

(11) *Número de Publicação:* **PT 768363 E**

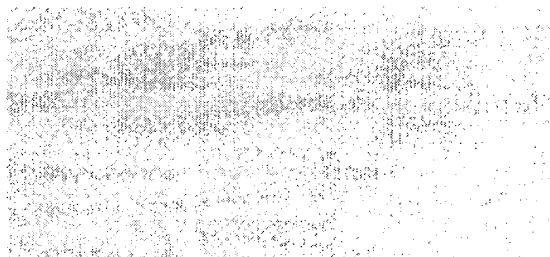
(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C10G051/02 A

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.10.10	(73) <i>Titular(es):</i> AGIP PETROLI S.P.A. VIA LAURENTINA, 449 ROMA IT
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.10.13 IT MI952099	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.04.16	(72) <i>Inventor(es):</i> FRANCO LATTARULO PIERLUIGI BOZZA RISPOLI GIACOMO CAVANNA AGOSTINO IT IT IT IT
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 1999.12.29	(74) <i>Mandatário(s):</i> JOSÉ EDUARDO LOPES VIEIRA DE SAMPAIO RUA DO SALITRE, 195 R/C DTO 1250 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA REDUZIR A VISCOSIDADE DE RESÍDUOS DE ÓLEOS PESADOS

(57) *Resumo:*





FOLHA DO RESUMO

PAT. INV. <input checked="" type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º 768.363 (11)		N.º Objectos <input type="checkbox"/>	N.º Desenhos <input type="checkbox"/>	DATA DO PEDIDO ___/___/___ (22)	

REQUERENTE (71)
(NOME E MORADA)

AGIP PETROLI S.p.A., italiana, industrial, com sede em Via
Laurentina 449, 00142 Roma, Itália

CÓDIGO POSTAL _____

INVENTOR(ES) / AUTOR(ES) (72)

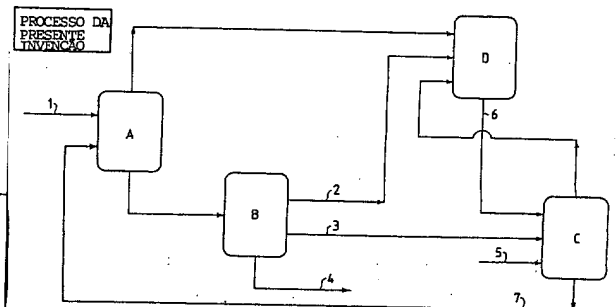
Lattarulo, Franco, Bozza, Pierluigi, Rispoli, Giacomo e Cavanna, Agostino

REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE(S) (30)

DATA DO PEDIDO	PAÍS DE ORIGEM	N.º DO PEDIDO

FIGURA (para interpretação do resumo)

Fig.1



EPIGRAFE (54)

"PROCESSO PARA REDUZIR A VISCOSIDADE DE
RESÍDUOS DE ÓLEOS PESADOS"

RESUMO (max. 150 palavras) (57)

Descreve-se um processo para reduzir a viscosidade de resíduos de óleos pesados, o qual compreende uma primeira fase para a visruptura de resíduos de óleos pesados e uma segunda fase para o craqueamento térmico (II) do gasóleo pesado formado no processo de visruptura, produzindo o craqueamento térmico anterior um resíduo térmico bem como produtos mais leves, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de :

- (a) o resíduo térmico obtido na fase de craqueamento térmico ser quase

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

FOLHA DO RESUMO (Continuação)

PAT. INV. <input type="checkbox"/>	MOD. UTI. <input type="checkbox"/>	MOD. IND. <input type="checkbox"/>	DES. IND. <input type="checkbox"/>	TOP. SEMIC. <input type="checkbox"/>	CLASSIFICAÇÃO INTERNACIONAL (51)
N.º _____		N.º Objectos <input type="checkbox"/> N.º Desenhos <input type="checkbox"/>		DATA DO PEDIDO ____/____/____ (22)	

RESUMO (continuação) (57)

totalmente recuperado;

(b) se voltar a alimentar a fase de visruptura com uma composição que consiste em resíduos de óleo pesado recente diluídos com o resíduo térmico isolado na fase (a).

NÃO ESCREVER NAS ZONAS SOMBREADAS

DESCRIÇÃO

“PROCESSO PARA REDUZIR A VISCOSIDADE DE RESÍDUOS DE ÓLEOS PESADOS”

A presente invenção diz respeito a um processo para reduzir a viscosidade de resíduos de óleos pesados.

Para se obter produtos oleosos menos viscosos a partir de resíduos de óleos pesados extremamente viscosos, utilizam-se largamente processos de visruptura, descritos, por exemplo, em Beuther et al. “Thermal Visbreaking of Heavy Residues”, “The Oil and Gas Journal”, 57:46, 9 de Novembro de 1959, pág. 151 – 175; ou descritos em Rhoe et al. “Visbreaking : A Flexible Process”, Hydrocarbon Processing, Janeiro de 1979, pág. 131 – 136.

Os processos anteriores podem ser aplicados a várias correntes de refinação, tais como resíduos atmosféricos ou de vácuo, extractos de furfural, propano-alcatrões desasfaltados, fundos de craqueamento catalítico.

Os processos de visruptura são processos térmicos, realizados em condições comparativamente suaves, que produzem fracções hidrocarbonadas mais leves. Os processos de visruptura produzem tipicamente gases, g.p.l., nafta e gasóleo, destilados pesados.

Os processos de visruptura são frequentemente acompanhados por processos de craqueamento térmico em que o gasóleo de alto vácuo que resulta da visruptura é submetido a craqueamento térmico em condições mais drásticas do que

a fase de visruptura anterior. Deste modo, recuperam-se outras fracções mais leves.

Estes processos combinados (visruptura + craqueamento térmico) têm a desvantagem, contudo, de produzirem quantidades consideráveis de resíduos os quais, devido às suas características físico-químicas (por exemplo densidade, viscosidade e curva de destilação), só podem ser usados como óleo combustível após eventual fluidificação com gasóleo.

Sentiu-se, portanto, a necessidade de descobrir novos processos térmicos que fossem precisamente tão eficazes mas que produzissem quantidades menores dos resíduos anteriores.

Descobriu-se um processo que reduz a viscosidade de resíduos de óleos pesados e que ultrapassa as desvantagens dos processos combinados descritos acima, já que não só reduz mas também elimina praticamente na totalidade os resíduos do craqueamento térmico.

De acordo com isto, a presente invenção diz respeito a um processo para reduzir a viscosidade de resíduos de óleos pesados, que compreende uma primeira fase de visruptura (I) de resíduos de óleos pesados e uma segunda fase de craqueamento térmico (II) do gasóleo formado durante o processo de visruptura, produzindo o craqueamento térmico anterior um resíduo térmico bem como produtos mais leves, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de :

- (a) o resíduo térmico obtido na fase de craqueamento térmico ser quase totalmente recuperado;
- (b) se voltar a alimentar a composição que consiste em resíduos de óleo pesado fresco diluído com o resíduo térmico recuperado na fase (a)

para a fase de visruptura.

O termo visruptura significa o processo, bem conhecido na técnica anterior, para reduzir a viscosidade de fracções de óleos pesados. Processos anteriores de visruptura podem ser realizados, como é conhecido, sobre o resíduo de óleo pesado na ausência ou na presença de hidrogénio (hidrovisruptura), ou na presença dos assim chamados solventes doadores de hidrogénio (ver por exemplo a patente de invenção US-A-2 953 513), ou na presença de hidrogénio e de solvente doador (ver a patente de invenção US-A-4 292 168) e também na presença de catalisadores (ver por exemplo a patente de invenção US-A-5 057 204).

Na forma de realização preferida, realiza-se o processo de visruptura (I) na ausência de hidrogénio, de catalisadores e de solventes doadores de hidrogénio. Ele consiste em alimentar o resíduo de óleo pesado a um forno aquecido à temperatura desejada durante um intervalo de tempo previamente estabelecido.

Tal como na maior parte dos processos de óleo, existe uma correlação entre a temperatura de reacção e o tempo de residência dos reagentes. Um processo de visruptura será, por consequência, mais rígido do que outro se, à mesma temperatura, o tempo de residência for maior.

O processo de visruptura pode ser realizado habitualmente com um ou mais fornos, mas em qualquer caso a temperatura do forno ou dos fornos de visruptura encontra-se compreendida entre 350 e 525°C, de preferência entre 380 e 500°C, com um tempo de residência compreendido entre 2 e 20 minutos, de preferência entre 3 e 10 minutos.

Tal como se mencionou anteriormente, os resíduos de óleos pesados a

serem submetidos à fase de visruptura (I) podem ser provenientes de diversas correntes de refinação.

O processo de visruptura pode, por consequência, ser aplicado a uma variedade de frações de óleos pesados, tais como resíduos de vazio, resíduos atmosféricos, extractos de furfural, propano-alcatrões desasfaltados, fundos de craqueamento catalítico, asfaltos. De uma maneira geral, pelo menos 75 % em peso dos componentes do resíduo de óleos pesados têm um ponto de ebulição que é superior a 370°C. Os resíduos de óleos pesados anteriores podem também conter impurezas devidas a heteroátomos, por exemplo azoto ou enxofre, e metais, em particular o vanádio.

Na forma de realização preferida, o resíduo de óleos pesados alimentado à fase de visruptura (I) consiste basicamente em resíduos atmosféricos. Os resíduos atmosféricos têm habitualmente as características seguintes : densidade compreendida entre 0,940 e 1 000 g/cm³; ponto de destilação inicial (de acordo com a norma ASTM D 1160), compreendido entre 180 e 220°C; temperatura à qual 5 % em volume destila compreendida entre 330 e 370°C; temperatura à qual 10 % em volume destila compreendida entre 380 e 410°C; temperatura à qual 50 % em volume destila compreendida entre 490 e 520°C.

A fase de visruptura (I) produz numerosas frações hidrocarbonadas. Recuperam-se normalmente as frações seguintes : a) gases e g.p.l., b) nafta, c) gasóleo, d) destilado de alto vácuo, e) resíduo de vácuo + óleo combustível e/ou alcatrão.

Para a forma de realização do processo da presente invenção, a separação

dos produtos de visruptura nas fracções anteriores é irrelevante. É preferível, contudo, recuperar as fracções com um alto valor adicional tal como nafta e gasóleo.

É essencial, por outro lado, recuperar parte ou todo do gasóleo de alto vácuo, também conhecido como HVGO (gasóleo de alto vácuo). Trata-se de uma fracção hidrocarbonada com uma densidade à temperatura de 15°C compreendida entre 0,880 e 0,980 g/cm³, um ponto de destilação inicial (ASTM D 1160) compreendido entre 240 e 290°C e um ponto de destilação final compreendido entre 530 e 590°C.

Este gasóleo de alto vácuo é habitualmente recuperado, pelo menos principalmente, mediante destilação sob vácuo, normalmente a cerca de 20 – 40 mm Hg.

Pode isolar-se outro gasóleo de alto vácuo como um fundo de coluna a partir da coluna de destilação à pressão atmosférica ou a pressões ligeiramente superiores à pressão atmosférica, habitualmente a pressões de 2 – 4 bars. As características desta fracção (isto é resíduo da coluna à pressão atmosférica) caem dentro da gama anterior para gasóleo de alto vácuo. Como consequência, a referência a gasóleo de alto vácuo obtido a jusante do processo de visruptura (I), significa tanto que é recuperado por destilação sob pressão reduzida como é recuperado como um resíduo atmosférico.

Parte ou todo o gasóleo de alto vácuo assim separado é alimentado à fase de craqueamento térmico (II).

Se apenas uma parte do gasóleo de alto vácuo anterior for alimentado à fase de craqueamento térmico, a parte restante pode ser qualquer outra fracção de

óleo tendo as mesmas características físico-químicas mencionadas anteriormente para o gasóleo de alto vácuo. O resíduo de vácuo da destilação da cabeça da coluna é uma fracção típica que pode ser eventualmente utilizada na alimentação do craqueamento térmico (II) conjuntamente com o gasóleo de alto vácuo recuperado a jusante do processo de visruptura.

É preferível, contudo, que a fase de craqueamento térmico seja alimentada com toda a fracção de gasóleo de alto vácuo recuperada após a visruptura.

É óbvio que, quando o forno de craqueamento térmico tem dimensões para funcionar com quantidades de gasóleo de alto vácuo as quais são maiores do que as que resultam da visruptura, é necessário utilizar também outras fracções de óleo tendo as características do gasóleo de alto vácuo.

Se, por outro lado, o forno de craqueamento térmico tiver dimensões para funcionar com quantidades de gasóleo de alto vácuo que são menores do que as quantidades isoladas após a fase de visruptura, será necessário sangrar parte do gasóleo de alto vácuo ou separar apenas a quantidade desejada.

Realiza-se a fase de craqueamento térmico (II) sob condições mais severas do que a fase de visruptura (I) e, por consequência, quer a temperaturas mais elevadas, com o mesmo tempo de residência, ou com tempos de residência maiores, à mesma temperatura.

A temperatura da fase de craqueamento térmico (II) encontra-se habitualmente compreendida entre 450 e 510°C, e os tempos de residência encontram-se compreendidos entre 20 e 60 minutos.

No final da fase de craqueamento térmico, recupera-se a fracção denominada resíduo térmico, a qual é constituída pelo que resulta do craqueamento térmico após a eliminação das fracções leves (350°C-).

A corrente que deixa o craqueamento térmico é normalmente alimentada a um separador onde as fracções mais leves, aquelas a 350°C, são separadas. O produto remanescente consiste no resíduo térmico, o qual tem uma densidade à temperatura de 15°C compreendida entre 1,00 e 1,07, um valor de P (determinado pelo método Shell Nº 1600 de 1983) compreendido entre 1,4 e 2,3, um ponto de destilação inicial (de acordo com a norma ASTM D 1160) compreendido entre 180 e 220°C, a temperatura à qual 50 % destila compreendida entre 440 e 490°C, a temperatura à qual 90 % destila compreendida entre 570 e 610°C.

Mistura-se o resíduo térmico assim recuperado com um outro resíduo de óleos pesados, igual ou diferente da carga inicial, e volta a alimentar-se a mistura assim obtida à fase de visruptura (I).

A mistura do resíduo de óleos pesados e do resíduo térmico consiste de preferência em 5 – 50 % em peso, mais preferivelmente entre 10 e 40 % em peso, ainda mais preferivelmente entre 20 e 30 % em peso, de resíduo térmico, consistindo o complemento para 100 % na fracção de óleos pesados.

O processo da presente invenção permite que quase todo o resíduo térmico seja eliminado numa instalação de visruptura + craqueamento térmico combinados.

A figura 1 representa o esquema de processo da presente invenção.

A figura anterior, (A) representa a instalação de visruptura, (B) a unidade

de destilação sob vázio, (C) a unidade de craqueamento térmico, (D) a unidade de destilação atmosférica.

Relativamente às correntes da figura 1, (1) representa o resíduo de óleos pesados, (2) representa o gasóleo de ligeiro vácuo, (3) representa o gasóleo de alto vácuo, (4) representa o resíduo de visruptura, (5) representa o gasóleo de alto vácuo externo, (6) representa o resíduo reciclado a partir da unidade de fraccionamento, (7) representa o resíduo térmico.

A figura 1 ilustra a instalação visruptora (A), alimentada com o resíduo de óleos pesados (1). A partir desta instalação obtém-se uma corrente leve, que é enviada para uma unidade de destilação atmosférica (D), e uma corrente pesada, a qual é enviada para uma unidade de destilação sob vázio (B). A partir desta unidade obtém-se uma fracção de gasóleo de vácuo ligeiro (2), que é alimentada à unidade de destilação atmosférica (D), conjuntamente com a fracção de gasóleo de alto vácuo (3), e um resíduo de visruptura, o qual será utilizado como um componente para óleos combustíveis. A fracção de gasóleo de alto vácuo (3) forma a carga para a instalação de craqueamento térmico (C), conjuntamente com o gasóleo pesado obtido como resíduo (6) da unidade de fraccionamento atmosférica (D) e conjuntamente com cargas eventuais de uma composição semelhante, de uma origem diferente. Obtém-se uma fracção leve a partir da instalação de craqueamento térmico (C), que é alimentada à unidade de destilação atmosférica (D) e um resíduo térmico, o qual é reciclado para a instalação de visruptura.

A figura 2 ilustra, para fins comparativos, um processo convencional da técnica anterior, no qual não existe qualquer reciclagem do resíduo térmico no final

da fase de craqueamento térmico.

Os exemplos seguintes proporcionam uma melhor ilustração da presente invenção.

EXEMPLOS

Realizaram-se duas experiências na alimentação da refinaria em ambos os casos com um resíduo atmosférico com as características seguintes :

Densidade a 15°C	: 0,981
Valor de P	: 2,10
Resíduo carbonoso de Conradson	: 9,70 %
Viscosidade a 50°C	: 49,3 cSt
Enxofre total	: 2,82 %
Destilação ASTM D 1160	
Ponto de ebulição inicial	: 197°C
5 % de volume evaporado	: 343°C
10 % de volume evaporado	: 393°C
20 % de volume evaporado	: 429°C
30 % de volume evaporado	: 455°C
40 % de volume evaporado	: 480°C
50 % de volume evaporado	: 512°C
60 % de volume evaporado	: 552°C
70 % de volume evaporado	: 609°C
80 % de volume evaporado	: 655°C
90 % de volume evaporado	: 711°C

95 % de volume evaporado : 822°C

Ponto final : 850°C

A alimentação ao craqueamento térmico (II) tinha as características seguintes :

Densidade a 15°C	: 0,975
Resíduo carbonoso de Conradson	: 1,04 %
Destilação ASTM D 1160	
Ponto de ebulição inicial	: 275°C
5 % de volume evaporado	: 325°C
10 % de volume evaporado	: 348°C
20 % de volume evaporado	: 375°C
30 % de volume evaporado	: 398°C
40 % de volume evaporado	: 414°C
50 % de volume evaporado	: 436°C
60 % de volume evaporado	: 448°C
70 % de volume evaporado	: 468°C
80 % de volume evaporado	: 485°C
90 % de volume evaporado	: 510°C
95 % de volume evaporado	: 535°C
Ponto final	: 587°C

Com referência à figura 1, a alimentação ao craqueamento térmico consiste (em ambos os ensaios 1 e 2) em 60 % de HVGO a partir da unidade de destilação sob vazio (B), 30 % a partir do fundo da unidade de fracionamento

258

atmosférica (D) e os restante 10 % de gasóleo pesado por exemplo do cadinho de vácuo da destilação na cabeça da coluna, vindo a última fracção obviamente das outras partes da refinaria.

O resíduo térmico, após eliminação dos produtos leves, tinha as características seguintes :

Densidade a 15°C	: 1,053
Valor de P	: 2,00
Enxofre total	: 3,68 %
Destilação ASTM D 1160	
Ponto de ebulição inicial	: 205°C
5 % de volume evaporado	: 383°C
10 % de volume evaporado	: 408°C
20 % de volume evaporado	: 426°C
30 % de volume evaporado	: 442°C
40 % de volume evaporado	: 456°C
50 % de volume evaporado	: 474°C
60 % de volume evaporado	: 490°C
70 % de volume evaporado	: 520°C
80 % de volume evaporado	: 544°C
90 % de volume evaporado	: 594°C
95 % de volume evaporado	: 618°C
Ponto final	: > 750°C

No ensaio comparativo 2 dilui-se o resíduo térmico com gasóleo para se

obter óleo combustível e alimenta-se a fase de visruptura subsequente com outro resíduo fresco de óleo pesado.

No ensaio 1 misturou-se o resíduo térmico com outro resíduo de óleo pesado e enviou-se a mistura global para a fase de visruptura (I). A composição anterior era constituída por 25 % de resíduo térmico e os restantes 75 % de resíduo de óleo pesado fresco.

Realizaram-se as duas experiências de acordo com o esquema das figuras 1 e 2, isto é, realizou-se o ensaio 1 reciclando quase todo o resíduo térmico que deixa a fase de craqueamento térmico, enquanto que se realizou o ensaio comparativo 2 de acordo com o esquema da figura 2, isto é, sem reciclagem do resíduo térmico obtido que deixa a fase de craqueamento térmico.

Na experiência anterior a temperatura no fundo da visruptura é igual a 485°C, enquanto que a temperatura do forno de craqueamento térmico é igual a 495°C.

Os resultados dos dois ensaios, ambos realizados durante um intervalo de tempo de 20 dias, encontram-se indicados no quadro 1.

QUADRO 1

FRACÇÃO	RENDIMENTO % p/p	
	Ensaio 1	Ensaio 2
Gás	3,8	2,1
G.P.L.	3,7	2,9
C5/C6	2,5	2,1
C7 - 140°C	8,6	5,8
Gasóleos	45,2	35,9
Resíduo térmico	0,2	16,5
Resíduo de visruptura	36	34,7

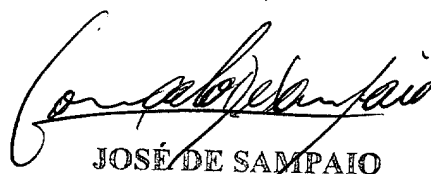
Os valores de rendimento anteriores, que se referem a valores médios,

mostram como o processo da presente invenção conduz a uma melhoria decisiva dos rendimentos de gasóleos (cerca de 9 %) e a um aumento muito pequeno (cerca de 2 %) nos destilados C7 - 140°C. O aumento dos outros destilados é menos significativo.

Um resultado muito importante reside na redução consistente de resíduos (visruptura + craqueamento térmico) de mais do que 10 pontos percentuais e, por consequência, proporcionalmente, a quantidade de gasóleo utilizado como agente de diluição.

Lisboa, 7 de Janeiro de 1999

 O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO
A.C.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para reduzir a viscosidade de resíduos de óleos pesados, que compreende uma primeira fase para a visruptura de resíduos de óleos pesados e uma segunda fase de craqueamento térmico do gasóleo formado durante o processo de visruptura, produzindo o craqueamento térmico anterior um resíduo térmico bem como produtos mais leves, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de :

- (a) o resíduo térmico obtido na fase de craqueamento térmico ser quase totalmente recuperado;
- (b) se voltar a alimentar a composição que consiste em resíduos de óleo pesado fresco diluído com o resíduo térmico recuperado na fase (a) para a fase de visruptura.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se realizar o processo de visruptura na ausência de hidrogénio, catalisadores e solventes doadores de hidrogénio.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o resíduo de óleos pesados consistir basicamente em resíduo atmosférico.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se voltar a alimentar uma mistura de resíduo de óleo pesado fresco e resíduo térmico à fase de visruptura, consistindo em 5 – 50 % em peso de resíduo térmico, consistindo o complemento para 100 % em resíduo de óleo pesado fresco.

5. Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo facto de a composição que se voltou a alimentar à fase de visruptura consistir em 10 – 40 %

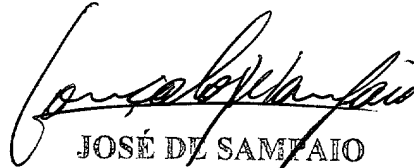
em peso de resíduo térmico.

6. Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo facto de a composição que se voltou a alimentar à fase de visruptura consistir em 20 – 30 % em peso de resíduo térmico.

Lisboa, 7 de Janeiro de 1999



O Agente Oficial da Propriedade Industrial



JOSÉ DE SAMPAIO
A.G.P.I.
Rua do Salitre, 195, r/c-Drt.
1250 LISBOA

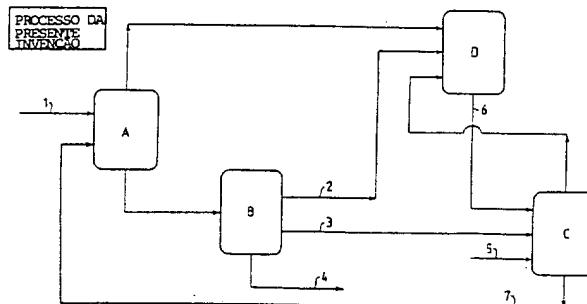
RESUMO

“PROCESSO PARA REDUZIR A VISCOSIDADE DE RESÍDUOS DE ÓLEOS PESADOS”

Descreve-se um processo para reduzir a viscosidade de resíduos de óleos pesados, o qual compreende uma primeira fase para a visruptura de resíduos de óleos pesados e uma segunda fase para o craqueamento térmico (II) do gasóleo pesado formado no processo de visruptura, produzindo o craqueamento térmico anterior um resíduo térmico bem como produtos mais leves, sendo o referido processo caracterizado pelo facto de :

- (a) o resíduo térmico obtido na fase de craqueamento térmico ser quase totalmente recuperado;
- (b) se voltar a alimentar a fase de visruptura com uma composição que consiste em resíduos de óleo pesado recente diluídos com o resíduo térmico isolado na fase (a).

Fig.1



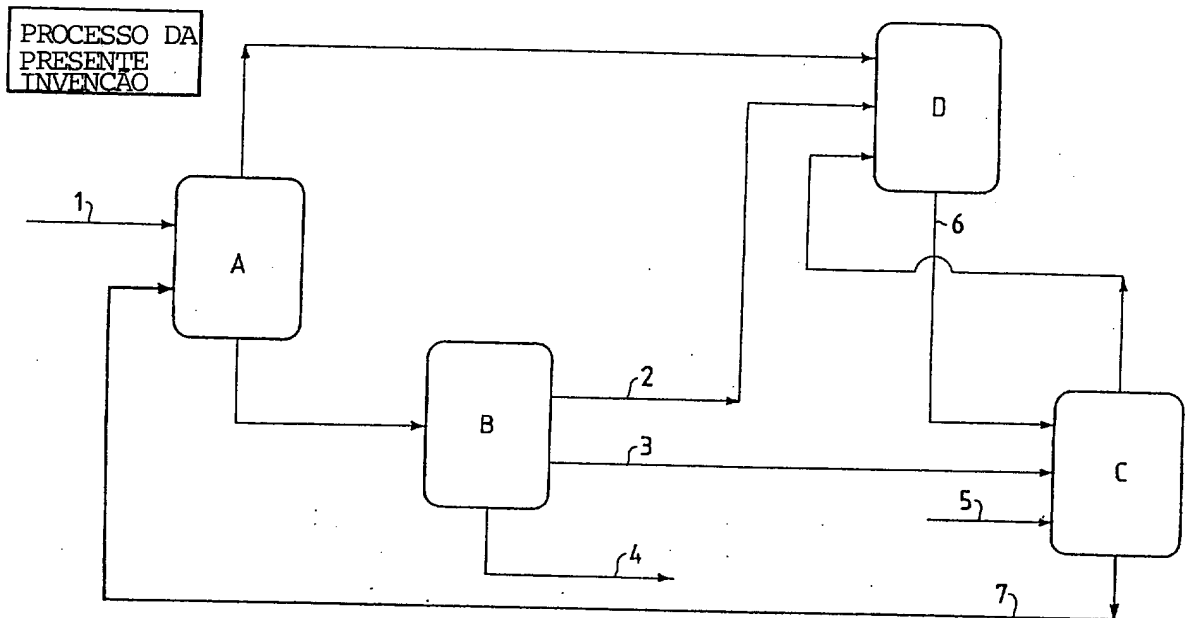
Lisboa, 7 de Janeiro de 1999

O Agente Oficial da Propriedade Industrial

Jose de Sampaio
JOSE DE SAMPAIO
 A.O.P.I.
 Rua do Salitre, 195, 1/c-Drt.
 1250 LISBOA

258

Fig.1



258

Fig.2

