

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

(11) PI 0605367-0 B1



\* B R P I 0 6 0 5 3 6 7 B 1 \*

(22) Data do Depósito: 21/12/2006

(45) Data de Concessão: 10/05/2016  
(RPI 2366)

(54) Título: PROCESSO PARA HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS POLIINSATURADOS EM COMPOSTOS MONOINSATURADOS

(51) Int.Cl.: C10G 45/34; C10G 45/38; C10G 45/60; B01J 23/85; C10G 69/04; C10G 69/00

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2005 FR 05 13172

(73) Titular(es): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

(72) Inventor(es): CHRISTOPHE BOUCHY, FLORENT PICARD, NATHALIE MARCHAL

**Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO  
PARA HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS POLIINSATURA-  
DOS EM COMPOSTOS MONOINSATURADOS."**

A presente invenção refere-se a produção de gasolina satisfazendo as novas especificações do meioambiente requer uma grande redução no seu teor de enxofre a valores que, em geral, não excedem 50 ppm e sejam preferencialmente menores do que 10 ppm.

Também é sabido que gasolinas de processos de conversão, mais particularmente aquelas do craqueamento catalítico, que podem representar 30% a 50% do pool de gasolina, têm teores altos de monoolefinas e de enxofre.

Portanto, quase 90% do enxofre presente na gasolina pode ser atribuído a gasolinas dos processos de craqueamento catalítico, daqui por diante denominadas gasolina de FCC (craqueamento catalítico em leito fluidizado). Gasolinas de FCC constituem, assim, a alimentação preferencial para os processos da presente invenção.

Mais geralmente, o processo da invenção é aplicável a qualquer corte de gasolina contendo uma determinada proporção de diolefinas e que possa também conter vários compostos mais leves de cortes C3 e C4.

Gasolinas de unidades de craqueamento em geral são ricas em monoolefinas e enxofre, mas também em diolefinas em uma quantidade, para gasolinas de craqueamento catalítico, de 1% em peso a 5% em peso. Diolefinas são compostos instáveis que polimerizam facilmente e, em geral, devem ser eliminadas antes do processamento dessas gasolinas, assim como pela utilização de tratamentos de hidrodessulfurização com a intenção de satisfazer especificações com respeito à quantidade de enxofre em gasolinas. Entretanto, essa hidrogenação deve ser seletivamente aplicada a diolefinas para limitar a hidrogenação de monoolefinas e para limitar o consumo de hidrogênio e a perda de octana da gasolina. Ainda, conforme descrito em EP-A1-1 077 247, é vantajoso transformar compostos saturados leves contendo enxofre, que são compostos contendo enxofre com um ponto de ebulição mais baixo do que o do tiofeno tais como metanotiol, etanotiol ou dime-

tilsulfeto, em compostos mais pesados antes da etapa de dessulfurização uma vez que isso pode produzir uma fração de gasolina dessulfurizada composta principalmente de monoolefinas contendo 5 átomos de carbono sem perda de octana por simples destilação. O teor de enxofre na alimentação, depois de hidrogenação seletiva e da transformação de compostos leves contendo enxofre em compostos mais pesados, não é modificado, apenas é modificada a natureza do enxofre devido à transformação de compostos leves contendo enxofre em compostos mais pesados.

Além disso, os compostos dienos presentes na alimentação a serem tratados são instáveis e tendem a formar gomas por polimerização. Tal formação de goma causa desativação progressiva do catalisador de hidrogenação seletiva ou entupimento progressivo do reator. Para aplicação industrial, portanto, é importante usar catalisadores que limitem a formação de polímeros, isto é, catalisadores com uma acidez baixa ou caracterizados pela porosidade ser otimizada para facilitar a extração contínua de polímeros ou precursores de goma pelos hidrocarbonetos da alimentação de forma a assegurar um ciclo de vida máximo ao catalisador.

A presente invenção refere-se ao uso de um novo catalisador em um processo que pode efetuar, juntamente, a hidrogenação de compostos poliinsaturados, e mais particularmente de diolefinas, e a transformação de compostos leves contendo enxofre, mais particularmente mercaptanos, em compostos mais pesados.

Uma vantagem da invenção é facilitar a eliminação de enxofre pela transformação de mercaptanos em compostos mais pesados para separá-los com maior facilidade e, consequentemente, eliminá-los em uma etapa subsequente de hidrodessulfurização.

Outra vantagem da invenção é produzir uma gasolina com um índice de octana alto.

Uma outra vantagem da invenção é eliminar compostos de diolefina e, consequentemente, estabilizar a alimentação antes de sua passagem para a unidade de hidrodessulfurização.

Uma terceira vantagem da invenção reside no fato de que a for-

mulação do catalisador é ajustada para assegurar melhor estabilidade ao catalisador com relação à formação de polímero, boa seletividade com relação à hidrogenação de diolefina e boa atividade na conversão de mercaptanos e outros compostos leves contendo enxofre.

5     Técnica Precedente

A literatura descreve formulações ou processos catalíticos que podem hidrogenar seletivamente diolefinas a monoolefinas ou transformar mercaptanos pela transformação deles em compostos mais pesados ou executar esses dois tipos de reação em uma ou duas etapas.

10       É conhecido o uso de catalisadores contendo no mínimo um metal nobre. Muitas patentes propõem catalisadores para hidrogenação seletiva que contêm paládio. O paládio é conhecido por sua atividade de hidrogenação e é largamente utilizado nos processos de hidrogenação seletiva. No entanto, o paládio é sensível a venenos e, em particular, à presença de enxofre. A presente invenção difere desses catalisadores pelo fato de que o catalisador da invenção não contém paládio e, mais amplamente, não contém metais nobres.

20       O pedido de patente europeu EP-A1-0 685 552 propõe um processo para hidrogenação de diolefinas e redução do teor de mercaptanos de uma gasolina craqueada cataliticamente com base em um catalisador contendo entre 0,1% e 1% em peso de paládio.

25       O pedido de patente europeu EP-A1-0 623 387 propõe um catalisador compreendendo no mínimo um metal do grupo VIII, preferencialmente selecionado de platina, paládio e níquel e, no mínimo, um metal M adicional preferencialmente selecionado do grupo formado por germânio, estanho, chumbo, titânio, ferro, molibdênio, tungstênio e rênio. O catalisador é caracterizado pelo metal do grupo VIII ser ativado por redução no reator antes da introdução do metal M. O catalisador da presente invenção difere dessa patente pelo fato de não passar por redução durante a fase de preparação.

30       As seguintes patentes e pedidos de patente propõem soluções para hidrogenar seletivamente diolefinas, não são mencionadas reações que possam afetar compostos contendo enxofre, se presentes.

A patente dos Estados Unidos, US-A-6 469 223 diz respeito a um processo para hidrogenação seletiva de diolefinas em um catalisador contendo níquel e molibdênio em um suporte com base de alumina. O processo é caracterizado pelos metais níquel e molibdênio serem usados na forma de óxidos. A presente invenção difere da técnica precedente pelo fato de que os metais são utilizados na forma de sulfetos de metal preferivelmente à forma de óxidos.

US-A-3 472 763 propõe um processo para hidrogenação seletiva envolvendo um catalisador com base de níquel em suporte de alumina. O catalisador também pode, e preferencialmente, conter entre 1% e 10% de molibdênio. Esse catalisador também é caracterizado por uma distribuição de poros tal que o volume de poros total é maior do que  $0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ , com 40% a 80% desse volume correspondendo a poros com um diâmetro maior do que 0,05 e caracterizado pelos poros com um diâmetro na faixa de 0,05 a 1 micron representarem mais do que 20% do volume de poros. A patente também ensina que é preferível reduzir os metais antes de sua sulfurização parcial. O catalisador da presente invenção difere, de forma primária, do da técnica precedente na quantidade de molibdênio, que é acima de 10% em peso, e pela etapa de sulfurização que é executada nos metais no estado de óxido.

As seguintes patentes e pedidos de patente propõem soluções para transformar mercaptanos em compostos mais pesados pelas reações de tioeterificação e, opcionalmente, para hidrogenar diolefinas seletivamente.

US-A-5 807 477 propõe um processo que, em uma primeira etapa, pode transformar mercaptanos em sulfetos pela adição a diolefinas em um catalisador compreendendo um metal do grupo VIII, preferencialmente níquel, na forma de óxido, e que, em seguida, em uma segunda etapa, procede a hidrogenação seletiva a diolefinas em uma coluna de destilação reativa na presença de hidrogênio. A presente invenção difere dessa patente pelo fato de que a hidrogenação seletiva e as etapas para transformação de compostos contendo enxofre em compostos mais pesados são executadas,

juntamente, no mesmo catalisador utilizado na forma sulfurizada.

- US-A-5 851 383 descreve um processo para hidrogenação e tioeterificação seletivas de cortes de C3-C5 caracterizado por um aparelho de destilação compreendendo duas zonas de fracionamento que podem recuperar, separadamente, os compostos leves e os tioéteres. Os catalisadores descritos são catalisadores com base em um metal do grupo VIII ou resinas contendo um metal. É preferencial um catalisador contendo entre 15% e 35% de níquel. O catalisador da presente invenção difere do catalisador nessa patente uma vez que o metal de hidrogenação é um metal do grupo VIB e o teor de níquel é menor do que 15% em peso.

A presente invenção propõe, à luz das soluções descritas na literatura, um processo que pode executar, juntamente, a hidrogenação de compostos poliinsaturados, mais particularmente diolefinas, e a transformação de compostos leves contendo enxofre, mais particularmente mercaptanos, em compostos mais pesados utilizando um catalisador com porosidade controlada. O catalisador citado teve a estabilidade e a atividade aprimoradas em comparação aos catalisadores da técnica precedente.

#### Breve Descrição da Invenção

A presente invenção descreve um processo para hidrogenação seletiva de compostos poliinsaturados, mais particularmente diolefinas, que pode, juntamente, transformar compostos leves saturados contendo enxofre, mais particularmente mercaptanos, em compostos mais pesados, o processo citado empregando um catalisador contendo no mínimo um metal do grupo VIB e no mínimo um metal não-nobre do grupo VIII depositado em um suporte poroso no qual:

a quantidade, em peso de óxido, do elemento do grupo VIB é estritamente maior do que 12% em peso;

a quantidade, em peso de óxido, do elemento do grupo VIII é menor do que 15% em peso;

30 o grau de sulfurização dos metais constituintes do catalisador citado é, no mínimo, 60%;

o volume de poros com um diâmetro maior do que 0,05 micron

está na faixa de 10% a 40% do volume de poros total.

O processo consiste em passar, sobre o catalisador, uma mistura constituída pela gasolina a ser tratada e hidrogênio.

O hidrogênio geralmente é introduzido em um pequeno excesso, 5 de até 5 moles por mol, com respeito à estequiometria necessária para hidrogenar as diolefinas (um mol de hidrogênio por mol de diolefina).

A mistura constituída por gasolina e hidrogênio é posta em contato com o catalisador a uma pressão na faixa de 0,5 a 5 MPa, uma temperatura na faixa de 80<sup>0</sup>C a 220<sup>0</sup>C, com uma velocidade espacial horária de 10 líquido (LHSV) na faixa de 1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> a velocidade espacial horária de líquido sendo expressa em litros de alimentação por litro de catalisador por hora (l/l/h).

#### Descrição Detalhada da Invenção

A invenção refere-se a um processo para tratamento de gasolinas compreendendo qualquer tipo de família química, em particular diolefinas, monoolefinas e compostos contendo enxofre em forma de mercaptanos e sulfetos leves. A presente invenção é de aplicação particular na transformação de gasolinas de processo de conversão, em particular gasolinas de craqueamento catalítico, craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), 15 um processo de coqueificação, um processo de visbreaking (quebra das macromoléculas de um polímero), ou um processo de pirólise. Alimentações para as quais é aplicável a invenção têm um ponto de ebulação na faixa de 0<sup>0</sup>C a 280<sup>0</sup>C, mais precisamente entre 30<sup>0</sup>C e 250<sup>0</sup>C. As alimentações também podem compreender hidrocarbonetos contendo 3 ou 4 átomos de carbono. 20

Como um exemplo, gasolinas de unidades de craqueamento catalítico (FCC) contêm, em média, entre 0,5% e 5% em peso de diolefinas, entre 20% e 50% em peso de monoolefinas, e entre 10 ppm e 0,5% em peso de enxofre, geralmente incluindo menos do que 300 ppm de mercaptanos. 25 Os mercaptanos estão, em geral, concentrados nas frações de gasolina leves e, mais precisamente, na fração com um ponto de ebulação menor do que 120<sup>0</sup>C.

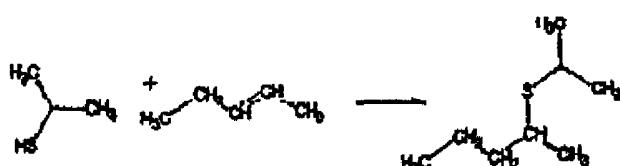
O tratamento da gasolina descrita no presente processo consiste, principalmente, de:

- hidrogenação seletiva de diolefinas a monoolefinas;
- transformação de compostos leves saturados contendo enxofre,
- 5 principalmente mercaptanos, em sulfetos ou mercaptanos mais pesados pela reação com monoolefinas.

A hidrogenação de diolefinas a monoolefinas está ilustrada abaixo pela transformação de 1,3-pentadieno, um composto instável que polimeriza com facilidade, em pent-2-eno pela adição de hidrogênio. No entanto, 10 reações de hidrogenação de monoolefinas secundárias devem ser limitadas uma vez que, conforme mostrado no exemplo abaixo, poderiam resultar na formação de n-pentano.



Os compostos contendo enxofre a serem transformados são, principalmente, os mercaptanos. A principal reação de transformação de 15 mercaptano consiste da tioesterificação de monoolefinas por mercaptanos. Essa reação está ilustrada abaixo pela adição de propano-2-tiol a pent-2-eno para formar um propilpentilsulfeto.



Na presença de hidrogênio, a transformação de composto contendo enxofre também pode ser executada pela formação intermediária de 20  $H_2S$  que pode, então, adicionar a compostos insaturados presentes na alimentação. Entretanto, essa é uma via menor sob as condições preferenciais de reação.

Em adição aos mercaptanos, os compostos que podem ser transformados em compostos mais pesados são sulfetos e, principalmente, 25 dimetilsulfeto, metilsulfeto e dietilsulfeto,  $CS_2$ ,  $COS$ , tiofano e metiltiofano.

Em determinados casos, também é possível observar reações para transformar compostos leves contendo nitrogênio, principalmente nitrilas, pirrol e seus derivados, em compostos mais pesados.

O processo descrito na presente invenção consiste em pôr a alimentação a ser tratada, misturada a uma corrente de hidrogênio, em contato com um catalisador contendo no mínimo um metal do grupo VIB (grupo 6 na nova notação da tabela periódica: Handbook of chemistry and Physics, 76<sup>a</sup>. edição, 1995-1996) e no mínimo um metal não-nobre do grupo VIII (grupos 8, 9 e 10 da classificação citada), depositados em um suporte poroso.

Em particular, foi estabelecido que o desempenho do catalisador é aprimorado quando o catalisador tem as seguintes características:

A quantidade, em peso do óxido, do elemento do grupo VIB em forma de óxido é estritamente maior do que 12% em peso e, de preferência, estritamente maior do que 14%. O metal do grupo VIB é selecionado, preferencialmente, de molibdênio e tungstênio. Mais preferencialmente, o metal do grupo VIB é o molibdênio.

O catalisador também contém um metal não-nobre do grupo VIII, preferencialmente selecionado de níquel, cobalto e ferro. Mais preferencialmente, o metal não-nobre do grupo VIII é constituído de níquel. A quantidade de metal não-nobre do grupo VIII, expressa na forma de óxido, é menor do que 15% em peso e está preferencialmente na faixa de 1% em peso a 10% em peso.

A razão molar entre o metal não-nobre do grupo VIII e o metal do grupo VIB está na faixa de 0,2 a 0,5 mol/mol e está, preferencialmente, na faixa de 0,25 a 0,45 mol/mol.

Um catalisador é utilizado, preferencialmente, com um volume total de poros, medido por porosimetria de mercúrio, maior do que 0,4 cm<sup>3</sup>/g, preferencialmente na faixa de 0,4 a 0,8 cm<sup>3</sup>/g e, com alta preferência, na faixa de 0,5 a 0,7 cm<sup>3</sup>/g. A porosimetria de mercúrio é executada utilizando-se o padrão ASTM D4284-92 com um ângulo de 140° entre as superfícies de contato, utilizando-se um modelo Autopore III de Micromeritics.

A área de superfície específica do catalisador é, preferencial-

mente, menor do que 250 m<sup>2</sup>/g, estando, mais preferencialmente, na faixa de 30 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g.

Além disso, o volume de poros do catalisador, medido por porosimetria de mercúrio, de poros com um diâmetro maior do que 0,05 micron,  
5 está na faixa de 10% a 40% do volume total de poros e, preferencialmente, na faixa de 15% a 35% do volume total de poros e, mais preferencialmente, na faixa de 18% a 35% do volume total de poros.

O volume de poros do catalisador com um diâmetro maior do que 0,1 micron representa, preferencialmente, na sua maior parte, 20% do  
10 volume total de poros e, mais preferencialmente, na sua maior parte, 15% do volume total de poros. Os inventores observaram que essa distribuição de poros limita a formação de goma no catalisador.

O volume de poros do catalisador com um diâmetro entre 0,004 e 0,009 micron representa, preferencialmente, 1 a 5% do volume total de  
15 poros e, mais preferencialmente, 2 a 4% do volume total de poros.

Preferencialmente, o catalisador da invenção não contém nem metais alcalinos nem metais alcalino-terrosos.

Preferencialmente, o catalisador da invenção não contém quaisquer halogênios, preferencialmente nenhum flúor.

20 Preferencialmente, o catalisador da invenção, em sua forma de óxido e antes do teste catalítico, não contém qualquer carbono.

O suporte do catalisador é, preferencialmente, um óxido de metal poroso selecionado de alumina, sílica, carboneto de silício e uma mistura desses óxidos. Mais preferencialmente é utilizada a alumina e, ainda mais  
25 preferencialmente, a alumina pura.

Altamente preferencial é a utilização de alumina gama ou alumina delta cúbicas; mais preferencialmente, delta alumina.

Um suporte com volume total de poro, medido por porosimetria de mercúrio, é utilizado, preferencialmente, na faixa de 0,4 a 0,9 cm<sup>3</sup>/g, preferencialmente na faixa de 0,5 a 0,8 cm<sup>3</sup>/g.

Ainda, o volume de poros do suporte, medido por porosimetria de mercúrio, de poros com um diâmetro maior do que 0,1 micron está, prefe-

rencialmente, na faixa de 0 a 30% do volume total de poros, mais preferencialmente na faixa de 5% a 20% do volume total de poros.

O volume de poros do suporte com um diâmetro maior do que 0,05 micron está na faixa de 10% a 50% do volume total de poros, preferencialmente na faixa de 15% a 40% do volume total de poros.  
5

A área de superfície específica do suporte é, preferencialmente, menor do que 250 m<sup>2</sup>/g e está, mais preferencialmente, na faixa de 30 m<sup>2</sup>/g a 150 m<sup>2</sup>/g.

Uma implementação preferencial da invenção corresponde à utilização de um catalisador contendo uma quantidade de óxido de níquel na forma de NiO na faixa de 1% a 10%, um teor de óxido de molibdênio na forma de MoO<sub>3</sub> maior do que 12% e uma razão molar níquel/molibdênio na faixa de 0,25 a 0,45, os metais sendo depositados em um suporte de alumina pura, o grau de sulfurização dos metais que constituem o catalisador sendo maior do que 80% e o volume de poros do catalisador citado com um diâmetro maior do que 0,05 micron estando na faixa de 18% a 35%.  
10  
15

O catalisador da invenção pode ser preparado utilizando-se qualquer técnica que seja conhecida por pessoa capacitada, em particular pela impregnação de elementos dos grupos VIII e VIB no suporte selecionado. A impregnação citada pode, por exemplo, ser executada utilizando-se a técnica conhecida por pessoa capacitada como impregnação seca, na qual exatamente a quantidade desejada de elementos é introduzida na forma de sais que sejam solúveis no solvente selecionado, por exemplo água desmineralizada, para preencher a porosidade do suporte de forma tão exata quanto for possível. O suporte que, até então, é preenchido com solução, é preferencialmente seco. O suporte preferencial é alumina, a qual pode ser preparada por qualquer tipo de precursor e ferramentas de modelagem do conhecimento de pessoa capacitada.  
20  
25

Depois da introdução dos elementos dos grupos VIII e VIB e de, opcionalmente, modelar o catalisador, esse é submetido a um tratamento de ativação. Esse tratamento, em geral, visa transformar os precursores moleculares dos elementos para a fase óxida. Nesse caso, é um tratamento oxi-

dante, mas também pode ser executada a secagem simples do catalisador. No caso de um tratamento de oxidação, também denominado calcinação, esse é, em geral, executado no ar ou em oxigênio diluído e a temperatura do tratamento está, em geral, na faixa de 200<sup>0</sup>C a 550<sup>0</sup>C, preferencialmente na 5 faixa de 300<sup>0</sup>C a 500<sup>0</sup>C. Exemplos de sais de metais dos grupos VIB e VIII que podem ser utilizados no processo de preparação do catalisador são nitrito de cobalto, nitrato de níquel, heptamolibdato de amônio e metatungsto de amônio. Também pode ser usado qualquer outro sal, conhecido de pessoa capacitada, que tenha solubilidade suficiente e que possa se decompor durante o tratamento de ativação.

Depois da calcinação, os metais depositados no suporte estão em forma de óxido. No caso de níquel e molibdênio, os metais estão principalmente nas formas MoO<sub>3</sub> e NiO. Antes do contato com a alimentação a ser tratada, os catalisadores passam por uma etapa de sulfurização. A sulfurização 15 é executada, preferencialmente, em um meio redutor de enxofre, isto é, na presença de H<sub>2</sub>S e hidrogênio, para transformar óxidos de metal em sulfetos tais como, por exemplo, MoS<sub>2</sub> e NiS<sub>2</sub>. A sulfurização é executada pela injeção, no catalisador, de uma corrente contendo H<sub>2</sub>S e hidrogênio, ou de um composto contendo enxofre que possa se decompor em H<sub>2</sub>S na presença 20 de catalisador e hidrogênio. Polissulfetos tais como dimetildissulfeto são precursores de H<sub>2</sub>S utilizados rotineiramente para sulfurizar catalisadores. A temperatura é ajustada de forma que o H<sub>2</sub>S reage com óxidos de metal para formar sulfetos de metal. A sulfurização citada pode ser executada in situ ou ex situ (fora ou dentro do reator) em relação ao reator de hidrodessulfuração 25 a temperaturas na faixa de 200<sup>0</sup>C a 600<sup>0</sup>C e, mais preferencialmente, na faixa de 300<sup>0</sup>C a 500<sup>0</sup>C.

Para serem ativos, os metais têm que ser substancialmente sulfurizados. Um elemento é considerado “substancialmente” sulfurizado quando a razão molar entre o enxofre (S) presente no catalisador e o elemento 30 citado é no mínimo 60% da razão molar teórica correspondente à sulfurização total do elemento em consideração:

$$(S/\text{elemento})_{\text{catalisador}} \geq 0,6 \times (S/\text{elemento})_{\text{teoria}}$$

na qual:

$(S/\text{elemento})_{\text{catalisador}}$  é a razão molar entre o enxofre (S) e o elemento presente no catalisador;

- $(S/\text{elemento})_{\text{teoria}}$  é a razão molar entre o enxofre e o elemento correspondente à total sulfurização do elemento a sulfeto.

Essa razão molar teórica depende do elemento em consideração:

$$(S/\text{Fe})_{\text{teoria}} = 1$$

$$(S/\text{Co})_{\text{teoria}} = 8/9$$

$$10 \quad (S/\text{Ni})_{\text{teoria}} = 2/3$$

$$(S/\text{Mo})_{\text{teoria}} = 2/1$$

$$(S/\text{W})_{\text{teoria}} = 2/1$$

Se o catalisador compreende uma pluralidade de metais, a razão molar entre o S presente no catalisador e os elementos do conjunto deve ser, também, no mínimo 60% da razão molar teórica correspondente à total sulfurização de cada elemento a sulfeto, sendo o cálculo executado pro rata para as frações molares relativas de cada elemento.

Como exemplo, para um catalisador compreendendo moibdênio e níquel com uma fração molar respectiva de 0,7 e 0,3, a razão molar mínima  $(S/\text{Mo} + \text{Ni})$  é dada pela relação:

$$(S/\text{Mo} + \text{Ni})_{\text{catalisador}} = 0,6 \times \{(0,7 \times 2) + (0,3 \times 2/3)\}$$

O grau de sulfurização dos metais altamente preferencial é maior do que 80%.

A sulfurização é executada em metais na forma de óxido sem a execução de uma etapa prévia de redução do metal. A sulfurização de metais reduzidos é conhecida por ser mais difícil do que a sulfurização de metais na forma de óxido.

No processo de hidrogenação seletiva da invenção, a alimentação a ser tratada é misturada com hidrogênio antes desse ser posto em contato com o catalisador. A quantidade de hidrogênio injetada é tal que a razão molar entre o hidrogênio e as diolefinas a serem hidrogenadas é maior do que 1 (estequiometria) e menor do que 10, preferencialmente na faixa de 1 a

5 mol/mol. Um excesso muito grande de hidrogênio pode causar excesso de hidrogenação de monoolefinas e, como resultado, reduzir o número de octanas da gasolina. A alimentação geralmente é injetada, na sua totalidade, na entrada do reator. Entretanto, pode ser vantajoso em alguns casos injetar 5 uma fração ou toda a alimentação entre dois leitos catalíticos consecutivos colocados no reator. Essa implementação pode permitir ao reator continuar operando se a entrada do reator for bloqueada com depósitos de polímeros, partículas ou gomas presentes na alimentação.

A mistura constituída por gasolina e hidrogênio é posta em contato com o catalisador a uma temperatura na faixa de 80°C a 220°C, preferencialmente na faixa de 90°C a 200 °C, com uma velocidade espacial horária de líquido (LHSV) na faixa de 1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup>. A pressão é ajustada de maneira que a mistura de reação esteja principalmente em forma líquida no reator. A pressão está na faixa de 0,5 MPa a 5 MPa e está, preferencialmente, 15 na faixa de 1 a 4 MPa.

A gasolina tratada sob as condições mencionadas acima tem um teor reduzido de diolefinas e mercaptanos. Em geral, a gasolina produzida contém menos do que 1% em peso de diolefinas e, preferencialmente, menos do que 0,5% em peso de diolefinas. A quantidade de compostos leves 20 contendo enxofre com um ponto de ebulição menor do que o do tiofeno (84°C), que geralmente é convertido, é maior do que 50%. Conseqüentemente, é possível separar a fração leve da gasolina por destilação e enviar a fração citada diretamente ao pool de gasolina sem tratamento complementar. A fração leve da gasolina tem, geralmente, um ponto de terminação menor do que 120°C, preferencialmente menor do que 100°C e, mais preferencialmente, menor do que 80°C.

Esse novo catalisador é particularmente adequado para uso no processo descrito na patente européia EP-A-1 077 247.

Exemplo 1

30                  Preparação de catalisadores A, B, C e D (em não conformidade), E e F (em conformidade com a invenção)

Os catalisadores A, B, C, D, E e F foram preparados pelo méto-

do de impregnação seca. O protocolo de síntese consistiu da execução da impregnação seca de uma solução de heptamolibdato de amônio e nitrato de níquel, sendo o volume da solução aquosa contendo os precursores de metal igual ao volume de absorção da água correspondente à massa do suporte a ser impregnado (volume total de água que pode penetrar na porosidade). As concentrações dos precursores na solução foram ajustadas para depositar as quantidades desejadas em peso de óxidos de metal no suporte. Deixou-se o sólido maturando à temperatura ambiente por 12 horas e secando a 120°C por 12 horas. Finalmente, o sólido foi calcinado a 500°C por duas horas no ar (1 l/g.h). O suporte de alumina usado foi um suporte industrial fornecido por Axens. As características dos catalisadores preparados estão mostradas na Tabela 1 abaixo. Os catalisadores preparados foram distinguidos por seu teor de fase ativa.

**TABELA 1: Características de catalisadores A, B, C, D, E, F na forma de óxido**

Catalisador	A	B	C	D	E	F
% em peso de MoO <sub>3</sub>	5,2	8,1	10,0	11,2	12,1	14,1
% em peso de NiO	1,1	1,6	2,2	2,3	2,5	2,7
Razão molar Ni/Mo	0,4	0,38	0,43	0,40	0,40	0,37
S (BET), m <sup>2</sup> /g	120	115	112	108	106	102
Volume de poros total, cm <sup>3</sup> /g	0,68	0,65	0,62	0,60	0,58	0,55
Volume de poros, Hg, cm <sup>3</sup> /g (poros>0,05 micron) e conforme % do volume de poros total	0,19 28%	0,18 28%	0,18 29%	0,17 28%	0,16 28%	0,15 27%
Volume de poros, Hg, cm <sup>3</sup> /g (0,004 micron<poros<0,009 micron) e conforme % do volume de poros total	0,02 3%	0,02 3%	0,02 3%	0,01 1,6%	0,01 1,7%	0,01 1,8%

De acordo com os critérios de porosidade, área de superfície específica, quantidade de MoO<sub>3</sub> e razão molar Ni/Mo, os catalisadores E e F, consequentemente, ficaram em conformidade com a invenção; em contraste, os catalisadores A, B, C e D (teores de molibdênio mais baixos) não ficaram em conformidade com a invenção.

#### Avaliação dos catalisadores

A atividade dos catalisadores A, B, C, D, E e F foi avaliada utilizando-se um teste para hidrogenação seletiva de uma mistura de moléculas padrão executado em um reator autoclave agitado de 500 ml. Tipicamente,

entre 2 e 6 g de catalisador foram sulfurizados à pressão atmosférica em uma unidade de sulfurização em uma mistura de H<sub>2</sub>S/ H<sub>2</sub>, constituída por 15% em volume de H<sub>2</sub>S a 1 l/g.h de catalisador, e a 400 °C por duas horas (gradiente positivo de 5°C/ min) seguindo-se um estágio com temperatura

- 5 constante de 2 horas em hidrogênio puro a 200°C. Esse protocolo produziu graus de sulfurização maiores que 80% para todos os catalisadores da invenção. O catalisador sulfurizado foi transferido para o reator, selado contra ar, então posto em contato com 250 ml de alimentação padrão a uma pressão total de 1,5 MPa e a uma temperatura de 160°C. A pressão foi mantida
- 10 constante durante o teste pela adição de hidrogênio. A alimentação utilizada para o teste de atividade tinha a seguinte composição: 1000 ppm em peso de enxofre na forma de 3-metil tiofeno, 100 ppm em peso de enxofre na forma de propano-2-tiol, 10% em peso de olefina na forma de 1-hexeno, em n-heptano.

- 15 O tempo t=0 do teste correspondeu a colocar em contato o catalisador e a alimentação. A duração do teste foi fixada em 45 minutos e a análise cromatográfica de gás do líquido efluente obtido permitiu uma avaliação das atividades dos vários catalisadores para a hidrogenação de isopreno (formação de metilbutenos), a hidrogenação de 1-hexeno (formação de n-hexano) e a transformação de propano-2-tiol em compostos mais pesados (desaparecimento do propano-2-tiol) a ser executada. A atividade do catalisador para cada reação foi definida com respeito à taxa constante obtida para cada reação, normalizada para uma grama de catalisador. A taxa constante foi calculada considerando-se a reação como sendo de primeira ordem:
- 20
- 25

$$A(X) = k(X)/m$$

na qual:

A (X) = atividade do catalisador para a reação X, em min<sup>-1</sup>/g do catalisador;

30 m = massa de catalisador (forma de óxido) usado no teste;

k = taxa constante para a reação em consideração, em min<sup>-1</sup>, calculada

utilizando-se a fórmula:  $k(X) = (1/45)*\ln(100/(100-\text{conv}(X)))$  na qual

45 = duração do teste em minutos;

$\text{conv}(X)$  = conversão do composto X; X = isopreno ou propano-2-

5 tiol ou 1-hexeno;

X : reação em consideração

X = isopreno: hidrogenação de isopreno

X = 1-hexeno: hidrogenação de 1-hexeno

X = propano-2-tiol: conversão de propano-2-tiol.

10 A seletividade do catalisador com relação à hidrogenação de isopreno é igual à razão das atividades do catalisador na hidrogenação de isopreno e 1-hexeno:  $A(\text{isopreno})/A(1\text{-hexeno})$ .

Os resultados obtidos para os vários catalisadores estão mostrados na Tabela 2 abaixo.

15 TABELA 2: Desempenhos de catalisadores em teste padrão de molécula

Catalisador	A	B	C	D	E	F
$A(\text{isopreno})*10^3$	2,4	3,4	3,6	4,5	4,7	4,9
$A(1\text{-hexeno})*10^3$	0,014	0,018	0,022	0,024	0,027	0,029
$A(\text{isopreno})/A(1\text{-hexeno})$	171	189	163	187	174	169
$A(\text{propano-2-tiol})*10^3$	11,7	Infinito*	Infinito*	Infinito*	Infinito*	Infinito*

\*conversão completa do propano-2-tiol

20 Pode-se verificar que todos os catalisadores foram altamente seletivos com respeito à reação de hidrogenação de diolefinas. Esses catalisadores poderiam, portanto, hidrogenar substancialmente o isopreno sem hidrogenação significativa do 1-hexeno.

Também se pode verificar que, sob as condições de teste, a conversão de mercaptanos leves foi completa para todos os catalisadores 25 com exceção do catalisador A, que apresentou menos da fase ativa.

No caso dos catalisadores B, C, D, E e F, uma atividade infinita significou a conversão completa de propano-2-tiol.

Em contraste, apenas os catalisadores E e F da invenção apre-

sentaram uma atividade máxima de hidrogenação de isopreno.

Em consequência, parece que os catalisadores da invenção são capazes de executar, simultaneamente, hidrogenação seletiva da diolefina e a conversão do mercaptano leve.

5           Exemplo 2

Influência do grau de sulfurização

O catalisador E descrito acima foi avaliado no teste de molécula padrão descrito no Exemplo 1 (alimentação e condições de operação idênticas), mas sem a etapa prévia de sulfurização. Portanto, o grau de sulfurização do sólido foi zero. A redução na temperatura do estágio com temperatura constante com a mistura de H<sub>2</sub>S/ H<sub>2</sub> (de 400°C a tipicamente 100°C a 150°C), durante o protocolo de sulfurização do catalisador na bancada de sulfurização, poderia produzir, também, graus de sulfurização intermediários para o catalisador E. A Tabela 3 registra os resultados catalíticos obtidos nos catalisadores citados como função do seu grau de sulfurização. Pode-se verificar que a sulfurização prévia do catalisador teve um efeito benéfico principal na atividade do catalisador na hidrogenação de isopreno e na conversão de propano-2-tiol, assim como na sua seletividade.

20           TABELA 3: Desempenho do catalisador E em função do seu  
grau de sulfurização

Grau de sulfurização, %	E, não sulfurizado		E, sulfurizado	
	0	45	65	86
A(isopreno)*10 <sup>3</sup>	0,3	2,4	3,3	4,7
A(1-hexeno)*10 <sup>3</sup>	0,010	0,014	0,019	0,027
A(isopreno)/A(1-hexeno)	18	71	173	174
A(propano-2-tiol)*10 <sup>3</sup>	3	Infinito*	Infinito*	Infinito*

\*conversão total de propano-2-tiol

Exemplo 3

Influência da razão molar Ni/Mo

Nesse exemplo, os catalisadores G e H foram preparados utilizando-se o protocolo de operação descrito no Exemplo 1. Esses catalisadores diferiram substancialmente, apenas, do catalisador E nos seus teores de níquel e, portanto, na sua razão molar Ni/Mo (Tabela 4). Conseqüentemente, não ficaram em conformidade com a invenção.

**TABELA 4:** Características dos catalisadores G e H na forma de óxido

Catalisador	G	H
% em peso de MoO <sub>3</sub>	12,1	12,4
% em peso de NiO	0,8	8,6
Razão molar Ni/Mo	0,13	1,34
S (BET), m <sup>2</sup> /g	106	100
Volume de poros total, cm <sup>3</sup> /g	0,58	0,55
Volume de poros, Hg, cm <sup>3</sup> /g (poros>0,05 micron) e conforme % do volume total de poros	0,17 29%	0,16 29%

Os catalisadores G e H foram avaliados no teste de molécula padrão descrito no Exemplo 1. Para esses catalisadores, o protocolo de sulfuração adotado pode produzir graus de sulfuração maiores do que 80%.  
 5 Esse catalisadores foram comparados com o catalisador E, que tinha uma razão molar Ni/O de 0,4, caindo na faixa preferencial, e um grau similar de sulfuração (Tabela 5).

**TABELA 5:** Desempenho dos catalisadores E, G e H em um teste padrão de molécula

Catalisador	E	G	H
Grau de sulfuração	86%	85%	89%
A(isopreno)*10 <sup>3</sup>	4,7	1,3	5,0
A(1-hexeno)*10 <sup>3</sup>	0,027	0,010	0,030
A(isopreno)/A(1-hexeno)	174	130	167
A(propano-2-tiol)*10 <sup>3</sup>	Infinito*	10,2	Infinito*

\*conversão total de propano-2-tiol

Será observado que o catalisador G (razão Ni/Mo de 0,13) apresentou uma atividade de hidrogenação do isopreno e conversão de propano-2-tiol mais baixas do que o catalisador E da invenção. Também será observado que o grande aumento do teor de níquel (catalisador H, razão Ni/Mo de 1,34) não aprimorou o desempenho do catalisador em termos de atividade e seletividade.

#### Exemplo 4

**Influência do volume macroscópico na faixa de 10% a 40% do volume total de poros**

Os catalisadores I, J e K foram preparados utilizando-se o protocolo descrito no Exemplo 1 com diferentes suportes de alumina A1-1, A1-2 e

A1-3, fornecidos por Axens, cujas propriedades estão mostradas na Tabela 6 abaixo.

TABELA 6: Propriedades dos suportes A1-1, A1-2, A1-3

	A1-1	A1-2	A1-3
SBET (m <sup>2</sup> /g)	145	137	293
Volume total de poros, (Hg), cm <sup>3</sup> /g	0,73	1,10	0,75
Volume do poro, (Hg), poros>0,1 micron, cm <sup>3</sup> /g	0,09	0,32	0,01
V(0,1 micron), % do volume total de poros	12%	29%	1%
Volume do poro (Hg), poros>0,05 micron, cm <sup>3</sup> /g	0,22	0,49	0,03
V(0,05 micron), % do volume total de poros	30%	45%	4%

As características desses catalisadores e do catalisador E estão mostradas na Tabela 7 abaixo. Os catalisadores E e I ficaram em conformidade com a invenção. O catalisador J não ficou em conformidade com a invenção uma vez que a fração de volume de poros, de poros com um diâmetro maior do que 0,05 micron, foi maior do que 40% (45%). O catalisador K também não ficou em conformidade com a invenção uma vez que a fração de volume de poros, de poros com um diâmetro maior do que 0,05 micron, foi menor do que 10% (3%).

TABELA 7: Características dos catalisadores E, I, J e K

Catalisador	E	I	J	K
% em peso de MoO <sub>3</sub>	12,1	12,0	12,3	12,1
% em peso de NiO	2,5	2,4	2,5	2,2
S (BET), m <sup>2</sup> /g	106	120	116	278
Volume de poros total, cm <sup>3</sup> /g	0,58	0,62	1,00	0,65
Volume de poros, (Hg), cm <sup>3</sup> /g (poros>0,05 micron)	0,16	0,21	0,45	0,02
Volume de poros, (Hg), cm <sup>3</sup> /g (poros>0,1 micron)	0,08	0,09	0,31	0,01
Volume de poros(poros>0,05 micron) , conforme % do volume total de poros	28%	34%	45%	3%
Volume de poros(poros>0,1 micron), conforme % do volume total de poros	14%	15%	31%	2%
SPD (g/ cm <sup>3</sup> )*	0,69	0,65	0,48	0,59

\*densidade de assentamento em embalagem

A densidade de assentamento em embalagem (SPD) corresponde à quantidade máxima de catalisador num dado volume e é normalizada em 1 grama de catalisador por centímetro cúbico. Tal foi avaliado utilizando-se um vibrador de controle RETSCH AS 200 e um cilindro de medida de volume conhecido e diâmetro adaptado para a granulometria dos produtos (o diâmetro do cilindro de medida deve ser 10 vezes o das partículas). Depois

da calibração, o cilindro de medida, com volume V, foi preenchido com o produto de teste no vibrador. A vibração foi mantida por 3 minutos a uma amplitude de 0,75 mm (0,03 polegadas) e o nível foi mantido constante pela adição de produto. Ao fim do assentamento, a superfície do produto foi es-  
 5 cumada e nivelada com a parte superior da amostra e foi pesada a massa do cilindro de medida preenchido. A SPD foi obtida, então, dividindo-se a massa, corrigida para a perda na ignição do catalisador, pelo volume do ci-  
 lindro de medida. Em geral, quanto mais baixa a porosidade do catalisador, maior será a densidade de carga.

10 Eses catalisadores foram testados em uma gasolina de craque-  
 amento catalítico total e suas características são fornecidas pela Tabela 8  
 abaixo. O teor de diolefinas conjugadas foi determinado com base na reação  
 de dienos conjugados com anidrido maléico de acordo com a reação de Di-  
 15 elis-Alder. O MAV (valor de anidrido maléico) foi proporcional à quantidade  
 de diolefina presente e foi determinado pela utilização do método IFP pa-  
 drão: método 9407. O MAV foi expresso em miligramas de anidrido maléico  
 reagido por grama de amostra. O método IFP9407 é similar ao método pa-  
 drão 326-82UOP que fornece o DV (valor de dieno), os dois valores estando  
 ligados pela relação MAV = 3,86 DV. A quantidade de aromáticos e monoo-  
 20 lefinas na alimentação e o efluente foram quantificados por cromatografia.  
 Os mercaptanos leves da alimentação e efluente foram quantificados por  
 cromatografia. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo HP5890 Série II  
 (Agilent Technologies) acoplado a um detector específico, um 355 (Sievers  
 Inc., Boulder, CO, USA). A coluna utilizada foi uma coluna PONA não-polar  
 25 (50 m, 0,2 mm, 0,20 micron). As condições de operação foram derivadas do  
 método padrão ASTM D 5623 e os compostos contendo enxofre foram iden-  
 tificados por comparação com os tempos de reação para compostos de refe-  
 rência contendo enxofre.

30 TABELA 8: Características da gasolina de craqueamento catalíti-  
 co total

Teor de S	3460 ppm
Mercaptanos leves*, teor de S	116 ppm
MAV	17,5

Teor de S	3460 ppm
Teor de aromáticos	36,5% em peso
Teor de monocolefinas	34,4% em peso
Destilação ASTM	ponto 5%: 30 °C ponto 95%: 233 °C

\* metanotiol, etanol e propanotiol

O seguinte protocolo foi utilizado para avaliar os catalisadores em uma alimentação real. 50 cm<sup>3</sup> de catalisador foram sulfurizados em uma mistura de n-heptano +4% de DMDS (dimetildissulfeto)/ H<sub>2</sub>, sendo a razão de volume de alimentação H<sub>2</sub> /sulfurização de 500 litros normais/ litros de alimentação (Nl/l) e sendo o HSV da alimentação de sulfurização igual a 2 h<sup>-1</sup> (volume de alimentação de sulfurização por volume de catalisador por hora). O gradiente positivo de temperatura foi de 1 °C/ min em um estágio com temperatura constante de 350°C. O estágio com temperatura constante durou 4 horas. A temperatura foi, então, decrescida a 120°C, a alimentação de sulfurização foi reposta com n-heptano puro por 4 horas, depois a gasolina de FCC foi injetada e as condições de operação foram ajustadas para os valores desejados. As condições de operação do teste foram as seguintes: pressão total = 2,5 MPa, razão H<sub>2</sub> /alimentação = 6 Nl/l, HSV = 3 h<sup>-1</sup>. O catalisador foi avaliado a 140°C e a 160°C, a duração de cada estágio com temperatura constante sendo ajustada como uma função do período de estabilização do catalisador, avaliado por análises regulares do MAV do efluente.

A mudança no MAV residual do efluente como uma função do tempo para os 4 catalisadores está mostrada na Figura 1.

A Figura 1 mostra que os catalisadores E e I, de acordo com a invenção, eliminam as diolefinas com a maior eficiência a 140°C e 160°C uma vez que o MAV residual obtido foi o mais baixo. O catalisador J, caracterizado por um volume de poros alto demais, apresentou um déficit substancial na atividade de hidrogenação. A atividade do catalisador K durante as primeiras 50 horas foi comparável com os catalisadores E e I, mas foi menos resistente ao esmagamento e, portanto, sofreu maior desativação. Análises de carbono residual executadas nos catalisadores utilizados depois de extração com tolueno mostraram que o teor de carbono do catalisador K foi cerca de duas vezes tão alto quanto o teor de carbono dos catalisadores E e

I.

Para o conjunto de catalisadores, sob as condições de operação selecionadas, a hidrogenação de monoolefina permaneceu marginal e abaixo de 2%.

5

TABELA 9: Conversão de mercaptanos leves a 140 °C e 160 °C obtidos com catalisadores E, I, J, K

	Conversão a 140°C	Conversão a 160°C
Catalisador E	94%	100%
Catalisador I	93%	100%
Catalisador J	89%	95%
Catalisador K	90%	96%

A Tabela 9 mostra a mudança na conversão de mercaptanos leves para os 4 catalisadores em cada temperatura depois da estabilização do catalisador (1ª parte de cada estágio). Pode ser verificado que, sob as condições de operação selecionadas, todos os catalisadores converteram os mercaptanos leves da alimentação em uma grande extensão, a conversão citada ficando completa para os catalisadores E e I a 160°C. Em contraste, pode ser verificado que os catalisadores E e I, os quais ficaram em conformidade com a invenção, foram mais eficazes que os catalisadores J e K na eliminação de mercaptanos leves.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo, caracterizado pelo fato de que compreende hidrogenação seletiva de gasolina contendo compostos poliinsaturados e compostos leves saturados contendo enxofre, em que os compostos poliinsaturados são hidrogenados em compostos monoinsaturados, em que, juntamente, compostos leves saturados contendo enxofre são transformados em compostos mais pesados pela reação com os compostos insaturados contidos na gasolina, em que as reações são conduzidas em contato com catalisador compreendendo um ou mais metais do grupo VIB incluindo pelo menos molibdênio, e pelo menos um metal não-nobre do grupo VIII incluindo pelo menos níquel, depositados em um suporte poroso de catalisador, em que:

a quantidade, em peso de óxido, do(s) metal(ais) do grupo VIB é maior do que 12% em peso;

15           a quantidade, em peso de óxido, do(s) metal(ais) do grupo VIII é menor do que 15% em peso;

os metais no referido catalisador têm grau de sulfurização de pelo menos 60%;

o volume de poros com diâmetro maior do que 0,05 mícrons está 20 na faixa de 10% a 40% do volume de poros total do catalisador; e

a razão molar entre níquel e molibdênio, Ni/Mo, está na faixa de 0,2 a 0,5 mol/mol.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende uma quantidade do óxido do elemento do grupo VIII na faixa de 1% a 10% em peso.

25           3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de sulfurização dos metais no referido catalisador é maior do que 80%.

30           4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a razão molar Ni/Mo está na faixa de 0,25 a 0,45.

              5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador tem volume total de poros maior do que 0,4

cm<sup>3</sup>/g.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador tem volume total de poros na faixa de 0,4 cm<sup>3</sup>/g a 0,8 cm<sup>3</sup>/g.

5 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o suporte de catalisador tem volume total de poros na faixa de 0,5 cm<sup>3</sup>/g a 0,7 cm<sup>3</sup>/g.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do catalisador com um diâmetro maior 10 do que 0,1 mícron representa, na sua maior parte, 20% do volume total de poros.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do catalisador com um diâmetro maior do que 0,1 mícron representa, na sua maior parte, 15% do volume total de 15 poros.

10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do catalisador com um diâmetro maior do que 0,05 mícron representa 15% a 35% do volume total de poros.

11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado 20 pelo fato de que o volume de poros do catalisador com um diâmetro maior do que 0,05 mícron representa 18% a 35% do volume total de poros.

12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a área de superfície específica do catalisador é menor do que 250 m<sup>2</sup>/g.

25 13. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador é óxido de metal poroso selecionado de alumina, sílica, carboneto de silício e uma mistura dos óxidos citados.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador é constituído por alumina pura.

30 15. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador comprehende alumina gama ou alumina delta cúbica.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador compreende alumina delta.

17. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador tem volume de poros na faixa de 5 0,4 a 0,9 cm<sup>3</sup>/g.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador tem volume de poros na faixa de 0,5 a 0,8 cm<sup>3</sup>/g.

19. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado 10 pelo fato de que o volume de poros do suporte com diâmetro maior do que 0,1 mícron representa 0 a 30% do volume total de poros.

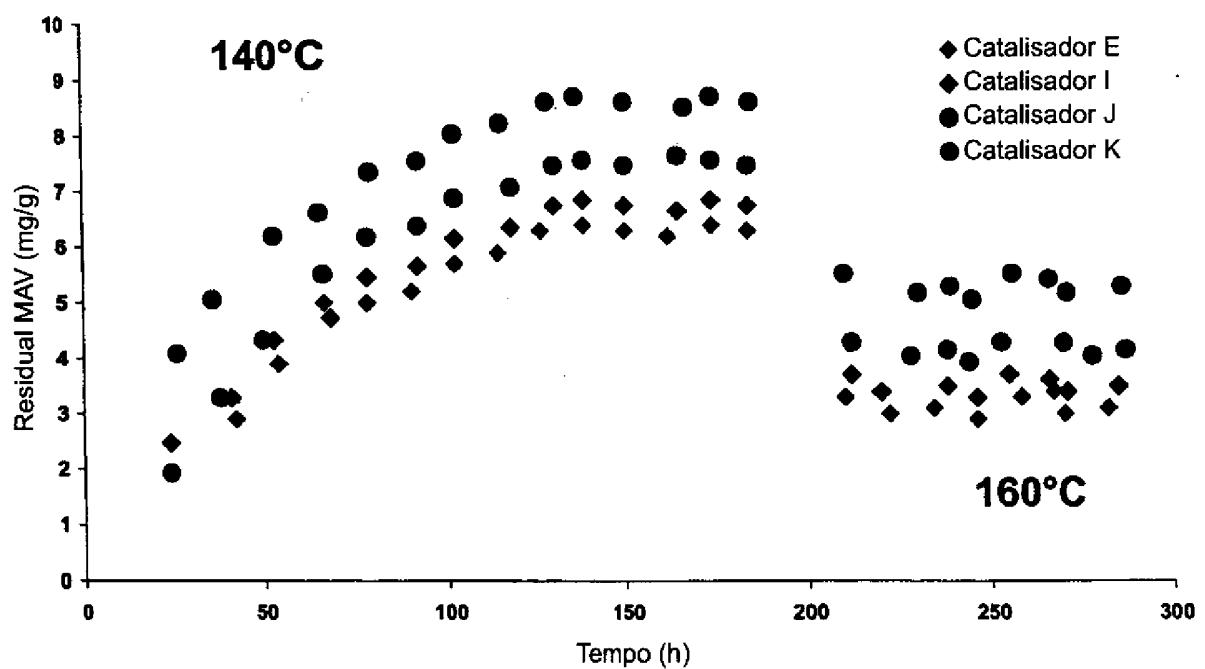
20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do suporte com diâmetro maior do que 0,1 mícron representa 5 a 20% do volume total de poros.

15 21. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do suporte com diâmetro maior do que 0,05 mícrons representa 10% a 50% do volume total de poros.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do suporte com diâmetro maior do que 20 0,05 mícrons representa 15% a 40% do volume total de poros.

23. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a gasolina é posta em contato com o catalisador a uma temperatura na faixa de 80<sup>0</sup>C a 220<sup>0</sup>C a uma velocidade espacial horária de líquido na faixa de 1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> e a uma pressão na faixa de 0,5 a 5 MPa.

25 24. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a área específica do suporte de catalisador é de 30-150m<sup>2</sup>/g.



**Fig.1**

## RESUMO

Patente de Invenção: "**PROCESSO PARA HIDROGENAÇÃO SELETIVA DE COMPOSTOS POLIINSATURADOS EM COMPOSTOS MONOINSATURADOS.**".

5 A presente invenção refere-se a um processo para executar, juntamente, a hidrogenação seletiva de compostos poliinsaturados em compostos monoinsaturados contidos em gasolina e para transformar compostos leves contendo enxofre em compostos mais pesados pela reação com compostos insaturados empregando um catalisador com suporte compreendendo, no mínimo, um metal do grupo VIB e, no mínimo, um metal não-nobre do grupo VIII utilizado na forma sulfurizada depositada em um suporte e tendo uma porosidade controlada.

10

15

O processo da invenção consiste em colocar a alimentação em contato com o catalisador a uma temperatura na faixa de 80 °C a 220 °C a uma velocidade espacial horária de líquido na faixa de 1 h<sup>-1</sup> a 10 h<sup>-1</sup> e a uma pressão na faixa de 0,5 a 5 MPa.