



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

(21) **PI0902184-1 A2**



* B R P I O 9 0 2 1 8 4 A 2 *

(22) Data de Depósito: 19/06/2009
(43) Data da Publicação: 13/04/2010
(RPI 2049)

(51) *Int.Cl.:*
C10G 45/12 (2010.01)
B01J 23/38 (2010.01)
B01J 29/064 (2010.01)

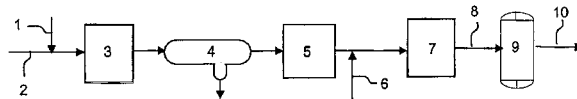
(54) Título: **PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BASES CARBURANTES ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE BOA QUALIDADE, UTILIZANDO UM CATALISADOR DE TIPO ZEOLÍTICO, SEM SEPARAÇÃO GÁS LÍQUIDO INTERMEDIÁRIO**

(30) Prioridade Unionista: 24/06/2008 FR 08 03531

(73) Titular(es): IFP

(72) Inventor(es): Antoine Daudin, Christophe Bouchy, Emmanuelle Guillon, Nathalie Dupassieux, Thierry Chapus

(57) Resumo: PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BASES CARBURANTES ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE BOA QUALIDADE, UTILIZANDO UM CATALISADOR DE TIPO ZEOLÍTICO, SEM SEPARAÇÃO GÁS LÍQUIDO INTERMEDIÁRIO. A presente invenção refere-se a um processo de tratamento de cargas oriundas de fontes renováveis, sem separação gás líquido intermediário, a fim de produzir bases carburantes óleos combustíveis de excelente qualidade. As cargas utilizadas podem ser, por exemplo, óleos vegetais brutos ou que sofreram previamente uma etapa de pré-refinação, gorduras animais, ou misturas dessas cargas. A invenção refere-se a um processo, que permite, a partir dessas cargas, obter rendimentos elevados em bases óleos combustíveis.





PI0902184-1

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BASES CARBURANTES ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE BOA QUALIDADE, UTILIZANDO UM CATALISADOR DE TIPO ZEOLÍTICO, SEM SEPARAÇÃO GÁS LÍQUIDO INTERMEDIÁRIO".

Domínio da invenção

A presente invenção refere-se a um contexto internacional marcado pelo aumento rápido em necessidade de carburantes, em particular de bases óleos combustíveis na comunidade europeia, a busca de novas fontes de energia renováveis podendo ser integradas ao esquema tradicional da refinação e da produção de carburantes constitui uma aposta maior.

A esse respeito, a integração no processo de refinação de novos produtos de origem vegetal, oriundos da conversão da biomassa lignocelulósica ou oriundos da produção de óleos vegetais ou de gorduras animais, conheceu nos últimos anos uma renovação muito viva de interesse em razão do aumento do custo das matérias fósseis. Da mesma forma, os biocarburantes tradicionais (etanol ou ésteres metílicos de óleos vegetais principalmente) adquiriram um real estatuto de complemento aos carburantes de tipo petrolíferos nos pools carburantes. Além disso, os processos conhecidos até hoje, que utilizam óleos vegetais ou gorduras animais, estão na origem de emissões de CO₂, conhecidos por esses efeitos negativos sobre o meio ambiente. Uma melhor utilização desses biorrecursos, como, por exemplo, sua integração no pool carburante apresentaria, portanto, uma vantagem determinada.

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

Uma abordagem possível consiste em converter as cargas de tipo óleos vegetais por transesterificação. Os triglicerídeos, que constituem essencialmente essas cargas, são então convertidos, em presença de um álcool e de um catalisador, em ésteres correspondentes. Dentre os inconvenientes dessa via, podem-se citar: a) o aumento das emissões de NOx, em razão da presença de oxigênio nos ésteres; b) a temperatura de ebulição bastante elevada, da ordem de 360 °C, o que pode apresentar problema para respeitar as especificações de ponto final.

O pedido de patente nº EP 1.681.337 A descreve a transformação cargas oriundas de fontes renováveis por descarboxilação, para produzir destilados médios. A vantagem dessa via consiste em limitar o consumo de hidrogênio necessário. O processo compreende uma etapa opcional de pré-tratamento seguida de uma etapa de isomerização que utilizam um catalisador, contendo uma peneira molecular escolhida dentre a SAPO-11, a SAPO-41, a ZSM-22, a ferrierita ou a ZSM-23 e um metal do grupo VIII escolhido dentre o paládio, a platina e o níquel, esse processo operando a uma temperatura compreendida entre 200 e 500 °C, e a uma pressão compreendida entre 2 e 15 MPa, os catalisadores utilizados sendo catalisadores metálicos. Os rendimentos em bases óleos combustíveis obtidos segundo esse processo não são, todavia, maximizados.

A patente US 4.992.605 descreve um processo de produção de bases para o pool óleo combustível produzidas a partir da transformação direta de óleos vegetais (colza, palma, soja, girassol) ou de biomassa lignocelulósica em hidrocarbonetos saturados após hidrotreatamento ou hidrorrefinação desses produtos em presença de um catalisador à base de cobalto e de molibdênio a uma temperatura compreendida entre 350 e 450 °C e a uma pressão compreendida entre aproximadamente 4,8 MPa e 15,2 MPas. Essas condições permitem obter produtos de elevado índice de cetano. Os aditivos pro-cetano assim obtidos são misturados ao óleo combustível com teores de 5 a 30 % em volume. Todavia, esse processo apresenta como inconveniente maior um consumo de hidrogênio elevado devido às reações de metanização ou de deslocamento do gás na água. Além disso, o oxigênio contido nos

triglicerídeos é geralmente decomposto por hidrodessoxigenação em presença de catalisador de hidrotratamento, o que é oneroso em hidrogênio.

O pedido de patente EP 1 741 768 descreve um processo que compreende um hidrotratamento seguido de uma etapa de hidroisomerização, a fim de melhorar as propriedades a frio das parafinas lineares obtidas, uma etapa de *separação* intermediária, sendo de preferência, utilizada. Os catalisadores utilizados na etapa de hidroisomerização são catalisadores bifuncionais e são constituídos de uma fase ativa metálica, compreendendo um metal do grupo VIII escolhido dentre o paládio, a platina e o níquel, dispersado sobre um suporte ácido de tipo peneira molecular escolhido dentre a SAPO-11, a SAPO-41, a ZSM-22, a ferrierita ou a ZSM-23, esse processo operando a uma temperatura compreendida entre 200 e 500 °C, e a uma pressão compreendida entre 2 e 15 MPa. Todavia, a utilização desse tipo de sólido acarreta uma perda de rendimento em destilados médio para a produção de diesel.

Uma das vantagens da invenção é fornecer um processo que permite, a partir de cargas oriundas de fontes renováveis, conseguir rendimentos elevados em bases óleos combustíveis, permitindo um consumo reduzido da quantidade de hidrogênio.

20 Objeto da invenção

A presente invenção refere-se a um processo em contínuo para a conversão em bases carburantes óleos combustíveis, de cargas provenientes de fontes renováveis.

As cargas de partida são oriundas de fontes renováveis, tais como os óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, ou misturas dessas cargas, contendo triglicerídeos e/ou ácidos graxos e/ou ésteres. Dentre os óleos vegetais possíveis, elas podem ser brutas ou refinadas, totalmente ou em parte, e oriundas dos vegetais a seguir: colza, girassol, soja, palma, palmito, oliva, noz de coco, *jatrofa*, esta lista não sendo limitativa. Os óleos de algas ou de peixe são também pertinentes. Dentre as gorduras possíveis, podem-se citar todas as gorduras animais, tais como o toucinho ou as gorduras compostas de resíduos da indústria alimentícia ou oriundas das indús-

trias da restauração.

As cargas assim definidas contêm estruturas triglicerídeos e/ou ácidos graxos, cujas cadeias graxas contêm um número de átomos de carbono, compreendido entre 8 e 25.

5 Os hidrocarbonetos produzidos quando da conversão das cargas de partida, de acordo com a invenção, são caracterizados por:

a) um número de átomos de carbono igual àquele das cadeias dos ácidos graxos de partida, se o mecanismo for um mecanismo de hidrogenação do grupo carboxílico em grupo alquila;

10 b) uma cadeia hidrocarbonada computando um átomo de carbono menor que as cadeias dos ácidos graxos de partida, se o mecanismo colocado em jogo for uma descarboxilação / descarbonilação;

c) um grau de ramificação dos hidrocarbonetos ajustado, de maneira a conseguir propriedades de manutenção a frio e um índice de cetano compatíveis com as normas em vigor para o óleo combustível.

15 É conhecido a partir do estado da técnica que as duas vias de transformação a) e b) coexistem geralmente. O processo descrito na presente invenção visa, por conseguinte, a maximizar o rendimento em óleo combustível, e busca promover o mecanismo de hidrogenação descrito em a). A
20 escolha dos catalisadores e das condições operacionais visará, portanto, a orientar a seletividade em benefício da hidrogenação, buscando limitar ao estritamente necessário o consumo de hidrogênio, e, em particular, aquele que resultaria na ocorrência de reações não desejadas. Por outro lado, o
25 processo descrito na presente invenção visa também a substancialmente isomerizar as parafinas do corte óleo combustível, limitando seu craqueamento em fração mais leves não desejadas, tais como, por exemplo, o corte nafta.

As bases óleos combustíveis são de excelente qualidade:

30 . elas apresentam um baixo teor em enxofre, nitrogênio e aromáticos;

. um excelente cetano, em razão da estrutura substancialmente parafínica dos hidrocarbonetos formados;

. boas propriedades de manutenção a frio, em razão do grau de isomerização das parafinas do corte;

. uma baixa densidade (geralmente menos de 800 kg/m^3), o que é uma vantagem, à medida que isto facilita a obtenção para o "pool" de gás-óleo da especificação na matéria que é de, no máximo, 845 kg/m^3 .

Um objetivo da invenção é de fornecer um processo de tratamento de uma carga oriunda de uma fonte renovável, compreendendo uma etapa de hidrotreamento seguida de uma etapa de separação de água e de uma etapa de eliminação dos compostos nitrogenados da base hidrocarbonada obtida, antes da hidroisomerização dessa base hidrocarbonada, isto é, um encadeamento hidrotreamento / hidroisomerização sem etapa de separação gás líquido intermediária.

Um outro objetivo da invenção é de permitir pela utilização, entre uma etapa de hidrotreamento e de hidroisomerização, sucessivamente, uma etapa de eliminação de água e uma etapa de eliminação dos compostos nitrogenados, sem etapa de separação gás-líquido intermediária, o tratamento do efluente hidrotreatado não livre das impurezas sulfuradas, tais como o H_2S .

Um objetivo suplementar da invenção é de efetuar a etapa de hidroisomerização em presença de compostos sulfurados não eliminados no final da etapa de hidrotreamento em presença de um catalisador tio-resistente particular.

Uma vantagem da invenção é, portanto, utilizar uma combinação de uma etapa a) de hidrotreamento operando em condições operacionais precisas, permitindo um consumo reduzido em hidrogênio e de uma etapa de hidroisomerização, utilizando um catalisador de hidroisomerização particular, sem separação gás-líquido intermediária, permitindo, ao mesmo tempo, o tratamento de um efluente hidrotreatado, contendo impurezas sulfuradas e a obtenção de rendimento elevado em base óleo combustível, assim como um consumo reduzido em H_2 .

Resumo da invenção

A invenção refere-se a um processo de tratamento de uma carga

oriunda de uma fonte renovável, compreendendo as seguintes etapas:

5 a) hidrotreatamento em presença de um catalisador em camada fixa, esse catalisador compreendendo uma função hidrodessulfurante e um suporte amorfo, a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹ e, em presença, de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a proporção hidrogênio/carga esteja compreendida entre 150 e 750 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga;

10 b) separação a partir do efluente oriundo da etapa a) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base hidrocarbonada;////

c) eliminação dos compostos nitrogenados, a partir dessa base hidrocarbonada oriunda da etapa b)

15 d) hidroisomerização de pelo menos uma parte dessa base hidrocarbonada oriunda da etapa c) em presença de um catalisador seletivo de hidroisomerização em camada fixa, esse catalisador compreendendo pelo menos um metal do grupo VIII e/ou do grupo VIB e pelo menos uma pe-neira molecular zeolítica 10 MR monodimensional, essa etapa c) sendo realizada a uma temperatura compreendida entre 150 e 500 °C, a uma pressão
20 compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 e 10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a proporção hidrogênio/carga esteja compreendida entre 70 e 1000 Nm³/m³ de carga;

25 e) separação, a partir do efluente oriundo da etapa d) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base óleo combustível.

Descrição da invenção

A presente invenção é particularmente dedicada ao preparo de bases carburante óleos combustíveis correspondentes às novas normas ambientais, a partir de cargas oriundas de fontes renováveis.

30 Essas cargas são constituídas pelo conjunto dos óleos vegetais e das gorduras animais, contendo essencialmente triglicerídeos e ácidos graxos ou ésteres, com cadeias graxas hidrocarbonadas que têm um núme-

ro de átomos de carbono compreendidos entre 6 e 25. Esses óleos podem ser os óleos de palma, de palmiste, de copra, de rícino e de algodão, os óleos de amendoim, de linho, de cânhamo, de *jatrofa*, todos os óleos oriundos, por exemplo, de girassol ou de colza por modificação genética ou hibridação, assim como os óleos de algas. Os óleos de fritura, os óleos animais variados, como os óleos de peixe, o porco, a banha podem ser utilizados.

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

Essas cargas estão isentas ou têm teores em enxofre, em nitrogênio e em aromáticos baixos: teores em enxofre e em nitrogênio tipicamente inferiores a 500 ppm, e teores em aromáticos inferiores a 5 % em peso.

De maneira vantajosa, a carga pode sofrer previamente à etapa a) do processo, de acordo com a invenção, uma etapa de pré-tratamento ou pré-refinação, de forma a eliminar, por um tratamento apropriado, contaminadores, tais como metais, como os compostos alcalinos, por exemplo, sobre resinas trocadoras de íons, os alcalino-terrosos e o fósforo. Tratamentos apropriados podem, por exemplo, ser tratamentos térmicos e/ou químicos bem conhecidos na técnica.

De maneira preferida, o pré-tratamento opcional consiste em uma pré-hidrogenação suave dessa carga, de forma a evitar as reações secundárias das duplas ligações. A pré-hidrogenação suave opera vantajosamente a uma temperatura compreendida entre 50 e 400 °C e a uma pressão de hidrogênio compreendida entre 0,1 e 10 MPa, de maneira preferida, a uma temperatura compreendida entre 150 e 200 °C. O catalisador de pré-hidrogenação compreende vantajosamente metais do grupo VIII e/ou VIB e de maneira preferida o catalisador de pré-hidrogenação é um catalisador à base de paládio, de platina de níquel, de níquel e de molibdênio ou à base de cobalto e de molibdênio, suportado por um suporte alumina e/ou sílica.

Os metais de catalisadores utilizados na etapa de pré-tratamento opcional do processo, de acordo com a invenção, são metais sulfurados ou fases metálicas e, de preferência, fases metálicas.

Etapa a): hidrotratamento da carga oriunda de uma fonte renovável.

Na etapa a) do processo, de acordo com a invenção, a carga, eventualmente pré-tratada, é colocada em contato com um catalisador heterogêneo a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, preferencialmente entre 220 e 350 °C, de maneira preferida entre 220 e 320 °C, e de maneira ainda mais preferida entre 220 e 310 °C. A pressão está compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, de maneira preferida entre 1 MPa e 6 MPa, e de maneira ainda mais preferida, entre 1 MPa e 4 MPa. A velocidade espacial horária está compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 0,1 h⁻¹. A carga é colocada em contato com o catalisador em presença de hidrogênio. A quantidade total de hidrogênio misturada à carga é tal que a proporção hidrogênio/carga está compreendida entre 150 e 750 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga, de maneira muito preferida, compreendida entre 150 e 700 Nm³ de hidrogênio / m³ de carga, de maneira ainda mais preferida compreendida entre 150 e 650 Nm³ de hidrogênio/ m³ de carga e de maneira ainda mais preferida, entre 150 e 600, isto corresponde, portanto, a uma quantidade de hidrogênio acrescentada à carga presente de pelo menos geralmente 0,5% em peso de hidrogênio em relação à carga. A quantidade de hidrogênio efetivamente utilizada corresponde pelo menos à quantidade estequiométrica necessária à hidrogenação completa da carga em parafina. Esta será, portanto, dependente da natureza da carga.

Na etapa a) do processo, de acordo com a invenção, utiliza-se pelo menos uma camada fixa de catalisador de hidrotratamento, compreendendo uma função hidro-desidrogenante e um suporte. Será, de preferência, utilizado, de preferência, um catalisador, cujo suporte é, por exemplo, escolhido no grupo formado pela alumina, pela sílica, pelas sílicas-aluminas, pela magnésia, pelas argilas e pelas misturas de pelo menos dois desses minerais. Esse suporte pode também conter outros compostos e, por exemplo, óxidos escolhidos no grupo formado pelo óxido de boro, pelo zircônio, pelo óxido de titânio, pelo anidrido fosfórico. Utiliza-se, de maneira preferida, um suporte de alumina e de maneira muito preferida de alumina η , δ ou γ .

Essa função hidrogenante do catalisador utilizado na etapa a) do

processo, de acordo com a invenção, é vantajosamente assegurada por pelo menos um metal do grupo VIII e/ou do grupo VI B.

Esse catalisador pode vantajosamente ser um catalisador que compreende metais do grupo VIII, tais como, por exemplo, o níquel e/ou o cobalto o mais frequentemente em associação com pelo menos um metal do grupo VIB, por exemplo, o molibdênio e/ou o tungstênio. Pode-se, por exemplo, empregar um catalisador que compreende de 0,5 a 10 % em peso de óxido de níquel (NiO) e, de preferência, de 1 a 5 % em peso de óxido de níquel e de 1 a 30 % em peso de óxido de molibdênio (MoO₃), de preferência, de 5 a 25 % em peso de óxido de molibdênio sobre um suporte mineral amorfo, as percentagens sendo expressas em % em peso em relação à massa total do catalisador.

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

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

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

Esse catalisador utilizado na etapa a) de hidrotratamento do processo, de acordo com a invenção, pode também vantajosamente conter um

elemento, tal como o fósforo e/ou boro. Esse elemento pode ser introduzido na matriz ou, de preferência, ser depositado sobre o suporte. Pode-se também depositar silício sobre suporte, sozinho ou com o fósforo e/ou o boro e/ou flúor.

5 O teor em peso de óxido desse elemento é de modo habitual vantajosamente inferior a 20 % e, de maneira preferida, inferior a 10 % e ela é de modo habitual vantajosamente de pelo menos 0,001 %.

Os metais dos catalisadores utilizados na etapa a) de hidrotreamento do processo, de acordo com a invenção, são metais sulfurados ou
10 fases metálicas.

Um catalisador metálico preferido utilizado na etapa a) de hidrotreamento do processo, de acordo com a invenção, comporta um teor em níquel compreendido entre 20 % e 80 % em peso e de maneira preferida compreendida entre 55 e 65 % em peso. O suporte desse catalisador é van-
15 tajosamente escolhido no grupo formado pela alumina, pelo óxido de magnésio e pela sílica e de maneira preferida o suporte é composto de alumina.

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

A exotermia das reações, quando do hidrotreamento, é limitada por quaisquer métodos conhecidos na técnica: reciclagem dos produtos lí-
25 quidos, têmpera pelo hidrogênio de reciclagem etc.

Etapa b): separação de pelo menos uma parte da água a partir do efluente hidrotreatado oriundo da etapa a)

De acordo com a etapa b) do processo, conforme a invenção, o efluente hidrotreatado é submetido a uma separação de pelo menos uma par-
30 te, e, de preferência, a totalidade da água, de pelo menos uma base hidrocarbonada, a água sendo produzida quando da etapa a) de hidrotreamento.

A finalidade dessa etapa é de separar a água do efluente hidro-

carbonado. Entende-se por eliminação da água, a eliminação da água produzida pelas reações de hidredesoxigenação (HDO). A eliminação mais ou menos completa da água é vantajosamente função da tolerância à água do catalisador de hidroisomerização utilizado na etapa c) do processo, de acordo com a invenção. A eliminação da água pode ser feita por todos os métodos e técnicas conhecidos na técnica, por exemplo, por secagem, passagem sobre um dessecante, flash, decantação.

Etapa C): purificação do efluente oriundo de b)

De acordo com a etapa b) do processo, conforme a invenção, essa base hidrocarbonada oriunda da etapa b) sofre uma etapa de eliminação dos compostos nitrogenados que ela contém.

A base hidrocarbonada oriunda da etapa b) contém geralmente compostos orgânicos nitrogenados residuais não eliminados quando da etapa a) de hidrotreamento do processo, conforme a invenção. Constatou-se que esses compostos orgânicos nitrogenados residuais são inibidores dos catalisadores de hidroisomerização, devem, portanto, ser eliminados dessa base hidrocarbonada, antes de sua passagem na etapa d) de hidroisomerização do processo, de acordo com a invenção. A eliminação dos compostos orgânicos nitrogenados residuais pode ser realizada por todas as técnicas conhecidas na técnica, tais como, por exemplo, a utilização de massas de captação. Entendemos por massa de captação as aluminas ativadas ou não, as sílicas-aluminas, as zeolitas, os carvões ativos, e as resinas trocadoras de íons. De preferência, a etapa c) do processo, de acordo com a invenção, é utilizada sobre uma resina trocadora de íons.

Os efluentes provenientes da etapa c) estão isentos de nitrogênio e contêm compostos sulfurados, tal como o H_2S . O enxofre pode provir, por um lado, da carga oriunda de fontes renováveis utilizada na etapa a), mas também de um composto sulfurado voluntariamente acrescentado à etapa a) do processo, a fim de manter o catalisador no estado sulfurado.

Assim, uma vantagem da invenção é, portanto, utilizar uma combinação de uma etapa a) de hidrotreamento operando em condições operacionais precisas, permitindo um consumo reduzido em hidrogênio e de

uma etapa de hidroisomerização utilizando um catalisador de hidroisomerização particular, sem separação gás-líquido intermediária, permitindo ao mesmo tempo o tratamento de um efluente hidrotratado, contendo impurezas sulfuradas e a obtenção de rendimento elevado em base óleo combustível, assim como um consumo reduzido em H_2 . A presença de compostos sulfurados impõe a utilização de um catalisador de hidroisomerização tio-resistente, isto é, tolerando a presença de compostos sulfurados, sem para tanto degradar o rendimento em carburante produz notadamente em base óleo combustível e as qualidade dessa base.

10 **Etapa d): hidroisomerização do efluente hidrotratado oriundo da etapa c)**

Uma parte pelo menos e, de preferência, a totalidade da base hidrocarbonada líquida obtida no final da etapa b) é hidroisomerizada em presença de um catalisador de hidroisomerização seletiva. Os catalisadores de hidroisomerização utilizados na etapa d) do processo, de acordo com a invenção, são vantajosamente do tipo bifuncionais, isto é, eles possuem uma função hidro/desidrogenante e uma função hidroisomerizante.

De acordo com a etapa d) do processo, de acordo com a invenção, o catalisador de hidroisomerização compreende pelo menos um metal do grupo VIII e/ou pelo menos um metal do grupo VIB como função hidrodésidrogenante e pelo menos uma peneira molecular como função hidroisomerizante.

De acordo com a invenção, o catalisador de hidroisomerização compreende seja pelo menos um metal nobre do grupo VIII, de preferência escolhido dentre a platina ou o paládio, ativos sob sua forma reduzida, seja pelo menos um metal do grupo VIB, de preferência escolhido dentre o molibdênio ou o tungstênio, em combinação com pelo menos um metal não nobre do grupo VIII, de preferência escolhido dentre o níquel e o cobalto, utilizados, de preferência, sob sua forma sulfurada.

No caso de o catalisador de hidroisomerização compreender pelo menos um metal nobre do grupo VIII, o teor total em metal nobre do catalisador de hidroisomerização utilizado na etapa d) do processo, de acor-

do com a invenção, está vantajosamente compreendido entre 0,01 e 5 % em peso em relação ao catalisador finito, de maneira preferida entre 0,1 e 4 % em peso e de maneira muito preferida entre 0,2 e 2 % em peso.

De preferência, o catalisador de hidroisomerização compreende
5 dois metais nobres do grupo VIII e de maneira muito preferido, o catalisador de hidroisomerização compreende a platina e o paládio.

No caso em que o catalisador de hidroisomerização compreende pelo menos um metal do grupo VIB em combinação com pelo menos um metal não nobre do grupo VIII, o teor em metal do grupo VIB do catalisador
10 de hidroisomerização utilizado na etapa c) do processo, de acordo com a invenção, está vantajosamente compreendido, em equivalente óxido, entre 5 e 40 % em peso em relação ao catalisador finito, de maneira preferida entre 10 e 35 % em peso e de maneira muito preferida entre 15 e 30 % em peso e o teor em metal do grupo VIII desse catalisador está vantajosamente com-
15 prendido, em equivalente óxido, entre 0,5 e 10 % em peso em relação ao catalisador finito, de maneira preferida entre 1 e 8 % em peso e de maneira muito preferida entre 1,5 e 6 % em peso.

A função hidro/desidrogenante metálica pode vantajosamente ser introduzida sobre esse catalisador por qualquer método conhecido na
20 técnica, como, por exemplo, a comalaxagem, a impregnação a seco, a impregnação por troca.

De acordo com a etapa d) de hidroisomerização do processo, de acordo com a invenção, o catalisador de hidroisomerização compreende pelo menos uma peneira molecular, de preferência pelo menos uma peneira
25 molecular zeolítica e, de maneira mais preferida, pelo menos uma peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional como função hidroisomerizante.

As peneiras moleculares zeolíticas são definidas na classificação "*Atlas of Zeolite Structure Types*", W.M Méier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th revised edition, 2001, Elsevier ao qual refere-se também o presente
30 pedido. As zeolitas são aí classificadas, segundo o tamanho de suas aberturas de poros ou canais.

As peneiras moleculares zeolíticas 10 MR monodimensional a-

presentam poros ou canais, cuja abertura é definida por um anel com 10 átomos de oxigênio (abertura com 10 MR). Os canais da peneira molecular zeolítica que têm uma abertura com 10 MR são vantajosamente canais monodimensionais não interconectados que desembocam diretamente sobre o exterior dessa zeólita. As peneiras moleculares zeolíticas 10 MR monodimensionais presentes nesse catalisador de hidroisomerização compreendem vantajosamente silício e pelo menos um elemento T escolhido no grupo formado pelo alumínio, pelo ferro, pelo gálio, pelo fósforo e pelo boro, de preferência pelo alumínio. As relações Si/Al das zeolitas descritas acima são vantajosamente aquelas obtidas na síntese ou obtidas após tratamentos de desaluminação pós-síntese bem conhecidos na técnica, tais como e a título não exaustivo os tratamentos hidrotérmicos seguidos ou não de ataques ácidos ou ainda os ataques ácidos diretos por soluções de ácidos minerais ou orgânicos. Elas estão, de preferência, praticamente no total, sob a forma ácida, isto é, a relação atômica entre o cátion de compensação monovalente (por exemplo, o sódio) e o elemento T inserido na rede cristalina do sólido é vantajosamente inferior a 0,1, de preferência inferior a 0,05 e de maneira muito preferida inferior a 0,01. Assim, as zeolitas que entram na composição desse catalisador seletivo de hidroisomerizante são vantajosamente calcinadas e trocadas por pelo menos um tratamento por uma solução de pelo menos um sal de amônio, de maneira a se obter a forma amônio das zeolitas que, uma vez calcinadas, levam à forma ácida dessas zeolitas.

Essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional desse catalisador de hidroisomerização é vantajosamente escolhido dentre as peneiras moleculares zeolíticas de tipo estrutural TON, tal como a NU-10, EU-O, escolhidos dentre a EU-1 e a ZSM-50, consideradas sozinhas ou em mistura, ou as peneiras moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, EU-2 e EU-11, considerado sozinho ou em mistura. De maneira preferida, essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é escolhida dentre as peneiras moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 e COK-7, consideradas sozinhas ou em mistura. De maneira ainda mais preferida, essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é escolhida dentre as pe-

neiras moleculares zeolíticas ZSM-48 e ZBM-30, consideradas sozinhas ou em mistura.

De maneira muito preferida, essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é a ZBM-30 e, de maneira ainda mais preferida, essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é a ZBM-30 sintetizada com o estruturante orgânico trietileno tetramina.

A zeolita ZBM-30 é descrita na patente EP-A-46504, e a zeolita COK-7 é descrita nos pedidos de patente EP 1 702 888 A1 ou FR 2 882 744 A1.

A zeolita IZM-1 é descrita no pedido de patente FR-A-2 911 866.

As zeolitas de tipo estrutural TON são descritas na obra *Atlas of Zeolithe Structure Types*, W.M. Méier, D.H. Olson and Ch. Baerlocher, 5th Revised edition, 2001, Elsevier.

A zeolita de tipo estrutural TON é descrita na obra *Atlas of Zeolithe Structure Types*, acima citada e pelo fato de se referir à zeolita NU-10, nas patentes EP-65400 e EP-77624.

O teor em peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional está vantajosamente compreendido entre 5 e 95 % em peso, de preferência entre 10 e 90 % em peso, de maneira mais preferida entre 15 e 85 % em peso e de maneira muito preferida entre 20 e 80 % em peso em relação ao catalisador finito.

De preferência, esse catalisador de hidroisomerização compreende também um ligante constituído de uma matriz mineral porosa. Esse ligante pode vantajosamente ser utilizado durante a etapa de enformação desse catalisador de hidroisomerização.

De preferência, a enformação é realizada com um ligante constituído de uma matriz que contém a alumina, sob todas as suas formas conhecidas na técnica, e de maneira muito preferida com uma matriz que contém a alumina gama.

Os catalisadores de hidroisomerização obtidos são enformados sob a forma de grãos de diferentes formas e dimensões. Eles são utilizados em geral sob a forma de extrudados cilíndricos ou polilobados, tais como

bilobados, trilobados, polilobados de forma reta ou torcida, mas podem eventualmente ser fabricados e empregados sob a forma de pós amontoados, de comprimidos, de anéis, de esferas, de rodas. Outras técnicas além da extrusão, tais como a pastilhagem, ou a drageificação podem vantajosamente ser aplicadas.

No caso em que o catalisador de hidroisomerização contém pelo menos um metal nobre, o metal nobre contido nesse catalisador de hidroisomerização deve vantajosamente ser reduzido. Um dos métodos preferidos para levar a redução do metal é o tratamento sob hidrogênio a uma temperatura compreendida entre 150 e 650 °C, e uma pressão total compreendida entre 0,1 e 25 MPa (1 e 250 bar). Por exemplo, uma redução consiste em um patamar a 150 °C de duas horas, depois uma elevação em temperatura até 450 °C à velocidade de 1 °C/min, depois uma faixa de duas horas a 450 °C; durante toda essa etapa de redução, a vazão de hidrogênio é de 1000 normais m³ hidrogênio / m³ catalisador e a pressão total mantida constante em 0,1 MPa (1 bar). Qualquer método de redução *ex-situ* pode vantajosamente ser considerado.

NO caso em que o catalisador de hidroisomerização contém pelo menos um metal nobre, o metal nobre contido nesse catalisador de hidroisomerização deve vantajosamente ser reduzido. Um dos métodos preferidos para levar a redução do metal é o tratamento sob hidrogênio a uma temperatura compreendida entre 150 °C e 650 °C e uma pressão total compreendida entre 0,1 e 25 MPa (1 e 250 bar). Por exemplo, uma redução consiste em uma faixa a 150 °C de duas horas, depois uma elevação em temperatura até 450 °C à velocidade de 1 °C/min, depois uma faixa de duas horas a 450 °C; durante toda essa etapa de redução, a vazão de hidrogênio é de 1000 normais m³ hidrogênio / m³ catalisador e a pressão total mantida constante a 0,1 MPa (1 bar). Qualquer método de redução *ex-situ* pode vantajosamente ser considerada.

De acordo com a etapa d) do processo, conforme a invenção, na zona de hidroisomerização, a carga é colocada em contato, em presença de hidrogênio com esse catalisador de hidroisomerização, a temperaturas e a

pressões operacionais, permitindo vantajosamente realizar uma hidroisomerização da carga não conversível. Isto significa que a hidroisomerização é feita com uma conversão da fração 150 °C⁺ em fração 150 °C inferior a 20 % em peso, de maneira preferida inferior a 10 % em peso e de maneira muito preferida inferior a 5 % em peso.

Assim, a etapa d) de hidroisomerização do processo, de acordo com a invenção, opera a uma temperatura compreendida entre 150 e 500 °C, de preferência entre 150 e 450 °C, e, de maneira muito preferida, entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, de preferência entre 2 MPa e 10 MPa e de maneira muito preferida, entre 1 MPa e 9 MPa, a uma velocidade volúmica horária vantajosamente compreendida entre 0,1 h⁻¹ e 10 h⁻¹, de preferência entre 0,2 e 7 h⁻¹ e, de maneira muito preferida, entre 0,5 e 5 h⁻¹, a uma vazão de hidrogênio tal que a relação volúmica hidrogênio/hidrocarbonetos está vantajosamente compreendida entre 70 e 1000 Nm³ / m³ de carga, entre 100 e 1000 normais m³ de hidrogênio por m³ de carga e, de maneira preferida, entre 150 e 1000 normais m³ de hidrogênio por m³ de carga.

De maneira preferida, a etapa de hidroisomerização eventual opera à cocorrente.

20 Etapa e) separação, a partir do efluente oriundo da etapa d) do hidrogênio, gases e de pelo menos uma base óleo combustível

De acordo com o processo, conforme a invenção, na etapa d) do processo, segundo a invenção, o efluente hidroisomerizado é submetido pelo menos em parte, e, de preferência, na totalidade, em uma ou várias separações. A finalidade dessa etapa é de separar os gases do líquido, e, notadamente, recuperar os gases ricos em hidrogênio que podem conter também leves, tais como o corte C₁-C₄ e pelo menos um corte óleo combustível e um corte nafta. A valorização do corte nafta não é o objeto da presente invenção, mas esse corte pode vantajosamente ser enviado em uma unidade de vapocraqueamento ou de *reforma* catalítica.

Tratamento e reciclagem dos gases

O gás contendo o hidrogênio que foi separado nas etapas b) e d)

é, se necessário, pelo menos em parte tratado para reduzir seu teor em leves (C₁-C₄).

A possibilidade existe de adicionar ao gás de reciclagem da etapa b) e/ou da etapa d) uma certa quantidade de composto sulfurado (tal como o DMDS, dimetil dissulfeto) que, por decomposição térmica, produz hidrogênio sulfurado H₂S. Esse dispositivo permite manter, se necessário, o catalisador de hidrotratamento e/ou o catalisador de hidroisomerização no estado sulfurado. De forma vantajosa, a quantidade de composto sulfurado introduzida é tal que o teor em H₂S no gás de reciclagem é pelo menos de 15 ppm vol, de preferência de pelo menos 0,1 % vol, até mesmo de pelo menos 0,2 % vol.

Pode-se vantajosamente introduzir o hidrogênio de reciclagem com a carga que entra na etapa a) e/ou na etapa c) e/ou sob a forma de h de têmpera entre as camadas de catalisadores de hidrotratamento e/ou de hidroisomerização.

Produtos obtidos

O produto fornecido, segundo esse processo, é dotado de excelentes características, que fazem dele uma base óleo combustível de excelente qualidade:

- seu teor em enxofre é inferior a 10 ppm em peso;
- seu teor em aromáticos totais é inferior a 5 % em peso, e o teor em poliaromáticos inferior a 2 % em peso;
- o índice de cetano é excelente, superior a 55;
- a densidade é inferior a 840 kg/m³, e mais frequentemente inferior a 820 kg/m³;
- sua viscosidade cinemática a 40 °C é de 2 a 8 mm²/s;
- suas propriedades de manutenção a frio são compatíveis com as normas em vigor, com uma temperatura limite de filtrabilidade inferior a -15 °C e um ponto de perturbação inferior a -5 °C.

A invenção refere-se também a uma instalação utilizável para aplicar o processo, de acordo com a invenção.

A partir da figura 1, a carga oriunda de fontes renováveis é admi-

tida via a linha (1) na zona de hidrotreamento (3) que opera em presença de hidrogênio, o hidrogênio sendo levado pela tubulação (2). Na zona de hidrotreamento (3), a carga é colocada em contato com um catalisador de hidrotreamento descrito acima. O efluente hidrotreatado é em seguida introduzido em uma zona (4) de decantação, de maneira a separar a água dos compostos hidrocarbonados. A fração hidrocarbonada é recuperada e enviada em uma etapa de purificação (5), permitindo eliminar os compostos orgânicos nitrogenados. Os efluentes assim purificados são enviados a uma etapa de hidroisomerização (7) que utiliza o catalisador seletivo de hidroisomerização de tipo zeolítico pelo conduto (5). Segundo a figura 1, a fração base óleo combustível líquido é introduzida, assim um fluxo de hidrogênio pelo conduto (6), na zona de hidroisomerização (7) contendo o catalisador seletivo de hidroisomerização descrito acima. O efluente assim hidroisomerizado é, em seguida, enviado via a tubulação (8) na zona (9) de separação, de maneira a separar os gases de pelo menos um corte óleo combustível recuperado via o conduto (10) e valorizável no "pool" de gás-óleo.

Exemplo 1

Um óleo de colza pré-refinado é tratado segundo o processo, de acordo com a invenção.

Etapa a): hidrotreamento

Em um reator regulado em temperatura, de maneira a assegurar um funcionamento isoterma e com camada fixa carregado de 190 ml de catalisador de hidrotreamento à base de níquel e de molibdênio, apresentando um teor em óxido de níquel igual a 3 % em peso, e um teor em óxido de molibdênio igual a 16 % em peso e um teor em P_2O_5 igual a 6 %, o catalisador sendo previamente sulfurado, são introduzidos 170 g/h óleo de colza pré-refinado de densidade 920 kg/m³ apresentando um teor em enxofre inferior a 10 ppm em peso, de índice de cetano de 35, e cuja composição é detalhada abaixo:

Glicerídeos de ácido graxo	Natureza de cadeia graxa	% em massa
Palmítico	C16:0	4
Palmitoléico	C16:1	<0,5

Estearico	C18:0	2
Oléico	C18:1	61
Linoléico	C18:2	20
Linoléico	C18:3	9
Amendoim	C20:0	<0,5
Gadoléico	C20:1	1
Behênico	C22:0	<0,5
Erúxico	C22:1	<1

700 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga são introduzidos no reator mantido a uma temperatura de 300 °C e a uma pressão de 5 MPa.

Etapa b): separação de água do efluente oriundo da etapa a)

5 A totalidade do efluente hidrotratado da etapa a) sofre uma etapa de decantação, a fim de eliminar a água produzida, quando da etapa de hidrotratamento.

Etapa c): purificação do efluente oriundo de b) sobre uma massa de captação

10 A totalidade do efluente hidrotratado e decantado oriundo da etapa b) é enviada em um reator camada fixa, contendo resina troca de íon Amberlyst 35Dry da sociedade Amberlyst nas condições operacionais a seguir:

- vazão de carga: 150 g/h
- massa de Amberlyst 35Dry: 100 g
- 15 - pressão de trabalho: 5 MPa (50 bar)
- temperatura: 100 °C

Etapa d): hidroisomerização do efluente hidrotratado oriundo da etapa c) sobre um catalisador, de acordo com a invenção

1) preparo do catalisador de hidroisomerização C1

20 O catalisador de hidroisomerização é um catalisador contendo um metal nobre e uma zeolita 10 MR monodimensional ZBM-30. Esse catalisador é obtido, segundo o modo operacional descrito a seguir. A zeolita ZBM-30 é sintetizada segundo a patente BASF EP-A-46504 com o estruturante orgânico trietileno tetramina. A zeolita ZBM-0 bruta de síntese é sub-

metida a uma calcinação a 550 °C sob fluxo de ar seco durante 12 horas. A zeolita H-ZBM-30 (forma ácida) assim obtida possui uma relação Si/Al de 45. A zeolita é misturada com um gel de alumina de tipo SB3 fornecido pela sociedade Condéa-Sasol. A pasta malaxada é, então, extrudada através de
5 uma fieira de diâmetro 1.4 mm. Os extrudados assim obtidos são calcinados a 500 °C durante 2 horas sob ar. O teor ponderal H-ZBM-30 é de 20 % em peso. Em seguida, os extrudados de suporte são submetidos a uma etapa de impregnação a seco por uma solução aquosa do sal de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, e $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, deixados para maturar em maturador de água durante 24 horas
10 à temperatura ambiente, depois calcinados durante 2 horas sob ar seco em camada atravessada a 500 °C (rampa de elevação em temperatura de 5 °C/min). Os teores ponderais em platina e em paládio do catalisador acabado, após calcinação são de 0,80% e 0,29 %.

2) hidroisomerização do efluente hidrotratado oriundo da etapac

15 O efluente é hidroisomerizado com hidrogênio perdido sobre o catalisador C1 em um reator de hidroisomerização, nas condições operacionais abaixo:

- PPH (massa de carga / massa de catalisador / hora) = $1,5\text{h}^{-1}$

- pressão total de trabalho: 50 MPa (50 bar)

20 - relação hidrogênio / carga: 1000 normais litros/litro

A temperatura é ajustada, de maneira a ter uma conversão da fração 150 °C em fração 150 °C inferior a 10 % em peso, quando da hidroisomerização. Antes do teste, o catalisador sofre uma etapa de redução nas seguintes condições operacionais:

25 - vazão de hidrogênio: 1600 normais litros por hora e por litro de catalisador

- elevação de temperatura ambiente 120 °C: 10 °C/min

- faixa de uma hora a 120 °C

- elevação de 120 °C a 450 °C a 5 °C/min

30 - faixa de duas horas a 450 °C

- pressão: 0,1 MPa (1 bar).

O efluente hidroisomerizado é, em seguida, caracterizado. Os

rendimentos e as propriedades carburantes são reportados na Tabela 1.

Tabela 1

Características do produto

(T = 350 °C, P = 5 MPa (50 bar), H₂/HC = 1000NL/L)

Corte 150 °C 8% em peso

Corte 150 °C⁺ (Diesel) 92 % em peso

Índice de cetano (ASTMD613) 62

Temperatura limite de filtrabilidade (°C) -31

O processo, de acordo com a invenção, permite, portanto, a obtenção de base óleo combustível com um bom rendimento e de excelente qualidade correspondente às especificações em vigor.

5

Exemplo comparativo

Uma carga idêntica àquela do exemplo 1 é utilizada em um processo que comporta uma etapa de hidrotratamento a) que opera nas mesmas condições operacionais e sobre o mesmo catalisador que na etapa a) do exemplo 1. As mesmas etapas de separação b) de água e c) de eliminação dos compostos nitrogenados que no exemplo 1 e nas mesmas condições são utilizadas, de maneira a recuperar uma base hidrocarbonada líquida que vai sofrer uma etapa de hidroisomerização, operando nas mesmas condições operacionais que na etapa c) do exemplo 1, mas sobre um catalisador de hidroisomerização diferente.

15

O catalisador de hidroisomerização é um catalisador que contém um metal nobre e uma zeolita 10 MR monodimensional ZSM 22. Esse catalisador é obtido segundo o modo operacional descrito a seguir. A zeolita ZSM 22 é sintetizada segundo o método apresentado por Ernst et coll. (*Applied Catalysis*, 1989, 48, 137): 72 gramas de solo de sílica (Ludox AS40, Dupont) são diluídos em 124 ml de água; uma outra solução contendo 3,45 gramas de Al₂(SO₄)₃, 18 H₂O, 7.75 gramas de KPH e 16.7 gramas de diamino-hexano em 177 ml de água é acrescentada à primeira solução e agitada. O gel obtido é, em seguida, colocado em autoclaves em aço inoxidável a 50 °C. Após dois dias de síntese, os autoclaves são abertos e a zeolita sintetizada é lavada com água e filtrada. A relação atômica Si/Al da estrutura cris-

20

25

talizada é de 30. O sólido é em seguida tratado termicamente sob fluxo de nitrogênio (10 ml N₂/ minuto / grama de sólido) durante 5 horas a 400 °C, depois durante 16 horas a 550 °C sob fluxo de oxigênio (10 ml O₂ / minuto / grama sólido). A fim de trocar os cátions alcalinos com os íons amônio, o sólido é em seguida colocado sob refluxo durante 4 horas em uma solução aquosa de cloreto de amônio (100 ml de solução / grama de sólido; concentração em cloreto de amônio de 0,5 M). A amostra é enfim lavada com água destilada para eliminar o cloreto alcalino (teste ao nitrato de prato negativo), depois é secada durante uma noite em estufa a 60 °C. A zeolita é, em seguida, malaxada com um gel de alumina de tipo SB3 fornecido pela sociedade Condéa-Sasol. A pasta malaxada é, então, extrudada através de uma fieira de diâmetro 1,4 mm. Os extrudados assim obtidos são calcinados a 500 °C, durante 2 horas sob ar. O teor em H-ZSM 22 é de 14 % em peso. Os extrudados de suporte são submetidos a uma etapa de impregnação a seco por uma solução aquosa do sal de PT(NH₃)₄ Cl₂, e Pd(NH₃)₄Cl₂, deixados para maturar em maturador com água durante 24 horas à temperatura ambiente, depois calcinados durante duas horas sob ar seco em camada atravessada a 500 °C (rampa de elevação em temperatura de 5 °C/min). Os teores ponderais em platina do catalisador acabado após calcinação são respectivamente de 0,58 e 0,21 %.

A etapa de redução do catalisador é a mesma que aquela do catalisador de hidroisomerização C1, da mesma forma que as condições operacionais do teste de hidroisomerização. A temperatura é ajustada de maneira a ter qualidades de produto comparáveis àquelas obtidas com o catalisador C1.

O efluente isomerizado é em seguida caracterizado. Os rendimentos e as propriedades carburante são reportados na tabela 3.

Tabela 3

Características do produto

Corte 150 °C (% em peso) 12

Corte 150 °C⁺ (Diesel, % em peso) 88

Qualidade produto do corte 150 °C⁺

Índice de cetano (ASTMD613) 63

Temperatura limite de filtrabilidade (°C) -28

Teor em enxofre (ppm em peso) < 10

Em relação ao catalisador de hidroisomerização C1, constata-se que a utilização do catalisador de hidroisomerização à base de ZSM 22 leva a uma perda em produtos leves mais importante para qualidade de produto comparáveis.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de tratamento de uma carga oriunda de uma fonte renovável, compreendendo as seguintes etapas:

5 a) hidrotreatamento em presença de um catalisador em camada fixa, esse catalisador compreendendo uma função hidrodesidrogenante e um suporte amorfo, a uma temperatura compreendida entre 200 e 450 °C, a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0.1 h⁻¹ e 10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga, tal que a razão hidrogênio/carga esteja compreendida entre 150 e 750 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga;

b) separação a partir do efluente oriundo da etapa a) do de pelo menos uma parte da água de pelo menos uma base hidrocarbonada;

15 c) eliminação dos compostos nitrogenados a partir dessa base hidrocarbonada oriunda da etapa b);

d) hidroisomerização de pelo menos uma parte dessa base hidrocarbonada oriunda da etapa c) em presença de um catalisador seletivo de hidroisomerização em camada fixa, esse catalisador compreendendo pelo menos um metal do grupo VIII e/ou pelo menos um metal do grupo VIB e pelo menos uma peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional, essa etapa c) sendo realizada a uma temperatura compreendida entre 150 e 500 °C a uma pressão compreendida entre 1 MPa e 10 MPa, a uma velocidade espacial horária compreendida entre 0,1 e 10 h⁻¹ e em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a relação hidrogênio / carga esteja compreendida entre 70 e 1000 Nm³/m³ de carga;

25 e) separação, a partir do efluente oriundo da etapa d) do hidrogênio, dos gases e de pelo menos uma base óleo combustível.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, em que a etapa a) opera em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a relação hidrogênio/ carga esteja compreendida entre 150 e 650 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga.

3. Processo, de acordo com a reivindicação 2, em que a etapa a)

opera em presença de uma quantidade total de hidrogênio misturada à carga tal que a relação hidrogênio/ carga esteja compreendida entre 150 e 600 Nm³ de hidrogênio/m³ de carga.////

4. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 3, em que a etapa c) é utilizada sobre uma resina trocadora de íons.

5. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, em que essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional desse catalisador de hidroisomerização é escolhido dentre as peneiras moleculares zeolíticas de tipo estrutural TON, tal que a NU-1-, EUO, escolhidos dentre a EU-1 e a ZSM-50, consideradas sozinhas ou em mistura, ou as peneiras moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7 EU-2 e RU-11, consideradas sozinhas ou em mistura.

6. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, em que a peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é escolhida dentre as peneiras moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1, COK-7, consideradas sozinhas ou em mistura.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 6, em que essa peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é escolhida dentre as peneiras moleculares zeolíticas ZSM-48, ZBM-30, IZM-1 e COK-7, consideradas sozinhas ou em mistura.

8. Processo, de acordo com a reivindicação 7, em que a peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é a ZBM-30.

9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, em que a peneira molecular zeolítica 10 MR monodimensional é a ZBM-30 sintetizada com o estruturante orgânico trietileno tetramina.

10. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, em que esse catalisador de hidroisomerização compreende seja pelo menos um metal nobre do grupo VIII, seja pelo menos um metal do grupo VIB, em combinação com pelo menos um metal não nobre do grupo VIII.

11. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, em que esse catalisador de hidroisomerização compreende a platina e o paládio.

12. Processo, de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, em que as cargas são constituídas pelo conjunto dos óleos vegetais e das gorduras animais, contendo essencialmente triglicerídeos e ácidos graxos ou ésteres, com cadeias graxas hidrocarbonadas que têm um número de átomos de carbono compreendido entre 6 e 25, esses óleos podendo ser os

5 óleos de palma, de palmiste, de copra, de rícino e de algodão, os óleos de amendoim, de linho, de cânhamo, de *jatrofa*, todos os óleos oriundos do girassol ou de colza por modificação genética ou hibridação, assim como os óleos de frituras ou os óleos animais.

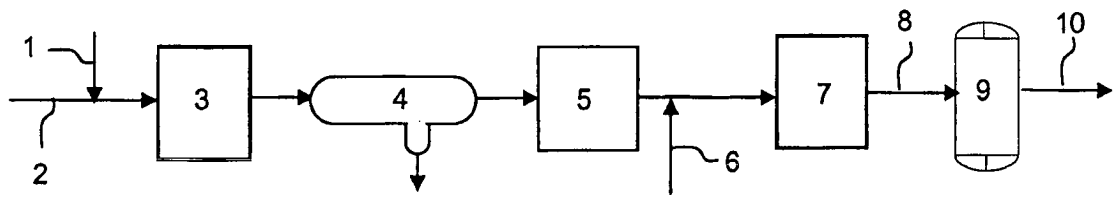


Fig.1

RESUMO

Patente de Invenção: **"PROCESSO DE CONVERSÃO DE CARGAS ORIUNDAS DE FONTES RENOVÁVEIS EM BASES CARBURANTES ÓLEOS COMBUSTÍVEIS DE BOA QUALIDADE, UTILIZANDO UM CATALISADOR DE TIPO ZEOLÍTICO, SEM SEPARAÇÃO GÁS LÍQUIDO INTERMEDIÁRIO"**.

A presente invenção refere-se a um processo de tratamento de cargas oriundas de fontes renováveis, sem separação gás líquido intermediário, a fim de produzir bases carburantes óleos combustíveis de excelente qualidade. As cargas utilizadas podem ser, por exemplo, óleos vegetais brutos ou que sofreram previamente uma etapa de pré-refinação, gorduras animais, ou misturas dessas cargas. A invenção refere-se a um processo, que permite, a partir dessas cargas, obter rendimentos elevados em bases óleos combustíveis.