



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

(21) PI 0714607-8 A2



(22) Data de Depósito: 27/07/2007
(43) Data da Publicação: 14/05/2013
(RPI 2210)

(51) Int.Cl.:
C10G 67/04

(54) Título: PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE CARGAS DE ALIMENTAÇÃO PESADAS

(30) Prioridade Unionista: 31/07/2006 IT MI2006A 001511

(73) Titular(es): Eni S.P.A

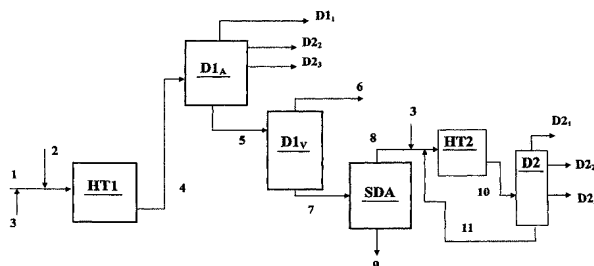
(72) Inventor(es): Alberto Delbianco, Luigi Patron, Mario Marchionna, Nicoletta Panariti, Salvatore Melis

(74) Procurador(es): Monsen Leonardos & CIA

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007006709 de 27/07/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/014948de 07/02/2008

(57) Resumo: PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE CARGAS DE ALIMENTAÇÃO PESADAS. Processo para a conversão de cargas de alimentação pesadas selecionadas dentre óleos crus pesados, resíduos de destilação de tratamento de óleo cru ou catalítico, "alcatrões anuladores de viscosidade, alcatrões térmicos, betumes de 'areias oleosas', líquidos de carvões de diferentes origens e outras cargas de alimentação de ponto de ebulição elevado de uma origem de hidrocarboneto, compreendendo as seguintes etapas: misturar a carga de alimentação pesada com um catalisador de hidrogenação apropriado e enviar a mistura obtida para uma primeira área de hidrotratamento (HT1) à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H₂S são introduzido; enviar a corrente de efluente a partir de primeira área de hidrotratamento (HT1), contendo o produto de reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, a uma primeira área de destilação (D1) tendo uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea e/ou destilação (D1) tendo uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea e/ou destilação atmosférica e/ou destilação a vácuo pelo que as várias frações provenientes a partir de reação de hidrotratamento são separadas; enviar pelo menos parte do resíduo de destilação (alcatrão) ou líquido deixado a unidade de destilação de vaporização instantânea da primeira área de destilação (D1), contendo o catalisador em fase dispersa, rica em sulfetos metálicos produzidos por desmetalização da carga de alimentação e opcionalmente quantidades mínimas de coque, a uma área de desasfaltagem (SDA) na presença de solventes obtendo duas correntes, uma desasfaltado (DSO), a outra contendo asfaltenos e sólidos a serem enviados a descarte ou para recuperação de metal; enviar a corrente consistindo de óleo desasfaltado (DAO) a uma segunda área de hidrotratamento (HT2), qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H₂S e um apropriado catalisador de hidrogenação são introduzidos; enviar a corrente de efluente a partir de segunda área de



“PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE CARGAS DE ALIMENTAÇÃO PESADAS”

A presente invenção refere-se a um processo de produtividade elevada para a conversão total em destilados apenas, sem a produção contextual de óleo combustível ou coque, de cargas de alimentação pesadas, dentre as quais óleos crus pesados também com um teor de metal elevado, resíduos de destilação, óleos pesados provenientes de tratamento catalítico, alcatrões anuladores de viscosidade, alcatrões térmicos, betumes de areias oleosas possivelmente obtidas a partir de mineração, líquidos de carvões de diferentes origens e outras cargas de alimentação de elevado ponto de ebulição de uma origem de hidrocarboneto conhecida como "óleos pretos".

Óleos combustíveis e coque são subprodutos indesejados de processos de conversão de cargas de alimentação pesadas devido ao nível elevado de poluentes acumulados nos mesmos, deste modo limitando muito a possibilidade de seu uso ou mesmo obrigando-os a serem enviados para descarte (coque). Os esquemas de melhoramentos atualmente aplicados compreendem a produção de óleo combustível, coque ou correntes laterais destinadas a uso térmico ou a serem gaseificadas. Independente das razões econômicas e ambientais acima, esses processos parecem inapropriados como um resultado do rendimento improdutivo para destilados quando o volume o mais elevado possível de produtos é requerido de cada barril de carga de alimentação a ser usada.

A conversão de cargas de alimentação pesadas em produtos líquidos pode ser substancialmente efetuada de duas formas: uma termicamente, e a outra por meio de tratamentos hidrogenantes.

Estudos correntes são principalmente direcionados a tratamentos hidrogenantes, como processos térmicos, ainda amplamente usados, têm limites intrínsecos associados com a produção de coque ou piches pesados com um baixo rendimento conseqüente para destilados.

A melhoria dos processos de resíduos por meio de hidroconversão consiste no tratamento da carga de alimentação na presença de hidrogênio e catalizadores apropriados, seguindo diferentes objetivos:

5 * Demolir as estruturas de asfaltenos de peso molecular elevado e favorecer a remoção de Ni e V (hidrodesmetalização, HDM) e contemporaneamente reduzindo o teor de asfaltenos na carga de alimentação.

 * Remover S e N por meio de reações de hidrogenação e hidrogenólise (hidrodessulfurização HDS e hidrodesnitrogenação HDN respectivamente).

10 * Reduzir o CCR (Resíduo de Carbonáceo de Conradson) por meio de reações de hidrocraqueamento (HC) e hidrodesaromatização (HDA).

 * Transformar as moléculas de peso molecular elevado em moléculas leves (destilados) por meio de reações de hidrocraqueamento (HC).

15 As tecnologias de hidroconversão atualmente adotadas usam reatores de leito fixos ou de ebulição e fazem uso de catalisadores geralmente consistindo de um ou mais metais de transição (Mo, W, Ni, Co, etc..) suportados por sílica e/ou alumina, ou outros transportadores de óxido.

Tecnologias de leito fixo, também na maioria das versões avançadas, têm grandes limitações:

20 • elas não podem processar cargas de alimentação com teores de Ni+V maiores do que 250 ppm como isso implicaria em ciclos de regeneração muito freqüentes do catalisador;

 • elas não podem processar cargas de alimentação pesadas como descrito acima devido à formação excessiva de piches no catalisador;

25 • elas não permitem a conversão de cargas de alimentação pesadas a graus maiores que 30-40%.

Como um resultado dessas limitações, tecnologias de hidroconversão de leito fixo são totalmente inapropriadas para configurar esquemas de conversão totais de cargas de alimentação pesadas para

destilados.

A fim de parcialmente superar estas limitações, processos de leito "em ebulição" foram desenvolvidos em que embora o leito catalítico seja confinado dentro de uma certa área do reator, ele é móvel e pode expandir como um resultado do fluxo de reagentes em fase líquida e gasosa. Isso permite ao reator ser equipado com aparelhos mecânicos para remover o catalisador exaurido e alimentação de catalisador fresco em contínuo sem interromper o funcionamento do reator. Para esta possibilidade de continuamente substituir o catalisador exaurido, tecnologias de leito "em ebulição" podem processar cargas de alimentação pesadas com um teor de metal de até 1.200 ppm Ni+V. Catalisadores em uma forma esferoidal podem de fato alcançar níveis de absorção de metal (Ni+V) de até 100% de seu peso. Embora tecnologia de leito "em ebulição" beneficie a partir de melhorias beneficiadas pela regeneração contínua do catalisador, ela apenas permite níveis de conversão para destilados até um máximo de 60% a ser obtido. É possível levar a conversão a 80% operando sob condições altamente severas e com a reciclagem de uma cota dos produtos, com problemas não obstante da estabilidade do óleo combustível produzido devido à separação de fase de asfalto não convertido que, também neste caso, permanece o núcleo do problema. Por estas razões, mesmo se a tecnologia de leito "em ebulição" conduzir a uma produção de óleo combustível significativa, ela não é apropriado para processos de conversão total para destilados.

Como uma alternativa a processos de hidroconversão baseados no uso de catalisadores suportados de leito fixo ou leito "em ebulição", processos têm sido propostos que usam catalisadores homogeneamente dispersados no meio de reação (pasta fluida). Estes processos de pasta fluida são caracterizados pela presença de partículas de catalisador tendo dimensões médias muito pequenas e uniformemente dispersas na fase de hidrocarboneto.

É conseqüentemente difícil para a atividade do catalisador ser

influenciada pela presença de resíduos de metais ou carbonáceos provenientes da degradação de asfaltenos. Isto, junto com a elevada eficiência do catalisador definido, forma as premissas para configurar, como descrito no pedido de patente IT-95A001095, um processo de conversão de cargas de alimentação pesadas que permite sua total transformação (refinaria de zero resíduo), compreendendo a seção de asfalto, para destilados e correntes de hidrocarboneto (óleo desasfaltados) de tal qualidade elevada que eles podem ser alimentados em plantas de craqueamento catalítico de refinaria, tais como hidrocrackeamento e craqueamento catalítico de leito de fluido (FCC).

Referido pedido de patente IT-95A001095, descreve mais especificamente um processo que permite que o catalisador recuperado seja reciclado para o reator de hidrotratamento sem a necessidade de uma outra etapa de regeneração. É geralmente necessário efetuar uma lavagem na corrente reciclada para prevenir os sulfetos metálicos produzidos como um resultado da desmetalização, de acumular em tais níveis elevados de modo a prejudicar a eficiência do processo (reator de hidrotratamento, fundo de coluna, separadores, bombas e tubulação). Os volumes da corrente de lavagem portanto dependem do nível de metais na carga de alimentação e quantidade de sólidos que a corrente reciclada pode tolerar e que, com base na experiência dos requerentes, pode variar de 0,3- 4% da carga de alimentação sozinha. O catalisador é obviamente também fatalmente subtraído do ciclo de reação junto com a lavagem e deve consequentemente ser continuamente reintegrado em uma extensão equivalente.

Uma evolução desejável deste processo deve visar obter destilados sozinhos por razões econômicas óbvias e para simplificar consideravelmente o ciclo de refino, que é especificamente o que a presente invenção propõe, junto com outros objetivos.

A definição de um processo de conversão que permite a transformação total de cargas de alimentação pesadas em destilados

permaneceu até agora sem solução. O obstáculo principal consiste nos limites de operabilidade, principalmente a formação de coque, que são encontrados quando, a fim de completar a conversão de óleos pesados em destilados, as condições do reator de hidrogenação, se está com ou sem um catalisador suportado, tornam-se severas.

Mais especificamente, os objetivos em que um processo ideal (no momento não disponível) no campo do tratamento de resíduos deve ser visado, são os seguintes:

- maximizar a conversão sem produzir coque ou óleo combustível;
- maximizar a produção de destilados;
- opcionalmente controlar a reatividade do sistema (cinética de reações de conversão em destilados e cinética de reações que conduzem à formação de subprodutos) para minimizar os volumes de reação e portanto reduzir os custos de investimento, levando em consideração que referidas tecnologias aplicadas para a melhoria de óleos extra-pesados ou areias betuminosas, têm de ter potencialidades consideráveis.

Uma configuração de processo, portanto, foi surpreendentemente encontrada para o tratamento de cargas de alimentação pesadas com base em duas etapas onde, na primeira etapa, uma carga de alimentação pesada é efetivamente hidrotratada em um reator de pasta fluida com um catalisador disperso. O objetivo desta operação é demolir as estruturas de asfalto de peso molecular elevado para favorecer a remoção de Ni e V (hidrodesmetalização, HDM) e contemporaneamente para reduzir o teor de asfaltenos na carga de alimentação convertendo parte da mesma em destilados por meio de processos de desalquilação rápidos.

Na saída do primeiro reator de hidrotratamento, após separação de efluentes gasosos, o efluente líquido, contendo o catalisador disperso e sulfetos de Ni e V, é submetido a operações de separação unitárias

(destilações e desasfaltações ou possivelmente separações físicas dos sólidos compreendendo o catalisador) a fim de recuperar os produtos resultantes da reação de HDM e reações de hidrotratamento que acompanham os mesmos (HDS, HDN, HDA e HC).

5 O resíduo de asfalto contendo os sólidos em fase dispersa (catalisadores e sulfetos de N e V) é enviado para descarte ou outro ainda tratamento para recuperar os metais.

 Esta configuração particular é particularmente apropriada quando a carga de alimentação pesada tratada é extremamente reativa, o que
10 conduz a uma redução no volume da fração de asfalto, que é ainda concentrada através do uso em desasfaltamento de solventes tendo um poder de extração considerável (pentanos e hexanos).

 Quando cargas de alimentação particularmente reativas são tratadas, tais areias oleosas possivelmente produzidas a partir de mineração,
15 este processo demonstra ser particularmente vantajoso como os possíveis sedimentos orgânicos presentes na carga de alimentação são concentrados, juntos com os sólidos, nesta fração de asfalto.

 Uma alíquota de catalisador, que deve ser reintegrada, é inevitavelmente subtraída desta corrente contendo os produtos sólidos. Esta
20 cota pode ser mantida apropriadamente baixa operando com concentrações relativamente baixas de catalisador. O produto oleoso praticamente desmetalizado obtido é então enviado para uma segunda etapa onde pode ser tratado sob condições de concentração elevadas de catalisador e temperatura para diretamente obter produtos finais, ao mesmo tempo limitando a produção
25 indesejada de coque que impede a reciclagem do catalisador.

 Os inventores também verificaram que a tendência em direção à formação de coque depende de ambas, a concentração do catalisador de hidrogenação com base em um metal de transição (com concentrações elevadas de catalisador, a formação é praticamente suprimida dentro de uma

faixa de temperatura extensa, considerando que é evidente sob condições analogamente severas, quando o catalisador está presente em baixas concentrações), e também da natureza e quantidade de maltenos com relação aos asfaltenos presentes no sistema (um aumento na relação de maltenos/asfaltenos pode de fato criar uma situação de instabilidade que pode conduzir à precipitação dos asfaltenos e subseqüentemente à formação de coque).

Com relação ao primeiro aspecto, a operação em temperaturas elevadas com concentrações elevadas de catalisador permite que produtividades elevadas sejam alcançadas com um bom controle na formação de coque. Em processos convencionais, isto não é possível pois as concentrações elevadas de catalisador correspondem, em relação ao grau de lavagem, a um consumo elevado que pode pôr em perigo o aspecto econômico, na presente invenção entretanto este inconveniente é superado como uma desmetalização preventiva eficiente é efetuada.

Um aspecto positivo importante desta abordagem, entretanto, refere-se ao fato que reações de severidade elevada (isto é aquelas que levam a uma transformação total da carga de alimentação para destilados) são realizadas em um sistema sem uma certa quantidade de parafinas leves e maltenos (isto é os destilados da primeira etapa) e eles podem portanto funcionar em temperaturas relativamente elevadas sem se aproximar de problemas de instabilidade dos asfaltenos.

Para resumir, a característica específica desta abordagem consiste em visar duas etapas de hidrotratamento operando sob condições de severidade diferentes:

* o primeiro reator pode operar sob condições suficientemente brandas para evitar a formação indesejada de coque e favorecer as reações desejadas (obtendo uma desmetalização eficiente, um hidrocraqueamento significativo das cadeias laterais de alquila presentes nas estruturas aromáticas

pesadas

com a produção conseqüente de destilados e uma redução parcial nos asfaltenos). O uso de tempos de residência suficientemente reduzidos permite produtividades elevadas serem alcançadas;

5 * o segundo reator, por outro lado, pode operar sob condições forçadas (temperaturas elevadas e concentração elevada de catalisador), deste modo obtendo produtividades elevadas, como a capacidade hidrogenante pode ser melhorada, agora livre de aspectos de lavagem relacionados com a presença de outros metais e coque, bem como de problemas relacionados com
10 a instabilidade dos asfaltenos.

Separando as várias funções reativas do melhor modo possível, esta abordagem permite, por um lado, a produção direta de destilados semi-acabados requeridos pelo mercado com taxas de reação industrialmente aceitáveis para um processo de capacidade elevada e, por outro lado, a
15 formação de coque ser evitada sem a necessidade de efetuar uma lavagem (pelo menos no segundo reator de hidrotratamento), de outra forma visados nos esquemas até agora conhecidos.

Mais especificamente, o processo, objeto da presente invenção, para a conversão de cargas de alimentação pesadas selecionadas
20 dentre óleos crus pesados, resíduos de destilação de óleo cru ou provenientes de tratamento catalítico, alcatrões anuladores de viscosidade, alcatrões térmicos, betumes de areias oleosas, líquidos de carvões de diferentes origens e outras cargas de alimentação de ebulição elevada de uma origem de hidrocarboneto, conhecidos como "óleos pretos", compreende as seguintes
25 etapas:

- misturar a carga de alimentação pesada com um catalisador de hidrogenação apropriado e enviar a mistura obtida para uma primeira área de hidrotratamento (HT1) à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H_2S são introduzidos;

• enviar a corrente de efluente a partir de primeira área de hidrotratamento (HT1), contendo o produto de reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, a uma primeira área de destilação (D1) tendo uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea e/ou destilação atmosférica e/ou destilação a vácuo pelo que as várias frações provenientes da reação de hidrotratamento são separadas;

• enviar pelo menos parte do resíduo de destilação (alcatrão) ou líquido deixando a unidade de destilação de vaporização instantânea da primeira área de destilação (D1), contendo o catalisador em fase dispersa, rica em sulfetos metálicos produzidos por desmetalização da carga de alimentação e opcionalmente quantidades mínimas de coque, a uma área de desasfaltação (SDA) na presença de solventes ou para uma zona de separação física, obtendo, no caso da área de desasfaltação, duas correntes, uma consistindo de óleo desasfaltado (DAO), a outra contendo asfaltenos e produtos sólidos a serem enviados a descarte ou recuperação de metal;

• enviar a corrente consistindo de óleo desasfaltado (DAO) para uma segunda reação de hidrotratamento área (HT2), à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H_2S e um apropriado catalisador de hidrogenação são introduzidos;

• enviar a corrente de efluente a partir de segunda área de hidrotratamento (HT2), contendo o produto de reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, a uma segunda área de destilação (D2) tendo uma ou mais etapas de vaporização instantânea e/ou destilação pelo que as várias frações proveniente da segunda área de hidrotratamento são separadas;

• reciclar pelo menos parte do resíduo de destilação ou líquido deixando a unidade de destilação de vaporização instantânea da segunda área de destilação (D2), contendo o catalisador em fase dispersa.

A primeira área de destilação (D1) preferivelmente consiste de uma coluna de destilação atmosférica e uma coluna de destilação a vácuo,

alimentadas pela fração de fundo de referida coluna de destilação atmosférica. Uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea podem ser opcionalmente adicionadas antes de referida fase de coluna de destilação atmosférica para a segunda área de hidrotratamento (HT2).

5 Duas correntes são obtidas a partir de coluna de destilação a vácuo, uma corrente de fundo consistindo do resíduo de destilação, a outra essencialmente consistindo de gasóleo de vácuo (VGO) que podem ser opcionalmente enviadas, pelo menos parcialmente, à segunda área de hidrotratamento (HT2).

10 A segunda área de destilação (D2) preferivelmente consiste de uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea e uma coluna de destilação atmosférica, mesmo se em alguns casos a presença de uma coluna adicional operando sob vácuo pode ser considerada.

15 Substancialmente todo o resíduo de destilação (alcatrão) é preferivelmente reciclado para a segunda área de hidrotratamento (HT2).

20 As cargas de alimentação pesadas tratadas podem ser de uma natureza variada: elas podem ser selecionadas dentre óleos crus pesados, resíduos de destilação, óleos pesados provenientes de tratamento catalítico, tais como por exemplo óleos de ciclo pesados de tratamento de craqueamento catalítico, produtos de resíduo de tratamento de hidroconversão de leito fixo e/ou leito "em ebulição", alcatrões térmicos (provenientes de por exemplo anulação de redução ou processos térmicos similares), betumes de areias de óleos, líquidos de carvões de diferentes origens e outras cargas de alimentação de elevado ponto de ebulição de uma origem de hidrocarboneto conhecido na
25 técnica como "óleos pretos".

Os catalisadores usados podem ser selecionados dentre aqueles obtidas de precursores in-situ possíveis de serem decompostos (vários tipos de carboxilatos metálicos tais como naftanatos, octoatos, etc., derivados metálicos de ácidos fosfônicos, metalocarbonilas, heteropoliácidos, etc.) ou de

compostos pré-formados com base em um ou mais metais de transição tal como Ni, Co, Ru, W e Mo: o último é preferido graças a sua atividade catalítica elevada.

5 A concentração de metal de transição contida no catalisador alimentado para a primeira área de hidrotratamento está na faixa de 20 a 2.000 ppm, preferivelmente de 50 a 1.000 ppm.

A concentração de metal de transição contida no catalisador alimentado para a segunda área de hidrotratamento está na faixa de 1.000 a 30.000 ppm, preferivelmente de 3.000 a 20.000 ppm.

10 A primeira área de hidrotratamento pode consistir de um ou mais reatores: parte da destilados produzidos no primeiro reator pode ser enviada para os reatores subsequentes.

Referida primeira área de hidrotratamento preferivelmente opera a uma temperatura na faixa de 360 a 480°C, mais preferivelmente de 15 380 a 440°C, a uma pressão na faixa de 3 a 30 MPa, mais preferivelmente de 10 a 20 MPa, e com um tempo de residência variando de 0,1 a 5 h, preferivelmente de 0,5 a 3,5 h.

A segunda área de hidrotratamento pode consistir de um ou mais reatores: parte da destilados produzidos no primeiro reator de referida 20 área pode ser enviada ao reatores subsequentes de referida área.

Referida segunda área de hidrotratamento preferivelmente opera a uma temperatura na faixa de 400 a 480°C, mais preferivelmente de 420 a 460°C, a uma pressão na faixa de 3 a 30 MPa, mais preferivelmente de 10 a 20 MPa, e com um tempo de residência variando de 0,5 a 6 h, 25 preferivelmente de 1 a 4 h.

Hidrogênio é alimentado para o reator, que pode operar em ambos, um modo de fluxo baixo e, preferivelmente, fluxo elevado. Referido gás pode ser alimentado para várias seções do reator.

A seção de vácuo da primeira área de destilação

preferivelmente opera em uma pressão reduzida na faixa de 0,005 a 1 atm, mais preferivelmente de 0,015 a 0,1 atm.

5 A seção de vácuo, quando presente, da segunda área de destilação preferivelmente opera a pressão reduzida na faixa de 0,005 a 1 atm, mais preferivelmente de 0,015 a 0,1 atm.

A etapa de desasfaltagem, efetuada por meio de uma extração com solvente, quer hidrocarboneto ou não hidrocarboneto, preferivelmente com parafinas ou iso-parafinas tendo de 3 a 6, preferivelmente de 4 a 5, átomos de carbono, é normalmente realizada a temperaturas na faixa de 40 a 10 230°C e uma pressão de 0,1 a 7 MPa. Pode também consistir de uma ou mais seções operando com o mesmo solvente ou solventes diferentes; a recuperação do solvente pode ser efetuada sob condições sub-críticas ou condições super-críticas com uma ou mais etapas, deste modo permitindo um outro fracionamento entre o óleo desasfaltado (DAO) e resinas.

15 Incorporando o processo descrito na aplicação de patente IT-MI2003A-000692 no presente pedido de patente, uma outra seção secundária pode estar opcionalmente presente para o pós-tratamento de hidrogenação em um reator de leito fixo da fração C₂-500°C, preferivelmente a fração C₅-350°C, proveniente da seção de separadores de pressão elevada considerados 20 a montante da primeira e segunda área de destilação e a jusante da seção de hidrotratamento (HT1) e seção de hidrotratamento (HT2).

A seção de hidrotratamento de leito fixo das frações leves obtidas a partir de pré-etapas de separação efetuadas em uma pressão elevada no produtos de reação de hidrotratamento (HT1 e HT2) podem ser 25 compartilhados.

Em adição à possível seção de pós-tratamento hidrogenante secundária pode opcionalmente haver uma outra seção de pós-tratamento secundário do asfalto corrente contendo o produtos sólidos, que podem ser ainda enriquecidos na fração inorgânica.

Neste caso, pelo menos uma parte da corrente contendo asfaltenos, proveniente da seção de desasfaltação (SDA), é enviada para uma seção de tratamento com um solvente apropriado para a separação do produto em uma fração sólida e uma fração líquida da qual referido solvente pode
5 subsequente ser removido.

Referida seção de tratamento possível de pelo menos parte da corrente contendo asfaltenos consiste de um etapa desoleante com solvente (tolueno ou gasóleo ou outras correntes ricas em compostos aromáticos) e separação de sólido a partir de fração líquida.

10 A fração líquida obtida pode ser alimentada, pelo menos parcialmente, para a "poça de óleo combustível", como tal ou após ser separadas a partir de solvente e/ou após a adição de um agente de fluxo apropriado, onde, em alguns casos, o solvente e agente de fluxo podem coincidir.

15 A fração de sólido pode estar disposta como tal ou, mais vantajosamente, pode ser enviada a um tratamento de recuperação seletivo de metais.

A etapa desoleante consiste no tratamento de pelo menos parte da corrente contendo asfaltenos com um solvente capaz de reduzir a maior
20 quantidade possível de compostos orgânicos para o estado líquido, deixando os sulfetos de metal, coque e resíduos carbonáceos mais refratários

("tolueno insolúvel" ou similar) e possíveis outros solventes inorgânicos no estado sólido.

Considerando que os componentes de uma natureza metálica
25 podem tornar-se pirofóricos quando muito secos, é aconselhável operar em uma atmosfera inerte, como muito possível sem oxigênio e umidade.

Solventes diferentes podem ser vantajosamente usados nesta fase "desoleante"; juntamente com esses, solventes aromáticos tais como tolueno e/ou misturas de xilenos, cargas de alimentação de hidrocarboneto

disponíveis na planta tais como o gasóleo produzido nisso, ou na refinaria tais como, por exemplo, Óleo de ciclo leve provenientes da unidade de FCC ou gasóleo térmico proveniente da unidade de unidade de anulação de viscosidade/craqueadora térmica.

5 Dentro de certos limites, a taxa da operação é facilitada aumentando a temperatura e tempo de reação, mas por razões econômicas um aumento excessivo não é aconselhável.

 As temperaturas operantes dependem do solvente usado e as condições de pressão; temperaturas na faixa de 80 a 150°C são geralmente
10 recomendadas; os tempos de reação pode variar entre 0,1 e 12 h, preferivelmente entre 0,5 e 4 h.

 A relação volumétrica entre o solvente e corrente contendo asfaltenos é também uma importante variável a ser considerada; pode variar de 1 a 10 (em peso), preferivelmente de 1 a 5, mais preferivelmente de 1,5 a
15 3,5.

 Uma vez que a fase de mistura entre o solvente e a corrente contendo asfaltenos foi completada, o efluente mantido sob agitação é enviado para uma seção de separação do líquido a partir de fase sólida.

 Esta operação pode ser uma daquelas tipicamente usadas em
20 prática industrial, tal como decantação, centrifugação e filtração.

 A fase líquida pode então ser enviada para fase de extração com recuperação do solvente, que é reciclado para a primeira etapa (desoleante) para o tratamento da corrente de lavagem. A fração pesada restante pode ser vantajosamente usada na refinaria como uma corrente
25 praticamente livre de metais de e com um teor relativamente baixo de enxofre. Se a operação de tratamento é efetuada com um gasóleo, por exemplo, parte deste gasóleo pode ser deixada em um produto pesado de modo a trazer* a especificação para a "poça de óleo combustível".

 A parte sólida pode ser disposta de como tal ou pode ser

enviada para tratamento para a recuperação seletiva de metais.

Uma forma de realização preferida da presente invenção agora é provida com a ajuda da figura 1 anexa que não deve ser considerada uma limitação do escopo da invenção.

5 A carga de alimentação pesada (1) é misturada com catalisador fresco (2) e enviada para a primeira área de hidrotratamento (HT1) consistindo de um ou mais reatores em série e/ou em paralelo onde hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio/H₂S (3) é introduzida. A corrente (4) deixa a seção de reação HT1, contendo o produto de reação e o catalisador na fase dispersa, que é enviado para a primeira área destilação (D1) consistindo de
10 uma coluna de destilação atmosférica (D1_A) e a coluna de destilação sob vácuo (D1_v).

 A partir de coluna de destilação atmosférica (D1_A), as frações mais leves (D1₁, D1₂, D1₃,... D1_n) são separadas a partir da fração mais pesada no fundo (5) que é alimentado para a coluna de destilação a vácuo
15 (D1_v) separando duas correntes, uma essencialmente consistindo de gasóleo de vácuo (6), a outra (7) no fundo, que forma o resíduo de destilação da primeira área de destilação que é enviada para a seção de desasfaltação (SDA), referida operação sendo efetuada por meio de extração de solvente.

20 Duas correntes são obtidas a partir da unidade de desasfaltação: uma consistindo de DAO (8), a outra contendo asfaltenos (9).

 A corrente contendo asfaltenos e produtos sólidos (9) é enviada para descarte ou possível tratamento para a recuperação dos metais.

25 A corrente consistindo de DAO (8) é enviada para uma segunda área hydrogenante (HT2), consistindo de um reator hydrogenantes em que o hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio/H₂S (3) é introduzida. A corrente (10) deixa este reator (HT2), contendo o produto de reação e o catalisador na fase dispersa, que é enviado a uma segunda área de destilação

(D2) consistindo de uma coluna de destilação atmosférica a fim de separar as frações mais leves ($D2_1$, $D2_2$, $D2_3$ $D2_n$) a partir da fração mais pesada no fundo (11) que é reciclada para a segunda área de hidrotratamento (HT2).

5 Alguns exemplos são providos abaixo para uma melhor ilustração da invenção, que não deve de nenhuma forma ser considerada como sendo limitada a ou por meio disso.

Exemplo 1

Seguindo o esquema representado na Figura 1, com referência ao tratamento de HT1, a seguinte experimentação foi efetuada. Os testes catalíticos foram realizados usando um micro-autoclave agitado de 30 cm³ de acordo com o seguinte procedimento de operação geral:

10 - aproximadamente 10 g da carga de alimentação e precursor de catalisador baseado em molibdênio são carregado no reator; - o sistema é então pressurizado com hidrogênio e colocado na temperatura desejada por meio de um forno aquecido eletricamente (pressão total sob as condições de reação: 16 MPa);

15 - durante a reação o sistema é mantido sob agitação por meio de um sistema capilar oscilante operando em uma taxa de rotação de 900 rpm; a pressão total é mantida constante por meio de um sistema reintegrante automático do hidrogênio consumido;

20 - no final do teste, a extinção da reação é efetuada; o autoclave é então despressurizado e os gases coletados em uma saco; as amostras gasosas são subseqüentemente enviadas para a análise de cromatográfica de gás;

25 - o produto de reação é recuperado e filtrado para separar o catalisador. A fração líquida é analisada para a determinação dos rendimentos e qualidade dos produtos.

Os teste foram realizados usando a carga de alimentação indicada na Tabela 1.

Tabela 1: Características de resíduos de vácuo de Borealis

Carga de Alimentação	Asfaltenos C5 (% em peso)	Ni+V (ppm)
Resíduo de vácuo	22,0	131

Seguindo o esquema representado na Figura 1 com referência ao HT1 tratamento, a seguinte experimentação foi efetuada. operando em uma temperatura de 415°C, com uma concentração de catalisador correspondendo a 500 ppm de molibdênio e durante um tempo de reação de 3 horas, uma concentração de asfaltenos residuais de 6,5% foi obtida, correspondendo a um desasfaltamento de 70% e uma concentração de metal de 9 ppm, correspondendo a um desasfaltamento de 93%.

Exemplo 2

O mesmo método foi usado como no exemplo 1, mas um resíduo de vácuo diferente foi tratado, cujo características são mostradas na Tabela 2.

Tabela 2: Características de resíduo de vácuo de Ural

Carga de Alimentação	Asfaltenos C5 (% em peso)	Ni+V (ppm)
Resíduo de vácuo	16,3	341

Uma concentração de asfaltenos residuais de 10,4%, correspondendo a um desasfaltamento de 36% e uma concentração de metais de 15 ppm, correspondendo a um desasfaltamento de 96%, foi obtida operando em uma temperatura de 430°C, uma concentração de catalisador correspondendo a 500 ppm de molibdênio, e com um tempo de reação de 1 hora.

Exemplo 3

Seguindo o esquema representado na Figura 1 com referência ao HT1, Destilação 1 e SDA tratamento, a seguinte experimentação foi efetuada.

Etapas de Hidrotratamento 1

- Reator: aço de 3,500 cm³ equipado com agitador magnético

• Catalisador: 500 ppm de Mo/carga de alimentação adicionadas usando um percursos organometálico solúvel em óleo contendo 15% em peso de metal

• Temperatura: 430°C

5 • Pressão: 16 MPa de hidrogênio

• Tempo de reação: 1,5 h

As propriedades da carga de alimentação são aquelas indicadas na Tabela 2 de Exemplo 2. Um teste foi realizado de acordo com o procedimento descrito abaixo. O reator foi carregado com o resíduo e composto de molibdênio e pressurizado com hidrogênio. A reação foi realizada sob as condições de operação indicadas. Quando o teste foi completado, extinção foi efetuada; o autoclave foi despressurizado e os gases coletados em um saco para análise de cromatográfica de gás. O produto líquido presente no reator foi submetido a destilação e para desasfaltamento subsequente com pentano.

Etapas de destilação

Esta foi efetuada usando equipamento de laboratório para cargas de alimentação de óleo destilante.

Etapas desasfaltante (SDA)

20 • Carga de alimentação: resíduo produzidos a partir de reação de hidrogenação

• Agente desasfaltante: n-pentano

• Temperatura: de 80 a 180°C

O produto a ser desasfaltado e um volume de solvente igual a 8-10 vezes o volume de resíduo são carregados em um autoclave. A carga de alimentação e mistura de solvente é aquecida para uma temperatura de 80-180°C e submetida a agitação (800 rpm) por meio de um agitador mecânico por um período de 30 minutos. No final da operação, decantação é efetuada e a separação de duas fases, a fase de asfalto que é depositada no fundo do

autoclave, e a fase de óleo desasfaltado diluído no solvente. A decantação dura cerca de duas horas. A fase de solvente DAO é transferida, por meio de um sistema de recuperação apropriado, para um segundo tanque. A fase de solvente DAO é então recuperada, e o solvente é subsequentelemente eliminado por evaporação.

Resultados da experimentação

Seguindo o procedimento descrito acima, os resultados indicados na Tabela 3 foram obtidos.

Tabela 3: Rendimentos e qualidade de produtos.

	n-C5
Rendimento de DAO	95,9
RCC (% em peso)	7,22
Ni (ppm)	6
V (ppm)	1
Mo (ppm)	<0,5

Exemplo 4

Seguindo o esquema representado na Figura 1, com referência à etapa de reação HT2, a seguinte experimentação foi efetuada.

Etapa de hidrotratamento 2

Os testes catalíticos foram realizados usando um micro-autoclave agitado de 30 cm³ de acordo com o seguinte procedimento de operação geral:

- aproximadamente 10 g da carga de alimentação e percursos de catalisador baseado em molibdênio são carregados no reator;

- o sistema é então pressurizado com hidrogênio e colocado na temperatura desejada por meio de um forno aquecido eletricamente,

- durante a reação o sistema é mantido sob agitação por meio de um sistema capilar oscilante operando em uma taxa de rotação de 900 rpm,- a pressão total é mantida constante por meio de um sistema reintegrante automático do hidrogênio consumido;

- no final do teste, a extinção da reação é efetuada; o autoclave é então despressurizado e os gases coletados em um saco; as amostras gasosas são subseqüentemente enviadas para análise de cromatográfica de gás;

- o produto de reação é recuperado e filtrado para separar o catalisador. A fração líquida é analisada para a determinação dos rendimentos e qualidade dos produtos.

A carga de alimentação usada para o teste foi preparada do Exemplo 3, e especificamente a partir de DAO obtido pelo desasfaltamento com n-pentano dos resíduo produzido pela reação de hidrogenação na presença de catalisador disperso.

Operando a 450°C, com uma concentração de catalisador de 6.000 ppm e com um tempo de reação de 2 h, a conversão de DAO 500⁺ de 80,1% para produtos destilados e uma dessulfuração de 68,3% foi obtida.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a conversão de cargas de alimentação pesadas selecionadas dentre óleos crus pesados, resíduos de destilação de óleo cru ou proveniente de tratamento catalítico, alcatrões anuladores de viscosidade, alcatrões térmicos, betumes de areias oleosas, líquidos de carvões de diferentes origens e outras cargas de alimentação de elevado ponto de ebulição de uma natureza de hidrocarboneto conhecida como "óleos pretos",

caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas:

• misturar a carga de alimentação pesada com um catalisador de hidrogenação apropriado e enviar a mistura obtida para uma primeira área de hidrotratamento (HT1) à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H_2S são introduzidos;

• enviar a corrente de efluente a partir da primeira área de hidrotratamento (HT1), contendo o produto de reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, a uma primeira área de destilação (D1) tendo uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea e/ou destilação atmosférica e/ou destilação a vácuo pelo que as várias frações provenientes a partir da reação de hidrotratamento são separadas;

• enviar pelo menos parte do resíduo de destilação (alcatrão) ou o líquido deixando a unidade de destilação de vaporização instantânea da primeira área de destilação (D1), contendo o catalisador em fase dispersa, rica em sulfetos metálicos produzidos por desmetalização da carga de alimentação e opcionalmente quantidades mínimas de coque, a uma área de desasfaltação (SDA) na presença de solventes obtendo duas correntes, uma consistindo de óleo desasfaltado (DAO), a outra contendo asfaltenos e sólidos a serem enviados a descarte ou para a recuperação de metal,

- enviar a corrente consistindo de óleo desasfaltado (DAO) a uma segunda área de hidrotratamento (HT2), à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H_2S e um apropriado catalisador de hidrogenação são

introduzidos;

- enviar a corrente de efluente a partir de segunda área de hidrotratamento (HT2), contendo o produto de reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, a uma segunda área de destilação (D2) tendo uma ou mais etapas de vaporização instantânea e/ou destilação pelo que as várias frações provenientes a partir de segunda área de hidrotratamento são separadas;

- reciclar pelo menos parte do resíduo de destilação ou líquido deixando a unidade de destilação de vaporização instantânea da segunda área de destilação (D2), contendo o catalisador em fase dispersa para a segunda área de hidrotratamento (HT2);

em que as ditas duas etapas de hidrotratamento HT1 e HT2 operam sob diferentes condições de severidade.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a primeira área de destilação (D1) consiste de uma coluna de destilação atmosférica e uma coluna de destilação a vácuo, alimentadas pela fração de fundo de referida coluna de destilação atmosférica.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea são adicionadas antes da coluna de destilação atmosférica.

4. Processo de acordo com a reivindicação 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que as duas correntes são obtidas a partir de coluna de destilação a vácuo, uma corrente de fundo consistindo do resíduo de destilação da primeira área de destilação, a outra essencialmente consistindo de gasóleo de vácuo (VGO).

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que pelo menos parte da corrente essencialmente consistindo de gasóleo de vácuo (VGO) é reciclada para a segunda área de hidrotratamento (HT2).

6. Processo de acordo com pelo menos uma das reivindicações

de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que pelo menos parte da corrente contendo asfaltenos, provenientes a partir de seção de desasfaltação (SDA), é enviada para uma seção de tratamento com um apropriado solvente para separar o produto em uma fração sólida e uma fração líquida da qual referido solvente pode ser subsequentemente separado, pelo menos parte da fração líquida sendo enviada, como tal o após separação a partir de solvente e/ou após a adição de um apropriado agente de fluxo, para a fração de óleo combustível, e a fração sólida sendo enviada para um outro tratamento para a recuperação seletiva dos metais.

10 7. Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o solvente usado na seção de tratamento é um solvente aromático ou uma mistura de gasóleos produzidos no próprio processo ou disponíveis na refinaria.

15 8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a segunda área de destilação (D2) consiste de uma ou mais etapas de destilação de vaporização instantânea e uma coluna de destilação.

20 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que todo o resíduo de destilação (alcatrão) ou o líquido deixando a unidade de destilação de vaporização instantânea da segunda área de destilação (D2) é reciclado para a segunda área de hidrotratamento (HT2).

 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a seção de vácuo da primeira área de destilação opera a pressão reduzida na faixa de 0,005 a 1 atm.

25 11. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a seção de vácuo da primeira área de destilação opera a pressão reduzida, na faixa de 0,015 a 0,1 atm.

 12. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a seção de vácuo da segunda área de destilação opera a pressão reduzida, na faixa de 0,005 a 0,1 atm.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que a seção de vácuo da segunda área de destilação opera a pressão reduzida, na faixa de 0,015 a 0,1 atm.

5 14. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a etapa da primeira área de hidrotratamento (HT1) é realizada a temperatura na faixa de 360 a 480°C e a uma pressão na faixa de 3 a 30 MPa.

15. Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato a etapa da primeira área de hidrotratamento (HT1) é realizada a temperatura na faixa de 380 a 440°C e uma pressão na faixa de 10 a 20 MPa.

10 16. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa da segunda área de hidrotratamento (HT2) é realizada a temperatura na faixa de 400 a 480°C e a uma pressão na faixa de 3 a 30 MPa.

15 17. Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a etapa da segunda área de hidrotratamento (HT2) é realizada a temperatura na faixa de 420 a 460°C e a uma pressão na faixa de 10 a 20 MPa.

18. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a etapa de desasfaltação é realizada em temperaturas na faixa de 40 a 200°C e uma pressão na faixa de 0.1 a 7 MPa.

20 19. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o solvente de desasfaltação é uma parafina leve com de 3 a 7 átomos de carbono.

20. Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado pelo fato de que o solvente de desasfaltação é uma parafina leve com de 5 a 6 átomos de carbono.

25 21. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que a etapa de desasfaltação é efetuada sob condições sub-críticas ou super-críticas com uma ou mais etapas.

22. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidrogenação é um precursor decomponível

ou um composto preformado com base em um ou mais metais de transição.

23. Processo de acordo com a reivindicação 22 caracterizado pelo fato de que o metal de transição é molibdênio.

24. Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo fato de que a concentração de metal contido no catalisador alimentado para a primeira área de hidrotratamento está na faixa de 20 a 2.000 ppm.

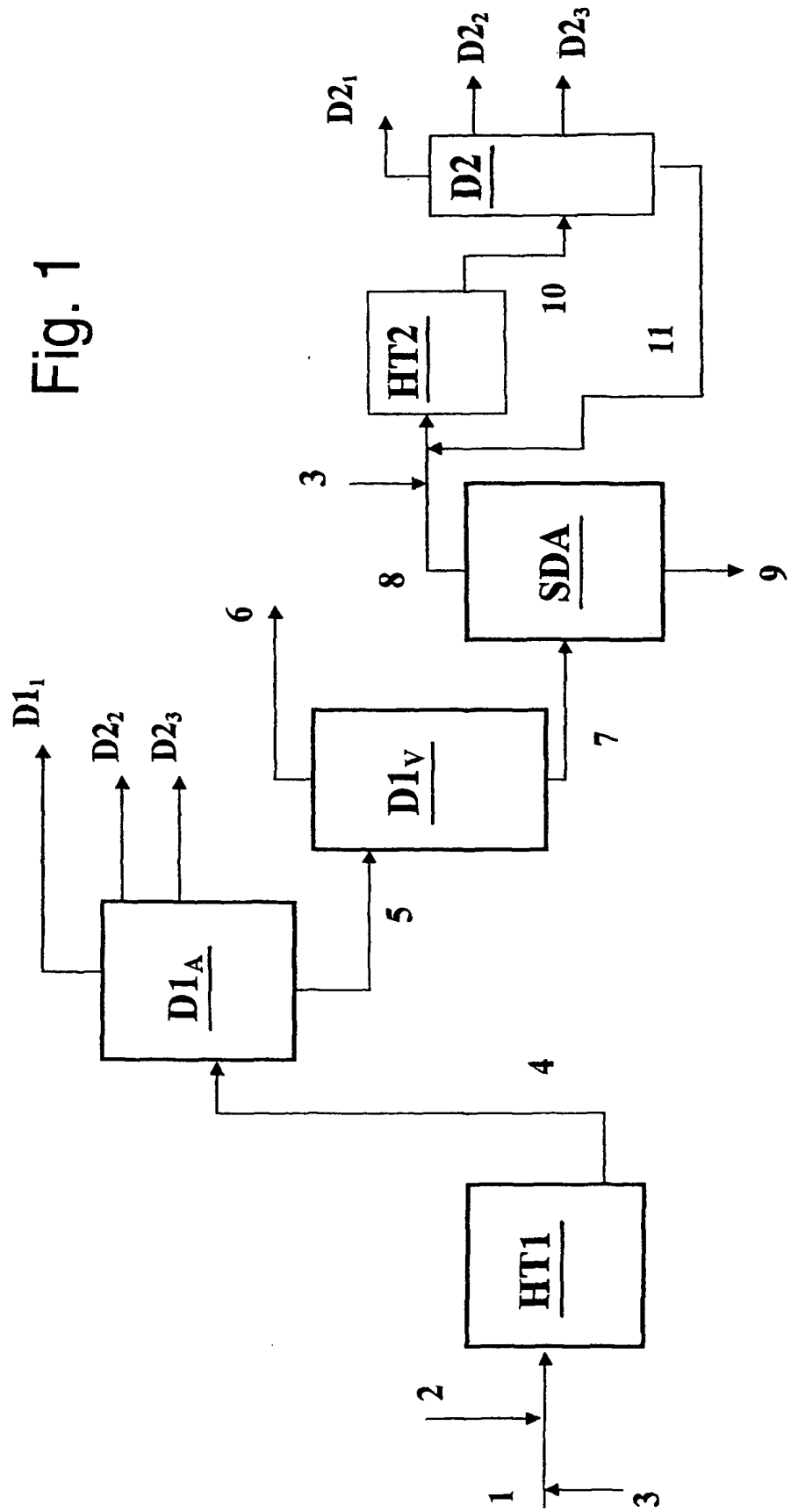
25. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que a concentração do metal de transição contido no catalisador alimentado para a primeira área de hidrotratamento está na faixa de 50 a 1.000 ppm.

26. Processo de acordo com a reivindicação 24, caracterizado pelo fato de que a concentração do metal de transição contido no catalisador alimentado para a segunda área de hidrotratamento está na faixa de 1.000 a 30.000 ppm.

27. Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de que a concentração do metal de transição contido no catalisador alimentado para a segunda área de hidrotratamento está na faixa de 3.000 a 20.000 ppm.

28. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o efluente a partir de primeira área de hidrotratamento, contendo o produto da reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, antes de serem enviados para a primeira área de destilação (D1), é submetido a etapa de pré-separação efetuada em pressão elevada de modo a obter uma fração leve e uma fração pesada, somente a referida fração pesada sendo enviada para referida primeira área de destilação (D1).

29. Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de que a fração leve obtida por meio da etapa de separação em fração elevada, é enviada para uma pós-seção de tratamento de hidrogenação secundária, produzindo a fração mais leve contendo gás C₁-C₄ e H₂S fração leve contendo nafta e gásóleo hidrotratados.



RESUMO

“PROCESSO PARA A CONVERSÃO DE CARGAS DE ALIMENTAÇÃO PESADAS”

Processo para a conversão de cargas de alimentação pesadas selecionadas dentre óleos crus pesados, resíduos de destilação de tratamento de óleo cru ou catalítico, "alcatrões anuladores de viscosidade", 'alcatrões térmicos', betumes de 'areias oleosas', líquidos de carvões de diferentes origens e outras cargas de alimentação de ponto de ebulição elevado de uma origem de hidrocarboneto, compreendendo as seguintes etapas: • misturar a

5 carga de alimentação pesada com um catalisador de hidrogenação apropriado e enviar a mistura obtida para uma primeira área de hidrotratamento (HT1) à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H₂S são introduzidos; •

10 enviar a corrente de efluente a partir de primeira área de hidrotratamento (HT1), contendo o produto de reação de hidrotratamento e o catalisador na fase dispersa, a uma primeira área de destilação (D1) tendo uma ou mais

15 etapas de destilação de vaporização instantânea e/ou destilação atmosférica e/ou destilação a vácuo pelo que as várias frações provenientes a partir de reação de hidrotratamento são separadas; • enviar pelo menos parte do resíduo de destilação (alcatrão) ou líquido deixando a unidade de destilação de

20 vaporização instantânea da primeira área de destilação (D1), contendo o catalisador em fase dispersa, rica em sulfetos metálicos produzidos por desmetalção da carga de alimentação e opcionalmente quantidades mínimas de coque, a uma área de desasfaltação (SDA) na presença de solventes obtendo duas correntes, uma consistindo de óleo desasfaltado (DAO), a outra

25 contendo asfaltenos e sólidos a serem enviados a descarte ou para recuperação de metal; • enviar a corrente consistindo de óleo desasfaltado (DAO) a uma segunda área de hidrotratamento (HT2), à qual hidrogênio ou uma mistura de hidrogênio e H₂S e um apropriado catalisador de hidrogenação são introduzidos; • enviar a corrente de efluente a partir de segunda área de