



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

(11) BR 102014009728-7 B1



(22) Data do Depósito: 24/04/2014

(45) Data de Concessão: 17/11/2020

(54) Título: PROCESSO DE PREPARO DE UM CATALISADOR À BASE DE TUNGSTÊNIO CONTENDO UM SUPORTE MINERAL POROSO QUE COMPREENDE ALUMINA E/OU SÍLICA

(51) Int.Cl.: B01J 37/02; B01J 37/08; B01J 37/20; B01J 37/16; B01J 23/30; (...).

(52) CPC: B01J 37/0203; B01J 37/0207; B01J 37/08; B01J 37/20; B01J 37/16; (...).

(30) Prioridade Unionista: 30/04/2013 FR 13/53.941.

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

(72) Inventor(es): THIBAULT ALPHAZAN; AUDREY BONDUELLE; CHRISTÈLE LEGENS; PASCAL RAYBAUD; CHRISTOPHE COPERET.

(57) Resumo: PROCESSO DE PREPARO DE UM CATALISADOR À BASE DE TUNGSTÊNIO, UTILIZÁVEL EM HIDROTRATAMENTO OU EM HIDROCRAQUEAMENTO. A presente invenção refere-se a um processo de preparo de um catalisador à base de tungstênio destinado aos processos de hidrotreatamento ou de hidrocrackeamento. A invenção se refere a um processo de preparo de um catalisador, permitindo reações de hidrogenação nos processos de hidrotreatamento e de hidrocrackeamento. Esse catalisador é preparado a partir de pelo menos um precursor mononuclear à base de tungstênio (W) sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação W=O ou W-OR ou pelo menos uma ligação W=S ou W-SR na qual [R = C_xH_y na qual x (Maior igual) 1 e (x-1) (Menor igual) y (Menor igual) (2x+1) ou R = Se (OR')₃ ou R = Se (R')₃ na qual R' = C_xH_y, na qual x' (Maior igual) 1 e (x'-1) (Menor igual) y' (Menor igual) (2x'+1)], eventualmente de pelo menos um precursor de Mo, e eventualmente de pelo menos um elemento promotor do grupo VIII. Esses precursores são depositados sobre um suporte óxido adaptado ao processo, no qual ele é utilizado, esse catalisador sendo vantajosamente sulfurado antes de ser utilizado nesse processo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE PREPARO DE UM CATALISADOR À BASE DE TUNGSTÊNIO CONTENDO UM SUPORTE MINERAL POROSO QUE COMPREENDE ALUMINA E/OU SÍLICA"**.

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um processo de preparo de um catalisador à base de tungstênio (W) particularmente eficaz nas reações de hidrogenação, intervindo nos processos de hidrotratamento e de hidrocraqueamento, assim como nas reações de hidrocraqueamento propriamente ditas que intervêm nos processos de hidrotratamento e/ou de hidrocraqueamento.

[002] A presente invenção tem também por objeto a utilização desse catalisador nos processos de hidrotratamento e/ou hidrocraqueamento.

Estado da técnica anterior

Generalidades sobre os catalisadores de hidrotratamento (HDT) e hidrocraqueamento (HCK) de cargas hidrocarbonadas

[003] A composição e a utilização dos catalisadores de hidrotratamento e de hidrocraqueamento de cargas hidrocarbonadas são respectivamente bem descritas nas obras: "Catalysis by transition metal sulphides, From Molecular Theory to industrial Application", 2013, H. Toulhouat, P. Raybaud et "Hydrocracking Science and Technology", 1996, J. Scherzer, A. J. Gruia, Marcel Dekker Inc.

[004] Assim, os catalisadores utilizados nos processos de refinação quer sejam destinados às reações de hidrotratamento ou de hidrocraqueamento, se caracterizam geralmente por uma função hidrodesidrogenante fornecida pela presença de uma fase ativa à base de pelo menos um metal do grupo VIB e eventualmente por um metal do grupo VIII da tabela periódica dos elementos. As formulações as mais comuns são de tipo cobalto-molibdênio (CoMo), níquel-molibdênio

(NiMo) e níquel-tungstênio (NiW). Esses catalisadores podem se apresentar sob a forma mássica (válida especificamente para os catalisadores de hidrotratamento) ou bem no estado suportado, colocando então em jogo um sólido poroso de natureza diferente. Neste último caso, o suporte poroso é geralmente um óxido amorfo ou mal cristalizado (alumina, alumino-silicato, etc), eventualmente associado a um material zeolítico ou não. Após preparo, pelo menos um metal do grupo VIB e eventualmente pelo menos um metal do grupo VIII constitutivo(s) desses catalisadores se apresenta(m) frequentemente sob a forma oxidada. A forma ativa e estável para os processos de hidrocrackeamento (HCK) e de hidrotratamento (HDT) sendo a forma sulfurada, esses catalisadores devem sofrer uma etapa de sulfuração. Esta pode ser realizada na unidade do processo associado (fala-se então de sulfuração *in-situ*) ou previamente ao carregamento do catalisador na unidade (fala-se então de sulfuração *ex situ*).

[005] É geralmente conhecido do Técnico que bons desempenhos catalíticos nos domínios de aplicação mencionados acima são função: 1) da natureza da carga hidrocarbonada a tratar, 2) do processo empregado, 3) das condições operacionais de funcionamento escolhidas e 4) do catalisador utilizado. Neste último caso, é também admitido que um catalisador que apresenta um elevado potencial catalítico se caracteriza: 1) por uma função hidrodesidrogenante otimizada (fase ativa associada perfeitamente dispersada na superfície do suporte e que apresenta um teor em fase ativa elevado) e 2) no caso particular dos processos que colocam em jogo reações de HCK, por um bom equilíbrio entre essa função hidrodesidrogenante e a função de craqueamento. Notamos também que, idealmente, independentemente da natureza da carga hidrocarbonada a tratar, o catalisador deve poder apresentar uma acessibilidade dos locais ativos, face os reagentes e produtos de reações desenvolvendo uma superfície ativa elevada, o

que pode levar a problemas específicos em termos de estrutura e de textura próprios ao suporte óxido constitutivo desses catalisadores.

[006] Os métodos usuais que levam à formação da fase hidrodesidrogenante dos catalisadores de hidrotratamento e de hidrocrackeamento consistem em um depósito de precursor(es), compreendendo pelo menos um metal do grupo VIB e, eventualmente, pelo menos um metal do grupo VIII sobre um suporte óxido pela técnica dita “de impregnação a seco” seguido das etapas de maturação, de secagem e, eventualmente, de calcinação levando à formação da forma oxidada desse(s) metal(is) empregado(s). Vem, em seguida, a etapa final de sulfuração geradora da fase ativa hidrodesidrogenante, conforme mencionado acima.

[007] Os desempenhos catalíticos de catalisadores oriundos desses protocolos de síntese “convencionais” foram amplamente estudados. Em particular, foi mostrado que, para teores em metal relativamente elevados, fases refratárias à sulfuração formadas consecutivamente à etapa de calcinação (fenômeno de calcinação) aparecem (H. Toulhouat P. Raybaud “Catalysis by transition metal sulphides, From Molecular Theory to industrial Application”, 2013). Por exemplo, no caso dos catalisadores de tipo CoMo ou NiMo suportados sobre um suporte de natureza alumínica, trata-se 1) de cristalitos de MoO_3 , NiO , CoO , CoMoO_4 ou Co_3O_4 , de tamanho suficiente para serem detectados em DRX, e/ou 2) das espécies do tipo $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, CoAl_2O_4 ou NiAl_2O_4 . As três espécies pré-citadas contendo o elemento alumínio são bem conhecidas do técnico. Elas resultam da interação entre o suporte alumínico e os sais precursores em solução da fase ativa hidrodesidrogenante, o que se traduz concretamente por uma reação entre íons Al^{3+} extraídos da matriz alumínica e esses sais para formar heteropoliânios de Anderson de fórmula $[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]^{3-}$, eles próprios precursores das fases refratárias à sulfuração. A presença do

conjunto dessas espécies leva a uma perda indireta não desprezível da atividade catalítica do catalisador associado, pois a totalidade dos elementos pertencentes pelo menos a um metal do grupo VIB e eventualmente a pelo menos um metal do grupo VIII não é utilizada ao máximo de seu potencial, já que uma parte destes é imobilizada em espécies não ativas ou pouco ativas.

[008] Os desempenhos catalíticos dos catalisadores convencionais descritos acima poderiam, portanto, ser melhorados, notadamente desenvolvendo novos métodos de preparo desses catalisadores que permitiriam:

[009] assegurar uma boa dispersão da fase hidrodessidrogenante, em particular para teores em metal elevados (por exemplo, por controle do tamanho das partículas à base de metais de transição, manutenção das propriedades dessas partículas após tratamento térmico antes da sulfuração, etc);

[0010] limitar a formação das espécies refratárias à sulfuração, por exemplo, por um melhor controle das interações entre a fase ativa hidrodessidrogenante (e/ou seus precursores) e o suporte poroso empregado, ou pela obtenção de uma melhor sinergia entre os metais de transição constitutivos da fase ativa, etc;

[0011] assegurar uma boa difusão dos reagentes e dos produtos das reações, mantendo superfícies ativas desenvolvidas elevadas (otimização das propriedades químicas, texturais e estruturais do suporte poroso).

[0012] O par NiW é reconhecido como sendo o par de metais dos grupos VIB e VIII ótimo para a hidrogenação dos aromáticos, assim como para a hidrodessnitrogenação, funções-chave às reações de hidrotratamento ou para o hidrocraqueamento. Apesar dos elevados teores de NiW depositados, por via “clássica”, com o auxílio de precursores habituais (metatungstato de amônio e nitrato de níquel) sobre o

suporte e apesar dos estudos paramétricos referentes às etapas de preparo, não chegou-se a 1) controlar a dispersão e a morfologia das folhas, 2) sulfurar bem o tungstênio e 3) otimizar a taxa de promoção da fase ativa gerada sobre os suportes: são as chaves essenciais para amplamente reforçar o poder hidrogenante da fase ativa e assim realizar as reações de hidrogenação desejadas nos processos de hidrotratamento e/ou aumentar o rendimento em Destilados Médios no processo de hidrocrackeamento. Um dos desafios científicos desses últimos anos consiste em otimizar a fase hidrogenante depositada sobre suportes variados de catalisadores destinados ao hidrotratamento e ao hidrocrackeamento.

[0013] Parece, portanto, interessante encontrar meios de preparo dos catalisadores de hidrotratamento, permitindo obter novos catalisadores com desempenhos melhorados. A técnica anterior mostra que os pesquisadores se voltaram para vários métodos, dentre os quais o emprego de polioxometalatos diversos e variados, o acréscimo de moléculas orgânicas às propriedades diversas e variadas (solvatação, complexação...) ou, enfim, mas em uma menor medida, pois mais difíceis de utilização, a utilização de precursores mononucleares.

Preparo dos catalisadores de hidrotratamento e de hidrocrackeamento a partir de polioxometalatos (POM).

[0014] O interesse pelos polioxometalatos já foi mencionado no estado da técnica. Por exemplo, o documento US 2.547.380 menciona a utilização benéfica dos sais de heteropoliácidos de metais de grupo VIII, tais como os sais de cobalto ou de níquel do ácido fosfomolibdico ou do ácido silicomolibdico. Nessa patente, o heteropoliácido contém sempre fósforo ou silício, este último elemento sendo o átomo central da estrutura. Esses compostos têm o inconveniente de conduzir a relações atômicas (elemento do grupo VIII/elemento do grupo VI) limitadas. A título de exemplo, o fosfomolibdato de cobalto, de fórmula tem

uma relação Co/Mo de 0,125.

[0015] A patente FR 2.749.778 descreve o interesse de heteropoliânions de fórmula geral $M_xAB_{12}O_4$, na qual M é o cobalto ou níquel, A é o fósforo, o silício ou o boro e B é o molibdênio ou o tungstênio, x tomará o valor de 2 ou mais, se A for o fósforo, de 2,5 ou mais se A for o silício e de 3 ou mais se A for o boro. Essas estruturas têm o interesse em relação às estruturas divulgadas no documento US 2.547.380 de atingir relações atômicas (elemento do grupo VIII/elemento do grupo VI) superiores e assim levar a catalisadores de melhores desempenhos. Esse aumento da relação é obtido graças à presença de pelo menos uma parte do molibdênio ou do tungstênio a uma valência inferior ao seu valor normal de seis, tal que ele resulta da composição, por exemplo, do ácido fosfomolibdico, fosfotungstico, silicomolibdico ou silicotungstico.

[0016] A patente FR 2.764.211 descreve a síntese e a utilização de heteropoliânios de fórmula $M_xAB_{11}O_{40}M'C_{(Z-2x)}$, na qual M é o cobalto ou níquel, A é o fósforo, o silício ou o boro e B é o molibdênio ou o tungstênio, M' é o cobalto, o ferro, o níquel, o cobre ou o zinco, e C é um íon H^+ ou um cátion de alquil amônio, x assume o valor de 0 a 4,5, z um valor entre 7 e 9. Assim, essa fórmula corresponde àquela reivindicada na invenção FR 2.749.778, mas na qual um átomo M' é substituído por um átomo B. Esta última fórmula tem por interesse levar a relações atômicas entre o elemento do grupo VIII e do grupo VIB que pode ir até 0,5 e, portanto, fases ativas melhores promovidas.

[0017] A patente FR 2.315.721 colocou em evidência o interesse pela utilização de hetero-policompostos de fórmula $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y} \cdot zH_2O$ e, mais particularmente, o emprego de hetero-policompostos de fórmula $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ e de fórmula $Ni_5SiW_9O_{34}$ levando a desempenhos catalíticos inesperados em hidrocraqueamento e em hidrotratamento.

[0018] Em todos os casos, as equipes buscaram a utilização de

sais de níquel de hetero-polimolibdatos ou de hetero-politungstatos para favorecer a interação metal-promotor, colocando-os na mesma entidade molecular, o que permitiria controlar a taxa de promoção do catalisador sulfurado e assim aumentar o seu número de locais ativos.

[0019] Enfim, a utilização desses polioxometalatos aprisionados em sílicas mesoestruturadas foi também revelada nas patentes FR 2.969.647 e FR 2.969.645. Os catalisadores das invenções mostraram desempenhos em hidrotratamento de óleo combustível e em hidrocrackeamento muito interessantes comparativamente a catalisadores preparados de maneira convencional (impregnação de polioxometalatos sobre suporte mesoporosos).

Preparo dos catalisadores de hidrotratamento ou hidrocrackeamento com acréscimo de moléculas orgânicas

[0020] O acréscimo de um composto orgânico sobre os catalisadores de hidrotratamento para melhorar a atividade é, então, bem conhecido do técnico. Numerosas patentes protegem a utilização de diferentes faixas de compostos orgânicos, tais como os mono, -di- ou poliálcoois eventualmente eterificados (WO96/41848, WO01/76741, US 4.012.340, US 3.954.673, EP 601722). Catalisadores modificados com monoésteres em C2-C14 são descritos nos pedidos de patente EP 0.466.568 e EP 1 046 424, todavia essas modificações não permitem sempre acrescentar suficientemente os desempenhos do catalisador para fazer face às especificações referentes aos teores em enxofre dos carburantes que não cessam de se tornarem cada vez mais constrangedores para os refinadores.

[0021] Para prevenir isto, a patente FR 2.880.823 descreve a utilização de um catalisador, compreendendo metais dos grupos VIB e VIII, um óxido refratário como suporte, e um composto orgânico, comportando pelo menos duas funções éster carboxílico de fórmula R1-O-CO-R2-CO-O-R1 ou R1-CO-O-R2-O-CO-R1 ou ainda o succinato de

dialquila C1-C4 com o ácido acético na patente FR 2.953.740.

[0022] Outras patentes na técnica anterior descrevem um ganho de atividade ligado à utilização combinada de um ácido orgânico ou de um álcool sobre um catalisador de hidrotratamento, como no pedido de patente sob o número JP 1995-136523 de KK Japan Energy ou ligado à utilização de oligossacarídeo cíclico conforme a patente 2.963.360, por exemplo.

[0023] Mesmo se os ganhos de atividade forem, às vezes, mal explicados, o interesse pela utilização de moléculas orgânicas, quando do preparo dos catalisadores de hidrotratamento e de hidrocrackeamento não é mais a demonstrar, todavia, esses preparados permanecerão limitados pelo número de etapas e por moléculas orgânicas a impregnar insolúveis nas soluções aquosas classicamente utilizadas.

Preparo dos catalisadores de hidrotratamento e de hidrocrackeamento com precursores mononucleares (precursor que contém apenas um átomo de metal em sua estrutura).

[0024] Os preparados referentes aos catalisadores suportados a partir de precursores diferentes dos polioxometalatos, apresentando apenas um único átomo de molibdênio ou de tungstênio em sua estrutura, são conhecidos há muito tempo, mas permanecem pouco numerosos.

[0025] Desde os anos 1980, foi mostrado que a utilização de precursores organometálicos à base de Mo ou de W de tipo alila (WR_4 na qual $R = C_4H_7$), depositados sobre SiO_2 permitia gerar catalisadores NiW ou NiMo, cujas atividades intrínsecas (atividade levada por átomo de Mo ou de W) em hidrodessulfuração eram até 4 vezes superiores àquelas dos catalisadores preparados de maneira mais convencional (utilização de heptamolibdato de amônio $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 6H_2O$ no caso dos catalisadores preparados a partir de Mo ou o ácido tungstico, H_2WO_4 no caso dos catalisadores preparados a partir de W) (Yerma-

kov et al., Journal of Molecular Catalysis, 1981, 205-214, Yermakov, Journal of molecular catalysis, 21, 1983, 35-55 e Yermakov et al., Applied catalysis 11, 1984, 1-13). Os catalisadores preparados sobre sílica, a partir de precursores organometálicos permanecem, todavia, mais ativos (atividade levada por átomo de Mo ou de W) que os catalisadores preparados sobre alumina.

[0026] A literatura referente aos preparados de catalisadores de hidrotratamento, a partir de molibdênio é mais rica do aquela referente aos catalisadores à base de tungstênio.

[0027] Nos anos 90, foram preparados catalisadores de tipo CoMo sobre alumina, a partir de sais de tiomolibdato (bis(tetrabutylamônio) tetratiomolibdato $(TBA)_2MoS_4$), e o interesse por sua utilização foi demonstrado para aplicações em hidrodessulfuração (Halbert et al., Journal of Catalysis 130, 1991, 116-129).

[0028] Em 2008, o interesse em utilizar o molibdeno dioxo diacetil acetato sobre uma alumina mesoporosa, organizada para o preparo de catalisadores de hidrotratamento, foi demonstrado (Kaluza et al., Applied Catalysis A: General, 351, 2008, 93-101). Esses trabalhos revelaram então que os catalisadores CoMo e NiMo, preparados a partir desse precursor, eram mais hidrodessulfurantes que catalisadores comerciais. A patente EP 0.178.711 descreve o preparo de catalisadores de hidrotratamento sobre sílica, a partir de soluções contendo halogenetos de Mo, de maneira preferida o $MoCl_5$, em presença de halogeneto de níquel e/ou de cobalto, de maneira preferida o cloreto de níquel e/ou o cloreto de cobalto hexa-hidrato $NiCl_2(H_2O)_6$ e $CoCl_2(H_2O)_6$, respectivamente, em um solvente de tipo nitrila, com eventualmente, além disso, um solvente clorado.

[0029] A patente US 5.137.859 descreve o preparo de catalisadores utilizados para a hidrodessulfuração de cortes petrolíferos hidrocarbonados sobre um suporte alumínico, a partir de um composto es-

colhido dentre os alcóxidos ou os compostos quelatantes ou os glicóxidos de níquel ou cobalto solubilizados em um solvente orgânico escolhido dentre os alcoóis, os éteres, as cetonas e os compostos aromáticos. O catalisador óxido, recentemente impregnado, sofre obrigatoriamente uma etapa de secagem a uma temperatura de aproximadamente 150°C em presença ou na ausência de oxigênio e obrigatoriamente uma etapa de calcinação a uma temperatura pelo menos igual a 200°C sob uma atmosfera contendo o oxigênio. Esses tratamentos podem favorecer a desnaturação dos precursores enxertados por calcinação da parte carbonada e eventualmente gerar a policondensação das espécies alcóxidas, seja por causa da água presente no gás de tratamento térmico, seja por causa da água que seria liberada, quando da calcinação dos grupamentos carbonados. Desde então, pode-se supor perder a dispersão inicialmente fornecida, quando do enxerto das espécies intactas, e gerar menos locais ativos sobre a superfície, após sulfuração.

[0030] As famílias de precursores mononucleares à base de tungstênio, utilizadas para aplicações em hidrotratamento, são mais restritas e só se referem essencialmente aos compostos carbonilados ou à utilização de sais de tungstatos sob sua forma monomérica (WO_4^{2-}).

[0031] Em 2006, Sanchez et al. (Sanchez et al., Energy and Fuels, 20, 2006, 245-249) prepararam assim catalisadores NiW, a partir de ácido tungstico (H_2WO_4) solubilizado em uma solução aquosa de NH_3 sobre alumina para o *dewaxing* de óleos parafínicos.

[0032] A utilização de $\text{W}(\text{CO})_6$, o carbonila de tungstênio, para o preparo de catalisadores de hidrotratamento, foi amplamente empregada com resultados que não eram probatórios em termos de controle do preparo e de carregamento em átomos de W (J.L. Bilhou, A. Theolier, A.K. Smith, J.M. Basset, J. Mol. Catal. 3 (1977/1978) 245, A. Cichowlas, E.P. Yesodharan, A. Brenner, Appl. Catal. 11(1984) 353,

D.A. Hucul, A. Brenner, J. Chem. Soc., Chem., Commun. (1982) 830. A. Brenner, D.A. Hucul, J. Catal. 61 (1980) 216. D.A. Hucul, A. Brenner, J. Phys. Chem. 85 (1981) 496. A. Brenner, D.A. Hucul, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 2484. I.M. Baibich, F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, J.H.Z. dos Santos, V.E. Santarosa, Phys. Stat. Sol. (1995) 519. R.F. Howe, Inorg. Chem. 15 (1976) 486. A. Kazusaka, R.F. Howe, J. Catal. 63 (1980) 447. A. Kazusaka, R.F. Howe, J. Mol. Catal. 9 (1980) 199. A. Zeccina, E.E. Platero, C.O. Arian, Inorg. Chem. 27 (1988) 102. S. Sivasanker, A.V. Ramaswamy, Indian J. Technol. 21 (1983) 339). Esse precursor foi amplamente empregado para o preparo de catalisadores de formulação CoW com resultados mais ou menos promissores, mas com uma perda em dispersão e em atividade, quando o catalisador é fortemente carregado em tungstênio (Suvanto et al., Applied Catalysis A: General 181, 1999, 189-199), os métodos de preparo dos catalisadores de formulação CoW por via convencional (POM) não permitindo em geral atingir desempenhos catalíticos muito elevados em razão de uma má promoção. Preparados mais exóticos foram propostos, conforme o artigo de Vradman et al. (Vradman et al., Journal of Catalysis, 213, 2003, 163-175) no qual catalisadores de hidrotratamento são preparados por impregnação de uma sílica mesoestruturada com uma solução de difenil metano, na qual são solubilizados o $W(CO)_6$ e o enxofre elementar.

[0033] Os trabalhos de pesquisa da requerente levaram-na, portanto, a preparar catalisadores de hidrogenação a partir de tungstênio e eventualmente de molibdênio e eventualmente de pelo menos um elemento do grupo VIII, notadamente o níquel, modificando a composição química e estrutural das espécies metálicas, precursores das fases ativas, a fim de modificar as interações entre o suporte e esses precursores, a fim de melhor sulfurar o tungstênio reconhecido como sendo difícil de sulfurar, mas também a fim de modificar as interações

entre o suporte e a fase ativa sulfeto do catalisador para melhor dispersá-la. Em particular, os trabalhos da requerente a levaram a utilizar precursores mononucleares à base de tungstênio, sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação $W = O$ ou $W - OR$ ou pelo menos uma ligação $W = S$ ou $W - SR$ na qual $[R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR')_3$ ou $R = Se (R')_3$ no qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$], como precursores particulares da fase ativa dos catalisadores utilizados nas reações de hidrogenação dos processos de hidrotratamento e dos processos de hidrocrackeamento de cargas hidrocarbonadas, de acordo com a invenção.

[0034] A requerente colocou, portanto, em evidência que um catalisador suportado preparado a partir de pelo menos um precursor mononuclear à base de W, sob sua forma monomérica ou dimérica, e apresentando pelo menos uma ligação $W = O$ ou $W - OR$ ou pelo menos uma ligação $W = S$ ou $W - SR$ na qual $[R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR')_3$ ou $R = Se (R')_3$, no qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$] apresentava uma sulfuração melhorada e uma atividade catalítica melhorada em relação a catalisadores preparados a partir de precursores padrões, tais como os polioxometalatos, esse catalisador tendo sido previamente sulfurado, depois utilizados em um processo de hidrotratamento ou de hidrocrackeamento.

Descrição da invenção

Objetos da invenção

[0035] A invenção se refere a um preparo de um catalisador suportado a partir de pelo menos um precursor mononuclear à base de tungstênio, sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação $W = O$ ou $W - OR$ ou pelo menos uma ligação ou $W = S$ ou $W - SR$ na qual $[R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$

ou $R = \text{Se} (\text{OR}')_3$ ou $R = \text{Se} (\text{R}')_3$ no qual $\text{R}' = \text{C}_x\text{H}_y$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$], e eventualmente de um precursor de molibdênio e eventualmente de pelo menos um elemento do grupo VIII.

[0036] A invenção se refere também ao catalisador capaz de ser preparado por esse processo de preparo.

[0037] A invenção se refere, enfim, à utilização desse catalisador capaz de ser assim preparado em reações de hidrogenação, notadamente nos processos de hidrotratamento e de hidrocrackeamento.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0038] A invenção se refere a um processo de preparo de um catalisador contendo pelo menos um suporte, eventualmente pelo menos um metal do grupo VIII da classificação periódica dos elementos, e pelo menos o tungstênio, no qual se introduz o tungstênio sobre o suporte, em um solvente orgânico A sob a forma de pelo menos um composto precursor mononuclear à base de W, sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação $\text{W}=\text{O}$ ou $\text{W}-\text{OR}$ ou pelo menos uma ligação $\text{W}=\text{S}$ ou $\text{W}-\text{SR}$ na qual $[\text{R} = \text{C}_x\text{H}_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $\text{R} = \text{Se} (\text{OR}')_3$ ou $\text{R} = \text{Se} (\text{R}')_3$ na qual $\text{R}' = \text{C}_x\text{H}_y$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$].

[0039] O metal do grupo VIII pode ser escolhido dentre o cobalto, o ferro ou o níquel.

[0040] De preferência, o metal do grupo VIII é o níquel.

[0041] O precursor do tungstênio é vantajosamente um precursor mononuclear à base de tungstênio W, utilizado sob sua forma monomérica ou dimérica, de fórmula $\text{W}(=\text{O})_n(=\text{S})_{n'}(\text{OR})_a(\text{SR}')_b(\text{L1})_d(\text{L3})_e(\text{L4})_f(\text{L5})_g$

na qual $\text{R} = \text{C}_x\text{H}_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $\text{R} = \text{Se} (\text{OR}'')_3$ ou $\text{R} = \text{Se} (\text{R}'')_3$ na qual $\text{R}'' = \text{C}_{x''}\text{H}_{y''}$ na qual $[x'' \geq 1$ e $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$,

na qual $\text{R}' = \text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou R'

= Se $(OR''')_3$ ou $R' = Se (R''')_3$ na qual $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$ na qual $x''' \geq 1$ e $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x'''+1)$

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0$ ou $b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$ e $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 < g < 6$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 5$ e $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$

na qual, Se $[(n=1$ e $n'=0)$ ou $(n'=1$ e $n=0)]$, então $[a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$ e $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$;

na qual, se $[n+n' = 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2]$, então $(a+b+c+d+e+f+g = 2$ e $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$,

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5) escolhidos dentre os ligantes de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados, amina, acetato, acetil acetonato, halogeneto, hidróxido, -SH, ... ou qualquer outro ligante bem conhecido do técnico.

[0042] De preferência, o precursor é escolhido dentre $W(OEt)_5$, $W(OEt)_6$, $W(=O)(OEt)_4$, $W(=S)(OEt)_4$, $W(=S)(SEt)_4$, $W(=O)_2(OEt)_2$, $W(OC_6H_5)_6$, $W(SEt)_5$, $W(SEt)_6$, $W(OEt)(SEt)_4$, $W(OEt)_2(SEt)_3$, $W(OEt)_3(SEt)_2$, $W(OEt)_4(SEt)$, $W(=O)(OEt)_3(acac)$ com $Et = CH_2CH_3$ (grupo etila) e $acac = (CH_3COCHCOCH_3)^-$ (acetil acetonato) sob sua forma monomérica ou dimérica.

[0043] Pode-se introduzir, além disso, no catalisador, o molibdênio sob a forma de um precursor em um solvente aquoso.

[0044] De maneira vantajosa, o precursor de molibdênio é um precursor mononuclear utilizado sob a sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação $Mo=O$ ou $Mo-OR$ ou pelo

menos uma ligação Mo=S ou Mo-SR na qual $[R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR')_3$ ou $R = Se (R')_3$ na qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$.

[0045] De preferência, o precursor de molibdênio é escolhido dentre os compostos de fórmula:



na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR'')_3$ ou $R = Se (R'')_3$ na qual $R'' = C_{x''}H_{y''}$ na qual $[x'' \geq 1$ e $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$,

na qual $C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou $R' = Se (OR''')_3$ ou $R' = Se (R''')_3$ na qual $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$ na qual $[x''' \geq 1$ e $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0$ ou $b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$ e $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 < g < 6$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 5$ e $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$

na qual, Se $[(n=1$ e $n'=0)$ ou $(n'=1$ e $n=0)]$, então $[a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$ e $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$

na qual, se $[n+n' = 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2]$, então $(a+b+c+d+e+f+g = 2$ e $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$.

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5) escolhidos dentre os ligantes de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados, amina, acetato, acetil acetonato, halogeneto, hidróxido, -SH, ... ou qualquer outro ligante bem conhecido do técnico.

[0046] De maneira muito preferida, o precursor de molibdênio é o

Mo(OEt)₅.

[0047] O tungstênio, eventualmente o molibdênio, eventualmente o ou os metais do grupo VIII, podem ser introduzidos simultaneamente ou de modo sucessivo.

[0048] O processo de preparo pode compreender pelo menos uma etapa final de sulfuração em fase gás *in situ* e/ou *ex situ*.

[0049] Mais particularmente, o processo de preparo pode compreender pelo menos as seguintes etapas:

impregnação por colocação em contato de uma solução S, compreendendo o solvente orgânico A e pelo menos esse precursor mononuclear à base de tungstênio sob sua forma monomérica ou dimerica, apresentando pelo menos uma ligação W=O ou W-OR ou pelo menos uma ligação W=S ou W-SR na qual $[R = C_xH_y \text{ na qual } x \geq 1 \text{ e } (x-1) \leq y \leq (2x-1) \text{ ou } R = Se (OR')_3 \text{ ou } R = Se (R')_3 \text{ na qual } R' = C_{x'}H_{y'} \text{ na qual } x' \geq 1 \text{ e } (x'-1) \leq y' \leq (2x'-1)]$, com um suporte mineral poroso, previamente calcinado sob vácuo primário ou sob vácuo secundário ou sob fluxo de gás inerte;

maturação sob atmosfera anidra;

secagem do suporte impregnado sob atmosfera anidra ou sob vácuo primário ou sob vácuo secundário ou sob fluxo de gás inerte,

sulfuração *ex situ* sob uma mistura H₂S/H₂ ou H₂S/N₂ contendo pelo menos 5% em volume de H₂S na mistura a uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente.

[0050] O precursor de molibdênio eventual pode ser introduzido na etapa de impregnação a) na mesma solução S que o precursor de tungstênio.

[0051] O precursor de molibdênio eventual pode ser introduzido após a secagem c) em uma etapa de impregnação a2) de pós-impregnação.

[0052] O metal do grupo VIII eventual pode ser introduzido na etapa a) na mesma solução S que o precursor de tungstênio, ou após a secagem c) em uma etapa de pós impregnação a2) com o auxílio de uma solução que utiliza um solvente orgânico B, ou após a etapa d) de sulfuração, em uma etapa de pós impregnação a3) com o auxílio de uma solução aquosa ou orgânica.

[0053] A invenção se refere também a um catalisador capaz de ser preparado, segundo esse processo.

[0054] Esse catalisador compreende um teor acumulado em (tungstênio + molibdênio) compreendido entre 4 e 30% em peso e um teor em metal(is) do grupo VIII compreendido entre 0,1 a 8% em peso em relação total de catalisador.

[0055] A invenção se refere também à utilização desse catalisador nas reações de hidrogenação de cargas hidrocarbonadas, de preferência, para o hidrotratamento ou hidrocrackeamento.

Descrição detalhada da invenção

[0056] A invenção se refere a um processo de preparo de um catalisador, suportado, a partir de pelo menos um precursor mononuclear à base de tungstênio, sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação W=O ou W-OR ou pelo menos uma ligação W=S ou W-SR, na qual $[R = C_xH_y \text{ na qual } x \geq 1 \text{ e } (x-1) \leq y \leq (2x+1) \text{ ou } R = Se (OR')_3 \text{ ou } R = Se (R')_3 \text{ na qual } R' = C_{x'}H_{y'} \text{ na qual } x' \geq 1 \text{ e } (x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$, e eventualmente de pelo menos um elemento do grupo VIII.

[0057] Esses precursores são depositados por qualquer meio conhecido do técnico sobre um suporte óxido adaptado ao processo, no qual ele é utilizado, esse catalisador sendo vantajosamente sulfurado, antes de ser utilizado nesse processo.

[0058] Uma das vantagens da presente invenção reside, portanto, em um preparo inovador de catalisadores de hidrotratamento à base

de tungstênio, permitindo uma melhor dispersão pelo enxerto dos precursores na superfície do suporte, mesmo sobre um suporte silícico e pela melhor sulfuração do tungstênio, reconhecido como sendo uma espécie dificilmente sulfurável. Essas melhorias permitem gerar potencialmente mais fase ativa de tipo sulfeto e, portanto, potencialmente mais locais ativos que podem realizar as reações de hidrogenação ou de hidrocrackeamento desejadas e, portanto, atividades mais importantes para os catalisadores, de acordo com a invenção, comparativamente àqueles encontrados na literatura ou atividades idênticas aos catalisadores convencionais, mas com duas vezes menos átomos de metal sobre o catalisador.

[0059] De maneira preferida, esse preparo compreende, pelo menos, as seguintes etapas:

uma etapa de impregnação por colocação em contato de uma solução que compreende um solvente orgânico A e pelo menos um precursor mononuclear à base de W, sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação W=O ou W-OR ou pelo menos uma ligação W=S ou W-SR na qual $[R = C_xH_y \text{ na qual } x \geq 1 \text{ e } (x-1) \leq y \leq (2x-1) \text{ ou } R = Se (OR')_3 \text{ ou } R = Se (R')_3 \text{ na qual } R' = C_{x'}H_{y'} \text{ na qual } x' \geq 1 \text{ e } (x'-1) \leq y' \leq (2x'-1)]$, com um suporte mineral poroso, de modo vantajoso, previamente calcinado sob vácuo primário ou sob vácuo secundário ou sob fluxo de gás inerte para evacuar a água eventualmente fisissorbada sobre esse suporte;

uma etapa de maturação;

uma etapa de secagem do suporte impregnado, vantajosamente levada a uma temperatura que não excede 200°C, sob atmosfera anidra ou sob vácuo primário ou sob vácuo secundário ou sob fluxo de gás inerte;

uma etapa de sulfuração, de preferência, realizada *ex situ* sob uma mistura H₂S/H₂ ou H₂S/N₂ contendo pelo menos 5% de volu-

me de H₂S na mistura a uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente.

[0060] O(s) elemento(s) do grupo VIII eventuais, na sequência indicados como sendo o(s) promotor(es), pode(m) ser introduzido(s) em solução seja:

na etapa de impregnação a) em coimpregnação com o precursor mononuclear à base de tungstênio;

após a etapa de secagem c), em uma etapa dita de pós-impregnação a2) com o auxílio de uma solução que utiliza um solvente orgânico B. Nesse caso, uma segunda etapa de maturação b2) e uma segunda secagem c2) são necessários e podem ser realizados nas mesmas condições que as condições descritas, quando das etapas b) e c);

após a etapa d), em uma etapa de pós-impregnação a3) com o auxílio de uma solução aquosa ou de uma solução orgânica. Nesse caso, é necessário acrescentar uma nova etapa de maturação b3), uma nova etapa de secagem c3) e uma nova etapa de sulfuração d2), antes de utilizar o catalisador no processo de hidrotratamento ou de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção.

[0061] O precursor mononuclear à base de tungstênio (W), utilizado sob sua forma monomérica ou dimérica, de acordo com a invenção, tem vantajosamente por fórmula



na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se(OR'')_3$ ou na qual $R'' = C_{x''}H_{y''}$ na qual $[x'' \geq 1 \text{ e } (x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$,

na qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou $R' = Se(OR''')_3$ na qual $R' = Se(R''')_3$ na qual $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$ na qual

$[x''' \geq 1 \text{ e } (x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n < 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0 \text{ ou } b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+]$

$f+g = 6$ e $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6$,
ou $(a+b+c+d+e+f+g = 5$ e $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)$]

na qual, Se $[(n=1 \text{ e } n'=0) \text{ ou } (n'=1 \text{ e } n=0)]$, então
 $[a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$ e $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$

na qual, se $[n+n'= 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2]$, então
 $(a+b+c+d+e+f+g = 2$ e $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$.

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5), ligantes bem conhecidos do técnico e de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados (escolhido dentre os fluorados, os clorados, os bromados), amina, acetato, acetil acetonato, halogeneto, hidróxido, -SH, ... De maneira preferida, os ligantes são escolhidos dentre o acetil acetonato, o THF e o dimetil éter.

[0062] De maneira preferida, os precursores, de acordo com a invenção, não contêm o ligante (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5).

[0063] De maneira muito preferida, os precursores, de acordo com a invenção, são escolhido dentre os seguintes compostos: $W(OEt)_5$, $W(OEt)_6$, $W(=O)(OEt)_4$, $W(=S)(OEt)_4$, $W(=S)(SEt)_4$, $W(=O)_2(OEt)_2$, $W(OC_6H_5)_6$, $W(SEt)_5$, $W(SEt)_6$, $W(OEt)(SEt)_4$, $W(OEt)_2(SEt)_3$, $W(OEt)_3(SEt)_2$, $W(OEt)_4(SEt)$, $W(=O)(OEt)_3(acac)$ com $Et = CH_2CH_3$ (grupo etila) e $acac = (CH_3COCHCOCH_3)^-$ (acetil acetonato) sob sua forma monomérica ou dimérica.

[0064] De maneira ainda mais preferida, os precursores, de acordo com a invenção, são $W(OEt)_5$ ou $W(OEt)_6$.

[0065] O teor em tungstênio (W) está geralmente compreendido entre 4 e 30% em peso em relação ao catalisador final, e, de maneira

preferida, entre 7 e 25% em peso em relação ao catalisador final, obtido após a última etapa de preparo, antes da utilização no processo de hidrocraqueamento ou o processo de hidrocraqueamento.

[0066] A densidade surfácica que corresponde à quantidade de átomos de tungstênio W depositados por uma unidade surfácica de suporte está vantajosamente compreendida entre 0,5 e 8 átomos de W por nanômetros quadrado de suporte e de maneira preferida entre 1 e 7 átomos de W por nanômetros quadrado de suporte.

[0067] A etapa a) dita de colocação em contato da solução e do suporte é uma impregnação. As impregnações são bem conhecidas do técnico. O método de impregnação, de acordo com a invenção, é escolhido dentre a impregnação a seco, a impregnação em excesso, as impregnações sucessivas. O método dito de impregnação a seco é vantajosamente utilizado.

[0068] O solvente orgânico A utilizado na etapa a) é geralmente um alcano, um álcool, um éter, uma cetona, um solvente clorado ou um composto aromático. O ciclo-hexano e o n-hexano são utilizados de maneira preferida.

[0069] A etapa b) é uma etapa de maturação destinada a deixar difundir as espécies com núcleo do suporte. Ela é realizada vantajosamente sob atmosfera anidra (sem água), de preferência entre 30 minutos e 24 horas à temperatura ambiente. A atmosfera deve ser, de preferência, anidra, a fim de não policondensar os precursores previamente impregnados.

[0070] A secagem realizada no decorrer da etapa c) é destinada a evacuar o solvente a) de impregnação. A atmosfera deve ser, de preferência, anidra (sem água), a fim de não policondensar esses precursores previamente impregnados. Vantajosamente, a temperatura não deve exceder 200 °C, a fim de manter intactos esses precursores enxertados ou depositados na superfície do suporte. De preferência, a

temperatura não excederá 120 °C. De maneira muito preferida, a secagem é feita sob vácuo, à temperatura ambiente. Essa etapa pode ser efetuada alternativamente pela passagem de um fluxo gasoso inerte.

[0071] A etapa d) de sulfuração é realizada vantajosamente ex situ com o auxílio de uma mistura gasosa $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ou $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ contendo pelo menos 5% em volume de H_2S na mistura a uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente, sob uma pressão total igual ou superior a 1 bar durante pelo menos 2 horas. De maneira preferida, a temperatura de sulfuração é de 250°C. De maneira muito preferida, a temperatura de sulfuração é de 350°C.

[0072] A etapa d) de sulfuração pode também, [ou além disso, a etapa d) realizada ex situ], ser realizada in situ, no início da aplicação do processo catalítico, utilizando o catalisador, por exemplo, um processo de hidrotratamento e hidrocrackeamento, por qualquer processo de sulfuração bem conhecido do técnico, conforme descrito acima.

[0073] Os elementos do grupo VIII preferidos são elementos não nobres: eles são escolhidos dentre o Ni, o Co e o Fe. De maneira preferida, privilegiada, o elemento do grupo VIII é o níquel. O metal do grupo VIII é introduzido vantajosamente sob a forma de sais, de compostos quelantes, de alcóxidos ou de glicóxidos, e, de maneira preferida, sob a forma de acetil acetonato ou de acetato.

[0074] Se o promotor for introduzido conforme descrito na invenção em I) e em II), os compostos contendo o elemento do grupo VIII são, de maneira privilegiada, os compostos sulfurados, os compostos oxigenados, os compostos quelatantes, os alcóxidos e os glicóxidos. De maneira preferida, ele é introduzido sob a forma de acetil acetonato ou de acetato.

[0075] Se o promotor for introduzido conforme descrito na invenção em III), os compostos contendo o elemento do grupo VIII podem

ser introduzidos sob a forma de sais, de compostos sulfurados, de compostos oxigenados, de compostos quelantes, de alcóxidos e de glicóxidos. De maneira preferida, ele é introduzido sob a forma de acetil acetonato ou de acetato.

[0076] As fontes dos elementos do grupo VIII que podem vantajosamente ser utilizados sob a forma de sais, são bem conhecidos do técnico. Eles são escolhidos dentre os nitratos, os sulfatos, os hidróxidos, os fosfatos, os halogenetos escolhidos dentre os cloretos, os brometos e os fluoretos.

[0077] Os elementos promotores do grupo VIII estão vantajosamente presentes no catalisador com teores compreendidos entre 0,1 e 8% em peso, de preferência, entre 0,5 e 5% em peso em relação ao catalisador final obtido após a última etapa de preparo, antes da utilização no processo de hidrotratamento ou no processo de hidrocrackeamento.

[0078] O solvente orgânico B utilizado, quando o promotor é introduzido, após a etapa c), em uma etapa dita de pós-impregnação é geralmente um alcano, um álcool, um éter, uma cetona, um composto clorado ou um composto aromático. O tolueno, o benzeno, o dicloro metano, o tetra-hidro furano, o ciclo-hexano, o n-hexano, o etanol, o metanol e a acetona são utilizados de maneira preferida.

[0079] O solvente utilizado para a impregnação do promotor (elemento do grupo VIII) no caso da etapa III) corresponde seja ao solvente orgânico B no caso da utilização de precursores não salinos e a água ou um álcool, quando os precursores são salinos.

[0080] A função hidrodesidrogenante do catalisador, de acordo com a invenção, é assegurada por pelo menos um elemento do grupo VIB que é o tungstênio W e eventualmente o molibdênio Mo, e eventualmente por pelo menos um elemento do grupo VIII. Vantajosamente, a função hidro-desidrogenante é escolhida no grupo formado pelas

combinações dos elementos níquel-tungstênio ou níquel-tungstênio molibdênio. No caso em que uma atividade importante em hidrodessulfuração é requerida além das reações de hidrogenação, a função hidro-desidrogenante é vantajosamente assegurada pela associação de níquel e de tungstênio em presença de molibdênio.

[0081] Em um modo de realização particular, o precursor à base de molibdênio Mo pode também ser um precursor mononuclear, utilizado sob sua forma monomérica ou dimérica, compreendendo pelo menos uma ligação Mo=O ou Mo-OR ou pelo menos uma ligação Mo=S ou Mo-SR na qual $[R = C_xH_x$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR')_3$ ou $R = Se (R')_3$ na qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)]$.

[0082] Em uma primeira variante, o precursor mononuclear à base de molibdênio Mo pode ser introduzido na etapa a) na mesma solução que aquela contendo pelo menos um precursor à base de W. O precursor mononuclear à base de Mo, utilizado sob a forma monomérica ou dimérica, tem vantajosamente por fórmula



na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR'')_3$ ou $R = Se (R'')_3$ na qual $R'' = C_{x''}H_{y''}$ na qual $x'' \geq 1$ e $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$,

na qual $C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou $R' = Se (OR''')_3$ ou $R' = Se (R''')_3$ na qual $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$ na qual $x''' \geq 1$ e $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0$ ou $b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$ e $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 < g < 6$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 5$ e $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$

na qual, Se $[(n=1 \text{ e } n'=0) \text{ ou } (n'=1 \text{ e } n=0)]$, então $[a+b+c+d+e+f+g = 4 \text{ e } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3 \text{ e } 0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$

na qual, se $[n+n' = 2 \text{ e } 0 \leq n \leq 2 \text{ e } 0 \leq n' \leq 2]$, então $(a+b+c+d+e+f+g = 2 \text{ e } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$.

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5) ligantes bem conhecidos do técnico e de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados, (escolhidos dentre os fluorados, os clorados, os bromados), amina, acetato, acetil acetato, halogeneto, hidróxido, -SH, De maneira preferida, os ligantes são escolhidos dentre o acetil acetato, o THF e o dimetil éter.

[0083] De maneira preferida os precursores, de acordo com a invenção, não contêm ligantes (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5).

[0084] De maneira muito preferida, o precursor de molibdênio, de acordo com a invenção, é $Mo(OEt)_5$.

[0085] Em uma segunda variante, o precursor mononuclear à base de molibdênio Mo pode ser introduzido após a etapa c) em uma etapa dita de pós impregnação a2) por uma solução que compreende o precursor de molibdênio Mo e um solvente escolhido dentre os alcanos, o alcoóis, os éteres, as cetonas ou os compostos aromáticos. O ciclohexano, o n-hexano e o etanol são utilizados, de maneira preferida.

[0086] O precursor mononuclear, à base de Mo utilizado sob a forma monomérica ou dimérica, de acordo com a invenção, tem vantajosamente por fórmula



na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se (OR'')_3$ ou $R = Se (R'')_3$ na qual $R'' = C_{x''}H_{y''}$ na qual $[x'' \geq 1 \text{ e } (x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)]$,

na qual C_xH_y na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou $R' = Se$ $(OR''')_3$ ou $R' = Se$ $(R''')_3$ na qual $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$ na qual $[x''' \geq 1$ e $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0$ ou $b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$ e $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 < g < 6$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 5$ e $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$

na qual, Se $[(n=1$ e $n'=0)$ ou $(n'=1$ e $n=0)]$, então $[a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$ e $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$

na qual, se $[n+n' = 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2]$, então $(a+b+c+d+e+f+g = 2$ e $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$.

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5) ligantes bem conhecidos do técnico e de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados, (escolhidos dentre os fluorados, os clorados, os bromados), amina, acetato, acetil acetato, halogeneto, hidróxido, -SH, De maneira preferida, os ligantes são escolhidos dentre o acetil acetato, o THF e o dimetil éter.

[0087] De maneira preferida, os precursores, de acordo com a invenção, não contêm ligantes (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5).

[0088] De maneira muito preferida, o precursor de molibdênio, de acordo com a invenção, é $Mo(OEt)_5$.

[0089] Nesse caso o teor em tungstênio W adicionado do teor em molibdênio Mo está compreendido entre 4 e 30% em peso em relação ao catalisador final, de maneira preferida entre 7 e 25% em peso em relação ao catalisador final, obtido após a última etapa de preparo, an-

tes da utilização no processo de hidrotratamento ou o processo de hidrocrackeamento.

[0090] Nesse caso particular, os elementos do grupo VIB depositados sobre o catalisador são constituídos entre 1 e 100% por W, de maneira preferida, entre 33% e 100% por W de maneira mais preferida entre 75% e 100% por W, de maneira ainda mais preferida, o único elemento do grupo VIB presente sobre o catalisador é o W.

[0091] O suporte do catalisador da invenção é um suporte mineral poroso que compreende vantajosamente pelo menos o alumínio e/ou pelo menos o silício.

[0092] De preferência, esse suporte compreende pelo menos um óxido de alumínio ou pelo menos um óxido de silício. Esse suporte pode vantajosamente ser ácido ou não. Esse suporte pode vantajosamente ser mesoestruturado ou não.

[0093] Esse suporte mineral poroso pode vantajosamente ser escolhido dentre as aluminas de transição, as aluminas dopadas, de preferência, o fósforo, o boro e/ou o flúor, a silicalita e as sílicas, os aluminosilicatos, de preferência, amorfos ou mal cristalizados, as peneiras moleculares cristalizadas não zeolíticas, tais como as sílicoaluminosilicatos, os aluminosilicatos, os ferro-silicatos, os silicoaluminatos de titânio, os boro-silicatos, os cromo-silicatos e os aluminofosfatos de metais de transição, sozinhos ou em mistura.

[0094] No caso em que esse suporte mineral poroso é escolhido dentre as aluminas de transição, a silicalita e as sílicas, tais como, por exemplo, as sílicas mesoporosas, esse suporte não é ácido. Por alumina de transição, entende-se, por exemplo, uma alumina fase alfa, uma alumina fase delta, uma alumina fase gama ou uma mistura de alumina dessas diferentes fases.

[0095] No caso em que esse suporte mineral poroso é escolhido dentre os aluminosilicatos, de preferência, amorfos ou mal cristaliza-

dos, as peneiras moleculares cristalizadas não zeolíticas, tais como os sílico-alumino-fosfatos, os alumino fosfatos, os ferro-silicatos, os sílico aluminatos de titânio, os boro-silicatos, os cromo-silicatos e os alumino fosfatos de metais de transição, as aluminas dopadas, de preferência, ao fósforo, ao boro e/ou ao flúor, esse suporte é ácido. Qualquer sílica-alumina conhecida ou qualquer alumino-silicato conhecido do técnico convém para a invenção.

[0096] Quando esse suporte mineral poroso é dito mesoestruturado, ele compreende então partículas elementares organizadas na escala dos mesoporos do material, de acordo com a invenção, isto é, uma porosidade organizada na escala dos poros tendo um diâmetro uniforme compreendido entre 1,5 e 50 nm, de preferência, entre 1,5 e 30 nm e de maneira ainda mais preferida entre 4 e 20 nm e repartidos de forma homogênea e regular em cada uma dessas partículas (mesoestruturação). A matéria situada entre os mesoporos da partícula elementar mesoestruturada é amorfa e forma paredes ou muros, cuja espessura está compreendida entre 1 e 30 nm, e, de preferência, entre 1 e 10 nm. A espessura das paredes corresponde à distância que separa um primeiro mesoporo de um segundo mesoporo, o segundo mesoporo sendo o poro o mais próximo desse primeiro mesoporo. A organização da mesoporosidade descrita acima leva a uma estruturação dessa partícula constitutiva desse suporte, a qual pode ser hexagonal, vermicular ou cúbica e de forma preferida hexagonal. De preferência, esse suporte mineral poroso mesoestruturado é escolhido dentre a sílica e a sílica alumina.

[0097] O suporte mineral poroso, de acordo com a invenção, que seja ácido ou não, mesoestruturado ou não, pode também vantajosamente conter, além de pelo menos um dos compostos óxidos citados acima, pelo menos uma zeólita e, em particular, mas, de forma restritiva, aquelas listadas no "Atlas of zeolite framework types", 6th revised

Edition, 2007, ch. Baerlocher, L. B. L. McCusker, D. H. Olson”. Os cristais zeolíticos podem ser escolhidos dentre as zeólitas IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, Silicalita, Beta, zeólita A, Faujasita, Y, USY, VUSY, SDUSY, Mordenita, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, Ferrierita e EU-1. De maneira muito preferida, os cristais zeolíticos podem ser escolhidos dentre as zeólitas de tipo estrutural MFI, BEA, FAU, e LTA. Os cristais zeolíticos diferentes e notadamente zeólitas de tipo estrutural diferente podem estar presentes no suporte mineral poroso que constitui o material, de acordo com a invenção. Em particular, o suporte mineral poroso, de acordo com a invenção pode compreender, de maneira vantajosa, pelo menos primeiros cristais zeolíticos, cuja zeólita é escolhida, dentre as zeólitas, IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, Silicalita, Beta, zeólita A, Faujasita, Y, USY, VUSY, SDUSY, Mordenita, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, Ferrierita e EU-1, de preferência, dentre as zeólitas de tipo estrutural MFI, BEA, FAU e LTA e pelo menos segundos cristais zeolíticos, cuja zeólita é diferente daquela dos primeiros cristais zeolíticos e é escolhida dentre as zeólitas IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, Silicalita, Beta, zeólita A, Faujasita, Y, USY, VUSY, SDUSY, Mordenita, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, Ferrierita e EU-1, de preferência, dentre as zeólitas de tipo estrutural MFI, BEA, FAU e LTA. Os cristais zeolíticos compreendem vantajosamente pelo menos uma zeólita seja inteiramente silícica, seja contendo, além disso, o silício, pelo menos um elemento T escolhido dentre o alumínio, o ferro, o boro, o índio, o galho e o germânio, de preferência, o alumínio.

[0098] O suporte mineral poroso pode também vantajosamente conter, além disso, pelo menos um dos compostos óxidos citados acima, pelo menos uma argila simples sintética ou natural de tipo filo-

silicato 2:1 dioctaédrico ou filo-silicato 3:1 trioctaédrico, tais como a caulinita, a antigorita, a crisotila, a montmorilonita, a beidelita, a vermiculita, o talco, a hectorita, a saponita, a laponita. Essas argilas podem ser eventualmente deslaminadas.

[0099] De preferência, esse suporte mineral poroso é escolhido dentre alumina e a sílica alumina mesoporosas, consideradas sozinhas ou em mistura ou as sílicas e as sílicas aluminas mesoestruturadas consideradas sozinhas ou em mistura.

[00100] O catalisador pode ser utilizado sob todas as formas conhecidas pelo técnico: e pode se apresentar sob a forma de pó, sob a forma de esfera e sob a forma de extrudados cilíndricos, trilobos e quadrilobos. Diferentes enformações podem ser misturadas.

[00101] Conforme a invenção, esse catalisador é vantajosamente, de modo parcial, sulfurado, graças a pelo menos uma etapa de sulfuração sob fase de gás descrita na etapa d) do processo de preparo, antes de ser utilizados no processo de hidrotratamento ou de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção. Essa etapa de sulfuração, descrita na etapa d), gera a fase sulfeto ativa de forma parcial, mas ela permite evitar a lixiviação dos precursores metálicos em contato com a carga hidrocarbonada a tratar ou eventualmente em contato da carga de sulfuração. O catalisador obtido é colocado em uma unidade de hidrotratamento ou de hidrocrackeamento, onde pode sofrer uma sulfuração in situ, realizada com o auxílio da carga a tratar em presença de hidrogênio e de hidrogênio sulfurado (H_2S) introduzido tal qual ou oriundo da decomposição de um composto sulfurado orgânico escolhido dentre o dimetil dissulfeto (DMDS), o dimetil sulfeto, o n-butil mercaptano e os compostos poli-sulfetos. Essa sulfuração é realizada a uma temperatura compreendida entre 200 e 600°C e, de preferência, compreendida entre 300 e 400°C, segundo processos bem conhecidos do técnico.

[00102] Os processos de hidrotratamento e de hidrocrackeamento, assim como as cargas.

[00103] Enfim, um outro objeto da invenção é a utilização do catalisador, de acordo com a invenção, em processos de hidrotratamento e de hidrocrackeamento de cortes petrolíferos.

[00104] O catalisador preparado com o processo, de acordo com a invenção, pode vantajosamente ser utilizado em qualquer processo, conhecido do técnico, necessitando das reações de hidrogenação dos cortes hidrocarbonados e, de preferência, cortes de gasolinas de craqueamento catalítico. Os processos de hidrotratamento e de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, podem vantajosamente ser utilizados em qualquer tipo de reator operado em camada fixa ou em camada móvel ou em camada fervente. De preferência, esse processo de hidrotratamento ou esse processo de hidrocrackeamento é utilizado em um reator operado em camada fixa.

[00105] Os catalisadores obtidos pelo processo de preparo, de acordo com a invenção, são vantajosamente utilizados para as reações de hidrotratamento de cargas hidrocarbonadas, tais como os cortes petrolíferos, os cortes oriundos do carvão ou os hidrocarbonetos produzidos a partir do gás natural e mais particularmente necessitando das reações de hidrogenação: citemos as reações de hidrogenação dos aromáticos, de hidrodessnitrogenação, de hidrodessulfuração, de hidrometalção, ou hidrocrackeamento de cargas hidrocarbonadas.

[00106] Esses catalisadores podem também vantajosamente ser utilizados, quando do pré-tratamento das cargas de craqueamento catalítico ou hidrodessulfuração dos resíduos ou de hidrodessulfuração impulsionada dos óleos combustíveis (ULSD Ultra Low Sulfur Diesel).

[00107] As cargas empregadas nos processos de hidrotratamento são, por exemplo, gasolinas, óleos combustíveis, óleos combustíveis sob vácuo, resíduos atmosféricos, resíduos sob vácuo, destilados at-

mosféricos, destilados sob vácuo, combustíveis pesados, óleos, ceras e parafinas, óleos usados, resíduos ou brutos desasfaltados, cargas provenientes dos processos de conversões térmicas ou catalíticas, consideradas sozinhas ou em misturas. As cargas que são tratadas e, em particular, aquelas citadas acima contêm geralmente heteroátomos, tais como o enxofre, o oxigênio e o nitrogênio e, para as cargas pesadas, elas contêm mais frequentemente também metais.

[00108] As condições operacionais utilizadas nos processos que utilizam as reações de hidrotratamento de cargas hidrocarbonadas descritas acima são geralmente os seguintes: a temperatura está vantajosamente compreendida entre 180 e 450°C, e, de preferência, entre 250 e 440°C, a pressão está vantajosamente compreendida entre 0,5 e 30 MPa, e, de preferência, entre 1 e 18 MPa, a velocidade de volume horária está vantajosamente compreendida entre 0,1 e 20 h⁻¹ e, de preferência, entre 0,2 e 5 h⁻¹, e a relação hidrogênio/carga expressa em volume de hidrogênio, medido nas condições normais de temperatura e pressão, por volume de carga líquida está vantajosamente compreendido entre 50 l/l a 2000 l/l.

[00109] As cargas empregadas nas reações de hidrocraqueamento são, por exemplo, LCO (Light Cycle Oil (óleos combustíveis leves oriundos de uma unidade de craqueamento catalítico)), os destilados atmosféricos, os destilados sob vácuo, por exemplo, óleos combustíveis oriundos da destilação direta do bruto ou de unidades de conversão, tais como o FCC, o coque ou a visco-redução, as cargas provenientes de unidades de extração aromáticas bases de óleo lubrificante ou oriundas da desparafinação ao solvente das bases de óleo lubrificante, os destilados provenientes de processos de dessulfuração ou de hidroconversão em camada fixa ou em camada fervente, de resíduos atmosféricos e/ou de resíduos sob vácuo e/ou de óleos desasfaltados, ou ainda a carga pode ser um óleo desasfaltado ou compreender

óleos vegetais ou ainda provir da conversão de cargas oriundas da biomassa. Essa carga hidrocarbonada, tratada segundo o processo de hidrocrackeamento da invenção, pode ainda ser uma mistura dessas cargas precedentemente citadas. Os compostos hidrocarbonados presentes nessa carga são compostos aromáticos, compostos olefínicos, compostos naftênicos e/ou compostos parafínicos.

[00110] Essa carga hidrocarbonada compreende vantajosamente heteroátomos. De maneira preferida, esses heteroátomos são escolhidos dentre o nitrogênio, o enxofre e a mistura desses dois elementos. Quando o nitrogênio está presente nessa carga a ser tratada, o teor em nitrogênio é superior ou igual a 500 ppm, de preferência, ele está compreendido entre 500 e 10000 ppm em peso, de maneira mais preferida entre 700 e 4000 ppm em peso e, de maneira ainda mais preferida entre 1000 e 4000 ppm. Quando o enxofre está presente nessa carga a ser tratada, o teor em enxofre está compreendido entre 0,1 e 5% em peso, de maneira preferida, compreendido entre 0,2 e 4% em peso e de maneira ainda mais preferida entre 0,5 e 3% em peso.

[00111] Essa carga hidrocarbonada pode eventualmente de modo vantajoso conter metais, em particular, níquel e vanádio. O teor acumulado em níquel e vanádio dessa carga hidrocarbonada, tratado segundo o processo de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, é, de preferência, inferior a 1 ppm em peso. O teor em asfaltenos dessa carga hidrocarbonada é geralmente inferior a 3000 ppm, de maneira preferida inferior a 1000 ppm, de maneira ainda mais preferida inferior a 200 ppm.

[00112] O processo de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, abrange os domínios de pressão e de conversão indo do hidrocrackeamento suave ao hidrocrackeamento à alta pressão. Entende-se por hidrocrackeamento suave, um hidrocrackeamento que conduz a conversões moderadas, geralmente inferiores a 40%, e funcionando

à baixa pressão, geralmente entre 2 MPa e 10 MPa. O processo de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, é efetuado em presença de pelo menos um catalisador de hidrotratamento ou de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção. O processo de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, pode ser realizado em uma ou duas etapa(s) independentemente da pressão à qual esse processo é utilizado. Ele é efetuado em presença de um (ou vários) catalisador(es) obtido(s), de acordo com o processo de preparo descrito acima, em uma (ou várias) unidade(s) reacional(is) equipadaa(s) com um (ou vários) reator(es).

[00113] As condições operacionais utilizadas nos processos de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, podem ser muito variadas, em função da natureza da carga, da qualidade dos produtos desejados e das instalações das quais dispõe o refinador. De acordo com o processo de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, esse catalisador de hidrocrackeamento é vantajosamente colocado em contato, em presença de hidrogênio, com essa carga de hidrocarbonada a uma temperatura superior a 200°C, frequentemente compreendida entre 250 e 480°C, vantajosamente compreendida entre 320 e 450°C, de preferência, entre 330 e 435°C, sob uma pressão superior a 1 MPa, frequentemente compreendida entre 2 e 25 MPa, de maneira preferida entre 3 e 20 MPa, a velocidade espacial (fluxo de volume de carga dividido pelo volume do catalisador) estando compreendido entre 0,1 e 20 h⁻¹ e, de preferência, entre 0,1 e 6 h⁻¹, de maneira ainda mais preferida entre 0,2 e 3 h⁻¹, e a quantidade de hidrogênio introduzida é tal que a relação volume litro de hidrogênio/litro de hidrocarboneto esteja compreendida entre 80 e 5000 l/l e mais frequentemente entre 100 e 2000 l/l.

[00114] Essas condições operacionais utilizadas no processo de hidrocrackeamento, de acordo com a invenção, permitem geralmente

atingir conversões por passe, em produtos tendo pontos de ebulição de no máximo 370°C e vantajosamente de no máximo 340°C superiores a 15% e, de maneira ainda mais preferida compreendida entre 20 e 95%.

EXEMPLOS

[00115] Os exemplos que se seguem são apresentados a título ilustrativo, eles demonstram o ganho de atividade importante sobre os catalisadores preparados conforme o processo, de acordo com a invenção, em relação aos catalisadores da técnica anterior e precisam a invenção, sem, todavia, limitar-lhe o alcance.

Exemplo 1: Catalisador W suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfácica de 0,3 W/mm². (Conforme)

[00116] O precursor de tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo sílica-alumina comercial (228 m²/g). O suporte é previamente calcinado a 300°C sob ar durante 6 horas à pressão atmosférica. Ele é em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) antes de ser armazenado em meio inerte em caixa com luvas. Uma solução de tungstênio(oxo) tetraetóxido, W(=O)(OC₂H₅)₄, é em seguida impregnada sobre esse suporte. Diclorometano seco e desgaseificado é utilizado como solvente. O precursor de tungstênio é previamente solubilizado a quente no solvente, depois 0,49 mL de uma solução contendo 0,033 g de precursor é impregnado sobre aproximadamente 0,80 g de suporte seco. Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado W/SiAl, o teor em tungstênio é de 1,69% em peso, o que corresponde a uma densidade surfácica de aproximadamente 0,3 W/nm². Esse catalisador C1 está de acordo com a invenção.

Exemplo 2: Catalisador W suportado sobre sílica-alumina, com uma

densidade surfática de 1 W/mm². (Conforme)

[00117] O precursor de tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo sílica–alumina comercial (228 m²/g). O suporte é previamente calcinado a 300°C sob ar durante 6 horas à pressão atmosférica. Ele é em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) antes de ser armazenado em meio inerte, em caixa com luvas. Uma solução de hexaetóxido de tungstênio, W(O)(OC₂H₅)₆, é em seguida impregnada sobre esse suporte. Diclorometano seco e desgaseificado é utilizado como solvente. O precursor de tungstênio é previamente solubilizado a quente no solvente, depois 1,0 mL de uma solução contendo 0,35 g de precursor é impregnado sobre aproximadamente 1,99 g de suporte seco. Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado W/SiAl, o teor em tungstênio é de 6,40% em peso, o que corresponde a uma densidade surfática real de 1,0 W/nm². Esse catalisador C2 está de acordo com a invenção.

Exemplo 3: Catalisador W suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfática de 4 W/mm². (Conforme)

[00118] O tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo sílica–alumina comercial (228 m²/g). O suporte é previamente calcinado a 300°C sob ar durante 6 horas à pressão atmosférica. Ele é em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) antes de ser armazenado em meio inerte, em caixa com luvas. O precursor de tungstênio é o pentaetóxido de tungstênio W(O)(OC₂H₅)₅. Ciclo-hexano seco e desgaseificado é utilizado como solvente. A solução de impregnação é preparada a partir de 3,54 g de precursor (2,30 mL aproximadamente) ao qual é acrescentado 0,5 mL de ciclo-hexano, depois

é impregnada em 5,21 g de suporte seco. A quantidade de tungstênio é ajustada de forma a se obterem 4 W/nm². Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado W/SiAl, o teor em tungstênio é de 20,48% em peso, o que corresponde a uma densidade surfática real de 3,7 W/nm². Esse catalisador C3 está de acordo com a invenção.

Exemplo 4: Catalisador W suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfática de 4 W/mm². (Conforme)

[00119] O tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo γ -alumina comercial sintetizada por calcinação de um gel de sais de alumínio (287 m²/g). O suporte é previamente calcinado a 300°C sob ar durante 6 horas à pressão atmosférica. Ele é em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) antes de ser armazenado em meio inerte, em caixa com luvas. O precursor do tungstênio é o pentaetóxido de tungstênio W(O)(OC₂H₅)₅. O precursor é solubilizado em ciclo-hexano seco e desgaseificado, depois impregnado. A quantidade de tungstênio é ajustada, de forma a se obter 4 W/nm². Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado W / Al₂O₃, o teor em tungstênio é de 25,10% em peso, o que corresponde a uma taxa de recobrimento real de 3,8 W/nm². Esse catalisador C4 está de acordo com a invenção.

Exemplo 5: Catalisador W suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfática de 4 W/nm² (não conforme)

[00120] O tungstênio é impregnado a seco em meio aquoso sobre um suporte de tipo sílica-alumina comercial (228 m²/g). O precursor do tungstênio é o metatungstato de amônio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, xH₂O. A quantidade de tungstênio é ajustada, de forma a serem obtidos 4

W/nm². Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados a 120°C durante 15 horas. Eles são em seguida calcinados a 450°C sob fluxo de ar, durante 2 horas. Sobre esse catalisador não sulfurado W/SiAl, o teor em tungstênio é de 19,59% em peso, o que corresponde a uma densidade surfácica real de 3,5 W/nm². Esse catalisador H1 é não conforme.

Exemplo 6: Catalisador W suportado sobre alumina, com uma densidade surfácica de 4 W/nm² (não conforme)

[00121] O tungstênio é impregnado a seco em meio aquoso sobre um suporte de tipo Y-alumina comercial sintetizada por calcinação de um gel de sais de alumínio (289 m²/g). O precursor do tungstênio é o metatungstato de amônio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀, xH₂O. A quantidade de tungstênio é ajustada, de forma a serem obtidos 4 W/nm². Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados a 120°C durante 15 horas. Eles são em seguida calcinados a 450°C sob fluxo de ar, durante 2 horas. Sobre esse catalisador não sulfurado W/Al₂O₃, o teor em tungstênio é de 24,98% em peso, o que corresponde a uma densidade surfácica real de 3,8 W/nm². Esse catalisador H2 é não conforme.

Exemplo 7: Catalisador NiW suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfácica de 3 W/nm² e Ni/W=0,2 (at/at). (conforme)

[00122] O tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo sílica-alumina comercial (228 m²/g). O suporte é previamente calcinado a 300°C sob ar durante 6 horas à pressão atmosférica. Ele é em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]), antes de ser estocado em meio inerte, em caixa com luvas. O precursor do tungstênio é o penta-etóxido de tungstênio W(OC₂H₅)₅. Ciclo-hexano seco e desgaseificado é utilizado como solvente. 1,90 mL de solução de impregnação, preparada a partir de 1,66 g de precursor, são im-

pregnados sobre 3,50 g de suporte seco. A quantidade de tungstênio é ajustada, de forma a se obter aproximadamente 3 W/nm². Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Esse catalisador não sulfurado é definido pela anotação usual W/SiAl.

[00123] Uma solução de níquel bis-acetil acetonato (Ni(acac)₂) é em seguida impregnada sobre esse catalisador. Tolueno seco e desgaseificado é utilizado como solvente. O precursor de níquel é previamente solubilizado a quente no tolueno, depois 1,5 mL de uma solução contendo 0,21 g de precursor é impregnado sobre aproximadamente 3,50 g de W/SiAl. Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]) durante 3 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado NiW/SiAl, os teores em tungstênio e em níquel são respectivamente de 17,20% e 1,10%, o que corresponde a uma taxa de abrangência real de 3,0 W/nm² e uma relação atômica NiW = 0,20. Esse catalisador C5 está de acordo com a invenção.

Exemplo 8: Catalisador NiW suportado sobre alumina, com uma densidade surfácica de 3 W/nm² e Ni/W=0,2 (at/at). (conforme)

[00124] O tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo γ -alumina comercial sintetizada por calcinação de um gel de sais de alumínio (287 m²/g). O suporte é previamente calcinado a 300°C sob ar durante 6 horas à pressão atmosférica. Ele é em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10⁻³ Pa [10⁻⁵ mbar]), antes de ser estocado em meio inerte, em caixa com luvas. O precursor do tungstênio é o penta-etóxido de tungstênio W(OC₂H₅)₅. Ciclo-hexano seco e desgaseificado é utilizado como solvente. 2,65 mL de solução de impregnação, preparada a partir de 1,94 g de precursor, são impregnados sobre 3,35 g de suporte seco. A quantidade de tungstênio é ajustada, de forma a se

obter aproximadamente 3 W/nm^2 . Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10^{-3} Pa [10^{-5} mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Esse catalisador não sulfurado é definido pela anotação usual $\text{W/Al}_2\text{O}_3$.

[00125] Uma solução de níquel bis-acetil acetonato ($\text{Ni}(\text{acac})_2$) é, em seguida, impregnada sobre esse catalisador. Tolueno seco e degaseificado é utilizado como solvente. O precursor de níquel é previamente solubilizado a quente no tolueno, depois 2,10 mL de uma solução contendo 0,24 g de precursor é impregnada sobre aproximadamente 3,30 g de W/SiAl . Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo (10^{-3} Pa [10^{-5} mbar]) durante 3 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$, os teores em tungstênio e em níquel são respectivamente de 21,20% em peso e 1,35% em peso, o que corresponde a uma densidade surfática real de $3,1 \text{ W/nm}^2$ e uma relação atômica $\text{NiW} = 0,20$. Esse catalisador C6 está de acordo com a invenção.

Exemplo 9: Catalisador NiW suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfática de 3 W/nm^2 (não conforme).

[00126] O tungstênio e o níquel são co-impregnados a seco em meio aquoso sobre um suporte de tipo sílica alumina comercial ($228 \text{ m}^2/\text{g}$). O precursor do tungstênio é o metatungstato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. O precursor do níquel é o nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. As quantidades de precursores são ajustadas, de forma a se obterem 3 W/nm^2 e $\text{Ni/W} = 0,20$ (at/at). Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados a 120°C durante 15 horas. Eles são em seguida calcinados a 450°C sob fluxo de ar, durante 2 horas. Sobre esse catalisador não sulfurado NiW / SiAl , os teores em tungstênio e em níquel são respectivamente de 16,94% em peso e 1,09% em peso, o que corresponde a uma densidade surfática real de $3,0 \text{ W/nm}^2$ e uma relação atômica $\text{NiW} = 0,20$. Esse catalisador H3 é

não conforme.

Exemplo 10: Catalisador NiW suportado sobre alumina, com uma densidade surfática de 3 W/nm^2 (não conforme).

[00127] O tungstênio e o níquel são co-impregnados a seco em meio aquoso sobre um suporte de tipo γ -alumina comercial sintetizada por calcinação de um gel de sais de alumínio ($289 \text{ m}^2/\text{g}$). O precursor do tungstênio é o metatungstato de amônio $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. O precursor do níquel é o nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. As quantidades de precursores são ajustadas, de forma a se obterem 3 W/nm^2 e $\text{Ni/W}=0,20 \text{ (at/at)}$. Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados a 120°C durante 15 horas. Eles são em seguida calcinados a 450°C sob fluxo de ar, durante 2 horas. Sobre esse catalisador não sulfurado NiW / Al_2O_3 , os teores em tungstênio e em níquel são respectivamente de 21,15% em peso e 1,30% em peso, o que corresponde a uma densidade surfática real de $3,1 \text{ W/nm}^2$ e uma relação atômica NiW = 0,19. Esse catalisador H4 é não conforme.

Exemplo 11: Catalisador NiWMo suportado sobre sílica-alumina, com uma densidade surfática de 3 W/nm^2 e $\text{Ni(W+Mo)}=0,2 \text{ (at/at)}$ (conforme)

[00128] O tungstênio é impregnado a seco em meio estritamente não aquoso sobre um suporte de tipo sílica-alumina comercial ($228 \text{ m}^2/\text{g}$). O suporte é previamente calcinado a 300°C sobre ar durante 6 horas a pressão atmosférica. É em seguida aquecido a 300°C durante 14 horas sob vácuo secundário (10^{-3} Pa [10^{-5} mbar]), antes de ser armazenado em meio inerte, em caixa com luvas. O precursor do tungstênio é o pentaetóxido de tungstênio $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$. Ciclo-hexano seco e desgaseificado como solvente. 2,20 mL de solução de impregnação, preparada a partir de 1,94 g de precursor, são impregnados sobre 4,10 g de suporte seco. A quantidade de tungstênio é ajustada, de forma a se obter aproximadamente 3 W/nm^2 . Após uma maturação de 15 ho-

ras, os extrudados são secados sob vácuo (10^{-3} Pa [10^{-5} mbar]) durante 2 horas, à temperatura ambiente. Esse catalisador não sulfurado é definido pela anotação W/SiAl.

[00129] Em seguida, uma solução de molibdênio pentaetóxido, $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, é impregnada sobre esse catalisador. Diclorometano seco e desgaseificado é utilizado como solvente. O precursor de molibdênio é previamente solubilizado a quente no solvente, depois 2,1 mL de uma solução contendo 0,79 g de precursor é impregnada sobre W/SiAl. Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo ($5,0 \times 10^{-3}$ Pa [5×10^{-5} mbar]) durante 3 horas, à temperatura ambiente. Esse catalisador não sulfurado é definido pela anotação W/SiAl.

[00130] Enfim, uma solução de níquel bis-acetilacetonato $\text{Ni}(\text{aca})_2$ é impregnado sobre esse catalisador. Tolueno seco e desgaseificado é utilizado como solvente. O precursor de níquel é previamente solubilizado a quente no tolueno, depois 1,7 mL de uma solução contendo 0,37 g de precursor é impregnada sobre o catalisador WMo/SiAl. Após uma maturação de 15 horas, os extrudados são secados sob vácuo ($2,0 \times 10^{-2}$ Pa [2×10^{-4} mbar]) durante 5 horas, à temperatura ambiente. Sobre esse catalisador não sulfurado NiWMo/SiAl, os teores em tungstênio, molibdênio e níquel são respectivamente de 16,32% em peso, 4,21 em peso e 1,49% em peso, o que corresponde a uma densidade surfática real de $3,0 \text{ W/nm}^2$ e uma relação atômica $\text{Ni}(\text{W}+\text{Mo}) = 0,20$. Esse catalisador C7 está de acordo com a invenção.

Exemplo 12: Análise dos catalisadores sulfurados WS_2 .

[00131] Os catalisadores citados nos exemplos 3, 4, 5 e 6 foram sulfurados *ex situ* sobre armação de sulfuração, depois analisados por espectrometria de fotoelétrons X (XPS), a fim de determinar a sulfurabilidade do W depositado. No texto, as amostras sulfuradas são indexadas com o sufixo-S. A sulfuração *ex situ* é efetuada em uma célula de

sulfuração. Os catalisadores são submetidos a um fluxo de gás sulfurante (mistura $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, 15% mol. H_2S) a um fluxo de 2 L/h/g_{catalisador} durante 2 horas, a 350°C. A célula de sulfuração é em seguida mantida a 250°C e varrida sob gás inerte (argônio) durante 2 horas. A célula de sulfuração é enfim colocada sob vácuo (10 Pa [10^{-1} mbar]) a uma temperatura de 120°C, e os catalisadores chumbados em ampolas sob vácuo, armazenadas em caixa com luvas. Sobre esses catalisadores sulfurados WS_2/SiAl (C3-S, e H1-S) ou $\text{WS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C4-S e H2-S), os teores em W são aproximadamente idênticos aquelas dos catalisadores não sulfurados preparados nos exemplos 3 a 6.

[00132] A sulfurabilidade do W é determinada pela taxa de sulfuração relativa do W observado por XPS. Para a análise, as amostras sulfuradas são preparados em caixa com luvas para evitar qualquer reoxidação da fase sulfeto. O porta-amostras é colocado na câmara de análise sob ultravácuo (10^{-6} Pa [10^{-8} mbar]) e as amostras submetidos a um feixe de raio X monocromático (raio $K\alpha$ de alumínio, 1486,6 eV). Os espectros obtidos são em seguida decompostos a partir de uma superposição de vários picos calculados a partir de uma forma mista entre uma gaussiana e uma lorentziana. A análise quantitativa é realizada a partir da área sob os picos atribuídos a cada uma das espécies identificadas. A taxa de sulfuração é obtida, em particular, pela análise da contribuição W 4f do tungstênio.

[00133] Todos os espectros mostram a presença de W(IV) atribuído a uma fase WS_2 , de W(VI) atribuído ao óxido de partida, assim como W(V) atribuído a uma fase intermediária.

[00134] A tabela 1 só retoma os resultados obtidos para a série dos catalisadores preparados a aproximadamente 4 W/nm².

Tabela 1: Taxa de sulfuração relativa do tungstênio, e energias de ligações determinadas para as componentes atribuídas a WS_2 [W(IV)] e à fase óxida [W(VI)], após calibragem em relação à posição do pico

C 1s a 284,6 eV.

Catalisador	% em peso W	Energia de ligação (eV) para W(VI)	Energia de ligação (eV) para W(IV)	Taxa de sulfuração relativa do tungstênio (%)
C3-S sobre SiAl (conforme)	20,5	36,0	32,3	80
C4-S sobre alumina (conforme)	25,1	36,0	32,2	65
H1-S sobre SiAl (não conforme)	19,6	36,0	32,3	57
H2-S sobre alumina (não conforme)	25,0	35,8	32,0	48

[00135] Os resultados mostram que os catalisadores, de acordo com a invenção, apresentam taxas de sulfuração do W bem mais elevadas que os catalisadores preparados de maneira convencional a partir de polioxometalatos.

Exemplo 13: Análise dos catalisadores sulfurados NiWS

[00136] Os catalisadores citados nos exemplos 7, 8, 9 e 10 foram sulfurados ex situ sobre armação de sulfuração, depois analisados por espectrometria de fotoelétron X (XPS) a fim de determinar a sulfurabilidade do W depositado, e a promoção pelo níquel, da fase sulfeto de tungstênio. Nesse texto, as amostras sulfuradas são indexadas do sufixo-S.

[00137] A sulfuração ex situ é efetuada em uma célula de sulfuração. Os catalisadores são submetidos a um fluxo de gás sulfurante (mistura $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, 15% mol. H_2S) a um fluxo de 2 L/h/g_{catalisador} durante 2 horas, a 350 °C. A célula de sulfuração é em seguida mantida a 250 °C e varrida sob gás inerte (argônio) durante 2 horas. A célula de sulfuração é enfim colocada sob vácuo (10 Pa [10^{-1} mbar]) a uma temperatura de 120 °C, e os catalisadores chumbados em ampolas sob vácuo, armazenadas em caixa com luvas. Sobre esses catalisadores sulfurados $\text{NiWS}_2/\text{SiAl}$ (C5-S e H3-S) ou $\text{NiWS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (C6-S e H4-S), os teo-

res em W são aproximadamente idênticos àqueles dos catalisadores não sulfurados preparados nos exemplos 7 a 10.

[00138] A sulfurabilidade do W é determinada pela taxa de sulfuração relativa do W observado por XPS, conforme descrito no exemplo 12. Todos os espectros W 4f mostram a presença de W(IV) atribuído a uma fase WS₂, de W(VI) atribuído ao óxido de partida, assim como W(V) atribuído a uma fase intermediária. Os espectros Ni 2p mostram a presença de uma fase promovida, NiWS, de uma fase competitiva à sulfuração, NiS, e de uma fase níquel ligada ao suporte.

Tabela 2: Taxa de sulfuração relativa do tungstênio, e energias de ligação (E.L.) determinadas para as componentes atribuídas a WS₂ [W(IV)], à fase óxida [W(VI)], e à fase promovida NiWS, após calibragem em relação à posição do pico C 1s a 284,6 eV.

Catalisador	% em peso W	E.L. (eV) para W(VI)	E.L. (eV) para W(IV)	E.L. (eV) para a contribuição NiWS	Taxa de sulfuração relativa do tungstênio (%)
C5-S sobre SiAl (conforme)	17,2	35,8	32,2	853,7	76
C6-S sobre alumina (conforme)	21,2	36,0	32,2	853,6	62
H3-S sobre SiAl (não conforme)	16,9	36,1	32,1	853,5	60
H4-S sobre alumina (não conforme)	21,2	35,9	32,1	853,5	50

[00139] Os resultados mostram que os catalisadores, de acordo com a invenção, apresentam taxas de sulfuração do tungstênio bem mais elevadas do que os catalisadores preparados, de maneira convencional, a partir de polioxometalatos.

Exemplo 14: Teste em hidrogenação (molécula modelo aromática) em presença de anilina.

[00140] O teste de hidrogenação do tolueno em presença de anilina tem por finalidade a avaliação da atividade hidrogenante dos catalisadores sulfurados suportados ou mássicos, em presença de H_2S e sob pressão de hidrogênio. A isomerização que caracteriza a função ácida do catalisador é inibida pela presença da anilina, à baixa temperatura e/ou pela presença de NH_3 (oriundo da decomposição da anilina) à mais elevada temperatura. A anilina e/ou NH_3 vão reagir via uma reação ácida base com os locais ácidos do suporte. As reações de isomerização características da acidez do suporte são então inexistentes.

[00141] Tomamos o cuidado de realizar a comparação dos catalisadores sobre a mesma unidade de teste catalítico, de forma a não falsear as comparações pela utilização dos instrumentos de teste catalítico diferente podendo gerar resultados defasados.

[00142] O teste catalítico se desenrola em fase gás, em um reator em camada fixa atravessada. O teste se decompõe em duas fases distintas, a sulfuração e o teste catalítico. O teste é realizado a $6,0 \times 10^3$ kPa [60 bar].

[00143] Os catalisadores foram previamente sulfurados, ex-situ, sob a fase gás (mistura $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$) no qual a quantidade de H_2S é de 15% volúmico) a uma temperatura de 350°C durante 2 horas.

Fase de ativação

[00144] Os catalisadores sofrem uma elevação em temperatura, sob carga de teste, em um reator tubular com camada fixa atravessado de uma unidade piloto de tipo Flowrence (fabricante Avantium), os fluidos circulando de alto a baixo. As medidas de atividade hidrogenante são efetuadas imediatamente após alcance da temperatura de teste.

Teste catalítico:

[00145] A carga de teste é composta de dimetil di-sulfeto (DMDS),

de tolueno, de ciclo-hexano e de anilina.

[00146] Medem-se as atividades catalíticas estabilizadas de volumes iguais de catalisadores (450 μL) e uma temperatura de 350 $^{\circ}\text{C}$.

[00147] As condições operacionais do teste são as seguintes (considerando-se uma vaporização total, e a lei dos gases perfeitos):

Para $P_{\text{tot}} = 6,0 \times 10^3 \text{ kPa}$ [60 bar] e $T = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{pH}_2} = 3,66 \times 10^3 \text{ kPa}$ [36,62 bar]

$P_{\text{pNH}_3} = 9,0 \text{ kPa}$ [0,09 bar]

$P_{\text{pH}_2\text{S}} = 2,16 \times 10^2 \text{ kPa}$ [2,16 bar]

$P_{\text{ptolueno}} = 3,75 \times 10^2 \text{ kPa}$ [3,75 bar]

$P_{\text{pciclo-hexano}} = 1,52 \times 10^3 \text{ kPa}$ [15,22 bar]

VVH = 4 l/l/h quando da fase de ativação, e VVH = 2 l/l/h e $\text{H}_2/\text{carga} = 450 \text{ l/l}$, quando da fase de teste.

[00148] Coletas dos efluentes são analisadas por cromatografia em fase gasosa. Os desempenhos catalíticos dos catalisadores são expressos com o auxílio da atividade hidrogenante que correspondem, seguindo uma lei cinética de ordem 1, a:

$$A_{H_{\text{ordem.1}}} = \ln / 100 / (100 - \% \text{HYD}_{\text{tolueno}})$$

$\% \text{HY}_{\text{Dtolueno}}$ corresponde à percentagem de tolueno hidrogenado.

[00149] Os desempenhos catalíticos estão reunidos nas tabelas 3 a 6.

Tabela 3: Atividade hidrogenante relativa dos catalisadores C3 e H1 sobre sílica-alumina.

[00150] Elas são expressas em atividade relativa, assumindo que aquela do catalisador H1 é igual a 100.

Catalisador	Atividade hidrogenante relativa a H1
C3 (conforme)	182
H1 (não conforme)	100

Tabela 4: Atividade hidrogenante relativa dos catalisadores C4 e H2 sobre alumina.

[00151] Elas são expressas em atividade relativa, assumindo que aquela do catalisador H2 é igual a 100.

Catalisador	Atividade hidrogenante relativa a H2
C4 (conforme)	167
H2 (não conforme)	100

[00152] As tabelas 3 e 4 mostram o ganho de poder hidrogenante importante obtido sobre os catalisadores reivindicados, de acordo com a invenção, preparados sobre alumina (C3) e sobre alumina (C4). Os catalisadores C3 e C4, preparados a partir do precursor de tungstênio, citado segundo a invenção, são mais ativos que os catalisadores que são seus homólogos de formulação, mas são preparados por vias clássicas, utilizando sais de heteropoliânion (H1 e H2).

Tabela 5: Atividade hidrogenante relativa dos catalisadores NiW C5 e H3 sobre sílica-alumina.

[00153] Elas são expressas em atividade relativa, assumindo que aquela do catalisador H3 é igual a 100.

Catalisador	Atividade hidrogenante relativa a H3
C5 (conforme)	175
H3 (não conforme)	100

Tabela 6: Atividade hidrogenante relativa dos catalisadores NiW C6 e H4 sobre alumina.

[00154] Elas são expressas em atividade relativa, assumindo que aquela do catalisador H4 é igual a 100.

Catalisador	Atividade hidrogenante relativa a H4
C6 (conforme)	168
H4 (não conforme)	100

[00155] As tabelas 5 e 6 mostram o ganho de poder hidrogenante importante obtido sobre os catalisadores reivindicados, de acordo com a invenção, preparados sobre sílica-alumina (C5) e sobre alumina (C6). Os catalisadores C5 e C6, preparados a partir do precursor de

tungstênio e níquel, de acordo com a invenção, são mais ativos que os catalisadores que são seus homólogos de formulação, mas que são preparados por vias clássicas, utilizando sais de heteropoliânion (H3 e H4).

Exemplo 15: Taxa de sulfuração dos catalisadores promovidos ao níquel, preparado à base de W e sulfurados a 623 K

Catalisador	% em peso W	% relativa de WS ₂ avaliada por XPS	% relativas de fase promovida NiWS
C5-S sobre SiAl (conforme)	17,2	76	65
H3-S sobre SiAl (não conforme)	16,9	60	50
C6-S sobre alumina (conforme)	21,2	45	50
H4-S sobre alumina (não conforme)	21,2	35	42

[00156] Os resultados mostram que as atividades elevadas obtidos sobre os catalisadores NiW C5 e C6 são, pelo menos em parte, devido a sua melhor sulfuração e a sua melhor promoção, comparativamente aos catalisadores preparados de maneira mais convencional por preparados engajando sais de heteropoliânios.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de um catalisador contendo pelo menos um suporte, opcionalmente pelo menos um metal do grupo VIII da classificação periódica dos elementos, e pelo menos o tungstênio, o referido suporte sendo suporte mineral poroso que compreende pelo menos alumina e/ou pelo menos sílica,

sendo o referido processo, caracterizado pelo fato de que o tungstênio é introduzido sobre o suporte, em um solvente orgânico A sob a forma de pelo menos um composto precursor mononuclear à base de W, sob sua forma monomérica ou dimérica, apresentando pelo menos uma ligação W=O ou W-OR ou pelo menos uma ligação W=S ou W-SR

na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se(OR')_3$ ou $R = Se(R')_3$ na qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$,

em que uma etapa de secagem é executada em uma temperatura menor ou igual a 200°C para manter intactos os precursores enxertados ou depositados na superfície, e;

em que uma etapa de sulfuração é executada ex situ sob uma mistura H_2S/H_2 ou H_2S/N_2 contendo pelo menos 5% em volume de H_2S na mistura a uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente sob uma pressão total igual ou superior a 1 bar durante pelo menos 2 horas.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o metal do grupo VIII é escolhido dentre o cobalto, o ferro ou o níquel.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o metal do grupo VIII é o níquel.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o precursor do tungstênio é

um precursor mononuclear à base de W, utilizado sob sua forma monomérica ou dimérica, de fórmula



na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $R = Se(OR'')_3$ ou $R = Se(R'')_3$ na qual $R'' = C_{x''}H_{y''}$ na qual $x'' \geq 1$ e $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)$,

na qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou $R' = Se(OR''')_3$ ou $R' = Se(R''')_3$ na qual $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$ na qual $x''' \geq 1$ e $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)$

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0$ ou $b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+f+g = 6$ e $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 < g < 6$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 5$ e $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5)$, ou $(a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$

na qual, se $[(n=1$ e $n'=0)$ ou $(n'=1$ e $n=0)]$, então $[a+b+c+d+e+f+g = 4$ e $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3$ e $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$;

na qual, se $[n+n' = 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2]$, então $(a+b+c+d+e+f+g = 2$ e $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$,

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5) escolhidos dentre os ligantes de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados, amina, acetato, acetil acetonato, halogeneto, hidróxido, -SH.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o precursor é escolhido dentre $W(OEt)_5$, $W(OEt)_6$, $W(=O)(OEt)_4$, $W(=S)(OEt)_4$, $W(=S)(SEt)_4$, $W(=O)_2(OEt)_2$, $W(OC_6H_5)_6$, $W(SEt)_5$, $W(SEt)_6$, $W(OEt)(SEt)_4$, $W(OEt)_2(SEt)_3$, $W(OEt)_3(SEt)_2$, $W(OEt)_4(SEt)$, $W(=O)(OEt)_3(acac)$ com $Et = CH_2CH_3$ (grupo etil).

la) e acac = $(\text{CH}_3 \text{ COCHCOCH}_3)^-$ (acetil acetonato) sob sua forma monomérica ou dimérica.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que se introduz, além disso, no catalisador do molibdênio sob a forma de um precursor em um solvente aquoso, alcoólico ou orgânico.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o precursor de molibdênio é um precursor mononuclear utilizado sob a sua forma monomérica ou dimérica, compreendendo pelo menos uma ligação $\text{Mo}=\text{O}$ ou $\text{Mo}-\text{OR}$ ou pelo menos uma ligação $\text{Mo}=\text{S}$ ou $\text{Mo}-\text{SR}$ na qual $\text{R} = \text{C}_x\text{H}_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $\text{R} = \text{Se}(\text{OR}')_3$ ou $\text{R} = \text{Se}(\text{R}')_3$ na qual $\text{R}' = \text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o precursor de molibdênio é escolhido dentre os compostos de fórmula:



na qual $\text{R} = \text{C}_x\text{H}_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x+1)$ ou $\text{R} = \text{Se}(\text{OR}'')_3$ ou $\text{R} = \text{Se}(\text{R}'')_3$ na qual $\text{R}'' = \text{C}_{x''}\text{H}_{y''}$ na qual $x'' \geq 1$ e $(x''-1) \leq y'' \leq (2x''+1)$,

na qual $\text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'+1)$ ou $\text{R}' = \text{Se}(\text{OR}''')_3$ ou $\text{R}' = \text{Se}(\text{R}''')_3$ na qual $\text{R}''' = \text{C}_{x'''}\text{H}_{y'''}$ na qual $x''' \geq 1$ e $(x'''-1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)$,

na qual $0 \leq n+n' \leq 2$ e $0 \leq n \leq 2$ e $0 \leq n' \leq 2$,

na qual, se $n = n' = 0$, então $(a \neq 0 \text{ ou } b \neq 0)$ e $[(a+b+c+d+e+f+g = 6 \text{ e } 0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 < g < 6, \text{ ou } (a+b+c+d+e+f+g = 5 \text{ e } 0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5), \text{ ou } (a+b+c+d+e+f+g = 4 \text{ e } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$

na qual, se $[(n=1 \text{ e } n'=0) \text{ ou } (n'=1 \text{ e } n=0)]$, então

$[a+b+c+d+e+f+g = 4 \text{ e } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4]$ ou $[(a+b+c+d+e+f+g = 3 \text{ e } 0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$

na qual, se $[n+n' = 2 \text{ e } 0 \leq n \leq 2 \text{ e } 0 \leq n' \leq 2]$, então $(a+b+c+d+e+f+g = 2 \text{ e } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$,

com (L1), (L2), (L3), (L4) e (L5) escolhidos dentre os ligantes de tipo THF, dimetil éter, dimetil sulfeto, $P(CH_3)_3$, alila, arila, halogenados, amina, acetato, acetil acetato, halogeneto, hidróxido, -SH.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o precursor de molibdênio é o $Mo(OEt)_5$.

10. Processo de preparação de um catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que o tungstênio, opcionalmente o molibdênio, opcionalmente o ou os metais do grupo VIII, são introduzidos simultaneamente ou de modo sucessivo.

11. Processo de preparação de um catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que compreende pelo menos as seguintes etapas:

(a) impregnar por colocação em contato de uma solução S, compreendendo o solvente orgânico A e pelo menos esse precursor mononuclear à base de tungstênio sob sua forma monomérica ou dimerica, apresentando pelo menos uma ligação $W=O$ ou $W-OR$ ou pelo menos uma ligação $W=S$ ou $W-SR$ na qual $R = C_xH_y$ na qual $x \geq 1$ e $(x-1) \leq y \leq (2x-1)$ ou $R = Se(OR')_3$ ou $R = Se(R')_3$ na qual $R' = C_{x'}H_{y'}$ na qual $x' \geq 1$ e $(x'-1) \leq y' \leq (2x'-1)$, com um suporte mineral poroso, previamente calcinado sob vácuo primário ou sob vácuo secundário ou sob fluxo de gás inerte;

(b) maturar sob atmosfera anidra;

(c) secar o suporte impregnado sob atmosfera anidra ou

sob vácuo primário ou sob vácuo secundário ou sob fluxo de gás inerte,

(d) sulfuração ex situ sob uma mistura $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ou $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ contendo pelo menos 5% em volume de H_2S na mistura a uma temperatura igual ou superior à temperatura ambiente.

12. Processo de preparo de um catalisador, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o precursor de molibdênio eventual é introduzido na etapa de impregnação (a) na mesma solução S que o precursor de tungstênio.

13. Processo de preparo de um catalisador, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que o precursor de molibdênio eventual é introduzido após a secagem (c) em uma etapa de impregnação (a2) de pós-impregnação.

14. Processo de preparo de um catalisador, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, caracterizado pelo fato de que o metal do grupo VIII eventual é introduzido na etapa (a) na mesma solução S que o precursor de tungstênio, ou após a secagem (c) em uma etapa de pós impregnação (a2) com o auxílio de uma solução utilizando um solvente orgânico B, ou após a etapa de (d) de sulfuração, em uma etapa de pós-impregnação (a3) com o auxílio de uma solução aquosa ou orgânica.