



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

(21) **PI0614337-7 A2**



\* B R P I 0 6 1 4 3 3 7 A 2 \*

(22) Data de Depósito: 02/08/2006  
(43) Data da Publicação: 22/03/2011  
(RPI 2098)

(51) *Int.Cl.:*  
C10G 25/12  
C10G 67/16

(54) Título: **PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DAS GASOLINAS, COMPORTANDO UMA DESSULFURAÇÃO POR ADSORÇÃO DA FRAÇÃO LEVE E UMA HIDRODESSULFURAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA**

(30) Prioridade Unionista: 08/08/2005 FR 05 08474

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

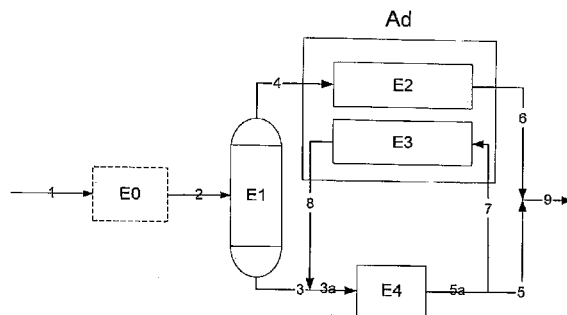
(72) Inventor(es): ALEXANDRE NICOLAOS, FLORENT PICARD

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT FR2006001885 de 02/08/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/017581 de 15/02/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DAS GASOLINAS, COMPORTANDO UMA DESSULFURAÇÃO POR ADSORÇÃO DA FRAÇÃO LEVE E UMA HIDRODESSULFURAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA. A presente invenção refere-se a um processo de dessulfuração, comportando uma etapa de fracionamento dessa gasolina em uma fração leve, compreendendo os compostos tiofênicos, tais como o tiofeno ou os multitiofenos, e uma fração pesada, concentrando os compostos sulfurados aromáticos os mais pesados. A fração pesada é tratada por hidrodessulfuração, enquanto que a fração leve é colocada em contato com um adsorvente sólido, permitindo eliminar pelo menos em parte esses compostos tiofênicos leves, esse sólido adsorvente sendo regenerado por um fluxo interno ao processo.





**PI0614337-7**

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DAS GASOLINAS, COMPORTANDO UMA DESSULFURAÇÃO POR ADSORÇÃO DA FRAÇÃO LEVE E UMA HIDRODESSULFURAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA**".

5 Domínio da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo de produção de gasolina de baixo teor em enxofre e elevado índice de octana, a partir de uma gasolina inicial, compreendendo olefinas e compostos sulfurados de tipo tiofênicos.

10 Tipicamente, a gasolina referida pela invenção é uma gasolina de craqueamento catalítico, mas pode tratar-se também de uma gasolina oriunda de um processo de conversão como a coqueificação, ou mesmo de uma gasolina de destilação direta, ou de maneira ainda mais geral, de uma mistura qualquer dessas gasolinas.

15 O presente processo encontra, portanto, particularmente sua aplicação na dessulfuração das gasolinas oriundas de um processo de craqueamento catalítico, de craqueamento catalítico em camada fluida, de coqueificação, de visco-redução, ou de pirólise.

20 O presente processo deve ser considerado com um aperfeiçoamento do pedido FR 2 857 973. A melhoria descrita na presente invenção em relação ao pedido de patente FR 2 857 973 consiste em utilizar um fluxo interno ao processo para regenerar o sólido adsorvente utilizado para dessulfurar a fração leve por adsorção. Por fluxo interno ao processo, entende-se um fluxo gerado por uma das unidades que faz parte integrante do processo objeto da invenção.

25 EXAME DA TÉCNICA ANTERIOR

A técnica anterior pertinente em relação à presente invenção é constituída dos ensinamentos referentes a uma dessulfuração de gasolina com decomposição dessa gasolina em dois cortes, constituindo cada um o objeto de um tratamento específico, uma dessulfuração por adsorção para o corte dito leve, e uma hidrodessulfuração para o corte dito pesado.

30 O pedido de patente FR 2 857 973 descreve esse processo no

qual a gasolina a tratar é dividida em uma fração leve enviada em uma unidade de dessulfuração por adsorção, e uma fração pesada enviada em uma unidade de hidrodessulfuração tradicional.

5 O pedido WO 02/36718 propõe separar a gasolina de FCC em uma parte leve rica em olefinas e compreendendo apenas compostos sulfurados do tipo mercaptanos e em uma parte pesada que concentra o tiofeno e seus derivados (agrupados sob o termo de compostos tiofênicos) e os compostos sulfurados os mais pesados.

10 Os mercaptanos presentes na fração leve são em seguida eliminados por um processo que utiliza uma solução extrativa de soda. A fração pesada é dessulfurada por um processo clássico de hidrodessulfuração.

O ponto de corte de duas frações é, todavia, relativamente baixo (inferior a 75°C no pedido pré-citado), o que limita o interesse por esse processo, a fração leve compreendendo uma parte reduzida dos hidrocarbonetos contidos na gasolina inicial.

15 A patente US 6.482.316 B1 propõe dessulfurar uma adsorção uma gasolina, cuja temperatura de ebulição está compreendida entre 10°C e 150°C, e regenerar o sólido adsorvente utilizado por um fluido da refinaria cuja temperatura de ebulição fica situada na mesma faixa de temperatura. A  
20 patente em questão, precisa em uma reivindicação dependente que o fluxo preferido para efetuar essa regeneração seja um reformado, portanto um fluxo rico em aromáticos, de intervalo de destilação tipicamente compreendido entre 10 e 150°C.

Diferentemente da patente US 6.482.316, o processo objeto da  
25 presente invenção é capaz eventualmente de tratar uma gasolina cuja temperatura de ebulição está compreendida entre 25 e 300°C.

Além disso, essa gasolina é separada por destilação em uma gasolina leve e uma gasolina pesada. A fração leve é dessulfurada em uma unidade de dessulfuração por adsorção, e a fração pesada é dessulfurada  
30 em uma unidade de hidrodessulfuração.

A regeneração do adsorvente utilizado para dessulfurar o corte leve é feita com o auxílio de uma fração do corte pesado dessulfurado, cujo

ponto de ebulição final pode ir até 300°C. Essa fração do corte pesado desulfurada contém aromáticos, mas é distinta de um reformado por seu intervalo de destilação.

No caso da utilização do reformado como agente de regeneração do sólido adsorvente, conforme ensinado na patente US 6.428.316, a regeneração do reformado poluído pelo enxofre é feita geralmente por hidrotreatamento, mas isto gera um desequilíbrio dos fluxos da refinaria que pode ser oneroso e acarreta também uma diminuição da quantidade de reformado disponível para utilizar, por exemplo, em petroquímica.

A utilização de uma parte do corte pesado dessulfurada para regenerar o sólido adsorvente utilizado no tratamento por adsorção do corte leve é, portanto, uma solução inovadora e mais econômica do que as soluções da técnica anterior, pois ela não perturba o esquema clássico de refinação, e é aplicável em quaisquer refinarias, em particular naquelas que não são equipadas com um processo de reforma das gasolinas.

#### BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA 1

A figura 1 representa um esquema do processo, de acordo com a invenção, no qual está representada em pontilhado a unidade facultativa E0.

#### BRVE DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo de dessulfuração de uma gasolina contendo enxofre e compostos insaturados, geralmente uma gasolina de craqueamento catalítico, comportando, pelo menos, uma unidade de separação dessa gasolina em uma fração leve e uma fração pesada, uma unidade de dessulfuração por adsorção dessa fração leve, e uma unidade de hidrodessulfuração dessa fração pesada, o processo sendo caracterizado pelo fato de a regeneração do sólido adsorvente utilizado na unidade de dessulfuração por adsorção da fração leve ser realizada por intermédio de uma parte dessa fração pesada dessulfurada, isto é, após sua dessulfuração na unidade de hidrodessulfuração.

Mais precisamente, o processo, de acordo com a invenção, é um processo de produção de uma gasolina dessulfurada de elevado índice de octana a partir de uma gasolina inicial compreendendo olefinas e compostos

tiofênicos, esse processo compreendendo as seguintes etapas:

a) uma etapa de destilação da gasolina inicial em pelo menos duas frações, das quais:

5 - uma fração leve contendo a maior parte das olefinas com 5 e 6 átomos de carbono, assim como o tiofeno, e, de preferência, os metiltiofenos;

- uma fração pesada não contendo mais olefinas com 5 átomos de carbono, e concentrando os compostos sulfurados pesados, tais como os benzotiofenos;

10 b) uma etapa de dessulfuração dessa fração leve por adsorção dos compostos sulfurados sobre um sólido adsorvente, o sólido adsorvente utilizado sendo escolhido no grupo constituído pelas sílica, pelas aluminas, pelas zeolitas, pelos carvões ativos, pelas resinas, pelas argilas, pelos óxidos de metais e os metais reduzidos;

15 c) uma etapa de hidrodessulfuração dessa fração pesada sobre um catalisador contendo pelo menos um metal do grupo VIII e um metal do grupo VIb, em condições clássicas de hidrodessulfuração,

a regeneração do sólido adsorvente sendo realizada por meio de um solvente de dessorção que é uma parte de um efluente da etapa de hidrodessulfuração da fração pesada, e a parte complementar do efluente  
20 dessa etapa de hidrodessulfuração sendo misturada com o efluente da etapa de dessulfuração por adsorção da fração leve para constituir a gasolina dessulfurada com alto índice de octana.

O presente processo permite obter, ao mesmo tempo, uma melhor seletividade de adsorção para os compostos tiofênicos presentes na  
25 carga inicial, um consumo de hidrogênio reduzido, e ele permite, por outro lado, atingir as normas futuras em enxofre nas gasolinas.

Convém notar que o processo se aplica a gasolinas que têm um nível de enxofre muito variável, podendo ir de algumas dezenas de ppm a alguns por centos.

30 O processo, de acordo com a invenção, permite recuperar uma gasolina de característica muito próxima daquela da essência a ser tratada com uma taxa de dessulfuração que é de pelo menos 50% e, preferencial-

mente, de pelo menos 80%.

Conforme foi mencionado no parágrafo precedente, o processo, de acordo com a invenção, não perturba o esquema de refinação, e se aplica mesmo a refinarias que não possuem unidade de reforma das gasolinas.

5 Por outro lado, a presente invenção permite efetuar a dessulfuração desse corte hidrocarbonado, minimizando a perda de octana por hidrogenação das olefinas, já que essa perda de octana é sobretudo sensível sobre a fração pesada da gasolina a tratar, a fração leve constituindo o objeto de uma dessulfuração por adsorção, portanto, com conservação do índice  
10 de octana. Resulta daí que o índice de octana da gasolina produzida é muito pouco afetado pelo processo, e se situa em um valor inferior de menos de 10% ao índice octana da gasolina a tratar, e mais freqüentemente, a um valor inferior de menos de 5% ao índice de octana da gasolina a tratar.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

15 A descrição que se segue é dada a título ilustrativo e não limita em nada o domínio de aplicação do presente processo. Nessa descrição escolheu-se arbitrariamente como corte hidrocarbonado a tratar uma gasolina oriunda de um processo de craqueamento catalítico, representativa dos cortes sobre os quais é capaz de se aplicar o presente processo.

#### 20 ETAPA DE FRACIONAMENTO DA GASOLINA A TRATAR (ETAPA A)

De acordo com um primeiro modo de realização (modo I) da invenção, a gasolina é fracionada em duas frações:

- uma fração leve contendo a maioria das olefinas com 5 e 6 átomos de carbono, assim como o tiofeno, e, de preferência, os metiltiofenos;
- 25 - uma fração pesada não contendo mais olefinas com 5 átomos de carbono, e concentrando os compostos sulfurados pesados, tais como os benzotiofenos.

A fração leve apresenta geralmente um ponto final compreendido entre aproximadamente 90°C e aproximadamente 200°C, de forma preferida compreendido entre aproximadamente 90°C e aproximadamente 160°C,  
30 de forma muito preferida compreendido entre aproximadamente 90 e 110°C.

Essa separação é classicamente realizada por meio de uma co-

luna de destilação.

De acordo com um segundo modo de realização da invenção (modo II), a gasolina é destilada em três frações:

5 - uma fração leve que compreende os compostos contidos na gasolina inicial, cuja temperatura de ebulição é inferior à temperatura de ebulição do tiofeno;

10 - uma fração intermediária que compreende pelo menos o tiofeno, e cujo ponto de ebulição final está compreendido entre aproximadamente 90°C e aproximadamente 200°C, de forma preferida compreendido entre aproximadamente 90°C e aproximadamente 160°C, de forma muito preferida entre aproximadamente 90°C e aproximadamente 110°C;

- uma fração pesada que concentra os compostos sulfurados pesados, tais como os benzotiofenos.

15 O ponto de corte da destilação que permite fracionar a gasolina a tratar em duas ou três frações é escolhido em função da composição da gasolina inicial a tratar e/ou em função da concentração em hidrocarbonetos aromáticos presentes na fração leve (modo I), ou na fração intermediária (modo II), após fracionamento.

20 Foi com efeito descoberto de maneira inesperada pelo requerente que, quando da etapa b) de adsorção descrita a seguir, a eficácia da desulfuração é melhor, caso a percentagem peso em compostos aromáticos nessa fração leve é inferior a 25%, e, de preferência, inferior a 10% e de maneira ainda preferida inferior a 5%.

25 De acordo com um modo de realização preferido da invenção, o ponto de corte da fração leve será escolhido em função da composição da gasolina a tratar, de maneira a ter uma percentagem em peso em compostos aromáticos presentes nessa fração leve inferior a 25%, de preferência inferior a 10%, e de maneira ainda preferida inferior a 5%.

#### ETAPA DE ADSORÇÃO/DESSORÇÃO DA FRAÇÃO LEVE (Etapa b)

30 Essa etapa consiste em eliminar os compostos sulfurados presentes na fração leve (modo I) ou na fração intermediária (modo II) oriunda da etapa a).

De acordo com um modo preferido de realização da invenção, essas frações foram previamente empobrecidas em compostos do tipo mercaptanos, por exemplo por uma etapa de hidrogenação seletiva tal como descrita na seqüência.

5           Essa etapa de adsorção é realizada pela colocação em contato da carga a tratar com um sólido adsorvente que apresenta uma forte afinidade com os compostos sulfurados, de preferência os compostos tiofênicos.

Os sólidos utilizados como adsorvente podem ser selecionados dentre as seguintes famílias de adsorventes; as sílicas, as aluminas, as zeolitas, de preferência as faujasitas, e, de maneira preferida, as faujasitas trocadas parcialmente com céσιο, os carvões ativos, as resinas, as argilas, os óxidos de metais, os metais reduzidos.

10

É também possível utilizar um sólido adsorvente que tenha uma capacidade de adsorção aumentada para os compostos sulfurados, por tratamentos de superfícies físicas apropriados, por exemplo tratamentos em temperatura, ou tratamentos de superfície química, por exemplo o enxerto de moléculas específicas na superfície.

15

É também preferível utilizar sólidos, cuja acidez residual é controlada, a fim de evitar qualquer reação de coquitação das olefinas capaz de acarretar um envelhecimento rápido do sólido utilizado. Para evitar esse gênero de fenômeno, podem-se, por exemplo, efetuar tratamentos com potassa ou soda.

20

A regeneração do sólido adsorvente será feita via ciclos de adsorção e da regeneração serão selecionadas, de forma a maximizar a capacidade dinâmica do sólido, isto é, a diferença entre a quantidade de enxofre captado, quando da adsorção e a quantidade de enxofre permanecendo sobre o sólido após regeneração.

25

Quando a adsorção é operada em fase líquida, ela pode ocorrer em condições suaves de temperatura e de pressão, permitindo permanecer em fase líquida e indo tipicamente de 0 a 200°C, sob uma pressão que vai 0,1 a 30 MPa, 1 MPa = (10 bars) e, de preferência, de 10 a 100°C sob uma pressão que vai de 0,2 a 10 MPa.

30

A regeneração do sólido adsorvente é feita, utilizando-se um fluido ou solvente de regeneração que tem um poder de dessorção suficientemente elevado. Em geral, o solvente de regeneração é escolhido para substituir a gasolina retida nos poros do sólido adsorvente, depois para acio-  
5 nar a dessorção dos outros compostos retidos sobre o sólido, notadamente dos compostos sulfurados.

De preferência, no âmbito da invenção, o solvente de regeneração compreenderá pelo menos uma parte de compostos de tipo aromático. Essa parte de compostos aromáticos será de pelo menos 10% em peso, e  
10 preferencialmente de pelo menos 25% em peso.

O solvente de regeneração é, por outro lado, caracterizado pelo fato de apresentar um teor em enxofre inferior ao teor em enxofre da gasolina dessulfurada por adsorção. Geralmente, o teor em enxofre do solvente de regeneração é inferior a 100 ppm, de forma preferida inferior a 50 ppm, e, de  
15 forma preferida, inferior a 20 ppm.

De acordo com a invenção, será utilizado, de preferência como solvente de regeneração do sólido adsorvente, uma parte da fração pesada resultante da separação da gasolina a tratar em duas frações segundo a etapa a), essa fração pesada tendo sido dessulfurada na unidade de hidrodessulfuração (HDS) que constitui o objeto da etapa c) do processo, de acordo com a invenção.  
20

O solvente de regeneração, de acordo com a invenção, é, portanto, uma parte da fração pesada dessulfurada, essa parte sendo calculada para permitir a regeneração ótima do sólido adsorvente.

É, além disso, preferível efetuar a regeneração a uma temperatura superior a 50°C, preferencialmente superior a 80°C, e de maneira ainda preferida superior a 100°C, permanecendo em fase líquida, para favorecer a dessorção das moléculas sulfuradas, e utilizar assim uma parte mínima dessa fração pesada dessulfurada para regenerar o sólido adsorvente.  
25

O efluente de regeneração que contém as moléculas sulfuradas inicialmente retidas sobre o sólido adsorvente é reciclado à entrada da unidade de hidrodessulfuração da fração pesada.  
30

### ETAPA DE HIDRODESSULFURAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA (etapa c)

A fração pesada oriunda da etapa a) de destilação da gasolina a tratar é submetida a um tratamento de hidrodessulfuração. Essa etapa pode ser realizada por passagem da gasolina, em presença de hidrogênio, sobre um catalisador que compreende pelo menos um elemento do grupo VIII escolhido no grupo constituído pelo ferro, pelo rutênio, pelo ósmio, pelo cobalto, pelo ródio, pelo irídio, pelo níquel, pelo paládio, ou pela platina, e pelo menos um elemento do grupo VIB escolhido no grupo constituído pelo cromo, pelo molibdênio e pelo tungstênio, cada um desses elementos achando-se pelo menos em parte sob a forma de sulfeto.

A temperatura de reação está geralmente compreendida entre 220 e 340°C sob uma pressão compreendida entre aproximadamente 1 e 5 MPa 1 MPa = (10 bars).

A velocidade espacial horária está compreendida entre aproximadamente 1h<sup>-1</sup> e 20 h<sup>-1</sup>.

A relação da vazão de hidrogênio sobre a vazão de carga está compreendida entre 100 litros/litro e 600 litros/litro e 600 litros/litro, expresso em normais litros de hidrogênio por litro de gasolina.

O catalisador utilizado para realizar a hidrodessulfuração da fração pesada compreende entre 0,5 e 15% em peso de metal do grupo VIII, essa percentagem expressa sob a forma de óxido.

O teor em peso de metal do grupo VIB está geralmente compreendido entre 1,5 e 60% em peso e, de preferência, entre 2 e 50% em peso.

O elemento do grupo VIII é, de preferência, o cobalto, e o elemento do grupo VIB é, preferencialmente, o molibdênio ou o tungstênio.

O suporte do catalisador é habitualmente um sólido poroso, tal como, por exemplo, a magnésia, a sílica, o óxido de titânio ou a alumina, sozinhos ou em mistura.

O efluente da etapa c) de hidrodessulfuração é misturado como efluente de adsorção da etapa b) para formar a gasolina dessulfurada com elevado índice de octana.

O teor em enxofre, dessa gasolina resultante do processo, é re-

duzido de pelo menos 50% e preferencialmente de pelo menos 80% em relação à gasolina de partida.

Essa etapa c) de hidrodessulfuração pode compreender, além disso, uma etapa de acabamento da hidrodessulfuração realizada sobre um catalisador que compreende pelo menos um elemento do grupo VIII, de preferência escolhido no grupo formado pelo níquel, pelo cobalto ou pelo ferro.

O teor em metal do catalisador da etapa de acabamento está geralmente compreendido entre aproximadamente 1% e aproximadamente 60% em peso sob a forma de óxido. Essa etapa de acabamento permite eliminar os compostos sulfurados residuais, e principalmente os compostos sulfurados saturados que terão sido formados no decorrer da primeira etapa de hidrodessulfuração.

A temperatura da etapa de acabamento está geralmente compreendida entre 240 e 360°C, e é preferencialmente superior a pelo menos 10°C à temperatura de entrada da etapa de hidrodessulfuração.

A pressão está compreendida entre aproximadamente 1 e 5 MPa. A velocidade espacial horária está compreendida entre aproximadamente 1 h<sup>-1</sup> e 20 h<sup>-1</sup>. A proporção da vazão de hidrogênio sobre a vazão de carga está compreendida entre 100 litros/litro e 600 litros/litro, expresso em normais litros de hidrogênio por litro de gasolina.

#### ETAPA FACULTATIVA DE HIDROGENAÇÃO SELETIVA DA GASOLINA A TRATAR

Essa etapa facultativa, utilizada a montante das etapas a), b), c), é destinada a eliminar pelo menos parcialmente as diolefinas presentes na gasolina, e a transformar os compostos sulfurados leves por sobrecarga. As diolefinas são, com efeito, precursores de gomas que se polimerizam nos reatores de hidrodessulfuração ou de adsorção, notadamente quando o sólido adsorvente apresenta uma acidez, e aí limitam, portanto, a duração de vida. As diolefinas são, portanto, hidrogenadas em olefinas no decorrer dessa etapa.

Essa etapa permite também transformar os compostos sulfurados leves, tais como os mercaptanos, sulfetos e CS<sub>2</sub>, cuja temperatura de ebulição é geralmente inferior àquela do tiofeno, em compostos sulfurados

mais pesados, cuja temperatura de ebulição é superior àquela do tiofeno, por reação com as olefinas presentes na carga.

De acordo com a presente invenção, a maioria desses compostos pesados assim formados serão evacuados na fração pesada após fracionamento (etapa a).

A etapa de hidrogenação seletiva se desenrola geralmente em presença de um catalisador que compreende pelo menos um metal do grupo VIII, de preferência escolhido no grupo formado pela platina, pelo paládio e pelo níquel depositado sobre um suporte.

Empregar-se-á, por exemplo, um catalisador contendo de 1 a 20% em peso de níquel depositado sobre um suporte inerte, tal como, por exemplo, a alumina, a sílica, a sílica-alumina, um aluminato de níquel. De preferência, o suporte conterá pelo menos 50% de alumina.

Um outro metal do grupo VIB, tal como, por exemplo, o molibdênio ou o tungstênio pode eventualmente ser associado ao metal do grupo VIII para formar um catalisador bimetálico.

Esse metal do grupo VIB será depositado à altura de 1% em peso a 20% em peso sobre o suporte.

A escolha das condições operacionais da etapa de hidrogenação seletiva é particularmente importante. Operar-se-á mais geralmente sob pressão em presença de uma quantidade de hidrogênio em pequeno excesso em relação ao valor estequiométrico necessário para hidrogenar as diolefinas. O hidrogênio e a carga a tratar são injetados em correntes ascendentes ou descendentes em um reator de preferência com camada fixa de catalisador.

A temperatura está geralmente compreendida entre 50 e 300°C, de preferência entre 80 e 250°C, e de maneira ainda preferida entre 120 e 210°C.

A pressão é escolhida para manter mais de 80% e, de preferência, mais de 95% em peso da gasolina a tratar em fase líquida no reator. Ela é mais geralmente de 0,4 a 5 MPa, e, de preferência, está compreendida entre 1 MPa a 4 MPa.

A velocidade espacial está geralmente compreendida entre 1 h<sup>-1</sup> e 12 h<sup>-1</sup>, de preferência compreendida entre 2 h<sup>-1</sup> e 10 h<sup>-1</sup>.

A fração leve do corte gasolina de craqueamento catalítico pode conter até alguns% em peso de diolefinas. Após hidrogenação, o teor em diolefinas é reduzido a menos de 3000 ppm, preferencialmente menos de 2500 ppm, e muito preferencialmente a menos de 1500 ppm.

5 De maneira concomitante à reação de hidrogenação seletiva das diolefinas, ocorre uma isomerização da dupla ligação das olefinas externas levando à formação de olefinas internas. Essa isomerização tem por consequência um ligeiro ganho do número de octana devido ao fato de as olefinas internas terem um índice de octana geralmente superior àquele das olefinas  
10 terminais.

De acordo com um modo de realização da invenção, a etapa de hidrogenação seletiva se desenrola em um reator catalítico de hidrogenação, compreendendo uma zona reacional catalítica atravessada pela totalidade da carga e a quantidade de hidrogênio necessária para efetuar reações de-  
15 sejadas.

A invenção será compreendida melhor com a leitura da descrição seguinte, em relação com a figura 1, correspondente a um modo de realização do processo, de acordo com a invenção (modo I).

A gasolina a tratar oriunda de uma unidade de craqueamento catalítico (não representada na figura 1) é em certos casos enviada pela li-  
20 nha 1 em um reator E0 de hidrogenação seletiva, em mistura com um fluxo de um gás que compreende o hidrogênio (não representado na figura 1).

Lembre-se que a unidade de hidrogenação seletiva E0 é facultativa.

25 O efluente oriundo do reator E0 é enviado pela linha 2 em direção a uma coluna a destilar E1 que produz uma fração leve em cabeça evacuada pela linha (4) e uma fração pesada em fundo evacuada pela linha (3).

A fração pesada (3) oriunda da coluna a destilar E1 é misturada com o solvente de dessorção (8) da unidade de dessulfuração por adsorção  
30 (Ad) em fase de dessorção para formar a carga (3a).

A carga (3a) resultante da mistura das linhas (3) e (8) é introduzida no reator de hidrodessulfuração E4.

O efluente (5a) do reator de hidrodessulfuração E4 é separado em uma parte (7) que é utilizada para a regeneração da unidade de dessulfuração por adsorção (Ad), e em uma parte complementar (5) que é misturada com o efluente (6) da unidade de dessulfuração por adsorção (Ad) em fase de adsorção para formar a gasolina dessulfurada (9) que é dirigida para o pool gasolina.

A fração leve recuperada pela linha (4) é enviada para a unidade de dessulfuração (Ad).

A unidade de dessulfuração por adsorção (Ad) compreende pelo menos dois reservatórios que trabalham alternadamente em adsorção, na figura 1, o reservatório (E2) e em dessorção, na figura 1, o reservatório (E3).

Ao cabo de um certo tempo, o reservatório (E2) oscila me fase de regeneração e o reservatório (E3) oscila em fase de adsorção.

A oscilação da fase de adsorção à fase de regeneração é feita graças a linhas suplementares e sistemas de aberturas e de fechamentos de válvulas não representadas na figura 1.

O reservatório E3 é alimentada com solvente de dessorção pela linha (7) constituída de uma fração do efluente de dessulfuração oriundo da unidade de hidrodessulfuração E4.

## 20 EXEMPLO

O exemplo não limitativo que se segue permite compreender melhor as vantagens da presente invenção .

Uma gasolina I representativa de uma gasolina de craqueamento catalítico foi sintetizada, retomando-se as proporções de parafinas (n-heptano, isooctana), de olefinas (1-hexeno, 1-dodeceno), de compostos aromáticos (tolueno, metaxileno) e de compostos sulfurados (tiofeno, benzo tiofeno) habitualmente encontrados em uma gasolina de craqueamento.

A tabela 1 dá as características da gasolina I.

Composto	Massa (g)	% em peso
NC7	195,6	24,0
isooctana	142,8	17,5
1 hexeno	203,9	25,0
1-dodeceno	102,0	12,5

tolueno	8,3	1,0	
metaxileno	162,6	19,9	
tiofeno	0,11	0,01	50 ppmS
benzotiofeni	0,51	0,06	150 ppmS

Tabela 1

5 Uma gasolina II que reproduz as proporções de parafinas (n-heptano), de olefinas (1-hexeno), de compostos aromáticos (tolueno) e de compostos sulfurados (tiofeno) da fração leve obtida após um fracionamento a 90 °C da gasolina I foi sintetizada.

A tabela 2 dá as características dessa gasolina II.

Composto	Massa (g)	% em peso	
N heptano	195,6	48,0	
1 hexeno	203,9	50,0	
tolueno	8,3	2,0	
tiofeno	0,11	0,03	100 ppmS

Tabela 2

10 Uma gasolina III que reproduz as proporções de parafinas (isooctano), de olefinas (1-dodeceno), de compostos aromáticos (metaxileno) e de compostos sulfurados (benzotiofeno) da fração pesada obtida após um fracionamento a 90°C da gasolina I foi sintetizada. A tabela 3 dá as características dessa gasolina III.

Composto	Massa (g)	% em peso	
isooctano	142,8	35,0	
1 -dodeceno	102,0	25,0	
metaxileno	162,6	39,9	
benzotiofeno	0,51	0,13	300 ppmS

15 Tabela 3

Uma gasolina IV que reproduz as proporções de parafinas (isooctano), de olefinas (1-dodeceno), de compostos aromáticos (metaxileno) obtida por hidrodessulfuração da gasolina III foi sintetizada.

A tabela 4 dá as características dessa gasolina IV.

20

Composto	Massa (g)	% em peso
isooctano	191,9	47,0
1-dodeceno	52,9	13,0
metaxileno	162,6	39,9

Tabela 4

A gasolina sintética II que representa a fração leve a dessulfurar por adsorção é enviada com auxílio de uma bomba líquida sobre uma coluna de adsorção cheia de um adsorvente de tipo NaCsX.

- 5           Esse sólido NaCsX é obtido por troca iônica feita em dinâmica sobre uma zeolita NaX com uma solução aquosa de CsCl concentrada a 1,8 mols/litro a uma temperatura de 90°C.

- 10           A coluna de adsorção contém 20 ml de sólido adsorvente, e foi possível dessulfurar pelo menos 100 ml de gasolina II com um teor em enxofre inferior a 5 ppmS.

A regeneração do sólido adsorvente é feita, passando a gasolina sintética IV a uma temperatura de 60 °C na coluna de adsorção.

- 15           A concentração em enxofre na saída aumenta muito em um primeiro tempo, depois volta a valores próximos de 0 ppmS, após a passagem de 100 ml dessa carga, o que implica o fim da etapa de dessorção.

- 20           Esse exemplo demonstra a capacidade da fração pesada dessulfurada (representada pela gasolina sintética IV) oriunda da gasolina a dessulfurar (representada pela gasolina sintética I), a desorver o enxofre contido no sólido adsorvente, após a etapa de dessulfuração por adsorção da fração leve representada pela gasolina sintética II.

## REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada com elevado índice de octana, a partir de uma gasolina inicial, que compreende olefinas e compostos tiofênicos, esse processo compreendendo as seguintes etapas:

a) uma etapa de destilação da gasolina inicial em pelo menos duas frações, das quais:

- uma fração leve contendo a maior parte das olefinas com 5 e 6 átomos de carbono, assim como o tiofeno, e, de preferência, os metiltiofenos;

- uma fração pesada não contendo mais olefinas com 5 átomos de carbono, e concentrando os compostos sulfurados pesados, tais como os benzotiofenos;

b) uma etapa de dessulfuração dessa fração leve por adsorção dos compostos sulfurados sobre um sólido adsorvente, o sólido adsorvente utilizado sendo escolhido no grupo constituído pelas sílicas, pelas aluminas, pelas zeolitas, pelos carvões ativos, pelas resinas, pelas argilas, pelos óxidos de metais e pelos metais reduzidos;

c) uma etapa de hidrodessulfuração dessa fração pesada sobre um catalisador contendo pelo menos um metal do grupo VIII e um metal do grupo VIb, em condições clássicas de hidrodessulfuração,

a regeneração do sólido adsorvente sendo realizada por meio de um solvente de dessorção que é uma parte de um efluente da etapa de hidrodessulfuração da fração pesada, e a parte complementar do efluente dessa etapa de hidrodessulfuração sendo misturada com o efluente da etapa de dessulfuração por adsorção da fração leve para constituir a essência dessulfurada com alto índice de octana.

2. Processo de produção de uma gasolina, de acordo com a reivindicação 1, no qual a fração leve apresenta um teor em compostos aromáticos inferior a 25% em peso.

3. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, no qual a etapa de separação da gasolina a tratar produz além disso frações leves e pesadas, uma

fração intermediária que compreende pelo menos o tiofeno, e cujo ponto de ebulição final está compreendido entre 90 e 160°C, de forma preferida compreendido entre 90 e 130°C, e de forma muito preferida compreendido entre 90 e 110°C.

5                   4. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, no qual a etapa de dessulfuração por adsorção é aplicada à fração intermediária oriunda da destilação da gasolina em três frações.

10                   5. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, no qual o sólido adsorvente utilizado na etapa de dessulfuração por adsorção é escolhido dentre as zeolitas, de preferência as zeolitas de tipo faujasitas, e de maneira ainda preferida é escolhido dentre as faujasitas trocadas parcialmente ao céσιο.

15                   6. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, no qual a etapa de adsorção é realizada em fase líquida, a uma temperatura compreendida entre 0 e 200°C, preferencialmente compreendida entre 15 e 100°C, e a uma pressão compreendida entre 0,1 e 20 MPa, e preferencialmente compreendida entre 0,2 MPa e 10 MPa.

20                   7. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, no qual a etapa de desorção é operada a uma temperatura superior a 50°C, preferencialmente superior a 80°C, e de maneira ainda preferida superior a 100°C.

25                   8. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, no qual a etapa de hidrodessulfuração da fração pesada é realizada sobre um catalisador que compreende entre 0,5 e 15% em peso de um metal do grupo VIII, e compreendendo entre 1,5 e 60% em peso, e preferencialmente entre 2 e 50% em peso de um metal do grupo VIb.

30                   9. Processo de produção de uma gasolina, de acordo com a reivindicação 8, no qual o metal do grupo VIII é preferencialmente o cobalto, e o metal do grupo VIb é escolhido no grupo formado pelo molibdênio e o

tungstênio.

10. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, no qual a etapa de separação do corte gasolina a tratar é precedida de uma etapa de hidrogenação seletiva, realizada sobre um catalisador que comporta pelo menos um metal do grupo VIII, de preferência escolhido no grupo formado pela platina, pelo paládio e pelo níquel.

11. Processo de produção de uma gasolina, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, no qual a etapa de hidrodessulfuração da fração pesada é seguida de uma etapa de acabamento realizada sobre um catalisador que compreende pelo menos um elemento do grupo VIII de preferência escolhido no grupo formado pelo níquel, pelo cobalto ou pelo ferro.

12. Processo de produção de uma gasolina dessulfurada, de acordo com a reivindicação 11, no qual a temperatura à qual é operada a etapa de acabamento está compreendida entre 240 e 360°C, e é preferencialmente superior a pelo menos 10°C à temperatura de entrada da etapa de hidrodessulfuração.

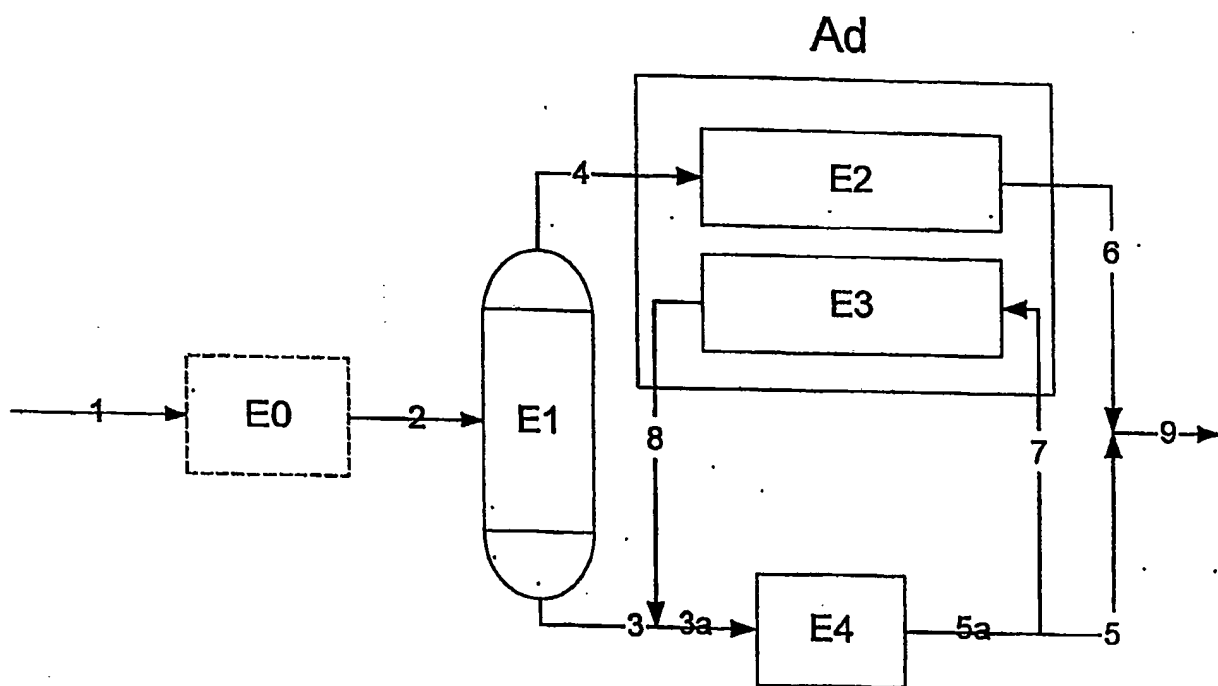


Fig.1

**RESUMO**

Patente de Invenção: "**PROCESSO DE DESSULFURAÇÃO DAS GASOLINAS, COMPORTANDO UMA DESSULFURAÇÃO POR ADSORÇÃO DA FRAÇÃO LEVE E UMA HIDRODESSULFURAÇÃO DA FRAÇÃO PESADA**".

5

A presente invenção refere-se a um processo de dessulfuração, comportando uma etapa de fracionamento dessa gasolina em uma fração leve, compreendendo os compostos tiofênicos, tais como o tiofeno ou os multitiofenos, e uma fração pesada, concentrando os compostos sulfurados aromáticos os mais pesados. A fração pesada é tratada por hidrodessulfuração, enquanto que a fração leve é colocada em contato com um adsorvente sólido, permitindo eliminar pelo menos em parte esses compostos tiofênicos leves, esse sólido adsorvente sendo regenerado por um fluxo interno ao processo.

10