



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

(11) PI 0800628-8 B1

(22) Data do Depósito: 11/03/2008

(45) Data de Concessão: 14/03/2017



(54) Título: MÉTODO PARA DESSULFURIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO A PARTIR DE EFLUENTES DE CRAQUEAMENTO DE VAPOR

(51) Int.Cl.: C10G 65/00; C07B 37/00; C10L 1/06

(30) Prioridade Unionista: 14/03/2007 FR 07/01896

(73) Titular(es): IFP

(72) Inventor(es): FLORENT PICARD; QUENTIN DEBUISSCHERT; ANNICK PUCCI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**MÉTODO PARA DESSULFURIZAÇÃO DE FRAÇÕES DE HIDROCARBONETO A PARTIR DE EFLUENTES DE CRAQUEAMENTO DE VAPOR**".

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se a um método para tratamento de efluentes de craqueamento de vapor de hidrocarboneto. O processo de craqueamento de vapor é um processo petroquímico conhecido na base da produção dos produtos químicos de blocos de construção, em particular etileno e propileno. Craqueamento de vapor produz, além de etileno e propileno, grandes quantidades de co-produtos menos valorizados, notavelmente gasolina da pirólise aromática que é obtida em proporções significativas quando de craqueamento de propano ou butano e ainda mais quando de craqueamento de nafta, gasóleo ou condensados.

Antecedentes da Invenção

[002] Gasolina de pirólise bruta é freqüentemente hidrogenada em dois estágios, com fracionamento intermediário de modo a produzir, tipicamente, uma fração C5, várias frações destinadas a produzir bases aromáticas e bases para gasolina ou óleo combustível. Os layouts de processo existentes geralmente permitem produzir uma fração C6 para extrair benzeno e uma fração C7+ ou uma fração C6-C7-C8 para extrair benzeno, tolueno e xileno, e uma fração C9+.

[003] Por definição, uma fração C_n é uma fração essencialmente composta de hidrocarbonetos com n átomos de carbono. Uma fração C_n+ é uma fração essencialmente composta de hidrocarbonetos com pelo menos n átomos de carbono, até hidrocarbonetos com 12 átomos de carbono. Essa fração geralmente pode compreender C13 ou mesmo C14 hidrocarbonetos. Por exemplo, uma fração C8+ compreende essencialmente C8, C9, C10, C11, C12 hidrocarbonetos e essa fração

geralmente compreende C13 ou mesmo C14 hidrocarbonetos.

[004] A fração C5 geralmente é reciclada ao craqueador de vapor ou enviada para o poço de gasolina. A fração C6-C7-C8, referida como C6-C8 aqui depois, essencialmente composta de hidrocarbonetos com 6, 7 ou 8 átomos de carbono, é usada como a base para a produção de aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos). A fração C9+ é geralmente usada como óleo combustível para fornalha ou como base para gasolina automotiva. No último caso, geralmente é necessário separar a fração pesada correspondendo a uma temperatura de ponto de ebulição ASTM acima de 220°C da fração C9-220°C usada como uma base para gasolina compatível com os pontos de fração de gasolina.

[005] Além disso, gasolinas de pirólise têm altos teores de enxofre, notavelmente, a fração C9+ freqüentemente está acima das especificações atuais (50 a 150 ppm em peso) ou futuras. Na verdade, essas gasolinas contêm cerca de 300 ppm de enxofre, bem como altos teores de compostos insaturados reativos, o que as torna inutilizáveis sem um tratamento adicional.

[006] As frações C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinadas à produção de bases aromáticas são tratadas em um estágio de dedienização (hidrogenação seletiva) de forma a remover os compostos insaturados reativos, tais como diolefinas, compostos acetilênicos e aromáticos de alquenila, então, em um estágio de hidrodessulfurização de forma a remover as monoolefinas e os compostos de enxofre sem, contudo, hidrogenação dos compostos aromáticos. Aromáticos de alquenila são compostos contendo hidrocarboneto consistindo em pelo menos um anel aromático compreendendo pelo menos um grupo alquenila.

[007] As frações C7+ ou C8+ ou C9+ destinadas à produção de gasolina são, freqüentemente, tratadas em um estágio de dedienização, então, usadas diretamente como uma base para gasolina, possivelmente após um estágio de fracionamento para remover os compos-

tos C11+ ou C12+ e obter a especificação de "end point" para a gasolina. Contudo, seu teor de enxofre se torna incompatível com a evolução dos padrões com relação ao teor máximo de enxofre de gasolinas, que tende a cair abaixo de 50 ppm ou 30 ppm ou mesmo 10 ppm em peso.

[008] Três opções são atualmente usadas ou consideradas para ir de encontro a essa situação, em particular para os craqueadores de vapor existentes.

[009] A opção 1 consiste em modificação das instalações de hidrotratamento existentes de modo a aumentar significativamente sua capacidade e dessulfurização. Existem catalisadores de dessulfurização adequados, os mais comumente usados sendo aqueles catalisador principalmente baseados em níquel e molibdênio ou níquel e tungstênio ou cobalto e molibdênio, sobre um suporte de alumina.

[0010] A opção 2 consiste em adição de uma nova instalação final de dessulfurização para tratamento de hidrogênio da fração valorizada em uma fração de gasolina.

[0011] Essas duas primeiras opções levam a investimentos adicionais e consumo de hidrogênio notáveis, um gás que se torna crescentemente raro em locais de refino e petroquímica, sem qualquer ganho com relação à valorização dos produtos que permanecem bases para gasolina de qualidade muito pobre. Além disso, a dessulfurização profunda é acompanhada por uma redução limitada no teor de aromáticos a ser minimizado, os quais permanecem desfavoráveis com relação ao número de octano e, portanto, para sua valorização.

[0012] A opção 3 consiste em envio da fração de gasolina conforme produzida para uma refinaria de óleo que obterá a dessulfurização final. Essa opção leva a uma depreciação significativa do preço da gasolina assim vendida.

[0013] O objetivo da invenção é descobrir uma solução técnica-

mente simples e barata para o problema antes mencionado de forma a produzir, em um local petroquímico, frações C7+ ou C8+ ou C9+ a partir de instalações de craqueamento de vapor, que podem ser usadas diretamente como uma base para gasolina com um baixo teor de enxofre.

[0014] As várias formas de hidrotratamento de frações de hidrocarboneto líquido a partir de instalações de craqueamento de vapor são descritas na literatura. Um exemplo do mesmo é o pedido de patente FR-2.858.981 que descreve um layout de produção para várias frações a partir de uma instalação de craqueamento de vapor usando 3 estágios de hidrotratamento distintos.

[0015] Contudo, as soluções existentes ou aquelas exclusivamente consideradas consistem em realizar os estágios de hidrodessulfurização que requererem a presença de hidrocarboneto em um processo caro e elas não descrevem a possibilidade de tratamento de uma das frações da instalação de craqueamento de vapor por meio de um processo baseado em pesagem dos compostos de enxofre sobre um catalisador ácido.

[0016] Além disso, a dessulfurização de frações de hidrocarboneto através de tratamento com um catalisador ácido é também amplamente descrita na literatura. Por exemplo, a patente US-6.048.451 descreve como dessulfurizar gasolinas de instalações de craqueamento catalítico por meio de um processo consistindo em conversão dos compostos de enxofre em compostos de enxofre mais pesados usando um agente de alquilação na presença de um catalisador ácido. O agente de alquilação inclui olefinas ou álcoois. Contudo, essa invenção é descrita para uma aplicação à gasolinas de craqueamento catalítico e objetiva pesar compostos de enxofre do tipo tiofeno e metiltiofeno.

Sumário da Invenção

[0017] A presente invenção se refere a um método de tratamento

de uma alimentação correspondendo a uma gasolina de pirólise compreendendo:

[0018] pelo menos um estágio de hidrogenação seletiva da alimentação, referido como HD1,

[0019] fracionamento, em uma ou mais colunas de destilação, do efluente do estágio a) de forma a produzir pelo menos uma fração C5 leve, uma fração C6 ou C6-C7 ou C6-C8 intermediária destinada à produção de aromáticos, uma fração C7+ ou C8+ ou C9+ pesada destinadas à produção de gasolina,

[0020] pelo menos um estágio de hidrodessulfurização e hidrogenação profunda da fração intermediária, referido como HD2,

[0021] pelo menos um estágio de alquilação da fração C7+ ou C8+ ou C9+ pesada consistindo em um tratamento sobre um catalisador ácido que permite pesagem dos compostos de enxofre,

[0022] pelo menos um estágio de destilação do efluente do estágio d) destinado a produzir uma fração leve que pode ser diretamente usada como uma base para gasolina com baixo teor de enxofre e uma fração C11+ ou C12+ pesada rica em compostos de enxofre, usada como um destilado médio ou óleo combustível.

[0023] A invenção, assim, permite sair da filosofia técnica convencional que consiste em redução do teor de enxofre de gasolinas de pirólise através de tratamento com hidrogênio, para produzir gasolinas de pirólise com baixo teor de enxofre que podem ser diretamente usadas como base para gasolina e tendo um alto número de octano. Além disso, os estágios a), b), c) e e), conforme descrito no presente pedido, freqüentemente existem em complexos petroquímicos equipados com instalações de craqueamento de vapor. O investimento requerido para produção de gasolinas de pirólise sem enxofre é, então baixo, uma vez que ele consiste apenas em realização do estágio d) de pesagem de compostos de enxofre.

Descrição Detalhada

Estágio a)

[0024] A alimentação, referida como gasolina de pirólise, é obtida de um ou mais fracionamentos de gasolina de craqueamento de vapor e corresponde a uma fração cujo temperatura de ponto de ebulição geralmente está na faixa de 0°C a 250°C, de preferência de 10°C a 220°C. Tipicamente, essa alimentação consiste essencialmente de C5-C11, com traços de C3, C4, C12, C13, C14 (algum % em peso).

[0025] Essa alimentação é geralmente submetida a um estágio a) de hidrogenação seletiva e o efluente do estágio a) é enviado ao estágio b).

[0026] É possível usar, para esse estágio de hidrogenação seletiva referido como HD1, um catalisador de metal nobre (do tipo paládio notavelmente, tal como os catalisadores LD265/LD465 comercializados pela Axens Company) ou um catalisador de metal não nobre (do tipo níquel, por exemplo, tal como os catalisadores LD341/LD441 comercializados pela Axens Company). O estágio a) consiste em contato da alimentação a ser tratada com hidrogênio introduzido em excesso em um ou mais reatores contendo um catalisador de hidrogenação. A taxa de fluxo de hidrogênio é ajustada de modo a ter uma quantidade suficiente teoricamente para hidrogenação de todas as diolefinas, os acetilênicos e os aromáticos de alquênica e manter uma quantidade excessiva de hidrogênio na saída do reator. De forma a limitar o gradiente de temperatura no reator, pode ser vantajoso reciclar uma fração do efluente à entrada do reator. O estágio HD1 de hidrogenação seletiva, também referido como estágio de hidrodiedienização, é conhecido por aqueles versados na técnica e é notavelmente descrito em Petrochemical Processes, Volume 1, Technip Ed., Chauvel and Lefebvre, páginas 155-160.

[0027] A temperatura de operação durante o estágio a) geralmente

está na faixa de 50°C a 200°C, a velocidade espacial horária está na faixa de 1 h⁻¹ a 6 h⁻¹ e a pressão está na faixa de 1,0 MPa a 4,0 MPa.

Estágio b)

[0028] É um estágio de fracionamento, em uma ou mais colunas de destilação, da alimentação ou do efluente do estágio a) de forma a produzir pelo menos uma fração leve consistindo essencialmente em C5, uma fração intermediária consistindo em C6 ou C6-C7 ou C-C8 tipicamente destinada à produção de aromáticos e uma fração pesada consistindo essencialmente em C7+ ou C8+ ou C9+ tipicamente destinada à produção de gasolina.

[0029] De acordo com uma modalidade preferida da invenção, a alimentação é submetida a duas destilações sucessivas de modo a produzir as 3 frações. A primeira destilação leva a uma fração leve essencialmente consistindo em C5 e uma fração C6+. A fração C6+ é enviada a uma segunda coluna de destilação que leva a uma fração intermediária consistindo essencialmente em C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinada à produção de aromáticos e uma fração pesada essencialmente consistindo em C7+ ou C8+ ou C9+ destinada à produção de gasolina.

[0030] De acordo com outra modalidade, a alimentação é primeiro submetida a uma primeira destilação de forma a obter uma fração leve consistindo essencialmente em C5 e uma fração C6+ que é enviada para o estágio a). O efluente do estágio a) é, então, submetido a uma destilação de modo a obter uma fração intermediária consistindo essencialmente em C6 ou C6-C7 ou C6-C8 destinada à produção de aromáticos e uma fração pesada consistindo essencialmente em C7+ ou C8+ ou C9+ destinada à produção de gasolina. A fração intermediária é, então, enviada para o estágio c de hidrodessulfurização e hidrogenação profunda, enquanto que a fração pesada é enviada para o estágio d) de alquilação. O efluente do estágio d) de alquilação é, en-

tão, enviado para o estágio e) de destilação.

Estágio c)

[0031] É um estágio, referido como HD2, de hidrodesulfurização e hidrogenação profunda da fração intermediária. O estágio c) consiste em contato da fração intermediária a ser tratada com hidrogênio em um ou mais reatores contendo um catalisador de hidrogenação e hidrodesulfurização. Esse estágio é também conhecido por aqueles versados na técnica e é, notavelmente, descrito em Petrochemical Processes, Volume 1, Technip. Ed., A. Chauvel and G. Lefebvre, página 160.

[0032] A temperatura de operação do estágio c) geralmente está na faixa de 220°C a 380°C, a velocidade espacial horária está na faixa de 1 h⁻¹ a 6 h⁻¹ e a pressão está na faixa de 1,0 MPa a 4,0 MPa.

[0033] Uma série de catalisadores LD145 e HR406 comercializados pela Axens Company pode, por exemplo, ser usada para realizar esse estágio c).

Estágio d)

[0034] O estágio d) de alquilação é um estágio para tratamento para a fração C7+, C8+ ou C9+ consistindo em tratamento sobre um catalisador ácido, permitindo dessulfurizar uma parte da referida fração em ebulição em gasolina sem suprimento de hidrogênio, através de pesagem de compostos de enxofre.

[0035] De acordo com uma modalidade preferida, a alimentação tratada no estágio d) de alquilação é uma fração de hidrocarboneto de uma instalação de craqueamento de vapor.

[0036] De acordo com outro modo preferido, a alimentação corresponde a uma fração C7+, C8+ ou C9+ pré-tratada em uma instalação de hidrogenação HD1. A instalação HD1 usada no estágio a) se destina à hidrogenação seletiva das diolefinas, dos acetilênicos e uma fração dos aromáticos de alquênica. A alimentação geralmente é uma

mistura de compostos aromáticos, parafínicos e naftalênicos, bem como enxofre, em uma proporção de 20 ppm em peso a 1000 ppm em peso.

[0037] O estágio de alquilação d) é realizado na seção de alquilação que pode compreender um ou mais reatores.

[0038] O principal objetivo do estágio d) é pesar os compostos de enxofre através da adição de monoolefinas presentes na alimentação. Os compostos de enxofre prováveis de reação são compostos tiofênicos do tipo alquiltiofeno e, até um ponto menor, compostos do tipo mercaptano. Essas reações não envolvem conversão dos compostos aromáticos porque esses compostos têm uma reatividade muito menor do que os compostos olefínicos e de enxofre e, portanto, eles não são convertidos, o que é favorável à manutenção do número de octano.

[0039] Surpreendentemente, descobriu-se que é possível alquilar os alquiltiofenos cujos grupos alquila compreendem 1 a 4 átomos de carbono, notavelmente os alquiltiofenos do tipo etiltiofeno, dimetiltiofeno, propiltiofeno e butiltiofeno, por meio de monoolefinas compreendendo 7 átomos de carbono ou mais, e aromáticos de alquenila. Contudo, a reatividade de olefinas longas sendo menor do que a reatividade de olefinas curtas, pode ser vantajoso misturar com a alimentação uma corrente contendo butenos ou pentenos.

[0040] O estágio de alquilação d) geralmente consiste em contato da fração a ser tratada com um catalisador ácido sólido sob condições de taxa de fluxo, temperatura e pressão selecionadas de modo a promover a adição de monoolefinas e aromáticos de alquenila aos compostos de enxofre. Os compostos de enxofre pesados assim formados geralmente têm uma temperatura de ponto de ebulição que é maior do que o "end point" típico da gasolina, isto é, acima de 220°C. Tipicamente, portanto, eles podem ser separados da gasolina através de simples destilação.

[0041] O catalisador usado no estágio de alquilação d) é, de preferência, um catalisador ácido sólido. Qualquer catalisador provável de promover a adição de compostos de hidrocarboneto insaturados a compostos de enxofre pode ser usado na presente invenção. Zeólitos, argilas, sílicas funcionalizadas, silico-aluminatos com uma acidez ou suportes enxertados de grupos funcionais ácidos ou resinas de troca de íons ácidos são, em geral, usados.

[0042] De preferência, resinas de troca de íons ácidos são usadas, mais preferivelmente, resinas de troca de íons ácidos poliméricas, tais como resinas de ácido sulfônico. Para o presente pedido, as resinas comercializadas pela Rhom & Haas Company sob a marca comercial Amberlyst 15, Amberlyst 35 ou Amberlyst 36, podem ser usadas. Também, é possível usar a resina TA801, comercializada pela Axens Company.

[0043] Também é possível usar catalisadores baseados em ácido fosfórico, conforme descrito na patente US-6.736.963, obtida através de co-mistura de ácido fosfórico e sílica amorfa do tipo kieselguhr.

[0044] Além de ácidos suportados, também é possível, ao mesmo tempo em que permanece dentro do escopo da invenção, usar ácidos baseados em óxidos inorgânicos, incluindo aluminas, sílicas, sílica-aluminas e, mais particularmente, zeólitos, tais como os seguintes zeólitos: feujasitas, mordenitas, L, Omega, X, Y, beta, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-5, ZSM-18 e ZSM-20. Os catalisadores também consistem em uma mistura de vários ácidos de Lewis (BF_3 , BCl_3 , SbF_5 e AlCl_3 , por exemplo) com um óxido metálico não zeolítico, tal como sílica, alumina ou sílica-alumina.

[0045] A temperatura de operação é geralmente ajustada de acordo com o catalisador selecionado de forma a atingir a proporção desejada de converso de compostos de enxofre. A temperatura geralmente está na faixa de 30°C a 300°C , de preferência de 40°C a 250°C .

[0046] No caso do catalisador usado ser uma resina de troca de íons ácida, a temperatura não excede 200°C e, de preferência, 150°C de forma a preservar a integridade do catalisador.

[0047] Se o catalisador usado é um ácido fosfórico sobre sílica, a temperatura está acima de 100°C e abaixo de 250°C, de preferência acima de 140°C e abaixo de 220°C.

[0048] O volume de catalisador usado é tal que a proporção da taxa de fluxo volumétrica de alimentação a ser tratada para o volume catalítico, também referido como velocidade espacial horária está na faixa de, tipicamente, entre 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹, de preferência de 0,07 h⁻¹ a 3 h⁻¹ e, mais preferivelmente, de 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹.

[0049] A pressão geralmente é ajustada de forma a manter a mistura de reação na fase líquida. Tipicamente, a pressão está na faixa de 1,0 MPa a 4,0 MPa, de preferência de 1,5 MPa a 4,0 MPa.

[0050] O estágio de alquilação d) é, tipicamente, realizado em pelo menos um reator cilíndrico de leito fixo. Contudo, vários reatores operados em série ou em paralelo são, de preferência, usados para assegurar operação contínua, a despeito de desativação do catalisador. De acordo com uma modalidade preferida da invenção, o estágio de alquilação é realizado em 2 reatores idênticos conectados um ao outro, um estando em operação enquanto que o outro está parado e carregado com catalisador fresco pronto para uso. Esse dispositivo permite, notavelmente, operar a instalação continuamente durante as fases de substituição ou durante as fases de regeneração *in situ* do catalisador usado.

[0051] De acordo com outra modalidade da invenção, o estágio de alquilação é realizado em 3 reatores que podem ser operados em paralelo ou em série. No último caso, a alimentação supre sucessivamente dois reatores, um primeiro contendo um catalisador parcialmente usado e o segundo contendo catalisador fresco. O terceiro reator é

deixado estacionário, carregado com catalisador fresco e está pronto para ser usado. Quando o catalisador do primeiro reator é desativado, o reator é parado, o segundo reator é, então, operado na primeira posição e o terceiro reator, inicialmente estacionário, é operado na segunda posição. O primeiro reator parado pode, então, ser descarregado e seu catalisador substituído por um lote de catalisador fresco.

[0052] Em paralelo com as reações de alquilação de composto de enxofre, reações de dimerização de olefinas podem ocorrer no reator, envolvendo pesagem da fração de hidrocarboneto tratada. Contudo, os compostos do tipo aromático dificilmente são ou não são convertidos no reator. Geralmente, a conversão de aromáticos está abaixo de 10%, de preferência abaixo de 5%, o que permite preservar o número de octano da fração. As reações de dimerização de olefina e alquilação de composto de enxofre têm um caráter exotérmico, isto é, elas são favorecidas em baixa temperatura e elas liberar calor. De forma a limitar a liberação de calor e não atingir temperaturas excessivas no reator, pode ser vantajoso reciclar uma fração do(s) efluente(s) do(s) reator(es) para a saída do(s) reator(es). A proporção de reciclagem, definida como a taxa de fluxo de efluente reciclada dividido pela taxa de fluxo de alimentação fresca, está na faixa de, tipicamente, de 0,2 a 4, de preferência de 0,5 a 2.

[0053] No caso particular onde o catalisador usado é uma resina de troca de íons, pode ser vantajoso usar o catalisador em um assim denominado leito expandido. A alimentação, portanto, é geralmente injetada no fundo do reator, em uma velocidade linear suficiente para causar suspensão das esferas de catalisador. Esse tipo de implementação proporciona a vantagem de limitar o gradiente de temperatura no reator, isto é, a diferença de temperatura entre a saída e a entrada do reator e proporciona boa distribuição da alimentação de hidrocarboneto líquido e boa homogeneidade térmica no reator.

[0054] De acordo com uma modalidade preferida, um sistema de adição/extração de catalisador pode ser adicionado ao reator de forma a obter extração contínua do catalisador usado e ter composição de catalisador fresca.

[0055] De acordo com a modalidade preferida da invenção, um catalisador do tipo resina de troca de íons ácida é usado porque ele é um catalisador muito ativo que permite que o reator seja operado em uma baixa temperatura, geralmente abaixo de 200°C, o que permite limitar a formação de gomas e polímeros, esses produtos se formando prontamente através de reação de condensação dos compostos insaturados do tipo poliolefina ou aromáticos de alquênica nas frações de craqueamento de vapor intermediárias. Assim, a velocidade espacial horária (HSV) é ajustada de forma a permitir operação na menor temperatura possível compatível com os desempenhos desejados. Tipicamente, o reator pode ser operado em uma velocidade espacial horária na faixa entre 0,1 h⁻¹ a 2 h⁻¹ e em uma temperatura abaixo de 80°C. Quando o catalisador desativa, é necessário elevar progressivamente a temperatura para manter os desempenhos. A temperatura pode, então, ser progressivamente aumentada até que ela atinja geralmente 150°C ou 200°C no máximo.

[0056] O catalisador usado pode ser submetido a um tratamento de rejuvenescimento no reator quando ele é isolado do circuito ou fora do reator, quando um sistema de adição/extração adicional é proporcionado. De acordo com o tipo de catalisador usado, pelo menos um dos seguintes tratamentos pode ser realizado:

- lavagem com compostos oxigenados,
- lavagem com compostos aromáticos,
- extração de gás (nitrogênio, hidrogênio, vapor),
- combustão com ar diluído.

[0057] De acordo com uma modalidade preferida, uma parte da

fração C5 leve é injetada na fração C7+, C8+ ou C9+ pesada, então, enviada para o estágio de alquilação. Essa mistura permite aumentar a quantidade de monoolefinas reativas e, assim, favorecer a conversão dos compostos de enxofre.

Estágio e)

[0058] É um estágio de destilação do efluente do estágio d), destinado a produzir uma fração leve que pode ser diretamente usado como uma base para gasolina e uma fração C11+ ou C12+ rica em compostos de enxofre e usada como destilado médio ou óleo combustível. A fração leve tem um "end point" geralmente abaixo de 230°C e, de preferência, abaixo de 220°C.

Descrição das Figuras

Figura 1

[0059] A figura 1 mostra uma modalidade preferida da invenção. A alimentação é fornecida através da tubulação 1 e tratada em uma instalação de hidrogenação seletiva HD1 para obter, notavelmente, dedienização e redução prévia dos aromáticos de alquenila. A alimentação dedienizada que circula através da tubulação 4, tipicamente reciclada para craqueamento de vapor ou usada como base para gasolina e uma fração 6+ que circula na tubulação 5. Essa fração C6+ é fracionada em uma coluna de destilação 7 em uma fração C6-C_n (onde n = 7 ou 8) que circula na tubulação 8 e uma fração C_{n+1} que circula na tubulação 9. A fração C6-C_n supre uma instalação de hidro-tratamento HD2 que obtém dessulfurização profunda da fração C6-C_n e hidrogenação profunda das monoolefinas. Os catalisadores LD145/HR406 comercializados pela Axens Company podem ser, por exemplo, usados para realizar esse estágio. A fração C6-C_n descarregada através da tubulação 10 pode ter, por exemplo, menos de 1 ppm em peso de enxofre e menos de 50 ppm em peso de monoolefinas. Geralmente, se tenta minimizar a hidrogenação dos aromáticos nessa fração de modo a mini-

mizar sua recuperação adicional para aplicações petroquímicas. A fração $C_{n+1}+$ que deixa o fundo da coluna 7 através da tubulação 9 supre a seção de alquilação ALK de forma a produzir uma fração alquilada recuperada através da tubulação 11. É possível injetar uma parte da fração C5 da coluna 3, por meio da tubulação 6, na alimentação da seção de alquilação de modo a aumentar o número de olefinas reativas e, assim, favorecer a conversão dos compostos de enxofre. A fração produzida na seção de alquilação ALK é enviada, através da tubulação 11, a uma coluna de destilação 12 de modo a produzir, na parte superior, uma fração C_{n+1} -C12 sem enxofre recuperada através da tubulação 13 e destinada a ser usada como uma base para gasolina e, na parte inferior, uma fração C12+ recuperada através da tubulação 14 que pode ser usada como óleo combustível para fornalha e em que os compostos de enxofre alquilados na seção de alquilação são concentrados. A fração C_{n+1} -C12 recuperada através da tubulação 13 geralmente contém menos de 100 ppm de enxofre ou menos de 50 ppm de enxofre ou, com vistas à produção de gasolinas com teor muito baixo de enxofre, menos de 10 ppm de enxofre.

Figura 2

[0060] A figura 2 mostra uma modalidade preferida do estágio de alquilação d). A seção de alquilação consiste de dois reatores R1 e R2 que podem ser operados em paralelo. A fração C_{n+1} (onde $n = 7$ ou 8) recuperada da coluna de destilação 7 através da tubulação 9 é, possivelmente, misturada com uma parte da fração C5 através da tubulação 6. A mistura assim obtida (tubulação 9a) é enviada ao reator R1 através da tubulação 9a e o produto da alquilação é recuperado através da tubulação 9d. Durante esse estágio, o reator R2 é carregado com catalisador fresco e ativo e é deixado estacionário. Quando o catalisador contido no reator R1 é desativado, o reator R1 é parado e a alimentação a ser tratada é enviada ao reator R2 através da tubulação 9c. O

produto da alquilação é recuperado através da tubulação 9e. Enquanto isso, o catalisador contido no reator R1 é descarregado e substituído por catalisador fresco. Esse dispositivo particular permite manter operação contínua mesmo quando o catalisador é desativado.

Exemplos

[0061] O exemplo a seguir descreve, de uma forma não limitativa, catalisadores e condições de operação que podem ser usadas no método de acordo com a invenção.

[0062] Efluentes de craqueamento de vapor de nafta são fracionados em uma instalação de tratamento de efluente, compreendendo destilação primária, de modo a produzir, notavelmente, uma fração de gasolina de pirólise α compreendendo essencialmente C5 e hidrocarbonetos mais pesados até um "end point", pela ASTM, de 210°C.

[0063] Essa fração de gasolina de pirólise α tem as seguintes características:

- teor de enxofre: 200 ppm em peso

- composição da fração de gasolina de pirólise α (% em peso)

	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12+	Total
n-parafinas	0,0	0,1	3,6	1,3	0,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2
i-parafinas		0,0	2,7	1,4	0,3	0,4	0,1	0,0	0,0	0,0	4,9
monoolefinas	0,2	0,6	5,3	1,7	0,7	1,0	0,4	0,3	1,0	0,9	12,1
diolefinas	0,0	1,1	10,3	3,9				3,4	1,8	0,1	20,8
naftenos			0,5	1,3	0,5	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	2,5
aromáticos				26,6	11,8	4,2	2,0	1,9	0,7	0,1	47,3
aromáticos de alquenila						3,5	3,1	0,5	0,0	0,0	7,1
total	0,2	1,8	22,4	36,4	13,5	9,2	5,6	6,2	3,6	1,1	100,0

[0064] Essa fração de gasolina de pirólise é tratada de acordo com o layout de processo descrito na figura 1.

Catalisador e condições de operação do primeiro estágio de hidrotratamento HD1

[0065] O catalisador usado para o estágio HD1 consiste de paládio a 0,3% em peso depositado sobre um suporte de alumina porosa. O

catalisador está disposto em dois leitos em um reator com um dispositivo que permite injetar um fluido, notavelmente destinado a resfriar a mistura de reação entre os dois leitos.

[0066] As condições de operação são como segue:

Temperatura da saída do reator: 110°C

Pressão da saída do reator: 3,0 MPa

Velocidade espacial horária: 2,4 h⁻¹

[0067] Proporção de hidrogênio (gás total na entrada do reator): 90 Nm³ de hidrogênio por m³ de alimentação

[0068] O produto assim hidro-tratado é destilado de forma a separar as frações C5, C6-C8 e C9+.

[0069] A fração C9+ referida como fração β tem as seguintes características:

Faixa de destilação ASTM: 145°C-218°C

Densidade: 0,9

Teor de enxofre: 300 ppm em peso

Teor de aromáticos: 58% em peso, incluindo 1,0% em peso de diaromáticos

Teor de monoolefinas + parafinas + naftenos: 37% em peso

Teor de diolefinas + aromáticos de alquenila: 5% em peso

Catalisador e condições de operação do estágio de alquilação

[0070] O catalisador usado para o estágio de alquilação é o catalisador ácido TA801 comercializado pela Axens Company. O catalisador está disposto em um único leito.

[0071] As condições de operação são como segue:

Temperatura da saída do reator: 80°C

Pressão da saída do reator: 3,0 MPa

Velocidade espacial horária: 0,25 h⁻¹

[0072] O produto assim recuperado e referido como gasolina γ tem as seguintes características:

Faixa de destilação ASTM: 145°C-285°C

Densidade: 0,92

Teor de enxofre: 300 ppm em peso

Teor de aromáticos: 57% em peso, incluindo 1,0% em peso de diaromáticos

Teor de olefinas: 33% em peso

[0073] A gasolina γ é, então, destilada de forma a recuperar uma primeira fração leve γ_1 cuja faixa de ebulição corresponde à fração de gasolina e uma fração pesada γ_2 .

[0074] As características da gasolina γ_1 são como segue:

Faixa de destilação ASTM: 145°C-220°C

Densidade: 0,9

Teor de enxofre: 300 ppm em peso

Teor de aromáticos: 58% em peso, incluindo 1,0% em peso de diaromáticos

Teor de olefinas: 27% em peso

O "end point" da gasolina γ_1 pode ser ajustado de acordo com as especificações para gasolina de cada país.

[0075] As características da gasolina γ_2 são como segue:

Faixa de destilação ASTM: 220°C-285°C

Teor de enxofre: 1300 ppm em peso

[0076] A gasolina γ_1 pode ser incorporada diretamente no poço de gasolina com baixo teor de enxofre.

[0077] A gasolina γ_2 pode ser usada como um óleo combustível para fornalha.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para tratamento de um efluente de craqueamento de vapor de hidrocarboneto (1) correspondendo a uma fração apresentando uma temperatura de ponto de ebulição na faixa entre 0°C e 250°C compreendendo:

(a) pelo menos um estágio de hidrogenação seletiva da alimentação, referido como HD1,

(b) fracionamento, em uma ou mais colunas de destilação (3), do efluente (2) do estágio (a) de forma a produzir pelo menos uma fração C5 leve (4), uma fração C6 ou C6-C7 ou C6-C8 intermediária (8) destinada à produção de aromáticos, uma fração C7+ ou C8+ ou C9+ pesada (9), contendo alquiltiofenos, destinadas à produção de gasolina,

o referido método sendo caracterizado pelo fato de que compreende ainda:

(c) pelo menos um estágio de hidrodessulfurização e hidrogenação profunda da fração intermediária (8), referido como HD2,

(d) pelo menos um estágio de alquilação da fração C7+ ou C8+ ou C9+ pesada com monolefinas, de modo a adicionalmente alquilar os alquil tiofenos, sendo que uma parte (6) da fração C5 é injetada na fração C7+, C8+ ou C9+ pesada (9) antes do referido estágio de alquilação, o referido estágio sendo operado em uma temperatura que está na faixa de 30°C a 300°C, uma velocidade espacial horária que está na faixa de 0,05 h⁻¹ a 5 h⁻¹ e uma pressão que está na faixa de 1,0 MPa a 4,0 MPa, em que o estágio de alquilação consiste de um tratamento sobre um catalisador ácido sólido selecionado do grupo consistindo em resinas de troca de íons ácidas, zeólitos, argilas, sílicas funcionalizadas, silico-aluminatos com uma acidez e suportes enxertados de grupos funcionais ácidos,

(e) pelo menos um estágio de destilação do efluente (11) do

estágio (d) destinado a produzir uma fração leve (13) que pode ser diretamente usada como uma base para gasolina com baixo teor de enxofre e uma fração C11+ ou C12+ pesada (14) rica em compostos de enxofre, usada como um destilado médio ou óleo combustível.

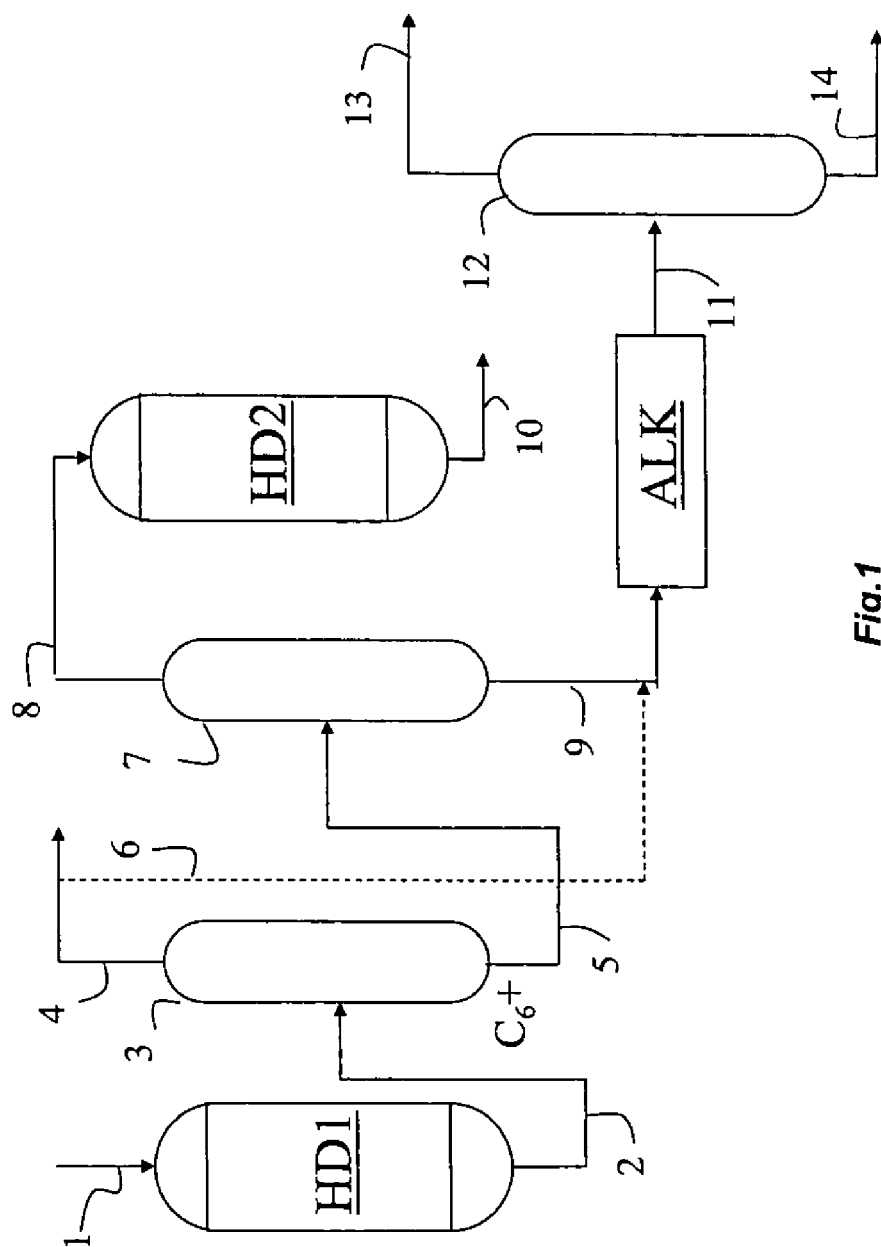
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador é selecionado do grupo composto de resinas de troca de íons ácidas.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que o estágio de alquilação (d) é realizado em vários reatores (R1, R2) operados em série ou em paralelo.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o estágio de alquilação (d) é realizado em dois reatores idênticos conectados um ao outro, um estando em operação enquanto que o outro está parado e carregado com catalisador fresco pronto para uso.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que uma fração dos efluentes do estágio de alquilação (d) é reciclada para a entrada dos reatores de alquilação.

6. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o catalisador é usado em um leito expandido.

**Fig.1**

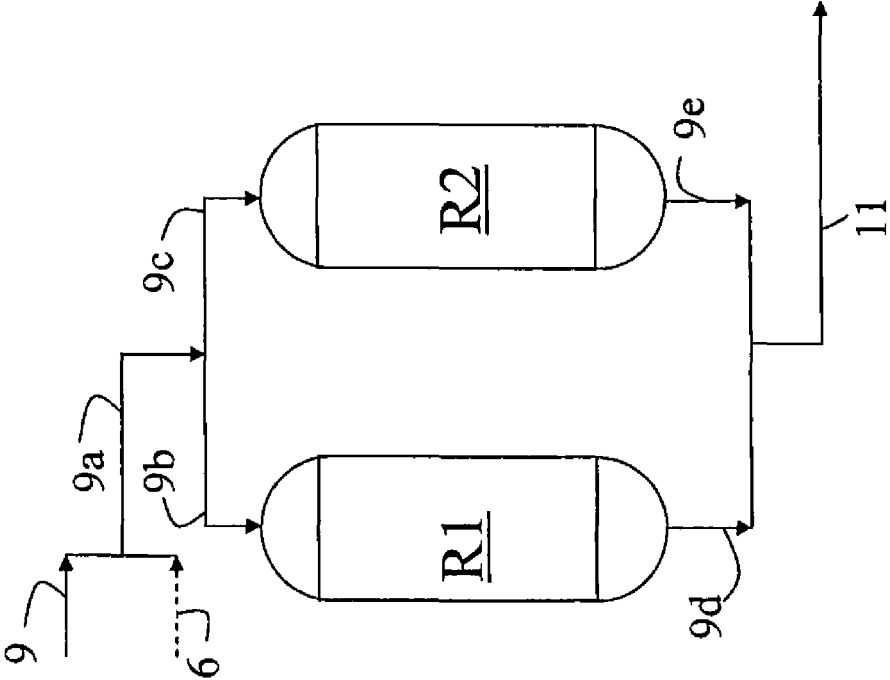


Fig.2