



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

(11) PI 0716295-2 B1

(22) Data do Depósito: 06/11/2007

(45) Data de Concessão: 24/10/2017



(54) Título: PROCESSO PARA TRATAR UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE
HIDROCARBONETO

(51) Int.Cl.: C10G 55/00

(30) Prioridade Unionista: 06/11/2006 US 11/593968

(73) Titular(es): SAUDI ARABIAN IOL COMPANY

(72) Inventor(es): OMER REFA KOSEOGLU

"PROCESSO PARA TRATAR UMA CORRENTE DE ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO"

Campo da invenção

[001] A invenção refere-se ao tratamento de matérias-primas para melhorar a eficiência de operação de unidades de hidrocraqueamento ou craqueamento catalítico fluido (FCC) e o melhoramento de hidrocraqueadores e as correntes de produto efluentes de unidades de craqueamento catalítico fluido.

Antecedentes da invenção

[002] É bem conhecido que a presença de nitrogênio e aromáticos polinucleares ("PNA") em matérias em matérias-primas de frações de óleo pesadas tem um efeito detrimental no desempenho da unidade de hidrocraqueamento. Por exemplo, na operação de uma refinaria onde o hidrocraqueador foi alimentado de uma corrente desmetalizada ou desasfaltada incluindo um alto nível de impurezas tais como compostos contendo nitrogênio constatou-se que PNA's vindos de um solvente de unidade desasfaltadora estavam presentes a 5-10% em volume da corrente de matéria-prima. O ponto de fumaça de produto de querosene da unidade de hidrocraqueamento era menos que 20 e o número de cetano do produto de diesel do hidrocraqueamento era aproximadamente 65. Isto se compara desfavoravelmente a um ponto de fumaça de querosene de pelo menos 25 e um número de cetano de diesel de pelo menos 70 de um hidrocraqueador operando diretamente com gasóleo de vácuo ou matéria-prima padrão.

[003] Conforme usado aqui, uma "matéria-prima padrão" significa uma que tenha um volume e peso percentual muito baixo de compostos contendo nitrogênio e PNA conforme medido por Resíduo de Micro Carbono (MCR) e asfaltenos C₅. O valor

de MCR é determinado de acordo com ASTM Método Número D04530. O valor de asfaltenos C_5 é definido como a quantidade de asfaltenos precipitada por adição de n-pentano à matéria-prima conforme descrito no Institute of Petroleum Method IP-143. Uma matéria-prima padrão preferivelmente não tinha mais que 1000 ppmp de nitrogênio e menos que 1% p/p de MCR ou menos que 500 ppmp de asfaltenos C_5 .

[004] Diversos processos foram propostos para a remoção de compostos que reduzam a eficiência da unidade de hidrocraqueamento e/ou a qualidade dos produtos produzidos. Por exemplo, um processo em dois estágios para a remoção de aromáticos policíclicos de correntes de hidrocarbonetos é divulgado na patente U.S. nº 4,775,460. O primeiro estágio inclui contatar a corrente de matéria-prima com uma alumina isenta de metal para formar compostos policíclicos ou seus precursores; isto é seguido de um segundo estágio para remover os compostos policíclicos contatando a alimentação com um leito de adsorvente, tal como carbono ativado. Essas etapas processuais são conduzidas a pressões elevadas, pressão relativamente baixa, e preferivelmente na ausência de hidrogênio para evitar qualquer hidrocraqueamento da corrente de pesados.

[005] É divulgado um processo na patente U.S. nº 5.190.633 para a separação e remoção de dímeros aromáticos policíclicos estáveis da corrente efluente do reator de hidrocraqueamento que empregada uma zona de adsorção, adsorventes adequados sendo identificados como peneiras moleculares, sílica gel, carbono ativado, alumina ativada, sílica-alumina gel e argilas. O adsorvente é preferivelmente instalado em um leito fixo, em um ou mais vasos, e ou em fluxo em série ou em

paralelo, a zona gasta de adsorvente podendo ser regenerada. O óleo de hidrocarbonetos pesados passando através da zona de adsorção é então reciclado à zona de hidrocraqueamento para processamento adicional e conversão de hidrocarbonetos com ponto de ebulição mais baixo.

[006] Em uma refinaria, a matéria-prima de hidrocraqueamento poderá ser uma mistura de gasóleo de vácuo ("VGO") e óleo desmetalizado ("DMO") ou óleo desasfaltado ("DAO") que é suprido pelas unidades de desasfaltamento de n-parafinas (onde a n-parafina poderá incluir propano, butano, pentano, hexano, ou heptano) tal como um Processo DEMEX^{MR} (um processo de desmetalização licenciado pela UOP). Processos para separar uma fase resina de uma solução contendo um solvente, óleo desmetalizado e resina são descritos nas patentes U.S. n^{os} 5.098.994 e 5.145.574. Uma unidade de hidrocraqueamento típica processa gasóleos de vácuo que contenham de 10-25% v/v de DMO ou DAO em uma mistura de VGO para operação ótima. Foi constatado que a corrente de DMO ou DAO contém significativamente mais compostos de nitrogênio (2.000 ppmp vs. 1.000 ppmp) e um teor mais elevado de MCR que a corrente de VGO (10% p/p vs <1% p/p).

[007] O DMO ou DAO na matéria-prima mista para a unidade de hidrocraqueamento poderá ter o efeito de baixar a eficiência global da unidade, i.é, causando demandas mais altas de temperatura de operação ou de volume de reator/catalisador para unidades existentes ou requisitos de pressão parcial de hidrogênio mais alta ou volume adicional de reator/catalisador para as unidades de base. Essas impurezas também poderão reduzir a qualidade dos produtos de hidrocarbonetos intermediários desejados no efluente do

hidrocraqueamento. Quando DMO ou DAO são processados em um hidrocraqueador, poderá ser requerido o processamento adicional de efluentes do reator de hidrocraqueamento para alcançar as especificações do combustível de refinaria, dependendo da configuração da refinaria. Quando a unidade de hidrocraqueamento está operando no seu modo desejado, isto é, produzindo produtos de boa qualidade, seu efluente poderá ser utilizado para misturar e produzir combustíveis de gasolina, querosene e diesel para alcançar especificações de combustível estabelecidas.

[008] Daí, é um objetivo principal da presente invenção prover um processo para melhorar o petróleo ou outras fontes incluindo matérias-primas de óleo de xisto, betume, areias de alcatrão, óleo de hulha a uma unidade de hidrocraqueamento ou a uma unidade de craqueamento catalítico fluido removendo compostos com altos teores de nitrogênio e hidrocarbonetos poli-nucleares que desativam o componente ativo do catalisador do hidrocraqueador ou dos catalisadores de craqueamento catalítico fluido.

[009] É um outro objetivo da invenção melhorar a qualidade da matéria-prima derivada do petróleo, óleo de xisto, betume, areias de alcatrão e óleos de hulha para uma unidade de hidrocraqueamento ou de craqueamento catalítico fluido de maneira a melhorar a eficiência global do processo de hidrocraqueamento ou de craqueamento catalítico fluido, e os rendimentos e qualidade dos produtos produzidos.

[010] Um outro objetivo da invenção é aumentar a capacidade de processamento da unidade de hidrocraqueamento para processar materiais de matéria-prima mais pesados tais como DMO ou DAO ou VGO ou óleos de ciclo pesado de uma

unidade de craqueamento catalítico fluido (HCO), óleo viscorreduzido (VBO), gasóleos de coqueria (CGO), isoladamente ou em misturas com gasóleos de vácuo sem modificar a estrutura da unidade de hidrocrackeamento existente.

[011] Ainda outro objetivo da presente invenção é prover um melhoramento de processo de hidrocrackeamento que terá um efeito positivo na atividade e estabilidade de catalisador, para aumentar a vida útil do catalisador e para desta maneira reduzir custos operacionais.

[012] É ainda um outro objetivo da invenção aumentar a taxa de conversão por craqueamento catalítico fluido, i.é, para aumentar o rendimento de gasolina enquanto que minimizando a produção de sub-produtos indesejáveis tais como rendimentos de coque e gases C_1C_2 totais.

[013] É ainda um outro objetivo da invenção reduzir as emissões de óxidos de enxofre e nitrogênio (SOX e NOX) em operações unitárias de processos de craqueamento catalítico fluido.

Sumário da invenção

[014] Os objetivos acima e outras vantagens são alcançados pelo processo da presente invenção que compreende as etapas de:

(a) prover uma matéria-prima para hidrocrackeamento pesado, que poderá ser de n-parafina desmetalizada ou desasfaltada (onde a n-parafina poderá ser propano, butano, pentano, hexano ou heptano) ou gasóleos de coqueria ou gasóleos de ciclo pesado de operações de craqueamento fluido, gasóleos de coqueria, gasóleos viscorreduzidos contendo altos teores de nitrogênio e moléculas de PNA;

(b) passar a matéria-prima através de pelo menos uma coluna carregada contendo material adsorvente tal como argila de atapulgita, alumina, sílica, e carbono ativado ou misturar a matéria-prima com material adsorvente e passá-los através de uma coluna de pasta;

(c) adsorver as moléculas de nitrogênio e PNA no material de carregamento adsorvente para prover uma matéria-prima limpa;

(d) manter pelo menos uma coluna carregada ou coluna de pasta a uma pressão na faixa de 1-30 kg/cm² e uma temperatura na faixa de 20-250°C;

(e) retirar continuamente a matéria-prima limpa da pelo menos uma coluna carregada ou coluna de pasta, e

(f) passar a matéria-prima limpa para a entrada de uma unidade de hidrocraqueamento ou unidade de craqueamento catalítico fluido;

(g) fracionar o solvente da corrente de solvente/hidrocarboneto rejeitados em uma torre de fracionamento para recuperar o solvente para reuso no processo.

[015] O processo da invenção, em termos amplos, compreende tratar a corrente de hidrocarboneto a montante da unidade de hidrocraqueamento ou da unidade de craqueamento catalítico fluido para remover os hidrocarbonetos contendo nitrogênio e compostos de PNA e passar a matéria-prima limpa para a unidade de hidrocraqueamento ou a unidade de craqueamento catalítico fluido. Uma segunda corrente efluente compreendendo os compostos contendo nitrogênio e de PNA é preferivelmente utilizada em outros processos da refinaria, tais como para misturar óleos combustíveis ou processar em

unidades de beneficiamento de resíduos, tais como unidades de coqueria, de hidroprocessamento ou de asfalto.

[016] O processo da invenção é particularmente vantajoso para tratar matérias-primas de unidades de hidrocraqueamento ou de craqueamento catalítico fluido que compreendem os efluentes, unidades de desmetalização ou de desasfaltamento de solventes, unidades de coqueamento, unidades de viscorredução, unidades de craqueamento catalítico fluido, e unidades de destilação a vácuo. Os óleos de DMO ou DAO, gasóleo de vácuo (VGO) ou óleos de ciclo pesado (HCO), gasóleos de coqueria (CGO) ou óleos viscorreduzidos (VBO) poderão ser processados isoladamente ou misturados entre si em qualquer faixa de 0 a 100% em volume.

Breve descrição dos desenhos

[017] A invenção será adicionalmente descrita e com referência aos desenhos em anexo nos quais números iguais são usados para elementos iguais ou semelhantes e onde:

[018] A figura 1 é uma ilustração esquemática simplificada de um processo típico da técnica anterior;

[019] A figura 2 é uma ilustração esquemática simplificada de uma concretização preferida do processo da presente invenção; e

[020] A figura 3 é uma ilustração esquemática simplificada de outra concretização preferida do processo da presente invenção.

Descrição detalhada de concretizações preferidas

[021] Com referência ao diagrama de processo da técnica anterior da figura 1, uma unidade de desmetalização ou desasfaltamento de solvente 10 recebe uma corrente de alimentação de produto pesado 12 como resíduos atmosféricos

ou de vácuo de uma destilação a vácuo de voláteis (não mostrada) para tratamento. Asfaltenos 14 são removidos como cauda e a corrente de óleo desmetalizado (DMO) ou desasfaltado (DAO) 16 é removida como matéria-prima para a unidade de hidrocraqueamento 50. Nos processos da técnica anterior, o DMO ou DAO são misturados com outras correntes 60, tal como de VGO, e passadas diretamente para a unidade de hidrocraqueamento ou unidade de craqueamento catalítico fluido.

[022] De acordo com o processo da invenção conforme mostrado na figura 2, a corrente de DMO ou DAO é alimentada ao topo de pelo menos uma coluna carregada 20a. Será entendido que a fonte de matéria-prima pesada 16 poderá ser de outras operações de refinaria, tais como unidades de coqueria, unidades de viscorredução e unidades de craqueamento catalítico fluido.

[023] Em uma concretização preferida, duas colunas, ou torres carregadas 20a, e 20b são alimentadas por gravidade ou alimentadas por força de pressão sequencialmente de maneira a permitir operação contínua quando um leito estiver sendo regenerado. As colunas 20 são preferivelmente carregadas com um material adsorvente, tal como argila de atapulgita, alumina, sílica ou carbono ativado. O carregamento poderá ser na forma de pelotas, esferas, extrudados ou formatos naturais.

[024] Na operação do processo, a corrente de alimentação 16 entra no topo de uma das colunas, p.ex., coluna 20a, e flui sob efeito da gravidade ou pressão sobre o material de carregamento 22 quando os compostos com alto teor de nitrogênio e com PNA são absorvidos.

[025] As colunas carregadas 20a, 20b são preferivelmente operadas a uma pressão na faixa de 1 a 30 kg/cm² e uma temperatura na faixa de 20 a 205°C. Estas faixas operacionais otimizarão a retenção dos compostos com alto teor de nitrogênio e PNA no material adsorvente 22.

[026] A matéria-prima limpa 30 é removida pelo fundo da coluna 20a e passada para a unidade de hidro craqueamento ou unidade de craqueamento catalítico fluido 50. Opcionalmente, a corrente de alimentação limpa 30 poderá ser misturada com outras matérias-primas 60, tais como uma corrente de VGO, que esteja sendo processada na unidade 50.

[027] Em uma concretização particularmente preferida, as colunas são operadas em modo oscilante de maneira tal que a produção de matéria-prima seja contínua. Quando a carga adsorvente na coluna 20a ou 20b fica saturada com nitrogênio e PNA adsorvidos, o fluxo de corrente de alimentação é direcionado para a outra coluna. Os compostos adsorvidos são dessorvidos por tratamento térmico ou por solvente. A fração adsorvida contendo nitrogênio e PNA pode ser dessorvida aplicando calor com um fluxo de nitrogênio gasoso inerte a uma pressão de 1-10 kg/cm² ou por dessorção com uma corrente de solvente fresco ou corrente de solvente reciclado 72 ou corrente de refinaria, tal como de nafta, diesel, tolueno, acetona, cloreto de metileno, xileno, benzeno ou tetrahidrofurano na faixa de temperatura de 20°C a 250°C.

[028] No caso de dessorção térmica, os compostos dessorvidos são removidos pelo fundo da coluna como corrente 26 para uso em outros processos na refinaria, tais como facilidades de beneficiamento de resíduos, incluindo

hidroprocessamento, coqueria, a planta de asfalto, ou são usados diretamente na mistura com óleos combustíveis.

[029] Os solventes são selecionados com base nos seus fatores de solubilidade de Hildebrand ou pelos seus fatores de solubilidade bidimensionais. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand global é uma medida de polaridade bem conhecida e foi calculada para numerosos compostos. Vide o *Journal of Paint Technology*, Vol. 39, nº 505 (Fev 1967). Os solventes também poderão ser descritos pelo seu parâmetro de solubilidade bidimensional. Vide, por exemplo, L.A. Wiehe, *Ind. & Eng. Res.*, 34(1995), 661, o parâmetro de solubilidade complexante e o parâmetro de solubilidade por força de campo. O componente parâmetro de solubilidade complexante, que descreve as ligações de hidrogênio e as interações de doadores-receptores de elétrons, mede a energia de interação que requer uma orientação específica entre um átomo de uma molécula e um segundo átomo de uma molécula diferente. O parâmetro de solubilidade por de força de campo, que descreve as interações de van der Waals e dipolares, mede a energia de interação do líquido que não é destruído por mudanças da orientação de moléculas.

[030] De acordo com esta invenção, o solvente não-polar, ou solventes, caso mais que um seja empregado, preferivelmente tem um parâmetro de solubilidade de Hildebrand global de menos que cerca de 8,0 ou o parâmetro de solubilidade complexante de menos que 0,5 e um parâmetro de campo de força de menos que 7,5. Solventes não polares adequados incluem, p.ex., hidrocarbonetos alifáticos saturados, tais como pentanos, hexanos, heptanos, naftas parafínicas, C₅-C₁₁, querosene C₁₂-C₁₅, diesel C₁₆-C₂₀,

parafinas normais e ramificadas, misturas de quaisquer destes solventes. Os solventes preferidos são parafinas C_5-C_7 e naftas parafínicas C_5-C_{11} .

[031] De acordo com esta invenção, o(s) solvente(s) polar(es) tem(êm) um parâmetro de solubilidade global maior que cerca de 8,5 ou um parâmetro de solubilidade complexante maior que 1 e um parâmetro de força de campo maior que 8. Exemplos de solventes polares atendendo ao parâmetro mínimo de solubilidade são o tolueno (8,91), benzeno (9,15), xilenos (8,85), e tetrahidrofurano (9,52). Os solventes polares preferidos usados nos exemplos que seguem são o tolueno e o tetrahidrofurano.

[032] No caso da dessorção de solvente, o solvente e a corrente rejeitada da torre de adsorção são enviados para a unidade de fracionamento 70 dentro dos limites de bateria. A corrente de solvente recuperado 72 é reciclada de volta para as torres de adsorção 22 para reuso. A corrente de cauda 71 da unidade de fracionamento 70 poderá ser enviada para outros processos da refinaria, tais como facilidades de beneficiamento de resíduos, incluindo hidroprocessamento, coqueria, planta de asfalto, ou ser usada diretamente na mistura com óleos combustíveis.

[033] No caso de um leito de pasta conforme mostrado na figura 3, a matéria-prima e os adsorventes são alimentados à coluna de pasta 22 a partir do fundo por uma bomba e então liberados para uma aparelhagem de filtração 90 para separar o adsorvente sólido da corrente de líquido tratado 30. A corrente líquida 30 é então enviada para a unidade de hidrocraqueamento ou de craqueamento catalítico fluido 50. O adsorvente sólido é lavado com solventes de correntes de

refinaria tais como de nafta, diesel, tolueno, acetona, cloreto de metileno, xileno, benzeno, ou tetrahidrofurano na faixa de temperatura de 20°C a 205°C. A mistura de solventes 92 é fracionada na unidade de fracionamento 70 e reciclada de volta para a aparelhagem 92 de filtração para reuso.

[034] A corrente de hidrocarboneto extraído (71) da unidade de fracionamento 70 é então mandada para outros processos da refinaria, tais como facilidades de beneficiamento de resíduos incluindo hidroprocessamento, coqueria, planta de asfalto, ou é usada diretamente na mistura com óleos combustíveis.

Exemplo 1: Pré-tratamento de óleo desmetalizado

[035] Argila de atapulgita com 108 m²/g de área superficial e 0,392 cm³/g de volume de poros foi usada como adsorvente para remover nitrogênio e PNA em uma corrente de óleo desmetalizado. O DMO virgem continha 85,23% p/p de carbono, 11,9% p/p de hidrogênio, 2,9% p/p de enxofre, e 2150 ppmp de nitrogênio, 7,32% p/p de MCR, 6,7% p/p de aromáticos tetra-mais conforme medição por um método de UV. O ponto de ebulição médio da corrente de DMO foi de 614°C, conforme medido de acordo com o método ASTM D-2887. O óleo desmetalizado é misturado com uma corrente de nafta de destilação primária com ponto de ebulição na faixa de 36-180°C contendo 97% p/p de parafinas, o restante sendo aromáticos e naftênicos à razão de 1:10 % v/v e passada para a coluna de adsorção contendo argila de atapulgita a 20°C. O tempo de contato para a mistura foi de 30 minutos. A fração de nafta foi extraída por destilação e 94,7% p/p de DMO tratado foi recolhido. Os rendimentos das frações 1 e 2 do rejeito de processo, que forma extraídas do adsorvente por

tolueno e tetrahidrofurano, respectivamente, foram de 3,6 e 2,3% p/p. Após o processo de tratamento, 75% p/p de nitrogênio orgânico, 44% p/p de MCR, 12% p/p de enxofre e 39% p/p de aromáticos tetra-mais foram removidos da amostra de DMO. Nenhuma mudança foi observada nas características de ponto de ebulição da amostra de DMO conforme determinado por ASTM D2887 e reportado na tabela a seguir.

Tabela 1

°C	IBP	5% v/v	10% v/v	30% v/v	50% v/v	70% v/v	80% v/v	85% v/v
DMO	355	473	506	571	614	651	673	690
DMO Tratado	360	472	505	569	611	648	671	691

[036] A rejeição de compostos aromáticos poli-nucleares pesados, que são deficientes em hidrogênio e ricos em enxofre nitrogênio, aumentaram o teor de hidrogênio do DMO tratado em 0,5% p/p. O conteúdo de aromáticos da corrente de DMO foi medido por espectroscopia de UV e sumarizado abaixo como aromáticos Tetra-mais, Penta-mais, Hexa-mais, Hepta-mais em termos de mmoles/100 g de amostra de DMO. Os aromáticos tetra-mais contêm moléculas aromáticas com número de anéis igual a, e acima de 4. Os aromáticos acima de penta contêm moléculas aromáticas com número de anéis igual a, e acima de 5 e assim por diante. A quantidade de aromáticos removidos aumentou com o aumento do tamanho dos anéis das moléculas aromáticas, indicando que o processo é mais seletivo na remoção de grandes moléculas.

Tabela 2

Tipo de Aromáticos		DMO	DMO Tratado	Remoção%
Tetra-mais aromáticos	mmoles/100g	29,35	18,50	37
Penta-mais aromáticos	mmoles/100g	10,93	5,55	49
Hexa-mais aromáticos	mmoles/100g	4,87	2,09	57
Hepta-mais aromáticos	mmoles/100g	2,50	0,90	64

[037] A seguinte tabela sumariza os rendimentos e análise elementar do DMO tratado e correntes de rejeitos.

Tabela 3

	Rendimentos % p/p	Carbono % p/p	Hidrogênio % p/p	Enxofre % p/p	Nitrogênio ppmp
DMO	100,0	85,22	11,23	3,31	2150
DMO Tratado	94,7	85,23	11,79	2,90	530
Rejeito 1	3,6	84,90	9,42	5,22	24666
Rejeito 2	2,2	84,95	9,66	4,31	42300

Exemplo 2: Tratamento de Gasóleo de Vácuo

[038] Argila de atapulgita, as propriedades da qual são dadas na tabela 1, também foi usada como adsorvente para remover nitrogênio e PNA de um gasóleo de vácuo. O gasóleo de vácuo continha 85,40% p/p de carbono, 12,38% p/p de hidrogênio, 2,03% p/p de enxofre e 1250 ppmp de nitrogênio, 0,33% p/p de MCR, 3,5% p/p de aromáticos conforme medido pelo método de UV. O gasóleo de vácuo é misturado com nafta de destilação direta com ponto de ebulição na faixa de 36-180°C contendo 97% p/p de parafinas o restante sendo aromáticos e naftênicos a uma razão de 1:5 V/V e passado para a coluna de adsorção contendo argila de atapulgita a 20°C. O tempo de contato para a mistura foi de 30 minutos. A fração de nafta foi extraída por destilação e 97,0% do VGO tratado foram coletados. Os rendimentos das frações 1 e 2 do rejeito de

processo, que foram extraídas do adsorvente por tolueno e tetrahidrofurano, respectivamente, foram de 1,6 e 1,4% p/p. Após o processo de tratamento, 72% p/p de nitrogênio orgânico, 2% p/p de enxofre, 10,9% p/p de aromáticos tetra-mais e 50,4% p/p de aromáticos hepta-mais foram removidos da amostra de VGO. Nenhuma mudança foi observada nas características de ponto de ebulição da corrente de VGO.

Tabela 4

	IBP	5 % v/v	10 % v/v	30 % v/v	50 % v/v	70 % v/v	90 % v/v	95 % v/v	100 % v/v
VGO	321	359	381	440	483	522	571	591	656
VGO Tratado	330	365	385	441	481	520	389	588	659

[039] A remoção de aromáticos aumentou com o aumento do tamanho de anel das moléculas aromáticas, indicando que o processo é seletivo para remover grandes moléculas.

Tabela 5

Tipo de Aromáticos		DMO	DMO Tratado	Remoção %
Tetra-mais aromáticos	mmoles/100g	14,19	12,64	10,90
Penta-mais aromáticos	mmoles/100g	3,56	2,72	23,64
Hexa-mais aromáticos	mmoles/100g	1,18	0,81	31,17
Hepta-mais aromáticos	mmoles/100g	0,46	0,23	50,38

[040] A rejeição de compostos aromáticos polinucleares pesados, que são deficientes em hidrogênio e ricos em enxofre e nitrogênio, aumentaram o teor de hidrogênio do VGO tratado em 0,06% p/p. Os dados de aromáticos de VGO são dados na tabela abaixo que sumariza o material e os balanços elementares para o processo.

Tabela 6

	Carbono % p/p	Hidrogênio % p/p	Enxofre % p/p	Nitrogênio ppmp
VGO	85,51	12,20	2,03	1250
VGO Tratado	85,49	12,26	2,00	351
Rejeito 1	86,58	8,03	3,58	17500
Rejeito 2	84,64	9,45	3,72	21000

Exemplo 3: Tratamento de Óleo Diesel Pesado

[041] Óleo diesel pesado contendo 85,2% p/p de carbono, 12,69% p/p de hidrogênio, 1,62% p/p de enxofre e 182 ppmp de nitrogênio foi submetido a um processo de tratamento da invenção usando uma coluna de adsorção a 20°C à LHSV de 2 h⁻¹. O rendimento em gasóleo pesado pré-tratado foi de 98,6% p/p. O rendimento para as frações de rejeito de processo 1 e 2, que foram extraídos por tolueno e tetrahidrofurano, respectivamente, a uma razão de solvente para óleo de 4:1 % v/v, foi de 1,0% p/p e 0,4% p/p. As curvas de destilação de acordo com ASTM D2887 para o gasóleo pesado, gasóleo pesado tratado, a fração de rejeito 1, que foi dessorvida do adsorvente por tolueno, e a fração de rejeito 2, que foi dessorvida do adsorvente por tetrahidrofurano, conforme mostrado na tabela abaixo. O processo de tratamento não mudou as características de destilação do gasóleo pesado. As frações de rejeito 1 e 2 são pesadas por natureza com FBP 302 e 211°C mais alto que aquele do gasóleo pesado matéria-prima. O processo remove as caudas pesadas da fração de óleo diesel, o que não é observável quando o gasóleo pesado é analisado. As frações pesadas derivadas do gasóleo pesado são arrastadas durante a destilação e não podem ser detectadas quando a amostra é analisada por destilação de acordo com ASTM D2887 devido à sua pequena quantidade.

Correntes	IBP	5 %v/v	10 %v/v	30 %v/v	50 %v/v	70 %v/v	90 %v/v	95 %v/v	FBP
Gasóleo Pesado	84	210	253	322	360	394	440	460	501
Gasóleo Pesado Tratado	36	215	254	320	359	394	441	461	501
Rejeito de Processo 1	267	322	342	385	420	451	497	535	803
Rejeito de Processo 2	285	334	354	397	427	455	494	514	613

[042] As frações de óleo diesel foram adicionalmente caracterizadas por cromatografia gasosa bidimensional. O cromatógrafo de gás usado na especificação do enxofre foi um Hewlett-Packard 6890 Series °C (Hewlett-Packard, Waldbron, Alemanha) equipado com um FID e um SCD equipado com um queimador (sem chama) cerâmico, sendo um detector de enxofre por luminescência Sievers Model 350 (Sievers, Boulder, CO, USA). Este método determinou os compostos da classe de enxofre com base no número de carbonos. Para simplificar os resultados, os compostos de enxofre foram combinados como sulfetos (S), tióis (Th), di-sulfetos (DS), tiofenos (T), benzo-tiofenos (BT), nafta-benzo-tiofenos (NBT), di-benzo-tiofenos (DiBT), nafta-di-benzo-tiofenos (NdiBT), benzo-nafta-tiofenos (NdiBT), nafta-benzo-nafta-tiofenos (NBNT), di-naftatíofenos e .compostos de enxofre não identificáveis (desconhecidos). O teor total de enxofre do gasóleo pesado é de 1,8% p/p. A grande parte dos compostos de enxofre nos gasóleos pesados foi de benzo-tiofenos (41,7% do total de enxofre) e dibenzo-tiofenos (35,0% p/p do total de enxofre). Derivados de nafta dos benzo- ou dibenzotiofenos, que são a soma de NBT, NdiBT, BNT, NBNT e DiNT, são 16,7% p/p do enxofre total presente. O processo removeu apenas 0,05% p/p de enxofre do gasóleo pesado. Não obstante a remoção de enxofre ter sido negligenciável, as frações rejeitadas continham uma alta concentração de compostos de enxofre conforme mostrado na tabela a seguir. O gasóleo pesado tratado contém menos derivados de nafta, que são aromáticos por natureza. A grande parte do enxofre presente nas frações de rejeito 1 e rejeito 2 são derivados de nafta de enxofre.

Tabela 8

#	Tipo de Enxofre		HDO	HDO Tratado	Rejeito 1	Rejeito 2
	Enxofre Total	% p/p	1,82	1,77	4,8	4,41
1	S, Th, DS	% p/p de S	4,5	3,0	1,1	10,1
2	T	% p/p de S	2,1	2,0	0,9	4,9
3	BT	% p/p de S	41,7	45,0	10,9	14,6
4	NBT	% p/p de S	4,9	4,1	3,8	16,2
5	DiBT	% p/p de S	35,0	36,1	38,1	28,3
6	NDiBT	% p/p de S	4,8	3,4	9,3	10,6
7	BNT	% p/p de S	6,0	5,5	25,8	11,2
8	NBNT	% p/p de S	0,7	0,7	5,4	2,7
9	DiNT	% p/p de S	0,3	0,2	4,4	0,9
19	Desconhecidos	% p/p de S	0,1	0,1	0,1	0,6
	Naftos (4+6+7+8+9)		16,6	13,8	48,9	41,6

[043] O gasóleo pesado continha 223 ppmp de nitrogênio, 75% dos quais foram removidos no processo de tratamento. As frações de rejeitos 1 e 2 continham altas concentrações de compostos de nitrogênio (11.200 e 14.900 ppmp respectivamente).

[044] Espécies de nitrogênio também foram analisadas por técnicas de especiação por cromatografia gasosa. Análises de especiação de nitrogênio foram realizadas usando um cromatógrafo HP 6890 (Agilent Technologies) com um Detector de Quimiluminescência de Nitrogênio (NCD). A GC-NCD foi realizada usando uma coluna não polar (DB 1,30 m 0,32 mm DI espessura de película 0,3 µm) da J & W Scientific, CA, USA.

[045] As quantidades de indóis mais quinoleínas e carbazol no gasóleo pesado foram de 2 e 1 ppmp, respectivamente, e foram completamente removidas pelo tratamento. A grande parte do nitrogênio presente no gasóleo pesado estava na forma de compostos de carbazóis com 3 ou mais anéis alquila. O processo de tratamento removeu 71,5% p/p dos carbazóis de C3 presentes. Carbazóis de C1 e C2 estavam presentes em baixas

concentrações e foram removidos a uma taxa de 92,1 e 86%, respectivamente. Em contraste ao enxofre, o processo foi seletivo na remoção de compostos de nitrogênio.

Tabela 9

Nitrogênio Total (ppmp)	HGO	HGO Tratado	Remoção
	ppmp	ppmp	%
Nitrogênio Total	223	60	73,1
Indóis + Quinoleínas	2,0	0,0	
Carbazol	1,0	0,0	100,0
Carbazóis C1	3,8	0,3	92,1
Carbazóis C2	13,3	1,8	86,5
Carbazóis C3	202,9	57,9	71,5

[046] Foi observada uma ligeira mudança na concentração de aromático do gasóleo pesado tratado comparativamente com o não tratado. As frações de rejeito mostram altas concentrações de aromaticidade comparativamente com as matérias-primas, indicando que aromáticos polinucleares pesados foram removidos da matéria-prima durante o tratamento.

Tabela 10

Aromáticos UV		HGO	HGO Tratado	Rejeito 1	Rejeito 2
Mono	% p/p	5,5	5,4	13,2	11,3
Di	% p/p	3,8	3,8	5,4	3,7
Tri	% p//p	2,9	2,7	14,9	6,0
Tetra-mais	% p/p	1,5	1,2	16,2	9,5
Total		13,7	13,1	49,7	30,5

Exemplo 4: Tratamento de Óleo em Coluna de Pasta

[047] Um óleo pesado contendo 84,63% p/p de carbono, 11,98% p/p de hidrogênio, 3,27% p/p de enxofre e 2500 ppmp de nitrogênio foi contatado com argila de atapulgita em um vaso simulando uma coluna de pasta a 40°C durante 30 minutos. A mistura de pasta foi então filtrada e a mistura sólida foi lavada com uma nafta de destilação base com ponto de ebulição

na faixa de 36-180°C contendo 97% de parafinas, o restante sendo aromáticos e naftenos à razão de óleo para solvente de 1:5 v/v. Após o fracionamento da corrente de nafta, 90,5% p/p do produto foram coletados. O produto tratado por pasta-adsorvente continha 12,19% p/p de hidrogênio (aumento de 1,9%), 3,00% p/p de enxofre (8% p/p de redução) e 1445 ppmp de nitrogênio (42% p/p de redução). O adsorvente foi adicionalmente lavado com tolueno e tetrahidrofurano a uma razão de óleo para solvente de 1:5 % v/v e 7,2 e 2,3% p/p de frações de rejeitos foram obtidos, respectivamente. As análises das frações de rejeitos foram conforme segue:

Tabela 11

Fração	Carbono % p/p	Hidrogênio % p/p	Enxofre % p/p	Nitrogênio % p/p
Rejeito 1	84,11	10,32	5,05%	0,55%
Rejeito 2	84,61	9,17	5,05%	1,08%

Melhoria em Qualidade

[048] A corrente de alimentação e as frações separadas foram testadas para nitrogênio orgânico, enxofre e aromáticos totais, onde o teor de aromáticos foi determinado como mono-, di-, tr- e tetra-mais aromáticos contendo dois, três, e quatro anéis, respectivamente. Os compostos aromáticos com mais que quatro anéis aromáticos são combinados em uma fração referida como aromáticos tetra-mais para os propósitos desta descrição. O processo de pré-tratamento adsorativo reduziu o teor de aromáticos tetra-mais de 1-2 por cento em peso. As frações extraídas continham concentrações mais altas dos compostos poliaromáticos. Especificamente, eles continham quatro (4) vezes mais aromáticos tetra-mais que a fração limpa. As frações também continham uma concentração mais alta de nitrogênio orgânico total e a tração extraída continha

4.000-10.500 ppmp de nitrogênio orgânico total. A remoção de nitrogênio do óleo desmetalizado foi na faixa de 50-80 por cento em peso.

[049] O processo de tratamento também melhorou a qualidade do óleo em termos de enxofre orgânico total, que é reduzido de 20-50 por cento em peso. O teor de hidrogênio do óleo desmetalizado também melhorou de pelo menos 0,50 por cento em peso pelos compostos aromáticos.

[050] O tipo de solvente/adsorvente usado no processo afeta a taxa de remoção de nitrogênio. Daí, a faixa de 50-80% é mostrada para a taxa de remoção de nitrogênio. A diferença na taxa de remoção é uma função da polaridade do solvente, da estrutura do adsorvente, tal como o volume de poros, acidez e sítios disponíveis.

Melhorias no Processo

[051] O óleo desmetalizado virgem e o óleo desmetalizado tratado foram hidrocraqueados em uma planta piloto de hidrocraqueamento para determinar o efeito do processo de tratamento de matéria-prima da invenção nas operações de hidrocraqueamento com dois tipos de catalisadores de hidrocraqueamento comercialmente disponíveis simulando a unidade de hidrocraqueamento comercial em operação. O primeiro catalisador era um catalisador de hidrotratamento comercial de primeiro estágio projetado para hidrodessnitrogenar, hidrodessulfurar e craquear frações ebulindo acima de 370°C. O processo de hidrocraqueamento simulado era uma configuração de fluxo em série na qual os produtos do primeiro catalisador foram enviados diretamente para o segundo catalisador sem nenhuma separação.

[052] O efeito do tratamento da corrente de alimentação foi determinado pela conversão de hidrocarbonetos ebulindo acima de 379°C. A taxa de conversão é definida como um menos os hidrocarbonetos ebulindo acima de 370°C convertidos dividido pelos hidrocarbonetos ebulindo acima de 370°C na corrente de alimentação. A conversão de hidrocarbonetos ebulindo acima de 370°C, temperatura operacional do hidrocraqueador, e a velocidade espacial horária de líquido foram usadas para calcular a temperatura operacional requerida para atingir 80% p/p de conversão de frações ebulindo acima de 370°C usando a relação de Arrhenius.

[053] O óleo desmetalizado tratado resultou em pelo menos 10°C mais reatividade que o óleo desmetalizado virgem, indicando assim a eficácia do processo de tratamento de matéria-prima da invenção. A reatividade, que pode ser traduzida em um ciclo de extensão mais longa do catalisador, poderá resultar em pelo menos um ano de extensão de ciclo para as operações de hidrocraqueamento, ou o processamento de mais matéria-prima, ou o processamento de correntes de alimentação mais pesadas aumentando o teor de óleo desmetalizado da corrente total do hidrocraqueador.

[054] A corrente de alimentação tratada também produziu produtos com melhor qualidade. Por exemplo, os pontos de fumaça foram 22 e 25, respectivamente, com os óleos desmetalizados virgem e tratado tratados de acordo com a invenção. A melhoria também pode ser equacionada como a redução de 20% a 35% em volume de catalisador requeridos na nova unidade projetada. Conforme ficará aparente àqueles medianamente entendidos no assunto, isto representa uma

economia substancial de custos em termos de capital e despesas operacionais.

[055] O óleo diesel pesado derivado de óleos brutos arábicos leves com destilação de acordo com ASTM D86 de 5% v/v de pontos de 210 e 95% v/v de pontos de 460 foi pré-tratado usando argila de atapulgita a 20°C e LHSV de 2 h⁻¹ e hidrotratado sobre um catalisador comercial contendo Co e Mo em um suporte baseado em alumina. O efeito do pré-tratamento foi medido monitorando a taxa de remoção de enxofre e a temperatura operacional requerida para alcançar as 500 ppmp de enxofre na corrente de produto. O gasóleo pesado pré-tratado requereu uma temperatura operacional 11°C mais baixa comparativamente com o gasóleo pesado não tratado. Isto se traduz em um requisito volumétrico de catalisador 30% mais baixo no hidrotratador para atingir o mesmo nível de redução de enxofre.

[056] Ensaios foram conduzidos para determinar a reatividade da corrente de alimentação em operações de craqueamento catalítico fluido sobre um catalisador comercial equilibrado. Foram usados dois tipos de matérias-primas. No primeiro ensaio, foi usado um gasóleo de vácuo de destilação base. O gasóleo de vácuo pré-tratado ou limpo resultou em 8% p/p de aumento na conversão. Ao mesmo nível de conversão, a corrente de alimentação pré-tratada resultou em pelo menos 2% p/p mais gasolina e 1,5% p/p menos coque, enquanto que gás seco (C₁-C₂), óleos de ciclo leve e ciclo pesado permaneceram no mesmo nível de conversão.

[057] No segundo exemplo, foi usado óleo desmetalizado. Comparado com o óleo virgem, o óleo desmetalizado pré-tratado produziu 2-12% p/p mais conversão. O gás total (hidrogênio,

C₁-C₂) produzido foi 1% p/p menos que com o óleo desmetalizado pré-tratado, enquanto que as produções de óleo de ciclo leve (LCO) e óleo de ciclo pesado (HCO) permaneceram iguais. O número de octano foi 1,5 ponto mais alto aos níveis de conversão de 70% p/p para a gasolina produzida a partir do óleo desmetalizado pré-tratado.

[058] Os processos da invenção e suas vantagens foram descritos em detalhes e ilustrados por vários exemplos. Entretanto, conforme ficará aparente desta descrição àquele medianamente entendido no assunto, modificações adicionais poderão ser feitas e a plena abrangência desta invenção deverá ser determinada pelas reivindicações a seguir.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para tratar uma corrente de alimentação de hidrocarboneto, incluindo compostos contendo nitrogênio e compostos de PNA aromáticos polinucleares, sendo a corrente de alimentação selecionada do grupo consistindo de óleo desmetalizado, óleo desasfaltado, gasóleos de coqueria, gasóleos viscorreduzidos, óleos pesados de craqueamento catalítico fluido e misturas destes e sendo o processo caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) introduzir a corrente de alimentação diretamente em uma zona de tratamento, via escotilha de entrada de pelo menos uma primeira coluna de pelo menos duas colunas, cada coluna contendo um material adsorvente selecionado do grupo consistindo de argila de atapulgita, alumina, sílica gel e carbono ativado, sendo o material adsorvente carregado para formar um leito fixo nas colunas e sendo o material adsorvente na forma de pelotas, esferas, extrudados ou formatos naturais e de um tamanho na faixa de malha 4 a 60 e passando a corrente de alimentação através da primeira coluna;

(b) manter a corrente de alimentação em contato com o material adsorvente para adsorver os compostos contendo nitrogênio e os compostos de PNA no material adsorvente, enquanto que mantém a primeira coluna em uma pressão na faixa de 1 a 30 kg/cm² e uma temperatura na faixa de 20 a 250°C;

(c) continuamente retirar uma corrente de alimentação tratada a partir da zona de tratamento, transferindo a corrente de alimentação da primeira coluna para uma segunda coluna contendo material adsorvente, enquanto que é descontinuada a passagem através da primeira coluna;

(d) recuperar a corrente de alimentação tratada para uso como alimentação a uma unidade de processamento subsequente.

(e) dessorver e remover os compostos contendo nitrogênio e os compostos de PNA do material adsorvente, regenerando o material adsorvente; e

(f) reutilizar o material adsorvente regenerado repetindo etapas (a) a (e) acima com o que o processamento da corrente de alimentação é contínuo.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

(a) misturar a corrente de alimentação com o material adsorvente de maneira a formar uma pasta;

(b) passar a mistura em pasta através da pelo menos uma coluna;

(c) passar a mistura para uma aparelhagem de filtração e filtrar a corrente de alimentação tratada, separando dita mistura do material adsorvente;

(d) tratar o filtrado com um solvente na aparelhagem de filtração dessorvendo e removendo os compostos contendo nitrogênio e os compostos de PNA do material adsorvente regenerando assim o material adsorvente; e

(e) liberar a mistura de corrente de solvente para um fracionador para recuperar o solvente e a fração de compostos contendo nitrogênio e de compostos de PNA.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a corrente de alimentação tratada e recuperada na etapa (d) ser passada como alimentação a uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC).

4. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a corrente de alimentação tratada e recuperada

na etapa (d) ser passada como alimentação a uma unidade de hidrocraqueamento.

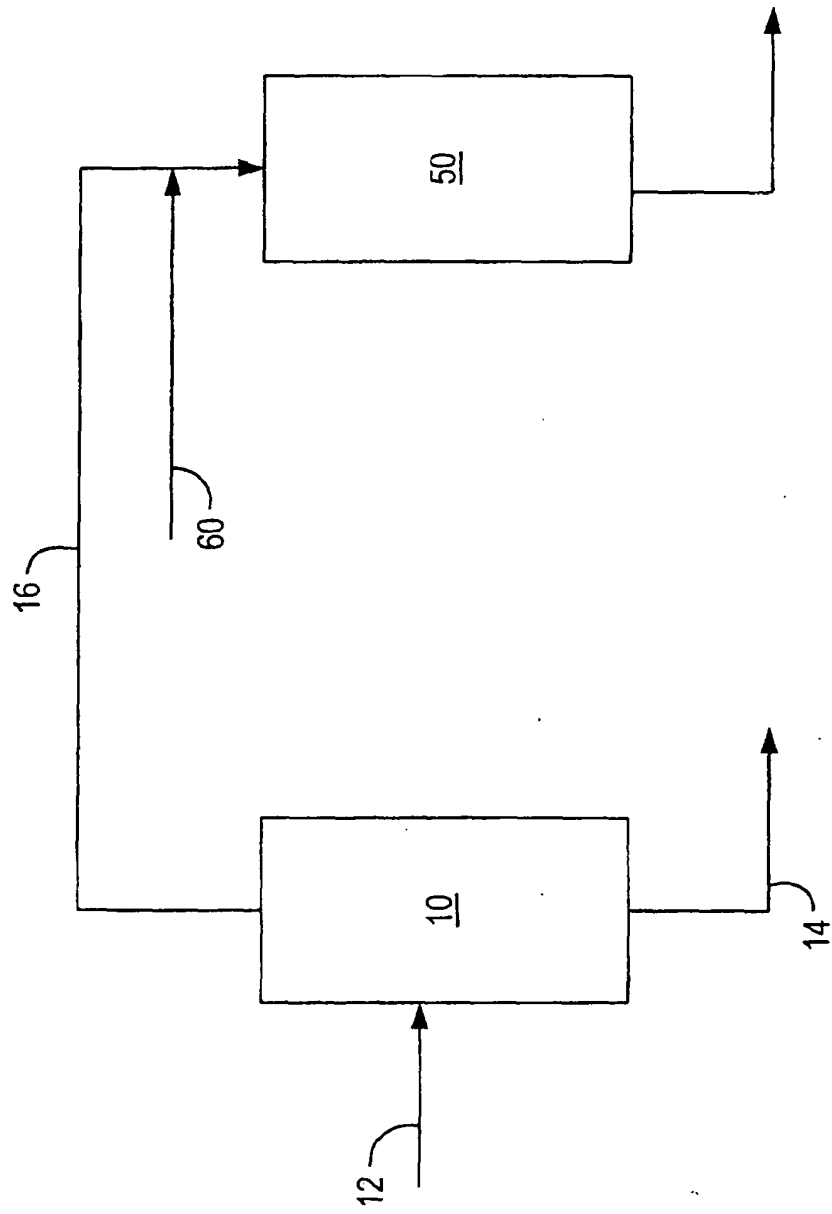


FIG.1
TÉCNICA ANTERIOR

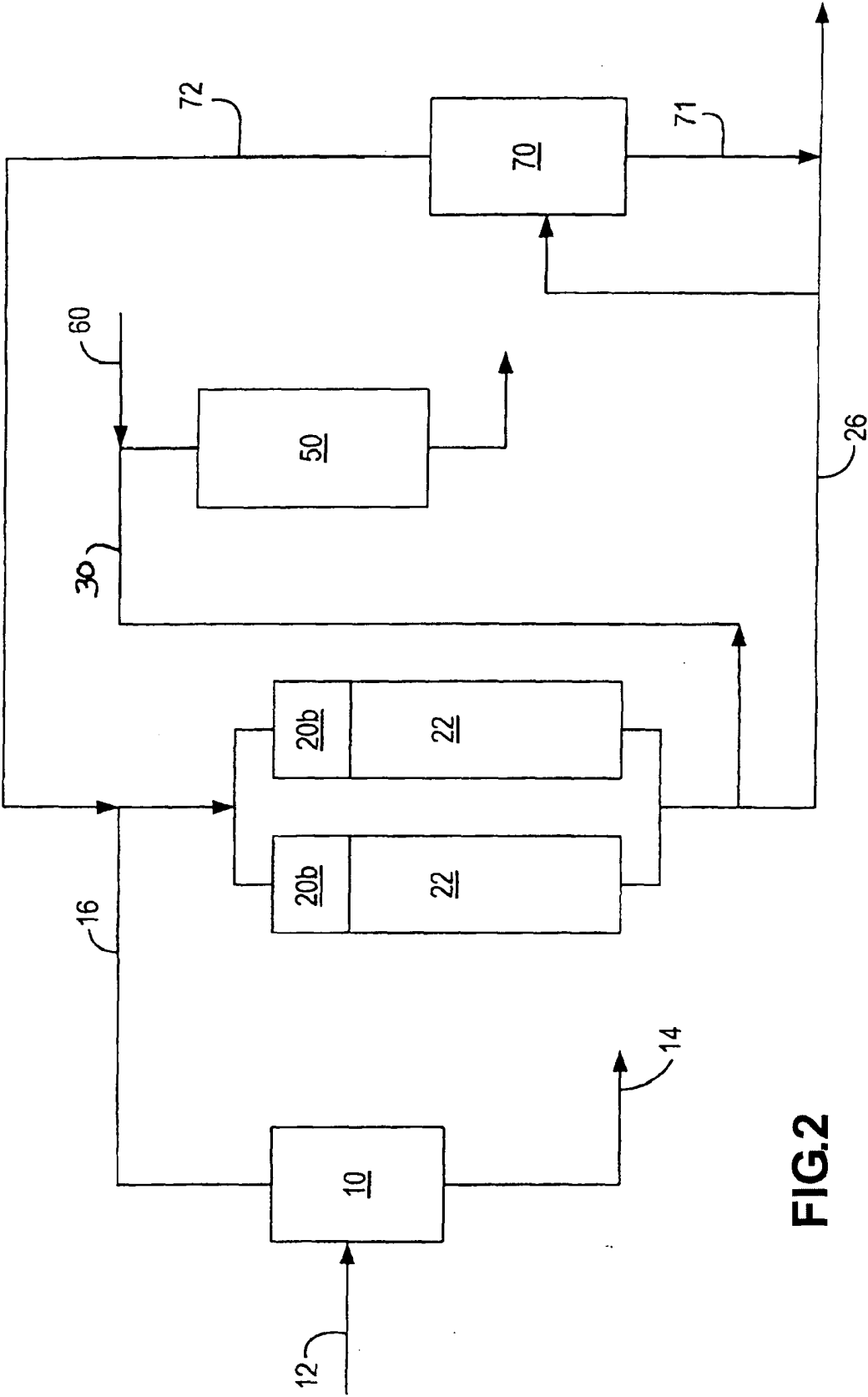


FIG.2

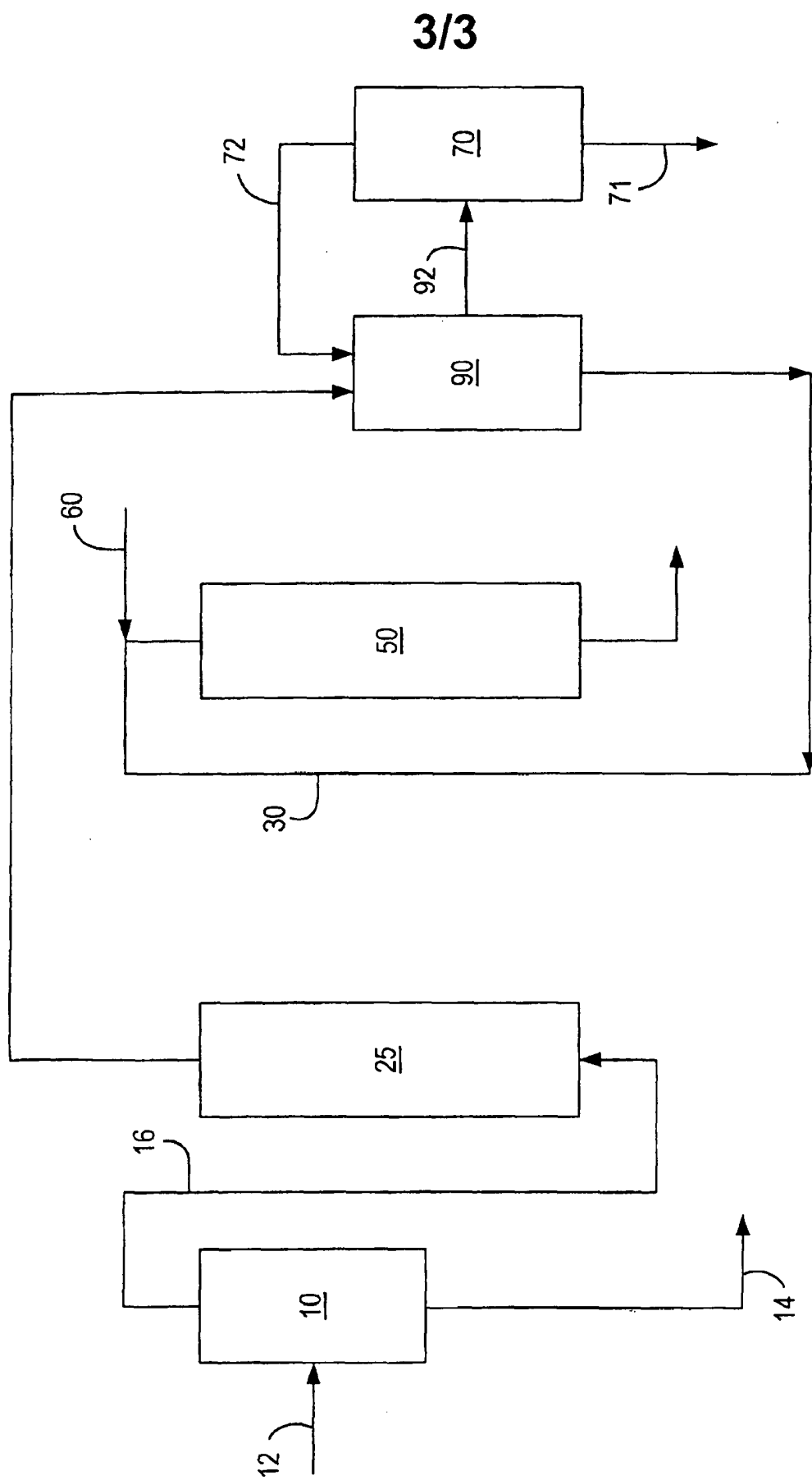


FIG.3