

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

(21) **PI 1003423-4 A2**



(22) Data de Depósito: 06/09/2010
(43) Data da Publicação: 29/05/2012
(RPI 2160)

(51) *Int.Cl.:*
C10G 65/12
B01J 23/85

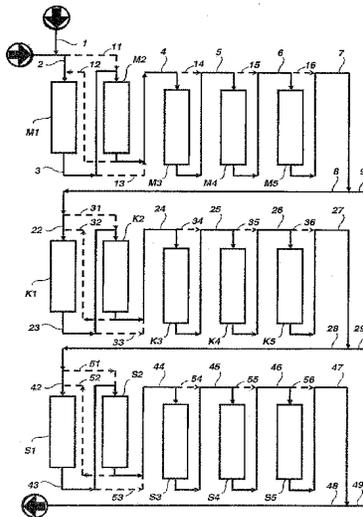
(54) **Título:** PROCESSO DE HIDROCONVERSÃO EM LEITO FIXO DE UM PETRÓLEO BRUTO, DESTILADO OU NÃO, COM O AUXÍLIO DE REATORES PERMUTÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE UM BRUTO SINTÉTICO PRÉ-REFINADO

(30) **Prioridade Unionista:** 11/09/2009 FR 09/04350

(73) **Titular(es):** IFP Energies Nouvelles

(72) **Inventor(es):** Isabelle Guibard, Jan Verstraete

(57) **Resumo:** PROCESSO DE HIDROCONVERSÃO EM LEITO FIXO DE UM PETRÓLEO BRUTO, DESTILADO OU NÃO, COM O AUXÍLIO DE REATORES PERMUTÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE UM BRUTO SINTÉTICO PRÉ-REFINADO. A invenção refere-se a um processo de pré-refino e de hidrocon- versão de um petróleo bruto pesado de hidrocarbonetos que contém pelo menos 0.5% em peso de asfaltenos, e mais de 10 ppm em peso de metais (níquel e/ou vanádio) para a produção de um bruto sintético pré-refinado, no qual a dita carga passa em uma seção de hidrodessulfuração que compreende pelo menos 2 zonas de reação permutáveis, e depois pelo menos uma parte do efluente desmetalizado é hidrocraqueada em uma seção de hidro- craqueamento, e depois pelo menos uma parte do efluente hidrocraqueado é hidrodesulfurada e no qual as seções de hidrodessulfuração e de hidrodes- sulfuração empregam um sistema catalítico especial.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE HIDROCONVERSÃO EM LEITO FIXO DE UM PETRÓLEO BRUTO, DESTILADO OU NÃO, COM O AUXÍLIO DE REATORES PERMUTÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE UM BRUTO SINTÉTICO PRÉ-REFINADO"**.

5 A presente invenção refere-se ao refino e à conversão em leito fixo de petróleo bruto pesado, integral ou destilado que contém entre outras coisas impurezas sulfuradas, nitrogenadas e metálicas com o objetivo de produzir um bruto sintético pré-refinado.

10 Nos últimos quarenta anos, a demanda do mercado de produtos petrolíferos se orienta cada vez mais na direção dos produtos leves, tais como as gasolinas e o GLP, e dos produtos intermediários, tais como o querosene e o gasóleo. Em paralelo, a parte de mercado para os produtos pesados, tais como os óleos combustíveis pesados e os betumes, decresce continuamente desde os anos 1970. Devido a isso, as refinarias devem ou se
15 equipar de processos de conversão que permitem converter a fração pesada do petróleo bruto (geralmente anotada como a fração 343°C+ ou 350°C+), ou se aprovisionar em petróleo bruto mais leve que tem uma menor quantidade de fração pesada. Uma terceira opção consiste em pré-refinar um petróleo bruto pesado em petróleo bruto sintético antes de enviá-lo para uma
20 refinaria para produzir os produtos acabados nas especificações.

 O objetivo do pré-refino e da hidroconversão de petróleos brutos pesados é ao mesmo tempo refinar, quer dizer reduzir substancialmente seus teores em metais, enxofre, nitrogênio e outras impurezas e melhorar a relação hidrogênio sobre carbono (H/C), ao mesmo tempo em que conver-
25 tem a fração mais pesada, quer dizer ao mesmo tempo em que a transforma mais ou menos parcialmente em cortes mais leves a fim de aumentar o teor em cortes leves e intermediários no bruto sintético obtido. De fato, o bruto sintético assim obtido poderá em seguida ser tratado diretamente em refinarias que não dispõem das unidades de conversão que permitem tratar dire-
30 tamente o petróleo bruto de partida visto que a quantidade assim como a qualidade dos cortes pesados (destilado sob vácuo e resíduo sob vácuo) são bastante melhoradas.

O problema posto pelo pré-refino e pela hidroconversão de petróleos brutos pesados é duplo: por um lado, as impurezas metálicas, sulfuradas e nitrogenadas contidas nesses petróleos brutos pesados inibem bastante a atividade catalítica dos catalisadores de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração propriamente dita do processo; por outro lado, os asfaltenos e metais contidos nessas cargas se depositam pouco a pouco sobre o catalisador sob a forma de coque e de sulfetos de metais, e tendem a desativar e a colmatar rapidamente o sistema catalítico, o que necessita uma paralisação para sua substituição.

Os processos de pré-refino e de hidroconversão de petróleos brutos devem portanto ser projetados de modo a permitir um ciclo de operação que seja o mais longo possível sem paralisar a unidade, o objetivo sendo atingir no mínimo um ciclo de operação de 12 meses.

Um dos objetivos da presente invenção é permitir alongar consideravelmente a duração de ciclo, e atingir assim em geral pelo menos 12 meses, com desempenhos elevados em hidrodessulfuração e hidrocraqueamento ao mesmo tempo em que se conserva a estabilidade dos produtos.

De acordo com o estado da técnica anterior, o pré-refino em leito fixo de petróleos brutos pesados com alto teor em asfaltenos, em Carbono Conradson e/ou em metais, levaria ou a durações de ciclo pequenas, ou à utilização independente e/ou cumulada de uma velocidade volúmica horária (VVH) baixa e de um nível de pressão parcial de hidrogênio muito grande, por exemplo. Essas modificações de condições de operação e/ou de design do processo impactariam bastante os investimentos e o custo de operação a fim de respeitar uma duração de ciclo econômica do processo industrial. A presente invenção propõe portanto se liberar uma mudança de condições de operação (VVH e/ou pressão de operação, e mesmo temperatura) ao mesmo tempo em que respeita uma duração de ciclo econômica do processo de pré-refino e de hidroconversão de petróleo bruto pesado.

A presente invenção tem portanto como objetivo propor um processo que permite o tratamento direto de petróleos brutos que contêm teores muito superiores em impurezas sulfuradas, nitrogenadas e metálicas ou em

mistura, conservando para isso uma duração de ciclo econômica. As cargas que podem ser tratadas de acordo com a invenção contêm habitualmente pelo menos 0,5% em peso de asfaltenos e/ou mais de 10 ppm em peso de metais (níquel e vanádio).

5 O tratamento de petróleos brutos pesados é feito atualmente em processos de leitos fixos. Nesses processos de leitos fixos, a carga circula através de vários leitos catalíticos dispostos em série em um ou vários reatores, o ou os primeiros leitos catalíticos sendo utilizados para realizar aí sobretudo a hidrodemetalação (HDM) da carga assim como uma parte do hidrorrefino, o ou os seguintes leitos catalíticos sendo utilizados para realizar
10 aí o hidrocraqueamento do petróleo bruto, antes de realizar o refino profundo da carga, e em especial a hidrodessulfuração (HDS) e a redução do teor em Carbono Conradson (HDCCR), no ou nos últimos leitos catalíticos. Os efluentes extraídos depois do último leito catalítico são se for o caso re-
15 misturados com a parte leve do petróleo bruto recuperada por ocasião da estabilização a fim de reconstituir o bruto sintético pré-refinado.

Em tais processos, são utilizados na maior parte das vezes catalisadores específicos adaptados a cada seção, sob condições de operação médias, quer dizer pressões geralmente compreendidas entre 2 MPa e 30
20 MPa, de preferência entre 8 MPa e 20 MPa, e temperaturas geralmente compreendidas entre 330°C e 440°C.

O interesse dos processos em leitos fixos é que são obtidos altos desempenhos graças à grande eficácia catalítica dos leitos fixos. Em contrapartida, nos processos clássicos de pré-refino e de hidroconversão,
25 percebe-se que acima de um certo teor em metais da carga (por exemplo de 50 ppm em peso) e de um certo teor em asfaltenos da carga (por exemplo de 1.5% em peso), ainda que utilizando os melhores sistemas catalíticos, os desempenhos e sobretudo a duração de operação desses processos se tornam insuficientes: os catalisadores (notadamente o catalisador de HDM) se
30 carregam rapidamente em metais e portanto se desativam. Isso leva a uma diminuição dos desempenhos em desmetalação e em desasfaltenização, o que leva a uma redução acelerada dos desempenhos dos catalisadores de

hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração. De fato, as impurezas (principalmente os metais e os asfaltenos) passam em maior concentração sobre os catalisadores de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração e os desativam rapidamente. Para compensar essa desativação, é possível eventualmente
5 aumentar as temperaturas para compensar a perda de atividade, mas isso favorece a formação de coque e o aumento das perdas de carga; por outro lado é conhecido que o primeiro leito catalítico é suscetível de se colmatar bastante rapidamente por causa dos asfaltenos, dos metais e dos sedimentos contidos na carga ou em consequência de um incidente de operação.
10 ção.

Ainda que utilizando os melhores sistemas catalíticos, percebe-se que a duração de operação pode ser reduzida de modo importante por ocasião da utilização de cargas que contêm mais de 0,5% em peso de asfaltenos e mais de 10 ppm em peso de metais. Disso resulta, portanto, que se
15 é levado a paralisar a unidade de pré-refino e de hidroconversão considerando-se a perda de atividade ao mínimo a cada 2 a 6 meses para substituir os leitos catalíticos desativados ou colmatados, essa operação podendo durar mais de um mês o que reduz na mesma proporção o fator de operação da unidade.

20 Uma outra alternativa consiste em enviar o petróleo bruto pesado para uma unidade de hidroconversão em leito efervescente. De fato, esse tipo de processo permite substituir uma parte do catalisador que se encontra na unidade ao mesmo tempo em que se conserva a unidade em operação. Em contrapartida, as unidades de leito efervescente funcionam com uma
25 grande reciclagem de produto líquido a fim de manter o catalisador em um estado fluidizado que permite a extração de catalisador usado. Devido a isso, a hidrodinâmica de um processo de leito efervescente se aproxima bastante de um reator aberto perfeitamente agitado. Isso leva a um grande abaixamento da eficácia do leito, o que impõe trabalhar em uma temperatura
30 mais alta e leva rapidamente a problemas de estabilidade do bruto sintético produzido. O interesse dos processo em leitos fixos é que se obtém altos desempenhos graças à grande eficácia catalítica dos leitos fixos, que permi-

te trabalhar em condições mais suaves e evitar os problemas de estabilidade do bruto sintético produzido.

A requerente portanto procurou resolver os inconvenientes das disposições em leitos fixos de diferentes maneiras.

5 O processo da presente invenção é um aperfeiçoamento dos processo de pré-refino e de hidroconversão de petróleo bruto em leito fixo da técnica anterior propondo para isso um processo que permite alongar consi-
deravelmente a duração de ciclo, e atingir assim em geral pelo menos 12
meses, com desempenhos elevados em hidrodessulfuração e hidrocraque-
10 amento ao mesmo tempo em que conserva a estabilidade dos produtos. O processo de acordo com a presente invenção é composto por uma seção dita de hidrodessulfuração (HDM), e depois por uma seção dita de hidrocraqueamento (HCK), seguida por uma seção de hidrodessulfuração (HDS), a
seção dita de hidrodessulfuração compreendendo pelo menos duas zonas
15 de reação permutáveis.

Uma das vantagens da presente invenção é de alongar conside-
ravelmente a duração de ciclo e de atingir assim em geral pelo menos 12
meses, com desempenhos elevados em hidrodessulfuração e hidrocraque-
amento ao mesmo tempo em que conserva a estabilidade dos produtos pela
20 utilização na seção dita de hidrodessulfuração do processo de acordo com a invenção de pelo menos duas zonas de reação permutáveis.

Descrição Detalhada da Invenção

Mais precisamente, a invenção consiste em um processo de pré-
refino e de hidroconversão em leito fixo de uma carga petróleo bruto pesado
25 de hidrocarbonetos que contém pelo menos 0.5% em peso de asfaltenos e/ou mais de 10 ppm em peso de metais (níquel e/ou vanádio) para a produção de um bruto sintético pré-refinado, em que:

- hidrodessmetala-se a dita carga em uma seção de hidrodessmetalação (HDM) que compreende pelo menos 2 zonas de reação permutáveis
30 que contém cada uma delas pelo menos um catalisador de hidrodessmetalação e que contém eventualmente um catalisador de hidrorrefino,

- e depois hidrocraquea-se pelo menos uma parte do efluente

pelo menos em parte desmetalizado e eventualmente em parte hidrorrefinado, em uma seção de hidrocraqueamento (HCK) que contém pelo menos um catalisador de hidrocraqueamento em leito fixo,

- e depois hidrodessulfura-se pelo menos uma parte do efluente
5 pelo menos em parte hidrocraqueado em uma seção de hidrodessulfuração (HDS) que contém pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração, e em que as seções de HDM e de HDS operam em presença de um sistema catalítico que compreende pelo menos dois catalisadores, um para a HDM e o outro para a HDS, a etapa de HCK sendo executada entre as etapas de
10 HDM e de HDS, os ditos catalisadores de HDM e de HDS compreendendo pelo menos um suporte constituído por um óxido refratário poroso, de preferência a alumina, pelo menos um metal do grupo VIB, de preferência o molibdênio, e pelo menos dois metais do grupo VIII, de preferência escolhidos entre o níquel e o cobalto, dos quais um é o promotor majoritário chamado
15 VIII-1 e o ou os outros são chamados copromotor VIII-i com i compreendido entre 2 e 5, e de preferência igual a 2 e nesses catalisadores, os elementos do grupo VIII estando presentes nas proporções definidas pela relação atômica $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$ compreendida entre 0,5 e 0,85, de preferência entre 0,55 e 0,85, de maneira muito preferida entre 0,6 e 0,85, e de maneira
20 ainda mais preferida entre 0,65 e 0,85.

Entende-se por "zonas de reação", um ou vários reatores ou um ou vários leitos catalíticos situados dentro de um mesmo reator. No texto, serão chamadas "zonas de reação curto-circuitáveis", zonas curto-circuitáveis (by-pass) não permutáveis. Por definição, uma zona de reação
25 curto-circuitável pode ser desconectada do conjunto das outras zonas de reação, o catalisador que ela contém pode então ser regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado. A zona de reação curto-circuitável é então reconectada em sua posição inicial. Ao contrário, uma zona de reação permutável pode ser reconectada depois de substituição do
30 catalisador, ou em sua posição inicial, ou em uma outra posição, quer dizer em uma posição invertida.

A carga utilizada no processo de acordo com a invenção é um

petróleo bruto pesado de hidrocarbonetos, de preferência integral, que contém pelo menos 0,5% em peso de asfaltenos e de preferência pelo menos 1% em peso de asfaltenos, e mais de 10 ppm em peso de metais e de preferência mais de 50 ppm em peso de metais (níquel e/ou vanádio).

5 De preferência, a carga utilizada no processo de acordo com a invenção é um petróleo bruto pesado destilado, quer dizer um petróleo bruto no qual a fração leve que apresenta um ponto de corte final compreendido entre 100 e 300°C e de preferência entre 100 e 200°C foi retirada, por exemplo em um balão de separação, em uma coluna de destilação, ou em um
10 outro aparelho de separação, a fim de obter um petróleo bruto destilado no ponto inicial de ebulição que se situa entre 0°C e 300°C e de preferência entre 0 e 200°C.

De acordo com a invenção, a seção de hidrodesmetalização compreende pelo menos duas zonas de reação permutáveis, que contêm cada
15 uma delas pelo menos um catalisador de hidrodesmetalização e eventualmente um catalisador de hidrorrefino. As ditas zonas de reação permutáveis são vantajosamente dispostas em série para ser utilizadas de modo cíclico que consiste na repetição sucessiva das etapas b) e c) definidas abaixo:

a) uma etapa, em que as zonas de reação permutáveis são utilizadas
20 zadas todas juntas durante um tempo no máximo igual ao tempo de desativação e/ou de colmatagem de uma delas,

b) uma etapa, durante a qual pelo menos uma das zonas de reação permutáveis é curto-circuitada e o catalisador que ela contém é regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado,

25 c) uma etapa, durante a qual as zonas de reação permutáveis são utilizadas todas juntas, as zonas de reação permutáveis das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente sendo reconectadas, ou em suas posições iniciais, ou em uma outra posição entre as zonas permutáveis, e a dita etapa sendo prosseguida durante um
30 tempo pelo menos igual ao tempo de desativação e/ou de colmatagem de uma das zonas de reação permutáveis.

De preferência, durante a etapa c) a zona de reação permutável

da qual o catalisador foi regenerado no decorrer da etapa b) é reconectada em uma outra posição entre as zonas de reação permutáveis, quer dizer de maneira a que sua conexão seja diferente em relação àquela que ela tinha antes que ela fosse curto-circuitada durante a etapa b).

5 De acordo com uma variante do processo de acordo com a invenção, é também vantajoso que a seção de hidrodessulfuração compreenda, além das pelo menos 2 zonas de reação permutáveis, também pelo menos uma zona de reação curto-circuitável.

De preferência, é também vantajoso utilizar nas seções de hidrocrackeamento e/ou na seção de hidrodessulfuração pelo menos uma zona de reação curto-circuitável.

Assim, é também vantajosamente possível curto-circuitar uma ou várias dessas zonas de reação quando o catalisador é desativado e/ou colmatado por sedimentos, metais ou coque para ser regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado.

De preferência, uma ou várias zonas de reação da seção de hidrodessulfuração e/ou da seção de hidrocrackeamento e/ou da seção de hidrodessulfuração são curto-circuitadas, por exemplo a cada 6 meses, para substituir os leitos catalíticos desativados ou colmatados, essa operação melhorando o fator de operação da unidade e a duração de ciclo do processo.

De acordo com um modo de realização preferido dessa variante, a seção de hidrodessulfuração que compreende pelo menos 2 zonas de reação permutáveis, compreende também pelo menos uma zona de reação constituída por pelo menos um reator de hidrodessulfuração curto-circuitável que contém pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração e eventualmente um catalisador de hidrodessulfuração e é disposta em série para ser utilizada de modo cíclico que consiste na repetição sucessiva das etapas b) e c) e as seções seguintes de hidrocrackeamento e de hidrodessulfuração são compostas por uma ou várias zonas de reação de preferência curto-circuitáveis separadamente ou não de acordo com as etapas d) e e) seguintes:

a) uma etapa, em que as zonas de reação são utilizadas todas

juntas,

b) uma etapa, durante a qual pelo menos uma das zonas de reação permutáveis é curto-circuitada e o catalisador que ela contém é regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado,

5 c) uma etapa, durante a qual as zonas de reação são utilizadas todas juntas, as zonas permutáveis das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente sendo reconectadas, ou em suas posições iniciais, ou em uma outra posição entre as zonas de reação permutáveis,

10 d) uma etapa em que pelo menos uma das zonas de reação da seção de hidrodesmetalração e/ou da seção de hidrocraqueamento e/ou da seção de hidrodessulfuração pode ser curto-circuitada no decorrer do ciclo quando o catalisador é desativado e/ou colmatado e o catalisador que ela contém regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado,

15 e) uma etapa, durante a qual as zonas de reação das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente são reconectadas em suas posições iniciais.

De acordo com um modo de realização muito preferido dessa variante, a seção de hidrodesmetalração compreende 2 zonas de reação
20 permutáveis, e também uma zona de reação constituída por um reator de hidrodesmetalração curto-circuitável e as seções seguintes de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração são compostas por uma zona de reação curto-circuitável.

De acordo com um modo de realização muito preferido dessa
25 variante, durante a etapa c), a zona de reação permutável da qual o catalisador foi regenerado no decorrer da etapa b) é reconectada em sua posição inicial, quer dizer de maneira a que sua conexão seja idêntica em relação àquela que ela tinha antes que ela fosse curto-circuitada durante a etapa b).

De acordo com um modo de realização ainda mais preferido
30 dessa variante, durante a etapa c), a zona de reação permutável da qual o catalisador foi regenerado no decorrer da etapa b) é reconectada em uma outra posição entre as zonas de reação permutáveis, quer dizer de maneira

a que sua conexão seja diferente em relação àquela que ela tinha antes que ela fosse curto-circuitada durante a etapa b).

Vantajosamente, a zona de reação da seção de hidrodemetalação mais a montante no sentido global de circulação da carga se carrega progressivamente em metais, coque, sedimentos e outras impurezas diversas e é desconectada desde que desejado e de preferência quando o catalisador que ela contém está praticamente saturado em metais e impurezas diversas.

De acordo com uma outra variante do processo de acordo com a invenção, é também vantajoso operar de acordo com uma das alternativas seguintes:

- ao mesmo tempo as seções de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração compreendem zonas de reação permutáveis,
- todas as seções compreendem pelo menos uma zona de reação permutável e pelo menos uma zona de reação curto-circuitável,
- a seção de hidrodemetalação compreende as zonas de reação permutáveis e de preferência duas zonas de reação permutáveis e de preferência também pelo menos uma zona de reação curto-circuitável, as seções HCK e HDS sendo constituídas por zonas de reação curto-circuitáveis e pelo menos uma das ditas zonas na seção HCK e na seção HDS não é curto-circuitada,
- a seção de hidrodemetalação compreende unicamente as zonas de reação permutáveis, e de preferência duas zonas de reação permutáveis e as seções de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração compreendem uma só zona de reação não curto-circuitada.

Esse sistema de desconexão e reconexão das diferentes zonas de reação seja na posição inicial das mesmas, seja em uma posição invertida, é vantajosamente assegurado por uma seção de condicionamento especial que permite a permutação em funcionamento dessas zonas de reação, quer dizer sem paralisar o funcionamento da unidade. Em especial, um sistema que funciona com pressão moderada, de preferência a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 5 MPa e de maneira preferida entre 1,5 MPa e

2,5 MPa permite assegurar no reator ou zona de reação desconectada as operações de lavagem, de separação, de resfriamento, antes de descarregamento do catalisador usado e depois de aquecimento e de sulfuração depois de carregamento do catalisador fresco ou regenerado. Um outro sistema de pressurização/despressurização e de torneiras – válvulas de tecnologia apropriada permite em seguida vantajosamente permutar essas zonas de reação sem paralisar a unidade, quer dizer sem afetar o fator de operação, visto que todas as operações de lavagem, separação, descarregamento do catalisador usado, recarregamento do catalisador fresco ou regenerado, aquecimento, sulfuração são feitas no reator ou zona de reação desconectada.

Em um modo de reação preferido, a unidade compreende uma seção de condicionamento, não representada nas figuras, munida dos meios de circulação, de aquecimento, de resfriamento e de separação adequados que funcionam independentemente da seção de reação, que permitem com o auxílio de condutos e de válvulas realizar as operações de preparação do catalisador fresco ou regenerado contido dentro do reator e/ou no reator curto-circuitado justo antes de ser conectado, unidade em funcionamento, a saber: preaquecimento do reator em decorrer de permutação ou curto-circuitado, sulfuração do catalisador que ele contém, colocação nas condições de pressão e de temperatura exigidas. Quando a operação de permutação ou de curto-circuitagem desse reator foi realizada com o auxílio do jogo de válvulas apropriadas, essa mesma seção permitirá também realizar as operações de condicionamento do catalisador usado contido dentro do reator justo depois de desconexão da seção de reação, a saber: lavagem e separação do catalisador usado nas condições exigidas, e depois resfriamento antes de proceder às operações de descarregamento desse catalisador usado, e depois de substituição por catalisador fresco ou regenerado.

A seção de hidrodessmetalação (HDM)

De preferência, a carga é submetida a um tratamento de hidrodessmetalação a uma temperatura de preferência, compreendida entre 300°C e 450°C e de maneira muito preferida entre 360°C e 420°C, na pressão total

compreendida entre 5 a 30 MPa, de preferência entre 8 e 18 MPa, a uma relação de hidrogênio sobre hidrocarbonetos compreendida entre 200 Nm^3/m^3 e 2000 Nm^3/m^3 , e de preferência entre 500 e 1500 Nm^3/m^3 . As condições de funcionamento das diferentes zonas de reação de HDM podem
5 vantajosamente ser diferentes ou idênticas entre si.

Para realizar a hidrodessmetalização, o catalisador ideal deve ser próprio para tratar os asfaltenos da carga, ao mesmo tempo em que tem um grande poder desmetalante associado a uma alta capacidade de retenção em metais e uma grande resistência à coqueificação. Os catalisadores habitualmente utilizados na técnica anterior contêm metais dos grupos VIII e VIB
10 colocados sobre um suporte amorfo, na maior parte das vezes alumina, e apresentam um volume macroporoso que é mais ou menos elevado de acordo com o grau de impurezas (asfaltenos, metais, ...) da carga a tratar, tais catalisadores são conhecidos pelo versado na técnica. A requerente desenvolveu tais catalisadores sobre suportes macroporosos especiais nas patentes EP-B-98764, EP-B-113297 e EP-B-113284, EP 1579 909 que lhes conferem precisamente as qualidades procuradas para realizar essas transformações:
15

- Taxa de desmetalização de pelo menos 10% até 95%,
- 20 - Volume macroporoso (poros de diâmetro > 25 nm) superior a 5% do volume poroso total,
- Capacidade de retenção em metais geralmente superior a 10% em relação ao peso do catalisador novo, o que permite obter ciclos de operação mais longos,
- 25 - Grande resistência à coqueificação mesmo a temperaturas superiores a 390°C o que contribui para o alongamento da duração dos ciclos com frequência limitados pelo aumento da perda de carga e pela perda de atividade devidas à produção de coque.

De acordo com a invenção, a seção HDM compreende pelo menos duas zonas de reação permutáveis que contêm cada uma delas pelo menos um catalisador de hidrodessmetalização.
30

De modo especialmente vantajoso, a seção de hidrodessmetalização

ção compreende uma sucessão de 2 ou vários catalisadores de HDM cujo diâmetro médio decresce no sentido do escoamento da carga. Em outros termos, o catalisador de diâmetro médio mais elevado recebe a carga, e ela atravessa catalisadores de diâmetro médio cada vez mais reduzido.

5 Vantajosamente, a seção de HDM opera com uma sucessão de pelo menos dois catalisadores de hidrodessulfuração, cuja atividade aumenta no sentido do escoamento da carga. Em outros termos, o catalisador que tem a atividade menos recebe a carga, e ela atravessa os catalisadores que têm uma atividade cada vez maior.

10 Vantajosamente, as atividades dos diferentes catalisadores da seção de HDM variam de acordo com a matriz (variando-se entre outras coisas o suporte utilizado, a porosidade, a superfície específica, ...) e/ou a formulação catalítica (variando-se entre outras coisas os metais ativos, os teores em metais ativos, os tipos de dopantes, os teores em dopantes, ...).

15 Muito vantajosamente, a invenção propõe utilizar para as zonas de reação de HDM e de HDS um sistema catalítico especial (chamado aqui "grading") que será descrito mais adiante em ligação com a seção de hidrodessulfuração.

A seção de hidrocraqueamento (HCK)

20 De acordo com a invenção, pelo menos uma parte e de preferência a totalidade do efluente pelo menos em parte desmetalizado e eventualmente em parte hidrorrefinado, é hidrocraqueada em uma seção de hidrocraqueamento que contém pelo menos um catalisador de hidrocraqueamento em leito fixo, de preferência, a uma temperatura compreendida entre
25 300°C e 450°C, e de preferência entre 380°C e 420°C, a uma pressão total compreendida de preferência entre 5 e 30 MPa, de preferência entre 8 e 18 MPa, e com uma relação hidrogênio sobre hidrocarbonetos compreendida entre 200 Nm³/m³ e 2000 Nm³/m³, e de preferência entre 500 e 1500 Nm³/m³.

30 Para ativar as reações de hidrocraqueamento propriamente dito, o catalisador deve vantajosamente ser um catalisador bifuncional, que tem uma fase hydrogenante a fim de poder hidrogenar os aromáticos e realizar o

equilíbrio entre os compostos saturados e as olefinas correspondentes e uma fase ácido que permite promover as reações de hidroisomerização e de hidrocraqueamento. A função ácido é vantajosamente trazida por suportes de grandes superfícies (geralmente 100 a 800 m².g⁻¹) que apresentam uma
5 acidez superficial, tais como as aluminas halogenadas (cloradas ou fluora-
das notadamente), as combinações de óxidos de boro e de alumínio, as sílicas-alumina amorfas e as zeólitas. A função hydrogenante é vantajosamente trazida ou por um ou vários metais do grupo VIII da classificação periódica dos elementos, tais como ferro, cobalto, níquel, rutênio, ródio, paládio, ós-
10 mio, irídio e platina, ou por uma associação de pelo menos um metal do grupo VIB da classificação periódica tais como molibdênio e tungstênio e pelo menos um metal do grupo VIII. O catalisador de hidrocraqueamento deve vantajosamente também ter uma alta resistência às impurezas e aos asfal-
tenos devido à utilização de um petróleo bruto pesado como carga.

15 De preferência, os catalisadores de hidrocraqueamento utilizados compreendem pelo menos um metal escolhido no grupo formado pelos metais dos grupos VIII e VIB, tomados sozinhos ou em mistura e um suporte que compreende 10 a 90% em peso de uma zeólita que contém ferro e 90 a 10% em peso de óxidos inorgânicos. O metal do grupo VIB utilizado é de
20 preferência escolhido entre o tungstênio e o molibdênio e o metal do grupo VIII é de preferência escolhido entre o níquel e o cobalto. Os catalisadores de hidrocraqueamento são de preferência preparados de acordo com o método de preparação descrito no pedido de patente japonês nº 2-289419 (IKC).

25 Exemplos desse tipo de catalisadores são descritos nas patentes JP 2966985, JP 2908959, JP 01 049399 e JP 61 028717, US 4.446.008, US 4.622.127, US 6.342.152, EP 0537500 EP 0622118.

A seção de hidrodessulfuração (HDS)

30 De acordo com a invenção, pelo menos uma parte e de preferência a totalidade do efluente pelo menos em parte hidrocraqueado é desulfurada em uma seção de hidrodessulfuração que contém pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração a uma temperatura de preferência com-

preendida entre 300°C e 450°C, e de preferência entre 360°C e 420°C, a uma pressão total de preferência compreendida entre 5 e 30 MPa, de preferência entre 8 e 18 MPa, e com uma relação hidrogênio sobre hidrocarbonetos de preferência compreendida entre 200 Nm³/m³ e 2000 Nm³/m³, e de preferência entre 500 e 1500 Nm³/m³.

Para promover a hidrodessulfuração e a redução do Carbono Conradson, o catalisador ideal deve ter um grande poder hydrogenante de modo a realizar um refino profundo dos produtos: dessulfuração, desnitrogenação, e eventualmente prosseguimento da desmetalização e o abaixamento do teor em asfaltenos.

A seção de HDS opera com uma sucessão de 2 ou vários catalisadores de hidrodessulfuração, cuja atividade aumenta no sentido do escoamento da carga. Em outros termos, o catalisador que tem a atividade menor recebe a carga, e ela atravessa os catalisadores que têm uma atividade cada vez maior.

Vantajosamente, a seção de HDS opera com uma sucessão de 2 ou vários catalisadores de hidrodessulfuração, cujo diâmetro médio decresce no sentido do escoamento da carga. Em outros termos, o catalisador de diâmetro médio maior recebe a carga, e ela atravessa catalisadores de diâmetro médio cada vez mais reduzido.

De acordo com a invenção, as seções de HDM e de HDS operam em presença de um sistema catalítico especial (chamado aqui "grading") que compreende pelo menos dois catalisadores, um para a HDM e o outro para a HDS, a etapa de HCK sendo executada entre as etapas de HDM e de HDS de acordo com o processo de acordo com a invenção,

- os ditos catalisadores de HDM e de HDS compreendendo pelo menos um suporte constituído por um óxido refratário poroso, de preferência a alumina, pelo menos um metal do grupo VIB, de preferência o molibdênio, e pelo menos dois metais do grupo VIII, de preferência escolhido entre o níquel e o cobalto, dos quais um é o promotor majoritário chamado VIII-1 e o ou os outros são chamados copromotor VIII-i com i compreendido entre 2 e 5, e de preferência igual a 2 e nesses catalisadores, os elementos do grupo

VIII estando presentes nas proporções definidas pela relação atômica $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$ compreendida entre 0,5 e 0,85, de preferência entre 0,55 e 0,85, de maneira muito preferida entre 0,6 e 0,85, e de maneira ainda mais preferida entre 0,65 e 0,85.

5 O suporte constituído por um óxido refratário poroso é vantajosamente constituído por compostos, utilizados sozinhos ou em mistura, tais como a alumina, a alumina halogenada, a sílica, a sílica-alumina, as argilas (escolhidas por exemplo entre as argilas naturais tais como o caulim ou a bentonita), a magnésia, o óxido de titânio, o óxido de boro, o óxido de zircônio,
10 nio, os fosfatos de alumínio, os fosfatos de titânio, os fosfatos de zircônio, o carvão, os aluminatos. De preferência, a matriz contém alumina, sob todas essas formas conhecidas versado na técnica, e de maneira ainda mais preferida a matriz é a alumina gama.

De preferência, os ditos catalisadores de HDM e de HDS compreendem um suporte constituído por alumina, o molibdênio como elemento do grupo VIB, e o níquel e o cobalto como elemento do grupo VIII, dos quais um é o promotor majoritário chamado VIII-1 e o outro é chamado copromotor VIII-i com i igual a 2 e nesses catalisadores, os elementos do grupo VIII estando presentes nas proporções definidas pela relação atômica $[VIII-1/(VIII-1+VIII-2)]$ compreendida entre 0,5 e 0,85.
20

De preferência, os ditos catalisadores de HDM e de HDS compreendem também vantajosamente, pelo menos um elemento dopante colocado sobre o dito catalisador e escolhido no grupo formado pelo fósforo, pelo boro e pelo silício.

25 De preferência, o(s) catalisador(es) de HDM têm um teor em metal ou metais do grupo VIB compreendido entre 2 e 9% em peso de trióxido do metal ou dos metais do grupo VIB em relação à massa total do catalisador, e de maneira preferida, entre 3 e 7% em peso e a soma dos teores em metais do grupo VIII, é vantajosamente compreendida entre 0,3 e 2% em peso do óxido dos metais do grupo VIII em relação à massa total do catalisador,
30 de preferência entre 0,55 e 1,5%, de maneira preferida, entre 0,6 e 1,5% em peso.

De preferência, o teor em promotor majoritário (VIII-1) dos ditos catalisador(es) de HDM, de preferência o teor em cobalto, é compreendido entre 0,25 e 1,7% em peso do óxido dos metais do grupo VIII em relação à massa total do catalisador e o teor em copromotor (VIII-2), de preferência o teor em níquel é vantajosamente compreendido entre 0,05 e 1% em peso do óxido dos metais do grupo VIII em relação à massa total do catalisador.

De preferência, (os) catalisador(es) de HDM compreende(m) também vantajosamente um teor em elemento dopante escolhido entre o fósforo e o boro compreendido entre 0,1 e 2,5% em peso de trióxido de boro e de pentóxido de fósforo em relação à massa total do catalisador, de preferência compreendido entre 0,5% e 2% em peso. De maneira muito preferida, o elemento dopante é o fósforo.

De preferência, o volume poroso total do dito catalisador de HDM é vantajosamente de pelo menos 0,5 ml/g, de preferência, de pelo menos 0,65 ml/g, o volume macroporoso do dito catalisador de HDM é vantajosamente superior a 5%, de preferência 10% e de modo ainda mais preferido 20% do volume poroso total (VPT) e o diâmetro mesoporoso é vantajosamente compreendido entre 10 e 36 nm e de preferência entre 10 e 20 nm.

De preferência, o(s) catalisador(es) de HDS têm um teor em metal ou metais do grupo VIB estritamente superior a 9% e inferior a 17% em peso de trióxido do metal ou dos metais do grupo VIB em relação à massa total do catalisador, de preferência compreendido entre 10% e 16% e de maneira preferida, entre 12 e 16% em peso e a soma dos teores em metais do grupo VIII, é vantajosamente estritamente superior a 2 e inferior a 5% em peso do óxido dos metais do grupo VIII em relação à massa total do catalisador, de preferência estritamente superior a 2 e inferior a 4%, de maneira preferida, compreendido entre 2,5 e 4% em peso.

De preferência, o teor em promotor majoritário (VIII-1) dos ditos catalisador(es) de HDS, de preferência o teor em cobalto é compreendido entre 1 e 4,5% em peso do óxido dos metais do grupo VIII em relação à massa total do catalisador e o teor em copromotor (VIII-2), de preferência o teor em níquel é vantajosamente compreendido entre 0,15 e 2,5% em peso

do óxido dos metais do grupo VIII em relação à massa total do catalisador.

O catalisador de hidrodessulfuração pode vantajosamente compreender fósforo. Esse composto traz entre outras duas vantagens principais ao catalisador de hidrodessulfuração, uma primeira vantagem sendo uma maior facilidade de preparação do dito catalisador, por ocasião notadamente da impregnação do elemento hidro-desidrogenante, por exemplo a partir de soluções à base de níquel e de molibdênio. Uma segunda vantagem trazida por esse composto é um aumento da atividade em hidrogenação do catalisador.

De preferência, o(s) dito(s) catalisador(es) de HDS compreende(m) vantajosamente um teor em elemento dopante escolhido entre o fósforo e o boro compreendido entre 0,5 a 6% em peso de trióxido de boro e de pentóxido de fósforo em relação à massa total do catalisador, de preferência compreendido entre 1,5% e 5% em peso. De maneira muito preferida, o elemento dopante é o fósforo.

O catalisador de hidrodessulfuração pode também compreender pelo menos um elemento do grupo VIIA (cloro, flúor preferidos), e/ou pelo menos um elemento do grupo VIIB (manganês preferido), eventualmente pelo menos um elemento do grupo VB (nióbio preferido).

De preferência, o volume poroso total do dito catalisador de HDS é vantajosamente de pelo menos 0,3 ml/g, e de preferência de pelo menos 0,4 ml/g, o volume macroporoso é vantajosamente inferior a 10%, de modo preferido 5%, e de modo ainda mais preferido 1% do volume poroso total (VPT) e o diâmetro mesoporoso é vantajosamente compreendido entre 5 nm e 20 nm e de preferência entre 6 e 15 nm.

De acordo com um modo de realização vantajoso, o dito sistema catalítico é utilizado na ou nas primeira(s) zona(s) de reação permutáveis de entrada da seção HDM e na ou nas primeira(s) zona(s) de reação de entrada da seção HDS, as ditas seções de HDM e de HDS sendo separadas pela seção HCK, de acordo com o processo de acordo com a invenção.

Os catalisadores que constituem o sistema catalítico descrito acima podem vantajosamente ser obtidos por todos os métodos bem-

conhecidos pelo versado na técnica. São utilizados como suporte extrudados de diâmetro geralmente compreendido entre 0,5 e 10 mm, de preferência 0,8 e 3,2 mm. Nesses extrudados ou antes de conformação por extrusão, é possível eventualmente introduzir por qualquer método conhecido, e a qualquer etapa da preparação, de preferência por impregnação ou co-malaxagem, a totalidade ou parte dos metais catalíticos, ou de um composto dos metais catalíticos do catalisador final. A impregnação classicamente realizada é aquela dita "a seco" bem-conhecida versado na técnica. Ela pode ser realizada me uma só etapa por uma solução que contém o conjunto dos elementos constitutivos do catalisador final, quer dizer uma solução que contém pelo menos um composto do fósforo ou do boro, pelo menos dois compostos de pelo menos dois metais do grupo VIII da classificação periódica e pelo menos um composto de pelo menos um metal do grupo VI.

Entre os precursores que podem ser introduzidos na solução como fonte de elementos do grupo VIII, figuram vantajosamente: os citratos, oxalatos, carbonatos, hidroxicarbonatos, hidróxidos, fosfatos, sulfatos, aluminatos, molibdatos, tungstatos, óxidos, nitratos, halogenetos, por exemplo cloretos, fluoretos, brometos, acetatos, ou qualquer mistura dos precursores enunciados aqui. No que diz respeito às fontes do elemento do grupo VI que são bem-conhecidas versado na técnica, figuram vantajosamente por exemplo para o molibdênio e o tungstênio: os óxidos, hidróxidos, ácidos molíbdicos e túngsticos e seus sais, em especial os sais de amônio, heptamolibdato de amônio, tungstato de amônio, o ácido fosfomolíbdico, o ácido fosfotúngstico e seus sais. São utilizados de preferência os óxidos ou os sais de amônio tais como o molibdato de amônio, o heptamolibdato de amônio ou o tungstato de amônio. A fonte de fósforo preferida é o ácido ortofosfórico, mas seus sais e ésteres como os fosfatos alcalinos, fosfato de amônio, fosfato de gálio ou fosfatos de alquilas também são convenientes. Os ácidos fosforosos, por exemplo o ácido hipofosforoso, o ácido fosfomolíbdico e seus sais, o ácido fosfotúngstico e seus sais podem ser vantajosamente empregados. A fonte de boro pode ser o ácido bórico, de preferência o ácido ortobórico (H_3BO_3), o bborato ou o pentaborato de amônio, o óxido de boro, ou

os ésteres bóricos.

O suporte é geralmente conformado e calcinado antes da impregnação. A conformação pode ser vantajosamente realizada por extrusão, por pastilhamento, pelo método da gota de óleo, por granulação no prato
5 giratório ou por qualquer outro método bem-conhecido versado na técnica. A calcinação pode ser vantajosamente operada entre 500 e 1000°C sob ar seco ou úmido.

Um agente quelante de natureza orgânica pode vantajosamente ser introduzido na solução se o Profissional o julgar necessário. O produto é
10 nesse caso geralmente amadurecido, seco e calcinado sob atmosfera oxidante, por exemplo sob ar, habitualmente a uma temperatura de cerca de 300 a 600°C e de preferência 350 a 550°C.

A impregnação pode também ser vantajosamente realizada em pelo menos duas vezes. Os diferentes elementos podem assim ser vantajosamente
15 impregnados sucessivamente ou então um dos elementos pode também ser impregnado em várias sequências. Uma das impregnações que é realizada pode notadamente servir para a utilização de um composto orgânico que o Profissional teria desejado introduzir além dos elementos constitutivos do catalisador final.

A solução dos compostos constitutivos dos elementos do catalisador final pode ser vantajosamente preparada em um solvente aquoso, mas também em uma mistura água-solvente orgânico ou ainda em um solvente orgânico puro. O etanol ou o tolueno pode assim ser citado como exemplo de solvente não aquoso. O pH dessa solução poderá ser modificado
20 pela adição eventual de um ácido.

A presente invenção se aplica ao caso em que um ou vários dos catalisadores não teriam sido calcinados. Nesse caso, depois de impregnação o catalisador é somente vantajosamente seco.

Uma parte pelo menos do efluente de hidrodessulfurado proveniente do processo de acordo com a invenção é em seguida destilada por
30 destilação atmosférica para obter pelo menos um corte destilado atmosférico e um resíduo atmosférico.

De maneira preferida, pelo menos uma parte do resíduo atmosférico é reciclada na entrada de uma das zonas de reação do processo, de preferência na entrada da primeira zona de reação permutável da seção HDM em funcionamento, a fim de aumentar a conversão da fração pesada de petróleo bruto de partida.

De acordo com um outro modo de realização vantajoso, pelo menos uma parte do resíduo atmosférico proveniente da zona de destilação atmosférica é enviada para uma zona de destilação sob vácuo a partir da qual se recupera um destilado sob vácuo e um resíduo sob vácuo. Pelo menos uma parte de resíduo sob vácuo é em seguida vantajosamente reciclada na entrada de uma das zonas de reação do processo de acordo com a presente invenção, de preferência na entrada da primeira zona de reação permutável da seção HDM em funcionamento. Isso permite aumentar a conversão da fração pesada de petróleo bruto de partida.

De acordo com uma outra variante do processo de acordo com a invenção, pelo menos uma parte do destilado atmosférico é reciclada na entrada de uma das zonas de reação do processo, de preferência na entrada da primeira zona de reação permutável da seção HDM em funcionamento.

De acordo com uma outra variante do processo de acordo com a invenção, é também possível injetar na entrada de uma das zonas de reação do processo, um efluente de hidrocarboneto externo que provém de preferência de uma outra unidade de refino, como por exemplo uma parte de um resíduo, seja atmosférico seja sob vácuo, de destilação direta dito SR (do termo anglo-saxão Straight Run) proveniente do fracionamento inicial de um bruto, seja um resíduo proveniente de uma outra unidade de refino.

A quantidade de destilado atmosférico e/ou de destilado sob vácuo e/ou de resíduo atmosférico e/ou de resíduo sob vácuo que é enviado para a entrada de uma das zonas de reação do processo representa em peso, em relação à carga, de preferência 1 a 80%, de preferência 5 a 45% e de maneira mais preferida cerca de 10 a 30%.

A figura 1 explica, a título ilustrativo, a invenção.

Nessa figura, o processo de acordo com a invenção é realizado

nas 3 seções (a seção HDM, a seção HCK e a seção HDS), cada seção sendo ela própria composta por 5 zonas de reação. Como mencionado precedentemente, essas zonas de reação podem ser compostas por um ou vários reatores diferentes ou por um ou vários leitos catalíticos diferentes situados dentro de um mesmo reator.

A seção HDM (M1 a M5) é composta por 2 zonas de reação permutáveis (M1, M2), que são seguidas por 3 zonas de reação curto-circuitáveis (M3, M4, M5). A fim de simplificar a descrição da figura, as 3 seções são organizadas de modo idêntico.

Na figura 1, as válvulas que permitem isolar, curto-circuitar ou permutar as diferentes zonas de reação, assim como as chegadas dos reciclados internos ou externos, também não são representadas a fim de não sobrecarregar a figura. Do mesmo modo, a seção de condicionamento dos catalisadores, munida dos meios de circulação, de aquecimento, de resfriamento e de separação adequados que funcionam independentemente das zonas de reação, que permitem com o auxílio de condutos e de válvulas realizar as operações de preparação do catalisador fresco ou regenerado contido na zona de reação curto-circuitada justo antes de ser conectada, com a unidade em funcionamento, também não é representada. As linhas que permitem reciclar cortes de petróleo ou injetar cortes de petróleo externos a montante de uma ou várias zonas de reação também não são representadas.

Em uma configuração de partida, a carga chega na seção de HDM pelo conduto 2, onde ela é misturada com o hidrogênio que provém do conduto 1. Essa mistura entra na zona de reação M1 e o efluente sai dessa zona de reação pelo conduto 3, que permite veiculá-lo para a zona de reação M2. Da zona de reação M2, os hidrocarbonetos e o hidrogênio passam pelo conduto 4 para a zona de reação M3, em seguida pelo conduto 5 para a zona de reação M4 e pelo conduto 6 para a zona de reação M5. A mistura sai em seguida dessa zona de reação M5 pelo conduto 7. Pelo menos uma parte (e em geral a totalidade) desse efluente é enviada pelo conduto 8 para a seção de HCK, o efluente residual sendo evacuado pelo conduto 9.

Ainda nessa configuração, a mistura de reação entra na seção de HCK pelo conduto 22, alimentando a zona de reação K1. O efluente dessa zona de reação K1 passa pelo conduto 23 para a zona de reação K2. Da zona de reação K2, a mistura de hidrocarbonetos e de hidrogênio passa pelo conduto 24 para a zona de reação K3, em seguida pelo conduto 25 para a zona de reação K4 e pelo conduto 26 para a zona de reação K5. A mistura são em seguida dessa zona de reação K5 pelo conduto 27. Pelo menos uma parte (e em geral a totalidade) desse efluente é enviada pelo conduto 28 para a seção de HDS, o eventual efluente residual sendo evacuado pelo conduto 29.

Em seguida, a mistura de reação entra na seção de HDS pelo conduto 42 que alimenta a zona de reação S1. O efluente dessa zona de reação S1 passa pelo conduto 43 para a zona de reação S2. Da zona de reação S2, a mistura de hidrocarbonetos e de hidrogênio passa pelo conduto 44 para a zona de reação S3, em seguida pelo conduto 45 para a zona de reação S4 e pelo conduto 46 para a zona de reação S5. A mistura sai em seguida dessa zona de reação S5 pelo conduto 47. O petróleo bruto sintético é recuperado via o conduto 48.

No modo de realização da figura 1, que utiliza 2 zonas de reação permutáveis (M1, M2 ou K1, K2 ou S1, S2) e 3 zonas de reação curto-circuitáveis (M3 a M5, ou K3 a K5, ou S3 a S5) em cada seção (a seção de HDM, de HCK e de HDS), as duas zonas de reação permutáveis que contêm, cada uma delas pelo menos um catalisador, são dispostas em série para ser utilizadas de modo cíclico que consiste na repetição sucessiva das etapas b) e c) definidas abaixo, e uma ou várias zonas de reação que pode ser curto-circuitadas separadamente ou não de acordo com as etapas d) e e) definidas abaixo. Para a seção de HDM, o modo de operação do processo de hidroconversão da invenção apresentado na figura 1 compreende as etapas seguintes:

- uma etapa, em que as zonas de reação M1 a M5 da seção de HDM são utilizadas todas juntas durante um tempo no máximo igual ao tempo de desativação e/ou de colmatagem de uma delas, para o qual o esco-

mento dos fluidos foi descrito acima como sendo a configuração de partida.

- uma etapa, durante a qual a primeira zona de reação permutável M1 é curto-circuitada e o catalisador que ela contém é regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado, enquanto que a mistura de reação passa pelo conduto 11 para a zona de reação permutável M2, sai pelo conduto 4 para a zona de reação M3, passa via o conduto 5 para a zona de reação M4, pelo conduto 6 para a zona de reação M5 antes de deixar a seção de HDM pelo conduto 7.

- uma etapa, durante a qual as zonas de reação da seção de HDM são utilizadas todas juntas, a zona de reação M1 da qual o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente sendo reconectada atrás da zona de reação M2 via o conduto 12 (reconexão em uma posição invertida), o efluente dessa zona sendo enviado para a zona de reação M3 pelo conduto 13, a dita etapa sendo prosseguida durante um tempo no máximo igual ao tempo de desativação e/ou de colmatagem de uma das zonas de reação.

- uma etapa em que pelo menos uma das zonas de reação curto-circuitáveis M3, M4 e M5 da seção de HDM é curto-circuitada pelos condutos 14, 15 e/ou 16 respectivamente quando o catalisador é desativado e/ou colmatado e o catalisador que ela contém regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado; por exemplo a zona M3 é curto-circuitada; desde então o efluente proveniente da última zona de reação permutável em funcionamento passa diretamente para a zona M4 pelo conduto 14 e o catalisador da zona M3 é regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado.

- uma etapa, durante a qual as zonas de reação das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente sendo reconectadas em suas posições iniciais; por exemplo o catalisador da zona M3 tendo sido regenerado, a zona M3 é reconectada, e o efluente proveniente da última zona permutável em funcionamento passa para a zona M3 via o conduto 4, o conduto 14 sendo fechado.

Para as seções de HCK e de HDS, o modo de operação das

zonas de reação permutáveis e das zonas de reação curto-circuitáveis é idêntico. A descrição é portanto completamente análoga e não será portanto repetida. Serão enumeradas simplesmente as partes concernidas e referenciadas da figura 1:

5 - seção HCK: condutos para a permutação: 31, 32, 33; condutos para o curto-circuitagem: 34, 35, 36.

 - seção HDS: condutos para a permutação: 51, 52, 53; condutos para o curto-circuitagem: 54, 55, 56.

 Compreende-se facilmente de acordo com a descrição da figura
10 1 o funcionamento das zonas de reação permutáveis ou curto-circuitáveis. A figura 1 mostrou a título ilustrativo uma disposição especial dessas zonas nas seções. Todas as combinações são possíveis. Como foi indicado precedentemente, o modo preferido compreende (ou consiste em) 2 zonas de reação permutáveis para a seção de HDM, 1 ou 2 zonas de reação curto-circuitáveis para a seção de HCK e 1 ou 2 zonas de reação curto-circuitáveis
15 para a seção HDS.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de pré-refino e de hidroconversão em leito fixo de uma carga de petróleo bruto pesado de hidrocarbonetos que contém pelo menos 0.5% em peso de asfaltenos e mais de 10 ppm em peso de metais (níquel e/ou vanádio) para a produção de um bruto sintético pré-refinado, no qual:

- hidrodesmetala-se a carga em uma seção de hidrodesmetalacão (HDM) que compreende pelo menos 2 zonas de reação permutáveis que contêm cada uma delas pelo menos um catalisador de hidrodesmetalacão;

10 - e depois hidrocraquea-se pelo menos uma parte do efluente pelo menos em parte desmetalizado em uma seção de hidrocraqueamento (HCK) que contém pelo menos um catalisador de hidrocraqueamento em leito fixo,

15 - e depois hidrodessulfura-se pelo menos uma parte do efluente pelo menos em parte hidrocraqueado em uma seção de hidrodessulfuracão que contém pelo menos um catalisador de hidrodessulfuracão,

20 e em que as seções de HDM e de HDS operam em presença de um sistema catalítico que compreende pelo menos dois catalisadores, um para a HDM e o outro para a HDS, a etapa de HCK sendo executada entre as etapas de HDM e de HDS, os ditos catalisadores de HDM e de HDS compreendendo pelo menos um suporte constituído por um óxido refratário poroso, pelo menos um metal do grupo VIB, e pelo menos dois metais do grupo VIII, dos quais um é o promotor majoritário chamado VIII-1 e o ou os outros são chamados copromotor VIII-i com i compreendido entre 2 e 5 e nesses catalisadores, os elementos do grupo VIII estando presentes nas proporções definidas pela relação atômica $[VIII-1/(VIII-1+...+VIII-i)]$ compreendida entre 0,5 e 0,85.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que as ditas zonas de reação permutáveis são dispostas em série para ser utilizadas de modo cíclico que consiste na repetição sucessiva das etapas b) e c) definidas abaixo:

a) uma etapa, em que as zonas de reação permutáveis são utili-

zadas todas juntas durante um tempo no máximo igual ao tempo de desativação e/ou de colmatagem de uma delas,

b) uma etapa, durante a qual pelo menos uma das zonas de reação permutáveis é curto-circuitada e o catalisador que ela contém é regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado,

c) uma etapa, durante a qual as zonas de reação permutáveis são utilizadas todas juntas, as zonas de reação permutáveis das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente sendo reconectadas, ou em suas posições iniciais, ou em uma outra posição entre as zonas permutáveis, e a dita etapa sendo prosseguida durante um tempo pelo menos igual ao tempo de desativação e/ou de colmatagem de uma das zonas de reação permutáveis.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que, durante a etapa c) a zona de reação permutável da qual o catalisador foi regenerado no decorrer da etapa b) é reconectada em uma outra posição entre as zonas de reação permutáveis.

4. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, em que a seção de hidrodessulfuração compreende também pelo menos uma zona de reação curto-circuitável.

5. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, em que as seções de hidrocraqueamento e/ou de hidrodessulfuração compreendem pelo menos uma zona de reação curto-circuitável.

6. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, em que a seção de hidrodessulfuração que compreende pelo menos 2 zonas de reação permutáveis, compreende também pelo menos uma zona de reação constituída por pelo menos um reator de hidrodessulfuração curto-circuitável que contém pelo menos um catalisador de hidrodessulfuração e é disposta em série para ser utilizada de modo cíclico que consiste na repetição sucessiva das etapas b) e c) e as seções seguintes de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração profunda são compostas por uma ou várias zonas de reação de preferência curto-circuitáveis separadamente ou não de acordo com as etapas d) e e) seguintes:

a) uma etapa, em que as zonas de reação são utilizadas todas juntas,

b) uma etapa, durante a qual pelo menos uma das zonas de reação permutáveis é curto-circuitada e o catalisador que ela contém é regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado,

d) uma etapa, durante a qual as zonas de reação são utilizadas todas juntas, as zonas permutáveis das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente sendo reconectadas, ou em suas posições iniciais, ou em uma outra posição entre as zonas de reação permutáveis,

e) uma etapa em que pelo menos uma das zonas de reação da seção de hidrodesmetalração e/ou da seção de hidrocraqueamento e/ou da seção de hidrodessulfuração profunda pode ser curto-circuitada no decorrer do ciclo quando o catalisador é desativado e/ou colmatado e o catalisador que ela contém regenerado e/ou substituído por catalisador fresco ou regenerado,

f) uma etapa, durante a qual as zonas de reação das quais o catalisador foi regenerado e/ou substituído no decorrer da etapa precedente são reconectadas em suas posições iniciais.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que a seção de hidrodesmetalração compreende 2 zonas de reação permutáveis, e também uma zona de reação constituída por um reator de hidrodesmetalração curto-circuitável e as seções seguintes de hidrocraqueamento e de hidrodessulfuração são compostas por uma zona de reação curto-circuitável.

8. Processo de acordo com uma das reivindicações 6 ou 7, em que, durante a etapa c), a zona de reação permutável da qual o catalisador foi regenerado no decorrer da etapa b) é reconectada em uma outra posição entre as zonas de reação permutáveis.

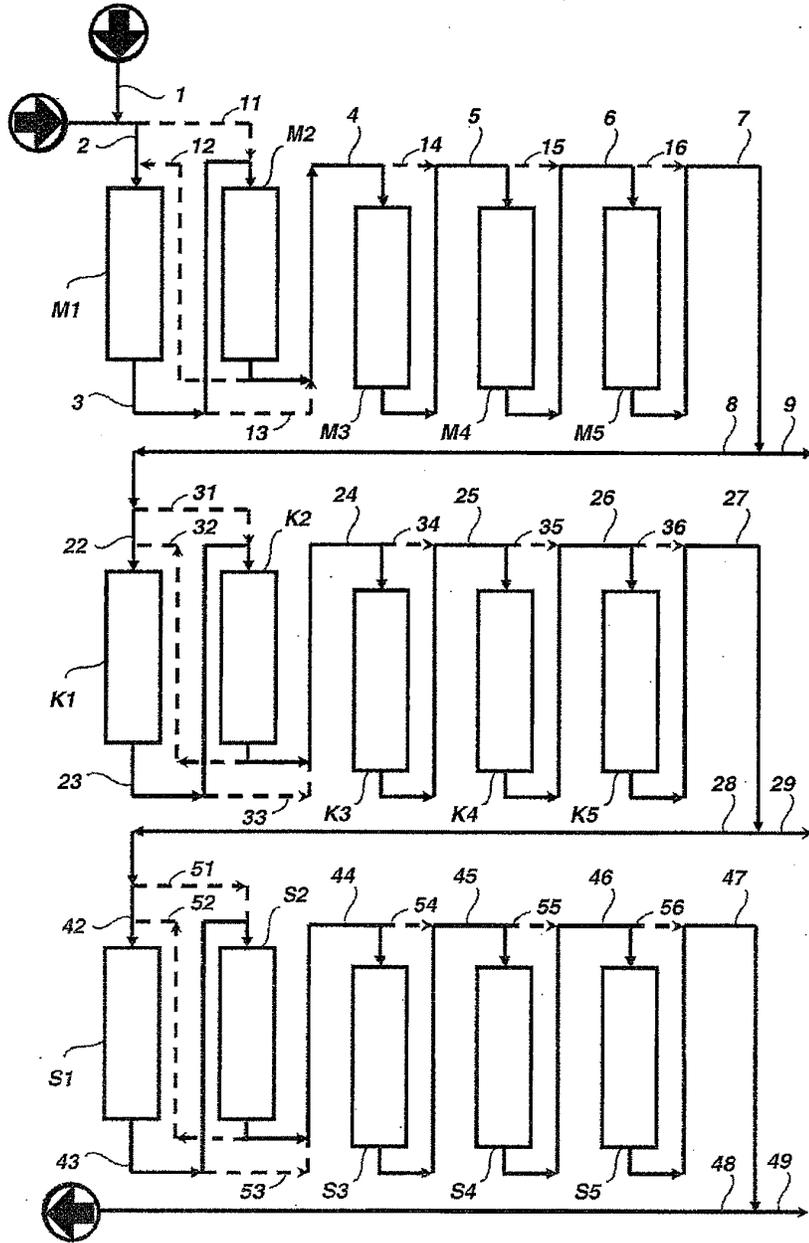
9. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, em que o dito catalisador de hidrocraqueamento compreende pelo menos um metal escolhido no grupo formado pelos metais dos grupos VIII e VIB, tomados sozinhos ou em mistura e um suporte que compreende 10 a 90% em

peso de uma zeólita que contém ferro e 90 a 10% em peso de óxidos inorgânicos.

5 10. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, em que os ditos catalisadores de HDM e de HDS compreendem um suporte constituído por alumina, o molibdênio como elemento do grupo VIB, e o níquel e o cobalto como elemento do grupo VIII, dos quais um é o promotor majoritário chamado VIII-1 e o outro é chamado copromotor VIII-i com i igual a 2 e nesses catalisadores, os elementos do grupo VIII estando presentes nas proporções definidas pela relação atômica $[VIII-1/(VIII-1+VIII-2)]$ compreendida entre 0,5 e 0,85.

15 11. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, em que o dito sistema catalítico é utilizado na ou nas primeira(s) zona(s) de reação permutáveis de entrada da seção HDM e na ou nas primeira(s) zona(s) de reação de entrada da seção HDS, as ditas seções de HDM e de HDS sendo separadas pela seção de HCK.

12. Processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, em que uma parte pelo menos do efluente hidrodessulfurado é em seguida destilada por destilação atmosférica para obter pelo menos um corte destilado atmosférico e um resíduo atmosférico.



RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE HIDROCONVERSÃO EM LEITO FIXO DE UM PETRÓLEO BRUTO, DESTILADO OU NÃO, COM O AUXÍLIO DE REATORES PERMUTÁVEIS PARA A PRODUÇÃO DE UM BRUTO SINTÉTICO PRÉ-REFINADO"**.

A invenção refere-se a um processo de pré-refino e de hidroconversão de um petróleo bruto pesado de hidrocarbonetos que contém pelo menos 0.5% em peso de asfaltenos, e mais de 10 ppm em peso de metais (níquel e/ou vanádio) para a produção de um bruto sintético pré-refinado, no qual a dita carga passa em uma seção de hidrodessulfuração que compreende pelo menos 2 zonas de reação permutáveis, e depois pelo menos uma parte do efluente desmetalizado é hidrocraqueada em uma seção de hidrocraqueamento, e depois pelo menos uma parte do efluente hidrocraqueado é hidrodessulfurada e no qual as seções de hidrodessulfuração e de hidrodessulfuração empregam um sistema catalítico especial.