



(22) Data de Depósito: 22/12/2006
(43) Data da Publicação: 29/11/2011
(RPI 2134)



C10G 11/04
C10G 51/02
C10G 69/04
B01J 23/00
B01J 27/236
B01J 21/00

(87) Publicação Internacional: WO 2007/082629de
26/07/2007

O diagrama ilustra o processo de FCC (Fluid Catalytic Cracking) com os seguintes componentes e fluxos:

- Fracionador e Recuperação de gás:** Recebe o produto do primeiro reator e separa os componentes.
 - Saídas: Gas Seco, LPG, Gasolina, LCO.
 - Recebe: Borrás do reator 2.
- Primeiro reator (Extrator):** Recebe a Alimentação para FCC e o Catalisador regenerado para reator 1.
 - Saída: Produto para o Fracionador e Recuperação de gás.
- Regenerador:** Recebe o Catalisador gasto do primeiro reator e o Gases de combustão do segundo reator.
 - Saída: Catalisador regenerado para reator 1.
- Segundo Reator:** Recebe o Catalisador regenerado para reator 2.
 - Saída: Gases de combustão para o Regenerador.

“COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS PARA CRAQUEAMENTO”

Fundamentos da Invenção

O petróleo bruto é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Numa refinaria, o petróleo bruto é submetido a processos de destilação para realizar uma primeira separação por ponto de ebulição. Uma das principais frações obtidas neste processo é o óleo diesel a vácuo (VGO), que é comumente ainda tratado com um processo de craqueamento, em particular, um processo de craqueamento catalítico fluido (FCC). Outras matérias-primas do processo de craqueamento incluem VGO hidro-tratado e óleo residual atmosférico.

Craqueamento é o processo pelo qual as moléculas relativamente grandes de uma matéria-prima tal como VGO são convertidas em frações mais leves. Isto pode ser feito por aquecimento do VGO sob condições não oxidativas, então chamado craqueamento térmico. Se realizado na presença de um catalisador, o processo de craqueamento pode ser conduzido numa temperatura mais baixa.

A maioria dos craqueamentos catalíticos é atualmente realizada por um processo de craqueamento catalítico fluido ou processo FCC. Neste processo partículas pequenas de material catalítico são suspensas num gás de extração. A matéria-prima é pulverizada sobre as partículas catalisadoras através de um pulverizador. As moléculas da matéria-prima são craqueadas sobre as partículas catalisadoras. Os produtos e partículas catalisadoras são carregados pelo gás de extração através do reator. Após a reação, as partículas catalisadoras são separadas dos produtos de reação, e transportadas para uma seção de remoção onde o catalisador é submetido a um tratamento a vapor intenso para remover a maior quantidade possível de moléculas de hidrocarboneto. Após a remoção, as partículas catalisadoras são transferidas para um regenerador onde o coque que foi formado durante a reação é queimado, e o catalisador é regenerado para outra utilização.

O catalisador num processo padrão FCC compreende um zeólito ácido, tal como Y-zeólito ou uma forma estabilizada de um Y-zeólito. Geralmente, o Y-zeólito é combinado com um material de matriz, que pode ser alumina ou sílica-alumina. O catalisador pode ainda compreender componentes para melhorar sua resistência ao envenenamento por metais contaminantes da matéria-prima, em particular níquel e

vanádio. Outros componentes podem estar presentes para capturar enxofre da matéria-prima. Na verdade, o processo de craqueamento ocorre nos sítios ácidos do zeólito e da matriz.

O produto do processo FCC é subsequentemente dividido em várias frações. O gás seco é uma fração de peso molecular baixo que não liquefaz quando comprimido a temperatura ambiente (daí o termo seco). O gás seco compreende hidrogênio, metano, etano, e eteno. A fração de gás de petróleo liquefeito consiste de compostos que estão na forma de gás a temperatura ambiente, mas liquefazem quando comprimidos. Esta fração compreende predominantemente, propano, butano, e suas mono- e di-olefinas.

A fração de gasolina pode apresentar uma faixa de ponto de ebulição desde em torno do ponto de ebulição de nC_5 ($36^\circ C$) a cerca de $220^\circ C$. O ponto final pode variar para atender a objetivos específicos do processo de refino. A fração de gasolina forma a base da gasolina vendida comercialmente como um combustível para veículos equipados com um motor a gasolina. Um dos principais requerimentos para a fração de gasolina é que esta tenha um índice de octano tão alto quanto possível. Hidrocarbonetos de cadeia linear apresentam um índice de octano baixo; hidrocarbonetos de cadeia ramificada apresentam um índice de octano mais alto, com o índice de octano aumentando conforme o número de grupos alquila. As olefinas apresentam um índice de octano alto, e os aromáticos apresentam um índice de octano ainda mais alto.

A fração de óleo leve de reciclo, ou fração LCO forma a base do óleo combustível. Esta é a fração que apresenta um ponto de ebulição acima daquele da fração de gasolina e menor do que cerca de $340^\circ C$. O hidro-tratamento é requerido para converter o LCO em óleo diesel.

A qualidade do LCO, em termos de seu teor de nitrogênio, enxofre e aromáticos, determina a taxa em que a fração LCO pode ser misturada na alimentação que será convertida em óleo diesel no processo de hidro-tratamento. É importante que o óleo diesel apresente um índice de cetano tão alto quanto possível. Os hidrocarbonetos de cadeia linear apresentam um índice de cetano alto; hidrocarbonetos de cadeia ramificada, olefinas e aromáticos apresentam índice de cetano muito baixo.

A fração do produto que apresenta um ponto de ebulição acima de 340°C é referido como “borras”. Embora seja desejável operar numa conversão mais alta possível, a composição da mistura de produto é adversamente afetada pela operação em taxas altas de conversão. Por exemplo, o rendimento de coque aumenta conforme a conversão aumenta. O coque é um termo que descreve a formação de depósitos de carbono e pré-carbono no catalisador. Até um ponto, a formação de coque é essencial para o processo de craqueamento, já que este fornece a energia para a reação endotérmica de craqueamento. Um rendimento alto de coque é, contudo, indesejável, porque este resulta numa perda de material hidrocarbônico e rompimento do balanço de calor já que a queima do coque produz mais calor do que o processo requer. Sob estas condições pode ser necessário liberar parte do calor produzido, por exemplo, fornecendo um dispositivo de resfriamento do catalisador no regenerador, ou realizar o processo num modo de combustão parcial.

A fração das borras que apresenta um ponto de ebulição entre cerca de 340 e 496°C é referida como óleo pesado de reciclo, ou HCO.

De modo geral, a maioria das frações desejáveis do fluxo de produtos do FCC são as olefinas leves, a fração de gasolina, e a fração de LCO. A divisão desejada entre as duas últimas é determinada pela razão entre o número de veículos movidos a diesel e veículos movidos a gasolina, e pela demanda sazonal de combustível para aquecimento.

Devido à necessidade por um alto índice de cetano, é desejável manter a quantidade de aromáticos na fração de óleo leve de reciclo o mais baixa possível. Em termos de seus pontos de ebulição, uma grande porção de qualquer aromático formado terminará na fração de óleo leve de reciclo. Deste modo, é desejável minimizar a quantidade de aromáticos que é formada no processo de craqueamento.

Aromáticos mais leves, tal como benzeno e tolueno, se tornam parte da fração de gasolina do fluxo de produto. Devido a seus altos índices de octano, os componentes aromáticos de gasolina podem ser considerados desejáveis. Contudo, devido a um crescente conceito sobre a toxicidade de compostos aromáticos, tornou-se desejável formar uma fração de gasolina que tem um teor de aromáticos mais baixo. O índice de octano da porção de gasolina da refinaria pode ser aumentado pela alquilação dos vapores

de butileno e isobutano do FCC. Butano adicional pode ser necessário para outros processos de refinaria. O alquilado de alta qualidade também apresenta um teor desejável de aromáticos de muito baixo, reduzindo deste modo o teor de aromáticos da porção total de gasolina.

5 A patente US 2005/0121363 (Vierheilig et al.) revela um processo FCC em que os compostos tipo hidrotalcite são usados como um aditivo para reduzir enxofre na gasolina. Os compostos tipo hidrotalcite são usados em combinação com um zeólito ácido, tal como “E-cat”.

10 A patente US 3904550 (Pine) revela um suporte catalítico que compreende alumina e fosfato de alumínio. O suporte é usado para catalisadores úteis nos processos de hidrodessulfurização e hidrogenitrogenação. O material de suporte também pode ser combinado com materiais de zeólito ácido para uso no hidrocraqueamento ou craqueamento catalítico.

15 É desejável desenvolver um catalisador para uso num processo de craqueamento para o craqueamento da matéria-prima de FCC onde a formação de aromáticos é reduzida comparado com os processos FCC convencionais. É um objetivo particular da presente invenção fornecer um processo de craqueamento para produzir uma fração de óleo leve de reciclo que apresenta um baixo teor de aromáticos.

Resumo da Invenção

20 A presente invenção se refere a uma composição catalítica para uso num processo FCC, a dita composição catalítica tendo sítios básicos e, opcionalmente, sítios ácidos, com a condição de que, se aquele catalisador compreende tanto sítios ácidos quanto básicos, o número de sítios básicos é significativamente maior do que o número de sítios ácidos. A composição catalítica compreende menos de cerca de 3% de um zeólito
25 ácido, e é preferivelmente isento de zeólito ácido.

Um outro aspecto da presente invenção é um processo FCC em que uma matéria-prima é colocada em contato com a composição catalítica conforme aqui definida.

Ainda um outro aspecto da presente invenção é um processo de craqueamento de dois estágios. As condições de craqueamento do primeiro estágio são
30 estabelecidas para minimizar a formação de aromáticos e maximizar o rendimento de

LCO. No segundo estágio, a conversão das borras é maximizada. O efeito líquido será um alto rendimento de LCO de baixos aromáticos. A configuração do processo é muito flexível, mudando-se as condições de operação, a unidade pode ser modificada do modo de destilação máxima para o modo de gasolina+LPG máximo.

5 O catalisador usado pode ser o zeólito ácido padrão, convencional acima mencionado, tal como Y-zeólito ou uma forma estabilizada de um Y-zeólito, contendo catalisadores FCC. Preferivelmente, o Y-zeólito é combinado com um material de matriz, que pode ser alumina ou sílica-alumina. Opcionalmente o catalisador pode ainda compreender componentes para melhorar sua resistência contra envenenamento por metais
10 contaminantes da matéria-prima, em particular, níquel e vanádio. Outros componentes podem estar presentes para capturar enxofre da matéria-prima. Este catalisador convencional é caracterizado pela alta atividade de craqueamento e promove a transferência de hidrogênio que causa a formação de aromáticos na gasolina e na faixa de fervura de LCO.

15 Numa realização preferida do processo de craqueamento de dois estágios, o catalisador é a composição catalítica como aqui definida.

Breve Descrição dos Desenhos

A figura 1 mostra um processo de craqueamento FCC de dois estágios para máximo rendimento de LCO e máximo índice de cetano.

20 A figura 2 mostra as estruturas de conversões e rendimentos de duas matérias-primas diferentes no processo FCC de dois estágios.

A figura 3 mostra o teor de aromáticos de fluxos de produtos diferentes obtidos no processo FCC de dois estágios.

Descrição Detalhada da Invenção

25 A presente invenção é baseada na revelação de que um catalisador que apresenta sítios básicos catalisa a reação de craqueamento via um mecanismo de radical, ou de um-elétron. Isto é similar ao mecanismo que ocorre no craqueamento térmico. A diferença com o craqueamento térmico é que a presença de um catalisador aumenta a velocidade de reação, tornando possível trabalhar em temperaturas de reação mais baixas
30 comparado com o craqueamento térmico.

A presente invenção, numa realização, é uma composição catalítica que compreende um material de básico e menos de 3% em peso de um zeólito ácido. Preferivelmente a composição catalítica é substancialmente isenta de zeólito ácido. O termo “composição catalítica” como aqui usado se refere a combinação de materiais catalíticos que estão em contato com uma matéria-prima de FCC num processo FCC. A composição catalítica pode consistir de um tipo de partículas catalíticas, ou pode ser uma combinação de tipos diferentes de partículas. Por exemplo, a composição catalítica pode compreender partículas de material catalítico principal e partículas de um aditivo catalítico. A composição combinada deve conter menos de 3% em peso de zeólito ácido.

As composições catalíticas da presente invenção fornecem uma conversão de matéria-prima de FCC de pelo menos 10% numa razão catalisador para óleo (CTO) de 10 e uma temperatura de contato abaixo de 700°C. A conversão é definida como (gás seco) + (LPG) + (Gasolina) + (Coque) = 100 - (borras) - (LCO). Preferivelmente, a conversão é pelo menos de 20%, mais preferivelmente pelo menos 30%.

A conversão, como acima definida, não deve exceder 70%, e preferencialmente deve ser menor do que 60%, mais preferivelmente menor do que 55%.

Em contraste, os processos tradicionais FCC utilizam um material ácido, comumente um zeólito ácido, como o catalisador de craqueamento. Os sítios ácidos do catalisador catalisam a reação de craqueamento via um mecanismo de dois-elétrons. Este mecanismo favorece a formação de olefinas de alto peso molecular, que prontamente se tornam cíclicas para formar cicloalcanos. Os cicloalcanos, por sua vez, prontamente sofrem desidrogenação para formar os compostos aromáticos.

Esta reação de desidrogenação envolve a transferência de hidrogênio para as olefinas na mistura de produto, reduzindo deste modo o rendimento de compostos desejáveis tais como propileno.

Acredita-se que a reação catalisada por um catalisador básico proceda via um mecanismo de um-elétron. Isto pode ser a razão da formação de aromáticos ser reduzida bem como o coque excessivo. A proposta da presente invenção é fornecer composições catalíticas que permitam que o craqueamento “térmico” seja realizado em temperaturas de saída de coluna abaixo de 600°C, preferencialmente abaixo de 500°C,

mais preferivelmente abaixo de 500°C. As temperaturas de reação reais são mais altas do que as temperaturas de saída de coluna. No então chamado craqueamento de coluna micro-retardado, a temperatura de reação pode precisar ser tão alta quanto 800°C.

É possível ter uma composição catalítica que apresente, em adição aos seus sítios catalíticos básicos, sítios ácidos também. Pode até mesmo ser desejável fornecer sítios ácidos para aumentar a atividade catalítica do catalisador. Se sítios ácidos estão presentes, contudo, o número de sítios básicos deve ser maior do que o número de sítios ácidos. Também, os sítios ácidos preferencialmente não estão presentes na forma de material zeólito ácido.

Métodos para titular os sítios ácidos e os sítios básicos de materiais sólidos estão descritos em “Studies in Surface Science and Catalysis, 51: New Solid Acids and Bases”, K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, Kodansha Ltd. Tokyo (co-publicado pela Kodansha Ltd. Tokyo e Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam) (daqui em diante referido como “Tanabe”).

O material de referência é sílica que, na ausência de aditivos ou dopantes, é considerada “neutra” para os propósitos da presente invenção. Qualquer material que apresente uma reação mais básica com um indicador do tipo descrito por Tanabe é em princípio um material básico para a proposta da presente invenção.

Como está claro a partir da Tabela 2.4 de Tanabe, um material sólido pode ter tanto sítios básicos quanto ácidos. Os materiais básicos adequados para as composições catalíticas da presente invenção são também aqueles que possuem mais sítios básicos do que possuem sítios ácidos. Os materiais básicos da presente invenção podem ser misturados com materiais ácidos, desde que a soma total de sítios básicos da composição seja maior do que a soma total de sítios ácidos.

Zeólito ácido como são comumente usados com catalisadores de FCC convencionais apresentam tantos sítios ácidos fortes que, quando usados, mesmo em pequenas quantidades, em combinação com um material básico, o catalisador resultante é predominantemente ácido. As composições catalíticas da presente invenção preferivelmente não contêm um zeólito ácido.

Materiais adequados para uso como composições catalíticas na presente

invenção incluem materiais básicos (tanto bases de Lewis e bases de Bronstedt), materiais sólidos que apresentam, vacâncias, metais de transição e fosfatos. É desejável que os materiais apresentem uma baixa atividade de desidrogenação. Preferencialmente, as composições catalíticas da presente invenção são substancialmente livres de componentes que apresentam uma atividade desidrogenante. Por exemplo, foi revelado que compostos de vários metais de transição tendem a apresentar uma atividade de desidrogenação muito forte para serem úteis neste contexto. Embora, estes possam apresentar o caráter básico requerido, a atividade de desidrogenação destes materiais resulta num indesejável rendimento alto de coque e formação de muitos aromáticos. Como regra geral, os metais de transição que tendem a estar presentes ou se convertem nos seus estados metálicos sob as condições de FCC possuem uma atividade de desidrogenação muito alta para ser útil para a presente proposta.

O material básico pode ser sustentado sobre um carreador adequado. Para esta proposta o material básico pode ser depositado sobre o carreador por qualquer método adequado conhecido na arte.

O material carreador pode ser ácido por natureza. Em muitos casos o material básico cobre os sítios ácidos do carreador, resultando num catalisador que possui o caráter básico requerido. Materiais carreadores adequados incluem os óxidos refratários, em particular alumina, sílica, sílica-alumina, titânia, zircônia, e misturas destes. O carreador preferido é alumina.

Materiais básicos adequados para uso nas composições catalíticas da presente invenção incluem compostos de metais alcalinos, compostos de metais alcalinos terrosos, compostos de metais trivalentes, compostos de metais de transição, compostos de lantanídeos, e misturas destes.

Compostos adequados incluem os óxidos, os hidróxidos e os fosfatos destes elementos.

Uma classe de materiais preferidos como materiais básicos nas composições catalíticas da presente invenção são misturas de óxidos de metais, misturas de hidróxidos de metais e misturas de fosfatos. Materiais estratificados catiônicos e aniônicos são adequados como precursores de misturas de óxidos de metais.

Uma outra classe preferida de materiais básicos para a presente invenção são os compostos de metais de transição, em particular os óxidos, hidróxidos e fosfatos. Os compostos de metais de transição preferidos são aqueles que não possuem uma forte atividade de desidrogenação. Exemplos de materiais adequados incluem ZrO_2 , Y_2O_3 , e
5 Nb_2O_5 .

Uma classe preferida de materiais para uso como composições catalíticas básicas na presente invenção são argilas aniônicas, em particular materiais tipo hidrotalcite.

Em argilas aniônicas tipo hidrotalcite as camadas principais tipo brucite são
10 construídas por octaedros alternados com intercalados em que as moléculas de água e ânions, mais particularmente íons carbonato, são distribuídos.

As intercalações podem conter ânions tais como NO_3^- , OH^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , SiO_3^{2-} , CrO_4^{2-} , BO_3^{2-} , MnO_4^- , HGao_3^{2-} , HVO_4^{2-} , ClO_4^- , BO_3^{2-} , ânions de sustentação tal como $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$, monocarboxilados tal como acetato, dicarboxilados tais como oxalato,
15 alquil sulfonatos tal como lauril sulfonato.

O “verdadeiro” hidrotalcite, aqueles hidrotalcites que possuem magnésio como o metal divalente e alumina como o metal trivalente, é preferido para uso na presente invenção.

A seletividade catalítica de um material tipo hidrotalcite (incluindo o
20 próprio hidrotalcite) pode ser aprimorado submetendo-o a desativação por calor. Um método adequado para a desativação por calor de um material hidrotalcite compreende o tratamento do material com ar ou vapor por várias horas, por exemplo, 5 a 20 horas, a uma temperatura de 300° a 900°C . O aquecimento leva a estrutura estratificada a colapsar e formar material amorfo. Sob aquecimento contínuo, uma estrutura de periclásio dopado
25 é formado, em que parte dos sítios de Mg^{2+} são preenchidos com Al^{3+} . Em outras palavras, vacâncias são formadas, o que mostrou melhorar a seletividade do material catalítico.

Aquecimento com calor extremo levará este material a segregar em um periclásio e uma estrutura espinela. A estrutura espinela é inativa como um catalisador. A
30 significativa formação de espinela foi observada após o aquecimento de um material

hidrotalcite por quatro horas a 900°C.

Uma outra classe preferida de materiais básicos é a dos fosfatos de alumínio. Embora alguns fosfatos de alumínio sejam ácidos, suas propriedades podem ser modificadas com metais dopantes. Deve-se compreender que os fosfatos de alumínio adequados para uso aqui são aqueles que possuem um caráter básico, tanto como ele é, quanto como um resultado da adição dos dopantes adequados.

A atividade e a seletividade dos materiais acima mencionados podem ser ajustadas pela dopagem destes materiais com um outro metal. Em geral, a maioria dos metais de transição são dopantes adequados para uso neste contexto. Exceções conhecidas incluem aqueles metais de transição que possuem uma atividade de desidrogenação, tal como níquel, e os metais do grupo da platina. Fé e Mo também têm mostrado serem inadequados.

Dopantes preferidos incluem cátions de metais dos grupos IIb, IIIb, IVb da tabela periódica dos elementos, e os metais de terras raras. Dopantes especificamente preferidos incluem La, W, Zn, Zr e misturas destes.

Como anteriormente mencionado, as composições catalíticas da presente invenção podem ainda compreender um material ácido, desde que o caráter global do catalisador permaneça básico. A presença de um material que possui sítios ácidos pode ser desejável em termos de melhoria da atividade do catalisador.

Sílica-magnésio é um exemplo de um material que possui tanto sítios básicos quanto ácidos. Se mais do que 40% dos sítios são ácidos o caráter do material tende a se tornar ácido.

Materiais adequados que possuem sítios ácidos incluem sílica sol, sílica sol dopada, e compósitos em nano-escala de sílica com outros óxidos refratários. Zeólitos ácidos não são adequados para incorporação nos materiais catalíticos da presente invenção, devido o caráter ácido dos zeólitos ácidos ser tão forte para facilmente se sobrepor ao caráter básico do catalisador. Por esta razão as composições catalíticas da presente invenção compreendem menos de 3% em peso de zeólito ácido, e são preferencialmente isentos de zeólito ácido.

Um método adequado para preparar um catalisador que apresenta uma alta

resistência ao atrito é descrito na patente US 6589902 de Stamires et al., as revelações da qual estão aqui incorporadas como referência.

As composições catalíticas da presente invenção preferencialmente apresentam uma área de superfície relativamente alta, para compensar sua atividade que é menor do que aquela dos catalisadores de FCC convencionais. Preferivelmente as composições catalíticas tem uma área de superfície específica como medidas pelo método BET após desativação por vapor a 788°C por 5 horas de pelo menos 60 m²/g, preferivelmente pelo menos 90 m²/g.

Um outro aspecto da presente invenção é um processo FCC que compreende a etapa de colocar em contato uma matéria-prima de FCC com a composição catalítica da presente invenção sob as condições de reação de FCC. A matéria-prima de FCC pode ser VGO, VGO hidrotratado, óleo residual atmosférico, óleo bruto, xisto betuminoso, areia asfáltica, e mistura destes.

O termo “processo FCC” como aqui usado se refere a condições de processo que são típicas de processos FCC convencionais. Especificamente, a temperatura de reação na coluna é menor do que cerca de 600°C, preferencialmente menor do que 550°C, com a pressão parcial de hidrogênio sendo menor do que a pressão total. A conversão é menor do que 70%.

Deve-se compreender que o termo processo FCC não engloba os processos de hidrotratamento, que requerem pressões de hidrogênio elevadas da ordem de 100 bar ou mais. O termo processo FCC também não engloba pirólise a vapor, que é realizada em temperaturas acima de 600°C, e resulta numa conversão de mais do que 90%, tipicamente (próximo de) 100%.

Um outro aspecto da presente invenção é um processo de craqueamento de dois estágios como ilustrado na figura 1. A matéria-prima de FCC pode ser, entre outras, VGO, VGO hidrotratado, óleo residual atmosférico, óleo residual hidrotratado a vácuo, óleo residual a vácuo, gasóleo de coqueificação, petróleo bruto, xisto betuminoso, areia asfáltica, e misturas destes. As matérias-primas preferidas são VGO e óleo residual atmosférico.

O primeiro estágio é preferencialmente realizado em baixa temperatura de

craqueamento quando então o rendimento de LCO é maximizado enquanto seu conteúdo de aromáticos é minimizado. O conteúdo de aromático da borra do primeiro estágio é menor e pode ser facilmente craqueado num segundo estágio. Isto pode ser feito reciclando o primeiro estágio, mas mais preferivelmente as borras do primeiro estágio são

5 craqueadas num segundo estágio numa temperatura mais alta do que no primeiro estágio. Deste modo, a conversão da alimentação de FCC, o rendimento de LCO e o índice de cetano de LCO são maximizados.

A temperatura no primeiro estágio de craqueamento deve ser mantida tão baixa quanto possível para reduzir a formação de aromáticos. Numa unidade convencional

10 FCC a remoção dos vapores de hidrocarboneto deteriora, conforme a temperatura de craqueamento é reduzida devido a temperatura de remoção ser completamente determinada pela temperatura de craqueamento. Se a remoção se torna inaceitavelmente baixa, ocorre a saturação de hidrocarboneto no regenerador, que causará o descontrole da temperatura e a desativação excessiva do catalisador. Para possibilitar uma temperatura de

15 craqueamento mais baixa sem sacrificar a remoção na realização preferida são fornecidos recursos para aumentar a temperatura de remoção dirigindo um catalisador regenerado quente para o leito extrator.

Neste processo de dois estágios pelo menos um dos dois estágios é realizado num reator FCC. Um dos estágios pode ser realizado numa coqueificação, ou numa

20 unidade de hidrocraqueamento. Numa realização preferida ambos os estágios são realizados numa unidade FCC.

O catalisador usado nos dois estágios pode ser o mesmo, ou pode ser diferente, desde que o processo compreenda pelo menos um estágio FCC em que a composição catalítica da presente invenção é usada. Por exemplo, um estágio pode ser

25 realizado com um catalisador convencional, contendo zeólito, enquanto o outro estágio é realizado com a composição catalítica da presente invenção. É preferível que o catalisador do primeiro estágio seja a composição catalítica da presente invenção.

Preferivelmente, apenas os produtos de borras do primeiro estágio são submetidos ao processo de craqueamento do segundo estágio. Para esta finalidade, o

30 produto da primeiro estágio é submetido a uma etapa de separação onde os produtos de

borra são separados das outras frações (gasolina, LCO, gás seco, etc.). Numa realização os produtos de borra do primeiro estágio é simplesmente misturado com a alimentação do primeiro estágio. Nesta realização o segundo estágio consiste em um fluxo de reciclo de produtos de borra do primeiro estágio na alimentação do reator.

5 Numa realização preferida, o segundo estágio é realizado num reator separado. Isto tem a vantagem de que o segundo estágio pode ser realizado sob condições de reação que são diferentes daquelas do primeiro estágio. Especificamente, é desejável realizar o primeiro estágio numa temperatura de reação menor do que do segundo estágio. Como exemplo, se ambos os estágios são reatores FCC, o primeiro estágio poderia ser
10 realizado numa temperatura de reação na faixa de 460 a 500°C, e o segundo estágio a uma temperatura de reação na faixa de 530 a 570°C. Se um dos estágios é um processo de hidrocrackeamento, deve-se compreender que este estágio será realizado sob condições conhecidas na arte em termos de pressão parcial de hidrogênio, a temperatura de reação, o tempo de contato, etc.

15 Como acima mencionado, os dois estágios poderiam empregar os mesmos ou diferentes catalisadores. A vantagem de utilizar o mesmo catalisador em ambos os estágios é que ambos catalisadores podem ser removidos e regenerados num extrator e regenerador comum, o que reduz o investimento de capital requerido para este processo. Por outro lado, o uso de catalisadores diferentes nos dois estágios aumenta a flexibilidade
20 do processo e permite maior otimização em termos de rendimento de borras e teor de aromáticos dos vários fluxos de produto.

 Como nos processos FCC convencionais, os hidrocarbonetos são removidos do catalisador no extrator. Depois, o coque formado sobre o catalisador é queimado no regenerador. O material catalítico quente é reciclado dentro do reator. Pode ser desejável
25 ajustar a temperatura de remoção entre 520 a 600°C dirigindo uma parte do catalisador do regenerador para o extrator.

 Ainda um outro aspecto da presente invenção é a fração de gasolina obtida com o processo desta invenção. A fração de gasolina é caracterizada por apresentar um baixo teor de aromáticos quando comparado com a fração de gasolina obtida por um
30 processo FCC convencional.

Ainda um aspecto da presente invenção é a fração de LCO obtida com o processo desta invenção. A fração LCO é caracterizada por ter um baixo teor de aromáticos quando comparado com a fração de gasolina obtida com o processo FCC convencional.

5 Ainda um aspecto da presente invenção é a fração de óleo pesado de reciclo (HCO) obtida com o processo desta invenção. A fração HCO é caracterizada por ter um baixo teor de aromáticos quando comparado com a fração de HCO obtida com o processo FCC convencional.

10 Ainda um aspecto da presente invenção é a fração de gasolina obtida com o processo desta invenção. A fração HCO é caracterizada por ter um baixo teor de aromáticos quando comparado com a fração de gasolina obtida com o processo FCC convencional.

Exemplos

15 Nos exemplos seguintes a seletividade catalítica de várias composições catalíticas básicas de acordo com a presente invenção é comparada àquela de um catalisador FCC ácido comercialmente disponível.

O catalisador FCC comercialmente disponível foi um catalisador convencional Y-zeólito com uma matriz de alumina.

Composição catalisadora FCC

Al ₂ O ₃ (% em peso)	37,5
SiO ₂ (% em peso)	57,0
Na ₂ O (% em peso)	0,35
RE ₂ O ₃ (% em peso)	2,55
Fe ₂ O ₃ (% em peso)	1,02
TiO ₂ (% em peso)	0,52
Sb (ppm)	416
Ni (ppm)	1767
V (ppm)	1988

20 Propriedades físicas do catalisador FCC:

AAI	3,5
-----	-----

SA-BET (m ² /g)	152
SA-Meso (m ² /g)	53
PV-micro (m ² /g)	0,046

Hidrotalcite foi preparado seguindo o procedimento descrito na patente US 6589902. A razão Mg para Al foi 4:1. O hidrotalcite foi calcinado a 600°C por uma hora.

Como desejado, os íons metálicos foram impregnados no hidrotalcite por reidratação do hidrotalcite calcinado numa solução aquosa que contém um sal do metal
5 desejado.

Argila foi a argila caulim obtida da “Thiele Kaolin Company” de Sandersville, GA (EUA). A argila foi calcinada a 1000°C.

Materiais de fosfato de alumina foram preparados como descrito na patente US 6797155 B1. Após precipitação num pH na faixa de 7-12, o precipitado foi maturado
10 de 100 a 200°C por até 2 dias.

O precipitado foi separado do líquido por filtração, e então seco, e calcinado a 540°C. Como desejado, o fosfato de alumínio foi modificado por impregnação de metal, como acima descrito para hidrotalcite.

A atividade e a seletividade catalítica dos vários materiais foi num reator de
15 micro-atividade. Como matéria-prima VGO do Kuwait foi usado. Todas as reações de teste foram realizadas numa temperatura de contato de 500°C.

Características do VGO do Kuwait

SIMDIST	°C
C ₅ % em peso	360
10 % em peso	374
20 % em peso	396
30 % em peso	415
40 % em peso	432
50 % em peso	450
60 % em peso	470
70 % em peso	489
80 % em peso	511

90 % em peso	537
95 % em peso	559
SATURADOS, % em peso	60,0
MONO-AROMÁTICOS, % em peso	16,0
DI-AROMÁTICOS, % em peso	10,1
DI+-AROMÁTICOS/POLARES, % em peso	14,8
ENXOFRE, ppm em peso	29040
NITROGÊNIO, ppm em peso	996
CCR, % em peso	0,54

O produto de reação foi submetido a destilação. A fração de óleo leve de reciclo (fração LCO) foi separada e analisada quanto ao teor total de aromáticos utilizando cromatografia gasosa calibrada. O rendimento de coque foi determinado pela análise dos teores de CO e CO₂ do efluente do regenerador sob condições oxidantes.

5

Exemplo 1

O catalisador FCC comercial, uma amostra do material da argila, e uma amostra do material hidrotalcite foram testados no reator de teste acima descrito. A velocidade de conversão da alimentação foi variada pela modificação da razão catalisador para óleo (CTO). Para cada corrida de teste o produto de reação foi coletado. A fração de LCO foi analisada quanto ao teor de aromáticos. O ponto de corte padrão de LCO de 221 a 350°C foi usado. Os resultados estão resumidos na Tabela 1.

10

Tabela 1

	Argila	HTC	Catalisador FCC	Argila	HTC	Catalisador FCC
Rendimento de borras, % em peso	30	30	30	20	20	20
Teor de aromáticos em LCO, % em peso	58	42	58(*)	60	45	70

(*) estimativa

Tanto o material de argila e o material de hidrotalcite produziram uma fração LCO com teores significativamente mais baixos de aromáticos do que aqueles produzidos pelo catalisador FCC convencional.

O decréscimo do rendimento das borras pelo aumento da razão CTO aumentou dramaticamente o teor de aromáticos da fração LCO no caso do catalisador FCC convencional. Por exemplo, o teor de aromáticos de LCO aumentou de 70% em peso para mais de 90% em peso quando o rendimento das borras caiu de 20 para 10% em peso.

O aumento de aromáticos foi mais modesto para os materiais de argila e hidrotalcite. Dentro da faixa de rendimento de borras de 60 a 20% em peso apenas um aumento muito moderado no teor de aromáticos em LCO foi observado.

O desempenho de Si-Mg, um catalisador FCC convencional, e o hidrotalcite Mg/Al foram comparados. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2

	Si-Mg	Si-Mg	Si-Mg	FCC	FCC	FCC	HTC	HTC	HTC	HTC
CTO	3,49	5,99	9,98	3,49	5,99	9,98	3,49	5,99	9,98	19,86
gasolina	36,71	47,00	49,24	46,79	49,76	46,63	8,91	13,08	19,35	25,28
LCO	31,50	25,14	22,00	23,77	17,72	12,18	25,79	28,32	31,62	31,11
borras	21,21	7,22	3,17	8,03	4,50	2,98	57,47	47,88	33,57	21,36
coque	3,95	6,47	8,88	4,33	7,24	10,97	4,36	6,35	9,08	12,32
LCO/arom.	48,18	59,68	64,38	66,07	81,00	94,51	34,24	36,04	38,05	41,39
HCO/arom.	33,09	52,05	68,43	67,64	95,81	100,00	43,92	41,66	36,99	33,57

CTO é a razão catalisador/óleo.

Gasolina é a quantidade de produto (em % em peso) que apresenta um ponto de ebulição na faixa acima do ponto de ebulição de n-pentano a 221°C.

LCO (Óleo Leve de Reciclo) é a quantidade de produto (em % em peso) que tem um ponto de ebulição na faixa de 221 a 340°C.

Borras são a quantidade de produto (em % em peso) que tem um ponto de ebulição acima de 340°C.

Coque é a quantidade de coque formado sobre o catalisador.

HCO (Óleo Pesado de Reciclo) é a fração de borras que tem um ponto de ebulição na faixa de 340 a 496°C.

LCO/arom. é o teor de aromáticos da fração de óleo leve de reciclo.

5 HCO/arom. é o teor de aromáticos da fração de óleo pesado de reciclo.

Exemplo 2

Materiais de fosfato de alumínio preparados como acima descritos foram modificados por impregnação com La, Zn, e Zr, respectivamente. Suas propriedades estão resumidas na Tabela 3.

10

Tabela 3

	AS (m ² /g)	M (% em peso)	Al (% em peso)	P (% em peso)
AlPO _x	316	13	28	3
LaAlPO _x	156	29	23	7
ZnAlPO _x	200	13	38	1
ZrAlPO _x	126	31	15	5

SA é a área de superfície específica, conforme medida pelo método BET.

M é a quantidade de metal dopante.

Al é a quantidade de alumínio.

P é a quantidade de fósforo.

15

VGO “Crown” foi usado como matéria-prima.

Características do VGO “Crown”:

SIMDIST	°C
10% em peso	320
20% em peso	353
30% em peso	374
40% em peso	393
50% em peso	414
60% em peso	437
70% em peso	457
80% em peso	476

90 % em peso	512
95 % em peso	
FBP	561
SATURADOS, % em peso	62,4
MONO-AROMÁTICOS, % em peso	17,0
DI-AROMÁTICOS, % em peso	11,1
DI+ -AROMÁTICOS/POLARES, % em peso	9,4
ENXOFRE, ppm em peso	6400
NITROGÊNIO, ppm em peso	1153
CCR, % em peso	0,14

O material de sílica magnésia foi preparado de acordo com o exemplo 1 da patente US 2901440, com exceção de que nenhum HF foi adicionado antes da secagem.

Os materiais catalisadores foram testados quanto as suas atividades de craqueamento, como descrito no exemplo 1. Experimentos MAT foram realizados em 5 temperaturas de contato de 500 e 550°C.

As frações de LCO e HCO foram coletadas e analisadas quanto aos seus conteúdos de aromáticos utilizando uma cromatografia gasosa bi-dimensional.

Os resultados estão resumidos na Tabela 4

Tabela 4

	ZnAlPO _x	ZnAlPO _x	LaAlPO _x	LaAlPO _x	ZrAlPO _x	ZrAlPO _x	CeAlPO _x	CeAlPO _x
Temp.								
CTO	11	10	11	19	10	19	11	5,7
Gás seco	2,5	4,3	2,5	3,1	3,5	2,7	3,3	2,1
LPG	3,4	5,4	3,6	4,9	4,1	4,6	6,7	4,1
Gasolina	14,6	17,2	15,2	20,8	16,7	18,1	25,5	15,8
LCO	29,8	27,7	30,3	33,9	30,8	31,9	28,4	29,6
Borras	38,8	36,4	42,1	28,7	38,7	35,0	17,1	42,1
Coque	11,0	9,1	6,4	8,6	6,2	7,6	19,0	6,2

LCO/arom	35,4	35,6	34,0	35,9	34,9	35,4	54,6	44,1
HCO/arom	37,0	40,0	36,8	39,1	39,9	35,9	36,3	36,0

Temp. é a temperatura de contato (em °C).

CTO é a razão catalisador/óleo.

Gás seco é a quantidade de gás seco no fluxo de produto (em % em peso).

LPG é a quantidade de gás liquefeito no fluxo de produto (em % em peso).

5 Gasolina é a quantidade de produto (em % em peso) que apresenta um ponto de ebulição na faixa acima do ponto de ebulição de n-pentano a 221°C.

LCO (Óleo Leve de Reciclo) é a quantidade de produto (em % em peso) que tem um ponto de ebulição na faixa de 221 a 340°C.

10 Borrás são a quantidade de produto (em % em peso) que tem um ponto de ebulição acima de 340°C.

Coque é a quantidade de coque formado sobre o catalisador.

HCO (Óleo Pesado de Reciclo) é a fração de borras que tem um ponto de ebulição na faixa de 340 a 496°C.

LCO/arom. é o teor de aromáticos da fração de óleo leve de reciclo.

15 HCO/arom. é o teor de aromáticos da fração de óleo pesado de reciclo.

Os resultados mostram que a dopagem de fosfato de alumínio com Zn, La, ou Zr resultou num material que age como um catalisador básico. A atividade catalítica foi baixa comparada com a dos catalisadores FCC convencionais, requerendo assim, uma razão CTO ainda maior. O teor de aromáticos de ambas frações de LCO e HCO foram
20 desejavelmente baixas.

A dopagem de fosfato de alumínio com Ce resultou num catalisador que tende mais na direção das características ácidas, tendo uma atividade catalítica maior, e resultando num teor de aromáticos maior na fração LCO.

Exemplo 3

25 Hidrotalcite foi preparado seguindo o procedimento descrito na patente US 6589902. A razão de Mg para Al foi 4:1. O hidrotalcite foi calcinado a 600°C por uma hora. Como desejado, íons metálicos foram impregnados no hidrotalcite pela reidratação do hidrotalcite calcinado numa solução aquosa que contém um sal do metal desejado.

Um óxido misto Zn/Al tipo hidrotalcite foi preparado utilizando o mesmo procedimento, mas substituindo Mg por Zn.

Os materiais foram testados num dispositivo de teste de micro-atividade (MAT) como acima descrito. A temperatura de contato foi 500°C. Os resultados estão resumidos na Tabela 5.

Tabela 5

	ZnAlMo1	ZnAlW2	ZnAlV3	MgAlFeW4	MgAlFeV5	MgAlV6	MgAlMo7	MgAlW8
CTO	11,19	11,18	11,18	11,18	11,19	11,18	11,18	11,
Gasolina	17,15	17,68	17,08	16,47	15,62	18,49	16,71	19,
LCO	30,01	33,49	30,29	30,61	28,96	32,36	30,66	33,
Borras	31,56	33,30	25,06	26,10	23,67	26,27	26,21	26,
Coque	15,81	9,17	21,02	20,43	25,40	16,21	19,01	12,
LCO/arom	42,47	42,87	43,87	38,87	39,57	41,10	41,80	37,
HCO/arom	37,14	36,32	40,58	39,05	40,66	42,98	40,66	41,

1 continha 1 % de Mo

2 continha 1 % de W

3 continha 1 % de V

4 continha 4 % de Fe, 1 % de W

5 continha 4 % de Fe, 1 % de V

6 continha 5 % de V

7 continha 5 % de Mo

8 continha 5 % de W

9 continha 5 % de P

10 continha 1 % de Zr

Composições catalíticas a base de hidrotalcite Mg/Al tendem a produzir teores de aromáticos em LCO mais baixos do que composições catalíticas a base de hidrotalcite Zn/Al.

Exemplo 4

Materiais hidrotalcite dopados com uma faixa de íons metálicos foram comparados com a formação de coque no MAT. Materiais dopados com Fé, Mo, e Fe +

Mo tiveram rendimentos de coque significativamente mais altos do que os materiais dopados com W, V, P ou Zr.

Exemplo 5

Nos exemplos seguintes a seletividade catalítica do catalisador básico HTC de acordo com a presente invenção é avaliado num Teste de Simulação Micro Fluido, o MST.

O MST é posicionado num micro-reator de leito de fluido fixo que é regulado para fornecer resultados realísticos em linha com aqueles das unidades FCC comerciais. Mais detalhes podem ser encontrados em “A Microscale Simulation Test for Fluid Catalytic Cracking”, P. O'Connor, M.B. Hartkamp, ACS Symposium Series No. 411, 1989. Os experimentos foram conduzidos em várias temperaturas de craqueamento na faixa de 480°C a 560°C.

Óleo diesel a vácuo, VGO Crown e um óleo residual atmosférico, Huabei AR foram usados como matérias-primas.

	VGO Crown	Huabei AR
IBP, °C	228	231
5% em peso, °C	292	320
10% em peso	320	353
30% em peso	374	423
50% em peso	414	488
70% em peso	457	604
90% em peso, °C	512	732
FBP, °C	561	761
Saturados, % em peso	62,4	74,8
Mono-aromáticos, % em peso	17,0	9,3
Di-aromáticos, % em peso	11,1	6,2
Di+-aromáticos/Polares, % em peso	9,4	9,7
Enxofre, peso em ppm	6400	2599

Nitrogênio, peso em ppm	1153	2643
Resíduo de carbono Conradson, % em peso	0,14	5,27
Densidade a 15°C	0,8998	0,8976

Tabela 1. Características de VGO Crown e Resíduo Atmosférico Huabei.

Hidrotalcite foi preparado seguindo os procedimentos descritos na patente US 6589902. A razão de Mg para Al foi 4:1. O hidrotalcite foi calcinado a 600°C por uma hora e usado como catalisador nos experimentos.

5 Os produtos de reação foram submetidos à destilação. As frações de LCO e HCO foram coletadas e analisadas quanto aos seus teores de aromáticos utilizando uma cromatografia a gás bi-dimensional. O gás seco, as frações de LPG e gasolina foram analisadas por GC. O rendimento de coque foi determinado por análise dos teores de CO e CO₂ do efluente do regenerador sob condições oxidantes.

10 A estrutura de rendimento é mostrada na figura 2, enquanto que o teor de aromáticos de gasolina, LCO e borras é mostrada na figura 3. As comparações são feitas numa CTO de 20 p/p.

Temperatura é a temperatura do leito catalisador em °C.

CTO é a razão catalisador/óleo em p/p.

15 Gás seco é a quantidade de gás seco no fluxo de produto (em % em peso).

LPG é a quantidade de gás liquefeito no fluxo de produto (em % em peso).

Gasolina é a quantidade de produto (em % em peso) que apresenta um ponto de ebulição na faixa acima do ponto de ebulição de pentano a 221°C.

20 LCO (Óleo Leve de Reciclo) é a quantidade de produto (em % em peso) que tem um ponto de ebulição na faixa de 221 a 350°C.

Borras são a quantidade de produto (em % em peso) que tem um ponto de ebulição acima de 350°C.

Coque é a quantidade de coque formado (em % em peso).

25 Os resultados na figura 2 mostram que o rendimento de LCO é maior a temperaturas menores de craqueamento. Os rendimentos de borras são então também mais alto. Note que o rendimento é então aproximadamente 35% em peso para a alimentação de VGO Crown numa temperatura de craqueamento baixa de 480°C. O teor de aromáticos de

LCO correspondente é cerca de 40% em peso. O rendimento de borras é alto em 25% em peso enquanto seu teor de aromáticos é baixo em torno de 31% em peso. Estas borras de baixo aromático podem ser facilmente craqueadas num segundo estágio.

5 Para o resíduo atmosférico Huabei o rendimento LCO é cerca de 26% em peso, o rendimento de borras cerca de 18% em peso, o teor de aromáticos LCO é em 31% em peso, e o teor de aromáticos em borras em 15% em peso nas mesmas condições de craqueamento.

10 Craqueamento FCC convencional comercial é conduzido na faixa de temperatura de craqueamento de 500 a 560°C utilizando um catalisador que contém zeólito tipo ácido convencional.

15 Este é o melhor simulado no MST pelo uso do catalisador contendo zeólito acima mencionado, uma temperatura de leito de 560°C e uma CTO de 3 a 4% em peso. O rendimento de LCO é então menos do que 20% em peso e o teor de aromáticos de LCO acima de 80% em peso. Daí, pelo uso de um catalisador básico em condições brandas o rendimento de LCO pode ser substancialmente reduzido enquanto seu teor de aromáticos é grandemente reduzido. A redução na conversão de borras é compensada pelo craqueamento das borras do primeiro estágio num segundo estágio.

REIVINDICAÇÕES

1. Composições catalíticas para uso num processo FCC, as ditas composições compreendendo um material básico, **CARACTERIZADAS** pelas ditas composições catalíticas serem substancialmente isentas de zeólito ácido, preferencialmente em que o material básico é sustentado sobre um material carreador.

2. Composição catalítica de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de ser substancialmente isenta de componentes que possuem uma atividade de desidrogenação.

3. Composição catalítica de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato de apresentar suficiente atividade catalítica para fornecer uma conversão da matéria-prima FCC de pelo menos 30% numa razão CTO de 10 e uma temperatura de reação abaixo de 600°C.

4. Composição catalítica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADA** pelo material básico ser selecionado do grupo que consiste de compostos de metais alcalinos, compostos de metais alcalinos terrosos, compostos de metais trivalentes, compostos de metais de transição e misturas destes.

5. Composição catalítica de acordo com a reivindicação 4 ou 5, **CARACTERIZADA** pelo material básico ser o óxido, o hidróxido ou o fosfato de um metal de transição, um metal alcalino, um metal alcalino terroso ou misturas destes.

6. Composição catalítica de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo composto de metal de transição ser selecionado do grupo que consiste de ZrO_2 , Y_2O_3 , Nb_2O_5 , e misturas destes.

7. Composição catalítica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, **CARACTERIZADA** pelo material básico ser um hidrotalcito ou um fosfato de alumínio.

8. Composição catalítica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, **CARACTERIZADA** pelo material básico ser dopado com um cátion metálico, preferencialmente o cátion metálico dopante sendo selecionado a partir dos metais do Grupo IIb, Grupo IIIb, Grupo Ivb, os metais de terras raras, e misturas destes, mais preferencialmente em que o cátion metálico dopante é selecionado do grupo que consiste

de La, Zn, Zr e misturas destes.

9. Composição catalítica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, **CARACTERIZADA** pelo carreador ser um óxido refratário.

5 10. Composição catalítica de acordo com a reivindicação 9, **CARACTERIZADA** pelo carreador ser selecionado de alumina, sílica, sílica-alumina, titânia, e misturas destes.

11. Composição catalítica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, **CARACTERIZADA** por ainda compreender um material que possui sítios ácidos.

10 12. Composição catalítica de acordo com a reivindicação 11, **CARACTERIZADA** pelo material que apresenta sítios ácido ser selecionado do grupo que consiste de sílica sol, sílica sol dopada com metal, e compósitos em nano-escala de sílica com outros óxidos refratários.

15 13. Processo FCC que compreende a etapa de colocar em contato uma matéria-prima FCC com a composição catalítica de qualquer uma das reivindicações 1 a 12 sob condições de reação FCC, **CARACTERIZADO** pelas temperaturas de reação FCC incluírem preferencialmente uma temperatura de reação na faixa de 400-600°C.

20 14. Processo FCC de acordo com a reivindicação 13, **CARACTERIZADO** pela matéria-prima FCC ser selecionada do grupo que consiste de óleo diesel a vácuo, óleo diesel a vácuo hidro-tratado, alimentação de resíduos atmosféricos, óleo bruto, xisto betuminoso, areia asfáltica, e misturas destes.

25 15. Processo de craqueamento de dois estágios para craquear uma matéria-prima selecionada de óleo diesel a vácuo, óleo diesel a vácuo hidro-tratado, resíduos atmosféricos, resíduos a vácuo e produto hidro-tratados destes, **CARACTERIZADO** por pelo menos um dos estágios ser um processo de craqueamento catalítico fluido em que a composição catalítica de qualquer uma das reivindicações 1 a 12 é usada.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADO** por:

30 a. O primeiro estágio ser operado numa temperatura de reação de 460 a 900°C, preferencialmente entre 460 a 600°C, mais preferivelmente entre 460 a 500°C; ou

b. ambos os estágios serem processos FCC, e o segundo estágio ser operado numa temperatura de reação de 480 a 900°C, preferencialmente entre 500 a 600°C, ainda mais preferivelmente entre 530 a 570°C.

5 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelos ditos processos FCC compreenderem um decapante e um regenerador, em que a temperatura do decapante é ajustada entre 520 a 600°C pelo encaminhamento de algum catalisador do regenerador para o decapante.

10 18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 16 a 17, **CARACTERIZADO** pelo catalisador em um estágio ser um catalisador de craqueamento tradicional contendo zeólito ácido.

19. Processo de craqueamento de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** por ambos os estágios serem processos FCC e ambos os estágios utilizarem uma composição catalítica de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12 em ambos os estágios.

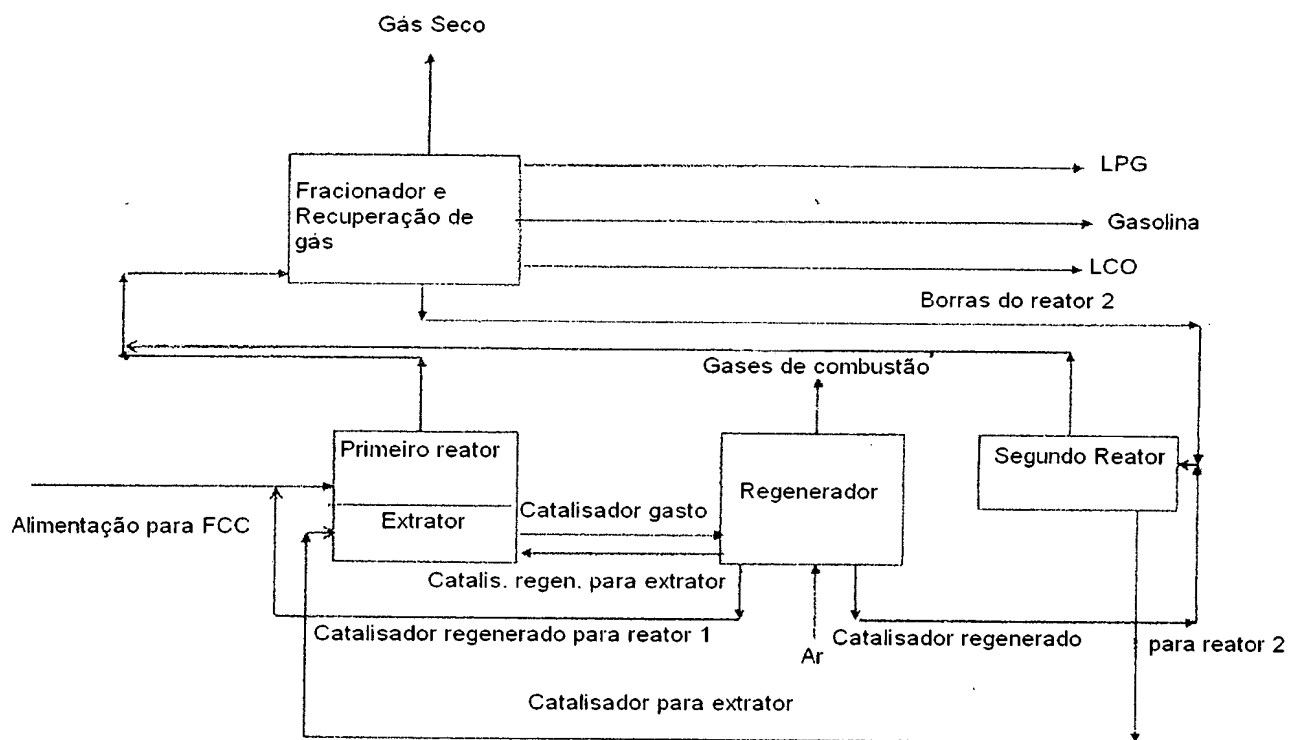
15 20. Processo de craqueamento de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** por:

a. Um dos estágios ser um processo de hidro-craqueamento;

b. um dos estágios ser um processo de hidro-craqueamento em que o primeiro estágio é um processo de craqueamento catalítico fluido, ou

20 c. um dos estágios ser um processo de hidro-craqueamento em que o primeiro estágio é um processo de hidro-craqueamento.

21. Uma fração de LCO, HCO, e/ou gasolina **CARACTERIZADA** por ser obtida com o processo de qualquer uma das reivindicações 21 a 32.

**Figura 1**

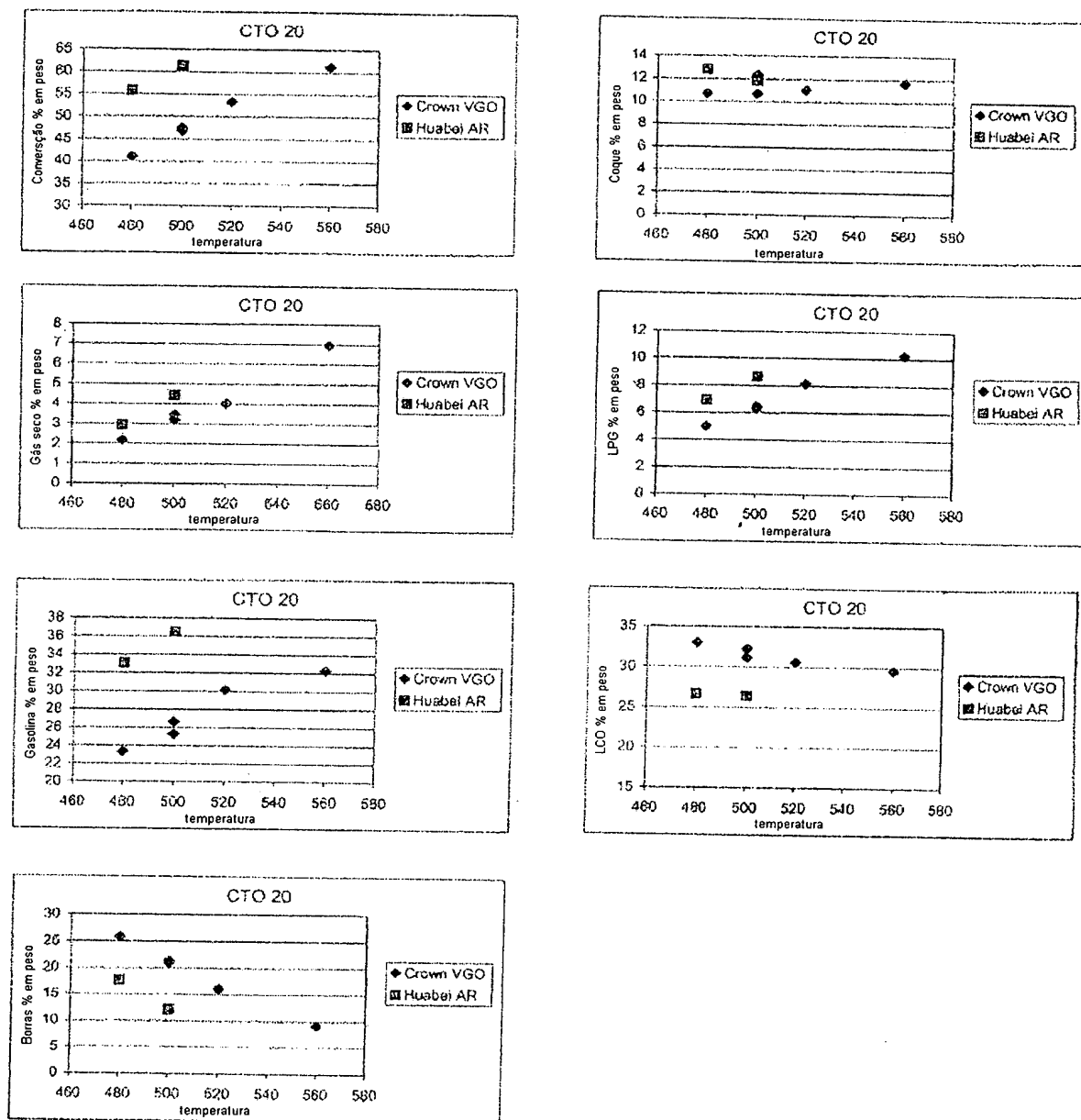
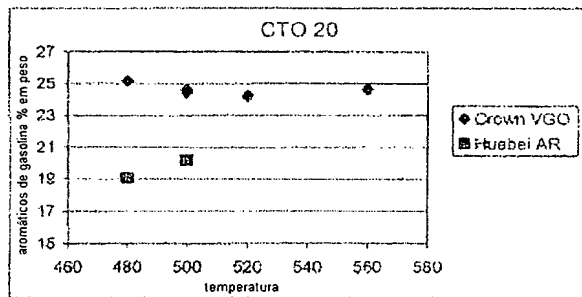
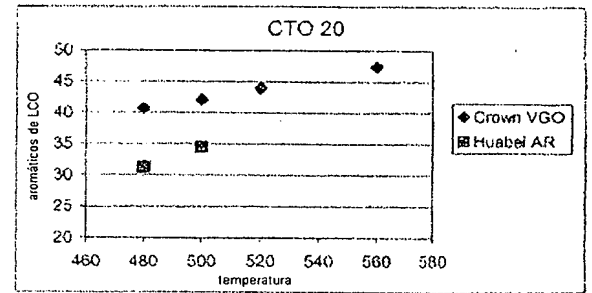
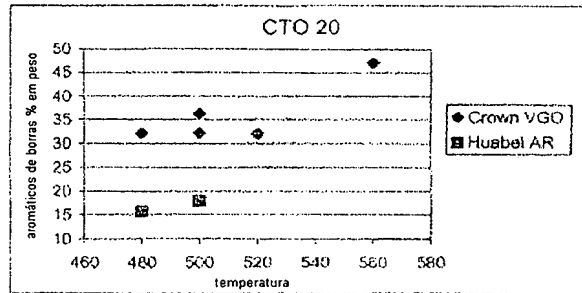


Figura 2

**Figura 3**

RESUMO**“COMPOSIÇÕES CATALÍTICAS DE CRAQUEAMENTO”**

Composições catalíticas para craqueamento de frações de óleo bruto são reveladas. As composições catalíticas compreendem um material básico. Quando usadas num processo de craqueamento, preferencialmente um processo FCC, as frações resultantes LCO e HCO apresentam desejavelmente níveis baixos de aromáticos. Além disso, é revelado um processo FCC em um estágio que utiliza a composição catalítica da invenção. Também é revelado um processo FCC de dois estágios para maximizar o rendimento de LCO.