



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

(21) PI 0715357-0 A2



* B R P I 0 7 1 5 3 5 7 A 2 *

(22) Data de Depósito: 01/08/2007
(43) Data da Publicação: 18/06/2013
(RPI 2215)

(51) Int.Cl.:
B01J 23/00
B01J 23/28
B01J 23/755
B01J 37/00
B01J 37/08

(54) **Título:** CATALISADOR CONTENDO MOLIBDÊNIO E UM METAL DO GRUPO VIII E SEU USO PARA DESTILADO DE HIDROGÊNIO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO

(30) **Prioridade Unionista:** 03/08/2006 US 60/821.342

(73) **Titular(es):** Shell Internationale Research Maatschappij B.V.

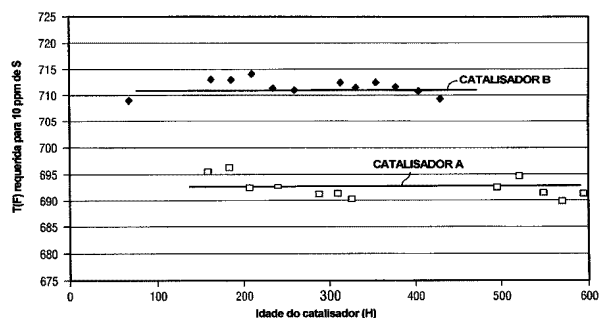
(72) **Inventor(es):** Opinder Kishan Bhan

(74) **Procurador(es):** NELLIE ANNE DAIEL-SHORES

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2007074965 de 01/08/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2008/016971 de 07/02/2008

(57) **Resumo:** CATALISADOR CONTENDO MOLIBDÊNIO E UM METAL DO GRUPO VIII E SEU USO PARA DESTILADO DE HIDROGÊNIO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO. A presente invenção descreve um catalisador e um processo úteis na hidrodesulfurização de uma alimentação de destilado para fabricação de um produto destilado com baixo teor de enxofre. O catalisador compreende uma mistura calcinada de material de óxido inorgânico, uma alta concentração de um componente de molibdênio, e uma alta concentração de um componente de metal do grupo VIII. A mistura que é calcinada para formar a mistura calcinada compreende trióxido de molibdênio, um composto de metal do grupo VIII e um material de óxido inorgânico. O catalisador é preparado misturando os materiais de partida anteriormente mencionados e formando um aglomerado que é calcinado para produzir a mistura calcinada que pode ser usada como o catalisador ou precursor de catalisador.



“CATALISADOR CONTENDO MOLIBDÊNIO E UM METAL DO GRUPO VIII E SEU USO PARA DESTILADO DE HIDROGÊNIO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO”

Essa invenção está relacionada a um catalisador e processo para a fabricação de um produto hidrocarboneto que possui uma baixa concentração de enxofre. A invenção também está relacionada a um processo para a fabricação de um produto destilado de ultra-baixo teor de enxofre e um catalisador de hidrodessulfurização do destilado para uso em um tal processo.

As regulamentações Norte Americanas estão impondo limites mais severos acerca da concentração máxima de enxofre permitida para o diesel usualmente utilizado com o limite máximo de concentração de enxofre estando atualmente em 15 partes por milhão (ppm). A União Européia tem um ajuste do limite para o combustível diesel de menos de 50 ppm. Outros organismos sustentam exigências ainda mais restritas, tão baixas quanto 5 a 10 ppm de enxofre no diesel. Devido a esses baixos limites de concentração de enxofre, existem esforços em andamento que vêm sendo realizados pela indústria no sentido a desenvolver aprimorados catalisadores de hidrodessulfurização de destilados que possam ser usados de modo adequado na hidrodessulfurização de suprimentos de destilados que contenham altas concentrações de enxofre para produzir produtos destilados com baixas concentrações de enxofre.

Um típico catalisador de hidroprocessamento já existente é revelado na Patente U.S. No. 5,223,472 (Simpson et al.), que orienta que esse catalisador de hidroprocessamento é um suporte de alumina impregnado com um metal do Grupo VIII e um metal do Grupo VIB. O catalisador é para ser caracterizado por uma distribuição de tamanho de poro relativamente estreita e contendo de 0,1 a 5,0 por cento em peso de um metal do Grupo VIII e de 2,0 a 10,0 por cento em peso de um metal do Grupo VIB. O catalisador preferido é produzido mediante impregnar as partículas suporte formada pelo uso de uma solução de impregnação contendo componentes metálicos de hidrogenação dissolvidos. Se um componente metal do Grupo VIB é desejado no catalisador final, os compostos metal do Grupo VIB que podem ser usados na solução de impregnação são escolhidos a partir daqueles que sejam solúveis em meio aquoso, incluindo compostos sais que contenham o metal do Grupo VIB. Não existe menção na patente acerca da incorporação de um componente molibdênio de hidrogenação dentro de um catalisador de hidroprocessamento mediante a trituração conjunta de trióxido de molibdênio com o material suporte inorgânico.

A Patente U.S. No. 5.686.375 (Iyer et al.) menciona catalisadores de hidroprocessamento que contêm componentes metal do Grupo VIII embutidos com o catalisador preferido compreendendo embutir níquel e uma camada de revestimento em molibdênio. A Patente estabelece que muitos compostos níquel e molibdênio são úteis para a impregnação ou trituração conjunta incluindo precursores de trióxido de molibdênio, mas

ela não menciona especificamente a trituração conjunta de trióxido de molibdênio com o material suporte refratário na preparação de seu suporte catalisador que possui um componente molibdênio embutido. A Patente todavia, não menciona a incorporação de molibdênio por sobre o suporte que contém níquel embutido pela trituração conjunta em lugar de impregnação. Porém, não existe orientação na patente '375 acerca da preparação de um catalisador de hidrotratamento para a produção de um destilado de teor de enxofre ultra-baixo mediante a trituração conjunta de um material suporte inorgânico com ambos um trióxido de molibdênio e um composto metal do Grupo VIII seguido pela mistura resultante sendo calcinada para desse modo formar o catalisador.

É revelado na Patente U.S. No. 4.888.316 (Gardner et al.) um catalisador de hidrotratamento produzido a partir de catalisador de hidrotratamento esgotado que compreende molibdênio e/ou tungstênio ou níquel e/ou cobalto. O catalisador esgotado é submetido a uma etapa de moagem através d qual ele é triturado até um adequado tamanho de partícula. O catalisador de hidrotratamento esgotado é misturado com material alumina e transformado em partículas moldadas que são calcinadas para produzir o catalisador de hidrotratamento. Não existe menção na Patente a respeito da incorporação de um componente molibdênio de hidrogenação no catalisador de hidroprocessamento através da trituração conjunta de trióxido de molibdênio com o material suporte inorgânico.

A Publicação Internacional No. WO 02/32570 (Bhan) revela um catalisador de hidroprocessamento produzido através da mistura de alumina com finos produzidos pela trituração de um catalisador de hidroprocessamento comercial que contém metal do Grupo VIB e, opcionalmente, um metal do Grupo VIII, e transformar a mistura resultante na forma de partículas, preferivelmente por extrusão, seguido pela calcinação das partículas formadas. Uma quantidade adequada de metal do Grupo VIB no catalisador acabado é de 0,5 %p a 10 %p do catalisador, com no caso do molibdênio, entre 2 %p e 6 %p sendo preferido. Não existe menção na Patente a respeito da incorporação de um componente molibdênio de hidrogenação num catalisador de hidroprocessamento através da trituração conjunta de trióxido de molibdênio com o material suporte inorgânico ou que seja indesejável moer em conjunto um sal molibdênio com o material suporte inorgânico.

A Patente US No. 6,030,915 (de Boer) revela um catalisador de hidroprocessamento que utiliza finos do catalisador de hidroprocessamento esgotado regenerado na fabricação de um catalisador de hidroprocessamento. A Patente adicionalmente indica que adicionais metais de hidrogenação podem ser acrescentados à composição de catalisador mediante impregnação utilizando uma solução de impregnação compreendendo sais solúveis em água dos metais de hidrogenação a serem incorporados na composição de catalisador. Também, um método alternativo de incorporar o metal extra dentro da composição de catalisador é indicado como incluir a mistura dos componentes

metálicos ou em estado sólido ou dissolvidos com a mistura finos do catalisador de hidroprocessamento esgotado regenerado, aglutinante, e opcionalmente, aditivo. O metal em estado sólido pode incluir óxido de molibdênio sólido. Aditivos não são indicados como sendo composto metálico catalítico. Na preparação de seu catalisador, a Patente '915
5 requer que os finos do catalisador de hidroprocessamento esgotado regenerado sejam misturados com pelo menos um aditivo, que pode incluir um aglutinante, tal como alumina, sílica, sílica-alumina, titânia e argilas.

É desejável ter um catalisador que tenha um baixo custo de produção e seja útil na hidrodessulfurização de um suprimento destilado contendo enxofre para produzir um
10 produto destilado com teor de enxofre ultra-baixo. É também desejável para o catalisador de hidroprocessamento tem boa atividade de remoção de enxofre e ser altamente estável mediante apresentar uma baixa taxa de declínio em sua atividade de remoção de enxofre.

Desse modo, conseqüentemente, é provida uma composição para uso como composição for use como um catalisador de hidrodessulfurização do destilado na fabricação
15 de um produto destilado de ultra-baixo teor de enxofre, em que a referida composição compreende: uma mistura calcinada produzida mediante calcinar uma mistura compreendendo uma mistura que compreende um material oxido inorgânico, trióxido de molibdênio, e um composto metal do Grupo VIII selecionado a partir do grupo que consiste de um composto níquel e um composto cobalto, em que a referida mistura calcinada possui
20 um teor de molibdênio na faixa de 7 por cento em peso a 22 por cento em peso com o percentual em peso tendo por base o molibdênio como metal e o peso total da mistura calcinada, e um teor do metal do Grupo VIII na faixa de 3 por cento em peso a 12 por cento em peso com o percentual em peso tendo por base o metal do Grupo VIII em sua forma elementar e o peso total da mistura calcinada.

Também é provido um processo para produzir um produto destilado com teor de enxofre ultra-baixo, em que o referido processo compreende: contatar, sob adequadas condições de processo de dessulfurização de destilado, um suprimento de destilado, em que o referido suprimento de destilado compreende uma primeira concentração de enxofre, com um catalisador de hidrodessulfurização do destilado compreendendo uma mistura
30 calcinada produzida mediante calcinar uma partícula formada de uma mistura compreendendo trióxido de molibdênio, um composto níquel, e um material óxido inorgânico, em que o referido catalisador de hidrodessulfurização de destilados compreende de 7 a 22 por cento em peso molibdênio, como metal e com base no peso total do referido catalisador de hidrodessulfurização de destilados, e mais que 3 por cento em peso níquel,
35 como metal e com base no peso total do referido catalisador de hidrodessulfurização de destilados; e produzir o referido produto destilado de ultra-baixo teor de enxofre possuindo uma segunda concentração de enxofre.

Ainda, é também provido um método de produzir uma composição for use como um catalisador de hidrodessulfurização do destilado na fabricação de um produto destilado de ultra-baixo teor de enxofre, em que o referido método compreende: co-triturar um material inorgânico, trióxido de molibdênio em pó, e um composto níquel para formar uma mistura; 5 transformar a referida mistura numa partícula; e calcinar a referida partícula para proporcionar uma mistura calcinada, em que a referida mistura calcinada possui um teor de molibdênio na faixa de 7 por cento em peso a 22 por cento em peso com o percentual em peso tendo por base o molibdênio como metal e o peso total da mistura calcinada, e um teor do metal do Grupo VIII na faixa de 3 por cento em peso a 12 por cento em peso com o 10 percentual em peso tendo por base o metal do Grupo VIII em sua forma elementar e o peso total da mistura calcinada.

A Figura 1 apresenta gráficos da atividade de hidrodessulfurização de um catalisador de acordo com a invenção e aquela de um catalisador comparativo.

Uma nova composição de catalisador foi descoberta que é especialmente útil na 15 hidrodessulfurização de um suprimento de destilado que possui uma alta concentração de enxofre para produzir um produto destilado possuindo uma concentração de enxofre ultra-baixa. Esse catalisador tem uma particularmente alta atividade de remoção de enxofre; e, também, o catalisador é altamente estável pelo fato de que ele apresenta uma baixa taxa de declínio em sua atividade catalítica quanto a remoção de enxofre quando usado em uma tal 20 aplicação. O catalisador também possui um baixo custo para produzir comparado com outros catalisadores de hidroprocessamento pelo fato de serem requeridas menos etapas de fabricação que aquelas que são tipicamente necessárias para produzir alguns catalisadores da técnica já existente.

O catalisador inventivo que é efetivo ha hidrodessulfurização de um suprimento de 25 destilado é, em geral, uma mistura calcinada que inclui um material óxido inorgânico, uma alta concentração de um componente molibdênio, e uma alta concentração de um componente metal do Grupo VIII. É essencial que a mistura que é para ser calcinada para formar a mistura calcinada inclua trióxido de molibdênio, um composto metal do Grupo VIII e um material óxido inorgânico. É preferido que a mistura seja primeiramente transformada 30 numa partícula que é em seguida calcinada para proporcionar uma mistura calcinada. Como notado, a mistura calcinada é para ter uma alta concentração de um componente molibdênio, que está presente na mistura calcinada numa quantidade na faixa de 7 por cento em peso a 22 por cento em peso com o percentual em peso tendo por base o molibdênio como metal e o peso total da mistura calcinada, e uma alta concentração de um 35 componente metal do Grupo VIII, que está presente na mistura calcinada numa quantidade na faixa de 3 por cento em peso a 12 por cento em peso com o percentual em peso tendo por base o componente do Grupo VIII como metal e o peso total da mistura calcinada.

Um importante aspecto da invenção é quanto a mistura a partir da qual a partícula é formada ser feita usando trióxido de molibdênio que esteja, preferivelmente, na forma de partículas finamente definidas que possam estar inclusas num pó seco ou como uma suspensão ou polpa fluida das partículas finamente divididas, como a fonte de molibdênio em lugar de utilizar outros compostos de molibdênio que estejam numa forma outra que trióxido de molibdênio, tal como sais de molibdênio. Portanto, a mistura que é transformada numa partícula moldada, e em seguida calcinada, compreende uma substancial ausência de um composto molibdênio que esteja numa forma outra que como trióxido de molibdênio, tal como, por exemplo, um composto sal de molibdênio.

O que é significado aqui quando referindo à ausência substancial de um composto molibdênio numa forma outra que como trióxido de molibdênio é que a mistura que é moldada ou transformada numa partícula configurada e em seguida calcinada sob adequadas condições de calcinação, como mais amplamente descrito em alguma parte mais adiante, contém menos que uma pequena ou menos que uma quantidade desprezível de um composto molibdênio outro que trióxido de molibdênio, tal como, por exemplo, um composto sal de molibdênio ou um composto inorgânico de molibdênio. Exemplos de compostos molibdênio outros que trióxido de molibdênio incluem molibdato de amônio, dimolibdato de amônio, heptamolibdato de amônio, acetato de molibdênio, brometo de molibdênio, cloreto de molibdênio, sulfeto de molibdênio, e carbureto de molibdênio. É desse modo desejável para uma mistura conter menos que 2 por cento em peso, com base no peso total da mistura, de um composto molibdênio outro que trióxido de molibdênio. É preferido para a mistura conter menos que 1 por cento em peso de um composto molibdênio outro que trióxido de molibdênio, e, muito preferido, menos que 0,5 por cento em peso.

Em uma outra modalidade da invenção, a mistura pode consistir essencialmente de trióxido de molibdênio, um composto metal do Grupo VIII (particularmente, níquel ou cobalto), e um material óxido inorgânico. Como usado aqui, a frase "consiste essencialmente de", fraseologia similar, é usada na definição de elementos ou componentes que constituem uma mistura, significando que uma quantidade material de qualquer composto molibdênio outro que trióxido de molibdênio está excluído da mistura. Essa frase, todavia, não está pretendida a significar que estejam excluídos dos mencionados componentes de mistura, quantidades materiais de outros componentes tal como de componentes promotores incluindo compostos de fósforo. Uma quantidade material de um composto molibdênio outro que trióxido de molibdênio é uma quantidade do tal composto contido na mistura que proporciona quanto a um efeito material segundo as propriedades de performance catalítica do catalisador final. Essas propriedades de performance do catalisador são discutidas em mais detalhes em pontos mais adiante.

A quantidade de trióxido de molibdênio que está contida na mistura deve ser tal de

modo a proporcionar uma mistura final calcinada possuindo um teor de molibdênio na faixa que vai de 7 por cento em peso a 22 por cento em peso, como metal, (10,5% a 18 %p com base em MOO_3), com o percentual em peso sendo com base no peso total da mistura calcinada. Todavia, é desejável que a quantidade de trióxido de molibdênio que esteja contida na mistura seja tal de modo a proporcionar uma mistura final calcinada possuindo um teor de molibdênio na faixa de a partir de 10 a 20%p, como metal (15 a 30%p, como óxido), mais preferivelmente, de 12 a 18%p (18 a 27%p), e muito preferivelmente, de 14 a 16%p (21 a 24 %p, como óxido).

Adicionalmente ao componente trióxido de molibdênio, a mistura adicionalmente contém um composto metal do Grupo VIII. É preferido que o composto metal do Grupo VIII seja selecionado a partir do grupo que compreende os compostos níquel e compostos cobalto, e, entre estes, os mais preferidos são os compostos níquel.

A fonte do componente do Grupo VIII pode ser selecionada a partir de qualquer composto do Grupo VIII que seja capaz de ser misturado com os outros componentes da mistura e ser moldado na forma de uma partícula que é para ser calcinada para formar uma mistura calcinada final. Os compostos do Grupo VIII podem incluir, por exemplo, hidróxidos, nitratos, acetatos, e óxidos de um metal do Grupo VIII.

A quantidade de composto do Grupo VIII que está contida na mistura deve ser tal de modo a proporcionar uma mistura calcinada final possuindo um teor de metal do Grupo VIII na faixa de 3 por cento em peso, como metal, (se níquel, 3,82 %p, como NiO) a 12 por cento em peso, como metal, (se níquel, 15,3 %p, como NiO), com o percentual em peso sendo com base no peso total da mistura calcinada. Todavia, é desejável que a quantidade do metal do Grupo VIII que está contida na mistura seja de modo a proporcionar a mistura calcinada final possuindo teor de metal do Grupo VIII na faixa de 4 %p, como metal, (se níquel, 5,1 %p, como NiO) a 11 %p, como metal (se níquel, 14 %p, como NiO), mas, preferivelmente, de 4,5 %p (se níquel, 5,7 %p, como NiO) a 10,5 %p (se níquel, 13,4 %p, como NiO), e, muito preferivelmente, de 5 %p (se níquel, 6,4 %p, como NiO) a 10 %p (se níquel, 12,7 %p, como NiO).

Adicionalmente ao componente trióxido de molibdênio e ao composto metal do Grupo VIII, a mistura adicionalmente inclui um material óxido inorgânico. Qualquer óxido refratário inorgânico poroso que possa proporcionar as requeridas propriedades estruturais de superfície exigidas para o catalisador inventivo pode ser usado como o componente material óxido inorgânico da mistura. Exemplos possíveis tipos adequados of óxidos refratários inorgânicos porosos incluem sílica, alumina, e sílica-alumina. Preferido é um ou outro de alumina ou sílica-alumina.

A quantidade de material óxido inorgânico que está contida na é tal de modo a proporcionar uma quantidade na faixa de 50 a 90 por cento em peso material óxido

inorgânico in a mistura calcinada final com o percentual em peso sendo com base no peso total da mistura calcinada. Preferivelmente, a quantidade de material óxido inorgânico in a mistura calcinada está na faixa de 55 a 88 por cento em peso, e, muito preferivelmente, de 60 a 86 por cento em peso.

5 Adicionalmente à exigência de que a fonte do componente molibdênio do catalisador inventivo é para ser predominantemente por trióxido de molibdênio, as características de superfície do catalisador inventivo em combinação com as cargas de metal especificamente definidas e outros atributos do catalisador proporcionam um catalisador que é especialmente útil na hidrodessulfurização de um suprimento de destilado
10 que possui uma concentração de enxofre para produzir um produto destilado possuindo uma concentração de enxofre ultra-baixa. Uma tal característica de superfície importante para a performance do catalisador inventivo é que ele tenha diâmetro médio de poro que esteja dentro de uma específica faixa estreita, e também, que possua uma pequena porcentagem do volume total de poro contida nos macroporos. Também, a fim de proporcionar as
15 desejadas propriedades catalíticas, o diâmetro médio de poro dos poros do catalisador inventivo está, em geral, na faixa de 50 angstroms (A) a 100 A. Preferivelmente, o diâmetro médio de poro dos poros está na faixa de 60 to 95 angstroms, e, muito preferivelmente, de 70 to 90 angstroms.

 Adicionalmente a possuir a específica e estreita faixa de diâmetro médio de poro
20 como discutido acima, o catalisador inventivo é para ter uma pequena porcentagem do volume total de poro que esteja contido nos macroporos do catalisador inventivo. O termo macroporo é definido como um poro de catalisador de uma composição de catalisador que possui um diâmetro maior que 350 angstroms. É preferido que o catalisador inventivo tenha uma baixa macroporosidade tal que menos que 4,5 por cento do volume total de poro esteja
25 contido em seus macroporos, porém mais preferido, é que menos que 4 por cento do volume total de esteja contido em seus macroporos, e, muito preferido, menos de 3,5 por cento do volume total de esteja contido em seus macroporos. Também, é desejável que a estrutura de poro do catalisador inventivo seja tal que menos que 1 por cento do volume total de poro a ser contido em seus macroporos possua um diâmetro maior que 1000
30 angstroms, e é mais desejável que menos de 0,9 por cento do volume total de poro a estar contido nos macroporos possua um diâmetro maior que 1000 angstroms, e, muito desejável, que menos de 0,8 por cento do volume total de poro a estar contido nos macroporos possua um diâmetro maior que 1000 angstroms.

 Uma propriedade adicionalmente importante do catalisador inventivo para que ele
35 tenha uma área de superfície significativamente alta. É a particular combinação de uma área de superfície significativamente alta em combinação com a distribuição estreita dos diâmetros de poro e o uso do trióxido de molibdênio como a fonte de molibdênio na

fabricação do catalisador inventivo que contribui para muitas das importantes propriedades de performance do catalisador inventivo. É desejável que o catalisador inventivo tenha uma área de superfície razoavelmente alta que supere 250 m²/g. Preferivelmente, a área de superfície do catalisador inventivo supera 275 m²/g, e, muito preferivelmente, ela supera 300 m²/g.

Foi descoberto que o método inventivo proporciona um novo catalisador que, como já anteriormente notado, apresenta propriedades particularmente boas quando ele é usado na hidrodessulfurização de um suprimento de destilados que contenha uma concentração de enxofre. Embora não se saiba com certeza, é acreditado que muitas das propriedades catalíticas benéficas do catalisador inventivo estejam associadas com o novo método de fabricação do catalisador e, também, no uso do trióxido de molibdênio para a principal fonte do componente molibdênio do catalisador como em oposto ao uso de fontes alternativas de molibdênio em tais fabricações. É de se supor que o motivo para isto esteja de algum modo associado com o trióxido de molibdênio possuir propriedades de caráter ácido e outras propriedades únicas tal que quando ele é combinado com a alumina ele se incorpora de modo mais efetivo e se disperse propriamente dentro da matriz alumina. De fato, o exame de certas micrografias por scanner eletrônico do catalisador inventivo que tenha sido sulfetado sugere que exista um grau significativamente mais baixo de empilhamento de placas de dissulfeto de molibdênio (MoS₂) possuindo reduzidas alturas e comprimentos como comparado aos catalisadores alternativos de hidroprocessamento contendo molibdênio.

O método inventivo para produzir o catalisador da invenção proporciona uma abordagem mais econômica para a fabricação de um catalisador de hidrotreatamento como comparada aos muitos métodos de fabricação já conhecidos na arte. O novo método envolve uma única etapa para a mistura dos componentes do catalisador para desse modo incorporar metais e promotores de hidrogenação numa mistura em uma tal etapa única. Muitos dos métodos já conhecidos na arte, por outro lado, utilizam múltiplas etapas para incorporar os componentes catalíticos nas composições, tais como, por exemplo, mediante primeiramente preparar a estrutura suporte seguido pelas etapas de impregnação. Em realidade, é indesejável para o método inventivo incluir o uso de um sal molibdênio ou uma solução dele proveniente para a incorporação do componente molibdênio para dentro do catalisador inventivo. Tipicamente, a arte existente orienta o uso de uma solução sal de molibdênio para incorporar o molibdênio para dentro da estrutura suporte de um catalisador. Desse modo, o método inventivo pode ser mais econômico que muitos dos métodos de fabricação já existentes pelo fato de que ele elimina parte das etapas de processamento na fabricação do catalisador.

Uma outra das vantagens proporcionadas pelo método inventivo de produzir o

catalisador inventivo de hidrodessulfurização de destilados é que ele permite a incorporação uniforme de uma alta concentração de metais que é requerida para o catalisador de hidrodessulfurização de destilados ter as necessárias propriedades catalíticas para proporcionar o produto destilado de ultra-baixo teor de enxofre e outros benefícios. O catalisador da invenção é exigido ter uma alta concentração de um componente molibdênio e uma alta concentração de um componente metal do Grupo VIII. Típicas técnicas de impregnação usadas para incorporar metais de hidrogenação num material suporte para produzir um catalisador de hidroprocessamento normalmente não permitem a incorporação de altos níveis de concentração de metais, e, especialmente quando as partículas suportes são preferivelmente grandes em tamanho, as técnicas de impregnação não permitem quanto a incorporação de uma concentração uniformemente alta dos metais de hidrogenação nas partículas suporte. O método inventivo como descrito aqui, por outro lado, pode prover a incorporação de uma concentração uniformemente alta de molibdênio e componentes metais do Grupo VIII nas formas catalisadoras do catalisador para desse modo superar parte dos problemas associados com o uso das típicas técnicas de impregnação para a incorporação dos metais nas partículas suporte catalisador. O método inventivo para produzir o catalisador da invenção inclui misturar ou co-triturar os apropriados materiais de partida para formar uma mistura que é transformada ou aglomerada como partículas que são em seguida calcinadas para desse modo proporcionar uma mistura calcinada. A mistura calcinada propriamente pode ser usada como o altamente estável catalisador de hidrodessulfurização ou ela pode ser ativada antes ou durante sua utilização através de qualquer número de métodos conhecidos incluindo o tratamento com hidrogênio ou com enxofre ou com compostos de enxofre, tal como, enxofre elementar, sulfeto de hidrogênio, ou um composto orgânico de enxofre.

A primeira etapa do método inventivo inclui combinar os materiais de partida do catalisador para formar uma mistura. Os materiais de partida essenciais na preparação da mistura incluem trióxido de molibdênio que está preferivelmente em forma de pó e um material óxido inorgânico, tal como, material óxido inorgânico selecionado a partir do grupo que consiste de alumina, sílica e alumina-sílica. Também, um componente metal do Grupo VIII, preferivelmente um ou outro de um componente cobalto ou um componente níquel, e mais preferivelmente, um componente níquel, pode adicionalmente estar combinado com o trióxido de molibdênio e material óxido inorgânico na formação da mistura. O componente metal do Grupo VIII pode ser qualquer fonte adequada de metal do Grupo VIII incluindo compostos de sal de metal do Grupo VIII, tanto anidro ou dissolvido em solução, ou qualquer outro composto de metal do Grupo VIII incluindo aqueles mencionados acima.

A formação da mistura pode ser feita através de qualquer método ou meios conhecidos por aqueles usualmente versados na técnica, que incluem, porém não estão

limitados a, ao uso de tais tipos adequados de máquinas de mistura de sólidos tais como tombadores, cascos ou gamelas estacionários, misturadores moedores, os quais são ou do tipo batelada ou do tipo contínuo, e misturadores de impacto, e o uso de tais tipos adequados de um ou outro dos misturadores em modo batelada ou contínuo para a mistura dos sólidos e líquidos ou para a formação de misturas do tipo pastoso as quais sejam possíveis de extrusão. Tipos adequados misturadores em batelada incluem, mas não estão limitados a, misturadores de por troca de copos, misturadores de tanque estacionário, misturadores de amassamento de braço duplo que estejam equipados com qualquer tipo de lâmina de mistura. Tipos adequados de misturadores contínuos incluem, mas não estão limitados a, extrusores de parafuso simples ou duplo, misturadores de gamela e parafuso e moinhos de argamassa.

A mistura dos materiais de partida do catalisador pode ser conduzida durante qualquer período de tempo adequado necessário para homogeneizar apropriadamente a mistura. Geralmente, o tempo de mistura pode estar na faixa de acima de umas 2 horas ou mais que 3 horas

O termo "moagem conjunta" é usado de modo amplo nessa especificação para significar que pelo menos os materiais de partida mencionados são misturados juntos para formar uma mistura dos componentes individuais da mistura que seja preferivelmente uma mistura substancialmente uniforme ou homogênea dos componentes individuais de tal mistura. Esse termo é pretendido ser amplo o suficiente no escopo para incluir a mistura dos materiais de partida de modo a produzir uma pasta que apresente propriedades que a torne capaz de ser extrusada ou transformada em partículas do extrusado por meio de qualquer dos métodos de extrusão conhecidos. Porém, também o termo é pretendido abranger a mistura dos materiais de partida de modo a produzir uma mistura que seja preferivelmente substancialmente homogênea e capaz de ser aglomerada na forma de partículas configuradas, tal como esferoidais, pílulas ou comprimidos, cilindros, extrusões irregulares ou simplesmente agregados aglomerados ligados frouxamente, por meio de qualquer dos métodos conhecidos por aqueles usualmente versados na técnica, que incluem, mas não limitados a, moldagem, tabletagem, prensagem, aglutinação, extrusão e tombamento.

Como já notado, é um importante aspecto do método inventivo que pelo menos uma maior parcela da fonte de molibdênio do catalisador seja predominantemente trióxido de molibdênio. Na mistura ou moagem conjunta dos materiais de partida do catalisador, é preferido que o trióxido de molibdênio esteja em um estado finamente dividido ou como um sólido finamente pulverizado ou como partículas finas numa suspensão ou polpa fluida. É melhor para os tamanhos do particulado de trióxido de molibdênio usado na fabricação do catalisador ter uma dimensão máxima de menos que 0,5 mm (500 micron, μm), preferivelmente, a dimensão máxima de menos que 0,15 mm (150 μm), mais

preferivelmente, menos que 0,1 mm (100 μm), e, muito preferivelmente, menos que 0,075 mm (75 μm).

Embora não seja conhecido com certeza, é acreditado que é vantajoso para a invenção que o trióxido de molibdênio que é usado na fabricação do catalisador inventivo esteja na forma de partículas tão pequenas quanto praticamente possíveis; desse modo portanto, não é desejável ter um limite inferior acerca do tamanho das partículas de trióxido de molibdênio usadas na fabricação do catalisador. Todavia, é entendido que o tamanho de partícula do trióxido de molibdênio usado na fabricação do catalisador terá geralmente um limite inferior para seu tamanho de mais que 0,2 micrôn. Desse modo, o tamanho de partícula do trióxido de molibdênio usado na formação da mistura na fabricação do catalisador inventivo está preferivelmente na faixa de a partir de 0,2 a 150 μm , mais preferivelmente, de 0,3 a 100 μm , e, muito preferivelmente, de 0,5 a 75 μm . Tipicamente, a distribuição de tamanho das partículas de trióxido de molibdênio, seja em pó seco ou uma suspensão ou de outro modo, é tal que pelo menos 50 por cento das partículas possui uma dimensão máxima na faixa de a partir de 2 a 15 μm .

Uma vez os materiais de partida do catalisador sejam apropriadamente misturados e transformados nas partículas configuradas ou moldadas, uma etapa de secagem pode ser vantajosamente usada para remover certas quantidades de água ou de voláteis que estejam inclusos na mistura ou nas partículas formadas. A secagem das partículas formadas pode ser conduzida em qualquer temperatura adequada para remover o excesso de água ou de voláteis, mais preferivelmente, a temperatura de secagem estará na faixa de a partir de cerca de 75 °C a 250 °C. O período de tempo para a secagem das partículas é qualquer período adequado de tempo necessário para proporcionar a desejada quantidade de redução no teor de voláteis das partículas antes da etapa de calcinação.

As partículas secas ou não secas são calcinadas em presença de um fluido contendo oxigênio, tal como ar numa temperatura que seja adequada para conseguir um desejado grau de calcinação. Geralmente, a temperatura de calcinação está na faixa de a partir de 450 °C (842 °F) a 760 °C (1400°F). As condições de temperatura nas quais as partículas são calcinadas podem ser importantes para o controle da estrutura de poro da mistura final calcinada. Devido à presença do trióxido de molibdênio nas partículas formadas, a temperatura de calcinação requerida para proporcionar uma mistura calcinada possuindo a requerida estrutura de poro é maior que as típicas temperaturas requeridas para calcinar outras composições contendo materiais de óxidos inorgânicos, especialmente aqueles que não contenham trióxido de molibdênio. Porém, em qualquer caso, a temperatura na qual as partículas formadas são calcinadas para proporcionar a mistura finalmente calcinada é controlada de modo a proporcionar a mistura finalmente calcinada possuindo as propriedades da estrutura de poro como descrito em detalhes aqui. A

temperatura preferida de calcinação está na faixa de a partir de 510 °C (950 °F) a 730 °C (1346 °F), e, muito preferivelmente, de 540 °C (1004 °F) a 705 °C (1301 °F).

O catalisador da invenção, isto é, a mistura calcinada, é particularmente adequada para uso em um processo para a hidrodessulfurização de um suprimento hidrocarboneto de destilados intermediários, possuindo uma concentração de enxofre ou de compostos de enxofre, a fim de produzir um produto hidrocarboneto de destilados intermediários de baixo teor de enxofre. Mais especificamente, o catalisador pode ser usado in um processo para a fabricação de um produto destilado de ultra-baixo teor de enxofre, tal como um produto diesel com teor de enxofre ultra-baixo, possuindo a concentração de enxofre de menos de 50 ppmw, preferivelmente, menos de 25 ppmw, mais preferivelmente, menos de 15 ppmw, e muito preferivelmente, menos de 10 ppmw.

O suprimento de destilado como referido aqui é pretendido incluir correntes de hidrocarboneto provenientes de refinarias em pressão atmosférica na faixa de cerca de 140 °C (284 °F) até cerca de 410 °C (770 °F). Essas temperatura são aproximadamente as temperaturas iniciais e finais de ebulição do suprimento de destilados. Exemplos de correntes de refinaria pretendidas a estarem inclusas com o significado do termo suprimento de destilados incluem combustíveis destilados de corrida direta com pontos de ebulição na faixa de ebulição referenciada, tal como querosene, combustível de aviação, óleo diesel leve, óleo de aquecimento, e óleo diesel pesado, e os destilados provenientes de craqueamento, tal como óleo de reciclo de FCC, gasóleo de coqueria, e destilados de hidrocraqueamento. O suprimento preferido do processo inventivo é um destilado médio com ponto de ebulição na faixa de ebulição do diesel de a partir de cerca de 140 °C (284 °F) até cerca de 400 °C (752°F).

A concentração de enxofre do suprimento de destilados intermediários pode ser uma concentração alta, por exemplo, estando na faixa que vai até cerca de 2 por cento em peso do suprimento de destilado com base no peso de enxofre elementar e o peso total do suprimento de destilado inclusive dos compostos de enxofre. Tipicamente, todavia, o suprimento de destilado do processo inventivo tem uma concentração de enxofre na faixa de 0,01 %p (100 ppmw) a 1,8 %p (18.000). Mas, mais tipicamente, a concentração de enxofre está na faixa de 0,1 %p (1000 ppmw) a 1,6 %p (16.000 ppmw), e, muito tipicamente, de 0,18 %p (1800 ppmw) a 1.1 %p (11,000 ppmw). É entendido que as referências aqui ao teor de enxofre do suprimento de destilado são para aqueles compostos que são normalmente encontrados em um suprimento de destilados ou no produto do destilado hidrodessulfurizado e são compostos químicos que contêm um átomo de enxofre e que incluem geralmente compostos organo-sulfurados.

A mistura calcinada (catalisador) da invenção pode ser empregada como uma parte de qualquer sistema reator adequado que proporcione o contato do catalisador com o

suprimento de destilados sob condições adequadas de hidrodessulfurização que podem incluir a presença de hidrogênio e uma elevada pressão total e temperatura. Tais sistemas reacionais adequados podem incluir sistemas de catalisador de leito fixo, sistemas de catalisador de leito de ebulição, sistemas de catalisador pastoso, e sistema de catalisador de leito fluidizado. O sistema reacional preferido é aquele que inclui um leito fixo do catalisador inventivo contido dentro do vaso reacional equipado com meios de entrada para alimentação do reator, tal como um bocal de alimentação, para introduzir o suprimento de destilados ao interior do vaso reacional, e meios de saída do efluente do reator, tal como um bocal de saída do efluente do reator, para a retirada do efluente do reator ou do produto destilado com teor de enxofre ultra-baixo proveniente do vaso reacional.

O processo inventivo opera geralmente numa pressão de reação de hidrodessulfurização na faixa de 689,5 kPa (100 psig) a 13.789 kPa (2000 psig), preferivelmente de 1896 kPa (275 psig) a 10.342 kPa (1500 psig), e, mais preferivelmente, de 2068,5 kPa (300 psig) a 8619 kPa (1250 psig).

A temperatura de reação de hidrodessulfurização está geralmente na faixa de 200 °C (392 °F) a 420 °C (788 °F), preferivelmente, de 260 °C (500 °F) a 400 °C (752 °F), e, muito preferivelmente, de 320 °C (608 °F) a 380 °C (716 °F).

A vazão na qual o suprimento de destilado é carregado para a zona de reação do processo inventivo é geralmente tal de modo a proporcionar uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) na faixa de 0,01 h⁻¹ a 10 h⁻¹. O termo “velocidade espacial horária líquida”, como usado aqui, significa uma relação numérica da taxa na qual o suprimento de destilados é carregado para a zona de reação do processo inventivo em volume por hora dividido pelo volume de catalisador contido na zona de reação para a qual o suprimento de destilados é carregado. A LHSV preferida está na faixa de 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹, mais preferivelmente, de 0,1 h⁻¹ a 3 h⁻¹, e, muito preferivelmente, de 0,2 h⁻¹ a 2 h⁻¹.

É preferido carregar hidrogênio juntamente com o suprimento de destilados para a zona de reação do processo inventivo. Nesse caso, o hidrogênio é algumas vezes referido como gás hidrogênio de tratamento. A taxa do gás hidrogênio de tratamento é a quantidade de hidrogênio relativamente à quantidade de suprimento de destilados carregados para a zona de reação e geralmente está na faixa acima de 1781 m³/m³ (10.000 SCF/bbl). É preferido para a taxa de tratamento estar na faixa de a partir de 89 m³/m³ (500 SCF/bbl) a 1781 m³/m³ (10.000 SCF/bbl), mais preferivelmente, de 178 m³/m³ (1.000 SCF/bbl) a 1602 m³/m³ (9.000 SCF/bbl), e, muito preferivelmente, de 356 m³/m³ (2.000 SCF/bbl) a 1425 m³/m³ (8.000 SCF/bbl).

O produto destilado dessulfurizado produzido a partir do processo da invenção tem uma concentração de enxofre baixa ou reduzida relativamente ao suprimento de destilado. Um aspecto particularmente vantajoso do processo inventivo é que ele é capaz de produzir

um produto diesel profundamente dessulfurizado ou um produto diesel com teor de enxofre ultra-baixo. Como já notado aqui, o produto destilado com baixo teor de enxofre pode ter uma concentração de enxofre que é menor que 50 ppmw ou qualquer das outras concentrações de enxofre como descrito aqui em algum outro ponto.

5 Os exemplos apresentados a seguir são apresentados para ilustrar ainda mais a invenção, mas não são para serem considerados como a limitar o escopo da invenção.

Exemplos

Exemplo I

Esse Exemplo I descreve a preparação do Catalisador A e catalisador comparativo

10 B.

Catalisador A

Catalisador A foi preparado mediante primeiramente formar uma solução aquosa de cobalto mediante dissolver 724,71 partes em peso nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em 316,4 partes em peso de água deionizada mediante aquecer e em seguida resfriar a solução aquosa de cobalto. A solução aquosa de cobalto foi em seguida misturada em um 15 misturador Muller com 3134,8 partes em peso 2% sílica-alumina, 680,3 partes em peso finos moídos de um catalisador de hidrotratamento Co/Mo/P/Ni novo (2,9 %p Co, 12,0 %p Mo, 0,09 %p P, e 0,02 %p Ni), 301.1 partes em peso trióxido de molibdênio em pó, 30 partes em peso de um auxiliar de extrusão, 3465,7 partes em peso de água deionizada e ácido nítrico. 20 Essa mistura foi extrusada utilizando matrizes trilobais de 1,3 mm para formar partículas de extrusados trilobais de 1,3 mm. Os extrusados foram secados a 100 °C.

Partes alíquotas das partículas de extrusado secas foram calcinadas em ar durante um período de duas horas numa temperatura de 593 °C (1100 °F) e 677 °C (1250 °F). A 25 mistura calcinada final continha 4,3 por cento em peso de cobalto metal (5,47 %p como CoO), 15,3 por cento em peso molibdênio metal (22,95 %p MOO_3) e 0,03 por cento em peso fósforo metal (0,03 %p como P_2O_5). A Tabela 1 apresenta certas propriedades das partículas de extrusado que foram calcinadas em cada uma das temperaturas de calcinação.

30 Tabela 1 - Distribuição do Tamanho de Poro (% do Volume Total de Poro) Medido por Porosimetria Hg a $\theta = 140^\circ$ e Área de Superfície

Faixa, Angstroms	Temperatura de Calcinação 593 °C (1100 °F)	Temperatura de Calcinação 677 °C (1250 °F)
Menos de 50	1,69	0
50 - 60	4,88	0
60 - 70	11,17	0
70 - 80	15,54	0
80 - 90	13,05	0

90 - 100	8,29	0
100 - 110	4,38	0,05
110 - 120	2,70	0,15
120 - 130	1,94	0,26
130 - 140	1,38	0,39
140 - 150	1,12	0,78
150 - 160	0,93	1,67
160 - 170	0,74	3,03
170 - 180	0,65	5,24
180 - 210	1,50	23,55
210 - 280	2,07	24,79
280 - 350	1,1	5,27
Maior que 350	26,87	34,81
Área de Superfície N ₂ , m ² /g	311	263

Catalisador B

O Catalisador B foi preparado mediante primeiramente forma uma solução aquosa de cobalto mediante dissolver 264,9 partes em peso de nitrato de cobalto (Co(NO₃)₂·6H₂O) in 200 partes em peso água deionizada. A solução aquosa de cobalto foi misturada em um misturador Muller com 3278,7 partes em peso de alumina de poro amplo, 680,3 partes em peso de finos moídos de um catalisador de hidrotreatamento Co/Mo/P/Ni novo (2,9 %p Co, 12,0 %p Mo, 0,09 %p P, e 0,02 %p Ni), 301,1 partes em peso trióxido de molibdênio em pó, 30 partes em peso de um auxiliar de extrusão comercial, e 2846,8 partes em peso de água deionizada. Essa mistura foi extrusada utilizando matrizes trilobais de 1,3 mm para formar partículas de extrusados trilobais de 1,3 mm. Os extrusados foram secados a 100 °C.

Partes alíquotas das partículas de extrusado secas foram calcinadas em ar durante um período de duas horas numa temperatura de 593 °C (1100 °F) e 677 °C (1250 °F). A mistura calcinada final continha 2,2 por cento em peso de cobalto metal (2,8 %p como CoO), 7,9 por cento em peso molibdênio metal (11,85 %p MOO₃) e 0,02 por cento em peso fósforo metal (0,04 %p como P₂O₅). A Tabela 2 apresenta certas propriedades das partículas de extrusado que foram calcinadas em cada uma das temperaturas de calcinação.

Tabela 2 - Distribuição do Tamanho de Poro (% do Volume Total de Poro) Medido por Porosimetria Hg a $\theta = 140^\circ$ e Área de Superfície

Faixa, Angstroms	Temperatura de Calcinação	
	593 °C (1100 °F)	677 °C (1250 °F)
Menos de 50	2,98	0,81
50 - 60	7,90	1,43

60 - 70	15,82	4,21
70 - 80	22,18	10,01
80 - 90	20,54	17,85
90 - 100	10,30	21,78
100 - 110	4,65	17,15
110 - 120	2,43	8,09
120 - 130	1,57	3,87
130 - 140	1,02	2,09
140 - 150	0,79	1,37
150 - 160	0,67	1,02
160 - 170	0,52	0,75
170 - 180	0,46	0,63
180 - 210	1,03	1,27
210 - 280	1,26	1,48
280 - 350	0,77	0,87
Maior que 350	5,11	5,33
Área de Superfície N ₂ , m ² /g	318	256

Exemplo II

Esse Exemplo descreve o método usado na realização dos testes dos catalisadores descritos no Exemplo I. O método proporciona a remoção do teor de enxofre de um suprimento de destilado para produzir um produto possuindo menos de 100 ppm de enxofre.

5 Um sistema tubular de reator único foi usado para conduzir esse teste. O bloco de aquecimento continha um tubular de aço inoxidável (317 SS) com 128,6 cm (50 polegadas e 5/8 de polegada) de diâmetro interno que foi aquecido num forno com cinco zonas. O controle de temperatura foi baseado na temperatura interna do reator como medido por uma sonda RTD correndo axialmente ao longo da extensão do comprimento do reator e situada

10 no centro do leito catalisador. Cada um dos reatores tubulares foi carregado em um arranjo de leito empilhado com 50 cm³ de um ou outro Catalisador A ou Catalisador B. Colocado no fundo e no topo das zonas do reator foram as zonas pré e pós-reator que continham 15,2 cm (6 polegadas) de partículas de carbureto de silício de tamanho 70-80 mesh. Para melhorar a distribuição de fluido e maximizar o contato do óleo, catalisador e do gás, o

15 catalisador foi misturado com uma relação 1:1 de carbureto de silício 70-80 mesh.

O leito catalisador foi ativado mediante sulfatar usando o procedimento como a seguir: gás hidrogênio foi introduzido dentro do reator na pressão ambiente numa taxa de 1200 SCF/(B de alimentação), e a alimentação foi introduzida no reator na temperatura ambiente e numa taxa de modo a proporcionar uma LHSV de 1,5 h⁻¹. A alimentação foi um

diesel de corrida direta reforçado com TNPS para um nível total de enxofre de -2,5 %p (as propriedades da alimentação são apresentadas na Tabela 2). Uma vez a alimentação penetra ao longo da extensão do leito, a temperatura foi incrementalmente aumentada para 232 °C (450 °F) numa taxa de 18,3 °C (65 °F)/hora, e em seguida mantida a 232 °C (450 °F) por 4 horas. A temperatura foi em seguida elevada de 232 °C (450 °F) a 343 °C (650 °F) numa taxa de 10 °C (50 °F)/h e em seguida mantida a 343 °C (650 °F) por 2 horas. Em seguida, o sistema foi deixado a esfriar. A alimentação não reforçada foi introduzida dentro do reator numa taxa de modo a proporcionar uma LHSV de 1,0 h⁻¹ e mantida numa temperatura de 204 °C (400 °F), e hidrogênio foi introduzido numa taxa de 1200 SCF/(B de alimentação) e numa pressão total de 2.068,4 kPa (300 psig).

O suprimento diesel carregado ao reator foi de um óleo bruto Maiano. As propriedades de destilação do suprimento foi determinada pelo Método ASTM D-2887 são apresentados na Tabela 3. A Tabela 4 apresenta algumas outras propriedades do suprimento.

15 Tabela 3- Destilação do Suprimento

%p	Temperatura, °C (°F)
IBP	132 (272)
10	236 (457)
20	260 (500)
30	272 (522)
40	283 (541)
50	291 (559)
60	303 (577)
70	314 (597)
80	325 (617)
90	342 (648)
FBP	373 (704)

Tabela 4 - Outras propriedades do suprimento

H (%p)	13,0390
C (%p)	85,1020
N (ppm)	243
S (%p)	1,6500
API	34,4

Após a ativação do catalisador, o suprimento foi carregado aos reatores juntamente

com gás hidrogênio. Os reatores foram mantidos numa pressão de 2.068,4 kPa (300 psig), e o suprimento foi carregado aos reatores numa taxa de modo a proporcionar uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de $1,0 \text{ h}^{-1}$, e o hidrogênio foi carregado numa taxa de 1.200 SCF/bbl. As temperaturas dos reatores foram fixadas preferentemente em $349 \text{ }^\circ\text{C}$ ($660 \text{ }^\circ\text{F}$).

5 É apresentado na Figura 1 um gráfico da temperatura média ponderada de leito (WABT) que seria requerida para satisfazer 10 ppm de teor de enxofre no produto do suprimento como uma função do tempo de corrida para o catalisador inventivo A e o catalisador comparativo B. Como pode ser observado a partir dos dados apresentados na Figura 1, o Catalisador inventivo A apresenta atividade catalítica ao longo do tempo que é
10 significativamente maior que a atividade do catalisador comparativo.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar uma composição para uso como um catalisador de hidrodesulfurização de destilado na fabricação de um produto destilado de enxofre ultra-baixo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

5 co-triturar um material inorgânico, trióxido de molibdênio particulado possuindo tamanhos de partícula na faixa de 0,2 a 150 Å, e um composto de níquel para formar uma mistura;

transformar a referida numa partícula; e

10 calcinar referida partícula para fornecer uma mistura calcinada, em que a referida calcinação é conduzida sob uma condição de temperatura controlada na qual a temperatura de calcinação está na faixa de a partir de cerca de 600 °C (112 °F) até cerca de 760 °C (1400 °F) durante um período de tempo de calcinação que é efetivo para proporcionar a referida mistura calcinada possuindo uma distribuição de tamanho de poro tal que pelo menos 70% do volume total de poro da referida mistura calcinada esteja em poros da referida mistura calcinada possuindo um diâmetro na faixa de a partir de cerca de 70 angstroms a 150 angstroms, e onde a referida mistura calcinada tem um teor de molibdênio na faixa de 7% em peso a 22% em peso, com a porcentagem em peso estando baseada no molibdênio como metal e no peso total da mistura calcinada, e um teor de metal do grupo VIII na faixa de 3% em peso a 12% em peso, com a porcentagem em peso estando baseada no metal do grupo VIII na sua forma metálica e no peso total da mistura calcinada.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida mistura consiste essencialmente de trióxido de molibdênio, um composto níquel, e um material óxido inorgânico.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida mistura tem uma ausência material de um composto sal de molibdênio.

4. Método, de acordo com a reivindicação 1, 2, 3, 4 ou 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a referida etapa de co-trituração é conduzida de tal forma que a referida mistura tem um pH que é mantido na faixa de 3 a 6.

5. Método, de acordo com a reivindicação 1, 2, 3 ou 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a mistura calcinada tem menos que 4,5 por cento de seu volume total de poro em seus poros possuindo diâmetros de poro maior que 350 angstroms.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, 2, 3, 4 ou 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido conteúdo de molibdênio está na faixa de 10 a 20%p, em que o referido teor de metal do Grupo VIII está na faixa de a partir de 10 a 20%p, e onde a referida mistura calcinada tem um diâmetro médio de poro na faixa de 50 Å a 100 Å.

7. Composição para uso como um catalisador de hidrodesulfurização de destilado na produção de produto destilado de enxofre ultra-baixo, **CARACTERIZADA** pelo fato de

que compreende:

uma mistura calcinada feita a partir a calcinação de uma mistura compreendendo um material de óxido inorgânico, trióxido de molibdênio particulado possuindo tamanho de partícula na faixa de 0,2-150 μm , e um composto de metal do grupo VIII selecionado do grupo consistindo em composto de níquel e composto de cobalto, em que a mistura calcinada tem um teor de molibdênio na faixa de 7% em peso a 22% em peso com a porcentagem em peso sendo baseada em molibdênio como metal e o peso total da mistura calcinada, e um teor de metal do grupo VIII na faixa de 3% em peso a 12% em peso com a porcentagem em peso sendo baseada em metal do grupo VIII em sua forma elementar e o peso total da mistura calcinada, em que a referida calcinação é conduzida sob uma condição de temperatura controlada na qual a temperatura de calcinação está na faixa de a partir de cerca de 600 °C (1112 °F) até cerca de 760 °C (1400 °F) por um período de tempo de calcinação que seja efetivo para proporcionar a referida mistura calcinada possuindo uma desejada estrutura de poro; e em que a desejada estrutura de poro inclui uma distribuição de tamanho de poro para a referida mistura calcinada em que pelo menos 70% do volume total de poro da referida mistura calcinada está em poros da referida mistura calcinada possuindo um diâmetro na faixa de a partir de cerca de 70 angstroms a 150 angstroms.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a referida mistura calcinada consiste essencialmente de trióxido de molibdênio, um composto níquel, e um material óxido inorgânico.

9. Composição, de acordo com as reivindicações 7 ou 8, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a referida mistura tem uma ausência material de um composto de sal de molibdênio.

10. Composição, de acordo com as reivindicações 7, 8 ou 9, **CARACTERIZADA** pelo fato de que a referida mistura calcinada tem menos que 4,5 por cento de seu volume total de poro contido em seus poros possuindo diâmetros de poro maiores que 350 angstroms.

11. Composição, de acordo com as reivindicações 7, 8, 9 ou 10, **CARACTERIZADA** pelo fato de que o referido teor de molibdênio está na faixa de 10 a 20%p, em que o referido teor de metal do grupo VIII está na faixa de 10 a 20%p, e em que a referida mistura combinada tem um diâmetro médio de poro na faixa de 50 Å a 100 Å.

12. Processo para preparação de um produto destilado de enxofre ultra-baixo, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o referido processo compreende:

colocar em contato, sob condições adequadas para o processo de dessulfurização de destilado, uma alimentação de destilado, em que a referida alimentação de destilado compreende uma primeira concentração de enxofre na faixa de 0,01%p (100 ppmw) a 2 por cento em peso (20.000 ppmw), com a composição de acordo com as reivindicações 7, 8, 9,

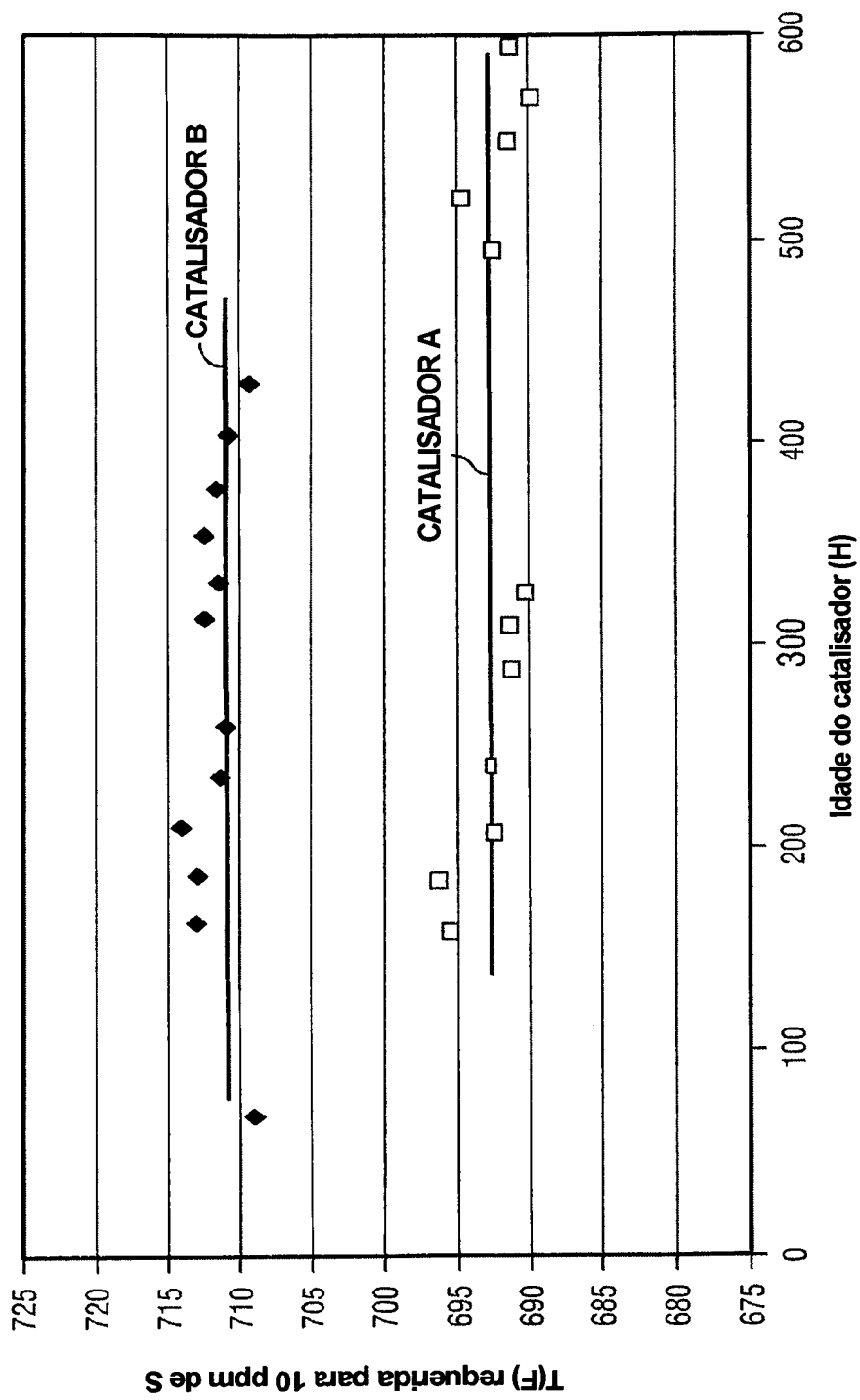
10, ou 11 e uma composição de catalisador de hidrodessulfurização de destilado, produzida pelos métodos conforme definido nas reivindicações 1, 2, 3, 4, 5 ou 6; e

produzir o referido produto destilado de enxofre ultra baixo possuindo uma segunda concentração de enxofre de menos de 50 ppmw.

5 13. Processo, de acordo com a reivindicação 12, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que a referida segunda concentração de enxofre é menor que 25 ppmw.

10 14. Processo, de acordo com as reivindicações 12 ou 13, **CHARACTERIZADO** pelo fato de que as referidas condições adequadas para o processo de dessulfurização de destilado incluem temperatura de dessulfurização na faixa de 200°C a 420°C, uma pressão de reação de dessulfurização na faixa de 690kPa a 13800kPa e uma velocidade espacial líquida por hora está na faixa de $0,1\text{h}^{-1}$ a 10h^{-1} .

FIG. 1



RESUMO

“CATALISADOR CONTENDO MOLIBDÊNIO E UM METAL DO GRUPO VIII E SEU USO PARA DESTILADO DE HIDROGÊNIO DE HIDRODESSULFURIZAÇÃO”

A presente invenção descreve um catalisador e um processo úteis na hidrodessulfurização de uma alimentação de destilado para fabricação de um produto destilado com baixo teor de enxofre. O catalisador compreende uma mistura calcinada de material de óxido inorgânico, uma alta concentração de um componente de molibdênio, e uma alta concentração de um componente de metal do grupo VIII. A mistura que é calcinada para formar a mistura calcinada compreende trióxido de molibdênio, um composto de metal do grupo VIII e um material de óxido inorgânico. O catalisador é preparado misturando os materiais de partida anteriormente mencionados e formando um aglomerado que é calcinado para produzir a mistura calcinada que pode ser usada como o catalisador ou precursor de catalisador.