



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

(21) **PI0619988-7 A2**



* B R P I O 6 1 9 9 8 8 A 2 *

(22) Data de Depósito: 08/12/2006
(43) Data da Publicação: 25/10/2011
(RPI 2129)

(51) *Int.Cl.:*
C10G 45/00

(54) **Título:** PROCESSO PARA A HIDROCONVERSÃO DE ÓLEOS PESADOS

(30) **Prioridade Unionista:** 16/12/2005 US 11/303427

(73) **Titular(es):** CHEVRON U.S.A. INC.

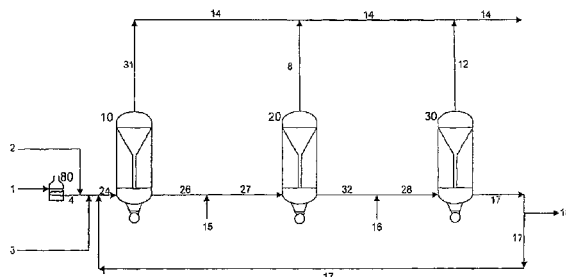
(72) **Inventor(es):** Bruce Reynolds, Darush Farshid, James Murphy

(74) **Procurador(es):** Momsen, Leonardos & CIA.

(86) **Pedido Internacional:** PCT US2006047006 de 08/12/2006

(87) **Publicação Internacional:** WO 2007/078621 de 12/07/2007

(57) **Resumo:** PROCESSO PARA A HIDROCONVERSÃO DE ÓLEOS PESADOS. Os requerentes desenvolveram um novo sistema de reator em suspensão de hidroconversão completa de resíduos que permite que o catalisador, óleo não convertido, hidrogênio e óleo convertido circulem em uma mistura contínua através de um reator completo sem confinamento da mistura. A mistura é separada internamente, dentro de um ou mais dos reatores, para separar somente o óleo convertido e hidrogênio em produto vapor enquanto permitindo que o óleo não convertido e o catalisador em suspensão continuem dentro do próximo reator seqüencial como um produto líquido. Uma porção do óleo não convertido é então convertida em hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição no próximo reator, uma vez novamente criando uma mistura de óleo não convertido, hidrogênio, óleo convertido, e catalisador em suspensão. Outro hidroprocessamento pode ocorrer em reatores adicionais, completamente convertendo o óleo. O óleo pode alternativamente ser parcialmente convertido, deixando um catalisador concentrado em óleo não convertido que pode ser reciclado diretamente para o primeiro reator.



“PROCESSO PARA A HIDROCONVERSÃO DE ÓLEOS PESADOS”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para beneficiar óleos pesados usando uma composição de catalisador em suspensão.

5 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Existe um interesse crescente atualmente no processamento de óleos pesados, devido à maior demanda mundial para produtos de petróleo. Canadá e Venezuela são fontes de óleos pesados. Os processos que resultam em conversão completa de alimentações de óleos pesados em produtos
10 utilizáveis são de particular interesse.

Patente US 6 278 034 descreve um processo de hidrogenação que emprega um reator tendo um meio interno de separação de produto gasoso a partir de uma suspensão de óleo e catalisador.

Os seguintes pedidos de patente, que são incorporados por
15 referência, são dirigidos à preparação de composições de catalisador em suspensão altamente ativas e seu uso em processos para beneficiar óleo pesado:

Número de série US 10/938 202 é dirigido à preparação de uma composição de catalisador apropriada para a hidroconversão de óleos
20 pesados. A composição de catalisador é preparada por uma série de etapas, envolvendo a mistura de um óxido de metal de Grupo VIB e amônia aquosa para formar uma mistura aquosa, e sulfitar a mistura para formar uma suspensão. A suspensão é então promovida com um metal do Grupo VIII. As etapas subseqüentes envolvem a mistura da suspensão com um óleo
25 hidrocarboneto e combinando a mistura resultante com gás hidrogênio e um segundo óleo hidrocarboneto tendo uma menor viscosidade do que a do primeiro óleo. Uma composição de catalisador ativa é assim formada.

Número de série US 10/938 003 é dirigido à preparação de um composição de catalisador em suspensão. A composição de catalisador em

suspensão é preparada em uma série de etapas, envolvendo a mistura de óxido de metal do Grupo VIB e amônia aquosa para formar uma mistura aquosa e sulfitar a mistura para formar uma suspensão. A suspensão é então promovida com um metal do Grupo VIII. As etapas subseqüentes envolvem a mistura da suspensão com um óleo hidrocarboneto e combinando a mistura resultante com gás hidrogênio (sob condições que mantém a água em uma fase líquida) para produzir o catalisador em suspensão ativa.

Número de série US 10/938 438 é dirigido a um processo empregando composições de catalisador em suspensão no beneficiamento dos óleos pesados. A composição de catalisador em suspensão não é deixada assentar, o que iria resultar em uma possível desativação. A suspensão é reciclada para um reator de beneficiamento para uso repetido e os produtos não requerem outros procedimentos de separação para a remoção do catalisador.

Número de série US 10/948 200 é dirigido a um processo para o beneficiamento de óleos pesados usando uma composição em suspensão. A composição em suspensão é preparada em uma série de etapas, envolvendo a mistura de um óxido de metal do Grupo VIB com amônia aquosa para formar uma mistura aquosa e sulfitar a mistura para formar uma suspensão. A suspensão é então promovida com um composto de metal do Grupo VIII. As etapas subseqüentes envolvem a mistura da suspensão com um óleo hidrocarboneto, e combinando a mistura resultante com gás hidrogênio (sob condições que mantém a água em uma fase líquida) para produzir o catalisador de suspensão ativa.

Número de série US 10/938 269 é dirigido a um processo para o beneficiamento de óleos pesados usando uma composição em suspensão. A composição em suspensão é preparada por uma série de etapas, envolvendo a mistura de um óxido de metal do Grupo VIB e amônia aquosa para formar uma mistura aquosa, e sulfitar a mistura para formar uma suspensão. A

suspensão é então promovida com um metal do Grupo VIII. As etapas subseqüentes envolvem a mistura da suspensão com um óleo hidrocarboneto e combinando a mistura resultante com gás hidrogênio e um segundo óleo hidrocarboneto tendo uma menor viscosidade do que a do primeiro óleo. Uma
5 composição de catalisador ativa é assim formada.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Um processo para a hidroconversão de óleos pesados, referido processo empregando um reator de fluxo ascendente com um separado localizado internamente para realizar a separação de fase. Pelo menos um
10 reator com um separador interno pode ser empregado, apesar de ser mais comum usar reatores em série. Um processo de hidroconversão com reatores em série pode empregar as seguintes etapas:

(a) combinar uma alimentação aquecida de óleo pesado, uma composição de catalisador em suspensão ativa e um gás contendo hidrogênio
15 para formar uma mistura;

(b) passar a mistura da etapa (a) para o fundo de um reator, que é mantido em condições de hidrocessamento, incluindo temperatura e pressão elevadas;

(c) separar internamente no reator uma corrente
20 compreendendo produtos de reação, gás hidrogênio, óleo não convertido, e catalisador em suspensão em duas correntes, uma corrente de vapor compreendendo produtos de reação e hidrogênio, e uma corrente líquida compreendendo materiais não convertido e catalisador em suspensão;

(d) passar o topo da corrente de vapor para outro
25 processamento, e passar pelo menos uma porção da corrente líquida, para o próximo reator em série.

Esta invenção é destinada a realizar a separação de fase dentro de um ou mais reatores no esquema de processo mostrado, de modo que um produto em fase vapor única é o único produto deixando o topo do reator. Um

produto em fase líquida é a única corrente deixando a porção inferior do reator (através do fundo ou lado) para outro processamento. Se ocorrer separação interna, não há necessidade para um separador de pressão elevada quente ou destilação instantânea para separar a fase após sua saída do reator.

5 A presente invenção ainda emprega um sistema de controle de pressão diferencial no reator que regula o produto vapor deixando o topo do reator, assim tornando desnecessária uma válvula de controle sobre a corrente de alimentação para o próximo reator.

BREVE DESCRIÇÃO DA FIGURA

10 A figura mostra o esquema de processo desta invenção como aplicado a um sistema de reator múltiplo em série.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida a um processo para o hidrocraqueamento de suspensão ativada por catalisador. A separação
15 interestágios de produtos de reação gasosos e correntes líquidas compreendendo óleo não convertido e catalisador é efetiva na manutenção do equilíbrio térmico no processo. Na figura, a corrente 1 compreende uma alimentação pesada, com um resíduo de vácuo. Outras alimentações podem
20 incluir resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, alcatrão de uma unidade de des-asfaltação com solvente, gasóleos atmosféricos, gasóleos de vácuo, óleos des-alfaltados, olefinas, óleos derivados de areias de alcatrão ou betume, óleos derivados de carvão, óleos brutos pesados, óleos sintéticos de processos Fischer-Tropsch, e óleos derivados de refugos de óleo reciclado e polímeros.

A alimentação entra no forno 80 onde é aquecida, saindo na
25 corrente 4. A corrente 4 combina com um gás contendo hidrogênio (corrente 2), suspensão de reciclo (corrente 17) e uma corrente compreendendo uma composição de suspensão ativa (corrente 3), resultando em uma mistura (corrente 24). A corrente 24 entra no fundo do primeiro reator 10. A corrente de vapor 31 sai no topo do reator compreendendo primariamente produtos de

reação e hidrogênio, devido a um aparelho de separação dentro do reator (não mostrado). A corrente líquida 26, que contém suspensão em combinação com óleo não convertido, sai no fundo, ou lado, do reator 10.

5 A corrente 26 é combinada com uma corrente gasosa compreendendo hidrogênio (corrente 15) para criar a corrente 27. A corrente 27 entra no fundo do segundo reator 20.

10 A corrente de vapor 8 compreendendo primariamente produtos de reação e hidrogênio sai do topo do reator 20 e se une ao produto de vapor do reator 20. A corrente líquida 27, que contém suspensão em combinação com óleo não convertido, sai do fundo, ou lado, do reator 20.

15 A corrente 32 é combinada com uma corrente gasosa compreendendo hidrogênio (corrente 16) para criar corrente 28. A corrente 28 entra no fundo do reator 30. A corrente de vapor 12, compreendendo primariamente produtos de reação e hidrogênio, sai do topo do reator e se une ao produto de vapor dos primeiros dois reatores, na corrente 14. A corrente líquida 17, que contém suspensão em combinação com óleo não convertido, sai do fundo, ou lado, do reator 30. Uma porção desta corrente pode ser extraída como corrente 18 ou reciclada de volta ao primeiro reator 10, como corrente 17.

20 As correntes de topo dos reatores 10, 20 e 30 (correntes 31, 8 e 12 respectivamente) criam corrente 14, que passa para o equipamento a jusante para outro processamento.

25 O tipo preferido de reator na presente invenção é um reator de recirculação de líquido, apesar de outros tipos de reatores de fluxo ascendente poderem ser empregados. Os reatores de recirculação de líquido são discutidos ainda no pedido co-pendente número de série _____ (T-6493), incorporado aqui por referência.

Um reator de recirculação de líquido é um reator de fluxo ascendente que alimenta óleo hidrocarboneto pesado e um gás rico em

hidrogênio em pressão e temperatura elevadas para hidroconversão. As condições de processo para o reator de recirculação de líquido incluem pressões absolutas na faixa de 105,45 kg/cm² até 246 kg/cm², preferivelmente 140 kg/cm² até 210,9 kg/cm². As temperaturas estão na faixa de 371 °C até 482, °C, preferivelmente 412,78 °C até 454,44 °C.

A hidroconversão inclui processos como hidrocraqueamento e a remoção de contaminantes de heteroátomo (como enxofre e nitrogênio). Em uso de catalisador em suspensão, as partículas de catalisador são extremamente pequenas (1-10 microns). Bombas podem ser usadas para recirculação de suspensão, apesar de não serem requeridas para uso.

O processo para a preparação da composição de catalisador em suspensão usada nesta invenção é especificado em número de série US 10/938003 e número de série US 10/938202 incorporados aqui por referência. A composição de catalisador é utilizável mas não limitada aos processos de beneficiamento por hidrogenação, como hidrocraqueamento, hidrotreatamento, hidrodessulfurização, hidrodesnitrificação e hidrodismetaliação.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a hidroconversão de óleos pesados, caracterizado pelo fato de que emprega reatores de fluxo ascendente com um separador localizado internamente em pelo menos um reator, referido
5 processo compreendendo as seguintes etapas:

(a) combinar uma alimentação aquecida de óleo pesado, uma composição de catalisador em suspensão ativa, e um gás contendo hidrogênio para formar uma mistura;

(b) passar a mistura da etapa (a) ao fundo do primeiro reator, que é mantido em condições de hidrocessamento, incluindo temperatura e
10 pressão elevadas;

(c) separar internamente no primeiro reator uma corrente compreendendo produto de reação, gases hidrogênio, material não convertido e catalisador em suspensão em duas correntes, uma corrente de vapor
15 compreendendo produtos do reator e hidrogênio, e uma corrente líquida compreendendo material não convertido e catalisador em suspensão;

(d) passar a corrente de vapor no topo para outro processamento, e passar a corrente líquida, compreendendo material não convertido e catalisador em suspensão, do primeiro reator como uma corrente
20 de produto de fundo;

(e) passar pelo menos uma porção da corrente líquida da etapa (d) para o fundo do segundo reator, que é mantido em condições de hidrocessamento, incluindo temperatura e pressão elevadas;

(f) separar internamente, no segundo reator, uma corrente compreendendo produto de reação, gases hidrogênio, material não convertido e catalisador em suspensão em duas correntes, uma corrente de vapor
25 compreendendo produtos do reator e hidrogênio, e uma corrente líquida compreendendo material não convertido e catalisador em suspensão;

(g) passar a corrente de vapor no topo para outro

processamento, e passar a corrente líquida, compreendendo material não convertido e catalisador em suspensão, a partir do segundo reator como uma corrente de produto de fundo para outro processamento.

5 2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a corrente líquida da etapa (g) é reciclada para a etapa (a); a mistura da etapa (a) ainda compreendendo material não convertido reciclado e o catalisador em suspensão.

10 3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fundo de um terceiro reator, que é mantido em condições de hidroprocessamento da suspensão, incluindo temperatura e pressão elevadas.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reator de recirculação emprega uma bomba.

15 5. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições de hidroprocessamento empregadas em cada reator compreendem uma pressão absoluta total na faixa de 105,45 kg/cm² até 246 kg/cm² e uma temperatura de reação de 371,11°C a 482,22°C.

20 6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que a pressão absoluta total está na faixa de 14,06 até 210 °C, e a temperatura preferida está na faixa de 412,78 °C até 454,44 °C.

25 7. Processo para a hidroconversão de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo pesado é selecionado dentre o grupo consistindo de resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, alcatrão de uma unidade de des-asfaltação com solvente, gasóleos atmosféricos, gasóleos de vácuo, óleos des-alfaltados, olefinas, óleos derivados de areias de alcatrão ou betume, óleos derivados de carvão, óleos brutos pesados, óleos sintéticos de processos Fischer-Tropsch, e óleos derivados de refugos de óleo reciclado e polímeros.

8. Processo para a hidroconversão de acordo com a

reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o processo é selecionado dentre o grupo consistindo de hidrocraqueamento, hidrotreatamento, hidrodessulfurização, hidrodesnitrificação e hidrodessmetalização.

5 9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a composição de catalisador em suspensão ativa de acordo com a reivindicação 1 é preparada pelas seguintes etapas:

(a) misturar um óxido de metal do Grupo VIB e amônia aquosa para formar uma mistura aquosa de composto de metal do Grupo VIB;

10 (b) sulfitar, em uma zona de reação inicial, a mistura aquosa da etapa (a) com um gás compreendendo sulfeto de hidrogênio em uma dosagem maior do que 8 SCF (0,23 Nm³) de sulfeto de hidrogênio por 0,45 kg de metal de Grupo VIB para formar uma suspensão;

(c) promover a suspensão com um composto de metal do Grupo VIII;

15 (d) misturar a suspensão da etapa (c) com um óleo hidrocarboneto tendo uma viscosidade de pelo menos 2 cSt a 100 °C para formar uma mistura intermediária;

(e) combinar a mistura intermediária com gás hidrogênio em uma segunda zona de reação, sob condições que mantêm a água na mistura intermediária em uma fase líquida, assim formando uma composição de catalisador ativa misturada com um hidrocarboneto líquido; e

20 (f) recuperar a composição de catalisador ativa.

25 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pelo menos 90 % em peso da alimentação são convertidos em produtos de menor ponto de ebulição.

11. Processo para a hidroconversão de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o óleo pesado é selecionado dentre o grupo consistindo de resíduo atmosférico, resíduo de vácuo, alcatrão de uma unidade de des-asfaltação com solvente, gasóleos atmosféricos,

gasóleos de vácuo, óleos des-alfatados, olefinas, óleos derivados de areias de alcatrão ou betume, óleos derivados de carvão, óleos brutos pesados, óleos sintéticos de processos Fischer-Tropsch, e óleos derivados de refugos de óleo reciclado e polímeros.

RESUMO

“PROCESSO PARA A HIDROCONVERSÃO DE ÓLEOS PESADOS”

Os requerentes desenvolveram um novo sistema de reator em suspensão de hidroconversão completa de resíduos que permite que o catalisador, óleo não convertido, hidrogênio e óleo convertido circulem em
5 uma mistura contínua através de um reator completo sem confinamento da mistura. A mistura é separada internamente, dentro de um ou mais dos reatores, para separar somente o óleo convertido e hidrogênio em produto vapor enquanto permitindo que o óleo não convertido e o catalisador em
10 suspensão continuem dentro do próximo reator seqüencial como um produto líquido. Uma porção do óleo não convertido é então convertida em hidrocarbonetos de menor ponto de ebulição no próximo reator, uma vez novamente criando uma mistura de óleo não convertido, hidrogênio, óleo convertido, e catalisador em suspensão. Outro hidroprocessamento pode
15 ocorrer em reatores adicionais, completamente convertendo o óleo. O óleo pode alternativamente ser parcialmente convertido, deixando um catalisador concentrado em óleo não convertido que pode ser reciclado diretamente para o primeiro reator.