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

(11) PI 0720688-7 B1

(22) Data do Depósito: 07/12/2007

(45) Data de Concessão: 27/12/2016

(54) Título: PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO DE UMA MISTURA CONSTITUÍDA DE ÓLEOS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL E DE CORTES PETROLÍFEROS COM INJEÇÃO DOS ÓLEOS EM TÊMPERA SOBRE A ÚLTIMA CAMADA CATALÍTICA

(51) Int.Cl.: C10G 3/00; C10G 45/02; C10G 65/04

(30) Prioridade Unionista: 22/12/2006 FR 06 11408

(73) Titular(es): IFP

(72) Inventor(es): KARIN MARCHAND; FABRICE BERTONCINI

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PROCESSOS DE HIDROTRATAMENTO DE UMA MISTURA CONSTITUÍDA DE ÓLEOS DE ORIGEM VEGETAL OU ANIMAL E DE CORTES PETROLÍFEROS COM INJEÇÃO DOS ÓLEOS EM TÊMPERA SOBRE A ÚLTIMA CAMADA CATALÍTICA".**

DOMÍNIO TÉCNICO DA INVENÇÃO

A presente invenção refere-se aos processos de hidrotratamento de uma carga constituída de uma mistura de óleos de origem vegetal ou animal e de cargas petrolíferas, visando a produzir bases combustíveis de óleos combustíveis.

ESTADO DA TÉCNICA

Em um contexto internacional marcado pelo aumento rápido das necessidades de combustíveis, em particular de bases de óleos combustíveis na comunidade européia, a busca 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 ou animal, oriundos da conversão da biomassa lignocelulósica ou oriundos da produção de óleos vegetais ou de gorduras animais, conheceu nesses últimos anos um grande revigoramento de interesse, em razão do aumento do custo das matérias fósseis. Da mesma forma, os biocombustíveis tradicionais (etanol ou ésteres metílicos de óleos vegetais principalmente) adquiriram um real estatuto de complemento aos combustíveis de tipo petrolíferos em pools de combustíveis. Além disso, os processos conhecidos até hoje que utilizam óleos vegetais ou gorduras animais estão na origem de emissões importantes de CO_2, conhecidas por esses efeitos negativos sobre meio ambiente uma melhor utilização dessas biofontes, como, por exemplo, sua integração no pool de combustível apresentaria, portanto, uma vantagem certa.

A produção de bases combustíveis é cada vez mais identificada como uma nova saída atraente pelo mundo agrícola, e isto particularmente para os produtores de óleos vegetais, oriundos da moagem de grãos oleagi-

nosos como a colza, a soja ou o girassol. Com efeito, esses óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos sob a forma de triglicerídeos, tendo longas cadeias alquilas, cuja estrutura correspondente às parafinas normais dos cortes de óleos combustíveis (comprimento de cadeia de 12 a 24 átomos de carbono, segundo a natureza do óleo vegetal). Inadaptados à alimentação direta dos motores a diesel modernos, esses óleos vegetais devem ser previamente transformados.

Uma das abordagens existentes se baseia na operação de transesterificação com um álcool, como o metanol, que leva aos ésteres metílicos de óleos vegetais (EMHV) comumente denominados biodiesel. Essa via é hoje amplamente empregada na Europa, já que a produção de EMHV aumentou assim, de maneira muito importante nos últimos 10 anos, para atingir 1,5 Mt em 2003 (a taxa de aumento anual médio é de 35% entre 1992 e 2003). Essa produção é notadamente sustentada pela diretiva européia sobre a promoção dos biocombustíveis (2003/30/CE) que fixa objetivos crescentes de consumo em biocombustíveis no domínio dos transportes. Esses consumos deverão representar no mínimo 2% em 2005, 5,75% em 2010 e 8% (percentagens medidas em energia) em 2015 de consumos globais de gasolina e de óleos combustíveis utilizados nos transportes. Todavia, esse tipo de processo é relativamente oneroso e necessita de limitar o tipo de óleos vegetais, a fim de respeitar as especificações do biodiesel. Além disso, as cargas para esse tipo de processo devem ser cuidadosamente selecionadas, embora um certo número de óleos vegetais não possa ser tratado dessa maneira. Enfim, as propriedades a frio desses produtos constituem também um fator limitado.

Uma outra abordagem consiste em explorar diretamente os óleos vegetais via a transformação dos óleos vegetais em seus derivados ácidos graxos, graças a processos de hidrorrefinação ou de hidroconversão, cujos catalisadores são também conhecidos do técnico por suas propriedades de hidrodesoxigenação [E. Laurent, B. Delmon, Appl. Catal. A 109 (1) 1994 77-96 e 97-115]. Nesse caso, os triglicerídeos são convertidos em derivados principalmente parafínicos e saturados, que constituem, então, exce-

lentes bases para o pool de gasóleo, devido aos seus bons índices de cetano.

Existe, portanto, uma grande necessidade da indústria da refinação do petróleo para tratar os óleos de origem vegetal ou animal, se possível pelo menor custo e considerando-se unidades existentes.

Várias patentes abrangem esses domínios de interesse:

A patente US 5.233.109 descreve a utilização de craqueamento térmico ou catalítico de óleos vegetais que levam a uma ampla faixa de produtos como parafinas, mas também derivados aromáticos e derivados insaturados na faixa de ebulição das gasolinas e dos óleos combustíveis. Esse processo produz, portanto, derivados não diretamente valorizáveis como bases combustíveis de óleos combustíveis e particularmente penalizando pelo respeito das especificações de uso (estabilidade à oxidação).

As patentes US 4.992.605 e US 5.705.722 descrevem processos de produção de bases para o pool de gasóleo produzidas a partir da transformação direta de óleos vegetais (colza, palma, soja, girassol) ou de biomassa lignocelulósica em hidrocarbonetos saturados, após hidrotratamento ou hidrorrefinação desses produtos sozinhos.

Os processos de conversão descritos são operados a pressões compreendidas entre 0,48 e 1,52 MPa e a temperaturas compreendidas entre 350 e 450°C, permitindo obter produtos de elevado índice de cetano. Os aditivos pró-cetano assim obtidos são misturados ao óleo combustível com teores de 5 a 30% em volume.

Além disso, essas duas patentes apresentam como inconveniente maior um consumo de hidrogênio elevado essencialmente devido às insaturações presentes nas cargas compostas de óleos vegetais e ao fato de o oxigênio nos triglicerídeos ser geralmente decomposto por hidrodesoxigenação em presença de catalisador de hidrotratamento.

A esse respeito, a patente EP 1.681.337 constitui uma melhoria, já que propõe um processo que utiliza apenas pequenas quantidades de hidrogênio. Trata-se de um processo de descarboxilação/descarbonilação sobre catalisadores do grupo VIII previamente reduzido a uma temperatura

compreendida entre 100 e 500°C. As reações são em seguida feitas a uma temperatura compreendida entre 200 e 400°C a uma pressão compreendida entre 1 e 15 MPa. Nesse caso, a reação de descarboxilação/descarbonilação produz hidrocarbonetos saturados CO_2 ou do CO, respectivamente. O hidrogênio não é mais necessário, com exceção para conservar a fase catalítica sob a forma metálica e/ou conservar o catalisador de uma desativação muito rápida.

Por outro lado, o fato de operar a essas temperaturas aumenta os riscos de polimerização das cargas vegetais ou animais contendo numerosas insaturações, o que leva à formação de partículas sólidas, ocasionando problemas de operabilidade para unidades com camada fixa.

Os produtos formados por esse processo não são diretamente explorados como base combustível, em razão de propriedades ruins a frio.

Para contornar essas limitações sobre as propriedades de manutenção a frio, outras patentes descrevem o encadeamento de uma etapa de hidrogenação e de isomerização dos óleos vegetais, a fim de poder obter uma mistura de hidrocarbonetos saturados ramificados, cujas propriedades de manutenção a frio são conhecidas do técnico como sendo superiores àquela dos mesmos compostos não-ramificados. A patente FI 100248 refere-se à hidrogenação dos ácidos graxos ou triglicerídeos em n-parafinas, seguida de uma etapa de isomerização. A patente EP 1.396.531 descreve um processo de hidrotratamento para realizar a hidrodesoxigenação sob 5 a 10 MPa e de 300 a 500°C, seguida de uma etapa de isomerização também sob 2 a 10 MPa e de 300 a 400°C. Essas temperaturas de operações são críticas face a riscos de operabilidade ligados à degradação dos óleos vegetais.

Enfim, a patente EP 1.693.432 descreve um processo que permite a hidroconversão de uma mistura de óleos vegetais (de 1% a 75% em volume) e de hidrocarbonetos (de 99% a 25% em volume) em um reator de hidrotratamento, sob uma pressão de 4 MPa a 10 MPa, com uma camada catalítica de tipo NiMo ou CoMo operado a uma temperatura compreendida entre 320°C e 400°C. O interesse dessa abordagem é o ganho em termos de índice de cetano e de diminuição de densidade fornecidos pela mistura com

o óleo vegetal em relação às propriedades obtidas por tratamento direto da base petrolífera. Além disso, a mistura das cargas hidrocarbonadas com os óleos vegetais permite melhorar as propriedades a frio dos efluentes obtidos em relação àqueles que seriam obtidos por um tratamento dos óleos vegetais sozinhos. Os catalisadores de hidrotratamento são sulfetos de metais de transição do grupo VIB promovidos por metais do grupo VIII. A presença de compostos oriundos de corte petrolífero não-dessulfurado permite uma pressão parcial em H_2S superior à pressão parcial mínima necessária à estabilidade do catalisador.

Esse processo apresenta, todavia, vários inconvenientes. O primeiro inconveniente reside na utilização de uma única etapa para o cotratamento do óleo vegetal e da base petrolífera. De fato, isto é limitador para a colocação em operações ótimas dos catalisadores de hidrotratamento, que devem operar as reações de descarboxilação-descarbonilação e, desoxigenação e hidrodissulfuração simultaneamente. Ainda, as condições de operação que permite favorecer as reações de descarbixilação e descarbonilação portanto, conseguir uma redução do consumo de hidrogênio em relação à hidrodesoxigenação são mais suaves do que aquelas necessárias para serem conseguidas as especificações desejadas em enxofre efluente. A atividade e a estabilidade do catalisador, tal como utilizado nessa patente são penalizadas em razão da formação dos coprodutos das reações de hidrodesoxigenação e de descarboxilação e/ou descarbonilação que são respectivamente a água e o CO e/ou de CO_2. Essas moléculas são, com efeito, bem conhecidas do técnico por seu efeito respectivamente de desativação e de inibição sobre os catalisadores de hidrotratamento (US 2003/0221994). Seria, portanto, interessante poder se livrar desses coprodutos, de modo a permitir melhor atividade do catalisador, limitando a presença de inibidores e maior duração de ciclo da unidade (estabilidade do catalisador, limitando os efeitos nefastos devido à presença de água). O cotratamento da base petrolífera e óleo vegetal levam, portanto, ao envelhecimento rápido dos catalisadores e a uma degradação dos desempenhos de hidrodessulfuração dos catalisadores. Em particular, não é feita a menção nessa patente de desem-

penho de hidrodessulfuração do processo e da qualidade dos produtos formados face ao conjunto das especificações de uso dos combustíveis óleos combustíveis. Considerando-se a ocasião da operação de carregamento, descarregamento, do preço das matérias-primas dos catalisadores e de sua reciclagem, parece importante para os refinadores maximizar a duração de ciclo da unidade e, por conseguinte, o tempo de vida do catalisador de hidrotratamento, permitindo obter óleos combustíveis nas especificações.

Enfim, a orientação do mecanismo de transformação dos óleos vegetais (via hidrodesoxigenação ou via descarboxilação/descarbonilação) é tornada difícil nas condições operacionais requeridas para realizar a hidrodessulfuração da base óleo combustível. Ora, essa orientação é muito importante em termos de consumo de hidrogênio. Com efeito, não é estranho ao técnico que o consumo de hidrogênio permaneça um parâmetro crítico, considerando-se sua pouca disponibilidade nas refinarias. É, portanto, importante minimizar seu consumo. O fato de as condições operacionais ótimas diferir para as reações pesquisadas é, portanto, muito limitador nesse caso do cotratamento dos óleos vegetais e petrolíferos feito em uma só etapa.

O segundo inconveniente desse processo reside no procedimento de colocação em temperatura do óleo vegetal previamente à sua introdução no misturador, depois na unidade de hidrotratamento propriamente dita. Com efeito, é conhecido do técnico que a elevação em temperatura (> 150°C) dos óleos vegetais favorece muito a formação de goma ou de polímeros pesados por degradação térmica ou por termooxidação de um óleo vegetal (A Rossignol-Castera. "La thermo-oxydation des huiles vegétales" Instituto dos corpos graxos ITERG – 2006). Esse fenômeno é acentuado pela presença de insaturações dos ácidos graxos e de traços de metais (tais como Cu, Fe, Zn, Al). Essas reações produzem principalmente polímeros de triglicerídeos ou de triglicerídeos previamente oxidados, seja por formação de ponte epóxida, seja por oligomerização das duplas ligações (mecanismo radicalar) (J.L. PERRIN et coll. "Etude analytique profonde d'huiles chauffées – Techniques analytiques et essais préliminaires" Revista francesa dos cor-

pos graxos, 1992, volume 32, Nº 4, p. 151-158). Esses compostos são incômodos para a condução do processo, pois são capazes de entupir o reator ou gerar produtos de degradação não desejados.

Além disso, outros compostos presentes minoritariamente nos óleos vegetais (casos de fosfolipídios, teor tipicamente inferior a 1%) são capazes de gerar em temperatura géis que induzem perdas de cargas, quando da condução do processo. O fato de o aquecimento e as condições operacionais descritos nessa patente serem severos, pode induzir a degradações dos óleos vegetais nefastos ao bom funcionamento da unidade (entupimento, perda de carga, operabilidade).

Existe, portanto, uma necessidade industrial e ambiental forte para melhorar as condições de cotratamento das misturas constituídas de óleos de origem vegetal ou animal e de bases petrolíferas, a fim de produzir combustíveis.

A utilização de duas camadas catalíticas com separação intermediária é bem conhecida do técnico. Quando qualquer efluente da primeira camada é enviado, após remoção, para a segunda, um processo integrado pode ser aplicado, tal como na US 5.110.444. Quando uma parte somente do efluente da primeira camada vai para a segunda, um outro tipo de processo integrado foi descrito no pedido de patente de invenção WO 2003/044131A1. Nesses produtos, a segunda camada catalítica serve de acabamento, para empurrar a conversão dos compostos sulfurados, nitrogenados ou aromáticos realizada na primeira camada. Assim, o acréscimo em mistura com os efluentes da primeira seção catalítica, e quanto mais está em imersão, de um fluxo externo ao processo que necessita na segunda camada de um novo tipo de reação catalítica que não ocorre na primeira camada catalítica, não é descrito nesses documentos.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um processo de hidrotratamento que utiliza duas unidades (HDS1 e HDT2) em série com (1) uma etapa de hidrodessulfuração profunda de um corte petrolífero proveniente da destilação ou de uma unidade de conversão, a fim de respeitar o teor em enxofre requeri-

do pelas especificações de uso, (2) a introdução entre as duas camadas catalíticas de um fluxo de óleos de origem vegetal ou animal (de 1 a 99% em volume) em mistura com uma parte efluente oriunda do HDS1 (de 99% a 1%), (3) o hidrotratamento suave HDT2 em comistura do óleo e do efluente de HDS1 para produzir bases combustíveis diretamente nas especificações, notadamente em termos de teor em enxofre (inferior a 50 mg/kg e, de preferência, inferior a 10 mg/kg), densidade e propriedades de manutenção a frio.

Cada etapa pode compreender um ou vários reatores, uma ou várias zonas (ou camadas) catalíticas, e utilizar catalisadores, idênticos ou diferentes.

A aplicação do processo, de acordo com a invenção, permite reduzir o custo do tratamento dos óleos de origem vegetal ou animal para a obtenção de óleos combustíveis nas especificações em relação a uma unidade específica dedicada tipo esterificação, incorporando seu tratamento em um esquema de refinaria existente com uma unidade de hidrodessulfuração existente (HDS1).

O custo do tratamento dos óleos vegetais para obtenção de óleos combustíveis nas especificações pode também ser reduzido em relação a um esquema em cotratamento em uma ou duas etapas, pois os fluxos de óleos de origem vegetal ou animal são fracos em relação aos fluxos de destilados médios que uma refinaria-padrão pode ser levada a tratar. Os custos das utilidades da segunda unidade de tamanho, mais modesta do que a primeira, são reduzidos, já que os óleos estão em comistura apenas com somente uma pequena parte do fluxo hidrocarbonado hidrotratado oriundo da primeira etapa.

O processo, de acordo com a invenção, permite também reduzir o custo do tratamento dos óleos de origem vegetal ou animal, incorporando seu tratamento, por um lado, em um esquema de refinaria existente e compreendendo uma unidade de hidrodessulfuração (HDS1) e, por outro, após a etapa prévia de hidrodessulfuração profunda, evitando assim os efeitos inibidores gerados pelos subprodutos oriundos da transformação dos óleos (CO, CO_2, etc) sobre essa primeira unidade em relação a um esquema em cotra-

tamento em uma única etapa.

O processo, de acordo com a invenção, permite a utilização de uma faixa mais larga de óleos de origem vegetal ou animal em relação aos processos existentes para a obtenção de óleo combustível nas especificações, notadamente sem ser limitado pela pouca estabilidade térmica ou pelos problemas de polimerização inerentes às características químicas dessas cargas.

O custo do tratamento dos óleos é também minimizar, graças à sua incorporação em um fluxo em temperatura de efluentes oriundos da unidade de hidrodessulfuração existentes (HDS1) e sob pressão parcial de hidrogênio, evitando os riscos de degradação térmica dos óleos vegetais nos equipamentos de preaquecimento do processo (reações parasitas de polimerização ou de termodegradação dos triglicerídeos e de outros constituintes dos óleos vegetais nos trocadores ou nos fornos de preaquecimento) em relação a um esquema em cotratamento em uma única etapa. Com efeito, os problemas de operabilidade estão frequentemente na origem de parada das unidades que penalizam no plano econômico.

O processo, de acordo com a invenção, permite melhor estabilidade térmica do óleo, graças ao ajuste da relação de mistura com os efluentes hidrocarbonados, quando de sua introdução entre as duas camadas catalíticas e ao ajuste da pressão parcial de hidrogênio. O aquecimento dos óleos de origem vegetal ou animal é diretamente feito por transferência de calor entre os efluentes da primeira unidade e dos óleos introduzidos, antes da segunda seção reacional.

A atividade do catalisador de hidrotratamento dos destilados utilizados na unidade de hidrodessulfuração (HDS1) é melhorada em relação a um esquema em cotratamento em uma única etapa, já que o fluxo de óleos é injetado em uma segunda camada catalítica.

Da mesma forma, a atividade e a estabilidade do catalisador de hidrotratamento dos óleos utilizados na unidade de hidrotratamento suave (HDT2) são também melhoradas, em relação a um esquema em cotratamento em uma única etapa, colocando-se em condições operacionais (notada-

mente temperatura), permitindo orientar um esquema de transformação o mais favorável em termos de consumo de hidrogênio e limitando o craqueamento ou a degradação térmica dos triglicerídeos, ajustando a temperatura de operação da segunda camada.

O consumo de hidrogênio pode também ser limitado, utilizando-se parcial ou totalmente o hidrogênio de reciclo da primeira seção reacional para a segunda. Além disso, não é necessário utilizar hidrogênio sob pressão para limitar a exotermia da primeira seção reacional, já que a têmpera vai ser realizada pelos óleos vegetais.

DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

- A figura 1 representa um esquema de processo, de acordo com a invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

O processo da presente invenção é um processo de hidrotratamento que utiliza duas unidades (HDS1 e HDT2) em série com (1) uma etapa de hidrodessulfuração profunda de um corte petrolífero proveniente da destilação ou de uma unidade de conversão, a fim de respeitar o teor em enxofre requerido pelas especificações de uso, (2) a introdução em têmpera entre as duas camadas catalíticas de um fluxo de óleos de origem vegetal ou animal (de 1 a 99% em volume) para constituir uma mistura com uma parte do efluente oriundo de HDS1 (de 99% a 1%), (3) o hidrotratamento suave HDT2 em comistura do óleo e do efluente de HDS1 para produzir bases combustíveis de óleo combustível diretamente nas especificações, notadamente em termos de teor em enxofre inferior a 50 mg/kg e, de preferência, a 10 mg/kg), densidade e propriedades de manutenção a frio.

Vantajosamente, a mistura é constituída de 1 a 50% de óleos de origem vegetal ou animal e de 99 a 50% de bases petrolíferas.

Quando do hidrotratamento (HDT), as reações sofridas pela carga são as seguintes:

- a reação de descarbonilação representa o conjunto das reações que permitem retirar um oxigênio e um carbono de um grupamento carboxílico, formando monóxido de carbono;

- a reação de descarboxilação representa o conjunto das reações, permitindo retirar um grupamento carboxila de um grupamento carboxílico formando dióxido de carbono;

- a reação de hidrodesoxigenação corresponde às reações que chegam à formação de água em presença de hidrogênio.

Por hidrodessulfuração (HDS), são designadas as reações que permitem retirar o enxofre da carga petrolífera com produção de H_2S.

Por hidrodesnitrogenação (HDN), são designadas as reações que permitem retirar o nitrogênio da carga petrolífera com produção de NH_3.

Cada etapa pode compreender um ou vários reatores, uma ou várias zonas (ou camadas) catalíticas, e utilizar catalisadores idênticos ou diferentes. É sim possível adaptar as condições de tratamento em cada uma das unidades e/ou zonas.

A introdução do óleo vegetal em têmpera na cabeça da segunda camada catalítica permite se livrar da presença de monóxido de carbono (CO), de dióxido de carbono (CO_2) e de água (H_2O), oriundos do hidrotratamento dos triglicerídeos que constituem o óleo sobre a primeira camada catalítica, quando da etapa de dessulfuração profunda (HDS_1) do corte petrolífero. Sendo esses compostos conhecidos por seus efeitos de desativação e/ou inibição, isto permite obter uma melhor atividade do catalisador HDS1. A introdução em têmpera do óleo de origem vegetal ou animal permite, portanto, não penalizar a atividade e a estabilidade do catalisador da unidade HDS1 sobre esse ponto e conseguir um teor em enxofre efluente próximo das especificações requeridas.

A introdução em têmpera permite facilitar tanto mais a segunda etapa, quanto mais a remoção ligada à separação em dois fluxos distintos permite eliminar o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o amoníaco (NH_3) ligados às reações de hidrodessulfuração, hidrogenação, depois hidrodesnitrogenação dos compostos que fazem parte do corte petrolífero.

O hidrotratamento da mistura óleo/corte petrolífero à mais baixa temperatura, até mesmo à menor pressão, no caso em que as duas seções catalíticas são formadas das duas unidades distintas.

Em particular, graças ao processo, de acordo com a invenção, torna-se possível escolher a orientação do mecanismo de transformação dos óleos, quando da segunda etapa HDT2: via hidrodesoxigenação ou via descarboxilação/descarbonilação.

É, portanto, vantajoso tirar proveito dos fluxos de cortes petrolíferos, para introduzir o fluxo de óleos de origem vegetal ou animal, diluindo-os, por um lado, e, por outro lado, a colocação sob pressão parcial desses fluxos com o hidrogênio pode permitir inibir os fenômenos de polimerização ou de acoplamentos radicalares.

As cargas utilizadas, por um lado, são compostas de corpos graxos, portanto correspondem a uma substância natural ou elaborada, de origem animal ou vegetal, contendo principalmente triglicerídeos. Isto agrupa essencialmente óleos oriundos de recursos renováveis, tais como as gorduras e os óleos provenientes dos recursos vegetais e animais (como a banha, o sebo, as gorduras de galinha, as gorduras dos ossos, os óleos de peixes e as matérias graxas de origem leiteira), assim como os compostos e as misturas que são aí derivados, como os ácidos graxos ou os ésteres de alquila de ácidos graxos. Os produtos oriundos da reciclagem das gorduras animais e dos óleos vegetais da indústria alimentícia são também utilizáveis, puros ou em misturas com outras classes de constituintes, anteriormente descritas.

As cargas preferidas são os óleos vegetais oriundos dos grãos oleaginosos como os óleos de colza, de colza erúcica, de soja, de girassol, de palma, de copra, de palmeira, de amendoim, de oliva, de milho, de manteiga de cacau, de noz, de linho, assim como de qualquer outro vegetal. Esses óleos vegetais são constituídos muito majoritariamente de ácidos graxos sob a forma de triglicerídeos (geralmente a mais de 97%), tendo longas cadeias alquilas que variam de 8 a 24 átomos de carbono como os ácidos graxos butírico, caproico, caprílico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, palmitoleico, esteárico, oleico, linoleico, linolênico, de amendoim, gadoleico, eicosapentanoico (EPA), beênico, erúcico, docosa-hexaeoico (DHA) e lignocérico.

Os derivados de sais de ácidos graxos, de ésteres alquílicos de ácidos graxos ou de ácidos graxos livres que podem ser produzidos por hi-

drólise, por fracionamento ou por transesterificação, por exemplo, dos triglicerídeos ou das misturas desses óleos e de seus derivados entram também na definição da carga "óleos de origem vegetal ou animal" no sentido da presente invenção.

As cargas particularmente preferidas são os óleos vegetais de colza, de colza erúcico, de soja, de girassol ou de girassol oleico (ácidos graxos em C16 majoritários), de palma (ácidos graxos em C18 majoritários) e de copra e de palmeira (ácidos graxos C12-C14 majoritários) ou misturas desses óleos e de seus derivados.

Por outro lado, a carga hidrocarbonada típica do processo, de acordo com a invenção, é uma carga de destilados médios. No sentido da presente descrição, o termo destilado médio designa frações hidrocarbonadas que têm seu ponto de ebulição na faixa de aproximadamente 130°C a aproximadamente 410°C, geralmente aproximadamente 140°C a aproximadamente 375°C e, por exemplo, de aproximadamente 150°C a aproximadamente 370°C. Uma carga de destilado médio pode também compreender um corte de óleo combustível ou diesel ou ser designada por uma dessas denominações. Os óleos combustíveis de destilação direta ou proveniente do craqueamento catalítico (LCO) ou de um outro processo de conversão (coqueifação, viscorredução, hidroconversão de resíduo...) constituem uma parte das partes típicas do processo, de acordo com a invenção.

Condições operacionais

Primeira seção catalítica: hidrodessulfuração profunda.

As condições operacionais que podem ser aplicadas nesses processos são habitualmente: uma temperatura de 180 a 450°C (de forma preferida entre 250 e 440°C), uma pressão total de 0,5 a 30 MPa (de forma preferida entre 1 e 25 MPa), uma velocidade volúmica horária de 0,1 a 20 h^{-1} (de forma preferida entre 0,2 e 4 h^{-1}), uma relação hidrogênio/carga expressa em volume de hidrogênio, medida nas condições normais de temperatura e pressão, por volume de carga líquida geralmente de 50 Nl/l a 2000 Nl/l.

Segunda seção catalítica: hidroconversão suave dos óleos de origem vegetal ou animal em comistura com o óleo petrolífero.

As condições operacionais que podem ser aplicadas nesses processos são, de acordo com a invenção, uma temperatura de 180 a 360°C (de forma preferida entre 190 e 350°C), uma pressão total de 0,5 a 20 MPa (de forma preferida entre 1 e 10 MPa), uma velocidade volúmica horária de 0,1 a 20 h^{-1} (de forma preferida entre 0,2 e 5 h^{-1}), uma relação hidrogênio/carga expressa em volume de hidrogênio, medida nas condições normais de temperatura e pressão, por volume de carga líquida geralmente de 50 Nl/l a 2000 Nl/l. Esse hidrogênio pode eventualmente ser constituído em proporção que varia de 100 a 1% em volume de hidrogênio de reciclo da unidade de HDS1.

O preaquecimento da carga que contém pelo menos o corte hidrocarbonado pode ser feito por todos os meios conhecidos do técnico. Sem limitar o alcance da invenção, é, por exemplo, possível mencionar o emprego de trocadores de calor e/ou de forno de preaquecimento.

A mistura entre o óleo de origem vegetal ou animal e o efluente hidrotratado oriundo da primeira seção catalítica pode intervir em diferentes locais no esquema de processos.

Uma possibilidade é de injetar o óleo vegetal após passagem em um trocador carga/efluente da unidade HDS1, depois de operar a mistura antes ou depois da separação do fluxo oriundo de HDS1 em dois fluxos. Nesse caso, as condições operacionais de remoção dos efluentes de HDS1 deverão ser adaptadas, de acordo com os métodos conhecidos do técnico.

Os óleos de origem vegetal ou animal são incorporados em pelo menos uma parte do efluente oriundo da unidade de hidrodessulfuração sob pressão parcial de hidrogênio, o hidrogênio sendo o hidrogênio de fornecimento e/ou de reciclo da primeira seção catalítica.

O aquecimento dos óleos é diretamente feito por transferência de calor entre os efluentes da primeira unidade e esses óleos introduzidos, antes da última camada catalítica em presença de hidrogênio.

Uma especificação importante de combustível diesel precisada na norma de especificação EN590 é o valor de índice de cetano de 51, segundo a norma ASTM D613, que representa as propriedades de autoignição

do combustível em modo de funcionamento do motor.

Esse parâmetro mostra muito claramente o interesse desse processo que fornece um aumento muito notável do índice de cetano, graças ao tratamento em comistura de uma base petrolífera e de um óleo de origem vegetal ou animal, em função da natureza e da base petrolífera.

O processo, de acordo com a invenção, vai ser descrito com relação à figura 1, representando um esquema de processo. Nesse esquema, as etapas de preaquecimento das cargas não foram representadas.

O corte hidrocarbonado (1) proveniente da destilação ou de uma unidade de conversão é introduzido na unidade de hidrodessulfuração profunda, via o conduto (101). O efluente hidrotratado que sai pelo conduto (102) é separado em dois fluxos: a parte majoritária do fluxo (105) é enviada diretamente para o pool de óleo combustível. A outra parte é misturada com óleos de origem vegetal ou animal (2), que são introduzidas em têmpera sobre a única camada catalítica. A mistura obtida é, em seguida, enviada pelo conduto (104) para uma unidade de hidrotratamento suave HDT2. Os efluentes (106) obtidos na saída da última camada catalítica são então misturados ao fluxo majoritário proveniente da primeira camada para ser enviado para o pool de gasóleo (3).

Catalisadores:

Os catalisadores de hidrotratamento utilizados no âmbito da invenção compreendem geralmente pelo menos um metal do grupo VIB e/ou pelo menos um metal do grupo VIII da tabela periódica dos elementos. As formulações mais comuns são de tipo cobalto-molibdênio (NiMo) e níquel-tungstênio (NiW).

Esses catalisadores podem também ser dopados, graças a compostos como o fósforo, o boro ou o flúor. Eles podem se apresentar sob a forma mássica ou bem no estado suportado. Neste caso, a matriz porosa é geralmente um óxido amorfo ou mal cristalizado até mesmo cristalizado, eventualmente associado a uma peneira molecular zeolítica ou não-zeolítica.

A título de exemplo, sem limitar o alcance da invenção, os suportes bem conhecidos do técnico são tipicamente a alumina, a sílica alumina, o

óxido de titânio.

Após preparação, esses catalisadores se apresentam frequentemente sob a forma de óxi-hidróxido ou de óxido, segundo o fato de se utilizar um catalisador secado (teor em voláteis > 15% em peso para uma temperatura de 550°C) ou um catalisador calcinado (teor em voláteis > 15% em peso para uma temperatura de 550°C).

Sua forma ativa e estável para os processos de hidrotratamento sendo a forma sulfurada, esses catalisadores devem sofrer uma etapa de sulfuração. Esta pode ser realizada na própria unidade de hidrotratamento (fala-se então de sulfuração *in situ*) ou previamente ao carregamento do catalisador na unidade (fala-se, então, de sulfuração *ex-situ*). Os catalisadores utilizados nas duas seções catalíticas podem ser sulfurados após ou antes do carregamento na unidade por qualquer método conhecido do técnico, quer se trate de uma sulfuração em fase de gás ou em fase líquida com o auxílio de um agente sulfurante incorporado à carga.

De maneira preferida, o catalisador é sulfurado *in situ* em fase líquida.

EXEMPLOS

Os exemplos que se seguem determinam a invenção, sem, todavia, limitar o seu alcance.

Exemplo 1: Processo de hidrotratamento em uma etapa de uma mistura constituída de óleos vegetais e de um corte petrolífero.

O cotratamento de uma mistura constituída de um óleo combustível de destilação direta e de um óleo de colza foi realizado em uma unidade isoterma em camada fixa de tipo corrente descendente, contendo 50 cc de catalisador de tipo $CoMo/Al_2O_3$ em carregamento denso.

A carga petrolífera utilizada é um óleo combustível de destilação direta oriundo do bruto do Oriente Médio, cujas características são as seguintes:

. densidade a 15°C 0,8522

. enxofre: ..... 1,35% em peso

. nitrogênio ..... 126 mg/kg

. destilação simulada:

. PI: ..... 155°C

. 10% em peso: ..... 247°C

. 50% em peso: ..... 315°C

. 90% em peso: ..... 392°C

. PF: ..... 444°C

Após sulfuração *in situ* a 350°C na unidade sob pressão realizada, acrescentando-se 2% em peso de dimetil dissulfeto à carga óleo combustível utilizada, o hidrotratamento foi em seguida feito durante 140 horas nas seguintes condições operacionais:

. pressão total (MPa rel): ..... 4 MPa

. temperatura (°C): 350

. H_2/HC (Nl/l): 320

. WH (h^{-1}): 1,6

As propriedades dos efluentes obtidos são reportadas na tabela 1.

A carga de teste foi, em seguida, modificada de forma a se obter uma carga mista contendo 5% em peso de óleo de colza. Constata-se que a densidade dos produtos é mais estreita do que aquela obtida com uma carga petrolífera não-aditivada de um óleo vegetal. Os teores em enxofre dos efluentes são também amplamente afetados pela presença de 5% em peso de óleo de colza na carga hidrocarbonado, já que o teor em enxofre efluente passa de 76 mg/kg a 400 mg/kg. Isto corresponde a uma desativação de 13°C, o que significa que em presença de 5% em peso de óleo de colza na carga, seria preciso operar a unidade 13°C mais acima para ter o teor em enxofre dos efluentes de 76 mg/kg. Essa tendência se confirma, quando a proporção "óleo de colza/óleo combustível de destilação direta" da carga é aumentada. Com efeito, conforme mostra a tabela 1, para 15% em peso de óleo de colza na carga, o teor em enxofre dos efluentes é de 582 mg/kg, o que corresponde a uma desativação de 16°C.

Assim, o cotratamento de um óleo de destilação direta com um óleo vegetal é muito penalizante para a atividade do catalisador de hidrotra-

tamento e para obtenção das especificações de enxofre requeridas.

A mesma observação se aplica para os teores em nitrogênio dos efluentes.

Por outro lado, o consumo em hidrogênio foi medido para o cotratamento em uma única etapa de óleo combustível de destilação direta e para uma mistura em proporção variável de óleo de colza. Conforme mostra a tabela 1, o consumo de hidrogênio aumenta de aproximadamente 35% em relação ao consumo de hidrogênio para um hidrotratamento de óleo combustível de destilação direta. Esse aumento é principalmente devido ao fato de, nessas condições operacionais, a hidrodesoxigenação ser favorecida em relação às reações de descarboxilação e/ou descarbonilação.

A análise dos produtos efluentes mostra que o cotratamento de óleo combustível de destilação direta e de óleo de colza permite obter efluentes com um índice de cetano mais elevado, mas propriedades a frio limitam face à especificação EM 590 dos óleos combustíveis de estradas (em particular para a temperatura limite de filtrabilidade (TLF), fixada em 0°C). Todavia, essas propriedades são amplamente melhoradas em relação àquelas do óleo vegetal de partida (TLF de 20°C aproximadamente) ou do efluente oriundo do hidrotratamento só do óleo vegetal (TLF de 20°C também).

Em conclusão, os efluentes obtidos pelo cotratamento de um óleo combustível de destilação direta com um óleo vegetal apresentam elevados valores de índice de cetano, mas penalizam o pool de óleo combustível sobre as especificações de propriedades a frio, necessitando do emprego de aditivos dedicados.

Enfim, a realização de um ponto retorno com uma carga constituída a 100% de óleo combustível de destilação direta permite medir a desativação do catalisador, devido à utilização de uma carga contendo o óleo de colza.

Conforme mostra a tabela 1, os teores em enxofre e nitrogênio efluente são mais elevados do que aqueles obtidos na origem sobre essa mesma carga. Assim, uma desativação da ordem de 5°C foi medida. Os piores desempenhos do catalisador levariam, portanto, a elevar a temperatura

de operação rapidamente e com o tempo a uma diminuição da duração de ciclo do catalisador na unidade.

TABELA 1: Hidrotratamento em uma etapa de mistura de óleo de colza e de óleo combustível de destilação direta.

Carga	Óleo combustível de destilação direta puro	óleo combustível de destilação direta em comistura com o óleo de colza (95/5% em peso)	óleo combustível de destilação direta em comistura com o óleo de colza (85/15% em peso)	Óleo de destilação direta puro (ponto de retorno)
Condições Idade do catalisador (h)	140	255	404	517
Densidade carga/efluentes (kg/m3)	853,7/838,0	861,1/836,8	857,2/834,2	853,7/837,8
Enxofre carga/efluentes (mg/kg) ΔT HDS (°C)	13500/76 base	12950/400-13	11967/582 -16	13500/162-5
Nitrogênio carga/efluentes (mg/kg)	126/13	116/32	113/37	126/19
Consumo em H_2 (% em peso/carga)	0,43	0,48	0,57	0,40
Cetano carga/efluente	56,6/59,2	55,6/59,1	53,7/60,1	56,6/58,8
Propriedades a frio	-3/-2 +2/+1	-3/-2 +1/+1	+1/+1 +1/+1	-3/-2 +2/+2

carga/efluente temperatura limite de filtrabilidade (°C) Ponto de turvação (°C)				

EXEMPLO 2: Processo de tratamento de um óleo vegetal sozinho.

O hidrotratamento de um óleo de colza de qualidade grau DNS foi feito em uma unidade isoterma composta de uma camada fixa de tipo comum descendente, contendo 50 cc de catalisador de tipo $NiMo/Al_2O_3$ em carregamento denso.

As características do óleo combustível de destilação direta são idênticas àquelas do óleo combustível do exemplo 1. Após sulfuração *in situ* realizada a 350°C na unidade sob pressão por adição de 2% em peso de dimetil dissulfeto ao óleo combustível de destilação direta, a carga foi modificada para uma carga constituída a 100% de óleo de colza. O teste de hidrotratamento foi, em seguida, feito nas condições operacionais a seguir durante 150 horas:

. pressão total (MPa rel): ..... 4 e 2,5 MPa

. temperatura (°C) 320, 300, 280

. H_2/HC (Nl/l) 320

. VVH (h^{-1}) 1,6

O consumo em hidrogênio assim como a quantidade de CO, CO_2 formados são reportados na tabela 2.

Tabela 2: Hidrotratamento em duas etapas com separação inter-estágio de um óleo de colza de qualidade grau DNS.

Carga	T = 320°C P = 4 MPa	T = 300°C P = 4 MPa	T = 300°C P = 2,5 MPa	T = 280°C P = 2,5 MPa
Conversão dos triglicerídeos (ligação C = O do éster, banda infravermelho a 1751 cm^{-1})	100 %	100 %	100 %	< 100 %
Consumo H_2 (% em peso/ carga)	5,7	4,8	3,7	não-medida
Rendimentos (% peso /carga) CO CO_2 H_2O C_3	0,4 5,3 12,2 1,5	0,6 6,4 10,2 1,5	0,8 7,8 7,5 1,5	não-medidos

Constata-se, quando do hidrotratamento de uma carga composta de óleo de colza de qualidade DNS a 320°C sob 4 MPa (não de acordo com a invenção), que o consumo de hidrogênio é muito elevado, já que ele é de 5,7% em peso em relação à carga.

Além disso, a produção de água representa entre 7,5 e 12,2% em peso da carga, segundo as condições operacionais, o que acarreta uma aceleração dos fenômenos de calcinação do suporte dos catalisadores de hidrotratamento, tal como a alumina.

A diminuição da temperatura a 300°C, assim como a diminuição da pressão permitem reduzir esse consumo para 4,8, depois 3,7% em peso, favorecendo as reações de descarboxilação e de descarbonilação em relação a reação de hidrodesoxigenação. Assim, parece mais vantajoso, no ca-

so em que a carga contém óleos vegetais, operar a temperaturas mais baixas e pressões também mais baixas do que aquelas comumente utilizadas no caso de hidrotratamento dos óleos combustíveis, a fim de reduzir o consumo em hidrogênio do processo.

Exemplo 3: Análise dos catalisadores usados que serviram no caso dos exemplos 1 e 2.

Os catalisadores usados descritos no exemplo 1 para uma carga constituída de um corte hidrocarbonado que não contém óleo vegetal, assim como para uma carga que compreende 15% de um óleo vegetal foram analisados.

As análises elementares desses catalisadores, após lavagem ao tolueno com refluxo e secagem durante 1 hora sob estudo a vácuo são reportadas na tabela 3. Constata-se que a introdução de óleo de colza na carga acelera a coqueifação do catalisador utilizado e que a proporção S/Mo que caracteriza a estabilidade da fase sulfeto diminui. O envelhecimento do catalisador é, portanto, acelerado pela presença do óleo vegetal em comistura.

A superfície específica desses catalisadores usados foi também medida pelo método BET. Constata-se que a introdução de óleo de colza na carga acarreta uma diminuição da superfície específica dos catalisadores usados.

As características do catalisador usado, descrito no exemplo 2, são também reportadas na tabela 3. Constata-se que as tendências observadas, quando do hidrotratamento de uma carga contendo 15% de óleo de colza são confirmadas, quando uma carga constituída de óleo de colza pura é utilizada. Assim, o teor em carbono do catalisador usado do exemplo 2 é de 4,9% em peso, sua proporção S/Mo ainda menor do que aquela dos catalisadores usados do exemplo 1 e a superfície BET de 141 m^2/g.

Tabela 3: Análises elementares e superfície específica dos catalisadores após hidrotratamento de uma carga hidrocarbonada, de uma carga contendo 15% de óleo de colza em uma única etapa e de uma carga constituída unicamente de óleo de colza.

Exemplo ilustrado	% em peso de óleo de colza na mistura	C (% em peso)	H (% em peso)	S/Mo (proporção molar)	S_{BET} (m^2/g)
1	0	2,4	1,2	1,87	189
1	15	3,1	1,3	1,64	173
2	100	4,9	1,2	0,73	141

EXEMPLO 4: Efeito do hidrogênio sobre a inibição da formação de polímeros quando do aquecimento em comistura dos óleos vegetais e da carga petrolífera (exemplo comparativo).

O aquecimento de um óleo combustível de destilação com um óleo de colza foi feito em um forno contendo 50 cc de esfera de vidro em carregamento denso.

A carga petrolífera utilizada tem as mesmas características que aquelas descritas no exemplo 1.

Após aquecimento a 200°C no forno durante 20 ciclos de aquecimento de 6 minutos (duração total de aquecimento: 2 horas), o teor em polímero no efluente é medido por meio do método normalizado NF ISO EM 16931, permitindo, por cromatografia de permeação de gel, quantificar, após etapa de enriquecimento, o teor em polímeros.

Após aquecimento, pode-se constatar que a concentração em polímeros de triglicerídeos representa 14% da carga no caso do aquecimento do óleo sozinho; 2,1% da carga no caso do aquecimento de uma comistura de óleo combustível/óleo vegetal (85/15) e com menos de 0,2% no caso do aquecimento em presença de hidrogênio, correspondendo ao modo de realização do processo, de acordo com a invenção. Os teores em polímeros dos efluentes obtidos são reportados na tabela 4.

Tabela 4: Teor em polímeros obtido segundo o modo de aquecimento do óleo vegetal.

	Óleos vegetais puros	Óleo de destilação direta em comistura com o óleo de colza (85/15 % em peso)	Óleo de destilação direta em comistura com o óleo de colza (85/15 % em peso)
Presença de hidrogênio	Não	Não	Sim
Temperatura (°C)	20 ciclos de 6 min @ 200°C	20 ciclos de 6 min @ 200°C	20 ciclos de 6 min @ 200°C
Teor em polímeros (% em peso/carga) (NF ISO EN 16931)	14,1 %	2,1 %	< 0,2 %

Constata-se, portanto, que a presença de hidrogênio associada à diluição em uma carga petrolífera de tipo óleo combustível é favorável à redução da formação de polímeros. Essa redução é mais importante do que um simples efeito de diluição.

Assim, a introdução em têmpera do óleo vegetal em um óleo combustível sob pressão parcial de hidrogênio representa um ganho importante para a limitação da formação dos polímeros.

Exemplo 5: Hidrotratamento em duas etapas de uma carga hidrocarbonada com introdução de óleo de colza antes da segunda seção reacional (de acordo com a invenção).

A primeira etapa é constituída de um hidrotratamento da carga hidrocarbonada descrita no exemplo 1 a 350°C sob 4 MPa sobre catalisador NiMo/alumina (50 cc). Uma remoção dos efluentes é, em seguida, realizada, de forma a eliminar o H_2S e o NH_3 produzido durante essa última etapa de hidrodessulfuração. Uma destilação da carga removida é, então, realizada e a fração que ferve a mais de 250°C é misturada no óleo de colza em proporção variável e enviada para uma segunda unidade piloto dedicada ao hidro-

tratamento suave. Essa segunda unidade é operada a 300°C sob 2,5 MPa sobre catalisador CoMo (50 cc). As características dos efluentes na saída dessa segunda unidade piloto são reportadas na tabela 5.

Tabela 5: Hidrotratamento em duas etapas de uma mistura de óleo de colza e de óleo combustível de destilação direta.

Carga	Óleo combustível de destilação direta puro	óleo combustível de destilação direta em comistura com o óleo de colza (95/5% em peso)	óleo combustível de destilação direta em comistura com o óleo de colza (85/15% em peso)	Óleo de destilação direta puro (ponto de retorno)
Condições Idade do catalisador (h)	128	265	409	513
Densidade carga/efluentes (kg/m^3)	853,7/838,0	861,1/836,8	857,2/834,2	853,7/837,8
Enxofre carga/efluente (mg/kg)	13500/7	12950/9	11967/13	13500/7
Nitrogênio carga/efluentes (mg/kg)	126/3	116/4	113/5	126/3
Consumo em H_2 (% em peso/carga)	0,43	0,47	0,48	0,42
Cetano carga HDS1 efluente HDT2	56,6/59,5	55,6/61,3	56,6/65,2	56,6/59,1
Propriedades a	-3/-2	-3/-2	-1/0	-3/-2

frio carga/efluente temperatura limite de filtrabilidade (°C) Ponto de turvação (°C)	+2/+1	0/0	+0/+1	+2/+2

A análise dos produtos efluentes mostra que o processo, de acordo com a invenção, permite obter efluentes com um índice de cetano mais elevado comparativamente ao procedimento a uma única etapa do exemplo 1 (não de acordo com a invenção).

As propriedades a frio permanecem grandemente melhoradas em relação àquelas do óleo vegetal de partida (TLF de 20°C aproximadamente) ou do efluente oriundo do hidrotratamento sozinho do óleo vegetal (TLF de 20°C também).

Referindo-se aos teores em enxofre efluente, constata-se que no caso do processo, de acordo com a invenção, os teores em enxofre efluente estão abaixo ou muito próximos do limite dos 10 mg/kg em peso impostos pelas novas especificações européias em 2009. O processo em uma única etapa do exemplo 1 (não de acordo com a invenção), levava à obtenção de óleos combustíveis que tem teores de enxofre efluente superiores ou iguais a 400 mg/kg.

Em conclusão, os efluentes obtidos, segundo o processo, de acordo com a invenção, constituem uma melhoria muito importante visando a integração dos efluentes no pool de gasóleo nas especificações de enxofre.

Exemplo 6: Análise dos catalisadores usados que serviram no caso do exemplo 3 (conforme a invenção).

Da mesma forma que anteriormente, os catalisadores utilizados no decorrer na primeira e na segunda camadas catalíticas foram analisados após teste. Os valores obtidos são reportados na tabela 6.

Tabela 6: Análise elementar e superfície específica dos catalisadores usados

após hidrotratamento feito segundo o processo, de acordo com a invenção.

% em peso de óleo de colza na mistura	Éstágio de origem do catalisador	C (% em peso)	H (% em peso)	S/MO (proporção molar)	S_{BET} (m^2/g)
0	1	2,4	1,2	1,87	185
0	2	2,1	1,0	1,93	187
5	2	2,6	1,3	1,87	186
15	2	2,8	1,4	1,84	185

Constata-se, em relação ao exemplo 3, que o cotratamento da carga hidrocarbonada com o óleo vegetal leva a uma proporção molar S/MO mais próxima da estequiometria do composto $MoSo_2$, o que mostra que o óleo vegetal puro desestabiliza a fase ativa e, portanto, a estabilidade e o tempo de vida do catalisador sulfeto. Por outro lado, por comparação entre os catalisadores usados da etapa 2, constata-se que o catalisador de hidrotratamento suave (etapa 2) é conservado pelo processo, de acordo com a invenção, em particular no que refere-se aos depósitos carbonados, o que vai permitir a obtenção de teores em enxofre efluente, de acordo com as especificações de ambas as partes, o que vai assegurar maior duração de ciclo com o mesmo catalisador, limitando o consumo em hidrogênio.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de hidrotratamento em cotratamento de uma carga constituída de uma mistura formada de óleo de origem vegetal ou animal (de 1 a 99% em volume) e de um corte petrolífero (de 99 a 1% em volume), permitindo obter uma base combustível pelo menos contendo menos de 50 mg/kg de enxofre, compreendendo:

a) uma primeira etapa de hidrodessulfuração em uma unidade HDS1 em camada fixa de um corte petrolífero por meio de pelo menos um catalisador a uma temperatura de 180 a 450°C, uma pressão total de 0,5 a 30 MPa, uma velocidade espacial horária de 0,1 a 20 h^{-1} e em presença de 50 a 2000 Nl/de hidrogênio por litro de carga;

b) a introdução, em têmpera, antes da última camada catalítica de um fluxo de óleos de origem vegetal ou animal para constituir uma mistura com pelo menos uma parte do efluente oriundo de HDS1;

c) uma segunda etapa de hidrotratamento da mistura obtida em uma unidade de HDT2 em camada fixa por meio de pelo menos um catalisador a uma temperatura de 180 a 360°C, uma pressão total de 0,5 a 20 MPa, uma velocidade espacial horária de 0,1 a 20 h^{-1} e em presença de 50 a 2000 Nl/de hidrogênio por litro de carga.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, no qual a etapa a) ocorre a uma temperatura compreendida entre 250 e 440°C, uma pressão compreendida entre 1 e 25 MPa, com uma velocidade espacial de 0,2 a 4 h^{-1}.

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, no qual a etapa b) ocorre a uma temperatura compreendida entre 190 e 350°C, uma pressão compreendida entre 1 e 10 MPa com uma velocidade espacial de 0,2 a 5 h^{-1}.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, segundo o qual cada etapa compreende um ou vários reatores e/ou uma ou várias camadas catalíticas.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual essa mistura a cotratar na etapa HDT2 é constituída de

1 a 50% de óleo de origem vegetal ou animal e de 99 a 50% de corte petrolífero.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual esse óleo é um óleo vegetal constituído majoritariamente de ácidos graxos sob a forma de triglicerídeos, tendo longas cadeias alquilas compreendendo de 8 a 24 átomos de carbono.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, no qual o óleo vegetal é escolhido dentre o óleo de colza, de colza erúcica, de soja, de girassol, ou de girassol oleico, de palma, de copra e de palmeira, ou uma mistura desses óleos e de seus derivados.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o corte petrolífero é uma fração hidrocarbonada, cujo ponto de ebulição está compreendido entre 130°C e 410°C.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, no qual a fração hidrocarbonada compreende um corte de óleo combustível ou diesel.

10. Processo, de acordo com a reivindicação 8, no qual o corte de óleo combustível provém de destilação direta, do craqueamento catalítico ou de um processo de conversão, tal como a coqueifação, a viscorredução ou a hidroconversão de resíduos.

11. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o catalisador de hidrotratamento compreende pelo menos um metal do grupo VIB e/ou pelo menos um metal do grupo VIII da tabela periódica dos elementos.

12. Processo, de acordo com a reivindicação 11, no qual o catalisador tem uma formulação de tipo cobalto-molibdênio (CoMo), níquel-molibdênio (NiMo) ou níquel-tungstênio (NiW).

13. Processo, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, no qual o catalisador compreende, além disso, fósforos, boro e/ou flúor.

14. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, segundo o qual cada etapa utiliza um catalisador idêntico ou diferente.

15. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações

precedentes, segundo o qual os óleos de origem vegetal ou animal são incorporados em pelo menos uma parte do efluente oriundo da unidade de hidrodessulfuração sob pressão parcial de hidrogênio.

16. Processo, de acordo com a reivindicação 15, segundo o qual o hidrogênio é o hidrogênio de fornecimento e/ou de reciclo da primeira seção catalítica.

17. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, segundo o qual o aquecimento dos óleos é diretamente feito por transferência de calor entre os efluentes da primeira unidade e esses óleos introduzidos antes da última camada catalítica em presença de hidrogênio.

18. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, no qual o hidrogênio introduzido na etapa c) é constituído em proporção que varia de 1 a 100% em volume do hidrogênio de reciclo proveniente da primeira seção catalítica HDS1.

FIG. 1

