



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

(21) **PI 0712908-4 A2**

(22) Data de Depósito: 17/05/2007  
(43) Data da Publicação: 02/10/2012  
(RPI 2178)



(51) *Int.Cl.:*  
C10G 47/12  
B01J 29/16  
B01J 29/48  
B01J 29/78  
B01J 35/10  
C10G 47/16

(54) **Título:** MÉTODO PARA PRODUZIR FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO

(30) **Prioridade Unionista:** 23/05/2006 JP 2006-142419, 30/08/2006 JP 2006-233334, 23/03/2007 JP 2007-075778

(73) **Titular(es):** Japan Energy Corporation

(72) **Inventor(es):** Koichi Matsushita

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

(86) **Pedido Internacional:** PCT JP2007000529 de 17/05/2007

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/135769de 29/11/2007

(57) **Resumo:** MÉTODO PARA PRODUZIR FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO. Pretende-se fornecer um processo para produzir uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo leve, hidrocarboneto aromático monocíclico e uma fração de nafta não aromática, mediante a conversão do óleo hidrocarboneto contendo hidrocarboneto aromático policíclico em uma fração de hidrocarboneto leve, e de forma eficiente e seletiva produzir hidrocarboneto aromático monocíclico. O processo para produzir uma fração de hidrocarboneto compreende uma etapa de hidrogenólise de se submeter um óleo e hidrocarboneto de material bruto que contenha hidrocarboneto aromático policíclico e em que a relação dos carbonos que constituem um anel aromático para os carbonos totais no óleo de hidrocarboneto, seja de 35% em moles ou mais, para o craqueamento catalítico na presença de hidrogênio, e é caracterizado pelo fato de que 40% ou mais de uma fração com ponto de ebulição de 215°C ou mais elevado no óleo de hidrocarboneto de material bruto são convertidos em uma fração com ponto de ebulição mais baixo do que 215°C e um óleo produzido por hidrogenólise contendo 30% em volume ou mais de hidrocarboneto aromático monocíclico é produzido.

## “MÉTODO PARA PRODUZIR FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO”

### CAMPO TÉCNICO

A presente invenção diz respeito a um método para produzir várias frações de hidrocarboneto mediante o hidrocraqueamento de óleos específicos de hidrocarboneto contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. Mais particularmente, a presente invenção diz respeito a um método para produzir frações de hidrocarboneto mediante obtenção de um óleo hidrocraqueado que seletivamente contenha uma grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, e depois eficientemente produza frações leves de hidrocarboneto tais como uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo de gás, uma fração de nafta não aromática, e um hidrocarboneto aromático monocíclico.

### FUNDAMENTOS DA TÉCNICA

Nos anos recentes, a demanda de produtos de petróleo tende a elucidar-se, particularmente os alimentos petroquímicos representados por BTX (benzeno, tolueno e xileno) estão aumentando mais e mais. Além disso, além do BTX, os hidrocarboneto aromáticos são amplamente usados como uma matéria prima da mistura de gasolina por causa do valor em octanos geralmente elevado. Um processo de craqueamento catalítico de fluido pode ser fornecido como um método para produzir frações contendo hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos representados por BTX. Não obstante o método possa produzir cerca de 50% em volume de uma fração de nafta, o teor de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos na fração de nafta é de cerca de 20% no máximo, e o teor de BTX é menor do que 10%. Um processo de reforma catalítica pode também ser fornecido como um método para produzir seletivamente hidrocarbonetos aromáticos. Entretanto, a alimentação para o processo de reforma catalítica se acha limitado às frações de nafta que tenham a mesma faixa de ponto de ebulição, por meio do que fica quantitativamente restringido. Por esta razão, de modo a lidar com a

diversificação das alimentações e para se obter mais alimentações não dispendiosas, um método para produzir hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos das frações mais pesadas do que os BTX tem sido desejado.

Além do processo de craqueamento catalítico fluido, um processo de hidrocraqueamento de óleo de gás a vácuo tem sido amplamente adotado como um método para produzir óleos de hidrocarboneto leves mediante o craqueamento de óleos pesados. No método de hidrocraqueamento de óleo de gás a vácuo, as frações alvo são obtidas fazendo-se com que uma alimentação entre em contato com um catalisador em uma alta temperatura na presença de hidrogênio gasoso de alta pressão. Estes métodos foram geralmente usados para produzir apenas frações tais como os óleos de gás e combustíveis de jato com um ponto de ebulição de cerca de 150 a 370°C, no passado. Portanto, um método para se obter um produto tendo as propriedades desejadas para uso como óleos de gás e combustíveis de jato, isto é, um método para possivelmente minimizar o conteúdo aromático, foi adotado.

Por outro lado, com respeito às várias matérias primas dos óleos obtidos dos processos de refino de petróleo, o consumo de frações com alto teor de enxofre, ou um alto conteúdo aromático, tende a decrescer como um óleo combustível do ponto de vista de precaução doméstica e ambiental internacional. Por exemplo, uma vez que a fração de óleo de gás, que é também denominado de óleo de ciclo leve (LCO), obtido de um processo de craqueamento catalítico fluido, ou a fração de óleo de gás obtida de um processo de craqueamento térmico, tem um alto teor de enxofre ou um alto conteúdo aromático policíclico, estas frações descarregam óxido de enxofre e matéria particulada quando usadas para um combustível diesel. Portanto, é difícil de se misturar uma grande quantidade destas frações.

O Documento de Patente 1 descreve o uso de LCO e outros como alimentação para uma reação de conversão de hidrocarbonetos. Entretanto, o método proposto é ainda apenas uma técnica para produzir óleo

de gás e querosene. O Documento de Patente 1 não descreve a produção de compostos aromáticos representados por BTX. O Documento de Patente 2 apresenta um método para tratar hidrocarbonetos aromáticos com hidrogênio para reduzir a matéria particulada gerada durante a combustão. Entretanto, o objeto da tecnologia é produzir hidrocarbonetos de cadeia mediante a redução dos aromáticos. O Documento de Patente 3 apresenta um método para hidrogenar um composto aromático policíclico com o uso de um catalisador sólido. O método objetiva produzir óleo de gás tendo um número cetânico melhorado. Esta não é uma tecnologia tal que reduza o peso molecular dos compostos aromáticos policíclicos e transforme os compostos, mesmo em uma alimentação para petroquímica. Os Documentos de Patente 4 e 5 propõe métodos para produzir frações de gasolina mediante o hidrocraqueamento das frações de LCO. Estes métodos objetivam controlar o índice de conversão nas frações de gasolina, mediante uma reação comparativamente branda de modo a que uma certa quantidade de frações óleo de gás permaneça. O Documento de Patente 6 apresenta um método para produzir frações de querosene, frações de óleo de gás, e frações de nafta, mediante o hidrocraqueamento de uma mistura de frações de LCO com frações de VGO (óleo de gás a vácuo). A finalidade principal do método é a produção de frações de querosene e de óleo de gás. A produção preferencial do BTX não é pretendida.

O Documento de Patente 7 apresenta um método para tornar mais leves os hidrocarbonetos aromáticos pesados tendo nove ou mais números de carbono, mas não contém nenhuma descrição sobre o número de anéis aromáticos. A dificuldade de converter hidrocarbonetos aromáticos tendo dois ou mais anéis para hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, não é reconhecida. O Documento não patente 1 propõe um método para produzir parcialmente BTX com o uso de LCO como alimentação. Entretanto, o objeto do método é a produção de óleo diesel e gasolina. Este não é um método para preferivelmente produzir BTX. O Documento não patente 2 também

apresenta um método para produzir gasolina de alto octano pelo hidrocraqueamento de 1-metilnaftaleno, o qual é um hidrocarboneto aromático bicíclico contido nas frações de LCO em grande quantidade. Entretanto, uma vez que a reação produz uma grande quantidade de cicloparafinas e isoparafinas, o número de octano do produto é ainda baixo, de cerca de 85. Este, assim, não é um método para seletivamente produzir hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos.

Como descrito acima, embora muitos métodos para produzir naftenos mediante a hidrogenação dos núcleos aromáticos dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos ou métodos para parcialmente hidrogenar parcialmente os núcleos aromáticos dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, sejam apresentados, nunca foi estabelecido um método para seletivamente produzir alquilbenzenos representados por BTX com o uso de hidrocarboneto pesado como uma alimentação.

Documento de Patente 1: JP-A-2004-148314

Documento de Patente 2: JP-A-H08-183962

Documento de Patente 3: JP-A-2000-226589

Documento de Patente 4: Patente Japonesa nº 3001963

Documento de Patente 5: JP-B-H03-170598

Documento de Patente 6: WO 2006/062712

Documento de Patente 7: Patente Japonesa nº 3302553

Documento não patente 1: Thakkar *et al.*, *National Petrochemical & Refiners Associação, Encontro Anual*, AM-05-53 (2005).

Documento não patente 2: Demirel *et al.*, *Fuel*, Vol. 77, nº 4, pp. 301-311 (1998)

#### DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

#### PROBLEMAS A SEREM SOLUCIONADOS PELA INVENÇÃO

Sob as circunstâncias acima, um objeto da presente invenção é fornecer um método para produzir pelo menos duas frações de hidrocarboneto

selecionadas de uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo de gás, uma fração de hidrocarboneto aromático monocíclico, e uma fração de nafta não aromática do óleo hidrocraqueado pelo hidrocraqueamento de uma fração de hidrocarboneto contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos para converter nas frações de hidrocarboneto leves sem causar um problema tal como coqueificação, ao mesmo tempo eficiente e seletivamente formando hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos que são alquilbenzenos adicionados de alto valor.

### MEIOS PARA SOLUCIONAR OS PROBLEMAS

10                    Como um resultado dos estudos extensivos, o inventor da presente invenção observou que os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos representados por alquilbenzenos e várias frações de hidrocarbonetos leves, podem ser eficazmente produzidos pela seleção do tipo de estruturas de carbono constituindo as alimentações de hidrocarbonetos para hidrocraquear e as condições de operação, e altamente controlar o equilíbrio da atividade de hidrogenação e atividade de craqueamento no hidrocraqueamento. Esta descoberta tem levado ao conceito do método para produzir as frações de hidrocarboneto da presente invenção.

20                    Especificamente, a presente invenção é um método como descrito abaixo.

(1) Um método para produzir frações de hidrocarboneto compreendendo

25                    uma etapa de cataliticamente hidrocraquear uma carga de alimentação de hidrocarboneto contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e tendo não menos do que 35% molares de uma relação de carbono constituindo anel aromático, que é a relação dos átomos de carbono constituindo os anéis aromáticos para o número total de átomos de carbono da carga de alimentação de hidrocarbonetos, na presença de hidrogênio, para converter não menos do que 40% das frações tendo um ponto de ebulição de

não menos do que 215°C nas frações tendo um pouco de ebulição de menos do que 215°C, e produzir um óleo hidrocraqueado contendo 30% em volume ou mais de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos.

5 (2) O método de acordo com (1), em que as condições de operação na etapa de hidrocraqueamento são de 2 a 10 MPa de pressão, 200 a 450°C de temperatura, 0,1 a 10,0 h<sup>-1</sup> de LHSV, 100 a 5000 NL/L de relação de hidrogênio/óleo, e não menos do que 0,5 de relação remanescente de carbono de anel aromático, a qual é a relação do carbono constituindo o anel aromático do óleo hidrocraqueado para a relação de carbono constituindo o  
10 anel aromático da carga de alimentação de hidrocarboneto.

(3) O método de acordo com (1) ou (2), em que a carga de alimentação de hidrocarboneto é uma fração de óleo de hidrocarboneto obtida de um craqueador catalítico, um craqueador térmico, um craqueador de etileno, um craqueador de fluido supercrítico, ou um reformador catalítico ou  
15 uma mistura de duas ou mais destas frações de óleo de hidrocarboneto.

(4) O método de acordo com qualquer um dentre (1) a (3), em que a carga de alimentação de hidrocarboneto tem propriedades de destilação de uma temperatura de destilado a 10% em volume de 140 a 230°C, e uma temperatura de destilado a 90% em volume de 230 a 600°C.

20 (5) O método de acordo com qualquer um dentre (1) a (4), ainda compreendendo uma etapa de separação de se obter pelo menos duas frações de hidrocarboneto selecionadas de uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo de gás, uma fração de nafta não aromática, e hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos de um óleo  
25 hidrocraqueado obtido por hidrocraqueamento.

(6) O método de acordo com qualquer um dentre (1) a (5), em que o catalisador de hidrocraqueamento compreende um veículo que contém um óxido compósito e um aglutinante combinando o óxido compósito e pelo menos um metal selecionado dos metais do Grupo VI e dos metais do Grupo

VIII da tabela periódica apoiados sobre o veículo, e tem propriedades de uma área superficial específica de 100 a 800 m<sup>2</sup>/g, um diâmetro médio de poro de 3 a 15 nm, e um volume de poro ocupado por poros com um diâmetro de poros de 2 a 60 nm de 0,1 a 1,0 ml/g.

5 (7) O método de acordo com (6), em que o óxido compósito contém pelo menos um dentre sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, sílica-magnésia, sílica-alumina-titânia, sílica-alumina-zircônia, zircônia tungstada, zircônia sulfatada, e zeólito.

10 (8) O método de acordo com (6), em que o aglutinante compreende pelo menos um dentre alumina, sílica-alumina e boro-alumina.

### O EFEITO DA INVENÇÃO

De acordo com o método para produzir frações de hidrocarboneto da presente invenção, as frações de hidrocarboneto de elevado ponto de ebulição são convertidas nas frações de hidrocarboneto de baixo ponto de ebulição, e também os alquilbenzenos adicionados de elevado valor (hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos) representados por BTX são eficientemente produzidos pelo uso de um óleo de hidrocarboneto contendo uma grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos como uma alimentação, e fazendo-se o contato do óleo de hidrocarboneto com um catalisador de hidrocraqueamento ótimo na presença de hidrogênio, enquanto se evita o envenenamento do catalisador. Além disso, uma vez que um catalisador de hidrocraqueamento, que é o mais adequado para o hidrocraqueamento e tem uma composição especificada e propriedades especificadas adequadamente equilibradas na atividade de hidrocraqueamento e a atividade de hidrogenação seja usada, a geração de gás pelo excessivo craqueamento pode ser controlada e um decréscimo na atividade mediante a coqueificação devida à insuficiência da atividade de hidrogenação, pode ser suprimida. Além da capacidade de produzir alquilbenzenos em uma alta eficiência e uma alta seletividade, uma fração de LPG, uma fração de

15

20

25

gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo de gás, uma fração de nafta não aromática, e hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, podem ser obtidos pela separação do óleo hidrocraqueado resultante com o uso de um método conhecido apropriado. Estas frações podem ser eficazmente usadas como uma matéria prima da mistura de LPG de baixo teor de enxofre, uma matéria prima da mistura de gasolina de elevado número de octanos e baixo teor de enxofre, uma matéria prima da mistura de querosene de baixo teor de enxofre, uma matéria prima da mistura de óleo de gás de elevado número de cetano e baixo teor de enxofre, uma matéria prima da nafta não aromática de baixo teor de enxofre, e uma alimentação petroquímica, e contribuem para uma redução da carga ambiental.

#### MELHOR MODO DE REALIZAR A INVENÇÃO

A expressão “hidrocarbonetos aromáticos policíclicos” usada na presente invenção refere-se a hidrocarbonetos que tenham dois ou mais anéis aromáticos, e a expressão “hidrocarboneto aromático monocíclico” refere-se a compostos cujos átomos de hidrogênio de benzeno são não substituídos com 0 a 6 grupos de hidrocarbonetos de cadeia, e são também denominados “alquilbenzenos”. A expressão “1,5-hidrocarbonetos aromáticos cíclicos” refere-se a compostos tendo um anel aromático e um anel naftênico saturado em uma molécula tal como a tetralina (1,2,3,4-tetraidronaftaleno) e o indano (2,3-diidroindeno).

O método para produzir frações de hidrocarboneto da presente invenção será agora descrito em detalhes na ordem de alimentações para a reação de hidrocraqueamento, etapa de pré-tratamento, reação de hidrocraqueamento, catalisador de hidrocraqueamento, método de produção do catalisador de hidrocraqueamento, método de refino do óleo hidrocraqueado, e hidrocarbonetos do produto.

#### **Alimentações para a reação de hidrocraqueamento**

O óleo de hidrocarboneto usado como a alimentação para a

reação de hidrocraqueamento na presente invenção contém hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. No óleo de hidrocarboneto, a relação de átomos de carbono constituindo os anéis aromáticos para o número total de átomos de carbono do óleo de hidrocarboneto (a relação de carbono que constitui o anel aromático) é de não menos do que 35% molares, preferivelmente de não menos do que 40% molares, e particularmente preferível de não menos do que 45% molares. Se a relação de átomos de carbono que constituem os anéis aromáticos para o número total de átomos de carbono for de menos do que 35% molares, os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos visados (alquilbenzenos) não podem, não preferivelmente, ser obtidos em um alto rendimento. A relação do carbono que constitui o anel aromático pode ser calculada mediante a análise de  $^{13}\text{C}$ -RMN com o uso de um aparelho de ressonância magnética nuclear (RMN).

Mais não é necessariamente melhor para o número de anéis aromáticos. Do ponto de vista de se produzir eventualmente compostos aromáticos monocíclicos preferivelmente, os hidrocarbonetos policíclicos preferíveis na alimentação são hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos. Em particular, uma alimentação contendo uma pequena quantidade de tri-anéis ou mais hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e uma grande quantidade de hidrocarbonetos aromáticos de 1,5 anel e de 2 anéis, é preferível. A quantidade de hidrocarbonetos aromáticos tripolicíclicos ou maiores, é preferivelmente de 5,0% em volume ou menos, mais preferível de 3,0% em volume ou menos e, particularmente preferível, de 1,0% em volume ou menos/ e a quantidade dos hidrocarbonetos aromáticos bipolicíclicos ou maiores é preferivelmente de 10% em volume ou mais, mais preferível de 20% em volume ou mais, e particularmente preferível de 30% em volume ou mais. Uma alimentação contendo 50% em volume ou mais, mais preferível 60% em volume ou mais, e particularmente preferível 70% em volume ou mais, de hidrocarbonetos aromáticos com hidrocarbonetos aromáticos

menores do que o tricíclico (o total de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos de 1,5 anel e 2 anéis) é preferivelmente usado.

Propriedades de destilação preferíveis podem ser determinadas com base na composição aromática acima. Especificamente, levando em  
5 conta o ponto de ebulição (218°C) do naftaleno do hidrocarboneto aromático bicíclico, pelo menos o conteúdo das frações a 215 a 280°C é de 10% em volume ou mais, e o conteúdo das frações a 215°C ou mais é de 30% em volume ou mais, e mais preferivelmente de 40% em volume ou mais. Portanto, como propriedades de destilação preferíveis das alimentações, a  
10 temperatura de destilação de 10% é de 100 a 230°C, mais preferível de 140 a 230°C, e ainda mais preferível de 150 a 220°C, e a temperatura da destilação de 90% é de 230 a 600°C, mais preferível de 230 a 400°C, e ainda mais preferível de 230 a 310°C, e particularmente preferível de 265 a 300°C.

Como substância inibidoras da reação de hidrocraqueamento,  
15 usualmente 0,1 a 3.000 ppm em peso de nitrogênio e 0,1 a 3% em peso de enxofre, se acham contidos nas alimentações para a reação de hidrocraqueamento. Compostos de enxofre principais incluem benzotiofenos, dibenzotiofenos e sulfetos. Na faixa de ebulição da alimentação usada na presente invenção, os benzotiofenos e os dibenzotiofenos são incluídos em  
20 grande quantidade. Tendo em vista que o dibenzotiofeno é conhecido como sendo estável por causa da estrutura eletronicamente deslocada e de reagir apenas com dificuldade, a alimentação usada na presente invenção não contém preferivelmente muitíssimo dibenzotiofeno.

Qualquer óleo de hidrocarboneto pode ser usado como o óleo  
25 de hidrocarboneto contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos usados como alimentação para a reação de hidrocraqueamento da presente invenção, na medida em que a relação dos átomos de carbono que constituem um anel aromático para o número total de átomos de carbono do óleo de hidrocarboneto (relação do carbono que constitui o anel aromático) seja de

35% molares ou mais, e o óleo de hidrocarboneto contenha 30% em volume ou mais das frações tendo um ponto de ebulição de 215°C ou mais.

Especificamente, as frações obtidas pela destilação atmosférica do óleo bruto, o óleo de gás a vácuo obtido por destilação a vácuo do resíduo atmosférico, os destilados obtidos pelos vários processos de craqueamento de 5 óleo pesado (craqueador catalítico, craqueador térmico, etc.), tais como o óleo de craqueamento catalítico (particularmente o LCO) obtido de um craqueador catalítico, e o óleo de craqueamento térmico obtido de um craqueador térmico (um coqueificador, um viscorredutor etc.), resíduo pesado de craqueador de 10 etileno obtido de um craqueador de etileno, reformiato catalítico rico em aromático obtido do reformiato catalítico mediante outra extração, destilação ou separação de membrana (“reformiato catalítico rico em aromático” aqui se refere a frações obtidas de um reformador catalítico de compostos aromáticos com 10 ou mais números de carbono e contendo 50% em volume ou mais de 15 compostos aromáticos), frações obtidas de um processo de extração aromática para produzir óleo de base lubrificante, frações ricas em aromático obtidas de um processo de tratamento de retirada de cera do solvente, e outras, podem ser fornecidas. Outras frações de hidrocarboneto obtidas por um processo de 20 dessulfurização ou um processo de hidroconversão (por exemplo, os processos de craqueamento de óleos pesados tais como um processo H-Oil e um processo OCR e um processo de craqueamento fluido supercrítico de óleo pesado) que refinam um resíduo de destilação atmosférica, um resíduo de destilação a vácuo, um óleo tratado por retirada de cera, areia oleaginoso, xisto oleaginoso, hulha e biomassa, podem também ser preferivelmente 25 usados.

Os destilados obtidos por duas ou mais das unidades de refino acima mencionadas em qualquer ordem opcional, podem ser também usados como a carga de alimentação de hidrocarboneto para a reação de hidrocrackeamento. Estas cargas de alimentação de hidrocarboneto podem ser

usadas isoladamente ou em combinação de duas ou mais na medida em que a relação da faixa de ponto de ebulição acima mencionada e o carbono que constitui o anel aromático, tenha satisfeito a definição de carga de alimentação de hidrocarboneto para a reação de hidrocraqueamento. As

5 cargas de alimentação de hidrocarboneto tendo uma relação da faixa de ponto de ebulição e carbono que constitui o anel aromático fora da faixa acima mencionada, podem também ser usadas pelo ajuste da relação da faixa de ponto de ebulição e o carbono que constitui o anel aromático, de modo a que se situe dentro das faixas acima. Entre as cargas de alimentação de

10 hidrocarboneto acima mencionadas, o óleo de craqueamento catalítico, o óleo de craqueamento térmico, o óleo de gás a vácuo, o resíduo pesado do craqueador de etileno, o reformiato catalítico e o óleo de decomposição fluida supercrítica, são preferíveis, com o óleo de ciclo leve (LCO) sendo particularmente preferível.

#### 15 **Etapa de pré-tratamento**

Os hidrocarbonetos aromáticos seletivos são seletivamente convertidos em hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos mediante hidrocraqueamento na presente invenção, e é também possível pré-tratar os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos antes do hidrocraqueamento, quando

20 necessário. Existem muitas alimentações para a reação de hidrocraqueamento, como mencionado acima, e os conteúdos dos compostos de enxofre e dos compostos de nitrogênio que se acham contidos nas alimentações são também vários. O catalisador de hidrocraqueamento pode não completamente funcionar, particularmente quando a concentração dos compostos de enxofre e

25 dos compostos de nitrogênio for muito elevada. Portanto, é preferível reduzir previamente o teor de enxofre e o teor de nitrogênio mediante o uso de um método conhecido, como uma etapa de pré-tratamento antes da etapa de hidrocraqueamento. Como o método de pré-tratamento, a hidrorrefinação, a separação de adsorção, a separação de sorção, a oxidação, e outros, podem ser

apresentados. Entre estes, a hidrorrefinação é particularmente preferível. Quando o método de hidrorrefinação é usado, a alimentação da reação de hidrocrackeamento é levada a entrar em contato com um catalisador de hidrorrefinação na presença de hidrogênio em uma temperatura preferível de 5 150 a 400°C, mais preferível de 200 a 380°C, e ainda mais preferível de 250 a 360°C, sob uma pressão preferivelmente de 1 a 10 MPa, e mais preferível de 2 a 8 MPa, em uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) preferivelmente de 0,1 a 10,0 h<sup>-1</sup>, mais preferível de 0,1 a 8,0 h<sup>-1</sup>, e ainda mais preferivelmente de 0,2 a 5,0 h<sup>-1</sup>, em uma relação de hidrogênio/óleo de 10 100 a 5.000 NL/L, e mais preferível de 150 a 3.000 NL/L.

Pelo tratamento acima, o teor de enxofre é reduzido preferivelmente até 500 ppm em peso ou menos, mais preferível 100 ppm em peso ou menos, e particularmente preferível 50 ppm em peso ou menos; e o 15 teor de nitrogênio é reduzido preferivelmente a 50 ppm em peso ou menos, mais preferível 20 ppm em peso ou menos, e particularmente preferível 10 ppm em peso. Junto com a dessulfurização e a desnitrificação mediante este tratamento de hidrorrefinação, a hidrogenação dos compostos aromáticos pode ser também prosseguir parcialmente. Na presente invenção, reduzir a 20 quantidade de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos não causa nenhum problema, mas é indesejável reduzir a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos. Portanto, é preferível tratar sob as condições de reação cuja hidrogenação pode ser interrompida quando os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos tiverem sido hidrogenados em hidrocarbonetos 25 aromáticos monocíclicos ou 1,5-cíclicos. Para este fim, é preferível controlar a reação de hidrogenação de modo que a quantidade remanescente (em uma base de volume) dos hidrocarbonetos aromáticos totais após a reação seja de 0,90 ou mais da quantidade antes da reação, mais preferível de 0,95 ou mais, e ainda mais preferível de 0,98 ou mais.

Não existe nenhuma limitação específica para o catalisador de hidrorrefinamento usado na etapa de hidroacabamento de pré-tratamento. Um catalisador contendo pelo menos um metal selecionado do Grupo VI ou do Grupo VIII da Tabela Periódica suportado sobre um veículo de óxido refratário é preferivelmente usado. Como exemplos específicos de um tal catalisador, os catalisadores contendo pelo menos um metal selecionado de molibdênio, tungstênio, níquel, cobalto, platina, paládio, ferro, rutênio, ósmio, ródio e irídio como os metais do Grupo VI ou os metais do Grupo VIII da Tabela Periódica suportado sobre um veículo compreendendo pelo menos um selecionado de alumina, sílica, boro e zeólito podem ser apresentados. Os catalisadores de hidrorrefinamento são usados após tratamentos tais como a secagem, a redução, a sulfetação etc., antes da hidrogenação, antes da hidrogenação, quando necessário. A quantidade do catalisador usado na etapa de pré-tratamento é preferivelmente de 10 a 200% em volume da quantidade do catalisador de hidrocraqueamento. Se a quantidade do catalisador for de 10% em volume ou menos, a remoção do enxofre é insuficiente; por outro lado, se 200% em volume ou mais, uma grande unidade é requerida, o que a torna ineficiente. A etapa de pré-tratamento e a etapa de hidrocraqueamento podem ser realizadas em uma coluna de reação tendo camadas de catalisador separadas enchidas com os respectivos catalisadores, ou podem ser realizadas nas colunas de reação separadas. De modo a acelerar a reação, uma linha de alimentação de hidrogênio pode ser instalada entre as duas camadas de catalisadores, e uma linha de descarga de gás para o gás reagido pode ser instalada a montante da linha de alimentação de hidrogênio para descarregar o gás reagido e introduzir hidrogênio gasoso fresco. É desnecessário mencionar que a etapa de pré-tratamento e a etapa de hidrocraqueamento podem ser, respectivamente, realizadas em unidades separadas.

### **Reação de hidrocraqueamento**

Na reação de hidrocraqueamento da presente invenção, um

5 óleo de hidrocarboneto é colocado em contato com um catalisador de hidrocrackeamento, o qual é descrito mais tarde em detalhes na presença de hidrogênio para converter 40% ou mais, preferivelmente 50% ou mais, das frações tendo um ponto de ebulição de 215°C ou mais, em frações tendo um ponto de ebulição de menos do que 215°C, por esse meio produzindo várias frações de hidrocarboneto leve, incluindo hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos. Especificamente, um óleo hidrocrackeado contendo 30% ou mais dos hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos e outras várias frações de hidrocarboneto leve, é produzido de uma carga de alimentação de hidrocarboneto mediante conversão das frações de hidrocarboneto tendo um ponto de ebulição mais elevado do que uma temperatura especificada na carga de alimentação de hidrocarboneto, em outras palavras, mediante conversão de hidrocarbonetos policíclicos em hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (alquil benzenos) mediante redução do número de anéis aromáticos dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos.

10 As configurações da reação para o óleo de hidrocarboneto de hidrocrackeamento na presente invenção não são particularmente limitadas. Uma configuração de reação geralmente usada, tal como um leito fixo, um leito em ebulição, um leito fluidizado, um leito móvel, e outros, pode ser usada. Entre estas, a reação de leito fixo é preferível, por causa da composição de equipamento simples e da facilidade de operação.

20 O catalisador de hidrocrackeamento usado no hidrocrackeamento do óleo de hidrocarboneto na presente invenção é carregado em um reator e sujeito a um pré-tratamento, tal como secagem, redução, sulfetação etc., antes do uso para hidrocrackeamento. Estes métodos de pré-tratamento comumente são conhecidos por uma pessoa que tenha experiência normal na técnica, e são realizados na coluna de reação ou fora da coluna de reação por um método bem conhecido. A ativação do catalisador por sulfetação é geralmente realizada pelo tratamento do catalisador de

hidrocraqueamento em uma corrente de uma mistura de hidrogênio e sulfeto de hidrogênio em 150 a 800°C e, preferivelmente, 200 a 500°C.

As condições de operação do hidrocraqueamento, tais como a temperatura da reação, a pressão da reação, o índice de fluxo de hidrogênio, a velocidade espacial horária líquida, e outras, podem ser apropriadamente ajustadas de acordo com as propriedades da alimentação, da qualidade do óleo do produto, da quantidade de produção, e da capacidade do refinamento e dos recursos de pós-tratamento. A alimentação de reação do hidrocraqueamento é colocada em contato com o catalisador de hidrocraqueamento na presença de hidrogênio em uma temperatura de 200 a 450°C, mais preferível de 250 a 430°C, e ainda mais preferível de 280 a 400°C sob uma pressão de 2 a 10 MPa, e mais preferível de 2 a 8 MPa, em uma LHSV de 0,1 a 10,0 h<sup>-1</sup>, mais preferível de 0,1 a 8,0 h<sup>-1</sup>, e ainda mais preferível de 0,2 a 5,0 h<sup>-1</sup> em uma relação de hidrogênio/óleo de hidrocarboneto (em volume) de 100 a 5000 NL/L e, preferivelmente, de 150 a 3000 NL/L. Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos na carga de alimentação de hidrocarboneto para a reação de hidrocraqueamento, são decompostos e convertidos nos hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos desejados (alquilbenzenos) por hidrocraqueamento sob as condições acima. As condições de operação fora da faixa acima são indesejáveis por causa das insuficientes atividades de craqueamento, da rápida degradação do catalisador, etc.

### **Catalisador de hidrocraqueamento**

O catalisador de hidrocraqueamento da presente invenção compreende um veículo produzido de óxido compósito e um aglutinante que ligue o óxido compósito com pelo menos um metal selecionado do Grupo VI e do Grupo VIII da tabela periódica, suportado sobre o veículo. O catalisador é configurado na forma de pelota (pelota cilíndrica, pelota de conformação particular), grânulo, esfera e outros. O catalisador preferivelmente tem uma área superficial específica de 100 a 800 m<sup>2</sup>/g, um diâmetro de poro médio de

3 a 15 nm, e um volume de poro ocupado pelos poros com um diâmetro de 2 a 60 nm, de 0,1 a 1,0 ml/g.

A área superficial específica é um valor da área superficial específica BET que é determinado pela adsorção de nitrogênio com base na ASTM D3663-78. Uma área superficial específica mais preferível é de 150 a 700 m<sup>2</sup>/g, e ainda mais preferível de 200 a 600 m<sup>2</sup>/g.

Se a área superficial específica BET for menor do que a faixa acima mencionada, a dispersão do metal ativo será insuficiente e a atividade não será aumentada. Se a área superficial específica BET for maior do que a faixa acima, por outro lado, o volume de poros suficiente não poderá ser retido, e assim os produtos de reação não serão suficientemente dispersos, e o desenvolvimento da reação poderá ser rapidamente inibido, de forma não preferível.

O diâmetro médio de poros do catalisador de hidrocraqueamento é mais preferivelmente de 0,4 a 12 nm e, particularmente preferível, de 5,0 a 10 nm. O volume de poros ocupado pelos poros com um diâmetro de 2 a 60 nm é mais preferivelmente de 0,15 a 0,8 ml/g, e particularmente preferível de 0,2 a 0,7 ml/g. Tendo em vista existirem faixas apropriadas para o diâmetro médio de poros e para o volume de poros em relação ao tamanho das moléculas envolvidas na reação e na dispersão das moléculas, valores ou muito grandes ou muito pequenos do diâmetro médio de poros ou do volume de poros não são preferidos.

As características dos poros dos assim chamados mesoporos, isto é, o diâmetro de poros e o volume de poros acima mencionados, podem ser medidas por um método de absorção de nitrogênio gasoso e o relacionamento entre o volume de poros e o diâmetro de poros pode ser calculado pelo método BJH ou coisa parecida. O diâmetro de poros médio é definido como um diâmetro de poros correspondente a um volume de poros acumulado quando o volume de poros acumulado é de uma metade do volume

de poros total (V) em uma curva de volume de poros acumulado obtida acumulando-se todo o volume de cada diâmetro de poro, em que o volume total de poros (V) no acúmulo do volume de poros ocupado pelos poros com um diâmetro de 2 a 60 nm, e determinado sob uma pressão relativa de 0,9667 no método de absorção de nitrogênio gasoso.

Um catalisador tendo macroporos, mesoporos ou microporos pode ser usado como o catalisador de hidrocraqueamento na presente invenção. Uma vez que as características dos mesoporos de um veículo de óxido compósito podem ser usualmente mantidas até que o catalisador seja formado, as características do mesoporo do catalisador de hidrocraqueamento podem ser basicamente ajustadas pelo controle das condições de amassamento (tempo, temperatura, torque) e das condições de calcinação (tempo, temperatura, espécie e índice de fluxo do gás de circulação) de modo que o veículo de óxido compósito possa ter as características de mesoporo acima.

As características dos macroporos podem ser ajustadas pelo controle dos vazios entre as partículas de óxido compósito e o teor de aglutinante. Os vazios entre as partículas de óxido compósito podem ser controlados pelo diâmetro das partículas de óxido compósito, e o conteúdo pode ser controlado pela quantidade de mistura do aglutinante.

As características dos microporos dependem amplamente dos poros inerentemente possuídos pelos óxidos compostos tais como o zeólito, mas podem também ser controladas pelo tratamento de desaluminização, tal como o tratamento a vapor e outros.

As características dos poros dos mesoporos e dos macroporos podem ainda ser afetadas pelas propriedades e condições de amassamento do aglutinante, as quais são mencionadas mais abaixo. O óxido de composto é misturado com uma matriz de óxido inorgânico (aglutinante) para preparar o veículo.

### Óxido compósito

O óxido compósito, como usado na presente invenção, refere-se a um óxido compósito com acidez sólida. Por exemplo, são conhecidos muitos óxidos compostos binários, além dos óxidos compostos dos quais a  
5 apresentação da acidez é confirmada em K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagava, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 46, 2985 (1973). Entre tais óxidos compostos, a sílica-alumina, a sílica-titânia, a sílica-zircônia e a sílica-magnésia podem ser preferivelmente usadas como um óxido compósito usado na presente invenção. Como óxidos compostos ternários, a sílica-alumina-  
10 titânia e a sílica-alumina-zircônia podem ser preferivelmente usadas. O óxido compósito, como usado na presente invenção, inclui zeólito, tal como um zeólito USY.

Ou um ou dois ou mais dos óxidos compostos selecionados dentre sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, sílica-magnésia, sílica-  
15 alumina-titânia, sílica-alumina-zircônia, zircônia tungstada, zircônia sulfatada, sulfato de alumina e zeólito, podem ser usados isoladamente ou em uma combinação como os óxidos compostos, respectivamente. Em particular, quando a sílica-alumina é usada como o óxido compósito, a relação de sílica/alumina (relação molar) é preferivelmente de 1 para 20.

20 Não obstante não exista nenhuma limitação particular com respeito ao zeólito, este é preferivelmente um zeólito tipo X, tipo Y, tipo  $\beta$ , tipo MOR ou tipo MFI, entre eles um zeólito tipo Y, tipo  $\beta$  ou tipo MFI podendo ser em particular adequadamente usados. Entre os zeólitos do tipo Y, um zeólito ácido tal como o zeólito tipo H-Y obtido trocando-se os íons do  
25 metal alcalino, é mais preferível do que o tipo de metal alcalino tal como um zeólito do tipo Na-Y. Um zeólito do tipo USY (zeólito do tipo Y ultra-estável) obtido pela desaluminização de um zeólito do tipo H-Y pode também ser usado. O zeólito do tipo USY é obtido por um tratamento de ácido, um tratamento de alta temperatura, um tratamento de vapor, e outros, e é

caracterizado pelo fato de que tem forte resistência contra a deterioração cristalina, um teor de íons de metal alcalino de menos do que 1,0% em peso, preferivelmente de menos do que 0,5% em peso, uma constante de treliça de 2,46 nm ou menos, e uma relação molar de sílica/alumina ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 5  
5 ou mais.

Qualquer zeólito do tipo H-Y e zeólito do tipo USY pode ser usado na presente invenção sem um problema independente do método de produção na medida em que o zeólito tenha uma relação molar de alumínio: silício de 1:2,0 a 1:10,0 e uma estrutura de faujasita. Na presente invenção, é  
10 preferível que o aluminossilicato cristalino, tendo uma constante de treliça de 2,43 a 2,46 nm, seja obtido por desalcalinização do zeólito do tipo Y em primeiro lugar, seguido por um tratamento de vapor e/ou um tratamento de ácido. Se a constante de treliça for de mais do que 2,46 nm, a estrutura de cristal pode ser arruinada, e a atividade de craqueamento do catalisador e a  
15 produção das frações em mira reduzidas quando o aluminossilicato seja levado a entrar em contato com uma solução aquosa com um pH de menos do que 3 durante o tratamento de ácido descrito mais abaixo. O aluminossilicato tendo uma constante de treliça de menos do que 2,43 nm, tem cristalinidade fraca e também fraca acidez. O catalisador tem baixa atividade de  
20 craqueamento e produz as frações objetivas apenas com um fraco rendimento. A constante de treliça é calculada com o uso do espaçamento "d" de treliça obtido pelo método de difração de raios-X de acordo com a seguinte equação:

$$\text{Constante de treliça} = d \times (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

em que h, k e l são índices de Miller.

A desalcalinização é realizada pela imersão de um zeólito do  
25 tipo Y em uma solução contendo amônia ou coisa parecida, para troca de íons de um metal alcalino tal como o  $\text{Na}^+$  com íons de amônio ou coisa parecida, e calcinando-se o produto resultante. Desta maneira, um zeólito do tipo H-Y é primeiramente obtido, e um zeólito do tipo USY (Y ultra-estável) com um

teor de metal alcalino mais reduzido, pode ser preparado pela repetição da série acima dos vários tempos de tratamento através de um zeólito do tipo SY (Y estável). O teor de metal alcalino do zeólito do tipo USY desalcalinizado é preferivelmente de menos do que 1,0% em peso, e mais preferível de menos do que 0,5% em peso.

O tratamento de vapor pode ser realizado fazendo-se que o zeólito desalcalinizado entre em contato com o vapor de 500 a 800°C e, preferivelmente, de 550 a 750°C. O tratamento de ácido pode ser realizado por imersão do zeólito em uma solução aquosa de ácido nítrico com pH 3 ou menos, ou coisa parecida. Qualquer um dentre o tratamento de vapor e o tratamento de ácido pode ser aplicado eficazmente, mas o aluminossilicato cristalino tendo a constante de treliça acima mencionada pode ser preparado pelo uso da desaluminização parcial em combinação tanto com o tratamento de vapor quanto com o tratamento de ácido, seguidos por secagem e calcinação.

Além do zeólito tipo Y, um zeólito tipo MOR representado pelo zeólito tipo  $\beta$  e mordenita, e um zeólito tipo MFI representado por ZSM-5 pode também ser usado. Uma vez que estes tipos de zeólitos têm uma elevada relação de sílica/alumina, estes podem ser usados sem se aplicar em particular um tratamento de desaluminização.

O aluminossilicato cristalino, cuja relação de sílica/alumina é ajustada desta maneira, pode ser convertido no aluminossilicato cristalino contendo metal de transição ou um aluminossilicato cristalino contendo terra rara, mediante imersão em uma solução contendo um sal de um metal de transição, tal como ferro, cobalto, níquel, molibdênio, tungstênio, cobre, zinco, cromo, titânio, vanádio, zircônia, cádmio, estanho ou chumbo, ou um sal de uma terra rara tal como o lantânio, o cério, itérbio, európio ou disprósio, para introduzir estes íons de metal. O aluminossilicato cristalino, o aluminossilicato cristalino contendo metal de transição, e o aluminossilicato

cristalino contendo terra rara, podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais destes, quando do uso na reação de hidrocraqueamento descrita abaixo.

### **Aglutinante**

5                    Como um aglutinante, um material poroso e amorfo, tal como a alumina, a sílica-alumina, zircônia-alumina, boro-alumina, e outros, pode ser adequadamente usado. Destes, a alumina, a sílica-alumina e a boro-  
alumina são preferíveis, por causa da ligação de elevada intensidade com um  
10 inorgânicos não apenas têm uma função para suportar um metal ativo, mas também têm uma função como um aglutinante ligando-se com o óxido compósito, e servem para aumentar a intensidade catalisadora. A área superficial específica do aglutinante é preferivelmente de 30 m<sup>2</sup>/g ou mais.

15                    As partículas finas de hidróxido de alumínio e/ou de óxido de alumínio hidratado (daqui por diante podendo ser referidas simplesmente como “pó de alumina”), particularmente o óxido de alumínio monohidratado tendo uma estrutura de boemita tal como a pseudoboemita (daqui por diante podendo ser referida simplesmente como “alumina”), podem preferivelmente ser usadas como um aglutinante, o qual é um dos componentes do veículo,  
20 por causa de sua capacidade de aumentar a atividade de hidrocraqueamento e a seletividade. As partículas finas do hidróxido de alumínio e/ou do óxido de alumínio hidratado contendo boro (óxido de boro), particularmente o óxido de alumínio monohidratado tendo uma estrutura de boemita tal como a pseudoboemita contendo boro, podem também ser preferivelmente usadas  
25 como um aglutinante por causa da sua capacidade de aumentar a atividade de hidrocraqueamento e a seletividade.

                    Como óxido de alumínio monohidratado, as fontes de alumina comercialmente disponíveis [por exemplo, PURAL (marca comercial registrada), CATAPAL (marca comercial registrada), DISPERAL (marca

comercial registrada) e DISPAL (marca comercial registrada), comercialmente produzidas pela SASOL, VERSAL (marca comercial registrada) produzida comercialmente pela UOP, e HIQ (marca comercial registrada) produzida comercialmente pela ALCOA, e outras] podem ser usadas. É também possível preparar óxido de alumínio monohidratado pelo método comumente conhecido de se desidratar parcialmente o óxido de alumínio trihidratado. Quando o óxido de alumínio monohidratado estiver na forma de gel, o gel pode ser peptizado por água ou água ácida. Quando a alumina seja sintetizada por um método de precipitação, uma fonte de alumínio ácido pode ser selecionada de cloreto de alumínio, sulfato de alumínio, nitrato de alumínio, e outras, e uma fonte de alumínio básico pode ser selecionada dentre aluminato de sódio, aluminato de potássio, etc.

A quantidade de mistura do aglutinante é preferivelmente de 5 a 70% em peso e, particularmente preferível, de 10 a 60% em peso, da quantidade total do óxido composto e o aglutinante que constituem o catalisador. Se a quantidade for de menos do que 5% em peso, a intensidade mecânica do catalisador tende a decrescer; e se for de mais do que 70% em peso, a atividade de hidrocraqueamento e a seletividade podem decrescer de um modo geral. Quando o zeólito de USY for usado como um óxido composto, a quantidade de zeólito USY é preferivelmente de 1 a 80% em peso da quantidade total do óxido composto e do aglutinante que forma o catalisador, e particularmente preferível de 10 a 70% em peso. Se a quantidade for menor do que 1% em peso, o efeito do aumento na atividade de hidrocraqueamento com base no uso do zeólito USY é dificilmente apresentada; e se mais do que 80% em peso, a seletividade média do destilado é relativamente reduzida.

### **Componente de metal**

O catalisador de hidrocraqueamento da presente invenção contém um metal selecionado do Grupo VI e do Grupo VIII da tabela

periódica, como um componente ativo. Entre os metais do Grupo VI e do Grupo VIII, o molibdênio, tungstênio, ferro, rutênio, ósmio, cobalto, ródio, irídio, níquel, paládio e platina são em particular preferivelmente usados. Os metais podem ser usados isoladamente ou em combinação de dois ou mais.

5 Os metais são preferivelmente acrescentados em uma quantidade de modo que a quantidade total dos metais do Grupo VI e do Grupo VIII seja preferivelmente de 0,05 a 35% em peso do catalisador de hidrocraqueamento, e particularmente preferível de 0,1 a 30% em peso. Quando o molibdênio seja usado como um metal, o conteúdo do molibdênio no catalisador de  
10 hidrocraqueamento é preferivelmente de 5 a 20% em peso, e particularmente preferível de 7 a 15% em peso. Quando o tungstênio seja usado como um metal, o seu conteúdo no catalisador de hidrocraqueamento é preferivelmente de 5 a 30% em peso, e particularmente preferível de 7 a 25% em peso. A quantidade de molibdênio ou de tungstênio menor do que a faixa acima  
15 mencionada, é indesejável, porque a função de hidrogenação do metal ativo necessária para a reação de hidrocraqueamento é insuficiente. Se a quantidade do molibdênio ou do tungstênio for maior do que a faixa acima mencionada, por outro lado, o componente de metal ativo, não preferivelmente, tende a agregar-se com facilidade.

20 Quando o molibdênio ou o tungstênio seja usado como o metal, outra adição de cobalto ou de níquel pode mais preferivelmente aumentar a função de hidrogenação do metal ativo. Neste caso, a quantidade total do cobalto ou do níquel é preferivelmente de 0,5 a 10% em peso no catalisador de hidrocraqueamento, e particularmente preferível é de 1 a 7%  
25 em peso. Quando do uso de um ou mais dos metais entre o ródio, irídio, platina e paládio, o teor destes metais é preferivelmente de 0,1 a 5% em peso e, particularmente preferível, de 0,2 a 3% em peso. Se a quantidade for menor do que a faixa acima, suficiente função de hidrogenação não pode ser obtida. Se a quantidade for maior do que a faixa acima, não preferivelmente a

eficiência da adição se torna pior, resultando em ausência de economia.

O componente de metal do Grupo VI a ser suportado sobre o veículo como um ingrediente ativo pode ser adicionado por impregnação do veículo com uma solução aquosa de um composto tal como o paramolibdato de amônio, o ácido molíbdico, o molibdato de amônio, o ácido molibdofosfórico, o tungstato de amônio, o ácido túngstico, o anidrido túngstico e o ácido tungstofosfórico.

Como o componente de metal do Grupo VIII, uma solução aquosa de um composto tal como o nitrato, sulfato, cloreto, fluoreto, brometo, acetato, carbonato ou fosfato de níquel ou de cobalto; ou uma solução aquosa de um composto tal como o ácido cloroplatínico, a platina diclorotetraamina, a platina tetracloroexamina, o cloreto de platina, platiniodônio, cloroplatinato de potássio, acetato de paládio, cloreto de paládio, nitrato de paládio, acetilacetonato de paládio, acetato de ródio, cloreto de ródio, nitrato de ródio, cloreto de rutênio, cloreto de ósmio, cloreto de irídio, e outros, pode ser usada.

Além disso, o fósforo, boro, potássio e uma terra rara tal como o lantânio, cério, itérbio, európio e disprósio, podem ser adicionados como um terceiro componente.

## 20 **Método de produção do catalisador de hidrocraqueamento**

O catalisador de hidrocraqueamento da presente invenção pode ser preparado pela formação do veículo do óxido compósito com o aglutinante, mediante amassamento, formando a mistura resultante, depois secando-se e calcinando-se a mistura formada, e impregnando-se o veículo com uma solução aquosa de um componente de metal, seguido por secagem e calcinação. O método de preparar o catalisador de hidrocraqueamento da presente invenção será descrito abaixo, porém o método não fica limitado a este a seguir. Outros métodos que podem preparar o catalisador possuindo as características de poros e o desempenho especificados, podem também ser

usados.

Qualquer amassadeira geralmente empregada para a preparação do catalisador pode ser usada para o amassamento acima. Em geral, um método de carregar alimentações, adicionar água, e agitar a mistura com lâminas de agitação, é adequadamente usado. A ordem de adição das alimentações e dos aditivos e outros, não são particularmente limitadas. A água é adicionada durante o amassamento, mas a água não necessita ser adicionada com a alimentação seja uma pasta. Um solvente orgânico, tal como o etanol, isopropanol, acetona, cetona metilética, cetona metilisobutílica ou coisa parecida, pode ser adicionado além ou ao invés da água. A temperatura de amassamento e o tempo de amassamento podem variar, dependendo dos óxidos compostos e dos aglutinantes usados como alimentações. Não existe nenhuma limitação particular quanto à temperatura e ao tempo de amassamento na medida em que uma estrutura de poros desejada possa ser obtida. De uma maneira semelhante, outros componentes, por exemplo um ácido tal como o ácido nítrico, uma base tal como a amônia, um composto orgânico tal como o ácido cítrico e etileno glicol, um composto de alto peso molecular solúvel em água tal como os éteres de celulose e o álcool polivinílico, a fibra cerâmica, e outros, podem ser adicionados e amassados até a extensão em que as propriedades do catalisador da presente invenção sejam mantidas.

Após o amassamento, os materiais amassados podem ser formados por um método de formação comumente usado na preparação do catalisador. Em particular, a moldagem por extrusão com o uso de extrusora de rosca que possa eficientemente formar o catalisador em qualquer forma, tal como em pelotas (pelotas cilíndricas, pelotas de conformação particular), grânulos, esferas etc., e o método de gotas de óleo que podem eficientemente formar-se em uma esfera, podem ser preferivelmente usados. Embora não existam limitações particulares ao tamanho do produto formado, por exemplo

pelotas cilíndricas com um diâmetro de 0,5 a 20 mm, e um comprimento de 0,5 a 15 mm podem ser facilmente obtidas.

O produto formado obtido desta maneira é secado e calcinado para se obter um veículo. A calcinação pode ser realizada em uma atmosfera gasosa, tal como ar ou nitrogênio, em uma temperatura de 300 a 900°C, por 0,1 a 20 horas.

Não existem limitações particulares ao método para suportar o componente de metal sobre o veículo. Uma solução aquosa do óxido, ou seu sal, do metal a ser suportado, tal como um nitrato, um acetato, um carbonato, um fosfato ou um haleto, é preparada, e o componente de metal é suportado por um método de pulverização, um método de impregnação por imersão, um método de troca de íons, etc. Mais componentes de metal podem ser suportados pela repetição do suporte e tratamentos de secagem.

Por exemplo, após a impregnação do veículo com uma solução aquosa contendo o componente de metal do Grupo VI, o veículo é secado em uma temperatura da temperatura ambiente até 150°C, e preferivelmente de 100 a 130°C, por 0,5 hora ou mais, ou o veículo, como tal, sem secagem, pode ser sucessivamente impregnado com uma solução aquosa contendo o componente de metal do Grupo VIII, depois secado em uma temperatura da temperatura ambiente a 150°C e, preferivelmente, de 100 a 130°C por 0,5 hora ou mais, seguido por calcinação em 350 a 800°C e, preferivelmente, 450 a 600°C, por 0,5 hora ou mais, para se obter um catalisador.

O metal do Grupo VI ou do Grupo VIII suportado no catalisador da invenção pode ser de qualquer forma tal como um metal, um óxido, um sulfeto ou coisa parecida.

#### **Intensidade mecânica do catalisador de hidrocraqueamento e do veículo**

A intensidade mecânica mais forte do catalisador de hidrocraqueamento é, mais preferível, em que o catalisador se torna. Por exemplo, uma pelota cilíndrica com um diâmetro de 1,6 mm tem uma força

de esmagamento lateral preferivelmente de 3 kg ou mais e, mais preferível, de 4 kg ou mais. Quando do preparo do catalisador mediante o suporte do componente de metal sobre o veículo formado por impregnação, é desejável que o próprio veículo formado tenha suficiente intensidade mecânica de modo a produzir o catalisador com um alto rendimento. Especificamente, como uma intensidade mecânica do veículo formado na presente invenção, uma pelota cilíndrica com um diâmetro de 1,6 mm tem similaridade preferivelmente de 3 kg ou mais de força de esmagamento lateral, e mais preferível de 4 kg ou mais.

10 A densidade em massa do catalisador é preferivelmente de 0,4 a 2,0 g/cm<sup>3</sup>, mais preferível de 0,5 a 1,5 g/cm<sup>3</sup>, e particularmente preferível de 0,6 a 1,2 g/cm<sup>3</sup>.

#### **Propriedades do óleo hidrocraqueado**

Na etapa de hidrocraqueamento, 40% em volume ou mais das frações tendo um ponto de ebulição de 215°C ou mais nas cargas de alimentação de hidrocarboneto, são convertidos nas frações tendo um ponto de ebulição de menos do que 215°C. O conteúdo das frações tendo um ponto de ebulição de não mais do que 215°C, isto é, hidrocarboneto mais leve do que o naftaleno, no óleo hidrocraqueado, é de 40% em volume ou mais, preferível de 50% em volume ou mais, mais preferível de 60% em volume ou mais, e particularmente preferível de 75% em volume ou mais. O conteúdo dos hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (alquilbenzenos) no óleo hidrocraqueado obtido pelo hidrocraqueamento, é preferivelmente de 30% em volume ou mais, mais preferível de 35% em volume ou mais, e ainda mais preferível de 40% em volume ou mais; o conteúdo dos hidrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos é de preferivelmente 30% em volume ou menos, e mais preferível de 28% em volume ou menos; e o conteúdo dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos é preferivelmente de 10% em volume ou menos, mais preferível de 7% em volume ou menos, e ainda mais

preferível de 5% em volume ou menos.

Além disso, a relação do carbono constituindo o anel aromático do óleo hidrocraqueado para o carbono constituindo o anel aromático da alimentação (índice remanescente do carbono do anel aromático) é de 0,5 ou mais, mais preferível de 0,6 ou mais, e particularmente preferível de 0,7 ou mais. Se a relação remanescente do carbono do anel aromático for menor do que 0,5, é indesejável que a reação de craqueamento progrida excessivamente, o que resulta em coqueificação e reduz a vida do catalisador.

#### 10 **Etapa de pós-tratamento**

Uma etapa de pós-tratamento semelhante à etapa de pré-tratamento pode ser aprovionada no método da presente invenção, quando necessário de modo a refinar o óleo hidrocraqueado obtido por hidrocraqueamento. Embora não exista nenhuma limitação particular à etapa de pós-tratamento, a espécie e quantidade do catalisador e as condições de operação como aplicadas à etapa de pré-tratamento, podem ser aplicadas à etapa de pós-tratamento. A etapa de pós-tratamento pode ser instalada imediatamente após a etapa de hidrocraqueamento para processar o óleo hidrocraqueado, ou pode ser instalada após uma etapa de separação para processar separadamente cada fração de hidrocarboneto obtida na etapa de separação. É possível reduzir significativamente as impurezas no produto pela instalação da etapa de pós-tratamento. Por exemplo, o teor de enxofre e o teor de nitrogênio podem ser reduzidos a 0,1 ppm em peso ou menos.

#### **Método de separação do óleo hidrocraqueado**

25 O óleo hidrocraqueado obtido pode ser separado em produtos tais como uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo de gás, uma fração de nafta não aromática, e hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, mediante uma etapa de separação apropriada. Não obstante estas frações, como são, possam ser usadas como

LPG, gasolina, querosene, óleo de gás ou alimentação para petroquímica se a especificação do produto de petróleo for satisfeita, usualmente elas podem ser usadas como matérias primas para produzir estes produtos de petróleo através de mistura ou de refino. Não existe nenhuma limitação particular ao processo de separação. Quaisquer métodos geralmente conhecidos, tais como a destilação de precisão, a separação de adsorção, a separação de sorção, a separação de extração, a separação de membrana, e outros, podem ser adotados de acordo com as propriedades do produto. As suas condições de operação podem ser apropriadamente selecionadas.

10                   A destilação é um método amplamente usado, o qual separa um óleo do produto hidrocraqueado em, por exemplo, uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, e uma fração de óleo de gás, mediante a utilização da diferença do ponto de ebulição. Especificamente, uma fração de LPG, que seja uma fração mais leve do que um ponto de ebulição de cerca de 0 a 30°C; uma fração de gasolina tendo um ponto de ebulição mais elevado do que a fração de LPG até cerca de 150 a 215°C; uma fração de querosene tendo um ponto de ebulição mais elevado do que a fração de gasolina até cerca de 215 a 260°C; e uma fração de óleo de gás tendo um ponto de ebulição mais elevado do que a fração de querosene até cerca de 260 a 370°C, podem ser obtidas do óleo do produto hidrocraqueado. As frações mais pesadas do que a fração do óleo de gás podem ser recicladas como um produto não reagido a ser tratado novamente na etapa de hidrocraqueamento ou podem ser usadas como uma matéria prima da mistura para o óleo combustível A e outros.

25                   O método de extração dos aromáticos de separação, que podem separar-se em componente aromático e componente não aromático com o uso de um solvente apropriado, pode se usado pela combinação apropriada com o método de destilação acima. Neste caso, uma fração de gasolina e/ou uma fração de querosene obtidas por destilação são misturadas

com um solvente tal como sulforano (dióxido de tetraidrotiofeno), a qual extrai seletivamente os aromáticos. A mistura é separada em uma fração de extrato em que os compostos aromáticos são seletivamente extraídos com sulforano e uma fração de refinato em que os hidrocarbonetos de parafina que não sejam extraídos com sulforano são concentrados mediante o tratamento da mistura sob condições de extração de uma temperatura de 20 a 100°C e uma pressão da pressão normal até 1,0 MPa. Tendo em vista que a fração de extrato contendo componentes com um ponto de ebulição de pelo menos 80°C ou mais, obtida pelo tratamento de extração, contém compostos aromáticos seletivamente extraídos, esta fração pode ser usada para produção como uma matéria prima aromática após o hidrorrefinamento, se necessário. Uma vez que a fração de refinato contém uma quantidade relativamente grande de isoparafinas e naftenos, a fração, da forma como se acha, pode ser usada como uma matéria prima de mistura de gasolina para produzir uma composição de gasolina de elevada octanagem, além de poder ser usada como uma alimentação para uma reforma catalítica e convertida em hidrocarbonetos aromáticos.

Os componentes aromáticos e o sulforano na fração de extrato que é extraída com o sulforano, podem ser facilmente separados por destilação. O sulforano separada pode ser usada novamente como um solvente de extração. Os componentes aromáticos separados podem ser convertidos em paraxileno, benzeno e outros, tendo um valor mais elevado através da transalquilação, isomerização etc.

### **Hidrocarbonetos do produto**

Como exemplos dos produtos de hidrocarbonetos obtidos através dos métodos de separação acima mencionados, uma fração de LPG com um ponto de ebulição de -10 a 30°C, uma fração de gasolina com um ponto de ebulição de 30 a 215°C, uma fração de querosene com um ponto de ebulição de 215 a 260°C, uma fração de óleo de gás com um ponto de

ebulição de 260 a 370°C, e um resíduo que permaneça após a separação destas frações, podem ser apresentados. Na presente invenção, a menor quantidade dos resíduos é melhor. O resíduo pode ser tornado mais leve mediante reciclagem para a etapa de hidrocraqueamento novamente.

- 5                   É igualmente possível extrair a fração de gasolina com um solvente tal como o sulforano para se obter uma fração de extrato e uma fração de refinato. A fração de refinato é uma fração de nafta não aromática e é útil como matéria prima para gasolina, uma alimentação de um solvente, e outros. A fração de extrato é constituída de hidrocarbonetos aromáticos
- 10 monocíclicos (alquilbenzenos) como uma alimentação para a petroquímica.

#### EXEMPLO

O método para produzir frações de hidrocarbonetos da presente invenção será explanado em detalhes e especificamente por meio de Exemplos e Exemplos Comparativos, abaixo.

#### 15 **Preparação do catalisador de hidrocraqueamento**

- 1078 g de zeólito do tipo USY (HSZ-350HUA fabricado pela Tosoh Corp.), tendo uma relação de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 10,5, uma constante de treliça de 2,439 nm, e uma área superficial específica de 650  $\text{m}^2/\text{g}$ , foram
- 20 misturados com 1303 g de alumina em pó (Pural SB fabricado pela SASOL Corp.), e 500 ml de solução de ácido nítrico a 4,0% em peso, e 875 g de água de íons trocados, foram adicionados. A mistura foi amassada, extrudada na forma de pelotas trilobuladas, secada em 130°C por seis horas, e calcinada em 600°C por seis horas, para se obter um veículo.

- O veículo foi impregnado com uma solução aquosa de
- 25 molibdato de amônio por pulverização, secado em 130°C por seis horas, impregnado com uma solução aquosa de nitrato de níquel por pulverização, secado em 130°C por seis horas, e calcinado em 500°C por 30 minutos em uma corrente de ar para se obter um catalisador A. A composição (teor de metal suportado) e as propriedades típicas do catalisador A são mostradas na

Tabela 4.

As características dos poros do catalisador A foram medidas com o uso do método de adsorção de nitrogênio gasoso para se observar que a área superficial específica era de 387 m<sup>2</sup>/g, o volume de poros ocupado pelos poros com um diâmetro de 2 a 60 nm era de 0,543 ml/g, e o diâmetro médio dos poros era de 9,6 nm. O catalisador A tinha um diâmetro estável de 1,2 mm, um comprimento médio de 4,0 mm, uma força de esmagamento lateral média de 12,0 kg, e uma densidade em massa de 0,668 g/cm<sup>3</sup>. O diâmetro estável refere-se à altura das pelotas quando fixadas a uma prancha plana.

Os seguintes dispositivos e métodos foram usados para medir as propriedades do catalisador.

#### **Método de medir as características dos poros**

ASAP 2400, fabricado pela Micromeritics, foi usado para medir as características dos poros (área superficial específica, volume de poros ocupado pelos poros com um diâmetro de 2 a 60 nm, e diâmetro médio dos poros) pelo método de adsorção de nitrogênio gasoso.

#### **Método de medir a força de esmagamento lateral média**

A força de esmagamento lateral das amostras trilobuladas foi medida com o uso de um medidor da força de rompimento de tabletes, TH-203CP, fabricado pela Toyama Sangyo Co. Ltd. Uma sonda roliça de medição com um diâmetro da ponta de 5 mm, foi usada. A sonda de medição foi colocada em contato e prensada ao centro da amostra cilíndrica, para medir a pressão quando a amostra era rompida. A força de esmagamento lateral média foi determinada tirando-se a média dos resultados da medição de 20 amostras aleatoriamente selecionadas.

#### **Exemplo 1**

Uma fração leve (alimentação A) preparada pelo fracionamento de um óleo de ciclo leve (LCO) em duas frações a 240°C foi usada para uma reação de hidrocraqueamento com o uso do catalisador A, sob

uma pressão de reação de 3,0 MPa, LHSV de 1,0 h<sup>-1</sup>, relação de hidrogênio/óleo de 1.400 NL/L, e uma temperatura de reação de 380°C. As propriedades da alimentação A são mostradas na Tabela 1 e as propriedades do óleo do produto são mostradas na Tabela 2. Na Tabela 2, a razão de conversão de 215°C ou frações mais elevadas, é um valor obtido pela seguinte equação:

$$\text{Razão de conversão de 215°C ou frações mais elevadas (\%)} = \frac{100 - 215^\circ\text{C ou frações mais elevadas no óleo do produto (\% em volume)}}{215^\circ\text{C ou frações mais elevadas na alimentação (\% em vol.)} \times 100.$$

A relação do carbono que constitui o anel aromático do óleo hidrocraqueado para o carbono que constitui o anel aromático da alimentação (relação remanescente do carbono do anel aromático) é também apresentada na Tabela 2. O rendimento líquido da reação é a relação residual (% em peso) das frações com 5 ou mais números de carbono após a reação.

### **Exemplo 2**

A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 1, exceto quanto à temperatura de reação de 400°C. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na Tabela 2.

### **Exemplo 3**

A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 1, exceto quanto à LHSV de 0,5 h<sup>-1</sup>. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na Tabela 2.

### **Exemplo 4**

A reação de hidrocraqueamento foi realizada usando-se uma alimentação C (uma mistura de 30% em volume de 1-metilnaftaleno, 30% em volume de o-xileno, e 40% em volume de dodecano normal) tendo as propriedades apresentadas na Tabela 1, e o catalisador A como o catalisador de hidrocraqueamento sob uma pressão de reação de 3,0 MPa, uma LHSV de

1,0 h<sup>-1</sup>, a relação de hidrogênio/óleo de 683 NL/L, e uma temperatura de reação de 380°C. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação, são apresentadas na Tabela 2.

#### **Exemplo 5**

5                   A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 4, exceto quanto à LHSV de 0,3 h<sup>-1</sup>. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na Tabela 2.

#### **Exemplo Comparativo 1**

10                   A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 1, exceto quanto ao uso de uma alimentação B (óleo de ciclo leve: LCO) tendo as propriedades apresentadas na Tabela 1. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na Tabela 2.

#### **Exemplo Comparativo 2**

15                   A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 2, exceto quanto ao uso de uma alimentação B (óleo de ciclo leve: LCO) tendo as propriedades apresentadas na Tabela 1. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na Tabela 2.

#### **Exemplo Comparativo 3**

20                   A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 3, exceto quanto ao uso de uma alimentação B (óleo de ciclo leve: LCO) tendo as propriedades apresentadas na Tabela 1. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na  
25 Tabela 2.

#### **Exemplo Comparativo 4**

                      A reação de hidrocraqueamento foi realizada sob as mesmas condições do Exemplo 4, exceto quanto à pressão da reação de 1,0 MPa. As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na

Tabela 2.

### **Exemplo Comparativo 5**

5 A reação foi realizada com o uso de uma alimentação D (óleo de gás a vácuo de óleo bruto do Oriente Médio: VGO) tendo as propriedades apresentadas na Tabela 1, e o catalisador A sob uma pressão de reação de 4,0 MPa, LHSV de  $0,3 \text{ h}^{-1}$ , uma relação de hidrogênio/óleo de 400 NL/L, e uma temperatura de reação de  $388^\circ\text{C}$ . As propriedades do óleo do produto obtido pela reação são apresentadas na Tabela 2.

10 Os óleos hidrocraqueados obtidos nos Exemplos 1 a 3 e no Exemplo Comparativo 5, foram separados em uma fração de LPG ( $30^\circ\text{C}$  ou menos), uma fração de gasolina ( $30$  a  $215^\circ\text{C}$ ), uma fração de querosene ( $215$  a  $260^\circ\text{C}$ ), uma fração de óleo de gás ( $260$  a  $370^\circ\text{C}$ ), e um resíduo por destilação. O rendimento (% em volume) de cada uma das frações de cada óleo do produto é apresentado na Tabela 3.

Tabela 1

		Alimentação A	Alimentação B	Alimentação C	Alimentação D
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	0,9018	0,9136	0,8688	0,9357
Teor de enxofre	ppm/p	580	1380	2270	23890
Teor de nitrogênio	ppm/p	143	260	3,5	1210
Número de bromo	g-Br <sub>2</sub> /100 g	5	4	0,0	5,0
Hidrocarbonetos aromáticos totais	%/vol		70,9	60,0	51,7
Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos	%/vol	72,2	10,4	30,0	7,3
Hidrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	%/vol	15,1	17,0	0	13,2
Hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos	%/vol	21,7	37,4	30,0	18,1
Hidrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	%/vol	35,5	6,0	0	13,1
Relação do carbono constituindo o anel aromático	% molar	0	52,6	45,7	31,6
Propriedades do Destilado	Ponto de ebulição inicial (IBP)	52,9	146,5	140	196
	Temperatura do destilado a 10% em volume	143	206,0	145	319
	Temperatura do destilado a 90% em volume	200,5	315,50	240	533
	Ponto final (EP)	272,5	355,5	250	601
Frações de 215°C ou mais	%/vol	73,0	80,0	70	99

Tabela 2

	Exemplo					Exemplo Comparativo				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Alimentação	A	A	A	C	C	B	B	B	C	D
Catalisador de hidrocrackeamento	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
Temperatura de reação	380	400	380	380	380	380	400	380	380	388
Pressão de reação	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	1,0	4,0
LHSV	1,0	1,0	0,5	1,0	0,3	1,0	1,0	0,5	1,0	0,3
Relação de hidrogênio/óleo	1400	1400	1400	683	683	1400	1400	1400	683	
Rendimento da solução de reação	86	80	84	91	70	89	87	90	98	87
Teor de enxofre	2	2	0,8	22	7	4	6	4	32	100
Teor de nitrogênio	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Propriedades do Destilado	78,5	88,5	85,5	30,0	<30,0	125,5	125,5	126,5	146,0	229,5
Temperatura do destilado a 10%/vol	166,0	173,0	171,5	164,0	85,0	218,0	219,5	226,0	198,0	375,0
Temperatura do destilado a 50%/vol										
Temperatura do destilado a 90%/vol	245,0	254,5	253,0	230,0	157,0	304,0	307,5	310,0	239,0	495,0
Índice de conversão de frações 215°C ou mais elevadas	69,9	63,0	64,4	52,2	90,3	35,0	33,8	30,0	2,2	7,5
Hydrocarbonetos aromáticos monocíclicos	31,0	38,7	39,0	43,0	52,0	16,9	25,0	24,3	26,5	6,8
Benzeno	1,2	1,6	1,5	1,9	5,3	0,7	1,0	0,9	0,2	0
Tolueno	6,0	7,1	7,0	9,0	21,2	3,3	4,3	3,8	0,5	0
Xilenos	8,2	8,2	8,7	23,7	20,5	4,8	5,2	4,9	24,9	0
Orto	2,1	2,0	2,1	5,9	4,7	1,4	1,3	1,3	19,5	0
Met	4,3	4,3	4,6	12,8	11,0	2,4	2,7	2,5	4,8	0
Para	1,8	1,9	2,0	5,0	4,8	1,0	1,2	1,1	0,6	0
Etil benzeno	1,8	1,7	1,8	0,5	0	0,6	1,1	1,0	0	0
Hydrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	27,4	22,0	18,3	7,8	0,0	33,7	26,1	27,9	27,9	18,8
Hydrocarbonetos aromáticos bicíclicos	8,6	6,8	4,1	0,3	0,0	16,1	13,1	10,3	9,3	13,8
Hydrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	0,3	1,2	0,9	0,0	0,0	1,8	2,3	0,8	0,0	5,9
Relação do carbono constituindo o anel aromático	43,6	47,1	43,4	36,9	42,2	46,1	48,5	42,9	43,6	13,7
Relação remanescente do carbono do anel aromático	0,82	0,89	0,82	0,81	0,92	0,87	0,92	0,82	0,95	0,43

**Tabela 3**

		<b>Exemplo 1</b>	<b>Exemplo 2</b>	<b>Exemplo 3</b>	<b>Exemplo comparativo 2</b>
Fração de LPG	%/vol	27	31	27	13
Fração de gasolina	%/vol	65	58	60	8
Fração de querosene	%/vol	14	16	15	10
Fração de óleo de gás	%/vol	5	6	7	32
Resíduo	%/vol	1	1	1	51
Total	%/vol	112	112	110	114

Como mostrado pelos Exemplos 1 a 3 da Tabela 2, foi confirmado que, em comparação com o caso de se usar óleo de gás a vácuo, o qual tem sido amplamente usado como uma alimentação para uma reação de hidrocraqueamento (Exemplo Comparativo 5), mediante o hidrocraqueamento usando cargas de alimentação de hidrocarboneto tendo uma relação de carbono adequada constituindo o anel aromático e uma faixa de ponto de ebulição adequada sob condições de reação de hidrocraqueamento adequadas, hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos alvos (alquilbenzenos), em particular frações de BTX tais como o benzeno e o tolueno de valor mais elevado, podem ser obtidos em um alto rendimento. Além disso, pode também ficar entendido da Tabela 3, que apresenta o rendimento de cada fração obtida dos óleos hidrocraqueados, que uma fração de gasolina mais valiosa pode ser produzida em alto rendimento, enquanto simultaneamente produz uma fração de LPG, uma fração de gasolina, e frações de querosene e de óleo de gás, e reduz impurezas tais como os componentes de enxofre e de nitrogênio.

### **Exemplos 6 a 10**

1.036 g de zeólito tipo H-Y (HSZ-350HSA fabricado pela Tosoh Corp.), tendo uma relação de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 5,6, uma constante de treliça de 2,45 nm, e uma área superficial específica de  $650 \text{ m}^2/\text{g}$ , foram misturados com 1.390 g de pó de alumina (Versal 250, da UOP Corp.), e 652 ml de solução de ácido nítrico a 4,0% em peso e 163 g de água de íons trocados, foram adicionados. A mistura foi amassada, extrudada na forma de pelotas trilobadas, secada em  $130^\circ\text{C}$  por seis horas, e calcinada em  $600^\circ\text{C}$  por

uma hora, para se obter um veículo.

O veículo foi impregnado com uma solução aquosa de molibdato de amônio por pulverização, secado em 130°C por seis horas, e calcinado em 500°C por 30 minutos em uma corrente de ar para se obter um catalisador B. As propriedades do catalisador B são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento da alimentação C foi realizado com o uso do catalisador B, ao invés do catalisador A, sob as condições de operação apresentadas na parte superior da Tabela 5 (Exemplos 6 a 10). O rendimento líquido e as propriedades do óleo do produto são apresentados na Tabela 5.

#### 10 **Exemplos 11 a 15**

Um catalisador C foi preparado da mesma maneira do catalisador B, exceto quanto ao uso de 1.202 g de zeólito do tipo NH<sub>4</sub>-Y (HSZ-341NHA fabricado pela Tosoh Corp.) tendo uma relação de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 6,9, uma constante de treliça de 2,452 nm, e uma área superficial específica de 700 m<sup>2</sup>/g, e 1.202 g de pó de alumina (Versal 250 fabricado pela UOP Corp.). As propriedades do catalisador C são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 11 a 15 foi realizado sob as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador C, ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da Tabela 5. O rendimento líquido e as propriedades do óleo do produto são apresentados na Tabela 5.

#### **Exemplos 16 a 19**

Um catalisador D foi preparado da mesma maneira como o catalisador C, exceto quanto ao uso de 1.684 g de zeólito do tipo NH<sub>4</sub>-Y (HSZ-341NHA fabricado pela Tosoh Corp.), 834 g de pó de alumina (Versal 250 fabricado pela UOP Corp.), 500 ml de solução de ácido nítrico a 4,0% em peso, e 50 g de água de íons trocados. As propriedades do catalisador D são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 16 a 19 foi realizado sob

as mesmas condições dos Exemplos 6 a 9, exceto quanto ao uso do catalisador D ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da Tabela 6. As propriedades do óleo do produto são apresentadas na Tabela 6.

#### **Exemplos 20 a 24**

5 Um catalisador E foi preparado da mesma maneira do catalisador B, exceto quanto ao uso de 1.719 g de zeólito do tipo  $\text{NH}_4\text{-}\beta$  (CP814E fabricado pela Zeolyst International) tendo uma relação de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 23,6 e uma área superficial específica de  $680 \text{ m}^2/\text{g}$ , 834 g de pó de alumina (Versal 250 fabricado pela UOP Corp.), 500 ml de solução de  
10 ácido nítrico a 4,0% em peso, e 100 g de água de íons trocados. As propriedades do catalisador E são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 20 a 24 foi realizado sob as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador E ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da  
15 Tabela 6. As propriedades etc. do óleo do produto são apresentadas na Tabela 6.

#### **Exemplos 25 a 29**

Um catalisador F foi preparado da mesma maneira do catalisador B, exceto quanto ao uso de 1.000 g de zeólito do tipo H- $\beta$  (HSZ-  
20 940 HOA fabricado pela Tosoh Corp.) tendo uma relação de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  de 36,9 e uma área superficial específica de  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , 1.390 g de pó de alumina (Versal 250 fabricado pela UOP Corp.). As propriedades do catalisador F são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 25 a 29 foi realizado sob  
25 as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador F ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da Tabela 7. As propriedades etc. do óleo do produto são apresentadas na Tabela 7.

#### **Exemplos 30 a 34**

Um catalisador g foi preparado da mesma maneira do catalisador F, exceto quanto ao uso de 1.400 g de zeólito do tipo H- $\beta$  (HSZ-940 HOA fabricado pela Tosoh Corp.), 834 g de pó de alumina (Versal 250 fabricado pela UOP Corp.), 500 ml de solução de ácido nítrico a 4,0% em peso, e 100 g de água de íons trocados. As propriedades do catalisador G são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 30 a 34 foi realizado sob as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador G ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da Tabela 7. As propriedades etc. do óleo do produto são apresentadas na Tabela 7.

#### **Exemplos 35 a 39**

Um catalisador H foi preparado da mesma maneira do catalisador B, exceto quanto ao uso de 1.533 g de zeólito do tipo NH<sub>4</sub>-ZSM-5 (CBV3020E fabricado pela Zeolyst International) tendo uma relação de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 30,6 e uma área superficial específica de 400 m<sup>2</sup>/g, 834 g de pó de alumina (Versal 250 fabricado pela UOP Corp.), 500 ml de solução de ácido nítrico a 4,0% em peso, e 100 g de água de íons trocados. As propriedades do catalisador H são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 35 a 39 foi realizado sob as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador H ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da Tabela 8. As propriedades etc. do óleo do produto são apresentadas na Tabela 8.

#### **Exemplos 40 a 44**

Um catalisador I foi preparado da mesma maneira do catalisador C, exceto quanto ao uso de solução aquosa de nitrato de cobalto ao invés de uma solução aquosa de nitrato de níquel. As propriedades do catalisador I são apresentadas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos 40 a 44 foi realizado sob as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador I ao invés do catalisador B, como mostrado na parte superior da Tabela 8. As propriedades etc. do óleo do produto são apresentadas na Tabela 8.

#### **Exemplos comparativos 6 a 10**

2.000 g de pó de alumina (Pural SB fabricado pela SASOL Corp.), foram misturados com 363 g de ácido bórico (fabricado pela Kanto Chemical Co., Inc.), e 1.000 ml de solução de ácido nítrico a 3,0% em peso, e 250 g de água de íons trocados, foram adicionados. A mistura foi amassada, extrudada em pelotas cilíndricas, secada em 130°C por seis horas, e calcinada em 600°C por uma hora, para se obter um veículo.

O veículo foi impregnado com uma solução aquosa de molibdato de amônio por pulverização, secado em 130°C por seis horas, impregnado com uma solução aquosa de nitrato de cobalto por pulverização, secado em 130°C por seis horas, e calcinado em 500°C por 30 minutos em uma corrente de ar para se obter um catalisador J. As propriedades do catalisador J são mostradas na Tabela 4.

O hidrocraqueamento dos Exemplos Comparativos 6 a 10 foi realizado sob as mesmas condições dos Exemplos 6 a 10, exceto quanto ao uso do catalisador J, ao invés do catalisador A, como mostrado na parte superior da Tabela 9, e a temperatura de reação nos Exemplos Comparativos 6 a 8 foi de, respectivamente, 320°C, 350°C e 380°C. O rendimento líquido e as propriedades do óleo do produto são apresentados na Tabela 9.



Tabela 5

		Exemplo														
		6	7	8	9	10	11	12	13	14	15					
Alimentação		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
Catalisador de hidrocrackamento		B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B	
Temperatura de reação	°C	300	320	350	350	350	300	320	350	350	350	320	350	350	350	
Pressão de reação	MPa	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
LHSV	h <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	
Relação de hidrogênio/óleo	NL/L	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	
Rendimento da solução de reação	%/p	98	99	93	96	81	96	98	89	93	93	98	89	93	65	
Teor de enxofre	ppm/p	6	4	3	2	3	2	1	0,8	0,4	0,4	1	0,8	0,4	3	
Teor de nitrogênio	ppm/p	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	
Propriedades do Destilado	Temperatura do destilado a 10%/vol	139,0	138,0	74,0	110,0	<30,0	139,0	110,0	<30,0	85,0	<30,0	110,0	<30,0	85,0	<30,0	
	Temperatura do destilado a 50%/vol	208,0	208,0	199,0	207,0	137,0	208,0	206,0	144,0	203,0	203,0	206,0	144,0	203,0	66,0	
	Temperatura do destilado a 90%/vol	217,0	217,0	216,0	212,0	216,0	217,0	214,0	216,0	169,0	169,0	214,0	216,0	169,0		
Índice de conversão de frações 215°C ou mais elevadas	%	46	41	59	65	81	65	51	76	68	100	51	76	68	100	
Hydrocarbonetos aromáticos monocíclicos	%/vol	35,4	36,4	41,3	38,9	41,3	39,8	40,3	40,6	40,4	36,4	40,3	40,6	40,4	36,4	
Benzeno	%/vol	0,3	0,5	1,3	0,8	2,6	0,4	0,8	2,0	1,3	3,2	0,8	2,0	1,3	3,2	
Tolueno	%/vol	1,6	2,6	6,3	3,8	12,6	2,6	4,0	9,1	5,9	13,6	4,0	9,1	5,9	13,6	
Xilenos	%/vol	27,7	25,7	25,4	27,9	18,1	27,1	26,5	21,5	26,3	14,4	26,5	21,5	26,3	14,4	
Orto	%/vol	15,0	11,6	8,3	13,6	4,1	12,5	10,6	6,1	12,1	3,2	10,6	6,1	12,1	3,2	
Met	%/vol	10,9	11,6	13,0	11,6	9,9	12,2	12,7	11,4	11,3	7,8	12,7	11,4	11,3	7,8	
Para	%/vol	1,8	2,5	4,1	2,7	4,1	2,4	3,2	4,0	2,9	3,4	3,2	4,0	2,9	3,4	
Etil benzeno	%/vol	0	0,1	0,3	0,1	0,5	0,1	0,1	0,4	0,3	0	0,1	0,4	0,3	0	
Hydrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	%/vol	13,2	16,2	11,4	15,8	5,4	14,0	12,3	8,2	12,7	0	12,3	8,2	12,7	0	
Hydrocarbonetos aromáticos bicíclicos	%/vol	0,3	0,3	0,2	0,6	0	0,2	1,0	0,6	0,4	0	1,0	0,6	0,4	0	
Hydrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	%/vol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Relação do carbono constituindo o anel aromático	% molar	30,5	34,0	34,5	36,0	35,6	34,7	33,2	34,2	34,4	36,6	33,2	34,2	34,4	36,6	
Relação remanescente do carbono do anel aromático	-	0,67	0,74	0,76	0,79	0,78	0,76	0,73	0,75	0,75	0,80	0,73	0,75	0,75	0,80	

Tabela 6

		Exemplo											
		16	17	18	19	20	21	22	23	24			
		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
Alimentação													
Catalisador de hidrocrackamento													
Temperatura de reação	°C	300	320	350	350	300	320	350	350	350	350	350	
Pressão de reação	MPa	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
LHSV	h <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,0	1,5	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	
Relação de hidrogênio/óleo	NL/L	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	
Rendimento da solução de reação	%/p	90	91	83	91	97	77	69	75	75	65	65	
Teor de enxofre	ppm/p	3	2	2	0,8	3	3	6	7	7	2	2	
Teor de nitrogênio	ppm/p	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	
Propriedades do Destilado	Temperatura do destilado a 10%/vol	139,0	110,0	<30,0	34,0	59,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	
	Temperatura do destilado a 50%/vol	207,0	203,0	130,0	189,0	144,0	81,0	105,0	90,0	90,0	104,0	104,0	
	Temperatura do destilado a 90%/vol	217,0	216,0	214,0	216,0	220,0	143,0	166,0	164,0	164,0	165,0	165,0	
Índice de conversão de frações 215°C ou mais elevadas	%	40	59	81	65	51	97	100	92	100	100	100	
Hydrocarbonetos aromáticos monocíclicos	%/vol	38,1	41,9	40,3	41,9	39,7	50,1	68,5	50,2	69,6	69,6	69,6	
Benzeno	%/vol	0,5	1,2	2,7	1,7	0,7	2,9	3,2	2,3	4,0	4,0	4,0	
Tolueno	%/vol	2,9	5,6	12,7	7,9	1,8	10,9	17,1	9,2	21,0	21,0	21,0	
Xilenos	%/vol	25,2	25,6	17,3	24,0	31,0	27,0	26,7	30,6	27,6	27,6	27,6	
Orto	%/vol	10,6	8,1	3,9	8,4	13,0	6,1	6,1	7,5	6,2	6,2	6,2	
Met	%/vol	12,1	13,6	9,5	12,0	14,4	14,7	14,3	16,2	14,9	14,9	14,9	
Para	%/vol	2,5	3,9	3,6	3,6	6,2	6,3	6,9	6,5	6,5	6,5	6,5	
Etil benzeno	%/vol	0,1	0,2	0,6	0,4	0,2	1,4	1,6	1,2	1,2	1,2	1,2	
Hydrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	%/vol	13,6	7,3	2,8	7,7	22,5	2,2	0	4,7	0	0	0	
Hydrocarbonetos aromáticos bicíclicos	%/vol	0,2	0	0	0,2	0,4	0	0	0,5	0	0	0	
Hydrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	%/vol	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Relação do carbono constituindo o anel aromático	% molar	32,1	31,3	32,9	33,3	43,8	53,3	65,4	55,4	64,1	64,1	64,1	
Relação remanescente do carbono do anel aromático	-	0,70	0,68	0,72	0,73	0,96	1,17	1,43	1,21	1,40	1,40	1,40	

Tabela 7

	Exemplo											
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34		
Alimentação	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	C	
Catalisador de hidrocrackeamento	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	F	
Temperatura de reação	300	320	350	350	350	300	320	350	350	350	350	
Pressão de reação	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	
LHSV	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	0,5	
Relação de hidrogênio/óleo	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	
Rendimento da solução de reação	94	86	77	73	63	99	82	76	74	74	74	
Teor de enxofre	2	2	0,6	0,5	3	2	2	3	2	2	1	
Teor de nitrogênio	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	
Propriedades do Destilado	Temperatura do destilado a 10%/vol	83,0	<30,0	<30,0	<30,0	109,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	
	Temperatura do destilado a 50%/vol	197,0	115,0	119,0	85,0	104,0	109,0	128,0	86,0	119,0	119,0	
	Temperatura do destilado a 90%/vol	215,0	202,0	165,0	150,0	166,0	173,0	168,0	161,0	169,0	169,0	
Índice de conversão de frações 215°C ou mais elevadas	73	89	100	97	100	68	92	100	95	100	100	
Hydrocarbonetos aromáticos monocíclicos	40,9	46,5	69,9	50,1	66,7	38,5	48,8	75,9	49,2	73,4	73,4	
Benzeno	0,7	1,6	2,3	2,3	2,7	0,5	2,1	2,6	2,2	2,7	2,7	
Tolueno	1,5	6,4	15,1	10,6	16,4	1,1	8,6	16,7	9,5	16,9	16,9	
Xílenos	30,2	28,1	28,8	26,8	26,5	31,2	27,4	30,0	28,0	28,4	28,4	
Orto	12,5	7,4	6,7	6,4	6,1	14,0	6,5	6,9	7,0	6,5	6,5	
Met	14,2	15,5	15,4	14,5	14,2	13,9	15,2	15,9	14,9	15,2	15,2	
Para	3,5	5,2	6,7	5,9	6,2	3,3	5,7	7,2	6,1	6,7	6,7	
Etil benzeno	0,2	0,9	1,7	1,4	1,3	0,2	1,3	1,9	1,3	1,7	1,7	
Hydrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	19,2	10,7	0	2,2	0	18,5	6,1	0	3,2	0	0	
Hydrocarbonetos aromáticos bicíclicos	0,1	0,1	0	0	0	0,4	0,1	0	0,2	0	0	
Hydrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Relação do carbono constituindo o anel aromático	41,2	50,7	64,3	53,5	63,6	37,5	51,6	66,8	53,5	66,0	66,0	
Relação remanescente do carbono do anel aromático	0,90	1,11	1,41	1,17	1,39	0,82	1,13	1,46	1,17	1,44	1,44	

Tabela 8

		Exemplo											
		35	36	37	38	39	40	41	42	43	44		
Alimentação		C	C	C	C	C	C	C	C	C	C		
Catalisador de hidrocrackamento		H	H	H	H	H	I	I	I	I	I		
Temperatura de reação	°C	300	320	350	350	350	300	320	350	350	350		
Pressão de reação	MPa	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0		
LHSV	h <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5	1,0	1,0	1,0	1,5	0,5		
Relação de hidrogénio/óleo	NL/L	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365	1365		
Rendimento da solução de reação	%/p	70	31	41	32	39	199	199	86	98	80		
Teor de enxofre	ppm/p	4	61	14	3	1	3	1	2	3	2		
Teor de nitrogénio	ppm/p	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5		
Propriedades do Destilado	Temperatura do destilado a 10%/vol	83,0	<30,0	<30,0	<30,0	<30,0	139,0	137,0	59,0	109,0	<30,0		
	Temperatura do destilado a 50%/vol	138,0	<30,0	84,0	<30,0	38,0	208,0	207,0	198,0	206,0	137,0		
	Temperatura do destilado a 90%/vol	220,0	103,0	139,0	105,0	110,0	220,0	220,0	216,0	216,0	212,0		
Índice de conversão de frações 215°C ou mais elevadas	%	65	100	100	100	100	40	41	59	65	81		
Hydrocarbonetos aromáticos monocíclicos	%/vol	61,1	31,7	70,6	39,9	60,7	37,1	39,3	42,1	38,8	39,9		
Benzeno	%/vol	2,4	5,3	9,3	8,7	13,1	0,3	0,6	1,5	0,9	2,6		
Tolueno	%/vol	11,6	17,5	29,2	23,6	35,3	1,8	3,2	7,1	4,3	12,3		
Xilenos	%/vol	35,6	8,8	26,2	7,6	12,4	27,2	27,0	25,2	27,3	17,2		
Orto	%/vol	7,5	0	5,6	0	0	15,1	11,8	8,2	13,4	4,0		
Met	%/vol	20,3	8,8	14,2	7,6	12,4	10,5	12,5	13,0	11,3	9,3		
Para	%/vol	7,8	0	6,4	0	0	1,6	2,7	4,0	2,6	3,9		
Etil benzeno	%/vol	1,5	0	0	0	0	0	0,3	0,3	0,2	0,5		
Hydrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	%/vol	17,2	0	0	0	0	17,6	14,6	9,9	15,3	4,8		
Hydrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	%/vol	0,2	0	0	0	0	0,3	0,3	0,2	0,7	0		
Relação do carbono constituindo o anel aromático	% molar	57,3	63,0	77,0	69,0	75,3	35,2	33,5	34,8	35,7	34,3		
Relação remanescente do carbono do anel aromático	-	1,25	1,38	1,68	1,51	1,65	0,77	0,73	0,76	0,78	0,75		

Tabela 9

		Exemplo Comparativo							
		6	7	8	9	10			
Alimentação		C	C	C	C	C			
Catalisador de hidrocrackeamento		J	J	J	J	J			
Temperatura de reação	°C	320	350	380	350	350			
Pressão de reação	MPa	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0			
LHSV	h <sup>-1</sup>	1,0	1,0	1,0	1,5	1,5			
Relação de hidrogênio/óleo	NL/L	1365	1365	1365	1365	1365			
Rendimento da solução de reação	%/p	83	84	83	90	90			
Teor de enxofre	ppm/p	8	7	6	3	3			
Teor de nitrogênio	ppm/p	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5			
Propriedades do Destilado	Temperatura do destilado a 10%/vol	141,0	141,0	141,0	141,0	143,0			
	Temperatura do destilado a 50%/vol	210,0	211,0	209,0	212,0	209,0			
	Temperatura do destilado a 90%/vol	228,0	232,0	233,0	238,0	224,0			
Índice de conversão de frações 215°C ou mais elevadas	%	27	27	32	3	46			
Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos	%/vol	28,9	29,9	30,6	25,6	33,2			
	%/vol	0	0	0,1	0	0,1			
Tolueno	%/vol	0	0,1	0,2	0	0,1			
Xilenos	%/vol	26,1	26,4	26,6	23,9	28,7			
	%/vol	25,8	26,1	25,7	23,7	28,0			
Met	%/vol	0,3	0,3	0,8	0,2	0,6			
Para	%/vol	0	0	0,1	0	0,1			
Etil benzeno	%/vol	0	0	0	0	0			
Hidrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos	%/vol	24,7	23,0	24,0	29,0	20,1			
	%/vol	1,6	3,7	5,2	8,4	2,4			
Hidrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados	%/vol	0	0	0	0	0			
Relação do carbono constituindo o anel aromático	% molar	30,7	32,9	38,3	37,9	34,6			
Relação remanescente do carbono do anel aromático	-	0,67	0,72	0,84	0,83	0,76			

### Exemplos 45 a 47

As reações de hidrocraqueamento foram realizadas sob as mesmas condições do Exemplo 4, exceto quanto à LHSV de  $0,5 \text{ h}^{-1}$ , à relação de hidrogênio/óleo de 1365 NL/L, à temperatura de reação de  $320^\circ\text{C}$ , e à pressão de reação de 5,0 MPa no Exemplo 45, à pressão de reação de 7,0 MPa no Exemplo 46, e à pressão de reação de 9,0 MPa no Exemplo 47. As propriedades do óleo do produto são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10**

		Exemplo		
		45	46	47
Alimentação		C	C	C
Catalisador de hidrocraqueamento		A	A	A
Temperatura de reação		$^\circ\text{C}$	320	320
Pressão de reação		MPa	5,0	7,0
LHSV		$\text{h}^{-1}$	0,5	0,5
Relação de hidrogênio/óleo		NL/L	1365	1400
Rendimento da solução de reação		%/p	85	84
Teor de enxofre		ppm/p	13	7
Teor de nitrogênio		ppm/p	<0,5	<0,5
Propriedades do Destilado	Temperatura do destilado a 10%/vol	$^\circ\text{C}$	121,0	110,5
	Temperatura do destilado a 50%/vol	$^\circ\text{C}$	207,0	203,0
	Temperatura do destilado a 90%/vol	$^\circ\text{C}$	215,0	214,5
Índice de conversão de frações $215^\circ\text{C}$ ou mais elevadas		%	84	89
Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos		%/vol	32,5	35,4
	Benzeno	%/vol	0,8	1,2
	Tolueno	%/vol	3,2	4,9
	Xilenos	%/vol	18,5	18,7
	Orto	%/vol	7,2	5,7
	Met	%/vol	9,3	10,2
	Para	%/vol	2,0	2,8
	Etil benzeno	%/vol	0,1	0,2
Hidrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos		%/vol	6,8	5,4
Hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos		%/vol	0	0,1
Hidrocarbonetos aromáticos tri- ou policíclicos mais elevados		%/vol	0	0
Relação do carbono constituindo o anel aromático		% molar	28,6	30,9
Relação remanescente do carbono do anel aromático		-	0,63	0,68

Como claramente apresentado nos Exemplos 6 a 47, nas Tabelas 5 a 8, e 10, foi confirmado que, em comparação com o caso de se usar um catalisador de hidrocraqueamento convencional que foi amplamente usado para a reação de hidrocraqueamento (Exemplos Comparativos 6 a 10), o hidrocraqueamento das cargas de alimentação de hidrocarbonetos específicos com o uso de um catalisador de hidrocraqueamento adequado, pode eficazmente dar início à conversão dos hidrocarbonetos aromáticos

bicíclicos nos hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (alquilbenzeno), e particularmente as frações de BTX adicionadas de alto valor, tais como benzeno e tolueno, podem ser obtidas em um rendimento elevado. Pode também ser observado que o hidrocraqueamento é eficaz para reduzir impurezas tais como os componentes de enxofre e de nitrogênio.

As propriedades das alimentações e os óleos do produto nos Exemplos e nos Exemplos Comparativos acima foram analisadas com o uso dos seguintes métodos.

A densidade foi medida de acordo com o método de teste da densidade oscilante de JIS K2249, e as características da destilação foram medidas de acordo com o método de teste de destilação atmosférica de JIS K2254.

A relação do carbono constituindo o anel aromático foi medida por um analisador de ressonância magnética nuclear (RMN) (GSX270 fabricado pela JEOL Ltd.) com o uso de deutérioclorofórmio como um solvente e tetrametilsilano (0 ppm) como um padrão interno.

Os carbonos que constituem o anel aromático e os carbonos que formam a estrutura alifática para cada grupo do tipo carbono, foram quantitativamente determinados calculando-se a partir da relação de integração dos sinais do espectro transformado de Fourier na medição sob as condições de um modo SGNNE, 32768 pontos de dados, largura do domínio de frequência observada de 27027 Hz, uma largura de pulso de 2  $\mu$ s, um tempo de espera de pulso de 30 s e Número de Excitações de 2000 vezes. Os átomos de carbono tendo valores de deslocamentos de 120 a 150 ppm no espectro resultante são julgados pertencerem aos carbonos aromáticos e indicados por % molar dos átomos de carbono totais.

A composição dos hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos (alquilbenzenos) (benzeno, tolueno e xilenos) e a composição dos hidrocarbonetos aromáticos 1,5-cíclicos (tetralinas) foram medidas por um

analisador da composição de hidrocarboneto total (fabricado pela Shimadzu Corp.) e calculadas de acordo com a JIS K2536.

5 A análise do tipo (análise do anel) dos compostos aromáticos foi realizada de acordo com o método do Japan Petroleum Institute (JPI-5S-49-97) com o uso de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC), na qual o n-hexano foi usado como uma fase móvel e o método de RI foi usado como um detector.

10 O teor de enxofre foi medido de acordo com a Determinação JIS K2541 do teor de enxofre, na qual o método de fluorescência de raios-X foi aplicado a uma amostra de alta concentração e a microtitulação coulombétrica foi aplicada à amostra em uma baixa concentração.

O teor de nitrogênio foi analisado pelo método da quimioluminescência de acordo com a Determinação JIS K2609 do teor de nitrogênio.

15 O número de bromo foi determinado pela titulação eletrométrica de acordo com a Determinação JIS K2605 do número de bromo.

#### APLICABILIDADE INDUSTRIAL

20 Como mencionado acima, em conformidade com a presente invenção, os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos que tenham sido usados apenas para um combustível tal como um óleo pesado ou um óleo de gás, podem ser eficaz e seletivamente convertidos em hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos, os quais são alquilbenzenos de valor mais elevado, mediante hidrocraqueamento de cargas de alimentação específicas sob condições de operação específicas sem problemas tais como a coqueificação. Portanto, é  
25 possível usar as frações que não tenham sido usadas como uma alimentação para os hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos e, assim, utilizar recursos de petróleo eficazmente.

## REIVINDICAÇÕES

1. Método para produzir frações de hidrocarboneto, o método caracterizado pelo fato de que compreende a etapa de hidrocraquear cataliticamente uma carga de alimentação de hidrocarboneto contendo hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e não tendo menos do que 35% molares de uma relação de carbono constituindo o anel aromático, a qual é a relação dos átomos de carbono que constituem os anéis aromáticos para o número total de átomos de carbono do óleo de hidrocarboneto, na presença de hidrogênio, para converter não menos do que 40% das frações tendo um ponto de ebulição de não menos do que 215°C em frações tendo um ponto de ebulição de menos do que 215°C, e produzir um óleo hidrocraqueado contendo 30% em volume ou mais de hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos.

2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições de operação na etapa de hidrocraqueamento são de 2 a 10 MPa de uma pressão, 200 a 450°C de uma temperatura, 0,1 a 10,0 h<sup>-1</sup> de uma LHSV, 100 a 5000 NL/L de uma relação de hidrogênio/óleo, e não menos do que 0,5 de uma relação remanescente de carbono do anel aromático, a qual é a relação da relação de carbono constituindo o anel aromático do óleo hidrocraqueado para a relação de carbono constituindo o anel aromático da carga de alimentação do hidrocarboneto.

3. Método de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação de hidrocarboneto é uma fração de óleo de hidrocarboneto obtida de um craqueador catalítico, um craqueador térmico, um craqueador de etileno, um craqueador de fluido supercrítico, ou um reformador catalítico, ou uma mistura de duas ou mais destas frações de óleo de hidrocarboneto.

4. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a carga de alimentação de hidrocarboneto

tem propriedades de destilação de uma temperatura de destilado a 10% em volume de 140 a 230°C, e uma temperatura de destilado a 90% em volume de 230 a 600°C.

5 4, caracterizado pelo fato de que ainda compreende uma etapa de separação de modo a obter-se pelo menos duas frações de hidrocarboneto selecionadas de uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo de gás, uma fração de nafta não aromática, e hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos de um óleo hidrocraqueado obtido  
10 por hidrocraqueamento.

6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrocraqueamento compreende um veículo que contém um óxido compósito e um aglutinante combinando o óxido compósito com pelo menos um metal selecionado dos  
15 metais do Grupo VI e dos metais do Grupo VIII da tabela periódica, suportado sobre o veículo, e possui as propriedades de uma área superficial específica de 100 a 800 m<sup>2</sup>/g, um diâmetro de poros médio de 3 a 15 nm, e um volume de poros, ocupado por poros com um diâmetro de 2 a 60 nm, de 0,1 a 1,0 ml/g.

20 7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o óxido compósito contém pelo menos um dentre sílica-alumina, sílica-titânia, sílica-zircônia, sílica-magnésia, sílica-alumina-titânia, sílica-alumina-zircônia, zircônia tungstada, zircônia sulfatada, e zeólito.

25 8. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o aglutinante compreende pelo menos um dentre alumina, sílica-alumina e boro-alumina.

RESUMO“MÉTODO PARA PRODUZIR FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO”

5 Pretende-se fornecer um processo para produzir uma fração de LPG, uma fração de gasolina, uma fração de querosene, uma fração de óleo leve, hidrocarboneto aromático monocíclico e uma fração de nafta não aromática, mediante a conversão do óleo hidrocarbonado contendo hidrocarboneto aromático policíclico em uma fração de hidrocarboneto leve, e de forma eficiente e seletiva produzir hidrocarboneto aromático monocíclico. O processo para produzir uma fração de hidrocarboneto compreende um etapa

10 de hidrogenólise de se submeter um óleo de hidrocarboneto de material bruto que contenha hidrocarboneto aromático policíclico e em que a relação dos carbonos que constituem um anel aromático para os carbonos totais no óleo de hidrocarboneto, seja de 35% em moles ou mais, para o craqueamento catalítico na presença de hidrogênio, e é caracterizado pelo fato de que 40%

15 ou mais de uma fração com ponto de ebulição de 215°C ou mais elevado no óleo de hidrocarboneto de material bruto são convertidos em uma fração com ponto de ebulição mais baixo do que 215°C e um óleo produzido por hidrogenólise contendo 30% em volume ou mais de hidrocarboneto aromático monocíclico é produzido.