



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

(11) PI 0720498-1 B1

(22) Data do Depósito: 30/11/2007

(45) Data de Concessão: 18/04/2017



(54) Título: PROCESSO DE CONVERSÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BASES CARBURANTES DE GASÓLEO DE BOA QUALIDADE

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10G 45/08; C10G 45/62; C10G 65/04

(30) Prioridade Unionista: 21/12/2006 FR 06 11398

(73) Titular(es): INSTITUT FRANÇAIS DU PETROLE

(72) Inventor(es): NATHALIE DUPASSIEUX; THIERRY CHAPUS

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO DE CONVERSÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BASES CARBURANTES DE GASÓLEO DE BOA QUALIDADE**".

Domínio da Invenção

[001] Em um contexto internacional marcado pelo aumento rápido em necessidade de carburantes, em particular de bases gasóleos na comunidade europeia, a busca de novas fontes de energia renováveis que podem ser integradas ao esquema tradicional da refinação e da produção de carburantes constitui uma aposta maior.

[002] A esse respeito, a integração no processo de refinação de novos produtos de origem vegetal, oriundos da conversão da biomassa lignocelulósica ou oriundos da produção de óleos vegetais ou de gorduras animais, conheceu nestes últimos anos um rejuvenescimento muito importante de interesse, em razão do aumento do custo das matérias fósseis. Da mesma forma, os biocarburantes tradicionais (etanol, ou ésteres metílicos de óleos vegetais principalmente) adquiriram um real estatuto de complemento aos carburantes de tipo petrolífero nos *pools* carburantes. Além disso, os processos conhecidos até hoje, utilizando óleos vegetais ou gorduras animais, estão na origem de CO₂, conhecidos por esses efeitos negativos sobre o meio ambiente. Uma melhor utilização desses biorrecursos, como, por exemplo, sua integração no *pool* carburante apresentaria, portanto, uma vantagem certa.

[003] A elevada demanda em carburantes gasóleos, acoplada com a importância das preocupações ligadas ao meio ambiente reforça o interesse na utilização das matérias-primas oriundas de fontes renováveis. Dentre essas matérias-primas, podem-se citar, por exemplo, os óleos vegetais, as gorduras animais, brutas ou que sofreram um tratamento prévio, assim como as misturas dessas matérias-

primas. Essas matérias-primas contêm estruturas químicas de tipo triglicérides ou ésteres ou ácidos graxos, a estrutura e o comprimento da cadeia hidrocarbonada destes últimos sendo compatíveis com os hidrocarbonetos presentes nos gasóleos.

[004] Uma abordagem possível consiste em converter as matérias-primas de tipo óleos vegetais por transesterificação. Os triglicérides, que constituem essencialmente essas matérias-primas, são então convertidos, em presença de um álcool e de um catalisador, em ésteres correspondentes. Dentre os inconvenientes dessa via, podem-se citar: a) o aumento das emissões de NO_x, em razão da presença de oxigênio nos ésteres; b) a temperatura de ebulição bastante elevada, da ordem de 360 °C, o que pode apresentar problemas para respeitar as especificações de ponto final.

[005] O pedido de patente N° EP 1.681.337 descreveu a transformação dessas matérias-primas por descarboxilação, para formar parafinas que têm um átomo de carbono de menos em relação às estruturas químicas de partida. A vantagem dessa via, tal como descrito nessa patente, consiste em limitar o consumo de hidrogênio necessário. Ao contrário, os rendimentos em bases gasóleos se acham reduzidos. Os catalisadores utilizados são catalisadores metálicos.

[006] As patentes US 4.992.605 e US 5.705.722 descrevem processos de produção de bases para o *pool* gasóleo produzidas a partir da transformação direta de óleos vegetais (colza, palma, soja, girassol) ou de biomassa lignocelulósica em hidrocarbonetos saturados após hidrotreamento ou hidrorrefinação desses produtos sozinhos.

[007] Os processos de conversão descritos são operados a pressões compreendidas entre 0,48 e 1,52, permitindo obter produtos de elevado índice de cetano. Os aditivos pró-cetano obtidos são misturados ao gasóleo com teores de 5 a 30 % em volume.

[008] Essas patentes apresentam como inconveniente maior um

consumo de hidrogênio elevado devido às reações de metanização ou de deslocamento do gás na água (*water-gas shift reaction*). Além disso, o oxigênio contido nos triglicerídeos é geralmente decomposto por hidrodessoxigenação em presença de catalisador de hidrotratamento, o que é oneroso em hidrogênio.

Objeto da Invenção

[009] A presente invenção refere-se a um processo em contínuo para a conversão em bases carburantes gasóleos, de matérias-primas provenientes de fontes renováveis.

[0010] As matérias-primas de partida são oriundas de fontes renováveis, tais como os óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, ou misturas dessas matérias-primas, contendo triglicerídeos e/ou ácidos graxos e/ou ésteres. Dentre os óleos vegetais possíveis, podem ser brutas ou refinadas, totalmente ou em parte, e oriundas dos seguintes vegetais: colza, girassol, soja, palma, palmiste, oliva, óleo de coco, essa lista não sendo limitativa. Dentre as gorduras possíveis, podem-se citar todas as gorduras animais, tais como o toucinho ou as gorduras compostas de resíduos da indústria alimentícia ou oriundas das indústrias da restauração.

[0011] As matérias-primas assim definidas contêm estruturas triglicerídeos e/ou ácidos graxos, cujas cadeias graxas contêm um número de átomos de carbono compreendido entre 8 e 25.

[0012] Os hidrocarbonetos produzidos, quando da conversão das matérias-primas de partida, são caracterizados por:

a) um número de átomos de carbono igual àquele das cadeias dos ácidos graxos de partida, caso o mecanismo seja um mecanismo de hidrogenação do grupo carboxílico em grupo alquil;

b) uma cadeia hidrocarbonada computando um átomo de carbono de menos do que as cadeias dos ácidos graxos de partida, caso o mecanismo colocado em jogo seja uma descarboxilação / des-

carbonilação.

[0013] É conhecido a partir do estado da técnica que as duas vias de transformação coexistem geralmente. O processo descrito na presente invenção visa, por conseguinte, a maximizar o rendimento em gasóleo, e busca promover o mecanismo de hidrogenação descrito em a). A escolha dos catalisadores e das condições operacionais visará, portanto, orientar a seletividade em benefício da hidrogenação, buscando limitar ao estritamente necessário o consumo de hidrogênio, e, em particular, aquele que resultaria no caso de reações não desejadas. Assim, a limitação ao estritamente necessário do consumo de hidrogênio é obtida por uma combinação vantajosa das condições operacionais e, em particular, por uma otimização da quantidade total de hidrogênio misturada à matéria-prima.

[0014] As bases gasóleos produzidas são de excelente qualidade:

- elas apresentam um baixo teor em enxofre, nitrogênio e aromáticos;

- um excelente cetano, em razão da estrutura integralmente parafínica dos hidrocarbonetos formados;

- uma baixa densidade (geralmente menos de 800 kg/m^3), o que é uma vantagem, à medida que isto facilita a obtenção para o *pool* gasóleo da especificação na matéria que é de, no máximo, 845 kg/m^3 .

Sumário da Invenção

[0015] A invenção refere-se a um processo de tratamento de uma matéria-prima oriunda de uma fonte renovável, compreendendo as seguintes etapas:

- a) hidrotreamento em presença de um catalisador de leito fixo, esse catalisador compreendendo uma função hidrodesidrogenante e um suporte amorfo, a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0.1 h^{-1} e

10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à matéria-prima tal que a razão hidrogênio/matéria-prima esteja compreendida entre 70 e 1000 Nm³ de hidrogênio/m³ de matéria-prima;

b) separação a partir do efluente oriundo da etapa a) do hidrogênio, gases e de pelo menos uma base gasóleo.

Descrição da Invenção

[0016] A presente invenção é particularmente dedicada ao preparo de bases carburantes gasóleos correspondentes às novas normas ambientais, a partir de matérias-primas oriundas de fontes renováveis.

[0017] Essas matérias-primas são constituídas pelo conjunto dos óleos vegetais e gorduras animais, contendo essencialmente triglicérides e ácidos graxos ou ésteres, com cadeias graxas hidrocarbonadas tendo um número de átomos de carbono compreendido entre 6 e 25. Esses óleos podem ser os óleos de palma, de palmiste, de copra, de rícino e algodão, os óleos de amendoim, de linho e de cânhamo, e todos os óleos oriundos, por exemplo, o girassol ou colza por modificação genética ou hibridação. Os óleos de frituras, os óleos animais variados como os óleos de peixe, o porco, a banha podem ser utilizados. As densidades a 15 °C desses óleos estão compreendidas entre 850 e 970 kg/m³ e suas viscosidades cinemáticas a 40 °C estão compreendidas entre 20 e 400 mm²/s, mais geralmente entre 30 e 50 mm²/s.

[0018] Essas matérias-primas estão isentas ou têm teores em enxofre, em nitrogênio e em aromáticos baixos: teores em enxofre e em nitrogênio tipicamente inferiores a 500 ppm, e teores em aromáticos inferiores a 5 % em peso.

[0019] De maneira vantajosa, a matéria-prima pode sofrer previamente à etapa a) do processo, de acordo com a invenção, uma etapa de pré-tratamento ou pré-refinação, de modo a eliminar, por um tratamento apropriado, contaminantes, tais como metais, como os compostos alcalinos, por exemplo, sobre resinas trocadoras de íons, os alcali-

no-terrosos e o fósforo. Tratamentos apropriados podem, por exemplo, ser tratamentos térmicos e/ou químicos bem conhecidos do técnico.

[0020] De maneira preferida, o pré-tratamento opcional consiste em uma pré-hidrogenação suave dessa matéria-prima, de forma a evitar as reações secundárias das duplas ligações. A pré-hidrogenação suave opera vantajosamente a uma temperatura compreendida entre 50 e 400 °C e a uma pressão de hidrogênio compreendida entre 0,1 e 10 MPa e, de maneira preferida, o catalisador de pré-hidrogenação é um catalisador à base de paládio, de platina de níquel, de níquel e de molibdênio ou à base de cobalto e de molibdênio, suportado por um suporte alumina e/ou sílica.

[0021] De maneira preferida, matérias-primas pré-refinadas são utilizadas no processo, de acordo com a invenção.

Etapa a): hidrotratamento da matéria-prima oriunda de uma fonte renovável

[0022] Na etapa a) do processo, de acordo com a invenção, a matéria-prima, eventualmente pré-tratada, é colocada em contato com um catalisador heterogêneo a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, preferencialmente entre 220 e 350 °C, de maneira preferida entre 220 e 320 °C, e de maneira ainda mais preferida entre 220 e 310 °C. A pressão está compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, de maneira preferida entre 1 MPa e 6 MPa e de maneira ainda mais preferida entre 1 MPa e 4 MPa. A velocidade espacial horária está compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹. A matéria-prima é colocada em contato com o catalisador em presença de hidrogênio. A quantidade total de hidrogênio misturada à matéria-prima é tal que a proporção hidrogênio / matéria-prima está compreendida entre 70 e 1000 Nm³ de hidrogênio/m³ de matéria-prima, de maneira preferida compreendida entre 150 e 600 Nm³ de hidrogênio/m³ de matéria-prima e de maneira ainda mais preferida compreendida entre 150 e 450 Nm³ de hidrogênio/m³ de maté-

ria-prima, isto corresponde, portanto, a uma quantidade de hidrogênio acrescentada à matéria-prima presente de pelo menos 0 % em peso de hidrogênio em relação à matéria-prima.

[0023] Na etapa a) do processo, de acordo com a invenção, utiliza-se pelo menos um kit fixo de catalisador de hidrotratamento, compreendendo uma função hidro-desidrogenante e um suporte amorfo. Utilizar-se-á, de preferência, um catalisador cujo suporte é, por exemplo, escolhido no grupo formado pela alumina, pela sílica, pelas sílicas-aluminas, pela magnésia, pelas argilas e pelas misturas de pelo menos dois desses minerais. Esse suporte pode também conter outros compostos e, por exemplo, óxidos escolhidos no grupo formado pelo óxido de boro, pelo zircônio, pelo óxido de titânio, pelo anidrido fosfórico. Utiliza-se mais frequentemente um suporte de alumina e mais de alumina η , δ ou γ .

[0024] A função hydrogenante é vantajosamente assegurada por pelo menos um metal do grupo VIII e/ou do grupo VIB.

[0025] Esse catalisador pode vantajosamente ser um catalisador que compreende metais do grupo VIII, tais como, por exemplo, o níquel e/ou o cobalto mais frequentemente em associação com pelo menos um metal do grupo VIB, por exemplo, o molibdênio e/ou o tungstênio. Pode-se, por exemplo, empregar um catalisador que compreende de 0,5 a 10 % em peso de óxido de níquel (NiO) e, de preferência, de 1 a 5 % em peso de óxido de níquel e de 1 a 30 % em peso de óxido de molibdênio sobre um suporte mineral amorfo, as porcentagens sendo expressas em % em peso em relação à massa total do catalisador.

[0026] O teor total em óxidos de metais dos grupos VIB e VIII no catalisador está vantajosamente compreendido entre 5 e 40 % em peso e de maneira preferida compreendido entre 7 e 30 % em peso em relação à massa total do catalisador.

[0027] A relação ponderal expressa em óxido metálico entre metal (ou metais) do grupo VIB sobre metal (ou metais) do grupo VIII está vantajosamente compreendido entre 20 e 1, e, de maneira preferida, entre 10 e 2.

[0028] Esse catalisador utilizado na etapa a) do processo, de acordo com a invenção, deve ser caracterizado idealmente por um elevado poder hydrogenante, de forma a orientar o máximo possível a seletividade da reação para uma hidrogenação, conservando o número de átomos de carbono, das cadeias graxas, isto a fim de maximizar o rendimento em hidrocarbonetos que entram no domínio de destilação dos gasóleos. É por isso que o caso preferido de realização opera à temperatura relativamente baixa. Maximizar a função hydrogenante permite também limitar as reações de polimerização e/ou de condensação à formação de coque que degradaria a estabilidade dos desempenhos catalíticos. De forma preferida, utilizar-se-á um catalisador de tipo Ni ou NiMo.

[0029] Esse catalisador utilizado na etapa a) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, pode também vantajosamente conter um elemento, tal como o fósforo e/ou o boro. Esse elemento pode ser introduzido na matriz ou, de preferência, ser depositado sobre o suporte. Pode-se também depositar silício sobre o suporte, sozinho ou com o fósforo e/ou o boro e/ou o flúor.

[0030] O teor em peso de óxido desse elemento é de hábito vantajosamente inferior a 20 % e, de maneira preferida, inferior a 10 % e é de hábito vantajosamente de pelo menos 0,001 %.

[0031] Os metais dos catalisadores utilizados na etapa a) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, são metais sulfurados ou fases metálicas.

[0032] Um catalisador metálico preferido utilizado na etapa a) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, de maneira

simultânea ou de maneira sucessiva, um só catalisador ou vários catalisadores diferentes. Essa etapa pode ser realizada industrialmente em um ou vários reatores com uma ou várias camadas catalíticas e à corrente descendente de líquido.

Etapa b): Separação do efluente hidrotratado oriundo da etapa a)

[0033] Na etapa b) do processo, de acordo com a invenção, o efluente hidrotratado é submetido pelo menos em parte e, de preferência, na totalidade, em uma ou várias separações. A finalidade dessa etapa é de separar os gases do líquido, e notadamente recuperar os gases ricos em hidrogênio que pode conter também gases, tais como CO e CO₂, e pelo menos uma base gasóleo líquido com teor em enxofre inferior a 10 ppm em peso. A água eventualmente formada, quando da etapa a), é separada pelo menos em parte do produto hidrocarbonado. A etapa b) de separação pode, portanto, ser seguida de uma etapa de eliminação da água.

[0034] A etapa opcional de retirada de água tem por finalidade eliminar pelo menos em parte a água produzida, quando das reações de hidrotratamento. Entende-se por eliminação da água, a eliminação da água produzida pelas reações de hidroxidação (HDO).

[0035] Uma eliminação da água mais completa pode ser considerada no caso de o efluente oriundo da etapa b) ser enviado sobre o catalisador de hidroisomerização em uma etapa posterior opcional, em função da tolerância à água do catalisador. A eliminação da água pode ser feita por todos os métodos e técnicas conhecidas do técnico, por exemplo, por secagem, passagem sobre um dessecante, flash, decantação...

[0036] Uma parte pelo menos da base gasóleo líquida, obtida no final da etapa b), é eventualmente hidroisomerizada em presença de um catalisador de hidroisomerização descrito no pedido de patente número FR 2 826 971.

[0037] Um catalisador preferido de hidroisomerização compreende 0,05-10 % em peso de pelo menos um metal nobre do grupo VIII e, de preferência, escolhido no grupo formado pela platina e pelo paládio considerados sozinhos ou em mistura, depositado sobre um suporte amorfo de sílica-alumina (que, de preferência, contém entre 5 e 70 % em peso de sílica e de maneira mais preferida contém entre 22 e 45 % em peso de sílica) que apresenta uma superfície específica BET de 100 – 500 m²/g e o catalisador apresenta:

- um diâmetro médio dos mesoporos compreendido entre 1-12 nm;
- um volume poroso dos poros, cujo diâmetro está compreendido entre o diâmetro médio, tal como definido anteriormente diminuído de 3 nm e o diâmetro médio, tal como definido anteriormente aumentado de 3 nm, é superior a 40 % do volume poroso total;
- uma dispersão do metal nobre compreendida entre 20-100 %;
- um coeficiente de repartição do metal nobre superior a 0,1.

[0038] Um outro catalisador preferido de hidroisomerização é descrito no pedido de patente FR 2 846 574 e compreende:

- pelo menos um elemento hidrogenante escolhido no grupo formado pelos elementos do grupo VIB e do grupo VIII da tabela periódica;
- um suporte não zeolítico à base de sílica – alumina, contendo uma quantidade superior a 10 % em peso e inferior ou igual a 80 % em peso de sílica (SiO₂);
- um diâmetro médio poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido entre 0,1 ml/g e 0,6 ml/g;
- um volume poroso total, medido por porosimetria nitrogênio, compreendido entre 0,1 ml/g e 0,6 ml/g;

- uma superfície específica BET compreendida entre 50 e 500 m²/g;

- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 140 Å inferior a 0,1 ml/g

- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 160 Å inferior a 0,1 ml/g;

- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 200 Å inferior a 0,1 ml/g

- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 500 Å inferior a 0,1 ml/g e de maneira preferida inferior a 0,01 ml/g.

[0039] De maneira preferida, a etapa de hidroisomerização eventual opera à cocorrente.

[0040] As condições operacionais nas quais é feita a etapa de hidroisomerização eventual são as seguintes: a temperatura está vantajosamente compreendida entre 200 e 450 °C e, de preferência, entre 250 e 450 °C, de maneira preferida entre 300 a 450 °C e, de maneira ainda mais preferida, compreendida entre 320-420 °C .

[0041] A pressão está vantajosamente compreendida entre 0,2 e 15 MPa, e de maneira preferida entre 0,5 e 10 Mpa e de maneira ainda mais preferida entre 1 e 9 MPa, a velocidade espacial está vantajosamente compreendida entre 0.1 h⁻¹ e 10 h⁻¹ e de maneira preferida entre 0,2 e 7h⁻¹ e de maneira ainda mais preferida entre 0,5 h⁻¹ e 5 h⁻¹. A taxa de hidrogênio está vantajosamente compreendida entre 100 e 2000 Nm³ por Nm³ de matéria-prima, e por hora e de maneira preferida entre 150 e 1500 Nm³ por Nm³ de matéria-prima.

[0042] O hidrogênio utilizado para a aplicação do processo provém

de uma unidade industrial de *reforming*.

Tratamento e reciclagem dos gases

[0043] O gás que contém o hidrogênio que foi separado na etapa b) é, se necessário, pelo menos em parte, tratado para reduzir seu teor em CO ou CO₂ (de preferência, por lavagem com pelo menos uma amina) antes de reciclá-lo na etapa a).

[0044] Existe a possibilidade de adicionar ao gás de reciclagem uma certa quantidade de composto sulfurado (tal como o DMDS, dimetil dissulfeto), que, por decomposição térmica, produz hidrogênio sulfurado H₂S. Esse dispositivo permite manter, se necessário, o catalisador no estado sulfurado. De forma vantajosa, a qualidade de composto sulfurado introduzida é tal que o teor em H₂S no gás de reciclagem é pelo menos de 15 ppm vol, de preferência de pelo menos 0,1 % vol, até mesmo de pelo menos 0,2 % vol.

[0045] Pode-se vantajosamente introduzir o hidrogênio de reciclagem com a matéria-prima que entra na etapa a) e/ou sob a forma de hidrogênio de têmpera entre as camadas de catalisadores.

Produtos obtidos

[0046] O produto fornecido, segundo esse processo, é dotado de excelentes características, que fazem dele uma base gasóleo de excelente qualidade:

- seu teor em enxofre é inferior a 10 ppm em peso;
- seu teor em aromáticos totais é inferior a 5 % em peso, e o teor em poliaromáticos inferior a 2 % em peso;
- o índice de cetano é excelente, superior a 80;
- a densidade é inferior a 840 kg/m³, e mais frequentemente inferior a 820 kg/m³;
- sua viscosidade cinemática a 40 °C é de 2 a 8 mm²/s.

[0047] A invenção refere-se também a uma instalação utilizável para aplicar o processo, de acordo com a invenção.

[0048] A partir da figura 1, a matéria-prima oriunda de fontes renováveis é admitida via a linha (1) na zona de hidrotratamento (3), operando em presença de hidrogênio, o hidrogênio sendo levado pela tubulação (2). Na zona de hidrotratamento (3), a matéria-prima é colocada em contato com um catalisador de hidrotratamento descrito acima. O efluente hidrotratado é, em seguida, introduzido em uma zona (4) de separação, de maneira a separar os gases dos líquidos. Os gases ricos em hidrogênio são recuperados e evacuados no conduto (5) e a fração base gasóleo é recuperada e enviada em uma etapa posterior opcional de hidroisomerização (7) pelo conduto (5). De acordo com a figura 1, a fração base de gasóleo é introduzida, assim um fluxo de hidrogênio pelo conduto (6), em uma zona opcional de hidroisomerização (7), contendo um catalisador de hidroisomerização descrito acima.

Exemplo

Etapa a): hidrotratamento

[0049] Em um reator regulado em temperatura, de maneira a assegurar um funcionamento isoterma e com leito fixo carregado de 190 ml de catalisador de hidrotratamento à base de níquel e de molibdênio, apresentando um teor em óxido de níquel igual a 3 % em peso, e um teor em óxido de molibdênio igual a 16 % em peso e um teor em P_2O_5 igual a 6 %, o catalisador sendo previamente sulfurado, são introduzidos 170 g/h óleo de colza pré-refinado de densidade 920 kg/m³ apresentando um teor em enxofre inferior a 1 ppm, de índice de cetano de 35 e cuja composição é detalhada abaixo:

Glicerídeos de ácido graxo	Natureza de cadeia graxa	% em massa
Palmitico	C16:0	4
Palmitoléico	C16:1	<0,5
Estearico	C18:0	2
Oléico	C18:1	61
Linoléico	C18:2	20

Linoléico	C18:3	9
Amendoim	C20:0	<0,5
Gadoléico	C20:1	1
Behênico	C22:0	<0,5
Erúcico	C22:1	<1

300 Nm³ de hidrogênio/m³ de matéria-prima são introduzidos no reator mantido a 300 °C e sob 4 MPa de pressão.

Etapa b): separação do efluente oriundo da etapa a)

[0050] A totalidade do efluente hidrotratado da etapa a) é separada, de maneira a recuperar os gases ricos em hidrogênio e uma base gasóleo líquido. 165 g/h de base gasóleo de densidade 790 kg/m³ e de um teor em enxofre inferior a 0,5 ppm e de índice de cetano superior a 100 são produzidos.

[0051] O processo, de acordo com a invenção, permite, portanto, a obtenção de base gasóleo de excelente qualidade correspondente às especificações em vigor.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de uma matéria-prima oriunda de uma fonte renovável, caracterizado pelo fato de que compreende as seguintes etapas:

a) hidrotreamento em presença de um catalisador de leito fixo, o dito catalisador compreendendo uma função hidrogenante proporcionada por pelo menos um metal do grupo VIII e/ou grupo VIB e um suporte amorfo de alumina, a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à matéria-prima, tal que a razão hidrogênio/matéria-prima esteja compreendida entre 150 e 600 Nm³ de hidrogênio/m³ de matéria-prima;

b) separação a partir do efluente oriundo da etapa a) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base de gásóleo líquida, apresentando um teor em enxofre inferior a 10 ppm em peso, e sujeitando pelo menos uma parte da base de gásóleo líquida obtida da etapa b) a uma etapa de hidroisomerização separada, na presença de um catalisador de hidroisomerização compreendendo:

- pelo menos um elemento hidrogenante escolhido dos elementos do grupo VIB e do grupo VIII da tabela periódica;

- um suporte não zeolítico à base de sílica-alumina, contendo uma quantidade superior a 10 % em peso e inferior ou igual a 80 % em peso de sílica (SiO₂);

- um diâmetro médio poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido entre 20 e 140 Å;

- um volume poroso total, medido por porosimetria ao nitrogênio, compreendido entre 0,1 ml/g e 0,6 ml/g;

- um volume poroso total, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido entre 0,1 ml/g e 0,6 ml/g;

- uma superfície específica BET compreendida entre 150 e 500 m²/g;
- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 140 Å, inferior a 0,1 ml/g,
- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 160 Å, inferior a 0,1 ml/g;
- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 200 Å inferior a 0,1 ml/g;
- um volume poroso, medido por porosimetria ao mercúrio, compreendido nos poros de diâmetro superiores a 500 Å inferior a 0,1 ml/g.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a dita matéria-prima é constituída pelo conjunto dos óleos vegetais e das gorduras animais, contendo triglicerídeos e ácidos graxos e ésteres, com cadeias graxas hidrocarbonadas tendo um número de átomos de carbono compreendido entre 6 e 25.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa a) de hidrotreamento opera a uma temperatura compreendida entre 220 e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 4MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à matéria-prima é tal que a proporção hidrogênio/matéria-prima esteja compreendida entre 150 e 450 Nm³ de hidrogênio/m³ de matéria-prima.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima sofre previamente à etapa a) uma etapa de pré-tratamento ou pré-refinação.

5. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a etapa de pré-tratamento ou pré-refinação consiste em eliminar compostos alcalinos, alcalino-terrosos ou fósforo.

6. Processo, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de que a etapa de pré-tratamento ou pré-refinação consiste em uma pré-hidrogenação suave da dita matéria-prima, operando a uma temperatura compreendida entre 50 e 400 °C e a uma pressão de hidrogênio compreendida entre 0,1 e 10 MPa sobre um catalisador, compreendendo metais do grupo VIII e/ou VIB e um suporte alumina e/ou sílica.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 6, caracterizado pelo fato de que a etapa b) de separação é seguida de uma etapa de eliminação da água por secagem sobre um dessecante, flash, decantação.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o catalisador de hidroisomerização compreende 0,05-10 % em peso de pelo menos um metal nobre do grupo VIII e, de preferência, escolhido no grupo formado pela platina e pelo paládio considerados sozinhos ou em mistura, depositado sobre um suporte amorfo de sílica-alumina que apresenta uma superfície específica BET de 100-50 m²/g e o catalisador apresenta:

- um diâmetro médio dos mesoporos compreendidos entre 1-12 nm;
- um volume poroso dos poros, cujo diâmetro está compreendido entre o diâmetro médio, tal como definido anteriormente diminuído de 3 nm e o diâmetro médio, tal como definido anteriormente aumentado de 3 nm é superior a 40 % do volume poroso total;
- uma dispersão do metal nobre compreendida entre 20-100 %;
- um coeficiente de repartição do metal nobre superior a 0,1.

Fig.1

