



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

(21) PI 1105404-2 A2



(22) Data de Depósito: 29/12/2011
(43) Data da Publicação: 11/03/2014
(RPI 2253)

(51) Int.Cl.:

B01J 23/882

B01J 23/883

B01J 23/90

B01J 23/94

B01J 29/90

B01J 38/12

(54) Título: PROCESSO DE REGENERAÇÃO FORA DO SÍTIO DE UM CATALISADOR SÓLIDO

(30) Prioridade Unionista: 11/01/2011 FR 1150198,
07/02/2011 US 61/440,218, 07/02/2011 US 61/440,218

(73) Titular(es): EURECAT S.A

(72) Inventor(es): PHILIPPE KERLEAU, PIERRE DUFRESNE

(57) Resumo: PROCESSO DE REGENERAÇÃO FORA DA UNIDADE DE UM CATALISADOR SÓLIDO. A presente invenção tem por objeto um processo de regeneração fora da unidade de um catalisador sólido, que compreende duas etapas consecutivas: -uma primeira etapa de lavagem do catalisador por meio de um ou mais fluido(s) no estado supercrítico, de maneira a extrair do catalisador pelo menos uma parte dos hidrocarbonetos presentes na superfície desse catalisador em presença de oxigênio e a uma temperatura que varia de 300o a 600oC

“PROCESSO DE REGENERAÇÃO FORA DO SÍTIO DE UM CATALISADOR SÓLIDO”

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se a um processo para regenerar catalisadores destinados ao tratamento de hidrocarbonetos no campo, em particular, do refino do petróleo e da petroquímica.

O presente pedido refere-se, mais particularmente, a um processo destinado a regenerar catalisadores empregados nos processos de conversão de hidrocarbonetos, a fim de restituir a eles um nível de atividade satisfatório, que se aproxime do nível de atividade de um catalisador novo.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

Os processos de tratamento dos hidrocarbonetos efetuados em refinarias e/ou as unidades de petroquímica utilizam catalisadores específicos, que são sólidos porosos de superfície específica elevada (tipicamente, de 50 m²/g a 500 m²/g) e de volume poroso significativo (de 0,1 L/kg a 0,7 L/kg).

Os catalisadores mais comumente utilizados compreendem um suporte poroso à base de um ou mais óxidos inorgânicos refratários, sobre o qual são depositados um ou mais metais cataliticamente ativos, que compreendem geralmente um ou mais metais do grupo VIII da classificação periódica dos elementos, às vezes associados a outro ou outros metais, em particular, do grupo VIB. Esses catalisadores são empregados, em particular, nos processos de hidrocraqueamento, de reformação, de hidrogenação e nos processos chamados de hidrotratamento, tais como os processos de hidrodessulfurização, de hidrodeazotização, de hidrodesaromatização, de hidrodessmetalização.

São igualmente empregados, por exemplo, nos processos de alquilação e de polimerização dos catalisadores à base de zeólitos.

Durante seu uso, esses catalisadores se desativam

progressivamente, em particular, devido ao depósito de coque em sua superfície, ou seja, de uma mistura que compreende hidrocarbonetos mais ou menos pesados, resíduos de carbono e, às vezes, impurezas metálicas. Esses depósitos de coque reduzem a porosidade do catalisador, bloqueiam o acesso
5 aos sítios cataliticamente ativos e desativam estes últimos.

Devido a uma preocupação com a economia e de preservação do meio ambiente, procura-se agora reutilizar esses catalisadores após seu ciclo de uso.

Foram, assim, desenvolvidos processos chamados de
10 regeneração, que consistem em tratar os catalisadores usados a fim de restaurar sua atividade em um nível suficiente para permitir seu reemprego.

A regeneração dos catalisadores usados é tradicionalmente efetuada por combustão do coque, aquecendo o catalisador a uma temperatura elevada em presença de um gás que contém oxigênio. Ela pode ser realizada
15 *in situ* (ou seja, diretamente na unidade na qual o catalisador é empregado, após a parada dessa unidade), ou *ex situ*, ou seja, fora do sítio, após o descarregamento do catalisador fora da unidade.

Antes de efetuar a combustão do coque, costuma-se proceder a uma primeira etapa de eliminação dos hidrocarbonetos e impurezas mais
20 voláteis (ou "hidrocarbonetos livres") presentes na superfície do catalisador.

De fato, é preferível não submeter o catalisador usado diretamente condições de temperatura elevadas em meio oxigenado, pois a combustão dos hidrocarbonetos livres nessas condições se mostra difícil de controlar e pode desencadear fenômenos de inflações, de explosões que, além
25 de seu caráter perigoso, podem danificar o catalisador.

As duas técnicas conhecidas no estado da técnica para esse fim consistem de um lado em uma evaporação dos hidrocarbonetos e de outro lado em uma lavagem do catalisador por meio de um solvente líquido.

A evaporação dos hidrocarbonetos é realizada pelo aquecimento do catalisador em presença de um gás vetor, a uma temperatura apropriada aos tipos de hidrocarbonetos a serem eliminados. Na maior parte das vezes, as temperaturas de ebulição desses produtos situa-se nas gamas nafta (80°C-
5 150°C), querosene (150°C-250°C) ou gasóleo atmosférico (250°C-380°C). A temperatura de evaporação deve ser apropriada aos tipos de hidrocarbonetos a serem eliminados. Ela está compreendida em geral entre 100°C e 500°C.

O gás vetor pode ser um gás inerte, nitrogênio, ou de ar pobre em oxigênio e mesmo, em certos casos, ar em temperatura moderada.

10 Os hidrocarbonetos evaporados devem ser em seguida eliminados do gás vetor, o que pode ser feito em um incinerador que funciona em temperaturas próximas de 800°C.

Essa tecnologia é simples e eficaz. Ela apresenta, porém, um balanço energético ruim e dá origem a emissões não negligenciáveis de CO₂.
15 De fato, um primeiro posto de emissão provém da combustão do gás necessário para aquecer o catalisador até a temperatura de evaporação dos hidrocarbonetos. Além disso, um aporte substancial de energia é necessário para a evaporação desses hidrocarbonetos e o calor latente de evaporação é não negligenciável no balanço global. Em seguida, eles são queimados em um
20 incinerador, o que provoca outra despesa energética para levar esses efluentes a uma temperatura próxima de 800°C, mesmo que a combustão desses hidrocarbonetos contribua para a elevação de temperatura. Esse incinerador gera igualmente uma produção adicional de CO₂, devida ao queimador de gás bem como à própria combustão dos hidrocarbonetos.

25 Um segundo inconveniente das tecnologias de evaporação dos hidrocarbonetos sob gás inerte, é que elas geram uma produção adicional de coque na superfície do catalisador, ligada essencialmente a dois fenômenos.

Um primeiro fenômeno é devido ao fato de que a seletividade da

evaporação não é total. Em altas temperaturas sob gás inerte, produz-se uma transformação parcial dos hidrocarbonetos. Essa reação química, chamada de dismutação (em inglês "*disproportionation*"), conduz ao mesmo tempo a uma produção de moléculas mais leves e mais pesadas que as moléculas contidas inicialmente. Sob o efeito do calor, certas moléculas se craqueiam por um processo de craqueamento térmico, produzindo hidrocarbonetos leves. Quanto às reações que contribuem para o aumento do peso molecular, são reações de alquilação, em particular, com os fragmentos olefínicos craqueados e reações de condensação. Não só existe um aumento no peso molecular de certos hidrocarbonetos, como igualmente existe uma mudança parcial de natureza com uma aromatização mais intensa.

O segundo fenômeno é a modificação substancial da natureza do carbono (coque) já presente no catalisador: e essas moléculas carbonadas são suscetíveis de se modificar durante o aquecimento e sofrer entre outros fenômenos um craqueamento parcial e uma aromatização.

Esses dois fenômenos concorrem para aumentar a proporção de coque chamado "duro", o que torna mais difícil a combustão do coque, diminuindo a cinética de combustão. Em escala de laboratório, esse efeito é caracterizável por um teste de cinética de combustão.

Aparece assim que as técnicas de evaporação dos hidrocarbonetos contribuem para aumentar o tempo de eliminação do carbono, para torná-la mais onerosa em termos, em particular, de gasto energético, com um risco aumentado de danificar o catalisador, que deve ser submetido a condições mais duras de combustão (temperatura de combustão mais elevada e/ou duração maior da etapa de combustão).

Uma segunda técnica que permite eliminar os hidrocarbonetos livres antes da combustão do coque consiste em lavar o catalisador usado por meio de um ou mais solventes líquidos (tecnologias chamadas de eliminação

com solvente dos hidrocarbonetos). O solvente que contém os hidrocarbonetos é em seguida evaporado, de modo a recuperar os hidrocarbonetos e reciclar o solvente.

Essa técnica apresenta o interesse de poder recuperar os hidrocarbonetos para eventualmente aproveitá-los. As emissões de CO₂ ficam, assim, amplamente reduzidas em relação a uma técnica de evaporação na qual esses hidrocarbonetos são incinerados.

Entretanto, essa tecnologia é, na prática, difícil de explorar em escala industrial, em particular, para a regeneração fora do sítio de catalisadores de hidrotratamento. De fato, os solventes que permitem ao mesmo tempo solubilizar os hidrocarbonetos presentes e serem separáveis desses compostos por destilação, são tipicamente solventes orgânicos, tais como a acetona ou solventes aromáticos (tolueno, xileno) que apresentam fatores de risco em termos de segurança e de meio ambiente. O emprego desses solventes torna complexa a implementação do processo e aumenta seus custos, tanto de investimento quanto de exploração.

A presente invenção pretende corrigir as desvantagens dos processos de regeneração do estado da técnica, tais como descritos acima.

A presente invenção pretende, em particular, propor um processo de regeneração fora do sítio de catalisadores que seja simples e eficaz, sendo ao mesmo tempo seguro em termos de segurança e de meio ambiente.

A presente invenção também pretende proporcionar um processo de regeneração que permite diminuir o consumo de energias e reduzir as emissões de CO₂ em comparação com processos conhecidos.

O processo da presente invenção pretende finalmente regenerar os catalisadores de modo eficaz, a fim de restituir a eles um nível de atividade tão próximo quanto possível do nível de atividade de um catalisador novo, sem danificá-los e, em particular, sem reduzir sua porosidade.

Prosseguindo suas pesquisas no campo de regeneração dos catalisadores de tratamento de hidrocarbonetos, a Requerente verificou que esses objetivos podiam ser atingidos por meio de um processo de regeneração fora do sítio que compreende a associação de duas etapas consecutivas, sendo uma primeira etapa de lavagem do catalisador por meio de um fluido que se encontra no estado supercrítico, seguida de uma segunda etapa de combustão do coque em condições controladas.

DESCRIÇÃO RESUMIDA DA INVENÇÃO

Assim, a presente invenção se refere a um processo de regeneração fora do sítio de um catalisador sólido, que compreende as duas etapas consecutivas indicadas a seguir:

- uma primeira etapa de lavagem do catalisador por meio de um ou mais fluidos no estado supercrítico, de maneira a extrair do catalisador pelo menos uma parte dos hidrocarbonetos presentes na superfície desse catalisador, seguida de

- uma segunda etapa de combustão de pelo menos uma parte do coque presente na superfície do catalisador, por tratamento térmico desse catalisador em presença de oxigênio e a uma temperatura que varia de 300°C a 600°C.

O processo de acordo com a presente invenção compreende assim uma primeira etapa, na qual o catalisador é levado, isto é, varrido, por meio de um fluido que se encontra no estado supercrítico, o qual permite extrair do catalisador toda ou parte dos hidrocarbonetos e, em particular, os hidrocarbonetos livres presentes em sua superfície.

Por fluido no estado supercrítico, indica de modo conhecido em si, um fluido levado acima de sua temperatura crítica e de sua pressão crítica. As propriedades desse fluido (densidade, viscosidade, coeficiente de difusão...) são intermediárias entre as dos líquidos e as dos gases. Isso permite, em

particular, para um mesmo fluido, fazer variar suas propriedades de extração, modificando as condições de temperatura e/ou de pressão, de modo a adaptar essas propriedades em função da natureza e/ou da quantidade dos hidrocarbonetos a serem extraídos, e/ou fazer essas propriedades evoluir ao longo do tempo.

As condições operatórias da primeira etapa dependem da natureza do ou do(s) fluido(s) supercrítico(s) utilizado(s) e podem variar ao longo do tempo.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

De preferência, o fluido no estado supercrítico é selecionado entre dióxido de carbono, água, alcanos leves, tais como, em particular, o metano, o etano, o propano, o butano, o pentano e suas misturas. De maneira particularmente preferida, esse fluido é o dióxido de carbono.

Quando o fluido no estado supercrítico for o dióxido de carbono, a primeira etapa é efetuada a uma temperatura superior ou igual a 31°C e a uma pressão superior ou igual a 7,38 MPa (MegaPascal), ou seja, $73,8 \cdot 10^5$ Pa. De preferência, a temperatura varia de 35°C a 250 °C e, de preferência, de 50°C a 100°C. De preferência, a pressão varia de 7,5 MPa a 60 MPa ($75 \cdot 10^5$ Pa a $600 \cdot 10^5$ Pa) e, preferivelmente de 8 MPa a 40 MPa ($80 \cdot 10^5$ Pa a $400 \cdot 10^5$ Pa) e, preferivelmente de 8 MPa a 20 MPa ($80 \cdot 10^5$ Pa a $200 \cdot 10^5$ Pa).

O dióxido de carbono pode também nessas condições receber a adição de uma certa proporção de água, o que permite assim modificar as propriedades de polaridade da mistura solvente e, portanto, modificar suas propriedades de extração.

De acordo com um modo de realização preferido, o fluido no estado supercrítico é dióxido de carbono, que contém de 1% a 15% em peso de água.

Quando o fluido no estado supercrítico for água no estado puro, a

primeira etapa é efetuada a uma temperatura superior ou igual a 374°C e a uma pressão superior ou igual a 22,1 MPa ($221 \cdot 10^5$ Pa).

A primeira etapa é vantajosamente efetuada ao circular uma quantidade importante de fluido no estado supercrítico, em relação ao sólido a ser tratado e reciclar este último. Essa quantidade pode ser expressa como a relação entre a vazão horária ponderal do fluido no estado supercrítico e o peso do catalisador, denominada PPH em francês e WHSV em inglês ("Weight Hourly Space Velocity") e é expressa em h^{-1} . Esse parâmetro está vantajosamente compreendido entre 10 h^{-1} e 3000 h^{-1} e, de preferência, entre 100 h^{-1} e 1000 h^{-1} .

O fluido no estado supercrítico pode ser empregado puro, ou em mistura com um ou mais cossolvente(s) e/ou aditivo(s), para variar seu poder de extração dos hidrocarbonetos.

Os hidrocarbonetos extraídos por meio do fluido supercrítico podem ser separados dele de maneira simples, em particular, fazendo variar a temperatura e/ou a pressão do fluido, de modo a provocar a passagem do fluido do estado supercrítico para o estado líquido ou gasoso.

Por exemplo, quando o fluido no estado supercrítico for o dióxido de carbono, abaixando a temperatura e/ou a pressão abaixo da temperatura crítica e/ou da pressão crítica, provoca-se a passagem do dióxido de carbono no estado gasoso e a condensação dos hidrocarbonetos extraídos.

Assim, os hidrocarbonetos extraídos durante a primeira etapa podem ser separados do fluido de maneira simples e pouco onerosa e recuperados, por exemplo, a fim de ser em aproveitados.

Além disso, o fluido destituído dos hidrocarbonetos é, assim, facilmente recuperado e é vantajosamente reciclado, após passagem no estado supercrítico, para a primeira etapa do processo.

No fim da primeira etapa, o catalisador foi destituído de maneira

eficaz de uma fração elevada dos hidrocarbonetos presentes em sua superfície e é em seguida diretamente submetido a uma etapa de tratamento térmico em presença de oxigênio, durante a qual é efetuada a combustão do coque que não foi eliminado na primeira etapa.

5 O controle rigoroso da temperatura no inteiro do catalisador é essencial durante essa segunda etapa. A temperatura deve, de fato, ser suficientemente elevada para permitir uma combustão tão completa quanto possível do coque. Entretanto, ela não deve ultrapassar 600°C, inclusive localmente, pois isso teria, por efeito, danificar o catalisador, por exemplo,
10 degradando sua porosidade.

De preferência, na segunda etapa o tratamento térmico é efetuado, na totalidade ou em parte, a uma temperatura que varia de 350°C a 550°C.

A temperatura no interior do catalisador pode ser controlada, de
15 modo conhecido em si, por exemplo, por meio de termopares dispostos de modo apropriado na massa do catalisador.

A segunda etapa é efetuada em presença de oxigênio, por exemplo, por meio de um fluxo de gás que contém oxigênio. Esse gás pode ser constituído, por exemplo, de ar puro ou misturado com oxigênio adicional ou
20 com um gás inerte, em particular, o nitrogênio, de modo a aumentar ou diminuir a pressão parcial de oxigênio além e aquém do valor de 21 kPa.

O teor de oxigênio do gás é, de preferência, controlado de maneira a controlar melhor a temperatura de combustão. Esse teor pode ser fixo ou, ao contrário, variar ao longo do tempo durante a segunda etapa.

25 A vazão de gás é igualmente controlada, de modo a controlar a combustão.

A segunda etapa pode compreender várias fases, efetuadas em temperaturas diferentes e/ou em presença de quantidades variáveis de

oxigênio.

A duração total dessa segunda etapa depende geralmente da quantidade de catalisador a ser tratado, da sua composição, da quantidade de coque presente em sua superfície e das condições operatórias (temperatura, teor de oxigênio). Essa duração será tanto mais curta quanto mais elevada for à temperatura. Ela está geralmente compreendida entre 0,05 a 20 horas, de preferência, entre 0,1 a 10 horas.

A segunda etapa prossegue vantajosamente até que a obtenção de um teor de carbono do catalisador seja inferior ou igual a 2% em peso, de preferência, inferior ou igual a 1% em peso e, preferivelmente inferior ou igual a 0,5% em peso, em relação ao peso total do catalisador.

De acordo com a presente invenção, as referidas primeira e segunda etapas são consecutivas, ou seja, a segunda etapa é realizada imediatamente após a primeira etapa, sem nenhuma etapa intermediária de tratamento do catalisador. Assim, o processo de acordo com a presente invenção não compreende, em particular, uma etapa de secagem do catalisador entre a primeira e a segunda etapa. Deve-se notar que um eventual armazenamento do catalisador entre a primeira e a segunda etapa não é considerado como uma etapa de tratamento.

A associação das duas etapas de acordo com a presente invenção mostrou-se particularmente benéfica. Assim, a primeira etapa permite uma eliminação eficaz dos hidrocarbonetos presentes na superfície do catalisador, sem formação de coque adicional nem transformação do coque já presente, o que permite efetuar a segunda etapa em condições suaves, em particular, a uma temperatura menor e/ou por uma duração mais curta.

A propensão do coque presente no catalisador de ser eliminado pode ser facilmente avaliada por um teste de laboratório. Em particular, a cinética de combustão do coque presente no catalisador pode ser avaliada por

meio de um teste padrão, que consiste em determinar o tempo necessário para fazer abaixar a taxa de carbono do catalisador a um valor igual a 0,5% em peso, em relação ao peso total do catalisador.

O teste consiste em colocar o catalisador usado, previamente
5 destituído dos hidrocarbonetos, em um forno pré-aquecido, por exemplo, a 500°C e varrido por uma vazão de ar e em medir a velocidade de desaparecimento do carbono em função do tempo. Esse teste pode ser em particular, utilizado para prever e definir as condições operatórias da etapa de combustão do coque em escala industrial.

10 Em particular, o processo de acordo com a presente invenção mostrou-se conduzir a uma melhor cinética de combustão do coque.

Em relação aos processos de regeneração do estado da técnica, o processo de acordo com a presente invenção permite assim economias substanciais de energia e mostra-se mais eficaz em termos de atividade do
15 catalisador regenerado: a porosidade (volume poroso, superfície específica) do catalisador, bem como seus sítios ativos, é preservada, o que permite uma melhor cobertura do catalisador.

Além disso, em relação aos processos de regeneração do estado da técnica, o processo de acordo com a presente invenção mostrou que se
20 permite regenerar diretamente catalisadores usados sem efetuar a etapa preliminar de "lavagem de gases (*stripping*)" do catalisador, ou seja, de lavagem do catalisador por meio de um fluxo de gás, por exemplo, vapor de água ou nitrogênio.

De fato, os processos clássicos não permitem regenerar
25 diretamente catalisadores fortemente carregados de hidrocarbonetos, em virtude, em particular, dos riscos de inflamações, de explosões. Eles requerem, portanto, geralmente uma etapa preliminar de lavagem do catalisador, que pode ser realizada *in situ* ou *ex situ*.

Assim, o processo de acordo com a presente invenção permite, de um lado, fazer a economia da etapa preliminar de lavagem e, de outro lado, recuperar facilmente os hidrocarbonetos correspondentes, para aproveitá-los.

De acordo com um modo de realização preferido, os catalisadores
5 a regenerar por meio do processo de acordo com a presente invenção contêm de 1% a 40% em peso de hidrocarbonetos, em relação ao peso total do catalisador.

As duas etapas do processo de acordo com a presente invenção podem ser mais ou menos integradas. A primeira etapa pode ser efetuada, por
10 exemplo, em lote, com um único reator ou vários reatores em paralelo. Nesse último caso, a integração com a segunda etapa, que é de preferência, efetuada em modo contínuo, é mais fácil e permite reduzir a quantidade de armazenamento intermediário.

O processo de acordo com a presente invenção é realizado fora
15 do sítio, ou seja, fora da unidade na qual o catalisador é empregado. Em outras palavras, o catalisador deve ser descarregado da unidade, antes de ser regenerado em uma ou mais instalações distintas por meio do processo de acordo com a presente invenção.

O processo de regeneração de acordo com a presente invenção
20 pode, além das duas etapas descritas acima, compreender opcionalmente uma ou mais etapas de tratamento adicionais, efetuadas antes da primeira etapa, e/ou após a segunda etapa.

O processo de acordo com a presente invenção pode assim incluir uma ou mais etapa(s) final(ais) de ativação do catalisador, cuja
25 finalidade é ativar os sítios catalíticos imediatamente antes do emprego do catalisador.

O processo de acordo com a presente invenção permite regenerar de modo eficaz qualquer catalisador usado empregado no tratamento e/ou na

conversão de hidrocarbonetos nos campos do refino do petróleo e da petroquímica.

Esses catalisadores apresentam-se geralmente na forma de partículas sólidas de pequeno tais como esferas, partículas mais ou menos cilíndricas, extrudados. Eles apresentam uma superfície específica, medida pelo método BET, geralmente compreendida entre 50 m²/g e 500 m²/g, de preferência, entre 100 m²/g e 300 m²/g, um volume poroso, determinado por adsorção de nitrogênio, que varia de 0,25 mL/g a 1 mL/g e um diâmetro médio de poros, determinado por adsorção de nitrogênio, que varia de 7 nm a 20 nm.

Esses catalisadores compreendem um suporte poroso geralmente constituído de um ou mais óxidos inorgânicos refratários tais como as sílicas e/ou as aluminas, os zeólitos, sobre o qual podem ser depositados um ou mais metais cataliticamente ativos, escolhidos, por exemplo, entre os metais dos grupos VIII e VIB da classificação periódica dos elementos.

O processo de acordo com a presente invenção mostrou-se assim particularmente eficaz para a regeneração de catalisadores de hidrotratamento e/ou de hidroconversão de hidrocarbonetos. Pelos termos hidrotratamento e hidroconversão de hidrocarbonetos, são designados de modo conhecido em si tratamentos realizados em presença de hidrogênio e que se destinam a modificar a estrutura das moléculas de hidrocarbonetos e/ou a serem eliminados das misturas de hidrocarbonetos dos compostos indesejáveis tais como, em particular, os compostos sulfurados, nitrogenados, aromáticos, metálicos. Podem ser citados, a título de exemplos não limitativos, os processos hidrocraqueamento, de reformação, de hidrogenação e os processos chamados de hidrotratamento tais como os processos de hidrodessulfurização, de hidrodeazotização, de hidrodesaromatização, de hidrodesmetalização.

Os catalisadores empregados nesses processos contêm pelo

menos um metal do grupo VIII da classificação periódica dos elementos tais como, por exemplo, o cobalto, o níquel, o ferro, a platina, o paládio, associado a pelo menos um metal do grupo VIB tais como, por exemplo, o molibdênio, o tungstênio, o cromo. O teor de metal ou metais do grupo VIII está geralmente
5 compreendido entre 0,1% e 10% em peso em relação ao peso total do catalisador e o teor de metal ou metais do grupo VIB está geralmente compreendido entre 1% e 20% em peso em relação ao peso total do catalisador.

Esses metais são depositados sobre um suporte à base de um ou
10 mais óxidos minerais refratários tais como, em particular, as aluminas, as sílicas, as sílicas-aluminas, os zeólitos, os zircônios, os óxidos de titânio e de boro e as misturas de tais óxidos.

Em particular, o processo de acordo com a presente invenção é particularmente apropriado para a regeneração de catalisadores que contêm as
15 associações metálicas CoMo, NiMo, NiW, NiCoMo, depositadas sobre suportes à base de alumina.

O processo de acordo com a presente invenção mostrou-se da mesma forma particularmente eficaz para a regeneração de catalisadores a base de zeólitos.

20 Os exemplos a seguir são dados a título meramente ilustrativo da presente invenção.

EXEMPLOS

CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Nos exemplos a seguir, a propensão do coque presente no
25 catalisador de ser eliminado foi determinada por meio do seguinte teste, que permite determinar a cinética de combustão do coque a 500°C:

Uma amostra de catalisador usado é colocada em 4 cadinhos metálicos (250 mg de catalisador em cada cadinho), os quais são por sua vez

colocados em um forno ventilado, aquecido a 500°C. O fluxo de ar é bem elevado, bem além da estequiometria requerida pela reação de oxidação, de modo que a combustão seja efetuada a uma pressão parcial de oxigênio constante.

5 Os cadinhos são retirados um a um do forno em intervalos de tempo regulares e o teor de carbono residual da amostra de catalisador é determinado. Estabelece-se, assim, a curva que representa a evolução do teor de carbono residual do catalisador ao longo do tempo, o que permite determinar o tempo necessário para atingir um teor de carbono de 0,5% em
10 peso.

Esse tempo, expresso em minutos, é denominado a seguir de teste de regeneração "*régétest*".

Nos exemplos a seguir, o teste de regeneração permite um lado determinar a cinética de combustão do coque nas amostras de catalisador e,
15 de outro lado, constitui a segunda etapa de combustão do coque presente nessas mesmas amostras.

Nos exemplos a seguir, os teores de carbono e de enxofre dos catalisadores foram determinados por meio de um analisador de marca "LECO" e as superfícies específicas foram determinadas por meio do método BET.

20 Os teores hidrocarbonetos livres dos catalisadores foram determinados segundo a variação de peso de uma amostra submetida a uma extração com tolueno em soxhlet seguida de secagem em estufa a 140°C. O limite inferior de detecção desse método é de 0,3% em peso.

EXEMPLO 1 (COMPARATIVO)

25 Esse exemplo foi realizado a partir de um catalisador de hidrotratamento comercial usado à base de cobalto e de molibdênio sobre suporte de alumina, que contém 19,3% em peso de hidrocarbonetos, 25,6% em peso de carbono e 11,4% em peso de enxofre.

Esse catalisador foi submetido a uma primeira etapa de extração dos hidrocarbonetos e compostos voláteis sob gás inerte, da seguinte maneira: 100 g desse catalisador foram colocados em um forno tubular à temperatura ambiente e aquecidos a 450°C sob um fluxo de nitrogênio de 30 NI/h, observando um aumento de temperatura de 10°C/min e depois um patamar a 450°C de 3 horas.

No fim dessa primeira etapa, o catalisador foi analisado: ele contém menos de 0,3% em peso de hidrocarbonetos livres, 11,9% em peso de carbono e 12,4% em peso de enxofre.

O "teste de regeneração" conduz a um tempo de 29 minutos.

O catalisador regenerado assim obtido apresenta um teor de carbono de 0,1% em peso, um teor de enxofre de 0,4% em peso e uma superfície específica de 188 m²/g.

EXEMPLO 2 (DE ACORDO COM A INVENÇÃO)

Este exemplo foi realizado a partir do mesmo catalisador comercial usado que o empregado no exemplo 1.

Esse catalisador foi submetido a uma primeira etapa de extração dos hidrocarbonetos e compostos voláteis por varredura do catalisador por meio de dióxido de carbono (CO₂) no estado supercrítico, da seguinte maneira:

O dióxido de carbono é levado acima de sua temperatura crítica (31°C) e de sua pressão crítica (74.10⁵ Pa).

100g de catalisador usados são colocados em um cadinho permeável metálico colocado em um dispositivo de extração, varrido pelo CO₂ supercrítico com uma vazão de 200 kg/h, a uma temperatura de 80°C e uma pressão de 10 MPa (10.10⁶ Pa) e por uma duração de extração de 3 horas.

Os hidrocarbonetos, dissolvidos e arrastados pelo fluxo de CO₂ supercrítico, são coletados em receptáculo distinto, no qual a pressão do CO₂ é abaixada de modo a fazê-lo passar para o estado gasoso.

No fim dessa primeira etapa, o catalisador é analisado: ele contém menos de 0,3% em peso de hidrocarbonetos livres, 11,1% em peso de carbono e 12,4% em peso de enxofre.

O "teste de regeneração" conduz a um tempo de 17 minutos.

5 O catalisador regenerado assim obtido apresenta um teor de carbono de 0,1% em peso, um teor de enxofre de 0,4% em peso e uma superfície específica de 190 m²/g.

EXEMPLO 3 (COMPARATIVO)

Este exemplo foi realizado a partir de um catalisador comercial
10 usado empregado em petroquímica, à base de zeólito e que contém 5,2% em peso de hidrocarbonetos e 10,2% em peso de carbono.

100g desse catalisador foram submetidos a uma primeira etapa de extração dos hidrocarbonetos e compostos voláteis sob gás inerte e essa etapa foi realizada de modo rigorosamente idêntico ao descrito no exemplo 1.

15 No fim dessa primeira etapa, o catalisador foi analisado: ele contém menos de 0,3% em peso de hidrocarbonetos livres e 9,4% em peso de carbono.

O "teste de regeneração" conduz a um tempo de 82 minutos.

O catalisador regenerado assim obtido apresenta um teor de
20 carbono de 0,1% em peso e uma superfície específica de 295 m²/g.

EXEMPLO 4 (DE ACORDO COM A INVENÇÃO)

Este exemplo foi realizado a partir do mesmo catalisador comercial usado que o empregado no exemplo 3.

100 g desse catalisador foram submetidos a uma primeira etapa
25 de extração dos hidrocarbonetos e compostos voláteis por varredura do catalisador por meio de dióxido de carbono (CO₂) no estado supercrítico, de um modo rigorosamente idêntico ao descrito no exemplo 2.

No fim dessa primeira etapa, o catalisador é analisado: ele

contém menos de 0,3% em peso de hidrocarbonetos livres e 9,1% em peso de carbono.

O "teste de regeneração" conduz a um tempo de 65 minutos.

O catalisador regenerado assim obtido apresenta um teor de carbono de 0,1% em peso e uma superfície específica de 299 m²/g.

EXEMPLO 5 (COMPARATIVO)

Este exemplo foi realizado a partir de um catalisador de hidrotratamento de resíduos comercial semifrescos, à base de níquel e de molibdênio sobre suporte de alumina.

Esse catalisador foi carregado novo em uma unidade industrial e após a colocação em contato com a carga, apresentou, desde o início, uma eficácia insuficiente. Esse catalisador, impregnado de gasóleo, foi, portanto, descarregado da unidade, para ser regenerado.

Ele contém 39,4% em peso de hidrocarbonetos e 35% em peso de carbono.

100g desse catalisador foram submetidos a uma primeira etapa de extração dos hidrocarbonetos e compostos voláteis sob gás inerte, sendo que essa etapa é realizada de um modo rigorosamente idêntico ao descrito no exemplo 1.

No fim dessa primeira etapa, o catalisador foi analisado: ele contém menos de 0,3% em peso de hidrocarbonetos livres e 5,5% em peso de carbono.

O "teste de regeneração" conduz a um tempo de 12 minutos.

O catalisador regenerado assim obtido apresenta um teor de carbono de 0,1% em peso e uma superfície específica de 170 m²/g.

EXEMPLO 6 (DE ACORDO COM A INVENÇÃO)

Este exemplo foi realizado a partir do mesmo catalisador comercial semifresco que o empregado no exemplo 5.

100 g desse catalisador foram submetidos a uma primeira etapa de extração dos hidrocarbonetos e compostos voláteis por varredura do catalisador por meio de dióxido de carbono (CO_2) no estado supercrítico, de um modo rigorosamente idêntico ao descrito no exemplo 2.

- 5 No fim dessa primeira etapa, o catalisador é analisado: ele contém menos de 0,3% em peso de hidrocarbonetos livres e 1,5% em peso de carbono.

O "teste de regeneração" conduz a um tempo de 4 minutos.

- O catalisador regenerado assim obtido apresenta um teor de
10 carbono de 0,1% em peso e uma superfície específica de $172 \text{ m}^2/\text{g}$.

Os resultados obtidos nos exemplos 1 a 6 acima estão reunidos no exemplo 5:

Ex.	Catalisador	Etapas	% em peso de hidrocarbonetos livres após a 1ª etapa	% em peso de carbono após a 1ª etapa	Teste de regeneração (min)	Superfície específica no fim da regeneração (m^2/g)
1	CoMo em alumina, usado	Evaporação sob nitrogênio	<0,3	11,9	29	188
2	CoMo em alumina, usado	Lavagem por CO_2 supercrítica	<0,3	11,1	17	190
3	Zeólito, usado	Evaporação sob nitrogênio	<0,3	9,4	82	295
4	Zeólito, usado	Lavagem por CO_2 supercrítica	<0,3	9,1	65	299
5	NiMo em alumina, semifresco	Evaporação sob nitrogênio	<0,3	5,5	12	170

Ex.	Catalisador	Etapa 1	% em peso de hidrocarbonetos livres após a 1ª etapa	% em peso de carbono após a 1ª etapa	Teste de regeneração (min)	Superfície específica no fim da regeneração (m ² /g)
6	NiMo em alumina, semifresco	Lavagem por CO ₂ supercrítica	<0,3	1,5	4	172

Os resultados demonstram que o processo de acordo com a presente invenção permite efetuar a etapa de combustão do coque em condições sensivelmente mais suaves, ou seja, por durações visivelmente reduzidas.

- 5 É também possível usar esse ganho para efetuar a combustão do coque por uma duração idêntica à dos processos comparativos, mas a uma temperatura inferior.

Essas vantagens permitem, além de um ganho notável de energia, uma melhor restauração da atividade do catalisador.

REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO DE REGENERAÇÃO FORA DO SÍTIO DE UM CATALISADOR SÓLIDO, caracterizado pelo fato de que compreende as duas etapas consecutivas indicadas a seguir:

5 - uma primeira etapa de lavagem do catalisador por meio de um ou mais fluidos no estado supercrítico, de maneira a extrair do catalisador pelo menos uma parte dos hidrocarbonetos presentes na superfície desse catalisador, seguida de

 - uma segunda etapa de combustão de pelo menos uma parte do
10 coque presente na superfície do catalisador, por tratamento térmico desse catalisador em presença de oxigênio e a uma temperatura que varia de 300°C a 600°C.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o fluido no estado supercrítico é selecionado
15 entre dióxido de carbono, água, alcanos leves, tais como, em particular, o metano, o etano, o propano, o butano, o pentano e suas misturas.

3. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que o fluido no estado supercrítico é o dióxido de carbono.

20 4. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa é efetuada a uma temperatura superior ou igual a 31°C e a uma pressão superior ou igual a 7,38 MPa.

5. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa é efetuada a uma
25 temperatura que varia de 35°C a 250°C e, de preferência, de 50°C a 100°C.

6. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa é efetuada a uma pressão que varia de 7,5 a 60 MPa e, de preferência, de 8 a 40 MPa e, mais

preferivelmente, de 8 a 20 MPa.

7. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizado pelo fato de que quando o fluido no estado supercrítico for água, a primeira etapa é efetuada a uma temperatura superior ou igual a 374°C e a
5 uma pressão superior ou igual a 22,1 MPa.

8. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que o fluido no estado supercrítico é empregado puro, ou em mistura com um ou mais cossolvente(s) e/ou aditivo(s), para variar seu poder de extração dos hidrocarbonetos.

10 9. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 6 e 8, caracterizado pelo fato de que o fluido no estado supercrítico é o dióxido de carbono, que contém de 1% a 15% em peso de água.

10. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que a primeira etapa é efetuada ao circular uma
15 quantidade de fluido no estado supercrítico, expressa como a relação entre a vazão horária ponderal do fluido no estado supercrítico e o peso do catalisador, compreendida entre 10 h⁻¹ e 3000 h⁻¹ e, de preferência, entre 100 h⁻¹ e 1000 h⁻¹.

11. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa é efetuada, na totalidade
20 ou em parte, a uma temperatura que varia de 350°C a 550°C.

12. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizado pelo fato de que a segunda etapa prossegue até que a obtenção de um teor de carbono do catalisador seja inferior ou igual a 2% em peso, de preferência, inferior ou igual a 1% em peso e, mais preferivelmente
25 inferior ou igual a 0,5% em peso, em relação ao peso total do catalisador.

13. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de ser isento da etapa preliminar de "lavagem de gases (*stripping*)" do catalisador, ou seja, de lavagem do catalisador por meio

de um fluxo de gás, tal como o vapor de água ou nitrogênio.

14. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que o catalisador a ser regenerado contém de 1% a 40% em peso de hidrocarbonetos, em relação ao peso total do catalisador.

15. PROCESSO, de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizado pelo fato de que o catalisador é um catalisador de tratamento e/ou de conversão de hidrocarbonetos e, de preferência, um catalisador de hidrotratamento e/ou de hidroconversão de hidrocarbonetos.

RESUMO**“PROCESSO DE REGENERAÇÃO FORA DO SÍTIO DE UM CATALISADOR SÓLIDO”**

A presente invenção se refere a um processo de regeneração fora
5 da unidade de um catalisador sólido, que compreende duas etapas consecutivas: uma primeira etapa de lavagem do catalisador por meio de um ou mais fluido(s) no estado supercrítico, de maneira a extrair do catalisador pelo menos uma parte dos hidrocarbonetos presentes na superfície desse catalisador, seguida de uma segunda etapa de combustão de pelo menos uma
10 parte do coque presente na superfície do referido catalisador, por tratamento térmico desse catalisador em presença de oxigênio e a uma temperatura que varia de 300°C a 600°C.