



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

(11) PI 1014950-3 B1

(22) Data do Depósito: 21/04/2010

(45) Data de Concessão: 23/10/2018



* B R P I 1 0 1 4 9 5 0 B 1 *

(54) Título: CATALISADOR DE HIDROTRATAMENTO CONTENDO FÓSFORO E BORO.

(51) Int.Cl.: B01J 23/85; B01J 23/88; B01J 27/185; B01J 27/188; B01J 21/02; B01J 35/00; C10G 45/08; C10G 49/04; B01J 35/02; B01J 37/00; B01J 37/02

(30) Prioridade Unionista: 21/04/2009 US 61/171.253

(73) Titular(es): ALBEMARLE EUROPE SPRL.

(72) Inventor(es): MARCEL ADRIAAN JANSEN; HENK JAN TROMP; BOB GERARDUS OOGJEN;
SANDER HENDRIKUS LAMBERTUS THOONEN; JAN NIEMAN; WILHELMUS CLEMENS JOZEF
VEERMAN

(85) Data do Início da Fase Nacional: 20/10/2011

“CATALISADOR DE HIDROTRATAMENTO CONTENDO FÓSFORO E BORO”

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção pertence ao campo de catalisadores úteis para
5 hidrotratamento de estoques de alimentação de hidrocarbonetos em processos de refino.

A INVENÇÃO

Em geral, catalisadores de hidrotratamento são compostos de um transportador tendo depositado no mesmo um componente de metal do Grupo VIB (da Tabela Periódica) e um componente de metal do Grupo VIII (da Tabela Periódica). Os
10 metais do Grupo VIB mais comumente empregados são molibdênio e tungstênio, enquanto cobalto e níquel são os metais do Grupo VIII convencionais. Fósforo também pode estar presente no catalisador. Os processos do estado da técnica para preparar estes catalisadores são caracterizados em que um material transportador é composto de componentes de metal de hidrogenação, por exemplo, por impregnação, após o que o
15 compósito é calcinado para converter os componentes metálicos em seus óxidos. Antes de serem utilizados em hidrotratamento, os catalisadores são geralmente pré-sulfetados para converter os metais de hidrogenação em seus sulfetos. Os processos para ativação e regeneração desses catalisadores também são conhecidos.

No entanto, inesperadamente, catalisadores altamente eficazes contendo
20 uma combinação única de ambos o fósforo e o boro agora foram descobertos. Em particular, descobriu-se que surpreendentemente uma melhoria significativa na atividade catalítica pode ser conseguida usando quantidades relativamente elevadas particulares de ambos os componentes de boro e fósforo no catalisador.

Assim, em uma modalidade da invenção é fornecido um catalisador
25 compreendendo pelo menos um componente de metal do Grupo VIB, pelo menos um componente de metal do Grupo VIII, um componente de fósforo e um componente transportador contendo boro, em que a quantidade do componente de fósforo é de pelo menos 1% em peso, expressa como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador e a quantidade do componente de boro está na faixa de cerca de 1 a cerca de
30 13% em peso, expressa como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador.

Em uma modalidade particularmente preferida da invenção, o transportador contendo boro é formado por coextrusão de uma fonte de boro com o transportador.

Em outra modalidade da invenção, um método é fornecido para produzir um catalisador. O método compreende coextrusar uma fonte de boro com um transportador para formar um extrusado transportador contendo boro, secar e calcinar o extrusado, e impregnar o extrusado calcinado com uma solução compreendida de uma fonte de fósforo, pelo menos uma fonte de metal do Grupo VIB e/ou pelo menos uma fonte de metal do Grupo VIII. Verificou-se que a coextrusão da fonte de boro é particularmente e surpreendentemente vantajosa quando comparada com, por exemplo, a preparação do suporte via impregnação da fonte de boro. Uma característica da coextrusão é que ela permite usar concentrações de boro mais altas no transportador e, portanto, no catalisador final. A coextrusão com o transportador também permite uma única calcinação do suporte combinado, ao invés de múltiplas etapas de calcinação como nos processos de impregnação típicos. No processo, a quantidade da fonte de boro e a quantidade da fonte de fósforo são suficientes para formar uma composição catalítica tendo pelo menos um conteúdo de boro na faixa de cerca de 1 % em peso a cerca de 13 % em peso, expresso como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador, e um conteúdo de fósforo de pelo menos cerca de 1 % em peso, expresso como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador.

Em outra modalidade da invenção é fornecida uma composição catalítica formada pelo processo já descrito acima. Outra modalidade da invenção é um processo de hidrotreatamento realizado empregando a composição catalítica.

Estas e ainda outras modalidades, vantagens e características da presente invenção se tornarão mais aparentes da seguinte descrição detalhada, incluindo as reivindicações em anexo.

DESCRIÇÃO MAIS DETALHADA DA INVENÇÃO

A menos que indicado em contrário, a porcentagem em peso (% em peso) como usada neste documento é a porcentagem em peso da forma especificada da substância com base no peso total do produto para o qual a substância, ou forma de substância, especificada é um constituinte ou componente. Além disso, deve ser

entendido que ao descrever etapas ou componentes ou elementos como sendo preferidos de alguma maneira neste documento, eles são preferidos a partir da data inicial desta divulgação e essa(s) preferência(s) naturalmente poderia(m) variar dependendo de uma determinada circunstância ou desenvolvimento futuro na arte. Além disso, “fonte de boro” e “componente de boro” são intercambiáveis neste documento e são sinônimos entre si. Além disso, o termo “transportador contendo boro” é destinado a se referir a qualquer transportador conforme especificado neste documento que foi contatado com uma fonte de boro antes da secagem e calcinação e, preferencialmente, “contatado” neste contexto deve englobar mistura e, em particular, coextrusão.

10 O componente de metal do Grupo VIB em catalisadores da invenção é selecionado do grupo consistindo em molibdênio, tungstênio, cromo e uma mistura de dois ou mais dos precedentes, embora molibdênio e/ou tungstênio sejam tipicamente preferidos e molibdênio seja tipicamente mais preferido. O componente de metal do Grupo VIII é selecionado do grupo consistindo em ferro, cobalto e níquel, embora níquel e/ou cobalto sejam tipicamente preferidos e níquel seja tipicamente mais preferido. 15 Misturas preferidas de metais incluem uma combinação de (a) níquel e/ou cobalto e (b) molibdênio e/ou tungstênio. Quando a atividade de hidrodessulfurização (por vezes designada “HDS”) do catalisador é importante, uma combinação de cobalto e molibdênio é vantajosa e tipicamente preferida. Quando a atividade de hidrogenitrogenação (por vezes designada “HDN”) do catalisador é importante, uma combinação de níquel e 20 molibdênio ou tungstênio é vantajosa e tipicamente preferida.

O componente de metal do Grupo VIB pode ser um óxido, um oxo ácido ou um sal de amônio de um ânion oxo ou polioxo. Os compostos de metais do Grupo VIB estão formalmente no estado de oxidação +6. Óxidos e oxo ácidos são compostos de metais do Grupo VIB preferidos. Compostos de metais do Grupo VIB adequados na 25 prática desta invenção incluem trióxido de cromo, ácido crômico, cromato de amônio, dicromato de amônio, trióxido de molibdênio, ácido molíbdico, molibdato de amônio, para-molibdato de amônio, trióxido de tungstênio, ácido túngstico, óxido de amônio tungstênio, hidrato de metatungstato de amônio, para-tungstato de amônio e semelhantes. 30 Compostos de metais do Grupo VIB preferidos incluem trióxido de cromo, trióxido de

molibdênio, ácido molíbdico, ácido túngstico e trióxido de tungstênio. Misturas de quaisquer dois ou mais compostos de metais do Grupo VIB podem ser usadas; uma mistura de produtos será obtida quando forem utilizados compostos tendo diferentes metais do Grupo VIB. A quantidade de composto de metal do Grupo VIB empregada no catalisador tipicamente estará na faixa de cerca de 18 a cerca de 28% em peso (como trióxido) com base no peso total do catalisador, mas poderia ser tão baixa quanto, por exemplo, 16% em peso. Em uma modalidade desta invenção, a quantidade de composto de metal do Grupo VIB está na faixa de cerca de 19 a cerca de 26% em peso, ou cerca de 22 a cerca de 26% em peso (como trióxido) com base no peso total do catalisador.

O componente de metal do Grupo VIII é geralmente um óxido, hidróxido ou sal, de preferência um sal. Compostos de metal do Grupo VIII apropriados incluem, mas não se limitam a, óxido de cobalto, hidróxido de cobalto, nitrato de cobalto, carbonato de cobalto, cobalto hidróxi-carbonato, acetato de cobalto, citrato de cobalto, óxido de níquel, hidróxido de níquel, nitrato de níquel, carbonato de níquel, níquel hidróxi-carbonato, acetato de níquel e citrato de níquel. Compostos de metais do Grupo VIII preferidos incluem carbonato de cobalto, cobalto hidróxi-carbonato, níquel hidróxi-carbonato e carbonato de níquel. Misturas de dois ou mais compostos de metais do Grupo VIII podem ser usadas; quando os metais do Grupo VIII dos compostos na mistura são diferentes, uma mistura de produtos será obtida. A quantidade de composto de metal do Grupo VIII empregada no catalisador tipicamente estará na faixa de cerca de 2 a cerca de 8% em peso (como óxido) com base no peso total do catalisador. Em uma modalidade preferida desta invenção, a quantidade de composto de metal do Grupo VIII está na faixa de cerca de 3 a cerca de 6% em peso (como óxido) com base no peso total do catalisador.

Na prática desta invenção, o componente de fósforo é um composto que é tipicamente um composto de fósforo ácido solúvel em água, particularmente um ácido contendo fósforo inorgânico oxigenado. Exemplos de compostos de fósforo adequados incluem ácido metafosfórico, ácido pirofosfórico, ácido fosforoso, ácido ortofosfórico, ácido trifosfórico, ácido tetrafosfórico e precursores de ácidos de fósforo, tal como fosfatos de amônio hidrogênio (di-hidrogênio fosfato mono-amônio, mono-hidrogênio

fosfato di-amônio, fosfato tri-amônio). Misturas de dois ou mais compostos de fósforo podem ser usadas. O composto de fósforo pode ser usado na forma líquida ou sólida. Um composto de fósforo preferido é ácido ortofosfórico (H_3PO_4) ou um hidrogênio fosfato de amônio, preferencialmente em solução aquosa. A quantidade de composto de fósforo empregada no catalisador será suficiente para fornecer pelo menos cerca de 1 % em peso (como óxido P_2O_5) com base no peso total do catalisador ou, em outro aspecto da invenção, pelo menos cerca de 2 % em peso (como óxido P_2O_5) com base no peso total do catalisador. Em outro aspecto, a quantidade de composto de fósforo empregada será suficiente para fornecer fósforo na faixa de cerca de 4 a cerca de 10 % em peso (como óxido P_2O_5) com base no peso total do catalisador. Em outro aspecto desta invenção, a quantidade de composto de fósforo empregada é suficiente para fornecer fósforo na faixa de cerca de 4 a cerca de 7 % em peso (como óxido P_2O_5) com base no peso total do catalisador.

O componente de boro tipicamente será ácido meta-bórico (HBO_2), ácido orto-bórico (H_3BO_3), borato tetra-hidrato de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$, tetra borato de sódio, borato de amônio, tetra borato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7$, óxido bórico (B_2O_3), vários boratos de mono-, di- e tri-alquil amina (por exemplo, borato de trietanol amina), borato de tetra fenil amônio, ou similares. Exemplos não limitantes adequados do componente de boro incluem ácido orto-bórico (H_3BO_3) e tetra borato tetra-hidratado de amônio $[(\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ e misturas de dois ou mais dos precedentes. A quantidade do componente de boro no catalisador tipicamente estará na faixa de cerca de 1 a cerca de 13 % em peso, expressa como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador. Em uma modalidade preferida desta invenção, a quantidade de componente de boro está na faixa de cerca de 2 % em peso a cerca de 8 % em peso, expressa como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador. Em outro aspecto da invenção, a quantidade do componente de boro está na faixa de cerca de 4 % em peso a cerca de 6 % em peso, expressa como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador.

O transportador de catalisador pode compreender óxidos convencionais, por exemplo, alumina, sílica, sílica-alumina, alumina com sílica-alumina dispersa na mesma, alumina revestida com sílica, sílica revestida com alumina, magnésia, zircônia e

titânia, assim como misturas destes óxidos. Como regra, é dada preferência ao transportador sendo de alumina, sílica-alumina, alumina com sílica-alumina dispersa na mesma, sílica revestida com alumina ou alumina revestida com sílica. É dada preferência especial à alumina e alumina contendo até 10% em peso de sílica. Um transportador que contém uma alumina de transição, por exemplo, uma eta, teta ou gama alumina é preferido dentro deste grupo, em que um transportador de gama-alumina é mais especialmente preferido. O precursor do transportador de catalisador coextrusado com a fonte de boro desta invenção antes da calcinação é, por exemplo, boemita, pseudoboemita ou semelhantes, e pode ser na forma de um material de torta úmida ou seca (por exemplo, seca por spray).

Como observado anteriormente, é preferido que o componente de boro seja coextrusado com o componente transportador, pois, acredita-se, sem estar vinculado a teoria, que a coextrusão facilita a utilização de concentração mais alta de componente de boro empregada no catalisador altamente ativo desta invenção. Ainda se acredita, sem estar vinculado a teoria, que o momento da adição de componente de boro ao transportador para coextrusão pode afetar as propriedades físicas do transportador. É, portanto, tipicamente preferido, embora nem sempre necessário ou preferido, que a adição do componente de boro seja efetuada no início do amassamento. As propriedades desejadas do produto final podem ditar que se adicione o componente de boro mais cedo ou mais tarde no processo de amassamento.

O volume de poros do catalisador (medido pela penetração de mercúrio, ângulo de contato 140° , tensão superficial de 480 dyn/cm) não é crítico para o processo de acordo com a invenção e estará geralmente na faixa de 0,2 a 2 ml/g, de preferência 0,3 a 1 ml/g. A área de superfície do catalisador específica também não é crítica para o processo de acordo com a invenção e estará geralmente na faixa de 50 a 400 m²/g (medida utilizando o método BET). De preferência, o catalisador terá um diâmetro de poro médio na faixa de 7 a 15 nm, conforme determinado por porosimetria de mercúrio e pelo menos 60% do volume de poro total estará na faixa de ± 2 nm do diâmetro de poro médio.

O catalisador é empregado da maneira convencional na forma de, por

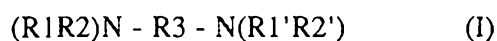
exemplo, esferas ou extrusados. Exemplos de tipos adequados de extrusados foram divulgados na literatura (ver, entre outras, a patente US 4.028.227). Altamente adequadas para uso são partículas cilíndricas (que podem ser ocas ou não), bem como partículas de lóbulos múltiplos simétricas e assimétricas (2, 3 ou 4 lóbulos).

5 Na formação do catalisador desta invenção, a quantidade da fonte de boro e a quantidade da fonte de fósforo devem ser suficientes para formar uma composição catalítica pelo menos tendo um conteúdo de boro na faixa de cerca de 1% em peso a cerca de 13% em peso, expresso como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador, e um conteúdo de fósforo de pelo menos cerca de 1% em peso, expresso
10 como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador.

A formação do catalisador normalmente envolverá pelo menos coextrusão de uma fonte de boro com um transportador para formar um extrusado transportador contendo boro, secagem e calcinação do extrusado e impregnação do extrusado calcinado com uma solução compreendida de uma fonte de fósforo, pelo menos uma fonte de metal
15 do Grupo VIB e/ou pelo menos uma fonte de metal do Grupo VIII. Outros aditivos para a solução, opcionalmente, podem ser incluídos, tal como aditivos orgânicos tal como (i) um composto orgânico selecionado do grupo consistindo em compostos compreendendo pelo menos dois átomos de oxigênio e 2 a 10 átomos de carbono e os compostos
20 construídos destes compostos, ou (ii) um composto orgânico compreendendo pelo menos um átomo de nitrogênio covalentemente ligado e pelo menos uma metade carbonila, ou ambos (i) e (ii). O composto orgânico em (i) acima de preferência é selecionado do grupo de compostos compreendendo pelo menos duas metades contendo oxigênio, tal como uma carboxila, carbonila ou metade hidroxila e 2 a 10 átomos de carbono e os compostos
25 construídos destes compostos. Os últimos podem ser, por exemplo, o éter, éster, acetal, cloreto ácido, amida ácida, oligômero ou polímero deste composto orgânico. Ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido málico, butanodiol, aldeído pirúvico, aldeído glicol e acetaldol são exemplos de compostos orgânicos adequados. Compostos orgânicos selecionados do grupo de compostos compreendendo pelo menos
30 dois grupos hidroxila e 2 a 10 átomos de carbono por molécula e os compostos construídos destes compostos são ainda mais preferidos. Estes incluem, por exemplo,

ácido tartárico ou álcoois alifáticos, tal como etileno glicol, propileno glicol, glicerina, trimetilol etano, trimetilol propano, etc. Compostos construídos destes compostos orgânicos incluem oligômeros e polímeros, por exemplo, dietileno glicol, dipropileno glicol, trimetileno glicol, trietileno glicol, tributileno glicol, tetraetileno glicol, 5 tetrapentileno glicol. Esta faixa pode ser extrapolada para incluir, por exemplo, poliéteres como polietileno glicol. Para este último composto, polietileno glicol com um peso molecular entre 200 e 8.000 é preferido. Outros compostos construídos destes compostos orgânicos são, por exemplo, éteres como etileno glicol éter monobutil éter, dietileno glicol monometil éter, dietileno glicol monoetil éter, dietileno glicol monopropil 10 éter e dietilenoglicol monobutil éter. São compostos orgânicos preferidos, entre outros, etileno glicol, dietileno glicol, polietileno glicol ou suas misturas. Outro grupo de compostos orgânicos compreendendo pelo menos dois grupos hidroxila e 2 a 10 átomos de carbono por molécula é formado por, por exemplo, monossacarídeos, tal como glicose e frutose. Compostos construídos destes compostos orgânicos incluem oligômero 15 e polímeros, por exemplo, dissacarídeos como lactose, maltose e sacarose, e polissacarídeos.

O composto orgânico em (ii) compreende de preferência pelo menos duas metades carbonila. É preferível que pelo menos uma metade carbonila esteja presente em um grupo carboxila. Além disso, é preferível que pelo menos um átomo de nitrogênio 20 seja covalentemente ligado a pelo menos dois átomos de carbono. Um composto orgânico preferido satisfaz a fórmula (I) ou (II)



em que R_1 , R_2 , R_1' e R_2' são selecionados independentemente de alquila, 25 alquil, alquenil e alil, com até 10 átomos de carbono opcionalmente substituídos por um ou mais grupos selecionados de carbonila, carboxila, éster, éter, amino ou amido. R_3 é um grupo alquileno com até 10 átomos de carbono que pode ser interrompido por -O- ou -NR₄-. R_4 é selecionado do mesmo grupo conforme indicado acima para R_1 . O grupo alquileno R_3 pode ser substituído por um ou mais grupos selecionados de carbonila, 30 carboxila, éster, éter, amino ou amido. Como foi estabelecido acima, é essencial que o

composto orgânico de fórmula (I) ou (II) compreenda pelo menos uma metade carbonila. De preferência, pelo menos dois de R1, R2, R1' e R2' (fórmula (I)) e pelo menos dois de R1, R2 e R1' (fórmula (II)) têm a fórmula -R5-COOX, em que R5 é um grupo alquilenos tendo 1 a 4 átomos de carbono e X é hidrogênio ou outro cátion, tal como um cátion de amônio, sódio, potássio e/ou lítio. Se X é um cátion multivalente, um X pode aderir a dois ou mais grupos -R5-COO. Exemplos típicos de um composto de fórmula (I) são ácido etileno diamina (tetra)acético (EDTA) e ácido hidroxietileno diamina triacético e ácido dietileno triamina pentacético. Um exemplo típico de um composto de fórmula (II) é o ácido nitrilotriacético (NTA).

10 A coextrusão é feita adicionando o componente de boro ao componente precursor de alumina durante a etapa de amassar. O momento de adição não é fixo. O componente de boro é adicionado como um sólido/solução. Durante a etapa de amassar, a mistura é aquecida a uma temperatura desejada para remover qualquer excesso de solvente/água, se necessário. O amassamento termina quando o conteúdo de umidade
15 desejado (conforme determinado pela Perda de Ignição a uma temperatura na faixa de 500 a 600°C) é alcançado. Em seguida, a mistura é formada em extrusados usando uma técnica de formação adequada. Esta técnica pode ser extrusão, paletização ou prensagem.

 O extrusado assim formado é, então, secado a uma temperatura na faixa de 80° a 200°C para remover uma quantidade substancial de solvente/água e, em seguida,
20 calcinado ao ar ou em condições inertes com ou sem vapor a uma temperatura normalmente na faixa de 400° a 900°C, resultando no caso de alumina em um transportador contendo um alumina de transição, por exemplo, um gama, teta ou eta alumina, embora uma temperatura fora da última faixa seja possível, dependendo do material de suporte empregado. A calcinação pode ser em um modo estático ou rotativo.
25 Como será conhecido por aqueles versados na técnica, os tempos de secagem e tempos de calcinação empregados podem variar significativamente dependendo de vários fatores incluindo, sem limitação, a taxa de rampa de temperatura, se houver, e os tipos e as quantidades de materiais presentes, mas em todos os casos devem ser suficientes para remover voláteis na medida desejada, ou para permitir que reações desejadas ocorram
30 suficientemente. O tempo de secagem típico será, por exemplo, de pelo menos 30

minutos à temperatura de secagem máxima e o tempo de calcinação típico será, por exemplo, de pelo menos 30 minutos à temperatura de calcinação máxima.

O extrusado calcinado é, então, impregnado com uma solução compreendendo a fonte de fósforo, uma fonte de metal do Grupo VIB e/ou uma fonte de metal do Grupo VIII. A impregnação é realizada pela impregnação do volume de poros com uma solução de impregnação compreendendo os aditivos selecionados em um solvente adequado. O solvente utilizado na preparação da solução de impregnação de aditivo é geralmente água, embora outros componentes, tal como metanol, etanol e outros álcoois, também possam ser adequados. A impregnação pode ser efetuada à temperatura ambiente ou a temperaturas elevadas. Em vez de técnicas de impregnação, métodos de imersão, métodos de pulverização, etc. podem ser usados. Após a impregnação, uma etapa de secagem opcional a uma temperatura na faixa de 25 a 220°C é conduzida. Em outra modalidade da invenção, quando nenhum aditivo orgânico foi incorporado para produzir o catalisador final, o extrusado calcinado impregnado pode opcionalmente ser novamente calcinado a uma temperatura na faixa de cerca de 250 a cerca de 700°C até que seja atingida uma Perda de Ignição desejada.

Opcionalmente, os catalisadores da invenção podem ser submetidos a uma etapa de sulfetação (tratamento) para converter os componentes de metal em seus sulfetos. No contexto do presente relatório descritivo, as frases “etapa de sulfetar” e “etapa de sulfetação” destinam-se a incluir qualquer etapa de processo na qual um composto contendo enxofre é adicionado à composição catalítica e na qual pelo menos uma porção dos componentes de metal de hidrogenação presentes no catalisador é convertida na forma sulfídica, seja diretamente ou após um tratamento de ativação com hidrogênio. Processos de sulfetação adequados são conhecidos na arte. A etapa de sulfetação pode ocorrer *ex situ* ao reator na qual o catalisador será usado em alimentações de hidrocarboneto de hidrotratamento *in situ* ou em uma combinação de *ex situ* e *in situ* ao reator.

Processos de sulfetação *ex situ* ocorrem fora do reator no qual o catalisador será usado em alimentações de hidrocarboneto de hidrotratamento. Em tal processo, o catalisador é contatado com um composto de enxofre, por exemplo, um

polissulfeto ou enxofre elementar, fora do reator e, se necessário, secado. Em uma segunda etapa, o material é tratado com gás hidrogênio a temperatura elevada no reator, opcionalmente na presença de uma alimentação, para ativar o catalisador, isto é, para trazer o catalisador para o estado sulfetado.

5 Processos de sulfetação *in situ* ocorrem no reator no qual o catalisador será usado em alimentações de hidrocarboneto de hidrotratamento. Aqui, o catalisador é contatado no reator a temperatura elevada com uma corrente de gás hidrogênio misturada com um agente de sulfetação, tal como sulfeto de hidrogênio, ou um composto que nas condições prevalecentes é decomponível em sulfeto de hidrogênio. Também é possível
10 usar uma corrente de gás hidrogênio combinada com uma alimentação de hidrocarboneto compreendendo um composto de enxofre que, nas condições vigentes, é decomponível em sulfeto de hidrogênio. No último caso, é possível sulfetar o catalisador contatando-o com uma alimentação de hidrocarboneto compreendendo um agente de sulfetação adicionado (alimentação de hidrocarboneto encravada) e também é possível usar uma
15 alimentação de hidrocarboneto contendo enxofre sem qualquer agente de sulfetação adicionado, uma vez que os componentes de enxofre presentes na alimentação serão convertidos em sulfeto de hidrogênio na presença de catalisador. Combinações das várias técnicas de sulfetação também podem ser aplicadas. O uso de uma alimentação de hidrocarboneto encravada pode ser preferido.

20 As composições catalíticas desta invenção são aquelas produzidas pelo processo acima descrito, se ou não o processo inclui uma etapa de sulfetação opcional.

 O produto de catalisador formado desta invenção é adequado para uso em hidrotratamento, hidrogenitrogenação e/ou hidrodessulfurização (também coletivamente denominados neste documento como "hidrotratamento") de estoques de alimentação de
25 hidrocarboneto quando contatados pelo catalisador em condições de hidrotratamento. Tais condições de hidrotratamento são temperaturas na faixa de 250 a 450°C, pressão na faixa de 5 a 250 bar, velocidades espaciais de líquido na faixa de 0,1 a 10 litros/hora e razões de hidrogênio/óleo na faixa de 50 a 2000 NI/l. Exemplos de alimentações de hidrocarboneto adequadas a serem assim tratadas variam amplamente e incluem
30 destilados médios, cero, nafta, gasóleos de vácuo, gasóleos pesados e similares.

A seguir se descreve a preparação experimental do suporte e do catalisador, bem como a utilização do catalisador em hidrotratamento de um estoque de alimentação de hidrocarboneto para ilustrar a atividade dos catalisadores assim formados. Esta informação é apenas ilustrativa e não pretende limitar a invenção de qualquer forma.

5 Exemplos

Teste de atividade

O teste de atividade foi realizado em um reator de micro fluxo. Gasóleo Leve (LGO) encravado com dissulfeto de dimetil (DMDS) (conteúdo de S total de 3,6% em peso) foi usado para pré-sulfetação, Gasóleo Pesado (HGO), tendo um conteúdo de S de 1,6% em peso e conteúdo de N de 1050 ppm, Gasóleo de Vácuo (VGO), tendo um conteúdo de S de 1,8% em peso e conteúdo de N de 1152 ppm e Gasóleo Leve (LGO), tendo um conteúdo de S de 1,2% em peso e um conteúdo de N de 94 ppm foram usados para teste. Informações detalhadas sobre a alimentação e a condição de teste são dadas nas Tabelas 1 a 5.

15 As atividades de peso relativas para os vários catalisadores foram determinadas como a seguir. Para cada catalisador a constante de reação k_{wt} foi calculada pela seguinte fórmula:

$$k_{wt} = WHSV * 1/(n-1) * (1/S^{n-1} * 1/S_0^{n-1})$$

na qual o S significa percentual de enxofre no produto e S_0 para o percentual de enxofre na alimentação e n significa a ordem de reação da reação de hidrodessulfurização. Para o modo HC-PT e FCC-PT foi usado um n de 1,75. Para ULSD um n de 1,2 foi usado. Para nitrogênio a k_{wt} foi calculada pela seguinte fórmula:

$$k_{wt} = \ln(N_0/N) * WHSV$$

na qual N representa o conteúdo de nitrogênio no produto e N_0 para o conteúdo de nitrogênio na alimentação.

Nas tabelas, S = enxofre, N = nitrogênio, ToS = tempo na corrente, LHSV = velocidade espacial horária de líquido, IBP = ponto de ebulição inicial, FBP = ponto de ebulição final.

Tabela 1. Propriedades da alimentação.

Alimentação	% em peso	ppm de N	Densidade	IBP (°C)	FBP (°C)
-------------	-----------	----------	-----------	----------	----------

	de S		(g/ml)		
HGO	1,578	1050	0,9443(@15,5C)	139	482
VGO	1,763	1152	0,9221(@15,5C)	265	600
LGO	1,167	94	0,8366(@15,5C)	114	420

Condições de Pré-sulfetação / teste

Tabela 2. Condições de teste, teste HC-PT, Alimentação HGO.

	Pré-sulfetação	Testes
Temperatura (°C)	320	345
H ₂ pressão (bar)	45	100
LHSV	3	2,75
H ₂ /óleo	300	1000
Tempo (horas)	27,5	*

Alimentação LGO encravada com DMDS (conteúdo de S total de 3,6% em peso) foi usada para pré-sulfetação. * tempo na corrente é relatado no texto dos exemplos.

Tabela 3. Condições de teste, teste HC-PT, Alimentação VGO.

	Pré-sulfetação	Testes
Temperatura (°C)	340	382
H ₂ pressão (bar)	30	120
LHSV	3	1,75
H ₂ /óleo	300	1000
Tempo (horas)	27,5	*

Alimentação LGO encravada com DMDS (conteúdo de S total de 3,6% em peso) foi usada para pré-sulfetação. * tempo na corrente é relatado no texto dos exemplos.

Tabela 4. Condições de teste, teste FCC-PT, Alimentação VGO.

	Pré-sulfetação	Testes
--	----------------	--------

Temperatura (°C)	320	360
H ₂ pressão (bar)	45	70
LHSV	3	1,2
H ₂ /óleo	300	400
Tempo (horas)	16	*

Alimentação LGO encravada com DMDS (conteúdo de S total de 3,6% em peso) foi usada para pré-sulfetação. * tempo na corrente é relatado no texto dos exemplos.

Tabela 5. Condições de teste, teste ULSD, Alimentação LGO.

	Pré-sulfetação	Testes
Temperatura (°C)	320	340
H ₂ pressão (bar)	45	45
LHSV	3	2
H ₂ /óleo	300	300
Tempo (horas)	27,1	*

- 5 Alimentação LGO encravada com DMDS (conteúdo de S total de 3,6% em peso) foi usada para pré-sulfetação. * tempo na corrente é relatado no texto dos exemplos.

Preparação de suporte (0 a 18,75% em peso de B₂O₃ no suporte)

- 10 O suporte foi preparado misturando de uma torta de hidrato de alumina (conteúdo de água de cerca de 80%) e ácido bórico (H₃BO₃) em um amassador para formar uma pasta extrusável. (Em alguns casos, o conteúdo de água da mistura de extrusão teve que ser ajustado por evaporação ou adicionando água adicional a fim de obter uma pasta adequada para extrusão. Uma pessoa versada na técnica sabe como ajustar o conteúdo de água a fim de obter uma pasta extrusável). A mistura resultante foi
- 15 extrusada por uma placa de matriz 1.3Q, secada durante a noite a 120°C e, em seguida, calcinada (opcionalmente com vapor) a uma temperatura na faixa de 475 a 850°C (ver Tabela 6).

O suporte D3 foi preparado de A1 e os suportes B2, C3 e D4 foram preparados de A6 por impregnação de volume de poros do suporte A1 e A6,

respectivamente, com uma solução de tetra hidrato de tetra borato de amônio $((\text{NH}_4)_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ em água. O suporte impregnado foi aquecido até uma temperatura de 120°C , mantido a esta temperatura durante 30 minutos e posteriormente calcinado (opcionalmente com vapor) a uma temperatura na faixa de 475 a 550°C por 1 hora (ver

5 Tabela 6).

Tabela 6: Temperatura de calcinação dos suportes A a H

Suporte	B_2O_3 (% em peso)	Temperatura de calcinação ($^\circ\text{C}$)
A1	0	475
A2	0	600
A3	0	750
A4	0	840
A5	0	720
A6	0	550
B1	1,88	700
B2	1,88	550
C1	3,75	700
C2	3,75	680
C3	3,75	550
D1	7,5	760
D2	7,5	800
D3	7,5	475
D4	7,5	550
E1	9,8	650
E2	9,8	750
E3	9,8	550
F1	11,25	810
F2	11,25	760
G1	15	850

H1	18,75	750
----	-------	-----

Preparação e teste de catalisadores 1 a 44

Todas as composições químicas dos catalisadores são calculadas com base na quantidade de material usado para a preparação do catalisador.

Exemplo 1

5 Catalisador de NiMoP 1

A solução de impregnação foi preparada misturando quantidades adequadas de água, carbonato de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y]$, trióxido de molibdênio (MoO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4). A mistura foi suficientemente aquecida e mantida na temperatura enquanto agitada até uma solução clara ser obtida. Depois que a solução foi
 10 arrefecida, dietileno glicol (0,44 mol / mol de metais de hidrogenação presentes no catalisador) foi adicionado. A quantidade inicial de água foi escolhida de forma que o volume total da solução após a adição de dietileno glicol fosse de cerca de 230% do volume de poros para a impregnação do suporte em pó A4.

O suporte A4 foi esmagado, peneirado e impregnado com a solução de
 15 impregnação até 230% de saturação de volume de poros. O pó impregnado foi secado 10 horas a 80°C e posteriormente por 4 horas a 120°C . O conteúdo de Mo_2O_3 final foi de 24% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo de NiO final foi de 4% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo de P_2O_5 final foi de 2% em peso (base seca) do catalisador acabado.

20 O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 1026 ppm (k wt = 21,05) e produto N de 80 ppm (k wt = 8,38) após 144 horas de empo na corrente. Os resultados são na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 2

25 Catalisador de NiMoPB 2

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1, exceto que o suporte D1 foi usado e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 5,3% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu

um produto S de 976 ppm (k wt = 21,76) e o produto N de 29 ppm (k wt = 11,54) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 3

5 Catalisador de NiMoPB 3

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1, exceto que o suporte G1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 10,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

10 O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 995 ppm (k wt = 21,11) e produto N de 23 ppm (k wt = 12,24) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 4

Catalisador de NiMoP 4

15 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1, exceto que o conteúdo final de P_2O_5 foi de 4,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 902 ppm (k wt = 23,10) e produto N de 44 ppm (k wt = 10,18) após 20 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 5

Catalisador de NiMoPB 5

25 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 4, exceto que o suporte C1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 2,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 910 ppm (k wt = 21,90) e produto N de 18 ppm (k wt = 11,75) após 30 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 6

Catalisador de NiMoPB 6

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 4, exceto que o suporte D1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 5,1 % em peso
5 (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 926 ppm (k wt = 22,31) e produto N de 16 ppm (k wt = 12,70) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

10 *Exemplo 7*

Catalisador de NiMoPB 7

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 4, exceto que o suporte F1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 7,6 % em peso
(base seca) do catalisador acabado.

15 O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 1137 ppm (k wt = 18,18) e produto N de 16 ppm (k wt = 12,70) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 8

20 Catalisador de NiMoPB 8

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 4, exceto que o suporte G1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 10,1 % em peso
(base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu
25 um produto S de 998 ppm (k wt = 21,33) e produto N de 23 ppm (k wt = 12,43) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 9

Catalisador de NiMoP 9

30 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1,

exceto que o conteúdo P_2O_5 P final foi de 7% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 1069 ppm (k wt = 20,62) e produto N de 34 ppm (k wt = 10,57) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

O catalisador 9 também foi preparado como extrusados integrais seguindo o procedimento de preparação como descrito acima, exceto que o volume total da solução de impregnação após a adição de dietileno glicol foi de cerca de 110% do volume de poros para a impregnação de extrusados de suporte A4 e que o suporte foi impregnado com a solução de impregnação até saturação de volume de poros de 110%.

Os extrusados do catalisador 9 foram testados em modo HC-PT com alimentação HGO (produto S de 653 ppm (k wt = 28,74) e produto N de 26 ppm (k wt = 11,49) após 192 horas de tempo na corrente), em modo HC-PT com alimentação VGO (produto S de 583 ppm (k wt = 19,84) e produto N de 155 ppm (k wt = 4,01) após 300 horas de tempo na corrente) e em modo FCC-PT com alimentação VGO (produto S de 2022 ppm (k wt = 4,72) e produto N de 557 ppm (k wt = 0,97) depois de 174 horas de tempo na corrente).

Exemplo 10

Catalisador de NiMoPB 10

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte C1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 2,4% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 964 ppm (k wt = 20,97) e produto N de 18 ppm (k wt = 11,21) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

O catalisador 10 também foi preparado como extrusados integrais seguindo o procedimento de preparação como descrito acima, exceto que o volume total da solução de impregnação após a adição de dietileno glicol foi de cerca de 110% do

volume de poros para a impregnação de extrusados de suporte C1 e que o suporte foi impregnado com a solução de impregnação até saturação de volume de poros de 110%.

Os extrusados do catalisador 10 foram testados em modo HC-PT com alimentação HGO (produto S de 438 ppm (k wt = 41,57) e produto N de 12 ppm (k wt = 14,26) após 192 horas de tempo na corrente) e em modo HC-PT com alimentação VGO (produto S de 304 ppm (k wt = 32,40) e produto N de 92 ppm (k wt = 4,65) após 300 horas de tempo na corrente).

Exemplo 11

Catalisador de NiMoPB 11

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte D1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 4,9% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu um produto S de 799 ppm (k wt = 25,59) e produto N de 11 ppm (k wt = 14,17) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

O catalisador 11 também foi preparado como extrusados integrais seguindo o procedimento de preparação como descrito acima, exceto que o volume total da solução de impregnação após a adição de dietileno glicol foi de cerca de 110% do volume de poros para a impregnação de extrusados de suporte D1 e que o suporte foi impregnado com a solução de impregnação até a saturação do volume de poros de 110%.

Os extrusados do catalisador 11 foram testados em modo HC-PT com alimentação HGO (produto S 349 ppm (k wt = 47,72) e produto N de 8 ppm (k wt = 14,93) após 192 horas de tempo na corrente), em modo HC-PT com alimentação VGO (produto S de 300 ppm (k wt = 31,84) e produto N de 80 ppm (k wt = 4,82) após 300 horas de tempo na corrente) e em modo FCC-PT com alimentação VGO (produto S de 1805 ppm (k wt = 5,46) e produto N de 463 ppm (k wt = 1,26) depois de 174 horas de tempo na corrente).

Exemplo 12

Catalisador de NiMoPB 12

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte F1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 7,3% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu
5 um produto S de 1190 ppm (k wt = 17,52) e produto N de 21 ppm (k wt = 11,35) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 13

Catalisador de NiMoPB 13

10 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte G1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 9,8% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu
um produto S de 1043 ppm (k wt = 20,21) e produto N de 26 ppm (k wt = 11,81) após
15 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 14

Catalisador de NiMoPB 14

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1,
20 exceto que suporte F1 foi usado e que o conteúdo final de P_2O_5 foi de 9,5% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 7,0% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo HC-PT com alimentação HGO e atingiu
um produto S de 1370 ppm (k wt = 15,59) e produto N de 30 ppm (k wt = 11,48) após
25 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 15

Catalisador de NiMoPB 15

O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito
30 no Exemplo 9, exceto que suporte B1 foi usado e que o conteúdo final de P_2O_5 foi de

1,5% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 1,3% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com Alimentação VGO e atingiu um
5 produto S de 1220 ppm (k wt = 8,06) e produto N de 509 ppm (k wt = 1,18) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 16

Catalisador de NiMoPB 16

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1,
10 exceto que suporte C2 foi usado e que o conteúdo de MoO_3 final foi de 19% em peso (base seca), o conteúdo final de P_2O_5 foi de 4% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 2,7% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1481 ppm (k wt = 6,48) e produto N de 545 ppm (k wt = 1,03)
15 após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 17

Catalisador de NiMoPB 17

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 16,
20 exceto que suporte F2 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 8,2% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1616 ppm (k wt = 6,06) e produto N de 521 ppm (k wt = 1,11)
25 após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 18

Catalisador de NiMoP 18

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte A1 foi usado e que o conteúdo final de P_2O_5 foi de
30 4,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1216 ppm (k wt = 7,03) e produto N de 455 ppm (k wt = 1,16) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

5 *Exemplo 19*

Catalisador NiMoPB 19

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 18, exceto que suporte B1 foi usado e que o conteúdo final de B₂O₃ foi de 1,3% em peso (base seca) do catalisador acabado.

10 O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1230 ppm (k wt = 7,85) e produto N de 473 ppm (k wt = 1,26) após 120 horas de tempo na corrente.

Exemplo 20

15 Catalisador de NiMoPB 20

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 18, exceto que suporte B2 foi usado e que o conteúdo final de B₂O₃ foi de 1,3% em peso (base seca) do catalisador acabado.

20 O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1115 ppm (k wt = 7,33) e produto N de 413 ppm (k wt = 1,25) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 21

Catalisador de NiMoPB 21

25 O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte C1 foi usado e que o conteúdo de MoO₃ final foi de 26% em peso (base seca), o conteúdo de NiO final foi de 5% em peso (base seca), o conteúdo final de P₂O₅ foi de 4,5% em peso (base seca) e o conteúdo final de B₂O₃ foi de 2,4% em peso (base seca) do catalisador acabado.

30 O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O

catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1407 ppm (k wt = 6,63) e produto N de 452 ppm (k wt = 1,26) após 120 horas de tempo na corrente.

Exemplo 22

5 Catalisador de NiMoPB 22

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte C1 foi usado e que o conteúdo de MoO₃ final foi de 22% em peso (base seca), o conteúdo de NiO final foi de 3% em peso (base seca), o conteúdo final de P₂O₅ foi de 4,5% em peso (base seca) e o conteúdo final de B₂O₃ foi de 10 2,6% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1664 ppm (k wt = 6,14) e produto N de 507 ppm (k wt = 1,19) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

15 *Exemplo de 23*

Catalisador de NiMoPB 23

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 22, exceto que suporte C1 foi usado e que o conteúdo final de NiO foi de 5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

20 O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1282 ppm (k wt = 7,87) e produto N de 455 ppm (k wt = 1,37) após 120 horas de tempo na corrente.

Exemplo 24

25 Catalisador de NiMoPB 24

O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito no Exemplo 23, exceto que suporte C3 foi usado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um 30 produto S de 1231 ppm (k wt = 7,08) e produto N de 429 ppm (k wt = 1,26) após 120

horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 25

Catalisador de NiMoPB 25

O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito
5 no Exemplo 18, exceto que suporte D3 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 5,1% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1488 ppm (k wt = 5,62) e produto N de 406 ppm (k wt = 1,25) após 120
10 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 26

Catalisador de NiMoPB 26

O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito no Exemplo 25, exceto que suporte D2 foi usado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1429 ppm (k wt = 6,60) e produto N de 419 ppm (k wt = 1,37) após 120
15 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 27

20 Catalisador de NiMoPB 27

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 25, exceto que suporte H1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 12,7% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um
25 produto S de 1646 ppm (k wt = 5,66) e produto N de 436 ppm (k wt = 1,28) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 28

Catalisador de NiMoPB 28

30 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1,

exceto que suporte D1 foi usado e que o conteúdo de MoO_3 final foi de 19% em peso (base seca), o conteúdo final de P_2O_5 foi de 6,5% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 5,3% em peso (base seca) do catalisador acabado.

5 O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1473 ppm (k wt = 6,09) e produto N de 520 ppm (k wt = 1,02) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 29

Catalisador de NiMoPB 29

10 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 28, exceto que suporte F2 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 7,9% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1659 ppm (k wt = 5,51) e produto N de 486 ppm (k wt = 0,94) 15 após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 30

Catalisador de NiMoP 30

O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito 20 no Exemplo 9, exceto que suporte A3 foi usado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1597 ppm (k wt = 5,50) e produto N de 483 ppm (k wt = 1,09) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

25 *Exemplo 31*

Catalisador de NiMoPB 31

O catalisador foi preparado como extrusados integrais, conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte C1 foi usado e que o conteúdo de MoO_3 final foi de 22% em peso (base seca), o conteúdo de NiO final foi de 5% em peso (base seca), o 30 conteúdo final de P_2O_5 foi de 7% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de

2,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1206 ppm (k wt = 7,81) e produto N de 415 ppm (k wt = 1,41) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 32

Catalisador de NiMoPB 32

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 31, exceto que suporte C3 foi usado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1272 ppm (k wt = 6,70) e produto N de 416 ppm (k wt = 1,27) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 33

Catalisador de NiMoPB 33

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 9, exceto que suporte D2 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 4,9% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1313 ppm (k wt = 6,56) e produto N de 408 ppm (k wt = 1,42) após 120 horas de tempo na corrente.

Exemplo 34

Catalisador de NiMoPB 34

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 33, exceto que suporte D4 foi usado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1275 ppm (k wt = 6,44) e produto N de 391 ppm (k wt = 1,30) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 35

Catalisador de NiMoPB 35

O catalisador foi preparado como extrusados integrais conforme descrito no Exemplo 34, exceto que suporte H1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 12,2% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1592 ppm (k wt = 5,62) e produto N de 430 ppm (k wt = 1,25) após 120 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

10 *Exemplo 36*

Catalisador de NiMoPB 36

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 1, exceto que suporte C2 foi usado e que o conteúdo final de MoO_3 foi de 19% em peso (base seca), o conteúdo final de P_2O_5 foi de 9% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 2,6% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1575 ppm (k wt = 5,85) e produto N de 533 ppm (k wt = 1,01) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

20 *Exemplo 37*

Catalisador de NiMoPB 37

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 36, exceto que suporte D1 foi usado e que o conteúdo final de B_2O_3 foi de 5,1% em peso (base seca) do catalisador acabado.

25 O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1607 ppm (k wt = 5,62) e produto N de 559 ppm (k wt = 0,93) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 38

30 Catalisador de NiMoPB 38

A solução de impregnação foi preparada misturando quantidades adequadas de água, carbonato de níquel $[\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y]$, trióxido de molibdênio (MoO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4). A mistura foi suficientemente aquecida e mantida na temperatura enquanto agitada até uma solução clara ser obtida. A quantidade inicial de
 5 água foi escolhida de uma maneira que o volume total da solução fosse de cerca de 230% do volume de poros para a impregnação do suporte em pó C2.

O suporte C2 foi esmagado, peneirado e impregnado com a solução de impregnação até saturação do volume de poros de 230%. O pó impregnado foi secado durante 10 horas a 80°C e posteriormente 4 horas a 120°C . Em seguida, o catalisador
 10 seco foi calcinado durante 1 hora a 480°C . O conteúdo final de MoO_3 foi de 19% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo final de NiO foi 4% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo final de P_2O_5 foi de 4% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo final de B_2O_3 foi de 2,7% em peso (base seca) do catalisador acabado.

15 O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1396 ppm ($k_{\text{wt}} = 6,33$) e produto N de 448 ppm ($k_{\text{wt}} = 1,20$) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 39

20 Catalisador de NiMoP 39

O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 38, exceto que suporte A5 foi usado e que o conteúdo final de P_2O_5 foi de 6,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e
 25 atingiu um produto S de 1191 ppm ($k_{\text{wt}} = 8,18$) e produto N de 556 ppm ($k_{\text{wt}} = 1,05$) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 40

Catalisador de NiMoPB 40

30 O catalisador em pó foi preparado conforme descrito no Exemplo 38,

exceto que suporte C2 foi usado e que o conteúdo final de P_2O_5 foi de 6,5% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi testado em modo FCC-PT com alimentação VGO e atingiu um produto S de 1576 ppm (k wt = 5,52) e produto N de 468 ppm (k wt = 1,12) após 144 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 41

Catalisador de CoMoP 41

O catalisador extrusado foi preparado conforme descrito no Exemplo 9, exceto que carbonato de níquel foi substituído por carbonato de cobalto ($CoCO_3$) e que o suporte A2 foi usado. O conteúdo final de MoO_3 foi de 24% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo final de CoO foi de 4,4% em peso (base seca) do catalisador acabado. O conteúdo final de P_2O_5 foi de 2,1% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo ULSD com alimentação LGO e atingiu um produto S de 28,1 ppm (k wt = 22,07) e produto N de 1,15 ppm (k wt = 10,18) após 216 horas de tempo na corrente. Os resultados estão na base de medições duplicadas médias.

Exemplo 42

Catalisador de CoMoPB 42

O catalisador extrusado foi preparado conforme descrito no Exemplo 41, exceto que suporte E3 foi usado e que o conteúdo de MoO_3 final foi de 25% de peso (base seca), o conteúdo final de CoO foi de 6% em peso (base seca) e o conteúdo final de B_2O_3 foi de 6% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo ULSD com alimentação LGO e atingiu um produto S de 11,9 ppm (k wt = 24,97) e produto N de 0,3 ppm (k wt = 12,18) depois de 216 horas de tempo na corrente.

Exemplo 43

Catalisador de CoMoPB 43

O catalisador extrusado foi preparado conforme descrito no Exemplo 41, exceto que suporte E2 foi usado e que o conteúdo de MoO_3 final foi de 25% de peso (base seca) e o conteúdo de B_2O_3 final foi de 6,1% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo ULSD com alimentação LGO e atingiu um produto S de 11,3 ppm (k wt = 24,30) e produto N de 0,3 ppm (k wt = 11,71) depois de 216 horas de tempo na corrente.

Exemplo 44

Catalisador de CoMoPB 44

O catalisador extrusado foi preparado conforme descrito no Exemplo 41, exceto que suporte E1 foi usado e que o conteúdo de CoO final foi de 5% em peso (base seca), o conteúdo de P_2O_5 final foi de 7,9% em peso (base seca) e o conteúdo de B_2O_3 final foi de 5,8% em peso (base seca) do catalisador acabado.

O catalisador foi esmagado e peneirado, antes do teste de atividade. O catalisador em pó foi testado em modo ULSD com alimentação LGO e atingiu um produto S de 11,7 ppm (k wt = 25,09) e produto N de 0,3 ppm (k wt = 12,19) após 216 horas de tempo na corrente.

Componentes citados pelo nome químico ou fórmula em qualquer lugar no relatório descritivo ou nas reivindicações, se citados no singular ou plural, são identificados como eles existem antes de entrar em contato com outra substância citada pelo nome químico ou tipo químico (por exemplo, outro componente, um solvente ou etc.). Não importa que mudanças, transformações e/ou reações químicas, se houver, ocorrem na mistura ou solução resultante, pois essas mudanças, transformações e/ou reações são o resultado natural de reunir os componentes especificados nas condições citadas de acordo com esta divulgação. Assim, os componentes são identificados como ingredientes a serem reunidos em relação à execução de uma operação desejada ou à formação de uma composição desejada.

A invenção pode compreender, consistir ou consistir essencialmente dos

materiais e/ou procedimentos recitados neste documento.

Como usado neste documento, o termo “cerca” modificando a quantidade de um ingrediente nas composições da invenção ou empregado nos métodos da invenção se refere à variação da quantidade numérica que pode ocorrer, por exemplo, através de
5 procedimentos de medição e manipulação de líquido típicos usados para fazer concentrados ou usar soluções no mundo real; através de erro inadvertido nestes processos; por meio de diferenças na fabricação, origem ou pureza dos ingredientes empregados para fazer as composições ou executar os métodos; e semelhantes. O termo cerca também engloba quantidades que diferem devido às condições de equilíbrio
10 diferentes para uma composição resultante de uma mistura inicial particular. Se ou não modificadas pelo termo “cerca”, as reivindicações incluem equivalentes às quantidades.

Exceto conforme possa ser expressamente de outra forma indicado, o artigo “um” ou “uma” se e como usado neste documento não se destina a limitar e não deve ser interpretado como limitando a descrição ou uma reivindicação a um único
15 elemento ao qual o artigo se refere. Em vez disso, o artigo “um” ou “uma” se e como usado neste documento é destinado a cobrir um ou mais desses elementos, a menos que o texto indique expressamente o contrário.

Toda e qualquer patente ou outra publicação ou documento publicado citados em qualquer porção deste relatório são incorporados *in toto* nesta divulgação por
20 referência, como se totalmente enunciados neste documento.

Esta invenção é suscetível a uma variação considerável na sua prática. Portanto, a descrição acima não se destina a limitar e não deve ser interpretada como limitando a invenção às exemplificações particulares apresentadas acima.

REIVINDICAÇÕES

1. Catalisador, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:
 pelo menos um componente de metal do Grupo VIB,
 pelo menos um componente de metal do Grupo VIII,
 5 um componente de fósforo, e
 um componente transportador contendo boro,
 em que a quantidade do componente de fósforo é de pelo menos 1% em peso,
 expressa como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador e a quantidade de
 conteúdo de boro está na faixa de 1 a 13% em peso, expresso como um óxido (B_2O_3) e com
 10 base no peso total do catalisador; e em que a formação do catalisador envolve pelo menos
 coextrusar uma fonte de boro com um transportador para formar uma mistura extrusável do
 transportador e do componente de boro e extrusar a mistura para formar um transportador
 extrusado contendo boro, secar e calcinar o extrusado e impregnar o extrusado calcinado
 com uma solução compreendida de uma fonte de fósforo, pelo menos uma fonte de metal do
 15 Grupo VIB e/ou pelo menos uma fonte de metal do Grupo VIII.
2. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**
 pelo fato de que o componente de metal do Grupo VIB compreende molibdênio.
3. Catalisador, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADO**
 pelo fato de que o componente de metal do Grupo VIII compreende níquel.
- 20 4. Catalisador, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO**
 pelo fato de que o componente de metal do Grupo VIII compreende níquel.
5. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2,
CARACTERIZADO pelo fato de que o componente de metal do Grupo VIII compreende
 cobalto.
- 25 6. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5,
CARACTERIZADO pelo fato de que a quantidade de componente de fósforo está na faixa
 de 4% em peso a 10% em peso, expressa como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do
 catalisador.
7. Catalisador, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO**
 30 pelo fato de que a quantidade do componente de fósforo está na faixa de 4% em peso a 7%

em peso, expressa como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador.

8. Catalisador, de acordo com a reivindicação 7, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o conteúdo de boro está na faixa de 2% em peso a 8% em peso, expresso como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador.

5 9. Catalisador, de acordo com a reivindicação 8, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o conteúdo de boro está na faixa de 4% em peso a 6% em peso, expresso como um óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador.

10 10. Catalisador, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 9, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o componente transportador contendo boro é um produto de uma coextrusão de pelo menos um transportador e uma fonte de boro.

11. Catalisador, de acordo com a reivindicação 10, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o componente transportador contendo boro é impregnado com o componente de metal do Grupo VIB, o componente de metal do Grupo VIII e o componente de fósforo.

15 12. Catalisador, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 11, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o transportador compreende alumina.

13. Catalisador, de acordo com qualquer das reivindicações 1 a 12, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a fonte de boro compreende ácido bórico.

20 14. Catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que ainda compreende um aditivo orgânico.

15. Catalisador, de acordo com a reivindicação 14, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que o aditivo orgânico é selecionado do Grupo consistindo em

25 (i) um composto orgânico selecionado do Grupo consistindo em (a) compostos orgânicos compreendendo pelo menos dois átomos de oxigênio e 2 a 10 átomos de carbono e (b) os éteres, ésteres, acetais, cloretos, amidas ácidas, oligômeros, polímeros dos compostos orgânicos (a) e

(ii) um composto orgânico compreendendo pelo menos um átomo de nitrogênio covalentemente ligado e pelo menos uma metade carbonila.

30 16. Método para produzir um catalisador conforme definido nas reivindicações 1 a 15, o método **CHARACTERIZADO** pelo fato de que compreende formar

uma mistura extrusável de uma fonte de boro com um transportador e extrusar a mistura para formar um transportador extrusado contendo boro,

secar e calcinar o extrusado, e

impregnar o extrusado calcinado com uma solução compreendida de uma
5 fonte de fósforo, pelo menos uma fonte de metal do Grupo VIB e/ou pelo menos uma fonte de metal do Grupo VIII,

a quantidade da fonte de boro e a quantidade da fonte de fósforo sendo
suficientes para formar uma composição catalítica pelo menos tendo um conteúdo de boro na faixa de 1% em peso a 13% em peso, expresso como um óxido (B_2O_3) e com base no
10 peso total do catalisador e um conteúdo de fósforo de pelo menos 1% em peso, expresso como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO**
pelo fato de que a quantidade da fonte de boro é suficiente para que o conteúdo de boro do catalisador produzido esteja na faixa de 2% em peso a 8% em peso, expresso como um
15 óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, **CARACTERIZADO**
pelo fato de que a quantidade da fonte de boro é suficiente para que o conteúdo de boro do catalisador produzido esteja na faixa de 4% em peso a 6% em peso, expresso como um
óxido (B_2O_3) e com base no peso total do catalisador.

20 19. Método, de acordo com a reivindicação 18, **CARACTERIZADO**
pelo fato de que a quantidade da fonte de fósforo é suficiente para que o conteúdo de fósforo do catalisador produzido esteja na faixa de 4% em peso a 10% em peso, expresso como um
óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador.

20. Método, de acordo com a reivindicação 19, **CARACTERIZADO**
25 pelo fato de que a quantidade da fonte de fósforo é suficiente para que o conteúdo de fósforo do catalisador esteja na faixa de 4% em peso a 7% em peso, expresso como um óxido (P_2O_5) e com base no peso total do catalisador.

21. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda compreende calcinar um extrusado calcinado
30 impregnado formado na etapa de impregnação.

22. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda compreende secar um extrusado calcinado impregnado formado na etapa de impregnação, de modo a formar um extrusado calcinado impregnado seco de modo a formar o catalisador.

5 23. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que ainda compreende secar um extrusado calcinado impregnado formado na etapa de impregnação, de modo a formar um extrusado calcinado impregnado seco e ainda calcinar o extrusado calcinado impregnado seco de modo a formar o catalisador.

10 24. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 20 e 22, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a solução ainda compreende um aditivo orgânico.

25 Método, de acordo com a reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o aditivo orgânico é selecionado do Grupo consistindo em

15 (i) um composto orgânico selecionado do Grupo consistindo em (a) compostos orgânicos compreendendo pelo menos dois átomos de oxigênio e 2 a 10 átomos de carbono e (b) os éteres, ésteres, acetais, cloretos ácidos, amidas ácidas, oligômeros, polímeros dos compostos orgânicos (a) e

(ii) um composto orgânico compreendendo pelo menos um átomo de
20 nitrogênio covalentemente ligado e pelo menos uma metade de carbonila.

26. Método, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende contatar uma alimentação de hidrocarboneto com um catalisador de qualquer uma das reivindicações precedentes 1 a 15, sob condições de hidrotratamento de modo a hidrotratar a alimentação de hidrocarboneto.