



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

(21) **PI 1005272-0 A2**

(22) Data de Depósito: 10/12/2010
(43) Data da Publicação: 02/04/2013
(RPI 2204)



(51) *Int.Cl.:*
C10G 3/00
C10G 49/04
C11C 3/00

(54) Título: PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS COM PRÉ-TRATAMENTO DAS CARGAS POR DESFOSFATAÇÃO A QUENTE

(30) Prioridade Unionista: 16/12/2009 FR 09/06.102

(73) Titular(es): IFP Energies Nouvelles

(72) Inventor(es): Aurélie Dandeu, Thierry Chapus, Vincent Coupard

(57) Resumo: PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS COM PRÉ-TRATAMENTO DAS CARGAS POR DESFOSFATAÇÃO A QUENTE A invenção refere-se a um processo de pré-tratamento de um óleo vegetal ou animal bruto que consiste na passagem desse óleo em um reator que compreende pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos, a uma temperatura compreendida entre 130 e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 0,1 e 7 MPa e com um tempo de permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0,1 e 1 hora. A invenção se refere a um processo de pré-tratamento de óleo vegetal ou animal semirrefinado, integrado a montante de uma etapa de hidrotratamento para a produção de óleo combustível verde.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS COM PRÉ-TRATAMENTO DAS CARGAS POR DESFOSFATAÇÃO A QUENTE"**.

5 Domínio da invenção

Em um contexto internacional marcado pelo crescimento rápido em necessidade de combustíveis, em particular em base óleos combustíveis na comunidade europeia, a pesquisa de novas fontes de energia renováveis que podem ser integradas ao esquema tradicional da refinação e da produção de combustíveis, constitui uma aposta maior.

A esse respeito, a integração no processo de refinação de novos produtos de origem vegetal, oriundos da conversão da biomassa lignocelulósica ou oriundos da produção de óleos vegetais e de gorduras animais, conheceu nestes últimos anos uma renovação muito viva de interesse em razão do aumento do custo das matérias fósseis. Da mesma forma, os bio-combustíveis tradicionais (etanol ou ésteres metílicos de óleos vegetais principalmente) adquiriram um real estatuto de complemento aos combustíveis de tipo petrolíferos nos pools combustíveis. Uma melhor utilização desses biorrecursos, como, por exemplo, sua integração no pool de combustível apresentaria, portanto, uma vantagem determinada.

A grande demanda em combustíveis, acoplada com a importância das preocupações ligadas ao meio ambiente reforça o interesse de utilizar cargas oriundas de fontes renováveis. Dentre essas cargas, podem-se citar, por exemplo, os óleos vegetais, as gorduras animais, brutas ou que sofreram um tratamento prévio, assim como as misturas dessas cargas. Essas cargas contêm estruturas químicas de tipo triglicerídeos ou ésteres ou ácidos graxos, a estrutura e o comprimento de cadeia hidrocarbonada destes sendo compatíveis com os hidrocarbonetos presentes nas bases óleos combustíveis incorporáveis ao pool de combustível.

30 As cargas oriundas de fontes renováveis utilizadas na presente invenção são os óleos brutos, definidos como sendo os óleos vegetais de origem terrestre ou aquática, ou animais. Elas são compostas majoritaria-

mente de triglicerídeos a altura de 80-98 % em peso. Os compostos menores, isto é, presentes à altura de 2 a 20 % em peso, são ácidos graxos livres, mono- e diglicerídeos, compostos óxidos de glicerídeos oriundos da degradação do óleo, polímeros, ceras (hidrocarbonetos naturais presentes no óleo) , proteínas contendo enxofre e/ou nitrogênio, fosfolipídeos, tocoferóis, esteróis, corantes naturais, assim como compostos odorantes mais ou menos voláteis. Esses óleos brutos contêm também, como compostos menores, espécies contendo hetero-elementos, tais como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o ferro ou o zinco com teores que podem ir até 2500 ppm, sob a forma principalmente de fosfolipídeos e/ou de esteróis no caso do fósforo, do magnésio e do cálcio ou presentes nos pigmentos para o caso particular do magnésio e sob a forma de esteróis e/ou de sabões no caso do ferro e/ou o zinco. (*Oils and fats manual: A comprehensive treatise*, Voluma 1, página 90, Karleskind A. et al.).

Um objetivo da invenção é de fornecer um processo de pré-tratamento dos óleos brutos permitindo a eliminação dos heteroelementos contidos nos compostos minoritários, tais como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o ferro e/ou o zinco.

Um outro objetivo da presente invenção é de fornecer um processo de produção de base destilados, óleo combustível e/ou querosene, a partir de um óleo vegetal ou animal bruto ou semi-refinado, compreendendo, a montante de uma etapa de hidrotreatamento, uma etapa de pré-tratamento impulsional, permitindo eliminar os heteroelementos contidos nos compostos minoritários, tais como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o ferro e/ou o zinco, insolúveis nas condições de hidrotreatamento.

Com efeito, para ser utilizado como fonte de biocombustível, o óleo bruto, tal como definido acima deve atualmente ser pré-refinado com a finalidade de eliminar os compostos minoritários e, em particular pelo menos uma parte dos fosfolipídeos e pelo menos uma parte dos ácidos graxos livres. A pré-refinação de um óleo bruto compreende geralmente:

- uma etapa de desmucilaginação que consiste na eliminação de pelo menos uma parte dos fosfolipídeos ou mucilagens por precipitação em

presença de água acidulada;

- uma etapa de neutralização, em presença de uma solução de soda, óleo desmucilaginado, permitindo neutralizar pelo menos uma parte dos ácidos graxos livres presentes no óleo. As pastas de neutralização formadas quando dessa etapa acarretam uma parte das impurezas contidas no óleo; e

- uma etapa de lavagem na água para eliminar os traços de sáris de sódio.; e

- uma etapa de secagem sob vácuo.

Ao final da pré-refinação, fala-se de óleo semirrefinado também denominado óleo DNS (Desmucilaginado, neutralizado e secado). Com efeito, para a obtenção de um óleo de qualidade alimentar, ou ainda "óleo refinado", outras operações tais como a descoloração e a desodorização são necessárias. Todavia, essas operações acarretam uma perda em rendimento em óleo.

Uma vantagem da presente invenção é, portanto, permitir a utilização seja de um óleo vegetal ou animal bruto, que não sofreu nenhum pré-tratamento, seja de um óleo vegetal ou animal semirrefinado, tal como definida acima, no processo de produção de bases destilados, de acordo com a invenção.

No caso em que a carga do processo de produção de bases destilados, de acordo com a invenção, é um óleo vegetal ou animal bruto, a etapa de pré-tratamento impulsional localizada a montante de uma etapa de hidrotreatamento permite eliminar os heteroelementos contidos nos compostos minoritários, tais como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o ferro e/ou o zinco, minimizando a perda em rendimento em óleo em relação ao processo de descoloração e/ou de desodorização clássica e evitando o acréscimo de solvente externo.

No caso em que a carga do processo de produção de bases destilados, de acordo com a invenção, é um [óleo vegetal ou animal semirrefinado, esses óleos semirrefinados contêm ao final dessa pré-refinação ainda até 20 ppm de fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco, sob a forma

de fosfolídeos. (Oils and fats manual: A comprehensive treatise, Volume 1 page 90, Karleskind A. et al.).

Nas condições de temperatura do processo de hidrotratamento dos óleos vegetais, essas espécies são transformadas em fosfato misto de cálcio e de magnésio de tipo $\text{Ca}_x\text{Mg}_y(\text{PO}_4)_z$, insolúveis no meio reacional. Essas espécies sólidas se depositam então na camada catalítica e implicam um conduto delicado do reator de hidrotratamento com um aumento da perda de carga no reator e uma desativação do catalisador por bujonamento dos poros. A duração de ciclo se acha reduzida pela presença dessas impurezas.

Aparece, portanto, necessário poder controlar e limitar o teor em espécies insolúveis colmatantes com o objetivo de melhorar a operabilidade das unidades industriais.

No caso em que a carga do processo de produção de bases destilados, de acordo com a invenção, é um óleo vegetal ou animal semirrefinado, uma vantagem da invenção é, portanto, de fornecer um processo que compreende, a montante de uma etapa de hidrotratamento, uma etapa de pré-tratamento impulsionada, permitindo a eliminação dessas espécies insolúveis por cristalização e/ou precipitação a quente, depois por adsorção, até se obter um teor em fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco inferior a 1,5 ppm e, de preferência, inferior a 1 ppm e, assim, melhorar a atividade e a duração de vida do catalisador colocado a jusante.

A requerente descobriu assim que a utilização para o pré-tratamento impulsionado de um óleo bruto de pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 0,1 e 7 MPa e um tempo de permanência desse óleo bruto sobre essa camada fixa compreendido entre 0,1 e 1 hora permitia reduzir consideravelmente o teor em fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco do óleo ao final da etapa de pré-tratamento e, em particular obter um óleo cujo teor em fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco é inferior a 1,5 ppm e, de preferência inferior a 1 ppm.

A requerente descobriu também que a utilização desse pré-tratamento acima no caso do tratamento de um óleo vegetal ou animal bruto ou semi-refinado, tal como definido acima, a montante de uma etapa de hidrotratamento permitir a melhoria da atividade e da duração de vida do catalisador de hidrotratamento pela eliminação das espécies insolúveis colmatantes.

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo de pré-tratamento de um óleo vegetal ou animal bruto consistindo na passagem desse óleo em um reator compreendendo pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente compreendendo um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 0,1 e 7 MPa e com um tempo de permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0,1 e 1 hora.

A presente invenção se refere também a um processo de produção de base destilados médios óleo combustível e/ou querosene a partir de um óleo vegetal ou animal bruto ou semi-refinado compreendendo:

A) uma etapa de pré-tratamento que consiste na passagem desse óleo em um reator que compreende pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 1 e 10 MPa e com um tempo de permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0, 1 e uma hora;

b) uma etapa de hidrotratamento em presença de pelo menos um catalisador em camada fixa, do efluente pré-tratado oriundo da etapa a), a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que o razão hidrogênio / carga seja compreendida entre 70 e 1000 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga,

c) uma etapa de separação a partir do efluente hidrotratado ori-

undo da etapa b) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base destilados meios.

Descrição da Invenção

A presente invenção refere-se a um processo de pré-tratamento de um óleo vegetal ou animal bruto que consiste na passagem desse óleo em um reator que compreende pelo menos a uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 0,1 e 7 MPa e com um tempo de permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0, 1 e 1 hora.

A carga tratada no processo de pré-tratamento, de acordo com a invenção, é um óleo vegetal, de origem terrestre ou aquática, ou animal bruto composto majoritariamente de triglicerídeos à altura de 80-98 % em peso. Os compostos menores, isto é, presentes à altura de 2 a 20 % em peso, são ácidos graxos livres, mono- e diglicerídeos, compostos óxidos de glicerídeos oriundos da degradação do óleo, polímeros, ceras (hidrocarbonetos naturais presentes no óleo), proteínas contendo enxofre e/ou nitrogênio, fosfolípidos, tocoferóis, esteróis, corantes naturais, assim como compostos odorantes mais ou menos voláteis. Esses óleos brutos contêm também, como compostos menores, espécies contendo heteroelementos, tais como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o ferro ou o zinco com teores que podem ir até 2500 ppm, sob a forma principalmente de fosfolípidos e/ou de esteróis no caso do fósforo, do magnésio, e do cálcio ou presentes nos pigmentos para o caso particular do magnésio e sob a forma de esteróis e/ou de sabões no caso do ferro e/ou do zinco.

Os óleos vegetais brutos são vantajosamente escolhidos dentre os óleos vegetais de origem terrestre ou aquática comuns, tais como os óleos de palma (concretos ou oleínas), de soja, de palmiste, de coprah, de babaçu, de colza (antigo ou novo), de girassol (clássico ou oléico), de milho, de algodão, de óleos de amendoim, de *pourghère* (*Jatropha curcas*), de rícino, de linho e de cânhamo e todos os óleos oriundos, por exemplo, do giras-

sol ou de colza por modificação genética ou hibridação ou ainda proveniente de algas ou de organismo aquáticos, ou dentre os óleos parcialmente modificados, por exemplo, por polimerização ou oligomerização, tais como, por exemplo, as "standolies" de óleo de linho, de girassol e os óleos vegetais soprados.

Os óleos animais brutos são vantajosamente escolhidas dentre as gorduras animais e, de preferência, dentre o toucinho e as gorduras compostas de resíduos da indústria alimentícia ou oriundas das indústrias da restauração.

Os óleos utilizados são vantajosamente neutros ou ácidos, virgens ou reciclados.

As densidades a 15 °C desses óleos estão vantajosamente compreendidas entre 850 e 970 jg/m³ e suas viscosidades cinemáticas a 40 °C entre 20 e 400 mm²/s e, de preferência, entre 30 e 50 mm²/s.

Essas cargas oriundas de fontes renováveis comportam geralmente também diferentes impurezas e notadamente heteroátomos, tais como o nitrogênio e/ou o enxofre. Os teores em nitrogênio e em enxofre nas cargas oriundas de fontes renováveis estão geralmente compreendidas entre 1 ppm e 100 ppm em peso aproximadamente e, de preferência, inferiores a 100 ppm, segundo sua natureza. Elas podem atingir até 1 % em peso sobrecarga particular.

O processo de pré-tratamento, de acordo com a invenção, pode também ser aplicado a partir de uma carga constituída de um óleo vegetal ou animal semirrefinada, essa etapa de pré-tratamento estando de acordo com a invenção utilizada a montante de uma etapa de hidrotreatamento. A pré-refinação do óleo permite eliminar os compostos minoritários e, em particular, pelo menos uma parte dos fosfolipídeos e pelo menos uma parte dos ácidos graxos livres, essa pré-refinação desse óleo bruto compreendendo:

- uma etapa de desmucilaginação que consiste na eliminação de pelo menos uma parte dos fosfolipídeos ou mucilagens por precipitação em presença de água acidulada;

- uma etapa de neutralização, em presença de uma solução de

soda, do óleo desmucilaginado, permitindo neutralizar pelo menos uma parte dos ácidos graxos livres presentes no óleo.

As pastas de neutralização formadas, quando dessa etapa acarretam uma parte das impurezas contidas no óleo e

5 - uma etapa de lavagem na água para eliminar os traços de sais de sódio; e

 - uma etapa de secagem a vácuo.

Ao final da pré-refinação, fala-se de óleo semirrefinado também denominado óleo DNS.

10 A presente invenção é particularmente consagrada ao preparo de bases combustíveis destilados médios, óleos combustíveis e/ou querose-ne correspondentes às novas normas ambientais, a partir desses óleos brutos ou semirrefinados.

 A presente invenção se refere, portanto, também a um processo
15 de produção de base destilados médios, a partir de um óleo vegetal ou animal bruto ou semirrefinado, compreendendo:

 a) uma etapa de pré-tratamento que consiste na passagem desse óleo em um reator que compreende pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um óxido refratário poroso des-
20 provido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 1 e 10 MPa e com um tempo de permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0,1 e 1 hora;

 b) uma etapa de hidrotratamento em presença de pelo menos
25 um catalisador em camada fixa, do efluente pré-tratado oriundo da etapa a) a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 12 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10^{h-1} e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a razão hidrogênio / carga esteja com-
30 preendida entre 70 e 1000 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga;

 c) uma etapa de separação a partir do efluente hidrotratado oriundo da etapa b) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base óleo

combustível.

Pré-tratamento do óleo bruto ou semirrefinado

O processo de pré-tratamento no caso de um óleo vegetal ou animal bruto ou a etapa de pré-tratamento a) do processo de produção de
5 base óleo combustível, de acordo com a invenção, no caso de um óleo vegetal ou animal semi-refinado são descritos simultaneamente.

A função buscada, quando do pré-tratamento do óleo bruto ou semi-refinado sendo unicamente uma transformação térmica dos heteroelementos em fosfato misto e imobilizá-los por adsorção, e não uma função catalítica, o reator de pré-tratamento compreende pelo menos uma camada
10 fixa de um material adsorvente desprovido de metais catalíticos.

De acordo com a invenção, o pré-tratamento desse óleo vegetal ou animal, bruto ou semirrefinado, consiste em fazer passar o óleo em um reator que compreende pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 °C e 320 °C, de preferência compreendida entre 160 e 250 °C e, de preferência, entre 160 e 220 °C, a uma pressão compreendida entre 0,1 e 10 MPa, de preferência compreendida entre 0,3 e 1 MPa e com um tempo de
15 permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0,1 e 2 horas e de preferência compreendida entre 0,2 e 1 hora e 30 minutos.

De acordo com a invenção, os adsorventes utilizados quando do pré-tratamento são adsorventes que compreendem um óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, esse óxido refratário poroso sendo, de preferência, escolhido dentre a alumina, eventualmente ativada e a sílica alumina.
25

De maneira muito preferida, esses adsorventes são constituídos a 100 % de um óxido refratário poroso, de preferência escolhido dentre a alumina, eventualmente ativada e a sílica alumina.

De acordo com a invenção, os adsorventes são utilizados em camada fixa, também denominados camada de proteção, com a particularidade que essa camada de proteção é utilizada com uma temperatura mínima de
30

ativação da reação térmica de cristalização e/ou precipitação buscada.

Os adsorventes utilizados no pré-tratamento, segundo a presente invenção, são vantajosamente enformados e são, de preferência, de forma esféricas, extrudadas, oblongas, cilíndricas, ocas ou plenas, cilíndricas torcidas, multilobadas, por exemplo, com um número de lobos compreendidos entre 2 e 5 ou sob a forma de anéis.

De maneira preferida, os adsorventes estão sob a forma esférica ou extrudada, com um diâmetro compreendido entre 0,5 e 20 mm e, de preferência, entre 0,5 e 10 mm, a forma esférica sendo muito preferida.

Esses adsorventes podem vantajosamente apresentar formas geométricas mais particulares, a fim de aumentar sua fração de vácuo. Os adsorventes podem também vantajosamente apresentar as seguintes formas: cilindros ocos, anéis ocos, anéis de Rashig, cilindro ocos dentados, cilindros ocos serrilhados, rodas de charretes, sela de Blend, cilindros com múltiplos orifícios.

A fração de vácuo desses adsorventes está vantajosamente compreendida entre 0,2 e 0,75 e, de preferência, entre 0,35 e 0,5.

Seu diâmetro externo varia vantajosamente entre 1 e 35 mm.

Esses adsorventes podem vantajosamente ser utilizados sozinhos ou em mistura. É particularmente vantajoso superpor adsorventes diferentes em pelo menos duas dessas camadas fixas diferentes de altura variável, os adsorventes que têm a mais elevada taxa de vácuo sendo, de preferência, utilizados na(s) primeira(s) camadas fixas, em entrada do reator de pré-tratamento.

Absorventes preferidos são vantajosamente adsorventes que apresentam uma macroporosidade.

De preferência, esses adsorventes macroporosos apresentam um volume macroporoso, medido por intrusão ao mercúrio, isto é, um volume dos poros, cujo diâmetro médio é de 500 Å, superior a 0,1 ml/g, e de maneira preferida, compreendido entre 0,125 e 0,4 ml/g. Esses adsorventes apresentam também vantajosamente um volume poroso total superior a 0,60 ml/g, e, de preferência, compreendido entre 0,625 e 1,5 ml/g e uma superfi-

cie específica expressa em S_{BET} vantajosamente compreendida entre 30 m^2/g e 320 m^2/g .

Um adsorvente muito preferido é uma alumina macroporosa comercializada pela sociedade Axens e referenciada no catálogo sob a referência ACT 139.

Quando desse pré-tratamento do óleo bruto ou semi-refinado, observa-se, após aquecimento nas boas condições de temperatura, a precipitação de um sólido que compreende as impurezas à base de fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco.

As impurezas sólidas vêm então se depositar sobre a camada fixa de adsorvente, ainda denominado camada de proteção com a particularidade que essa camada de proteção é utilizada com uma temperatura mínima de ativação da reação térmica de cristalização e/ou precipitação buscada.

De acordo com um modo de realização preferido do pré-tratamento, segundo a presente invenção, esse pré-tratamento é realizado em um reator que compreende várias camadas fixas colocadas em paralelo, e permutáveis. Assim, é possível subtrair uma das camadas de proteção para fins de limpeza, quando o(s) adsorvente(s) que a constituem são saturados em impurezas sólidas.

Várias opções são consideráveis para a fase de limpeza da camada fixa ou camada de proteção saturada.

De acordo com um primeiro modo de realização, a camada de proteção saturada pode ser extraída do reator de pré-tratamento. Nesse caso, pode-se vantajosamente esvaziar o líquido, depois o sólido e limpar essa parte do reator. O recarregamento pode vantajosamente ser feito com uma nova carga de adsorvente ou com a antiga carga limpa, por exemplo, ao solvente ou regenerada por queimadura, antes de recolocar essa parte do reator no reator de pré-tratamento.

De acordo com um segundo modo de realização, a limpeza da camada de adsorventes saturada pode vantajosamente ser feita por enxaguamento em linha com um solvente à co- ou contracorrente para desengaiolar e/ou solubilizar as partículas presentes. O solvente é vantajosamente

um hidrocarboneto leve polar ou não, e é vantajosamente escolhido dentre o metanol, o pentano, o etanol, o heptano ou o hexano. Após uma separação na saída de reator entre o sólido extraído e o solvente de extração, o solvente é vantajosamente reciclado no reator para prosseguir a extração.

5 De acordo com um terceiro modo de realização, a fase de limpeza da camada de proteção saturada em impurezas sólidas é vantajosamente realizada por queimadura *in situ*.

No caso em que o pré-tratamento, de acordo com a invenção, é utilizado em camada fixa permutável de pelo menos um adsorvente, a permutação é vantajosamente realizada, quando o teor em fósforo, no óleo, após esse pré-tratamento é superior a 2 ppm.

Assim, graças ao pré-tratamento, de acordo com a invenção, o teor em fósforo, indicador do teor em heteroelemento no óleo após pré-tratamento é inferior a 1,5 ppm e, de preferência, inferior a 1 ppm. Com efeito, o fósforo serve de traçador, pois está presente nos compostos os mais difíceis de retirar. Por conseguinte, o teor em cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco é também inferior a 1,5 ppm e, de preferência, inferior a 1 ppm.

O teor em fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco é determinado por análise por espectroscopia de emissão com plasma induzido por elevada frequência (ICP-OES), por exemplo, com o método descrito na norma EM 14 241, seja com uma sensibilidade para esses elementos determinada com 1 ppm.

No caso em que esse pré-tratamento é colocado a montante de uma etapa de hidrotratamento e constitui a etapa a) de um processo de produção de base destilados médios óleo combustível e/ou querosene a partir de um óleo vegetal ou animal bruto ou semi-refinado, o efluente pré-tratado oriundo da etapa a) constitui a carga da etapa b) de hidrotratamento.

Etapa b): hidrotratamento da carga pré-tratada

De acordo com a etapa b) do processo, de acordo com a invenção, o efluente pré-tratado oriundo da etapa a) e contendo menos de 1 ppm de fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco, é colocado em contato de pelo menos um catalisador em camada fixa a uma temperatura compreendida

entre 200 e 450 °C, de preferência entre 220 e 350 °C, de maneira preferida entre 220 e 320 °C, e de maneira ainda mais preferida entre 220 e 310 °C. A pressão está compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, de maneira preferida entre 1 MPa e 6 MPa, e, de maneira ainda mais preferida, entre 1 MPa e 4 MPa. A velocidade espacial horária está compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹. A carga é colocada em contato com o catalisador em presença de hidrogênio. A quantidade total de hidrogênio misturada à carga é tal que a razão hidrogênio / carga está compreendida entre 70 e 1000 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga e, de maneira preferida, compreendida entre 150 e 750 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga.

O hidrogênio pode vantajosamente vir de um fornecimento de hidrogênio e/ou da reciclagem do gás rico em hidrogênio oriundo da etapa c) de separação, esse gás rico em hidrogênio que tem previamente sofrido um ou vários tratamentos de purificação intermediária antes de ser reciclado e misturado uma parte do efluente pré-tratado oriundo da etapa a).

Na etapa b) do processo de produção de bases óleos combustíveis, de acordo com a invenção, o catalisador em camada fixa é vantajosamente um catalisador de hidrotratamento que compreende uma função hidro-desidrogenante que compreende pelo menos um metal do grupo VIII e/ou do grupo VIB, considerado sozinho ou em mistura e um suporte escolhido no grupo formado pela alumina, a sílica, as sílicas-aluminas, a magnésia, as argilas e as misturas de pelo menos dois desses minerais. Esse suporte pode também vantajosamente conter outros compostos e, por exemplo, óxidos escolhidos no grupo formado pelo óxido de boro, o zircônio, o óxido de titânio, o anidrido fosfórico. O suporte preferido é um suporte de alumina e de maneira muito preferida de alumina η , δ ou Y.

Esse catalisador é vantajosamente um catalisador que compreende metais do grupo VIII, de preferência, escolhidos dentre o níquel e o cobalto, considerado sozinho ou em mistura, de preferência em associação com pelo menos um metal do grupo VIB, de preferência escolhido dentre o molibdênio e o tungstênio, considerado sozinho ou em mistura.

O teor em óxidos de metais dos grupos VIII e, de preferência,

em óxido de níquel está vantajosamente compreendida entre 0,5 e 10 % em peso de óxido de níquel (NiO) e, de preferência, entre 1 e 5 % em peso de óxido de níquel e o teor em óxidos de metais dos grupos VIB e, de preferência, em trióxido de molibdênio está vantajosamente compreendida entre 1 e 30 % em peso de óxido de molibdênio (MoO₃), de preferência de 5 a 25 % em peso, as percentagens sendo expressas em % em peso em relação à massa total do catalisador.

O teor total em óxidos de metais dos grupos VIB e VIII no catalisador utilizado na etapa a) está vantajosamente compreendida entre 5 e 40 % em peso e de maneira preferida compreendida entre 6 e 30 % em peso em relação à massa total do catalisador.

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

Esse catalisador utilizado na etapa b) do processo, de acordo com a invenção, deve ser vantajosamente caracterizado por um forte poder hydrogenante, de forma a orientar o máximo possível a seletividade da reação para uma hidrogenação que conserva o número de átomos de carbono das cadeias graxas, isto é, a via de hidrodesoxigenação, isto a fim de maximizar o rendimento em hidrocarbonetos que entram no domínio de destilação dos óleos combustíveis e/ou querosenes. É por isso que, de maneira preferida, se opera a uma temperatura relativamente baixa. Maximizar hydrogenante permite também limitar as reações de polimerização e/ou de condensação levando à formação de coque que degradaria a estabilidade dos desempenhos catalíticos. De forma preferida, utiliza-se um catalisador de tipo Ni ou NiMo.

Esse catalisador utilizado na etapa b) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, pode também vantajosamente conter um elemento dopante escolhido dentre o fósforo e o boro, considerados sozinhos ou em mistura. Esse elemento dopante pode ser introduzido na matriz ou, de preferência, ser depositado sobre o suporte. Pode-se também depositar o silício sobre o suporte, sozinho ou com o fósforo e/ou o boro e/ou o flúor.

O teor em peso de óxido desse elemento dopante é vantajosa-

mente inferior a 20 % e, de maneira preferida, inferior a 10 % e ela é vantajosamente de pelo menos 0.001 % em relação à massa total do catalisador.

Os metais dos catalisadores utilizados na etapa b) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, são metais sulfurados ou fases metálicas e, de preferência, metias sulfurados.

Não se sairia do âmbito da presente invenção, utilizando-se na etapa b) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, de maneira simultânea ou de maneira sucessiva, um único catalisador ou vários catalisadores diferentes. Essa etapa pode ser efetuada industrialmente em um ou vários reatores com uma ou várias camadas catalíticas e, de preferência, com corrente descendente de líquido.

Etapa c): Separação do efluente hidrotratado oriundo da etapa b).

De acordo com a etapa c) do processo, de acordo com a invenção, o efluente hidrotratado oriundo da etapa b) é submetido pelo menos em parte, e, de preferência na totalidade, a uma ou várias separações. A finalidade dessa etapa é de separar os gases do líquido, e notadamente recuperar os gases ricos em hidrogênio que pode conter também gases ricos, tais como o CO e CO₂ e pelo menos uma base óleo combustível hidrocarbonada com teor em enxofre inferior a 10 ppm em peso. A separação é feita segundo quaisquer métodos de separação conhecida do técnico. A etapa de separação pode vantajosamente ser utilizada por qualquer método conhecido do técnico tal como, por exemplo, a combinação de um ou vários separadores de alta e/ou baixa pressão e/ou de etapas de destilação e/ou de *stripping* alta e/ou baixa pressão.

A água eventualmente formada, quando da etapa b) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, pode também ser vantajosamente separada pelo menos em parte da base óleo combustível hidrocarbonada líquida. A etapa c) de separação pode, portanto, vantajosamente ser seguida de uma etapa opcional de eliminação de pelo menos uma parte da água e, de preferência, a totalidade da água.

A etapa opcional de retirada de água tem por finalidade eliminar pelo menos em parte a água produzida, quando das reações de hidrotrata-

mento. Entende-se por eliminação da água, a eliminação da água produzida pelas reações de hidrodesoxigenação (HDO) que ocorreram quando da etapa b) de hidrotratamento. A eliminação mais ou menos completa da água pode ser função da tolerância à água do catalisador de hidroisomerização utilizado na etapa c) posterior do processo, de acordo com a invenção. A eliminação da água pode ser realizada por todos os métodos e técnicas conhecidas do técnico, por exemplo, por secagem, passagem sobre um dessecante, flash, decantação...

A base destilados médios, óleos combustíveis e/ou querosene, hidrocarbonada líquida é essencialmente constituída de n-parafinas que podem ser incorporadas ao pool de óleo combustível e/ou querosene. De maneira melhorar as propriedades a frio dessa base óleo combustível hidrocarbonada líquida, uma etapa de hidroisomerização pode vantajosamente ser utilizada para transformar as n-parafinas em parafinas ramificadas que apresentam melhores propriedades a frio.

A etapa de hidroisomerização é vantajosamente utilizada em um reator separado, nas condições operacionais e catalíticas conhecidas do técnico.

Tratamento e reciclagem dos gases

O fluxo de gás rico em hidrogênio pode vantajosamente vir de um fornecimento de hidrogênio e/ou da reciclagem do efluente gasoso oriundo da etapa c) de separação, o efluente gasoso contendo um gás rico em hidrogênio tendo previamente sofrido um ou vários tratamentos de purificação intermediária, de preferência pelo menos uma lavagem com pelo menos uma amina antes de ser reciclado e misturado à carga constituída do óleo vegetal ou animal semi-refinado da etapa a) e/ou a uma parte do efluente pré-tratado oriundo da etapa a) e constituindo a carga da etapa b) de hidrotratamento.

Com efeito, pelo menos uma parte do hidrogênio de fornecimento e/ou de reciclagem pode vantajosamente ser acrescentada na etapa a) de pré-tratamento com a finalidade de fluidificar o escoamento dessa carga constituída do óleo vegetal ou animal semi-refinada.

O hidrogênio de reciclagem pode vantajosamente ser introduzido com o efluente pré-tratado que entra na etapa b) de hidrotratamento sob a forma de hidrogênio de têmpera, entre as camadas de catalisadores de hidrotratamento.

5 É também vantajoso adicionar ao gás de reciclagem uma certa quantidade de composto sulfurado (tal como, por exemplo, o DMDS, dimetil dissulfeto) que, por decomposição térmica, produz hidrogênio sulfurado H_2S . Esse dispositivo permite manter, se necessário, o catalisador da etapa b) de hidrotratamento no estado sulfurado. De forma vantajosa, a quantidade
10 de composto sulfurado introduzida é tal como o teor em H_2S no gás de reciclagem é pelo menos de 15 ppm em volume, de preferência de pelo menos 0,1 % em volume, até mesmo de pelo menos 0,2 % em volume.

Um outro aspecto da invenção consiste em utilizar esse pré-tratamento, segundo a invenção, a montante de outros processos, tais como,
15 por exemplo, em utilizar um encadeamento que compreende uma primeira etapa de pré-tratamento descrito, de acordo com a invenção, seguida de uma segunda etapa de craqueamento catalítico descrita segundo o pedido de patente WO2007/090884, de tal modo que as condições operacionais e os catalisadores utilizados nessa etapa de craqueamento catalítico sejam
20 utilizados segundo os métodos conhecidos do técnico, de maneira a maximizar o rendimento em destilados meios.

O pré-tratamento impulsionado, de acordo com a invenção, de um óleo bruto permite reduzir consideravelmente o teor em fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco desse óleo ao final desse pré-tratamento e, em
25 particular, obter um óleo pré-tratado cujo teor em fósforo, cálcio, magnésio, ferro e/ou zinco é inferior a 1,5 ppm e, de preferência, inferior a 1 ppm.

A utilização de uma etapa de pré-tratamento, tal como definida acima, no caso do tratamento de um óleo vegetal ou animal bruto ou semi-refinado, a montante de uma etapa de hidrotratamento permite, pela eliminação,
30 na carga a hidrotratar, das espécies insolúveis colmatantes, a melhoria da atividade e da duração de vida do catalisador de hidrotratamento.

Os exemplos abaixo ilustram a invenção, sem limitar-lhe o al-

cance.

EXEMPLOS:

Os exemplos 1 e 2 foram realizados em um reator de camada fixa atravessada com um óleo bruto de colza pré-tratado em condições diferentes. Eles permitem comparar o impacto das condições operacionais do pré-tratamento, de acordo com a invenção, sobre a eficácia deste pré-tratamento do óleo bruto. O óleo utilizado nesses dois exemplos é o óleo bruto de colza, cuja composição global é dada nas Tabelas 1 e 2. Todavia, qualquer outro óleo de origem vegetal bruto poderia dar resultados análogos.

10 Tabela 1: composição global do óleo de colza bruto.

Glicerídeo de ácidos graxos	Natureza da cadeia graxa	% em massa
Mirístico	C14:0	0,1
Palmítico	C16:0	5
Palmitoléico	C16:1	<0,5
Esteárico	C18:0	2
Oleico	C18: 1	59
Linoleico	C18:2	21
Linolênico	C18:3	9
De amendoim	C20:0	< 0,5
Gadoleico	C20:1	1
Beênico	C22:0	< 0,5
Erúcico	C22:1	< 1
Lignocérico	C24:0	< 1
Análise dos fosfolipídeos		ppm
Fosfatidietanolamina	(PE)	16,8
Fosfatodilcolina	(PC)	21,9
Espingomielina	(SM)	< 0,1
Lisofosfatidilcolina	(LPC)	< 0,1
Lisofosfatidil etanol amina	(LPE)	< 0,1
Ácido fosfatídico	(AP)	61,3
Fosftidil Serina	(OS)	< 0,1

O teor em fósforo, magnésio, cálcio do óleo bruto é dado na tabela 2. O teor em fósforo, cálcio, magnésio, e ferro é determinado por análise por espectroscopia de emissão de plasma induzido pela elevada frequência (ICP-OES), como método descrito na norma EM 14241, seja com uma sensibilidade para esses elementos determinada a 1 ppm.

Tabela 2: Composição em P, Ca, Mg do óleo bruto de colza bruta

Espécies	Teor em ppm
P	101
Ca	86
Mg	14
Fe	1

Composição global do óleo bruto de colza.

	Teor em % em peso
Triglicerídeos	97,2
Diglicerídeos + esteróis	0,2
Esteróis esterificados	1,8
Esteróis livres + outros, dos quais os fosfolipídeos	0,8

O índice de ácido do óleo de colza bruto, segundo o método EN14104 é igual a 1,2 mg KPH/g óleo. Esse índice de ácido é proporcional ao número de ácido graxo presente no óleo bruto.

O óleo bruto é pré-tratado em um reator de pré-tratamento de volume de 3,6 L carregado inteiramente de uma camada fixa de adsorvente constituído de uma alumina esférica de diâmetro compreendido entre 3 e 6 mm.

A alumina apresenta um volume macroporoso, medido por intrusão ao mercúrio, isto é, um volume poroso total igual a 1,2 ml/g e uma superfície específica expressa em SBET igual a 140 m²/g.

Nos dois exemplos seguintes, só a temperatura muda.

EXEMPLO 1, não de acordo com a invenção

No exemplo 1, as condições de utilização são 120 °C, 0,7 MPa, com um tempo de permanência igual a 1 hora.

À saída desse reator, a composição em ácido graxo é inalterada

(ver a tabela 1). Ao contrário, o teor em fósforo, cálcio e magnésio e ferro é dado na tabela 3. Nessas condições operacionais, a purificação é incompleta.

Tabela 3: composição em P, Ca, Mg, Fe do óleo de colza, após pré-tratamento a 180 °C.

Espécies	Teor em ppm
P	18
Ca	15
Mg	2
Fe	< 1

EXEMPLO 2: conforme a invenção

No exemplo 2, as condições de utilizações são 180 °C, 0,7 MPa, com um tempo de permanência igual a 1 hora.

À saída desse reator, a composição em ácido graxo é inalterada (ver a tabela 1). Ao contrário, o teor em fósforo, cálcio e magnésio e ferro é dado na tabela 4.

Tabela 4: composição em P, Ca, Mg, Fe do óleo bruto de colza após tratamento a 180 °C.

Espécies	Teor em ppm
P	< 1
Ca	< 1
Mg	< 1
Fe	< 1

O limite de detecção do aparelho analítico não permite a quantificação exata dos compostos. Além disso, nos exemplos, o teor em Fe determinado por ICP é inferior ao limite de quantificação (< 1 ppm) tanto sobre a carga quanto sobre o efluente. Todavia, o pré-tratamento mostra também sua eficácia em relação à captação do ferro conforme mostra a análise MEB-EDX feita sobre a massa de absorventes após o teste. Com efeito, a análise qualitativa mostra a presença de zonas ricas em ferro elementar, não associadas a um contraíon, mostrando que não se trata de um resíduo de corrosão.

Todavia, os resultados mostram que o pré-tratamento impulsio-
nado, de acordo com a invenção, de um óleo bruto permite reduzir conside-
ravelmente o teor em fósforo, cálcio, magnésio e ferro desse óleo ao final
desse pré-tratamento e, em particular, obter um óleo pré-tratado, cujo teor
5 em fósforo, cálcio, magnésio e ferro é inferior a 1 ppm.

Os exemplos 3 e 4 foram realizados em um reator camada fixa
atravessado com um óleo bruto de colza, cuja composição em ácido graxo é
dado na tabela 1 e o teor em P, Ca, Mg, Fe é dada na tabela 2.

EXEMPLO 3: de acordo com a invenção

10 No exemplo 3, de acordo com a invenção, esse óleo é pré-
tratado, em uma etapa a) nas condições do exemplo 2, depois o efluente
pré-tratado oriundo da etapa a) (explicitado no exemplo 2) é hidrotratado
para produzir uma base de destilados médios.

O teor em fósforo, magnésio, cálcio do óleo bruto pré-tratado,
15 segundo o exemplo 2 é dado na tabela 3.

O óleo de colza bruto pré-tratado sofre em seguida uma etapa
de hidrotratamento em presença de 190 ml de catalisador de hidrotratamen-
to à base de níquel e de molibdênio, apresentando um teor em [óxido de ní-
quel igual a 3 % em peso, e um teor em óxido de molibdênio igual a 16 %
20 em peso e um teor em P_2O_5 igual a 6 %, o catalisador sendo previamente
sulfurado.

700 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga são introduzidos no reator
mantido a uma temperatura de 300 °C e a uma pressão de 5 MPa. A vazão
volúmica de carga é ajustada de modo a respeitar a relação $vvh = \text{vazão vo-}$
25 $\text{lúmica de catalisador} = 1 \text{ h}^{-1}$.

O nível de conversão é diretamente correlato à densidade.
Quanto mais a densidade for considerável, menos a conversão da carga
será importante. As densidades de carga e efluentes produzidos são respec-
tivamente reportadas na tabela 5.

30 Tabela 5: evolução da densidade dos efluentes obtidos por hi-
drotratamento do óleo bruto de colza pré-tratado e da temperatura (P = 50
bárias, VVH = 1 h⁻¹, H₂/carga = 700 l/l).

Duração de funcionamento (h)		Densidade
Carga	0	0,9199
T °C		
280	640	0,8047
300	750	0,7913

A tabela 5 mostra uma atividade estável para cada temperatura. Nenhuma sobrepressão diferencial, isto é, nenhuma colmatagem é constatada durante a etapa de hidrotratamento em mais de 600 horas.

EXEMPLO 4: não de acordo com a invenção

- 5 No exemplo 4, o óleo bruto de colza sofre diretamente uma etapa de hidrotratamento sem etapa de pré-tratamento prévio em presença de 190 ml de catalisador de hidrotratamento à base de níquel e de molibdênio, apresentando um teor em óxido de níquel igual a 3 % em peso, e um teor em óxido de molibdênio igual a 16 % em peso e um teor em P_2O_5 igual a 6
- 10 %, o catalisador sendo previamente sulfurado.

A vazão volúmica de carga é ajustada de modo a respeitar a relação $vvh = \text{vazão volúmica carga} / \text{volume de circuito terciário} = 1 \text{ h}^{-1}$.

- O nível de conversão é diretamente correlacionado à densidade. Quanto mais a densidade for importante, menos a conversão da carga será
- 15 importante. As densidades de carga e efluentes produzidos são respectivamente reportadas na tabela 6.

Tabela 6: evolução da densidade dos efluentes obtidos por hidrotratamento do óleo bruto de colza não pré-tratado e da temperatura ($P = 50$ bárias, $VVH = 1 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{carga} = 700 \text{ l/l}$).

Duração de funcionamento (h)		Densidade
Carga	0	0,9224
T °C		
280	100	0,7961
300	113	0,7936 (início de patamar)
	185	0,8265
	209	0,8669 (fim de patamar)
350	257	0,8912

Inicialmente constatamos que o óleo de colza bruto a uma densidade mais importante que o óleo de colza pré-tratado segundo o exemplo 2 (óleo pré-tratado: 0,9199 / bruto: 0,9224). A densidade dos efluentes produzidos por hidrotratamento do óleo bruto indica uma conversão inteiramente equivalente a 300 °C (pré-tratado: 0,7913 / bruto: 0,7961) colocando em evidência uma atividade do catalisador HR548 muito boa independentemente do nível de refinação do óleo de colza após uma centena de horas de funcionamento. Todavia, constatou-se em seguida um aumento considerável da densidade até atingir um valor de 0,8669 após 200 horas, traduzindo uma degradação do nível de conversão da carga e, portanto, uma desativação progressiva do catalisador.

Considerando-se esses resultados, foi escolhido continuar o teste a uma temperatura de 350 °C. Todavia, os níveis de conversão se degradaram (densidade de 0,8912). A operabilidade da unidade tornando-se difícil nessas condições como aparecimento de sobrepressão no reator, o teste foi finalmente parado, após somente 260 horas de funcionamento.

A desativação do catalisador, quando da transformação do óleo de colza bruto se traduziu por um forte aumento da densidade dos efluentes produzidos e foi acompanhada de um aumento da sobrepressão no reator. Após descarregamento foi observado um resíduo sólido em grande quantidade ao longo do reator.

O pré-tratamento do óleo, tal como definido no exemplo 3, permite uma atividade catalítica estável, mais importante e melhor operabilidade do reator.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de pré-tratamento de um óleo vegetal ou animal bruto, consistindo na passagem desse óleo em um reator, compreendendo pelo menos uma camada fixa de pelo menos um adsorvente que compreende um
5 óxido refratário poroso desprovido de metais catalíticos escolhidos nos grupos 6 e 8 a 12, a uma temperatura compreendida entre 130 e 320 °C, a uma pressão compreendida entre 0,1 e 7 MPa e com um tempo de permanência desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0,1 e 1 hora.

2. Processo de pré-tratamento, de acordo com a reivindicação 1,
10 no qual o óleo vegetal ou animal bruto compreende de 95-98 % em peso de triglicerídeos e de 2 a 5 % em peso de ácidos graxos livres, de mono- e diglicerídeos, de fosfolipídeos, de tocoferóis, de esteróis, de corantes naturais, assim como de compostos odorantes e compostos, tais como o fósforo, o magnésio, o cálcio, o ferro e/ou o zinco com teores que podem ir até 2500
15 ppm, sob a forma de fosfolipídeos e/ou de esteróis no caso do fósforo, do magnésio e do cálcio ou presentes nos pigmentos para o caso do magnésio e sob a forma de esteróis e/ou de sabões no caso do ferro e/ou do zinco.

3. Processo de pré-tratamento, de acordo com uma das reivindicações 1 ou 2, no qual esse óleo vegetal ou animal bruto é pré-refinado antes do processo de pré-tratamento, a pré-refinação desse óleo bruto compreendendo:
20

- uma etapa de desmucilaginação que consiste na eliminação de pelo menos uma parte dos fosfolipídeos ou mucilagens por precipitação em presença de água acidulada;

25 - uma etapa de neutralização, em presença de uma solução de soda, óleo desmucilagenado, permitindo neutralizar pelo menos uma parte dos ácidos graxos livres presentes no óleo. As pastas de neutralização formadas quando dessa etapa acarretam uma parte das impurezas contidas no óleo; e

30 - uma etapa de lavagem na água para eliminar os traços de sais de sódio.; e

- uma etapa de secagem sob vácuo.

4. Processo de produção de base destilados médios, compreendendo:

- a) uma etapa de pré-tratamento, segundo a reivindicação 1 a 3;
- b) uma etapa de hidrotratamento em presença de pelo menos um catalisador em camada fixa, do efluente pré-tratado oriundo da etapa a), a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹, e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a razão hidrogênio/ carga esteja compreendida entre 70 e 1000 Nm³ de hidrogênio /m³ de carga;
- c) uma etapa de separação a partir do efluente hidrotratado oriundo da etapa b) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base óleo combustível.

5. Processo de produção de base óleo combustível, de acordo com a reivindicação 4, no qual esses absorventes utilizados na etapa a) de pré-tratamento são escolhidos dentre a alumina, eventualmente ativada e a sílica alumina.

6. Processo de produção de base óleo combustível, de acordo com a reivindicação 5, no qual esses absorventes utilizados na etapa a) de pré-tratamento são constituídos a 100 % de um óxido refratário poroso escolhido dentre a alumina, eventualmente ativada e a sílica alumina.

7. Processo de produção de base óleo combustível, de acordo com uma das reivindicações 4 a 6, no qual esses absorventes apresentam uma forma esférica ou extrudada, com um diâmetro compreendido entre 0,5 e 10 mm.

8. Processo de produção de base óleo combustível,, de acordo com uma das reivindicações 4 a 7, no qual esses absorventes apresentam um volume macroporoso, medido por intrusão ao mercúrio, isto é, um volume dos poros, cujo diâmetro médio é de 500 Å, superior a 0,1 ml/g, um volume poroso total superior a 0,60 ml/g, e uma superfície específica expressa em S_{BET} compreendida entre 30 m²/g e 320 m²/g.

9. Processo de produção de base óleo combustível, de acordo

com uma das reivindicações 4 a 8, no qual esse pré-tratamento é realizado a uma temperatura compreendida entre 160 e 250 °C a uma pressão compreendida entre 0,3 e 1 MPa e com um tempo de permanência compreendido entre 0,2 e 1 hora e 30 minutos.

5 10. Processo de produção de base óleo combustível, de acordo com uma das reivindicações 4 a 9, no qual esse pré-tratamento é realizado em um reator que compreende várias camadas fixas, colocadas em paralelo, e permutáveis.

10 11. Processo de produção de base óleo combustível, de acordo com uma das reivindicações 4 a 10, no qual o catalisador em camada fixa utilizado na etapa b) de hidrotratamento é um catalisador de hidrotratamento, compreendendo uma função hidrodesidrogenante que compreende pelo menos um metal do grupo VIII e/ou do grupo VIB, considerado sozinho ou em mistura e uma suporte escolhido no grupo formado pela alumina, pela sílica, pelas sílicas-aluminas, pela magnésia, pelas argilas e pelas misturas de pelo menos dois desses minerais.

15 12. Processo de produção de base óleo combustível,, de acordo com uma das reivindicações 4 a 11, no qual o teor em óxido de níquel está compreendido entre 0,5 e 10 % em peso e o teor em trióxido de molibdênio
20 está compreendido entre 1 e 30 % em peso, as percentagens sendo expressas em % em peso em relação à massa total do catalisador.

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORI-
UNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS COM PRÉ-TRATAMENTO DAS
CARGAS POR DESFOSFATAÇÃO A QUENTE"**.

5 A invenção refere-se a um processo de pré-tratamento de um
óleo vegetal ou animal bruto que consiste na passagem desse óleo em um
reator que compreende pelo menos uma camada fixa de pelo menos um
adsorvente que compreende um óxido refratário poroso desprovido de me-
tais catalíticos, a uma temperatura compreendida entre 130 e 320 °C, a uma
10 pressão compreendida entre 0,1 e 7 MPa e com um tempo de permanência
desse óleo sobre essa camada fixa compreendida entre 0,1 e 1 hora. A in-
venção se refere a um processo de pré-tratamento de óleo vegetal ou animal
semirrefinado, integrado a montante de uma etapa de hidrotratamento para
a produção de óleo combustível verde.