias de tempo na fase de inicialização do reator tornam possível alcançar mais rapidamente as condições para a produção de produtos de petróleo que atendam as especificações e correspondam a um ganho significativo em produtividade.

[00031] A invenção não apresenta as desvantagens dos processos da técnica anterior.

[00032] As vantagens importantes são que, por causa da introdução do nitrogênio ex situ, da introdução do enxofre ex situ, da ativação ex situ (produção da fase ativa), do não uso dos compostos contendo nitrogênio in situ, e do catalisador carregado no reator contendo a quantidade de nitrogênio que é ajustada para o número de sítios ácidos, o tempo de inicialização se torna mínimo, a quantidade de amônia desorvida pelo catalisador é mínima, e a segurança do processo é reforçada.

[00033] A invenção propõe um processo em que o catalisador chega pronto para uso no local da refinaria, isto é, sulfurado e ativado, carregado com nitrogênio, sem que haja uma necessidade de implementar a ativação mediante a sulfuração do catalisador no reator como é o caso na técnica anterior. O catalisador contém nitrogênio. Ele é passivado ou então a ação de passivação final é obtida no reator sem uma operação adicional.

[00034] A invenção é particularmente relevante para os catalisadores, tais como aqueles de hidrocraqueamento, contendo um zeólito.

Este é o mais acídico e o mais reativo e, portanto, difícil de inicializar. O tratamento compreende a sulfuração e a ativação da função de hidrogenação e a passivação da função de ácido do catalisador. Esta passivação consiste na redução da atividade inicial de hidrocraqueamento dos sítios ácidos do zeólito para impedir as reações de craqueamento que são muito rápidas e, portanto, um desvio, durante a fase de inicialização da unidade de hidrocraqueamento.

[00035] A invenção refere-se mais especificamente a um processo para o tratamento *ex situ* de um catalisador que contém pelo menos uma fase de hidrogenação, e pelo menos uma sílica-alumina amorfa ou um zeólito que contém sítios ácidos, por meio do qual dito processo compreende:

- um estágio para a introdução de nitrogênio mediante o contato em uma temperatura que é menor do que 100°C, com pelo menos um composto contendo nitrogênio básico que é amônia ou um composto que pode se decompor em amônia, pelo qual dito composto é introduzido em uma taxa de 0,5 a 10% em peso (expresso em termos equivalentes de N), e

- um estágio para a ativação através da sulfuração com um gás que contém hidrogênio e sulfeto de hidrogênio em uma temperatura de pelo menos 250°C, pela qual este estágio é implementado antes do estágio para a introdução de nitrogênio.

[00036] O catalisador que é obtido é opcionalmente seco.

[00037] A passivação, isto é, a fixação do nitrogênio sobre os sítios ácidos, é alcançada através do tratamento térmico sob hidrogênio a pelo menos 250°C. O estágio de sulfuração/ativação sendo implementado antes do estágio para a introdução de dito composto contendo nitrogênio, o catalisador que é obtido é carregado dentro do reator, e a passivação final é vantajosamente alcançada no reator. O catalisador é vantajosamente seco *ex situ* após a introdução do composto

contendo nitrogênio líquido.

[00038] Preferivelmente, o composto contendo nitrogênio é selecionado dentro o grupo de aminas solúveis em água. Vantajosamente, o composto contendo nitrogênio é introduzido pela impregnação seca na presença de um solvente, preferivelmente água. De preferência, o catalisador é depois seco. Em geral, o estágio para a introdução de nitrogênio é implementado na ausência de hidrogênio.

[00039] O enxofre e o nitrogênio são introduzidos de uma tal maneira que o catalisador que é obtido contém de 5 a 25% em peso de enxofre e de 0,1 a 10% em peso de nitrogênio, preferivelmente de 8 a 15% e de 1 a 5% de N.

[00040] Preferivelmente, como uma fase de hidrogenação, o catalisador contém pelo menos um elemento do grupo VIB e pelo menos um elemento não nobre do grupo VIII. O processo se aplica particularmente bem aos catalisadores que contêm um zeólito.

[00041] O processo se aplica particularmente bem para um catalisador de hidrocraqueamento, e em particular àqueles que contêm um zeólito, em particular um zeólito Y ou USY (Y Ultra Estável), e pelo menos um elemento de hidrogenação, mais frequentemente um elemento de GVIII, nobre ou não nobre, e preferivelmente não nobre.

[00042] Os catalisadores preferidos cobertos pela invenção contêm pelo menos um zeólito e pelo menos um elemento do grupo VIII, em geral níquel, entre 2 e 8% em peso (calculado na base de óxido NiO), e pelo menos um elemento não nobre do grupo VIB, em geral molibdênio e tungstênio, entre 10 e 30% em peso (calculado na base de óxido MoO₃, WO₃). De preferência, o catalisador contém o par NiMo ou NiW. Outros elementos podem estar presentes no catalisador, por meio de aditivos, tais como fósforo ou boro...

[00043] Estes elementos catalíticos do grupo VIB e VIII estão na forma de óxido no catalisador que deve ser tratado.

[00044] O processo de acordo com a invenção torna possível tratar os novos catalisadores (catalisadores ainda não usados) ou catalisadores regenerados (catalisadores gastos que são obtidos da reação catalítica que são regenerados; os métodos de regeneração são conhecidos de uma pessoa versada na técnica).

[00045] A invenção também se refere ao uso do catalisador que é obtido pelo processo de acordo com a invenção em um processo para a transformação de matérias-primas contendo hidrocarboneto, que é preferivelmente um processo de hidrocraqueamento.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[00046] Qualquer zeólito que contenha sítios ácidos pode ser tratado. Entre estes zeólitos, ou peneiras moleculares, é possível citar aqueles do tipo Y ou USY (Y Ultra Estável), MFI ou ZSM5, beta, ômega, ou qualquer aluminossilicato cristalizado tendo átomos de alumínio na posição tetraédrica e circundado pelo silício através de pontes de oxigênio e que gera um próton H⁺ que é colocado próximo a cada átomo de alumínio tetraédrico. Os zeólitos que podem vantajosamente beneficiar da invenção são descritos no trabalho de Méier, W. M., et al., *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th ed., Elsevier: Boston (1996). O teor de zeólito no substrato (zeólito(s) + aglutinante(s)) está entre 1 e 70% em peso e mais geralmente entre 3 e 50% em peso e ainda mais preferivelmente entre 5 e 30%.

[00047] Um estágio para a introdução de nitrogênio mediante o contato com pelo menos um composto contendo nitrogênio básico é implementado neste catalisador. Este estágio é separado do estágio de sulfuração. O nitrogênio e o enxofre não são introduzidos em conjunto.

[00048] Este composto é amônia ou um composto que pode ser decomposto em amônia sob as condições da operação de hidrocraqueamento. O composto contendo nitrogênio pode ser introduzido no estado gasoso, mas preferivelmente no estado líquido.

[00049] Os compostos preferidos são da família das aminas. Por exemplo, aminas diaminas e poliaminas primárias, secundárias ou terciárias, alquilaminas, arilaminas, arilalquilaminas, anilina, metilanilina, dimetilanilina, difenilamina, e trifenilamina. As aminas preferidas são alquilaminas, e em particular as etanolaminas, tais como, por exemplo, N-metildietanolamina (MDEA) ou N-metiletanolamina (MAE), trietanolamina (TEA), outros tais como 3-dietilamino-propilamina (DEAPA) ou N,N-dimetildipropilenotriamina (DMAPAPA), tri-n-butilamina (TNBA), hexadecilamina (HDA), e oleilamina (OL, octa-9-decenilamina).

[00050] As aminas solúveis em água são as mais fáceis de usar. Também é possível, no entanto, utilizar outros solventes, se necessário, tais como, por exemplo, alcoóis, aguarrás mineral, ou outros líquidos minerais ou orgânicos que são conhecidos de dissolver, sob as condições do processo, os compostos contendo nitrogênio selecionados.

[00051] A introdução de nitrogênio no catalisador é realizada em uma temperatura que é menor do que 100°C e preferivelmente na ausência de hidrogênio. Os melhores efeitos de passivação são obtidos quando a quantidade desejada de nitrogênio é distribuída de forma homogênea sobre todos os grãos de catalisador. Este homogeneidade resulta, por exemplo, do uso de um leito fluidificado para a implementação deste estágio.

[00052] Um meio conveniente de introduzir este composto contendo nitrogênio é diluí-lo em um solvente, e depois iniciar a impregnação seca que torna possível encher o volume de poro do catalisador. Depois, o catalisador é seco de modo a evaporar este solvente parcialmente e de preferência completamente. Os compostos contendo nitrogênio solúvel em água serão preferivelmente usados, o que torna possível utilizar água como um solvente. Esta disposição é preferível em termos do meio ambiente, segurança e custo.

[00053] A ação de passivação final consiste na fixação seletiva de compostos contendo nitrogênio sobre os sítios ácidos do zeólito. É finalizada durante um tratamento térmico sob hidrogênio em pelo menos 250°C do catalisador que contém o nitrogênio. Esta fixação pode ser obtida ex situ, mas igualmente in situ durante a inicialização da reação. Esta ação final consiste em que o precursor contendo nitrogênio parcialmente dessorve os sítios de adsorção temporários para seletivamente cobrir os sítios ácidos do zeólito, no estado original desta molécula contendo nitrogênio ou em uma forma que seja parcialmente decomposta em amônia.

[00054] O nitrogênio é introduzido de uma tal maneira que o catalisador que é obtido contém de 0,1 a 10 % em peso de nitrogênio (calculado em peso de N), preferivelmente de 1 a 5 % em peso de N. A quantidade de nitrogênio é adaptada com base no tipo de catalisador e mais especificamente com base no número de sítios ácidos e no grau de passivação desejada.

[00055] O número e a força dos sítios ácidos de um catalisador de hidrocraqueamento dependem da proporção de zeólito neste catalisador, assim como o tipo de zeólito. É sabido que o número e a força dos sítios ácidos podem ser regulados utilizando a relação de sílica/alumina da estrutura cristalina. Assim, os catalisadores mais acídicos, isto é, aqueles que causam a maior parte do craqueamento e torna possível obter nafta como um produto preferido, contêm uma grande quantidade de zeólito, que é em si rico em sítios ácidos devido a uma relação de Si/Al com uma estrutura cristalina moderada. Os catalisadores que tornam possível obter combustível diesel (diesel) como um produto preferido contêm uma proporção moderada de zeólito, que em si é menos rico em sítios ácidos devido a uma relação de Si/Al com uma estrutura elevada. Certos catalisadores não contêm zeólito, simplesmente um aluminossilicato amorfo, cujos sítios ácidos são menos

fortes do que aqueles com uma estrutura cristalina. Uma categoria intermediária corresponde aos catalisadores que são razoavelmente seletivos em termos de querosene (combustível de jato).

[00056] Para os catalisadores que são seletivos em termos de nafta, a quantidade de nitrogênio frequentemente será de 2 a 10 % em peso (calculado em peso de N), e de preferência será de 0,5 a 4 % em peso de N para os catalisadores que são orientados em direção a um alvo diesel.

[00057] O processo também compreende uma sulfuração/ativação da fase de hidrogenação. Ele é implementado antes da introdução do composto contendo nitrogênio, mas não simultaneamente.

[00058] O estágio de sulfuração/ativação é sempre implementado na presença de hidrogênio. É realizado com um gás que contém uma mistura de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio (H₂/H₂S), em uma temperatura de pelo menos 250°C, e em uma pressão que pode ser a pressão atmosférica. É preferivelmente implementado na ausência de solvente orgânico; isso oferece uma vantagem em termos de segurança e uso industrial. Vantajosamente, a temperatura é mais elevada do que 300°C ou na melhor das hipóteses pelo menos 320°C, e ainda 350°C, em particular para o par de NiW; isso torna possível uma ativação mais completa, e a saber uma melhor formação da fase sulfurada ativa.

[00059] A introdução de nitrogênio é realizada ex situ sobre o catalisador que já contém uma fase ativa que é sulfurada e ativada ex situ. O estágio de sulfuração/ativação é realizada preferivelmente com um gás que contém uma mistura de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio (H₂/H₂S), em uma temperatura de pelo menos 250°C, e na pressão atmosférica.

[00060] Um catalisador sulfurado e ativado que contém nitrogênio é obtido.

[00061] A ação para finalização da passivação, que consisti na fixação seletiva nos sítios ácidos do composto contendo nitrogênio, opcionalmente decomposto em amônia, é realizada preferivelmente in situ durante a elevação da temperatura do catalisador no reator sob pressão de hidrogênio.

[00062] Neste caso, o catalisador que é sulfurado, ativado e carregado com nitrogênio pode ser seco ex situ e depois carregado para dentro do reator. A secagem torna possível eliminar pelo menos em parte o solvente que é utilizado para a introdução de nitrogênio com um composto contendo nitrogênio.

[00063] A ação de passivação final pode igualmente ser implementada ex situ.

[00064] O processo de acordo com a invenção é preferível por duas razões em comparação com um processo não de acordo com a invenção em que a etapa de sulfuração/ativação é realizada após o estágio para a introdução de nitrogênio. A primeira é que, no processo não de acordo com a invenção, foi possível observar uma perda leve de nitrogênio durante a sulfuração/ativação, que requer um ajuste da quantidade inicial de nitrogênio adsorvido e pode complicar o processo de preparação.

[00065] A segunda refere-se às propriedades de autoaquecimento dos catalisadores sulfurados.

[00066] Os catalisadores de hidrotratamento/hidrocraqueamento com base em metais dos grupos VI e VIII tais como cobalto ou níquel e molibdênio ou tungstênio contendo enxofre, possuem uma natureza de autoaquecimento. Esta natureza é mais ou menos pronunciada de acordo com a quantidade de fase sulfurada; elevada para os catalisadores ativados, e mais baixa para os catalisadores que ainda contêm essencialmente óxidos e um composto que contém enxofre. Este fenômeno de autoaquecimento é conhecido de uma pessoa versada na

técnica.

[00067] Na invenção, o fato de introduzir nitrogênio no catalisador já ativado e, portanto, já de autoaquecimento, torna possível uma redução deste efeito. A razão pode estar na presença de composto contendo nitrogênio, e também pode estar pelo fato de que a operação de secagem tem o resultado de levar o catalisador para uma temperatura elevada na presença de uma certa quantidade de oxigênio. Assim, a oxidação superficial da fase sulfurada, ou, pelo menos, a quimiossorção de oxigênio nesta fase sulfurada de metal, possui o efeito de reduzir o efeito de autoaquecimento. Isto constitui um benefício estimado da invenção. Se o solvente que é usado for a água, a secagem pode ser realizada, por exemplo, em temperaturas de 120 a 140°C na presença de ar ou ar que é exaurido de oxigênio.

[00068] A introdução de nitrogênio é implementada preferivelmente ex situ sobre as partículas de catalisador em movimento. O leito catalítico é, então, preferivelmente um leito em movimento, por exemplo, um leito de circulação, um leito fluidificado, um leito expandido, um leito em ebulição ou um leito rotativo.

[00069] A vantagem de se usar um leito fluidificado é a de ser capaz de obter uma distribuição homogênea sobre o leito inteiro, em particular quando é apresentado em um líquido.

[00070] Este não foi o caso quando, como na técnica anterior, o nitrogênio é apresentado in situ dentro do reator em um leito fixo, na forma líquida ou na forma gasosa. Este nitrogênio pode ser distribuído no reator em uma maneira muito desigual, com gradientes de elevada concentração de nitrogênio. Estes desvios nos níveis de passivação podem produzir exotérmicos localmente nas zonas onde a passivação seria inadequada.

[00071] Ao contrário, foi possível observar que no catalisador preparado de acordo com a invenção, o teor de nitrogênio varia de forma

estatística no máximo 20 % ao redor de um valor médio que corresponde à especificação.

[00072] Este teor médio está entre 0,5 e 10% em peso (expresso em termos de N) e preferivelmente de 1 a 5% de N.

[00073] A introdução de nitrogênio pode ser realizada por uma técnica de impregnação seca com uma solução que contém o composto contendo nitrogênio. É implementada de uma maneira conhecida, de modo a encher o volume de poro do catalisador mais ou menos completamente (e de preferência completamente).

[00074] Quando for implementada ex situ, a sulfuração/ativação é vantajosamente executada nas partículas de catalisador em movimento. O leito catalítico é, então, de preferência um leito em movimento, por exemplo, um leito de circulação, um leito fluidificado, um leito expandido, um leito em ebulição, ou um leito rotativo. A vantagem de se usar um leito fluidificado, e de preferência um leito em movimento, é a de ser capaz de obter uma distribuição homogênea do enxofre sobre o leito inteiro.

[00075] Esta vantagem é particularmente vantajosa quando o catalisador já contém o nitrogênio que foi introduzido ex situ com descrito no tipo de leito acima; a sulfuração/ativação e a passivação através da fixação do nitrogênio sobre os sítios ácidos são realizadas de forma homogênea.

[00076] A invenção também se refere ao uso do catalisador que é obtido pelo processo de acordo com a invenção em um processo para a transformação de matérias-primas de hidrocarboneto, que é preferivelmente um processo de hidrocraqueamento.

[00077] O processo de hidrocraqueamento consiste na transformação de uma matéria-prima de petróleo pesado, frequentemente um destilado a vácuo, em produtos diferentes mais refinados e mais leves, em particular bases de óleos lubrificantes, combustível diesel, quero-

sene (ou combustível de jato) e gasolinas. É realizado na presença de hidrogênio em pressões geralmente de 10 MPa e 20 MPa (100 e 200 bar), e em temperaturas de 300 a 400°C. Este processo é extensivamente descrito na técnica anterior.

[00078] A colocação do processo de hidrocraqueamento em operação começa por uma fase de inicialização que compreende uma elevação gradual na temperatura até a temperatura de reação na presença de hidrogênio. A passivação é finalizada, se necessário, durante este estágio. Subsequentemente, em uma temperatura mais elevada, a amônia parcialmente dessorve em um nível de equilíbrio, e o catalisador depois recupera uma atividade que corresponde ao seu estado estacionário.

[00079] O processo de acordo com a invenção assim torna possível um melhor controle dos tratamentos de sulfuração/ativação da fase de hidrogenação e a introdução de nitrogênio nos sítios ácidos; um catalisador que não é apenas melhor passivado, mas também muito ativo na operação estabelecida, é assim obtido, como os exemplos abaixo mostram.

Exemplos:

Exemplo 1: Para Comparação – Catalisador A – Sulfuração/Ativação por H₂/H₂S, sem a Introdução de Nitrogênio

[00080] 200 ml de um catalisador de hidrocraqueamento comercial que contém aproximadamente 20% de zeólito USY, alumina e 4,3% em peso de NiO e 22,7% em peso de WO₃ são carregados em um reator de vidro e sulfurados na presença de H₂/H₂S sob as seguintes condições: taxa de fluxo de 25 litros de H₂S e 37 litros de H₂ por hora, uma elevação na temperatura de 2°C/minuto até 350°C com um platô de 4 horas nesta temperatura, esfriamento através de uma corrente de N₂, e depois exposição ao ar ambiente durante 4 horas.

[00081] O catalisador A sulfurado e ativado que contém 7,1 % em

peso de enxofre, que corresponde a 95 % da quantidade estequiométrica teórica para os sulfetos de WS2 e Ni3S2, é obtido.

Exemplo 2: Para Comparação – Catalisador B – Sulfuração, Nenhuma Ativação, Seguido pela Introdução de Nitrogênio através da Amina MDEA

[00082] 200 ml de catalisador de óxido como usado no Exemplo 1 são impregnados com uma solução de TNPS (polissulfeto de terc-nonila contendo 37% em peso de enxofre) em tolueno e secos sob uma corrente de N2 a 140°C.

[00083] 120 g deste catalisador (expresso na base de catalisador seco) são depois impregnados com 48 ml de uma solução de 4 ml de MDEA (dietanolamina de metila) em 44 ml de água para a introdução de 2% em peso de N, e então secos novamente sob uma corrente de uma mistura de ar/nitrogênio a 120°C. O teor de enxofre do catalisador é de 7,3% em peso e o do nitrogênio é de 2,16%.

[00084] O catalisador B, sulfurado, mas não ativado e contendo nitrogênio, é assim obtido. Este catalisador é semelhante ao catalisador da técnica anterior US-2009/308790.

Exemplo 3: De Acordo com a Invenção: catalisador C1 e não de acordo com a invenção: catalisador C2 – Sulfuração/Ativação por H2S/H2, Seguido ou Precedido pela Introdução de Nitrogênio através da Amina MDEA

[00085] 120 g do catalisador contendo enxofre A do Exemplo 1 (expresso em termos de uma base seca de catalisador) são impregnados com 48 ml de uma solução de 4 ml de MDEA (dietanolamina de metila) em 44 ml de água para introduzir 2% de N, e depois secos sob uma corrente de uma mistura de ar/nitrogênio a 120°C. O catalisador sulfurado e seco C1 que contém nitrogênio é obtido. O teor de enxofre do catalisador é 7,1% em peso e a do nitrogênio é de 2,03%.

[00086] A propriedade de autoaquecimento é medida como se se-

gue. O catalisador é colocado em uma caixa de malha cúbica de uma polegada de largura, com um termopar colocado no centro da caixa; o cubo é colocado em um forno que é preaquecido na temperatura T. A temperatura é registrada. Quando esta temperatura alcança o nível de $T + 60^{\circ}\text{C}$ dentro de 6 horas após a introdução no forno, o teste é chamado positivo, e a experiência é reiniciada em uma temperatura que é 10°C mais baixa. Inversamente, se o teste for negativo (temperatura que não alcança $T + 60^{\circ}\text{C}$), o teste é repetido em $T + 10^{\circ}\text{C}$ até que um nível de temperatura T' que fornece um teste positivo seja observado. O resultado é publicado pela Température Critique d'Auto-échauffement [Critical Self-Heating Temperature] (TCAE) que é expresso pelo valor T' reduzido em 5°C ($T' - 5^{\circ}\text{C}$).

[00087] A TCAE do catalisador C1 é de 95°C , a qual significa que o catalisador também deve ser classificado com de autoaquecimento de acordo com a lei, mas a manipulação com ar é permitida.

[00088] O catalisador C2 é preparado em ordem inversa do C1, isto é, primeiro a passivação, seguido pela sulfuração/ativação. Uma quantidade de 130 g (expressa em termos de base seca de catalisador) do mesmo catalisador de hidrocraqueamento comercial quando o único usado no Exemplo 1 é impregnado com 52 ml de uma solução que contém 4,3 ml de MDEA (dietanolamina de metila) em 47,7 ml de água para a introdução de 2 % N, e depois seco sob uma corrente de uma mistura de ar/nitrogênio a 120°C . 120 g são depois carregados dentro de um reator de vidro e sulfurados na presença de H₂/H₂S (25 litros de H₂S, 37 litros de H₂ por hora), com uma elevação na temperatura de $2^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até 350°C e um platô de 4 horas a 350°C , esfriamento através de uma corrente de N₂, e depois exposição ao ar ambiente. O catalisador sulfurado e ativado C2 que contém 6,9 % em peso de S e 1,58 % em peso de N é obtido.

[00089] A TCAE do catalisador C1 é de 45°C , a qual significa que o

catalisador também é muito sensível ao autoaquecimento, e a sua manipulação com ar em grande escala pode dar origem aos fenômenos de aquecimento descontrolados.

Exemplo 4: Avaliação Catalítica

[00090] Os testes abaixo demonstram o efeito da introdução de nitrogênio ex situ no catalisador que é para neutralizar as fortes atividades iniciais sem afetar as atividades na operação estabelecida.

[00091] O protocolo de teste utiliza a conversão de um n-heptano em produtos craqueados e isomerizados. Apenas os valores da conversão são descritos abaixo, porque eles são indicativos da força da atividade catalítica. A conversão é expressa em termos de peso do n-heptano convertido dividido pelo peso inicial do n-heptano.

Teste 1 no Catalisador A (Sulfurado, Ativado, sem N Introduzido):

[00092] 10 g de catalisador A foram carregados dentro do reator da unidade de teste. A matéria-prima é n-heptano com um aditivo de DMDS (dissulfeto de dimetila) em uma taxa de 1 % em peso de S, e 0,1 % em peso (1000 ppm) de N pela amina DEAPA (dietilaminopropilamina). Estes níveis de enxofre e nitrogênio são representativos daqueles que são observados em um VGO típico (Óleo de Gás a Vácuo). A pressão total é determinada em 3 MPa (30 bar), a temperatura é levada para 100°C, e depois a matéria-prima é injetada em uma taxa de fluxo que corresponde a uma taxa de fluxo volumétrica por hora (LHSV) de 1; a temperatura é levada para 300°C com uma taxa de temperatura de subida de 2°C/minuto, e depois deixada neste nível durante 20 horas. A conversão de n-heptano medida a 300°C é de 26%.

[00093] A matéria-prima é depois mantida durante 36 horas de modo que o catalisador alcance o equilíbrio com os 1000 ppm de nitrogênio fornecidos pela matéria-prima. A temperatura depois se elevada

em uma taxa de 2°C/minuto até 400°C e então é mantida neste nível durante 24 horas. A conversão de n-heptano é medida em 33 %.

Testes 2a e 2b no Catalisador B (Sulfurado, Não Ativado, N Introduzido):

[00094] O protocolo do teste 2a leva em conta o fato de que o catalisador B não é ativado e que requer uma fase de ativação in situ com um platô a 360°C sob hidrogênio.

[00095] 10 g de catalisador B são carregados dentro do reator da unidade de teste. A pressão total é determinada em 3 MPa (30 bar), e a temperatura é levada para 350°C com uma taxa de temperatura de subida de 2°C/minuto, e então é deixada neste nível durante 2 horas. A temperatura é depois reduzida para 100°C e então a matéria-prima é injetada em uma LHSV de 1; a temperatura é levada para 300°C em 2 °C/minuto, e depois é deixada neste nível durante 2 horas. Nenhuma conversão de n-heptano é medida a 300°C (< 1 %), o que resulta da passivação dos sítios ácidos. A temperatura é elevada para 360°C em uma taxa de 2°C/minuto, e então após 2 horas no platô, a conversão é determinada. Ela é de 10%.

[00096] A matéria-prima é então mantida durante 34 horas de modo que o catalisador alcance o equilíbrio com os 1000 ppm de nitrogênio fornecidos pela matéria-prima. A temperatura é depois elevada para 400°C em uma taxa de 2°C/minuto, e depois após 24 horas no platô, a conversão é determinada. O catalisador é então considerado de estar no estado estacionário. A conversão do n-heptano é de 28%.

[00097] No teste 2b, o catalisador B também é comparado com outros mediante o uso do procedimento padrão como usado para o catalisador A, isto é: 10 g de catalisador B são carregados, a pressão total é ajustada para 3 MPa (30 bar), a temperatura é levada para 100°C, e a matéria-prima é injetada em uma LHSV de 1. A temperatura é levada para 300°C com uma taxa de temperatura de subida de 2°C/minuto.

Após 2 horas a 300°C, não existe nenhuma conversão detectável (< 1 %), que resulta da passivação dos sítios ácidos. A temperatura é elevada para 360°C em uma taxa de 2°C/minuto. Após 2 horas neste platô, a conversão é de 6%.

[00098] A matéria-prima é então mantida durante 34 horas, e depois a temperatura é elevada para 400°C em uma taxa de 2°C/minuto, e então após 3 horas no platô, a conversão, que é de 23 %, é determinada.

Testes 3a e 3b nos Catalisadores C1 e C2 (Sulfurados, Ativados, com N Introduzido):

[00099] 10 g de catalisador C (sulfurado, ativado e contendo 2 % em peso de nitrogênio) são testados com o protocolo de teste 2b. Após 2 horas a 300°C, nenhuma conversão é detectada (< 1 %), como para o catalisador B, devido à passivação dos sítios ácidos. A temperatura é elevada para 360°C em uma taxa de 2°C/minuto, e então após 2 horas no platô, não existe nenhuma conversão detectável (< 1 %).

[000100] A matéria-prima é então mantida durante 34 horas, e depois a temperatura é elevada para 400°C em uma taxa de 2°C/minuto, e então após 24 horas neste platô, a conversão, que é de 34%, é determinada.

[000101] A seguinte tabela resume os resultados catalíticos.

Teste	Protocolo de Teste		Ativida-de a 300°C (%)	Ativida-de a 360°C (%)	Ativida-de a 400°C (%)	Duração de Teste (horas)
1	Protocolo do Catalisador Ativado	Catalisador A Sulfurado e Ativado (sem N)	26	-	33	65

2a	Ativação <i>in situ</i>	Catalisador B Sulfurado e Não Ativado (S e depois N)	< 1	10	28	72
2b	Protocolo do Catalisador Ativado	Catalisador B Sulfurado e Não Ativado (S e depois N)	< 1	6	23	65
3a	Protocolo do Catalisador Ativado	Catalisador C1 Sulfurado e Ativado (S e depois N)	< 1	< 1	34	65
3b	Protocolo do Catalisador Ativado	Catalisador C2 Sulfurado e Ativado (N e depois S)	< 1	3	35	65

[000102] Os resultados mostram que o catalisador A, que não foi passivado, é muito ativo a partir do início da reação. Por esta razão, é um catalisador que deve ser perigoso de utilizar como tal, sob condições reais de exploração, sem um procedimento especial para a injeção do composto contendo nitrogênio *in situ*. Mais tarde, o platô observado a 300°C com a matéria-prima contendo nitrogênio tornou possível passivá-lo, e possui uma atividade de referência a 400°C.

[000103] O catalisador B é passivado, como indicado pela ausência

de atividade a 300°C. A 360°C, de uma maneira surpreendente, já apresenta uma certa atividade. Para explicar esta atividade de craqueamento neste momento, é possível invocar a fase de ativação in situ que começa voltado para 130 a 150°C pela decomposição sob H₂ do precursor de sulfeto em H₂S e continua pela sulfuração de óxidos através de H₂S e H₂. Esta reação é rápida e muito exotérmica, o que possui duas consequências. Primeira, ela efetua a dessorção de uma certa quantidade de composto contendo nitrogênio e, portanto, possui o efeito de reduzir a eficácia da passivação. Isso pode explicar a conversão significativa a 360°C no caso do teste 2b.

[000104] No caso do teste 2a, o procedimento de ativação foi concluído através de um estágio a 350°C que causou uma certa dessorção do composto contendo nitrogênio, também se enfatiza esta perda efetiva do efeito de passivação.

[000105] Em segundo lugar, as fases contendo enxofre que são obtidas in situ são de qualidade inferior, o que reflete uma conversão reduzida na operação estabelecida.

[000106] Finalmente, deve ser observado que o procedimento de teste é prolongado pela ativação in situ.

[000107] Os catalisadores C1 e C2 representam a melhor relação entre a fácil inicialização e a boa atividade final. Eles são bem passivados (atividade zero a 300°C, baixa atividade a 360°C) e possuem uma boa atividade em estado estacionário. Ao contrário, a TCAE do produto C2 mostra que ele pode ser manipulado facilmente no ar, o que é uma vantagem adicional.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o tratamento *ex situ* de um catalisador que contém pelo menos uma fase de hidrogenação e pelo menos um zeólito que contém sítios ácidos,

sendo que o teor de zeólito no substrato (zeólito(s) + aglutinante(s)) é entre 1 e 70% em peso,

o processo caracterizado pelo fato de que compreende:

- um estágio de sulfuração/ativação com um gás que contém hidrogênio e sulfeto de hidrogênio em uma temperatura de pelo menos 250°C, seguido por;

- um estágio para a introdução de nitrogênio mediante o contato em uma temperatura que é menor do que 100°C, com pelo menos um composto contendo nitrogênio básico que é amônia ou um composto que pode se decompor em amônia, com dito composto sendo introduzido de forma que o catalisador resultante contém de 0,5 a 10% em peso (expresso em termos de N), e dito composto contendo nitrogênio sendo introduzido *ex situ* em um leito em movimento do catalisador, e opcionalmente

- secar o catalisador que é obtido.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que compreende ainda após a etapa de introdução de nitrogênio uma etapa de passivação, a qual é obtida pelo tratamento térmico sob hidrogênio em pelo menos 250°C.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador opcionalmente seco é carregado dentro de um reator de hidrocraqueamento, e a dita passivação é obtida no reator.

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o enxofre e o nitrogênio são introduzidos de uma tal maneira que o catalisador que é obtido contém de 5 a 25 % em pe-

so de S e de 0,1 a 10 % em peso de N.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que como uma fase de hidrogenação, o catalisador contém pelo menos um elemento do grupo VIB e pelo menos um elemento não nobre do grupo VIII.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um catalisador de hidrocraqueamento.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que que o zeólito é um zeólito Y.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo nitrogênio é selecionado dentre o grupo de aminas que são solúveis em água.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o composto contendo nitrogênio é introduzido através da impregnação seca na presença de um solvente e depois o catalisador é seco.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que composto contendo nitrogênio é introduzido através da impregnação seca na presença de água e depois o catalisador é seco.

11. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um novo catalisador ou um catalisador regenerado.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o estágio para a introdução de nitrogênio é implementado na ausência de hidrogênio.

13. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que enxofre e nitrogênio são introduzidos de forma que o catalisador que é obtido contém 8 a 15 % S, e 1 a 5 % N.

14. Uso do catalisador que é obtido pelo processo de tratamento, como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que é em um processo para a transformação de matérias-primas de hidrocarboneto.

15. Uso, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de que é um processo de hidrocraqueamento.