



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

(21) **PI0609416-3 A2**



* B R P I O 6 0 9 4 1 6 A 2 *

(22) Data de Depósito: 07/04/2006
(43) Data da Publicação: 11/10/2011
(RPI 2127)

(51) *Int.Cl.:*
C10G 45/04

(54) **Título:** MÉTODO PARA PRODUZIR UM PRODUTO BRUTO

(30) **Prioridade Unionista:** 11/04/2005 US 60/670144

(73) **Titular(es):** SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B. V.

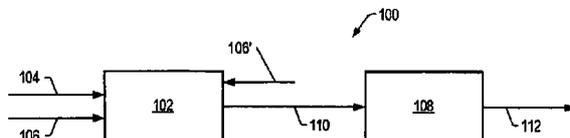
(72) **Inventor(es):** Opinder Kishan Bhan

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006013098 de 07/04/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2006/110556 de 19/10/2006

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PRODUZIR UM PRODUTO BRUTO. São descritos métodos e sistemas para contato de uma alimentação de bruto com um ou mais catalisadores que produzem um produto total que inclui um produto bruto. Pelo menos um dos catalisadores é um catalisador não calcinado. O produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa. O produto bruto tem um teor de nitrogênio de no máximo 90% do teor de nitrogênio da alimentação de bruto. Uma ou mais outras propriedades do produto bruto podem ser alteradas em pelo menos 10% com relação às respectivas propriedades da alimentação de bruto.





PI0609416-3

MÉTODO PARA PRODUZIR UM PRODUTO BRUTO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção em geral diz respeito a sistemas, métodos e catalisadores para tratar alimentação de bruto. Mais particularmente, certas
5 modalidades aqui descritas dizem respeito aos sistemas, métodos e catalisadores para conversão de uma alimentação de bruto em um produto total, em que o produto total inclui um produto bruto que é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa e tem uma ou mais propriedades que são alteradas com relação à propriedade da alimentação de bruto.

10 DESCRIÇÃO DA TECNOLOGIA RELACIONADA

Brutos que têm uma ou mais propriedades inadequadas que não permitem que os brutos sejam economicamente transportados ou processados usando instalações convencionais são comumente referidos como “brutos inferiores”.

15 Brutos inferiores podem incluir componentes ácidos que contribuem para o número ácido total (“TAN”) da alimentação de bruto. Brutos inferiores com um TAN relativamente alto podem contribuir para corrosão de componentes metálicos durante o transporte e/ou processamento dos brutos inferiores. A remoção de componentes ácidos dos brutos inferiores
20 pode envolver componentes ácidos que neutralizam quimicamente com várias bases. Alternativamente, metais resistentes à corrosão podem ser usados no equipamento de transporte e/ou processamento. O uso de metal resistente à corrosão freqüentemente envolve despesa significativa e, assim, o uso de metal resistente à corrosão em equipamento já existente pode não ser
25 desejável. Um outro método para inibir corrosão pode envolver adição de inibidores de corrosão para brutos inferiores antes do transporte e/ou processamento dos brutos inferiores. O uso de inibidores de corrosão pode afetar negativamente o equipamento usado para processar os brutos e/ou a qualidade dos produtos produzidos a partir dos brutos.

Brutos inferiores freqüentemente contêm níveis relativamente altos de resíduo. Brutos inferiores com altos níveis de resíduo tendem ser difíceis e caros de transportar e/ou processar usando meios convencionais.

5 Brutos inferiores freqüentemente contêm heteroátomos ligados organicamente (por exemplo, enxofre, oxigênio e nitrogênio). Heteroátomos ligados organicamente podem, em algumas situações, ter um efeito adverso em catalisadores usados para processar brutos inferiores.

10 Brutos inferiores podem incluir quantidades relativamente altas de contaminantes metálicos, por exemplo, níquel, vanádio, e/ou ferro. Durante o processamento de tais brutos, contaminantes metálicos e/ou compostos de contaminantes metálicos se podem depositar em uma superfície do catalisador ou no volume vazio do catalisador. Tais depósitos podem causar um declínio na atividade do catalisador.

15 Brutos inferiores podem ter componentes que contribuem com a degradação do coque e/ou térmica do bruto inferior. Os componentes degradados por coque e/ou termicamente podem formar e/ou se depositar nas superfícies do catalisador em uma taxa rápida durante o processamento de brutos inferiores. Pode ter alto custo para regenerar a atividade catalítica de um catalisador contaminado com bruto degradado por coque e/ou
20 termicamente. Adicionalmente, altas temperaturas usadas durante regeneração de um catalisador também podem diminuir a atividade do catalisador e/ou causar a deterioração do catalisador.

25 Brutos inferiores podem incluir metais (por exemplo, cálcio, potássio e/ou sódio) em sais metálicos de ácidos orgânicos. Metais em sais metálicos de ácidos orgânicos não são tipicamente separados dos brutos inferiores por processamento de produção convencional, por exemplo, dessalinização e/ou lavagem ácida.

Problemas são freqüentemente encontrados em processamento catalítico convencional de brutos quando metais em sais metálicos de ácidos

orgânicos estão presentes. Ao contrário de níquel e vanádio, que tipicamente se depositam próximos da superfície externa do catalisador, metais em sais metálicos de ácidos orgânicos podem ser depositar preferencialmente em volumes vazios entre as partículas de catalisador, particularmente no topo do leito do catalisador. O depósito de contaminantes, por exemplo, metais em sais metálicos de ácidos orgânicos, no topo do leito do catalisador, em geral resulta em um aumento na queda de pressão através do leito e pode efetivamente obstruir o leito. Além do mais, os metais em sais metálicos de ácidos orgânicos podem causar rápida desativação de catalisadores.

10 Brutos inferiores podem incluir compostos de oxigênio orgânico. Instalações de tratamento que processam brutos inferiores com um teor de oxigênio de pelo menos 0,002 grama de oxigênio por grama de bruto inferior podem encontrar problemas durante o processamento. Compostos de oxigênio orgânico, quando aquecidos durante o processamento, podem formar compostos de oxidação maiores (por exemplo, cetonas e/ou ácidos formados por oxidação de álcoois, e/ou ácidos formados por oxidação de éteres) que são difíceis remover do bruto tratado e/ou podem corroer/contaminar o equipamento durante o processamento e causar obstrução nas linhas de transporte.

20 Brutos inferiores podem incluir hidrocarbonetos deficientes em hidrogênio. Durante o processamento de hidrocarbonetos deficientes em hidrogênio, quantidades consistentes de hidrogênio em geral precisam ser adicionadas, particularmente se forem produzidos fragmentos insaturados resultantes de processos de craqueamento. Hidrogenação durante o processamento, que tipicamente envolve o uso de um catalisador de hidrogenação ativo, pode ser necessária para impedir que fragmentos insaturados venham do coque. Hidrogênio é de alto custo de produção e/ou de alto custo de transporte para as instalações de tratamento.

Brutos inferiores também tendem a apresentar instabilidade

durante o processamento em meios convencionais. A instabilidade do bruto tende a resultar na separação de fases dos componentes durante o processamento e/ou formação de subprodutos indesejáveis (por exemplo, sulfito de hidrogênio, água e dióxido de carbono).

5 Processos convencionais para tratar brutos inferiores podem reduzir a quantidade de componentes que contribuem para alta viscosidade, degradação térmica do bruto inferior, e/ou coqueamento. A remoção destes componentes, entretanto, pode causar instabilidade no bruto, causando assim a separação do bruto durante o transporte. Durante processamento
10 convencional, componentes que contribuem para alta viscosidade e/ou coqueamento são tipicamente removidos quando o bruto é tratado com um catalisador que tem um grande tamanho de poro, uma grande área de superfície e uma baixa atividade de hidrotreamento. O bruto resultante pode então ser adicionalmente tratado para remover outros componentes
15 indesejáveis no bruto.

 Alguns processos para melhorar a qualidade de bruto incluem adição de um diluente aos brutos inferiores para abaixar a porcentagem em peso de componentes que contribuem para as propriedades desvantajosas. Adição de diluente, entretanto, em geral aumenta o custo do tratamento de
20 brutos inferiores devido aos custos de diluente e/ou maiores custos para manusear os brutos inferiores. A adição de diluente a um bruto inferior pode, em algumas situações, diminuir a estabilidade de tal bruto.

 Patentes US Nos. 6.547.957 de Sudhakar et al.; 6.277.269 de Myers et al.; 6.203.695 de Harle et al.; 6.063.266 de Grande et al.; 5.928.502
25 de Bearden et al.; 5.914.030 de Bearden et al.; 5.897.769 de Trachte et al.; 5.744.025 de Boon et al.; 4.212.729 de Hensley, Jr. e 4.048.060 de Riley; e pedido de patente US No. US 2004/0106516 de Schulz et al., todos os quais estão aqui incorporados pela referência, descrevem vários processos, sistemas e catalisadores para processar brutos. Os processos, sistemas e catalisadores

descritos nestas patentes, entretanto, têm aplicabilidade limitada em virtude de muitos problemas técnicos apresentados anteriormente.

Em resumo, brutos inferiores em geral têm propriedades indesejáveis (por exemplo, TAN relativamente alto, uma tendência a se tornar instável durante o tratamento, e/ou uma tendência a consumir quantidades relativamente grandes de hidrogênio durante o tratamento). Brutos inferiores também podem incluir quantidades relativamente altas de componentes indesejáveis (por exemplo, componentes que contribuem com a degradação térmica, resíduo, heteroátomos ligados organicamente, contaminantes metálicos, metais em sais metálicos de ácidos orgânicos, e/ou compostos de oxigênio orgânico). Tais propriedades e componentes tendem a causar problemas em meios de transporte e/ou tratamento convencionais, incluindo maior corrosão, menor vida do catalisador, obstrução do processo e/ou maior uso de hidrogênio durante o tratamento. Assim, existe uma necessidade econômica e técnica significativa para melhores sistemas, métodos, e/ou catalisadores para conversão de brutos inferiores em produto bruto com propriedades mais desejáveis. Também existe uma necessidade econômica e técnica significativa de sistemas, métodos, e/ou catalisadores que podem alterar propriedades selecionadas em um bruto inferior, ao mesmo tempo minimizando alterações de outras propriedades no bruto inferior.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Em algumas modalidades, a invenção fornece um método de produzir um produto bruto, compreendendo: colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total que inclui o produto bruto, em que o produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa; a alimentação de bruto tem um teor de micro-resíduo de carbono (“MCR”) de pelo menos 0,0001 grama por grama de alimentação de bruto; e pelo menos um dos catalisadores é um catalisador de metal da coluna 6 que compreende: um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou

um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica; uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio maior que 110 Å; e um volume de poro em que poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å fornece no máximo 10% do volume do poro, em que

5 volume do poro e diâmetro de poro são determinados pelo método D4282 da ASTM; e controlar as condições de contato de maneira que o produto bruto tenha um teor de MCR de no máximo 90% do teor de MCR da alimentação de bruto, em que teor de MCR é da forma determinada pelo método D4530 da ASTM.

10 Em algumas modalidades, a invenção também fornece um catalisador, compreendendo: um suporte; e um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica; em que o catalisador tem uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio maior que 110 Å e um volume de

15 poro em que poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å fornece no máximo 10% do volume do poro, em que diâmetro de poro e volume do poro são determinados pelo método D4282 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece um método de fazer um catalisador, compreendendo: combinar um suporte com

20 uma solução de metal compreendendo um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica, em que o suporte tem um diâmetro de poro médio de pelo menos 90 Å e um volume de poro em que poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å fornece no máximo 15% do volume do poro do

25 suporte, em que diâmetro de poro e volume do poro são determinados pelo método D4282 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece um método de produzir um produto bruto, compreendendo: colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir

um produto total que inclui o produto bruto, em que o produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa, a alimentação de bruto tem um teor de MCR de pelo menos 0,0001 grama por grama de alimentação de bruto e pelo menos um dos catalisadores é um catalisador das colunas 6-10 que tem, por grama de catalisador, pelo menos 0,3 grama de um ou mais metais das colunas 6-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 6-10 da tabela periódica; e um aglutinante; e controlar as condições de contato de maneira tal que o produto bruto tenha um teor de MCR de no máximo 90% do teor de MCR da alimentação de bruto, em que teor de MCR é da forma determinada pelo método D4530 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece um método de produzir um produto bruto, compreendendo: colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total que inclui o produto bruto, em que o produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa, a alimentação de bruto compreende um ou mais sais de metal alcalino de um ou mais ácidos orgânicos, sais de metal alcalino terroso de um ou mais ácidos orgânicos ou misturas destes, a alimentação de bruto tem, por grama de alimentação de bruto, um teor total de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos de pelo menos 0,00001 grama e pelo menos um dos catalisadores é um catalisador de metal das colunas 5-10 que compreende: um suporte, o suporte compreendendo tetra alumina; e um ou mais metais das colunas 5-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 5-10 da tabela periódica; e controlar as condições de contato de maneira tal que o produto bruto tenha um teor total de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos de no máximo 90% do teor de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto, em que teor de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos é da forma determinada pelo método

D1318 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece um método de produzir um produto bruto, compreendendo: colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total que inclui o produto bruto, em que o produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa; a alimentação de bruto tem um teor de nitrogênio de pelo menos 0,0001 grama por grama de alimentação de bruto; e pelo menos um dos catalisadores é um catalisador de metal da coluna 6 que compreende: um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica; uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio maior que 110 Å; e um volume de poro em que poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å fornece no máximo 10% do volume do poro, em que diâmetro de poro e volume do poro são determinados pelo método D4282 da ASTM; e controlar as condições de contato de maneira tal que o produto bruto tenha um teor de nitrogênio de no máximo 90% do teor de nitrogênio da alimentação de bruto, em que teor de nitrogênio é da forma determinada pelo método D5762 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece um método de produzir um produto bruto, compreendendo: colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total que inclui o produto bruto, em que o produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa; a alimentação de bruto tem um teor de nitrogênio de pelo menos 0,0001 grama por grama de alimentação de bruto; em que pelo menos um dos catalisadores é um catalisador de metal da coluna 6 que é obténível aquecendo um precursor do catalisador de metal da coluna 6 na presença de um ou mais compostos contendo enxofre em uma temperatura abaixo de cerca de 500°C, em que o precursor do catalisador de metal da coluna 6 compreende: um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou

um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica; e um suporte; e controlar as condições de contato de maneira tal que o produto bruto tenha um teor de nitrogênio de no máximo 90% do teor de nitrogênio da alimentação de bruto, em que teor de nitrogênio é da forma determinada pelo método D5762 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, o catalisador de metal da coluna 6: (a) em que poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å fornecem no máximo 5%, no máximo 3%, no máximo 1% ou no máximo 0,5% do volume do poro; (b) tenham uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio de pelo menos 120 Å, pelo menos 130 Å, pelo menos 150 Å, pelo menos 180 Å, pelo menos 200 Å, pelo menos 250 Å ou no máximo 300 Å, em que distribuição do tamanho de poro é da forma determinada pelo método D4282 da ASTM; e/ou (c) tenha uma distribuição de tamanho de poro de maneira tal que pelo menos 60% do número total de poros na distribuição do tamanho de poro esteja em cerca de 45 Å, cerca de 35 Å ou cerca de 25 Å do diâmetro de poro médio da distribuição do tamanho de poro.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, que o catalisador de metal da coluna 6: (a) tem, por grama de catalisador, de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,3 gramas, cerca de 0,005 gramas a cerca de 0,2 grama ou cerca de 0,01 gramas a cerca de 0,1 gramas de um ou mais metais da coluna 6 e/ou um ou mais dos compostos de metal da coluna 6, calculado como peso total de metal da coluna 6; (b) compreende um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica; e tem, por grama de catalisador, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,1 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,05 grama de um ou mais dos metais das colunas 7-10 e/ou um ou mais dos

compostos de metal das colunas 7-10, calculado como peso total de metais das colunas 7-10; (c) compreende um ou mais metais da coluna 10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 10 da tabela periódica; (d) compreende molibdênio e/ou tungstênio; (e) compreende níquel e/ou cobalto; (f) compreende níquel e/ou ferro; (g) compreende um ou mais elementos da coluna 15 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais elementos da coluna 15 da tabela periódica; e tem, por grama de catalisador, de cerca de 0,000001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,06 grama, cerca de 0,00005 grama a cerca de 0,03 grama ou cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,001 grama de um ou mais dos elementos da coluna 15 e/ou um ou mais dos compostos de elemento da coluna 15, calculado como peso total de elemento da coluna 15; (h) compreende fósforo; e/ou (i) tem, por grama de catalisador, no máximo 0,001 grama de um ou mais metais da coluna 5 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 5 da tabela periódica, calculado como peso total de metal da coluna 5.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, que o catalisador de metal da coluna 6 ou solução de metal da coluna 6 tem, por grama de catalisador ou solução de metal da coluna 6: (a) de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,15 grama de molibdênio e/ou um ou mais compostos de molibdênio, calculado na forma de peso total de molibdênio; e de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama de níquel e/ou um ou mais compostos de níquel, calculado na forma de peso total de níquel; e (b) opcionalmente, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama de ferro e/ou um ou mais compostos de ferro, calculado na forma de peso total de ferro; e (c) opcionalmente, de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,05 grama de fósforo e/ou um ou mais compostos de fósforo, calculado na forma de peso total de fósforo.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, que o catalisador de metal das colunas 5-10: (a) compreende molibdênio; (b) compreende tungstênio; (c) compreende vanádio; (d) tem, por grama de catalisador, de
5 cerca de 0,001 grama a cerca de 0,1 gramas ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,05 grama de um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica; (e) compreende um ou mais elementos da coluna 15 da tabela
10 da tabela periódica; (f) compreende fósforo; e/ou (g) tem uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio de pelo menos 180 Å, pelo menos 200 Å, pelo menos 230 Å, pelo menos 250 Å, ou pelo menos 300 Å.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, que o catalisador de
15 metal da coluna 6 é um catalisador suportado, em que o suporte tem, por grama de suporte: (a) pelo menos 0,8 grama, pelo menos 0,9 grama ou pelo menos 0,95 grama de gama alumina; (b) no máximo 0,1 grama, no máximo 0,08 grama, no máximo 0,06 grama, no máximo 0,04 grama ou no máximo 0,02 grama de sílica ou (c) pelo menos 0,3 gramas ou pelo menos 0,5 grama
20 de teta alumina.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, colocar a alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores em que pelo menos um ou mais dos catalisadores é um catalisador de metal da coluna 6 que é obtenível
25 combinando uma mistura com um ou mais dos metais da coluna 6 e/ou um ou mais dos compostos de metal da coluna 6 e a mistura compreende: um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica; e um suporte. Em algumas modalidades, em combinação com uma ou mais modalidades

anteriores, pelo menos um dos metais das colunas 7-10 compreende níquel, cobalto, ferro ou misturas destes.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, uma alimentação de bruto que tem: (a) de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,5 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,1 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,05 grama de MCR por grama de alimentação de bruto; (b) de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama ou cerca de 0,005 grama a cerca de 0,01 grama de nitrogênio por grama de alimentação de bruto; e/ou (c) de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,005 grama, cerca de 0,00005 grama a cerca de 0,05 grama ou cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,01 grama de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos por grama de alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, um produto bruto que tem: (a) um teor de MCR de no máximo 80%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de MCR da alimentação de bruto; (b) um teor de nitrogênio de no máximo 80%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de nitrogênio da alimentação de bruto; (c) um teor total de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos no produto bruto de no máximo 80%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de metal alcalino e metal alcalino terroso, em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto; (d) um teor de MCR em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, cerca de 0,5% a cerca de 45%, cerca de 1% a cerca de 25% ou cerca de 2% a cerca de 9% do teor de MCR da alimentação de bruto; (e) um teor de nitrogênio em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, cerca de 0,5% a cerca de 45%, cerca de 1% a cerca de 25% ou cerca de 2% a cerca de 9% do teor de nitrogênio da alimentação de bruto; (f) um teor total de metal alcalino e metal alcalino

terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos no produto bruto em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, cerca de 1% a cerca de 25% ou cerca de 2% a cerca de 9% do teor de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto; (g) de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,05 grama ou cerca de 0,001 grama a cerca de 0,005 grama de MCR por grama de produto bruto; (h) de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,05 grama, cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,01 grama ou cerca de 0,0005 grama a cerca de 0,001 grama de nitrogênio por grama de produto bruto; (i) de cerca de 1×10^{-7} grama a cerca de 5×10^{-5} grama, cerca de 5×10^{-7} grama a cerca de 1×10^{-5} grama ou cerca de 1×10^{-6} grama a cerca de 5×10^{-6} grama de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos por grama de produto bruto; (j) uma viscosidade a 37,8°C (100 °F) de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% da viscosidade a 37,8°C (100 °F) da alimentação de bruto, em que viscosidade é da forma determinada pelo método D445 da ASTM; (k) um teor de asfaltenos C₅ de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de asfaltenos C₅ da alimentação de bruto, em que teor de asfaltenos C₅ é da forma determinada pelo método D2007 da ASTM; (l) um teor de resíduo de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de resíduo da alimentação de bruto, em que resíduo teor é da forma determinada pelo método D5307 da ASTM; e/ou (m) um teor de enxofre de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de enxofre da alimentação de bruto, em que teor de enxofre é da forma determinada pelo método D4294 da ASTM.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, colocar a alimentação

de bruto em contato com um ou mais catalisadores e um ou mais catalisadores adicionais, pelo menos um dos catalisadores é o catalisador de metal da coluna 6 e um ou mais dos catalisadores adicionais tem um diâmetro de poro médio de pelo menos 60 Å, pelo menos 90 Å, pelo menos 110 Å, pelo menos 180 Å, pelo menos 200 Å ou pelo menos 250 Å; e o catalisador de metal da coluna 6 é colocado em contato com a alimentação de bruto antes e/ou depois do contato da alimentação de bruto com pelo menos um dos catalisadores adicionais.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, pelo menos um dos catalisadores é o catalisador de metal das colunas 5-10; e colocar a alimentação de bruto em contato com um catalisador adicional com um diâmetro de poro médio de pelo menos 60 Å e o catalisador adicional é colocado em contato com a alimentação de bruto subsequente ao contato da alimentação de bruto com o catalisador de metal das colunas 5-10.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, colocar a alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total em que, durante o contato, uma alimentação de bruto/mistura total de produto tem um valor-p de pelo menos 1,5.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, colocar em contato na presença de uma fonte de hidrogênio.

Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, as condições de contato que compreendem: (a) uma temperatura na faixa de cerca de 50°C a cerca de 500°C; (b) uma temperatura de no máximo 430°C, no máximo 420°C ou no máximo 410°C; (c) uma pressão total em uma faixa de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa; (d) uma pressão total de no máximo 18 MPa, no

máximo 16 MPa ou no máximo 14 MPa; (e) uma velocidade espacial horária líquida de pelo menos $0,05 \text{ h}^{-1}$; e/ou (f) uma razão de uma fonte gasosa de hidrogênio para a alimentação de bruto em uma faixa de cerca de $0,1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ a cerca de $100.000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$.

5 Em algumas modalidades, a invenção também fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, um método que compreende colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total que inclui um produto bruto, o método compreendendo adicionalmente combinar o produto bruto com um
10 bruto que é o mesmo ou diferente da alimentação de bruto para formar uma mistura adequada para transporte.

 Em algumas modalidades, a invenção fornece, em combinação com uma ou mais modalidades anteriores, um método de fazer um catalisador que inclui combinar um suporte com a solução de metal da coluna 6: (a) que
15 tem um pH de até cerca de 3; (b) que tem um pH em uma faixa de cerca de 1 a cerca de 3; (c) em que uma quantidade de metal da coluna 6 na solução de metal é selecionado de maneira tal que o catalisador tem, por grama de catalisador, de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,3 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,2 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,1 grama de
20 um ou mais dos metais da coluna 6 e/ou um ou mais dos compostos de metal da coluna 6, calculado na forma de peso total de metal da coluna 6; (d) que compreende um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica; e onde uma quantidade de metais das colunas 7-10 é selecionada de
25 maneira tal que o catalisador tenha, por grama de catalisador, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,1 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,05 grama de um ou mais dos metais das colunas 7-10 e/ou um ou mais dos compostos de metal das colunas 7-10, calculado na forma de peso total de metais das colunas 7-10; (e) que compreende um ou mais metais da coluna 10

da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da
coluna 10 da tabela periódica; (f) que compreende molibdênio e/ou
tungstênio; (g) que compreende níquel e/ou cobalto; (h) que compreende
níquel e ferro; (i) que compreende um ou mais elementos da coluna 15 da
5 tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais elementos da
coluna 15 da tabela periódica; e onde uma quantidade de elementos da coluna
15 é selecionada de maneira tal que o catalisador tenha, por grama de
catalisador, de cerca de 0,000001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de
0,00001 grama a cerca de 0,06 grama, cerca de 0,00005 grama a cerca de 0,03
10 grama ou cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,001 grama de um ou mais dos
elementos da coluna 15 e/ou um ou mais dos compostos de elemento da
coluna 15, calculado na forma de peso total de elemento da coluna 15; (j) que
compreende fósforo; (k) que compreende um ou mais ácidos minerais; (l) que
compreende um ou mais ácidos orgânicos; (m) que compreende peróxido de
15 hidrogênio; e/ou (n) que compreende uma amina.

Em algumas modalidades, a invenção fornece, em combinação
com uma ou mais modalidades anteriores, um método de fazer um catalisador
que inclui: tratar termicamente o metal suportado em uma temperatura em
uma faixa de cerca de 40°C a cerca de 400°C, cerca de 60°C a cerca de 300°C
20 ou cerca de 100°C a cerca de 200°C; e opcionalmente tratar termicamente
ainda mais o metal suportado em uma temperatura de pelo menos 400°C.

Em algumas modalidades, a invenção fornece, em combinação
com uma ou mais modalidades anteriores, um catalisador de metal das
colunas 6-10: (a) que compreende um ou mais metais da coluna 6 da tabela
25 periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da
tabela periódica; (b) que compreende um ou mais metais das colunas 7-10 da
tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das
colunas 7-10 da tabela periódica; (c) que compreende molibdênio e/ou
tungstênio; (d) que compreende níquel e/ou cobalto; (e) em que o aglutinante

compreende sílica, alumina, sílica/alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio ou misturas destes; e/ou (f) que é amorfo.

Em modalidades adicionais, características das modalidades específicas podem ser combinadas com características de outras modalidades.

5 Por exemplo, características de uma modalidade pode ser combinada com características de qualquer das outras modalidades.

Em modalidades adicionais, produtos brutos são obteníveis de qualquer um dos sistemas aqui descritos.

10 Em modalidades adicionais, características adicionais podem ser adicionadas às modalidades aqui descritas.

Em modalidades adicionais, combustíveis de transporte, combustível de aquecimento, lubrificantes ou agentes químicos são obteníveis de um produto bruto ou uma mistura obtida por qualquer um dos métodos e sistemas aqui descritos.

15 DESCRIÇÃO RESUMIDA DOS DESENHOS

Vantagens da presente invenção ficarão aparentes aos versados na técnica com o benefício da descrição detalhada seguinte e mediante referências aos desenhos anexos em que:

métodos e s
20 A figura 1 é um esquema de uma modalidade de um sistema de contato.

specific mo
As figuras 2A e 2B são esquemas de modalidades de sistemas de contato que incluem duas zonas de contato.

As figuras 3A e 3B são esquemas de modalidades de sistemas de contato que incluem três zonas de contato.

25 A figura 4 é um esquema de uma modalidade de uma zona de separação em combinação com um sistema de contato.

A figura 5 é um esquema de uma modalidade de uma zona de mistura em combinação com um sistema de contato.

A figura 6 é um esquema de uma modalidade de uma

combinação de uma zona de separação, um sistema de contato e uma zona de mistura.

Embora a invenção seja suscetível a várias modificações e formas alternativas, modalidades específicas desta são apresentadas nos 5 desenhos a título de exemplo. Os desenhos podem não estar em escala. Deve-se entender que os desenhos e descrição detalhada destes não se destinam a limitar a invenção à forma particular descrita mas, ao contrário, a intenção é cobrir todas as modificações, equivalentes e alternativas que se enquadrem no espírito e escopo da presente invenção da forma definida pelas reivindicações 10 em anexo.

DESCRIÇÃO DETALHADA

Os problemas anteriores podem ser endereçados usando sistemas, métodos e catalisadores aqui descritos. Por exemplo, o produto 15 bruto com menor teor de MCR e/ou um menor teor de nitrogênio com relação ao teor de MCR e/ou o teor de nitrogênio da alimentação de bruto é produzido colocando a alimentação de bruto em contato com o catalisador que tem uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio maior que 110 Å e um volume de poro em que poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å fornece no máximo 10% do volume do poro. Produto bruto com 20 menor teor de nitrogênio com relação ao teor de nitrogênio da alimentação de bruto é produzido colocando a alimentação de bruto em contato com o catalisador não calcinado. Produto bruto com menor teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos com relação ao teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos da alimentação de bruto é produzido colocando 25 a alimentação de bruto em contato com o catalisador que inclui metal(s) das colunas 5-10 e teta alumina. Produto bruto com menor teor de MCR com relação ao teor de MCR da alimentação de bruto é produzido colocando a alimentação de bruto em contato com o catalisador de metal em massa.

Pedidos de patente US Nos. de série 11/014.335; 11/013.553;

11/014.386; 11/013.554; 11/013.629; 11/014.318; 11/013.576; 11/013.835;
11/014.362; 11/014.011; 11/013.747; 11/013.918; 11/014.275; 11/014.060;
11/014.272; 11/014.380; 11/014.005; 11/013.998; 11/014.406; 11/014.365;
11/013.545; 11/014.132; 11/014.363; 11/014.251; 11/013.632; 11/014.009;
5 11/014.297; 11/014.004; 11/013.999; 11/014.281; 11/013.995; 11/013.904.
11/013.952; 11/014.299; 11/014.381; 11/014.346; 11/014.028; 11/013.826;e
11/013.622 também discutem sistemas, métodos e catalisadores que
endereçam os problemas anteriores, embora com relação às alimentações de
bruto que podem diferir em alguns aspectos das alimentações de bruto
10 tratadas de acordo com as invenções aqui descritas.

Certas modalidades das invenções são aqui descritas em mais
detalhes. Os termos aqui usados são definidos como se segue.

“ASTM” refere-se a American Standard Testing e Materiais.

“Densidade API” refere-se a densidade API a 15,5°C (60 °F).
15 densidade API é da forma determinada pelo método D6822 da ASTM.

Porcentagem de hidrogênio atômico e porcentagem de carbono
atômico da alimentação de bruto e o produto bruto são determinados pelo
método D5291 da ASTM.

Distribuições de faixa de ebulição para a alimentação de bruto,
20 o produto total, e/ou o produto bruto são determinados pelo método D5307 da
ASTM a menos que de outra forma mencionado.

“Aglutinante” refere-se a um substrato que combina partículas
menores juntas para formar substâncias maiores (por exemplo, blocos ou
precipitados).

25 “Catalisador de metal em massa” refere-se a um catalisador
que inclui pelo menos um metal e não requer um carreador ou um suporte.

“Asfaltenos C₅” refere-se a asfaltenos que são insolúveis em
pentano. O teor de asfaltenos C₅ é da forma determinada pelo método D2007
da ASTM.

“Metal(s) da coluna X” refere-se a um ou mais metais da coluna X da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna X da tabela periódica, em que X corresponde a um número da coluna (por exemplo, 1- 12) da tabela periódica. Por exemplo, “metal(s) da
5 coluna 6” refere-se a um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica.

“Elemento(s) da coluna X” refere-se a um ou mais elementos da coluna X da tabela periódica, e/ou um ou mais compostos de um ou mais elementos da coluna X da tabela periódica, em que X corresponde a um
10 número de coluna (por exemplo, 13-18) da tabela periódica. Por exemplo, “elemento(s) da coluna 15” refere-se a um ou mais elementos da coluna 15 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais elementos da coluna 15 da tabela periódica.

No escopo deste pedido de patente, peso de um metal da
15 tabela periódica, peso de um composto de um metal da tabela periódica, peso de um elemento da tabela periódica ou peso de um composto de um elemento da tabela periódica é calculado na forma de peso de metal ou o peso de elemento. Por exemplo, se 0,1 grama de MoO₃ for usado por grama de catalisador, o peso calculado do metal molibdênio no catalisador é 0,067
20 gramas por grama de catalisador.

“Teor” refere-se ao peso de um componente em um substrato (por exemplo, uma alimentação de bruto, um produto total ou um produto bruto) expresso na forma de fração em peso ou porcentagem em peso com base no peso total do substrato. “Wtppm” refere-se a partes por milhão em
25 peso.

“Mistura de alimentação de bruto/produto total” refere-se à mistura que entra em contato com o catalisador durante o processamento.

“Destilado” refere-se a hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre 204°C (400 °F) e 343°C (650 °F) a 0,101 MPa. O

teor de destilado é da forma determinada pelo método D5307 da ASTM.

“Heteroátomos” refere-se a oxigênio, nitrogênio, e/ou enxofre contidos na estrutura molecular de um hidrocarboneto. Teor de heteroátomos é da forma determinada pelos métodos E385 para oxigênio, D5762 para nitrogênio total e D4294 para enxofre da ASTM. “Nitrogênio básico total” refere-se a compostos de nitrogênio que têm um pKa menor que 40. Nitrogênio básico (“bn”) é da forma determinada pelo método D2896 da ASTM.

“Fonte de hidrogênio” refere-se a hidrogênio, e/ou um composto e/ou compostos que quando na presença de uma alimentação de bruto e um catalisador reagem para fornecer hidrogênio para composto(s) na alimentação de bruto. A fonte de hidrogênio pode incluir, mas sem limitações, hidrocarbonetos (por exemplo, hidrocarbonetos C1 a C4 tais como metano, etano, propano, butano), água ou misturas destes. Um balanço de massa pode ser conduzido para estimar a quantidade líquida de hidrogênio fornecida para o composto(s) na alimentação de bruto.

“Força de esmagamento de placa plana” refere-se a força compressiva necessária para esmagar um catalisador. Força de esmagamento de placa plana é da forma determinada pelo método D4179 da ASTM.

“LHSV” refere-se a uma taxa de alimentação líquida volumétrica por volume total de catalisador e é expressa em horas (h^{-1}). O volume total de catalisador é calculado pela soma de todos os volumes de catalisador nas zonas de contato, da forma aqui descrita.

“Mistura líquida” refere-se a uma composição que inclui um ou mais compostos que são líquidos e temperatura e pressão padrões (25°C, 0,101 MPa, daqui em diante referido como “STP”) ou uma composição que inclui uma combinação de um ou mais compostos que são líquidos em STP com um ou mais compostos que são sólidos em STP.

“Tabela periódica” refere-se à tabela periódica especificada

pela International Union of Pure e Applied Chemistry (IUPAC), Novembro 2003.

5 “Metais em sais metálicos de ácidos orgânicos” refere-se a metais alcalinos, metais alcalinos terrosos, zinco, arsênio, cromo ou combinações destes. Um teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos é da forma determinada pelo método D1318 da ASTM.

“MCR” teor refere-se a uma quantidade de resíduo de carbono que permanece depois da evaporação e pirólise de um substrato. O teor de MCR é da forma determinada pelo método D4530 da ASTM.

10 “Nafta” refere-se a componentes hidrocarboneto com uma distribuição da faixa de ebulição entre 38°C (100 °F) e 200°C (392 °F) a 0,101 MPa. Teor de nafta é da forma determinada pelo método D5307 da ASTM.

15 “Ni/V/Fe” refere-se a níquel, vanádio, ferro ou combinações destes.

“Teor de Ni/V/Fe” refere-se ao teor de níquel, vanádio, ferro ou combinações destes. O teor de Ni/V/Fe é da forma determinada pelo método D5708 da ASTM.

20 “Nm³/m³” refere-se a metros cúbicos normais de gás por metro cúbico de alimentação de bruto.

25 “Compostos não carboxílicos contendo oxigênio orgânico” refere-se a compostos de oxigênio orgânico que não têm um grupo carboxílico (-CO₂-). Compostos não carboxílicos contendo oxigênio orgânico incluem, mas sem limitações, éteres, éteres cíclicos, álcoois, álcoois aromáticos, cetonas, aldeídos ou combinações destes, que não têm um grupo carboxílico.

“Gás não condensável” refere-se a componentes e/ou misturas de componentes que são gasosos em STP.

“Valor de P (peptização)” ou “valor-P” refere-se a um valor

numérico que representa a tendência à floculação de asfaltenos na alimentação de bruto. Determinação do valor-P é descrita em J. J. Heithaus in “Measurement and Significance of Asphaltene Peptization”, *Journal of Institute of Petroleum*, Vol. 48, Número 458, Fevereiro 1962, pp. 45-53.

5 “Diâmetro do poro”, “diâmetro de poro médio”, “diâmetro de poro médio” e “volume do poro” referem-se ao diâmetro de poro, diâmetro de poro médio, diâmetro de poro médio e volume do poro, da forma determinada pelo método D4284 da ASTM (porosimetria de mercúrio em um ângulo de contato igual a 140°). Um instrumento micromeritics® A9220 (Micromeritics
10 Inc., Norcross, Georgia, USA.) pode ser usado para determinar estes valores. O volume do poro inclui o volume de todos os poros no catalisador. O diâmetro de poro médio refere-se ao diâmetro de poro onde 50% do número total de poros têm um diâmetro de poro acima do diâmetro de poro médio e 50% do número total de poros têm um diâmetro de poro abaixo do diâmetro
15 de poro médio. O diâmetro de poro médio, expresso em unidades de Angstrom (Å), é determinado usando a seguinte equação:

$$\text{Diâmetro do poro médio} = (40.000 \times \text{volume total do poro em cm}^3/\text{g}) / (\text{área de superfície em m}^2/\text{g}).$$

“Resíduo” refere-se a componentes que têm uma distribuição da faixa de ebulição acima de 538°C (1.000 °F), da forma determinada pelo método D5307 da ASTM.

20 “SCFB” refere-se um padrão de pé cúbico (0,03m³) de gás por barril de alimentação de bruto.

“Área de superfície” de um catalisador é da forma determinada pelo método D3663 da ASTM.

25 “TAN” refere-se a um número ácido total expresso na forma de miligramas (“mg”) de KOH por grama (“g”) de amostra. TAN é da forma determinada pelo método D664 da ASTM.

“VGO” refere-se a hidrocarbonetos com uma distribuição da

faixa de ebulição entre 343°C (650 °F) e 538°C (1000 °F) a 0,101 MPa. O teor de VGO é da forma determinada pelo método D5307 da ASTM.

5 “Viscosidade” refere-se a viscosidade cinemática a 37,8°C (100 °F). A viscosidade é da forma determinada usando Método D445 da ASTM.

No contexto deste pedido de patente, entende-se que se o valor obtido para uma propriedade do substrato testado estiver for a dos limites do método teste, o método teste pode ser modificado e/ou recalibrado para testar tal propriedade.

10 Brutos podem ser produzidos e/ou submetidos à retorta a partir de hidrocarboneto contendo formações e então estabilizando-os. Brutos são, em geral, sólidos, semi-sólidos e/ou líquidos. Brutos podem incluir óleo bruto. A estabilização pode incluir, mas sem limitações, remoção de gás não condensáveis, água, sais, sólidos ou combinações destes a partir do bruto para
15 formar um bruto estabilizado. Tal estabilização pode freqüentemente ocorrer no local de produção e/ou replicação ou próximo dele.

Brutos estabilizados incluem brutos que não foram destilados e/ou fracionalmente destilados em um instalação de tratamento para produzir múltiplos componentes com distribuições de faixa de ebulição específicas
20 (por exemplo, nafta, destilados, VGO, e/ou óleos lubrificantes). Destilação inclui, mas sem limitações, métodos de destilação atmosférica e/ou métodos de destilação a vácuo. Brutos estabilizados não destilados e/ou não fracionados podem incluir componentes que têm um número de carbono acima de 4 em quantidades de pelo menos 0,5 grama de tais componentes por
25 grama de bruto. Brutos estabilizados também incluem brutos de um processo de retortagem superficial. Por exemplo, areias betuminosas canadenses podem ser minadas e então tratadas em um processo de retortagem superficial. O bruto produzido de tal retortagem superficial pode ser um bruto estabilizado. Exemplos de brutos estabilizados incluem todos os brutos inteiros, brutos sem

os destilados leves e médios, brutos dessalinizados, brutos sem os destilados leves e médios dessalinizados, brutos submetidos à retorta ou misturas destes. “Sem os destilados leves e médios” refere-se a um bruto que foi tratado de maneira tal que pelo menos parte dos componentes com um ponto de ebulição abaixo de 35°C a 0,101 MPa (cerca de 95 °F (35°C) a 1 atm) foi removida. Tipicamente, brutos sem os destilados leves e médios terão um teor de no máximo 0,1 grama, no máximo 0,05 grama ou no máximo 0,02 grama de tais componentes por grama do bruto sem os destilados leves e médios.

Alguns brutos estabilizados têm propriedades que permitem que os brutos estabilizados sejam transportados para instalações de tratamento convencionais por navios-tanque para transporte de bruto (por exemplo, tubulações, caminhões ou navios). Outros brutos têm uma ou mais propriedades inadequadas que os tornam inferiores. Brutos inferiores podem ser inaceitáveis para um navio-tanque para transporte de bruto e/ou um instalação de tratamento, conferindo assim um baixo valor econômico ao bruto inferior. O valor econômico pode ser de maneira tal que um reservatório que inclui o bruto inferior é considerado muito caro de se produzir, transportar e/ou tratar.

Propriedades de brutos inferiores podem incluir, mas sem limitações: a) TAN de pelo menos 0,1 ou pelo menos 0,3; b) viscosidade de pelo menos 10 cSt; c) densidade API de no máximo 19; d) um teor total de Ni/V/Fe de pelo menos 0,00002 grama ou pelo menos 0,0001 grama de Ni/V/Fe por grama de bruto inferior; e) um teor de heteroátomos total de pelo menos 0,005 grama de heteroátomos por grama de bruto inferior; f) um teor de resíduo de pelo menos 0,01 grama de resíduo por grama de bruto inferior; g) um teor de asfaltenos C₅ de pelo menos 0,04 grama de asfaltenos C₅ por grama de bruto inferior; h) um teor de MCR de pelo menos 0,0001 grama de MCR por grama de bruto inferior; i) um teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos de pelo menos 0,00001 grama de metais por grama de bruto

inferior; ou j) combinações destes. Em algumas modalidades, brutos inferiores incluem, por grama de bruto inferior, pelo menos 0,2 grama de resíduo, pelo menos 0,3 grama de resíduo, pelo menos 0,5 grama de resíduo ou pelo menos 0,9 grama de resíduo. Em algumas modalidades, brutos inferiores têm um TAN em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 20, cerca de 0,3 a cerca de 10 ou cerca de 0,4 a cerca de 5. Em certas modalidades, brutos inferiores, por grama de bruto inferior, têm um teor de enxofre de pelo menos 0,005, pelo menos 0,01 ou pelo menos 0,02 gramas.

Em certas modalidades, brutos inferiores têm, por grama de bruto inferior, um teor de MCR de pelo menos 0,0001 grama, pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,003 grama, pelo menos 0,005 grama, pelo menos 0,01 grama, pelo menos 0,1 grama ou pelo menos 0,5 grama. Brutos inferiores podem ter, por grama de bruto inferior, um teor de MCR em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,5 grama, de cerca de 0,005 grama a cerca de 0,1 grama ou de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,05 grama.

Em algumas modalidades, brutos inferiores têm, por grama de bruto inferior, um teor de nitrogênio de pelo menos 0,0001 grama, pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,01 grama, pelo menos 0,05 grama ou pelo menos 0,1 grama. Brutos inferiores podem ter, por grama de bruto inferior, um teor de nitrogênio em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,1 grama, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama ou de cerca de 0,005 grama a cerca de 0,01 grama.

Em certas modalidades, brutos inferiores têm pelo menos 0,00001 grama, pelo menos 0,0001 grama, pelo menos 0,001 grama ou pelo menos 0,01 grama, de metais alcalinos e alcalinos terrosos em sais metálicos de ácidos orgânicos. Brutos inferiores podem ter um teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos em uma faixa de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,003 grama, cerca de 0,00005 grama a cerca de 0,005 grama ou cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,01 grama de metal alcalino e metal

alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos.

Em algumas modalidades, brutos inferiores têm propriedades incluindo, mas sem limitações: a) TAN de pelo menos 0,5; b) um teor de oxigênio de pelo menos 0,005 grama de oxigênio por grama de alimentação de bruto; c) um teor de asfaltenos C₅ de pelo menos 0,04 grama de asfaltenos C₅ por grama de alimentação de bruto; d) uma viscosidade maior que a desejada (por exemplo, maior ou igual a 10 cSt para uma alimentação de bruto com densidade API de pelo menos 10; e) um teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos de pelo menos 0,00001 grama de metais alcalinos e alcalinos terrosos por grama de bruto; ou f) combinações destes.

Brutos inferiores podem incluir, por grama de bruto inferior: pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 95°C e cerca de 200°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 200°C e cerca de 300°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 300°C e cerca de 400°C a 0,101 MPa; e pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 400°C e 650°C a 0,101 MPa.

Brutos inferiores podem incluir, por grama de bruto inferior: pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição de no máximo 100°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 100°C e cerca de 200°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de

hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 200°C e cerca de 300°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 300°C e cerca de 400°C a 0,101 MPa; e pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 400°C e 650°C a 0,101 MPa.

Alguns brutos inferiores podem incluir, por grama de bruto inferior, pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição de no máximo 100°C a 0,101 MPa, além de componentes de ebulição maiores. Tipicamente, o bruto inferior tem, por grama de bruto inferior, um teor de tais hidrocarbonetos de no máximo 0,2 grama ou no máximo 0,1 grama.

Alguns brutos inferiores podem incluir, por grama de bruto inferior, pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,005 grama ou pelo menos 0,01 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição abaixo de 200°C a 0,101 MPa.

Em certas modalidades, brutos inferiores incluem, por grama de bruto inferior, até 0,9 grama ou até 0,99 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição acima de 300°C. Em certas modalidades, brutos inferiores também incluem, por grama de bruto inferior, pelo menos 0,001 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição acima de 650°C. Em certas modalidades, brutos inferiores incluem, por grama de bruto inferior, até cerca de 0,9 grama ou até cerca de 0,99 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 300°C e cerca de 1.000°C.

Exemplos de brutos inferiores que podem ser tratados usando os processos aqui descritos incluem, mas sem limitações, brutos das seguintes regiões do mundo: Costa do Golfo dos E.U.A., sul da Califórnia,

encosta do norte do Alaska, areias betuminosas do Canadá, região canadense de Alberta, Baía de Campeche no México, Vale argentino de São Jorge, Vales brasileiros de Santos e Campos, Golfo de Suez do Egito, Chad, Mar do Norte do Reino Unido, alto-mar de Angola, Baía de Bohai da China, Karamay na China, Zagros no Iraque, Cáspio de Kazakhstan, alto mar da Nigéria, noroeste de Madagascar, Oman, Schoonebek na Holanda, Zulia na Venezuela, Sumatra da Malásia e Indonésia. O tratamento de brutos inferiores pode melhorar as propriedades dos brutos inferiores de maneira tal que os brutos sejam aceitáveis para transporte e/ou tratamento. Um bruto e/ou bruto inferior que é para ser tratado aqui é referido como “alimentação de bruto”. A alimentação de bruto pode ser sem os destilados leves e médios, da forma aqui descrita. A alimentação de bruto pode ser obtida, mas sem limitações, por métodos aqui descritos. O produto bruto resultante do tratamento da alimentação de bruto, da forma aqui descrita, é em geral adequado para transporte e/ou tratamento. Propriedades do produto bruto produzido da forma aqui descrita são mais próximas das propriedades correspondentes do bruto intermediário do oeste do Texas que a alimentação de bruto, ou mais próximas das propriedades correspondentes do bruto de Brent que a alimentação de bruto, melhorando assim o valor econômico da alimentação de bruto. Tal produto bruto pode ser refinado com menos pré-tratamento que outros produtos brutos de alimentações de bruto inferiores, ou nenhum pré-tratamento, melhorando assim as eficiências de refino. O pré-tratamento pode incluir dessulfuração, desmetalização e/ou destilação atmosférica para remover impurezas.

25 O tratamento de uma alimentação de bruto de acordo com as invenções aqui descritas podem incluir colocar a alimentação de bruto em contato com o catalisador(s) em uma zona de contato e/ou combinações de duas ou mais zonas de contato. Em uma zona de contato, pelo menos uma propriedade de uma alimentação de bruto pode ser alterada colocando em

contato a alimentação de bruto com um ou mais catalisadores com relação à mesma propriedade da alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o contato é realizado na presença de uma fonte de hidrogênio. Em algumas modalidades, a fonte de hidrogênio é um ou mais hidrocarbonetos que em certas condições de contato reagem para fornecer quantidades relativamente pequenas de hidrogênio ao composto(s) na alimentação de bruto.

A figura 1 é um esquema de sistema de contato 100 que inclui uma zona de contato a montante 102. A alimentação de bruto entra na zona de contato a montante 102 por meio de conduto de alimentação de bruto 104. Uma zona de contato pode ser um reator, uma porção de um reator, múltiplas porções de um reator ou combinações destes. Exemplos de uma zona de contato incluem um reator de leito empilhado, um reator de leito fixo, um reator de leito em ebulição, um reator de tanque continuamente agitado (“CSTR”), um reator de leito fluidizado, um reator de aspersão e um contactador líquido/líquido. Em certas modalidades, o sistema de contato é em uma instalação em alto mar ou acoplado a ela. O contato da alimentação de bruto com o catalisador(s) em sistema de contato 100 pode ser um processo contínuo ou um processo em batelada.

A zona de contato pode incluir um ou mais catalisadores (por exemplo, dois catalisadores). Em algumas modalidades, o contato da alimentação de bruto com um primeiro catalisador dos dois catalisadores pode reduzir metais em sais metálicos de ácidos orgânicos da alimentação de bruto. Subseqüente contato da alimentação de bruto com menor sais metálicos com o segundo catalisador pode diminuir o teor de MCR e/ou teor de heteroátomos. Em outras modalidades, TAN, viscosidade, teor de Ni/V/Fe, teor de heteroátomos, teor de resíduo, densidade API ou combinações destas propriedades do produto bruto alteram em pelo menos 10% com relação a algumas propriedades da alimentação de bruto depois do contato da alimentação de bruto com um ou mais catalisadores.

Em certas modalidades, um volume de catalisador na zona de contato é em uma faixa de cerca de 10% a cerca de 60% em volume, cerca de 20% a cerca de 50% em volume ou cerca de 30% a cerca de 40% em volume de um volume total de alimentação de bruto na zona de contato. Em algumas modalidades, uma lama de catalisador e alimentação de bruto pode incluir de cerca de 0,001 grama a cerca de 10 gramas, cerca de 0,005 grama a cerca de 5 gramas ou cerca de 0,01 grama a cerca de 3 gramas de catalisador por 100 gramas de alimentação de bruto na zona de contato.

Condições de contato na zona de contato podem incluir, mas sem limitações, temperatura, pressão, fluxo de fonte de hidrogênio, fluxo de alimentação de bruto ou combinações destes. Condições de contato em algumas modalidades são controladas para produzir um produto bruto com propriedades específicas. Temperatura na zona de contato pode variar de cerca de 50°C a cerca de 500°C, cerca de 60°C a cerca de 440°C, cerca de 70°C a cerca de 430°C ou cerca de 80°C a cerca de 420°C. Pressão em uma zona de contato pode variar de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa, cerca de 1 MPa a cerca de 12 MPa, cerca de 4 MPa a cerca de 10 MPa ou cerca de 6 MPa a cerca de 8 MPa. LHSV da alimentação de bruto variará em geral de cerca de 0,05 h⁻¹ a cerca de 30 h⁻¹, cerca de 0,5 h⁻¹ a cerca de 25 h⁻¹, cerca de 1 h⁻¹ a cerca de 20 h⁻¹, cerca de 1,5 h⁻¹ a cerca de 15 h⁻¹ ou cerca de 2 h⁻¹ a cerca de 10 h⁻¹. Em algumas modalidades, LHSV é pelo menos 5 h⁻¹, pelo menos 11 h⁻¹, pelo menos 15 h⁻¹ ou pelo menos 20 h⁻¹. Em algumas modalidades, a pressão total é no máximo 18 MPa, no máximo 16 MPa, no máximo 14 MPa, no máximo 12 MPa, no máximo 10 MPa ou no máximo 8 MPa. Em certas modalidades, a temperatura é no máximo 430°C, no máximo 420°C, no máximo 410°C ou no máximo 400°C.

Em modalidades em que a fonte de hidrogênio é fornecida na forma de um gás (por exemplo, gás hidrogênio), uma razão da fonte gasosa de hidrogênio para a alimentação de bruto tipicamente varia de cerca de 0,1

Nm³/m³ a cerca de 100.000 Nm³/m³, cerca de 0,5 Nm³/m³ a cerca de 10.000 Nm³/m³, cerca de 1 Nm³/m³ a cerca de 8.000 Nm³/m³, cerca de 2 Nm³/m³ a cerca de 5.000 Nm³/m³, cerca de 5 Nm³/m³ a cerca de 3.000 Nm³/m³ ou cerca de 10 Nm³/m³ a cerca de 800 Nm³/m³ em contato com o catalisador(s). A fonte de hidrogênio, em algumas modalidades, é combinada com gás(es) carreador e recirculada através da zona de contato. O gás carreador pode ser, por exemplo, nitrogênio, hélio, e/ou argônio. O gás carreador pode facilitar o fluxo da alimentação de bruto e/ou fluxo da fonte de hidrogênio na zona(s) de contato. O gás carreador também pode melhorar a mistura na zona(s) de contato. Em algumas modalidades, a fonte de hidrogênio (por exemplo, hidrogênio, metano ou etano) pode ser usada como um gás carreador e recirculada através da zona de contato.

A fonte de hidrogênio pode entrar na zona de contato a montante 102 simultaneamente com a alimentação de bruto em conduto de alimentação de bruto 104, ou separadamente por meio de conduto de gás 106. Na zona de contato a montante 102, o contato da alimentação de bruto com um catalisador produz um produto total que inclui um produto bruto e, em algumas modalidades, gás. Em algumas modalidades, um gás carreador é combinado com a alimentação de bruto e/ou a fonte de hidrogênio no conduto 106. O produto total pode sair da zona de contato a montante 102 e entrar na zona de separação a jusante 108 por meio de conduto de produto total 110.

Na zona de separação a jusante 108, o produto bruto e gás podem ser separados do produto total usando em geral técnicas de separação conhecidas, por exemplo, separação gás-líquido. O produto bruto pode sair da zona de separação a jusante 108 por meio do conduto de produto total 112 e então ser transportado para navios-tanque para transporte de bruto, tubulações, navios de armazenamento, refinarias, outras zonas de processamento ou uma combinação destes. O gás pode incluir gás formado durante o processamento (por exemplo, sulfeto de hidrogênio, dióxido de

carbono, e/ou monóxido de carbono), excesso de fonte gasosa de hidrogênio, e/ou gás carreador. O excesso de gás pode ser reciclado para o sistema de contato 100, purificado, transportado para outras zonas de processamento, navios de armazenamento ou combinações destes.

5 Em algumas modalidades, colocar a alimentação de bruto em contato com o catalisador(s) para produzir um produto total é realizado em duas ou mais zonas de contato. O produto total pode ser separado para formar o produto bruto e gás(es).

10 As figuras 2-3 são esquemas de modalidades de sistema de contato 100 que inclui duas ou três zonas de contato. Nas figuras 2A e 2B, sistema de contato 100 inclui zona de contato a montante 102 e zona de contato a jusante 114. As figuras 3A e 3B incluem zonas de contato 102, 114, 116. Nas figuras 2A e 3A, zonas de contato 102, 114, 116 são apresentadas na forma de zonas de contato separadas em um reator. A alimentação de bruto
15 entra na zona de contato a montante 102 por meio de conduto de alimentação de bruto 104.

 Em algumas modalidades, o gás carreador é combinado com a fonte de hidrogênio em conduto de gás 106 e é introduzido nas zonas de contato como uma mistura. Em certas modalidades, da forma apresentada nas
20 figuras 1, 3A e 3B, a fonte de hidrogênio e/ou o gás carreador pode entrar em uma ou mais zonas de contato com a alimentação de bruto separadamente por meio de conduto de gás 106 e/ou em uma direção contrafluxo da alimentação de bruto por meio, por exemplo, do conduto de gás 106'. A adição da fonte de hidrogênio e/ou do gás carreador contrafluxo da alimentação de bruto pode
25 melhorar a mistura e/ou contato da alimentação de bruto com o catalisador.

 O contato da alimentação de bruto com catalisador(es) na zona de contato a montante 102 forma uma corrente de alimentação. A corrente de alimentação flui da zona de contato a montante 102 para a zona de contato a jusante 114. Nas figuras 3A e 3B, a corrente de alimentação flui da zona de

contato a jusante 114 para zona de contato a jusante 116 adicional.

Zonas de contato 102, 114, 116 podem incluir um ou mais catalisadores. Da forma apresentada na figura 2B, a corrente de alimentação sai da zona de contato a montante 102 por meio do conduto da corrente de alimentação 118 e entra na zona de contato a jusante 114. Da forma apresentada na figura 3B, a corrente de alimentação sai da zona de contato a jusante 114 por meio de conduto 118 e entra na zona de contato a jusante 116 adicional.

A corrente de alimentação pode ser colocada em contato com catalisador(es) adicional na zona de contato a jusante 114 e/ou zona de contato a jusante 116 adicional para formar o produto total. O produto total sai da zona de contato a jusante 114 e/ou zona de contato a jusante 116 adicional e entra na zona de separação a jusante 108 por meio de conduto de produto total 110. O produto bruto e/ou gás é (são) separado do produto total. O produto bruto sai da zona de separação a jusante 108 por meio de conduto de produto total 112.

A figura 4 é um esquema de uma modalidade de uma zona de separação a montante de sistema de contato 100. O bruto inferior (tanto sem os destilados leves e médios quanto com os destilados leves e médios) entra na zona de separação a montante 120 por meio de conduto de bruto 122. Na zona de separação a montante 120, pelo menos uma porção do bruto inferior é separada usando técnicas conhecidas pelos versados (por exemplo, separação por injeção de ar, separação por membrana, redução de pressão, filtração ou combinações destes) para produzir a alimentação de bruto. Por exemplo, água pode ser separada pelo menos parcialmente do bruto inferior na zona de separação a montante 120. Em um outro exemplo, componentes que têm uma distribuição da faixa de ebulição abaixo de 95°C ou abaixo de 100°C podem ser pelo menos parcialmente separados do bruto inferior na zona de separação a montante 120 para produzir a alimentação de bruto. Em algumas

modalidades, pelo menos uma porção de nafta e compostos mais voláteis que nafta são separados do bruto inferior. Em algumas modalidades, pelo menos uma porção dos componentes separados sai da zona de separação a montante 120 por meio de conduto 124.

5 A alimentação de bruto obtida a partir da zona de separação a montante 120, em algumas modalidades, inclui uma mistura de componentes com uma distribuição da faixa de ebulição de pelo menos 100°C ou, em algumas modalidades, uma distribuição da faixa de ebulição de pelo menos 120°C. Tipicamente, a alimentação de bruto separada inclui uma mistura de
10 componentes com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 100°C a cerca de 1.000°C, cerca de 120°C a cerca de 900°C ou cerca de 200°C a cerca de 800°C. Pelo menos uma porção da alimentação de bruto sai da zona de separação a montante 120 e entra no sistema de contato 100 (ver, por exemplo, as zonas de contato nas figuras 1-3) por meio de conduto de
15 alimentação de bruto 126 adicional para ser adicionalmente processada para formar um produto bruto. Em algumas modalidades, a zona de separação a montante 120 pode ser posicionada a jusante ou a montante de uma unidade de dessalinização. Em certas modalidades, a zona de separação a montante 120 pode ser posicionada a jusante de um processo de retorta para betume,
20 xisto oleoso, e/ou areias betuminosas. Depois do processamento, o produto bruto sai do sistema de contato 100 por meio de conduto de produto total 112.

 Em algumas modalidades, o produto bruto é misturado com um bruto que é o mesmo ou diferente da alimentação de bruto. Por exemplo, o produto bruto pode ser combinado com um bruto com uma viscosidade
25 diferente, desta forma resultando em um produto misturado com uma viscosidade que é entre a viscosidade do produto bruto e a viscosidade do bruto. Em um outro exemplo, o produto bruto pode ser misturado com bruto com um TAN e/ou teor de MCR que é diferente, desta forma produzindo um produto que tem um TAN e/ou teor de MCR que é entre o TAN e/ou teor de

MCR do produto bruto e o bruto. O produto misturado pode ser adequado para transporte e/ou tratamento.

Da forma apresentada na figura 5, em certas modalidades, a alimentação de bruto entra no sistema de contato 100 por meio de conduto de alimentação de bruto 104 e pelo menos uma porção do produto bruto sai do sistema de contato 100 por meio de conduto 128 e é introduzida na zona de mistura 130. Na zona de mistura 130, pelo menos uma porção do produto bruto é combinada com um ou mais correntes de processo (por exemplo, uma corrente de hidrocarboneto, tal como nafta produzido da separação de uma ou mais alimentações de bruto), um bruto, uma alimentação de bruto ou misturas destes, para produzir um produto misturado. As correntes de processo, alimentação de bruto, bruto ou misturas destes são introduzidas diretamente na zona de mistura 130 ou a montante de tal zona de mistura por meio de conduto de corrente 132. Um sistema de mistura pode ser localizado na zona de mistura 130 ou próximo a ela. O produto misturado pode atender as especificações do produto designadas por refinarias e/ou navios-tanque para transporte de bruto. Especificações de produto incluem, mas sem limitações, uma faixa ou um limite de densidade API, TAN, viscosidade ou combinações destes. O produto misturado sai da zona de mistura 130 por meio de conduto de mistura 134 para ser transportado ou processado.

Na figura 6, o bruto inferior entra na zona de separação a montante 120 por meio de conduto de bruto 122 e o bruto inferior é separado da forma previamente descrita para formar a alimentação de bruto. A alimentação de bruto então entra no sistema de contato 100 por meio de conduto de alimentação de bruto adicional 126. Pelo menos alguns componentes do bruto inferior saem da zona de separação 120 por meio de conduto 124. Pelo menos uma porção do produto bruto sai do sistema de contato 100 e entra na zona de mistura 130 por meio do conduto de produto total 128. Outras correntes de processo e/ou brutos entram na zona de mistura

130 diretamente ou por meio de conduto de corrente 132 e são combinadas com o produto bruto para formar um produto misturado. O produto misturado sai da zona de mistura 130 por meio de 25 conduto de mistura 134.

5 Em algumas modalidades, o produto bruto e/ou o produto misturado são transportados para uma refinaria e destilados e/ou fracionadamente destilados para produzir uma ou mais frações destiladas. As frações destiladas podem ser processadas para produzir produtos comerciais, tais como combustível de transporte, lubrificantes ou agentes químicos.

10 Em algumas modalidades, depois do contato da alimentação de bruto com o catalisador, o produto bruto tem um TAN de no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do TAN da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um TAN de no máximo 1, no máximo 0,5, no máximo 0,3, no máximo 0,2, no máximo 0,1 ou no máximo 0,05. TAN do produto bruto será freqüentemente pelo menos 0,0001
15 e, mais freqüentemente, pelo menos 0,001. Em algumas modalidades, TAN do produto bruto pode ser em uma faixa de cerca de 0,001 a cerca de 0,5, cerca de 0,01 a cerca de 0,2 ou cerca de 0,05 a cerca de 0,1.

20 Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor total de Ni/V/Fe de no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10%, no máximo 5% ou no máximo 3% do teor de Ni/V/Fe da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem, por grama de produto bruto um teor total de Ni/V/Fe em uma faixa de cerca de 1×10^{-7} grama a cerca de 5×10^{-5} grama, cerca de 3×10^{-7} grama a cerca de 2×10^{-5} grama ou cerca de 1×10^{-6} grama a cerca de 1×10^{-5} grama. Em certas modalidades, o
25 produto bruto tem no máximo 2×10^{-5} grama de Ni/V/Fe por grama de produto bruto. Em algumas modalidades, um teor total de Ni/V/Fe do produto bruto é cerca de 70% a cerca de 130%, cerca de 80% a cerca de 120% ou cerca de 90% a cerca de 110% do teor de Ni/V/Fe da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor total

de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos de no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor total de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o teor total de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos é em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, de cerca de 1% a cerca de 25% ou de cerca de 2% a cerca de 9% do teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos da alimentação de bruto. Ácidos orgânicos que em geral formam sais metálicos incluem, mas sem limitações, ácidos carboxílicos, tióis, imidas, ácidos sulfônicos e sulfonatos. Exemplos de ácidos carboxílicos incluem, mas sem limitações, ácidos naftênicos, ácidos fenantrênicos e ácido benzóico. A porção metálica dos sais metálicos pode incluir metais alcalinos (por exemplo, lítio, sódio e potássio), metais alcalinos terrosos (por exemplo, magnésio, cálcio e bário), metais da coluna 12 (por exemplo, zinco e cádmio), metais da coluna 15 (por exemplo arsênio), metais da coluna 6 (por exemplo, cromo) ou misturas destes.

Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor total de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o teor total de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos no produto bruto é em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, de cerca de 1% a cerca de 25% ou de cerca de 2% a cerca de 9% do teor total de sais de metal alcalino e metal alcalino terroso de ácidos orgânicos na alimentação de bruto.

Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor total de sais de zinco de um ou mais ácidos orgânicos de no máximo 90%, no

máximo 80%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor de sais de zinco de um ou mais ácidos orgânicos na alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o teor total de sais de zinco de ácidos orgânicos no produto bruto é em uma faixa de cerca de 0,1% a
5 cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, de cerca de 1% a cerca de 25% ou de cerca de 2% a cerca de 9% do teor total de sais de zinco de ácidos orgânicos na alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor total de cromo e/ou arsênio em sais metálicos de ácidos orgânicos de no máximo
10 90% do teor de cromo e/ou arsênio em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto.

Em certas modalidades, o produto bruto tem, por grama de produto bruto, de cerca de 1×10^{-7} grama a cerca de 5×10^{-5} grama, cerca de 5×10^{-7} grama a cerca de 1×10^{-5} grama ou cerca de 1×10^{-6} grama a cerca
15 de 5×10^{-6} grama de metal alcalino e metal alcalino terroso em sais metálicos de ácidos orgânicos.

Em certas modalidades, densidade API do produto bruto produzido do contato da alimentação de bruto com catalisador, nas condições de contato, é cerca de 70% a cerca de 130%, cerca de 80% a cerca de 120%,
20 cerca de 90% a cerca de 110% ou cerca de 100% a cerca de 130% da densidade API da alimentação de bruto. Em certas modalidades, densidade API do produto bruto é de cerca de 14 a cerca de 40, cerca de 15 a cerca de 30 ou cerca de 16 a cerca de 25.

Em certas modalidades, o produto bruto tem uma viscosidade
25 de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% da viscosidade da alimentação de bruto. Em algumas modalidades, a viscosidade do produto bruto é no máximo 90% da viscosidade da alimentação de bruto, ao passo que a densidade API do produto bruto é cerca de 70% a cerca de 130%, cerca

de 80% a cerca de 120% ou cerca de 90% a cerca de 110% da densidade API da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor de heteroátomos total de no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor de heteroátomos total da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor de heteroátomos total de pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor de heteroátomos total da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, o teor de enxofre do produto bruto pode ser no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor de enxofre da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor de enxofre de pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor de enxofre da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, teor total de nitrogênio do produto bruto pode ser no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% ou no máximo 5% de um teor total de nitrogênio da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor total de nitrogênio de pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor total de nitrogênio da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor total de nitrogênio em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, de cerca de 1% a cerca de 25% ou cerca de 2% a cerca de 9% do teor total de nitrogênio da alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o produto bruto tem, por grama de produto bruto, um teor total de nitrogênio em uma faixa de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,05 grama, cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,01 grama ou cerca de 0,0005 grama a cerca de 0,001 grama.

Em certas modalidades, teor de nitrogênio básico do produto

bruto pode ser no máximo 95%, no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor de nitrogênio básico da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor de nitrogênio básico de pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor de nitrogênio básico da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, o teor de oxigênio do produto bruto pode ser no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor de oxigênio da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o teor de oxigênio do produto bruto pode ser pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor de oxigênio da alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o teor total de compostos de ácido carboxílico do produto bruto pode ser no máximo 90%, no máximo 50%, no máximo 30%, no máximo 10% ou no máximo 5% do teor dos compostos de ácido carboxílico na alimentação de bruto. Em certas modalidades, o teor total de compostos de ácido carboxílico do produto bruto pode ser pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor total de compostos de ácido carboxílico na alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, compostos de oxigênio orgânico selecionados podem ser reduzidos na alimentação de bruto. Em algumas modalidades, ácidos carboxílicos e/ou sais metálicos de ácidos carboxílicos podem ser quimicamente reduzidos antes de compostos não carboxílicos contendo oxigênio orgânico. Ácidos carboxílicos e compostos não carboxílicos contendo oxigênio orgânico em um produto bruto podem ser diferenciados por meio de análise do produto bruto usando em geral métodos espectroscópicos conhecidos (por exemplo, análise de infravermelho, espectroscopia de massa e/ou cromatografia gasosa).

O produto bruto, em certas modalidades, tem um teor de oxigênio de no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70% ou no

máximo 50% do teor de oxigênio da alimentação de bruto e TAN do produto bruto é no máximo 90%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 40% do TAN da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o teor de oxigênio do produto bruto pode ser pelo menos 1%, pelo menos 5 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do teor de oxigênio da alimentação de bruto e o produto bruto tem um TAN de pelo menos 1%, pelo menos 30%, pelo menos 80% ou pelo menos 99% do TAN da alimentação de bruto.

Adicionalmente, o produto bruto pode ter um teor de ácidos 10 carboxílicos e/ou sais metálicos de ácidos carboxílicos de no máximo 90%, no máximo 70%, no máximo 50% ou no máximo 40% da alimentação de bruto e um teor de compostos não carboxílicos contendo oxigênio orgânico em cerca de 70% a cerca de 130%, cerca de 80% a cerca de 120% ou cerca de 90% a cerca de 110% dos compostos não carboxílicos contendo oxigênio orgânico 15 da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, o produto bruto inclui, na sua estrutura molecular, de cerca de 0,05 grama a cerca de 0,15 grama ou de cerca de 0,09 grama a cerca de 0,13 grama de hidrogênio por grama de produto bruto. O produto bruto pode incluir, na sua estrutura molecular, de cerca de 20 0,8 grama a cerca de 0,9 grama ou de cerca de 0,82 grama a cerca de 0,88 grama de carbono por grama de produto bruto. Uma razão de hidrogênio atômico para carbono atômico (H/C) do produto bruto pode estar em cerca de 70% a cerca de 130%, cerca de 80% a cerca de 120% ou cerca de 90% a cerca de 110% da razão H/C atômica da alimentação de bruto. Um razão de H/C 25 atômico do produto bruto em cerca de 10% a cerca de 30% da razão de H/C atômico da alimentação de bruto indica que a absorção e/ou consumo de hidrogênio no processo é relativamente pequeno e/ou que hidrogênio é produzido *in situ*.

O produto bruto inclui componentes com uma faixa de pontos

de ebulição. Em algumas modalidades, o produto bruto inclui, por grama do produto bruto: pelo menos 0,001 grama ou de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição de no máximo 100°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama ou de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 100°C e cerca de 200°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama ou de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 200°C e cerca de 300°C a 0,101 MPa; pelo menos 0,001 grama ou de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 300°C e cerca de 400°C a 0,101 MPa; e pelo menos 0,001 grama ou de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 400°C e cerca de 538°C a 0,101 MPa.

15 Em algumas modalidades o produto bruto inclui, por grama de produto bruto, pelo menos 0,001 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição de no máximo 100°C a 0,101 MPa e/ou pelo menos 0,001 grama de hidrocarbonetos com uma distribuição da faixa de ebulição entre cerca de 100°C e cerca de 200°C a 0,101 MPa.

20 Em algumas modalidades, o produto bruto pode ter pelo menos 0,001 grama ou pelo menos 0,01 grama de nafta por grama de produto bruto. Em outras modalidades, o produto bruto pode ter um teor de nafta de no máximo 0,6 grama ou no máximo 0,8 grama de nafta por grama de produto bruto.

25 Em algumas modalidades, o produto bruto tem, por grama de produto bruto, um teor de destilado em uma faixa de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,5 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,3 grama ou cerca de 0,002 grama a cerca de 0,2 grama.

Em certas modalidades, o produto bruto tem, por grama de

produto bruto, um teor de VGO em uma faixa de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,8 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,4 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,3 grama.

5 Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor de resíduo de no máximo 90%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de resíduo da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor de resíduo de cerca de 70% a cerca de 130%, cerca de 80% a cerca de 120% ou cerca de 90% a cerca de 110% do teor de resíduo da alimentação de bruto. O produto bruto pode ter, por grama de produto bruto, um teor de resíduo em uma faixa de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,8 grama, cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,5 grama, cerca de 0,0005 grama a cerca de 0,4 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,3 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,2 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,1 grama.

10 Em algumas modalidades, o teor de asfaltenos C_5 é no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 70%, no máximo 50%, no máximo 30% ou no máximo 10% do teor de asfaltenos C_5 da alimentação de bruto. Em certas modalidades, o teor de asfaltenos C_5 do produto bruto é pelo menos 10%, pelo menos 60% ou pelo menos 70% do teor de asfaltenos C_5 da alimentação de bruto. O produto bruto pode ter um teor de asfaltenos C_5 em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, de cerca de 1% a cerca de 25% ou de cerca de 2% a cerca de 9% do teor de asfaltenos C_5 da alimentação de bruto. O produto bruto tem, em algumas modalidades, de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,1 grama, de cerca de 0,005 grama a cerca de 0,08 grama ou de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,05 grama de asfaltenos C_5 por grama de produto bruto.

25

Em certas modalidades, o produto bruto tem um teor de MCR que é no máximo 90%, no máximo 80%, no máximo 50%, no máximo 30%

ou no máximo 10% do teor de MCR da alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o produto bruto tem um teor de MCR em uma faixa de cerca de 0,1% a cerca de 75%, de cerca de 0,5% a cerca de 45%, de cerca de 1% a cerca de 25% ou de cerca de 2% a cerca de 9% do teor de MCR da alimentação de bruto. O produto bruto tem, em algumas modalidades, de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,05 grama ou cerca de 0,001 grama a cerca de 0,005 grama de MCR por grama de produto bruto.

Em algumas modalidades, o teor de asfaltenos C_5 e teor de MCR podem ser combinados para produzir uma relação matemática entre a componentes de alta viscosidade no produto bruto com relação à componentes de alta viscosidade na alimentação de bruto. Por exemplo, uma soma de um teor de asfaltenos C_5 de alimentação de bruto e um teor de MCR de alimentação de bruto pode ser representada por S. Uma soma de um teor de asfaltenos C_5 de produto bruto e um teor de MCR de produto bruto pode ser representada por S'. As somas podem ser comparadas (S' para S) para estimar a redução líquida em componentes de alta viscosidade na alimentação de bruto. S' do produto bruto pode ser em uma faixa de cerca de 1% a cerca de 99%, cerca de 10% a cerca de 90% ou cerca de 20% a cerca de 80% de S. Em algumas modalidades, uma razão de teor de MCR do produto bruto para teor de asfaltenos C_5 é em uma faixa de cerca de 1,0 a cerca de 3,0, cerca de 1,2 a cerca de 2,0 ou cerca de 1,3 a cerca de 1,9.

Em algumas modalidades, o produto bruto inclui de mais que 0 grama, mas menos que 0,01 grama, de cerca de 0,000001 grama a cerca de 0,001 grama ou de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,0001 grama de catalisador total por grama de produto bruto. O catalisador pode ajudar na estabilização do produto bruto durante transporte e/ou tratamento. O catalisador pode inibir corrosão, inibir atrito e/ou aumentar as capacidades de separação de água do produto bruto. Métodos aqui descritos podem ser

configurados para adicionar um ou mais catalisadores aqui descritos ao produto bruto durante o tratamento.

O produto bruto produzido a partir do sistema de contato 100 (da forma apresentada nas figuras 1-6) tem propriedades diferentes das propriedades da alimentação de bruto. Tais propriedades podem incluir, mas sem limitações: a) menor TAN; b) menor viscosidade; c) menor teor total de Ni/V/Fe; d) menor teor de enxofre, oxigênio, nitrogênio ou combinações destes; e) menor teor de resíduo; f) menor teor de asfaltenos C₅; g) menor teor de MCR; h) maior densidade API; i) um menor teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos; j) maior estabilidade com relação à alimentação de bruto; ou k) combinações destes.

Catalisadores usados em uma ou mais modalidades das invenções podem incluir um ou mais metais de volume e/ou um ou mais metais em um suporte. Os metais podem ser na forma elementar ou na forma de um composto do metal. Os catalisadores aqui descritos podem ser introduzidos na zona de contato como um precursor e então se tornar ativo como um catalisador na zona de contato (por exemplo, quando enxofre e/ou uma alimentação de bruto contendo enxofre é colocada em contato com o precursor). O catalisador ou combinação de catalisadores usados da forma aqui descrita pode ou não ser catalisador comercial. Exemplos de catalisadores comerciais que são contemplados para serem usados da forma aqui descrita incluem HDS22, HDN60, C234, C311, C344, C411, C424, C344, C444, C447, C454, C448, C524, C534, DN120, DN140, DN190, DN200, DN800, DC2118, DC2318, DN3100, DN3110, DN3300, DN3310, RC400, RC410, RN412, RN400, RN410, RN420, RN440, RN450, RN650, RN5210, RN5610, RN5650, RM430, RM5030, Z603, Z623, Z673, Z703, Z713, 2723 Z753 e Z763, que são disponíveis da CRI International, Inc. (Houston, Texas, USA.).

Em algumas modalidades, catalisadores usados para alterar

propriedades da alimentação de bruto incluem um ou mais metal(s) da coluna 5-10 em um suporte. Metal(s) da coluna 5-10 inclui, mas sem limitações, vanádio, cromo, molibdênio, tungstênio, manganês, tecnécio, rênio, ferro, cobalto, níquel, rutênio, paládio, ródio, ósmio, irídio platina ou misturas destes. Compostos de metal(s) da coluna 5-10 incluem, mas sem limitações, sais de óxidos, nitratos, amônio e carbonatos do metal(s) da coluna 5-10. Exemplos de compostos de metal da coluna 5-10 incluem, mas sem limitações, trióxido de molibdênio, óxido de molibdênio e amônio, carbonato de molibdênio, trióxido de tungstênio, óxido de níquel, carbonato de níquel, nitrato de níquel, carbonato de cobalto e óxido de cobalto.

O catalisador pode ter, por grama de catalisador, um teor de metal(s) da coluna 5-10 total na faixa de pelo menos 0,0001 grama, pelo menos 0,001 grama, pelo menos 0,01 grama, pelo menos 0,3 grama, pelo menos 0,5 grama, pelo menos 0,6 grama, pelo menos 0,8 grama ou pelo menos 0,9 grama. Um teor total de metal(s) da coluna 5-10, por grama de catalisador, pode ser em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,99 grama, cerca de 0,0005 grama a cerca de 0,5 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,3 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,2 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,1 grama. Em algumas modalidades, o catalisador inclui elemento(s) da coluna 15 além do metal(s) da coluna 5-10. Um exemplo de um elemento da coluna 15 é fósforo. O catalisador pode ter um teor de elemento da coluna 15 total, por grama de catalisador, na faixa de cerca de 0,000001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,06 grama, cerca de 0,00005 grama a cerca de 0,03 grama ou cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,001 grama. Em outras modalidades, o catalisador não inclui um elemento da coluna 15.

Em algumas modalidades, o catalisador inclui uma combinação de metal(s) da coluna 6 com um ou mais metais da coluna 5 e/ou colunas 7-10. Uma razão molar de metal da coluna 6 para metal da coluna 5

pode ser em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 20, cerca de 1 a cerca de 10 ou cerca de 2 a cerca de 5. Uma razão molar de metal da coluna 6 para metal das colunas 7-10 pode ser em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 20, cerca de 1 a cerca de 10 ou cerca de 2 a cerca de 5. Em algumas modalidades, o catalisador inclui elemento(s) da coluna 15 além da combinação de metal(s) da coluna 6 com um ou mais metais das colunas 5 e/ou 7-10. Em outras modalidades, o catalisador inclui metal(s) da coluna 6 e metal(s) da coluna 10. A razão molar do metal da coluna 10 total para o total metal da coluna 6 no catalisador pode ser na faixa de cerca de 1 a cerca de 10 ou de cerca de 2 a cerca de 5. Em certas modalidades, o catalisador inclui metal(s) da coluna 5 e metal(s) da coluna 10. Uma razão molar do metal da coluna 10 total para o metal da coluna 5 total no catalisador pode ser em uma faixa de cerca de 1 a cerca de 10 ou de cerca de 2 a cerca de 5.

Em certas modalidades, o catalisador inclui metal(s) da coluna 6. O catalisador pode ter, por grama de catalisador, um teor de metal(s) da coluna 6 total de pelo menos 0,00001 grama, pelo menos 0,01 grama, pelo menos 0,02 grama e/ou em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,6 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,3 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,2 grama ou cerca de 0,01 grama a cerca de 0,1 grama. Em algumas modalidades, o catalisador inclui de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,2 grama, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,08 grama ou de cerca de 0,01 grama a 0,06 grama de metal(s) da coluna 6 por grama de catalisador. Em algumas modalidades, o catalisador inclui elemento(s) da coluna 15 além do metal(s) da coluna 6.

Em algumas modalidades, o catalisador inclui uma combinação de metal(s) da coluna 6 com um ou mais metais das colunas 7-10. O catalisador pode ter, por grama de catalisador, um teor de metal(s) da coluna 7-10 total em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,1 grama, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama ou de cerca de 0,01

grama a cerca de 0,03 grama. Em certas modalidades, o catalisador inclui, por grama de catalisador, de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,15 grama de molibdênio e de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama de níquel. O catalisador, em algumas modalidades, também inclui de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama de ferro por grama de catalisador.

Em algumas modalidades, o catalisador inclui, por grama de catalisador, de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,15 grama de molibdênio, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama de níquel, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,05 grama de ferro e de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,05 grama de fósforo.

Em algumas modalidades, metal(s) da coluna 5-10 são incorporados ou depositados em um suporte para formar o catalisador. Em certas modalidades, metal(s) da coluna 5-10 em combinação com elemento(s) da coluna 15 são incorporados ou depositados no suporte para formar o catalisador. Em modalidades em que o metal(s) e/ou elemento(s) são suportados, o peso do catalisador inclui todos os suportes, todos os metais e todos os elementos. O suporte pode ser poroso e pode incluir óxidos refratários, materiais a base de carbono poroso, zeólitos ou combinações destes. Óxidos refratários podem incluir, mas sem limitações, alumina, sílica, sílica-alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio, óxido de magnésio ou misturas destes. Suportes podem ser obtidos de um fabricante comercial, tais como Criterion Catalyst and Technologies LP (Houston, Texas, USA.). Materiais a base de carbono poroso incluem, mas sem limitações, carbono ativado e/ou grafite poroso. Exemplos de zeólitos incluem Y-zeólitos, beta zeólitos, zeólitos de mordenita, zeólitos ZSM-5 e zeólitos de ferrierita. Zeólitos podem ser obtidos de um fabricante comercial, tal como Zeolyst (Valley Forge, Pennsylvania, USA.). O suporte pode ser preparado e/ou selecionado com base em uma variedade de características desejadas. Exemplos de características incluem, mas sem limitações, volume do poro,

diâmetro de poro médio, volume de distribuição do poro, área de superfície e porcentagem de poros acima ou em uma certa faixa de diâmetro de poro.

O suporte, em algumas modalidades, é preparado de maneira tal que o suporte tenha um diâmetro de poro médio de pelo menos 90 Å, pelo menos 110 Å, pelo menos 130 Å, pelo menos 150 Å, pelo menos 170 Å ou pelo menos 180 Å. Em certas modalidades, o suporte é preparado combinando água com o suporte para formar uma pasta. Em algumas modalidades, um ácido é adicionado à pasta para ajudar na extrusão da pasta. A água e ácido diluído são adicionados em quantidades e por métodos necessários de maneira a dar à pasta extrusável uma consistência desejada. Exemplos de ácidos incluem, mas sem limitações, ácido nítrico, ácido acético, ácido sulfúrico e ácido clorídrico.

A pasta pode ser extrusada e cortada usando métodos de extrusão de catalisador e métodos de corte de catalisador em geral conhecidos para formar extrusados. Os extrusados podem ser tratados termicamente a uma temperatura em uma faixa de cerca de 65°C a cerca de 260°C ou de cerca de 85°C a cerca de 235°C por um período de tempo (por exemplo, por cerca de 0,5 hora a cerca de 8 horas) e/ou até que o teor de umidade do extrusado tenha alcançado um nível desejado. O extrusado tratado termicamente pode ser adicionalmente tratado termicamente a uma temperatura em uma faixa de cerca de 800°C a cerca de 1.200°C ou cerca de 900°C a cerca de 1.100°C para formar um suporte com um diâmetro de poro médio de pelo menos 150 Å. Os suportes têm uma distribuição de volume de poro sobre uma faixa de diâmetro de poros. Em algumas modalidades, o suporte contém poros que têm um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å, pelo menos 400 Å, pelo menos 500 Å ou pelo menos 1.000 Å ou em uma faixa de cerca de 350 Å a cerca de 5.000 Å, cerca de 400 Å a cerca de 1.000 Å ou cerca de 500 Å a cerca de 900 Å, que fornece no máximo 15%, no máximo 10%, no máximo 5% no máximo 3%, no máximo 1% ou no máximo 0,5% do volume total do poro do suporte.

Em certas modalidades, o suporte inclui gama alumina, teta alumina, delta alumina, alfa alumina ou combinações destes. A quantidade de gama alumina, delta alumina, alfa alumina ou combinações destes, por grama de suporte de catalisador, pode ser em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,99 grama, cerca de 0,001 grama a cerca de 0,5 grama, cerca de 0,01 grama a cerca de 0,1 grama ou no máximo 0,1 grama da forma determinada por difração de raios-X. Em algumas modalidades, o suporte inclui, por grama de suporte, pelo menos 0,5 grama, pelo menos 0,8 grama, pelo menos 0,9 grama ou pelo menos 0,95 grama de gama alumina. Em certas modalidades, o suporte contém, por grama de suporte, de cerca de 0,5 grama a cerca de 0,99 grama, de cerca de 0,6 grama a cerca de 0,9 grama ou de cerca de 0,7 grama a cerca de 0,8 grama de gama alumina. Em certas modalidades, o suporte tem, tanto sozinho quanto em combinação com outras formas de alumina, um teor de teta alumina, por grama de suporte, em uma faixa de cerca de 0,1 grama a cerca de 0,99 grama, cerca de 0,5 grama a cerca de 0,9 grama ou cerca de 0,6 grama a cerca de 0,8 grama, da forma determinada por difração de raios-X. Em algumas modalidades, o suporte pode ter, por grama de suporte, pelo menos 0,1 grama, pelo menos 0,3 grama, pelo menos 0,5 grama ou pelo menos 0,8 grama de teta alumina, da forma determinada por difração de raios-X.

Em certas modalidades, o suporte inclui, por grama de suporte, no máximo 0,2 grama, no máximo 0,1 grama, no máximo 0,08 grama, no máximo 0,06 grama, no máximo 0,05 grama, no máximo 0,04 grama, no máximo 0,03 grama, no máximo 0,02 grama ou no máximo 0,01 grama de sílica. Em certas modalidades, o suporte tem, por grama de suporte, de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,2 grama ou de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,1 grama de sílica. Em algumas modalidades, o suporte inclui uma combinação de sílica e alumina.

Catalisadores suportados podem ser preparados usando em

geral técnicas de preparação de catalisador conhecidas. Exemplos de preparações de catalisador são descritas nas patentes US Nos. 6.218.333 de Gabrielov et al.; 6.290.841 de Gabrielov et al.; e 5.744.025 de Boon et al. e pedido de patente US No. US 2003/0111391 de Bhan, todos os quais estão aqui incorporados pela referência.

Em algumas modalidades, o suporte pode ser combinado com metal para formar um catalisador. Em certas modalidades, o suporte é tratado termicamente em temperaturas em uma faixa de cerca de 400°C a cerca de 1.200°C, cerca de 450°C a cerca de 1.000°C ou cerca de 600°C a cerca de 900°C antes da combinação com um metal. Em algumas modalidades, ajudantes de impregnação podem ser usados durante o preparo do catalisador. Exemplos de ajudantes de impregnação incluem peróxido de hidrogênio, ácidos orgânicos, aminas, ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), amônia ou misturas destes. Exemplos de aminas incluem, mas sem limitações, alcanolaminas, amônia, alquil aminas, aminas aromáticas e compostos de amônio substituídos. Ácidos orgânicos incluem, mas sem limitações, ácido cítrico, ácido tartárico, ácido oxálico, ácido malônico, ácido málico ou misturas destes.

Em certas modalidades, o suporte pode ser combinado com uma solução de metal com um pH de até cerca de 3. O pH da solução de metal pode variar de cerca de 1 a cerca de 3 ou de cerca de 1,5 a cerca de 2,5. O controle do pH da solução de metal pode facilitar a dispersão de metais no suporte. Um catalisador de metal disperso ou substancialmente disperso preparado usando tais condições de pH controladas pode ter uma maior vida do catalisador comparada à vida de um catalisador convencional quando usado para processar uma alimentação de bruto nas mesmas condições de contato.

A solução de metal pode incluir metal(s) da coluna 6. Em algumas modalidades, a solução de metal inclui metal(s) da coluna 6 em

combinação com metal(s) das colunas 7-10. Em certas modalidades, a solução de metal inclui elemento(s) da coluna 15 em combinação com metal(s) da coluna 6 ou em combinação com metal(s) da coluna 6 e metal(s) das colunas 7-10.

5 Em algumas modalidades, o pH da solução de metal pode ser ajustado para o pH desejado de até pH 3 usando componentes de ácidos minerais e/ou ácido orgânico. Ácidos minerais incluem, mas sem limitações, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico ou misturas destes.

10 Em certas modalidades, a solução de metal é preparada combinando um ou mais soluções de metal das colunas 6-10 com diferentes valores de pH. Uma solução de metal das colunas 6-10 com um pH em uma faixa de cerca de 4 a cerca de 7 ou de cerca de 5 a cerca de 6, pode ser combinada com uma solução de metal das colunas 6-10 diferente com um pH em uma faixa de cerca de 0,1 a cerca de 4 ou cerca de 1 a cerca de 3. Em
15 algumas modalidades, as soluções de metal das colunas 6-10 incluem ajudantes de impregnação, ácidos minerais, ácidos orgânicos, elemento(s) da coluna 15 ou misturas destes.

20 Em certas modalidades, um catalisador pode ser formado adicionando ou incorporando múltiplos metais da coluna 5-10 a um suporte seqüencialmente (“sobreposição”). Sobreposição de um metal no topo de um suporte que inclui uma concentração substancialmente uniforme de metal freqüentemente fornece propriedades catalíticas benéficas do catalisador. O tratamento térmico do suporte depois de cada sobreposição do metal tende a melhorar a atividade catalítica do catalisador. Métodos para preparar um
25 catalisador usando métodos de sobreposição estão descritos no pedido de patente US No. US 2003/0111391 de Bhan.

Em algumas modalidades, uma mistura de suporte/metal(s) das colunas 7-10 é preparada combinando um suporte com um ou mais metal(s) das colunas 7-10. Em uma modalidade, a mistura resultante inclui cerca de

0,01 grama a cerca de 0,1 grama de metal(s) das colunas 7-10 por grama da mistura suporte/metal(s) das colunas 7-10. A mistura de suporte/metal(s) das colunas 7-10 pode ser tratada termicamente em uma temperatura em uma faixa de cerca de 50°C a cerca de 100°C ou cerca de 60°C a cerca de 90°C por várias horas e então tratada termicamente em uma temperatura em uma faixa de cerca de 400°C a cerca de 700°C, cerca de 450°C to cerca de 650°C ou cerca de 500°C a cerca de 600°C por cerca de 2 horas. O suporte contendo metal resultante pode ser combinado com um metal(s) da coluna 6 e, opcionalmente, uma quantidade adicional de metal(s) das colunas 7-10 de maneira tal que o catalisador acabado contenha, por grama de catalisador, pelo menos 0,3 gramas, pelo menos 0,1 grama, ou pelo menos 0,08 grama do(s) metal(s) da coluna 6 e um metal das colunas 7-10 total, por grama de catalisador, em uma faixa de cerca de 0,01 grama a cerca de 0,2 grama ou de cerca de 0,05 grama a cerca de 0,1 grama. O catalisador resultante pode ser tratado termicamente em uma temperatura em uma faixa de cerca de 50°C a cerca de 100°C ou de cerca de 60°C a cerca de 90°C por várias horas e então tratado termicamente em uma temperatura em uma faixa de cerca de 350°C a cerca de 500°C ou 400°C a cerca de 450°C por cerca de 2 horas. Em algumas modalidades, elemento(s) da coluna 15 pode ser combinado com a mistura de suporte/metal(s) das colunas 7-10 e/ou com o metal(s) da coluna 6.

Tipicamente, o(s) metal(s) da coluna 5-10 e suporte pode(m) ser misturado(s) com equipamento de mistura adequado para formar uma mistura de metal(s) da coluna 5-10/suporte. Exemplos de equipamentos de mistura adequados incluem tambores, envoltórios ou calhas estacionárias, misturadores de Muller (por exemplo, tipo batelada ou tipo contínuo), misturadores de impacto e qualquer outro misturador ou dispositivo em geral conhecido, que fornecerá adequadamente a mistura de metal(s) da coluna 5-10/suporte. Em certas modalidades, os materiais são misturados até que o metal(s) da coluna 5-10 seja (sejam) substancialmente homogeneamente

dispersos no suporte.

Em algumas modalidades, o catalisador é tratado termicamente em temperaturas de cerca de 150°C a cerca de 750°C, de cerca de 200°C a cerca de 740°C ou de cerca de 400°C a cerca de 730°C depois da combinação do suporte com o metal.

Em algumas modalidades, o catalisador pode ser tratado termicamente na presença de ar quente e/ou ar rico em oxigênio em uma temperatura em uma faixa de entre cerca de 400°C e cerca de 1.000°C para remover material volátil de maneira tal que pelo menos uma porção do(s) metal(s) da coluna 5-10 seja convertida ao(s) óxido(s) de metal correspondente(s).

Em outras modalidades, entretanto, o catalisador pode ser tratado termicamente na presença de ar em temperaturas em uma faixa de cerca de 35°C a cerca de 500°C por um período de tempo na faixa de 1 hora a cerca de 3 horas para remover a maioria dos componentes voláteis sem substancialmente converter o metal(s) da coluna 5-10 em óxido(s) de metal. Catalisadores preparados por um método como este são, em geral, referidos como catalisadores “não calcinados”. Quando catalisadores são preparados desta maneira, em combinação com uma sulfetação, os metais ativos podem ser substancialmente dispersos no suporte. Preparações de tais catalisadores estão descritas nas patentes US Nos. 6.218.333 de Gabrielov et al. e 6.290.841 de Gabrielov et al.

Em certas modalidades, um suporte de teta alumina pode ser combinado com metal(s) da coluna 5-10 para formar uma mistura de suporte de teta alumina /metal(s) da coluna 5-10. A mistura de suporte de teta alumina/metal(s) da coluna 5-10 pode ser tratada termicamente em uma temperatura de pelo menos 400°C para formar um catalisador com uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio de pelo menos 230 Å. Tipicamente, tal tratamento térmico é conduzido em

temperaturas de no máximo 1.200°C.

Em algumas modalidades, catalisadores de metais de volume usados para alterar propriedades da alimentação de bruto incluem um ou mais metal(s) das colunas 6-10. O catalisador de metal em massa pode ter, por grama de catalisador, um teor de metal(s) das colunas 6-10 total de pelo menos 0,3 grama, pelo menos 0,5 grama, pelo menos 0,6 grama, pelo menos 0,8 grama ou pelo menos 0,9 grama. O teor de metal(s) das colunas 6-10 total, por grama de catalisador, pode ser em uma faixa de cerca de 0,3 grama a cerca de 0,99 grama, de cerca de 0,5 grama a cerca de 0,9 grama ou de cerca de 0,6 grama a cerca de 0,8 grama.

Em algumas modalidades, o catalisador inclui elemento(s) da coluna 15 além do metal(s) das colunas 6-1. O catalisador de metal em massa pode ter um teor de elemento da coluna 15 total, por grama de catalisador, na faixa de cerca de 0,000001 grama a 0,1 grama, cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,06 grama, cerca de 0,00005 grama a cerca de 0,03 grama ou cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,001 grama.

O catalisador de metal em massa, em algumas modalidades, pode incluir um aglutinante. O aglutinante pode ser sílica, óxido de alumina, óxido de zinco, óxidos do metal(s) das colunas 6-10, carbono, zeólitos ou misturas destes. Em certas modalidades, o catalisador inclui no máximo 0,2 grama, no máximo 0,1 grama, no máximo 0,05 grama, no máximo 0,01 grama ou no máximo 0,005 grama de aglutinante por grama de catalisador.

O catalisador de metal em massa pode ser preparado da forma descrita nas patentes US Nos. 4.937.218 de Aqudelo et al.; 6.162.350 de Soled et al.; e 6.783.663 de Riley et al.; pedidos de patente US Nos. 2004/0182749 de Domokos et al. e US 2004/0235653 de Domokos et al.; e por Landau et al. em "Hydroenxofreization of Methyl- Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Dessulfuração, *Journal of Catalysis*, 1996, Vol. 159, pp. 236-235, todos os quais estão aqui

incorporados pela referência.

Em algumas modalidades, um ou mais lamas de metal das colunas 6-10 em água ou outros líquidos próticos são colocadas em contato em uma temperatura em uma faixa de cerca de 25°C a cerca de 95°C com uma lama de água, composto alcalino e um aglutinante para formar uma lama de metal das colunas 6-10/aglutinante. As lamas de metal das colunas 6-10 podem incluir 0,01 grama a 0,8 grama, 0,02 grama a 0,5 grama ou 0,05 grama a 0,3 grama de metal(s) das colunas 6-10 por grama de lama. Em algumas modalidades, o composto alcalino é amônia. Uma quantidade de composto alcalino pode ser pelo menos 0,5 mol, pelo menos 0,7 mol, pelo menos 0,8 mol, pelo menos, 0,9 mol ou no máximo 2 moles por mol de metal(s) das colunas 6-10, com base na forma de óxido do metal(s) das colunas 6-10. Em algumas modalidades, o aglutinante pode ser sílica, alumina, sílica/alumina, óxido de titânio, óxido de zircônio ou misturas destes.

A lama colunas 6-10 metal/aglutinante pode ser mantida em temperatura ambiente e/ou na da lama por um período de tempo (por exemplo, pelo menos 10 minutos, pelo menos 30 minutos ou pelo menos 240 minutos) e então resfriada, se necessário. O catalisador de metal em massa pode ser isolado da lama usando técnicas de isolamento gerais (por exemplo, filtração, secagem por aspensão, secagem rápida, evaporação e destilação a vácuo). O catalisador de metal em massa pode ser tratado termicamente em uma faixa de cerca de 25°C a 95°C, de cerca de 55°C a cerca de 90°C ou de cerca de 70°C a cerca de 80°C. Em algumas modalidades, o catalisador de metal em massa é adicionalmente tratado termicamente em uma temperatura na faixa de cerca de 100°C a cerca de 600°C, de cerca de 120°C a cerca de 400°C ou no máximo 300°C. Em certas modalidades, o catalisador de metal em massa pode ser pulverizado, modelado, e/ou combinado com outros materiais.

O catalisador de metal em massa pode ser caracterizado usando métodos de difração de raios-X. Em algumas modalidades, o catalisador de metal em massa pode não apresentar nenhuma reflexão significativa que pode ser determinado para os componentes metálicos das colunas 6-10. Nenhuma reflexão significativa detectada por métodos de difração de raios-X pode indicar que o catalisador de metal em massa é substancialmente amorfo, ou amorfo.

Em algumas modalidades, o suporte (tanto um suporte comercial quanto um suporte preparado da forma aqui descrita) pode ser combinado com um catalisador suportado e/ou um catalisador de metal em massa. Em algumas modalidades, o catalisador suportado pode incluir elemento(s) da coluna 15. Por exemplo, o catalisador suportado e/ou o catalisador de metal em massa pode ser convertido em um pó com um tamanho de partícula médio de cerca de 1 micron a cerca de 50 microns, cerca de 2 microns a cerca de 45 microns ou cerca de 5 microns a cerca de 40 microns. O pó pode ser combinado com um suporte para formar um catalisador de metal embutido. Em algumas modalidades, o pó pode ser combinado com o suporte e então extrusado usando técnicas padrão para formar um catalisador com uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio em uma faixa de cerca de 80 Å a cerca de 200 Å ou cerca de 90 Å a cerca de 180 Å ou cerca de 120 Å a cerca de 130 Å. A combinação do catalisador com o suporte permite, em algumas modalidades, que pelo menos uma porção do metal resida abaixo da superfície do catalisador resultante de metal embutido levando a menos metal na superfície que ocorreria de outra maneira no catalisador de metal não embutido. Em algumas modalidades, ter menos metal na superfície do catalisador aumenta a vida e/ou atividade catalítica do catalisador, permitindo que pelo menos uma porção do metal mova para a superfície do catalisador durante o uso. Os metais podem mover para a superfície do catalisador por meio de erosão da

superfície do catalisador durante o contato do catalisador com uma alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, catalisadores podem ser caracterizados pela estrutura do poros. Vários parâmetros de estrutura do poros incluem, mas sem limitações, diâmetro de poro, volume do poro, áreas de superfície ou combinações destes. O catalisador pode ter uma distribuição da quantidade total de tamanho de poro em função do diâmetro de poro. O diâmetro de poro médio da distribuição do tamanho de poro pode ser em uma faixa de cerca de 30 Å a cerca de 1.000 Å, cerca de 50 Å a cerca de 500 Å ou cerca de 60 Å a cerca de 300 Å. Em algumas modalidades, catalisadores que incluem pelo menos 0,5 grama de gama alumina por grama de catalisador têm uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio em uma faixa de cerca de 50 Å a cerca de 500 Å, cerca de 60 Å a cerca de 200 Å, cerca de 90 Å a cerca de 180 Å, cerca de 100 Å a cerca de 140 Å ou cerca de 120 Å a cerca de 130 Å. Em outras modalidades, catalisadores que incluem pelo menos 0,1 grama de teta alumina por grama de catalisador têm uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio em uma faixa de cerca de 180 Å a cerca de 500 Å, cerca de 200 Å a cerca de 300 Å ou cerca de 230 Å a cerca de 250 Å. Tal diâmetro dos poros médio é tipicamente no máximo 1.000 Å.

Em certas modalidades, o diâmetro de poro médio da distribuição do tamanho de poro é maior que 110 Å, pelo menos 120 Å, pelo menos 130 Å, pelo menos 140 Å, pelo menos 150 Å, pelo menos 200 Å ou pelo menos 250 Å. Tal diâmetro dos poros médio é tipicamente no máximo 300 Å. O diâmetro de poro médio da distribuição do tamanho de poro pode ser em uma faixa de cerca de 115 Å a cerca de 290 Å, de cerca de 120 Å a cerca de 190 Å, de cerca de 130 Å a cerca de 180 Å ou de cerca de 140 Å a cerca de 160 Å.

Em algumas modalidades, o catalisador com a distribuição do

tamanho de poro tem pelo menos 60% de um número total de poros na distribuição do tamanho de poro com um diâmetro de poro em cerca de 45 Å, cerca de 35 Å, cerca de 30 Å, cerca de 25 Å ou cerca de 20 Å do diâmetro de poro médio da distribuição do poro. Em modalidades em que o diâmetro de poro médio da distribuição do tamanho de poro é pelo menos 180 Å, pelo menos 200 Å ou pelo menos 230 Å, mais que 60% de um número total de poros na distribuição do tamanho de poro tem um diâmetro de poro em cerca de 50 Å, cerca de 70 Å ou cerca de 90 Å do diâmetro de poro médio. Em algumas modalidades, o catalisador tem uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio em uma faixa de cerca de 180 Å a cerca de 500 Å, cerca de 200 Å a cerca de 400 Å ou cerca de 230 Å a cerca de 300 Å, com pelo menos 60% de um número total de poros na distribuição do tamanho de poro com um diâmetro de poro em cerca de 50 Å, cerca de 70 Å ou cerca de 90 Å do diâmetro de poro médio.

Em algumas modalidades, volume do poro de poros pode ser pelo menos 0,3 cm³/g, pelo menos 0,7 cm³/g ou pelo menos 0,9 cm³/g. Em certas modalidades, volume do poro de poros pode variar de cerca de 0,3 cm³/g a cerca de 0,99 cm³/g, cerca de 0,4 cm³/g a cerca de 0,8 cm³/g ou cerca de 0,5 cm³/g a cerca de 0,7 cm³/g. Em algumas modalidades, poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å, pelo menos 400 Å, pelo menos 500 Å, pelo menos 1.000 Å, pelo menos 3.000 Å ou pelo menos 5.000 Å fornecem no máximo 10%, no máximo 5%, no máximo 3%, no máximo 1% ou no máximo 0,5% do volume total do poro do catalisador. Tal diâmetro de poros pode ser em uma faixa de cerca de 350 Å a cerca de 5.000 Å, cerca de 400 Å a cerca de 1.000 Å ou cerca de 500 Å a cerca de 900 Å. O volume total do poro fornecido pelos poros com tal diâmetro de poros pode ser em uma faixa de cerca de 0% a cerca de 9%, cerca de 0,1% a cerca de 5%, ou cerca de 0,5% a cerca de 1%.

O catalisador com uma distribuição de tamanho de poro com

um diâmetro de poro médio em uma faixa de cerca de 60 Å a cerca de 500 Å pode, em algumas modalidades, ter uma área de superfície de pelo menos 100 m²/g, pelo menos 120 m²/g, pelo menos 170 m²/g, pelo menos 220 m²/g ou pelo menos 270 m²/g. Tal área de superfície pode ser em uma faixa de cerca de 100 m²/g a cerca de 300 m²/g, cerca de 120 m²/g a cerca de 270 m²/g, cerca de 130 m²/g a cerca de 250 m²/g ou cerca de 170 m²/g a cerca de 220 m²/g. Em certas modalidades, a área de superfície de um catalisador de metal moldado de massa é pelo menos 30 m²/g, pelo menos 60 m²/g ou em uma faixa de cerca de 10 m²/g a cerca de 350 m²/g.

10 Em algumas modalidades, o catalisador de metal em massa, o catalisador suportado e/ou o precursor do catalisador é sulfetado para formar sulfetos de metal (antes do uso) usando técnicas conhecidas na tecnologia (por exemplo, processo ACTICAT, CRI International, Inc.). Em algumas modalidades, o catalisador(s) e/ou precursor do catalisador pode ser seco então sulfetado. Alternativamente, o catalisador(s) ou precursor do catalisador pode ser sulfetado *in situ* colocando o catalisador ou precursor do catalisador em contato com uma alimentação de bruto que inclui compostos contendo enxofre. Sulfuração *in situ* pode utilizar tanto sulfeto de hidrogênio gasoso na presença de hidrogênio quanto agentes de sulfuração de fase líquida, tais como compostos de organoenxofre (incluindo alquilsulfetos, polissulfetos, tióis e sulfóxidos). Processos de sulfuração *ex situ* estão descritos nas patentes US Nos. 5.468.372 de Seamans et al. e 5.688.736 de Seamans et al., ambas as quais estão aqui incorporadas pela referência.

25 Em certas modalidades, um primeiro tipo de catalisador (“primeiro catalisador”) inclui metal(s) da coluna 5-10 em combinação com um suporte de teta alumina. O primeiro catalisador tem uma distribuição de tamanho de poro com um diâmetro de poro médio de pelo menos 180 Å, pelo menos 220 Å, pelo menos 230 Å, pelo menos 250 Å, pelo menos 300 Å ou no máximo 500 Å. O suporte pode incluir pelo menos 0,1 grama, pelo menos

0,5 grama ou pelo menos 0,9 grama ou no máximo 0,999 grama de teta alumina por grama de suporte. Em algumas modalidades, o suporte tem um teor de alfa alumina abaixo de 0,1 grama de alfa alumina por grama de catalisador. O catalisador inclui, em algumas modalidades, no máximo 0,1 grama de metal(s) da coluna 6 por grama de catalisador e pelo menos 0,0001 grama de metal(s) da coluna 6 por grama de catalisador. Em algumas modalidades, o metal(s) da coluna 6 é molibdênio e/ou tungstênio. Em algumas modalidades, a primeiro catalisador pode incluir metal(s) da coluna 5. O primeiro catalisador pode permitir remoção de metal alcalinos e metal alcalino terrosos em sais metálicos de ácidos orgânicos. O primeiro catalisador é em geral capaz de remover pelo menos uma porção dos metais alcalinos e/ou sais de metal alcalino terroso de ácidos orgânicos, que podem reduzir viscosidade e/ou tensão superficial da alimentação de bruto. Isto pode permitir que a alimentação de bruto resultante seja mais prontamente colocada em contato com catalisadores posicionados depois do primeiro catalisador.

Em certas modalidades, um segundo tipo de catalisador (“segundo catalisador”) inclui metal(s) das colunas 6-10 em combinação com um suporte. O segundo catalisador tem um diâmetro de poro médio maior que 110 Å. O segundo catalisador tem poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å, que fornece no máximo 10% do volume do poro do segundo catalisador. O segundo catalisador tem por grama de segundo catalisador, em algumas modalidades, um teor total de metal(s) da coluna 6 em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,3 grama, um teor total de metal(s) das colunas 7-10 em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,1 grama e um teor total de elemento(s) da coluna 15 em uma faixa de cerca de 0,00001 grama a cerca de 0,1 grama. Em certas modalidades, o segundo suporte de catalisador tem, por grama de suporte, pelo menos 0,9 grama de gama alumina. O segundo catalisador é em geral capaz de: remover

pelo menos uma porção dos componentes da alimentação de bruto que contribui para degradação térmica da forma medida por MCR; remover pelo menos uma porção de compostos contendo nitrogênio orgânico; e remover pelo menos uma porção dos asfaltenos C₅ da alimentação de bruto. O segundo catalisador, em algumas modalidades, também remove pelo menos uma porção dos resíduo, remove pelo menos uma porção do Ni/Fe/V, remove pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para altas viscosidades e/ou remove pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para baixa densidade API.

10 Em algumas modalidades, um terceiro tipo de catalisador (“terceiro catalisador”) pode ter um diâmetro de poro médio de cerca de 250 Å. O terceiro catalisador tem poros com um diâmetro de poro de pelo menos 350 Å, que fornece no máximo 10% do volume do poro do terceiro catalisador. O terceiro catalisador é em geral capaz de: remover pelo menos
15 uma porção dos componentes da alimentação de bruto que contribuem para degradação térmica da forma medida por MCR; remover uma porção de compostos contendo heteroátomos; e/ou remover uma porção dos asfaltenos C₅ da alimentação de bruto. O terceiro catalisador, em algumas modalidades, também remove componentes que contribuem para altas viscosidades e/ou
20 baixa densidade API.

Em algumas modalidades, o segundo catalisador(s) e terceiro catalisador(s) selecionaram diâmetros do poro médios e poros com diâmetros do poro selecionados fornecendo no máximo 10%, no máximo 5%, no máximo 3% ou no máximo 1% do volume do poro. Estes catalisadores
25 fornecem melhor redução de teor de asfaltenos C₅ na alimentação de bruto e/ou redução de pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para degradação térmica da alimentação de bruto da forma medida por MCR. Redução destes compostos usando catalisadores com diâmetro de poro médio selecionado e volume do poro selecionado pode permitir que inúmeros

catalisadores sejam minimizados. Tipicamente, a alimentação de bruto é primeiramente tratada com um catalisador convencional com atividade catalítica relativamente baixa para remover asfaltenos C_5 e/ou componentes que contribuem para degradação térmica. Estes tipos de catalisadores convencionais em geral removem os asfaltenos C_5 e/ou outros componentes permitindo que uma porção relativamente grande dos asfaltenos C_5 e/ou outros componentes entre nos poros dos catalisadores e preencham os poros. À medida em que os poros são preenchidos, os asfaltenos C_5 e/ou outros componentes podem ser fisicamente removidos da alimentação de bruto. Uma vez que os poros são preenchidos e/ou tamponados, a vida do catalisador convencional diminui. Catalisadores com diâmetro dos poros médio selecionado e volume dos poros selecionados removem asfaltenos C_5 e/ou outros componentes que contribuem para degradação térmica limitando a porção, caso haja, de asfaltenos C_5 e/ou outros componentes que entram nos poros do catalisador. Como tal, a vida do catalisador pode não ser diminuída devido ao contato do catalisador com asfaltenos C_5 e/ou outros componentes.

Em algumas modalidades, o segundo catalisador(s) e/ou o terceiro catalisador(s) podem remover pelo menos uma porção dos metais alcalinos e metais alcalinos terrosos em sais metálicos de ácidos orgânicos. Em certas modalidades, o segundo catalisador(s) e/ou o terceiro catalisador(s) são capazes de remover pelo menos uma porção dos sais de metais alcalinos e/ou metal alcalino terroso de ácidos orgânicos que contribuem para formação de compostos que aumentam a viscosidade e/ou tensão superficial da alimentação de bruto. Em algumas modalidades, o segundo catalisador(s) e/ou o terceiro catalisador(s) são capazes de remover pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para viscosidade relativamente alta da alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, um quarto tipo de catalisador

(“quarto catalisador”) pode ser obtido combinando um suporte com metal(s) da coluna 6 para produzir um precursor do catalisador. Tipicamente, o precursor do catalisador é aquecido a pelo menos 100°C por cerca de 2 horas. Em certas modalidades, o quarto catalisador(s) pode ter, por grama de quarto catalisador(s), um teor de elemento(s) da coluna 15 em uma faixa de cerca de 0,001 grama a cerca de 0,03 grama, 0,005 grama a cerca de 0,02 grama ou 0,008 grama a cerca de 0,01 grama. O quarto catalisador(s) pode apresentar atividade e estabilidade significativas quando usado para tratar a alimentação de bruto da forma aqui descrita. Em algumas modalidades, o precursor do catalisador é aquecido em temperaturas abaixo de 500°C na presença de um ou mais compostos de enxofre. O quarto catalisador(s) é (são) em geral capaz de remover uma porção de compostos contendo nitrogênio da alimentação de bruto. A remoção de compostos contendo nitrogênio diminui as propriedades corrosivas do produto bruto com relação às propriedades corrosivas da alimentação de bruto. O quarto catalisador(s) pode remover pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para o TAN da alimentação de bruto, remover pelo menos uma porção dos metais em sais metálicos de ácidos orgânicos, remover pelo menos uma porção do Ni/V/Fe, e/ou remover pelo menos uma porção de componentes que contribuem para uma alta viscosidade da alimentação de bruto.

O quarto catalisador(s), em algumas modalidades, também pode reduzir pelo menos uma porção do teor de MCR da alimentação de bruto, mantendo ainda estabilidade alimentação de bruto/produto total. Em certas modalidades, o quarto catalisador(s) pode ter um teor de metal(s) da coluna 6 em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,1 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,05 grama ou cerca de 0,001 grama a cerca de 0,01 grama e um teor de metal(s) da coluna 10 em uma faixa de cerca de 0,0001 grama a cerca de 0,05 grama, cerca de 0,005 grama a cerca de 0,03 grama ou cerca de 0,001 grama a cerca de 0,01 grama por grama de quarto

catalisador(s). O quarto catalisador(s) pode facilitar a redução de pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para MCR na alimentação de bruto em temperaturas em uma faixa de cerca de 300°C a cerca de 500°C ou cerca de 350°C a cerca de 450°C e pressões em uma faixa de cerca de 0,1 MPa a cerca de 20 MPa, cerca de 1 MPa a cerca de 10 MPa ou cerca de 2 MPa a cerca de 8 MPa.

Em certas modalidades, um quinto tipo de catalisador (“quinto catalisador”) pode ser um catalisador de metal em massa. O quinto catalisador(s) inclui pelo menos 0,3 grama de metal(s) das colunas 6-10 por grama de quinto catalisador(s). Em certas modalidades, o quinto catalisador(s) também inclui o aglutinante. O quinto catalisador(s), em algumas modalidades, inclui metal(s) da coluna 6 em combinação com metal(s) da coluna 9 e/ou metal(s) da coluna 10. O quinto catalisador(s) é em geral capaz de remover pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para degradação térmica da forma medida por MCR. O quinto catalisador(s), em algumas modalidades, também é capaz de remover pelo menos uma porção de asfaltenos C₅, pelo menos uma porção de compostos orgânicos contendo heteroátomos, pelo menos uma porção do teor total de Ni/V/Fe, pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para alta viscosidade, e/ou pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para baixa densidade API.

O primeiro catalisador(s), segundo catalisador(s), terceiro catalisador(s), quarto catalisador(s) e quinto catalisador(s), podem ser estáveis por pelo menos 3 meses, pelo menos 6 meses ou pelo menos 1 ano em temperaturas de pelo menos 370°C, pelo menos 380°C, pelo menos 390°C, pelo menos 400°C ou pelo menos 420°C e pressões de pelo menos 8 Nm³/m³, pelo menos 10 Nm³/m³ ou pelo menos 14 Nm³/m³ durante contato com a alimentação de bruto.

Em algumas modalidades, a alimentação de bruto pode ser

colocada em contato com um catalisador adicional subsequente ao contato com o primeiro catalisador. O catalisador adicional pode ser um ou mais dos seguintes: o segundo catalisador, o terceiro catalisador, o quarto catalisador, o quinto catalisador, o catalisadores comerciais aqui descritos ou combinações destes.

Outras modalidades do primeiro catalisador(s), segundo catalisador(s), terceiro catalisador(s), quarto catalisador(s) e quinto catalisador(s) também podem ser feitas e/ou usadas da forma aqui descrita de outra forma.

A seleção do catalisador(s) deste pedido de patente e condições de operação de controle podem permitir que um produto bruto seja produzido que tem um teor de MCR, um teor de nitrogênio, um teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos, e/ou propriedades selecionadas alteradas com relação a uma alimentação de bruto. O produto bruto resultante pode ter melhores propriedades com relação a uma alimentação de bruto e, assim, ser mais aceitável para transporte e/ou refino.

Arranjo de dois ou mais catalisadores em uma seqüência selecionada pode controlar a seqüência de melhorias de propriedade para a alimentação de bruto. Por exemplo, metais em sais metálicos de ácidos orgânicos na alimentação de bruto podem ser reduzidos antes que pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para MCR e/ou heteroátomos na alimentação de bruto sejam reduzidos.

Arranjo e/ou seleção dos catalisadores pode, em algumas modalidades, melhorar as vidas dos catalisadores e/ou a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total. A melhoria da vida e/ou estabilidade de um catalisador da mistura de alimentação de bruto/produto total durante o processamento pode permitir que um sistema de contato opere para pelo menos 3 meses, pelo menos 6 meses ou pelo menos 1 ano sem substituição do catalisador na zona de contato. Uma vida do catalisador pode

ser determinada medindo a mudança de temperatura na zona de contato por um período de tempo (por exemplo, um mês, dois meses, três meses, seis meses, e/ou um ano), ao mesmo tempo em que outras condições de contato permanecem relativamente constantes de maneira tal que certas especificações do produto sejam mantidas. Um requisito para um aumento na temperatura de cerca de 15°C, cerca de 13°C ou cerca de 10°C acima da temperatura inicial necessário para o processamento, pode indicar que a efetividade do catalisador é menor.

Combinações de catalisadores selecionados podem permitir redução em pelo menos uma porção do teor de MCR, pelo menos uma porção do Ni/V/Fe, pelo menos uma porção dos asfaltenos C₅, pelo menos uma porção dos metais em sais metálicos de ácidos orgânicos, pelo menos uma porção dos componentes que contribuem para TAN, pelo menos uma porção do resíduo ou combinações destes, da alimentação de bruto antes que outras propriedades da alimentação de bruto sejam alteradas, mantendo ainda a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total durante o processamento (por exemplo, mantendo um valor-P de alimentação acima de 1,5). Alternativamente, asfaltenos C₅, TAN, e/ou densidade API podem ser reduzidos de forma crescente colocando a alimentação de bruto em contato com catalisadores selecionados. A capacidade de alterar de forma crescente e/ou seletivamente as propriedades da alimentação de bruto pode permitir que a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total seja mantida durante o processamento.

O primeiro catalisador permite, em algumas modalidades, a remoção de pelo menos uma porção de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos da alimentação de bruto. Por exemplo, a redução de pelo menos uma porção dos metais em sais metálicos de ácidos orgânicos na mistura de alimentação de bruto/produto total com relação a uma alimentação de bruto inibe o tampão de outros catalisadores posicionados a jusante e aumentando

assim o tempo que o sistema de contato pode ser operado sem reabastecimento do catalisador. A remoção de pelo menos uma porção dos metais em sais metálicos de ácidos orgânicos da alimentação de bruto pode, em algumas modalidades, aumentar a vida de um ou mais catalisadores posicionados depois do primeiro catalisador.

O segundo catalisador(s), o terceiro catalisador(s), e/ou o quarto catalisador(s) podem ser posicionados a jusante do primeiro catalisador. Adicionalmente o contato da mistura de alimentação de bruto/produto total com o segundo catalisador(s), terceiro catalisador(s), e/ou o quarto catalisador(s) pode reduzir o teor de MCR, reduzir o teor de Ni/V/Fe, reduzir o teor de enxofre, reduzir o teor de oxigênio, reduzir a viscosidade, e/ou adicionalmente reduzir o teor de metais em sais metálicos de ácidos orgânicos.

Em algumas modalidades, o quinto catalisador(s) pode ser posicionado a jusante de catalisadores comerciais. Os catalisadores comerciais podem ser usados para remover pelo menos uma porção do NiN/Fe em uma alimentação de bruto. Adicionalmente o contato da mistura de alimentação de bruto/produto total com o quinto catalisador(s) pode reduzir o teor de MCR, reduzir o teor de enxofre, reduzir o teor de nitrogênio, e/ou reduzir o teor de oxigênio.

Em algumas modalidades, a seleção de catalisador e/ou ordem de catalisadores em combinação com condições de contato controladas (por exemplo, temperatura e/ou vazão de alimentação de bruto) pode auxiliar na redução da absorção de hidrogênio pela alimentação de bruto, mantendo a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total durante o processamento e alterando uma ou mais propriedades do produto bruto com relação às respectivas propriedades da alimentação de bruto. A estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total pode ser afetada por separação de várias fases da mistura de alimentação de bruto/produto total. A

separação de fase pode ser causada, por exemplo, insolubilidade da alimentação de bruto e/ou produto bruto na mistura de alimentação de bruto/produto total, floculação de asfaltenos da mistura de alimentação de bruto/produto total, precipitação de componentes da mistura de alimentação de bruto/produto total ou combinações destes.

Em certos momentos durante o período de contato, a concentração de alimentação de bruto e/ou produto total na mistura de alimentação de bruto/produto total pode mudar. Como a concentração do produto total na mistura de alimentação de bruto/produto total muda devido à formação do produto bruto, a solubilidade dos componentes da alimentação de bruto e/ou componentes do produto total na mistura de alimentação de bruto/produto total tende a alterar. Por exemplo, a alimentação de bruto pode conter componentes que são solúveis na alimentação de bruto no início do processamento. À medida em que as propriedades da alimentação de bruto alteram (por exemplo, TAN, MCR, asfaltenos C₅, valor-P ou combinações destes), os componentes podem tender a se tornar menos solúveis na mistura de alimentação de bruto/produto total. Em alguns casos, a alimentação de bruto e o produto total podem formar fases e/ou se tornar insolúveis um no outro. A mudança na solubilidade também pode resultar na mistura de alimentação de bruto/produto total que forma duas ou mais fases. A formação de duas fases, por meio de floculação de asfaltenos, alteração na concentração de alimentação de bruto e produto total, e/ou precipitação de componentes, tende a reduzir a vida de um ou mais dos catalisadores. Adicionalmente, a eficiência dos processos pode ser reduzida. Por exemplo, tratamento repetido da mistura de alimentação de bruto/produto total pode ser necessário para produzir um produto bruto com propriedades desejadas.

Durante o processamento, o valor-P da mistura de alimentação de bruto/produto total pode ser monitorado e a estabilidade do processo, alimentação de bruto, e/ou mistura de alimentação de bruto/produto total pode

ser estimado. Tipicamente, um valor-P que é no máximo 1,5 indica que a floculação de asfaltenos da alimentação de bruto em geral ocorre. Se o valor-P for inicialmente pelo menos 1,5 e tal valor-P aumentar ou for relativamente estável durante o contato, então isto indica que a alimentação de bruto é relativamente estável durante o contato. A estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total, estimada pelo valor-P, pode ser controlada controlando as condições de contato, selecionando os catalisadores, ordenamento seletivo de catalisadores ou combinações destes. Tal controle de condições de contato pode incluir controle de LHSV, temperatura, pressão, absorção de hidrogênio, fluxo de alimentação de bruto ou combinações destes.

Catalisadores aqui descritos podem facilitar a redução de teor de MCR e viscosidade em temperaturas e pressões elevadas, mantendo ainda a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total e/ou mantendo as vidas dos catalisadores.

Em algumas modalidades, as condições de contato são controladas de maneira tal que temperaturas em uma ou mais zonas de contato podem ser diferentes. A operação em diferentes temperaturas permite mudança seletiva nas propriedades de alimentação de bruto, mantendo ainda a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total. A alimentação de bruto entra na primeira zona de contato no início de um processo. Uma primeira temperatura de contato é a temperatura na primeira zona de contato. Outras temperaturas de contato (por exemplo, segunda temperatura, terceira temperatura, quarta temperatura, etc.) são as temperaturas nas zonas de contato que são posicionadas depois da primeira zona de contato. Uma primeira temperatura de contato pode ser em uma faixa de cerca de 100 ° C a cerca de 420°C e uma segunda temperatura de contato pode ser em uma faixa que é de cerca de 20°C a cerca de 100°C, cerca de 30 ° C a cerca de 90°C ou cerca de 40 ° C a cerca de 60°C diferente da primeira temperatura de contato.

Em algumas modalidades, a segunda temperatura de contato é maior que a primeira temperatura de contato. Ter diferentes temperaturas de contato pode reduzir TAN e/ou teor de asfaltenos C₅ em um produto bruto com relação ao TAN e/ou o teor de asfaltenos C₅ da alimentação de bruto em uma extensão maior que a quantidade de TAN e/ou redução de asfaltenos C₅, caso haja, quando a primeira e segunda temperaturas de contato forem as mesmas ou numa faixa de 10°C uma da outra.

EXEMPLOS

Exemplos não limitantes de preparações de suporte, preparações de catalisador e sistemas com arranjo selecionado de catalisadores e condições controladas de contato são apresentados a seguir.

Exemplo 1. Preparação de um precursor não calcinado do catalisador.

Um catalisador não calcinado usado como um precursor do catalisador de metal da coluna 6 para formar um catalisador de metal da coluna 6 mediante aquecimento a uma temperatura abaixo de 500°C na presença de um ou mais compostos contendo enxofre foi preparado como se segue. Um suporte de alumina com um volume de poro de 0,83 cm³/g foi impregnado com uma solução de impregnação molibdênio/níquel/fósforo preparada como se segue. MoO₃ (35,14 gramas) foi combinado com NiO (5,53 gramas), H₃PO₄ (9,15 gramas, 85% em peso H₃PO₄) e água deionizada (83 gramas) e aquecido a 93,3°C (200 °F) por várias horas e então reduzido em volume para 166 mL para produzir a solução de impregnação molibdênio/níquel/fósforo. A solução de impregnação teve um pH de 1,52.

O suporte de alumina (200 gramas) foi combinado com a solução de impregnação e envelhecido por várias horas com agitação ocasional. A mistura suporte/metal resultante foi tratada termicamente a 100°C por várias horas até que a perda da ignição fosse menor que 6% em peso. Perda da ignição foi realizada aquecendo uma amostra da mistura suporte/metal a 540°C por 15 minutos a 50 minutos e então determinando a

quantidade relativa de perda de peso pela amostra. O precursor de catalisador resultante conteve, por grama de precursor do catalisador, 0,095 gramas de molibdênio, 0,025 gramas de cobalto e 0,01 grama de fósforo, com o balanço sendo o suporte.

5 Exemplo 2. Contato de um bruto com um catalisador não calcinado.

Um reator tubular com um tubo protetor posicionado centralmente foi equipado com termopares para medir temperaturas por todo o leito do catalisador. O leito do catalisador foi formado preenchendo o espaço entre o tubo protetor e uma parede interna do reator com catalisadores e carboneto de silício (malha-20, Stanford Materials; Aliso Viejo, CA).
10 Acredita-se que tal carboneto de silício tenha baixas propriedades catalíticas, caso haja, nas condições de processo aqui descritas. Todos os catalisadores foram misturados com carboneto de silício em uma razão de volume de 2 partes de carboneto de silício para 1 parte de catalisador antes de colocar a
15 mistura nas porções da zona de contato do reator.

O fluxo de alimentação de bruto foi do topo do reator para a base do reator. Carboneto de silício foi posicionado na base do reator para servir como um suporte de base. Um precursor do catalisador não calcinado de molibdênio/níquel preparado da forma descrita no exemplo 1 foi misturado
20 com carboneto de silício e a mistura (81 cm^3) foi posicionada em uma zona de contato de base. Na zona de contato de base do reator, o volume do catalisador de base foi 90% do volume da alimentação de bruto.

Um catalisador de molibdênio-vanádio em um suporte de teta alumina foi misturado com carboneto de silício e a mistura (9 cm^3) foi
25 posicionada em uma zona de contato de topo. O catalisador de molibdênio-vanádio foi preparado como se segue. Um suporte foi preparado triturando 576 gramas de alumina (Criterion Catalyst and Technologies LP, Michigan City, Michigan, USA.) com 585 gramas de água e 8 gramas de ácido nítrico glacial por 35 minutos. A mistura triturada resultante foi extrusada por meio

de um prato de matriz de 1,3 mm, tratada termicamente entre 90°C e cerca de 125°C e adicionalmente tratada termicamente a 918°C, que resultou em 650 gramas de um suporte com um diâmetro de poro médio de 182 Å. O suporte tratado termicamente foi colocado em um forno de Lindberg. A temperatura do forno aumentou para cerca de 1.000 ° C a cerca de 1.100°C durante 1,5 horas e então mantida nesta faixa por 2 horas para produzir o suporte. O suporte foi impregnado com uma solução de impregnação de molibdênio/vanádio preparada como se segue. Uma primeira solução foi feita combinando 2,14 gramas de $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, 3,21 gramas de MoO_3 , 0,56 gramas de H_2O_2 30%, 0,14 gramas de monoetanolamina e 3,28 gramas de água deionizada para formar uma lama. A lama foi aquecida a 65°C até que os sólidos dissolvessem e então resfriada até a temperatura ambiente. A segunda solução foi feita combinando 3,57 gramas de $\text{VOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 3$ a 5) com 40 gramas de água deionizada. A primeira solução e segunda solução foram combinadas e água deionizada suficiente foi adicionada para trazer o volume da solução combinada até 82 mL para render a solução de impregnação de molibdênio/vanádio. A alumina foi impregnada com a solução de impregnação de molibdênio/vanádio e envelhecida por 2 horas com agitação ocasional. A mistura suporte/metal resultante foi tratada termicamente a 125°C por várias horas e então tratada termicamente a 480°C por 2 horas. O catalisador resultante conteve, por grama de catalisador, 0,02 grama de vanádio e 0,02 grama de molibdênio, com o balanço sendo o suporte. Na zona de contato do topo do reator o volume do catalisador de molibdênio-vanádio foi 10% do volume da alimentação de bruto.

Carboneto de silício foi posicionado no topo da zona de contato de topo para preencher o espaço morto e para servir como uma zona de pré-aquecimento. O leito do catalisador foi carregado em um forno de Lindberg que incluiu quatro zonas de aquecimento correspondentes à zona de pré-aquecimento, zonas de contato do topo e fundo e o suporte de base.

Os catalisadores foram pré-tratados (sulfetados) introduzindo um gás hidrogênio e uma alimentação contendo 0,018 gramas de enxofre por grama de alimentação nas zonas de contato nas seguintes condições: razão de gás hidrogênio para a alimentação sulfetada fornecida para o reator-213
5 Nm^3/m^3 (1.300 SCFB); LHSV-1.5 h^{-1} ; e pressão-6,3 1 MPa (914,7 psi). A elevação de temperatura durante pré-tratamento foi como se segue: ambiente a 105°C em uma taxa de 4°C por minuto; aquecimento de 105°C para 343°C em uma taxa de 24°C por minuto, manutenção por 1 hora; e resfriamento para 204°C.

10 Depois da sulfetação, as zonas de contato foram então aquecidas a 204°C durante 2 horas e alimentação de bruto (BC-10, Brasil) foi alimentada no topo do reator. A alimentação de bruto fluiu através da zona de pré-aquecimento, zona de contato de topo, zona de contato de base e suporte do reator de base. A alimentação de bruto foi colocada em contato com cada
15 um dos catalisadores na presença de gás hidrogênio. Condições de contato foram como se segue: razão de gás hidrogênio para a alimentação de bruto fornecida para o reator foi 656 Nm^3/m^3 (4.000 SCFB), LHSV foi 0,5 h^{-1} e pressão foi 13,8 MPa (2.014,7 psi). As duas zonas de contato foram aquecidas de forma crescente de 204°C para 390 ° C em uma taxa na faixa de 0,1°C por
20 hora a 10°C por hora e então mantida a 390°C por 311 horas. as temperaturas do leito do catalisador foram aumentadas incrementalmente até 400°C e mantidas a 400°C por 352 horas.

O produto total (isto é, o produto bruto e gás) saiu do leito do catalisador. O produto total foi introduzido em um separador de fases gás-líquido. No separador gás-líquido, o produto total foi separado no produto
25 bruto e gás. A entrada de gás para o sistema foi medida por um controlador de fluxo de massa. O gás que sai do sistema foi resfriado a uma temperatura suficiente para remover qualquer componente líquido com um número de carbono de pelo menos 5 do gás. O gás separado foi medido usando um

medidor de teste úmido. O produto bruto foi periodicamente analisado para determinar a porcentagem em peso de componentes do produto bruto. Propriedades do produto bruto e alimentação de bruto estão resumidas na tabela 1.

5 **Tabela 1**

Propriedade	Alimentação de bruto	Produto bruto
TAN	3,6	<0,05
Densidade API	15,1	19,2
Densidade a 15,56°C (60 °F), g/cm ³	0,9651	0,9333
Hidrogênio,% em peso	11,4	12,1
Carbono,% em peso	87,1	87,4
Enxofre,% em peso	0,43	0,05
Oxigênio,% em peso	0,42	0,07
Nitrogênio,% em peso	0,52	0,28
Nitrogênio básico total,% em peso	0,16	0,08
Cálcio,wtpm	3,5	0,5
Potássio,wtpm	1,8	1,4
Sódio,wtpm	5,3	0,6
Níquel, wtpm	12,4	7,4
Vanádio, wtpm	19,2	6,6
Ferro, wtpm	10,4	0,4
Micro-Resíduo de carbono,% em peso	8,5	4,8
C ₅ Asfaltenos,% em peso	7,5	4,3
Nafta,% em peso	0	25,6
Destilado,% em peso	17,5	25,6
VGO,% em peso	39,2	43,2
Resíduo,% em peso	43,3	27,6
Valor-P	5	3,6
Viscosidade a 37,8°C (100 °F), cSt	1.705	198
Absorção de hidrogênio Nm ³ /m ³	-	80

Da forma apresentada na tabela 1, o produto bruto teve, por grama de produto bruto, um teor de nitrogênio de 0,0028 grama, um teor de MCR de 0,048 grama e um teor de asfaltenos C₅ de 0,043 grama. O produto bruto também teve 0,5 wtppm de cálcio, 1,4 wtppm de potássio e 0,6 wtppm de sódio.

Exemplo 2 demonstra que colocar a alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores em condições controladas de contato produziu um produto total que incluiu o produto bruto. Pelo menos um dos catalisadores foi um catalisador de metal da coluna 6 não calcinado produzido aquecendo um precursor do catalisador de metal da coluna 6 na presença de um ou mais compostos contendo enxofre em uma temperatura abaixo de 500°C. Da forma medida pelo valor-P, a estabilidade da mistura de alimentação de bruto/produto total foi mantida. O produto bruto teve baixo MCR, menor metal alcalino e sais de metal alcalino de ácidos orgânicos, baixo teor de Ni/V/Fe, baixo teor de enxofre, baixo teor de nitrogênio, baixos asfaltenos C₅ e baixo teor de oxigênio com relação à alimentação de bruto.

Modificações adicionais e modalidades alternativas de vários aspectos da invenção se tornarão aparentes para os versados na técnica em vista desta descrição. Desta maneira, esta descrição deve ser considerada ilustrativa somente e tem o propósito de ensinar aos versados na técnica a maneira geral de realizar a invenção. Deve-se entender que as formas da invenção aqui apresentadas e descritas devem ser consideradas como exemplos de modalidades. Elementos e materiais podem ser usados em substituição aos aqui ilustrados e descritos, partes e processos podem ser revertidos e certas características da invenção podem ser utilizadas independentemente, todos da forma que seria aparente para um versado na técnica depois de ter o benefício desta descrição da invenção. Alterações podem ser feitas nos elementos aqui descritos sem fugir do espírito e escopo da invenção da forma descrita nas seguintes reivindicações.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir um produto bruto, caracterizado pelo fato de que compreende:

colocar uma alimentação de bruto em contato com um ou mais catalisadores para produzir um produto total que inclui o produto bruto, em que o produto bruto é uma mistura líquida a 25 °C e 0,101 MPa; a alimentação de bruto tem um teor de nitrogênio de pelo menos 0,0001 grama por grama de alimentação de bruto; em que pelo menos um dos catalisadores é um catalisador de metal da coluna 6 que é obtenível aquecendo um precursor do catalisador de metal da coluna 6 na presença de um ou mais compostos contendo enxofre em uma temperatura abaixo de 500 °C, em que o precursor do catalisador de metal da coluna 6 compreende: um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 6 da tabela periódica; e um suporte;

e controlar temperatura, pressão, fluxo de alimentação de bruto ou combinações destes da condição de contato de maneira tal que o produto bruto tenha um teor de nitrogênio de no máximo 90 % do teor de nitrogênio da alimentação de bruto, em que teor de nitrogênio é da forma determinada pelo método D5762 da ASTM.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o teor de nitrogênio do produto bruto é no máximo 80 %, no máximo 50 %, no máximo 30 % ou no máximo 10 % do teor de nitrogênio da alimentação de bruto.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a alimentação de bruto tem de 0,0001 grama a 0,1 grama, 0,001 grama a 0,05 grama ou 0,005 grama a 0,01 grama de nitrogênio por grama de alimentação de bruto.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-3, caracterizado pelo fato de que o produto bruto tem de 0,00001 grama a 0,05

grama, 0,0001 grama a 0,01 grama ou 0,0005 grama a 0,001 grama de nitrogênio por grama de produto bruto.

5 5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-4, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal da coluna 6 compreende, além disso, um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais das colunas 7-10 da tabela periódica.

10 6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal da coluna 6 compreende, além disso, um ou mais metais da coluna 10 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais metais da coluna 10 da tabela periódica.

15 7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-6, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal da coluna 6 compreende, além disso, um ou mais elementos da coluna 15 da tabela periódica e/ou um ou mais compostos de um ou mais elementos da coluna 15 da tabela periódica.

20 8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-7, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal da coluna 6 tem um diâmetro de poro médio de pelo menos 120 Å, pelo menos 130 Å, pelo menos 150 Å, pelo menos 180 Å, pelo menos 200 Å, pelo menos 250 Å ou no máximo 300 Å, em que distribuição do tamanho de poro é da forma determinada pelo método D4282 da ASTM.

25 9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-8, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal da coluna 6 tem uma distribuição de tamanho de poro de maneira tal que pelo menos 60 % do número total de poros na distribuição do tamanho de poro são em 45 Å, 35 Å ou 25 Å do diâmetro de poro médio da distribuição do tamanho de poro.

10. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações

1-9, caracterizado pelo fato de que o catalisador de metal da coluna 6 compreende, além disso, um suporte e o suporte tem, por grama de suporte, pelo menos 0,8 grama, pelo menos 0,9 grama ou pelo menos 0,95 grama de gama alumina.

5 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o suporte tem, por grama de suporte, no máximo 0,1 grama, no máximo 0,08 grama, no máximo 0,06 grama, no máximo 0,04 grama ou no máximo 0,02 grama de sílica.

10 12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-10, caracterizado pelo fato de que a alimentação de bruto também tem um teor de asfaltenos C_5 e o produto bruto tem um teor de asfaltenos C_5 de no máximo 90 %, no máximo 80 %, no máximo 70 %, no máximo 50 %, no máximo 30 % ou no máximo 10 % do teor de asfaltenos C_5 da alimentação de bruto, em que teor de asfaltenos C_5 é da forma determinada pelo método
15 D2007 da ASTM.

13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-12, caracterizado pelo fato de que o produto bruto tem uma viscosidade a 37,8 °C (100 °F) de no máximo 90 %, no máximo 80 %, no máximo 70 %, no máximo 50 %, no máximo 30 % ou no máximo 10 % da viscosidade a 37,8
20 °C da alimentação de bruto, em que viscosidade é da forma determinada pelo método D445 da ASTM.

14. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-13, caracterizado pelo fato de que a alimentação de bruto também tem um teor de enxofre e o produto bruto tem um teor de enxofre de no máximo 90 %, no máximo 80 %, no máximo 70 %, no máximo 50 %, no máximo 30 % ou
25 no máximo 10 % do teor de enxofre da alimentação de bruto, em que teor de enxofre é da forma determinada pelo método D4294 da ASTM.

15. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-14, caracterizado pelo fato de que a alimentação de bruto também tem um

teor de resíduo e o produto bruto tem um teor de resíduo de no máximo 90 %, no máximo 80 %, no máximo 70 %, no máximo 50 %, no máximo 30 % ou no máximo 10 % do teor de resíduo da alimentação de bruto, em que resíduo teor é da forma determinada pelo método D5307 da ASTM.

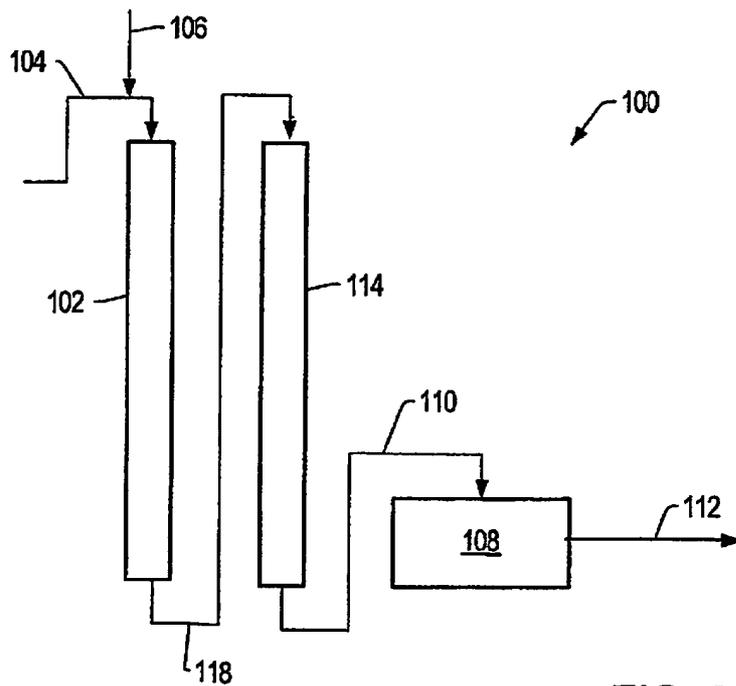
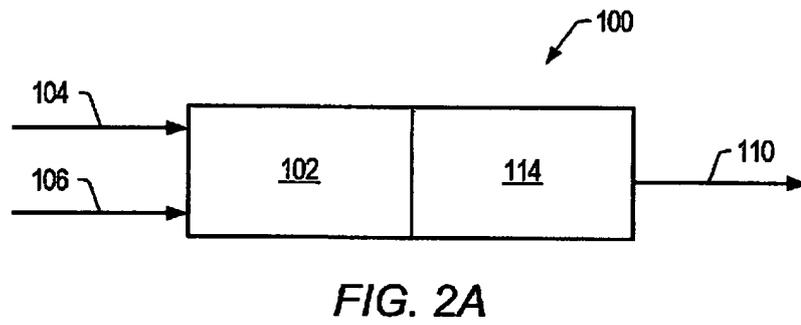
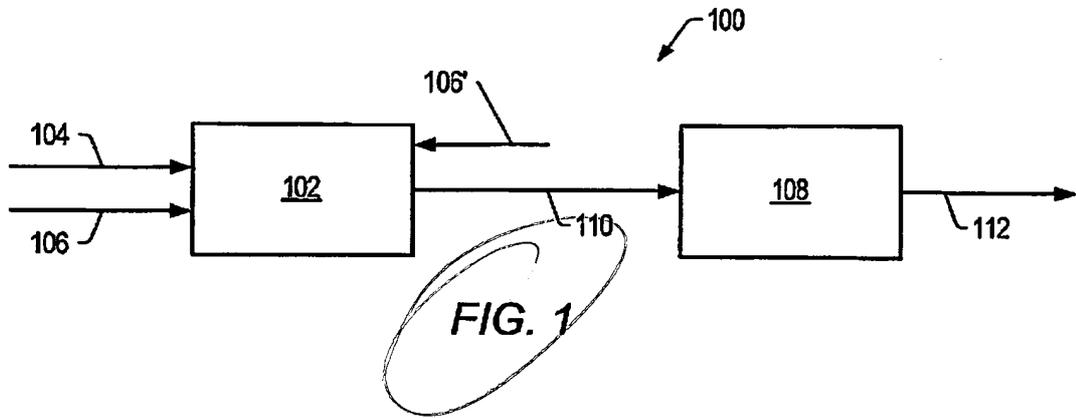
5 16. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-15, caracterizado pelo fato de que o contato é realizado na presença de uma fonte de hidrogênio.

10 17. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-16, caracterizado pelo fato de que as condições de contato compreendem: uma temperatura na faixa de 50 °C a 500 °C; uma pressão total em uma faixa de 0,1 MPa a 20 MPa; uma velocidade espacial horária líquida de pelo menos 0,05 h⁻¹; e uma razão de uma fonte gasosa de hidrogênio para a alimentação de bruto na faixa de 0,1 Nm³/m³ a 100.000 Nm³/m³.

15 18. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-17, caracterizado pelo fato de que uma mistura de alimentação de bruto/produto total tem um valor-P de pelo menos 1,5 durante o contato.

20 19. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-18, caracterizado pelo fato de que o método adicionalmente compreende combinar o produto bruto com um bruto que é o mesmo ou diferente da alimentação de bruto para formar uma mistura.

20 20. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1-19, caracterizado pelo fato de que adicionalmente compreende a etapa de processar o produto bruto ou mistura para produzir combustível de transporte, combustível de aquecimento, lubrificantes ou agentes químicos.



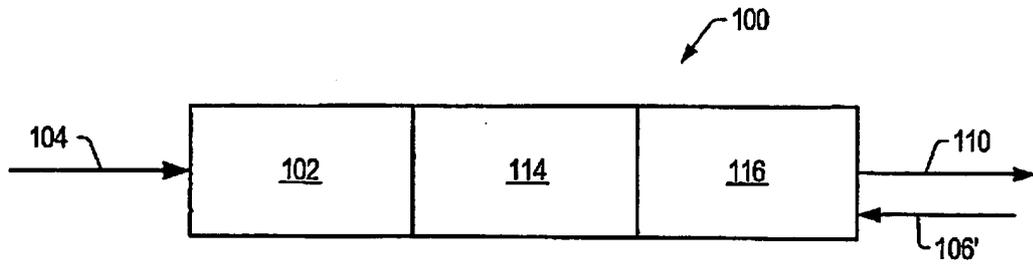


FIG. 3A

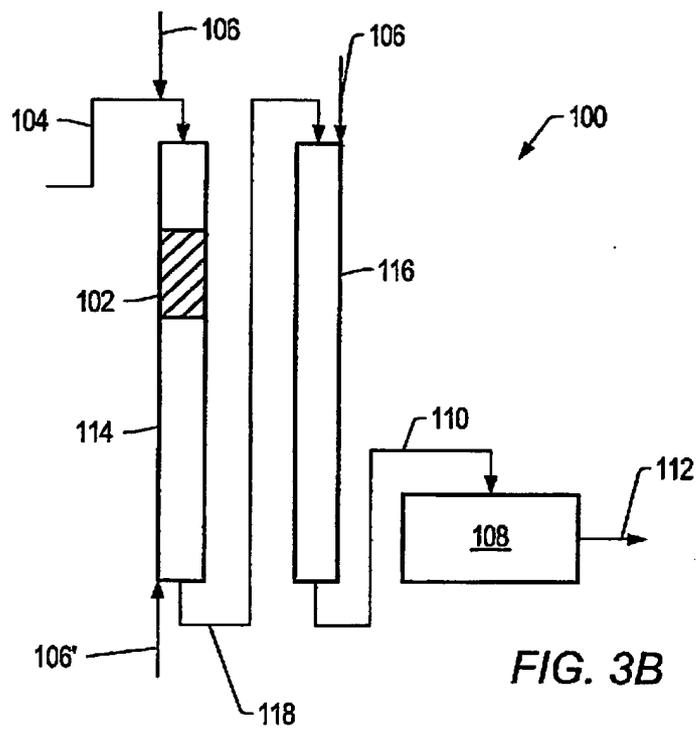


FIG. 3B

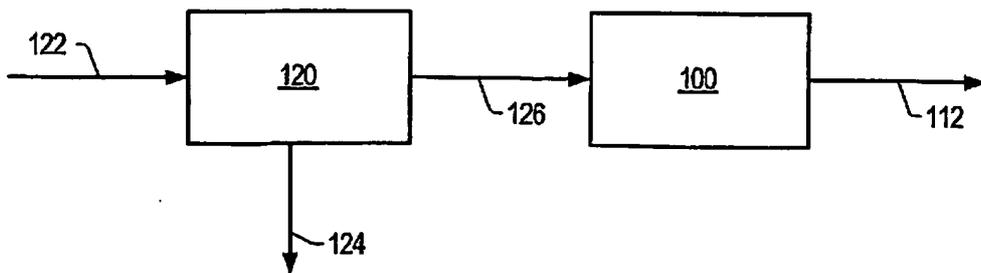


FIG. 4

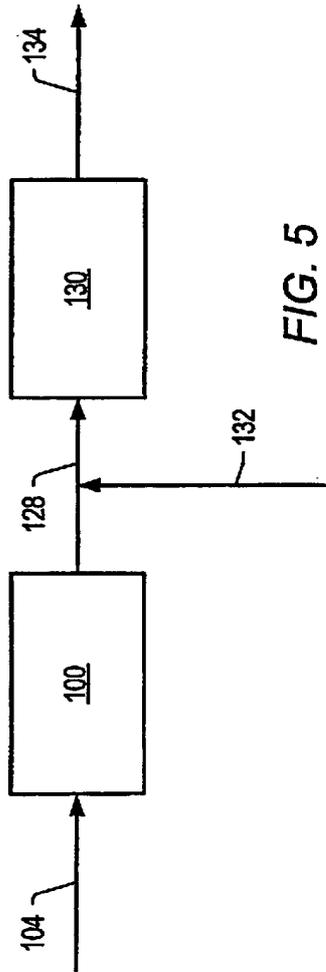


FIG. 5

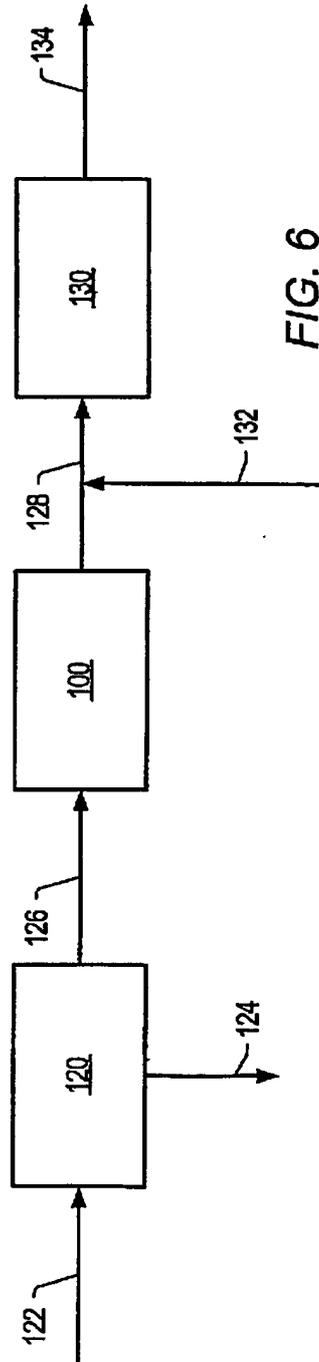


FIG. 6

RESUMO

“MÉTODO PARA PRODUZIR UM PRODUTO BRUTO”

São descritos métodos e sistemas para contato de uma alimentação de bruto com um ou mais catalisadores que produzem um produto total que inclui um produto bruto. Pelo menos um dos catalisadores é um catalisador não calcinado. O produto bruto é uma mistura líquida a 25°C e 0,101 MPa. O produto bruto tem um teor de nitrogênio de no máximo 90% do teor de nitrogênio da alimentação de bruto. Uma ou mais outras propriedades do produto bruto podem ser alteradas em pelo menos 10% com relação às respectivas propriedades da alimentação de bruto.