



\*PI 05083320\*  
\*PI 05083320\*

**REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL**  
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR  
**INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL**

## CARTA PATENTE Nº PI 0508332-0

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0508332-0

(22) Data do Depósito: 16/03/2005

(43) Data da Publicação do Pedido: 29/09/2005

(51) Classificação Internacional: C10G 11/05; C10G 11/18; B01J 29/08; B01J 29/14; B01J 29/16

(30) Prioridade Unionista: 16/03/2004 US 10/801,424

(54) Título: CATALISADOR PARA REDUÇÃO DE ENXOFRE NA GASOLINA PARA PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUÍDO

(73) Titular: W. R. GRACE & CO.- CONN., Sociedade Norte Americana. Endereço: 7500 Grace Drive, Columbia, Maryland 21044, Estados Unidos (US).

(72) Inventor: RICHARD WORMSBECHER; MICHAEL ZIEBARTH; RUIZHONG HU; XINJIN ZHAO

Prazo de Validade: 20 (vinte) anos contados a partir de 16/03/2005, observadas as condições legais.

Expedida em: 9 de Dezembro de 2014.

Assinado digitalmente por:

**Júlio César Castelo Branco Reis Moreira**  
Diretor de Patentes



"CATALISADOR PARA REDUÇÃO DE ENXOFRE NA GASOLINA  
PARA PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUÍDO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a uma composição  
5 catalítica aperfeiçoada útil em processos de craqueamento  
catalítico fluído. A presente composição catalítica é capaz  
de reduzir compostos de enxofre normalmente encontrados como  
parte das correntes de fração de gasolina de tais processos.  
Por conseguinte, a presente invenção proporciona correntes  
10 de produtos de frações leves e pesadas de gasolina com  
quantidades substancialmente inferiores de compostos  
contendo enxofre, e um processo de craqueamento catalítico  
aperfeiçoado quando a invenção é usada como um catalisador  
em tais processos.

15 ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Craqueamento catalítico é um processo de refino de  
petróleo que é aplicado em uma escala muito grande.  
Certamente, processos de craqueamento catalítico fluidizado  
(FCC) produzem uma quantidade grande do reservatório de  
20 mistura de gasolina em refinaria nos E.U.A. No processo,  
estoques de abastecimento de hidrocarboneto pesado são  
convertidos em produtos mais leves por reações que ocorrem a  
elevadas temperaturas, em presença de um catalisador, com a  
maior parte das reações ocorrendo na fase vapor. O estoque  
25 de abastecimento é assim convertido em gasolina, destilados,  
e outras correntes de produtos de fração líquida, bem como  
produtos de craqueamento gasosos mais leves, tendo quatro ou  
menos átomos de carbono por molécula. As três etapas

características de um processo de craqueamento catalítico compreendem: uma etapa de craqueamento na qual a corrente de alimentação de hidrocarboneto pesado é convertida em produtos mais leves, etapas de separação para remover  
5 hidrocarbonetos adsorvidos do material catalítico, e uma etapa de regeneração para queimar formações de coque do material catalítico. O catalisador regenerado é então recirculado e re-usado na etapa de craqueamento.

Os estoques de abastecimento craqueados  
10 cataliticamente contêm normalmente compostos orgânicos de enxofre, tais como mercaptanos, sulfetos, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, e outras espécies contendo enxofre. Os produtos do processo de craqueamento tendem correspondentemente a conter impurezas de enxofre embora  
15 cerca de metade dos compostos de enxofre sejam convertidos em sulfeto hidrogênio durante o processo de craqueamento,  
principalmente por decomposição catalítica de compostos de enxofre não-tiofênicos. Verificou-se que os compostos tiofênicos são os mais difíceis de serem removidos. A  
20 distribuição específica de enxofre nos produtos de craqueamento é dependente de vários fatores incluindo alimentação, tipo de catalisador, aditivos presentes, conversão e outras condições operacionais, mas, de qualquer modo, certa proporção do enxofre tende a entrar nas frações  
25 de gasolina leve e pesada e passar para o reservatório de produto. Embora o estoque de abastecimento de petróleo contenha normalmente uma variedade de contaminantes contendo enxofre, uma das maiores preocupações é a presença de

tiofenos não substituídos e substituídos com hidrocarbila e seus derivados, tais como tiofeno, metiltiofeno, etiltiofeno, propiltiofeno, tetraidrotiofeno, benzotiofeno, e similares nas correntes de produtos de fração de gasolina leve e pesada dos processos FCC. Os compostos tiofênicos têm, geralmente, pontos de ebulição dentro da faixa das frações de gasolina leve e pesada e, assim, tornam-se concentrados nestas correntes de produtos. Com o aumento de regulamentação ambiental que é aplicada aos produtos de petróleo, por exemplo, regulamentações de Gasolina Reformulada (RFG), tem havido numerosas tentativas para reduzir o teor de enxofre dos produtos, especialmente aqueles atribuíveis a compostos tiofênicos.

Uma abordagem tem sido remover o enxofre da alimentação de FCC por hidrotreamento antes de iniciar o craqueamento. Embora altamente eficaz essa abordagem tende a ser muito dispendiosa em termos de custo de capital do equipamento bem como operacionalmente já que o consumo de hidrogênio é alto. Uma outra abordagem tem sido remover o enxofre dos produtos craqueados por hidrotreamento. Novamente, embora eficaz, essa solução tem a desvantagem de que a octanagem do produto valioso pode ser perdida quando os componentes olefínicos de alta octanagem se tornam saturados.

Do ponto de vista econômico, seria desejável conseguir a remoção de enxofre tiofênico no próprio processo de craqueamento já que isto dessulfurizaria efetivamente a maior parte dos componentes do reservatório de mistura de

gasolina sem tratamento adicional. Vários materiais catalíticos foram desenvolvidos para remoção de enxofre durante o ciclo do processo de FCC. Por exemplo, um catalisador de FCC impregnado com vanádio mostrou que reduz o nível de enxofre do produto (Vide a Patente US 6.482.325). Essa referência descreve também um aditivo para redução de enxofre com base em alumina impregnada com zinco.

Outros desenvolvimentos para reduzir enxofre de produtos têm focalizado a remoção de enxofre dos gases de chaminé do regenerador. Uma abordagem anterior desenvolvida pela Chevron usou compostos de alumina como aditivos para o inventário de catalisador de craqueamento para adsorver óxidos de enxofre no regenerador de FCC; os compostos de enxofre adsorvidos que entraram no processo na alimentação foram liberados como sulfeto de hidrogênio durante a parte de craqueamento do ciclo e passados para a seção de recuperação de produtos da unidade, onde eles foram removidos (Vide Krishna et al., *Additives Improved FCC Process*, Hydrocarbon Processing, novembro de 1999, páginas 59-66). Embora enxofre seja removido dos gases de chaminé do regenerador, níveis de enxofre do produto não são se de algum modo significativamente afetados.

Uma tecnologia alternativa para a remoção de óxidos de enxofre de gases de chaminé do regenerador é baseada no uso de espinhéis de magnésio-alumínio como aditivos para o inventário de catalisador circulante na unidade de FCC (FCCU). Patentes exemplares que mostram esse tipo de aditivos de remoção de enxofre incluem as Patentes

US 4.963.520; US 4.957.892; US 4.957.718; US 4.790.982 e outras. Novamente, contudo, o teor de enxofre nos produtos líquidos, tal como gasolina, não foi grandemente afetado.

Uma composição catalítica para reduzir níveis de produtos de craqueamento líquido foi descrita por Wormsbecher e Kim nas Patentes US 5.376.608 a US 5.525.210. Essas patentes propõem a adição de baixas quantidades de um aditivo composto de um ácido de Lewis suportado em alumina para catalisador de craqueamento contendo zeólito convencional. Embora esse sistema tenha as vantagens de causar redução de enxofre no processo de craqueamento, acredita-se geralmente que o uso de mais que cerca de 10% em peso dos aditivos descritos na composição catalítica não proporcione benefício (por exemplo, remoção de alto teor de enxofre enquanto retém a seletividade de outros produtos) proporcional ao nível do aditivo. Em vista do fato que uma FCCU pode conter somente uma quantidade fixa de particulados fluidizados, a inclusão de aditivos, tais como aditivos de ácido de Lewis suportados em alumina de Wormsbecher e Kim, provoca uma redução na quantidade do catalisador de craqueamento de base contida na FCCU e assim uma redução proporcional na conversão de estoque de abastecimento pesado em produtos desejados.

A Patente US 6.635.168 descreve uma composição catalítica de FCC composta de alumina contendo ácido de Lewis e catalisador contendo zeólito tipo Y para proporcionar uma composição tendo uma atividade de conversão cinética de pelo menos 2. Este produto foi desenvolvido em

parte para dirigir os esforços para as desvantagens associadas aos componentes de ácido de Lewis acima mencionados. Certamente, as composições descritas na Patente US 6.635.168 proporcionam um teor reduzido de enxofre (por exemplo, tiofenos e derivados destes) em frações de gasolina leve e pesada dos processos de FCC (cerca de 34%).

Padrões de enxofre estão se tornando mais severos conforme evidenciados pelo fato de que a U.S. Environmental Protection Agency tem estabelecido novos padrões para teor de enxofre na gasolina e está reduzindo a média do padrão corrente de 350 ppm de enxofre para cerca de 30 ppm até 2006. Portanto, seria desejável ter uma composição catalítica adequada para uso em processos de FCC, em que o catalisador seja capaz de reduzir significativamente o nível de enxofre mesmo mais que aqueles conseguidos pelo uso de aditivos descritos em WO 02/08300, reduzindo especialmente o nível de tiofenos, e seus derivados provenientes de frações de gasolina pesada e leve, enquanto a conversão de estoque de abastecimento para o produto desejado é substancialmente mantida, por exemplo, reduzindo substancialmente os níveis de tiofeno e de seus derivados como parte das funções do processo de FCC, enquanto a atividade total de craqueamento e seletividades de produto são mantidas. É também desejável ter uma atividade de redução de aditivo contendo enxofre que não se degrade em períodos de tempo relativamente curtos, i.e., a atividade de redução de enxofre do aditivo é mantida por longos períodos de tempo.

### BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 ilustra o efeito de sódio nos sítios de ácido de Lewis de um aditivo contendo ácido de Lewis para redução de enxofre na gasolina.

5 A Figura 2 compara o desempenho da conversão de hidrocarboneto e redução de enxofre no corte da gasolina da invenção (Amostra 1A do Exemplo 1) versus um catalisador de equilíbrio de base (Amostra 1D) e composições catalíticas contendo um componente de ácido de Lewis tendo níveis de  
10 Na<sub>2</sub>O de 0,16% (Amostra 1B) e 0,32% (Amostra 1C).

A Figura 3 ilustra o efeito de sílica nos sítios de ácido de Lewis de um aditivo contendo ácido de Lewis para redução de enxofre da gasolina.

A Figura 4 compara o desempenho de conversão de  
15 hidrocarboneto e redução de enxofre no corte de gasolina da invenção (Amostra 2A do Exemplo 2) versus composições catalíticas tendo teor de sílica de 2% em peso ou mais.

A Figura 5 mostra a conversão de hidrocarboneto e redução de enxofre no corte de gasolina de uma composição  
20 catalítica tendo uma quantidade relativamente alta de sódio que se origina de um catalisador contendo zeólito. O catalisador ilustrado nessa Figura ilustra um catalisador descrito na Patente 6.635.168.

A Figura 6 ilustra que sódio e sílica que se  
25 originam de uma partícula de catalisador de zeólito podem afetar os sítios de ácido de Lewis sobre uma partícula que está separada da partícula de catalisador.

A Figura 7 compara o desempenho de conversão de



hidrocarboneto e redução de enxofre do corte de gasolina da invenção (Amostras 4B e 4C do Exemplo 4) versus composição catalítica (Amostra 4A) que transferiu 0,15% de  $\text{Na}_2\text{O}$  para o componente de ácido de Lewis.

5           A Figura 8 ilustra o desempenho de conversão de hidrocarboneto e enxofre do corte de gasolina da invenção.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção é uma composição catalítica de craqueamento aperfeiçoada que compreende zeólito e  
10 componente contendo ácido de Lewis, em que a composição catalítica de craqueamento compreende uma quantidade relativamente baixa de sódio conforme medida por  $\text{Na}_2\text{O}$ . Essa invenção é baseada na constatação de que sódio afeta os  
sítios de ácido de Lewis que se acredita serem responsáveis  
15 por catalisar a redução de enxofre efetuada por aditivos de redução de enxofre da gasolina com base em ácido de Lewis. O teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  no catalisador desta invenção é geralmente de 0,20% ou menos. Foi constatado que se o nível de  $\text{Na}_2\text{O}$  da  
composição catalítica é relativamente maior que aquele, o  
20 número de sítios de ácido de Lewis na composição é significativamente reduzido e, portanto, há um decréscimo na capacidade da composição de reduzir enxofre na gasolina. As composições desta invenção são preferencialmente preparadas  
de zeólito tendo um teor de sódio de cerca de 0,5% em peso  
25 ou menos em combinação com um componente contendo ácido de Lewis que compreende preferivelmente não mais que 0,1% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , i.e., 0,1% ou menos em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ , como integralmente descrito aqui, abaixo. A composição como um

todo contém preferivelmente não mais que 0,15% de  $\text{Na}_2\text{O}$ , e mais preferivelmente não mais que 0,1% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Portanto, a presente invenção proporciona um método para reduzir a quantidade de enxofre na gasolina de uma unidade de FCC e, portanto, a invenção compreende ainda um processo de FCC aperfeiçoado em que um estoque de abastecimento de hidrocarboneto contendo enxofre é contatado com a presente composição catalítica de FCC em uma FCCU, e o produto de hidrocarboneto deste tem um teor de enxofre de pelo menos 15% menos que o produzido usando-se uma composição catalítica que não contém o componente de ácido de Lewis desta invenção.

Como resultado da constatação do efeito que sódio tem sobre composições de redução de enxofre com base em ácido de Lewis, acredita-se também que a invenção leve a um novo método de preparar composições catalíticas adequadas para FCC contendo componentes de ácido de Lewis. Em resumo, o método de preparar o catalisador compreende (a) selecionar um zeólito que compreende cerca de 0,5% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos, (b) selecionar um componente contendo ácido de Lewis que compreende cerca de 0,1% de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos, e (c) combinar o dito zeólito e o componente contendo ácido de Lewis em proporções suficientes para produzir uma composição catalítica que compreende cerca de 0,2% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção deve ser uma forma capaz de ser mantida em uma FCCU. Catalisadores de FCC contém

tipicamente zeólito, que é um material em pó, poroso, fino composto dos óxidos de silício e alumínio. Em certos casos, outros elementos podem estar também presentes em pequenas quantidades. Os zeólitos são tipicamente incorporados em 5 matriz e/ou ligante e formados em partículas. Quando o material particulado é aerado com gás, o material catalítico particulado atinge um estado similar a fluido que permite que ele se comporte como um líquido. Essa propriedade permite que o catalisador tenha contato intensificado com a 10 alimentação de estoque de abastecimento para a FCCU e seja circulado entre o reator e as outras unidades do processo total (por exemplo, regenerador). Logo, o termo "fluido" tem sido adotado pela indústria para descrever esse material.

#### Zeólito

15 Zeólito adequado para uso nesta invenção, também aqui referido como zeólito (a), pode ser qualquer zeólito tendo atividade catalítica em um processo de conversão de hidrocarboneto. Zeólitos adequados compreendem zeólitos de alumino-silicato cristalino tais como faujasita sintética, 20 i.e., zeólito tipo Y, zeólito tipo X, zeólito Beta, ZSM-5, bem como termo-tratados (calcinados) e/ou derivados destes trocados com terras raras. Zeólitos que são particularmente adequados incluem zeólito do tipo Y (CREY) trocado com terras raras, calcinado, cuja preparação é mostrada na 25 Patente US 3.402.996, zeólito tipo Y ultra-estável (USY) conforme mostrado na Patente US 3.293.192, bem como vários zeólitos tipo Y trocados parcialmente como mostrados nas Patentes US 3.607.043 e US 3.676.368. O zeólito desta

invenção pode ser também combinado com peneiras moleculares tais como SAPO e ALPO conforme mostradas na Patente US 4.764.269.

Zeólitos Y particularmente preferidos incluem  
5 zeólitos MgUSY, ZnUSY, MnUSY, HY, REY, CREY, USY, CREUSY, REUSY, e misturas destes.

Zeólito tipo Y padrão é comercialmente produzido por cristalização de silicato de sódio e aluminato de sódio. Esse zeólito pode ser convertido em tipo USY por  
10 desaluminização, que aumenta a razão atômica de silício/alumínio da estrutura de zeólito Y padrão, parente. Desaluminização pode ser obtida por calcinação a vapor ou por tratamento químico.

Os zeólitos trocados com terras raras usados na  
15 invenção são preparados por troca iônica, durante a qual átomos de sódio presentes na estrutura de zeólito são substituídos com outros cátions, usualmente como misturas de sais de metais de terras raras tais como aqueles sais de cério, lantânio, neodímio, terras raras que ocorrem  
20 naturalmente e misturas destes para proporcionar graus REY e REUSY, respectivamente. Esses zeólitos podem ser ainda tratados por calcinações, por exemplo, para proporcionar tipos de material CREY e CREUSY. Zeólitos MgUSY, ZnUSY e MnUSY podem ser formados usando-se os sais de metal de Mg,  
25 Zn ou Mn ou misturas destes da mesma maneira que aquela descrita acima com respeito à formação de USY exceto que sais de magnésio, zinco ou manganês são usados no lugar de sais de metais de terras raras para formar REUSY.

Os zeólitos mais preferidos são USY, REY, REUSY, CREY e CREUSY com os graus de terras raras sendo mais preferidos.

O tamanho de célula unitária de um zeólito Y novo é de cerca de 24,5 a 24,7 Å. O tamanho de célula unitária (UCS) de zeólito pode ser medido por análise de raios X sob o procedimento de ASTM D3942. Há normalmente uma relação direta entre as quantidades relativas de átomos de silício e de alumínio no zeólito e o tamanho de sua célula unitária. Essa relação está inteiramente descrita em Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use (1974) por D. W. Breck na página 911, cujo ensinamento é aqui incorporado em sua totalidade, a título de referência. Embora tanto o zeólito, por si, como a matriz de catalisador de craqueamento fluido contendam usualmente tanto sílica como alumina, a razão de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  da matriz de catalisador não deve ser confundida com aquela do zeólito. Quando um catalisador de equilíbrio é submetido à análise por raios X, ela mede somente o UCS do zeólito cristalino contido nele.

O valor de tamanho de célula unitária de um zeólito também diminui conforme ele é submetido ao ambiente do regenerados de FCC e atinge o equilíbrio devido à remoção dos átomos de alumínio de tamanho grande da estrutura de cristal. Assim, conforme o zeólito no inventário de FCC é usado, sua razão atômica da estrutura de Si/Al aumenta de cerca de 3:1 a cerca de 30:1. O tamanho de célula unitária correspondentemente diminui devido ao encolhimento causado pela remoção de átomos de alumínio da estrutura da célula. O

tamanho de célula unitária de um zeólito Y de equilíbrio preferido é de pelo menos 24,22 Å, preferivelmente, de 24,30 a 24,50 Å, e mais preferivelmente de 24,30 a 24,38 Å.

O zeólito (a) desta invenção pode estar em  
5 partículas, que podem ser partículas que estão separadas do  
componente (b) contendo ácido de Lewis descrito em mais  
detalhes abaixo. Partículas contendo o zeólito podem ser  
formadas por técnicas padrão, que incluem normalmente as  
etapas de misturar o zeólito com argila e, opcionalmente, o  
10 material de matriz ativa. Ligante é então adicionado, e o  
zeólito, material de matriz ativa e ligante são formados em  
uma dispersão aquosa uniforme, seguido por secagem por  
pulverização e, opcionalmente, calcinação. Tais  
procedimentos são descritos nas Patentes US 3.957.689; US  
15 4.126.579; US 4.226.743; US 4.458.023 e Patente CA 967.136.  
Os ensinamentos dessas referências estão aqui incorporados  
em sua totalidade, a título de referência. Partículas  
contendo zeólito, por exemplo, partículas contendo zeólito  
tipo Y, que são adequadas para esta invenção, compreendem  
20 pelo menos cerca de 40 % em peso de zeólito, com o restante  
sendo usualmente matriz ativa e ligante. Quando composições  
catalíticas mais altamente ativas, tais como aquelas  
descritas abaixo, são desejadas, partículas contendo zeólito  
compreendendo pelo menos 50, preferivelmente pelo menos 60,  
25 e mais preferivelmente pelo menos 65% em peso de zeólito são  
preferíveis para inclusão na composição catalítica.

Adequados materiais de matriz ativa incluem, mas  
sem limitação, alumina, sílica e alumina-sílica porosa. O

tamanho médio de partícula da composição catalítica contendo zeólito deve ser de cerca de 20 a 150 micra, preferivelmente de 60 a 90 micra, para permitir que ela seja prontamente usada em um estado fluidizado requerido nas unidades de processo de FCC. Alumina é preferida para algumas modalidades da invenção, e podem formar todo ou parte do componente de matriz ativa do catalisador.

Ligantes adequados incluem, mas sem limitação, sóis de alumina, sóis de sílica, aluminas, e sílica-aluminas.

Como estabelecido anteriormente, o teor de sódio da composição catalítica contendo o zeólito e componente de ácido de Lewis deve ser 0,20% em peso ou menos. Em particular, sódio migrará da composição contendo zeólito para o componente de ácido de Lewis quando a composição dos dois materiais é exposta a condições de FCC, por exemplo, temperatura e vapor, por prolongados períodos de tempo. Os Exemplos abaixo mostram um decréscimo constante no desempenho de redução de enxofre conforme mais sódio migra para o componente de ácido de Lewis. Teor de sódio depende da quantidade de sódio no zeólito, e qualquer material opcional e ligantes bem como da quantidade de qualquer sódio no componente de ácido de Lewis.

Em geral, é preferível que o zeólito ou o componente contendo o zeólito tenha um nível de sódio relativamente baixo, por exemplo, preferivelmente de 0,3% de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos, mas isto não é requerido, por exemplo, especialmente se o componente de ácido de Lewis tiver níveis

de sódio muito baixos, uma quantidade menor do zeólito é incluída na composição catalítica relativa ao componente de ácido de Lewis, e/ou contanto que a composição catalítica de craqueamento total depois que o zeólito é adicionado tenha  
5 um nível de sódio menor que 0,2% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Contudo, em geral, o zeólito desta invenção deve conter não mais que 0,5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Tem sido mostrado que sódio pode migrar do zeólito para os componentes de ácido de Lewis afetando assim os sítios de ácido de Lewis e a eficácia da composição para  
10 reduzir o enxofre.

Zeólitos tendo os níveis de sódio mencionados acima podem ser preparados, por exemplo, por lavagem dos mesmos em banhos de sulfato de amônio, no quais o sódio sobre zeólito é trocado com cátions de amônio. O zeólito  
15 trocado é então ainda lavado em água para remover sal de sulfato de sódio que resulta da troca. Outros sais de amônio podem ser usados no banho de troca. Essa troca pode ser separada da troca de cátions de terras raras sobre o zeólito quando zeólitos trocados com terras raras estão sendo  
20 empregados.

É também preferido preparar os catalisadores tendo atividade de conversão cinética relativamente alta. Catalisadores de FCC se baseiam em zeólitos como sua fonte primária de atividade de conversão cinética. É preferível  
25 que os catalisadores desta invenção tenham um valor de atividade cinética (em estágio de equilíbrio) de pelo menos cerca de 2, preferivelmente de 2 a 3 ou mais alto, e mais preferivelmente de cerca de 3 a cerca de 6.



A atividade de um catalisador pode ser também quantificada usando-se a equação de Breck, que pode ser usada para indicar o número de sítios ativos em uma composição catalítica. Mais especificamente, a equação de Breck indica que o número de sítios ativos sobre um zeólito é proporcional ao tamanho de célula unitária do zeólito (USC) como a seguir:

# de Sítios ativos é proporcional a  $(USC-24,19)^{115}$   
x % de zeólito no catalisador.

10 A atividade desejada pode ser alcançada ao se ter uma quantidade suficiente de um zeólito na composição catalítica total. Em geral, a atividade da composição catalítica é aumentada por aumento da quantidade de zeólito na composição. A quantidade de zeólito na composição pode ser aumentada usando-se a quantidade das partículas contendo zeólito descritas anteriormente.

Um outro método para proporcionar um catalisador de equilíbrio altamente ativo é por uso de zeólito que contenha suficientes íons de metal de terras raras trocados. Preparação de tais zeólito já está descrita acima. Quanto maior o número de íons de terras raras trocados dentro do zeólito, maior será o UCS do zeólito resultante, e, portanto, a atividade do zeólito de equilíbrio simulado, conforme requerido na presente composição catalítica. Quando o catalisador é um zeólito tipo Y contendo íons de metal de terras raras, a quantidade de íons de metal de terras raras trocados pode ser de 2 a cerca de 18, preferivelmente de 5 a 18, e, mais preferivelmente, de 8 a 12% em peso, como óxido

de terra rara, com base no zeólito. Assim, por exemplo, quando são usados zeólitos tipo Y que são trocados com cerca de 8% em peso de terras raras, composições catalíticas adequadamente ativas desta invenção podem compreender pelo 5 menos cerca de 15, preferivelmente pelo menos cerca de 35, e para catalisadores altamente ativos pelo menos cerca de 50% em peso de zeólito.

Assim, quando é usado catalisador tipo Y contendo íons de terras raras trocados dentro de sua estrutura (por 10 exemplo, zeólitos tipo REY ou REUSY), a taxa de substituição de catalisador é normalmente mais baixa quando se usa catalisador de zeólito tipo USY contendo íons de não-terras raras ou outro tipo Y.

Uma modalidade preferida da invenção é uma 15 composição catalítica de craqueamento que compreende um zeólito tipo Y tendo 0,3%, e até mais preferivelmente 0,10%, em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos, e ainda a composição catalítica tem preferivelmente uma atividade de conversão cinética na faixa de cerca de 3,0 a cerca de 5,0, como definida abaixo. 20 Quando são usados aditivos de FCC catalítica de não-craqueamento, convencionais deve ser entendido, por aqueles versados nesta técnica, que somente baixas quantidades do aditivo podem estar presentes. Esse entendimento é baseado na constatação de que as composições aditivas do passado 25 diluíam a quantidade de catalisador de craqueamento presente e, assim, causavam uma redução da atividade total do catalisador de craqueamento de equilíbrio para menos que aquela desejada para proporcionar um processo economicamente

eficaz (Vide Krishna et al., *Additive Improved FCC Process*, acima). Contudo, catalisadores que compreendem a invenção podem exibir atividade de conversão cinética relativamente mais alta enquanto causam redução substancial de tiofeno e seus derivados presentes no estoque de abastecimento da FCCU. Assim, a presente composição catalítica proporciona um meio para produzir um produto ambientalmente atraente de um modo economicamente atraente.

Componente de Ácido de Lewis

10 O componente de ácido de Lewis da invenção, daqui por diante referido como componente de ácido de Lewis (b), pode ser um ácido de Lewis por si, um composto contendo ácido de Lewis, ou um composto que contém sítios de ácido de Lewis. Um ácido de Lewis ou um sítio de ácido de Lewis é  
15 definido aqui como qualquer molécula ou íon eletrofílico que pode ser combinado com uma outra molécula ou íon por formação de uma ligação covalente com dois elétrons provenientes da segunda molécula ou íon, com o ácido de Lewis sendo o receptor de elétrons. A própria alumina é um  
20 componente de ácido de Lewis adequado. Contudo, é preferível para esta invenção que o componente de ácido de Lewis compreenda um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Al, Mn, Ga e misturas destes, em que o metal está presente como um óxido,  
25 como um cátion ou está em seu estado de valência de metal de zero. Componentes de ácido de Lewis mais preferidos são compostos tendo um metal selecionado do grupo que consiste em Zn, Ti, Co, Mo, Fe e misturas destes. Ainda mais

preferível é um componente (b) de ácido de Lewis em que o Zn é o metal principal do componente e, mais preferivelmente, em que o Zn é o único metal presente no componente (b).

O componente (b) de ácido de Lewis pode ser um  
5 particulado que tenha reagido/sido impregnado com um ácido de Lewis ou um composto que compreende ácido de Lewis. Particulados adequados têm um tamanho médio de partícula que corresponde àquele das composições catalíticas de craqueamento convencionais, por exemplo, de cerca de 20 a  
10 cerca de 150, tipicamente de cerca de 60 a 90 micra, e uma grande área superficial de cerca de 30 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente de cerca de 150 a 400 m<sup>2</sup>/g. Quando se está impregnando um particulado para realizar esta invenção, as partículas são contatadas com uma solução de sal do ácido de  
15 Lewis, que para esta invenção é tipicamente um metal de ácido de Lewis. Tipicamente, soluções aquosas, que contêm de cerca de 10 a 20% em peso de um sal de metal de ácido de Lewis solúvel, tais como nitrato, cloreto, sulfato de zinco e similares, são usadas para impregnar o substrato a umidade  
20 incipiente, ou seja, preencher substancialmente o volume de poro do substrato. As partículas são, tipicamente, feitas de matriz, por exemplo, matriz de óxido inorgânico descrita anteriormente para fazer partículas separadas do componente de zeólito desta invenção. É especialmente preferido que  
25 quando um ou mais dos metais de ácido de Lewis acima mencionados são usados, o(s) metal(metals) é(estejam) presente(s) em conjunção com alumina, e, em particular, é preferido que o(s) metal(metals) esteja(m) suportado(s)

sobre alumina. As Patentes US 5.376.608 e US 5.525.210 descrevem processos que são adequados para produzir substratos impregnados de ácido de Lewis, estando estas duas patentes aqui incorporadas a título de referência, em sua  
5 totalidade.

O componente de ácido de Lewis pode ser também preparado por secagem por pulverização de suportes de óxido inorgânico com outros precursores particulados, por exemplo, alumínio cloridrol e um sal de ácido de Lewis sob condições  
10 de secagem por pulverização, convencionais, para formar um particulado, por exemplo, alumina, compreendendo ácido de Lewis.

Como indicado anteriormente, a invenção pode ser uma mistura física do componente (b) de ácido de Lewis e  
15 zeólito (a) como particulados separados, em cujo caso a matriz de óxido inorgânico estaria presente como matriz para cada um, ou ambos, (a) e (b). Em modalidades onde (a) e (b) estão presentes em uma única partícula, a matriz pode conter partículas de (a) separadas e partículas de (b) separadas.  
20 Isso pode ser conseguido por simultaneamente secar por pulverização o zeólito e o ácido de Lewis com a matriz para proporcionar um produto compósito particulado, único, combinado tendo as proporções apropriadas dos dois componentes aí. Alternativamente, um particulado que  
25 compreende (a) pode ser impregnado com um sal de metal empregado para criar (b). Como mencionado antes, alumina é uma matriz inorgânica preferida.

O componente de ácido de Lewis pode estar também

na forma de um cátion de metal de ácido de Lewis trocado sobre o zeólito antes que o zeólito seja incorporado na matriz ativa e ligante opcional. Em tal modalidade, o zeólito é trocado com um cátion de metal de ácido de Lewis em uma quantidade suficiente para conferir adequadas propriedades de redução de enxofre na gasolina à composição catalítica total. Em casos típicos, a quantidade de cátion de ácido de Lewis trocada sobre o zeólito é pelo menos cerca de 3% em peso. Exemplos adequados de tais modalidades são os zeólitos ZnUSY e MnUSY, acima mencionados, em que a quantidade de cátions de Zn ou Mn trocada sobre os mesmos é pelo menos cerca de 3% em peso.

Em modalidades onde o ácido de Lewis é impregnado sobre um particulado para formar o componente (b), o particulado impregnado é secado sob temperaturas moderadas (por exemplo, 100° a 150°C). Uma vez secado, o componente de ácido de Lewis, independente do método usado para formá-lo, é usualmente calcinado a temperaturas que variam de 200° a 859°C para remover qualquer componente aniônico do sal de metal de ácido de Lewis, por exemplo, presente em uma solução de impregnação. O metal do componente contendo ácido de Lewis resultante está presente como um óxido, como um cátion, em seu estado de valência zero, ou está presente como uma mistura dos anteriores. A área de superficial do particulado deve ser tão grande quanto possível, de modo a proporcionar meios para distribuir o ácido de Lewis por toda a matriz de particulado em uma extensão tão grande quanto possível. A metodologia de impregnação a umidade incipiente

atinge tal distribuição.

É mencionado anteriormente que alumina é um componente de ácido de Lewis adequado para esta invenção, e em tal caso é preferível que o componente de ácido de Lewis  
5 consista essencialmente em alumina. Em modalidades do componente contendo ácido de Lewis que contém um metal de ácido de Lewis, o componente contendo ácido de Lewis contém de cerca de 1 a cerca de 50% em peso, preferivelmente de cerca de 10 a cerca de 40% em peso de ácido de Lewis, que  
10 quando o ácido de Lewis é um metal, ele é expresso como óxido de metal, e o balanço sendo a matriz (excluindo a pequena porcentagem de metais de terras raras).

Em geral, o componente de ácido de Lewis deve ter não mais que cerca de 0,1% como medido pelo teor de  $\text{Na}_2\text{O}$ .  
15 Isso pode ser alcançado empregando-se compostos de ácido de Lewis tendo os níveis apropriados de  $\text{Na}_2\text{O}$ . Por exemplo, aluminas estão comercialmente disponíveis através de companhias, tais como Sasol e Alcoa, em que o teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  destas aluminas pode ser tão baixo quanto 0,002% (catálogo  
20 da Sasol).

Quando uma fonte de alumina tem um teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  maior que o nível requerido para esta invenção, a concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  pode ser diminuída por lavagem, por exemplo, com banhos de sulfato de amônio. Em particular,  
25 pode-se dissolver uma parte de sulfato de amônio em 10 partes de água deionizada, a  $70^\circ\text{C}$ . Adicionar uma parte de alumina na solução e agitar por 10 minutos. A lama é filtrada e enxaguada com 30 partes de água deionizada. Se a

concentração de  $\text{Na}_2\text{O}$  está acima do nível requerido, repetir o procedimento novamente até que o  $\text{Na}_2\text{O}$  esteja abaixo do nível requerido.

Como ilustrado em mais detalhes abaixo nos  
5 Exemplos, é também preferível minimizar a quantidade de sílica que está presente sobre e/ou migra para o componente de ácido de Lewis, de modo a obter redução de enxofre ótima. Sem estar preso a qualquer teoria particular, acredita-se que, se alguma, sílica que entra em contato com o componente  
10 de ácido de Lewis ela pode afetar a propriedades totais de redução de enxofre da invenção. Quando o componente contendo zeólito (a) está sendo preparado, é preferível selecionar a matriz e materiais de ligante que tenham quantidades relativamente baixas de sílica, por exemplo, não mais que  
15 cerca de 5% de sílica, conforme medição usando-se ICP. Entretanto, pode-se preparar a composição catalítica desta invenção com uma matriz que compreende argila onde  $\text{SiO}_2$  está relativamente ligado ou de outro modo em uma forma que não migre em grandes quantidades para o componente de ácido de  
20 Lewis. Por conseguinte, também não se espera que  $\text{SiO}_2$  presente no zeólito afete significativamente os sítios de ácido de Lewis da invenção.

Uma vez preparado, o componente contendo ácido de Lewis pode compreender de uma quantidade na faixa de 3% a  
25 cerca de 75% em peso da composição catalítica. Para modalidades da invenção compreendendo particulados contendo ácido de Lewis que são estão separados de particulados contendo zeólitos, a composição catalítica compreende



preferivelmente de 30 a 75% em peso, e, mais preferivelmente, cerca de 40 a cerca de 75% em peso de componente de ácido de Lewis. A composição catalítica final a ser adicionada a FCCU tem partículas com um tamanho médio de partícula que varia de cerca de 20 a cerca de 150 micra. Como com qualquer catalisador de craqueamento, a quantidade de catalisador usada no processo de craqueamento variará por unidade de FCC, estoque de abastecimento, condições operacionais e produção desejada como é bem conhecido do estado da técnica. Para esta invenção, a quantidade de enxofre no estoque de abastecimento será tipicamente também um fator na determinação de quantidade da composição inventiva adicionada.

Em condições típicas, a maneira mais conveniente de se usar a composição catalítica desta invenção é introduzir o zeólito e o componente contendo ácido de Lewis na FCCU como partículas separadas. Quando usada desta maneira, as proporções exatas dos componentes da composição catalítica com respeito ao estoque de abastecimento particular que está sendo submetido ao processo de FCC podem ser prontamente obtidas.

As composições catalíticas desta invenção podem compreender ainda aditivos convencionais, tais como, por exemplo, catalisadores de aumento de octanagem, promotores de combustão de CO, promotores de craqueamento de resíduos, aditivos de redução de  $SO_x$ , adições de passivação de metais e similares conforme considerados apropriados e nas quantidades bem conhecidas daqueles versados na técnica. Os

aditivos opcionais são simplesmente adicionados à composição quando a composição catalítica contém uma mistura física de (a) e (b). Quando (a) e (b) estão integrados na mesma partícula, os aditivos opcionais podem ser misturados com as 5 partículas integradas, ou incluídos na matriz adicionada à alimentação do secador por pulverização que forma a composição catalítica integrada.

Materiais adicionais que podem ser também incluídos na composição desta invenção são aditivos de 10 redução de enxofre na gasolina, adicionais. Tais aditivos que são adequados para esta invenção incluem o componente contendo vanádio descrito na Patente US 6.482.315, cujo conteúdo é aqui incorporado a título de referência. Em resumo, um aditivo particulado separado compreendendo um 15 suporte, preferivelmente, um suporte de peneira não molecular, e vanádio podem ser misturados com a invenção para adicionalmente aumentar as propriedades de redução de enxofre na gasolina da presente invenção. Conforme descrito na Patente US 6.482.315, esse aditivo adicional contém 20 tipicamente de cerca de 2 a cerca de 20% em peso, mais tipicamente cerca de 3 a cerca de 10% em peso, e preferivelmente, de cerca de 5 a cerca de 7% em peso de metal (com base no peso total do aditivo). Esses aditivos podem ser preparados por adição de vanádio ao suporte de um 25 modo suficiente para efetuar adsorção ou absorção de vanádio. Técnicas particulares para preparar o aditivo são descritas na Patente US 6.482.315, em que o conteúdo das mesmas é aqui incorporado a título de referência.

Como indicado anteriormente, a composição catalítica de craqueamento da presente invenção é especialmente útil em processos convencionais de FCC, onde os estoques de abastecimento de hidrocarboneto contendo compostos de enxofre orgânicos são craqueados em compostos de peso molecular inferior, tal como gasolina, em ausência de hidrogênio adicionado. Processos de FCC típicos acarretam craqueamento de um estoque de abastecimento de hidrocarboneto, em um reator de craqueamento ou estágio de reator em presença de partículas catalisadoras de craqueamento fluido, para produzir correntes de produtos líquidos e gasosos. As correntes de produtos são removidas e as partículas catalisadoras são subseqüentemente passadas para um estágio regenerador, onde as partículas são regeneradas por exposição a uma atmosfera oxidante para remover contaminante. As partículas regeneradas são então circuladas de volta para a zona de craqueamento para catalisar posterior craqueamento de hidrocarboneto. Dessa maneira, um inventário de partículas catalisadoras é circulado entre o estágio de craqueamento e o estágio regenerador durante os processos de craqueamento total.

A invenção pode ser adicionada a FCCU sem mudar o modo de operar o processo acima mencionado. As partículas catalisadoras podem ser adicionadas diretamente ao estágio de craqueamento, para o estágio regenerador do aparelho de craqueamento ou em qualquer ponto adequado. As partículas catalisadoras podem ser adicionadas ao inventário de partículas catalisadoras circulantes enquanto o processo de

craqueamento está ocorrendo ou eles podem estar presentes no inventário no início da operação de FCC. Como exemplo, as composições desta invenção podem ser adicionadas a uma FCCU quando da reposição do inventário de catalisador de equilíbrio existente com o catalisador novo. A reposição do catalisador de zeólito de equilíbrio por catalisador novo é normalmente feita sobre uma base de custo versus atividade. O refinador usualmente equilibra o custo de introduzir novo catalisador ao inventário com respeito à produção de frações de produto de hidrocarbonetos desejada. Sob condições do reator de FCCU, reações de carbocátion ocorrem para fazer com que haja redução do estoque de abastecimento de hidrocarbonetos de petróleo introduzido no reator. Como o catalisador novo se equilibra dentro de uma FCCU, ele é exposto a várias condições, tais como a deposição de contaminantes do estoque de abastecimento produzidos durante aquela reação e a severas condições de operação de regeneração. Assim, catalisadores de equilíbrio podem conter altos níveis de contaminantes de metal, exibir uma atividade um pouco mais baixa, ter teor mais baixo de átomos de alumínio na estrutura do zeólito e ter propriedades físicas diferentes daquelas do catalisador novo. Em operação normal, refinadores retiram pequena quantidade do catalisador de equilíbrio dos regeneradores e repõem-na por catalisador novo para controlar a qualidade (por exemplo, sua atividade e teor de metal) do inventário de catalisador circulante. Quando se usa a modalidade preferida desta invenção, nesse estágio do processo de FCC, o operador pode adicionar muito

mais componente de redução de enxofre sem significante detrimento da atividade do inventário, e conseguir ainda maior redução de enxofre na gasolina produzida pelo processo de FCC.

5 O processo de FCC desta invenção é conduzido em unidades de FCC convencionais, onde as temperaturas de reação variam de cerca de 400° a 700°C com regeneração ocorrendo a temperaturas que variam de cerca de 500° a 850°C. Os pormenores dependerão do estoque de abastecimento  
10 de petróleo que está sendo tratado, das correntes de produto desejadas e de outras condições bem conhecidas de refinadores. O catalisador de FCC (i.e., inventário) é circulado através da unidade de um modo contínuo entre a reação de craqueamento catalítico e regeneração enquanto o  
15 catalisador de equilíbrio é mantido no reator.

O efeito da presente composição catalítica e processo de uso desta é o de reduzir o teor de enxofre, especialmente àqueles associados a tiofeno, benzotiofeno substituído ou não substituído, e seus derivados de produtos  
20 leves (por exemplo, aqueles da fração de gasolina tendo um ponto de ebulição de até cerca de 220°C ou 423°F) obtidos de uma FCCU. A quantidade exata de compostos de enxofre contida nas frações de gasolina produzidas por processo de FCC convencional depende do teor de enxofre da alimentação que é  
25 submetida ao processamento de FCC. Cortes de gasolina de processos de FCC têm normalmente um ponto de ebulição que varia até 220°C (430°F). Em geral, o teor de enxofre do total do corte de gasolina de FCC está acima de 50 ppm em

peso e usualmente acima de 300 ppm em peso. Quando o ponto final do corte é maior que 200°C, o teor de enxofre pode estar acima de 1.000 ppm em peso. Remoção dos contaminantes de enxofre é benéficamente conseguida quando se usa uma  
5 composição catalítica de FCC da presente invenção. O grau de redução prontamente obtido depende da quantidade de componente de ácido de Lewis na composição catalítica. Para composições tendo quantidades de cerca de 10% de ácido de Lewis, redução de enxofre pode ser pelo menos cerca de 15%  
10 quando em comparação com o produto obtido com catalisador de FCC convencional, que não tem componente contendo ácido de Lewis. Em outras modalidades, redução de enxofre pode ser pelo menos 20% em peso. Como mostrado nos Exemplos posteriores abaixo, modalidades contendo um componente de  
15 ácido de Lewis compreendendo cerca de 50% de componente de ácido de Lewis obtêm mais comumente uma redução de pelo menos cerca de 40% em peso de compostos de enxofre orgânicos. O enxofre é geralmente convertido na forma inorgânica e liberado como sulfeto de hidrogênio. Esse  
20 material pode ser prontamente recuperado do modo como é convencional para processos de FCC. A carga aumentada de recuperação aumentada de sulfeto de hidrogênio não é considerada crítica nem economicamente prejudicial quanto se leva em consideração os produtos de hidrocarbonetos leves de  
25 teor de enxofre reduzido, aperfeiçoados, formados. O desempenho de redução de enxofre descrita acima é baseado em testes conduzidos em uma unidade de Davison Circulating Riser, referida mais tarde nos Exemplos.

O processo de FCC da presente invenção produz gasolina que tem uma quantidade substancialmente reduzida de teor de enxofre orgânico que o normalmente conseguido via processamento convencional com catalisadores de zeólito, e  
5 mesmo reduzida em relação ao conseguido com aditivos anteriores àqueles que têm níveis de sódio relativamente altos. Certamente, os Exemplos abaixo mostram que a atividade de redução de enxofre da invenção pode ser mantida por períodos de tempo mais longos em comparação com  
10 composições catalíticas tendo níveis relativamente altos de sódio, por exemplo, maiores que 0,2% em peso de sódio. Por conseguinte, a composição catalítica desta invenção proporciona um método para reduzir enxofre na gasolina proveniente de correntes de nafta de FCC, em que o método  
15 compreende (a) preparar qualquer uma das composições catalíticas mencionadas acima, (b) adicionar a composição ao inventário de catalisador da FCCU, (c) introduzir o inventário na zona de reação da FCCU em quantidades suficientes para converter o estoque de abastecimento de  
20 hidrocarboneto que está entrando na zona de reação, e (d) enviar o inventário de catalisador para o estágio de regeneração da FCCU para remover depósitos de hidrocarbonetos do inventário, por exemplo, coque. Os sólidos na etapa (d) são então regenerados por oxidação para  
25 produzir catalisador regenerado quente, que é enviado de volta para a zona de craqueamento catalítico em proporção para manter as condições de equilíbrio.

Para as finalidades aqui, e/ou os Exemplos abaixo,

e a menos que de outra forma estabelecido, os termos abaixo têm as definições indicadas.

Catalisador de craqueamento fluido "novo" é composição catalítica, conforme fabricada e vendida.

5 Catalisador de craqueamento fluido de "equilíbrio" é o inventário de composição de catalisador circulante em uma unidade de FCC uma vez que tenha alcançado um estado estável dentro do ambiente da FCCU. "Catalisador de equilíbrio", "catalisador gasto" (que é retirado de uma  
10 unidade de FCC); e "catalisador regenerado" (catalisador que deixa a unidade de regeneração) são considerados como equivalentes.

"Equilíbrio simulado" refere-se a um catalisador de craqueamento fluido que tenha sido tratado com vapor no  
15 laboratório para simular um catalisador de craqueamento de equilíbrio de uma FCCU. Tal procedimento de laboratório para conseguir equilíbrio simulado consiste em vaporizar catalisador novo a 816°C (1.500°F) por 4 horas, sob uma atmosfera de vapor. Tal tratamento simula desativação do  
20 catalisador que é substancialmente o mesmo que aquele de um catalisador de equilíbrio em uma unidade de FCC uma vez que tenha alcançado um estado estável dentro do ambiente de uma FCCU. Um outro procedimento de desativação é chamado desativação de CPS (vaporização com propileno cíclico) que  
25 usa propileno e ar para simular o processo REDOX além do efeito de desativação por vaporização (Vide American Chemical Society Symposium Series, N° 634, pp. 171-183 (1996)).



"Atividade de conversão cinética" de um catalisador de craqueamento fluido em um estado de equilíbrio simulado é conforme medida de acordo com o teste de microatividade ASTM (ASTM 5154). Em particular, é medida em uma razão em peso de catalisador para óleo de 4 com uma alimentação de gasóleo típica pela conversão em percentagem de estoque de abastecimento de hidrocarboneto pesado (i.e., a percentagem de produto formado de uma unidade de estoque de abastecimento em que o produto é coque e o material formado tendo um ponto de ebulição de 221°C (430°C)) dividido por 100 menos a conversão em percentagem de um estoque de abastecimento pesado como definido na Tabela 14.

Os seguintes exemplos são dados tão-somente com fins ilustrativos e não têm objetivo de ser uma limitação das reivindicações apenas aqui. Todas as partes e percentagens estão em peso a menos que indicado de outra forma.

Ainda, qualquer faixa de números mencionada no presente relatório descritivo ou nas reivindicações, tal como aquela que representa um conjunto particular de propriedades, unidades de medida, condições, estados físicos, ou percentagens é pretendida, literal e expressamente, incorporar aqui a título de referência, ou de outro modo, qualquer número que caia dentro de tal faixa, incluindo qualquer subconjunto de números dentro de qualquer faixa assim mencionada.

EXEMPLO 1Efeito do Sódio No Desempenho de Aditivos de Redução de Enxofre em Gasolina com Base em Ácido de Lewis

Amostra 1A: Um componente de ácido de Lewis de  
 5 baixo teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  ( $\text{Na}_2\text{O} \sim 0,01\%$ ) foi feito por impregnação de nitrato de zinco sobre uma base de alumina com baixo teor de  $\text{Na}_2\text{O}$  e seguido por secagem no forno e calcinação por 2 horas a  $650^\circ\text{C}$ .

Amostra 1B: 10 g da Amostra 1A foram impregnados  
 10 com 0,023 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dissolvido em 6,7 g de água deionizada e seguido por secagem em forno e calcinação por duas horas a  $650^\circ\text{C}$ .

Amostra 1C: 10 g da Amostra 1A foram impregnados  
 com 0,046 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dissolvido em 6,7 g de água ionizada e  
 15 seguido por secagem em forno e calcinação por 2 horas a  $650^\circ\text{C}$ .

Todas as três amostras foram desativadas por 4 horas a  $815,56^\circ\text{C}$  ( $1.500^\circ\text{F}$ ), com 100% de vapor.

A área superficial foi medida pelo método BET- $\text{N}_2$  e  
 20 análise química foi realizada por análise de plasma de íon acoplado, padronizado pelos padrões NIST. Os resultados das três amostras são listados na Tabela 1 abaixo.

TABELA 1

AMOSTRA	1A	1B	1C
$\text{Na}_2\text{O}$ (% em peso)	0,01	0,16	0,32
$\text{ZnO}$ (% em peso)	9,6	9,6	10,8
Área Superficial ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	103	98	100

É visto que as áreas superficiais, e teores de ZnO são similares para as três amostras. Contudo, o teor de Na<sub>2</sub>O aumentou de 0,01% da amostra 1A para 0,16% da amostra 1B e 0,32% da amostra 1C. As três amostras foram analisadas por análise IV em piridina. Os espectros de IV estão ilustrados na Figura 1. É visto que com o aumento da concentração de Na<sub>2</sub>O, a razão de pico de ácido de Lewis forte (1.625cm<sup>-1</sup>) versus o pico de ácido de Lewis fraco (1.619 cm<sup>-1</sup>) diminuiu de 1,26, 0,63 e 0,43.

Todas as três amostras foram misturadas com um catalisador contendo zeólito de equilíbrio (Ecat) 1D, a 15% de nível e Testes de Microatividade (MAT) foram aí conduzidos de acordo com ASTM D3907 contra 1D, somente. Ecat 1D contém zeólito tendo um tamanho de célula unitária de 24,30, e a composição de Ecat tem um teor de sódio de 0,27%. As propriedades de alimentação são aquelas selecionadas para a Alimentação A na Tabela 14. Os produtos da alimentação craqueada, teor de enxofre na gasolina e resultados de redução de enxofre a 70% de conversão são mostrados na Tabela 2 abaixo e Figura 2.

TABELA 2

	Ecat 1D	Catalisador 1A	Catalisador 1B	Catalisador 1C
Razão de Catalisador para Óleo	2,87	3,06	3,17	3,12

TEOR DE PRODUTOS CRAQUEADOS (%p)				
Hidrogênio	0,05	0,09	0,06	0,06
Total de C1+C2	1,62	1,53	1,54	1,56
Total de C3	5,92	5,72	5,80	5,89
Total de C4	11,10	11,03	11,06	11,29
Gasolina	47,92	48,02	48,06	47,68
LCO	24,62	24,86	24,06	24,45
Resíduos	4,66	4,56	4,72	4,73
Coque	2,56	2,96	2,82	2,69
TEOR DE ENXOFRE NA GASOLINA (ppm)				
Tiofeno	49	32	35	42
Metiltiofenos	118	60	79	105
Tetraidrotiofe no	21	1	4	13
C2-Tiofenos	125	54	79	112
Tiofenol	32	43	30	28
C3-Tiofenos	65	35	49	62
Metiltiofenol	84	104	81	81
C4-Tiofenos	90	81	84	89
Benzotiofeno	353	331	349	347
Enxofre no Corte Leve	317	147	199	276
Enxofre no Corte pesado	155	117	133	150
Enxofre no Corte de gasolina	474	265	333	427

Enxofre Total	843	605	697	786
% DE REDUÇÃO DE ENXOFRE				
Enxofre no Corte Leve	54	37	13	
Enxofre no Corte Pesado	24	14	3	
Enxofre no Corte de Gasolina	44	30	10	
Enxofre Total	28	17	7	

A concentração de enxofre na gasolina foi analisada por um cromatógrafo a gás Agilent 6890 com um detector de emissão atômica G2350A (GC-AED de enxofre) usando técnicas similares àquelas descritas por Albro et al., em "Quantitative Determination of Sulfur Compounds in FCC Gasolines By AED-A study of the Effect of Catalyst Type and Catalytic Conditions on Sulfur Distribution", Journal of High Resolution Chromatography, Vol. 16, janeiro de 1993.

Para reduzir erros experimentais na concentração de enxofre associados às flutuações em ponto de corte de destilação de gasolina, as espécies de enxofre variando de tiofeno para C4-tiofeno em syncrude (excluindo benzotiofeno e espécies de S com ponto de ebulição mais alto) foram quantificadas e a soma foi definida como "enxofre no corte de gasolina".

Similarmente, espécie de enxofre variando de tiofeno para C2-tiofeno foi definida como "enxofre de corte de gasolina leve" e espécie de enxofre variando de C3-tiofeno para C4-tiofeno como "enxofre de gasolina de corte pesado". Quando

benzotiofeno é incluído no relatório de enxofre, ele é referido como "enxofre de gasolina total".

A redução de enxofre no corte de gasolina decresceu de 44% para 30% e 10% quando Na<sub>2</sub>O no componente de ácido de Lewis aumentou de 0,01% a 0,16% e 0,32%.

#### EXEMPLO 2

##### Efeito de SiO<sub>2</sub> no desempenho de Aditivo na Redução de Enxofre na Gasolina

Amostra 2A: Um componente de Na de ácido de Lewis com baixo teor de Na (Na~0,01%) foi feito por impregnação de solução de nitrato de zinco sobre uma base de alumina com baixo teor de Na<sub>2</sub>O e seguido por secagem em forno e calcinação por 2 horas a 650°C. A base de alumina é essencialmente isenta de SiO<sub>2</sub>, i.e., menos que 0,4% em peso.

Amostra 2B: 40 g da Amostra 2A foi impregnada com 2,84 g de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> dissolvidos em etano e seguido por secagem em forno e calcinação por 2 horas, a 650°C.

Amostra 2C: 40 g da Amostra 2A foi impregnada com 5,79 g de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> dissolvidos em etanol e seguido por secagem em forno e calcinação por 2 horas a 650°C.

Amostra 2D: 40 g da Amostra 2A foi impregnada com 11,5 g de Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> dissolvidos em etanol e seguido por secagem em forno e calcinação por 2 horas a 650°C.

Todas as quatro amostras foram desativadas por 4 horas a 815,56°C (1.500°F) com 100% de vapor.

As propriedades físicas e químicas das quatro amostras estão listadas na Tabela 3 abaixo.

TABELA 3

Amostra	2	2B	2C	2D
Na <sub>2</sub> O (%)	0,01	0,01	0,01	0,01
SiO <sub>2</sub> % p por Impregnação	0	2	4	8
ZnO (%)	11,0	11,0	11,0	11,0
Área Superficial (m <sub>2</sub> /g)	75	87	88	89

É visto que as áreas superficiais, e teores de ZnO são similares para as quatro amostras. Contudo, o teor de SiO<sub>2</sub> aumentou de cerca de 0% na amostra 2A para 2% da amostra 2B, 4% da amostra 2C, e 8% da amostra 2D. As quatro amostras foram analisadas por análise IV em piridina. Os espectros de IV estão plotados na Figura 3. É visto que com o aumento da concentração de SiO<sub>2</sub>, a razão do pico de ácido de Lewis forte (1.625 cm<sup>-1</sup>) versus o pico de ácido de Lewis fraco (1.619 cm<sup>-1</sup>) decresceu de 1,79, 0,93, 0,66 e 0,35.

Todas as quatro amostras foram misturadas com catalisador 1D contendo zeólito de equilíbrio em nível de 15% e testadas em MAT contra o catalisador de equilíbrio 1D somente usando a mesma alimentação que no Exemplo 1. Os componentes da alimentação craqueada, teor de enxofre na gasolina e resultados de redução de enxofre em 65% de conversão são mostrados na Tabela 4 abaixo e Figura 4.

TABELA 4

	Ecat 1D	Catalisador 2A	Catalisador 2B	Catalisador 2C	Catalisador 2D
Razão de Catalisador para óleo	3,11	3,15	3,26	3,30	3,31
TEOR DE PRODUTOS CRAQUEADOS (%p)					
Hidrogênio	0,04	0,08	0,06	0,06	0,07
Total de C1+C2	1,26	1,25	1,22	1,24	1,26
Total de C3	4,28	4,25	4,21	4,24	4,26
Total de C4	8,96	8,95	8,92	8,96	8,97
Gasolina	46,88	46,73	47,00	46,87	46,80
LCO	28,29	28,54	28,80	28,68	28,43
Resíduo	5,82	5,58	5,48	5,51	5,62
Coque	2,99	3,12	3,07	3,07	3,01
TEOR DE ENXOFRE NA GASOLINA (ppm)					
Tiofeno	33	23	25	26	29
Metiltiofenos	85	41	54	62	70
Tetraidro- tiofeno	22	1	6	11	14
C2-Tiofeno	132	40	71	91	101
Tiofenol	12	18	12	13	13
C3-Tiofenos	54	24	37	47	48
Metiltiofenol	38	48	37	38	41



C4-Tiofenos	43	38	34	43	44
Benzotiofeno	251	239	246	229	258
Enxofre no corte leve	275	107	158	192	216
Enxofre no corte pesado	97	63	71	89	92
Enxofre no corte de gasolina	374	170	230	285	310
Enxofre Total	635	423	488	530	580
% DE REDUÇÃO DE ENXOFRE					
Enxofre no corte leve		62	43	30	21
Enxofre no corte pesado		35	26	7	5
Enxofre no corte de gasolina		54	38	24	17
Enxofre Total		33	23	17	9

A redução de enxofre no corte de gasolina decresceu de 54% para 38%, 24%, e 17%, quando  $\text{SiO}_2$  aumentou de 0% para 2%, 4% e 8%, embora seja visto que  $\text{Na}_2\text{O}$  afeta mais a redução de enxofre que  $\text{SiO}_2$ .

5

### EXEMPLO 3

Efeito de Na e  $\text{SiO}_2$  Transferido do Catalisador da FCC Em uma Unidade de FCC

Uma batelada de 50 partes de amostra 3A de catalisador contendo zeólito altamente ativo foi preparada

por adição de 55,8 partes (12,5 partes em base de alumina) de solução de alumina cloroidrol a 48,2 partes (37,5 partes em base de sílica-alumina) de zeólito RE-USY (4% de Na<sub>2</sub>O e 8,5% de Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY) e 66,38 partes de H<sub>2</sub>O. A mistura foi triturada em um moinho Drais para reduzir o tamanho de partícula e secada por pulverização. O produto secado por pulverização foi calcinado e então lavado usando-se solução de sulfato de amônio para remover soda. O catalisador lavado tinha um teor de Na<sub>2</sub>O de 0,69%.

10 O catalisador 3A contendo zeólito altamente ativo e o componente 2A de ácido de Lewis acima foram vaporizados separadamente a 798,89°C (1470°F), usando-se um protocolo de desativação simulada de laboratório CPS (vaporização com propileno cíclico) sem metais. Um mistura de 50:50 do catalisador 3A e do componente 2A foi testada em uma planta piloto Davison Circulating Riser (DCR) contra um catalisador 3B de base comercialmente disponível da W.R. Grace & Co.-Conn. A operação e descrição de DCR foram publicadas nos seguintes artigos: G. W. Young, G. D. Weatherbee, e S. W. Davey, "Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit", National Petroleum Refiners Association (NPRA) Artigo AM88-52; G. W. Young, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory," in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, J. S. Magee e M. M. Mitchell, Jr. Eds. Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p. 257, Elsevier Publishers B.V., Amsterdã, 1993, ISBN 0-444p89037-8.

As propriedades de alimentação são aquelas da

Alimentação B listadas na Tabela 14. As propriedades físicas e químicas do catalisador 3A novo e pulverizado e do componente 2A, bem como as do catalisador 3B de base estão listadas na Tabela 5.

5

TABELA 5

	Catalisador 3A	Catalisador 2A	Catalisador 3A
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	42,3	88,4	55,7
SiO <sub>2</sub> %p	49,8	0,5	38,1
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	6,24	0,01	2,53
Na <sub>2</sub> O %p	0,69	0,02	0,29
ZnO %p	-	11,0	-
CPS@798,89C (1.470F), SEM METAIS			
Área superficial m <sup>2</sup> /g	257		163
ZSA m <sup>2</sup> /g	200		87
MSAm <sup>2</sup> /g	57		76
Tamanho de Célula Unitária	24,33		

O teor de Na<sub>2</sub>O no componente 2A de ácido de Lewis é 0,02%, enquanto o teor de Na<sub>2</sub>O no catalisador 3A contendo zeólito é 0,69%. O teor de Na<sub>2</sub>O para a mistura (50:50) de 3A e 2C era de 0,36%. O estudo foi conduzido continuamente por 7 dias para aguardar a desativação do componente de ácido de Lewis. A cada dia, uma amostra era retirada e analisada para rendimentos e concentração de enxofre na gasolina. Os componentes da alimentação craqueada, teor de enxofre e resultados de redução de enxofre em 69% de conversão estão listados na Tabela 6 abaixo e mostrados na Figura 5.

TABELA 6

	Catalisador	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia
	3B	1	2	3	4	5	6	7		
<b>TEOR (%P) DE PRODUTOS CRAQUEADOS</b>										
Atividade	6,35	7,58	8,52	8,89	9,05	8,62	8,51	8,81		
Rendimento de H2 %p	0,03	0,30	0,19	0,13	0,09	0,06	0,06	0,05		
Total de C1+C2 %p	1,89	1,85	1,77	1,69	1,66	1,63	1,63	1,63		
Total de C3 %p	4,87	4,49	4,42	4,40	4,56	4,37	4,36	4,36		
Total de C4 %p	9,19	8,42	8,55	8,67	8,93	8,69	8,58	8,66		
Gasolina %p	50,34	49,52	50,13	50,46	50,22	50,94	51,20	51,04		
ICO %p	24,03	22,93	22,96	23,31	23,26	23,41	23,41	23,45		
Resíduos %p	6,97	8,07	8,04	7,69	7,74	7,59	7,59	7,55		
Coque %p	2,52	4,23	3,75	3,44	3,35	3,11	2,98	3,07		
Rendimento de H2S	0,15	0,19	0,19	0,20	0,19	0,19	0,18	0,19		
<b>TEOR DE ENXOFRE NA GASOLINA (ppm)</b>										



% DE REDUÇÃO DE ENXOFRE										
Enxofre no Corte Leve		37%	34%	28%	25%	22%	19%	15%		
Enxofre no Corte Pesado		24%	12%	14%	20%	10%	5%	10%		
Enxofre no Corte de Gasolina		32%	26%	24%	24%	18%	14%	13%		
Enxofre Total		25%	20%	17%	18%	15%	12%	10%		

É visto que a redução de enxofre no corte de gasolina começou em 32% para o dia 1 e terminou em 13% para o dia 7 em comparação com o caso de base. Esse resultado indica que o componente de ácido de Lewis foi desativado durante os 7 dias de operação.

Durante o estudo, uma pequena amostra de catalisador foi também retirada a cada dia. Para cada amostra de catalisador, o componente 2A de ácido de Lewis e o catalisador 3A contendo zeólito foram separados por separação por imersão/flutuação com base na densidade esquelética do catalisador de craqueamento e o componente de ácido de Lewis. A separação foi conduzida usando-se técnicas similares àquelas descritas por Palmer et al., *Appl. Catalysis*, Vol. 35, pp.217-235 (1987), e Beyerlein et al., *Fluid Catalytic Cracking II-Concepts in Catalyst Design*, Ocelli, M.L., Ed. ACS Symposium Series 452, American Chemical Society; Washington, D.C., pp. 109-143 (1991). As propriedades químicas das misturas catalíticas e componentes de ácido de Lewis separados e catalisadores contendo zeólito estão listados na Tabela 7 abaixo.

TABELA 7

	Catalisa-	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia	Dia
	dor 3B	1	2	3	4	5	6	7	
Misturas Catalíticas									
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	65,8	67,6	66,8	66,3	67,7	65,5	64,6	67,1	
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	3,16	3,09	2,81	3,03	2,94	2,81	2,94	3,02	
Na <sub>2</sub> O %p	0,32	0,31	0,30	0,31	0,29	0,30	0,30	0,29	
SO <sub>4</sub> %p	0,12	0,25	0,25	0,26	0,21	0,20	0,17	0,15	
ZnO %p	5,15	5,13	5,50	5,09	5,19	5,33	4,95	5,12	
Componentes de Ácido de Lewis Separados									
		Imersão	Imersão	Imersão	Imersão	Imersão	Imersão	Imersão	Imersão
%p de imersão		49%	55%	53%	54%	54%	54%	53%	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p		88,6	89,2	91	86,3	89,4	84,7	90,9	
SiO <sub>2</sub> %p		0,9	1,3	1,5	1,7	1,9	2	2,4	
Na <sub>2</sub> O %p		0,02	0,04	0,06	0,07	0,09	0,09	0,09	



ZnO %p		9,73	9,52	9,78	9,45	9,73	9,05	9,96
Componentes de Catalisador Separados								
		Flutuação	Flutuação	Flutuação	Flutuação	Flutuação	Flutuação	Flutuação
%p de Flutuação		51%	45%	47%	46%	46%	46%	47%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p		46	44,6	43,8	43,5	44,2	43,2	44,3
SiO <sub>2</sub> %p		48,3	49,1	49,4	48,8	48,4	48,7	48,4
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p		6	6,25	6,24	6,14	6,31	6,16	6,21
Na <sub>2</sub> O %p		0,61	0,61	0,57	0,56	0,56	0,55	0,55
SO <sub>4</sub> %p		0,27	0,24	0,23	0,22	0,22	0,23	0,24
ZnO %p		0,5	0,31	0,34	0,31	0,31	0,34	0,33

É visto que no 7º dia cerca de 0,09% de Na<sub>2</sub>O e cerca de 2,4% de SiO<sub>2</sub> foram transferidos para o componente de ácido de Lewis do catalisador de zeólito. Espectros de IV em piridina dos componentes de ácido de Lewis estão plotados na Figura 6. É visto que a razão de pico de ácido Lewis forte versus pico de ácido de Lewis fraco diminuiu do primeiro dia para o sétimo dia. Esses resultados estão em concordância com Na<sub>2</sub>O e SiO<sub>2</sub> afetarem as propriedades de redução de enxofre da invenção como mostrado nos Exemplos 1 e 2.

#### EXEMPLO 4

##### Catalisadores de Teor Ultra-Baixo de Na<sub>2</sub>O e Altamente Ativos

###### Catalisador 4A

Uma batelada de 12.000 partes foi preparada por adição de 13.043 partes (3.000 partes em base de alumina) de alumínio cloridrol para 28.409 partes (9.000 partes em base de sílica-alumina), de lama de zeólito RE-USY (4% de Na<sub>2</sub>O e 8,5% de Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). A mistura foi triturada em um moinho Drais para reduzir o tamanho de partícula e secada por pulverização. O produto secado por pulverização foi calcinado e então lavado usando-se solução de sulfato de amônio para remover soda. O catalisador lavado tem um teor de 0,75% de Na<sub>2</sub>O.

###### Catalisador 4B

Uma batelada de 10.000 partes foi preparada por adição de 10.870 partes (2.500 partes em base de alumina) de alumínio cloridrol para 22.894 partes (7.500 partes em base de sílica-alumina) de lama de zeólito RE-USY (1% de Na<sub>2</sub>O em

RE-USY). A mistura foi triturada em um moinho Drais para reduzir o tamanho de partícula e secada por pulverização. Os produtos secados por pulverização foram então calcinados e então lavados usando-se solução de sulfato de amônio para remover soda. O catalisador lavado tem um teor de 0,19% de Na<sub>2</sub>O.

#### Catalisador 4C

O catalisador 4B acima foi secado a 200°C durante a noite e então lavado de novo usando-se solução de sulfato de amônio para remover soda. O produto final tem um teor de Na<sub>2</sub>O de 0,04%.

As propriedades físicas e químicas dos três catalisadores estão listadas na Tabela 8 abaixo.

TABELA 8

	Catalisador 4A	Catalisador 4B	Catalisador 4C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	40,3	40,9	39,2
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	6,54	6,14	5,56
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	0,75	0,19	0,04
SO <sub>4</sub> %p	2,51	3,09	1,82
Área Superficial m <sup>2</sup> /g	550	552	605
ZSA m <sup>2</sup> /g	472	462	557
MAS m <sup>2</sup> /g	78	90	48
Tamanho da Célula Unitária Å	24,63	24,63	24,64

misturando-se individualmente os catalisadores 4A, 4B e 4C contendo zeólito, acima, com componente 4D contendo ácido de Lewis (Zn) (preparado de acordo com os métodos descritos anteriormente e cuja análise está descrita na Tabela 9), a  
 5 uma razão de 85:15. As três misturas de catalisador foram então vaporizadas por 24 horas, a 771,11°C (1420°F) usando-se 100% de vapor. O teor de sódio das misturas contendo 4A, 4B, e 4C era de 0,65%, 0,17%, e 0,04%, respectivamente. Separações por imersão/flutuação foram conduzidas para todas  
 10 as mistura após vaporização para separar o componente 4D dos catalisadores contendo zeólito. As propriedades físicas e químicas de cada componente, bem como do componente 4D vaporizado separadamente, estão listadas na Tabela 9, abaixo.

15

TABELA 9

	Caso de	Componentes de Ácido de Lewis Separados		
	Base			
	Componente	Mistura 4C/	Mistura 4B/	Mistura 4A/
	4D/	Flutuação	Flutuação	Flutuação
	Flutuação			
% Flutuação		15,6	15,0	16,1
SiO <sub>2</sub>	0,52	6,56	6,74	6,67
Na <sub>2</sub> O	0,07	0,04	0,10	0,21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81,16	83,23	83,92	84,40
ZnO	9,54	6,23	5,79	5,98

		Componentes de Catalisador Separados		
		Mistura 4C/Flutuação	Mistura 4B/Flutuação	Mistura 4A/Flutuação
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		40,22	41,48	39,99
Na <sub>2</sub> O		0,08	0,18	0,68
Re <sub>2</sub> O		5,79	6,05	6,19
ZnO		0,65	0,85	0,82
AS		311	255	207
ZSA		252	201	154
MAS		59	54	53

Os resultados sugerem que não houve Na<sub>2</sub>O transferido para o componente 4D do zeólito 4C, enquanto ~0,03% de Na<sub>2</sub>O e ~0,15% de Na<sub>2</sub>O transferiram-se para o componente 4D dos 4B e 4A contendo zeólito, respectivamente. Todos os três catalisadores de zeólito transferiram cerca de 6,6% de SiO<sub>2</sub> para o componente 4D. Todas as três composições foram testadas em um Teste de Microatividade (MAT) versus o catalisador 4D de equilíbrio do Exemplo 1. Os produtos da alimentação craqueada, teor de enxofre na gasolina e resultados de redução de enxofre a 77% de conversão são mostrados na Tabela 10 abaixo e na Figura 7. As reduções de enxofre no corte de gasolina variam de 18% da mistura 4C, 14% da mistura 4B, e 0% da mistura 4A. Esses resultados indicam que a transferência inferior de Na<sub>2</sub>O dos catalisadores 4B e 4C ajudam a conservar a atividade de redução de enxofre do aditivo contendo ácido de Lewis.

TABELA 10

	Ecat 1D	Mistura 4A	Mistura 4B	Mistura 4C
Razão de Catalisador para óleo	2,69	4,63	3,76	3,31
TEOR DE PRODUTOS CRAQUEADOS (%p)				
Hidrogênio	0,04	0,16	0,18	0,16
Total de C1 + C2	2,09	2,35	2,40	2,25
Total de C3	5,81	6,21	6,28	5,98
Total de C4	11,44	12,18	12,30	11,80
Gasolina	52,42	51,76	49,75	50,38
LCO	19,76	20,14	19,19	19,47
Resíduos	3,01	3,31	3,33	3,06
Coque	4,71	4,58	5,53	5,73
TEOR DE ENXOFRE NA GASOLINA (ppm)				
Tiofeno	46	40	41	41
Metiltiofenos	86	91	78	71
Tetraidrotiofeno	19	11	9	10
C2-Tiofenos	75	86	65	60
Tiofenol	39	33	37	40
C3-Tiofenos	28	36	22	18
Metiltiofenol	86	73	77	84
C4-Tiofenos	47	52	46	47
Benzotiofeno	321	401	398	368
Alquil Benzotiofenos	69	69	65	64
Enxofre no corte leve	229	228	195	184

Enxofre no corte pesado	77	88	68	67
Enxofre no corte de gasolina	307	316	265	252
%p DE REDUÇÃO DE ENXOFRE				
Enxofre no corte leve		0	15	20
Enxofre no corte pesado		-14	11	13
Enxofre no corte de gasolina		-3	14	18

Os valores negativos reportados na seção REDUÇÃO DE ENXOFRE da Tabela 10 foram interpolados dos dados que aparecem na Figura 7. Em teoria, os valores negativos indicam que o teor de enxofre aumentou na quantidade mostrada e a uma taxa de conversão de 77%. Contudo, não se acredita que esses dados reflitam um aumento significativo de enxofre se de fato eles refletem de algum modo um aumento real de enxofre.

#### EXEMPLO 5

##### 10 Catalisador 5A contendo Zeólito Altamente Ativo

Um RE-USY, contendo menos que 1% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  e 8% de  $\text{Re}_2\text{O}_3$ , foi trocado duas vezes com cloreto de terras raras para dar um zeólito USY que continha mais que 18% em peso de  $\text{Re}_2\text{O}_3$  e menos que 0,5% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

15 O catalisador foi preparado misturando-se 9.000 g (base seca) de zeólito RE-USY com 13 kg de uma solução de alumínio cloridrol (23% de sólidos). A lama resultante foi triturada em um moinho Drais e então secada por pulverização em um secador pulverizador Bowen. A partículas secadas por  
20 pulverização foram calcinadas por 2 horas a  $593,33^\circ\text{C}$

(1.100°F). O catalisador resultante tinha uma área superficial de 559 m<sup>2</sup>/g, um teor de Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 13,9% em peso e um teor de Na<sub>2</sub>O de 0,24% em peso.

Aditivo 5B Contendo Vanádio

5 Uma partícula de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> secada por pulverização foi preparada por peptização de uma lama de pseudoboemita Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com HCl, triturando-a com um moinho Drais e então secando por pulverização a lama triturada. A alumina secada por pulverização resultante foi calcinada por 1 hora, a 800°C. O  
10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> secado por pulverização foi impregnado com uma solução de sulfato de vanadila. O material impregnado foi secado a 100°C e então calcinado por 2 horas a 540°C. O aditivo resultante tinha uma área superficial de 92 m<sup>2</sup>/g, um teor de vanádio de 5,52% em peso, teor de sulfato de 11,42% e um  
15 teor de Na<sub>2</sub>O de 0,03% em peso.

O catalisador 5A contendo zeólito de alta atividade e o componente 2A de ácido de Lewis acima foram vaporizados separadamente empregando-se o protocolo CPS, a 787,78°C (1450°F), sem metais. Uma mistura a 25:70:5 de 5A,  
20 2A e 5B foi testada em uma unidade DCR contra o catalisador 3B, acima. As propriedades de alimentação são aquelas listadas para a Alimentação C na Tabela 14. As propriedades físicas dos 5A, 2A, e 5C novos e vaporizados, bem como 3B estão listadas na Tabela 11.

---



TABELA 11

	Catalisador	Catalisador	Componente	Aditivo
	5A	3B	2A	5B
Área Superficial m <sup>2</sup> /g	559	303	94	92
ZSA m <sup>2</sup> /g	492	127	0	0
MAS m <sup>2</sup> /g	67	176	94	92
Tamanho de Célula Unitária Å	24,62	24,58	---	-
CPS@798,89C(1.470F), SEM METAIS				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	36,3	54,8	86,1	85,3
SiO <sub>2</sub> %p	51,4	41,5	0,2	0,2
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	13,86	2,37	0,01	0,03
Na <sub>2</sub> O %p	0,24	0,29	0,02	0,03
SO <sub>4</sub> %p	0,02	0,11	0,01	11,42
ZnO %p	0,04	0,01	10,67	0,04
V %p	-	-	-	-
Área Superficial m <sup>2</sup> /g	387	186	75	
ZSA m <sup>2</sup> /g	338	100	1	
MSA m <sup>2</sup> /g	49	86	74	
Tamanho de Célula Unitária Å	24,48	24,33	---	

O teor de Na<sub>2</sub>O no componente 2A de ácido de Lewis é 0,02% enquanto o teor de Na<sub>2</sub>O no catalisador 5A contendo zeólito é de 0,24%. O estudo foi conduzido continuamente por 5 dias para aguardar a desativação do componente de ácido de Lewis. A cada dia, um produto era retirado e analisado quanto aos rendimentos e concentração de enxofre. Os produtos da alimentação craqueada, teor de enxofre na gasolina e resultados de redução de enxofre a 78% de conversão estão listados na Tabela 12 abaixo e mostrados na Figura 8.

TABELA 12

	Catalisador	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
	3B					
TEOR DE PRODUTOS CRAQUEADOS (%P)						
Atividade	6,73	9,04	8,75	9,12	9,23	9,44
Rendimento de H <sub>2</sub> %p	0,02	0,44	0,36	0,29	0,24	0,20
C1 + C2 %p	2,05	2,51	2,39	2,40	2,26	2,22
Total de C3 %p	6,30	5,97	5,97	6,03	5,84	5,78
Total de C4 %p	11,79	10,59	10,82	10,90	10,86	10,73
Gasolina %p	53,68	50,52	51,19	51,33	52,12	52,62
LCO %p	17,35	16,84	16,90	16,87	16,94	17,06
Resíduos %p	4,65	5,16	5,10	5,13	5,06	4,94
Coque %p	4,07	7,81	7,10	6,86	6,50	6,26
Rendimento de H <sub>2</sub> S	0,10	0,15	0,18	0,20	0,19	0,18
TEOR DE ENXOFRE NA GASOLINA (ppm)						
Mercaptanos	39	9	3	2	11	14

Tiofeno	21	12	11	11	11	14
Metiltiofenos	43	26	25	23	24	24
Tetraidrotiofeno	8	0	0	0	0	0
C2-Tiofenos	56	29	33	35	32	25
Tiofenol	8	0	0	0	0	0
C3-Tiofenos	26	15	12	12	10	27
Metiltiofenol	20	0	0	0	0	0
C4-Tiofenos	31	3	4	0	0	0
Benzotiofeno	64	47	50	47	44	46
Enxofre no corte leve	127	67	69	69	67	64
Enxofre no corte pesado	57	18	16	12	10	27
Enxofre em corte de Gasolina (até 215,56 °C (428 °F))	184	85	86	81	76	91
Enxofre Total (até 221,11 °C (430 °F))	248	132	135	128	121	137
% DE REDUÇÃO DE ENXOFRE						
Enxofre no corte leve		47%	45%	46%	48%	50%
Enxofre no corte pesado		69%	71%	79%	83%	53%
Enxofre no Corte de Gasolina (até 215,56 °C (428 °F))		54%	53%	56%	58%	51%
Enxofre Total (até 221,11 °C (430 °F))		47%	45%	48%	51%	45%

É visto que a redução de enxofre no corte de gasolina começou em cerca de 54% do 1º dia e terminou em

cerca de 51% no 5º dia. Cerca de 94% de atividade na redução de enxofre no corte de gasolina foi mantido depois de 5 dias de operação. Em comparação com o Exemplo 3, somente cerca de 56% de redução de enxofre no corte de gasolina foi mantido  
5 depois de 5 dias de operação. Esse resultado indicou um aperfeiçoamento relativo da atividade de redução de enxofre de ~40%.

Durante o estudo, uma pequena amostra de catalisador foi retirada a cada dia. Para cada amostra de  
10 catalisador, o componente 2A de ácido de Lewis e o componente 5A de catalisador contendo zeólito foram separados por separação por imersão/flutuação. As propriedades químicas das misturas de catalisador e componentes de ácido de Lewis separados e componentes de  
15 zeólito estão listadas na Tabela 13 abaixo. É observado que no 5º dia cerca de 0,01% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e cerca de 0,4% de  $\text{SiO}_2$  foram transferidos para o componente de ácido de Lewis do catalisador de craqueamento. Em comparação com o Exemplo 3 acima, no 5º dia havia cerca de 0,07% de  $\text{Na}_2\text{O}$  e cerca de  
20 1,4% de transferência de sílica para o aditivo de ácido de Lewis. Novamente, esses resultados indicam que a transferência mais baixa de  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{SiO}_2$  do catalisador 5 A ajudou a conservar a atividade de redução de enxofre do aditivo contendo ácido de Lewis.

---

TABELA 13

	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
Componentes de Ácido de Lewis Separados					
	Imersão	Imersão	Imersão	Imersão	Imersão
	74,5%	73,7%	74,5%	75,0%	75,2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %p	85,4	86,3	80,9	85,4	79,7
SiO <sub>2</sub> %p	0,8	0,6	0,7	1,0	1,2
Na <sub>2</sub> O %p	0,04	0,04	0,04	0,06	0,05
ZnO %p	9,57	9,86	8,60	9,60	8,75
Área Superficial m <sup>2</sup> /g	77	75	74	77	76
ZSA m <sup>2</sup> /g	4	2	2	7	1
MSA m <sup>2</sup> /g	73	73	72	70	75
Componentes de Catalisador Separados					
	Flutuação	Flutuação	Flutuação	Flutuação	Flutuação
	24,5%	26,3%	25,5%	25,0%	24,8%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> WT%	37,8	37,9	38,3	38,1	39,7
SiO <sub>2</sub> WT%	50,7	50,0	48,6	49,3	47,1
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> WT%	13,63	12,43	13,20	13,72	13,24
Na <sub>2</sub> O WT%	0,22	0,20	0,16	0,17	0,14
SO <sub>4</sub> WT%	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02
V ppm	650	930	900	860	1030
ZnO WT%	0,28	0,28	0,32	0,26	0,44

Área Superficial m <sup>2</sup> /g	365	344	371	364	349
ZSA m <sup>2</sup> /g	316	296	324	320	299
MSA m <sup>2</sup> /g	49	48	47	44	50

TABELA 14

	Faixa Típica	Alimentação A	Alimentação B	Alimentação C
Densidade API @15,56°C (60°F)	15-35	26,6	23,7	25,5
Ponto de Anilina, C (F)		182	176	196
Enxofre %p	0,01-4	1,047	0,509	0,369
Total de Nitrogênio %p	0,02-0,3	0,060	0,093	0,12
Nitrogênio Básico %p	0,008-0,1	0,0308	0,0336	0,05
Carbono de Conradson %p	0-6	0,23	0,41	0,68
Fator K	11-12,5	11,59	11,59	11,94
Gravidade Específica @ 15,56°C (60°F)		0,8949	0,912	0,9012
Índice de Refração		1,5003	1,5072	1,5026
Peso Molecular Médio			342	406
Carbonos no Anel Aromático, Ca %p			20,9	18,9
Carbonos Parafínicos,			54,8	63,6

Cp, %p				
Naftênico, Cn, %p			24,3	17,4
Destilação, Ponto de Ebulição Inicial, °C (°F)				
IBP		358	331	307
5		464	507	513
10	290-600	511	566	607
20		579	627	691
30		626	673	740
40		673	711	782
50	600-900	716	747	818
60		765	785	859
70		804	821	904
80		865	874	959
90	800-1200	937	948	1034
95		1006	1022	1103

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição catalítica de craqueamento capaz de ser mantida dentro de uma unidade de catalisador de craqueamento fluido usada em craqueamento de estoque de abastecimento de hidrocarboneto contendo compostos de enxofre orgânicos, **CARACTERIZADA** por compreender:

(a) zeólito;

(b) componente contendo ácido de Lewis,

onde os componentes (a) e (b) estão em partículas separadas;

onde a composição catalítica de craqueamento compreende ainda 0,20% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender 0,15% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender 0,10% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito (a) compreender 0,5% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito (a) compreender 0,3% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

6. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito (a) compreender 0,1% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 1,



**CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender 0,1% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em zeólitos do tipo HY, 5 USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY, MgUSY, ZnUSY e misturas destes.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, 10 CREUSY e misturas destes.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, 15 CREUSY e misturas destes.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 4, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ser um zeólito do tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

20 12. Composição, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ser um zeólito do tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

25 13. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ter um tamanho de célula unitária médio de 24,25 a 24,50 Å.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito ter um tamanho de célula

unitária médio de 24,5 a 24,7 Å.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender alumina.

5 16. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender alumina e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga e misturas destes, em que pelo menos um  
10 metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis ter um metal selecionado do grupo que consiste em Zn,  
15 Ti, Co, Mo, Fe e misturas destes, em que o dito metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADA** pelo fato do metal do componente (b) contendo  
20 ácido de Lewis ainda compreender Zn.

19. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender alumina e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti,  
25 Pb, Bi, B, Mn, Ga e misturas destes, em que pelo menos um metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de

Lewis ter um metal selecionado do grupo que consiste em Zn, Ti, Co, Mo, Fe e misturas destes, em que o dito metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

5                   21. Composição, de acordo com a reivindicação 2, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender Zn.

                  22. Composição, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender alumina e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga e misturas destes, em que pelo menos um metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

15                   23. Composição, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADA** pelo fato da alumina ter um tamanho de partícula de 20 a 150  $\mu\text{m}$  e uma área superficial de 30 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$ .

                  24. Composição, de acordo com a reivindicação 15, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito (a) compreender ainda terras raras.

                  25. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender pelo menos 3% em peso de componente (b) contendo ácido de Lewis.

25                   26. Composição, de acordo com a reivindicação 25, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis ser um cátion de metal de ácido de Lewis trocado no zeólito (a).

27. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender de 3 a 75% em peso do componente (b).

28. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender 30 a 75% em peso de componente (b).

29. Composição, de acordo com a reivindicação 27, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito (a) ser um zeólito tipo Y tendo um teor de sódio de 0,3% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos, e a composição ter uma atividade de conversão cinética de pelo menos 2.

30. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender ainda matriz (c) de óxido inorgânico.

31. Composição, de acordo com a reivindicação 30, **CARACTERIZADA** por compreender uma mistura de pelo menos duas partículas separadas, uma partícula compreendendo zeólito (a) e matriz (c) de óxido inorgânico e a outra partícula compreendendo componente (b) contendo ácido de Lewis.

32. Composição, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender alumina e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga e misturas destes, em que pelo menos um metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

33. Composição, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADA** por compreender 0,15% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou

menos.

34. Composição, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADA** pelo fato do zeólito (a) compreender 0,3% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

5 35. Composição, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente contendo ácido de Lewis compreender 0,10% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

10 36. Composição, de acordo com a reivindicação 34, **CARACTERIZADA** por compreender 0,15% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

37. Composição, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADA** pelo fato do componente (b) contendo ácido de Lewis compreender alumina e Zn, onde o Zn está presente como óxido ou está em seu estado zero de valência.

15 38. Composição, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADA** por ter uma atividade de conversão cinética de pelo menos 2.

20 39. Composição, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADA** por ter uma atividade de conversão cinética de pelo menos 2.

40. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** por compreender ainda vanádio.

41. Composição, de acordo com a reivindicação 31, **CARACTERIZADA** por compreender ainda vanádio.

25 42. Composição, de acordo com a reivindicação 32, **CARACTERIZADA** por compreender ainda vanádio.

43. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do tamanho médio de partícula da

composição estar na faixa de 20 a 150 micra.

44. Composição, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADA** pelo fato do tamanho médio de partícula da composição estar na faixa de 60 a 90 micra.

5                   45. Processo aperfeiçoado para craqueamento catalítico de estoque de abastecimento de hidrocarboneto que contém compostos de enxofre orgânicos, que compreende contatar, em um reator de craqueamento catalítico de uma unidade de craqueamento catalítico fluido, um inventário de  
10 composição catalítica de craqueamento fluido, remover as correntes de produtos líquidos e gasosos do dito reator, transferir uma porção do inventário para regeneradores da dita unidade para remover contaminantes antes do retorno destes para o reator, remover uma porção do inventário da  
15 unidade enquanto a mesma é repostada com composição catalítica nova para proporcionar um estado de equilíbrio do dito inventário, **CARACTERIZADO** por compreender (1) adicionar ao inventário da composição catalítica de craqueamento fluido na unidade uma composição catalítica de craqueamento nova  
20 que compreende (a) zeólito, e (b) componente contendo ácido de Lewis, em que a composição catalítica de craqueamento compreende ainda 0,20% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos, e (2) recuperar um produto líquido tendo um ponto de ebulição de até cerca de 220°C, o dito produto líquido tendo um teor de  
25 enxofre que é pelo menos 15% em peso menor que aquele obtido por uma composição composta do mesmo catalisador de zeólito sem o componente (b) de ácido de Lewis.

46. Processo aperfeiçoado, de acordo com a

reivindicação 45, **CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica de craqueamento nova compreender um catalisador conforme definido em qualquer uma das reivindicações 2 a 44.

5 47. Processo aperfeiçoado, de acordo com a reivindicação 46, **CARACTERIZADO** pelo fato do produto líquido ter um teor de enxofre que é pelo menos 20% em peso menor que aquele obtido por uma composição composta do mesmo catalisador de zeólito sem o componente (b) contendo ácido de Lewis.

10 48. Método para reduzir enxofre em gasolina que se origina de uma corrente de nafta gerada por uma unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC) tendo um estágio de reação e um processo de estágio de regeneração, **CARACTERIZADO** por compreender:

15 (a) preparar uma composição catalítica de craqueamento que compreende zeólito e um componente contendo ácido de Lewis, em que a composição catalítica de craqueamento compreende ainda 0,20% em peso de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  
20 menos;

(b) adicionar a composição catalítica a um inventário catalítico da unidade de FCC;

(c) introduzir a composição catalítica no estágio de reação da unidade de FCC em quantidades  
25 suficientes para converter alimentação de hidrogênio que está entrando no estágio de reação da unidade de FCC em produtos de hidrocarboneto tendo um teor de enxofre de

pelo menos 15%, menor que aquele produzido quando se usa uma composição catalítica sem o dito componente contendo ácido de Lewis; e

5 (d) reciclar o inventário catalítico de (c) para o estágio de regeneração da unidade de FCC para remover coque do inventário catalítico.

49. Método, de acordo com a reivindicação 48, **CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica de craqueamento compreender um metal selecionado do grupo que  
10 consiste em Zn, Ti, Co, Mo, Fe, e misturas destes, em que o metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

50. Método, de acordo com a reivindicação 49, **CARACTERIZADO** pelo fato do metal ser zinco.

15 51. Método, de acordo com a reivindicação 48, **CARACTERIZADO** pelo fato do componente de ácido de Lewis compreender alumina.

52. Método para preparar uma composição catalítica de craqueamento capaz de ser mantida dentro de uma unidade  
20 catalítica de craqueamento fluido usada no craqueamento de estoque de abastecimento de hidrocarboneto, **CARACTERIZADO** por compreender:

- (a) selecionar um zeólito compreendendo 0,5% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos,
- 25 (b) selecionar um componente contendo ácido de Lewis que compreende 0,1% de Na<sub>2</sub>O ou menos, e
- (c) combinar o dito zeólito e componente contendo ácido de Lewis em proporções suficientes para



produzir uma composição catalítica que compreende 0,2% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

53. Método, de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica produzida em (c) compreender 0,15% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

54. Método, de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica produzida em (c) compreender 0,10% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

55. Método, de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) compreender 0,3% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

56. Método, de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) compreender 0,1% em peso de Na<sub>2</sub>O ou menos.

57. Método, de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em zeólito tipo HY, USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY, MgUSY, ZnUSY, MnUSY e misturas destes.

58. Método, de acordo com a reivindicação 52, **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

59. Método, de acordo com a reivindicação 53, **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

60. Método, de acordo com a reivindicação 54,

**CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

61. Método, de acordo com a reivindicação 55,  
5 **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

62. Método, de acordo com a reivindicação 56,  
10 **CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y selecionado do grupo que consiste em USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY e misturas destes.

63. Método, de acordo com a reivindicação 52,  
15 **CARACTERIZADO** pelo fato do componente contendo ácido de Lewis selecionado em (b) compreender alumina e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga e misturas destes, em que pelo menos um metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

64. Método, de acordo com a reivindicação 52,  
20 **CARACTERIZADO** pelo fato do componente contendo ácido de Lewis selecionado em (b) compreender um metal selecionado do grupo que consiste em Zn, Ti, Co, Mo, Fe e misturas destes, em que o dito metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

25 65. Método, de acordo com a reivindicação 54,  
**CARACTERIZADO** pelo fato do componente contendo ácido de Lewis selecionado em (b) compreender alumina e pelo menos um metal selecionado do grupo que consiste em Ni, Cu, Zn, Ag,

Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga e misturas destes, em que pelo menos um metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

66. Método, de acordo com a reivindicação 54,  
5 **CARACTERIZADO** pelo fato do componente contendo ácido de Lewis selecionado em (b) compreender um metal selecionado do grupo que consiste em Zn, Ti, Co, Mo, Fe e misturas destes, em que o dito metal está presente como um óxido, como um cátion ou está em seu estado de valência zero.

10 67. Método, de acordo com a reivindicação 52,  
**CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica produzida em (c) compreender pelo menos 3% em peso de componente contendo ácido de Lewis selecionado em (b).

15 68. Método, de acordo com a reivindicação 67,  
**CARACTERIZADO** pelo fato do componente contendo ácido de Lewis ser um cátion de metal produzido durante uma reação de troca com o zeólito.

20 69. Método, de acordo com a reivindicação 52,  
**CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica produzida em (c) compreender de 3 a 75% em peso de componente contendo ácido de Lewis selecionado em (c).

25 70. Método, de acordo com a reivindicação 52,  
**CARACTERIZADO** pelo fato da composição catalítica produzida em (c) compreender de 30 a 75% em peso de componente contendo ácido de Lewis selecionado em (b).

71. Método, de acordo com a reivindicação 67,  
**CARACTERIZADO** pelo fato do zeólito selecionado em (a) ser um zeólito tipo Y tendo um teor de sódio de 0,3% em peso de

Na<sub>2</sub>O ou menos, e a composição catalítica produzida em (c) ter uma atividade de conversão cinética de pelo menos 2.

FIG. 1

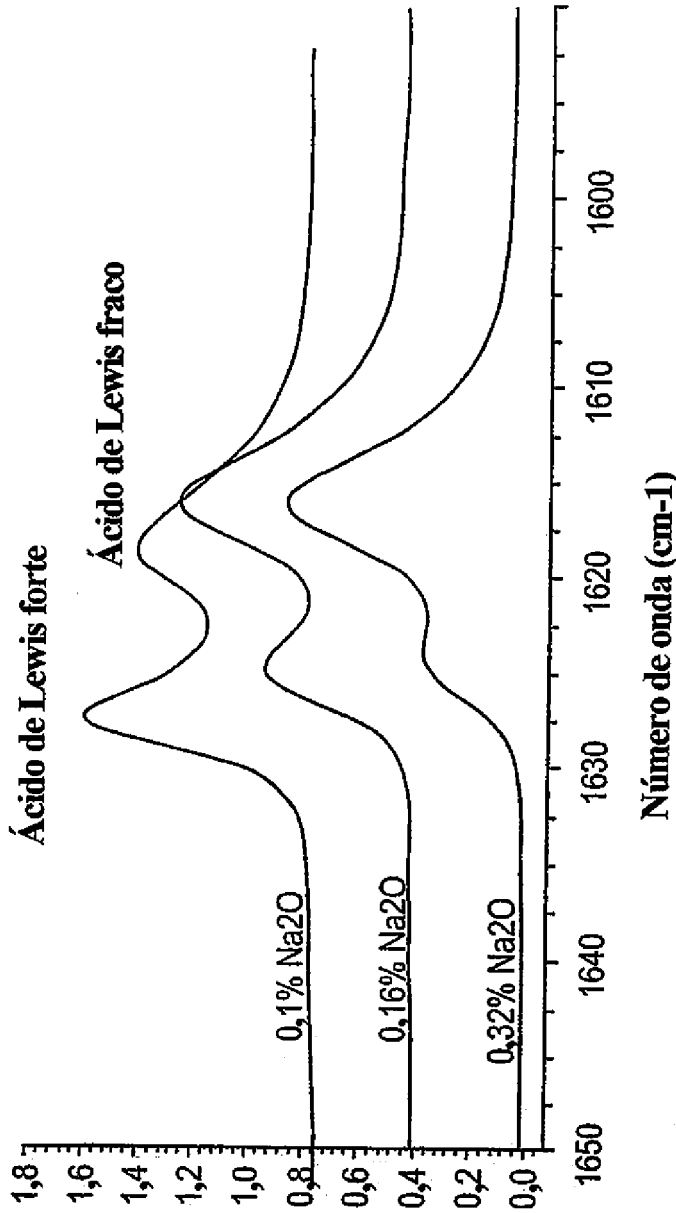


FIG. 2

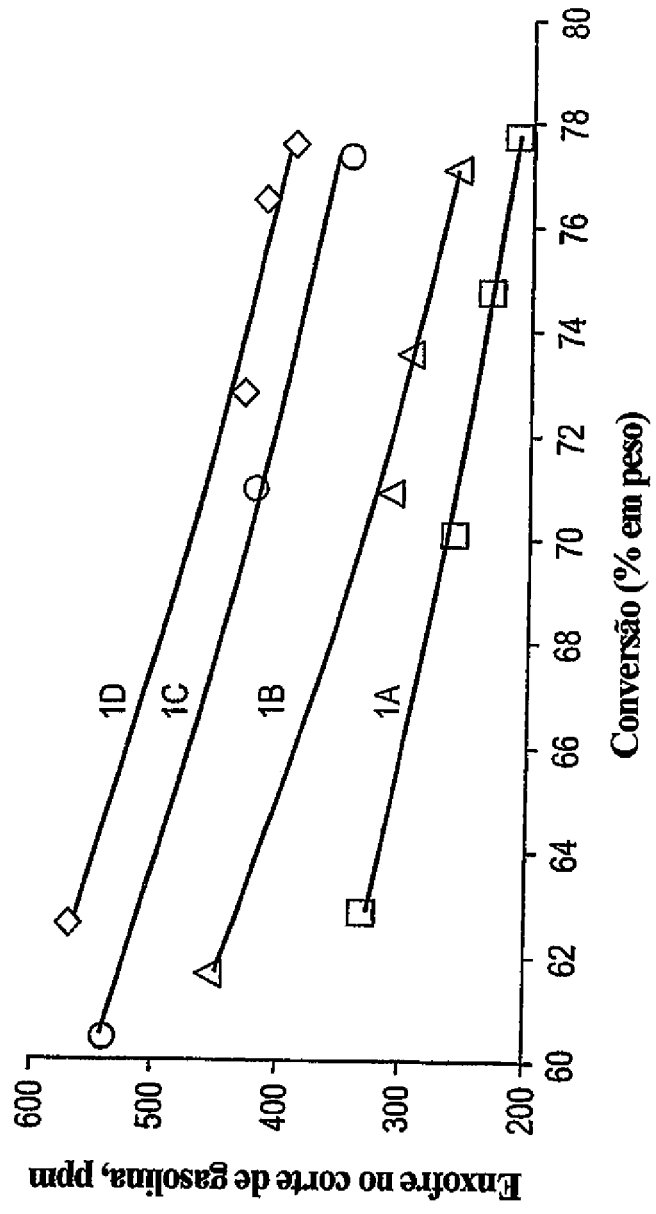


FIG. 3

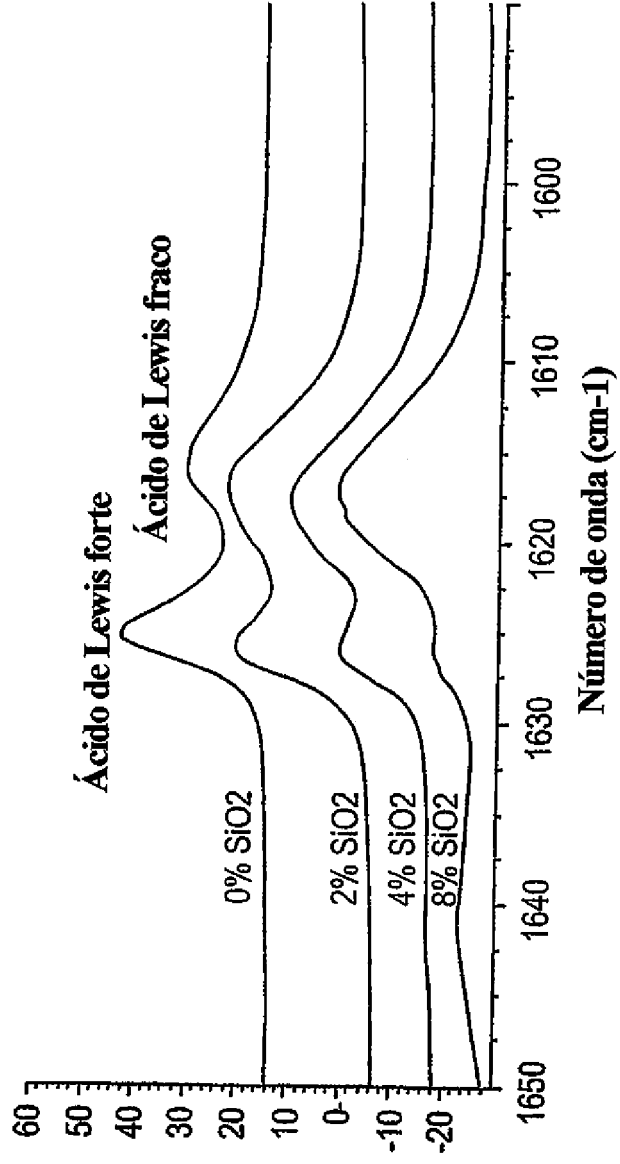


FIG. 4

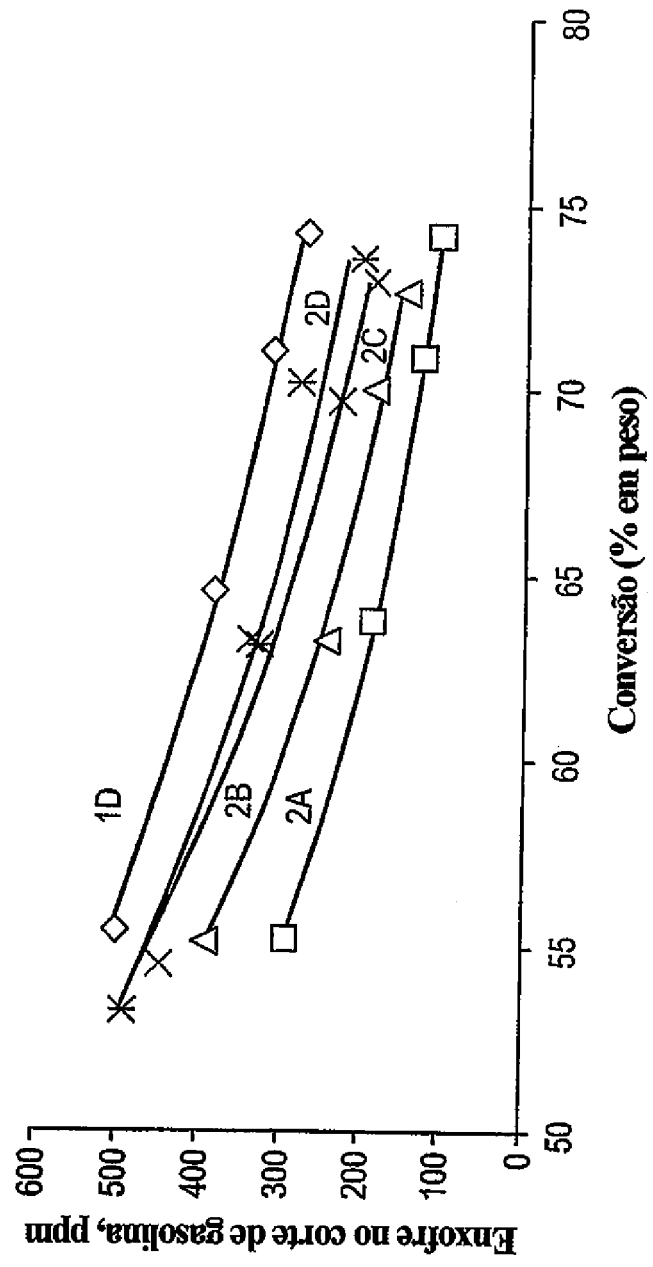




FIG. 5

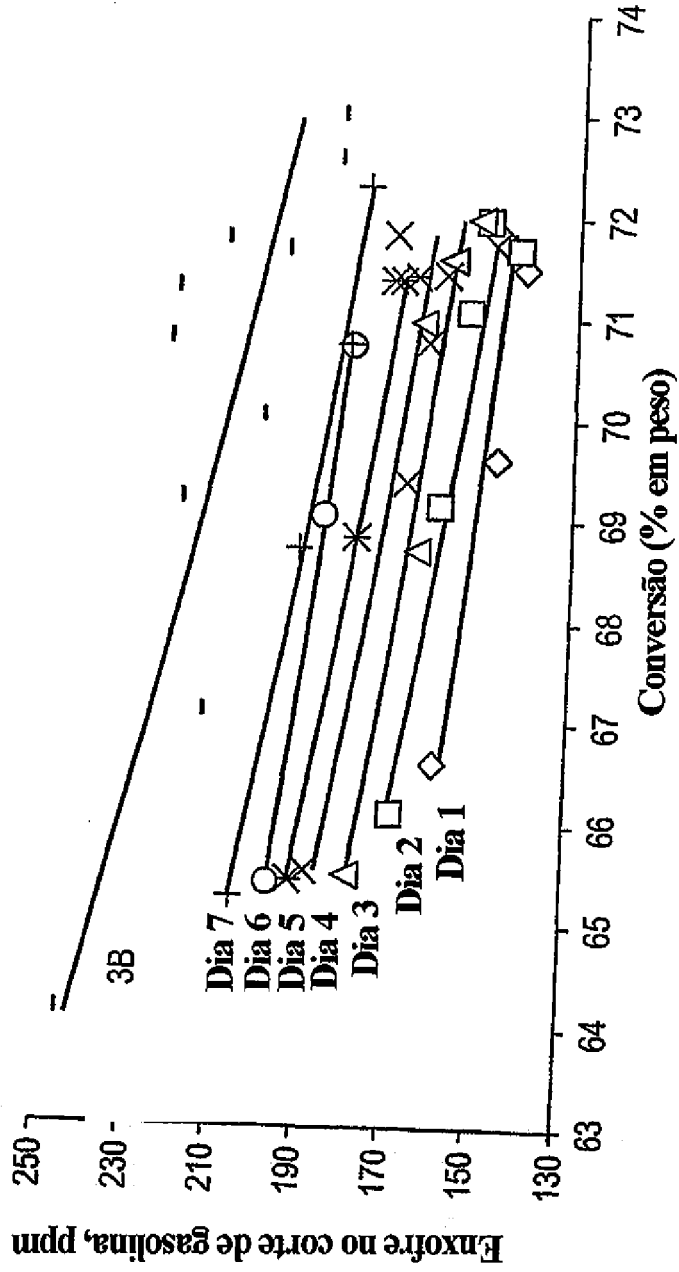


FIG. 6

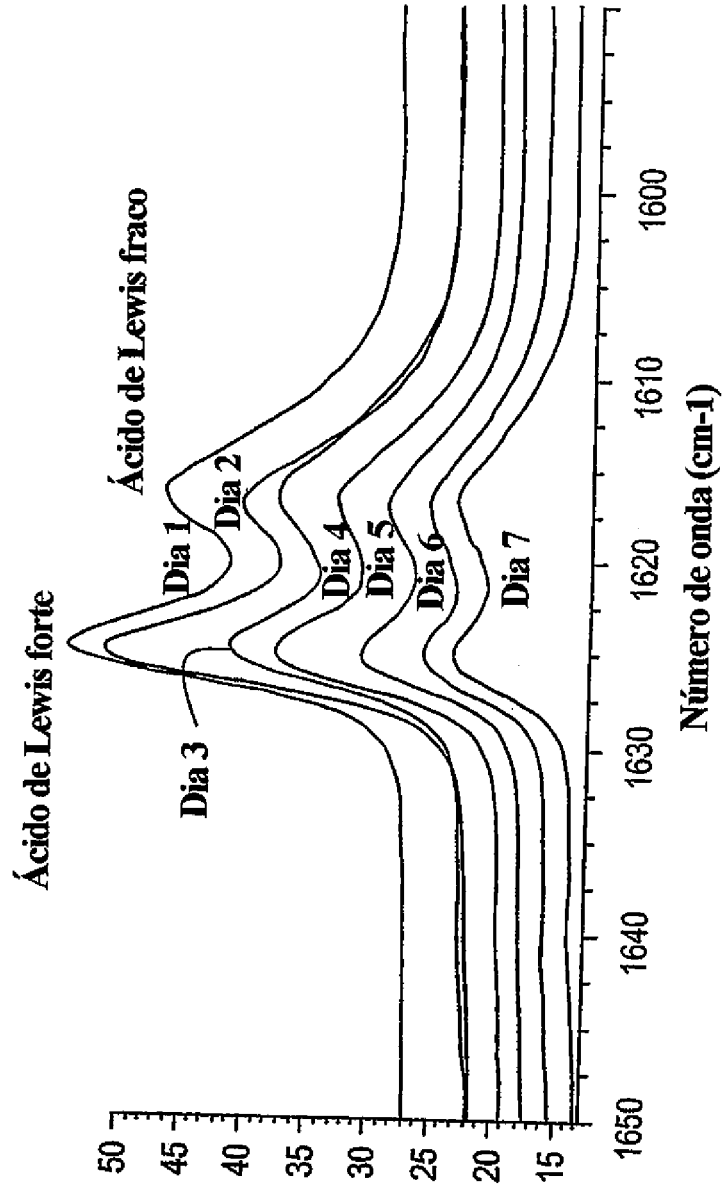


FIG. 7

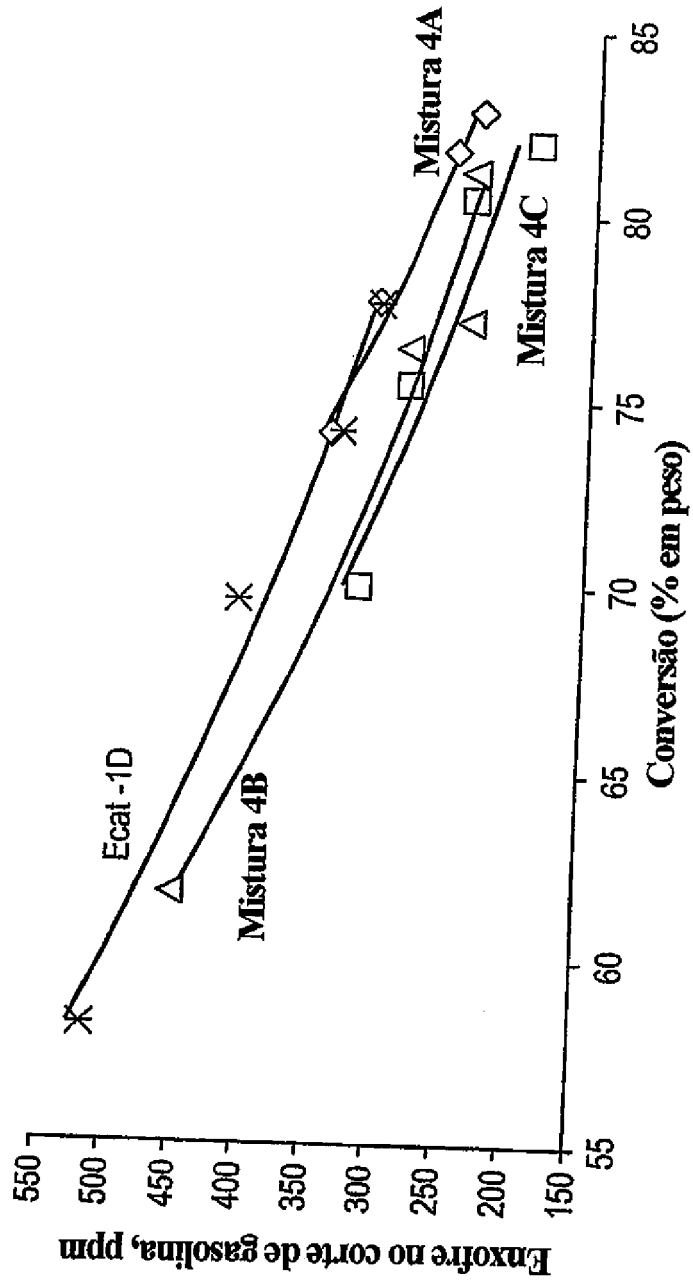
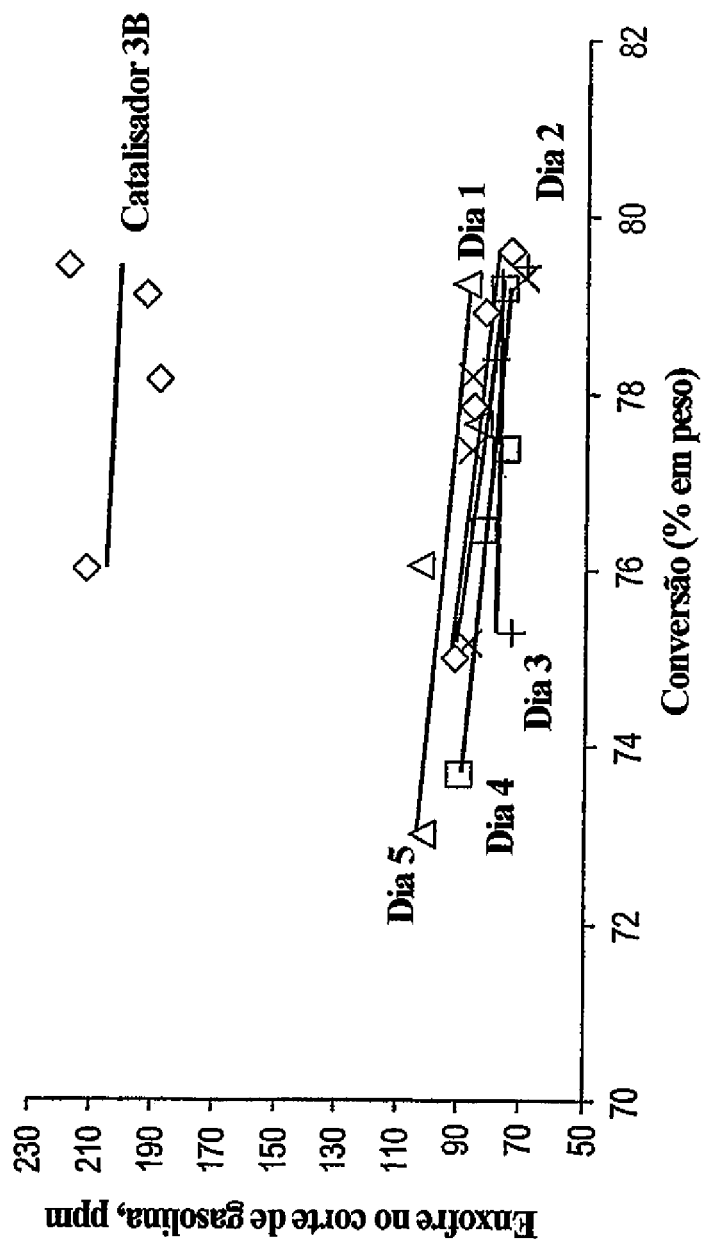


FIG. 8



## RESUMO

### "CATALISADOR PARA REDUÇÃO DE ENXOFRE NA GASOLINA PARA PROCESSO DE CRAQUEAMENTO CATALÍTICO FLUÍDO"

A presente invenção refere-se a certas composições e processos catalíticos que são capazes de reduzir compostos de enxofre normalmente encontrados como parte de correntes de fração de gasolina de processos de craqueamento catalítico fluido. A presente invenção é uma composição catalítica de craqueamento que compreende um zeólito em combinação com um componente contendo ácido de Lewis, em que a composição catalítica de craqueamento compreende 0,2% de  $\text{Na}_2\text{O}$  ou menos. Foi verificado que compostos de enxofre em alimentações de hidrocarbonetos para processos de craqueamento catalítico fluido podem ser reduzidos em pelo menos 15% em comparação com a mesma composição que não compreende o componente contendo ácido de Lewis mencionado acima.