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

(11) **PI 0816860-1 B1**

(22) Data do Depósito: 11/09/2008

(45) Data de Concessão: 22/08/2017

(54) Título: PROCESSO PARA A DESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE GASOLINA DE PIRÓLISE PESADA

(51) Int.Cl.: C10G 45/02; C10G 45/32; C10G 65/06

(30) Prioridade Unionista: 18/09/2007 US 60/973.336

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

(72) Inventor(es): PAUL BENJERMAN HIMELFARB

"PROCESSO PARA A DESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE GASOLINA DE PIRÓLISE PESADA"

[001]A presente invenção está dirigida a um processo para a dessulfurização profunda de gasolina de pirólise pesada para produzir uma gasolina com um teor de enxofre muito baixo ou um estoque de mescla de gasolina com um número de octanas relativamente alto.

[002]A gasolina de pirólise pesada (também denominada "pygas pesada" é um subproduto líquido do processo de craqueamento com vapor d'água para obtenção de etileno e propileno. A gasolina de pirólise pesada é uma mistura de hidrocarboneto altamente insaturado (faixa de carbono de aproximadamente C_7-C_{10-11}) que contém diolefinas e alquenil aromáticos (por exemplo, estireno), assim como mono olefinas e um alto teor de aromáticos, cujos últimos são desejáveis pelo fato de que eles contribuem para o número de octanas relativamente alto de gasolina de pirólise pesada. Além disso, a gasolina de pirólise pesada contém hidrocarbonetos que contêm heteroátomo indesejável, tais como compostos orgânicos de enxofre, que devem ser reduzidos até baixos níveis para permitir o uso de gasolina de pirólise pesada como um produto de gasolina ou um estoque de mescla de gasolina. No entanto, na redução dos compostos orgânicos de enxofre até níveis muito baixos, é importante que os compostos aromáticos favoráveis, que contribuem para um alto número de octanas, não são convertidos a compostos menos desejáveis.

[003]Um processo anterior para a hidrogenação de gasolina de pirólise é divulgado na U.S. 3.556.983. Este processo inclui duas etapas com as diolefinas da gasolina de pirólise que é hidrogenada seletivamente na primeira etapa e, depois disso, o hidrocarboneto proveniente da primeira etapa é ainda hidrogenado em uma segunda etapa. O catalisador usado em ambas as etapas de hidrogenação é de metal nobre sobre um suporte de espinélio de alumínio. A alimentação inicial, isto é, a gasolina de pirólise, é dessulfurizada até uma extensão considerável além de ter as olefinas removidas.

[004]A U.S. 3.691.066 divulga um processo para a hidrogenação seletiva da gasolina produzida por craqueamento térmico, isto é, gasolina de pirólise, que contém diolefinas, monoolefinas, compostos aromáticos e de enxofre, para reduzir o teor de diolefina e o teor de enxofre orgânico. O catalisador usado neste processo é um catalisador de níquel sobre suporte. O catalisador contém desde 1 até 50 % em peso de níquel sobre um suporte refratário com o níquel sendo pelo menos parcialmente sulfetado com uma proporção atômica de enxofre para níquel na faixa de 0,01 até 0,4. A U.S. 4.059.504 divulga a hidrogenação seletiva de dienos e o enxofre do mercáptan contido na gasolina de pirólise em um processo que usa um catalisador que é suportado em sulfeto de cobalto-tungstênio sobre uma alumina de grande área da superfície.

[005]A U.S. 4.113.603 divulga um processo em duas etapas para hidrotratamento de uma gasolina de pirólise que contém dienos e enxofre do mercáptan. A primeira etapa é responsável pela redução do enxofre do mercáptan com o uso de um catalisador de metal não nobre. A primeira etapa é seguida por uma segunda etapa que é responsável pela redução do dieno com o uso de um catalisador de metal nobre. O produto fornecido é "doctor sweet".

[006]Em vista do fato de que os requisitos de gasolinas e de estoques de mesclagem de gasolina têm níveis significativamente mais baixos de enxofre, há a necessidade na técnica de um processo que irá reduzir o teor de enxofre da gasolina de pirólise pesada até níveis muito baixos, por exemplo, menor do que 30 ppm e de preferência menor do que 15 ppm, sem uma redução significativa de seu número de octanas. A presente invenção fornece um tal processo de dessulfurização profunda.

[007]A presente invenção fornece um processo para a dessulfurização profunda de uma matéria-prima de gasolina de pirólise pesada, que contém compostos de diolefina, compostos orgânicos de enxofre e uma alta concentração de compostos aromáticos, de uma maneira que seja responsável pela remoção dos compostos de diolefina e de enxofre orgânico até níveis muito baixos embora não a hidrogenação de quantidades significativas dos compostos aromáticos que aumentam os octanos.

[008]O processo da invenção é responsável pela dessulfurização profunda de uma matéria-prima de gasolina de pirólise pesada que contém uma concentração de diolefina, uma concentração de enxofre orgânico e uma concentração de alto teor de aromáticos pelo aquecimento da dita matéria-prima de gasolina de pirólise pesada até uma temperatura suficiente para fornecer uma matéria-prima aquecida de gasolina de pirólise que tem uma porção substancial que está em uma fase gasosa e uma outra porção substancial que está em uma fase líquida, que introduz a dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida que está em uma fase líquida e a dita fase gasosa em um vaso reator ou mais do que um vaso reator em arranjo em escoamento em série, que contém um catalisador de hidrogenação e é operado em um modo de fluxo descendente; o contato da dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida na presença de um gás para tratar hidrogênio adicionado que tenha uma concentração de H_2S de pelo menos 100 ppm em volume com o dito catalisador para hidrogenação a uma condição de temperatura moderada eficaz para hidrogenar seletivamente uma parte substancial das diolefinas contidas na dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida a monoolefinas e uma parte substancial do enxofre orgânico na dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida a H_2S, porém não a uma temperatura para hidrogenar significativamente os compostos aromáticos contidos na dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida; provenientes do dito vaso reator ou de mais do que um vaso reator em arranjo

de fluxo em série, um efluente do reator e separando o H_2S e o hidrogênio que não reagiu do dito efluente do reator e recuperando do dito efluente do reator um produto gasolina de pirólise com baixo teor de enxofre que contém menos do que 30 ppm de compostos orgânicos de enxofre.

[009]A Figura 1 é um diagrama de fluxo em forma esquemática de uma modalidade do presente processo para a dessulfurização profunda de gasolina de pirólise pesada que utiliza um único vaso reator operado em um modo de fluxo descendente (modo de gotejamento) e utiliza um trocador de calor com vapor d'água para aquecer a matéria-prima até uma temperatura em que este está tanto em fase líquida como gasosas.

[0010]A Figura 2 é um diagrama de fluxo em forma esquemática de uma outra modalidade do presente processo para a dessulfurização profunda que utilize dois vasos reatores operados em um modo de fluxo descendente (modo de gotejamento) e utiliza um aquecedor a chama para aquecer a matéria-prima até uma temperatura de modo a fornecer a matéria-prima que está substancialmente tanto na fase líquida como na fase gasosa.

[0011]A alimentação para o presente processo compreende uma C_7+ corrente de gasolina de pirólise (aqui a seguir denominada "gasolina de pirólise pesada") que tem uma concentração de diolefina, uma concentração de enxofre orgânico e um alto teor de aromáticos. Geralmente, a gasolina de pirólise pesada compreende hidrocarbonetos que entram em ebulição na faixa de aproximadamente 90° C até aproximadamente 250° C e assim, pode ter uma temperatura inicial de ebulição de aproximadamente 90° C e uma temperatura final de ebulição (ponto final) de aproximadamente 250° C, usando métodos de medição ASTM reconhecidos. Uma faixa de ebulição mais típica para a gasolina de pirólise pesada é de 100° C até 230° C. Os compostos aromáticos da corrente de gasolina de pirólise pesada podem incluir, por exemplo, compostos tais como tolueno, estireno, etilbenzeno, xileno, cumeno e outros compostos de benzeno alquil substituídos. A concentração de aromáticos da gasolina de pirólise pesada é significativa e pode estas na faixa de 30 % em peso até 85 % em peso da corrente de gasolina de pirólise pesada. Embora seja preferível que o teor de aromáticos seja tão significativo quanto possível, este está tipicamente na faixa de 40 % em peso até 75 % em peso e, mais tipicamente ainda, este está na faixa de 50 % em peso até 70 % em peso.

[0012]Os compostos de enxofre contidos na corrente de gasolina de pirólise pesada podem incluir, por exemplo, mercáptans, dissulfetos, monossulfetos e compostos tiofênicos. O teor de enxofre orgânico da alimentação de gasolina de pirólise pesada para o presente processo estará, geralmente, na faixa de 75 ppm em peso até 2000 ppm em peso e, mais particularmente desde 80 ppm em peso até 1000 ppm em peso. Porém, mais tipicamente, a concentração de enxofre orgânico está na faixa de 90 ppm em peso até 500 ppm em peso e

mais tipicamente ainda, desde 100 ppm em peso até 400 ppm em peso.

[0013]Tipicamente, a gasolina de pirólise pesada diretamente de uma unidade de craqueamento com vapor d'água também irá conter uma quantidade significativa de insaturados inclusive diolefinas e alquenil aromáticos. Tais compostos altamente reativos em concentrações significativas, irão se polimerizar e provocar o entupimento do leito de catalisador e queda de pressão e eles podem contribuir para a desativação do catalisador. Para minimizar isto, é preferível que a matéria-prima de gasolina de pirólise pesada para o presente processo seja sujeito a um hidrotratamento anterior sob condições brandas (isto é, "primeiro estágio" de hidrogenação) para converter uma fração significativa das diolefinas e dos alquenil aromáticos, respectivamente. Desse modo, o presente processo pode ser considerado como um processo de hidrogenação em "segundo estágio", pois a matéria-prima de gasolina de pirólise pesada para o presente processo terá de preferência já sido hidrotratado para reduzir o teor de diolefina e dos alquenil aromáticos até um nível inferior de concentração na faixa de 0,01% em peso (100 ppm em peso) até 5% em peso. É preferível que esta etapa de hidrogenação forneça uma concentração de diolefina na matéria-prima de gasolina de pirólise pesada ao processo da invenção menor do que 3% em peso. Desse modo, por exemplo, a concentração de diolefina pode estar na faixa de 100 ppm em peso até 3% em peso, mais preferivelmente, a concentração de diolefina é menor do que 2% em peso, por exemplo, desde 200 ppm em peso até 2% em peso e, mais preferivelmente ainda, esta é menor do que 1% em peso, por exemplo, desde 250 ppm em peso até 1% em peso.

[0014]Uma característica importante do presente processo é que a matéria-prima de gasolina de pirólise pesada a ser aquecida até uma temperatura de modo a fornecer uma alimentação que seja introduzida no vaso reator que esteja parcialmente na fase líquida e parcialmente na fase gasosa. De modo geral, a percentagem de alimentação na fase líquida estará na faixa de 20% em peso até 90% em peso, com a faixa de 40% em peso até 80% em peso sendo preferidos e a percentagem de alimentação na fase gasosa estará na faixa de 10% em peso até 80% em peso, com a faixa de 20% em peso até 60% em peso sendo preferida. Normalmente, a alimentação estará principalmente na fase líquida, pois esta é carregada para o vaso reator no início de uma corrida (por exemplo, desde aproximadamente 50 até aproximadamente 85% em peso) e principalmente na fase gasosa no final de uma corrida (por exemplo, desde aproximadamente 50 até aproximadamente 75% em peso).

[0015]A alimentação de gasolina de pirólise pesada para o presente processo pode ser aquecida até a temperatura desejada pelo uso de qualquer meio de aquecimento adequado, por exemplo, um trocador de calor que funciona com vapor d'água, um aquecedor a chama ou por troca indireta de calor com efluente do vaso reator ou com outra corrente adequada ou por uma combinação dos mesmos.

[0016]Sendo importante que uma parte substancial da matéria-prima de gasolina de pirólise que entra no reator esteja na fase líquida, assim como na fase gasosa, a temperatura da alimentação de gasolina de pirólise pesada que entra no reator no presente processo será normalmente menor do que a temperatura nos processos de dessulfurização convencionais da gasolina de pirólise na fase gasosa, processos de codessulfurização. Por exemplo, as temperaturas adequadas para a alimentação de gasolina de pirólise que entra no vaso reator no presente processo estará na faixa de 175° C até 275° C, de preferência de 200° C até 260° C.

[0017]A matéria-prima de gasolina de pirólise pesada aquecida, parcialmente em fase líquida e parcialmente em fase gasosa, depois de entrar no vaso reator escoa em direção descendente através de um ou mais leitos fixos de catalisador (isto é, em escoamento por gotejamento) onde ele entra em contato com gás de tratamento de hidrogênio adicionado que contém um nível mínimo de sulfeto de hidrogênio (H_2S) de 100 ppm em volume. De preferência, o nível de H_2S no gás de tratamento de hidrogênio será de 150 ppm em volume até 250 ppm em volume ou mais.

[0018]É uma característica importante do processo da invenção que o gás para tratamento de hidrogênio tenha uma concentração de H_2S para que o catalisador do processo com o qual o gás de tratamento de hidrogênio entra em contato seja completamente sulfetado e para garantir a seletividade do catalisador pela limitação da saturação de aromáticos. Foi descoberto que a the seletividade do catalisador pode diminuir com os níveis de concentração H_2S do gás de tratamento de hidrogênio menores do que 100 ppm em volume, o que irá resultar em alguma saturação indesejada de aromáticos (da ordem de 1-2%) com uma diminuição concomitante no número de octanas do produto de gasolina final e em um aumento de temperatura indesejável através dos leitos de catalisador do reator. Tal saturação de aromáticos e a perda no número de octanas podem ser evitadas por manutenção do teor mínimo de H_2S mencionado acima no gás de tratamento de hidrogênio. Acredita-se que o limite superior para a concentração H_2S esteja em torno de 2000 ppm em volume ou até mesmo mais alto. É preferível que a concentração de H_2S seja de pelo menos 150 ppm em volume e, mais preferível ainda, de pelo menos 200 ppm em volume. Com o presente processo que usa um gás de tratamento de hidrogênio que contém H_2Se uma condição de baixa temperatura e pressão moderada, é possível limitar a perda de octanas entre a alimentação de gasolina de pirólise pesada e o produto de gasolina de pirólise com baixo teor de enxofre do processo da invenção a um número de octanas (isto é, (R+M) /2) ou menor.

[0019]Vários métodos podem ser usados para manter o nível mínimo desejado de H_2S no gás de tratamento de hidrogênio, inclusive, por exemplo, injeção de um agente de sulfetação tal como DSMO. Um agente de sulfetação preferido é o óleo de di-ssulfeto (DSO)

proveniente de uma unidade de tratamento Merox. Desse modo, em uma modalidade do presente processo DSO é injetado em um ou mais pontos no processo em uma quantidade suficiente para garantir o nível apropriado de H_2S no gás de tratamento de hidrogênio.

[0020]A dessulfurização profunda da matéria-prima de gasolina de pirólise pesada é de preferência realizada no presente processo em um único reator no fluxo de gotejamento. No entanto, se desejado, também pode ser usado mais do que um reator, de preferência ligado em um arranjo de fluxo em série. Desse modo, uma outra modalidade da invenção envolve o uso de dois vasos reatores, ambos operados em um modo de fluxo descendente (ou escoamento em gotejamento). O uso de ou um sistema de escoamento em gotejamento no reator ou o sistema de dois reatores com escoamento em gotejamento produz um produto de gasolina de pirólise que tem níveis de enxofre muito baixos, por exemplo, menos do que 30 ppm em volume, de preferência menos do que 15 ppm em volume, sem uma perda significativa de número de octanas através de saturação de aromáticos.

[0021]Uma característica do presente processo é que a matéria-prima de gasolina de pirólise pesada, no início da corrida, esteja altamente dispersa, pois ela passa através dos leitos de catalisador no primeiro e no segundo vasos reatores. Entende-se por "altamente dispersa" que a matéria-prima de hidrocarboneto está distribuída através da área da seção transversal do vaso e sobre a área da seção transversal do leito do catalisador de uma maneira que minimize a não uniformidade radial de escoamento de fluido e através do leito do catalisador. Há muitos métodos e meios conhecidos dos peritos na técnica para fornecer o fluxo altamente disperso de matéria-prima de hidrocarboneto para um leito de catalisador tais como aqueles usados no presente processo. Quaisquer meios de distribuição adequados de fluidos para distribuir de modo disperso a matéria-prima de hidrocarboneto através da superfície de topo do leito do catalisador podem ser usados no presente processo. Alguns exemplos de meios de distribuição de fluido adequados incluem, por exemplo, placas horizontais que são perfuradas com orifícios ou aberturas ou buracos, responsáveis pelo fluxo de fluido através das mesmas e placas horizontais que são equipadas de maneira eficaz de bocais ou de tubos de descida ou condutos, que sejam responsáveis pela circulação do fluxo de fluido através dos mesmos. Mesmo dispositivos tais como bocais e atomizadores de fluidos podem ser usados como meios de distribuição de fluido para dispersar a matéria-prima de hidrocarboneto através da superfície do topo do leito de catalisador. Outros exemplos de vários meios de distribuição de fluido adequados são divulgados na Patente U.S. N°. 5.484.578 e a técnica de patente ali citada. A Patente U.S. N°. 5.484.578 é aqui incorporada como referência.

[0022]Outras bandejas para distribuição de fluido que podem ser usadas de modo adequado pela Patente U.S. N°. 5.635.145 e pela Pub. da Patente. N°. US 2004/0037759,

ambas divulgações sendo incorporadas neste caso como referência. As bandejas para distribuição de fluido descritas nestas publicações incluem, por exemplo, uma bandeja para distribuição que está dotada de um grande número de aberturas ou de tubos de descida para o escoamento em direção descendente de um fluido que pode ser um fluido multi-fase. Um meio para distribuição de fluido particularmente preferido significa que pode ser adequadamente usado para obter alta dispersão do matéria-prima de gasolina de pirólise pesada enquanto este escoa através dos leitos de catalisador no presente processo é a bandeja para distribuição de fluido e o sistema descrito no Pedido de Patente U. S. depositado em 18 de abril 2006 e intitulado "Fluid Distribution Tray and Method for the Distribution of a Highly Dispersed Fluid Across a Bed of Contact Material," e que tem um N°. de Pedido de Patente 11/406419, cuja divulgação é aqui incorporada como referência.

[0023]Os catalisadores que são úteis no presente processo incluem qualquer catalisador para hidrogenação capaz de converter substancialmente os compostos orgânicos de enxofre na matéria-prima de gasolina de pirólise a H_2S e os dienos na matéria-prima de gasolina de pirólise a suas respectivas monoolefinas ou alcanos, sem hidrogenar significativamente os compostos aromáticos. Os catalisadores particularmente adequados compreendem níquel / molibdênio ou cobalto / molibdênio em um suporte de óxido refratário, tais como alumina, sílica, sílica alumina, titânia, zircônia e combinações das mesmas. Misturas de catalisadores suportados de níquel / molibdênio e de cobalto / molibdênio também podem ser empregadas. Um catalisador particularmente preferido é de níquel / molibdênio sobre um suporte de alumina tal como DN-200, que é comercialmente disponível pela Criterion Catalyst Company.

[0024]A quantidade de níquel e/ou de cobalto em catalisadores úteis pode estar na faixa de aproximadamente 0,01% em peso até aproximadamente 10% em peso, de preferência, desde 0,1% em peso até 8 % em peso, e, mais preferivelmente ainda, de 1% em peso até 6% em peso, com a % em peso calculada supondo que o metal está na forma do óxido do metal e baseado no peso total do catalisador. A quantidade de molibdênio que está no catalisador pode estar na faixa de 3% em peso até 30% em peso, de preferência, de 4% em peso até 27% em peso e, mais preferivelmente ainda, de 5% em peso até 20% em peso, com a % em peso calculada supondo-se que o metal esteja na forma de óxido de metal e baseado no peso total do catalisador.

[0025]Embora muitos dos catalisadores convencionais para hidroprocessamento que incluem um componente de molibdênio e um componente de cobalto e componente de níquel ou ambos tais componentes, que estejam suportados sobre um suporte de óxido inorgânico nas concentrações mencionadas acima podem ser usadas adequadamente como um catalisador para hidrogenação do processo da invenção, alguns outros catalisadores

novos também podem ser empregados no processo.

[0026]Por exemplo, o catalisador descrito e empregado no processo apresentado na Pub. do Pedido de Patente U.S. N°. 2006/0237345, intitulada "Method for the Selective Hydrodesulfurization of an Olefin Containing Hydrocarbon Feedstock," que tem uma Data de Pub. de 26 de outubro de 2006, cuja publicação é aqui incorporada como referência, pode adequadamente ser usado no processo da invenção desta divulgação. Outros novos catalisadores que possam ser adequadamente usados no processo da invenção são aqueles como descritos ou reivindicados na Pub. do Pedido de Patente U.S. N°. 2005/0014639, intitulada "Process and Catalyst for the Selective Hidrogenação of Diolefins Contained in an Olefin Containing Stream and for the Removal of Arsenic Therefrom and a Method of Making Such Catalyst," que tem uma Data de Pub. de 20 de janeiro de 2005 e a Pub. do Pedido de Patente U.S. N°. 2006/0060510, intitulada "High Activity Hydrodesulfurization Catalyst, a Method of Making a High Activity Hydrodesulfurization Catalyst and a Process for Manufacturing an Ultra-low Sulfur Distillate Product," que tem uma Data de Pub. de 23 de março de 2006. Tanto a Pub. U.S. N°. 2005/0014639 como a U.S. Pub. N°. 2006/0060510 são aqui incorporadas como referência.

[0027]No presente processo de dessulfurização profunda, a matéria-prima de gasolina de pirólise é posta em contato com um gás de tratamento de hidrogênio que contém H_2S- no vaso reator (s) a uma condição de operação com uma temperatura relativamente baixa e pressão moderada. Uma condição de operação a baixa temperatura e pressão moderada significa que é uma temperatura na faixa de 175° C até 275° C e uma pressão de 2,7 MPa (400 psig) até 5,5 MPa (800 psig). A condição de operação preferida para o presente processo é uma temperatura na faixa de 200° C até 260° C e uma pressão na faixa de 2,9 MPa (425 psig) até 4,5 MPa (650 psig). Como a hidrogenação de compostos orgânicos de enxofre é uma reação exotérmica, geralmente haverá uma diferença de temperatura através do (s) leito (s) de catalisador, com a temperatura de saída do reator normalmente sendo um pouco mais alta do que a temperatura de entrada do reator.

[0028]A vazão à qual a alimentação da gasolina de pirólise pesada é carregada ao reator do processo da invenção é geralmente de tal modo que fornece uma velocidade espacial do líquido (LHSV) na faixa de 0,1 h^{-1} até 10 h^{-1}. O termo "velocidade espacial do líquido" significa a proporção numérica da taxa volumétrica, em volume por hora, em que a alimentação de gasolina de pirólise pesada é carregada ao reator do processo da invenção dividida pelo volume de catalisador contido no reator. A LHSV preferida está na faixa de 0,5 h^{-1} até 6 h^{-1} e, mais preferivelmente, de 0,8 h^{-1} até 2,5 h^{-1}. O gás de tratamento de hidrogênio devia ser de uma pureza significativa de hidrogênio com pelo menos aproximadamente 70 por cento em volume do gás de tratamento de hidrogênio adicionado que é hidrogênio mole-

cular. É preferível que a pureza do gás de tratamento de hidrogênio exceda 75 por cento em volume de hidrogênio e, é mais preferível que a pureza exceda 80 por cento em volume de hidrogênio. Desse modo, o gás de tratamento de hidrogênio, em geral, irá conter hidrogênio molecular na faixa de 70 até 99 % em volume, tipicamente, desde 75 até 98 % em volume ou, mais tipicamente de 80 até 97,5 % em volume. Uma quantidade de gás de tratamento de hidrogênio adicionada à alimentação de gasolina de pirólise pesada devia estar na faixa de aproximadamente 178 x 10^{-4} m^3/litro (100 pés cúbicos padronizados (SCF) per barril (bbl)) de alimentação de gasolina de pirólise pesada até aproximadamente 8900 x 10^{-4} m^3/litro (5.000 SCF/bbl, de preferência, na faixa de 445 x 10^{-4} m^3/litro (250 SCF/bbl até 5340 x 10^{-4} m^3/litro (3.000 SCF/bbl e mais preferivelmente ainda, de 890 x 10^{-4} m^3/litro (500 SCF/bbl) até 3560 x 10^{-4} m^3/litro (2.000 SCF/bbl). Uma outra modalidade da presente invenção envolve o uso de uma "extração de hitrogênio a quente" para prolongar a vida do catalisador. A extração de hitrogênio a quente vai servir para remover gomas e material de sujeira proveniente dos leitos de catalisador que provocam maiores quedas de pressão através do (s) reator (es) e para restaurar parte da atividade para o catalisador para hidrogenação que esteja perdida como um resultado de seu uso na hidrogenação das alimentações de gasolina de pirólise pesada. A extração de hitrogênio a quente pode ser realizada por interrupção do contato da alimentação de gasolina de pirólise pesada com o catalisador para hidrogenação por remoção da alimentação do vaso (s) reator (es) e, depois disso, o contato do catalisador para hidrogenação ou então circulando hidrogênio ácido a uma temperatura relativamente alta durante um período de tempo eficaz para remove depósitos de goma e outro material de sujeira do catalisador para hidrogenação e para restaurar pelo menos uma parte da atividade perdida do catalisador para o catalisador para hidrogenação. A extração de hidrogênio a quente também pode ser usada para remover hidrocarboneto líquido e subsequentemente secar o leito do catalisador e o sistema do reator antes da interrupção de funcionamento da unidade.

[0029]A extração de hidrogênio a quente devia ser conduzida usando-se uma corrente de hidrogênio de alta pureza que seja ácida pelo fato de que ela contém uma concentração significativa de sulfeto de hidrogênio. A pureza do gás de extração de hidrogênio a quente devia ser tal que contenha hidrogênio molecular na faixa de 70 até 99% em volume, de preferência desde 75 até 98% em volume, ou, mais preferivelmente, desde 80 até 97,5% em volume. Também é importante que o gás de extração de hidrogênio a quente tenha uma concentração de sulfeto de hidrogênio significativa que seja de pelo menos aproximadamente de 350 ppm em volume, porém é preferível que a concentração de sulfeto de hidrogênio seja de pelo menos 400 ppm em volume, e, mais preferivelmente ainda, esta devia ser de pelo menos 500 ppm em volume. Um limite superior para a concentração de sulfeto de hi-

drogênio no gás de extração de hidrogênio está em torno de 2000 ppm em volume ou até mesmo uma concentração mais baixa de 1500 ppm em volume ou de 1000 ppm em volume.

[0030]Também é importante que a temperatura à qual o gás de extração de hidrogênio esteja em contato com o catalisador para hidrogenação, depois de este ter sido usado no tratamento de hidrogenação da alimentação de gasolina de pirólise pesada, seja uma temperatura relativamente alta de pelo menos aproximadamente 350° C, porém, de preferência, de pelo menos 370° C, mais preferivelmente, pelo menos 390° C e mais preferivelmente ainda, pelo menos 400° C. Um limite superior para o contato do gás de extração de hidrogênio a quente com o catalisador para hidrogenação está em torno de 700° C ou menor do que 600° C ou até mesmo menor do que 500° C.

[0031]A quantidade do gás de extração de hidrogênio a quente que é passada sobre o catalisador para hidrogenação devia ser suficiente para remover pelo menos uma parte dos depósitos de goma e dos materiais de sujeira provenientes do catalisador para hidrogenação e para restaurar pelo menos uma parte da atividade perdida do catalisador para o catalisador para hidrogenação. Geralmente, a velocidade em que o gás de extração de hidrogênio a quente passou sobre o catalisador para hidrogenação é tal de modo a fornecer uma velocidade espacial do líquido que esteja na faixa de 0,1 h^{-1} até 100 h^{-1}. O catalisador para hidrogenação é tratado com o gás de extração de hidrogênio a quente durante um período de tempo de tratamento que seja suficiente para remover pelo menos uma parte das gomas e dos materiais de sujeira do catalisador para hidrogenação e para restaurar uma parte da atividade perdida do catalisador. Este pode ser um período de tratamento na faixa de 0,1 hora até 96 horas, porém, mais tipicamente, para um período de tratamento na faixa de 1 hora até 72 horas e, mais tipicamente ainda, de 4 horas até 50 horas.

[0032]Referindo-se à Figura 1, nesta modalidade da invenção, uma matéria-prima de gasolina de pirólise pesada, que tinha sido sujeita anteriormente a um primeiro estágio de hidrogenação para remover uma fração significativa das diolefinas e dos alqunenil aromáticos, é passado através da linha 1 para uma série de trocadores de calor 3 com alimentação / efluente em que a temperatura da matéria-prima é elevada por troca de calor com o efluente do reator que entra nos trocadores de calor através da linha 7. O gás de tratamento de hidrogênio (que pode incluir hidrogênio de reciclagem e hidrogênio de reposição) entra no sistema através da linha 2 e mistura a alimentação da gasolina de pirólise pesada líquida antes de entrar nos trocadores de calor 3 com alimentação / efluente 3. Proveniente dos trocadores de calor a alimentação combinada e o gás de tratamento de hidrogênio passa pelo trocador de calor 4 com vapor d'água onde esta é ainda aquecida até uma temperatura entre aproximadamente 175° C e aproximadamente 275° C, portanto apenas uma parte da alimentação é vaporizada, com uma outra parte substancial da alimentação (por exemplo,

desde 20 % em peso até 90 % em peso) permanecendo na fase líquida. A corrente combinada, parcialmente na fase gasosa e parcialmente na fase líquida, entra no vaso reator 6 e escoa em direção descendente em um modo de escoamento com gotejamento através de um ou mais leitos fixos de catalisador. O efluente do vaso reator escoa através da linha 7 para trocadores de calor 3 com alimentação / efluente e então através da linha 8 para o tambor de vaporização ("flash") 10. O efluente do tambor de vaporização do reator 10 nesta modalidade é um separador de três fases, que consiste de hidrogênio e de hidrocarbonetos mais leve, é recuperado e reciclado através da linha 11 para o sistema de hidrogênio. A corrente líquida de produto hidrocarboneto sai do tambor de vaporização 10 pela linha 12 e escoa para a coluna de extração 13 onde o H_2S e os hidrocarbonetos mais leves são extraídos do produto hidrocarboneto líquido e a da dita coluna de extração pela linha 14. Uma corrente aquosa ácida que contém sais de amônio sai do efluente do tambor de vaporização do reator pela linha 16. O produto de gasolina de pirólise de baixo teor de enxofre sai do fundo da coluna de extração pela linha 15 e depois pode ser usada secagem opcional como um estoque de gasolina ou de mescla de gasolina. A presente invenção vai permitir a produção de um produto de gasolina de pirólise com um teor total de enxofre orgânico de 30 ppm em volume ou menos e de preferência 15 ppm em volume ou menos.

[0033]O vaso reator neste exemplo contém um ou mais leitos principalmente de níquel/molibdênio sobre um catalisador de alumina. O restante do (s) leito (s) pode ser material de suporte e de graduação de baixa atividade. Uma elevação de temperatura típica através dos reatores será da ordem de 3,9 – 4,4° C (25 - 40° F). A alimentação está principalmente na fase líquida (por exemplo, 60%) nos reatores no início da corrida (SOR) e principalmente na fase vapor (por exemplo, 75%) no final da corrida (EOR) .

[0034]Cada leito de catalisador está equipado com uma bandeja de alta dispersão 9 para garantir a dispersão uniforme da matéria-prima através da superfície de topo do leito do catalisador.

[0035]O reator geralmente será operado a uma pressão moderada, por exemplo, entre aproximadamente 2,7 MPa (400 psig) até aproximadamente 5,5 MPa (800 psig, de preferência, desde 2,9 MPa (425 psig) até aproximadamente 4,5 MPa (650 psig). Um início típico de queda de pressão da corrida através dos reatores estará na faixa de aproximadamente 206 kPa (30 psig) até 275 kPa (40 psig e um final típico de queda de pressão da corrida através dos reatores estará na faixa de aproximadamente 275 kPa (40 psig) até aproximadamente 344 kPa (50 psig).

[0036]Como discutido anteriormente, um aspecto importante do presente processo é que há uma concentração mínima de H_2S de 100 ppm em volume de H_2S (de preferência maior do que 150 ppm em volume de H_2S) no gás de tratamento que vai para o vaso reator.

Na modalidade apresentada na Figura 1, esta concentração de H_2S is é obtida por injeção pela linha 5 de quantidades suficientes de um agente de sulfetação tal como óleo di-ssulfeto (DSO) proveniente de uma unidade de tratamento Merox na corrente combinada de alimentação / gás de tratamento de hidrogênio. A presença de níveis mínimos de H_2S no gás de tratamento irá garantir que o catalisador permaneça totalmente sulfetado e evite hidrogenação de aromáticos, desse modo minimizando a perda de octano no produto final de gasolina de pirólise.

[0037]Uma outra modalidade da invenção que envolve um sistema de reator de fluxo com gotejamento em duas etapas é apresentada na Figura 2. Nesta modalidade uma matéria-prima de gasolina de pirólise pesada, que tinha sido anteriormente sujeita a um primeiro estágio de hidrogenação para remover uma fração significativa das diolefinas e dos alquenil aromáticos, é passado pela linha 21 para uma série de trocadores de calor 23 em que a temperatura da matéria-prima é elevada por troca de calor com o efluente do reator que entra nos trocadores de calor pela linha 30. O gás de tratamento de hidrogênio (que pode incluir hidrogênio de reciclagem e hidrogênio de reposição) entra no sistema pela linha 22 e se mistura com a alimentação de gasolina de pirólise pesada líquida antes de entrar nos trocadores de calor 13 com alimentação / efluente. Dos trocadores de calor a alimentação combinada e o gás de tratamento de hidrogênio passa para o aquecedor da alimentação 24 (um aquecedor a chama) onde ele é ainda aquecido de modo que ele possa entrar no primeiro vaso reator 26 à temperatura desejada, por exemplo, entre 175° C e 275° C. A corrente combinada passa em um modo de fluxo descendente (ou fluxo em gotejamento) através de um ou mais leitos fixos de catalisador no primeiro vaso reator e então escoa pela linha 27 para o segundo vaso reator 28 onde ela passa de novo através de um ou mais leitos fixos de catalisador adicionais de novo em um modo de fluxo descendente (ou fluxo de gotejamento).

[0038]Cada vaso reator neste exemplo contém um ou mais leitos principalmente de níquel / molibdênio sobre catalisador de alumina. O restante do (s) leito (s) pode ser de material e suporte e/ou de graduação de baixa atividade. Uma elevação típica de temperatura através dos reatores será da ordem de 5 a 50° C. A alimentação está em grande parte na fase líquida (por exemplo 60 %) nos reatores no início da corrida (SOR) e principalmente na fase vapor (por exemplo, 75 %) no final da corrida (EOR).

[0039]Cada leito de catalisador está equipado com uma bandeja 29 de alta dispersão para garantir uma dispersão uniforme da matéria-prima através da superfície de topo do leito de catalisador.

[0040]Os reatores serão geralmente operados a uma pressão moderada, por exemplo, entre aproximadamente 2,7 MPa (400 psig) e aproximadamente 5,5 MPa (800

psig). Uma queda de pressão típica através dos reatores estará na faixa de aproximadamente 34 kPa (5 psi) até 275 kPa (40 psig) no SOR e de 68 kPa (10 psig) até 344 kPa (50 psig) no EOR.

[0041]Como discutido anteriormente, um aspecto importante do presente processo é que haja um mínimo de 100 ppm em volume de H_2S (de preferência 150 ppm em volume de H_2S) no gás de tratamento que se dirige aos recipientes dos reatores. Na modalidade apresentada isto é realizado por injeção de quantidades suficientes de um agente de sulfetação tal como óleo de dissulfeto (DSO) proveniente de uma unidade Merox para a corrente combinada de alimentação / gás de tratamento de hidrogênio 25. A presença de níveis mínimos de H_2S no gás de tratamento irá garantir que o catalisador permaneça completamente sulfetado e evita hidrogenação de aromáticos, minimizando desse modo a perda de octanos.

[0042]O efluente do segundo vaso reator escoa pela linha 30 para os trocadores de calor de alimentação / efluente e então pela linha 31 para o efluente do tambor de vaporização 32 do reator. O tambor de vaporização do efluente do reator nesta modalidade é um separador de três fases onde o gás, que consiste de hidrogênio e hidrocarbonetos mais leves, é recuperado e reciclado pela linha 35 para o sistema de hidrogênio. A corrente de produto hidrocarboneto líquido sai do tambor de vaporização 32 pela linha 33 e escoa para a coluna de extração 36 onde H_2S e hidrocarbonetos mais leves são extraídos do produto hidrocarboneto líquido e sai da coluna de extração pela linha 37. Uma corrente aquosa ácida que contém sais de amônio sai do efluente do reator do tambor de vaporização pela linha 34. O produto de gasolina de pirólise de baixo teor de enxofre sai do fundo da coluna de extração pela linha 38 e depois de uma secagem opcional pode ser usado como uma gasolina ou como um estoque de mescla de gasolina. Esta modalidade da invenção também irá produzir um produto gasolina de pirólise com um teor total de enxofre orgânico de 30 ppm em volume ou menos, de preferência, 15 ppm em volume ou menos.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a dessulfurização profunda de uma matéria-prima de gasolina de pirólise pesada que contém uma concentração de diolefina, uma concentração de enxofre orgânico e uma alta concentração de aromático, em que a alta concentração de aromáticos é na faixa de 30% em peso a 85% em peso da matéria-prima de gasolina de pirólise pesada, o dito processo **CARACTERIZADO** por compreender:

aquecer a referida matéria-prima de gasolina de pirólise pesada a uma temperatura suficiente para fornecer uma matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida tendo uma parte substancial que está em uma fase gasosa e uma outra parte substancial que está em uma fase líquida; em que a dita parte substancial da dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida que está na fase gasosa está na faixa de 10% em peso a 80% em peso da dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida e a dita outra parte substancial da dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida que está na fase líquida está na faixa de 20% em peso a 90% em peso da dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida;

introduzir a dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida que está na dita fase líquida e na dita fase gasosa em um vaso reator, ou mais de um vaso reator em arranjo de fluxo em série, que contém um catalisador de hidrogenação e é operado em um modo de fluxo descendente;

colocar a dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida, na presença de um gás de tratamento de hidrogênio adicionado que tem uma concentração de H_2S de pelo menos 100 ppm em volume, em contato com o dito catalisador de hidrogenação em uma condição de temperatura moderada eficaz para hidrogenar seletivamente uma parte substancial das diolefinas contidas na dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida a monoolefinas e uma parte substancial do enxofre orgânico na dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida a H_2S, porém não a uma temperatura para hidrogenar significativamente os compostos aromáticos contidos na dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida, em que tal condição de temperatura moderada inclui uma temperatura de contato na faixa de 175 °C a 275 °C;

produzir, a partir do dito vaso reator ou mais de um vaso reator em arranjo de fluxo em série, um efluente do reator; e

separar H_2S e hidrogênio não reagido do dito efluente do reator e recuperar do dito efluente do reator um produto de gasolina de pirólise de baixo teor de enxofre que contém menos do que 30 ppm de compostos orgânicos de enxofre .

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito vaso reator é operado a uma pressão de operação na faixa de 2,7 MPa (400 psig) até 5,5 MPa (800 psig).

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** por adicionalmente compreender: interromper o contato da dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida com o dito catalisador de hidrogenação e, depois disso, colocar o dito catalisador de hidrogenação em contato com uma corrente de hidrogênio quente que compreende e hidrogênio e uma concentração de H_2S de pelo menos 400 ppm em volume, a uma temperatura para tratamento de hidrogênio de pelo menos 370 °C e durante um período de tratamento suficiente para remover depósitos de goma e de incrustação do dito catalisador de hidrogenação e para restaurar pelo menos uma parte da atividade perdida do catalisador do dito catalisador de hidrogenação.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita concentração de diolefina está na faixa de 100 ppm em peso até 3% em peso da dita matéria-prima de gasolina de pirólise pesada, e a dita concentração de enxofre orgânico está na faixa de 75 ppm em peso até 2.000 ppm em peso.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito catalisador de hidrogenação compreende molibdênio e ou cobalto ou níquel ou ambos suportado sobre um suporte de óxido inorgânico.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito produto de gasolina de pirólise de baixo teor de enxofre tem uma concentração de diolefinas menor do que 75 ppm em peso.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o dito vaso reator inclui mais que um dos ditos vasos reatores em um arranjo de fluxo em série que inclui um primeiro vaso reator que contém um primeiro catalisador de hidrogenação e que é operado no dito modo de fluxo descendente e um segundo vaso reator que contém um segundo catalisador de hidrogenação e que é operado no dito modo de fluxo descendente, em que o dito processo compreende:

colocar a dita matéria-prima de gasolina de pirólise aquecida, na presença do dito gás de tratamento de hidrogênio adicionado, em contato com o dito primeiro catalisador de hidrogenação em uma dita condição de temperatura moderada e produzir, a partir do dito primeiro vaso reator, um primeiro efluente do reator;

colocar o dito efluente do primeiro reator, na presença do dito gás de tratamento de hidrogênio adicionado, em contato com o dito segundo catalisador de hidrogenação em uma condição de dessulfurização eficaz para hidrogenar uma parte substancial dos compostos orgânicos de enxofre contidos no dito efluente do primeiro reator a H_2S, porém não a uma temperatura para hidrogenar significativamente os compostos aromáticos contidos no dito efluente do primeiro reator; e

produzir a partir do dito segundo vaso reator um segundo efluente do reator como o dito efluente do reator.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a dita matéria-prima de gasolina de pirólise pesada foi previamente hidrogenada para converter seletivamente diolefinas e alquenil aromáticos a mono olefinas e alquil aromáticos.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a matéria-prima de gasolina de pirólise pesada é aquecida em um trocador de calor com vapor d'água.

10. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de que o vaso reator contém um leito fixo de catalisador equipado com uma bandeja de alta dispersão para distribuir uniformemente a matéria-prima de gasolina de pirólise através do topo do leito fixo de catalisador.

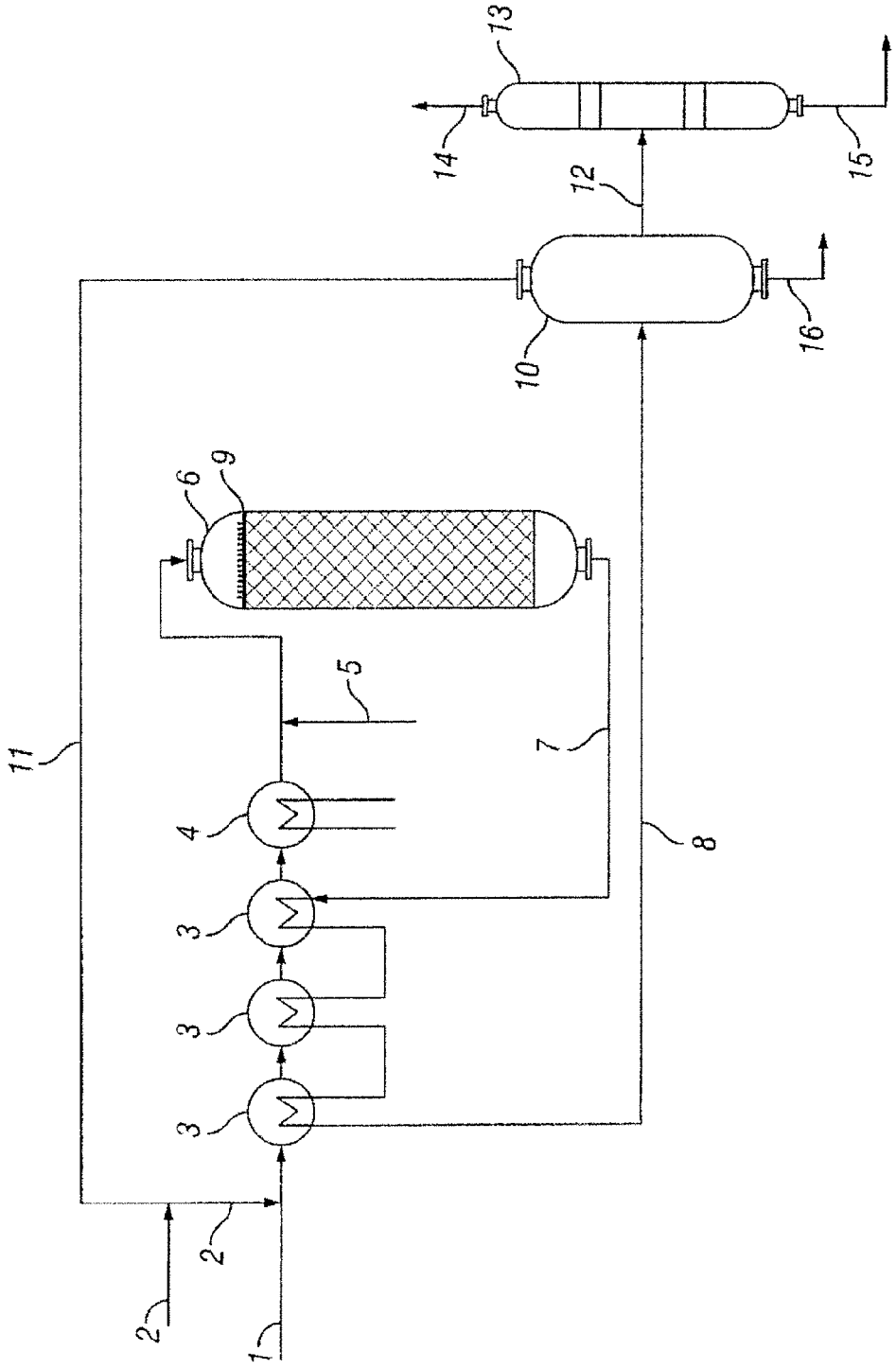


FIG. 1

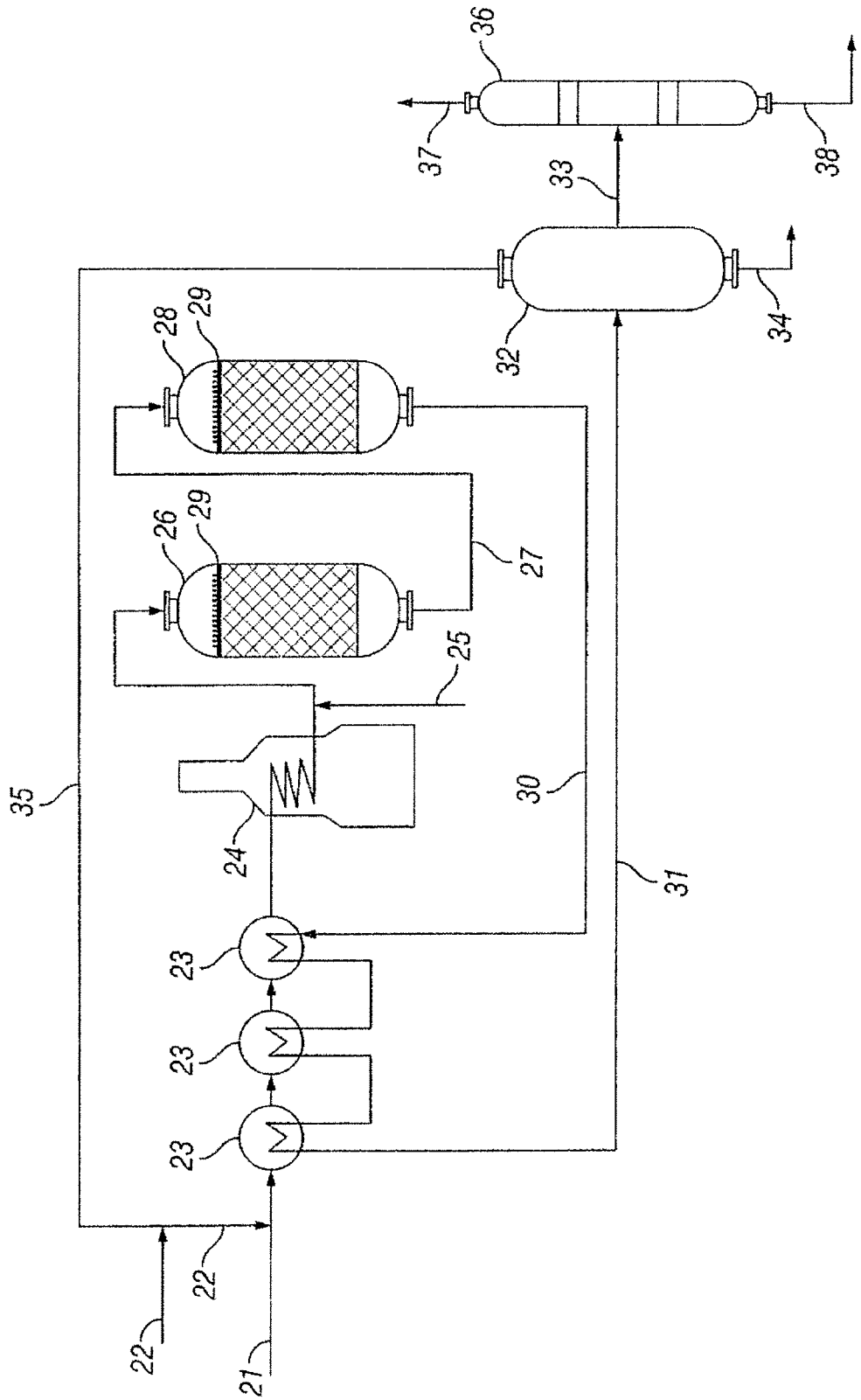


FIG. 2

RESUMO

"PROCESSO PARA A DESSULFURIZAÇÃO PROFUNDA DE GASOLINA DE PIRÓLISE PESADA"

Um processo para a dessulfurização profunda de uma gasolina de pirólise pesada até níveis muito baixos de enxofre orgânico, por exemplo, 30 ppm em volume ou menos, com perda mínima de número de octanas através de saturação de aromáticos. A dessulfurização profunda é realizada por contato da matéria-prima gasolina de pirólise pesada, parcialmente em fase líquida e parcialmente em fase gasosa, com um gás de tratamento de hidrogênio que contém um nível mínimo de H_2S na presença de um catalisador para hidrogenação em um ou dois sistemas de reatores operado em fluxo com gotejamento, usando uma condição de operação à baixa temperatura e pressão moderada.