



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

(11) PI 0904022-6 B1

(22) Data do Depósito: 05/10/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



(54) Título: "PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE UMA CARGA COMPREENDENDO COMPOSTOS OXIGENADOS, COMPOSTOS HIDROCARBONADOS E COMPOSTOS SULFURADOS ORGÂNICOS, POR CAPTAÇÃO DE ENXOFRE EM UMA MASSA ATIVA Á BASE DE FERRITA DE ZINCO COMPREENDENDO ÓXIDOS DE FERRO OU ÓXIDOS DE ZINCO E MAIS DE 20% EM PESO DE FERRITA DE ZINCO"

(51) Int.Cl.: B01J 23/80; B01J 37/03; C10G 45/04; C07C 7/12; B01D 53/48

(30) Prioridade Unionista: 10/10/2008 FR 08 05624

(73) Titular(es): IFP

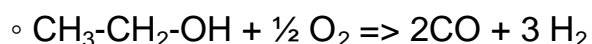
(72) Inventor(es): ARNAUD BAUDOT; THIERRY HUARD; MICHEL THOMAS

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE UMA CARGA COMPREENDENDO COMPOSTOS OXIGENADOS, COMPOSTOS HIDROCARBONADOS E COMPOSTOS SULFURADOS ORGÂNICOS, POR CAPTAÇÃO DE ENXOFRE EM UMA MASSA ATIVA À BASE DE FERRITA DE ZINCO COMPREENDENDO ÓXIDOS DE FERRO OU ÓXIDOS DE ZINCO E MAIS DE 20% EM PESO DE FERRITA DE ZINCO"**.

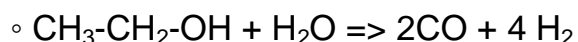
[001] A presente invenção refere-se a cargas compreendendo compostos oxigenados que podem ser colocadas em contato com catalisador para a produção de hidrogênio por reações de refinação ao vapor, de oxidação parcial, ou de refinação autoterma. Uma reação complementar de deslocamento ao vapor (reação de "Water Gas Shift") pode aumentar o rendimento em hidrogênio de maneira significativa. A presença de impurezas, e notadamente de impurezas sulfuradas, na carga é, todavia, nefasta, pois leva a uma desativação progressiva do(s) catalisador(es) utilizado(s) nessas reações.

[002] Vários processos são utilizados para produzir hidrogênio a partir de cargas ricas em alcoóis. Podem-se citar, por exemplo:

- a reação de oxidação parcial (POX: *Partial Oxidation*), feita com o ar em quantidade controlada, exotérmica, se escreve no caso em que o etanol é utilizado, segundo a equação química:



- A reação de refinação ao vapor, endotérmica, se escreve quanto a ela:

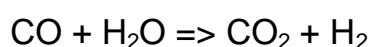


- A reação de refinação autoterma, que é um acoplamento dessas duas reações, talvez considerada globalmente como adiabática, a exotermicidade de uma reação que compensa mais ou menos a endotermicidade da outra.

[003] O gás de síntese obtido é, então, composto majoritariamente

te de monóxido de carbono e de hidrogênio. Pode também conter não somente o nitrogênio que provém do ar, do vapor de água em excesso, mas também compostos sulfurados oriundos da degradação dos compostos sulfurados inicialmente presentes na carga.

[004] Uma reação complementar de deslocamento ao vapor (*W.G.S.: Water Gas Shift*) pode permitir aumentar sensivelmente o rendimento em hidrogênio por oxidação do monóxido de carbono do gás de síntese. Essa reação se escreve:



[005] Essas reações químicas são feitas em fase gasosa, frequentemente à elevada temperatura, tipicamente superior a 200°C, frequentemente superiores a 600°C, em presença de catalisadores, frequentemente muito sensíveis à presença de compostos sulfurados na carga que podem, então, levar à sua desativação progressiva.

[006] A purificação última do hidrogênio, por exemplo, após a reação de deslocamento ao vapor, para serem obtidas purezas superiores a 99,9% pode ser feita por um processo por adsorção de tipo P.S.A. (*Pressure Swing Adsorption*) ou por membrana metálica à base de paládio. Em todos os casos, a presença de impurezas sulfuradas, notadamente de sulfeto de hidrogênio, é nefasta nesses processos.

[007] Por razões legais, são acrescentados às cargas ricas em álcool agentes desnaturantes, de maneira a tornar essas cargas impróprias ao consumo alimentar. O teor dos agentes desnaturantes está geralmente compreendido entre 1 e 10% em massa do teor em álcool e mais frequentemente entre 2 e 5% em massa.

[008] O agente desnaturante pode ser um condensado de gás natural ou um corte hidrocarboneto de tipo gasolina, óleo combustível ou nafta. Esse agente desnaturante compreende geralmente, com exceção dos compostos hidrocarbonados, compostos sulfurados, de tipo mercaptanos leves ou intermediários, ou compostos sulfurados aromá-

ticos como o tiofeno, o benzotiofeno ou ainda o dibenzotiofeno e seus derivados substituídos. O teor na carga em equivalente enxofre é variável, mas ele é geralmente inferior a 2000 ppmS, e mais frequentemente inferior a 500 ppmS, até mesmo 100 ppmS, até mesmo 50 ppmS.

[009] A presença desses modos sulfurados, mesmo com baixo teor, na carga pode se mostrar nefasta para o bom funcionamento do(s) catalisador(es) em consequência de uma desativação progressiva devido a um envenenamento. Por outro lado, a purificação impulsivada do hidrogênio obtido, seja por um processo por adsorção de tipo P.S.A. (*Pressure Swing Adsorption*), seja sobre membrana à base de paládio, pode mostrar-se também muito problemática.

Técnica anterior

[0010] Numerosos processos de dessulfuração sobre sólidos, de cargas líquidas ou gasosas, são descritos na técnica anterior.

[0011] Podem-se citar, por exemplo, processos de dessulfuração de gás natural, com retirada notadamente de mercaptanos leves, por utilização de peneira molecular, geralmente de tipo NaX (13X), sob pressão, tipicamente entre 5 e 10 MPa (50 e 100 bars), com uma etapa de regeneração térmica à elevada temperatura, geralmente da ordem de 300°C. O pedido de patente WO 03/062177 (A1) descreve, por exemplo, esse tipo de processo.

[0012] A patente US2005/0109206 descreve notadamente a utilização de peneira molecular para retirar os mercaptanos do gás natural com um método de regeneração, incluindo, em particular, uma etapa de deslocamento dos mercaptanos adsorvidos com o auxílio de um gás de purificação enriquecido em compostos hidrocarbonados a mais de cinco átomos de carbono.

[0013] O pedido de patente US2006/0131216 descreve um processo de dessulfuração de cargas hidrocarbonetos, como um gás na-

tural, colocando em jogo um primeiro sólido que realiza a hidrólise, em presença de vapor d'água e de um catalisador como a alumina, o titânio, ou o zircônio, compostos sulfurados de tipo COS e CS₂ em outros compostos sulfurados, notadamente em H₂S, captados, em seguida, por um segundo sólido adsorvente, notadamente de tipo óxido de zinco ou de níquel.

[0014] Pode-se também citar também processos de dessulfuração de cargas líquidas, por exemplo, de tipo gasolina ou óleo combustível, por processos por adsorção ou quimissorção.

[0015] A patente US 3620969 descreve, por exemplo, a utilização de uma peneira molecular para realizar a dessulfuração de cortes hidrocarbonetos líquidos, com uma etapa de regeneração térmica com o auxílio de um gás de purificação contendo traços de umidade.

[0016] O pedido de patente US2007/261993A descreve um processo que permite dessulfurar notadamente as gasolinas oriundas do craqueamento catalítico (FCC), implicando uma etapa de destilação da gasolina em uma fração leve, contendo pelo menos o tiofeno, e uma fração pesada, o corte leve sendo dessulfurado por um processo por adsorção em fase líquida sobre peneira molecular de tipo faujasita X, o corte pesado sendo dessulfurado por um processo de hidrotreatamento clássico sobre um catalisador, compreendendo pelo menos um elemento do grupo VIII (elemento escolhido dentre o grupo constituído do cromo, molibdênio e tungstênio), pelo menos em parte sob a forma sulfeto.

[0017] A patente US5882614 descreve a utilização dos sólidos, tais como o óxido de zinco e o níquel metálico para dessulfurar um gás natural contendo notadamente impurezas sulfuradas como H₂S, COS e mercaptanos leves, previamente à sua transformação em gás de síntese.

[0018] A patente US6159256 descreve um método de dessulfura-

ção de uma carga hidrocarboneto por utilização de um catalisador à base de níquel, permitindo obter um efluente purificado, o enxofre tendo reagido como níquel para formar sulfeto de níquel.

[0019] A patente US6428685 descreve um processo de dessulfuração de cortes hidrocarbonetos, notadamente de tipo gasolinas ou óleos combustíveis, por utilização de um promotor metálico à base de cobre, cobalto, níquel, manganês acoplado a um sal de cálcio (sulfato, silicato, fosfato, aluminato).

[0020] O pedido de patente US2004/0091753 descreve um processo de dessulfuração de uma carga hidrocarbonada destinada à produção de hidrogênio, por adsorção dos compostos sulfurados sobre um primeiro sólido que opera à temperatura moderada, de tipo zéolita, carvão, alumina ativada, argila, sílica-alumina, depois sobre um sólido à base de níquel operando à alta temperatura.

[0021] O pedido de patente US2003/0163013 descreve a utilização de sólidos microporosos, como zéolitas Y trocadas com cátions de metais de transição (Cu, Ag), para realizar a dessulfuração de cortes hidrocarbonetos líquidos como uma gasolina, via o fenômeno de π - complexação.

[0022] O pedido de patente US2003/0183803 reivindica a utilização de óxido de cobre e de um promotor metálico reduzido para realizar a dessulfuração de cargas hidrocarbonadas.

[0023] Enfim, o pedido de patente US2002/0139718A1 reivindica um processo de dessulfuração de cargas hidrocarbonadas líquidas como as gasolinas ou os óleos combustíveis, por utilização de níquel em presença de um efluente oxigenado como, por exemplo, o metanol, o etanol ou o MTBE.

Breve Descrição da invenção

[0024] A invenção se refere a um processo de dessulfuração de uma carga, compreendendo compostos oxigenados, compostos hidro-

carbonados e compostos sulfurados orgânicos, por captação de enxofre sobre uma massa de captação, compreendendo óxidos de ferro e óxidos de zinco e mais de 20% em peso de ferrita de zinco.

Descrição detalhada da invenção

[0025] A invenção se refere a um processo de dessulfuração de uma carga, compreendendo compostos oxigenados, de preferência metanol e/ou etanol, compostos hidrocarbonados e compostos sulfurados orgânicos, de preferência compostos sulfurados alifáticos, cíclicos e/ou aromáticos, por captação de enxofre sobre uma massa de captação, compreendendo óxidos de ferro ou óxidos de zinco e mais de 20% em peso de ferrita de zinco. O processo é operado em presença de hidrogênio a uma temperatura compreendida entre 200°C e 400°C.

[0026] A massa de captação compreende mais de 20% em peso de ferrita de zinco, de maneira mais preferida, mais de 50% em peso de ferrita de zinco, de maneira mais preferida, mais de 80% em peso de ferrita de zinco, de maneira mais preferida mais de 98% em peso de ferrita de zinco, e de maneira ainda mais preferida mais de 99,5% em peso de ferrita de zinco.

[0027] A pressão está geralmente compreendida entre 0,2 e 3,5 MPa, de preferência entre 0,5 e 3 MPa, de maneira ainda preferida entre 0,5 e 1,5 MPa. A velocidade volúmica horária de carga a tratar está geralmente compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹, de preferência entre 0,5 h⁻¹ e 5 h⁻¹. A velocidade volúmica horária ou VVH de carga líquida tratada é definida como a vazão volúmica de carga líquida tratada sobre o volume de composto sólido. A relação volúmica hidrogênio/carga está geralmente compreendida entre 5 e 500, de preferência entre 50 e 300. As vazões de hidrogênio e aquela de carga líquida a tratar são consideradas condições normais.

[0028] O processo, de acordo com a invenção, permite reduzir o

teor em enxofre da carga e limitar os fenômenos de desativação do(s) catalisador(es) utilizados nas reações sucessivas de produção de hidrogênio.

[0029] O enxofre presente nessas cargas provém essencialmente dos desnaturantes de tipo condensado de gás natural, gasolina, nafta, óleo combustível ou qualquer corte hidrocarboneto que compreenda compostos sulfurados. O teor em agente desnaturante na carga que compreende compostos oxigenados está geralmente compreendido entre 1 e 10% em massa, mais frequentemente entre 1 e 5 ou 1 e 2% em massa. O teor em enxofre desse agente desnaturante está compreendido entre 1 e 5000 ppm em equivalente enxofre, e mais geralmente entre 10 e 500 ppmS, até mesmo entre 10 e 100 ppmS.

[0030] Segundo a natureza do desnaturante, a natureza dos compostos sulfurados é variável. No caso de um condensado de gás natural, tratar-se-á essencialmente dos mercaptanos leves, como os metil-, etil-, propil- e butilmercaptano, assim como seus isômeros e derivados substituídos, ou um composto como o tetra-hidrotiofeno (THT) que pode também ser ajustado como agente odorante. No caso de uma gasolina, os compostos sulfurados poderão ser mercaptanos, lineares, ramificados ou cíclicos, comportando, por exemplo, de 4 a 10 átomos de carbono, assim como compostos aromáticos sulfurados, tais como o tiofeno e seus derivados mono ou dimetilados, ou o benzotiofeno e seus derivados mono ou dimetilados. No caso de um óleo combustível, os compostos sulfurados serão no essencial compostos aromáticos, como o benzotiofeno e seus derivados mono ou dimetilados, e o dibenzotiofeno, e seus derivados mono ou dimetilados, e notadamente o 4,6-dimetildibenzotiofeno.

[0031] A operação de dessulfuração é realizada, de preferência, em fase gasosa. De acordo com uma variante, ela pode ser realizada em fase líquida. Este é o caso, quando a temperatura de reação é infe-

rior à temperatura crítica da mistura álcool e hidrogênio.

[0032] A massa de captação, de acordo com a invenção, capta as moléculas orgânicas sulfuradas, notadamente com as moléculas consideradas como refratárias às operações de hidrodessulfuração clássicas, tais como os benzo ou dibenzotiofenos alquilados.

[0033] O óxido misto de tipo ferrita de zinco é geralmente obtido por uma co-precipitação seguida de uma calcinação. O processo de preparação não necessita de etapa intermediária de impregnação de uma segunda fase agindo como promotor. O óxido misto ferrita de zinco é ativo, mesmo com superfícies específicas inferiores a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. A síntese, de acordo com a invenção, de uma massa ativa à base de ferrita de zinco não necessita de protocolo sofisticado, visando a desenvolver uma superfície específica importante necessária a uma reatividade elevada desse sólido face às moléculas sulfuradas. O processo de preparação não necessita de etapa de redução, a fim de tornar o óxido ativo, nem de etapa de dispersão do promotor (por exemplo, um óxido de ferro ou de cobre) sobre o óxido. A etapa de redução, por exemplo, ao hidrogênio, é geralmente delicada de operar industrialmente em camada fixa devido à exotermicidade da reação.

[0034] Todavia, uma etapa de redução prévia sob hidrogênio não sai do âmbito da invenção. As condições típicas dessa etapa seriam, por exemplo, uma temperatura compreendida entre 300 e 400°C, uma pressão compreendida, por exemplo, entre a atmosfera e 1 MPa (10 bars).

[0035] O processo de preparação de um óxido misto de tipo ferrita de zinco compreende geralmente:

- uma etapa de coprecipitação de uma mistura de sais precursores de zinco II e de ferro III, em presença de uma base, com um pH compreendido entre 6,1 e 6,9 e a uma temperatura compreendida entre 30°C e 50°C;

- uma etapa de filtração do precipitado obtido;
- uma etapa de secagem durante um período compreendido entre 12 e 24 horas, a uma temperatura compreendida entre 125°C e 175°C;
- uma etapa de calcinação em presença de oxigênio a uma temperatura compreendida entre 600 e 700°C, durante um período compreendido entre 1 hora e 3 horas.

[0036] O sólido proposto nessa invenção não necessita de uma etapa de ativação prévia pelo hidrogênio para ser ativo.

[0037] De acordo com uma variante, a ferrita de zinco pode ser depositada sobre um suporte, como, por exemplo, a alumina.

[0038] O teor em alumina é, então, preferencialmente inferior a 80% em massa.

[0039] A ferrita de zinco de fórmula $\text{Zn-Fe}_2\text{O}_4$ apresenta geralmente uma estrutura cristalina de tipo franklinita.

[0040] O tamanho das cristalitas de ferrita de zinco está geralmente compreendido entre 20 e 5000 Å, de preferência, entre 100 e 1000 Å.

[0041] A superfície específica da ferrita de zinco, medida pela técnica de adsorção de nitrogênio a -196,15°C (77K), segundo o método B.E.T., está geralmente compreendida entre 2 e 10 m²/g. A ferrita de zinco é ativa para superfícies específicas inferiores a 10 m²/g. A ferrita de zinco poderá ser utilizada sob a forma de pó, de esferas ou de extrudados. A ferrita de zinco é preferencialmente operada em camada fixa, mas é também possível operá-la em camada circulante.

[0042] Os volumes micro e mesoporoso da ferrita de zinco, determinados pela mesma técnica de adsorção de nitrogênio conforme, por exemplo, o método B.J.H. ou seus variantes, é inferior a 0,15 cm³/g.

[0043] O volume macroporoso da ferrita de zinco, medido pela técnica por intrusão e extrusão de mercúrio, também conhecida do

técnico, é inferior a $0,025 \text{ cm}^3/\text{g}$.

[0044] Essas técnicas de caracterização são bem descritas, por exemplo, na obra de S. Lowel et al. "Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore size And Density", Kluwer Academic publishers, 2004.

EXEMPLOS

[0045] Exemplo nº 1: preparação de um sólido adsorvente de tipo ferrita de zinco.

[0046] O adsorvente é preparado por precipitação de uma mistura de soluções aquosas de nitrato de zinco (II), nitrato de ferro (III) e de uma solução aquosa de amoníaco como agente de base. Na solução nitrada, as concentrações mássicas de zinco e de ferro são, respectivamente, de 13 g/l e 22,5 g/l. A concentração mássica em agente de precipitação é de 225 g/l.

[0047] Ao acionamento da síntese, água é introduzida em um reator em vidro boro-silicato duplo envoltório, depois aquecida a 40°C , sob uma potência de agitação de aproximadamente 150 W/m^3 liberada por um móvel de vazão axial de tipo hélice com pás. Os precursores e a base são, em seguida, introduzidos no reator via um sistema de bombeamento, permitindo regular as vazões de introdução e a duração da síntese. O controle do PH é assegurado pela vazão da bomba básica: ele é mantido constante a $6,5 \pm 0,2$ ao longo da coprecipitação.

[0048] Quando da reação, uma potência de agitação de aproximadamente 75 W/m^3 é aplicada no meio reacional e uma temperatura de $40^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ é mantida no reator via um banho termostatado.

[0049] No fim da síntese, o precipitado é filtrado a quente sobre Buchner. O bolo úmido obtido após 45 minutos de filtragem é secado na estufa durante 18 horas a uma temperatura de 150°C . O sólido obtido é em seguida calcinado em presença de oxigênio molecular a uma temperatura de 650°C durante 2 horas.

[0050] O sólido obtido foi caracterizado por difração dos raios X via um difractômetro com pós de tipo Bragg-Brentano em configuração θ - θ . As condições de registro são as seguintes: uma tensão do anticatodo regulada a 35 kV, a intensidade do filamento do anticatodo fixada em 35 mA, o passo de amostragem igual a $0,05^{\circ}2\theta$. O tempo de contagem por hélice fixa a 5s e um domínio angular se estendendo de 2 a $72^{\circ}2\theta$. No difractograma experimental obtido sobre o sólido, a posição das raia é similar àquela de uma estrutura cristalográfica conhecida e repertoriada na base de dados "*Powder Diffraction File*" correspondente à Franklinita ZnFe_2O_4 (PDF nº 00-022-1012). Para exemplo, as posições das raia experimentais as mais intensas são as seguintes para nosso sólido: $29,93^{\circ}2\theta$ - $35,27^{\circ}2\theta$ - $56,61^{\circ}2\theta$ - $62,15^{\circ}2\theta$. Para a Franklinita, elas estão a $29,92^{\circ}2\theta$ - $35,26^{\circ}2\theta$ - $56,63^{\circ}2\theta$ - $62,21^{\circ}2\theta$. Quanto ao parâmetro de malha ($a = b = c$ no caso de um sistema cúbico), é idêntico, isto é, igual a $8,44\text{\AA}$. Para o sólido, o tamanho mediano das cristalitas de ferrita de zinco é de $410 \pm 40\text{\AA}$.

[0051] Uma análise semiquantitativa por fluorescência X foi também efetuada sobre nosso sólido sintetizado. Os teores obtidos após correção de uma perda ao fogo feita a 550°C , 4 h (P AF = 0,3%) leva aos seguintes teores: % em peso de Fe = $42,48 \pm 0,74\%$ e % em peso de Zn = $23,18 \pm 0,78\%$.

[0052] Enfim, a superfície específica desenvolvida pelo sólido foi estimada por uma volumetria ao nitrogênio à baixa temperatura segundo as normas ASTM D 3663-84 ou NFX 11-621: ela é igual a $6 \pm 1\text{ m}^2/\text{g}$.

[0053] EXEMPLO nº 2: dessulfuração por quimissorção sobre ferrita de zinco de uma carga modelo de etanol 95% desnaturado por 5%, de hexano e 60 ppm"S" de butanotiol.

[0054] O segundo exemplo descreve a utilização do sólido em um reator de tipo camada fixa. 12 gramas de sólido sob a forma de pó fa-

bricado, segundo a descrição do exemplo nº 1, são introduzidos em uma coluna de 1 cm de diâmetro interno e de volume útil 9 cm³. Segundo a massa volúmica do sólido, da lã de quartzo e um inerte de granulometria equivalente ao sólido testado são acrescentados de forma simétrica no reator. A coluna é instalada em uma estufa regulada em temperatura. Antes do teste, o sólido é previamente reduzido sob fluxo de hidrogênio (5,7 nL/h) à alta temperatura 380°C e sob uma pressão de 0,7 MPa (7 bars) durante 12 horas. Após resfriamento, a temperatura da estufa é levada a 250°C.

[0055] A regulagem da temperatura é uma regulagem externa, com medidas da temperatura de parede da coluna, o que permite trabalhar sem dedo de luva e elimina qualquer caminho preferencial na coluna.

[0056] O efluente de saída é mantido em temperatura e retirado por meio de um circuito de amostragem para um acompanhamento analítico em linha. Os compostos são analisados por cromatografia em fase gasosa equipada com uma detecção FID e de um analisador PFPD.

[0057] Uma carga modelo líquida constituída de etanol (95% em peso), de hexano (5% em peso) e contendo 66 ppmS mássicos de butanotiol é alimentada com um VVH de 4h⁻¹, graças a uma bomba seringa Gilson, depois vaporizado em presença de hidrogênio, graças a um dispositivo dedicado, depois injetado no reator. A pressão no reator é de 0,9 MPa (9 bars) e a relação hidrogênio/carga em entrada do reator de 420.

[0058] Desde a colocação em contato da carga como o adsorvente, observa-se uma queda quase imediata do teor em enxofre no efluente do reator até valores inferiores a 5 ppm mássica. O perfil de enxofre em função do tempo na saída do reator é assim mantido constante e inferior a 1 mg/l, antes do fenômeno de perfuração que corresponde

a uma elevação da concentração em enxofre até atingir o valor de concentração em enxofre na entrada, quando o adsorvente está completamente saturado em enxofre. Antes da perfuração, nenhum traço de enxofre pôde ser detectado pelo detector PFPD do cromatógrafo em fase gasosa.

[0059] Podem-se distinguir dois parâmetros que representem os desempenhos do sólido à base de ferrita de zinco no exemplo descrito:

- a capacidade dinâmica, que corresponde ao teor em enxofre aprisionado sobre o adsorvente exatamente antes da perfuração.

Nas condições operacionais utilizadas, a capacidade dinâmica em enxofre do adsorvente à base de ferrita de zinco é de 9% em massa;

- a capacidade de saturação, que corresponde à capacidade máxima em enxofre do adsorvente medida após saturação. Nas condições operacionais utilizadas, a capacidade em enxofre de saturação do adsorvente à base de ferrita de zinco é de 14% de massa.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de dessulfuração de uma carga compreendendo compostos oxigenados, compostos hidrocarbonados e compostos sulfurados orgânicos, por captação de enxofre em uma massa ativa à base de ferrita de zinco compreendendo óxidos de ferro ou óxidos de zinco e mais de 20% em peso de ferrita de zinco, sendo que o dito processo é caracterizado pelo fato de que é operado em presença de hidrogênio a uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C, na qual o processo para preparação do óxido misto de tipo ferrita de zinco compreende:

uma etapa de coprecipitação de uma mistura de sais precursores de zinco II e de ferro III, na presença de uma base, com um pH compreendido entre 6,1 e 6,9 e a uma temperatura compreendida entre 30°C e 50°C;

uma etapa de filtração do precipitado obtido;

uma etapa de secagem durante um período compreendido entre 12 e 24 horas, a uma temperatura compreendida entre 125°C e 175°C;

uma etapa de calcinação na presença de oxigênio a uma temperatura compreendida entre 600 e 700°C, durante um período compreendido entre 1 hora e 3 horas.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a pressão está compreendida entre 0,2 e 3,5 MPa.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a pressão está compreendida entre 0,5 e 3 MPa.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a velocidade volúmica horária de carga a tratar está compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindica-

ções 1 a 4, caracterizado pelo fato de que a relação volúmica hidrogênio/ carga está compreendida entre 5 e 500.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo fato de que a carga compreende compostos sulfurados alifáticos cíclicos e/ou aromáticos.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que o composto compreende mais de 80% em peso de ferrita de zinco.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o composto compreende mais de 98% em peso de ferrita de zinco.

9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo fato de que os compostos oxigenados são o metanol e/ou o etanol.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DE UMA CARGA COMPREENDENDO COMPOSTOS OXIGENADOS, COMPOSTOS HIDROCARBONADOS E COMPOSTOS SULFURADOS ORGÂNICOS, POR CAPTAÇÃO DE ENXOFRE EM UMA MASSA ATIVA À BASE DE FERRITA DE ZINCO COMPREENDENDO ÓXIDOS DE FERRO OU ÓXIDOS DE ZINCO E MAIS DE 20% EM PESO DE FERRITA DE ZINCO".**

A presente invenção refere-se a um processo de dessulfuração de uma carga que compreende compostos oxigenados, compostos hidrocarbonados e compostos sulfurados orgânicos, por captação de enxofre sobre uma massa de captação, compreendendo óxidos de ferro ou óxidos de zinco e mais de 20% em peso de ferrita de zinco. O processo é operado em presença de hidrogênio a uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C.