



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

(11) PI 0601460-7 B1

(22) Data do Depósito: 26/04/2006

(45) Data de Concessão: 10/11/2015
(RPI 2340)



(54) Título: PROCESSO PARA HIDROCONVERSÃO DE MISTURA DE ÓLEOS ORGÂNICOS DE DIFERENTES ORIGENS

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

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

(72) Inventor(es): JEFFERSON ROBERTO GOMES, RAÍSSA MARIA COTTA FERREIRA DA SILVA, ROGÉRIO ODDONE, ADRIANA DE SOUZA FERREIRA, NELMO FURTADO FERNANDES

PROCESSO PARA HIDROCONVERSÃO DE MISTURA DE ÓLEOS ORGÂNICOS DE DIFERENTES ORIGENS

CAMPO DA INVENÇÃO

O presente processo para hidroconversão de mistura de óleos
5 orgânicos se insere no campo de processos para hidrotratamento de uma
carga em condições de processo de severidade média para a produção de
óleo diesel especificado como combustível.

Mais especificamente trata-se de um processo de hidroconversão de
uma carga que inclui óleos orgânicos, de origem animal e/ou vegetal em
10 mistura com óleo mineral, que permite contornar os efeitos negativos da
elevada exotermicidade das reações de hidroconversão em um processo
de hidrotratamento para obtenção de óleo diesel com melhoria da
qualidade do produto e de emissões atmosféricas quando utilizado em
motores.

15 FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

Na indústria de refino de petróleo, processos de hidrotratamento
(HDT) são largamente empregados para a melhoria das propriedades das
correntes oriundas tanto dos processos de destilação quanto de processos
de craqueamento. A faixa de destilação das cargas típicas de unidades de
20 HDT varia desde a de correntes de naftas até a de correntes gasóleo
pesado de vácuo. O produto do processo tem essencialmente a mesma
faixa de destilação da carga, embora possa haver produção secundária de
produtos mais leves por reações de hidrocraqueamento.

De um modo amplo, um processo de HDT inclui a passagem de uma
25 corrente de hidrocarboneto em presença de uma corrente de hidrogênio
em um reator de leito catalítico fixo, em condições de elevada pressão de
hidrogênio, entre 1 e 15 MPa e de temperatura entre 280°C e 400°C.

Por se tratar de reações exotérmicas e de o reator operar de forma
adiabática, devido a suas elevadas dimensões, ocorre uma elevação de
30 temperatura ao longo do leito catalítico.

Entretanto, o processo impõe limites à elevação de temperatura por leito catalítico, normalmente a 40°C, para minimizar a desativação do catalisador e garantir um tempo de campanha mínimo de 1 a 2 anos. 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, e uma corrente de reciclo de hidrogênio pode ser injetada para reduzir a temperatura de entrada do leito subsequente além de repor o hidrogênio consumido pelo processo. No caso de mais de um leito catalítico, a evolução de temperatura é maior no primeiro leito, devido à presença de compostos mais reativos, da maior concentração de reagentes e conseqüentemente da maior taxa de reação, sendo que os reagentes mais refratários continuam reagindo a uma menor taxa de reação ao longo dos leitos subseqüentes.

O hidrotratamento de óleos orgânicos, de origem animal e/ou vegetal em mistura com óleo mineral, em unidades de HDT é uma alternativa para incorporação de correntes que agregam qualidade ao óleo diesel combustível produzido em uma refinaria de petróleo. No processo de hidroconversão da mistura de óleos orgânicos de diferentes origens são observadas reações dos ácidos graxos que constituem os óleos orgânicos de origem animal e/ou vegetal para produzir hidrocarbonetos parafínicos lineares. Estes hidrocarbonetos melhoram significativamente as propriedades de um óleo diesel, principalmente no que diz respeito ao número de cetano e à densidade.

O pedido de patente PI 0500591 da requerente contempla um processo de hidrotratamento de cargas de óleos e/ou gorduras naturais, animais ou vegetais, misturadas em proporções entre 1 e 75% em massa a correntes de um óleo mineral com faixa de destilação de diesel. O produto obtido e especificado como diesel combustível tem índice de cetano melhorado e densidade inferior àquela obtida por hidrotratamento do óleo mineral sozinho proveniente de correntes usuais de refino.

Um dos fatores mais relevantes para o processo de hidroconversão, que dificultam a utilização do óleo orgânico, de origem animal e/ou vegetal em mistura com óleo mineral, nas unidades de hidrotratamento consiste na elevada exotermicidade das reações de hidroconversão do óleo de origem animal e/ou vegetal. Quando este é injetado em um primeiro leito catalítico, a elevada exotermicidade das reações de hidroconversão pode representar um aumento exagerado de temperatura, dificultando a operação diminuindo o tempo de campanha de uma unidade de HDT e limitando a quantidade de óleo vegetal na carga da unidade. Portanto, além do desenvolvimento de processos de hidroconversão de óleos de origem animal ou vegetal em mistura com óleo mineral visando obter óleo diesel combustível de melhor qualidade, ainda há necessidade de um processo que minimize os efeitos da elevada exotermicidade de reações, tal processo sendo descrito e reivindicado a seguir.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a invenção compreende um processo de hidroconversão de óleos orgânicos de origem animal e/ou vegetal em mistura com óleo mineral usualmente submetido a um processo de hidrotratamento em uma refinaria de petróleo.

É utilizada uma unidade convencional de hidrotratamento constituída por pelo menos dois leitos catalíticos, em condições de processo de severidade média, para obtenção de óleo diesel combustível que apresenta qualidades melhoradas quando comparado àquele obtido em condições equivalentes de hidrotratamento para o óleo mineral isoladamente. O processo compreende a injeção de uma corrente de óleo mineral à montante de um primeiro leito catalítico de um reator da unidade de hidrotratamento, em condições de processo.

Esta corrente atravessa todos os leitos catalíticos subseqüentes da unidade para reação de hidroconversão catalítica em presença de uma corrente rica em hidrogênio.

Uma corrente de óleo orgânico de origem animal e/ou vegetal é injetada, com vazões ajustadas de modo independente, à montante dos leitos catalíticos subseqüentes ao primeiro leito, para reagir em mistura co-corrente ao óleo, efluente do primeiro leito, que passa por todos os leitos catalíticos subseqüentes da unidade.

Os produtos das reações de hidroconversão são obtidos na saída do último reator da unidade e separados em frações:

- a) uma fração líquida de água;
- b) uma fração gasosa que recicla para a reação após tratamento e reposição de hidrogênio reagente;
- c) uma fração líquida de hidrocarbonetos e gases dissolvidos que após a remoção dos gases dissolvidos é recuperado um produto especificado como óleo diesel combustível, com número de cetano maior que 42 e densidade inferior a 0,88.

O processo provê uma solução para o problema da elevada exotermicidade apresentada pelo hidrotratamento de um óleo de origem animal e/ou vegetal processado em mistura com um óleo mineral que poderia comprometer a integridade de um primeiro leito catalítico de uma unidade de HDT, caso a mistura fosse injetada integralmente no primeiro leito catalítico.

O processo também provê um aumento da produção global de unidades de HDT já instaladas, uma vez que o óleo orgânico de origem animal e/ou vegetal pode ser co-processado em proporções de 5 a 30 % em volume com uma carga originalmente constituída apenas por óleo mineral, acrescentando volume ao óleo diesel produzido na unidade.

Adicionalmente, o processo provê um produto óleo diesel especificado com qualidades melhoradas que dá margem a procedimentos de mistura de outras correntes menos nobres, mantendo ainda o produto especificado para utilização em motores a diesel.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

A Figura 1 ilustra o diagrama do processo da presente invenção para uma unidade de HDT com quatro leitos catalíticos sequenciais para facilitar o entendimento da descrição detalhada do processo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

5 As reações que ocorrem em um processo de HDT convencional são principalmente as de: hidrogenação de olefinas (HO), hidrodessulfurização (HDS) com formação de H_2S , hidrodesnitrogenação (HDN) com formação de NH_3 , hidrodesoxigenação (HDO) com formação de H_2O e hidrogenação de aromáticos (HDA). Além dessas reações, são esperados baixos níveis
10 de conversão de hidrocrackeamento (HCC), com a geração de gases leves (C1 a C4). A extensão com que ocorre cada uma das reações depende da severidade do processo (pressão, temperatura de reação e velocidade espacial no reator).

São exotérmicas as reações de hidroconversão de uma corrente de
15 óleo mineral, especialmente as de hidrogenação de olefinas.

O desenvolvimento do processo de hidroconversão descrito a seguir se fundamenta em reações que podem ocorrer durante o processamento de um óleo orgânico vegetal e/ou animal, da estrutura molecular dos hidrocarbonetos constituintes da carga e das características do catalisador
20 utilizado no processo.

Os catalisadores úteis para este processo são obtidos comercialmente na forma de óxido metálico (Ni e Mo, Co e Mo, Ni e W), suportados em gama alumina, e posteriormente convertidos em sulfeto no interior do reator na etapa chamada de sulfetação. As condições de
25 processo incluem temperatura entre 280 e 370°C, pressão parcial de hidrogênio entre 4 e 10 MPa e velocidade espacial entre 0,5 e 2,5h⁻¹.

Os óleos orgânicos de origem animal e/ou vegetal úteis para o processo compreendem: a) óleo vegetais selecionados entre os de soja, mamona, dendê, e de amendoim; e b) óleos animais selecionados entre
30 os que apresentam ácidos graxos em concentrações superiores a 85%.

O óleo de soja é preferencialmente utilizado visto ser o óleo com maior disponibilidade e de menor preço encontrado no mercado brasileiro. O óleo degomado é recomendado uma vez que óleo de soja bruto possui cerca de 3,2% de lecitina e é rico em fósforo e nitrogênio, que podem
5 desativar o catalisador.

Um dos fatores mais relevantes, que prejudicam a utilização do óleo orgânico de origem animal e/ou vegetal misturado diretamente na carga de óleo mineral usual das unidades de HDT, para a produção de óleos diesel, está na elevada exotermicidade das reações de hidroconversão dos
10 ácidos graxos constituintes dos óleos de origem animal e/ou vegetal.

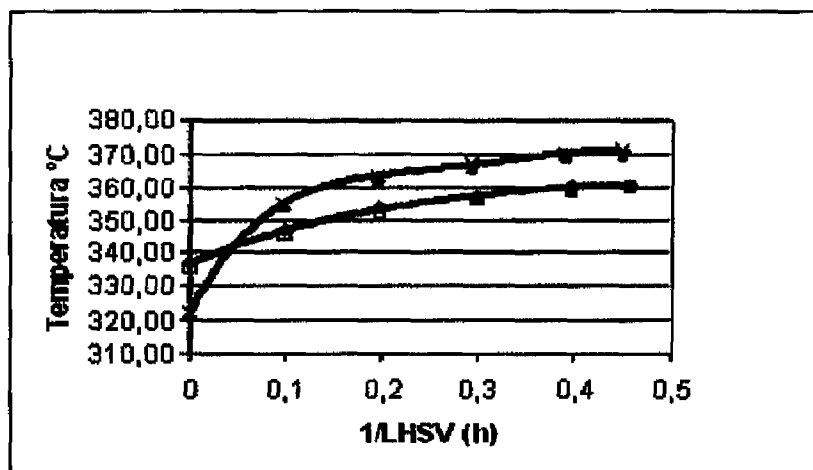
A Tabela 1 ilustra este comportamento para um óleo A (óleo diesel) e um óleo B (óleo diesel em mistura com 10 % de óleo de soja).

Tabela 1

	Óleo A	Óleo B
Calor de reação, kcal/kg	34,6	61,6
Consumo de H₂, Nm³/m³	41,8	81,5

Essa elevada exotermicidade das reações de hidroconversão das
15 moléculas orgânicas dos óleos de origem animal e/ou vegetal pode representar um aumento exagerado de temperatura no primeiro leito catalítico de uma unidade de hidrotratamento, dificultando a operação e podendo diminuir o tempo de campanha da unidade de HDT que processa uma mistura de óleos orgânicos de diferentes origens injetados
20 diretamente no leito catalítico.

Em experimentos realizados em uma unidade piloto, operando em modo adiabático, são observadas elevadas taxas de reação para o óleo de soja, e a conversão praticamente total deste óleo em um primeiro leito catalítico. Espera-se a conversão completa do óleo de origem animal e/ou
25 vegetal nas primeiras camadas do leito catalítico, conforme ilustra o Gráfico 1 para a hidroconversão de um óleo mineral sem adição de óleo de soja e com adição de 10% em massa de óleo de soja (linha tracejada).

Gráfico 1

Desta forma, o principal objetivo do processo da presente invenção é solucionar o problema da elevada exotermicidade das reações de hidroconversão de um óleo de origem animal e/ou vegetal processado em mistura com um óleo mineral que pode comprometer a integridade de um primeiro leito catalítico de uma unidade de HDT.

A solução encontrada para contornar os problemas causados pela elevada exotermicidade das reações da carga foi injetar a corrente de óleo de origem animal e/ou vegetal de forma independente da corrente de óleo mineral, que constituem a carga global da unidade de HDT.

A corrente de óleo mineral é injetada à montante de um primeiro leito catalítico e atravessa todos os leitos catalíticos subseqüentes da unidade de HDT e a corrente de óleo de origem animal e/ou vegetal é injetada com vazões ajustadas de modo independente, à montante dos leitos catalíticos subseqüentes ao primeiro leito.

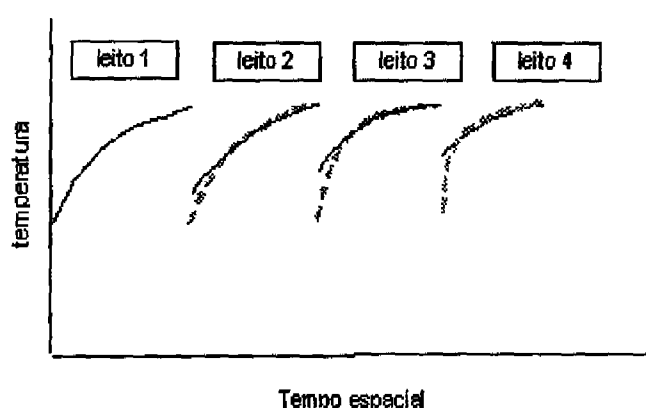
Considera-se que os reagentes mais reativos de uma corrente de óleos orgânicos são convertidos no primeiro leito catalítico.

A corrente de óleo de origem animal e/ou vegetal pode ser injetada, pura ou diluída com o produto do processo ou com alguma corrente de óleo mineral menos reativa ao hidrotratamento. A injeção se dá

preferencialmente junto com a corrente de gasosa de reciclo usualmente injetada à montante dos leitos catalíticos subseqüentes ao primeiro leito.

O Gráfico 2 ilustra o perfil de temperatura observado ao longo de leitos catalíticos subseqüentes em uma unidade de hidrotratamento onde apenas os leitos catalíticos subseqüentes ao primeiro teriam seus perfis modificados (linha tracejada).

Gráfico 2



A seguir, com o auxílio do diagrama da Figura 1 que ilustra uma unidade de HDT com quatro leitos catalíticos seqüenciais, sem limitar o escopo da presente invenção, é descrito o processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens que utiliza uma unidade convencional de hidrotratamento.

Esta unidade deve ser constituída por pelo menos dois leitos catalíticos, e operar em condições de processo de média severidade para obtenção de óleo diesel combustível.

O processo se aplica ao processamento da mistura de óleo orgânico de diferentes origens, sendo o de origem animal e/ou vegetal co-processado em proporções de 5 a 30 % em volume com uma carga originalmente constituída apenas por óleo mineral, acrescentando volume ao óleo diesel produzido na unidade.

Uma corrente de óleo mineral (2) é pressurizada por uma bomba (201), que eleva a pressão desta corrente à pressão de processo. É

gerada uma corrente (102) que passa por trocadores de calor (204) e (203), que aquecem a corrente (102) de óleo mineral e resfriam uma corrente de produtos (107) resultante das reações do processo. O óleo mineral aquecido (103) é misturado com uma corrente gasosa (119), rica em hidrogênio que pode ser proveniente do gás de reciclo do processo misturado ao hidrogênio de reposição (6), gerando uma mistura (104). A mistura (104) é aquecida no forno (205), passando a ser identificada como corrente (105), até a temperatura de entrada em um primeiro leito catalítico (211) é admitida à montante do leito catalítico. Uma corrente de óleo orgânico (1) de origem animal e/ou vegetal é pressurizada por meio de uma bomba (202) e gera uma corrente (124) à pressão de processo. Esta corrente (124) pode ser subdivida, de forma controlada, em uma ou mais correntes (125), (126) e (127) que são injetadas com vazões ajustadas, de modo independente, segundo as variações de temperatura observadas em cada um dos leitos catalíticos (212) (213) e (214) subsequentes ao primeiro leito catalítico (211), à montante de cada um dos leitos, respectivamente. Como resultado das reações exotérmicas em leito catalítico, uma corrente de produtos (107) gerados no processo apresenta temperatura elevada. Esta energia é recuperada para o aquecimento da carga de óleo mineral (2) pelos trocadores de calor (203) e (204) gerando uma corrente de produto (109) que é resfriada em um trocador de calor (207) gerando uma corrente multifásica (110) que é dirigida para um vaso (208) onde são separados:

- a) uma fração líquida (112) de hidrocarbonetos e gases dissolvidos que é encaminhada para uma torre retificadora (não representada) para remoção de gás sulfídrico e amoníaco, produzidos pelas reações de hidrodessulfurização e hidrodessnitrogenação respectivamente;
- b) uma fração gasosa (113) rica em hidrogênio que não reagiu e que constitui uma corrente de reciclo (117) do processo após passar seqüencialmente por um sistema de purga (5) de gás sulfídrico, um vaso

(209) para remoção de líquidos e um compressor (210) para elevar à pressão do processo;

c) uma fração (111) de água que é dirigida para um sistema (3) de tratamento de água ácida da refinaria. Uma corrente de hidrogênio de reposição (6) é admitida na corrente de reciclo (117) para compensar o hidrogênio consumido pelas perdas e pelas reações e gera uma corrente gasosa (118) que é subdividida em pelo menos duas correntes (119) e (120) para misturar, respectivamente, com a corrente de óleo mineral (103) antes de entrar no forno (205), e para injetar as correntes gasosas (122), (123) e (121) à montante dos leitos catalíticos (212), (213) e (214), com o objetivo de reduzir a temperatura da corrente no leito catalítico e aumentar a pressão parcial de hidrogênio necessário para as reações de hidroconversão.

Os experimentos realizados durante o desenvolvimento do processo sugerem que para hidroconversão de óleos orgânicos de origem animal e/ou vegetal devem ocorrer inicialmente reações de hidrogenação das duplas ligações das moléculas de hidrocarbonetos, seguidas de reações de craqueamento térmico das moléculas saturadas que possuem elevados pontos de fusão. Como as reações de hidrogenação das duplas ligações ocorrem a velocidades elevadas, mesmo sob condições de severidade baixa (pressão e temperatura), a saturação das moléculas do óleo deve ocorrer antes do início do craqueamento térmico. O tamanho da molécula saturada favorece as reações de craqueamento térmico nas condições de temperaturas elevadas, gerando ácidos carboxílicos, cetano e acroleína. Os ácidos carboxílicos produzidos podem sofrer degradação térmica através de reações de descarboxilação resultando em nC17 e CO₂. Também ocorrem reações de descarbonilação, produzindo nC17, CO e água, e, além disso, reações de desidratação produzindo nC18 e água. A acroleína é saturada e desidratada em presença do catalisador e do hidrogênio produzindo propano e água. O CO gerado na descarbonilação

dos ácidos graxos é reduzido em presença de hidrogênio e catalisador, produzindo metano e água.

A seguir são apresentados resultados de testes que evidenciam as vantagens do processo da presente invenção.

- 5 Testes realizados em uma unidade piloto de HDT, em operação isotérmica, para produção de óleo diesel, mostram que o co-processamento de um óleo orgânico de origem animal e/ou vegetal com um óleo mineral contribui positivamente para a qualidade do produto, conforme resultados apresentados na Tabela 2, para um óleo A (óleo
- 10 diesel) e um óleo B (óleo diesel em mistura com 10% de óleo de soja).

Tabela 2

Propriedade	Óleo A	Óleo B
Enxofre, mg/kg	468	367
Número de Cetano	41,8	50,5
Destilação D86, T 90%, °C	385,5	378,3
Viscosidade a 20°C, mm²/s	16,350	13,480
Densidade	0,8867	0,8763

- A melhoria de qualidade do produto pode ser atribuída à diluição do produto do hidrotratamento do óleo mineral (corrente na faixa de destilação de diesel) pelo produto do hidrotratamento do óleo vegetal (óleo
- 15 de soja), uma vez que este óleo apresenta baixa concentração de compostos nitrogenados e não apresenta compostos de enxofre e hidrocarbonetos aromáticos.

- Com base em vários experimentos, pode-se dizer que o produto da hidroconversão de óleos orgânicos de origem animal e/ou vegetal é
- 20 fundamentalmente constituído por de parafinas normais e água, o que agrega qualidade a um óleo diesel obtido pelo processo da presente invenção. A seletividade do processo com relação à produção de parafinas normais está relacionada à composição dos ácidos carboxílicos do óleo orgânico animal e/ou vegetal utilizado.

A Tabela 3 mostra que o rendimento de parafinas normais (nC15 a nC18) independe das condições operacionais (temperatura, pressão e velocidade espacial LHSV) do processo de hidrotratamento.

Tabela 3

	Pressão MPa	Temperatura °C	LHSV h⁻¹	nC15	nC16	nC17	nC18
Teste 1	5,5	350	2,20	0,21	0,29	1,28	1,22
Teste 2	5,5	350	1,00	0,40	0,35	1,14	1,11
Teste 3	5,5	370	1,00	0,24	0,36	1,26	1,14
Teste 4	5,5	370	2,20	0,34	0,24	1,27	1,15

5 Para poder se avaliar o rendimento dos produtos gasosos , foi feito um teste me uma unidade piloto com reciclo de gás (Teste 5), a semelhança da unidade industrial e verificou-se que os rendimentos dos produtos gasosos não têm relação com as condições operacionais, destacando a produção de 1 mol de propano por mol de óleo de soja processado. Este comportamento pode ser observado nos resultados dos Testes 1 e 5 realizados em diferentes condições de operação e apresentados a seguir na Tabela 4, onde se verifica que os rendimentos de C3 e CO2 se mantêm constantes. A variação observada nos rendimentos de C1 e CO deve-se à conversão do CO em C1 uma vez que 10 o Teste 5 foi realizado com reciclo de hidrogênio.

Tabela 4

	C1	C3	CO	CO2
Teste 1	0,36	0,95	0,52	0,40
Teste 5	0,97	0,95	0,02	0,41

Os Testes 6 - 9 a seguir ilustram os resultados de testes que demonstram o perfil de temperatura comparativo do reator com carga de óleo diesel misturado com 10 % em volume de óleo de soja, segundo as 20 condições operacionais dos experimentos:

a) velocidade espacial LHSV = 2,2 h⁻¹

b) Pressão = 5,5 MPa

c) Relação H_2 /carga = 275 NL/L carga

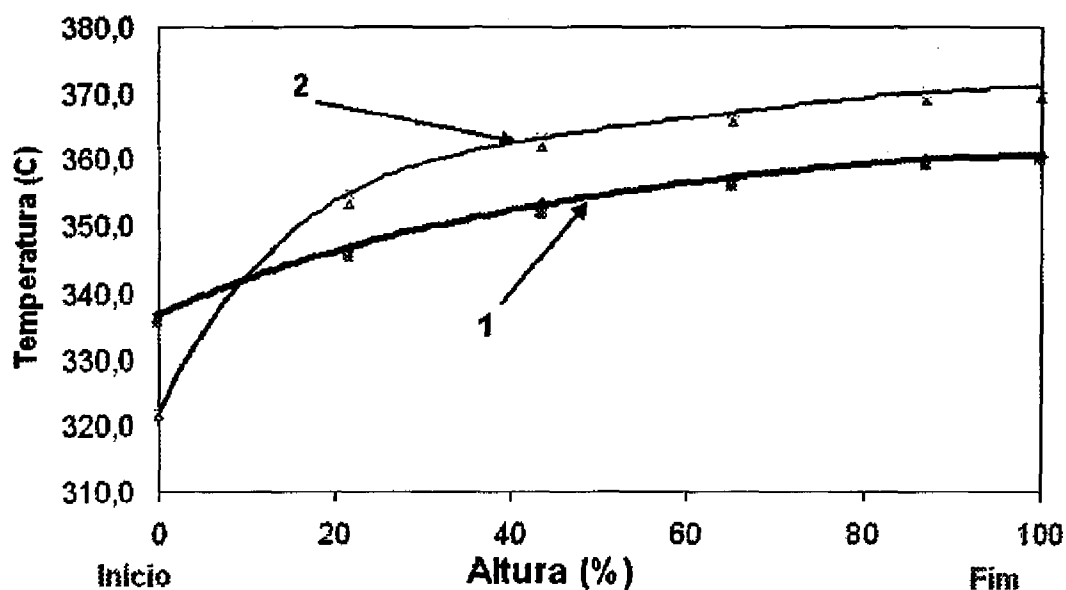
Tabela 5

	Óleo soja % volume	ΔT °C	T inicial °C	S mg/kg	N mg/kg	Densidade 20/4°C
Teste 6	0	23,9	352	283	748	0,8859
Teste 7	0	24,5	352	328	877	0,8863
Teste 8	10	47,8	353	184	620	0,8755
Teste 9	10	48,7	355	197	751	0,8755

- O baixo teor de enxofre obtido nos testes 8 e 9 pode ser explicado pela maior temperatura média de operação com relação aos testes 6 e 7. A densidade do produto menor para os testes com óleo de soja mostra que o óleo foi convertido em normais parafinas resultado das reações do óleo vegetal ocorrida no processo de HDT.

- Em experimentos realizados em uma unidade piloto, operando em modo adiabático, são observadas elevadas taxas de reação para o óleo de soja, e a conversão praticamente total deste óleo em apenas um leito catalítico, conforme ilustra o Gráfico 4 a seguir.

Gráfico 4



Portanto, espera-se a conversão completa do óleo de origem animal e/ou vegetal nas primeiras camadas do leito catalítico, onde a curva 1 corresponde ao perfil de temperatura adiabático do processamento do óleo diesel puro e a curva 2 ao da carga contendo 10% em volume de óleo de soja.

Os Testes 10 - 11 a seguir ilustram os resultados de testes que demonstram o perfil de temperatura comparativo do reator com carga de óleo diesel misturada com 10 % em volume de óleo de soja, segundo as condições operacionais dos experimentos:

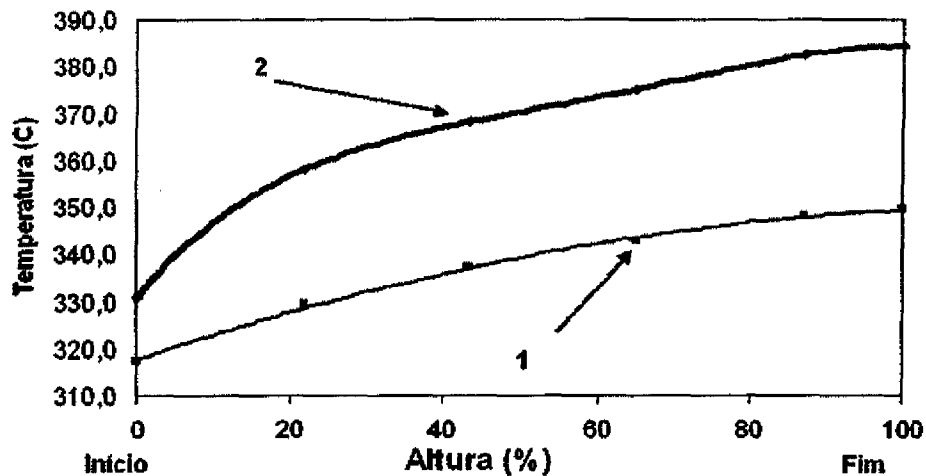
- d) velocidade espacial LHSV = 2,2 h⁻¹
- e) Pressão = 8,0 MPa
- f) Relação H₂/carga = 500 NL/L carga

Tabela 6

	Óleo soja % volume	ΔT °C	T inicial °C	S mg/kg	N mg/kg	Densidade 20/4°C
Teste 10	10	32	330	9,42	29,7	0,8681
Teste 11	0	53	317	223	484	0,8840

A análise de tabela 6 revela que os níveis mais elevados de conversão dos compostos de enxofre e nitrogênio foram obtidos devido a maior temperatura média do teste com maior teor de óleo vegetal, cuja conversão pode ser verificada pela diminuição da densidade do produto final.

No grafico 5 , as curvas 1 e 2 representam o perfil de temperatura dos testes 11 e 10 respectivamente, indicando que o aumento da pressão para 8.0 MPa não alterou o perfil gerado pelo óleo de soja, ou seja, o óleo de soja é convertido totalmente em torno de 20% do leito catalítico.

Gráfico 5

Portanto, a descrição da presente invenção demonstra a solução técnica para o processo de hidroconversão de uma mistura de óleos orgânicos de diferentes origens que contorna o problema da elevada exotermicidade das reações de um óleo de origem animal e/ou vegetal, o processo incluindo a injeção de uma corrente de óleo de origem animal e/ou vegetal, com vazões ajustadas de modo independente, a partir de um segundo leito catalítico da unidade de hidrotratamento.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens em uma unidade convencional de hidrotratamento constituída por pelo menos dois leitos catalíticos, em condições de processo de média severidade para obtenção de óleo diesel combustível, caracterizado por compreender:
- 5
- a) Prover uma corrente de óleo mineral para injetar à montante de um primeiro leito catalítico de um reator da unidade de hidrotratamento, em condições de processo, e atravessar os
- 10
- leitos catalíticos subseqüentes da unidade para reação de hidroconversão catalítica em presença de uma corrente rica em hidrogênio;
- b) Prover uma corrente de óleo de origem animal e/ou vegetal para injetar com vazões ajustadas, de modo independente, à montante dos leitos catalíticos subseqüentes ao primeiro leito, e reagir em
- 15
- mistura co-corrente a corrente de óleo mineral que passa através de todos os leitos catalíticos da unidade segundo as reações de hidroconversão dos constituintes;
- c) Obter os produtos das reações de hidroconversão na saída do
- 20
- último reator da unidade e separar o efluente em:
- a) uma fração líquida de água;
- b) uma fração gasosa que recicla para a reação;
- c) uma fração líquida de hidrocarbonetos e gases dissolvidos;
- d) Remover os gases dissolvidos da fração líquida de
- 25
- hidrocarbonetos e recuperar um produto especificado como óleo diesel combustível, com número de cetano maior que 42 e densidade inferior a 0,88.
2. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com a reivindicação 1, caracterizado
- 30
- por compreender as seguintes etapas:

- a) Pressurizar uma corrente de óleo mineral (2) por meio de uma bomba (201), que eleva a pressão desta corrente à pressão de processo e gera uma corrente (102);
- 5 b) Passar a corrente (102) por trocadores de calor (204) e (203), para aquecer a corrente (102) e resfriar uma corrente de produtos (107) resultante das reações do processo, gerando uma corrente de óleo mineral aquecido (103);
- 10 c) Misturar a corrente de óleo mineral aquecido (103) com uma corrente gasosa (119), rica em hidrogênio, que pode ser proveniente do gás de reciclo do processo misturado a uma corrente de hidrogênio de reposição (6), gerando uma mistura (104);
- 15 d) Aquecer a mistura (104) em um forno (205) até a temperatura de entrada em um primeiro leito catalítico (211) que processa apenas a mistura (104), aquecida, identificada como corrente de óleo mineral (105), admitida à montante do leito;
- e) Pressurizar uma corrente de óleo orgânico (1) de origem animal e/ou vegetal por meio da bomba (202) e gerar uma corrente (124) à pressão de processo;
- 20 f) Subdividir a corrente (124), de forma controlada, em uma ou mais correntes (125), (126) e (127) que são injetadas com vazões ajustadas, de modo independente, em cada um dos leitos catalíticos (212), (213) e (214) subsequentes ao primeiro leito catalítico (211), à montante de cada um dos leitos,
- 25 respectivamente;
- g) Recuperar a energia da corrente de produtos (107) gerados no processo para o aquecimento da carga de óleo mineral (2) pelos trocadores de calor (203) e (204), gerando uma corrente de produto (109);
- 30 h) Resfriar a corrente de produto (109) em um trocador de calor

(207) gerando uma corrente multifásica (110) que é dirigida para

i) um vaso (208) onde são separados:

i. uma fração líquida (112) de hidrocarbonetos e gases dissolvidos que é encaminhada para uma torre retificadora para remoção de gás sulfídrico e amoníaco;

ii. uma fração gasosa (113) rica em hidrogênio que não reagiu e que constitui uma corrente de reciclo (117) do processo após passar sequencialmente por um sistema de purga (5) de gás sulfídrico, um vaso (209) para remoção de líquidos e um compressor (210) para elevar à pressão do processo;

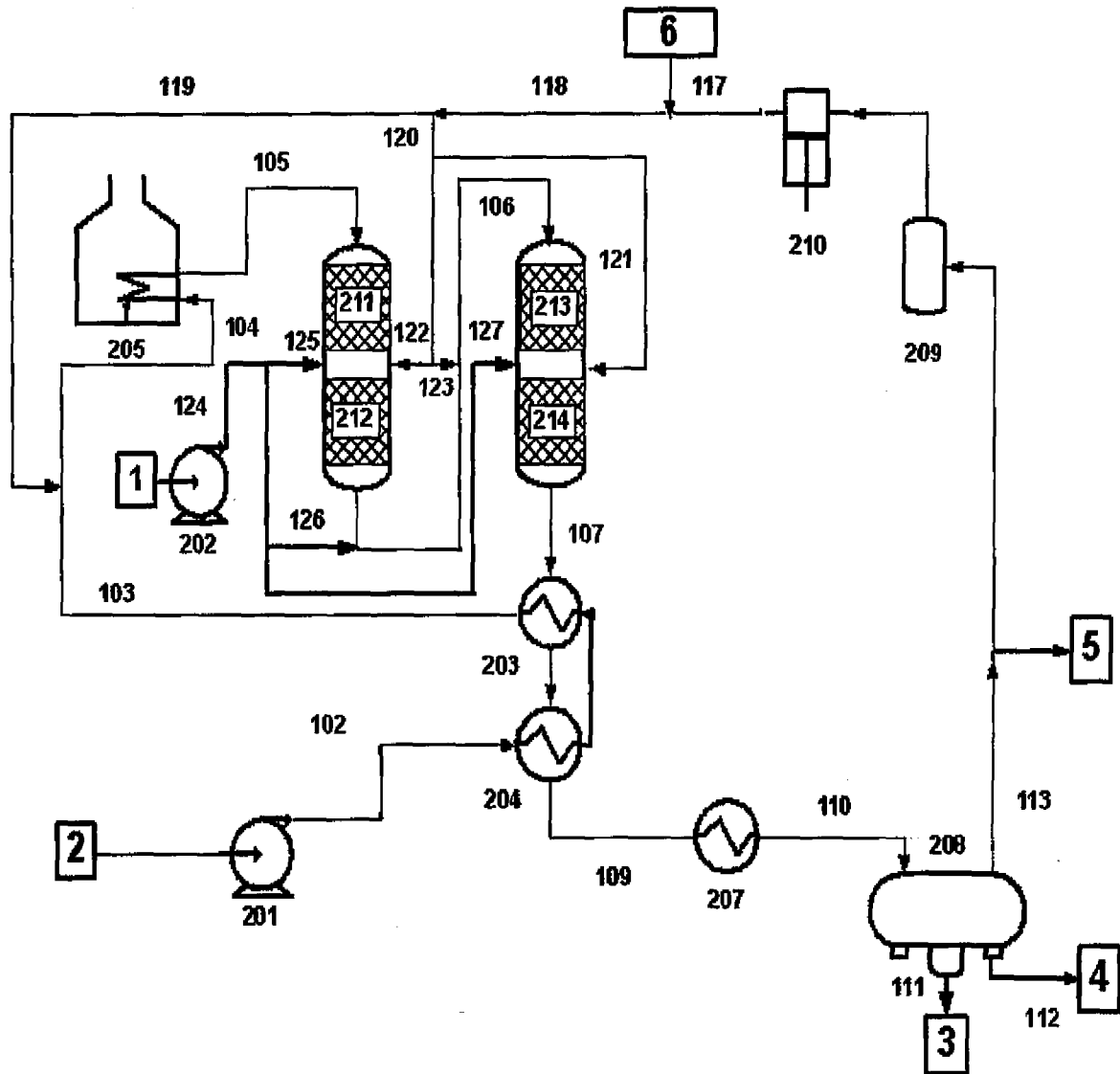
iii. uma fração (111) de água que é dirigida para um sistema (3) de tratamento de água ácida da refinaria.

j) Admitir uma corrente de hidrogênio de reposição (6) na corrente de reciclo (117) para compensar o hidrogênio consumido pelas perdas e pelas reações, gerando uma corrente gasosa (118) de reciclo que é subdividida em pelo menos duas correntes de gás (119) e (120) para misturar com a corrente de óleo mineral (103) antes de entrar no forno (205), e para injetar à montante dos leitos catalíticos (212), (213) e (214), com o objetivo de reduzir a temperatura da corrente no leito catalítico e aumentar a pressão parcial de hidrogênio necessário para as reações de hidroconversão;

k) Recuperar um óleo diesel especificado.

3. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com as reivindicações 1 e 2, caracterizado por as condições de processo incluírem leito catalítico de óxido metálico (Ni e Mo, Co e Mo, Ni e W) suportados em gama alumina, sulfetado, temperatura entre 280 e 370°C, pressão parcial de hidrogênio entre 4 e 10 MPa e velocidade espacial entre 0,5 e 2,5h⁻¹.

4. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a corrente de óleos orgânicos de origem animal e/ou vegetal corresponder a uma proporção entre 5 e 30 % em volume da
5 carga total processada.
5. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por a corrente de óleo orgânico (2) ser injetada, com vazões ajustadas de modo independente, à montante dos leitos
10 catalíticos subsequentes ao primeiro leito.
6. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com as reivindicação 5, caracterizado por as vazões serem ajustadas de acordo com as variações de temperatura observadas em cada um dos leitos catalíticos
15 subsequentes ao primeiro leito.
7. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o óleo orgânico de origem animal e/ou vegetal ser um óleo vegetal selecionado entre os de soja, mamona, dendê, e de
20 amendoim.
8. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com as reivindicações 1 ou 2, caracterizado por o óleo orgânico de origem animal e/ou vegetal ser um óleo animal selecionados entre os que apresentam ácidos graxos
25 em concentrações superiores a 85%.
9. Processo para hidroconversão de mistura de óleos orgânicos de diferentes origens de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o óleo orgânico de origem vegetal ser o óleo de soja.

FIGURA 1

RESUMO**PROCESSO PARA HIDROCONVERSÃO DE MISTURA DE ÓLEOS
ORGÂNICOS DE DIFERENTES ORIGENS**

É descrito um processo para hidroconversão de mistura de óleos
5 orgânicos de diferentes origens em uma unidade convencional de
hidrotratamento, constituída por pelo menos dois leitos catalíticos, em
condições de processo de média severidade para obtenção de óleo diesel
combustível. O processo inclui a injeção de uma corrente de óleo de
origem animal e/ou vegetal, com vazões ajustadas de modo independente,
10 a partir de um segundo leito catalítico da unidade de hidrotratamento, de
acordo com as variações de temperatura observadas em cada um dos
leitos catalíticos subsequêntes ao primeiro leito. O processo é aplicável a
uma unidade convencional de hidrotratamento e permite contornar os efeitos
de exotermicidade elevada das reações de hidroconversão de um óleo de
15 origem animal e/ou vegetal em um processo de hidrotratamento para
obtenção de óleo diesel combustível especificado.