



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

(21) **PI0609526-7 A2**

(22) Data de Depósito: 30/03/2006  
(43) Data da Publicação: 18/10/2011  
(RPI 2128)



\* B R P I 0 6 0 9 5 2 6 A 2 \*

(51) *Int.Cl.:*  
C10G 17/00  
C01B 31/08  
B01J 20/20

(54) **Título:** PROCESSO DE REMOÇÃO DE CORPOS CORADOS A PARTIR DE COMBUSTÍVEL BASEADO EM HIDROCARBONETOS

(30) **Prioridade Unionista:** 30/03/2005 US 11/093,977

(73) **Titular(es):** BP Corporation North America INC.

(72) **Inventor(es):** JOSEPH T. JOSEPH, James R. Miller, MICHAEL R. WINWARD, TIEJUN ZHANG

(74) **Procurador(es):** HUGO CASINHAS DA SILVA

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006011685 de 30/03/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2006/105318de 05/10/2006

(57) **Resumo:** Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos. É revelado um processo para remover corpos corados a partir de combustíveis baseados em hidrocarboneto, particularmente gasolina, usando um carbono ativado. Os corpos corados são removidos a partir do combustível fazendo contatar o combustível com esse carbono ativado que tem dentro desta estrutura de poros uma quantidade de descolorante de combustível de ácido fosfórico polimerizado ou metais de transição reduzidos. O ácido fosfórico pode ser adicionado a um carbono ativado por ácido não fosfórico (tal como baseado em carbono ativado por vapor) antes do tratamento térmico subsequente ou pode-se aproveitar o ácido fosfórico residual presente, por exemplo, num carbono baseado em madeira ativado por ácido fosfórico. De modo semelhante, metais de transição tais como cobre podem ser adicionados a um carbono ativado numa forma de sal além do que já estiver nele presente como impurezas.



**“Processo de Remoção de Corpos Corados  
a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos”**

**Relatório Descritivo**

**Campo da Invenção**

5                   Esta invenção relaciona-se com um processo útil na descoloração e purificação de combustível de hidrocarbonetos. Em particular, a invenção relaciona-se com o uso de um carbono ativado para remoção a partir de combustíveis de hidrocarbonetos líquidos, especialmente gasolina, de pelo menos algumas das impurezas de traços selecionadas a partir do grupo que consiste em indanos, naftalenos, fenantrenos, pireno e misturas dos mesmos de alquilbenzenos ou outros corpos corados. O carbono ativado pode ser derivado a partir de carvão, materiais de petróleo ou lignocelulose. Além disso, a invenção relaciona-se com o método de preparação e tratamento de carbono ativado para facilitar o seu uso para a purificação de combustível.

10

15

**Antecedentes da Invenção**

O carbono ativado é um material adsorbente bem estabelecido para uso como meio de clarificação para remoção de corpos corados a partir de uma variedade de fontes.

20                   A Patente US 4.695.386 ensina que a acidulação seqüencial, a precipitação e a coagulação resultam num filtrado do efluente a partir de um fluxo de processo de moinho de polpa, cujo filtrado é passado através de uma série de câmaras para descoloração por contato com carbono ativado.

25                   A Patente US 4.728.435 ensina a descoloração de solução de glicoxal aquosa fazendo passar a solução sobre um leito fixo de carbono ativado granulado.

30                   A Patente US 4.746.368 ensina que um método usado há muito tempo para remover impurezas a partir de soluções de açúcar emprega partículas de carbono ativado. A solução de açúcar ou xarope é

forçada através de um leito dessas partículas mantidas num vaso tal como uma coluna.

A Patente US 5.429.747 ensina a descoloração da água de rejeito a partir de processos de fabrico de cosméticos. Depois de adicionar uma base forte à água de rejeito a elevada temperatura para flocular substâncias gordurosas, é adicionado um oxidante incolor para ocasionar a oxidação parcial. A água de rejeito resultante é, então, descolorada com carbono ativado pulverizado.

Existem duas plataformas de tecnologia principais para a descoloração de combustível: (1) o hidrotreamento na presença de catalisador de metal suportado sobre carvão e (2) a adsorção.

### **(1) Hidrotreamento Catalítico**

A Patente US 4.755.280 revela o processo de melhoramento de cor e estabilidade à oxidação dos fluxos de hidrocarbonetos que contêm hidrocarbonetos aromáticos e hidroaromáticos de anéis múltiplos por hidrotreamento deles na presença do catalisador de hidrotreamento que contém ferro e um ou mais componentes de metais alcalinos ou alcalino-terrosos.

A Patente US 5.403.470 revela a descoloração de combustível de diesel por hidrotreamento sob condições suaves. A carga é primeiro severamente hidrotreamada para converter organo enxofre ou organonitrogênio. Então, o efluente é passado para uma pequena zona de hidrotreamento a jusante tendo temperatura muito inferior, mas, suficiente para aclarar a cor de um combustível terminado.

A Patente US 5.449.452 revela o processo de hidrodesaromatização dos hidrocarbonetos fazendo passar a carga de alimentação em contato com o leito de catalisador de sulfeto contendo boro, um metal do Grupo VIII não nobre e um metal do Grupo VIB sobre um suporte de carvão em condições de hidrotreamento.

A Patente US 5.435.907 revela o processo de hidrodesaromatização dos hidrocarbonetos de destilado médio fazendo passar a carga de

alimentação em contato com um leito de catalisador de sulfeto do metal Grupo VIII e de Grupo VIB sobre o suporte de carbono ativado, na presença de hidrogênio a 299-454°C e 42-175 kgcm<sup>-2</sup> e um fluxo de hidrogênio de 28-140 m<sup>3</sup>B (metros cúbicos padrão por barril de alimentação líquida). O suporte de carbono ativado tem uma área de superfície de BET de pelo menos cerca de 900 m<sup>2</sup>/g, um diâmetro de poro médio entre 16 a 50 angstrom e um volume de poro total (para nitrogênio) de 0,4 a 1,2 cc/g.

A Patente US 5.472.595 revela o processo de hidrodessaromatização dos hidrocarbonetos fazendo passar a carga de alimentação em contato com o leito de catalisador de sulfeto compreendendo de 0,1 a 15% em peso de níquel; e de 1 até 50% peso de tungstênio e de 0,01 a 10% peso de fósforo, sobre um suporte de carbono ativado, na presença de gás de hidrogênio em condições de hidrotratamento de 200-450°C, uma pressão de 14-210 kgcm<sup>-2</sup>, uma velocidade espacial horária líquida de 0,1-10 LHSV e uma taxa de alimentação de hidrogênio de 5,6-280 m<sup>3</sup>B. O suporte de carbono ativado tem uma área de superfície de 600 a 2.000 m<sup>2</sup>/g, um volume de poro para nitrogênio de pelo menos 0,3 cc/g e um diâmetro de poro médio de 12 a 100 angstrom.

A Patente US 5.462.651 revela a hidrodessaromatização, a hidrodessulfurização e a hidrodessnitrogenação simultâneas dos óleos de hidrocarbonetos fazendo passar a alimentação de hidrocarbonetos em contato com um leito de um catalisador de sulfeto de metal que está sendo suportado sobre no carvão tratado por fósforo, no hidrogênio nas condições de hidrotratamento. Os catalisadores de sulfeto de metal que compreendem um ou mais metais de Grupo VIII não nobre, onde pelo menos um metal é selecionado a partir de tungstênio e molibdênio.

A Patente US 5.676.822 revela o processo de hidrodessaromatização do óleo de hidrocarboneto contendo compostos de componentes aromáticos, compostos de enxofre e nitrogênio. A alimentação de hidrocarbonetos é feita passar em contato com um catalisador de sulfeto de

metal promovido por zinco que é sustentado sobre o carbono ativado, na presença de gás de hidrogênio em condições de hidrotratamento.

O catalisador de sulfeto compreende de 0,1 a 15% em peso de um ou mais metais não nobres do Grupo VIII; e desde 1 até 50% em peso de tungstênio e/ou desde 1 até 20% em peso de molibdênio ou cromo e de 0,01 a 10% em peso de zinco. O suporte de carbono ativado é caracterizado por uma área de superfície de B.E.T. de 600 a 2.000 m<sup>2</sup>/g, um volume de poro para nitrogênio de pelo menos 0,3 cc/g e um diâmetro de poro médio de 12 a 100 Angstroms.

A Patente US 5.651.878 revela um processo de hidrodessaromatização de nafta ou um hidrocarboneto de destilado médio por hidrotratamento dele na presença de um catalisador suportado em carvão portando (I) molibdênio ou tungstênio, (II) um metal do Grupo VIII não nobre e (III) cromo. O suporte de carvão tem uma área de superfície de B.E.T. de pelo menos 800 m<sup>2</sup>/g, um volume de poro total para nitrogênio de pelo menos 0,4 cc/g e um diâmetro de poro médio por adsorção de nitrogênio, entre 16 e 50 Angstrom. Este suporte de carvão é pré-formado e o catalisador suportado em carvão é preparado por métodos de impregnação convencionais usando soluções aquosas de sais dos elementos.

A Patente US 5,837,640 revela a hidrodessaromatização de nafta ou de um hidrocarboneto de destilado médio usando catalisador suportado em carvão contendo metais dos Grupos VIII e VIB.

## **(2) Adsorção**

A Patente US 3.920.540 revela o processo para descolorir e aumentar o índice de viscosidade do óleo de petróleo tal como óleo lubrificando fazendo passar o óleo através de alumina sobre um suporte metálico de lâ de aço a 10-149°C.

A Patente US 5.207.894 revela o processo de remover corpos corados aromáticos, particularmente aromáticos contendo oxigênio ou enxofre, a partir de fluxo de hidrocarbonetos aromáticos fazendo contatar o fluxo de hidrocarboneto com argila de atapulgita neutra por um tempo

suficiente para adsorver os corpos corados aromáticos. O processo é mais efetivo se o fluxo de hidrocarbonetos aromáticos for primeiro seco usando uma peneira molecular.

5 A Patente Japonesa 10.204.446 revela a descoloração de óleo por tratamento com argila ativada e/ou sílica-alumina.

O Pedido de Patente 2004/0.256.320 revela o processo de separar corpos corados e/ou contaminantes asfáltênicos a partir de uma mistura de hidrocarbonetos usando filtração por membrana. A membrana compreende (1) uma camada fina superior feita de uma membrana densa, e (2) uma camada de suporte feita de uma membrana porosa. A  
10 camada fina superior filtra os corpos corados e contaminantes a partir da mistura de hidrocarbonetos, enquanto a membrana de suporte porosa proporciona resistência mecânica para a membrana.

O Pedido de Patente 2004/0.129.608, aqui incorporado por  
15 referência, revela o processo de descoloração de combustível de hidrocarbonetos líquidos tais como combustíveis de gasolina usando carbono de descoloração. O processo envolve contatar o combustível líquido com carbono ativado fazendo passar o combustível através de um filtro de carbono (possivelmente colunas múltiplas cheias de carbono) ou introdu-  
20 zindo partículas de carbono no combustível líquido e recuperando as referidas partículas depois do tratamento. Os traços de impurezas incluem indanos, naftalenos, fenantrenos, pireno, alquilbenzeno e mistura dos mesmos. O Pedido de Patente Publicado ensina ainda que pode ser usada qualquer fonte de carbono para preparar o carbono de descolorimento  
25 empregado na presente invenção. Os carbonos derivados a partir da madeira, coco ou carvão são ensinados como sendo os preferidos. O carbono pode ser ativado, por exemplo, por ácido, álcali ou tratamento de vapor. Os carbonos de descolorimento adequados são descritos em Kirk-Othmer *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª Edição, Vol 4, páginas  
30 562 a 569.

O Pedido de Patente 2004/0.200.758 revela um método para

remover tiofeno e compostos de tiofeno a partir de combustível líquido, que inclui fazer contatar o combustível líquido com um adsorvente que adsorve preferencialmente o tiofeno e os compostos de tiofeno, assim como também um método adicional que inclui a remoção seletiva de compostos aromáticos a partir de uma mistura de compostos aromáticos e alifáticos. O adsorvente compreende um zeólito de permuta iônica selecionado a partir do grupo que consiste em zeólito X, zeólito Y, zeólito LSX, zeólitos MCM-41, silicoaluminofosfatos e mistura dos mesmos, tendo o zeólito sítios catiônicos permutáveis, em que pelo menos um dos sítios tem pelo menos um de metal e cátion de metal presentes.

Devido às revelações dos ensinamentos da técnica anterior citada, pode-se esperar que os materiais de carbono ativado da técnica anterior, conhecidos pelas suas propriedades de descolorimento, sejam capazes de reduzir a cor de um combustível de hidrocarbonetos tais como a gasolina. Faltante na técnica anterior e não sugerido por nenhum ensinamento conhecido da técnica anterior, está um processo de remoção de corpos corados a partir de combustível baseado em hidrocarbonetos usando um material de carbono ativado capaz de descolorir combustível de hidrocarbonetos para além daqueles ensinados ou sugeridos pela estado da técnica. Portanto, o objetivo da invenção é a provisão de um processo de remoção de corpos corados a partir de combustível baseado em hidrocarbonetos usando um material de carbono ativado cujo processo proporciona descoloração inesperadamente aperfeiçoada de combustível de hidrocarbonetos.

25

### **Sumário da Invenção**

Esta invenção proporciona processos aperfeiçoados de remoção de corpos corados a partir de combustíveis baseados em hidrocarboneto usando carbonos ativados aqui descritos. Os processos que usam os carbonos ativados podem proporcionar a remoção surpreendentemente melhorada de corpos corados a partir desses combustíveis.

30

Esta invenção propicia um processo de remoção de corpos

corados a partir de combustível baseado em hidrocarbonetos. Esse processo compreende fazer contatar um combustível baseado em hidrocarbonetos com um carbono de descolorimento que tem dentro desta estrutura de poros uma quantidade descolorante de combustível de metal  
5 transição reduzido; e adsorver pelo menos uma parte dos corpos corados dentro do combustível com base em hidrocarboneto sobre o carbono de descolorimento para produzir um combustível descolorado baseado em hidrocarbonetos. Preferentemente, o combustível descolorado baseado em hidrocarbonetos tem um ganho de Saybolt de pelo menos 15 em  
10 comparação com o combustível baseado em hidrocarbonetos antes da descoloração. Com maior preferência, o combustível baseado em hidrocarbonetos antes da descoloração tem um valor de Saybolt menos ou igual a -10 e o combustível descolorado baseado em hidrocarbonetos tem um valor de Saybolt de pelo menos 12.

15 Em algumas modalidades, o carbono de descolorimento inclui carbono produzido por ativação por vapor, ácido fosfórico ou cloreto de zinco. Em algumas modalidades, a quantidade de descolorante de fosfato polimerizado está na faixa a partir de cerca de 1% até mais ou menos 10%, preferentemente aproximadamente de até mais ou menos 7,5%.

20 O carvão ativado pode ser derivado a partir de material lignocelulósico ou carbono por ativação de vapor ou fosfórico ácido. Os exemplos de materiais lignocelulósicos incluem madeira, coco, conchas de noz e covas de fruta.

### **Descrição Detalhada**

25 Foi desenvolvido um processo de remoção de corpos corados a partir de combustível baseado em hidrocarbonetos usando um novo carbono ativado. O combustível baseado em hidrocarbonetos é contatado por esse carbono ativado e pelo menos uma parte dos corpos corados dentro do combustível é adsorvida sobre o carbono ativado.

30 O carbono ativado é particularmente efetivo para a descoloração e a purificação da gasolina. Foram desenvolvidas várias aborda-

gens técnicas para aumentar a capacidade do carbono de descolorir a gasolina via aumentar eficazmente a quantidade de fosfato polimerizado que serve como sítios de adsorção para as moléculas dos corpos de cor da gasolina.

5                   Primeiro, este novo carbono ativado pode ser produzido por tratamento térmico num inerte ou numa atmosfera de CO<sub>2</sub> a cerca de mais ou menos 538°C até aproximadamente 1.093°C (preferentemente, a partir de cerca de 649° até mais ou menos 982°C) de um produto de carbono convencional ativado por ácido fosfórico (tal como WV-B) comercialmente disponível a partir de MeadWestvaco Corporation. O tratamento  
10                   térmico converte o ácido fosfórico residual numa forma polimerizada que é efetiva para a adsorção de moléculas de corpos corados da gasolina.

                  Uma segunda abordagem exige temperatura de ativação crescente de ácido fosfórico a partir de uma faixa de cerca de 427°-593°C  
15                   até uma faixa desde cerca de 621°-871°C. Contudo, é preferível uma temperatura de ativação acima de 704°C. Uma temperatura de ativação mais elevada promove a polimerização do ácido fosfórico e, deste modo, aumenta a quantidade de fosfato polimerizado num carbono ativado por ácido fosfórico.

20                   Numa terceira abordagem, o ácido fosfórico é adicionado a um carbono ativado que já contém algum ácido fosfórico residual (tal como WV-B e WV-A 1100 baseados em madeira a partir de MeadWestvaco Corporation) ou não contém nenhuma quantidade substancial de ácido fosfórico (tal como CPG baseado em carbono ativado por vapor a partir de  
25                   Calgon Corporation ou TAC-900 baseado em madeira a partir de MeadWestvaco Corporation). O ácido fosfórico adicionado é subseqüentemente convertido num fosfato polimerizado por um tratamento térmico tal como descrito na primeira abordagem.

                  Finalmente, um ou mais metais de transição podem ser adi-  
30                   cionados a um carbono ativado que já contenha alguns metais de transição residuais (tal como CPG baseado em carbono ativado por vapor a

partir de Calgon Corporation ou TAC-900 baseado em madeira a partir de MeadWestvaco Corporation) ou não contém nenhuma quantidade substancial de metais de transição (tal como WV-B e WV-A 1100 baseados em madeira a partir de MeadWestvaco Corporation). Nestas últimas duas  
5 abordagens, pode alguma sinergia ser alcançada para purificação/descoloração aperfeiçoada de combustível de hidrogênio, quando for adicionado ácido fosfórico a um carbono ativado com de metais de transição residuais presentes ou quando um metal de transição (normalmente na forma de sal) é adicionado a um carbono ativado com ácido fosfórico residual.  
10

### **Exemplos**

Os seguintes exemplos adicionais descrevem modalidades da invenção e o carbono ativado e seu método de preparação. Nestes exemplos, uma capacidade maior de descolorir a gasolina é representada por  
15 um aumento maior no valor de Saybolt, depois de uma dada gasolina ser tratada com carbono ativado numa dosagem permanente. O valor de Saybolt mede a cor da gasolina a partir de -30 (mais escura) até +30 (mais brilhante) (ASTM D 156-00). Embora o valor mais alto de Saybolt reflita a menor cor que existe no líquido, é um termo relativo. Deste modo, a efetividade da descoloração é relativa a (e, obviamente, afetada por)  
20 seu valor de Saybolt inicial. A menos que de outra forma anotado, todos os testes isotérmicos foram conduzidos com uma gasolina de cor severa a uma dosagem de carvão de 0,3% em peso à temperatura ambiente. O tempo de contato sólido/líquido foi de uma hora com agitação. O valor  
25 de Saybolt da gasolina foi medido depois das partículas de carvão serem removidas por filtração.

#### **Exemplo 1**

É provido um sumário dos resultados isotérmicos de descolorimento da gasolina na Tabela I. Os resultados isotérmicos foram produ-  
30 zidos por contato sólido/líquido entre amostras de carbonos convencionais ativados por ácido fosfórico, baseadas em madeira, WV-B e WV-A

1100, a partir de MeadWestvaco Corporation, tanto anteriores como posteriores a serem elas sujeitas a tratamento térmico de gás inerte, por exemplo, a 843°C durante 15 minutos. As amostras WV-B e WV-A 1100 sem tratamento removeram uma fração significativa da cor de gasolina e melhoraram a gasolina para um valor de Saybolt de 11-12, em comparação com o valor de Saybolt <-16 para a gasolina de alimentação. Por outro lado, os novos produtos de carbono tratados termicamente permitiram que a gasolina tratada por carbono alcançasse um valor de Saybolt desde 17 até tão alto quanto 19, o que representa um aumento de 5-7 pontos no valor de Saybolt sobre os seus carbonos básicos. A descoloração aperfeiçoada é relativa à polimerização, como resultado do tratamento térmico, do ácido fosfórico residual que estava presente sobre estes carbonos ativados.

**TABELA I\***

15 **Valor de Saybolt da Gasolina Tratada com Carbonos Ativados por Ácido Fosfórico Antes e Depois de Tratamento Térmico (Gasolina sem Tratamento: < -16 Saybolt)**

<b>Carbono ativado</b>	<b>Antes do Tratamento Térmico</b>	<b>Depois do Tratamento Térmico</b>
WV-B #1	11	18
WV-B #2	---	19
WV-A 1100	12	17

**Exemplo 2**

20 O tratamento térmico de gás inerte conforme descrito no Exemplo 1 também melhorou a capacidade de descolorimento dos carbonos ativados por vapor baseados em carvão e coco. Conforme visto na Tabela II, os carbonos ativados CPG conforme recebidos da Calgon (ati-

vado por vapor baseado em carvão) e Pica G270 (ativado por vapor baseado em coco) trataram a gasolina a um valor de Saybolt de 5 e 2, respectivamente. Todavia, o tratamento térmico do gás inerte melhorou a capacidade de descolorimento da gasolina do CPG baseado em carvão de 8 pontos a partir do valor 5 até 13 Saybolt e do G270 baseado em coco em 2 pontos a partir do valor de Saybolt 2 até 4. A descoloração aperfeiçoada como resultado do tratamento térmico é atribuída à auto-redução de metais de transição tais como o cobre e o ferro que estavam presentes como impurezas nestes carbonos.

10

**Tabela II\***

**Valor de Saybolt da Gasolina Tratada com Carbonos Ativados  
por Vapor Antes e Depois do Tratamento Térmico  
(Gasolina sem Tratamento: < -16 Saybolt)**

<b>Carbano ativado</b>	<b>Antes do Tratamento Térmico</b>	<b>Depois do Tratamento Térmico</b>
Calgon CPG	5	13
Pica G270	2	4

15

**Exemplo 3**

Nos Exemplos 1 e 2, foi revelado que a capacidade de descolorimento da gasolina de um carbono ativado é substancialmente melhorada por tratamento térmico de gás inerte. O fosfato polimerizado e o cobre reduzido formados como resultado do tratamento térmico servem de sítios ativos para a adsorção de moléculas de corpos corados da gasolina. Com base nestes achados, são preparados novos materiais de carbono com desempenho aperfeiçoado de descolorimento da gasolina incorporando fosfato polimerizado ou cobre reduzido num carbono ativado, conforme aqui revelado. O desempenho aperfeiçoado do carbono possibilita que a adsorção de carbono se torne uma alternativa mais competitiva pa-

25

ra a tecnologia de hidrotreatamento catalítico, especialmente para a purificação da gasolina de cor severa.

A Tabela III proporciona um sumário de quatro carbonos ativados que não se desempenham bem conforme recebidos, mas, são muito aperfeiçoados pela incorporação de fosfato polimerizado. Dois pontos são notados. Primeiro, a impregnação de ácido fosfórico sem tratamento subsequente de nitrogênio de elevada temperatura não melhora significativamente a capacidade de descolorimento da gasolina. Um exemplo é dado para TAC-900, que está disponível a partir de MeadWestvaco Corporation, com valor de Saybolt -3 antes de e Saybolt -2 depois da impregnação. Isto indica a ineficácia do ácido fosfórico não polimerizado (normalmente solúvel em água) para descolorir a gasolina, apesar da acidez de carbono aumentada. Segundo, converter o ácido fosfórico adicionado para uma forma polimerizada por tratamento de nitrogênio a elevada temperatura (por exemplo, 843°C durante 15 minutos melhora muito a capacidade de descolorimento da gasolina, não importando a natureza do carbono. Os ganhos situam-se desde 9 até 38 pontos em valor de Saybolt. Deste modo, o carvão AquaGuard da MeadWestvaco mostrou-se o ganho mais drástico, com um aumento de 38 pontos no valor de Saybolt a partir de -15 a 23. Adicionar mais fosfato polimerizado ao carbono da invenção de bom desempenho pela mesma abordagem melhorou o valor de Saybolt em apenas três pontos desde 18 até 21.

Tabela III\*

**Influência do Ácido fosfórico sobre a Capacidade de Descoloração da Gasolina,  
Conforme Medida pelo Valor de Saybolt**

Descrição do Carvão		Carbono Conforme Recebido	Após Impregnação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		Ganho de Saybolt
			Seco (105°C)	Tratado com N <sub>2</sub> (843°C)	
Calgon	CPG	5	nm	20	15
Pica	G270	2	nm	11	9
MWV	TAC-900	-3	-2	11	14
MWV	AguaGuard	-15	nm	23	38
MWV	Invenção <sup>a</sup>	18	nm	21	3

nm - não medido

(a) WV-B tratado por N<sub>2</sub>, conforme descrito no Exemplo 1

A Tabela IV proporciona um sumário de carbonos ativados que são testados quanto à influência de impregnação com acetato cúprico. Um pequeno ganho foi visto na capacidade de descolorimento da gasolina com carbono de coco (melhorando de Saybolt 2 até 3) e TAC-900 (melhorando a partir de Saybolt -3 a 0) depois de os carbonos serem im-  
5 impregnados com acetato cúprico e sujeitos a 15 minutos de tratamento térmico a 843°C, com cobre reduzido a partir de Cu(II) para Cu(I) ou Cu(0). Um ganho maior foi visto com o carbono da invenção, com um aumento de 5 pontos desde 18 até 23 no valor de Saybolt. É possível que  
10 exista uma sinergia entre o fosfato polimerizado e o cobre reduzido que são efetivos para a adsorção de moléculas de diferentes corpos corados na gasolina. O cobre no estado de Cu reduzido (I) numa matriz de zeólito de Y foi reportado no Pedido de Patente 2004/0200758 como possuindo capacidade significativa de desnitrogenação do combustível de transpor-  
15 te.

**Tabela IV\***  
**Influência do Cobre Sobre a Capacidade de Descoloração da Gasolina,**  
**Conforme Medida pelo Valor de Saybolt**

Descrição do Carvão		Carbono Conforme Recebido	Após Impregnação com H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		Ganho de Saybolt
			Seco (105°C)	Tratado com N <sub>2</sub> (843°C)	
Pica	G270	2	nm	3	1
MWV	TAC-900	-3	-11	0	3
MWV	Invenção <sup>a</sup>	18	16	23	5

nm - não medido

(a) WV-B tratado por N<sub>2</sub>, conforme descrito no Exemplo 1.

#### Exemplo 4

Um carvão de Meadwestvaco WV-B é sujeito durante 15 minutos de tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio a três temperaturas diferentes de 621°, 843° e 854°C. Conforme visto na Tabela V, o carbono de alimentação continha 0,9% de fosfato polimerizado e produziu um valor de Saybolt de 11. A seguir a um tratamento térmico a 621°C, o conteúdo de fosfato polimerizado foi aumentado de 0,9% para 2,7% e o valor de Saybolt foi melhorado de 11 para 15. À medida que a temperatura de tratamento térmico foi ainda aumentada de 621 para 854°C, o conteúdo de fosfato polimerizado continuou a aumentar de 2,7% para 4,8% e o valor de Saybolt continuou a melhorar de 15 até 20.

**Tabela V\***

#### **Influência da Temperatura de Tratamento Térmico sobre o Fosfato Polimerizado e a Capacidade de Descoloração da Gasolina**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b>% de PP**</b>	<b>Valor de Saybolt</b>
Alimentação	0,9	11
621	2,7	15
843	4,1	18
854	4,8	20

15

\* O protocolo experimental para os Exemplos de 1 a 4 e as Tabelas I-V foi como se segue:

O tratamento térmico do carbono foi executado num reator de tubo de quartzo vertical que foi externamente aquecido eletricamente. Em cada curso, exatamente 5 ou 10 gramas dos grânulos de carvão seco foram tratados termicamente com o leito de carbono em fluidização completa.

20

O carbono ativado granular foi impregnado com 10% em peso de  $H_3PO_4$  ou soluções de acetato cúprico a 10%, numa relação de peso de carbono para solução de 3:10. Depois de o líquido em excesso ser drenado, o carbono molhado foi secado num forno de ar a  $105^\circ C$  ( $221^\circ F$ ) durante a noite. O carbono secado foi, então, tratado por aquecimento num leito fluidizado, conforme acima descrito.

Três gramas de carbono granular foram moídos durante 60 segundos num moinho Spex para os testes isotérmicos de descolorimento da gasolina. Foi usada uma dosagem de carbono permanente de 0,3 % em peso com uma gasolina de cor severa (1369-R-04). O tempo de contato foi mantido permanente em 60 minutos à temperatura ambiente. O valor de Saybolt da gasolina foi medido depois das partículas de carbono serem removidas a partir da gasolina por filtração. Especificado em ASTM D-156/1500 para medição da cor de produtos de petróleo incluindo gasolina, o valor de Saybolt varia a partir de -32 (cor mais escura) até 32 (menos cor). Quanto mais alto o valor de Saybolt, menos cor a gasolina tem. A gasolina de alimentação tem um valor de Saybolt de <-16 (mais provável em torno de -24).

### **Exemplo 5**

Carbonos ativados por ácido fosfórico baseados na madeira tendo uma faixa de conteúdo de ácido fosfórico residual foram sujeitos a 15 minutos de tratamento térmico numa atmosfera de nitrogênio a  $843^\circ C$ . Depois do tratamento térmico, as amostras de carbono continham fosfato polimerizado na faixa de 3,7% a 11,8%, em comparação com 3,1% para o WV-B aquecido por  $N_2$ , conforme descrito no Exemplo 1. É visto na Tabela VI que, à medida que o conteúdo de fosfato polimerizado aumentou a partir de 3,1% até 10%, o valor de Saybolt da gasolina tratada com carbono melhorou inicialmente de 15 até 17 e, depois, permaneceu constante. Todavia, à medida que o conteúdo de fosfato polimerizado foi ainda aumentado para acima de 10%, o valor de Saybolt da gasolina tratada por carbono começou a declinar.

**Tabela VI**  
**Influência de Conteúdo de Fosfato Polimerizado**  
**na Capacidade de Descolorimento da Gasolina**

<b>Carbono</b>	<b>% PP**</b>	<b>Valor de Saybolt</b>	<b>Valor de Saybolt ***</b>
Amostra 1	11,8		9
Amostra 2	10,2		15
Amostra 3	9,9		17
Amostra 4	6,8		17
Amostra 5	5,0		17
Amostra 6	3,7		17
Invenção <sup>a</sup>	3,1	18	15

5

(a) WV-B tratado com N<sub>2</sub>, conforme descrito no Exemplo 1

\*\* O conteúdo de fosfato polimerizado (%PP) é determinado pela diferença entre o fosfato total e o fosfato solúvel em água. Para análise do fosfato total, foram digeridos exatamente 0,50 gramas de pó seco de Spex moído por microondas com ácidos sulfúrico e nítrico. Para a análise de fosfato solúvel em água, foram fervidos exatamente 0,50 gramas do mesmo pó seco de Spex moído em água de nanopureza durante 15 minutos. Depois dos sólidos serem removidos por filtração, as alíquotas dos filtrados foram medidas quanto à concentração fosforosa por ICP. O conteúdo de fosfato num carbono ativado é expresso em % de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. O fosfato polimerizado determinado por este método é, às vezes, chamado de fosfato insolúvel em água ou fosfato fixo.

\*\*\* Foi usada uma dosagem de carbono mais alta de 0,5 % em peso com uma gasolina de cor mais severa (1550-R-04). A gasolina de alimentação 1550-R-04 tem um valor de Saybolt de -24,8.

5 A descrição precedente relaciona-se com modalidades da presente invenção e podem ser nela feitas mudanças e modificações sem sair do âmbito da invenção conforme definida nas reivindicações seguintes.

**“Processo de Remoção de Corpos Corados  
a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos”**

**Reivindicações**

- 5 **1 - Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos, caracterizado** por que compreende as etapas de:
- a. fazer contatar o combustível baseado em hidrocarbonetos com um carbono de descolorimento que tem dentro desta estrutura de poros uma quantidade de descolorimento de combustível de fosfato poli-
  - 10 merizado; e
  - b. adsorver pelo menos uma parte de corpos corados dentro do combustível baseado em hidrocarbonetos sobre o carbono de descolorimento para produzir um combustível descolorado baseado em hidrocarbonetos.
- 15 **2 - Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado** por que o combustível descolorado baseado em hidrocarbonetos da etapa (b) tem um ganho de Saybolt de pelo menos 15 em comparação com o combustível baseado em hidrocarbonetos da etapa (a).
- 20 **3 - Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos, de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado** por que o combustível baseado em hidrocarbonetos da etapa (a) tem um valor de Saybolt de menos do que ou igual a -10 e o combustível descolorado baseado em hidrocarbonetos da etapa (b) tem um valor de
- 25 Saybolt de pelo menos 12.
- 4 - Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado** por que o carbono de descolorimento compreende carbono produzido por ativação por vapor, ácido fosfórico ou cloreto de zinco.
- 30 **5 - Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível**

**Baseado em Hidrocarbonetos**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que a quantidade de descolorimento de combustível de fosfato polimerizado está na faixa a partir de cerca de 1% até mais ou menos 10%.

- 5 **6 - Processo de Remoção de Corpos Corados a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos**, de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado** por que a quantidade de descolorimento de combustível de fosfato polimerizado está na faixa a partir de cerca de 2% até mais ou menos 7,5%.

**“Processo de Remoção de Corpos Corados  
a Partir de Combustível Baseado em Hidrocarbonetos”**

**Resumo**

É revelado um processo para remover corpos corados a partir  
5 de combustíveis baseados em hidrocarboneto, particularmente gasolina,  
usando um carbono ativado. Os corpos corados são removidos a partir  
do combustível fazendo contatar o combustível com esse carbono ativado  
que tem dentro desta estrutura de poros uma quantidade de descolorante  
de combustível de ácido fosfórico polimerizado ou metais de transição  
10 reduzidos. O ácido fosfórico pode ser adicionado a um carbono ativado  
por ácido não fosfórico (tal como baseado em carbono ativado por vapor)  
antes do tratamento térmico subsequente ou pode-se aproveitar o ácido  
fosfórico residual presente, por exemplo, num carbono baseado em ma-  
deira ativado por ácido fosfórico. De modo semelhante, metais de transi-  
15 ção tais como cobre podem ser adicionados a um carbono ativado numa  
forma de sal além do que já estiver nele presente como impurezas.