



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

(11) PI 0900789-0 B1

(22) Data do Depósito: 27/04/2009

(45) Data de Concessão: 06/02/2018



* B R P I 0 9 0 0 7 8 9 B 1 *

(54) Título: PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE BIOMASSA DILUÍDO EM CORRENTE DE REFINO DE PETRÓLEO

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10G 45/00; C10G 47/00; C10G 69/00

(73) Titular(es): PETROLEO BRASILEIRO S.A. - PETROBRÁS

(72) Inventor(es): JEFFERSON ROBERTO GOMES; JOSÉ LUIZ ZOTIN; MARCELO EDRAI
PACHECO; RAISSA MARIA COTTA FERREIRA DA SILVA

PROCESSO DE HIDROTRATAMENTO DE ÓLEO DE BIOMASSA DILUÍDO EM CORRENTE DE REFINO DE PETRÓLEO

CAMPO DA INVENÇÃO

O processo se insere no campo da produção de combustível líquido
5 hidrotratado no refino de petróleo por co-processamento de um óleo de biomassa
contendo triglicerídeos e/ou ácidos graxos e uma corrente de refino de petróleo de
unidades de hidrotratamento - HDT. Mais especificamente, a carga do processo é
introduzida em um primeiro leito catalítico monometálico, sulfetado, e atravessa
pelo menos um leito catalítico usual de HDT, com controle das reações de
10 hidroconversão do óleo de biomassa, minimizando a produção de gases CO, CO₂
e CH₄, enquanto mantém os níveis de hidrogenação de insaturações dos
hidrocarbonetos e de remoção de contaminantes heteroatômicos da corrente de
refino de petróleo.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

15 É grande o interesse no processamento de biomassa para obtenção de
combustíveis em substituição aos combustíveis fósseis não-renováveis,
contribuindo assim para a proteção do meio ambiente.

A partir de biomassa são usualmente obtidos óleos ricos em triglicerídeos,
amplamente utilizados na indústria, aqui denominados óleos de biomassa,
20 incluindo óleos vegetais e lipídeos de gorduras animal que fornecem ácidos
graxos por diversos mecanismos de reação.

Óleos e gorduras são constituídos predominantemente por triglicerídeos de
ácidos graxos com cadeia carbônica de número par de átomos de carbono,
saturadas ou insaturadas. Nos óleos predominam glicerídeos de ácidos graxos
25 com cadeias carbônicas insaturadas enquanto nas gorduras predominam
glicerídeos de ácidos graxos saturados.

Alguns óleos de biomassa vêm sendo utilizados diretamente como
combustíveis ou processados em biodiesel constituídos por ésteres de ácidos
graxos, como também co-processados em unidades de refino de petróleo para
30 obtenção de combustíveis com a contribuição de hidrocarbonetos gerados de
fontes renováveis.

O co-processamento de óleo de biomassa no refino de petróleo objetiva a
conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos combustíveis, podendo utilizar



vantajosamente a infra-estrutura de uma refinaria com pequenas modificações e com benefício potencial em relação ao custo de produção e distribuição de biocombustíveis em pequena escala. Entretanto, existem barreiras econômicas quanto ao custo de produção do produto do co-processamento, barreiras políticas em relação à produção de biocombustível, além de barreiras tecnológicas tais como: o limite do volume do óleo de biomassa admissível em um co-processamento no refino de petróleo, o consumo de hidrogênio para reações de hidroconversão dos triglicerídeos, e reações de descarboxilação/descarbonilação de ácidos graxos com geração de produtos gasosos CO e CO₂ que são posteriormente hidrogenados gerando CH₄.

Por exemplo, uma unidade de refino de hidrotratamento catalítico - HDT objetiva a hidrogenação de correntes de refino para remoção de contaminantes tais como nitrogênio, enxofre, oxigênio e metais, além da hidrogenação de insaturações de hidrocarbonetos. Neste caso, o produto tem essencialmente a mesma faixa de destilação da carga, embora possa haver produção secundária de produtos mais leves por reações de hidrocrackeamento. Tais constituintes de correntes de refino não só interferem nos processos em si como também prejudicam a qualidade dos produtos obtidos no refino de petróleo. Em particular, uma unidade de HDT visa não só melhorar a qualidade de correntes de refino de petróleo como também especificar produtos tais como querosene, óleo diesel, e óleo combustível; as condições de processo diferindo segundo as características da carga e do catalisador indicado para as reações desejadas.

De um modo geral, um processo convencional de HDT inclui a passagem de uma corrente de hidrocarbonetos de petróleo com uma corrente de hidrogênio em um reator de leito catalítico fixo, em condições de pressão entre 1 e 15 MPa, e de temperatura média entre 280°C e 400°C. Por se tratarem de reações exotérmicas e de o reator operar de forma adiabática, ocorre um aumento de temperatura ao longo do leito catalítico. Entretanto, o processo impõe limites ao aumento de temperatura, normalmente a 40°C por leito catalítico, para minimizar a desativação do catalisador e garantir um tempo de campanha mínimo de 1 a 2 anos. Por outro lado, quando o calor de reação é muito elevado e o aumento de temperatura é excessivo, o reator pode ser projetado com mais de um leito catalítico e uma corrente de reciclo de gás pode ser injetada para reduzir a

temperatura do leito e adicionalmente repor o hidrogênio consumido nas reações.

No caso de mais de um leito catalítico, a exotermicidade é maior no primeiro leito, devido à presença de constituintes mais reativos e à maior concentração de reagentes, e, conseqüentemente, à maior taxa de reação; assim, os reagentes
5 mais refratários continuam reagindo a uma menor taxa de reação ao longo dos leitos catalíticos subsequentes no reator de HDT.

Portanto, um fator relevante no processo convencional de HDT de correntes do refino de petróleo, que dificulta o co-processamento de um óleo de biomassa, é a elevada exotermicidade das reações de hidroconversão dos
10 triglicerídeos e a geração de gases H_2O , CO e CO_2 por reações de descarboxilação/descarbonização dos ácidos graxos constituintes.

Em reator de HDT de leito fixo, geralmente são utilizados catalisadores bimetálicos na forma de óxido de metais (Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W e Ni-W), suportados em materiais com elevada área específica e elevada porosidade,
15 sendo um dos materiais mais empregados a γ -alumina ($\gamma-Al_2O_3$) com área específica entre 200 e 400 m^2/g e volume de poros de 0,5 a 1,0 cm^3/g . Além de fornecer área específica elevada, na qual os componentes ativos encontram-se dispersos sob a forma de pequenas partículas, o suporte fornece resistência mecânica e estabilidade térmica impedindo a sinterização do catalisador no
20 interior do reator.

Tais catalisadores são usualmente sulfetados para obter a forma mais ativa do leito catalítico no processo. E, como existe um efeito sinérgico entre os sulfetos de metais do grupo VI-B, (Mo e W) e grupo VIII (Co e Ni), a atividade dos catalisadores contendo sulfetos de ambos os grupos é muito superior a da
25 atividade dos sulfetos individuais.

Em síntese, o co-proessamento de triglicerídeos está fundamentado nas características do catalisador utilizado, nas reações de hidroconversão e nas características estruturais dos constituintes da carga.

Em condições de hidroconversão, ocorrem inicialmente reações de
30 hidrogenação das duplas ligações, seguidas de reações de craqueamento térmico das cadeias carbônicas saturadas e de maior número de átomos de carbono. São gerados ácidos carboxílicos e acroleína; os ácidos carboxílicos podem reagir por mecanismo de descarboxilação resultando em CO_2 , bem por descarbonilação,



produzindo CO e H₂O ou por mecanismo de desidratação produzindo n-parafinas correspondentes e H₂O; as moléculas de acroleína reagem em presença do catalisador, gerando C₃; e o CO reage com hidrogênio, gerando CH₄ e H₂O.

5 Desta forma, tal como ensina o documento de patente PI 0500591-4, a hidroconversão de óleos ricos em triglicerídeos em mistura com hidrocarbonetos de petróleo, quando co-processados em uma unidade de HDT, resultam em uma alternativa vantajosa que agrega qualidade ao óleo diesel produzido. Porém, neste caso, a geração de produtos gasosos (CO, CO₂ e CH₄) pode inviabilizar o co-processamento em reatores com leito catalítico constituído por catalisadores 10 bimetálicos, na forma de óxido metálico de metais do grupo VIB, promovidos por metais do grupo VIII, dispersos em suportes de elevada área superficial e sulfetados em sua forma mais ativa.

Resultado semelhante se evidencia no documento de patente US11/342888, para a produção de hidrocarbonetos com ponto de ebulição na 15 faixa de diesel, por co-processamento de óleos vegetais com LCO em condições de hidrotratamento em reatores com catalisador em leito fixo ou leito fluidizado.

Portanto, é do conhecimento da técnica que o aumento da concentração de gases (CO, CO₂ e CH₄) no meio reacional compromete a atividade catalítica quanto à remoção de contaminantes e à hidrogenação de hidrocarbonetos 20 insaturados de petróleo para obter o produto líquido hidrotratado. A redução da pressão parcial de H₂ na zona de reação, que se verifica com o aumento de CH₄ na corrente de reciclo de gás, é a principal causa do decréscimo da atividade catalítica na zona de reação.

O pedido de patente US11/963,760 ensina uma solução para o problema 25 da redução da pressão parcial de H₂ em um processo de HDT com dois reatores em série e separação intermediária dos produtos gasosos (CO, CO₂, H₂O, H₂S e NH₃) gerados no primeiro reator. Este processo utiliza uma carga constituída pela mistura de um óleo de origem animal ou vegetal e hidrocarbonetos de petróleo para produzir um combustível contendo menos de 50mg/kg de enxofre.

30 É evidente, portanto, a busca de alternativas para o co-processamento de óleos de biomassa e hidrocarbonetos de petróleo para obtenção de produtos combustíveis de maior valor agregado, com ponto de ebulição na faixa de: querosene, diesel e óleo combustível.

Descreve-se a seguir um processo de hidrotratamento de óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino de petróleo, tal que apresenta ganhos de conversão e de seletividade para a produção de produto líquido hidrotratado em uma unidade de HDT de correntes de refino de petróleo, combinando o controle das reações de hidroconversão dos triglicerídeos de um óleo de biomassa com o das reações de hidrogenação de insaturações dos hidrocarbonetos da corrente de refino de petróleo e de remoção de contaminantes heteroatômicos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O processo tem por princípio o co-processamento de um óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino de petróleo, com baixa produção de gases CO, CO₂ e CH₄ agregando valor ao produto líquido hidrotratado pela produção de n-parafinas na faixa C12-C18.

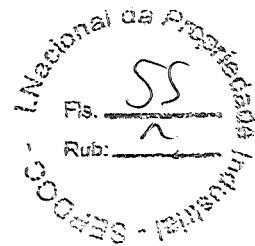
O processo provê uma solução para o problema da geração de gases da hidroconversão de triglicerídeos em n-parafinas, no co-processamento em uma unidade de HDT no refino de petróleo.

Desta forma, o processo provê um aumento da produção global de unidades de HDT já instaladas em uma refinaria de petróleo, uma vez que um óleo de biomassa pode ser diluído na carga usual do processo em proporções entre 1 e 75% em massa.

As reações do processo se realizam em um primeiro leito catalítico monometálico, sulfetado, contendo somente um elemento do grupo VIB, preferencialmente W ou Mo, na forma de óxido de metal, seletivo à hidroconversão de triglicerídeos em n-parafinas, combinado com pelo menos um leito subsequente de catalisador usual de HDT da corrente de refino de petróleo.

O primeiro leito catalítico tem a função de promover a hidroconversão dos triglicerídios, em uma primeira zona de reação, com baixa geração de gases CO, CO₂ e elevada produção de n-parafinas com cadeias carbônicas com número par de átomos de carbono. Após o primeiro leito catalítico, a mistura reacional atravessa pelo menos um leito subsequente para promover as demais reações de hidroconversão do processo.

Os produtos das reações de hidroconversão são obtidos, e separados em: produtos gasosos e uma corrente de produtos líquidos contendo gases dissolvidos que é retificada para recuperar um produto líquido hidrotratado, com



maior rendimento e agregando valor pela incorporação de n-parafinas C12-C18 de um óleo de biomassa.

5 Vantajosamente, o processo provê um produto líquido hidrotratado, com qualidades melhoradas quando comparadas com as do produto do hidrotratamento da corrente de refino sem o óleo de biomassa. Assim, o produto do co-processamento pode ser misturado a outras correntes menos nobres no refino de petróleo, contribuindo para a redução do impacto ambiental dos combustíveis fósseis usuais.

10 Portanto, o processo viabiliza o co-processamento de um óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino de petróleo, garantindo a integridade do leito catalítico de uma unidade de HDT e o aumento do rendimento em produto líquido hidrotratado, com seletividade na hidroconversão de triglicerídeos em n-parafinas com cadeias carbônicas de número par de átomos de carbono enquanto são mantidos os níveis de hidrogenação de insaturações dos hidrocarbonetos e de
15 remoção de contaminantes heteroatômicos da corrente de refino de petróleo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Descreve-se o co-processamento de óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino de petróleo, em uma unidade de HDT, como uma alternativa que garante a integridade do leito catalítico e agrega qualidade ao produto líquido
20 hidrotratado, por meio do controle das reações de hidroconversão dos triglicerídeos constituintes do óleo de biomassa.

Neste processo são obtidos ganhos de conversão em um produto líquido hidrotratado com seletividade em n-parafinas C12-C18 com cadeias carbônicas de número par de átomos de carbono, quando a carga é submetida à
25 hidroconversão em mais de um leito catalítico, sulfetado, combinando um primeiro leito de catalisador monometálico e pelo menos um segundo leito de catalisador bimetálico usual de HDT da corrente de refino de petróleo.

O desenvolvimento do processo se fundamenta nas reações de hidroconversão e características estruturais dos constituintes da carga, bem como
30 nas características do catalisador utilizado.

As reações de hidroconversão se realizam em um primeiro leito catalítico monometálico contendo somente um elemento do grupo VIB, na forma de óxido metálico, sulfetado, com seletividade à hidroconversão em n-parafinas C12-C18

correspondentes aos constituintes do óleo de biomassa, e pelo menos um segundo leito de catalisador usual de HDT de uma corrente de refino, configurando uma primeira zona de reação de hidroconversão dos triglicerídeos e/ou ácidos graxos e zonas de reações de hidrogenação de insaturações de hidrocarbonetos e de remoção de constituintes contaminantes heteroatômicos da corrente de refino de petróleo.

Assim, são controladas as reações de hidroconversão dos triglicerídeos, minimizando a geração de gases (H_2O , CO_2 , CO e CH_4) e aumentando a conversão em n-parafinas C12-C18, enquanto são mantidos os níveis de hidrogenação de insaturações dos hidrocarbonetos e de remoção de contaminantes heteroatômicos da corrente de refino de petróleo, conforme evidencia o EXEMPLO 4.

Para a carga do processo são úteis as correntes de refino usualmente submetidas ao hidrotratamento em uma refinaria de petróleo, com faixa de destilação entre 140 e 500°C, preferencialmente na faixa de óleo diesel (190-480°C) ou de querosene (150-330°C); e os óleos de biomassa co-processados são preferencialmente: óleos vegetais, óleo de algas e lipídeos de origem animal, ou a mistura destes em quaisquer proporções, desde que contenham triglicerídeos e/ou ácidos graxos (C12-C18) em concentrações superiores a 70% em massa.

Os óleos vegetais podem ser selecionados entre aqueles em que predominam cadeias carbônicas de C12-C18, tais como: óleo de soja (*Glycine max*), óleo de mamona (*Ricinus communis*), óleo algodão (*Gossypium hirsutum* ou *G. barbadenseis*), óleo de dendê (*Elaies guinensis*), óleo de pinho (*Tall oil*), óleo de girassol (*Helianthus annuus*), óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas*), óleo de palma (*Elais guinensis*), óleo de côco (*Cocus nucifera*), óleo de colza (*Brassica napus*), óleo de amendoim (*Arachis hypogea*) ou a mistura destes em quaisquer proporções.

Cargas contendo óleos de biomassa com predominância de cadeias carbônicas saturadas (por exemplo: óleo de dendê e lipídeo de origem animal) consomem menos hidrogênio para a hidroconversão, por conseguinte, são mais vantajosas para o processo.



O primeiro leito catalítico monometálico, contendo somente um elemento do grupo VIB, preferencialmente W ou Mo, é seletivo às reações de hidroconversão dos triglicerídeos e/ou ácidos graxos em n-parafinas com igual tamanho de cadeia dos ácidos graxos constituintes do óleo de biomassa da carga. O metal, na forma de óxido, deve estar disperso na proporção entre 1 e 25 % em massa em relação a um suporte constituído por material de meso e macro porosidade selecionado entre alumina, sílica, sílica/alumina, óxido de magnésio e carbono; o leito catalítico sendo sulfetado para obter a sua forma mais ativa.

Ao primeiro leito catalítico, acrescenta-se pelo menos um leito catalítico selecionado entre os catalisadores usuais de HDT de correntes de refino de petróleo, que promovem as demais reações de hidrogenação de insaturações dos hidrocarbonetos da corrente de refino de petróleo e de remoção de contaminantes heteroatômicos tais como enxofre, nitrogênio. Os catalisadores usuais são preferencialmente do tipo bimetálico, podendo ser utilizados catalisadores comerciais na forma de óxido de metais do grupo VIB, promovidos por metais do grupo VIII, preferencialmente em concentração entre 1 e 15% em massa de Ni ou Co, e mais preferivelmente entre 1 e 7%, e dispersos em suportes de elevada área superficial. Tais catalisadores são comercializados na forma de óxido metálico (Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W e Co-W), em concentração entre 1 e 25% em massa, preferencialmente entre 12 e 20% em relação a um suporte constituído por material de meso e macro porosidade selecionado entre alumina, sílica, sílica/alumina, óxido de magnésio, carbono e outros materiais de elevada área superficial, que permitam obter elevada dispersão da fase metálica.

Os catalisadores são sulfetados, podendo ser carregados na forma de sulfetos ou na forma de óxidos metálicos que são sulfetados no interior do reator por procedimento específico, constituindo um leito catalítico que promove as reações de hidroconversão da mistura reacional da carga com uma corrente de hidrogênio de concentração superior a 90% em volume, à velocidade espacial global VE entre 2 e 12h⁻¹, preferencialmente entre 0,8 e 4h⁻¹.

Um leito catalítico assim constituído pode ser preparado em uma unidade de HDT pré-existente, substituindo apenas um primeiro leito do reator ou acrescentando um pré-reator, para conduzir um processo envolvendo as seguintes etapas:



- a) Diluir um volume de óleo de biomassa, contendo mais que 70% em massa de triglicerídeos e/ou ácidos graxos, na corrente de refino de petróleo, obtendo uma corrente de carga do processo contendo entre 1 e 75% em massa de óleo de biomassa;
- 5 b) Misturar uma corrente de hidrogênio à corrente de carga do processo, obtendo uma primeira mistura reacional que é aquecida e admitida no primeiro leito catalítico à temperatura entre 220 e 350°C, fazendo reagir sob pressão entre 3 e 15 MPa;
- 10 c) Injetar uma corrente de diluição, com ajuste da concentração de hidrogênio de reposição, à montante do pelo menos um segundo leito catalítico, gerando uma segunda mistura reacional, sob condições de hidrotratamento dos hidrocarbonetos da corrente de refino de petróleo, com obtenção de produtos gasosos e uma corrente de hidrocarbonetos líquidos;
- 15 d) Separar os produtos gasosos, recuperando os hidrocarbonetos líquidos em uma corrente que é retificada com remoção de gases dissolvidos e obtenção de um produto líquido hidrotratado contendo n-parafinas da hidroconversão do óleo de biomassa.

As reações de hidroconversão de triglicerídeos predominantemente removem os átomos de oxigênio e as insaturações da cadeia carbônica, gerando uma corrente constituída predominantemente por C3, H₂O e n-parafinas C12-C18. Tal como evidencia o EXEMPLO 1, o catalisador monometálico, seletivo, promove a reação de hidroconversão predominantemente de triglicerídeos em n-parafinas com cadeias carbônicas com número par de átomos de carbonos e o processo resulta em maior rendimento em produtos líquidos por massa de triglicerídeo quando comparado com o co-processamento em um leito catalítico usual de HDT.

Vantajosamente, o primeiro leito catalítico, monometálico promove a hidroconversão de triglicerídeos com baixa geração de gases CO, CO₂ que seriam posteriormente hidrogenados gerando CH₄.

Portanto, o processo provê uma solução para o problema da geração de gases das reações de hidroconversão de triglicerídeos em n-parafinas, em um reator de HDT que opera o co-processamento de óleos de biomassa diluídos em uma corrente de refino de petróleo. A corrente de refino de petróleo contribui para a redução da taxa de elevação de temperatura que se observa nas reações de

hidroconversão de triglicerídeos ao longo do leito catalítico, mantendo a integridade e o tempo de campanha do catalisador de HDT. Observa-se, porém, que contaminantes inorgânicos usuais de óleos de biomassa, tais como: Na, K, Ca e P são indesejáveis na carga do processo, uma vez que envenenam os catalisadores.

A depender da faixa de destilação dos constituintes da carga, a primeira mistura reacional deve ser aquecida até a temperatura de entrada da primeira zona de reação, entre 220 e 350°C, preferencialmente entre 280 e 330°C, e à pressão entre 3 e 15 MPa, preferencialmente entre 3 a 12 MPa.

Como é do conhecimento da técnica, o produto hidrotratado obtido do co-processamento pode ser reciclado e diluir a corrente de óleo de biomassa na carga, bem como pode ser reciclada uma corrente dos produtos gasosos separados para resfriamento de uma zona de reação.

No processo, a corrente de resfriamento pode ser ajustada de modo independente, à montante de um leito catalítico não só para reduzir a temperatura da zona de reação como também para repor o hidrogênio consumido nas reações de hidroconversão.

Portanto, o processo agrega valor ao produto líquido hidrotratado e maximiza a geração de n-parafinas de óleos de biomassa, e, sobretudo viabiliza o co-processamento, mantendo a integridade do leito catalítico, para obtenção de produtos líquidos hidrotatados de uma corrente de refino de petróleo usualmente processada em uma unidade de HDT de uma refinaria.

Os resultados dos ganhos do processo podem ser comprovados pelos exemplos apresentados a seguir, sem que os mesmos limitem sua aplicação. Observam-se o aumento do rendimento em produtos líquidos e da conversão em n-parafinas com número par de átomos de carbono e baixa geração de gases, quando comparado com o co-processamento de uma mesma carga em um único leito catalítico constituído por catalisador usual de HDT.

EXEMPLOS

Os testes comparativos, cujos resultados são exemplificados a seguir, foram desenvolvidos em uma unidade protótipo de HDT em um reator isotérmico com desempenho equivalente ao reator adiabático industrial operando a mesma temperatura média ponderada (WABT). O reator foi carregado com catalisadores

comerciais de HDT, segundo as características apresentadas na Tabela 1, suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, constituindo um leito catalítico que foi sulfetado por tratamento com uma corrente de hidrocarbonetos dopada com CS_2 .

Tabela 1

Catalisador	NiMo	Mo
MoO_3 , %m/m	18	20
NiO_2 , %m/m	6	zero
Área superficial, m^2/g	165	180

5

EXEMPLO 1

Este exemplo ilustra a geração de n-parafinas, determinadas quantitativamente por cromatografia gasosa, na saída do reator de HDT, carregado com os catalisadores comerciais da Tabela 1, em um único leito bimetalico do tipo NiMo, e em dois leitos subsequentes (Mo + NiMo) com distribuição de 50% em volume, sendo o primeiro leito carregado com o catalisador monometálico Mo.

10

Uma corrente de óleo de soja foi diluída na proporção de 20% em massa com um óleo diesel (densidade 0,8793 a 20/4°C; faixa de destilação 157-484°C) e misturada com uma corrente gasosa com vazão de hidrogênio de $580\text{Nm}^3/\text{m}^3$ em relação à carga para constituir uma mistura reacional que foi admitida no reator de teste e reagiu em condições de 350°C, 6 MPa e VE global de 2 h^{-1} , gerando produtos gasosos e hidrocarbonetos líquidos.

15

Os resultados dos rendimentos em hidrocarbonetos no produto hidrotratado foram normalizados em relação ao óleo de soja e estão apresentados na Tabela 2, correspondendo à hidroconversão do óleo de biomassa.

20

Tabela 2

Catalisador	NiMo	(Mo + NiMo)
Produtos gasosos, % vol	2,7	0,9
Produtos líquidos, % vol	97,3	99,1
n-Parafinas		
nC15, %m/m	10	2
nC16, %m/m	5	12



nC17, %m/m	53	7
nC18, %m/m	33	79
nC par/ nC impar	0,6	10,1

Evidencia-se que o primeiro leito catalítico monometálico Mo responde pelo ganho de seletividade em n-parafinas com número par de átomos de carbono (nC par) por um fator maior que 10, e baixa geração de gases (CO, CO₂ e CH₄) da reação de hidroconversão de triglicerídeos do óleo de biomassa. As cadeias carbônicas de número par de átomos de carbono (nC par) das n-parafinas correspondem aos tamanhos das cadeias dos ácidos carboxílicos predominantes no óleo de biomassa utilizado.

EXEMPLO 2

Este exemplo ilustra o efeito da temperatura e da pressão na geração de gases (CO, CO₂ e CH₄) por reações de descarboxilação/descarbonilação dos ácidos graxos do óleo de biomassa, nos dois sistemas catalíticos do exemplo anterior (NiMo) e (Mo + NiMo). Os testes foram realizados sob VE global de 1,6 h⁻¹ e os resultados apresentados na Tabela 3 correspondem aos leitos catalíticos A (NiMo) e B (Mo + NiMo), constituídos por catalisadores comerciais da Tabela 1 e ao processamento da mesma carga do exemplo anterior.

Tabela 3

	Teste 1		Teste 2		Teste 3		Teste 2a	
Pressão, MPa	6		6		6		8	
Temperatura, °C	330		350		370		350	
Leito catalítico	A	B	A	B	A	B	A	B
Produtos gasosos								
CO	0,37	0,08	0,61	0,17	0,95	0,37	0,68	0,18
CO ₂	0,75	zero	0,81	zero	0,89	0,17	0,70	zero
CH ₄	0,84	0,07	0,57	0,08	0,76	0,21	0,48	0,17
C3	1	1	1	1	1	1	1	1

Os resultados correspondem à relação molar entre cada constituinte dos produtos gasosos (CO, CO₂ e CH₄) na saída do reator de HDT, tendo como referência a geração de C3 de cada mol de triglicerídeo. É evidente a vantagem

da utilização do catalisador monometálico Mo no primeiro leito catalítico do sistema catalítico B: - observa-se grande diminuição da geração de produtos gasosos (CO , CO_2 e CH_4) o que consequentemente evidencia a seletividade do catalisador monometálico na hidroconversão em n-parafinas com cadeias carbônicas com número par de átomos de carbono.

Observa-se que o aumento da temperatura (entre 330 e 370°C) na zona de reação não acarreta perda de seletividade do catalisador monometálico, para uma mesma carga. E, em relação à pressão, comparando os resultados do processo em iguais condições de temperatura (a 350°C), observa-se aumento da geração de CH_4 sem aumentar a concentração de CO e CO_2 na fração gasosa dos produtos gerados na saída do reator, provavelmente por reações de hidrocrackeamento.

EXEMPLO 3

Este exemplo ilustra a seletividade do processo em relação às características químicas da corrente de refino que dilui o óleo de soja na carga do processo, no reator de teste carregado com 50% em volume de um primeiro leito de catalisador monometálico Mo e um segundo leito com catalisador bimetálico NiMo definidos na Tabela 1. São apresentados os resultados para o processo de uma corrente de refino D1, constituída por 20% em volume de um óleo diesel de destilação direta de petróleo e uma corrente de refino D2 constituída por 20% em volume de uma mistura de diesel pesado, gasóleo de coque e gasóleo de reciclo, rica em compostos nitrogenados e olefinicos de petróleo.

A Tabela 4 apresenta o rendimento de cada constituinte dos produtos gasosos, obtidos sob as mesmas condições de processo, isto é: temperatura de 350°C, 6 MPa, e VE de 1,6 h^{-1} .

Tabela 4

Carga	Óleo de soja + D1	Óleo de soja + D2
Produtos gasosos		
CO	0,17	0,13
CO_2	zero	zero
CH_4	0,08	zero
C3	1	1

Observa-se que a geração de gases da reação de descarboxilação/descarbonilação de ácidos graxos diminui quando do co-processamento de uma carga rica em compostos que neutralizam a acidez do catalisador monometálico seletivo para a hidroconversão de triglicerídeos em n-parafinas com cadeia carbônica com número par de átomos de carbono.

Portanto, o processo viabiliza o hidrotratamento de óleo de biomassa diluído em diferentes correntes de refino usualmente processadas em uma refinaria de petróleo, minimizando a produção de gases (CO , CO_2 e CH_4) pelo controle das reações de hidroconversão dos triglicerídeos da carga.

EXEMPLO 4

Este exemplo ilustra as principais características de um produto líquido hidrotratado obtido do processo com uma carga de óleo diesel e com uma carga constituída por 19% em massa de óleo de soja diluído no óleo diesel, em condições de processo, utilizando o catalisador monometálico definido na Tabela 1 no primeiro leito catalítico em todos os testes. A Tabela 5 apresenta os dados de teste e a análise dos produtos hidrotratados F, F1, F2 e F3, sendo que: o Teste F corresponde ao processamento de uma carga de óleo diesel, tomada para comparação com os demais Testes F1, F2 e F3 do co-processamento do óleo de soja e óleo diesel.

Tabela 5

	Teste F		Teste F1	Teste F2	Teste F3
Condições do HDT					
Pressão, MPa	6,1		6,1	6,1	6,1
Temperatura, °C	330		329	350	370
LHSV, h ⁻¹	1,6		1,6	1,6	1,6
H ₂ /Carga, Nm ³ /m ³	589		580	583	568
Produtos/Propriedades	Diesel	F	F1	F2	F3
Densidade @ 20/4 °C	0,8793	0,8717	0,8574	0,8568	0,8561
Destilação ASTM D-2887					
PIE, °C	157,2	186,8	189,2	178,6	178,4
2%	195,4	210,8	213,9	207,8	207,1
10%	249,4	252,6	256,0	254,1	253,6
50%	324,4	325,6	320,8	320,4	320,2
90%	415,8	415,0	409,4	412,3	411,0
98%	457,2	455,6	456,5	463,1	461,1
PFE	484,3	482,9	485,9	495,5	492,4
S, mg/kg	3765	477	540	222	216
N, mg/kg	803	515	430	264	184

DCN	47,34	50,90	59,86	58,78	57,85
Viscosidade, mm ² /s					
20°C	14,51	15,02	12,00	11,97	11,60
40°C	7,238	7,480	6,335	6,339	6,181
50°C	5,482	5,660	4,898	4,899	4,793

Com base nos resultados das propriedades dos produtos F e F1, obtidos sob condições de hidrotratamento no reator de teste, observam-se ganhos na qualidade de ignição DCN e diminuição da densidade e da viscosidade do produto hidrotratado obtido no co-processamento, enquanto se mantém o nível de remoção de contaminantes heteroatômicos (S e N) dos hidrocarbonetos da corrente de refino (óleo diesel). Comparativamente, as curvas de destilação de F e F1 são semelhantes, mantendo o ponto final de ebulição (PFE), o que indica que o óleo de biomassa foi totalmente convertido no produto F1 hidrotratado.

Observa-se também que a remoção de contaminantes heteroatômicos pode ser maximizada variando as condições de temperatura do hidrotratamento, acarretando pequena alteração na curva de destilação e na viscosidade dos produtos, conforme ilustram os resultados dos Testes F2 e F3.

Portanto, o co-processamento de óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino, em uma unidade de HDT, com um primeiro catalisador monometálico e pelo menos um catalisador usual de HDT, não só aumenta o rendimento em produto líquido hidrotratado como agrega valor pela incorporação de n-parafinas de um óleo de biomassa, e possibilita a produção de combustíveis especificados por padrão internacional ASTM.

EXEMPLO 5

Este exemplo ilustra a seletividade do processo em relação a características químicas dos diversos óleos vegetais e gorduras animais úteis ao processo com o reator de teste carregado com 50% em volume de um primeiro leito de catalisador monometálico Mo e um segundo leito com catalisador bimetálico NiMo definidos na Tabela 1. Na Tabela 6 estão apresentados os dados de testes e a análise dos produtos hidrotratados G1, G2 e G3 do co-processamento de diversas correntes de óleos de biomassa diluídos em corrente óleo diesel, sendo que o Teste G corresponde ao processamento de uma carga de óleo diesel e geração do produto hidrotratado G, tomada para comparação com os demais testes do co-processamento: o Teste G1 corresponde ao co-processamento de uma carga contendo 20% em massa de óleo de soja; o Teste

G2 ao co-processamento de uma carga contendo 20% em massa de óleo de palma; e o teste G3 ao co-processamento de uma carga contendo 20% em massa de gordura de origem animal.

5

Tabela 6

	Teste G		Teste G1	Teste G2	Teste G3
Condições do HDT					
Pressão, MPa	6,1		6,1	6,1	6,1
Temperatura, °C	330		350	350	350
LHSV, h ⁻¹	1,6		1,5	1,6	1,7
H ₂ /Carga, Nm ³ /m ³	539		632	589	557
Produtos/Propriedades	Diesel	G	G1	G2	G3
Densidade @ 20/4 °C	0,8793	0,8733	0,8589	0,8574	0,8548
Destilação ASTM D-2887					
PIE, °C	158,1	170,8	154,8	170,4	184,3
2%	196,0	199,8	187,2	200,9	213,1
10%	250,5	248,4	246,4	250,2	255,4
50%	35,4	305,4	322,0	315,3	320,4
90%	415,9	412,6	423,3	402,8	407,6
98%	456,6	454,0	452,5	448,6	454,0
PFE	482,0	480,3	492,8	477,3	486,6
S, mg/kg	4163	541	204	207	119
N, mg/kg	708	595	203	349	380
DCN	47,8	48,6	57,4	56	57
Hidrocarbonetos, %m/m					
nC15	1,9	1,9	1,9	2,1	2,3
nC16	1,7	1,7	3,0	8,1	7,1
nC17	1,8	1,8	2,2	2,3	2,9
nC18	1,3	1,4	6,9	10,1	12,8

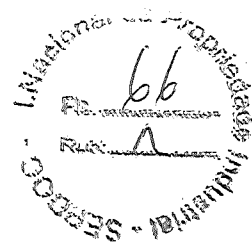
Comparativamente, as curvas de destilação de G e dos demais produtos hidrotratados apresentados na Tabela 6, são semelhantes, mantendo o ponto final de ebulição (PFE), o que indica que os óleos de biomassa foram totalmente convertidos em produtos hidrotratados.

10

Observa-se também que independentemente da origem dos óleos de biomassa, há aumento expressivo da qualidade de ignição e aumento do teor de n-parafinas com número par de átomos de carbonos, indicando que as reações de desidratação são favorecidas pela combinação de dois leitos de catalisadores, sem comprometer a atividade catalítica para a remoção de enxofre.

15

Portanto, o co-processamento de um óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino, em uma unidade de HDT, com um primeiro catalisador seletivo



- constituído somente por um metal do grupo VIB seguido de pelo menos um catalisador bimetálico convencional de HDT, pode ser utilizado para o co-processamento de triglicerídeos com uma corrente de hidrocarbonetos de petróleo, vantajosamente, apresentando elevada seletividade para produção de n-parafinas de número par de átomos de carbonos.
- 5

REIVINDICAÇÕES

1- Processo de hidrotratamento de óleo de biomassa diluído em uma corrente de refino de petróleo com faixa de destilação entre 140°C -500°C, sendo o óleo de biomassa constituído predominantemente por triglicerídeos e/ou ácidos graxos com cadeias carbônicas C12-C18, caracterizado por compreender um leito catalítico sulfetado, constituído por um primeiro leito de catalisador contendo somente elementos metálicos do grupo VIB e por pelo menos um segundo leito de catalisador de hidrotratamento da corrente de refino de petróleo, com distribuição de 50% em volume de um leito em relação ao outro, configurando uma primeira zona de reação de hidroconversão dos triglicerídeos e/ou ácidos graxos em n-parafinas C12-C18 correspondente; o processo envolvendo as seguintes etapas:

- a) Diluir um volume de óleo de biomassa, contendo mais que 70% em massa de triglicerídeos e/ou ácidos graxos, na corrente de refino de petróleo, obtendo uma corrente de carga do processo contendo entre 1% e 75% em massa do óleo de biomassa;
- b) Misturar uma corrente de hidrogênio à corrente de carga do processo, obtendo uma primeira mistura reacional que é aquecida e admitida no primeiro leito catalítico à temperatura entre 220°C e 350°C, fazendo reagir sob pressão entre 3 e 15 MPa;
- c) Injetar uma corrente de reciclo, com ajuste da concentração de hidrogênio de reposição, à montante do pelo menos um segundo leito catalítico, gerando uma segunda mistura reacional, sob condições de hidrotratamento dos hidrocarbonetos da corrente de refino de petróleo, com obtenção de produtos gasosos e uma corrente de hidrocarbonetos líquidos;
- d) Separar os produtos gasosos, recuperando os hidrocarbonetos líquidos em uma corrente que é retificada com remoção de gases

dissolvidos e obtenção de um produto líquido hidrotratado contendo n-para-finas da hidroconversão do óleo de biomassa.

- 2- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o óleo de biomassa ser constituído predominantemente por triglicerídeos e/ou ácidos graxos com cadeias de carbono saturadas.
- 3- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o óleo de biomassa ser constituído por óleos vegetais, óleos de algas ou lipídeos de gordura animal ou a mistura destes em quaisquer proporções.
- 4- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o óleo vegetal ser selecionado entre: óleo de soja, óleo de pinhão manso, óleo de mamona, óleo de algodão, óleo de dendê, óleo de pinho, óleo de girassol, óleo de pinhão manso, óleo de palma, óleo de côco, óleo de colza, óleo de amendoim, ou a mistura destes em quaisquer proporções.
- 5- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o primeiro leito de catalisador conter somente elementos metálicos do grupo VIB, na forma de óxido, em concentração total entre 1% e 25 % em massa em relação a um suporte constituído por material de meso e macro porosidade.
- 6- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o primeiro leito de catalisador conter o elemento Mo.
- 7- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o primeiro leito de catalisador conter o elemento W.
- 8- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o material do suporte ser selecionado entre alumina, sílica, sílica/alumina, óxido de magnésio e carbono.
- 9- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o primeiro leito de catalisador constituir o primeiro leito fixo de um reator de uma unidade de HDT.

- 10- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o primeiro leito de catalisador constituir um pré-reator de uma unidade de HDT.
- 11- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o pelo menos segundo leito de catalisador de hidrotratamento ser constituído por catalisador bimetálico, capaz de promover as reações de hidrogenação de insaturações de hidrocarbonetos e de remoção dos constituintes heteroatômicos da corrente de refino de petróleo.
- 12- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o catalisador ser constituído por elementos metálicos do grupo VIB promovidos por elementos do grupo VIII, na forma de óxidos, em um suporte constituído por materiais de meso e macro porosidade.
- 13- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por os elementos metálicos do grupo VIB serem selecionados entre o elemento Mo e/ou o elemento W e os elementos do grupo VIII serem selecionados entre o elemento Ni e/ou elemento Co, dispersos em concentração entre 1% a 25% em massa do suporte.
- 14- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o suporte ser selecionado entre alumina, sílica, sílica/alumina, óxido de magnésio e carbono.
- 15- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a corrente de hidrogênio ter concentração superior a 90% em volume.
- 16- Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por a corrente de hidrogênio incluir uma corrente de reciclo dos produtos gasosos do processo.
- 17- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a corrente de diluição incluir uma corrente de reciclo dos produtos gasosos do processo.
- 18- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o ajuste da concentração de hidrogênio de reposição na corrente de diluição

ser realizado de modo independente à montante de cada leito catalítico subsequente ao primeiro.