

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

(21) **PI0616317-3 A2**

(22) Data de Depósito: 25/08/2006
(43) Data da Publicação: 14/06/2011
(RPI 2110)



(51) *Int.Cl.:*
C10G 47/14 2006.01
C10G 1/06 2006.01

(54) Título: **SATURAÇÃO AROMÁTICA E PROCESSO DE ABERTURA DE ANEL**

(30) Prioridade Unionista: 20/09/2005 CA 2.520.433, 16/03/2006 CA 2.541.051, 16/03/2006 CA 2.541.051, 20/09/2005 CA 2.520.433

(73) Titular(es): NOVA CHEMICALS (INTERNATIONAL) S.A., UNIVERSITÄT STUTTGART

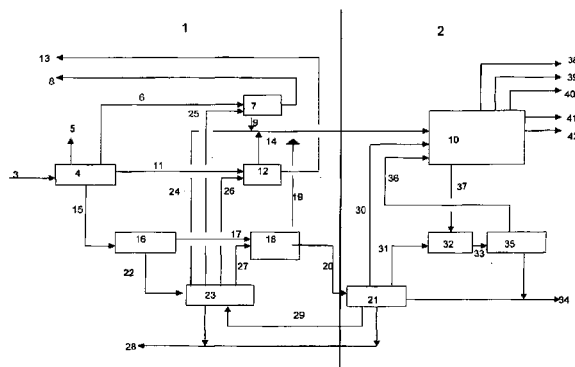
(72) Inventor(es): FEHIME DEMIR, JENS WEITKAMP, MICHAEL OBALLA, ROGER GLASER, VASILY SIMANZHENKOV, YVONNE TRAA

(74) Procurador(es): NELLIE ANNE DANIEL SHORES

(86) Pedido Internacional: PCT CA2006001400 de 25/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/033467 de 29/03/2007

(57) Resumo: SATURAÇÃO AROMÁTICA E PROCESSO DE ABERTURA DE ANEL. As fontes menos convencionais de carga de alimentações de hidrocarboneto tal como areias oleaginosas, areias de alcatrão e óleos de xisto estão sendo explorados. Estas cargas de alimentações geram uma quantidade maior de produtos de óleo pesado, óleo de gás, asfalto e outros contendo múltiplos compostos de anel aromáticos fundidos. Estes múltiplos compostos de anel aromáticos fundidos podem ser convertidos em uma corrente de alimentação para um craqueador de hidrocarboneto primeiro hidrogenando pelo menos um anel nos compostos e submetendo o composto resultante a uma reação de clivagem e abertura de anel. O produto resultante compreende parafinas inferiores adequadas para alimentação de um craqueador, parafinas mais elevadas adequadas, por exemplo, como fração de gasolina e composto de anel mono aromático (por exemplo, BTX) que pode ser também tratado.



"SATURAÇÃO AROMÁTICA E PROCESSO DE ABERTURA DE ANEL"

Campo Técnico

A presente invenção se refere a um processo consecutivo ou concorrente para tratar compostos compreendendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos para saturar pelo menos um anel e então clivar o anel saturado resultante da porção aromática do composto para produzir um corrente de C_{2-4} alcano e uma corrente aromática. Mais particularmente o processo da presente invenção pode ser integrado com um craqueador (vapor) de hidrocarboneto (por exemplo, etileno) de modo que o hidrogênio do craqueador pode ser empregado para saturar e clivar os compostos compreendendo dois ou mais anéis aromáticos e a corrente de C_{2-4} alcano pode ser alimentada pelo craqueador de hidrocarboneto. Adicionalmente, o processo da presente invenção pode também ser integrado com um craqueador de hidrocarboneto (por exemplo, craqueador à vapor) e uma unidade de etilbenzeno. Particularmente, a presente invenção pode ser empregada para tratar os resíduos pesados de processamento de areia oleaginosa, areias de alcatrão, óleo de xisto ou qualquer óleo tendo um teor elevado de compostos aromáticos de anel fundido para produzir uma corrente adequada para produção de petroquímico.

Técnica de Antecedente

Há uma demanda continua para parafinas mais baixas tal como C_{2-4} alcanos para a produção de olefinas mais baixas que são empregados em muitas aplicações industriais. No processamento de óleo de xisto, areia oleaginosa e areia de

alcatrão há tipicamente uma corrente residual contendo compostos compreendendo pelo menos dois anéis aromáticos. Estes tipos de compostos têm sido submetidos a hidrocrackeamento para produzir alcanos mais elevados (por exemplo, C₅₋₈ alcanos) que podem ser empregados, por exemplo, para produzir combustíveis.

A Patente dos Estados Unidos 6.652.737 emitida 25 de novembro de 2003 por Touvellle e outros, nomeada por ExxonMobil Research e Engineering Company ilustra uma abordagem corrente para tratar uma corrente de alimentação de nafteno (isto é, tendo uma quantidade grande, preferivelmente 75% em peso de alcanos e teor de cicloparafina). As cicloparafinas são submetidas a uma reação de abertura de anel em um átomo de carbono terciário. O produto resultante contém um corrente de olefinas leves (por exemplo, etileno e propileno). A presente invenção usa uma abordagem diferente. A corrente de alimentação compreende uma quantidade mais elevada de compostos insaturados e particularmente contendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Os compostos são parcialmente hidrogenados para ter pelo menos um anel que seja saturado e o produto resultante é submetido a uma reação de clivagem e abertura de anel para produzir alcanos mais baixos (isto é, C₂₋₄).

Outra abordagem é ilustrada pela Patente U.S. 4.956.075 emitida 11 de setembro de 1990 por Angevine e outros, nomeada por Mobil Oil Corporation. A patente ensina tratar óleo de gás, areias de alcatrão ou óleo de xisto com um catalisador de Mn em um suporte de zeólito de tamanho

grande para produzir uma corrente de alcano mais elevada adequada para uso em processos de alquilação ou gasolina. A presente invenção usa um catalisador diferente e produz uma corrente de produto diferente.

5 A presente invenção procura fornecer um processo para tratar uma corrente de alimentação contendo porção significativa (por exemplo, não menos do que 20% em peso) de compostos aromáticos contendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Um anel é primeiro saturado e então submetido a
10 uma reação de clivagem e abertura de anel para gerar uma corrente de produto contendo alcanos mais baixos (C_{2-4}). Os alcanos mais baixos resultantes podem então ser submetidos a craqueamento convencional para produzir olefinas. Em uma modalidade preferida os processos são integrados de modo que
15 o hidrogênio do processo de craqueamento à vapor possa ser empregado nas etapas de abertura de anel e saturação. O processo da presente invenção será particularmente útil em tratamento de frações pesadas (por exemplo, óleos de gás) da recuperação de óleo de óleos de xisto ou areia de alcatrão.
20 É antecipado que tais frações aumentarão significativamente em volume com o processamento crescente destes tipos de recursos.

Descrição da Invenção

25 A presente invenção procura fornecer um processo para hidrocraqueamento de uma corrente de alimentação compreendendo não menos do que 20% em peso de um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis aromáticos fundidos cujos compostos são substituídos ou não substituído

por até dois radicais C_{1-4} alquila para produzir uma corrente de produto compreendendo não menos do que 35% em peso de uma mistura de C_{2-4} alcanos compreendendo concorrentemente ou consecutivamente:

5 (i) tratar ou passar a referida corrente de alimentação em por uma unidade de saturação de anel a uma temperatura de 300°C a 500°C e uma pressão de 2 a 10 MPa junto com de 100 a 300 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação sob um catalisador de hidrogenação aromático para
10 produzir uma corrente na qual não menos do que 60% em peso dos referidos um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis cujos compostos são substituídos ou não substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila pelo menos um dos anéis aromáticos tendo sido completamente satura-
15 do;

 (ii) tratar ou passar a corrente resultante em por uma unidade de clivagem de anel em uma temperatura de 200°C a 600°C e uma pressão de 1 a 12 MPa junto com 50 a 200 kg de hidrogênio por 1.000 kg da referida corrente resultante sob
20 um catalisador de clivagem de anel; e

 (iii) separar o produto resultante em uma corrente de C_{2-4} alcanos, uma corrente parafínica líquida e uma corrente aromática.

 A presente invenção também fornece em um processo
25 integrado para o aumento de nível de um hidrocarboneto inicial compreendendo não menos do que 5, tipicamente não menos do que 10% em peso de um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis aromáticos fundidos cujos com-

postos são substituídos ou não substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila compreendendo submeter o hidrocarboneto a várias etapas de destilação para produzir uma corrente intermediária compreendendo não menos do que 20% em peso de um
5 ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis aromáticos fundidos cujos compostos são substituídos ou não substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila a melhora compreendendo:

(i) passar a referida corrente intermediária por
10 uma unidade de saturação de anel a uma temperatura de 300°C a 500°C e uma pressão de 2 a 10 MPa junto com de 100 a 300 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação sob um catalisador de hidrogenação aromático para produzir uma corrente na qual não menos do que 60% em peso dos referidos um
15 ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis cujos compostos são substituídos ou não substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila pelo menos um dos anéis aromáticos tendo sido completamente saturado;

(ii) passar a corrente resultante por uma unidade
20 de clivagem de anel a uma temperatura de 200°C a 600°C e uma pressão de 1 a 12 MPa junto com de 50 a 200 kg de hidrogeno por 1.000 kg da referida corrente restante sob um catalisador de clivagem de anel; e

(iii) separar o produto resultante em uma corrente
25 de C_{2-4} alcanos, uma corrente parafínica líquida e um corrente aromático.

Em uma modalidade da invenção os tratamentos são feitos em uma unidade e considerado tratamento concorrente.

Uma desvantagem desta abordagem é que a unidade tem que executar em uma velocidade espacial horária ponderada menor (WHSV). Preferivelmente os processos são realizados consecutivamente em duas unidades separadas que aumentam WHSV total do processo.

Em uma outra modalidade preferida a presente invenção fornecer o processo acima integrado com um processo de craqueamento de olefinas e opcionalmente uma unidade de etilbenzeno.

10 Breve Descrição dos Desenhos

Figura 1 mostra a conversão de metilnaftaleno como uma função de tempo de acordo com o exemplo 1.

Figura 2 mostra a conversão de metilnaftaleno e as produções de produto como uma função de pressão total de acordo com o exemplo 2.

Figura 3 é um diagrama de processo esquemático simplificado de um aclave de areia oleaginosa integrada, um processo de abertura de anel /hidrogenação de composto aromático e um craqueador de hidrocarboneto.

20 Melhor Modo para Realizar A Invenção

Há um uso crescente de fontes menos convencionais de hidrocarboneto tal como óleos de xisto, areias oleaginosa ou alcatrão. Como uma fonte de hidrocarboneto, estes materiais geralmente têm 5% em peso, tipicamente mais do que 8% em peso, geralmente mais do que 10% em peso, porém tipicamente não mais do que cerca de 15% em peso de compostos aromáticos. É antecipado que dentro dos próximos cinco anos o processamento de Athabasca Tar Sands resultará

em uma quantidade significativa de asfaltenos, resíduos e produtos tal como óleo de gás a vácuo etc. (por exemplo, resíduos/produtos contendo anéis poliaromático particularmente dois ou mais anéis mais aromáticos que podem ser fundidos).

5 A presente invenção procura fornecer um processo para tratar/hidrocraquear estes produtos para produzir (C_{2-4}) alcanos mais baixos (parafinas). Os alcanos resultantes podem ser craqueados para olefinas e também processados (por exemplo, polimerizado etc.).

10 Tipicamente a carga de alimentação para uso na abertura de anel/saturação de anel do aspecto da presente invenção compreenderá não menos do que 20% em peso, preferivelmente, 40 a 55% em peso de dois compostos de anel aromático fundido e de cerca de 5 a 20, preferivelmente de 8 a
15 14% em peso de compostos aromáticos tendo três ou mais anéis aromáticos fundidos. A corrente de alimentação pode conter de cerca de 10 a 25% em peso, preferivelmente de 12 a 21% em peso de um compostos aromáticos de anel. Os compostos aromáticos podem ser não substituídos ou até completamente
20 substituído, tipicamente substituído por não mais do que cerca de quatro, preferivelmente não mais do que dois substituintes selecionados do grupo consistindo em radicais C_{1-4} , preferivelmente C_{1-2} alquila. A carga de alimentação pode conter enxofre e nitrogênio em quantidades pequenas. Tipi-
25 camente o nitrogênio pode estar presente na corrente de alimentação em uma quantidade menor do que 700 ppm, preferivelmente de cerca de 250 a 500 ppm. O enxofre pode estar presente na corrente de alimentação em uma quantidade de 2000 a

7500 ppm, preferivelmente de cerca de 2000 a 5000 ppm. Antes do tratamento de acordo com o processo da presente invenção a corrente de alimentação pode ser tratada para remover enxofre e nitrogênio ou conduz os níveis até níveis convencionais para tratamento subsequente de uma carga de alimentação.

Dependendo do processo empregado a carga de alimentação pode ser alimentada pelo primeiro reator em uma velocidade espacial horária ponderada (WHSV) variando de 0,1 a $1 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, tipicamente de 0,2 a 2 h^{-1} durante um processo concorrente ou combinado (realizado no mesmo reator) e tipicamente de $1 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ a $1 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para um processo consecutivo realizado em reatores sequenciais. (Alguns processos se referem a uma velocidade espacial horária Líquida (LHSV). A relação entre LHSV e WSHV é $\text{LHSV} = \text{WHSV} / \text{densidade da corrente (média)}$).

Na primeira etapa da presente invenção a carga de alimentação é tratada em uma unidade de saturação de anel para saturar (hidrogenar) pelo menos um dos anéis aromáticos nos compostos contendo dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Nesta etapa tipicamente não menos do que 60, preferivelmente não menos do que 75, mais preferivelmente não menos do que 85% em peso dos compostos poliaromáticos tem um anel aromático completamente saturado.

Geralmente o processo é conduzido a uma temperatura de 300°C a 500°C , preferivelmente de 350°C a 450°C e uma pressão de 2 a 10, preferivelmente de 4 a 8 MPa.

A hidrogenação é realizada na presença de um cata-

lisador de hidrogenação/hidrotratamento em um suporte refratário. Os catalisadores de hidrogenação/hidrotratamento são bem conhecidos na técnica. Geralmente os catalisadores compreendem uma mistura de níquel, tungstênio (volfrâmio) e molibdênio em um suporte refratário, tipicamente alumina. Os metais podem estar presentes em uma quantidade de 0.0001 a 5, preferivelmente de 0,05 a 3, mais preferivelmente de 1 a 3% em peso de um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Ni, W, e Mo com base no peso total do catalisador (por exemplo, suporte e metal). Uma, e tipicamente a mais comum, forma ativa do catalisador é a forma de sulfeto, e então o catalisador pode tipicamente ser depositado como sulfetos no suporte. A etapa de sulfetação pode ser realizada *ex-situ* do reator ou *in-situ* antes da reação de hidrotratamento começar. Os catalisadores adequados incluem catalisadores bimetálicos Ni, Mo e Ni, W nas faixas acima.

O catalisador de hidrogenação/hidrotratamento também reduz os componentes de enxofre e nitrogênio (ou permite sua remoção para níveis baixos na corrente de alimentação que será passada para o processo de clivagem). Geralmente a alimentação da hidrogenação/hidrotratamento pode conter de cerca de 2000 a 7500 ppm de enxofre e de cerca de 200 a 650 ppm de nitrogênio. A corrente deixando o tratamento de hidrogenação/hidrotratamento deve conter não mais do que cerca de 100 ppm de enxofre e não mais do que cerca de 20 ppm de nitrogênio.

Na etapa de saturação de anel aromático (hidrogenação/hidrotratamento), o hidrogênio é alimentado pelo rea-

tor para fornecer de 100 a 300, preferivelmente de 100 a 200 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação.

Um das considerações na pratica da presente invenção é a estabilidade dos vários compostos de anel aromático na corrente de alimentação. Um anel de benzeno tem uma estabilidade elevada. Muita energia e condições relativamente rigorosas são requeridas para a saturação e clivagem deste anel aromático em um único reator. Conseqüentemente, sob as condições apropriadas este anel pode ser saturado e clivadas em um único reator (por exemplo, reações concorrente em um reator ou um processo "uma etapa"). Uma das condições é tempo de permanencia longo como é mostrado nos exemplos 1 e 2. Em tempos de permanencia longos ou WHSV baixo, naftalino de metila de benzeno podem ser convertidos para parafinas em um processo de um reator ("uma etapa"). Adicionalmente a corrente de alimentação necessita ser baixa em enxofre e nitrogênio e relativamente rigorosa na composição (por exemplo, o mesmo ou substancialmente os mesmos compostos aromático). As restrições relativas ao composto aromático se aplicam a um reator ou processo tipo fluxo contínuo. Em um reator de batelada, os compostos aromáticos diferentes podem estar presentes. Ao mesmo tempo em que isto pode apresentar dificuldades o processo de etapa é útil para testar os catalisadores de clivagem. Nos exemplos o catalisador é Pd em um suporte de zeólito (ZSM-5).

Para um composto de anel aromático múltiplo fundido um dos anéis aromáticos é razoavelmente rapidamente hidrogenado ou parcialmente hidrogenado (por exemplo, os áto-

mos de carbono não compartilhados). Na segunda parte do processo da presente invenção a porção hidrogenada do anel pode então ser clivada. Clivando-se a porção saturada do anel (4 cadeia de carbono) alguém obtém um composto de al-
5 quila de cadeia curta e um composto poliaromático fundido ou único com um anel menor. O composto poliaromático fundido resultante pode ser reciclado através do processo. Em uma outra modalidade o processo da presente invenção pode ser integrado com uma unidade de etilbenzeno. Conseqüentemente,
10 no lugar de tentar hidrogenar o benzeno mais estável, pode ser alimentado em um processo integrado a uma unidade de etilbenzeno.

A segunda parte do processo de hidrogenação e clivagem de anel fundido e é uma etapa de clivagem de anel. O
15 produto da etapa de saturação de anel é submetido a um processo de clivagem de anel para clivar a porção saturada do anel. Geralmente a segunda etapa é conduzida a uma temperatura de 200°C a 600°C, preferivelmente de 350°C a 500°C e uma pressão de 1 a 12 MPa, preferivelmente de 3 a 9 MPa.

20 Na etapa de clivagem de anel o hidrogênio é alimentado pelo reator em uma taxa de 50 a 200 kg, preferivelmente 50 a 150 kg por 1.000 kg de carga de alimentação.

A reação de clivagem ocorre na presença de um catalisador compreendendo um componente metálico e um suporte
25 como descrito abaixo. O catalisador preferivelmente compreende um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W ou V. No processo consecutivo (por exemplo, duas etapas) qual-

quer dos componentes dos catalisados anteriores podem ser empregados para a reação de clivagem.

No catalisador para o processo de clivagem de anel os metais podem ser empregados em uma quantidade de 0,0001 a 5 5, preferivelmente de 0,05 a 3, mais preferivelmente de 1 a 3% em peso do metal com base no peso total do catalisador (por exemplo, suporte e metal).

O catalisador de clivagem de anel é tipicamente empregado em um suporte selecionado do grupo consistindo em 10 aluminosilicatos, silicoaluminofosfatos, galosilicatos e outros.

Preferivelmente, o suporte para o catalisador de clivagem de anel é selecionado do grupo consistindo em mordenite, cancrinita, gmelinita, faujasita e clinoptilolita e 15 zeólitos sintéticos, os suportes anteriores estão na forma sua forma ácida (isto é, o componente de ácido ou ácido do catalisador de clivagem de anel). Os zeólitos sintéticos têm as características de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, MCM-22, SAPO-40, Beta, cancrinita sintética, CIT-1, gmelinita sintética, Linde Tipo L, ZSM-18, mordenita sintética, 20 SAPO-11, EU-1, ZSM-57, NU-87, e Teta-1, preferivelmente ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, Beta, ZSM-23 e MCM-22. O componente de metal de hidrogenação é permutado nos poros ou impregnado na superfície de zeólito em quantidades indicadas acima.

25 Uma boa descrição de zeólitos é contida em The Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, na terceira edição, volume 15, páginas 638-668, e na quarta edição, volume 16, páginas 888-925. Os zeólitos são com base em uma

estrutura de tetraedro de AlO_4 e SiO_4 ligado junto por átomos de oxigênio compartilhados tendo a fórmula empírica $\text{M}_{2/n}\text{O}$ Al_2O_3 y SiO_2 w H_2O na qual y é 2 ou maior, n é a valência do cátion M, M é tipicamente um metal alcalino terroso ou álca-
 5 li (por exemplo Na, K, Ca e Mg), e, w é a água contida nos espaços dentro do zeólito. Estruturalmente os zeólitos são com base em uma célula de unidade cristal tendo uma unidade menor de estrutura da fórmula $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]_w \text{H}_2\text{O}$ nas
 10 quais n é a valência do cátion M, x e y são o número total de tetraedros na célula de unidade e w é a água arrastada no zeólito. Geralmente a relação de y/x pode de 1 a 100. A água arrastada (w) pode variar de cerca de 10 a 275. Os zeólitos naturais, incluir mordenita (na fórmula de unidade estrutural M é Na, x é 8, y é 40 e w é 24), faujasita (na
 15 fórmula de unidade estrutural M pode ser Ca, Mg, Na_2 , K_2 , x é 59, y é 133 e w é 235), clinoptilolita (na fórmula de unidade estrutural M é Na_2 , x é 6, y é 30 e w é 24), cancrinita ($\text{Na}_8(\text{AlSiO}_4)_6(\text{HCO}_3)_2$, e gmelinita. Os zeólitos sintéticos geralmente têm a mesma estrutura de célula de unidade exceto
 20 que o cátion pode em alguns casos ser substituído por um complexo de um metal de álcali, tipicamente Na e amônio de tetrametila (TMA) ou cátion pode ser um tetrapropilamônio (TPA). Os zeólitos sintéticos incluem zeólito A (por exemplo, na fórmula de unidade estrutural M é Na_2 , x é 12, y é
 25 12 e w é 27), zeólito X (por exemplo, na fórmula de unidade estrutural M é Na_2 , x é 86, y é 106 e w é 264), zeólito Y (por exemplo, na fórmula de unidade estrutural M é Na_2 , x é 56, y é 136 e w é 250), zeólito L (por exemplo, na fór-

mula de unidade estrutural M é K_2 , x é 9, y é 27 e w é 22), e zeólito ômega (por exemplo, na fórmula de unidade estrutural M é $Na_{6,8}TMA_{1,6}$, x é 8, y é 28 e w é 21). Os zeólitos preferidos têm um tamanho de poro de intermediário tipicamente de cerca de 5 a 10 ângstrons (tendo um índice de restrição modificado de 1 a 14 como descrito abaixo). Os zeólitos sintéticos são preparados através de processo de gel (alumina e silicato de sódio) ou um processo de argila (caulim) que formar uma matriz à qual o zeólito é adicionado.

10 Alguns zeólitos sintéticos comercialmente disponíveis são descritos na Patente U.S. 4.851.601. Os zeólitos podem sofrer permuta de íons para arrastar um metal catalítico ou pode ser feito ácidos através de permuta de íons com íons de amônio e desamoniação subsequente (veja a referência acima

15 Kirk Othmer).

O índice de restrição modificado é definido nos termos da hidroisomerização de n-decano sobre o zeólito. Em uma produção de isodecano de cerca de 5% o índice de restrição modificado (CI*) é definido como

20 $CI^* = \text{produção de 2-metilnonano} / \text{produção de 5-metilnonano}.$

Os zeólitos úteis como suporte para o catalisador de clivagem de anel também tem um índice de amplitude (SI) ≤ 20 . Esta relação é definida relativa ao hidrocraqueamento de C_{10} cicloalcanos tal como butilcicloexano sobre o zeólito.

25 $Si = \text{produção de isobutano} / \text{produção de n-butano}.$

Alguns zeólitos úteis incluem zeólitos sintéticos tendo as características de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23 e

MCM-22, preferivelmente ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, Beta e MCM-22.

A corrente de produto do processo da presente invenção compreende uma corrente de hidrocarboneto tipicamente compreendendo menos do que 5, preferivelmente menos do que 2% em peso de metano de 30 a 90% em peso de C₂₋₄ hidrocarbonetos; de 45 a 5% em peso de C₅₊ hidrocarbonetos (parafinas) e de 20 a 0% em peso de compostos mono aromáticos. Dependendo de como os processos são conduzidos (por exemplo, LHSV ou WHSV no segundo estágio do processo e suporte e os componentes de metais do catalisador de abertura de anel) a composição da corrente de produto resultante pode ser substituída. Em LHSV mais baixa na segunda etapa a maioria dos aromáticos é consumidas de modo que o componente aromático pode ser reduzido virtualmente para zera e haja um aumento correspondente nos componentes C₂₋₄ (70 a 90% em peso) e os componentes C₅₊ (10 a 20% em peso). Em LHSV mais elevada há um aumento nos componentes aromáticos (5 a 20% em peso) e uma diminuição correspondente nos componentes C₂₋₄ (30 a 45% em peso) e C₅₊ (40 a 50% em peso). Alguém de experiência ordinária na técnica pode variar as condições de operação dos processos para alterar a composição da corrente de produto dependendo dos fatores tal como demanda comercial e da disponibilidade de outras unidades para integração da corrente de produto tal como uma unidade de etilbenzeno, etc.

Em ainda outras modalidades da presente invenção o processo pode ser integrado com um craqueador de hidrocarboneto para produção de olefinas. A corrente de alcano mais

baixa da presente invenção é alimentada pelo craqueador para gerar olefinas e o hidrogênio gerado do craqueador é empregado como corrente de alimentação de hidrogênio para o processo da presente invenção. Em uma outra modalidade a presente invenção pode ser integrada com ou uma unidade de etilbenzeno ou uma unidade de etilbenzeno junto com um craqueador a vapor para produção de olefina. A corrente de produto aromático (por exemplo, benzeno) pode ser empregada como corrente de alimentação para a unidade de etilbenzeno junto com etileno do craqueador de olefina.

Os leitos catalisadores empregados na presente invenção podem ser fixados ou leitos fluidificados, preferivelmente fixados. Os leitos fluidificados podem ser um leito recirculação que é continuamente regenerado.

Um processo de elevador de areia oleaginosa integrado, saturação aromática, clivagem aromática e craqueador de hidrocarboneto serão descritos em conjunto com a Figura 3.

O lado à esquerda 2 da figura esquematicamente mostra um elevador de areia oleaginosa 1 e o lado à direita da Figura 3 esquematicamente mostra uma combinação de uma unidade de saturação aromática, uma unidade de clivagem de anel e um craqueador de hidrocarboneto.

O betume 3 das areias oleaginosas, geralmente diluído com um diluente de hidrocarboneto para fornecer transporte e manipulação mais fácil, é alimentado por uma unidade de destilação convencional 4. A corrente de diluente é recuperada da unidade de destilação e reciclada de volta

para o elevador ou unidade de separação de areia oleaginosa (separação de óleo de particulados (rochas, areia, areia grossa etc.)). Uma corrente de nafta 6 de unidade de destilação 4 é alimentada por uma unidade hidrotratador de nafta 7. Nafta hidrotratada 8 de hidrotratador de nafta 7 é recuperada. A corrente de gás elevada 9 é uma corrente de parafina leve/gás leve (por exemplo, metano, etano, propano, e butano), é alimentada por craqueador de hidrocarboneto 10.

A corrente de diesel 11 da unidade de destilação 4 é alimentada por uma unidade de hidrotratador de diesel 12. A corrente de diesel 13 da unidade hidrotratador de diesel 12 é recuperada. A corrente elevada 14 é um corrente de parafina leve de gás leve (metano, etano, propano, e butano) e combinada com corrente de parafina leve de gás leve 9 e alimentada pelo craqueador de hidrocarboneto 10. A corrente de óleo de gás 15 da unidade de destilação 4 é alimentada por uma unidade de destilação à vácuo 16. A corrente de óleo de gás à vácuo 17 da unidade de destilação à vácuo 16 é alimentada por um hidrotratador de óleo de gás 18. A corrente de gás leve 19 (metano, etano, e propano) do hidrotratador de óleo de gás é combinada com correntes de gás leve 9 e 14 e alimenta por craqueador de hidrocarboneto 10. O óleo de gás à vácuo hidrotratado 20 do hidrotratador de óleo de gás à vácuo 18 é alimentado por uma unidade de NHC (unidade de craqueamento de óleo NOVA Chemicals Heavy - um craqueador catalítico) unidade 21.

A corrente de fundo 22 da unidade de destilação à vácuo 16 é um resíduo do vácuo (pesado) e é enviada para um

coqueificador prolongado 23. O coqueificador prolongado produz varias correntes. Há um corrente de parafina leve de gás leve 24 (metano, etano, propano, e butano) que é combinada com correntes de parafina leve de gás leve 9, 14, 24 e 19 e enviada para o craqueador de hidrocarboneto 10. Uma corrente de nafta 25 enviada para unidade de hidrotratador nafta 7 para produzir uma corrente de nafta 8 que é recuperada e uma corrente de parafina leve de gás leve 9 que é enviada para o craqueador de hidrocarboneto 10. A corrente de diesel 26 é enviada a unidade de hidrotratador de diesel 12 para produzir diesel hidrotratado 13 que é recuperado e corrente de parafina leve de gás leve 14 que é alimentada pelo craqueador de hidrocarboneto 10. Uma corrente de óleo de gás 27 é alimentada por uma unidade hidrotratador de óleo de gás à vácuo 18 resultante em um corrente de óleo de gás hidrotratado 20 que é alimentada pela unidade NHC 21. O fundo do coqueificado prolongado 23 é coque 28.

A unidade de NHC 21 também produz uma corrente de fundo de coque 28. Uma corrente de óleo de lama 29 da unidade de NHC 21 é alimentada outra vez pelo coqueificador prolongado 23. Uma corrente de parafinas leve de gás leve (metano, etano, propano e butano) 30 de unidade de NHC 21 é alimentada por craqueador de hidrocarboneto 10. Uma corrente de óleo de ciclo (ambos óleo de ciclo pesado e óleo de ciclo leve) 31 de unidade de NHC 21 é alimentada por uma unidade de saturação aromática 32 como descrito acima. Uma fração de gasolina 34 da unidade de NHC 21 é recuperada separadamente. Um óleo de ciclo parcialmente hidrogenado (óleo de

ciclo pesado e óleo de ciclo leve no qual pelo menos um anel é saturado) 33 da unidade de saturação aromática 32 é alimentado por uma unidade de clivagem de anel aromático 35. Embora não mostrado nesta figura esquemática ambas unidade
5 de saturação aromática 32 e unidade de clivagem de anel aromático 35 são alimentadas com hidrogênio que pode ser do craqueador de hidrocarboneto 10. Uma corrente da unidade de clivagem de anel aromático é um corrente de gasolina 34 que é combinada com a corrente de gasolina da unidade NHC (cra-
10 queador NOVA Heavy Oil) 21. A outra corrente 36 da unidade de clivagem de anel aromático 35 é uma corrente de parafínica que é alimentada por craqueador de hidrocarboneto 10.

O craqueador de hidrocarboneto 10 produz vários correntes incluindo uma corrente aromática 37, que pode ser
15 alimentada outra vez pela unidade de saturação aromática 32; uma corrente de hidrogênio 38 que pode ser empregada no processo da presente invenção (por exemplo, como corrente de alimentação para a unidade de saturação de anel aromático 32 e/ou a unidade de clivagem de anel aromático 35); corrente
20 de metano 39; corrente de etileno 40; corrente de propileno 41; e um corrente de C_4 é 42 misturados.

Como notável acima o processo integrado pode também incluir uma unidade de etilbenzeno e uma unidade de estireno. A unidade de etilbenzeno deve usar correntes aromá-
25 ticas e etileno do craqueador e a unidade de estireno deve usar etilbenzeno resultante e gera uma corrente de estireno e hidrogênio.

A presente invenção será ilustrada pela seguintes

exemplos não limites.

Os exemplos mostram um processo no qual naftalina de metila é primeiro hidrogenado e então craqueado na presença de um catalisador de Pd em um zeólito de tamanho médio em um único reator. A dificuldade com este processo é que a hidrogenação completa dos anéis aromáticos fundidos é muito lento devido ao impedimento adsorptivo. Após ambos anéis terem sido saturados a clivagem de anel ocorrido.

Exemplo 1

O reator foi carregado com 500 mg de catalisador seco. Antes de começar a reação, o catalisador foi pré-tratado em fluxos de ar (16 h, $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), nitrogênio (1 h, $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e hidrogênio (4 h, $240 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) a 300°C para produzir um catalisador de bifuncional com $m_{\text{Pd}} / m_{\text{zeolito, seco}} = 0,2\%$. O gás de veículo de hidrogênio foi carregado com 1-metilnaftaleno (1-M-Np) passando-se sobre um leito fixado de um sólido inerte e contas de vidro contendo o composto aromático a 80°C ($P_{\text{aromático}} = 300 \text{ Pa}$). Esta mistura de correntes de alimentação foi conduzida para o reator mantendo o catalisador ativado nas condições de reação de 400°C e 6 MPa. As amostras de produto foram tomadas do efluente do reator após expansão para pressão ambiente. Uma conversão de 100% dos compostos aromático de dois anéis foi obtida. As produções de produtos são mostradas na Tabela 1.

TABELA 1

Produções de Produtos (com base em Frações de Massa) Obtidas na Conversão de 1-M-Np Em 0,2Pd/IH-ZSM-5 a 6 MPa e 400°C

	Produções do Produto (com base em Frações de Massa)
Metano	5% em peso
Etano	13% em peso
Propano	41% em peso
2-metilpropano	19% em peso
n-butano	15% em peso
2-metilbutano	5% em peso
n-pentano	3% em peso

O experimento no Exemplo 1 foi continuada durante 167 h. Na Figura 1 a conversão de 1-metilnaftaleno às 400°C e 6 MPa é exibida como uma função de tempo sobre a corrente. Como mostrado, o catalisador é altamente estável durante 167 h na corrente.

Exemplo 2

Nesta seção, a influência da estrutura de poro de zeólito de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23 e MCM-22 na conversão de 1-M-Np foi estudada. Como mostrado na Tabela 2, a reação sobre os zeólitos contendo Pd leva aos seguintes produtos: metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, 2-metilbutano, n-pentano, dimetilbutanos, metilpentanos, 3,3-dimetilpentano e metilcicloexano.

TABELA 2

Produções de Produtos (com base nas Frações de Massa) Obtidas na Conversão de 1-M-Np Em Zeólitos Diferentes a 6 MPa e 400°C

	0,2Pd / H- ZSM-5	0,2Pd / H- ZSM- 11	0,2Pd /H- ZSM- 12	0,2Pd /H- ZSM- 23	0,2Pd /H- MCM- 22
n_{Si}/n_{Al}	19	34	60	48	14
X_{1-M-Np} /%	100	97	96	100	96
Y_{metano} /% em peso	5	2	1	2	2
Y_{etano} /% em peso	13	7	3	22	25
$Y_{propano}$ /% em peso	41	36	27	31	33
$Y_{2-metilpropano}$ /% em peso	19	15	25	16	17
$Y_{n-butano}$ /% em peso	15	22	16	13	8
$Y_{2-metilbutano}$ /% em peso	4	9	11	3	3
$Y_{n-pentano}$ /% em peso	3	4	7	2	3
$Y_{2,2-dimetilbutano}$ /% em peso	0	2	1	5	2
$Y_{2,3-dimetilbutano}$ /% em peso	0	0	1	4	0
$Y_{2-metilpentano}$ /% em peso	0	0	2	0	0
$Y_{3-metilpentano}$ /% em peso	0	0	2	0	0
$Y_{3,3-dimetilpentano}$ /% em peso	0	0	0	0	2
$Y_{metilcicloexano}$ /% em peso	0	0	0	2	1
$Y_{C_2+ -n-alcanos}$ /% em peso	72	69	53	68	69
$Y_{iso-alcanos}$ /% em peso	23	26	42	28	24

Um zeólito de 0,2Pd/H-ZSM-5 a 400°C e 6,0 MPa, 1-M-Np é convertido com um produto de C₂+n-alcano (isto é, n-alcanos com dois e mais átomos de carbono) de 72% em peso. Esta fração consiste em etano (13% em peso), propano (41% em peso), n-butano (15% em peso) e n-pentano (3% em peso). So-

mente produções levemente mais baixas para C_{2+} -n-alcanos (69% em peso) são obtidas em zeólito 0,2Pd/H-ZSM-11.

Porém, um zeólito 0,2Pd/H-ZSM-12, as produções para os produtos de C_{2+} -n-alcano desejados são muito menores (53% em peso). Os subprodutos em zeólito 0,2Pd/H-ZSM-5 são os 2-metilpropano alcanos ramificado (19% em peso) e 2-metilbutano (4% em peso). Em zeólito 0,2Pd/H-ZSM-12, a produção de iso-alcanos exceto de iso-butano e iso-pentano é 6% em peso (2,2-dimetilbutano: 1% em peso de 2,3-dimetilbutano: 1% em peso de 2-metilpentano: 2% em peso de 3-metilpentano: 2% em peso). Nos catalisadores de zeólito 0,2Pd/H-ZSM-23 e 0,2Pd/H-MCM-22, uma produção de C_{2+} -n-alcano de 68 e 69% em peso é obtida, respectivamente: etano (22 e 25% em peso), propano (31 e 33% em peso), n-butano (13 e 8% em peso) e n-pentano (2 e 3% em peso). Os subprodutos nos dois zeólitos são alcanos ramificados com uma produção de 28 e 24% em peso, respectivamente.

Da Tabela 2 os catalisadores apoiados em ZSM-5, ZSM-11 e ZSM-12 tendem a produzir mais propano e parafinas mais elevadas. O catalisado apoiado em ZSM-23 e MCM-22 produz uma quantidade elevada de etano que pode ser uma corrente melhor para craqueadores de tipo de etano.

Exemplo 3

A influência da pressão total (P_{total}) sobre o desempenho catalítico de zeólito 0,2Pd/H-ZSM-11 foi estudada em $T = 400^{\circ}C$ e $WHSV = 0,003 \text{ h}^{-1}$. A conversão e a distribuição de produto são determinadas na Figura 2. A conversão de 1-metilnaftaleno é entre 99 e 93% na faixa de pressão estu-

dada. O aumento a pressão de 2,0 a 6,0 MPa causou uma diminuição na produção dos produtos desejados de 73 a 61% em peso. A produção de etano diminuiu de 9 a 5% em peso, a produção de propano de 46 a 39% em peso e a produção de n-butano de 18 a 17% em peso. Além disso, a relação de $Y_{\text{iso-butano}} / Y_{\text{n-butano}}$ alterou de 0,7 para 1,0. A formação dos isoalcanos é obviamente preferida em pressões totais mais elevadas.

Exemplo 4

O processo de saturação de anel e abertura de anel da presente invenção - (Clivagem de Anel Aromática - ARORINCLE) compreende duas etapas: na primeira etapa ao corrente de alimentação total - Óleo de Gás (GO), é hidrotratado. Nesta etapa os venenosos de enxofre e nitrogênio do catalisador são removidos e aromáticos são saturados para naftênicos. Esta etapa é principalmente para proteger catalisador de metal da segunda etapa, tipicamente metal nobre, dos venenos do catalisador. O produto líquido da primeira etapa é separado da corrente de gás (metano), e este produto líquido é empregado como alimentação para a segunda etapa, na qual os anéis de naftênico e aromáticos são abertos para formar parafinas leves valiosas (C_2 a C_4).

As excussões experimentais no laboratório foram realizadas em um reator de leito fixados no modo de fluxo. Por causa disto a unidade contém só um reator, todas as excussões foram feitas em um tal modo que a primeira etapa fosse realizada. Conseqüentemente, outro catalisador foi recarregado para a segunda etapa da reação ocorrer. O cata-

lisador empregado pela primeira etapa é um leito de catalisador empilhado: o primeiro leito de catalisador é um catalisador de $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ e o segundo é um catalisador de $\text{Ni-Mo/Al}_2\text{O}_3$. Ambos são catalisadores disponíveis comercialmente. Os catalisadores foram sulfitado *in-situ* antes do início da excussão por procedimento padrão.

Após a sulfitação ser completada, o leito de catalisador é aquecido até a temperatura de reação desejada a uma taxa de aquecimento de 30°C por hora e o Óleo de Gás (GO) é introduzido no reator.

O produto líquido do reator é separado do gás no separador de gás, coletado no recipiente de vidro e mantido na geladeira de laboratório. Após a quantidade suficiente de GO hidrotratado ser controlada o produto líquido é borbulhado com o nitrogênio para separar o resto do H_2S capturado do produto líquido. O GO livre de gás e controlado é então introduzido no reator, que é carregado com o catalisador de Pd/Zeólito . Antes de começar esta segunda etapa de reação, o catalisador foi inicialmente pré-tratado em fluxo de ar (16 h, $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$), nitrogênio (1 h, $150\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) e hidrogênio (4 h, $240\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$) a 300°C a pressão atmosférica.

Os seguintes exemplos mostram 2 casos do processo de ARORINCLE realizados em condições diferentes. A corrente de alimentação para estas excussões foi Óleo de Gás derivado de areias oleaginosa com uma faixa de ponto de ebulição de 190°C e 548°C , que foi pré-hidrotratado para reduzir o teor de heteroátomos. A diferença entre Exemplo 4A e 4B é que no 4B, a LHSV para o segundo estágio da reação foi reduzida (de

0,5 a 0,2 h⁻¹), resultando em parafinas mais elevadas (C₂ a C₄) e produtos saturados. O processo pode ser ajustado para parafinas elevadas mais produto saturados com produto BTX baixo ou vice-versa, como desejado, dependendo das necessidades de mercado.

Os resultados das excussões 4A e 4B são apresentados nas tabelas abaixo.

Tabela 4A

	1. Etapa: HDS, HDN, HDA		2. Etapa: Clivagem de Anel	
T [°C]	410		380	
P [psi]	6894,75		6205,28	
LHSV [h ⁻¹]	0,5		0,5	
	% em peso da Alimentação	% em peso do Produto	% em peso da Alimentação	% em peso do Produto
Metano	0	0,70	0	0,69
Parafinas Leve Totais	0	3,5	0	32,48
Etano		1,01		3,15
Propano		1,57		16,18
n-Butano		0,30		7,78
Iso-Butano		0,26		5,37
H ₂ S		0,28		
Amônia		0,08		
Saturados Líquido Totais	46,2	54,8	57,2	47,56

C ₅				15,62
C ₆				8,47
C ₇				3,17
C ₈				1,17
C ₉				2,52
C ₁₀				1,57
< C ₁₀				15,04
Aromáticos Totais	53,8	41,0	42,8	19,27
Benzeno				3,29
Tolueno				5,49
Xilenos				4,59
Etil-Benzeno				1,34
C ₉ -Aromáticos				4,56
mono Aromáticos	27,6	30,18	31,5	
Diaromáticos	11,6	7,57	7,90	
Poliaromáticos	14,6	3,25	3,4	
Heterátomos				
Enxofre [ppm]	2800	<100	<100	
Nitrogenio [ppm]	867,1			

Tabela 4B

	1. Etapa: HDS, HDN, HDA		2. Etapa: Clivagem de Anel	
T [°C]	410		380	
P [psi]	6894,75		6205,28	
LHSV [h ⁻¹]	0,5		0,5	
	% em peso da	% em peso do Produto	% em peso da	% em peso do Produto

	alimen- tação		Alimen- tação	
Metano	0	0,70	0	1,41
Parafinas Leve	0	3,5	0	37,82
Totais				
Etano		1,01		4,50
Propano		1,57		16,65
n-Butano		0,30		10,34
Iso-Butano		0,26		6,33
H ₂ S		0,28		
Amônia		0,08		
Saturados Líqui- do Totais	46,2	54,8	57,2	55,48
C ₅				12,78
C ₆				7,49
C ₇				4,02
C ₈				3,33
C ₉				2,36
C ₁₀				9,97
< C ₁₀				15,53
Aromáticos To- tais	53,8	41,0	42,8	5,29
Benzeno				0,12
Tolueno				0,20
Xilenos				0,65
Etil-Benzeno				0,35
C ₉ -Aromáticos				3,97
mono Aromáticos	27,6	30,18	31,5	

Diaromáticos	11,6	7,57	7,90	
Poliaromáticos	14,6	3,25	3,4	
Heterátomos				
Enxofre [ppm]	2800	<100	<100	
Nitrogenio [ppm]	867,1			

Com base nos resultados na Tabela 4A uma simulação de computador do Processo ARORINCLE foi realizada para as condições apresentadas na Tabela 4A. Para uma corrente de alimentação de 1 tonelada métrica (por exemplo 1.000 kg) de 5 óleo de gás e 120 kg de H_2 , deve ser separado no separador de líquido 7,84 kg de metano, 35,17 kg de produtos C_{2-4} , (por exemplo, separadamente recuperado), H_2S e NH_3 . O separador de líquido deveria conter $(1000 + 120 - (7,84 + 35,17)) = 1076,89$ kg de corrente de alimentação líquida (saturados e 10 aromáticos). Isto deve ser alimentado pelo segundo reator junto com 75 kg de H_2 e a corrente de produto resultante deve compreender 7,92 kg de H_2 ; 372,86 kg de produtos C_{2-4} , 545,97 kg de C_5^+ (parafinas) e 221,21 kg de benzeno, tolueno e xileno (BTX).

15 Com base nos resultados na tabela 4B uma simulação de computador do processo ARORINCLE foi realizado para as condições apresentadas na tabela 4B. Para uma corrente de alimentação de 1 tonelada métrica (por exemplo 1.000 kg) de 20 óleo de gás e 120 kg de H_2 , deve ser separado no separador de líquido 7,84 kg de metano, 35,17 kg de produtos C_{2-4} , (por exemplo, separadamente recuperado), H_2S e NH_3 . O separador de líquido deveria conter $(1000 + 120 - (7,84 + 35,17)) = 1076,89$ kg de corrente de alimentação líquida (saturados e

aromáticos). Isto deve ser alimentado pelo segundo reator junto com 100 kg de H_2 e a corrente de produto resultante deve compreender 16,54 kg de H_2 ; 443,61 kg de produtos C_{2-4} , 650,76 kg de C_5^+ (parafinas) e 62,05 kg de benzeno, tolueno e xileno (BTX).

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

A presente invenção fornece um processo para aumentar os produtos pesados tal como areia de alcatrão para parafina mais leve e particularmente produtos de parafina mais baixa.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para hidrocraqueamento de uma corrente de alimentação compreendendo não menos do que 20% em peso de um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis aromáticos fundidos cujos compostos são não substituídos ou substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila para produzir uma corrente de produto compreendendo não menos do que 35% em peso de uma mistura de C_{2-4} alcanos, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende:

(i) passar a referida corrente de alimentação por uma unidade de saturação de anel a uma temperatura de 300°C a 500°C e uma pressão de 2 a 10 MPa junto com 100 a 300 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação sob um catalisador de hidrogenação aromático para produzir uma corrente na qual não menos do que 60% em peso dos referidos um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis cujos compostos são não substituídos ou substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila pelo menos um dos anéis aromáticos tendo sido completamente saturado;

(ii) passar a corrente resultante por uma unidade de clivagem de anel em uma temperatura de 200°C a 600°C e uma pressão de 1 a 12 MPa junto com 50 a 200 kg de hidrogênio por 1.000 kg da referida corrente resultante sob um catalisador de clivagem de anel; e

(iii) separar o produto resultante em uma corrente de C_{2-4} alcanos, uma corrente parafínica líquida e uma corrente aromática.

2. Processo, de acordo com reivindicação 1,

CARACTERIZADO pelo fato de que o catalisador de hidrogenação aromático compreende de 0,0001 a 5% em peso de um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Ni, W, e Mo.

3. Processo, de acordo com reivindicação 2,
5 **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de clivagem de anel compreende de 0,0001 a 5% em peso de um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Pd, Ru, Is, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, e V em um suporte tendo um índice de amplitude menor do que ou igual a 20 e um índice
10 de restrição modificado de 1 a 14.

4. Processo, de acordo com reivindicação 3,
CARACTERIZADO pelo fato de que na etapa (i) a temperatura é de 350°C a 450°C e uma pressão de 4 a 8 MPa.

5. Processo, de acordo com reivindicação 4,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (i) hidrogênio é alimentado pela unidade de saturação de anel a uma taxa de 100 a 200 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação.

6. Processo, de acordo com reivindicação 5,
20 **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (ii) a temperatura é de 350°C a 500°C e uma pressão de 3 a 9 MPa.

7. Processo, de acordo com reivindicação 6,
CARACTERIZADO pelo fato de que na etapa (ii) hidrogênio é alimentado pela unidade de saturação de anel a uma taxa de
25 50 a 150 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação.

8. Processo, de acordo com reivindicação 7,
CARACTERIZADO pelo fato de que o catalisador de hidrogenação

aromático do suporte refratário é alumina.

9. Processo, de acordo com reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato de que no catalisador de clivagem de anel o componente ácido é selecionado do grupo consistindo em aluminosilicatos, silicoaluminofosfatos e galosilicatos.

10. Processo, de acordo com reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o componente ácido do catalisador de clivagem de anel é selecionado do grupo consistindo em mordenita, cancrinita, gmelinita, faujasita e clinoptilolita e zeólitos sintéticos.

11. Processo, de acordo com reivindicação 10, **CARACTERIZADO** pelo fato de que no catalisador de hidrogenação aromático compreende de 0,05 a 3% em peso de um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Ni, W e Mo, com base no peso total do catalisador.

12. Processo, de acordo com reivindicação 11, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de clivagem de anel compreende de 0,05 a 3% em peso de um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Pd, Ru, Pt, Mo, W, e V.

13. Processo, de acordo com reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de que no catalisador de clivagem de anel o suporte é selecionado do grupo de zeólitos sintéticos tendo características de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, Beta e MCM-22.

14. Processo, de acordo com reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a corrente de produto compreende não menos do que 45% em peso de um ou mais C₂₋₄ alcanos.

15. Processo, de acordo com reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser integrado com um craqueador de hidrocarboneto onde o hidrogênio produzido pelo referido craqueador é alimentado pela unidade de saturação de anel e
5 pela unidade de clivagem de anel e a corrente de C_{2-4} alcanos é empregada como alimentação para o craqueador de hidrocarboneto.

16. Processo, de acordo com reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser adicionalmente integrado com
10 uma unidade de etilbenzeno onde a corrente de produto aromático é alimentada à unidade de etilbenzeno.

17. Processo, de acordo com reivindicação 15, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser adicionalmente integrado com uma unidade de etilbenzeno onde parte do etileno do craquea-
15 dor é também alimentado à unidade de etilbenzeno.

18. Processo integrado para a melhoria de um hidrocarboneto inicial compreendendo não menos do que 5% em peso de um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis aromáticos fundidos cujos compostos são não substitu-
20 tuidos ou substituídos por até dois radicais de C_{1-4} alquila, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende submeter o hidrocarboneto a várias etapas de destilação para produzir uma corrente intermediária compreendendo não menos do que 20% em peso de um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos
25 dois anéis aromáticos fundidos cujos compostos são não substituídos ou substituídos por até dois radicais C_{1-4} alquila, a melhoria compreendendo:

(i) passar a referida corrente intermediária por

uma unidade de saturação de anel a uma temperatura de 300°C a 500°C e uma pressão de 2 a 10 MPa junto com de 100 a 300 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação sob um catalisador de hidrogenação aromático para produzir uma corrente na qual não menos do que 60% em peso dos referidos um ou mais compostos aromáticos contendo pelo menos dois anéis cujos compostos são não substituídos ou substituídos por até dois radicais C₁₋₄ alquila pelo menos um dos anéis aromáticos tendo sido completamente saturado;

10 (ii) passar a corrente resultante por uma unidade de clivagem de anel a uma temperatura de 200°C a 600°C e uma pressão de 1 a 12 MPa junto com 50 a 200 kg de hidrogeno por 1.000 kg da referida corrente restante sob um catalisador de clivagem de anel; e

15 (iii) separar o produto resultante em uma corrente de C₂₋₄ alcanos, uma corrente parafínica líquida e um corrente de aromáticos.

19. Processo, de acordo com reivindicação 18, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de hidrogenação aromático compreende de 0,0001 a 5% em peso de Mo e de 0,0001 a 5% em peso de Ni depositado em um suporte refratário.

20. Processo, de acordo com reivindicação 19, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de clivagem de anel compreende de 0,0001 a 5% em peso de um ou mais metais selecionados do grupo consistindo em Pd, Ru, Pt, Mo, W, e V em um suporte tendo um índice de amplitude menor do que ou igual a 20 e um índice de restrição modificado de 1 a 14.

21. Processo, de acordo com reivindicação 20, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (i) a temperatura é de 350°C a 450°C e uma pressão de 4 a 8 MPa.

22. Processo, de acordo com reivindicação 21, **5 CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (i) hidrogênio é alimentado pela unidade de saturação de anel a uma taxa de 100 a 200 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação.

23. Processo, de acordo com a reivindicação 22, **10 CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (ii) a temperatura é de 350°C a 500°C e uma pressão de 3 a 9 MPa.

24. Processo, de acordo com reivindicação 23, **CARACTERIZADO** pelo fato de que na etapa (ii) hidrogênio é alimentado pela unidade de saturação de anel a uma taxa de **15 50 a 150 kg de hidrogênio por 1.000 kg de carga de alimentação.**

25. Processo, de acordo com reivindicação 24, **CARACTERIZADO** pelo fato de que no catalisador de hidrogenação aromático o suporte refratário é alumina.

20 26. Processo, de acordo com reivindicação 25, **CARACTERIZADO** pelo fato de que no catalisador de clivagem de anel o suporte é selecionado do grupo consistindo em aluminosilicatos, silicoaluminofosfatos e galosilicatos.

25 27. Processo, de acordo com reivindicação 26, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o catalisador de clivagem de anel é selecionado do grupo consistindo em mordenita, cancrinita, gmelinita, faujasita e clinoptilolita e zeólitos sintéticos.

28. Processo, de acordo com reivindicação 27,
CARACTERIZADO pelo fato de que no catalisador de hidrogena-
ção aromático compreende de 0,05 a 3% em peso de um ou mais
metais selecionados do grupo consistindo em Ni, W e Mo, com
5 base no peso total do catalisador.

29. Processo, de acordo com reivindicação 28,
CARACTERIZADO pelo fato de que o catalisador de clivagem de
anel compreende de 0,05 a 3% em peso de um ou mais metais
selecionados do grupo consistindo em Pd, Ru, Is, Os, Cu, Co,
10 Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W, e V em um suporte tendo um
índice de amplitude menor do que ou igual a 20 e um índice
de restrição modificado de 1 a 14.

30. Processo, de acordo com reivindicação 29,
CARACTERIZADO pelo fato de que no catalisador de clivagem de
15 anel o suporte é selecionado do grupo de zeólitos sintéticos
tendo as características de ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23,
Beta e MCM-22.

31. Processo, de acordo com reivindicação 30,
CARACTERIZADO pelo fato de que o hidrocarboneto inicial é
20 derivado de uma ou mais fontes selecionadas do grupo consis-
tindo em óleo de xisto, areias de alcatrão e areias oleagi-
nosas.

Fig. 1

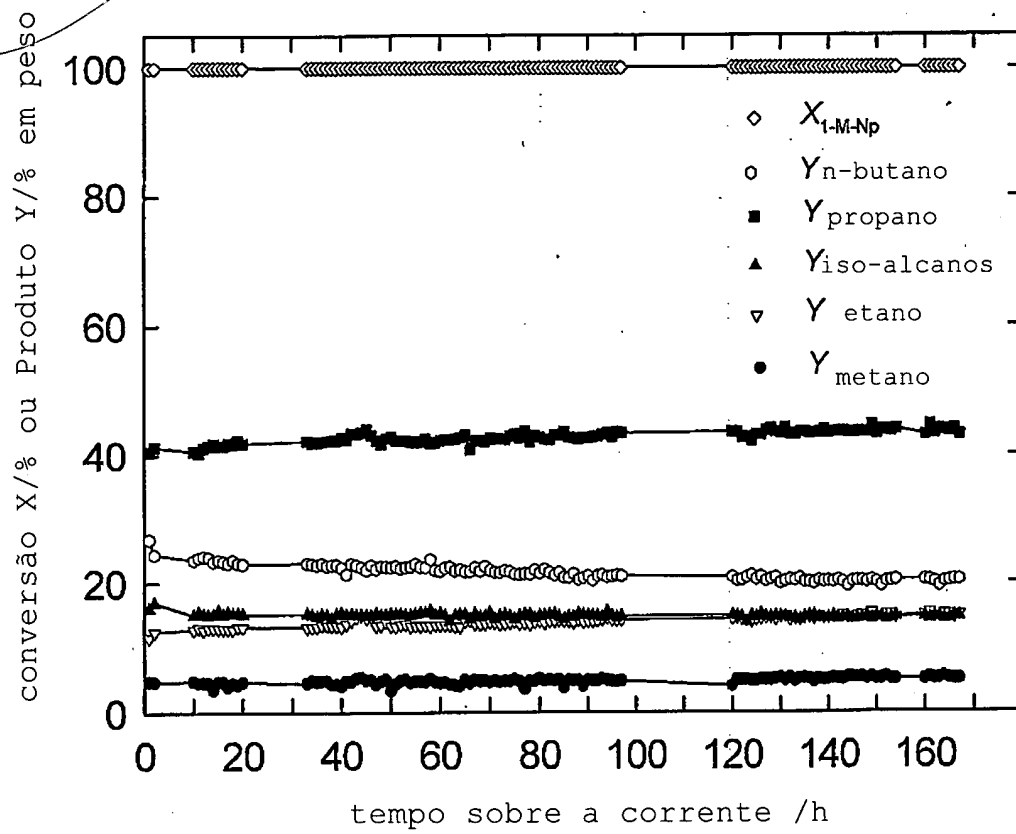
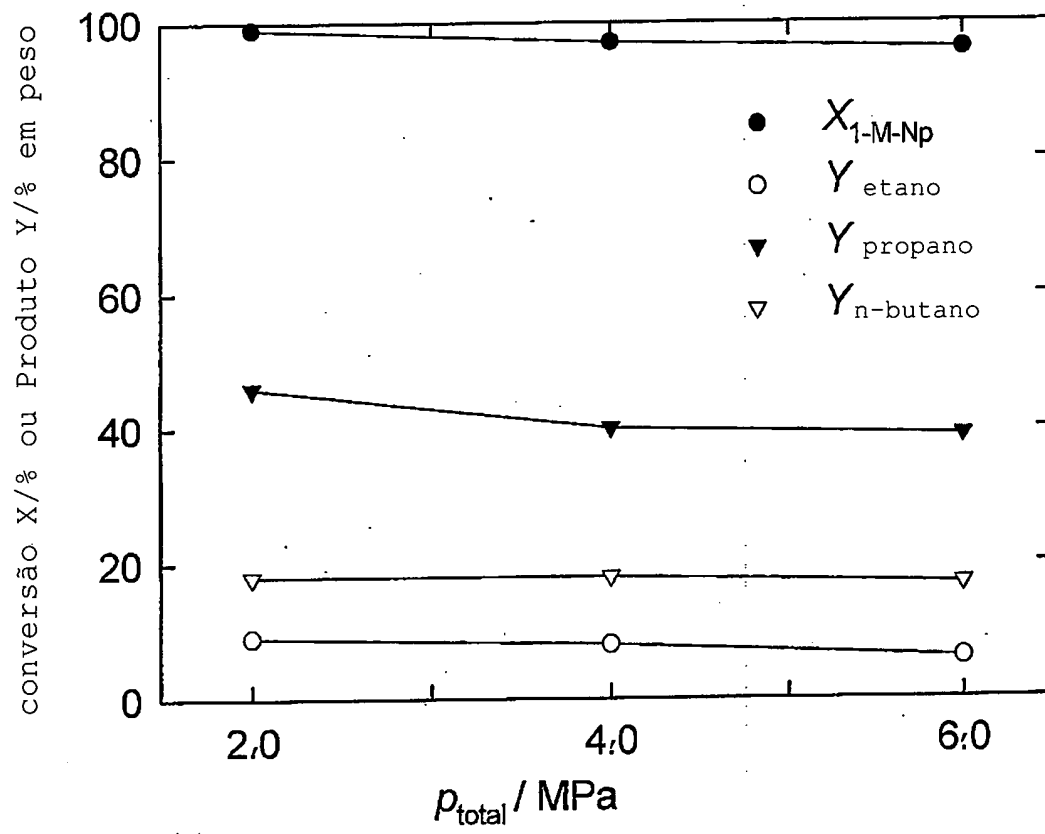
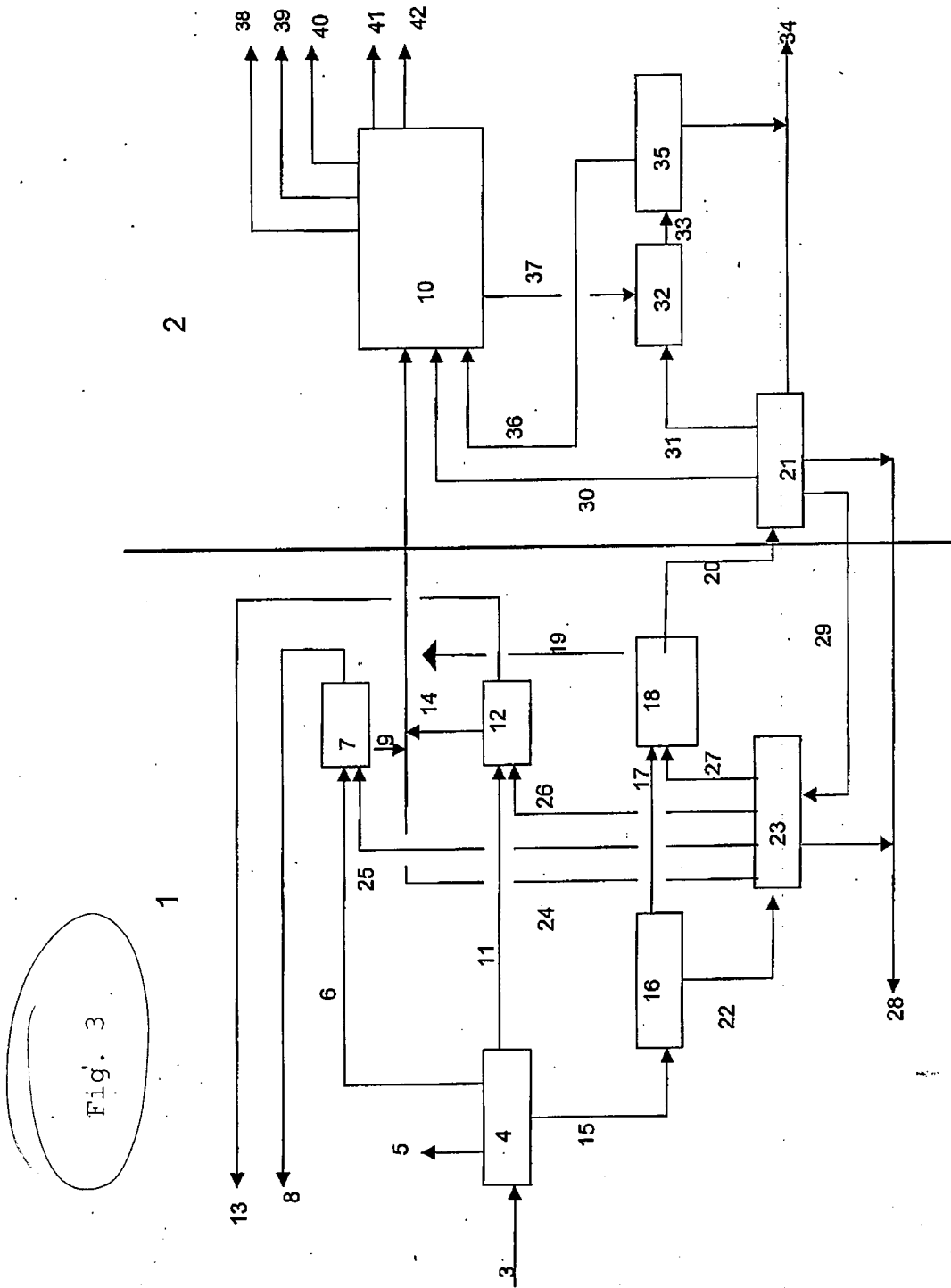


Fig. 2





[illegible]

ANEL"

15