



PI02161168
PI02161168

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0216116-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0216116-8

(22) Data do Depósito: 29/01/2002

(43) Data da Publicação do Pedido: 19/09/2002

(51) Classificação Internacional: C10G 69/12; C10G 17/095; C10G 29/20; C10G 65/06; C10G 67/08

(30) Prioridade Unionista: 12/03/2001 FR 01 03358; 04/04/2001 FR 01 04618

(62) Divisão do Pedido: PI 0208047-8 29/01/2002

(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GASOLINA COM BAIXO TEOR EM ENXOFRE

(73) Titular: INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE, Sociedade Francesa. Endereço: 1 & 4 Avenue de Bois Preau, F-92852 Rueil-Malmaison Cedex, França (FR).

(72) Inventor: QUENTIN DEBUISSCHERT; DENIS UZIO; JEAN-LUC NOCCA; FLORENT PICARD

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 02/06/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 2 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GASOLINA COM BAIXO TEOR EM ENXOFRE"**.

Pedido dividido do **PI 0208047-8**, depositado em **29.01.2002**.

A presente invenção refere-se a um processo de produção de gasolina com baixo teor em enxofre, compreendendo pelo menos uma etapa de transformação dos compostos sulfurados, consistindo em uma alquilação ou adsorção dos compostos sulfurados e/ou em uma elevação de peso dos compostos sulfurados leves, pelo menos uma etapa de tratamento em presença de um catalisador ácido e pelo menos um tratamento de dessulfuração de pelo menos uma parte da fração pesada. Esse processo permite valorizar um corte gasolina que compreende eventualmente, além disso, hidrocarbonetos com dois, três ou quatro átomos de carbono, reduzindo o teor em enxofre total desse corte com níveis muito baixos compatíveis com as especificações atuais ou a virem. Essa dessulfuração é, por outro lado, feita sem diminuição sensível do rendimento em gasolina e minimizando a diminuição do índice de octano.

Técnica anterior

A produção de gasolinas reformuladas correspondente às novas normas de meio ambiente necessita notadamente que se diminua ligeiramente sua concentração em olefinas, mas de forma importante sua concentração em aromáticos (sobretudo o benzeno) e em enxofre. As gasolinas de craqueamento catalítico, que podem representar 30 a 50 % do pool gasolina, apresentam teores em olefinas e em enxofre elevados. O enxofre presente nas gasolinas reformuladas é imputável, a aproximadamente 90 %, à gasolina de craqueamento catalítico (FCC, "*Fluid Catalytic Cracking*" ou craqueamento catalítico em camada fluidificada). A dessulfuração (a hidrodessulfuração) das gasolinas e, principalmente, gasolinas de FCC é, portanto, uma importância evidente para o alcance das especificações.

O hidrotratamento (hidrodessulfuração) da carga enviada ao craqueamento catalítico leva a gasolinas contendo tipicamente 100 ppm de enxofre. As unidades de hidrotratamento de cargas de craqueamento catalítico operam, todavia, em condições rigorosas de temperatura e de pressão,

o que supõe um consumo considerável de hidrogênio e um investimento elevado. Além disso, a totalidade da carga deve ser dessulfurada, o que acarreta o tratamento de volumes de carga muito consideráveis.

5 O hidrotratamento (ou hidrodessulfuração) das gasolinas de craqueamento catalítico, quando é realizado em condições clássicas conhecidas do técnico permite reduzir o teor em enxofre do corte. Todavia, esse processo apresenta o inconveniente maior de acarretar uma queda muito considerável do índice de octano do corte, em virtude da saturação do conjunto das olefinas durante o hidrotratamento.

10 Por outro lado, a patente US-A- 4 131 537 ensina o interesse de fracionar a gasolina em vários cortes, de preferência três, em função de seu ponto de ebulição, e de dessulfurá-los em condições que podem ser diferentes e em presença de um catalisador que compreende pelo menos um metal do grupo VIB e/ou do grupo VIII. É indicado nessa patente que o maior benefício é obtido quando se fraciona a gasolina em três cortes, e quando o corte
15 que apresenta pontos de ebulição intermediários é tratado em condições suaves.

O pedido de patente EP-A-0 755 995 descreve um processo de dessulfuração de gasolinas de FCC que compreende pelo menos duas etapas.
20 A primeira é uma hidrodessulfuração catalítica a uma temperatura compreendida entre 200 e 350 °C, com uma taxa de dessulfuração compreendida entre 60 e 90 % e é efetuada em presença de uma carga contendo menos de 0,1 % em volume de sulfeto de hidrogênio (H₂S). A segunda, assim como eventualmente as seguintes, são igualmente etapas de hidrodessulfuração catalítica operadas entre 200 e 300 °C e em presença de uma carga
25 que compreende menos de 0,05 % em volume de H₂S. A taxa de dessulfuração está compreendida entre 60 e 90 % nessa etapa. Nesse processo, a concentração em H₂S deve ser mantida a um nível muito baixo. Em caso de reciclagem do hidrogênio excedente, é, portanto, em geral necessário eliminar o H₂S, por exemplo por meio de uma etapa de absorção às aminas, após a segunda etapa e as seguintes, a fim de que o gás de reciclagem contenha menos de 0,1 % volume de H₂S. É também preferido eliminar o H₂S
30

entre a primeira e a segunda etapa, a fim de respeitar o teor máximo em H_2S em entrada da segunda etapa (0,05 % volume). Para as gasolinas carregadas em enxofre, essa eliminação é, portanto, necessária, considerando-se a taxa de dessulfuração superior a 60 % em primeira etapa.

5 O pedido de patente EP-A- 0 725 126 descreve um processo de hidrodessulfuração de uma gasolina de craqueamento no qual a gasolina é separada em uma pluralidade de frações que compreende pelo menos uma primeira fração rica em compostos difíceis de dessulfurar. Antes de efetuar essa separação, é preciso previamente determinar a distribuição dos com-
10 postos sulfurados por meio de análises. Essas análises são necessárias para selecionar a aparelhagem e as condições de separação.

Nesse pedido é assim indicado que uma fração leve de gasolina de craqueamento veja seu teor em olefinas e seu índice de octano cair de maneira importante, quando é dessulfurada, sem ser fracionada. Ao contrá-
15 rio, o fracionamento dessa fração leve em 7 a 20 frações, seguido de análises dos teores em enxofre e em olefinas dessas frações, permite determinar a fração ou as frações as mais ricas em compostos sulfurados que são em seguida dessulfuradas separada ou simultaneamente e misturadas às outras frações dessulfuradas ou não. Esse procedimento é complexo e deve ser
20 reproduzido a cada mudança da composição da gasolina a tratar.

Na patente francesa 2 785 908, é ensinado o interesse de fracionar a gasolina em uma fração leve e uma fração pesada, depois de efetuar um hidrotratamento específico da gasolina leve sobre um catalisador à base de níquel, e um hidrotratamento da gasolina pesada sobre um catalisa-
25 dor que compreende pelo menos um metal do grupo VIII e/ou pelo menos um metal do grupo VIb.

Foram igualmente propostos, por exemplo, na patente US-A- 5 290 427, processos de hidrotratamento das gasolinas consistindo em fracionar a gasolina, depois de introduzir as frações em diferentes níveis de um
30 reator de hidrodessulfuração e em converter as frações dessulfuradas sobre uma zeólita ZSM-5, a fim de compensar a perda de octano registrada por meio de uma isomerização. Essa isomerização é acompanhada de um cra-

queamento da gasolina para compostos mais leves.

Nesses processos, as gasolinas a serem tratadas apresentam, em geral, um ponto inicial superior a 70 °C, e ainda é necessário tratar separadamente a gasolina leve (fração correspondente aos compostos de ponto de ebulição compreendido entre os C5 hidrocarbonetos com 5 átomos de carbono e 70 °C), por exemplo por meio de um adoçamento.

A patente US-A-5 318 690 propõe um processo que compreende um fracionamento da gasolina e um adoçamento da gasolina leve, enquanto que a gasolina pesada é dessulfurada, depois convertida sobre uma zeólita ZSM-5 e dessulfurada de novo em condições doces. Essa técnica é baseada em uma separação da gasolina bruta, de forma a se obter um corte leve, de preferência, praticamente desprovida de compostos sulfurados diferentes dos mercaptanos. Isto permite tratar esse corte unicamente por meio de um adoçamento que retira os mercaptanos.

Dessa forma, as olefinas, presentes em quantidade relativamente importante no corte pesado, são em parte saturadas quando do hidrotreamento. Para compensar a queda do índice de octano ligada à hidrogenação das olefinas, a patente preconiza um craqueamento sobre zeólita ZSM-5 que produz olefinas, mas em detrimento do rendimento. Além disso, essas olefinas podem se recombinar com o H₂S presente no meio para reformar mercaptanos. Então, é necessário efetuar um adoçamento ou uma hidrodessulfuração suplementar.

O pedido de patente WO 00/15319 descreve um processo que permite realizar simultaneamente o fracionamento e o tratamento de uma gasolina leve. Nesse processo, o corte leve contém mercaptanos que vão geralmente do metil-mercaptano aos hexil-mercaptano. Esses compostos sulfurados só são eliminados da fração leve no caso de a coluna de fracionamento conter uma seção de hidrodessulfuração na cabeça de coluna. Na ausência dessa seção, não é portanto possível eliminar os mercaptanos que, ou se acham na gasolina dessulfurada, quando a fração leve é recombinada com a fração pesada dessulfurada, ou podem ser eliminados com o conjunto da fração leve, o que gera uma perda do rendimento em gasolina após dessul-

furação.

A patente US 6.083.379 descreve um processo de dessulfuração e de melhoria do índice de octano das gasolinas compreendendo um fracionamento da gasolina em pelo menos dois cortes, o tratamento da fração leve em presença de uma zeólita, um fracionamento da fração leve assim tratada, a mistura das frações pesadas obtidas quando das duas etapas de fracionamento e a hidrodessulfuração da mistura dessas frações.

O pedido de patente WO 94/22980 descreve um processo de dessulfuração de gasolina que compreende um fracionamento em dois cortes, o corte o mais pesado é dessulfurado em um reator de hidrodessulfuração, depois tratada em presença de um catalisador ácido que permite compensar a perda de octano. O corte o mais leve é igualmente dessulfurado por meio de uma extração não-hidrogenante dos mercaptanos.

A patente US 5.968.346 descreve um processo de hidroconversão de uma carga hidrocarbonada, permitindo retirar impurezas tais como compostos que compreendem heteroátomos. Esse processo compreende uma primeira etapa de hidroconversão do conjunto da carga, seguida de uma separação do líquido e do vapor presentes no efluente dessa primeira etapa e de um contato do gás com um líquido. A mistura das duas frações líquidas provenientes do contato e do fracionamento é em seguida tratada em uma segunda etapa de hidroconversão em presença de um catalisador.

Sumário da invenção

A presente invenção refere-se a um processo de produção de gasolinas com baixo teor em enxofre, que permite valorizar a totalidade de um corte gasolina contendo enxofre, de preferência um corte gasolina de craqueamento catalítico ou de coquefação (*coking*, segundo a terminologia anglo-saxônica), ou de pirólise, ou ainda de visco-redução (*visbreaking* segundo a terminologia anglo-saxônica), e reduzir os teores em enxofre nesse corte gasolina com níveis muito baixos, sem diminuição sensível do rendimento em gasolina, minimizando a diminuição do índice de octano devido à hidrogenação das olefinas. A carga do processo, de acordo com a invenção, pode também eventualmente compreender além de um corte gasolina, um

corte C4⁻ que compreende hidrocarbonetos com dois, três ou quatro átomos de carbono.

O processo, de acordo com a invenção, é um processo de gasolina de baixo teor em enxofre, a partir de um corte gasolina, contendo enxofre (gasolina inicial). Ele compreende pelo menos as seguintes etapas:

A) eventualmente pelo menos uma etapa de transformação dos compostos sulfurados presentes na gasolina. De acordo com uma variante, essa transformação é uma conversão química que visa a elevar o peso, isto é, a aumentar o peso molecular desses compostos sulfurados, de preferência essencialmente dos compostos sulfurados que apresentam um ponto de ebulição inferior àquele do tiofeno. Ela consiste essencialmente na adição dos mercaptanos sobre as olefinas. Essa etapa pode ser eventualmente realizada simultaneamente à etapa D de hidrogenação seletiva e no total ou em parte da gasolina inicial no mesmo reator ou em um reator diferente. Ela pode igualmente ser efetuada de forma separada no todo ou em parte da gasolina. Ela pode também ser realizada simultaneamente à etapa de fracionamento descrita a seguir, quando esta está presente. Nessa etapa, o tiofeno e os compostos tiofênicos são pouco transformados. De acordo com uma outra variante do processo, de acordo com a invenção, a etapa de transformação dos compostos sulfurados é uma etapa de alquilação ou de adsorção dos compostos sulfurados escolhidos no grupo constituído pelo tiofeno, pelos compostos tiofênicos e pelos mercaptanos, de preferência pelos mercaptanos que têm de 1 a 6 átomos de carbono. É igualmente possível combinar essas variantes, isto é, realizar, ao mesmo tempo, uma elevação de peso dos mercaptanos leves e uma alquilação ou adsorção do tiofeno, dos compostos tiofênicos e dos mercaptanos. Essa etapa A é disposta antes ou após a ou as etapa(s) B e/ou D e/ou E descritas a seguir quando estão presentes. Ela pode igualmente ser realizada simultaneamente, isto é, por exemplo, em uma coluna reagente;

B) pelo menos uma etapa de tratamento em presença de um catalisador ácido situada antes ou após as etapas A, B, C, D e/ou E, ou simultaneamente à etapa C. O tratamento em presença de um catalisador áci-

do permite obter um efluente que apresente um índice de octano mais elevado que a carga dessa etapa. As reações que intervêm durante essa etapa são essencialmente reações de craqueamento e/ou de isomerização que levam a olefinas ou a parafinas ramificadas que contribuem para um aumento do índice de octano. Qualquer tipo de catalisador ácido pode eventualmente ser utilizado, mas empregar-se-á, de preferência, um catalisador que compreende um alumino-silicato e de maneira mais preferida uma zeólita;

C) pelo menos um tratamento de dessulfuração de pelo menos uma parte da gasolina tratada na etapa A e/ou B, e, eventualmente, fracionada na etapa E ou hidrogenada na etapa D em presença de pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração ou de um absorvente ou de um agente que permita realizar um adoçamento extrativo.

O processo, de acordo com a reivindicação, pode igualmente compreender, além disso:

D) eventualmente, pelo menos uma hidrogenação seletiva das diolefinas situada antes ou após as etapas A, B ou E;

E) eventualmente, pelo menos um fracionamento da gasolina obtida na etapa A ou B em pelo menos duas frações (ou cortes), uma fração leve de preferência praticamente desprovida de enxofre e contendo as olefinas as mais leves da gasolina essencial (gasolina leve ou fração leve), e uma fração pesada na qual, de preferência, a maior parte dos compostos sulfurados inicialmente presentes na gasolina inicial é concentrada (gasolina ou fração pesada). É igualmente possível separar a gasolina obtida na etapa A ou B ou diretamente a carga não-tratada além das duas frações, isto é, por exemplo, uma fração leve, pelo menos uma fração intermediária e uma fração pesada;

f) eventualmente, uma etapa de mistura da fração leve obtida após uma das etapas A, D ou E e eventualmente de pelo menos uma fração intermediária proveniente de uma das etapas A, B, C ou E com a fração pesada dessulfurada proveniente de uma das etapas A, B, C ou E. Nessa etapa, de preferência, a totalidade dessa fração pesada dessulfurada é misturada a essa fração leve, sem separação do líquido e do gás contido na gaso-

lina pesada após dessulfuração, eventualmente um simples *araste* por um gás inerte pode ser efetuado para eliminar o H_2S da gasolina pesada totalmente dessulfurada. Em certos casos específicos, a valorização da gasolina leve, da gasolina pesada dessulfurada, e eventualmente de pelo menos uma gasolina intermediária, é feita de maneira separada. Então, é inútil realizar essa etapa F.

A carga do processo, de acordo com a invenção, é um corte gasolina contendo enxofre, de preferência um corte gasolina proveniente de uma unidade de craqueamento catalítico, de coquefação ou de visco-redução e de pirólise, cuja faixa de pontos de ebulição se estende tipicamente a partir de aproximadamente os pontos de ebulições dos hidrocarbonetos com 2 ou 3 átomos de carbono (C_2 ou C_3) até aproximadamente $250^\circ C$, de preferência a partir de aproximadamente os pontos de ebulições dos hidrocarbonetos com 5 átomos de carbono (C_2 ou C_3) até aproximadamente $220^\circ C$. O ponto final do corte gasolina depende da refinaria da qual ela é oriunda e das dificuldades do mercado, mas permanece geralmente nos limites indicados antes.

Descrição detalhada da invenção

É descrito, na presente invenção, um processo que permite a obtenção de uma gasolina preferencialmente proveniente de uma unidade de craqueamento catalítico, de coquefação ou de visco-redução ou de pirólise e apresentando um teor em enxofre limitado. Esse processo compreende pelo menos uma etapa de transformação dos compostos sulfurados que consiste em uma alquilação ou adsorção dos compostos sulfurados e/ou em uma elevação do peso dos compostos sulfurados leves, pelo menos uma etapa de tratamento em presença de um catalisador ácido e pelo menos um tratamento de dessulfuração de pelo menos uma parte da gasolina. O processo, de acordo com a invenção, pode igualmente compreender eventualmente pelo menos uma etapa de hidrogenação seletiva das diolefinas e eventualmente pelo menos um fracionamento da gasolina obtida das diolefinas e eventualmente pelo menos um fracionamento da gasolina obtida em pelo menos duas frações: gasolina leve e gasolina pesada.

A presença simultânea das etapas A de transformação dos compostos sulfurados e B de tratamento ácido permite obter na etapa C uma dessulfuração muito impulsionada da gasolina sem diminuição excessiva do rendimento em gasolina e mantendo um índice de octano elevado.

5 Graças a esse processo, taxas de dessulfuração importantes são alcançadas, em condições operacionais razoáveis precisadas a seguir.

O ponto de fracionamento eventual da gasolina é, de preferência, limitado a fim de limitar a presença de compostos sulfurados, notadamente dos compostos tiofênicos na gasolina leve, notadamente no caso de
10 estes não serem transformados por alquilação na etapa A. Em particular, o tiofeno que forma dos azeótropos com um certo número de hidrocarbonetos não pode ser facilmente separado das olefinas em C5 e/ou C6.

No caso em que um fracionamento está presente, para permitir abranger uma fração leve, que compreende uma proporção importante das
15 olefinas leves presentes na gasolina, limitando o teor em enxofre dessa fração, é preferível tratar a carga em condições e sobre catalisadores que permitam transformar os compostos sulfurados (etapa A). Assim, os compostos sulfurados leves e/ou tiofênicos podem ser transformados em compostos sulfurados de ponto de ebulição mais elevados que se acham eventualmente,
20 após a separação opcional, em pelo menos uma fração intermediária ou na gasolina pesada. Esses cortes intermediários e/ou pesados podem em seguida ser facilmente dessulfurados. É igualmente possível transformar os compostos sulfurados por meio da etapa A do processo, de acordo com a invenção, disposta após fracionamento. Nesse caso, uma variante mais pre-
25 ferida consiste em dispor uma seção de fracionamento suplementar após a etapa A e em enviar pelo menos um corte, de preferência o corte pesado, proveniente desse fracionamento para a etapa de tratamento ácido (etapa B) e/ou de dessulfuração (etapa C).

O hidrotratamento das gasolinas e, em particular, a hidrodessulfuração são realizados em presença de hidrogênio em condições tais que
30 pelo menos uma parte das olefinas presentes na carga a hidrotratar são hidrogenadas. Isto acarreta uma queda mais ou menos considerável do índice

de octano do corte gasolina. O processo, de acordo com a invenção, permite, por meio da etapa A, limitar o teor em compostos sulfurados na fração leve da carga. Ele permite, portanto, de maneira preferida, isto é, quando um fracionamento está presente, evitar a hidrodessulfuração dessa fração ou
5 efetuar uma dessulfuração em condições suaves, por exemplo um adoçamento. Todavia, às vezes, é preferido não fracionar a gasolina, antes da dessulfuração, ou ainda só tratar certos cortes provenientes de um fracionamento na etapa A. Além disso, olefinas permanecem nas frações intermediárias e pesadas da gasolina, podendo ser hidrogenadas quando da etapa
10 de dessulfuração. Por todas essas razões, quando um índice de octano muito elevado é buscado, é interessante compensar a diminuição do índice de octano registrado, quando da dessulfuração por meio de uma etapa de tratamento ácido em presença de um catalisador ácido, tal como, por exemplo, uma zeólita.

15 O teor em enxofre dos cortes gasolinas produzidas por craqueamento catalítico (FCC) depende do teor em enxofre da carga tratada ao FCC, da presença ou não de um pré-tratamento da carga do FCC, assim como do ponto final do corte. Geralmente, os teores em enxofre da integralidade de um corte gasolina, notadamente aqueles provenientes do FCC, são
20 superiores a 100 ppm em peso e a maior parte do tempo superiores a 500ppm em peso. Para gasolinas que têm pontos finais superiores a 200 °C, os teores em enxofre são freqüentemente superiores a 1000 ppm em peso, podendo mesmo em certos casos atingir valores da ordem de 4000 a 5000 ppm em peso.

25 O processo, de acordo com a invenção, se aplica notadamente quando taxas de dessulfuração elevadas da gasolina são requeridas, isto é, quando a gasolina dessulfurada deve conter no máximo 10 % de enxofre da gasolina inicial e eventualmente no máximo 5 % até mesmo no máximo 2 % do enxofre da gasolina inicial, o que corresponde a taxas de dessulfuração
30 superiores a 90 % até mesmo superiores a 95 ou a 98 %.

Ele se aplica mais particularmente, quando essas taxas de dessulfuração devem ser obtidas, limitando a diminuição dos índices de octano

pesquisa e motor. Assim, os índices de octano pesquisa e motor (número de octanos segundo a terminologia anglo-saxônica e a seguir denominadas ON) da gasolina obtida após tratamento por meio de o processo, de acordo com a invenção, têm um valor geralmente próximo daquele ou superior àquele da gasolina não-tratada. De maneira preferida, a gasolina proveniente do processo, de acordo com a invenção, apresenta um índice de octano pesquisa ou motor tal que $ON \geq (ON)_o - 1$, de maneira preferida $(ON)_o - 0,7$, de maneira muito preferida $ON \geq (ON)_o - 0,5$, e de maneira ainda mais preferida $ON \geq (ON)_o$, $(ON)_o$ representando o valor do índice de octano pesquisa ou motor da carga (gasolina inicial ou não-tratada).

O processo, de acordo com a invenção, compreende pelo menos as seguintes etapas:

A) essa etapa consiste em pelo menos uma etapa de transformação dos compostos sulfurados presentes na gasolina. De acordo com uma variante, essa transformação é uma conversão química, visando a elevar o peso, isto é, a aumentar o peso molecular desses compostos sulfurados, de preferência essencialmente dos compostos sulfurados que apresentam um ponto de ebulição inferior àquele do tiofeno. Essa etapa pode ser eventualmente realizada simultaneamente na etapa D de hidrogenação seletiva e no total ou em parte da gasolina inicial, no mesmo reator ou em um reator diferente. Ela pode igualmente ser efetuada de forma separada no total ou em parte da gasolina. Ela pode eventualmente ser realizada simultaneamente à etapa de fracionamento descrita a seguir, quando esta está presente. Nessa etapa, o tiofeno e os compostos tiofênicos são pouco transformados ou não-transformados. De acordo com uma outra variante do processo, de acordo com a invenção, a etapa de transformação dos compostos sulfurados é uma etapa de alquilação ou de adsorção dos compostos sulfurados escolhidos no grupo constituído pelo tiofeno, pelos compostos tiofênicos e pelos mercaptanos, de preferência os mercaptanos que têm de 1 a 6 átomos de carbono. É igualmente possível combinar essas variantes, isto é, realizar, ao mesmo tempo, uma elevação de peso dos mercaptanos leves e uma alquilação ou adsorção do tiofeno, compostos tiofênicos e dos mercap-

tanos. Essas variantes podem então ser realizadas no mesmo reator ou em dois reatores diferentes dispostos um após o outro, e entre os quais é eventualmente intercalado uma ou várias outras seções reacionais (segundo as etapas B, C ou D) ou de fracionamento. Essa etapa A pode igualmente ser
5 disposta antes das etapas B, D e/ou eventualmente E, ou após elas, descritas a seguir, mas é, de preferência, situada antes da etapa C de dessulfuração;

B) pelo menos uma etapa de tratamento em presença de um catalisador ácido situada antes ou após as etapas A, C, D e/ou E ou realiza-
10 da simultaneamente à etapa C. O tratamento em presença de um catalisador ácido permite obter um efluente que apresenta um índice de octano mais elevado do que a carga dessa etapa. As reações que intervêm durante essa etapa são essencialmente reações de craqueamento e/ou de isomerização que levam a olefinas ou parafinas ramificadas que contribuem para um au-
15 mento do índice de octano. Qualquer tipo de catalisador ácido pode eventualmente ser utilizado, mas empregar-se-á, de preferência, um catalisador que compreende um alumino-silicato e, de maneira mais preferida, uma zeólita;

C) um tratamento de dessulfuração de pelo menos uma parte da
20 gasolina tratada na etapa A e/ou B, e eventualmente fracionada na etapa E ou hidrogenada na D em presença de pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração ou de um absorvente ou de um agente que permite realizar um adoçamento extrativo.

O processo, de acordo com a invenção, pode igualmente com-
25 preender, além disso:

D) eventualmente pelo menos uma hidrogenação seletiva das diolefinas situada antes das etapas A, B, C ou E, ou depois delas;

E) eventualmente, pelo menos um fracionamento da gasolina inicial, ou da gasolina obtida na etapa A ou B ou D, em pelo menos duas
30 frações (ou cortes), uma fração leve, de preferência praticamente desprovida de enxofre e contendo olefinas os mais leves da gasolina inicial (gasolina leve ou fração leve) e uma fração pesada na qual, de preferência, a maior

parte dos compostos sulfurados inicialmente presentes na gasolina inicial é concentrada (gasolina ou fração pesada). É igualmente possível separar a gasolina obtida na etapa A ou B ou diretamente a carga não-tratada em mais de duas frações, isto é, por exemplo, uma fração leve, pelo menos uma fração intermediária e uma fração pesada;

F) eventualmente, uma etapa de mistura da fração leve obtida após uma das etapas A, B, C, D ou E (etapas A a E), de preferência de uma das etapas A, B, C, ou E, e de maneira mais preferida da etapa A ou C, ou proveniente de um fracionamento intermediário proveniente de uma das etapas A a E, de preferência da etapa A ou da etapa C ou de um fracionamento adicional, com a fração pesada dessulfurada oriunda das etapas A a E, de preferência da etapa A ou da etapa C. Nessa etapa, de preferência, a totalidade dessa fração pesada dessulfurada é misturada a essa fração leve, sem separação do líquido e do gás contido na gasolina pesada após dessulfuração, eventualmente uma simples *araste* por um gás inerte pode ser efetuada para eliminar o H_2S da gasolina pesada totalmente dessulfurada. Em certos casos específicos, a valorização da gasolina leve, da gasolina pesada dessulfurada, e eventualmente de pelo menos uma gasolina intermediária, é feita de maneira separada. Então, é inútil realizar essa etapa F.

Conforme uma variante do processo, de acordo com a invenção, é possível associar pelo menos uma seção reacional a uma coluna de fracionamento, segundo a etapa E. Essa seção ou essas seções reacional(is) opera(m) então sobre pelo menos uma fração retirada no interior da coluna de fracionamento, e o efluente da seção reacional é enviado para essa coluna. A seção reacional ou as seções reacionais assim acoplada(s) à coluna de fracionamento da etapa E) pode(m) ser escolhida(s) no grupo constituído pelas seções reacionais das seguintes etapas: transformação dos compostos sulfurados (etapa A), tratamento ácido (etapa B), dessulfuração (etapa C), hidrogenação das diolefinas (etapa D), eventualmente efetuada simultaneamente à etapa A de transformação dos compostos sulfurados.

Esses dispositivos que compreendem uma coluna de fracionamento associada a um reator externo e utilizáveis no processo, de acordo

com a invenção, foram, por exemplo, descritos para aplicações no domínio da refinação e da petroquímica nas patentes US 5.1777.283, US 5.817.227 e US 5.888.355.

De acordo com outras variantes do processo, conforme a invenção, é igualmente possível utilizar uma coluna reagente no lugar da coluna de fracionamento, isto é, colocar pelo menos uma dessas seções reacionais na coluna de fracionamento (seção reacional interna à coluna), de preferência em uma zona ou a concentração em reagente é máxima. Assim, por exemplo, no caso da etapa A de transformação dos compostos sulfurados leves e/ou tiofênicos, a seção reacional será de preferência colocada em uma zona que apresenta a concentração máxima nesses compostos.

De acordo com uma variante preferida do processo, conforme a invenção, a seção reacional interna à coluna é escolhida no grupo constituído pelas seguintes seções reacionais: transformação dos compostos sulfurados (etapa A), tratamento ácido (etapa B) dessulfuração (etapa C), hidrogenação das diolefinas (etapa D) eventualmente efetuada simultaneamente à etapa A de transformação dos compostos sulfurados.

Essas colunas reagentes são conhecidas do técnico e foram, por exemplo, descritas nas patentes ou pedidos de patente US 5.368.691, US 5.523.062, FR 2.737.131, FR 2.737.132, EP-A-0461 855.

Uma outra variante do processo, de acordo com a invenção, consiste, ao mesmo tempo, em utilizar uma coluna reagente que compreende pelo menos uma seção reacional e um reator externo acoplado ou não a essa coluna. Essas variantes são, por exemplo, descritas no pedido de patente WO 00/15319.

As variantes descritas anteriormente são apenas ilustrações das variantes possíveis do processo, de acordo com a invenção. O processo, de acordo com a invenção, pode, com efeito, ser aplicado, combinando-se seções reacionais seja associadas à coluna de fracionamento, seja internas a essa coluna, seja externas e não-acopladas a essa coluna no sentido de o efluente dessa seção reacional ou dessas seções reacionais não ser reciclado em direção à coluna de fracionamento.

No processo, de acordo com a invenção, quando o fracionamento segundo a etapa E está presente, o essencial das olefinas é mantido na fração leve, eventualmente em pelo menos uma fração intermediária que não necessita de dessulfuração muito considerável. O teor em compostos sulfurados da fração leve obtida após fracionamento é geralmente inferior a 100 ppm, de preferência inferior a 30 ppm, de maneira mais preferida inferior a 20 ppm e de maneira muito mais preferida inferior a 10 ppm. Quando esse não é o caso, a fração leve é, de preferência, enviada em pelo menos uma seção adicional de transformação dos compostos sulfurados segundo a etapa A, de modo a tornar seu teor em compostos sulfurados inferior a 50 ppm.

Uma outra vantagem reside no fato de o teor residual em compostos sulfurados da gasolina dessulfurada por meio do processo, de acordo com a invenção, ser particularmente baixo, e de o índice de octano da gasolina ser mantido em um nível elevado.

As etapas do processo, de acordo com a invenção, são descritas mais em detalhes a seguir.

- transformação dos compostos leves do enxofre (etapa A):

Essa etapa consiste, segundo uma primeira variante, em transformar os compostos leves do enxofre. Isto é, os compostos que, ao final de uma eventual separação se achariam na gasolina leve, em compostos sulfurados mais pesados arrastados na gasolina pesada. De preferência, os compostos leves transformados apresentam um ponto de ebulição inferior àquele do tiofeno. Essa primeira variante consiste essencialmente em uma adição dos mercaptanos sobre as olefinas para formar compostos sulfurados mais pesados e ser efetuada preferencialmente sobre um catalisador que compreende pelo menos um elemento do grupo VIII (grupos 8, 9 e 10 da nova classificação periódica) ou compreendendo uma resina. A escolha do catalisador é realizada notadamente de forma a promover a reação entre os mercaptanos leves e as olefinas, que leva a mercaptanos mais pesados.

Essa etapa pode ser eventualmente realizada ao mesmo tempo que a etapa D de hidrogenação, quando esta está presente. Por exemplo, pode ser particularmente vantajoso operar, quando da hidrogenação das

diolefinas, em condições tais que pelo menos uma parte dos compostos sob a forma de mercaptano seja transformada. Assim, uma certa redução do teor em mercaptanos é obtida. Para isso, pode-se utilizar o procedimento de hidrogenação dos dienos descrita no pedido de patente EP-A-0 832 958, que
5 utiliza vantajosamente um catalisador à base de paládio, ou aquela descrita na patente FR 2 720 754.

Uma outra possibilidade é utilizar um catalisador à base de níquel idêntico ou diferente do catalisador da etapa D, tal como, por exemplo, o catalisador preconizado no processo da patente US-A-3 691 066, que
10 permite transformar os mercaptanos (butilmercaptano) em compostos sulfurados mais pesados (sulfetos).

Uma outra possibilidade para realizar essa etapa consiste em hidrogenar pelo menos em parte o tiofeno em tiofano, cujo ponto de ebulição é superior àquele do tiofeno (ponto de ebulição 121 °C). Essa etapa pode
15 ser realizada sobre um catalisador à base de níquel, de platina ou de paládio. Nesse caso, as temperaturas estão geralmente compreendidas entre 100 e 300 °C e, de preferência, entre 150 e 250 °C. A relação H₂/carga é ajustada entre 1 e 20 litros por litros, de preferência entre 3 e 15 litros por litros, para favorecer, se possível, a mais a hidrogenação desejada dos
20 compostos tiofênicos e minimizar a hidrogenação das olefinas presentes na carga. A velocidade espacial está geralmente compreendida entre 1 e 10 h⁻¹, de preferência entre 2 e 4 h⁻¹ e a pressão compreendida entre 0,5 e 5 MPa, de preferência entre 1 e 3 MPa.

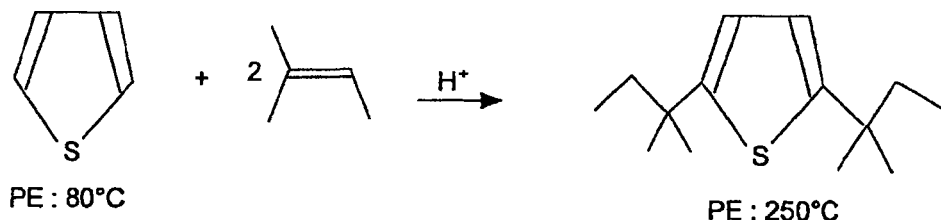
De acordo com uma segunda variante, essa etapa consiste em
25 fazer passar a carga, eventualmente hidrogenada na etapa D ou eventualmente um corte proveniente do fracionamento na etapa E, de preferência a fração leve e/ou eventualmente pelo menos a fração intermediária proveniente do fracionamento (etapa E) sobre um absorvente ou sobre um catalisador que apresenta uma função ácida que permite realizar essencialmente a
30 reação de alquilação do tiofeno e dos derivados tiofênicos pelas olefinas, a adição dos compostos sulfurados sob a forma de mercaptanos sobre as olefinas. As condições de operação são ajustadas para realizar a transformação

desejada com taxas de conversão ou de adsorção do tiofeno e/ou dos tiofênicos e/ou dos mercaptanos leves, de preferência dos mercaptanos que têm de 1 a 6 átomos de carbono, superior a 80 % em peso, de preferência superiores a 90 % em peso, de maneira muito preferida superiores a 95 % em peso. Outros compostos tais como o COS ou CS₂ podem eventualmente também ser adsorvidos ou convertidos.

Para minimizar a atividade oligomerizante do catalisador ácido eventualmente utilizado, a gasolina pode ser aditivada de um composto conhecido para inibir a atividade oligomerizante dos catalisadores ácidos tal como os álcoois, os éteres ou a água.

Essa transformação pode ser, por exemplo, conduzida segundo os procedimentos e utilizando os esquemas descritos nos pedidos de patente francesa N° 00/08113, e N° 00/10233.

De acordo com essa variante da etapa A, a gasolina eventualmente hidrogenada ou, de preferência, o corte leve e/ou o corte intermediário eventualmente obtido na etapa E é tratada em uma seção que permite transformar, de preferência por alquilação ou adsorção, os compostos escolhidos no grupo constituído pelo tiofeno, pelos compostos tiofênicos e pelos mercaptanos. No caso de uma alquilação, os compostos tiofênicos contidos no corte 60 °C-160 °C vão reagir com taxas de conversão superiores a 80 % em peso, de preferência superiores a 90 % em peso, com as olefinas para formar alquiis tiofenos conforme a seguinte reação para o tiofeno:



Uma parte ou a totalidade do benzeno pode igualmente ser eliminada por alquilação com as olefinas. Esses compostos de pesos moleculares mais elevados são sobretudo caracterizados por temperaturas de ebulição mais elevadas do que aquelas que tinham antes da alquilação. Assim, a temperatura teórica de ebulição que é de 80 °C se encontra deslocada para 250 °C para os alquiis tiofenos.

Essa etapa de alquilação é realizada em presença de catalisador ácido. Esse catalisador pode ser indiferentemente uma resina, uma zeólita, uma argila, qualquer sílica funcionalizada ou qualquer sílico-aluminato que apresentam uma acidez, ou qualquer suporte enxertado de grupos funcionais ácidos. A relação do volume de carga injetado sobre o volume de catalisador está compreendido entre 0,1 e 10 litro/litro/hora e, de preferência, entre 0,5 e 4 litro/litro/hora. Mais precisamente, essa etapa de alquilação é realizada em presença de pelo menos um catalisador ácido escolhido no grupo constituído pelos silicoaluminatos os titanossilicatos, os mistos aluminas titânio, as argilas, as resinas, os óxidos mistos obtidos por enxerto de pelo menos um composto organometálico organossolúvel ou aquossolúvel (escolhido no grupo constituído pelos alquiis, e/ou os alcóxi, metais de pelo menos um elemento, tais como o titânio, zircônio silício, germânio, estanho, tântalo, nióbio...) sobre pelo menos um óxido, tal como a alumina (formas gama, delta, eta, sozinhos ou em misturas), a sílica, as sílicas aluminas, as sílicas titânio, as sílicas zircônio ou qualquer outro sólido que apresenta uma acidez qualquer. Um modo particular da invenção pode consistir em utilizar uma mistura física de pelo menos dois dos catalisadores antes em proporções que variam de 95/5 a 5/95, preferencialmente de 85/15 a 15/85 e, muito preferencialmente, de 70/30 a 30/70.

A temperatura para essa etapa está geralmente compreendida entre 10 e 350 °C, segundo o tipo de catalisador ou a força da acidez. Assim, para uma resina ácida de tipo trocadora de íons, a temperatura está compreendida entre 50 e 150 °C de preferência entre 50 e 120 °C.

A relação molar olefina sobre compostos tiofênicos está compreendida entre 0,1 e 1000 mol/mol, de preferência entre 0,5 e 500 mol/mol.

A pressão operacional dessa etapa está geralmente compreendida entre 0,1 e 3 MPa e, de preferência, tal que a carga se acha sob a forma líquida nas condições de temperatura e de pressão, seja a uma pressão superior a 0,5 MPa.

O efluente proveniente da etapa A, de transformação dos compostos sulfurados, de preferência de alquilação ou de adsorção pode even-

tualmente ser misturado pelo menos em parte a um corte pesado proveniente do fracionamento na etapa E.

O efluente proveniente da etapa de transformação dos compostos sulfurados pode também eventualmente ser enviado em uma nova unidade de fracionamento para ser separada em duas frações, uma fração intermediária não-tratada ou eventualmente dessulfurada sem ser misturada, e uma fração pesada que é, de preferência, misturada à fração pesada proveniente da etapa E, antes de ser dessulfurada na etapa C.

Por exemplo, o efluente D1 proveniente de uma alquilação pode ser separado em:

- um corte 60 °C-180 °C ou 60 °C-100 °C (corte D2) desprovida de qualquer composto tiofênico que é recolhida;

- um corte cujas temperaturas de ebulição são superiores a 180 °C ou 100 °C (corte D3), contendo compostos tiofênicos.

Quando se trata de uma alquilação, a etapa A pode eventualmente ser vantajosamente operada sobre a fração leve proveniente da etapa E. Com efeito, a alquilação dos mercaptanos leves presentes nessa fração facilita então a eliminação desejada dos compostos sulfurados, mas permite igualmente diminuir a tensão de vapor (índice RVP ou *Reid Vapor Pressure*, segundo a terminologia anglo-saxônica) da gasolina final dessulfurada.

A totalidade do efluente D1 proveniente dessa unidade de alquilação ou o corte D3 proveniente do fracionamento após alquilação podem ser, de preferência, misturados pelo menos em parte com um corte pesado (por exemplo o corte H2) e enviados na seção de dessulfuração, segundo a etapa C;

- tratamento em presença de um catalisador ácido (etapa B):

Essa etapa permite compensar a perda de octano, devido à etapa de dessulfuração da gasolina total ou de um corte gasolina (etapa C). Ela é colocada seja antes dessa etapa C de dessulfuração, seja após essa etapa. Ela pode eventualmente ser utilizada sobre a totalidade da gasolina, antes da etapa de fracionamento e antes ou após a etapa de transformação dos compostos sulfurados (etapa A). De maneira preferida, ela fica situada

após fracionamento (etapa E), quando este está presente, e de maneira mais preferida exatamente antes ou exatamente após a etapa de dessulfuração (etapa C). Enfim, é possível realizar a etapa B simultaneamente à etapa C, seja dispondo-se um catalisador ácido e um catalisador de hidrodesulfuração no mesmo reator, seja utilizando-se um catalisador bifuncional que compreende uma fase ativa em dessulfuração tal como descrita na etapa C, dispersada sobre um suporte que compreende um sólido ácido tal como, por exemplo, uma zeólita.

Quando a etapa de dessulfuração é realizada em dois reatores separados, é, às vezes, preferido dispor a etapa B de tratamento ácido entre os dois reatores da etapa C. Com efeito, o segundo reator de dessulfuração permite retirar os mercaptanos eventualmente formados na etapa B por recombinação das olefinas formadas nessa etapa com compostos sulfurados. Essa segunda etapa de dessulfuração pode então ser uma hidrodessulfuração catalítica ou um adoçamento, por exemplo um adoçamento extrativo.

Quando a etapa de tratamento ácido é colocada após a etapa de dessulfuração, o catalisador ácido escolhido para a etapa de tratamento ácido apresenta uma acidez controlada de maneira a limitar o grau de craqueamento dos hidrocarbonetos. Dessa forma, a reação de craqueamento é essencialmente limitada aos compostos que apresentam um baixo índice de octano.

De preferência, essa etapa de tratamento ácido realiza um craqueamento limitado das parafinas de baixo índice de octano para formar produtos de índice de octano mais elevado. As reações colocadas em jogo são, por um lado, o craqueamento das parafinas que apresentam os pontos de ebulição os mais elevados em parafinas de mais baixo ponto de ebulição, e o craqueamento das parafinas de baixo índice de octano. Olefinas são igualmente formadas, quando dessas reações, assim como parafinas ramificadas via reações de isomerização. O conjunto dessas reações permite, portanto, compensar a diminuição do índice de octano devido à etapa de dessulfuração, até em certos casos aumentar esse índice além do índice do corte ou da gasolina antes da dessulfuração.

A fim de limitar a desativação do catalisador por depósito de hidrocarbonetos, injeta-se geralmente o hidrogênio no reator de tratamento ácido. É igualmente possível admitir o excesso de hidrogênio proveniente de uma etapa precedente (por exemplo uma etapa de dessulfuração) à entrada
 5 dessa etapa, com eventualmente um complemento de hidrogênio fornecido por uma alimentação separada.

As condições operacionais dessa etapa são geralmente as seguintes: a temperatura está geralmente compreendida entre 140 e 500 °C, preferencialmente entre 170 e 480 °C; a pressão está geralmente compreendida entre 0,5 e 15 MPa, de preferência entre 1 e 10 MPa, de maneira
 10 mais preferida entre 2 e 8 MPa; a velocidade espacial expressa em volume de carga por volume de catalisador e por hora está geralmente compreendida entre 0,3 e 15 h⁻¹, de preferência entre 0,5 e 10 h⁻¹; a relação volumétrica hidrogênio sobre carga hidrocarbonada está geralmente compreendida
 15 entre 0 e 1000 litros por litros, de preferência entre 10 e 800 litros por litros, de maneira mais preferida entre 20 e 500 litros por litros.

Dentre os catalisadores preferidos para essa etapa, podem-se citar os silicatos, alumino-silicato, os boro-silicatos, os galo-silicatos, e de uma forma geral os metalo-silicatos. Dentre os alumino-silicatos, aqueles
 20 pertencentes à família dos ZSM (por exemplo ZSM-5, ZSM-12, ZSM 22) ou MCM (por exemplo MCM-22) são preferidas, assim como a zeólita Y, a mordenita, a zeólita beta ou as faujasitas. A fim de regular a acidez desses materiais, eles podem ser eventualmente pelo menos parcialmente desalumina-
 25 das, ou sintetizadas em meio fluoreto.

Os catalisadores dessa etapa podem igualmente compreender um metal ativo em hidrogenação, de forma a facilitar a eliminação dos compostos capazes de envenenar o catalisador e notadamente sua função ácida. De preferência, um metal do grupo VII da antiga classificação periódica (grupos 8, 9, 10 da nova classificação) é empregado, por exemplo um metal
 30 nobre ou o níquel;

- dessulfuração (etapa C):

Essa etapa pode, por exemplo, ser uma etapa de hidrodessulfu-

ração realizada por passagem da gasolina pesada ou intermediária, em presença de hidrogênio, sobre pelo menos um catalisador que compreende pelo menos um elemento do grupo VIII e/ou pelo menos um elemento do grupo VIb pelo menos em parte sob a forma sulfeto, a uma temperatura compreendida entre aproximadamente 210 °C e aproximadamente 350 °C, de preferência entre 220°C e 320 °C, sob uma pressão geralmente compreendida entre aproximadamente 1 e aproximadamente 4 MPa, de preferência entre 1,5 e 3 MPa. A velocidade espacial do líquido está compreendida entre aproximadamente 1 a aproximadamente 20 h⁻¹ (expressa em volume de líquido por volume de líquido por volume de catalisador e por hora), de preferência entre 1 e 10 h⁻¹, de maneira muito preferida entre 3 e 8 h⁻¹. A relação H₂/HC está compreendida entre 100 a 600 litros por litro e, preferencialmente, entre 300 e 600 litros por litro.

O teor em metal do grupo VIII expresso em óxido está geralmente compreendido entre 0,5 e 15 % em peso, preferencialmente entre 1 e 10 % em peso. O teor em metal do grupo VIb está geralmente compreendido entre 1,5 e 60 % em peso, preferencialmente entre 3 e 50 % em peso.

O elemento do grupo VIII, quando está presente, é, de preferência, o cobalto, e o elemento do grupo VIb, quando está presente, é geralmente o molibdênio ou o tungstênio. Combinações tais como cobalto-molibdênio são preferidas. O suporte do catalisador é habitualmente um sólido poroso, tal como, por exemplo, alumina, uma sílica-alumina ou outros sólidos porosos, tais como, por exemplo, da magnésia, da sílica ou do óxido de titânio, sozinhos ou em mistura com a alumina ou a sílica alumina. O catalisador, de acordo com a invenção, apresenta, de preferência, uma superfície específica inferior a 190 m²/g, de maneira mais preferida inferior a 180 m²/g, e de maneira muito preferida inferior a 150 m²/g.

Após introdução do ou dos elementos e eventualmente enformação do catalisador (quando essa etapa é realizada sobre uma mistura contendo já os elementos de base), o catalisador está em uma primeira etapa ativada. Essa ativação pode corresponder seja a uma oxidação, depois a uma redução, seja a uma redução direta, seja a uma calcinação unicamente.

A etapa de calcinação é geralmente realizada a temperaturas que vão de aproximadamente 100 a aproximadamente 600 °C e, de preferência, compreendidas entre 200 e 450 °C, sob uma vazão de ar. A etapa de redução é realizada em condições que permitem converter pelo menos uma parte das formas oxidadas do metal de base em metal. Geralmente, ela consiste em

5 tratar o catalisador sob um fluxo de hidrogênio a uma temperatura de preferência pelo menos igual a 300 °C. A redução pode também ser realizada em parte por meio de redutores químicos.

O catalisador é, de preferência, utilizado pelo menos em parte sob sua forma sulfurada. A introdução do enxofre pode intervir antes ou após qualquer etapa de ativação, isto é, de calcinação ou de redução. De preferência, nenhuma etapa de oxidação do catalisador é realizada quando o enxofre ou um composto sulfurado foi introduzido sobre o catalisador. O enxofre ou um composto sulfurado pode ser introduzido *ex situ*, isto é, fora do

15 reator no qual o processo, de acordo com a invenção, é realizado, ou *in situ*, isto é, no reator utilizado pelo processo, de acordo com a invenção. Neste caso, o catalisador é, de preferência, reduzido nas condições descritas anteriormente, depois sulfurado por passagem de uma carga contendo pelo menos um composto sulfurado, que, uma vez decomposto, leva à fixação de

20 enxofre sobre o catalisador. Essa carga pode ser gasosa ou líquida, por exemplo o hidrogênio contendo o H₂S, ou um líquido contendo pelo menos um composto sulfurado.

De uma forma preferida, o composto sulfurado é acrescentado sobre o catalisador *ex situ*. Por exemplo, após a etapa de calcinação, um

25 composto sulfurado pode ser introduzido sobre o catalisador em presença eventualmente de um outro composto. O catalisador é em seguida seco, depois transferido no reator que serve para aplicar o processo, de acordo com a invenção. Nesse reator, o catalisador é, então, tratado sob hidrogênio, a fim de transformar pelo menos uma parte do metal principal em sulfeto. Um

30 procedimento que convém particularmente à invenção é aquele descrito nas patentes FR-B-2 708 596 e FR-B- 2 708 597.

A dessulfuração da gasolina pesada e/ou de pelo menos uma

gasolina intermediária pode igualmente ser realizada por meio de absorvedor que compreende uma massa absorvente, por exemplo à base de óxido de zinco. Essa dessulfuração pode igualmente ser realizada por meio de uma combinação entre uma seção de hidrodessulfuração e um absorvedor, de preferência situado após a seção de hidrodessulfuração.

A seção de dessulfuração pode eventualmente compreender pelo menos dois reatores em série, com eventualmente uma separação do gás contendo o H_2S e do líquido entre os dois reatores. É igualmente possível empregar dois catalisadores idênticos ou diferentes dispostos em pelo menos duas camadas no interior de um único reator ou em dois reatores que comportam uma só ou várias camadas de catalisador. Um acréscimo intermediário de hidrogênio (igualmente denominado *quench*, segundo a terminologia anglo-saxônica) é igualmente possível entre esse(s) reator(es) e/ou entre duas camadas.

Por exemplo, é possível utilizar um catalisador que compreende o cobalto e o molibdênio ou o tungstênio associado a um catalisador que compreende níquel no mesmo reator ou em dois reatores diferentes dispostos em série. De preferência, esses catalisadores são sulfurados.

Um dos modos preferidos de dessulfuração de pelo menos um corte intermediário ou pesado ou gasolina total consiste, por exemplo, em operar em duas etapas: uma primeira etapa que realiza essencialmente a hidrogenação dos compostos sulfurados insaturados e uma segunda etapa que realiza uma decomposição dos compostos sulfurados saturados, segundo um dos modos operacionais ensinados no pedido de patente EP-A-1 031 622.

É igualmente possível, de preferência para os cortes menos ricos em compostos sulfurados, notadamente o corte leve obtido após a etapa opcional de fracionamento, realizar um simples adoçamento por meio de qualquer processo de adoçamento conhecido do técnico. Assim, é possível aplicar um processo de adoçamento por oxidação ao ar, eventualmente em presença de cobre, ou ainda por um processo extrativo por contato líquido/líquido, por exemplo por uma solução de soda. Outros processos de con-

versão catalítica dos mercaptanos em dissulfeto podem igualmente ser utilizados, em combinação, se necessário, com um fracionamento suplementar, após adoçamento;

- hidrogenação das diolefinas (etapa D opcional)

- 5 A hidrogenação dos dienos é uma etapa opcional que permite eliminar, antes da hidrodessulfuração, a quase totalidade dos dienos presentes no corte gasolina contendo enxofre a tratar. Ela se desenrola preferencialmente em primeira etapa do processo, de acordo com a invenção, ou eventualmente sobre pelo menos um dos cortes obtidos exatamente após fracionamento na etapa E. Ela é geralmente efetuada em presença de um catalisador que compreende pelo menos um metal do grupo VIII, de preferência escolhido no grupo constituído pela platina, pelo paládio e pelo níquel, e um suporte. Empregar-se-á, por exemplo, um catalisador à base de níquel ou de paládio depositado sobre um suporte inerte, tal como, por exemplo, a alumina, a sílica ou um suporte que contém pelo menos 50 % de alumina.

- 20 A pressão empregada é suficiente para manter mais de 60 %, de preferência 80 %, e de maneira mais preferida de 95 % em peso da gasolina a tratar em fase líquida no reator; ela está mais geralmente compreendida entre aproximadamente 0,4 e aproximadamente 5 MPa e, de preferência, superior a 1 MPa, de maneira mais preferida compreendida entre 1 e 4 MPa. A velocidade espacial horária do líquido a tratar está compreendida entre aproximadamente 1 e aproximadamente 20 h⁻¹ (volume de carga por volume de catalisador e por hora), de preferência entre 2 e 10 h⁻¹, de maneira muito preferida entre 3 e 8 h⁻¹. A temperatura está compreendida mais geralmente entre aproximadamente 50 e aproximadamente 250 °C, e de preferência entre 80 e 220 °C, e de maneira mais preferida entre 100 e 200 °C, para assegurar uma conversão suficiente das diolefinas. De forma mais preferida ela é limitada a 180 °C. A relação hidrogênio sobre carga expressa em litro está geralmente compreendida entre 1 e 50 litros por litro, de preferência entre 3 e 30 litros, de maneira mais preferida entre 8 e 25 litros por litro.

A escolha das condições operacionais é particularmente importante. Operar-se-á mais geralmente sob pressão e 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 que compreende, de preferência uma camada fixa de catalisador.

- 5 Um outro metal pode ser associado ao metal principal para formar um catalisador bimetálico, tal como, por exemplo, o molibdênio ou o tungstênio. A utilização dessas fórmulas catalíticas foi, por exemplo, reivindicada na patente FR 2 764 299.

10 A gasolina de craqueamento catalítico pode conter até alguns % em peso de diolefinas. Após hidrogenação, o teor em diolefinas é geralmente reduzido a menos de 3000 ppm, até menos de 2500 ppm e de maneira mais preferida menos de 1500 ppm. Em certos casos, pode ser obtido menos de 500 ppm. O teor em dienos após hidrogenação seletiva pode mesmo, se necessário, ser reduzida a menos de 250 ppm.

15 De acordo com uma realização particular do processo, de acordo com a invenção, a etapa de hidrogenação dos dienos se desenrola em um reator catalítico de hidrogenação que compreende uma zona reacional catalítico atravessada pela totalidade da carga e a quantidade de hidrogênio necessária para efetuar as reações desejadas;

20 - separação da gasolina em pelo menos duas frações (etapa E opcional):

De acordo com uma primeira variante do processo, de acordo com a invenção, a gasolina é eventualmente fracionada em duas frações:

25 - uma fração leve contendo um teor em enxofre residual limitado, de preferência inferior a aproximadamente 100 ppm, de maneira mais preferida inferior a aproximadamente 50 ppm, de maneira muito preferida inferior a aproximadamente 20 ppm e permitindo utilizar esse corte sem efetuar outro tratamento, visando a diminuir seu teor em enxofre, salvo eventualmente uma transformação dos compostos sulfurados, segundo a etapa A, ou um
30 simples adoçamento;

- uma fração pesada na qual, de preferência, a maior parte do enxofre inicialmente presente na carga é concentrada.

Essa separação é realizada, de preferência, por meio de uma coluna de destilação clássica denominada também *splitter*. Essa coluna de fracionamento deve permitir separar uma fração leve da gasolina, contendo uma pequena fração do enxofre e uma fração pesada contendo, de preferência, a maior parte do enxofre inicialmente presente na gasolina inicial.

Essa coluna opera geralmente a uma pressão compreendida entre 0,1 e 2 MPa e, de preferência, entre 0,2 e 1 MPa. O número de pratos teóricos dessa coluna de separação está geralmente compreendido entre 10 e 100, e, de preferência, entre 20 e 60. A taxa de refluxo, expressa como sendo a relação da vazão líquida na coluna dividida pela vazão de destilado expresso em kg/h, é geralmente inferior à unidade e, de preferência, inferior a 0,8.

A gasolina leve obtida ao final da separação contém geralmente pelo menos o conjunto das olefinas em C5, de preferência os compostos em C5 e pelo menos 20 % das olefinas em C6. Geralmente, essa fração leve apresenta um baixo teor em enxofre, isto é, que não é em geral necessário tratar o corte leve, antes de utilizá-lo como combustível.

De acordo com uma segunda variante do processo, de acordo com a invenção, a gasolina é fracionada em pelo menos 3 frações: uma fração leve, uma fração pesada e pelo menos uma fração intermediária.

No caso de a transformação dos compostos tiofênicos segundo a etapa A está presente no processo, de acordo com a invenção, a gasolina é, de preferência, fracionada em pelo menos dois cortes que apresentam as seguintes propriedades:

- um corte dito leve (corte L), cujos pontos de ebulição são, de preferência, inferiores a aproximadamente 60 °C. Essa temperatura é dada a título de indicativo, trata-se, de preferência, da temperatura máxima para a qual o teor em tiofeno é inferior a 5 ppm;

- pelo menos um corte dito pesado (corte H1), cujos pontos de ebulição são superiores a aproximadamente 60 °C.

O corte leve L é, de preferência, injetada em um balão de separação gás líquido, a fim de separar o hidrogênio não consumido, e eventual-

mente o H_2S presente, olefinas que possuem geralmente de 5 a 7 átomos de carbono. Ela pode ser em seguida eventualmente tratada, segundo a etapa C, de preferência por meio de um simples adoçamento.

5 O corte dito pesado H1, isto é, o corte cujas temperaturas são superiores a aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ é enviada em uma coluna de destilação ou qualquer outro processo de separação capaz de separar esse corte em pelo menos dois cortes:

- um corte intermediário I2 cujos pontos de ebulição a título de exemplo são no mínimo de $60\text{ }^\circ\text{C}$ e no máximo de aproximadamente $120\text{ }^\circ\text{C}$ até mesmo aproximadamente $160\text{ }^\circ\text{C}$. Esse corte pode ser tratado na etapa A e eventualmente B e/ou C do processo, de acordo com a invenção;

- um corte mais pesado H2 cujos pontos de ebulição são geralmente superiores a aproximadamente $160\text{ }^\circ\text{C}$ ou a aproximadamente $120\text{ }^\circ\text{C}$.

15 O corte pesado H2 cujas temperaturas de ebulição são geralmente superiores a aproximadamente $150\text{ }^\circ\text{C}$ até mesmo aproximadamente $180\text{ }^\circ\text{C}$ é enviada a etapa C de dessulfuração.

Em uma outra versão do processo, de acordo com a invenção, é igualmente possível fracionar diretamente a gasolina em pelo menos três cortes: um corte leve (L), pelo menos um corte intermediário (I2) e pelo menos um corte pesado (H2) que apresenta as propriedades descritas anteriormente.

25 O corte intermediário I2 cujos pontos de ebulição estão compreendidos entre aproximadamente $60\text{ }^\circ\text{C}$ e aproximadamente $120\text{ }^\circ\text{C}$ ou aproximadamente $160\text{ }^\circ\text{C}$ pode ser enviada em uma unidade de transformação dos compostos sulfurados, segundo a etapa A.

Após a etapa A, os cortes I2 podem de novo ser fracionadas em um corte intermediário I3 e um corte pesado H3, notadamente quando a etapa A é uma etapa de alquilação dos compostos tiofênicos. O corte H3 assim obtido pode eventualmente ser misturado ao corte H2, de preferência, antes da dessulfuração.

Duas variantes possíveis do processo, de acordo com a inven-

ção, são ilustrados pelas figuras 1 e 2. Na variante da figura 1, o processo, de acordo com a invenção, não compreende etapa de fracionamento. A carga 1 é de início eventualmente e, de preferência, enviada na unidade 2 de hidrogenação, segundo a etapa D. Essa seção reacional pode eventualmente compreender um catalisador capaz de, ao mesmo tempo, hidrogenar as diolefinas (etapa D) e de elevar o peso dos compostos sulfurados, notadamente os mercaptanos leves por adição sobre as olefinas (etapa A, primeira variante). O efluente provenientes dessa seção 2 ou a carga, quando a seção 2 está ausente, é enviado pelo conduto 3 para uma seção reacional 4, permitindo realizar a alquilação dos compostos tiofênicos (etapa A, segunda variante). O efluente da seção 4 é em seguida enviado via o conduto 5 em direção a uma seção 6, contendo um catalisador de hidrodessulfuração. O efluente dessulfurado proveniente dessa seção (7) é enfim enviado em uma seção reacional contendo um catalisador ácido (seção 8) e permitindo realizar essencialmente um ligeiro craqueamento e outras reações descritas segundo a etapa B, a fim de aumentar o índice de octano da gasolina dessulfurada. O hidrogênio necessário às seções 2, 6 e 8, pode ser levado, respectivamente, pelos condutos 10, 12 e 13. É eventualmente possível levar via a linha 11 um corte hidrocarbonado rico em olefinas provenientes de um outro processo, para facilitar a alquilação dos compostos tiofênicos na seção 4. O efluente 9 proveniente desse tratamento pode ser utilizado em um *pool* gasolina, pois ele apresenta um baixo teor em compostos sulfurados e um índice de octano elevada.

Na variante da figura 2, o processo, de acordo com a invenção, compreende uma etapa de fracionamento. A carga 1 é, para começar, eventualmente e, de preferência, enviada na unidade 2 de hidrogenação, de acordo com a etapa D. Essa seção reacional pode eventualmente compreender um catalisador capaz, às vezes, de hidrogenar as diolefinas (etapa D) e de elevar o peso dos compostos sulfurados, notadamente os mercaptanos leves (etapa A). O efluente procedente dessa seção 2 ou a carga, quando a seção 2 está ausente, é enviado pelo conduto 3 para uma seção reacional 4, que permite realizar a alquilação dos compostos tiofênicos (etapa A). O eflu-

ente da seção 4 é em seguida enviado através do conduto 5 em direção a uma seção 6 de fracionamento (etapa E) em três cortes: uma fração leve não-tratada e recuperada via o conduto 12, uma fração intermediária recuperada via o conduto 13, depois tratada, uma fração pesada recuperada via o conduto 7, depois tratada. O tratamento da fração intermediária (13) consiste inicialmente em um tratamento ácido (etapa B) na seção 14, depois em uma hidrodessulfuração em presença de um catalisador na seção 16 (etapa C) do efluente oriundo da seção 14 (efluente 15). O tratamento do corte pesado consiste em uma hidrodessulfuração em presença de um catalisador na seção 8 (etapa C), depois em um tratamento ácido do efluente dessulfurado 9 na seção 10 (etapa B). O hidrogênio necessário às seções 2, 8, 10, 14 e 16 pode ser levado respectivamente via os condutos 19, 21, 22, 23 e 24. É igualmente possível levar via a linha 20 um corte hidrocarbonado rico em olefina proveniente de um outro processo, para facilitar a alquilação dos compostos tiofênicos na seção 4. Os cortes intermediários e pesados assim dessulfurados e apresentando um índice de octano elevado graças ao tratamento ácido são recuperados respectivamente via os condutos 17 e 11 e misturados ao corte leve 12 para formar um gasolina dessulfurada 18 apresentando um elevado índice de octano.

Em resumo, a invenção refere-se a um processo de produção de gasolina com baixo teor em enxofre, compreendendo pelo menos uma etapa de transformação dos compostos sulfurados (etapa A), pelo menos uma etapa de tratamento em presença de um catalisador ácido (etapa B) e pelo menos um tratamento de dessulfuração de pelo menos uma parte da gasolina (etapa C). Esse processo pode eventualmente compreender, além disso, pelo menos uma etapa de hidrogenação seletiva das diolefinas (etapa D). Ele pode eventualmente também compreender, além disso, pelo menos uma etapa de fracionamento da gasolina (etapa E) em pelo menos duas frações. Ele pode também eventualmente compreender, além disso, pelo menos um fracionamento da gasolina em pelo menos três frações.

De acordo com um modo preferido do processo, de acordo com a invenção, a etapa de transformação dos compostos sulfurados (etapa A)

compreende uma alquilação ou uma adsorção dos compostos sulfurados. De acordo com um modo mais preferido, essa etapa consiste essencialmente em uma alquilação dos compostos tiofênicos. De acordo com um outro modo preferido, a etapa de transformação dos compostos sulfurados (etapa A) consiste essencialmente em uma adição dos mercaptanos sobre as olefinas. De acordo com um modo muito preferido, a etapa de transformação dos compostos sulfurados (etapa A) compreende ao mesmo tempo uma alquilação dos compostos tiofênicos e uma adição dos mercaptanos sobre as olefinas realizadas em duas seções reacionais separadas. Eventualmente, a etapa de elevação do peso dos compostos sulfurados (etapa A) é realizada na mesma seção reacional que a etapa de hidrogenação das diolefinas (etapa D).

O processo, de acordo com a invenção, pode, além disso, compreender uma etapa de mistura (etapa F) da fração leve obtida após uma das etapas A) a E) e eventualmente de pelo menos uma fração intermediária proveniente de uma das etapas A) a E) com a fração pesada dessulfurada proveniente de uma das etapas A) a E).

De acordo com uma variante preferida do processo, de acordo com a invenção, a gasolina pesada é dessulfurada em presença de pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração ou de um absorvente. De acordo com uma outra variante, a gasolina pesada é dessulfurada em dois reatores de hidrodessulfuração dispostos em série e compreendendo um catalisador de hidrodessulfuração. Nesse caso, o H_2S é, de preferência, removido por arraste entre os dois reatores de hidrodessulfuração. De acordo com uma outra variante do processo, de acordo com a invenção, uma etapa de tratamento ácido (etapa B) é intercalada entre os dois reatores de hidrodessulfuração. Eventualmente, a gasolina pesada dessulfurada por meio de qualquer uma das variantes descritas é separada por arraste por meio de um gás inerte.

Eventualmente, pelo menos uma seção reacional do processo, de acordo com a invenção, é interna à seção de fracionamento e escolhida no grupo constituído pelas seguintes seções reacionais: transformação dos

compostos sulfurados (etapa A), tratamento ácido (etapa B), dessulfuração (etapa C), hidrogenação das diolefinas (etapa D) eventualmente efetuada simultaneamente à etapa A de transformação dos compostos sulfurados.

5 Eventualmente, pelo menos uma seção reacional é acoplada à seção de fracionamento e escolhida no grupo constituído pelas seguintes seções reacionais: transformação dos compostos sulfurados (etapa A), tratamento ácido (etapa B), dessulfuração (etapa C), hidrogenação das diolefinas (etapa D) eventualmente efetuada simultaneamente à etapa A de transformação dos compostos sulfurados.

10 De acordo com uma das variantes preferidas do processo, de acordo com a invenção, pelo menos um efluente proveniente da etapa A de transformação dos compostos sulfurados é enviada em uma segunda seção de fracionamento para ser separada em duas frações, uma fração intermediária não-tratada ou eventualmente dessulfurada (etapa C) e uma fração
15 pesada que é, de preferência, misturada à fração pesada proveniente da primeira seção de fracionamento (etapa E) ou da etapa B de tratamento ácido, antes da dessulfuração à etapa C.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de produção de gasolina com baixo teor em enxofre, caracterizado pelo fato de que compreende submeter uma fração de gasolina contendo enxofre a pelo menos uma etapa de adição dos mercaptanos
- 5 sobre as olefinas ou de alquilação ou de adsorção dos compostos sulfurados selecionados do grupo consistindo em tiofeno, compostos tiofênicos e mercaptanos (etapa A), pelo menos um craqueamento e/ou uma isomerização de hidrocarbonetos saturados na presença de um catalisador ácido, para
- 10 formar olefinas e/ou parafinas ramificadas (etapa B), e pelo menos um tratamento de dessulfuração de pelo menos uma parte da gasolina (etapa C), em que a (etapa A) é realizada antes da (etapa C) e a (etapa C) é realizada antes da (etapa B), e o efluente de (B) não é submetido à hidrodessulfuração adicional.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo
- 15 fato de que compreende ainda uma etapa anterior à (etapa A) compreendendo a hidrogenação seletiva das diolefinas (etapa D).

FIG.1

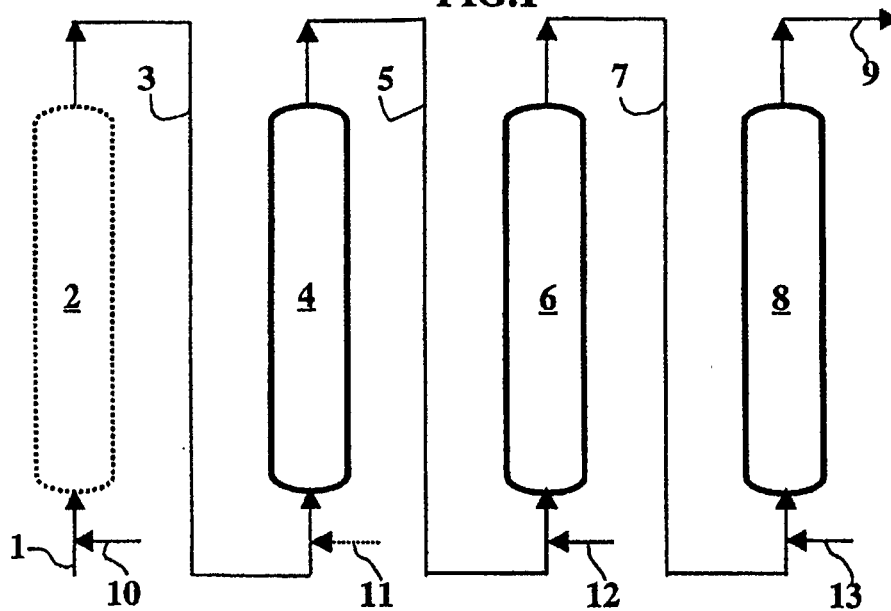
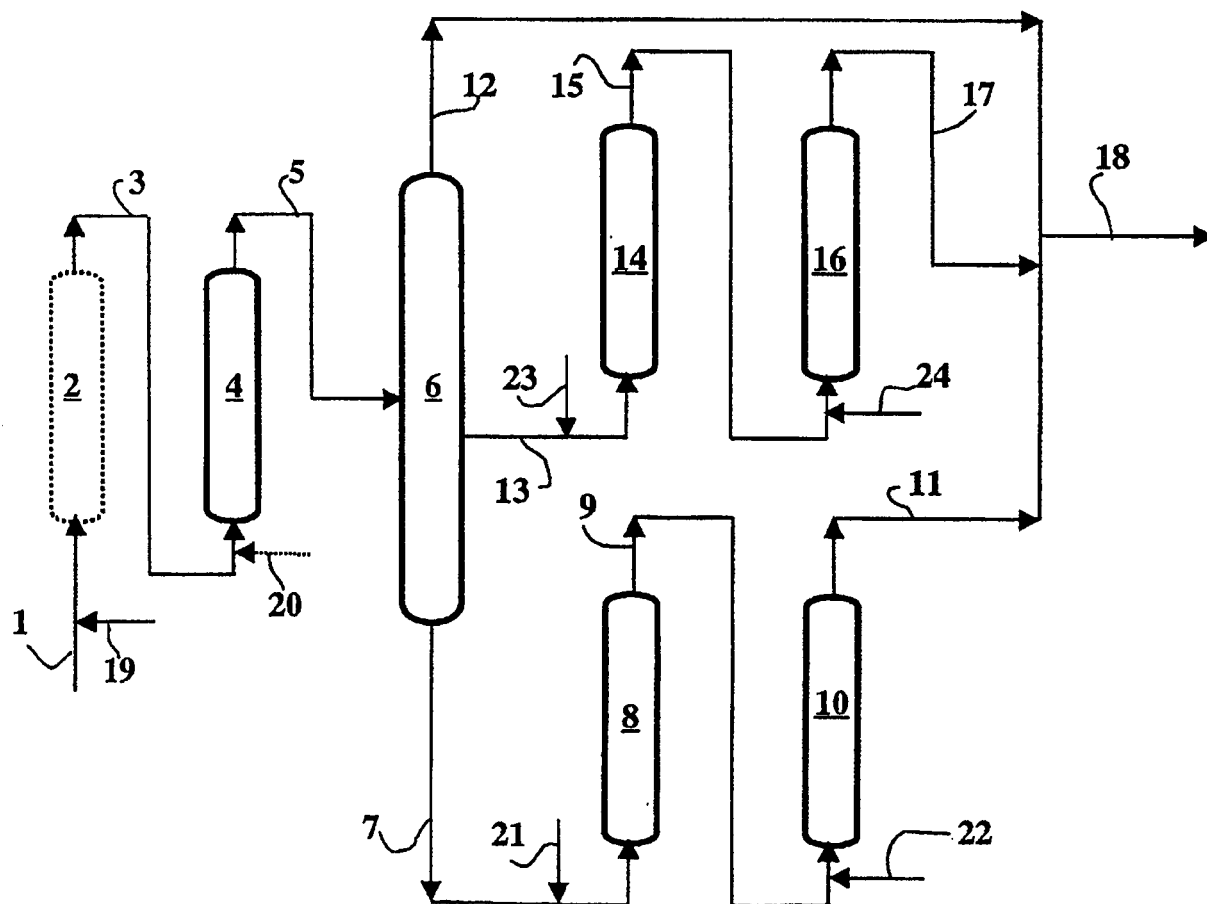


FIG.2



RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE PRODUÇÃO DE GASOLINA COM BAIXO TEOR EM ENXOFRE"**.

5 A presente invenção refere-se a um processo de produção de gasolina com baixo teor de enxofre compreendendo pelo menos uma etapa de transformação de composto sulfurado consistindo na alquilação ou ad-
sorção dos compostos sulfurados e/ou na elevação do peso dos compostos sulfurados leves; pelo menos uma etapa envolvendo tratamento na presença de um catalisador ácido; e pelo menos uma etapa consistindo em dessulfu-
10 ração de pelo menos uma parte da gasolina. De acordo com a presente invenção, o processo pode também compreender opcionalmente pelo menos uma etapa envolvendo a hidrogenação seletiva de diolefinas e, opcionalmen-
te, pelo menos uma etapa de fracionamento da gasolina obtida em pelo me-
nos duas frações: gasolina leve ou gasolina pesada.