



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

(11) PI 0015509-8 B1

(22) Data do Depósito: 11/12/2000

(45) Data de Concessão: 19/01/2016
(RPI 2350)



(54) Título: COMPOSIÇÃO SORBENTE PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DE GASOLINAS CRAQUEADAS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA E PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DE UM FLUXO DE UMA GASOLINA CRAQUEADA OU UM COMBUSTÍVEL DIESEL

(51) Int.Cl.: C10G 25/00

(30) Prioridade Unionista: 14/12/1999 US 09/460,067

(73) Titular(es): CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION

(72) Inventor(es): GYANESH P. KHARE

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÃO SORBENTE PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DE GASOLINAS CRAQUEADAS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA E PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DE UM FLUXO DE UMA GASOLINA CRAQUEADA OU UM COMBUSTÍVEL DIESEL"**.

Esta invenção refere-se a remoção de enxofre de fluxos fluidos de gasolinas craqueadas. Em outro aspecto, esta invenção refere-se as composições sorbentes adequadas para o uso na dessulfurização de fluxos fluidos de gasolinas craqueadas. Um outro aspecto, esta invenção refere-se a um processo para a produção de sorbentes de enxofre para o uso na remoção de corpos de enxofre de fluxos fluidos de gasolinas craqueadas.

A necessidade por combustíveis de combustão mais limpos resultou em um esforço mundial contínuo para reduzir os níveis de enxofre em gasolina e de combustíveis diesel. A redução de enxofre de gasolina e diesel é considerada ser um meio para fornecer qualidade de ar por causa do impacto negativo que o enxofre do combustível tem no desempenho dos conversores catalíticos automotivos. A presença de óxidos de enxofre na descarga do motor automotivo inibe e pode irreversivelmente envenenar os catalisadores de metal nobre no conversor. As emissões de um conversor ineficiente ou envenenado contêm níveis de hidrocarboneto não combustado, de não metano e óxidos de nitrogênio e de monóxido de carbono. Tais emissões são catalisadas pela luz do dia para formar ozônio de nível terrestre, mais comumente referido como um nevoeiro enfumaçado.

A maior parte do enxofre na gasolina origina-se das gasolinas termicamente processadas. As gasolinas processadas térmicas tais como, por exemplo, gasolinas termicamente craqueadas, gasolina viscorredutora, gasolina de coqueificação e gasolina cataliticamente craqueada (doravante coletivamente denominadas "gasolina craqueada") contêm em parte olefinas, aromáticas e compostos contendo enxofre.

Uma vez que a maior parte das gasolinas, tais como, por exemplo, gasolinas de automóveis, gasolinas de corrida, gasolina de avião e gasolina de barco contêm uma mistura de pelo menos em parte gasolina cra-

1a

queada, redução de enxofre em gasolina craqueada inerentemente servirá para reduzir os níveis de enxofre em tais gasolinas.

Segue-se folha 2

O debate público sobre o enxofre da gasolina não se centrou se os níveis de enxofre devem ou não ser reduzidos. Um consenso tem surgido que gasolina com teor de enxofre mais baixo reduz as emissões dos automóveis e melhora a qualidade do ar. Dessa forma, um debate real tem foca-

5 lizado no nível requerido de redução, as áreas geográficas em necessidade de gasolina com teor de enxofre mais baixo e o plano de tempo para implementação.

Quanto a preocupação sobre o impacto da poluição do ar por automóveis continua, é óbvio que outros esforços para reduzir os níveis de

10 enxofre em combustíveis de automóveis serão requeridos. Embora os produtos de gasolina atuais contenham cerca de 330 partes por milhão com esforços contínuos pela Agência de Proteção Ambiental para garantir níveis reduzidos, tem sido estimado que a gasolina terá de ter menos que 50 partes por milhão de enxofre por volta do ano 2010. (Ver Rock, K. L., Putman H.

15 M., Improvements in FCC Gasoline Desulfurization via Catalytic Distillation" apresentadas em 1998 no National Petroleum Refiners Association Annual Meeting (AM-98-37)).

Além da necessidade de ser capaz de reduzir os combustíveis de automóveis de teor de enxofre baixo, há também uma necessidade por

20 um processo que terá um efeito mínimo no teor de olefina de tais combustíveis a fim de manter o número de octano (tanto número de octano de pesquisa quanto de motor). Um tal processo pode ser desejável uma vez que a saturação de olefinas grandemente afeta o número de octano. Tal efeito adverso no teor de olefina é em geral devido as condições severas normalmente empregadas para remover os compostos tiofênicos tais como, por

25 exemplo, tiofenos e dibenzotiofenos de alquila, que são alguns dos compostos contendo enxofre mais difíceis de ser removidos das gasolinas craqueadas. Além disso, há uma necessidade de evitar um sistema em que as condições são tais que o teor aromático da gasolina craqueada seja também

30 perdido na saturação.

Dessa forma, há uma necessidade por um processo em que a dessulfurização seja alcançada e a retenção de olefina seja melhorada.

Embora tenha sido mostrado nos pedidos de patente copen-
dentes Dessulfurização e Novos Sorbentes para a Mesma, Série nº
09/431.454, depositado em 1 de novembro de 1999, e Série nº 09/431.370,
depositado em 1 de novembro de 1999, que um sistema adequado para a
5 dessulfurização de gasolinas craqueadas ou combustíveis diesel é aquele
que emprega um sorbente compreendido de um metal de níquel de valência
reduzida ou um de cobalto de valência reduzida em um óxido de zinco, síli-
ca, suporte de alumina, há um esforço contínuo de desenvolver sistemas
adicionais que permitem a dessulfurização desejada de tais gasolinas cra-
10 queadas ou combustíveis diesel e que fornecerão condições de dessulfuri-
zação alternativas ou melhoradas para permitir variações dentro da opera-
ção do processo.

A presente invenção fornece um novo sistema sorbente para a
remoção de enxofre dos fluxos fluidos de gasolina craqueada.

15 A invenção também fornece um processo para a produção de
novos sorbentes que são úteis na dessulfurização de gasolina craqueada.

A invenção também fornece um processo para a remoção de
compostos contendo enxofre de gasolina craqueada que minimiza a perda
dos valores de olefina no produto resultante e/ou uma gasolina craqueada
20 dessulfurizada que contém menos do que cerca de 100 partes por milhão de
enxofre com base no peso da gasolina craqueada dessulfurizada e que for-
nece a retenção intensificada de olefina na gasolina craqueada.

A presente invenção é com base na descoberta que através da
utilização de um promotor bimetálico derivado de um metal, óxido de metal
25 ou precursor de óxido de metal em que os metais são selecionados do grupo
que consiste em cobalto, níquel, ferro, manganês, cobre, zinco, molibdênio,
tungstênio, prata, estanho, vanádio e antimônio e misturas destes e em que
os metais de tal promotor bimetálico são em um estado de valência substan-
cialmente reduzida, preferivelmente zero, e em que tal compósito de pro-
30 motor bimetálico é sustentado em um suporte adequado que é alcançado
por uma nova composição sorbente que permite a fácil remoção de enxofre
de gasolina craqueada embora fornecendo uma melhora inesperada na re-

tenção do teor de olefina na gasolina craqueada resultante.

Conseqüentemente, em um aspecto da presente invenção é fornecido um novo sorbente adequado para a dessulfurização de gasolinas craqueadas que é compreendido de um promotor bimetálico em um suporte
5 adequado em que a valência de cada um dos metais do promotor bimetálico foi substancialmente reduzida e tais metais reduzidos estão presentes em uma quantidade para permitir a remoção de enxofre de uma gasolina craqueada ao mesmo tempo fornecendo retenção intensificada de olefina no fluxo de gasolina craqueada tratado.

10 De acordo com outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para a preparação de novas composições sorbentes que compreendem formar um suporte adequado em que o promotor bimetálico é bem disperso. Com relação à maneira em que os componentes dos novos sorbentes desta invenção são combinados, a preparação compreende formar
15 uma mistura líquida, massa, pasta ou pasta fluida desta, particular a mistura líquida, massa, pasta ou pasta fluida desta para formar um grânulo particulado, extrudado, comprimido, esfera, pélete ou microesfera desta; secar o particulado sólido resultante e calcinar o particulado seco. A composição contendo o promotor bimetálico calcinado resultante é depois reduzida com
20 um agente de redução adequado, tal como hidrogênio, a fim de produzir uma composição sorbente em que a valência dos metais do promotor bimetálico é substancialmente reduzida e em que o promotor bimetálico está presente em uma quantidade que é suficiente para permitir a remoção com a mesma de enxofre de uma gasolina craqueada.

25 De acordo com um outro aspecto da presente invenção, é fornecido um processo para a dessulfurização de uma gasolina craqueada que compreende dessulfurizar em uma zona de dessulfurização uma gasolina craqueada com um promotor bimetálico contendo sorbente, separar a gasolina craqueada dessulfurizada do sorbente sulfurizado resultante, regenerar
30 pelo menos uma porção do sorbente sulfurizado para produzir um sorbente dessulfurizado regenerado; ativar pelo menos uma porção do sorbente dessulfurizado regenerado para produzir um sorbente bimetálico tendo um teor

de valência de metal reduzido e, por conseguinte, retornar pelo menos uma porção do sorbente contendo promotor bimetálico resultante à zona de des-sulfurização.

Descrição Detalhada da Invenção

5 O termo "gasolina" como aqui empregado é intencionado significar uma mistura de hidrocarbonetos que ebulam de cerca de 100°F (37,77°C) a aproximadamente 400°F (204,44°C) ou qualquer fração destes. Tais hidrocarbonetos incluirão, por exemplo, fluxos de hidrocarbonetos em refinarias tais como nafta, nafta de operação direta, nafta de coque, gasolina catalítica, nafta viscorredutora, alquilato, isomerato ou reformato.

10 O termo "gasolina craqueada" como aqui empregado é intencionado significar hidrocarbonetos que ebulam de cerca de 100°F (37,77°C) a aproximadamente 400°F (204,44°C) ou qualquer fração destes que são produtos de processos ou térmicos ou catalíticos que craqueiam moléculas maiores de hidrocarboneto em moléculas menores. Exemplos de processos térmicos incluem coqueificação, craqueamento térmico e viscorredutor. Craqueamento catalítico fluido e craqueamento de óleo pesado são exemplos de craqueamento catalítico. Em alguns casos, a gasolina craqueada pode ser fracionada e/ou hidrotratada antes da dessulfurização quando usada

15 como uma alimentação na prática desta invenção.

20 O termo "enxofre" como aqui empregado é intencionado significar aqueles compostos organoenxofre tais como mercaptanos ou aqueles compostos tiofênicos normalmente presentes em gasolinas craqueadas que incluem, entre outros, tiofeno, benzotiofeno, tiofenos de alquila, benzotiofenos de alquila e alquildibenzotiofenos bem como os pesos moleculares mais pesados dos mesmos que estão normalmente presentes em um combustível diesel dos tipos contemplados para o processamento de acordo com a presente invenção.

25 O termo "gasoso" como aqui empregado é intencionado significar que o estado em que a gasolina craqueada ou combustível diesel de alimentação é primariamente em uma fase de vapor.

30 O termo "valência de promotor bimetálico substancialmente re-

duzida" como aqui empregado é intencionado significar que uma grande porção da valência dos componentes de metal da composição é reduzida para um valor de três ou menos, preferivelmente zero.

O termo "promotor bimetálico" como aqui usado é intencionado significar um compósito de promotor derivado de dois ou mais metais, óxidos de metal ou precursores de óxido de metal em que o metal é selecionado do grupo que consiste em cobalto, níquel, ferro, manganês, zinco, cobre, molibdênio, prata, estanho, vanádio e antimônio e em que o compósito de promotor bimetálico está em um estado de valência substancialmente reduzida e em que tal promotor está presente em uma quantidade eficaz para permitir a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas.

O termo "retenção de olefina" ou "retenção de teor de olefina" como aqui usado é intencionado significar aquela quantidade de olefina retida na gasolina craqueada após dessulfurização quando comparada ao teor de olefina do fluxo de gasolina craqueada antes da dessulfurização.

O termo "suporte particulado" como aqui usado é intencionado significar uma partícula de suporte de um tamanho de 20 microns a 0,5 polegada (1,27 cm).

O sorbente de promotor bimetálico usado na presente invenção compreende um suporte tendo com ele combinado uma dispersão de quantidades eficazes de um promotor bimetálico. O material de suporte é compreendido de óxido de zinco em combinação com qualquer veículo inorgânico e orgânico adequado. Exemplos de veículo inorgânicos adequados incluem sílica, sílica gel, alumina, argilas tais como argila de atapulgita, cadeia de argila de alumínio, terra diatomácea, caulim e kieselguhr, silicato de alumínio, sílica-alumina, titânia, zirconia de zircônio, aluminato de zinco, titanato de zinco, silicato de zinco, aluminato de cálcio, silicato de cálcio, silicato de magnésio, aluminato de magnésio, titanato de magnésio, zeólitos sintéticos e zeólitos naturais. Exemplos de veículos orgânicos incluem carbono ativado, coque ou carvão e peneiras moleculares contendo carbono.

Em uma modalidade presentemente preferida desta invenção, o suporte é compreendido de óxido de zinco, sílica e alumina.

Os compostos de promotor bimetálico podem ser adicionados aos componentes de suporte antes da secagem e calcinação, ou impregnando os particulados do suporte seco e calcinado com uma solução ou aquosa ou orgânica que contém os metais elementares, óxidos de metal ou compostos contendo metal do sistema promotor selecionado.

Com relação aos detalhes de como os componentes sorbente são combinados com o suporte, as composições sorbentes resultantes são secas em uma temperatura de cerca de 150°F a cerca de 350°F (de cerca de 65,55°C a cerca de 176,66°C) durante um período de cerca de 1 a cerca de 24 horas e, por fim, calcinadas em ar em uma temperatura de cerca de 40°F a cerca de 1500°F (de cerca de 204,44°C a cerca de 815,55°C), preferivelmente de cerca de 800°F a cerca de 1300°F (de cerca de 426,66°C a cerca de 704,44°C), durante um período de 0,5 a cerca de 12 horas, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 5 horas.

Na formação dos sistemas sorbentes bimetálicos da presente invenção, os metais apropriados, os óxidos de metal ou precursores de óxido de metal devem ser selecionados de modo que a razão dos dois metais que formam o promotor seja na faixa de cerca de 20:1 a cerca de 1:20.

Em uma modalidade presentemente preferida desta invenção o promotor bimetálico é uma mistura de níquel e cobalto em um suporte particulado compreendido de óxido de zinco, sílica e alumina.

Em uma outra modalidade presentemente preferida desta invenção em que o promotor bimetálico é formado de níquel e cobalto, a razão dos dois metais do componente é na faixa de cerca de 1:1.

O óxido de zinco usado na preparação da composição sorbente presentemente preferida pode ou ser na forma de óxido de zinco, ou na forma de um ou mais compostos de zinco que são conversíveis em óxido de zinco sob as condições de preparação aqui descritas. Exemplos de tais compostos de zinco incluem, mas não são limitados a sulfeto de zinco, sulfato de zinco, hidróxido de zinco, carbonato de zinco, acetato de zinco e nitrato de zinco. Preferivelmente, o óxido de zinco é na forma de óxido de zinco em pó.

A sílica usada na preparação das composições sorbentes pode ser ou na forma de sílica ou na forma de um ou mais compostos contendo silício. Qualquer tipo adequado de sílica pode ser empregado nas composições sorbentes da presente invenção. Exemplos de tipos adequados de sílica incluem diatomita, silicalita, colóide de sílica, sílica hidrolizada com fogo, sílica hidrolizada, sílica gel e sílica precipitada, com a diatomita sendo presentemente preferida. Além disso, os compostos de silício que são conversíveis em sílica tais como ácido silícico, silicato de sódio e silicato de amônio podem ser empregados. Preferivelmente, a sílica é na forma de diatomita.

10 O componente de alumina de partida da composição sorbente preferida pode ser qualquer material de alumina comercialmente disponível adequado incluindo soluções de alumina coloidal e, em geral, aqueles compostos de alumina produzidos pela desidratação de hidratos de alumina.

15 O óxido de zinco em geral estará presente na composição sorbente em uma quantidade na faixa de cerca de 10 por cento em peso a cerca de 90 por cento em peso, e preferivelmente em uma quantidade na faixa de cerca de 15 a cerca de 60 por cento em peso quando tais porcentagens em peso forem expressas em termos de óxido de zinco com base no peso total da composição sorbente.

20 A sílica em geral estará presente na composição sorbente em uma quantidade na faixa de cerca de 5 por cento em peso a cerca de 85 por cento em peso, preferivelmente em uma quantidade na faixa de cerca de 20 por cento em peso a cerca de 60 por cento em peso quando as porcentagens em peso forem expressas em termos da sílica com base no peso total da composição sorbente.

25 A alumina em geral estará presente na composição sorbente em uma quantidade na faixa de cerca de 5,0 por cento em peso a cerca de 30 por cento em peso, preferivelmente de cerca de 5,0 por cento em peso a cerca de 15 por cento em peso quando tais porcentagens em peso forem expressas em termos do peso da alumina comparado com o peso total do sistema sorbente.

30 Na fabricação da composição sorbente presentemente preferida,

os componentes primários de óxido de zinco, sílica e alumina são combinados um com o outro em proporções apropriadas por qualquer maneira adequada que forneça mistura íntima dos componentes para fornecer uma mistura substancialmente homogênea.

5 Qualquer meio adequado para misturar os componentes sorbentes pode ser usado para alcançar a dispersão desejada dos materiais. Tais meios incluem, entre outros, volteadores, conchas ou gamelas estacionárias, misturadores Muller, que são do tipo em batelada ou contínuos, misturadores de impacto e outros. É presentemente preferido usar um misturador Muller na mistura dos componentes de sílica, alumina e óxido de zinco.

10 Uma vez os componentes de sorbente são propriamente misturados para fornecer uma mistura configurável, a mistura resultante pode ser na forma de mistura líquida, massa, pasta ou pasta fluida. Se a mistura resultante for na forma de uma mistura líquida, a mistura líquida pode ser densificada e, por conseguinte particulada através da granulação da mistura densificada seguindo a secagem e calcinação da mesma. Quando a mistura de óxido de zinco, sílica e alumina resultar em uma forma da mistura que está ou em um estado de massa ou um estado de pasta, a mistura pode ser configurada para formar um grânulo particulado, extrudado, tablete, esfera, pélete ou microesfera. Presentemente preferidos são extrudados cilíndricos tendo de 0,079 cm a 1,27 cm (1/32 polegada a 1/2 polegada) de diâmetro e qualquer extensão adequada. O particulado resultante é depois seco e então calcinado. Quando a mistura for na forma de uma pasta fluida, a particulação da mesma é alcançada mediante secagem por atomização da pasta fluida para formar microesferas desta tendo um tamanho de cerca de 20 a cerca de 500 microns. Tais microesferas são então submetidas à secagem e calcinação. Seguindo a secagem e calcinação da mistura particulada, o particulado resultante pode ser impregnado com os componentes de promotor bimetálico selecionados na forma de uma solução, ou aquosa ou orgânica, que contém os metais elementares, compostos de óxido de metal ou de precursor de óxido de metal. Se desejado o componente de promotor bimetálico pode ser incorporado na mistura configurável que pode ser na forma de uma

mistura líquida, massa, pasta ou uma pasta fluida; que é depois configurada para formar um grânulo particulado, extrudado, tablete, esfera, pélete ou microesfera.

5 A secagem das partículas de suporte é realizada em uma temperatura na faixa de cerca de 65,55°C a cerca de 176,66°C (de cerca de 150°F a cerca de 350°F), durante um período de tempo na faixa de cerca de 1 a cerca de 24 horas.

10 A calcinação das partículas do suporte é realizada em uma temperatura na faixa de cerca de 204,44°C a cerca de 815,55°C (de cerca de 400°F a cerca de 1500°F), preferivelmente de cerca de 426,66°C a cerca de 704,44°C (de cerca de 800°F a cerca de 1300°F) durante um período de tempo na faixa de cerca de 1 a cerca de 24 horas.

15 A impregnação do suporte particulado pode ser alcançada pelo uso de soluções do metal selecionado que é formado do metal per se, óxido de metal ou um precursor para o mesmo. Tal impregnação pode ser realizada em etapas separadas onde o suporte particulado é seco ou seco e calcinado antes da adição do segundo componente de metal ao suporte.

20 Seguindo a impregnação das composições particuladas com o promotor bimetálico apropriado, o particulado impregnado resultante é depois submetido à secagem e calcinação sob condições supra-observadas para submissão do particulado calcinado à redução com um agente de redução, preferivelmente hidrogênio.

25 Os metais elementares, óxidos de metal ou compostos contendo metal do promotor bimetálico selecionado podem ser adicionados à mistura particulada mediante a impregnação da mistura com uma solução, ou aquosa ou orgânica que contém o metal elementar selecionado, óxido de metal ou compostos contendo metal.

30 A solução de impregnação é qualquer solução aquosa ou orgânica e as quantidades de tais soluções são tais para fornecer a impregnação do suporte particulado de modo que a composição bimetálica final, quando reduzida contenha um teor de promotor bimetálico suficiente para permitir a remoção de enxofre dos fluxos de gasolina craqueada quando contatados

com o mesmo ao mesmo tempo efetuando uma intensificação da retenção de olefina no produto de gasolina craqueada resultante.

Uma vez o promotor bimetálico tenha sido incorporado no suporte particulado, a valência reduzida desejada dos metais é alcançada se-
5 cando a composição resultante seguida pela calcinação e logo após submetendo a composição calcinada resultante à redução com um agente de redução adequado, preferivelmente hidrogênio, para produzir uma composição tendo nela um teor de metais de valência substancialmente reduzido que está presente em uma quantidade para permitir a remoção de enxofre
10 de uma gasolina craqueada e que alcançará a retenção de olefina intensificada desejada.

As composições de promotor bimetálico sólidas desta invenção têm a capacidade de reagir com e/ou quimiosorver compostos organo-
enxofre, tais como compostos tiofênicos. É também preferível que os sor-
15 bentes removam diolefinas e outros compostos de formação de goma da gasolina craqueada.

Do acima, pode ser apreciado em uma modalidade presente-
mente preferida desta invenção que as composições sorbentes que são
úteis no processo de dessulfurização desta invenção podem ser preparadas
20 por um processo que compreende:

(a) misturar óxido de zinco, sílica e alumina para formar uma mistura dos mesmos na forma de uma mistura líquida, massa, pasta ou pasta fluida;

(b) particular a mistura resultante para formar particulados desta
25 na forma de grânulos, extrudados, tabletes, péletes, esferas ou microesferas;

(c) secar o particulado resultante;

(d) calcinar o particulado seco;

(e) impregnar o particulado calcinado resultante com promotor
30 bimetálico;

(f) secar o particulado impregnado;

(g) calcinar o particulado seco resultante; e

(h) reduzir o produto particulado calcinado de (g) com um agente de redução adequado para produzir uma composição particulada tendo nela um teor de promotor bimetálico substancialmente reduzido e em que o teor de promotor bimetálico de valência reduzida está presente em uma quantidade suficiente para permitir a remoção com a mesma dose de enxofre de um fluxo fluido de gasolina craqueada quando contatado com o sorbente particulado contendo promotor bimetálico de valência substancialmente reduzida resultante.

Se desejado, os componentes do promotor bimetálico podem ser adicionados ao suporte individualmente do que por co-impregnação.

Além disso, o suporte impregnado pode ser seco ou calcinado após a adição de cada componente do promotor bimetálico.

Também, os componentes do promotor bimetálico podem ser adicionados à mistura de suporte antes da particulação da composição sorbente, em cujo caso a composição resultante pode, logo após, ser seca e calcinada.

O processo para usar os novos sorbentes para dessulfurizar gasolina craqueada para fornecer uma gasolina craqueada dessulfurizada com retenção intensificada de olefina compreende:

(a) dessulfurizar em uma zona de dessulfurização uma gasolina craqueada com um sorbente contendo promotor bimetálico de valência reduzida sólido;

(b) separar a gasolina craqueada dessulfurizada do sorbente sólido sulfurizado resultante;

(c) regenerar pelo menos uma parte do sorbente sólido sulfurizado para produzir um sorbente sólido dessulfurizado regenerado;

(d) reduzir pelo menos uma parte do sorbente sólido regenerado para produzir um sorbente contendo promotor bimetálico de valência reduzida sólido; e logo após

(e) retornar pelo menos uma parte do sorbente contendo promotor bimetálico de valência reduzida sólido regenerado para a zona de dessulfurização.

A etapa de dessulfurização (a) da presente invenção é realizada sob uma série de condições que inclui pressão total, temperatura, velocidade espacial por hora de peso e fluxo de hidrogênio. Estas condições são de modo que o sorbente contendo níquel reduzido sólido possa dessulfurizar a gasolina craqueada ou combustível diesel dessulfurizado para produzir uma gasolina craqueada dessulfurizada ou um combustível diesel dessulfurizado e um sorbente sulfurizado.

Na realização da etapa de dessulfurização do processo da presente invenção, prefere-se que a gasolina craqueada de alimentação seja em uma fase de vapor. No entanto, na prática da invenção não é essencial, embora preferido, que a alimentação seja totalmente em um estado de vapor ou gasoso.

A pressão total pode ser na faixa de cerca de 1,05 a cerca de 105,45 kg/cm² (de cerca de 15 psia a cerca de 1500 psia). No entanto, é presentemente preferido que a pressão total seja na faixa de cerca de 3,51 kg/cm² a cerca de 35,15 kg/cm² (de cerca de 50 psia a cerca de 500 psia).

Em geral, a temperatura deve ser suficiente para manter a gasolina craqueada essencialmente em uma fase de vapor. Embora tais temperaturas possam ser na faixa de cerca de 37,77°C a cerca de 537,77°C (de cerca de 100°F a cerca de 1000°F), é presentemente preferido que a temperatura seja na faixa de cerca de 204,44°C a cerca de 426,66°C (de cerca de 400°F a cerca de 800°F) quando tratar como gasolina craqueada.

A velocidade espacial por hora de peso (WHSV) é definida quanto às gramas de alimentação de hidrocarboneto por grama de sorbente na zona de dessulfurização por hora. Na prática da presente invenção, tal WHSV deve ser na faixa de cerca de 0,5 a cerca de 50, preferivelmente de cerca de 1 a cerca de 20 hr⁻¹.

Na realização da etapa de dessulfurização, é presentemente preferido que um agente seja empregado que interfira com qualquer quimi-absorção ou reação possível dos compostos olefínicos e aromáticos nos fluidos que estão sendo tratados com o sorbente contendo promotor bi-metálico reduzido sólido. Um tal agente é presentemente preferido ser

hidrogênio.

O fluxo de hidrogênio na zona de dessulfurização é em geral de modo que a razão molar de alimentação de hidrogênio para hidrocarboneto seja na faixa de cerca de 0,1 a cerca de 10 e preferivelmente na faixa de
5 cerca de 0,2 a cerca de 3,0.

A zona de dessulfurização pode ser qualquer zona em que a dessulfurização da gasolina craqueada ou combustível diesel de alimentação possa ocorrer. Exemplos de zonas adequadas são reatores de leito fixo, reatores de leito móvel, reatores de leito fluidizado e reatores de transporte.
10 Presentemente, um reator de leito fluidizado ou um reator de leito fixo é preferido.

Se desejado, durante a dessulfurização dos fluidos vaporizados, diluentes tais como metano, dióxido de carbono, gás de combustão e nitrogênio podem ser usados. Dessa forma, não é essencial para a prática do
15 processo da presente invenção que um hidrogênio de alta pureza seja empregado em alcançar a dessulfurização desejada da gasolina craqueada ou do combustível diesel.

É presentemente preferido quando utilizar um sistema fluidizado que um sorbente contendo promotor bimetálico reduzido sólido seja usado
20 que tem um tamanho de partícula na faixa de cerca de 20 a cerca de 1000 micrômetros. Preferivelmente, tais sorbentes devem ter um tamanho de partícula de cerca de 40 a cerca de 500 micrômetros. Quando um sistema de leito fixo for empregado para a prática do processo de dessulfurização desta invenção, o sorbente deve ser de modo a ter um tamanho de partícula na
25 faixa a cerca de 0,079 cm a cerca de 1,27 cm (de cerca de 1/32 polegada a cerca de 1/2 polegada) de diâmetro.

É também presentemente preferido usar sorbentes contendo metais reduzidos sólidos que tenham uma área de superfície de cerca de 1 metro quadrado por grama a cerca de 1000 metros quadrados por grama de
30 sorbente sólido.

A separação dos fluidos dessulfurizados gasosos ou vaporizados e sorbente sulfurizado pode ser acompanhada por qualquer meio co-

nhecido na técnica que possa separar um sólido de um gás. Exemplos de tais meios são dispositivos ciclônicos, câmeras de assentamento ou outros dispositivos de colisão para separar sólidos e gases. A gasolina craqueada gasosa dessulfurizada ou combustível diesel dessulfurizado pode então ser
5 restabelecido e preferivelmente liquefeito.

A gasolina craqueada gasosa é uma composição que contém em parte, olefinas, aromáticos e compostos contendo enxofre bem como parafinas e naftalenos.

A quantidade de olefinas em gasolina craqueada gasosa é em
10 geral na faixa de cerca de 10 a 35 por cento em peso com base no peso da gasolina craqueada gasosa.

A quantidade de aromáticos na gasolina craqueada gasosa é em geral na faixa de cerca de 20 a cerca de 40 por cento em peso com base no peso da gasolina craqueada gasosa.

15 A quantidade de enxofre nas gasolinas craqueadas pode variar de cerca de 100 partes por milhão de enxofre em peso da gasolina craqueada gasosa a cerca de 10.000 partes por milhão em peso da gasolina craqueada gasosa antes do tratamento de tais fluidos com o sistema de sorbente da presente invenção.

20 Embora a retenção intensificada de olefina nas gasolinas craqueadas seja alcançada através do uso dos novos sorbentes contendo promotor bimetálico da presente invenção para a dessulfurização de um fluxo de gasolina craqueada, os sorbentes podem também ser usados para dessulfurizar um fluxo de combustível diesel, embora tais combustíveis diesel
25 não tenham um teor de olefina, eles contém de 10 a 90 por cento de aromáticos bem como tendo um teor de enxofre de 100 partes por milhão a cerca de 50.000 partes por milhão.

A quantidade de enxofre nas gasolinas craqueadas ou nos combustíveis diesel seguindo o tratamento dos mesmos de acordo com o processo de dessulfurização desta invenção é menos do que 100 partes por
30 milhão.

Na realização do processo desta invenção, se desejado, uma

unidade de separação pode ser inserida antes do regenerador para regeneração do sorbente sulfurizado que servirá para remover uma parte, preferivelmente toda, de quaisquer hidrocarbonetos do sorbente sulfurizado ou antes da zona de redução de hidrogênio para remover o oxigênio e o dióxido de enxofre do sistema antes da introdução do sorbente regenerado na zona de ativação de sorbente. A separação compreende uma série de condições que inclui pressão total, temperatura e pressão parcial de agente de separação.

Preferivelmente, a pressão total em um separador, quando empregada, é em uma faixa de cerca de 1,75 kg/cm² a cerca de 35,15 kg/cm² (de cerca de 25 psia a cerca de 500 psia).

A temperatura para tais separadores pode ser na faixa de cerca de 37,77°C a 537,77°C (de cerca de 100°F a cerca de 1000°F).

O agente de separação é uma composição que auxilia remover os hidrocarbonetos do sorbente sólido sulfurizado. Presentemente, o agente de separação preferido é nitrogênio.

A zona de regeneração de sorbente emprega uma série de condições de modo que pelo menos uma parte do sorbente sulfurizado seja dessulfurizada.

A pressão total na zona de regeneração é em geral na faixa de cerca de 0,70 a cerca de 105,45 kg/cm² (de cerca de 10 a cerca de 1500 psia). Presentemente preferido é uma pressão total na faixa de cerca de 1,75 kg/cm² a cerca de 35,15 kg/cm² (de cerca de 25 psia a cerca de 500 psia).

A pressão parcial do agente de remoção de enxofre é em geral na faixa de cerca de 1 por cento a cerca de 25 por cento da pressão total.

O agente de remoção de enxofre é uma composição que ajuda a gerar compostos contendo oxigênio de enxofre gasoso tal como dióxido de enxofre, bem como separar por combustão quaisquer depósitos de hidrocarboneto remanescentes que possam estar presentes. Correntemente, os gases contendo oxigênio tais como ar são o agente de remoção de enxofre preferido.

A temperatura na zona de regeneração é em geral de cerca de 37,77°C a cerca de 815,55°C (de cerca de 100°F a cerca de 1500°F) com uma temperatura na faixa de cerca de 426,66°C a cerca de 648,88°C (de cerca de 800°F a cerca de 1200°F) sendo presentemente preferida.

5 A zona de regeneração pode ser qualquer vaso em que a dessulfurização ou regeneração do sorbente sulfurizado possa ocorrer.

O sorbente dessulfurizado é depois reduzido em uma zona de ativação com um agente de redução de modo que pelo menos uma parte do teor do promotor bimetálico da composição sorbente seja reduzida para pro-
10 duzir um sorbente contendo metal reduzido sólido tendo nele uma quantidade de metais reduzidos para permitir a remoção de componentes de enxofre de um fluxo de gasolina craqueada ou combustível diesel.

Em geral, quando de prática do processo desta invenção, a redução do sorbente contendo promotor bimetálico sólido dessulfurizado é re-
15 alizada em uma temperatura na faixa de cerca de 37,77°C a cerca de 815,55°C (de cerca de 100°F a cerca de 1500°F) e uma pressão na faixa de cerca de 1,05 a cerca de 105,45 kg/cm² (de cerca de 15 a 1500 psia). Tal redução é realizada durante um tempo suficiente para alcançar o nível desejado de redução de metal no sistema de sorbente. Tal redução pode
20 em geral ser alcançada em um período de cerca de 0,01 a cerca de 20 horas.

Seguindo a ativação do sorbente particulado regenerado, pelo menos uma parte do sorbente ativado resultante (reduzido) pode ser retornada à unidade de dessulfurização.

25 Quando da realização do processo da presente invenção em um sistema de leito fixo, as etapas de dessulfurização, regeneração, separação e ativação são acompanhadas em uma zona ou vaso simples.

A gasolina craqueada dessulfurizada resultante da prática da presente invenção pode ser usada na formulação de misturas de gasolina
30 para fornecer produtos de gasolina adequados para consumo comercial.

Os combustíveis diesel dessulfurizados resultantes da prática da presente invenção podem igualmente ser usados para o consumo comercial

onde um combustível contendo baixo teor de enxofre for desejado.

EXEMPLOS

Os exemplos a seguir são intencionados ser ilustrativos da presente invenção e instruir alguém versado na técnica para produzir e usar a
5 invenção. Estes exemplos não são intencionados a limitar a invenção de forma alguma.

EXEMPLO I

Um sorbente de metal níquel reduzido sólido (Sorbente A, contendo 30 % de níquel) foi produzido misturando a seco 9,07 kg (20,02 libras)
10 de sílica de diatomita e 11,34 kg (25,03 libras) de óxido de zinco em um misturador Muller durante 15 minutos para produzir uma primeira mistura. Enquanto ainda misturando, uma solução contendo 2,89 kg (6,38 libras) de alumina de Disperal (Condea), 10,19 kg (22,5 libras) de água desionizada e 316 gramas de ácido acético glacial, foram adicionados ao misturador Muller
15 para produzir uma segunda mistura. Após adicionar estes componentes, a mistura continuou durante um adicional de 30 minutos. Esta segunda mistura foi então seca a 148,88°C (300°F) durante 1 hora e depois calcinada a 635°C (1175°F) durante 1 hora para formar uma terceira mistura. Esta terceira mistura foi depois particulada mediante granulação usando um Granulador Stokes Pennwalt equipado com uma peneira de 50 mesh. A mistura granulada resultante foi depois impregnada com 336,9 gramas de hexaidrato de nitrato de níquel dissolvidos em 44 gramas de água desionizada por 454 gramas da terceira mistura granulada para produzir um particulado impregnado. A mistura impregnada foi seca a 148,88°C (300°F) durante
20 uma hora e depois calcinada a 635°C (1175°F) durante uma hora para formar uma composição contendo óxido de níquel particulado sólido. 454 gramas do primeiro sorbente impregnado de níquel foram submetidos a uma segunda impregnação com 336,9 gramas de hexaidrato de nitrato de níquel dissolvidos em 44 gramas de água desionizada. Após a segunda
25 impregnação, mais uma vez as partículas impregnadas foram secas a 148,88°C (300°F) durante uma hora depois calcinadas a 635°C (1175°F) durante uma hora.

O particulado contendo óxido de níquel sólido foi depois reduzido submetendo-o em uma temperatura de 371,11°C (700°F), uma pressão total de 1,05 kg/cm² (15 psia) e uma pressão parcial de hidrogênio de 1,05 kg/cm² (15 psia) durante 0,5 hora para produzir um sorbente de níquel reduzido sólido em que o componente de níquel da composição sorbente foi reduzido substancialmente à valência zero.

A redução da composição calcinada sólida particulada compreendendo óxido de zinco, sílica, alumina e um composto de níquel para obter o sorbente desejado tendo um teor de níquel de valência reduzida é realizada no reator como descrito no Exemplo IV.

EXEMPLO II

Um sorbente de metal de cobalto reduzido sólido (Sorbente B, contendo 30 % de cobalto) foi produzido misturando a seco 9,07 kg (20,02 libras) de sílica de diatomita e 11,34 kg (25,03 libras) de óxido de zinco em um misturador Muller durante 15 minutos para produzir uma primeira mistura. Enquanto ainda misturando, uma solução contendo 2,89 kg (6,38 libras) de alumina de Disperal (Condea), 10,19 kg (22,5 libras) de água desionizada e 316 gramas de ácido acético glacial, foram adicionados ao misturador Muller para produzir uma segunda mistura. Após adicionar estes componentes, a mistura continuou durante um adicional de 30 minutos. Esta segunda mistura foi então seca a 148,88°C (300°F) durante 16 horas e depois calcinada a 635°C (1175°F) durante uma hora para formar uma terceira mistura. Esta terceira mistura foi depois particulada mediante granulação usando um Granulador Stokes Pennwalt equipado com uma peneira de 50 mesh. 200 gramas da mistura granulada resultante foram depois impregnados com 148 gramas de hexaidrato de nitrato de cobalto dissolvidos em 43 gramas de água desionizada quente (93,33°C (200°F)) para produzir uma mistura impregnada particulada. O particulado impregnado foi seco a 148,88°C (300°F) durante uma hora e depois calcinado a 635°C (1175°F) durante uma hora. 100 gramas do particulado calcinado foram impregnados com uma solução de 74 gramas de hexaidrato de nitrato de cobalto dissolvidos em 8 gramas de água desionizada quente para produzir um produto

particulado impregnado que foi depois seco a 148,88°C (300°F) durante uma hora depois calcinado a 635°C (1175°F) durante uma hora para formar um sorbente de óxido de cobalto sólido.

O sorbente de óxido de cobalto sólido foi depois reduzido submetendo-o a uma temperatura de 371,11°C (700°F), uma pressão total de 1,05 kg/cm² (15 psia) e uma pressão parcial de hidrogênio de 1,05 kg/cm² (15 psi) durante 60 minutos para produzir um sorbente de cobalto reduzido sólido em que o componente de cobalto do sorbente foi reduzido substancialmente à valência zero.

10 EXEMPLO III

Um sorbente de níquel-cobalto bimetálico reduzido sólido (Sorbente C, contendo 15 % de cada um de níquel e de cobalto) foi produzido misturando a seco 9,07 kg (20,02 libras) de óxido de zinco de diatomita em um misturador Miller durante 15 minutos para produzir uma primeira mistura.

15 Enquanto ainda misturando, uma solução contendo 2,89 kg (6,38 libras) de alumina de Disperal (Condea), 10,19 kg (22,5 libras) de água desionizada e 316 gramas de ácido acético glacial, foram adicionados ao misturador Muller para produzir uma segunda mistura. Após adicionar estes componentes, a mistura continuou durante um adicional de 30 minutos. Esta segunda mistura

20 foi então seca a 148,88°C (300°F) durante 16 horas e depois calcinada a 635°C (1175°F) durante uma hora para formar uma terceira mistura. Esta terceira mistura foi depois particulada mediante granulação usando um Granulador Stokes Pennwalt equipado com uma peneira de malha 50. 200 gramas da mistura granulada resultante foram depois impregnados com 148

25 gramas de hexaidrato de nitrato de cobalto dissolvida em 43 gramas de água desionizada quente (93,33°C (200°F)) para produzir uma mistura impregnada particulada. O particulado impregnado foi seco a 148,88°C (300°F) durante uma hora e depois calcinado a 635°C (1175°F) durante uma hora.

30 100 gramas do particulado impregnado com cobalto, seco e calcinado foram impregnados com uma solução de 74,3 gramas de hexaidrato de nitrato de cobalto dissolvidos em 6,4 gramas de água desionizada quente para produzir um produto particulado impregnado que foi depois seco a

148,88°C (300°F) durante uma hora depois calcinado a 635°C (1175°F) durante uma hora para formar um sorbente de óxido de cobalto-níquel sólido.

5 O sorbente de óxido de cobalto-níquel sólido foi depois reduzido submetendo-o a uma temperatura de 371,11°C (700°F), uma pressão total de 1,05 kg/cm² (15 psia) e uma pressão parcial de hidrogênio de 1,05 kg/cm² (15 psi) durante 60 minutos para produzir um sorbente de cobalto-níquel reduzido sólido em que o componente de cobalto-níquel da composição sorbente foi reduzido substancialmente à valência zero.

10 A redução da composição calcinada sólida particulada compreendendo óxido de zinco, sílica, alumina cobalto e um composto de níquel para obter o sorbente desejado tendo um teor de cobalto níquel de valência reduzida foi realizada no reator como descrito no Exemplo IV.

EXEMPLO IV

15 Os sorbentes de metal reduzido sólido particulado como preparado no Exemplo I-III foi testado por sua capacidade de dessulfurização como segue.

Um tubo de reator de quartzo de 2,54 cm (1 polegada) foi carregado com as quantidades indicadas como acima observado do sorbente dos Exemplos I-III. O sorbente de metal sólido foi colocado em uma frita no meio do reator e submetido à redução com hidrogênio como observado nos Exemplos I-III. A gasolina craqueada gasosa tendo cerca de 345 partes por milhão de enxofre em peso dos compostos contendo enxofre com base no peso da gasolina craqueada gasosa e tendo de cerca de 95 por cento em peso de compostos tiofênicos (tais como, por exemplo, benzotiofenos de alquila, tiofenos de alquila, benzotiofeno e tiofeno) com base no peso de compostos contendo enxofre é a gasolina craqueada gasosa foi bombeada para cima através do reator. A taxa foi 13,4 milímetros por hora. Isto produziu sorbente sólido sulfurizado e gasolina craqueada gasosa.

30 Tanto o Sorbente A (30 % de níquel) quanto o Sorbente B (30 % de cobalto) foram eficazes na remoção do teor de enxofre da gasolina de

345 ppm a cerca de menos do que 5 ppm sob as condições mostradas na Tabela I. No entanto, sob as condições de dessulfurização uma perda significativa no teor de olefina foi observada, isto é, o teor de olefina da gasolina foi reduzido de 22,0 por cento em peso na alimentação para 11,0 e 14,0 por cento em peso no produto quando o Sorbente A e o Sorbente B foram utilizados para remover o enxofre.

O Sorbente C da invenção foi testado por dois ciclos. Após o ciclo 1, o Sorbente C sulfurizado foi submetido às condições de dessulfurização que incluía uma temperatura de 482,22°C (900°F), uma pressão total de 1,05 kg/cm² (15 psia) e uma pressão parcial de oxigênio de 0,04 a 0,21 kg/cm² (0,6 a 3,1 psi) durante um período de tempo de 1 a 2 horas. Tais condições são doravante referidas como "condições de regeneração" para produzir um sorbente bimetálico dessulfurizado. Este sorbente foi depois submetido às condições de redução que incluía uma temperatura de 371,11°C (700°F), uma pressão total de 1,05 kg/cm² (15 psia) e uma pressão parcial de hidrogênio de 1,05 kg/cm² (15 psi) durante um período de tempo de 1,25 hora. Tais condições são doravante referidas como "condições de redução".

A composição sorbente de metal de cobalto-níquel reduzido sólido resultante foi depois usada no Ciclo 2. Novamente uma redução no teor de enxofre de 345 ppm para menos ou igual a 5 ppm resultou quando a o Sorbente C da invenção, contendo uma combinação de 15 por cento em peso cada um de cobalto e níquel, foi testado, foi inesperadamente descoberto que a retenção de olefina foi drasticamente melhorada quando comparado ou com o Sorbente A ou Sorbente B que continha apenas níquel ou cobalto, respectivamente. Aparentemente, um efeito sinérgico inesperado da combinação dos dois metais resulta na retenção de olefina de 18,3 por cento em peso versus 22,0 por cento em peso na alimentação embora no caso do Sorbente A (30 por cento em peso de níquel) e do Sorbente B (30 por cento de cobalto), o teor de olefina do fluxo tratado foi reduzido para 11 e 14 por cento em peso, respectivamente.

Os resultados dos testes estão relacionados na Tabela I.

TABELA I					
Condições do reator	Sorbente A	Sorbente B	Sorbente C		
quantidade (gramas)	10	10	10		
TP ¹	1,05 Kg/cm ² (15)	1,05 Kg/cm ² (15)	1,05 Kg/cm ² (15)		
HPP ²	12,24 Kg/cm ² (13,2)	12,24 Kg/cm ² (13,2)	12,24 Kg/cm ² (13,2)		
°C (°F)	371,11°C (700)	371,11°C (700)	371,11°C (700)		
TOS ³				Ciclo 1	Ciclo 2
1	<5	5		<5	5
2	<5	<5		<5	5
3	<5	<5		<5	<5
4	<5	<5		5	5
5		<5			
% em peso de olefinas	11,0	14,0		18,3 ⁵	
¹ Pressão total em psia (kg/cm ²) ² Pressão de partícula de hidrogênio em psia (kg/cm ²) ³ O tempo sob fluxo em horas. ⁴ A quantidade de compostos contendo enxofre deixado na gasolina craqueada dessulfurizada em partes por milhão de enxofre em peso da gasolina craqueada dessulfurizada. ⁵ Teores de olefina medidos em uma amostra de compósito da Operação 1 e Operação 2.					

EXEMPLO V

Uma segunda composição sorbente de níquel-cobre bimetálico reduzido sólido contendo 15 % de níquel e 5 % de cobre, (Sorbente D), foi preparada como segue:

- 5 363 gramas de sílica de diatomita foram misturados com 443 gramas de solução de alumina de Nyacol Al-20 em um misturador Muller. Enquanto ainda misturando 454 gramas de pó de óxido de zinco seco foram depois adicionados à mistura acima e também misturados durante 30 minu-

tos para formar uma pasta extrusável. Esta pasta foi extrudada através de uma extrusora Bonnot de laboratório de 2,54 cm (1 polegada) empregando uma matriz contendo orifícios de 0,158 cm (1/16 polegadas). O extrudado líquido foi seco a 148,88°C (300°F) durante uma hora e calcinado a 635°C (1175°F) durante uma hora. 500 gramas de extrudado seco foram depois impregnados com uma solução de 371,4 gramas de hexaidrato de nitrato de níquel dissolvidos em 36,5 ml de água desionizada. O níquel impregnado foi seco a 148,88°C (300°F) durante uma hora e depois calcinado a 635°C (1175°F) durante uma hora. 100 gramas do primeiro sorbente impregnado com níquel foram submetidos a uma segunda impregnação com 19,0 gramas de triidrato de nitrato de cobre dissolvidos em 27 gramas de água desionizada. Após a segunda impregnação, uma vez novamente os extrudados impregnados foram secos a 148,88°C (300°F) durante uma hora e depois calcinados a 635°C (1175°F) durante uma hora.

O sorbente de óxido de níquel sólido extrudado foi depois moído em partículas de tamanho de 12 x 12 mesh e depois reduzidos no reator submetendo-o a uma temperatura de 371,11°C (700°F), uma pressão total de 1,05 kg/cm² (15 psia) e uma pressão parcial de hidrogênio de 1,05 kg/cm² (15 psia) durante 2 horas para produzir um sorbente de promotor bimetálico reduzido sólido em que o componente de promotor bimetálico do sorbente foi substancialmente reduzido.

EXEMPLO VI

O sorbente de níquel-cobre reduzido sólido particulado como preparado no Exemplo V foi testado por sua capacidade de dessulfurização como descrito no Exemplo IV. Os resultados dos testes mostrados na Tabela II claramente demonstram a eficácia do promotor bimetálico, Sorbente D, na remoção do enxofre da gasolina de 345 ppm a cerca de menos do que 5 ppm. Foi inesperadamente observado que o sorbente de níquel-cobre bimetálico efetuou uma retenção melhorada de teor de olefina (15,8 por cento em peso) quando comparado com um sorbente de níquel apenas (11,0 por cento em peso). A alimentação de gasolina continha 22,0 por cento em peso de olefinas.

Os resultados dos testes estão relacionados na Tabela II.

TABELA II	
Condições do reator	Sorbente D
Quantidade (g)	10
TP ¹	1,05 Kg/cm ² (15)
HPP ²	12,24 Kg/cm ² (13,2)
°C (°F)	371,11 (700)
TOS ³	Enxofre ⁴
1	<5
2	5
3	<5
% em peso de olefinas	15,8
¹ Pressão total em psia (kg/cm ²)	
² Pressão de parcial de hidrogênio em psia (kg/cm ²)	
³ O tempo sob fluxo em horas.	
⁴ A quantidade de compostos contendo enxofre deixado na gasolina craqueada dessulfurizada em partes por milhão de enxofre em peso da gasolina craqueada dessulfurizada.	
⁵ Teores de olefina medidos em uma amostra de compósito da Operação 1 e Operação 2.	

Os exemplos específicos aqui divulgados são para ser considerados como sendo primariamente ilustrativos. Várias alterações além daquelas descritas sem dúvida ocorrerão àqueles versados na técnica; e tais alterações são para ser entendidas como que formando uma parte desta invenção desde que elas encaixem dentro do espírito e escopo das reivindicações em anexo.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição sorbente adequada para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas, caracterizada pelo fato de que compreende:

- 5 (a) um promotor bimetálico compreendendo níquel e cobalto, e
(b) um suporte particulado que compreende óxido de zinco e um veículo inorgânico ou orgânico;

em que o dito promotor bimetálico foi submetido à ativação de modo que a valência de uma porção substancial dos metais do dito promotor bimetálico é zero e em que o promotor bimetálico está presente em um estado de valência reduzido e em uma quantidade que efetua a remoção de enxofre de um fluxo de gasolina craqueada quando contatado com o mesmo sob condições de dessulfurização.

2. Composição sorbente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a razão dos metais do dito promotor bimetálico é na faixa de 20:1 a 1:20.

3. Composição sorbente de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de que a razão de níquel para cobalto é de 1:1.

4. Composição sorbente de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o dito níquel e o dito cobalto estão presentes em uma quantidade na faixa de 5 a 40 por cento em peso, com base no peso total da composição sorbente.

5. Composição sorbente de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o dito suporte particulado é compreendido de óxido de zinco, sílica e alumina.

25 6. Composição sorbente de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o dito óxido de zinco está presente em uma quantidade na faixa de 10 a 90 por cento em peso, a dita sílica está presente em uma quantidade na faixa de 5 a 85 por cento em peso e a dita alumina está presente em uma quantidade na faixa de 5 a 30 por cento em peso.

30 7. Composição sorbente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que a dita composição é um particulado na forma de um grânulo, extrudado, comprimido, esfera, pélete ou microesfera.

8. Processo para a produção de uma composição sorbente, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 7, adequada para a remoção de enxofre de gasolinas craqueadas, caracterizado pelo fato de que compreende:

- 5 (a) impregnar o suporte particulado que compreende óxido de zinco e um veículo inorgânico ou orgânico, com o promotor bimetálico compreendendo níquel e cobalto;
- (b) secar o particulado impregnado da etapa (a);
- (c) calcinar o particulado seco da etapa (b); e logo após
- 10 (d) reduzir a valência do promotor bimetálico no particulado calcinado resultante da etapa (c) com um agente de redução adequado sob condições adequadas para produzir uma composição particulada, em que a valência de uma porção substancial de metais do dito promotor bimetálico é zero, tal que a composição contendo o promotor bimetálico com valência
- 15 reduzida efetua a remoção de enxofre de um fluxo de gasolina craqueada quando contatado com o dito promotor bimetálico com valência reduzida sob condições de dessulfurização.

9. Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o dito particulado é seco em uma temperatura na faixa de

20 65,5°C a 177°C (de 150°F a 350°F).

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o dito particulado é calcinado em uma temperatura na faixa de 204°C a 815,5°C (de 400°F a 1500°F).

11. Processo para a produção de uma composição sorbente como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, caracterizado pelo fato de que compreende:

25

- (a) incorporar o promotor bimetálico em uma composição de suporte não particulada;
- (b) particular a composição de suporte e promotor bimetálico
- 30 resultante da etapa (a);
- (c) secar o particulado contendo o promotor bimetálico;
- (d) calcinar o particulado contendo o promotor bimetálico seco

da etapa (c); e logo após

(e) reduzir o particulado calcinado resultante da etapa (d) com um agente de redução adequado sob condições adequadas para produzir uma composição sorbente na qual o promotor bimetálico está em um estado de valência reduzida.

5 12. Processo para a remoção de enxofre de um fluxo de uma gasolina craqueada ou um combustível diesel, caracterizado pelo fato de que compreende:

(a) contatar o dito fluxo com uma composição sorbente como definida em qualquer uma das reivindicações de 1 a 7, na qual os metais promotores intensificam a retenção de olefina no dito fluxo, sob condições tais que seja formado um fluxo de fluido dessulfurizado e um sorbente sulfu-

15 rizado;

(b) separar o fluxo fluido dessulfurizado resultante do dito sorbente sulfurizado;

(c) regenerar pelo menos uma parte do sorbente sulfurizado separado em uma zona de regeneração para remover pelo menos uma parte do enxofre nele absorvido;

(d) reduzir o sorbente dessulfurizado resultante da etapa (c) em uma zona de ativação para fornecer um promotor bimetálico de valência reduzida que efetuará a remoção de enxofre de um fluxo de gasolina craqueada ou um combustível diesel quando contatado com o mesmo; e

(e) retornar pelo menos uma parte do sorbente contendo promotor bimetálico reduzido, dessulfurizado resultante para a dita zona de dessulfurização.

25 13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o dito fluxo é gasolina craqueada.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dita dessulfurização é realizada em uma temperatura na faixa de 37,7°C a 538°C (de 100°F a 1000°F) e em um a pressão na faixa de 0,1 a 10,34 MPa (de 1,05 a 105,45 kg/cm²)) durante um tempo suficiente para efetuar a remoção de enxofre do dito fluxo.

15. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a dita regeneração é realizada em uma temperatura na faixa de 37,7°C a 815,5°C (de 100°F a 1500°F) e uma pressão na faixa de 0,07 a 10,34 Mpa (de 0,7 a 105,45 kg/cm²) durante um tempo suficiente para efetuar a remoção de pelo menos uma parte do enxofre do sorbente sulfurizado.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que é empregado ar como um agente de regeneração na dita zona de regeneração.

17. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que o dito sorbente regenerado é submetido à redução com hidrogênio em uma zona de ativação que é mantida em uma temperatura na faixa de 37,7°C a 815,5°C (de 100°F a 1500°F) e em uma pressão na faixa de 0,10 a 10,34 MPa (de 15 a 1500 psia (de 1,05 a 105,45 kg/cm²)) e durante um período de tempo suficiente para efetuar uma redução substancial da valência do teor de metal do promotor bimetálico do dito sorbente.

18. Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que o dito sorbente sulfurizado separado é separado antes da introdução na dita zona de regeneração.

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o sorbente regenerado é separado antes da introdução na dita zona de ativação.

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÃO SORBENTE PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DE GASOLINAS CRAQUEADAS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DA MESMA E PROCESSO PARA A REMOÇÃO DE ENXOFRE DE UM FLUXO DE UMA GASOLINA CRAQUEADA OU UM COMBUSTÍVEL DIESEL"**.

Novos sistemas sorbentes para a dessulfurização de gasolina craqueada são fornecidos que são compreendidos de um promotor bimetálico em um suporte particulado tal qual aquele formado de óxido de zinco e um veículo inorgânico ou orgânico. Tais promotores bimetálicos são formados de pelo menos dois metais do grupo que consiste em níquel, cobalto, ferro, manganês, cobre, zinco, molibdênio, tungstênio, prata, estanho, antimônio e vanádio com a valência dos mesmos sendo reduzida, preferivelmente para zero. Os processos para a produção de tais sorbentes são fornecidos em que o sorbente é preparado de suportes particulados impregnados ou misturados com o compósito de suporte antes da particulação, secagem e calcinação. Também divulgado é o uso de tais novos sorbentes na dessulfurização de gasolina craqueada onde é alcançada não apenas a remoção do enxofre mas também um aumento na retenção de olefina no produto dessulfurizado. Tais sorbentes podem também ser utilizados para o tratamento de outros fluxos contendo enxofre tais como combustíveis diesel.