

República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0809136-6 A2



(22) Data do Depósito: 20/03/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 25/09/2008

(54) Título: BIOGASOLINA

(51) Int. Cl.: C10G 3/00; C10G 11/18; C07C 2/00; C07C 1/00.

(30) Prioridade Unionista: 21/03/2007 GB 0705435.6.

(71) Depositante(es): STATOILHYDRO ASA.

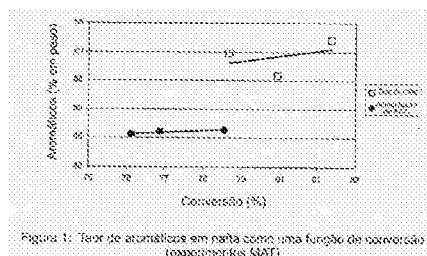
(72) Inventor(es): GEIR REMO FREDRIKSEN; TROND MYRSTAD.

(86) Pedido PCT: PCT GB2008001013 de 20/03/2008

(87) Publicação PCT: WO 2008/114033 de 25/09/2008

(85) Data da Fase Nacional: 21/09/2009

(57) **Resumo:** BIOGASOLINA A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um componente de biogasolina que compreende: (I) obter pelo menos um bio-óleo e, se necessário, liquefazer o componente do bio-óleo; (II) adicionar o bio-óleo em forma líquida a uma unidade de FCC juntamente com pelo menos um óleo mineral; (III) craquear os componentes adicionados à Unidade de FCC para formar pelo menos uma fração de bioLPG e uma fração de bionafta; (IV) alquilar ou polimerizar cataliticamente pelo menos parte da fração de bioLPG e (V) combinar pelo menos uma parte do produto da etapa (IV) com pelo menos uma parte da fração de bionafta para formar um componente de biogasolina.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "BIOGASOLINA".

A presente invenção refere-se a um processo para a formação de biogasolina pelo craqueamento catalítico de fluido (FCC) de bio-óleos, em particular de óleos de peixe, em combinação com óleo mineral. O processo maximiza o teor de bio do combustível garantindo que tanto o LPG como a fração de nafta do material craqueados são usados no combustível.

Há uma crescente preocupação no Mundo a respeito de mudanças climáticas e portanto de emissões de dióxido de carbono. Na Europa pelo menos, estão sendo tomadas medidas no mais alto nível para experimentar reduzir as emissões de dióxido de carbono em todos os modos de vida. Isto significa uma maior confiança em relação a fontes renováveis de energia tais como energia solar e eólica, aumentando a taxação sobre produtos de energia ineficazes e mais investimento em trabalho com a energia do mar. Um outro campo que está se desenvolvendo rapidamente é o de biocombustíveis, especialmente para veículos.

As diretrizes para biocombustíveis de 2003 (Diretriz 2003/30) estabeleceram um valor alvo indicativo de 5,75 % de faixa do mercado para os biocombustíveis no final de 2010. O valor de referência está baseado no teor de energia do combustível e cada estado membro deve ajustar os alvos nacionais. No Conjunto de Programas sobre Energia e Clima (Energy and Climate Package) e no Plano para Energia Renovável (Renewable Energy Roadmap) relacionado publicado em 10 de janeiro de 2007, a Comissão Europeia propõe um alvo compulsório mínimo de 10 % de biocombustíveis para uso de veículos a ser alcançado nos EU em 2020.

O uso de veículos flexicombustíveis, que funcionam com álcool, em particular com etanol (e também com metanol), já é bem conhecido. O etanol pode ser produzido partindo de cana-de-açúcar e é frequentemente usado em mesclas com gasolina para formar um biocombustível (E5, E85) . No entanto o metanol é tóxico e não é um material ideal para o Mercado de massa, o seu uso correntemente estando limitado portanto aos veículos de corrida.

Os fabricantes de combustível procuraram outros bio compostos como aditivos para combustível e estão agora considerando a fabricação de biogasolina e de biodiesel partindo de bio-óleos. Na US 2006/0186020, é descrito um processo para o hidrocraqueamento brando de óleo vegetal em
5 que o óleo vegetal é misturado com um óleo mineral e craqueado para formar um componente diesel.

Outros fabricantes consideraram o craqueamento catalítico de fluido de biomaterial para formar componentes de gasolina. Na US 5.233.109 é descrito um processo para o craqueamento de óleo vegetal, óleo animal ou borracha natural e na US 4.300.009, é discutida a conversão
10 de material vegetal a gasolina com o uso de zeólitas em um processo de craqueamento. Ambos estes documentos utilizam um bio alimentação a 100 % para a unidade de craqueamento porém para a operação comercial, será essencial combinar o bio material com um componente de óleo mineral convencional. A biomassa simplesmente não será disponível para bicomcombustível
15 a 100 %.

Um processo para o craqueamento de óleo mineral misturado com óleo vegetal foi proposto pela Petrobras no Pedido de Patente Brasileira PI 8304794 em 1983. Um esquema similar do processo também foi sugerido
20 mais recentemente por UOP. OMV também apresentou resultados do craqueamento de óleo mineral misturado com óleos vegetais. O óleo vegetal contém ácidos graxos de cadeia longa (na forma de triglicerídeo e como ácidos graxos livres) e estas cadeias podem ser craqueadas em uma unidade de craqueamento catalítico de fluido para formar cadeias de hidrocarboneto
25 mais curtas e portanto potencialmente um componente de biogasolina.

Um problema importante, entretanto, com os biocombustíveis tal como a biogasolina é que a disponibilidade de o biomaterial se incorporar ao combustível é limitada. Para incorporar uma parte significativa de biocomponente em toda a gasolina usada no mundo colocaria uma enorme pressão
30 sobre os recursos naturais do mundo. Para aumentar o material vegetal necessário necessitaria grandes quantidades de terra e podia portanto envolver a maior destruição das florestas em todo o globo. Como a destruição da flo-

resta é um principal contribuinte para a mudança de clima, destruir a floresta para criar biomassa para biocombustível seria contra produtivo. É vital portanto que a biomassa disponível para a produção de biocombustível seja aproveitada no combustível e não seja desperdiçada. Os inventores perceberam que o craqueamento dos bio-óleos sozinhos ou na presença de um óleo mineral produz bionafta assim como bioLPG. Os inventores perceberam ainda que o componente bioLPG resultante pode ser pós tratado e então combinado com a fração de bionafta para formar a biogasolina. Desta maneira, mais de 50 % do biomaterial adicionados ao craqueador podem fazer parte da gasolina.

Além disso, os inventores descobriram surpreendentemente que os bio-óleos marinhos podem ser craqueados com sucesso da mesma maneira que os óleos vegetais em uma unidade de FCC em combinação com óleo mineral. Embora tenha sido descrito o uso de óleos vegetais em uma unidade de FCC em combinação com óleo mineral, o uso de um óleo marinho é novo e constitui um outro aspecto da invenção.

Os óleos marinhos podem conter altos níveis de metais pesados. Alguns destes metais pesados são venenosos para os catalisadores convencionalmente usados em uma unidade de FCC de modo que o uso de óleos marinhos não foi sugerido na técnica, potencialmente por esta razão. Os inventores perceberam que as unidades de FCC que processam pelo menos um pouco de óleo pesado, isto é, resíduos atmosféricos ou de vácuo já têm a maior parte destes metais presentes na alimentação para a unidade de FCC. Tais unidades de FCC já estão portanto utilizando os catalisadores de FCC o que pode tolerar inerentemente certas quantidades de metais pesados. Os inventores perceberam ainda que quando se mescla um óleo marinho, por exemplo, menos do que 50 %, mais preferivelmente menos do que de 30 % de óleo marinho, que inerentemente contém metais pesados, com uma alimentação para FCC que também contém tais metais, o nível de metais pesados na mescla não irá variar significativamente. A presente invenção portanto tem uma relevância especial em unidades de FCC que processem pelo menos um pouco de óleo pesado, isto é, resíduo atmosférico ou de

vácuo.

Além disso, os inventores descobriram surpreendentemente que óleos marinhos podem ser craqueados com sucesso sem qualquer pré-tratamento. Como o pré-tratamento é potencialmente oneroso isto é uma
5 vantagem importante e não uma que o versado na técnica esperasse. Os óleos marinhos não tratados podem bem conter uma variedade de venenos potenciais para o catalisador e materiais indesejáveis, o que podia afetar o craqueamento.

Assim, visto de um aspecto a invenção fornece um processo para a preparação de um componente de biogasolina que compreende:
10

(I) obter pelo menos um bio-óleo, por exemplo, óleo de peixe, e, se necessário, liquefazer o componente do bio-óleo;

(II) adicionar o bio-óleo em forma líquida a uma unidade de FCC juntamente com pelo menos um óleo mineral, por exemplo, um óleo mineral
15 que contenha metais pesados;

(III) craquear os componentes adicionados à Unidade de FCC para formar pelo menos uma fração de bioLPG e uma fração de bionafta;

(IV) alquilar ou polimerizar cataliticamente pelo menos parte da fração de bioLPG e

(V) combinar pelo menos uma parte do produto da etapa (IV) com pelo menos uma parte da fração de bionafta para formar para formar um componente de biogasolina.
20

Visto de um outro aspecto a invenção fornece um processo para a preparação de um componente de biogasolina que compreende:

(I) obter pelo menos um óleo marinho e, se necessário fundir o óleo marinho tal que este esteja em forma líquida;
25

(II) adicionar o óleo marinho em forma líquida a uma unidade de FCC juntamente com pelo menos um óleo mineral, por exemplo, um óleo mineral que contenha metais pesados;

(III) craquear os componentes adicionados à Unidade de FCC para formar pelo menos uma fração de bionafta que é um componente de biogasolina.
30

Visto de um outro aspecto a invenção fornece uma biogasolina que contém um componente biogasolina obtido pelos processos como descritos aqui antes.

5 Visto de um outro aspecto a invenção fornece o uso de óleo marinho para formar a biogasolina.

Por biogasolina entende-se a gasolina que contém um componente derivado biologicamente. O processo da invenção fornece um componente biogasolina. Este componente pode ser adicionado a outra biogasolina ou a não biocomponentes para formar a biogasolina ou podia ser usado por
10 si mesmo como uma biogasolina.

A nafta é definida como a fração do material craqueado que contém C5+ hidrocarbonetos que têm um ponto de ebulição de até 221° C. A bionafta é um biocomponente que contém nafta.

Por LPG (gás liquefeito de petróleo) entendem-se hidrocarbonetos com três ou quatro átomos de carbono; tais como propano, propeno, butanos e butenos. BioLPG é um biocomponente que contém LPG.
15

Por gás seco entende-se hidrogênio e hidrocarbonetos com um ou dois átomos de carbono; tais como metano, etano e eteno.

Por óleo marinho entendem-se aqueles óleos que são derivados de fontes marinhas tais como peixes, algas cultivadas em tanques ou em biorreatores, organismos micromarinhos (krill e similares) ou mamíferos marinhos tais como focas. Em uma modalidade preferida o óleo marinho é um óleo de peixe. Embora seja preferível se o óleo marinho derive de um organismo com base no oceano, nesta invenção, pretende-se que o termo óleo
20 marinho abranja fontes de água doce de óleos de peixe da mesma forma.

O bio-óleo usado na invenção pode ser um óleo vegetal, um óleo animal ou um óleo marinho e pode ser obtido de qualquer fonte conveniente. Estes materiais são prontamente disponíveis. Os óleos de plantas adequados incluem óleos vegetais (óleo de soja, óleo de semente de colza), óleos de frutos (óleo de oliva) ou óleos de plantas tal como de girassol. Os óleos de animais podiam derivar de vacas ou de porcos e similares. De preferência, entretanto, o óleo deriva de uma fonte marinha tais como de focas, de
30

algas, de krill ou especialmente de peixe, mais especialmente ainda de peixe do oceano.

Será, evidentemente, possível usar uma mistura de bio-óleos no processo de craqueamento. Misturas de dois óleos de plantas diferentes po-
5 diam ser usado ou um óleo vegetal misturado com um óleo marinho.

Os bio-óleos também podem ser classificados em relação ao seu teor de ácido graxo livre (FFA). De preferência, o teor de FFA dos bio-óleos usados na presente invenção pode estar na faixa de desde 1,5 até 40 %, por exemplo, desde 2 até 30 %, especialmente desde 5 até 20 %.

10 O bio-óleo adicionado à Unidade de FCC precisa estar em forma líquida. Se o bio-óleo (ou mistura de bio-óleos) já estiver em forma líquida então ele pode ser adicionado sem pré-tratamento algum. Alguns bio-óleos podem no entanto ser sólidos e irão requerer portanto liquefação, por exemplo, fusão antes da adição à Unidade de FCC. A fusão é conseguida simplesmente por aquecimento do óleo acima do seu ponto de fusão que podia
15 estar em torno de 50-60° C.

Sem ser uma possível etapa de fusão, é um aspecto vantajoso da invenção que quando o bio-óleo for um óleo marinho este não precisa de nenhum pré-tratamento. Ele pode portanto ser usado em seu estado bruto
20 diretamente depois do isolamento do organismo marinho. O fato de que nenhum pré-tratamento é altamente surpreendente porque um óleo marinho que ocorre naturalmente é propenso a apresentar impurezas que são potencialmente nocivas para um processo de FCC.

O bio-óleo é adicionado à Unidade de FCC juntamente com pelo
25 menos um componente óleo mineral. Por componente óleo mineral entende-se uma fração de óleo bruto. De preferência o óleo mineral é um gás óleo, por exemplo, gás óleo de destilação direta, gás óleo a vácuo, gás óleo de coqueificador, resíduo atmosférico, resíduo de vácuo e frações residuais de outros processos de refinação.

30 O óleo mineral e os componentes de bio-óleo podem ser adicionados à Unidade de FCC em condutos separados ou podem ser misturados antes da entrada para a Unidade de FCC. Nesta última modalidade, a mistu-

ração de preferência ocorre depois de qualquer etapa de fusão.

O bio-óleo contém na maioria dos casos menos enxofre do que o óleo mineral; especialmente se o óleo mineral contém um componente de óleo pesado, por exemplo, resíduos atmosférico ou de vácuo. Desse modo, uma mescla de bio-óleo e óleo mineral irá conter, mais provavelmente, menos enxofre do que o próprio óleo mineral. Como um resultado, os níveis de enxofre nos produtos craqueados serão reduzidos e menor remoção de enxofre em processos de remoção de enxofre a jusante da Unidade de FCC serão necessários.

O bio-óleo também na maioria dos casos contém menos espécies de nitrogênio do que o óleo mineral, especialmente se o óleo mineral contiver uma parte de óleo pesado tais como resíduos atmosférico ou de vácuo. Uma mescla de bio óleo e óleo mineral irá conter então menos espécies de nitrogênio do que o próprio óleo mineral.

As espécies de nitrogênio básico são a fonte principal de emissões de NOx provenientes de uma Unidade de FCC e com menos espécies de nitrogênio básico na alimentação, as emissões de NOx serão reduzidas. Além disso, sabe-se que as espécies de nitrogênio básico causam desativação reversível do catalisador de FCC e com menos tais espécies na alimentação, irá ocorrer menor desativação do catalisador.

As quantidades relativas de todos os componentes de bio-óleo para óleo mineral podem variar em uma ampla faixa e podem ser governadas pela disponibilidade de material de partida de bio-óleo. Embora seja considerado entretanto que um componente biogasolina útil pode ser obtido com muitas proporções de óleo diferentes, em aplicação comercial é provável que as quantidades de bio-óleo sejam de 50 % em peso ou menores, de preferência 20 % em peso ou menores, por exemplo, 15 % em peso ou menores, especialmente 10 % em peso ou menores em relação ao óleo mineral. Podia ser usado um mínimo de 1 % em peso.

Os óleos minerais pesados tais como resíduos atmosférico ou de vácuo irão conter tipicamente metais. Os contaminantes metálicos principais são níquel (Ni) e vanádio (V), porém os óleos minerais pesados também

irão conter tipicamente traços de outros metais, tais como cálcio (Ca), potássio (K), ferro (Fe), cobre (Cu), sódio (Na) etc.

A concentração de metais em uma alimentação de óleo mineral pesado pode variar bastante dependendo da fonte daquela alimentação, porém concentrações de Ni e de V de até 100 partes por milhão (ppm) não são raras. Os inventores determinaram que os catalisadores para FCC modernos são capazes de tolerar concentrações de Ni e de V de pelo menos até 10 ppm sem níveis inaceitáveis de desativação do catalisador ou de outros efeitos negativos.

Os óleos marinhos também contêm metais pesados pois estes são componentes naturais de óleos marinhos. Os inventores perceberam que os metais presentes em óleos marinhos tipicamente são os mesmos metais que aqueles tipicamente presentes em óleos pesados. Os inventores perceberam ainda que as concentrações dos metais presentes em óleos marinhos tipicamente são da mesma ordem de grandeza que a concentração dos metais presente em óleos pesados adequados para craqueamento catalítico. A adição de um óleo marinho à Unidade de FCC juntamente com um óleo mineral terá portanto um efeito insignificante sobre a quantidade de metais pesados presentes. Os inventores determinaram portanto que o processo de FCC ainda funciona bem sem a desativação do catalisador.

A operação de uma Unidade de FCC é bem conhecida na técnica e é realizada no mundo todo e será apenas brevemente aqui descrita.

O craqueamento catalítico é um processo estabelecido e amplamente usado na indústria de refinação do petróleo para converter óleos pesados de ponto de ebulição relativamente alto a produtos de ponto de ebulição mais baixo mais valiosos inclusive gasolina e destilados médios tais como querosene, combustível para aviação e óleo para aquecimento. Uma alimentação pré-aquecida é normalmente posta em contato com um catalisador para craqueamento quente que está na forma de um pó fino, tipicamente com um tamanho de partícula de 10-300 μm para que ocorram as reações de craqueamento desejadas. As temperaturas do catalisador em torno de 500 a 550° C são usuais. A temperatura de alimentação pode estar

em torno de 200° C embora na presente invenção seja importante que a temperatura da alimentação do bio-óleo seja mantida abaixo de uma temperatura que pudesse fazer com que os bio-óleos se degradassem ou reajam de alguma maneira.

5 Durante o craqueamento, o coque é depositado no catalisador e isto resulta em uma perda de atividade e de seletividade. O coque é removido por retirada contínua do catalisador desativado do reator de craqueamento e regeneração por oxidação do mesmos por contato do mesmo com ar em um regenerador. A combustão do coque não apenas remove o coque mas
10 também serve para aquecer o catalisador até as temperaturas apropriadas para a reação de craqueamento. O catalisador é circulado continuamente do reator para o regenerador e de volta para o reator. São empregados rotineiramente catalisadores de zeólita.

Como observado acima, certos bio-óleos, em particular, óleos
15 marinhos contêm metais pesados que são venenos para catalisadores de zeólita. Os inventores perceberam que a Unidade de FCCs que processa pelo menos um pouco de óleo pesado, isto é, resíduos atmosférico ou de vácuo já estão usando catalisadores para FCC que podem tolerar certas quantidades de metais pesados. O craqueamento de óleos marinhos irá o-
20 correr portanto sem uma grave perda de atividade.

A mistura craqueada que sai da Unidade de FCC passa para uma torre de fracionamento onde ela é separada em várias frações inclusive bioLPG e bionafta. A operação de uma torre de fracionamento é bem conhecida na técnica e é realizada em refinarias através do globo. O versado na
25 técnica está portanto ciente de como operar uma tal torre.

A quantidade de cada fração formada irá variar consideravelmente dependendo da natureza do bio-óleo e da alimentação de óleo mineral porém a fração de bionafta de preferência forma pelo menos 30 % em peso do material craqueado, de preferência pelo menos 40 % em peso.

30 A fração de bioLPG de preferência constitui pelo menos 10 % em peso, mais preferivelmente pelo menos 15 % em peso do material craqueado.

Outros componentes e frações do material craqueado incluem água, dióxido de carbono, monóxido de carbono, gás seco, LCO (óleo leve para bicicletas) e HCO (óleo pesado para bicicletas).

Será considerado portanto que o craqueamento catalítico de um bio-óleo irá produzir uma quantidade significativa de água ao passo que o craqueamento catalítico de uma alimentação óleo mineral não produz. Os inventores perceberam que a água está presente na Unidade de FCC sob operações normais como vapor d'água para extração, em alguns casos como gás de arraste e em alguns casos para a remoção de deposições de sal na torre de fracionamento. A água produzida por craqueamento catalítico de bio óleo, no entanto, não irá fornecer problemas de processamento.

Os inventores perceberam ainda que o monóxido de carbono e o dióxido de carbono são produzidos por ocasião do craqueamento de um bio óleo. Por ocasião do craqueamento de um óleo mineral, estes componentes não estão presentes nos produtos de FCC; apenas no gás de saída do regenerador. Os inventores descobriram surpreendentemente que a reação de craqueamento se processa em perda de atividade na presença destes materiais. Embora possa ser liberado o dióxido de carbono para o ambiente, o CO é altamente venenoso e deve ser tratado antes da liberação. Os inventores perceberam que isto pode ser conseguido se o monóxido de carbono for queimado juntamente com o gás seco que é gerado por uma reação de craqueamento. Algum CO presente será então convertido a CO₂.

Na etapa (IV) do processo da invenção pelo menos uma parte do componente bioLPG formado durante o craqueamento é alquilado a bioalquilado ou polimerizado cataliticamente a biopolimerizado, que pode ser usado na biogasolina.

A alquilação é um processo conhecido em que compostos de baixo peso molecular, de preferência n-butileno, são misturados na presença de um catalisador tal como ácido fluorídrico ou ácido sulfúrico com isobutano. O produto é denominado alquilato e é composto de uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos de cadeia ramificada com alto teor de octanos. O alquilato é um estoque de mescla de gasolina premium porque ele tem baixo

teor de aromáticos e de enxofre, baixo RVP e bom número de octanas (RON e MON). Por exemplo, o isooctano resulta da combinação do butileno com isobutano e tem uma classificação de octano de 100 por definição. Há outros produtos no alquilato, assim a classificação do octano irá variar consequentemente. Pela alquilação da fração de bioLPG é formado um componente de
5 mesclagem de biogasolina que é capaz de aumentar consideravelmente o número de octanas da gasolina.

 Como uma alternativa à alquilação, pelo menos uma parte do componente bioLPG pode ser sujeita à polimerização catalítica. Isto envolve
10 a combinação de duas moléculas de olefina, tais como butenos ou propenos para formar um estoque de mescla olefinica com alto número de octanas.

 Para alquilação ou polimerização catalítica, pode ser necessário separar o bioLPG nos componentes preferidos para alquilação (componentes C4) ou polimerização catalítica em cujo caso apenas uma parte da fração
15 de bioLPG pode ser tratada nesta etapa. Frequentemente apenas os componentes olefínicos do bioLPG podem ser convertidos a bionafta e dependendo da natureza do bioLPG produzido, as olefinas podem formar um terço a dois terços, de preferência de 50 % até 66 % do bioLPG.

 Além disso, o propileno, que frequentemente faz parte do Componente LPG, é uma olefina valiosa por um acordo estabelecido e pode ser
20 separada do bioLPG para uso na polimerização em vez de para conversão a uma bionafta. A invenção pode portanto fornecer um monômero de biopropileno e portanto materiais de biopolipropileno.

 Dependendo da natureza do bioLPG formado 25 % a 33 % do
25 bioLPG podem ser convertidos a bionafta.

 O LPG tratado pode então ser combinado com pelo menos parte, de preferência de toda a bionafta obtida na etapa (III) e usada em gasolina. Desta maneira mais de 50 % em peso da alimentação que contém o bio-
30 óleo original podem ser utilizados em combustível de gasolina. Será considerado que a mistura de bionafta/bioLPG pode agir como gasolina por si porém mais habitualmente esta será combinada com componentes para mesclagem com gasolina provenientes de outras partes de uma refinaria, por e-

xemplo, combinada com reformado ou isomerado proveniente de reforma catalítica.

5 Foi descoberto surpreendentemente que a biogasolina obtida pela utilização de óleo marinho em combinação com óleo mineral possui um maior RON do que o óleo mineral sozinho. Este é um resultado muito importante pois os combustíveis com RON mais alto estão se tornando essenciais no mercado para satisfazer especificações mais recentes de motores e requisitos de emissão. Um combustível com RON mais alto significa que é necessário menor aprimoramento do óleo mineral. Acredita-se que o aumento em RON seja causado por um aumento de componentes aromáticos no material. O RON do componente de biogasolina obtido pelo processo da invenção pode ser 0,5 % ou mais superior ao RON do componente de biogasolina formado partindo somente do óleo mineral.

15 A biogasolina da invenção é de preferência usada em veículos terrestres em oposição a aeronaves.

Para utilizar ainda mais do bio material, o componente bioLCO do material craqueado pode ser usado em biodiesel. LCO é definido como a fração que entra em ebulição a 221 até 344° C e portanto é adequada para uso em diesel diretamente.

20 A invenção será agora descrita em relação aos seguintes exemplos e figuras não limitativos.

Breve Descrição das figuras

A figura 1 apresenta o teor de aromáticos na fração de nafta como uma função de conversão de experimentos MAT.

25 A conversão como uma função da proporção de catalisador para óleo para diferentes mesclas de alimentação para FCC e óleo de peixe proveniente de experimentos do tubo ascendente piloto do FCC é apresentada na figura 2.

30 A figura 3 representa um esquema simplificado de processamento. O óleo mineral é misturado com o bio-óleo através do conduto (1). Depois de pré-aquecimento (2), a alimentação mista entra na Unidade de FCC (3). A mistura craqueada passa para a torre de fracionamento (4) para separar a

- bionafta no conduto (5) e o bioLPG no conduto (6). O bioLPG é alquilado na unidade (7) e misturado com a bionafta que é opcionalmente hidrotratada na unidade (8). A mescla resultante forma um componente bio gasolina. Opcionalmente, proveniente da torre de fracionamento (4), o bio LCO é separado no conduto (9). Este bio LCO é opcionalmente hidrotratado na unidade (10) e pode ser usado como um componente de mesclagem de bio diesel.

Exemplo 1. Craqueamento catalítico de óleo de peixe no MAT

- O craqueamento de óleo de peixe foi demonstrado em um reator de Teste de Micro Atividade ("Micro Activity Test (MAT)". A testagem no MAT é um processo bem conhecido dentro do campo de craqueamento catalítico.

O óleo de peixe foi obtido pela Scanbio, Lysøysund, Noruega e correspondia ao que é denominado óleo de peixe bruto, isto é, sem ter sido realizado refinamento do óleo de peixe. Algumas propriedades do óleo de peixe são fornecidas na tabela 1.

15 Tabela 1: Propriedades do óleo de peixe bruto

Densidade, kg/l	0,9270
Enxofre, % em peso	0,004
Nitrogênio Total, % em peso	0,01
Carbono de Conradson, % em peso	1.1
Número Total de Ácido, mg de KOH/g	24.3
Viscosidade @ 100 °C, cSt	7,5
Ca (ppm)	23
Mg (ppm)	2,3
K (ppm)	3,8
Na (ppm)	6,2
Cr (ppm)	< 0,1
Mn (ppm)	< 0,1
Ni (ppm)	< 0,1
Zn (ppm)	1,6
Al (ppm)	0,2
Ba (ppm)	< 0,1
Co (ppm)	< 0,1

Cu (ppm)	0,3
Fe (ppm)	6,2
V (ppm)	< 0,1
P (ppm)	67
Tipo de destilação da Alimentação	SIMDIST
Ponto de ebulição inicial, °C	36
10 % do ponto, °C	60
30 % do ponto, °C	335
50 % do ponto, °C	342
70 % do ponto, °C	380
90 % do ponto, °C	400
Ponto de ebulição Final, °C	466

Nos experimentos MAT duas alimentações foram testadas e comparadas:

- alimentação para FCC (resíduo atmosférico) sem adição de óleo de peixe

- óleo de peixe sem adição de alimentação para FCC

- 5 A alimentação para FCC usada nos experimentos era um resíduo atmosférico do Mar do Norte com as seguintes propriedades:

Tabela 2:

Propriedades de resíduo atmosférico

Densidade	0,9275 kg/l
Teor de Carvão de Conradson	3,0 % em peso
Enxofre	0,404 % em peso
Níquel	1,6 ppm
Vanádio	2,0 ppm
Sódio	0,6 ppm
Nitrogênio (básico)	420 ppm

- 10 O catalisador para FCC usado nos experimentos foi NEKTOR 766 ST fornecido por GRACE Davison; um catalisador projetado para tolerar metais presentes na alimentação para FCC. Foi usado Tratamento Cíclico com Vapor d'Água e Propileno (795° C, 1400 ppm de Ni, 2200 ppm de V) para desativar o catalisador antes dos testes.

Os rendimentos interpolados dos testes, comparados à mesma conversão (77,5 %) são apresentados na tabela 3.

Tabela 3: Rendimentos (em % em peso) para os diferentes produtos e frações do produto

% óleo de peixe na alimentação	0	100
Conversão	77,5	77,5
C ₂ -	3,32	5,20
C ₂ - ex CO e CO ₂	3,32	3,24
H ₂ O		3,19
LPG	15,22	12,87
Nafta	50,13	47,09
LCO	15,20	16,56
HCO	7,30	5,94
Coque	8,84	9,16
RON	87,9	90,9

- 5 Como pode ser observado pela tabela 3; o rendimento de gás seco (C₂-) aumenta devido à formação de CO e CO₂ quando o óleo de peixe é craqueado. Também é formada água. Como uma consequência os rendimentos de LPG e nafta diminuem. O número de octanas de nafta, isto é, RON, aumenta devido a uma aromaticidade do nafta. (vide também a figura
- 10 1)

- Em uma refinaria em particular, a fração de nafta da Unidade de FCC representa 44 % do material usado para formar um combustível de gasolina. Para obter uma parte bio na gasolina como um todo de 2 %, supondo-se que não há nem bio polimerado nem bio alquilado disponível, será
- 15 necessário mesclar aproximadamente 5,1 % de óleo de peixe na alimentação para a Unidade de FCC.

- A tabela 4 fornece uma revisão das variações estimadas na composição do produto de FCC baseado nos resultados da tabela 3, quando a mesclagem de 5,1 % em peso de óleo de peixe na alimentação para FCC
- 20 (resíduo atmosférico).

Tabela 4: Comparação de estrutura de rendimento com mesclagem de 5,1 % em peso de óleo de peixe na alimentação para FCC e sem mesclar óleo de peixe na alimentação para FCC.

Óleo de peixe (%)	0	5,1	Δ
C ₂ -	3,32	3,42	0,10
C ₂ - ex CO, CO ₂	3,32	3,32	0,00
H ₂ O		0,16	0,16
LPG	15,22	15,10	-0,12
C ₃	5,95	5,96	0,01
C ₄	5,93	5,80	-0,13
C ₄ ⁼	3,33	3,34	0,01
Nafta	50,13	49,97	-0,15
LCO	15,20	15,27	0,07
HCO	7,30	7,23	-0,07
Coque	8,84	8,85	0,02
RON	87,9	88,1	0,15

- 5 Como pode ser observado pela tabela 4; são esperadas apenas pequenas variações de rendimento se uma baixa quantidade de óleo de peixe; isto é, aproximadamente 10 % ou de preferência mesmo inferior, tal como aproximadamente 5 % são processados.

Exemplo 2. Craqueamento catalítico de mesclas de óleo de peixe e resíduo atmosférico em tubo ascendente piloto

- 10 Em um tubo ascendente piloto de FCC operado continuamente, diferentes mesclas das duas alimentações descritas no exemplo 1; óleo de peixe e um resíduo atmosférico do Mar do Norte, foram testados. O catalisador FCC usado nestes testes foi um catalisador em equilíbrio (ECAT) proveniente de uma Unidade de FCC de processamento de resíduo atmosférico
- 15 do Mar do Norte.

- 20 A figura 2 apresenta a conversão como uma função da proporção de catalisador para óleo para diferentes mesclas de óleo de peixe e alimentação para FCC. Como pode ser observado por esta figura; a mesclagem de óleo de peixe com a alimentação para FCC não tem efeito significativo sobre a conversão.

Os rendimentos interpolados dos testes, comparados à mesma conversão (72,5 %) são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Rendimentos (em % em peso) para os diferentes produtos e frações do produto.

Óleo de peixe (%)	0	5	30
C2-	2,80	2,80	3,47
C2-(ex. CO/CO ₂)	2,80	2,80	2,74
LPG	18,61	17,79	15,75
C3	6,84	6,69	6,19
C4	3,15	2,99	2,25
C4=	8,62	8,12	7,32
H ₂ O			1,51
Nafta	46,25	46,98	46,81
LCO	14,69	14,73	15,98
HCO	12,81	12,77	11,52
Coque	4,84	4,94	5,00

- 5 Os resultados foram usados para avaliar a estrutura do rendimento quando se mesclam 5,1 % de óleo de peixe à alimentação de FCC, como foi feito na tabela 4. Estes resultados são apresentados na tabela 6.

Table 6. Comparação da estrutura do rendimento com a mesclagem de 5,1 % de óleo de peixe à alimentação de FCC e sem mesclar óleo de peixe à
 10 alimentação de FCC baseado nos resultados do tubo ascendente piloto.

Óleo de peixe (%)	0	5,1	Delta
C2-	2,80	2,87	0,06
C2-(ex. CO/CO ₂)	2,80	2,80	-0,01
LPG	18,61	17,98	-0,63
C3	6,84	6,71	-0,13
C4	3,15	2,99	-0,16
C4=	8,62	8,28	-0,34
H ₂ O	0,00	0,25	0,25
Nafta	46,25	46,61	0,36
LCO	14,69	14,83	0,15
HCO	12,81	12,67	-0,15
Coque	4,84	4,90	0,06

Como pode ser observado pela tabela 6; também quando se usam resultados provenientes do tubo ascendente piloto, são esperadas apenas pequenas variações no rendimento se uma pequena quantidade de óleo de peixe; isto é, aproximadamente 10 % ou de preferência até mesmo inferior, tal como aproximadamente 5 % são processados.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de um componente de biogasolina que compreende:
- 5 (I) obter pelo menos um bio-óleo e, se necessário, liquefazer o componente do bio-óleo;
- (II) adicionar o bio-óleo em forma líquida a uma unidade de FCC juntamente com pelo menos um óleo mineral;
- (III) craquear os componentes adicionados à Unidade de FCC para formar pelo menos uma fração de bioLPG e uma fração de bionafta;
- 10 (IV) alquilar ou polimerizar cataliticamente pelo menos parte da fração de bioLPG e
- (V) combinar pelo menos uma parte do produto da etapa (IV) com pelo menos uma parte da fração de bionafta para formar para formar um componente de biogasolina.
- 15 2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que o bio-óleo é um óleo marinho.
3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, em que o óleo mineral contém metais pesados.
4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que o bio-óleo constitui até 10 % em peso dos componentes adicionados à Unidade de FCC.
- 20 5. Processo, de acordo com a reivindicação 2, em que o óleo marinho é usado sem pré-tratamento.
6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que a fração de bionafta constitui pelo menos 40 % em peso do material craqueado.
- 25 7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, em que a fração de bioLPG constitui pelo menos 10 % em peso do material craqueado.
- 30 8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que a fração de bioLPG é alquilada.
9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1

a 8, em que pelo menos 50 % em peso da alimentação que contém o bio-óleo são convertidos nos componentes de biogasolina.

10. Processo para a preparação de um componente de biogasolina que compreende:

5 (I) obter pelo menos um bio-óleo e, se necessário , liquefazer o componente do bio-óleo;

(II) adicionar o óleo marinho em forma líquida a uma unidade de FCC juntamente com pelo menos um óleo mineral, por exemplo, um óleo mineral contendo metais pesados;

10 (III) craquear os componentes adicionados à Unidade de FCC para formar pelo menos uma fração de bionafta que é um componente de biogasolina.

11. Biogasolina que contém um componente biogasolina obtido pelos processos como definidos acima.

15 12. Uso de óleo marinho para formar biogasolina.

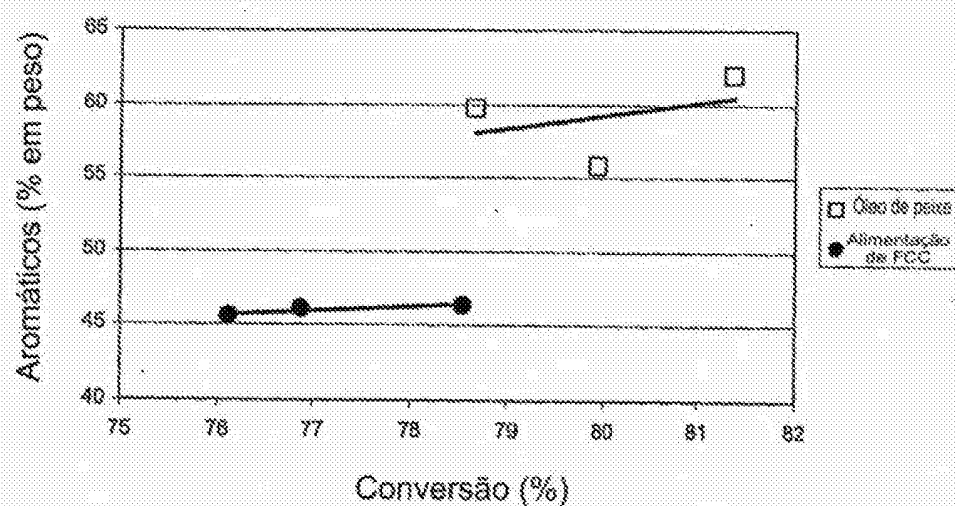


Figura 1: Teor de aromáticos em nafta como uma função de conversão (experimentos MAT)

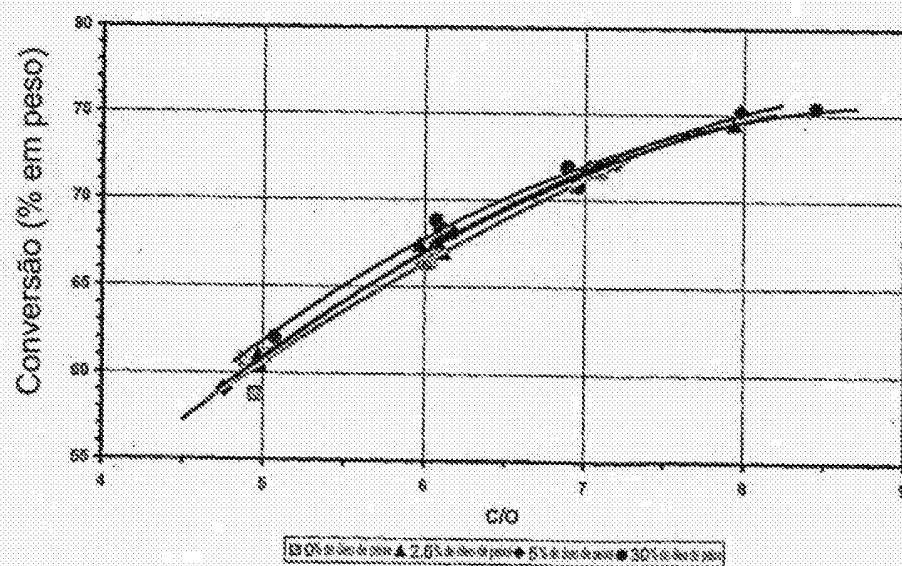


Figura 2: Conversão como uma função da proporção de catalisador para óleo (experimentos em tubo ascendente piloto)

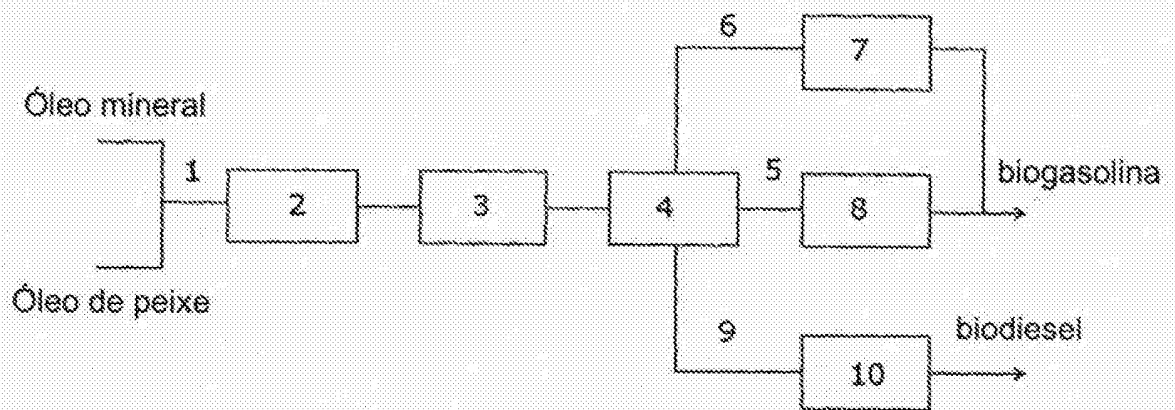


Figura 3: Esquema de processamento simplificado

RESUMO

Patente de Invenção: **"BIOGASOLINA"**.

A presente invenção refere-se a um processo para a preparação de um componente de biogasolina que compreende: (I) obter pelo menos um bio-óleo e, se necessário, liquefazer o componente do bio-óleo; (II) adicionar o bio-óleo em forma líquida a uma unidade de FCC juntamente com pelo menos um óleo mineral; (III) craquear os componentes adicionados à Unidade de FCC para formar pelo menos uma fração de bioLPG e uma fração de bionafta; (IV) alquilar ou polimerizar cataliticamente pelo menos parte da fração de bioLPG e (V) combinar pelo menos uma parte do produto da etapa (IV) com pelo menos uma parte da fração de bionafta para formar um componente de biogasolina.