



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

(11) PI 0605370-0 B1



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

(22) Data do Depósito: 22/12/2006

(45) Data de Concessão: 03/05/2016

(RPI 2365)

(54) Título: PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA PELO USO DE UM CATALISADOR SULFURADO

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

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2005 FR 05 13174

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

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

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA PELO USO DE UM CATALISADOR SULFURADO".

Campo Da Invenção

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

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

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

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

25 Gasolinas de unidades de craqueamento em geral são ricas em monoolefinas e enxofre, mas também em diolefinas em uma quantidade, para gasolinas de craqueamento catalítico, de 1% em peso a 5% em peso. Diolefinas são compostos instáveis que polimerizam facilmente e, em geral, devem ser eliminadas antes do processamento dessas gasolinas, assim como pela utilização de tratamentos de hidrodessulfurização com a intenção de satisfazer especificações com respeito à quantidade de enxofre em gasolinas. Entretanto, essa hidrogenação deve ser seletivamente aplicada a diolefinas para limitar a hidrogenação de monoolefinas e para limitar o consumo de hidrogênio e a perda de octana da gasolina. Ainda, conforme descrito em 30 EP-A1-1 077 247, é vantajoso transformar compostos saturados leves contendo enxofre, que são compostos contendo enxofre com um ponto de ebili-

ção mais baixo do que o do tiofeno tais como metanotiol, etanotiol ou dimetilsulfeto, em compostos mais pesados antes da etapa de dessulfurização uma vez que isso pode produzir uma fração de gasolina dessulfurizada composta principalmente de monoolefinas contendo 5 átomos de carbono

5 sem perda de octana por simples destilação. O teor de enxofre na alimentação, depois de hidrogenação seletiva e da transformação de compostos leves contendo enxofre em compostos mais pesados, não é modificado, apenas é modificada a natureza do enxofre devido à transformação de compostos leves contendo enxofre em compostos mais pesados.

10 Além disso, os compostos dienos presentes na alimentação a serem tratados são instáveis e tendem a formar gomas por polimerização. Tal formação de goma causa desativação progressiva do catalisador de hidrogenação seletiva ou entupimento progressivo do reator. Para aplicação industrial, portanto, é importante usar catalisadores que limitem a formação 15 de polímeros, isto é, catalisadores com uma acidez baixa ou caracterizados pela porosidade ser otimizada para facilitar a extração contínua de polímeros ou precursores de goma pelos hidrocarbonetos da alimentação de forma a assegurar um ciclo de vida máximo ao catalisador.

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

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

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

30 Uma terceira vantagem da invenção reside no fato de que a formulação do catalisador é ajustada para assegurar melhor estabilidade ao catalisador com relação à formação de polímero, boa seletividade com rela-

ção à hidrogenação de diolefina e boa atividade na conversão de mercaptanos e outros compostos leves contendo enxofre.

Técnica precedente

A literatura descreve formulações ou processos catalíticos que 5 podem hidrogenar seletivamente diolefinas a monoolefinas ou transformar mercaptanos pela transformação deles em compostos mais pesados ou executar esses dois tipos de reação em uma ou duas etapas.

É conhecido o uso de catalisadores contendo no mínimo um metal nobre. Muitas patentes propõem catalisadores para hidrogenação seletiva 10 que contêm paládio. O paládio é conhecido por sua atividade de hidrogenação e é largamente utilizado nos processos de hidrogenação seletiva. No entanto, o paládio é sensível a venenos e, em particular, à presença de enxofre. A presente invenção difere desses catalisadores pelo fato de que o catalisador da invenção não contém paládio e, mais amplamente, não contém 15 metais nobres.

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

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

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

A patente dos EUA US-A-6 469 223 diz respeito a um processo

para hidrogenação seletiva de diolefinas em um catalisador contendo níquel e molibdênio em um suporte com base de alumina. O processo é caracterizado pelos metais níquel e molibdênio serem usados na forma de óxidos. A presente invenção difere da técnica precedente pelo fato de que os metais 5 são utilizados na forma de sulfetos de metal preferivelmente à forma de óxidos.

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

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

US-A-5 807 477 propõe um processo que, em uma primeira etapa, pode transformar mercaptanos em sulfetos pela adição a diolefinas em um catalisador compreendendo um metal do grupo VIII, preferencialmente níquel, na forma de óxido, e que, em seguida, em uma segunda etapa, procede a hidrogenação seletiva a diolefinas em uma coluna de destilação reativa na presença de hidrogênio. A presente invenção difere dessa patente 25 pelo fato de que a hidrogenação seletiva e as etapas para transformação de compostos contendo enxofre em compostos mais pesados são executadas, 30 juntamente, no mesmo catalisador utilizado na forma sulfurizada.

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

A presente invenção propõe, à luz das soluções descritas na literatura, um processo empregando um catalisador com uma composição específica, que pode executar, juntamente, a hidrogenação de compostos poliinsaturados, mais particularmente diolefinas, e a transformação de compostos leves contendo enxofre, mais particularmente mercaptanos, em compostos mais pesados.

Breve Descrição da Invenção

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

- a quantidade, em peso de óxido, do elemento do grupo VIB é estritamente maior do que 12% em peso;
- a quantidade, em peso de óxido, do elemento do grupo VIII é menor do que 15% em peso;
- o grau de sulfurização dos metais constituintes do catalisador citado é, no mínimo, 60%;
- a razão molar entre o metal não nobre do grupo VIII e o metal do grupo VIB está na faixa de 0,2 a 0,5 mol/mol.

O processo consiste em passar, sobre o catalisador, uma mistu-

ra constituída pela gasolina a ser tratada e hidrogênio.

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

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

Descrição Detalhada da Invenção

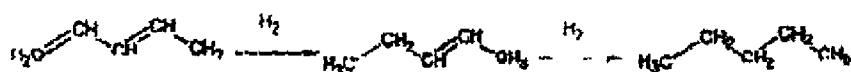
A invenção refere-se a um processo para tratamento de gasolinas compreendendo qualquer tipo de família química, em particular diolefinas, monoolefinas e compostos contendo enxofre em forma de mercaptanos 15 e sulfetos leves. A presente invenção é de aplicação particular na transformação de gasolinas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

Como um exemplo, gasolinas de unidades de craqueamento 25 catalítico (FCC) contêm, em média, entre 0,5% e 5% em peso de diolefinas, entre 20% e 50% em peso de monoolefinas, e entre 10 ppm e 0,5% em peso de enxofre, geralmente incluindo menos do que 300 ppm de mercaptanos. Os mercaptanos estão, em geral, concentrados nas frações de gasolina leves e, mais precisamente, na fração com um ponto de ebulição menor do 30 que 120 °C.

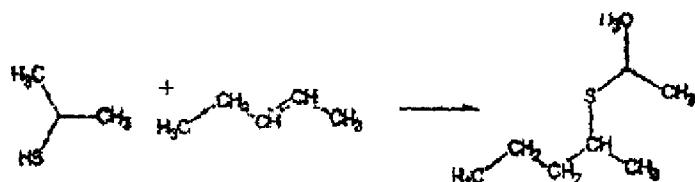
O tratamento da gasolina descrita no presente processo consiste, principalmente, em:

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

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



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



20 Na presença de hidrogênio, a transformação de composto contendo enxofre também pode ser executada pela formação intermediária de H₂S que pode, então, adicionar a compostos insaturados presentes na alimentação. Entretanto, essa é uma via menor sob as condições preferenciais de reação.

Em adição aos mercaptanos, os compostos que podem ser transformados em compostos mais pesados são sulfetos e, principalmente, dimetilsulfeto, metilsulfeto e dietilsulfeto, CS₂, COS, tiofeno e metiltiofeno.

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

O processo descrito na presente invenção consiste em por a alimentação a ser tratada, misturada a uma corrente de hidrogênio, em contato com um catalisador contendo no mínimo um metal do grupo VIB (grupo 6 na nova notação da tabela periódica: Manual de Química e Física, 76^a. edição, 1995-1996) e no mínimo um metal não nobre do grupo VIII (grupos 8, 9 e 10 da classificação citada), depositados em um suporte poroso.

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

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

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

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

Um catalisador é utilizado, preferencialmente, com um volume total de poro, medido por porosimetria de mercúrio, maior do que 0,4 cm³/g, preferencialmente maior do que 0,7 cm³/g e menor do que 1,4 cm³/g. A porosimetria de mercúrio é executada utilizando-se o padrão ASTM D4284-92 com um ângulo de 140⁰ entre as superfícies de contato, utilizando-se um modelo Autopore III de Micromeritics.

A área de superfície específica do catalisador é, preferencialmente, menor do que 250 m²/g, estando, mais preferencialmente, na faixa de 30 m²/g a 150 m²/g.

Além disso, o volume de poros do catalisador, medido por poro-

simetria de mercúrio, de poros com um diâmetro maior do que 0,1 micron, representa no mínimo 25% do volume total de poro, mais preferencialmente no mínimo 30% do volume total de poros. Os inventores observaram que essa distribuição de poros limita a formação de goma no catalisador.

5 O volume de poros do catalisador com um diâmetro entre 0,004 e 0,009 micron representa, preferencialmente, 0,5 a 3% do volume total de poros e, mais preferencialmente, 1 a 2% do volume total de poros.

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

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

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

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

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

20 Um suporte com volume total de poro, medido por porosimetria de mercúrio, é utilizado, preferencialmente, na faixa de 0,8 a 1,4 cm³/g, preferencialmente na faixa de 0,9 a 1,3 cm³/g.

25 Ainda, o volume de poros do suporte, medido por porosimetria de mercúrio, de poros com um diâmetro maior do que 0,1 micron, representa, preferencialmente, no mínimo 20% do volume total de poros, mais preferencialmente no mínimo 25% do volume total de poros.

A área de superfície específica do suporte é, preferencialmente, menor do que 250 m²/g e está, mais preferencialmente, na faixa de 30 m²/g a 150 m²/g.

30 Uma implementação preferencial da invenção corresponde à utilização de um catalisador contendo uma quantidade de óxido de níquel na forma de NiO na faixa de 1% a 10%, um teor de óxido de molibdênio na for-

ma de MoO_3 maior do que 12% e uma razão molar níquel/molibdênio na faixa de 0,25 a 0,45, os metais sendo depositados em um suporte de alumina pura e o grau de sulfurização dos metais que constituem o catalisador sendo maior do que 80%.

5 O catalisador da invenção pode ser preparado utilizando-se qualquer técnica que seja conhecida por pessoa capacitada, em particular pela impregnação de elementos dos grupos VIII e VIB no suporte selecionado. A impregnação citada pode, por exemplo, ser realizada utilizando-se a técnica conhecida por pessoa capacitada como impregnação seca, na qual exatamente a quantidade desejada de elementos é introduzida na forma de sais que sejam solúveis no solvente selecionado, por exemplo água desmineralizada, para preencher a porosidade do suporte de forma tão exata quanto for possível. O suporte que, até então, é preenchido com solução, é preferencialmente seco. O suporte preferencial é alumina, a qual pode ser 10 preparada por qualquer tipo de precursor e ferramentas de modelagem do conhecimento de pessoa capacitada.

15

Depois da introdução dos elementos dos grupos VIII e VIB e de, opcionalmente, modelar o catalisador, esse é submetido a um tratamento de ativação. Esse tratamento, em geral, visa transformar os precursores moleculares dos elementos para a fase óxida. Nesse caso, é um tratamento oxidante, mas também pode ser executada a secagem simples do catalisador. 20 No caso de um tratamento de oxidação, também denominado calcinação, esse é, em geral, executado no ar ou em oxigênio diluído e a temperatura do tratamento está, em geral, na faixa de 200 °C a 550 °C, preferencialmente 25 na faixa de 300 °C a 500 °C. Exemplos de sais de metais dos grupos VIB e VIII que podem ser utilizados no processo de preparação do catalisador são nitrato de cobalto, nitrato de níquel, heptamolibdato de amônio e metatungstato de amônio. Também pode ser usado qualquer outro sal, conhecido de pessoa capacitada, que tenha solubilidade suficiente e que possa se 30 compor durante o tratamento de ativação.

Depois da calcinação, os metais depositados no suporte estão em forma de óxido. No caso de níquel e molibdênio, os metais estão princi-

- palmente nas formas MoO_3 e NiO . Antes do contato com a alimentação a ser tratada, os catalisadores passam por uma etapa de sulfurização. A sulfurização é executada, preferencialmente, em um meio redutor de enxofre, isto é, na presença de H_2S e hidrogênio, para transformar óxidos de metal em sulfetos tais como, por exemplo, MoS_2 e NiS_2 . A sulfurização é executada pela injeção, no catalisador, de uma corrente contendo H_2S e hidrogênio, ou de um composto contendo enxofre que possa se decompor em H_2S na presença de catalisador e hidrogênio. Polissulfetos tais como dimetildissulfeto são precursores de H_2S utilizados rotineiramente para sulfurizar catalisadores. A temperatura é ajustada de forma que o H_2S reage com óxidos de metal para formar sulfetos de metal. A sulfurização citada pode ser executada *in situ* ou *ex situ* (fora ou dentro do reator) em relação ao reator de hidrodessulfuração a temperaturas na faixa de 200 $^{\circ}\text{C}$ a 600 $^{\circ}\text{C}$ e, mais preferencialmente, na faixa de 300 $^{\circ}\text{C}$ a 500 $^{\circ}\text{C}$.
- Para serem ativos, os metais têm que ser substancialmente sulfurizados. Um elemento é considerado "substancialmente" sulfurizado quando a razão molar entre o enxofre (S) presente no catalisador e o elemento citado é no mínimo 60% da razão molar teórica correspondente à sulfurização total do elemento em consideração:
- $(\text{S/elemento})_{\text{catalisador}} \geq 0,6 \times (\text{S/elemento})_{\text{teoria}}$
- na qual:

- $(\text{S/elemento})_{\text{catalisador}}$ é a razão molar entre o enxofre (S) e o elemento presente no catalisador;
- $(\text{S/elemento})_{\text{teoria}}$ é a razão molar entre o enxofre e o elemento correspondente à total sulfurização do elemento a sulfeto.

Essa razão molar teórica depende do elemento em consideração:

$$\begin{aligned}
 (\text{S/Fe})_{\text{teoria}} &= 1 \\
 (\text{S/Co})_{\text{teoria}} &= 8/9 \\
 (\text{S/Ni})_{\text{teoria}} &= 2/3 \\
 (\text{S/Mo})_{\text{teoria}} &= 2/1 \\
 (\text{S/W})_{\text{teoria}} &= 2/1
 \end{aligned}$$

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

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

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

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

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

No processo de hidrogenação seletiva da invenção, a alimentação a ser tratada é misturada com hidrogênio antes desse ser posto em contato com o catalisador. A quantidade de hidrogênio injetada é tal que a razão molar entre o hidrogênio e as diolefinas a serem hidrogenadas é maior do que 1 (estequiometria) e menor do que 10, preferencialmente na faixa de 1 a 5 mol/mol. Um excesso muito grande de hidrogênio pode causar excesso de hidrogenação de monoolefinas e, como resultado, reduzir o número de octanas da gasolina. A alimentação geralmente é injetada, na sua totalidade, na entrada do reator. Entretanto, pode ser vantajoso em alguns casos injetar uma fração ou toda a alimentação entre dois leitos catalíticos consecutivos colocados no reator. Essa implementação pode permitir ao reator continuar operando se a entrada do reator for bloqueada com depósitos de polímeros, partículas ou gomas presentes na alimentação.

A mistura constituída por gasolina e hidrogênio é posta em contato com o catalisador a uma temperatura na faixa de 80 °C a 220 °C, preferencialmente na faixa de 90 °C a 200 °C, com uma velocidade espacial horária de líquido (LHSV) na faixa de 1 h⁻¹ a 10 h⁻¹, sendo as unidades para velo-

cidade espacial horária de líquido um litro de alimentação por litro de catalisador por hora (l/l/h). A pressão é ajustada de maneira que a mistura de reação esteja principalmente na forma líquida no reator. A pressão está na faixa de 0,5 MPa a 5 MPa e está, preferencialmente, na faixa de 1 a 4 MPa.

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

10

15

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

Exemplo 1

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

20 **(em conformidade com a invenção)**

Os catalisadores A, B, C, D, E e F foram preparados pelo método de impregnação seca. O protocolo de síntese consistiu em execução da impregnação seca de uma solução de heptamolibdato de amônio e nitrato de níquel, sendo o volume da solução aquosa contendo os precursores de metal sendo igual ao volume de absorção da água correspondente à massa do suporte a ser impregnado (volume total de água que pode penetrar na porosidade). As concentrações dos precursores na solução foram ajustadas para depositar as quantidades desejadas por peso de óxidos de metal no suporte. Deixou-se o sólido maturando a temperatura ambiente por 12 horas e seco

25

30

cando a 120 °C por 12 horas. Finalmente, o sólido foi calcinado a 500 °C por duas horas no ar (1 l/g.h). O suporte de alumina usado foi um suporte industrial fornecido por Axens. As características dos catalisadores preparados

estão mostradas na Tabela 1 abaixo. Os catalisadores preparados foram distinguidos por seu teor de fase ativa.

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

Catalisador	A	B	C	D	E	F
% em peso de MoO_3	5,3	8,0	10	11,1	12,3	14,0
% em peso de NiO	1,1	1,7	2,1	2,3	2,5	2,8
Razão molar Ni/O	0,4	0,41	0,41	0,4	0,39	0,39
S (BET), m^2/g	126	123	118	118	116	110
Volume de poros total (TPV), $\text{Hg, cm}^3/\text{g}$	1,12	1,06	1,03	0,02	1,00	0,94
Volume de poros, $\text{Hg, cm}^3/\text{g}$ (poros>0,1 microns)	0,35	0,33	0,33	0,33	0,32	0,29
Volume de poros, (poros>0,1 micron), conforme % TPV	31%	31%	32%	32%	32%	31%
Volume de poros, $\text{Hg, cm}^3/\text{g}$ (0,004 micron<poros<0,009 micron) e conforme % vol total de poros	0,02 1,8%	0,01 0,9%	0,01 1%	0,01 1%	0,01 1%	0,01 1%

5 De acordo com os critérios de porosidade, área de superfície específica, quantidade de MoO_3 e razão molar Ni/Mo, os catalisadores E e F, consequentemente, ficaram em conformidade com a invenção; em contraste, os catalisadores A, B, C e D (teores de molibdênio mais baixos) não ficaram em conformidade com a invenção.

10 Avaliação dos catalisadores

A atividade dos catalisadores A, B, C, D, E e F foi avaliada utilizando-se um teste para hidrogenação seletiva de uma mistura de moléculas padrão executado em um reator autoclave agitado de 500 ml. Tipicamente, entre 2 e 6g de catalisador foram sulfurizadas à pressão atmosférica em

15 uma unidade de sulfurização em uma mistura de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ constituída por 15% em volume de H_2S a 1 l/g.h de catalisador e a 400 °C por duas horas. Esse protocolo produziu graus de sulfurização maiores que 80% para todos

os catalisadores da invenção. O catalisador sulfurizado foi transferido para o reator, selado contra ar, então posto em contato com 250 ml de alimentação padrão a uma pressão total de 1,5 MPa e a uma temperatura de 160 °C. A pressão foi mantida constante durante o teste pela adição de hidrogênio. A alimentação utilizada para o teste de atividade tinha a seguinte composição: 1000 ppm em peso de enxofre na forma de 3-metil tiofeno, 100 ppm em peso de enxofre na forma de propano-2-tiol, 10% em peso de olefina na forma de hexeno-1, em n-heptano. O tempo t=0 do teste correspondeu a colocar em contato o catalisador e a alimentação. A duração do teste foi fixada em 45 minutos e a análise cromatográfica de gás do líquido efluente obtido permitiu uma avaliação das atividades dos vários catalisadores para a hidrogenação de isopreno (formação de metilbutenos), a hidrogenação de hexeno-1 (formação de n-hexano) e a transformação de mercaptanos leves em compostos mais pesados (conversão de propano-2-tiol) a ser executada. A atividade do catalisador para cada reação foi definida com respeito à taxa constante obtida para cada reação, normalizada para uma grama de catalisador. A taxa constante foi calculada considerando-se a reação como sendo de primeira ordem:

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

na qual:

$A(X)$ = atividade do catalisador para a reação X, em min^{-1}/g do catalisador;

k = taxa constante para a reação em consideração, em min^{-1} , calculada utilizando-se a fórmula: $k(X) = (1/45)*\ln(100/(100-\text{conv}(X)))$ na qual

45 = duração do teste em minutos;

$\text{conv}(X)$ = conversão do composto X; X = isopreno ou propano-2-tiol ou hexeno-1;

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

X : reação em consideração

30 X = isopreno: hidrogenação de isopreno

X = hexeno-1: hidrogenação de hexeno-1

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

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

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

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

Catalisador	A	B	C	D	E	F
A(isopreno)*10 ³	2,5	3,2	3,7	4,3	4,8	5,0
A(hexeno-1)*10 ³	0,016	0,021		0,025	0,028	0,030
A(isopreno)/A(hexeno-1)	157	177	176	172	173	166
A(propano-2-tiol)*10 ³	11,7	Infini-to*	Infini-to*	Infini-to*	Infini-to*	Infini-to*

*conversão completa do propano-2-tiol

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

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

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

Em contraste, apenas os catalisadores E e F da invenção apresentaram uma atividade de hidrogenação de isopreno muito alta.

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

Exemplo 2

Influência do grau de sulfurização

O catalisador E descrito acima foi avaliado no teste de molécula padrão descrito no Exemplo 1 (alimentação e condições de operação idênti-

cas), mas sem a etapa prévia de sulfurização. Portanto, o grau de sulfurização do sólido foi zero. A Tabela 3 registra os resultados catalíticos obtidos nos catalisadores citados como função do seu grau de sulfurização. Pode-se verificar que a sulfurização prévia do catalisador teve um efeito benéfico principal na atividade do catalisador na hidrogenação de isopreno e na conversão de propano-2-tiol, assim como na sua seletividade, e mais particularmente no caso em que o grau de sulfurização é maior do que 80%. No caso de catalisadores sulfurizados, uma atividade infinita significa conversão completa de propano-2-tiol.

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

	E não sulfuri- izado	E sulfuri- zado		
Grau de sulfurização, %	0	45	65	86
$A(\text{isopreno}) \times 10^3$	0,2	2,5	3,6	4,8
$A(\text{hexeno-1}) \times 10^3$	0,011	0,015	0,020	0,028
$A(\text{isopreno})/A(\text{hexeno-1})$	18	167	180	173
$A(\text{propano-2-tiol}) \times 10^3$	3	Infinito*	Infinito*	Infinito*

*conversão total de propano-2-tiol

15 **Exemplo 3**

Influência da razão molar Ni/Mo

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

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

Catalisador	G	H
% em peso de MoO_3	12,0	12,4
% em peso de NiO	0,9	8,3
Razão molar Ni/O	0,14	1,28
S (BET), m^2/g	117	112

Catalisador	G	H
Volume de poros total, cm ³ /g	1,09	0,85
Volume de poros, Hg, cm ³ /g (poros>0,1 micron)	0,33	0,25
Volume de poros, (poros>0,1 micron),% de TPV	33%	29%

Os catalisadores G e H foram avaliados no teste de molécula padrão descrito no Exemplo 1. Para esses catalisadores, o protocolo de sulfurização adotado pôde produzir graus de sulfurização maiores do que 80%. Eses catalisadores foram comparados com o catalisador E, que tinha uma razão molar Ni/O de 0,39, caindo na faixa preferencial, e um grau similar de sulfurização.

5

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

Catalisador	E	G	H
Grau de sulfurização	86%	87%	90%
A(isopreno)*10 ³	4,8	1,6	4,6
A(hexeno-1)*10 ³	0,028	0,015	0,032
A(isopreno)/A(hexeno-1)	173	107	144
A(propano-2-tiol)*10 ³	Infinito	10,5	Infinito

Será observado que o catalisador G (razão Ni/Mo de 0,14) apresentou uma atividade de hidrogenação do isopreno e conversão de propano-2-tiol mais baixas do que o catalisador E da invenção. Também será observado que o aumento do teor de níquel (catalisador H, razão Ni/Mo de 1,28) não intensificou a atividade de hidrogenação do isopreno em comparação ao catalisador E e também foi substancialmente reduzida a seletividade A(isopreno)/A(hexeno-1).

10

15

REIVINDICAÇÕES

1. Processo, caracterizado pelo fato de que compreende hidrogenação seletiva de compostos poliinsaturados em compostos monoinsaturados que possa transformar, juntamente, compostos leves saturados contendo enxofre em compostos mais pesados pela reação com os compostos insaturados contidos em gasolinas compreendendo entre 0,5% e 5% em peso de diolefinas, entre 20% e 50% em peso de monoolefinas, e entre 10 ppm e 0,5% em peso de enxofre, em que o referido processo emprega catalisador contendo pelo menos um metal do grupo VIB e pelo menos um metal não-nobre do grupo VIII, depositados em suporte, em que:
 - a quantidade, em peso de óxido, do elemento do grupo VIB é estritamente maior do que 12% em peso;
 - a quantidade, em peso de óxido, do elemento do grupo VIII é menor do que 15% em peso;
 - o grau de sulfurização dos metais constituintes do catalisador citado é pelo menos 60%;
 - a razão molar entre o metal não-nobre do grupo VIII e o metal do grupo VIB está na faixa de 0,2 a 0,5 mol/mol, e
 - a alimentação é posta em contato com o catalisador a uma temperatura na faixa de 80 $^{\circ}\text{C}$ a 220 $^{\circ}\text{C}$ a uma velocidade espacial horária de líquido na faixa de 1 h^{-1} a 10 h^{-1} e a uma pressão na faixa de 0,5 a 5 MPa.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um metal do grupo VIB selecionado de molibdênio e tungstênio.
3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o metal do grupo VIB é molibdênio.
4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador compreende um metal não-nobre do grupo VIII selecionado de níquel, cobalto e ferro.
5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que o metal não-nobre do grupo VIII é níquel.
6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a

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

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o grau de sulfurização dos metais constituintes do catalisador 5 citado é maior do que 80%.

8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela fato de que a razão molar entre o metal não-nobre do grupo VIII e o metal do grupo VIB está na faixa de 0,25 a 0,45 mol/mol.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador tem um volume total de poros maior do que 0,4 cm³/g.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado pelo fato de que o catalisador tem um volume total de poros na faixa de 0,7 cm³/g a 1,4 cm³/g.

15 11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do catalisador com um diâmetro maior do que 0,1 mícron representa pelo menos 25% do volume total de poros, preferencialmente pelo menos 30% do volume total de poros.

20 12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a área de superfície específica do catalisador é menor do que 250 m²/g e está preferencialmente na faixa de 30 a 150 m²/g.

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

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

30 15. Processo de acordo com a reivindicação 13 ou 14, caracterizado pelo fato de que o suporte é constituído por alumina gama ou alumina delta cúbica.

16. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 15, caracterizado pelo fato de que o suporte do catalisador tem um volume de poros na faixa de 0,8 a 1,4 cm³/g.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado 5 pelo fato de que o suporte do catalisador tem um volume de poros na faixa de 0,9 a 1,3 cm³/g.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 13 a 17, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do suporte com um diâmetro maior do que 0,1 micrôn representava pelo menos 20% do volume total de poros. 10

19. Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo fato de que o volume de poros do suporte com um diâmetro maior do que 0,1 micrôn representava pelo menos 25% do volume total de poros.

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA PELO USO DE UM CATALISADOR SULFURADO".

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

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