



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

(21) **PI 0622019-3 A2**

BRPI0622019A2

(22) Data de Depósito: 29/09/2006

(43) **Data da Publicação:** 20/12/2011
(RPI 2137)

(51) Int.Cl.:

C10G 17/00

C10G 29/00

C10G 25/00

(54) Título: PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE
UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE
HIDROCARBONETOS

(73) Titular(es): UOP LLC

(72) Inventor(es): Daniel A. Kauff, James A. Johnson, Santi
Kulprathipanja, Suheil F. Abdo

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & Cia

(86) Pedido Internacional: PCT US2006038636 de
29/09/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2008/039205de
03/04/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE UMA
CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS. É
apresentado um processo novo efetivo para a remoção de compostos
de enxofre orgânicos, compostos de nitrogênio orgânicos e olefinas
leves de hidrocarbonetos líquidos. O processo se destina
especificamente à remoção destes contaminantes de compostos
aromáticos que incluem benzeno e tolueno e de nafta. Os
hidrocarbonetos líquidos são contatados com uma mistura pelo menos
de um óxido metálico e um zeólito ácido. De preferência, o óxido
metálico é composto de óxido de níquel e óxido de molibdênio e o
zeólito ácido é o zeólito Y estabilizado ácido. Esta mistura tem uma
capacidade significativa para a adsorção de impurezas e pode ser
regenerada através de tratamento oxidativo.



“PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS”

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo novo para a remoção de compostos de enxofre orgânico, tais como tiofenos e outras impurezas, de correntes de hidrocarbonetos líquidos.

O enxofre e outras impurezas, tais como os compostos de nitrogênio orgânicos e de olefinas estão presentes em uma larga faixa, principalmente de formas orgânicas, em ambas as correntes de hidrocarbonetos de uma só passagem e refinada, incluindo, por exemplo, gasolina, combustível diesel, e querosene. Os contaminantes de enxofre, embora freqüentes nos produtos de hidrocarbonetos, são suspeitos de provocarem efeitos ambientais adversos quando convertidos em óxidos de enxofre (SO_x) com a combustão. As emissões de SO_x , acredita-se que contribuam não somente para a chuva ácida, mas também para reduzir a eficiência de conversores catalíticos projetados para melhorarem a qualidade da exaustão de veículos motorizados. Além disso, os compostos de enxofre são considerados em última linha que aumentam o conteúdo de particulados nos produtos de combustão. Por causa destes problemas, a redução do teor de enxofre em correntes de hidrocarbonetos tornou-se um objetivo muito grande da legislação ambiental recente, a nível mundial. O limite para enxofre nos EUA, Canadá, Japão, e comunidade européia, tem sido de 500 ppm, mas alterações recentes ou alterações nos regulamentos tem requerido a redução do limite máximo para o enxofre de diesel para 5 a 15 ppm, dependendo do regulamento aplicável.

Para o refinador de petróleo, o atendimento de tais especificações cada vez mais rígidas tem se tornado cada vez mais difícil, porque os limites para enxofre e outros contaminantes tem sido reduzido. Especialmente, impurezas, tais como tiofenos, compostos de nitrogênio

orgânicos e olefinas leves compartilham o mesmo ponto de ebulição com algumas correntes de produto desejadas, tais como benzeno e tolueno, e portanto são difíceis de serem removidas.

5 Varias apresentações da técnica anterior tratam da contaminação por enxofre em produtos de refinaria. A US 2.769.760, por exemplo, descreve um processo de hidrodessulfurização com uma etapa adicional de conversão que não reduz ainda mais o nível de enxofre mas converte algumas espécies de enxofre em formas menos corrosivas, permitindo que o produto atenda aos requisitos de acidez. Outras
10 apresentações são direcionadas mais especificamente para a remoção essencialmente completa de enxofre em hidrocarbonetos. Especialmente, em vários casos é reconhecida a habilidade de oxidar compostos de enxofre que são resistentes ao método de hidrogenação mencionado anteriormente. A oxidação tem sido considerada benéfica porque os compostos oxidados de
15 enxofre têm uma propensão aumentada para a remoção através de vários processos de separação que dependem das propriedades químicas alteradas, tais como a solubilidade, volatilidade, e reatividade de tais compostos. As técnicas para a remoção dos compostos oxidados de enxofre orgânicos, portanto, incluem extração, destilação, e adsorção.

20 Na US 3.163.593, os compostos de enxofre orgânicos contidos em frações de petróleo são oxidados pelo contato com uma mistura com H_2O_2 e um ácido carboxílico para a produção de sulfonas, as quais são então degradadas através de tratamento térmico em compostos voláteis de enxofre. Na US 3.413.307, tiofeno e derivados de tiofeno são oxidados em sulfonas na
25 presença de um ácido diluído. As sulfonas são então extraídas utilizando-se uma solução cáustica. Na US 3.341.448, as etapas de oxidação e de tratamento térmico são combinadas com a hidrodessulfurização para reduzirem grandemente o teor de enxofre em hidrocarbonetos. Conforme mencionado anteriormente, as técnicas de oxidação e hidrogenação são

efetivas para a conversão de tipos diferentes de espécies orgânicas contendo enxofre, dessa forma levando a um efeito sinérgico quando estes métodos são combinados.

Na US 3.505.210, os contaminantes de enxofre em uma fração de hidrocarbonetos são oxidados utilizando-se peróxido de hidrogênio ou outro agente oxidante adequado para converter o enxofre bivalente em sulfonas. O hidrocarboneto, depois de ter sido submetido às condições de oxidação, é então contatado neste caso com hidróxido de sódio fundido para produzir um produto tratado como teor reduzido de enxofre. Outro exemplo de um método de oxidação e extração em duas etapas ação é apresentado na US 3.551.328, onde o produto extrator é um hidrocarboneto parafínico composto de um alcano com três a seis carbonos. A EP 0565324 A1 também ensina a eficiência da oxidação de compostos que contêm enxofre seguida pela remoção, de acordo com várias separações possíveis conhecidas na técnica.

Ao contrário da técnica anterior, o solicitante verificou que os contaminantes de enxofre orgânicos em correntes de alimentação de hidrocarbonetos podem ser removidos por intermédio de uma mistura de catalisador/adsorvente de três componentes. Os hidrocarbonetos purificados pelo contato com esta mistura de catalisador/adsorvente podem agora ser utilizados enquanto o enxofre volátil é facilmente separável com a regeneração da mistura de catalisador/adsorvente.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção apresenta um processo que é efetivo para a remoção de compostos de enxofre orgânicos, compostos de nitrogênio orgânicos, e olefinas leves de hidrocarbonetos e parafinas líquidos. O processo mais especificamente se refere à remoção destes contaminantes dos compostos aromáticos, incluindo benzeno e tolueno e de nafta. Os hidrocarbonetos líquidos são contatados em uma temperatura

entre 200 a 250 °C com uma mistura pelo menos de um óxido metálico e um zeólito ácido. De preferência, o óxido metálico é composto de uma mistura de NiO e MoO₃ e o zeólito ácido é o zeólito Y estabilizado ácido. Esta mistura tem uma capacidade significativa para a adsorção de impurezas e pode ser regenerada através de tratamento oxidativos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A alimentação para o processo da presente invenção é composta largamente de qualquer corrente de hidrocarbonetos líquidos contaminada com um composto contendo enxofre orgânico. Mais especialmente aplicável, no entanto, são correntes de refinaria de petróleo de uma só corrida e craqueada, incluindo, nafta, gasolina, combustível diesel, combustível de jato, querosene, e gasóleo a vácuo. Estes destilados de petróleo, invariavelmente contêm compostos de enxofre, as concentrações dos quais depende de vários fatores, incluindo a fonte de petróleo cru, a gravidade específica da fração de hidrocarbonetos, e a natureza das operações de processamento a montante.

A presente invenção tem sido considerada como sendo especialmente efetiva para a conversão de compostos de enxofre estericamente obstruídos, tais como derivados de tiofeno que são conhecidos como sendo essencialmente não reativos em ambientes de reação de hidrotratamento (ou de hidrodessulfurização). Por esta razão, o método da presente invenção poderá ser praticado antes ou após o hidrotratamento convencional ser executado em quaisquer das matérias-primas mencionadas anteriormente para aumentar significativamente a eficiência geral de remoção de enxofre. Se o hidrotratamento é executado primeiramente, a corrente de alimentação de hidrocarbonetos líquidos para a presente invenção é uma nafta hidrotratada, gasolina hidrotratada, combustível diesel hidrotratado, combustível de jato hidrotratado, querosene hidrotratado, ou gasóleo a vácuo hidrotratado. Alternativamente, o hidrotratamento também pode ser executado

após as etapas de oxidação e de decomposição para produzir um produto de alta qualidade isento de enxofre.

Tipos específicos de compostos de enxofre que preocupam muito na indústria de refino, devido a sua natureza refratária em outros ambientes de hidrotratamento efetivo, incluem tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno e dibenzotiofenos alquilados. Os dibenzotiofenos alquilados incluem os vários isômeros de dibenzotiofenos metil substituídos, tais como 4-metil dibenzotiofeno; 2,8-dimetil dibenzotiofeno; e 3,7-dimetil dibenzotiofeno.

As correntes de hidrocarbonetos tratadas poderão começar com no máximo 10.000 ppm de enxofre e de compostos de enxofre tipicamente entre 1 a 1000 ppm. A presente invenção é efetiva em reduzir o nível de enxofre de compostos de enxofre na alimentação do efluente após o tratamento da corrente de hidrocarbonetos até entre 0,1 a 50 ppm, de preferência, até entre 0,1 a 25 ppm e mais de preferência, até entre 0,1 a 10 ppm.

EXEMPLO 1

Na prática da presente invenção, uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos é primeiramente passada através de um leito catalítico/adsorvente contendo pelo menos um óxido metálico e um zeólito ácido. Em realizações preferidas da invenção, o óxido metálico é NiO, MoO₃ ou misturas dos mesmos e o zeólito ácido é um zeólito Y estabilizado ácido. Este leito adsorvente, tipicamente é operado em uma temperatura entre 200 ° e 250 °C, e nas corridas resumidas na tabela 1, a 240 °C. Uma alimentação de hidrocarbonetos contendo 250 ppm de tiofeno (93 ppm de enxofre) foi processada nesta temperatura sobre 20 ml da mistura de catalisador/adsorvente em uma velocidade espacial horária líquida (LHSV) de 1.

Depois que os leitos adsorventes alcançam a sua capacidade

para a remoção de enxofre da alimentação, segue-se um procedimento de regeneração para a remoção do enxofre adsorvido do leito absorvente. Um gás ou um líquido é enviado através do leito, que é mantido em uma temperatura elevada durante um período de tempo suficiente para que o leito seja regenerado através da remoção dos contaminantes. A regeneração a 600 °C durante 4h sob ar foi considerada como sendo efetiva. Outros gases ou líquidos poderão ser utilizados. O leito poderá também ser regenerado de acordo com outros procedimentos, conforme é conhecido por aqueles adestrados na técnica. Conforme mostrado na Tabela 1, o uso do zeólito Y estabilizado ácido era 10 a 20 vezes mais efetivo em capacidade aumentada de tiofeno quando comparado com o zeólito Y não ácido. Verificou-se alguma melhora no desempenho com a combinação dos dois óxidos metálicos.

Tabela 1

Catalisador/ adsorvente	NiO % em peso	MoO ₃ % em peso	Y ácido, % em peso	Y não ácido % em peso	Aglutinante % em peso	% em peso de capacidade de tiofeno para a alimentação de tolueno
Fresco	5	15	60	0	20	1,47
1° regenerado	5	15	60	0	20	1,67
2° regenerado	5	15	60	0	20	1,76
Fresco	0	15	60	0	25	0,88
Fresco	5	15	60	0	10	1,08
Fresco	0	25	60	0	15	0,77
Fresco	5	15	60	60	20	0,088
Fresco – alimentação é benzeno	5	15	60	0	20	>19

EXEMPLO 2

No exemplo 2, foi testada a eficiência do catalisador/adsorvente da presente invenção na remoção de compostos de enxofre, nitrogênio e olefinas. Embora a mistura de 5% de NiO, 15% de MoO₃, 60% de zeólito Y estabilizado ácido, e 20% de aglutinante (percentagens por peso) fosse efetiva para remover estas impurezas, verificou-se que uma melhoria adicional foi produzida passando-se a alimentação

através de um leito de carvão. O índice de bromo é um indicador do teor de olefinas. O índice de bromo é determinado de acordo com o procedimento que consta no método UOP 304-90 (incorporado como referência na sua integridade), obtenível através da ASTM, Philadelphia, Pennsylvania. De acordo com este procedimento, uma amostra é dissolvida em um solvente de titulação contendo um catalisador que auxilia na reação de titulação. A solução é titulada potenciometricamente na temperatura ambiente com solução de brometo-bromato a 0,25 M ou 0,001M, dependendo de estar sendo determinado o número de bromo ou o índice de bromo, respectivamente. A titulação utiliza um indicador de platina e um eletrodo de referência de vidro em conjunto com um titulador potenciométrico registrador. O número ou índice de bromo é calculado com base no volume da solução de titulação requerida para atingir um ponto final estável.

O teor de nitrogênio é determinado de acordo com o método de teste ASTM D4629-86 (também referido como D6069). Este método é intitulado de "Standard Test Method for Organically Bound Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection". De acordo com este método de teste, uma amostra de hidrocarbonetos de petróleo líquida é injetada em uma corrente de gás inerte (hélio ou argônio). A amostra é vaporizada e é levada a uma zona de temperatura elevada onde é introduzido oxigênio e o nitrogênio orgânico ligado é convertido em óxido nítrico, o qual contata o ozônio e é convertido em NO_2 . A luz emitida quando o NO_2 é reduzido é detectada através de um tubo foto-multiplicador e o sinal resultante é uma medida do nitrogênio contido na amostra.

A medição de cor APHA foi feita de acordo com o método ASTM D 1209-00, Método standard de teste de cor para líquidos claros (escala de platina-cobalto).

Tabela 2

Método de teste	Alimentação de benzeno	Mistura a 200 °C	Mistura a 200 °C com leito de carvão	Mistura a 250 °C	Mistura a 250 °C com leito de carvão
Índice de bromo	69	<1	<1	2	<1
Cor APHA	6	283	24	Muito elevada	17
N2 Total	600	40	32	132	<30
S total, ppm	3	<1	<1	0,2	0,1

Embora na descrição detalhada mencionada anteriormente esta invenção tenha sido descrita em relação a certas realizações preferidas da mesma, e vários detalhes tenham sido apresentados para fins de ilustração, 5 ficará aparente para aqueles adestrados na técnica que a invenção é suscetível de realizações adicionais e que certos dos detalhes descritos aqui podem ser consideravelmente variados sem se afastarem dos princípios básicos da invenção.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para o tratamento de uma corrente de alimentação de hidrocarbonetos, caracterizado pelo fato de conter pelo menos uma impureza escolhida do grupo consistindo de compostos de enxofre orgânico, compostos de nitrogênio orgânico e olefinas, o processo sendo composto do contato da corrente de alimentação de hidrocarbonetos com uma mistura de catalisador/adsorvente composta pelo menos de um óxido metálico e pelo menos um zeólito ácido, dessa forma produzindo uma corrente de efluente purificado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do mencionado composto de enxofre orgânico ser escolhido do grupo consistindo de tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, dibenzotiofenos alquilados, e misturas dos mesmos.

3. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato da referida corrente de alimentação de hidrocarbonetos ser escolhida do grupo consistindo de parafina, nafta, benzeno, tolueno, piridina, gasolina, combustível diesel, combustível de jato, querosene, gásóleo de vácuo, e misturas dos mesmos.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da referida corrente de alimentação de hidrocarbonetos contatar a referida mistura de catalisador/adsorvente em uma temperatura entre 200° a 250°C.

5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido óxido metálico ser escolhido do grupo consistindo de óxidos de cromo, molibdênio, tungstênio, cobalto, ródio, irídio, níquel, e misturas dos mesmos.

6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do referido zeólito ácido ser composto do zeólito Y estabilizado ácido.

7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da referida mistura de catalisador/adsorvente ser composta de 5% em peso de NiO, 15% em peso de MoO₃, 60% em peso de zeólito Y estabilizado ácido e 30% em peso de aglutinante.

5 8. Processo de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado pelo fato do composto de enxofre estar presente na referida corrente de alimentação de hidrocarbonetos em concentrações de 1 a 1000 ppm, e onde o referido composto de enxofre está presente na referida corrente de efluente purificado em quantidades de 0,1 a 10 ppm.

10 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser adicionalmente composto da regeneração da referida mistura de catalisador/adsorvente.

15 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser ainda composto da passagem da referida corrente de efluente purificado através de um leito de carvão para produzir uma corrente de efluente altamente purificada.

RESUMO**“PROCESSO PARA O TRATAMENTO DE UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETOS”**

É apresentado um processo novo efetivo para a remoção de compostos de enxofre orgânicos, compostos de nitrogênio orgânicos e olefinas leves de hidrocarbonetos líquidos. O processo se destina especificamente à remoção destes contaminantes de compostos aromáticos que incluem benzeno e tolueno e de nafta. Os hidrocarbonetos líquidos são contatados com uma mistura pelo menos de um óxido metálico e um zeólito ácido. De preferência, o óxido metálico é composto de óxido de níquel e óxido de molibdênio e o zeólito ácido é o zeólito Y estabilizado ácido. Esta mistura tem uma capacidade significativa para a adsorção de impurezas e pode ser regenerada através de tratamento oxidativo.