



REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL



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

CARTA PATENTE N.º PI 0502440-4

Patente de Invenção

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito : PI 0502440-4

(22) Data do Depósito : 28/04/2005

(43) Data da Publicação do Pedido : 12/12/2006

(51) Classificação Internacional : C10G 31/06; C10G 33/00; C02F 11/00

(54) Título : PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE DESTILADOS MÉDIOS A PARTIR DE RESÍDUOS MULTIFÁSICOS

(73) Titular : Petroleo Brasileiro S.A. - Petrobras, Indústria, CGC/CPF: 33000167081942. Endereço: Av. República do Chile, 65, Centro, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil (BR/RJ).; Albrecht Equipamentos Industriais Ltda., Industrial, CGC/CPF: 79897849000160. Endereço: BR 101, Km 29 Cx Postal 54, Pirabeiraba, Joinville, Santa Catarina, Brasil (BR/SC), CEP: 89239-970.

(72) Inventor : Arilza de Castilho Pickler Oliveira, Física. Endereço: Av. Meriti 435/103, Vila da Penha, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 21221-203.; Luis Fernando Peixoto Gallo, Engenheiro(a) Mecânico(a), CGC/CPF: 38437643791. Endereço: Rua Uçá, 502, Ilha do Governador, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, CEP: 21949-480.; Waldir Albrecht, Empresário(a), CGC/CPF: 15929701920. Endereço: BR 101, KM 29, Pirabeiraba, Joinville, Santa Catarina, Brasil, CEP: 89239-970.; Christine Albrecht Althoff, Engenheira Química, CGC/CPF: 72222530920. Endereço: BR 101, KM 29, Pirabeiraba, Joinville, Santa Catarina, Brasil, CEP: 89239-970. Cidadania: Brasileira.

Prazo de Validade : 20 (vinte) anos contados a partir de 28/04/2005, observadas as condições legais.

Expedida em : 29 de Abril de 2014.

Assinado digitalmente por
Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE DESTILADOS MÉDIOS A PARTIR DE RESÍDUOS MULTIFÁSICOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção pertence ao campo dos processos de tratamento de resíduos multifásicos com vistas à obtenção de produtos nobres. Mais especificamente, a invenção se dirige a um processo de obtenção de destilados médios a partir de resíduos multifásicos com teor ilimitado de água, óleo e sólidos como resíduos de petróleos ou argilas de percolação, o processo sendo efetuado submetendo ditos resíduos a condições reacionais no equipamento objeto do pedido PI 0400305-5, da Requerente.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As formas de disposição dos resíduos de fundo de tanque de estocagem de petróleo, bem como os resíduos de caixas separadoras API nem sempre atendem às especificações ambientais. Os processos térmicos existentes não fazem a recuperação do óleo e, quando o fazem, as condições operacionais exigidas tais como preparo da carga, princípios de processo e condições de descarte dos subprodutos tornam seu custo inviável. Outros processos como disposição em Landfarmings e biopilhas, podem ser eficientes, mas levam um longo tempo de processamento final além de não recuperar o óleo.

Como as borras de petróleo e de xisto são misturas de diversos hidrocarbonetos, com cadeias longas variando de C_{20} a C_{40} , é necessária uma associação de bactérias para uma efetiva biorremediação. É conhecido que os componentes das borras se tornam mais recalcitrantes porque a degradação microbiana é limitada pela disponibilidade de oxigênio e nutrientes. Em alguns casos existe um enriquecimento de metais pesados e de hidrocarbonetos aromáticos, aumentando o risco para a saúde de pessoas que eventualmente manipulem as borras. Desta forma, não há aproveitamento energético do resíduo e o potencial é perdido.

No caso específico de resíduos de separadores de água/óleo (caixa API), o teor de óleo varia entre 5 a 40% e o de água entre 30 a 70%. Processos como Conversão térmica à baixa temperatura, dessorção térmica com amostras secas

não se aplicam por não ser economicamente viável, uma vez que há necessidade, nesses casos, de evaporar a água previamente.

A aquisição de amostras nesses sistemas, não permite resíduos com teor de água acima de 4% e teores de óleo superior a 5%. Os resíduos nesse caso
5 não podem conter água, limitando o processo a resíduos secos específicos.

Outros resíduos como argilas de percolação utilizadas na limpeza de frações hidrocarboneto como QAV (querosene de aviação) adsorvem quantidades razoáveis da fração que ali foi percolada, além das impurezas retidas. Seria de interesse submeter tais argilas a um processo para recuperar a fração
10 hidrocarboneto ali adsorvida.

A patente US 5.922.189 ensina um processo para o refino de resíduos de petróleo e *sludges* gerados pelos produtores de óleo, refinadores e re-refinadores que compreende as etapas de aquecer sob vácuo os resíduos e *sludges* de petróleo com injeção de vapor ou gás inerte ou ambos até uma temperatura na
15 faixa de 360°C até 538°C e manter a mistura nesta temperatura durante um curto tempo de residência entre 1 até 6 horas, enquanto vácuo e aspersão são efetuados para gerar asfalto. Os produtos voláteis são condensados para produzir combustível, óleo parafínico e podem ser adicionalmente processados para produzir combustível refinado, parafina e óleo desparafinado. O produto obtido é
20 um asfalto, em um processo de tempo reduzido e sem o uso de processos de destilação à base de propano. No entanto, essa referência não contempla o processamento de resíduos multifásicos, principalmente aqueles resíduos com teores elevados de água, nem o uso de um reator com aquecimento em rampa, com várias temperaturas, com coletores e borbulhadores para os diversos tipos
25 de produtos gasosos coletados. Nessa patente norte-americana, a alimentação de gás inerte é contínua, enquanto no presente sistema e processo o gás inerte é adicionado no início da operação para criar uma atmosfera inerte, que posteriormente é mantida inertizada pela geração de gases.

A patente US 4.014.780 ensina um processo para retirar óleo e água de
30 lodos de refinaria no qual lodos, opcionalmente misturados com um óleo diluente como óleo de reciclo recuperado no processo, são contactados em uma zona de aquecimento com vapor ou vapor superaquecido para efetuar separação dos

lodos em sólidos secos, isentos de óleo e com fluidez livre e uma fase vapor óleo-
água que por condensação produz uma mistura de óleo e água. O óleo
recuperado desta mistura é adequado para uma variedade de finalidades tais
como carga de craqueamento, e a água recuperada tem baixa Demanda Química
5 de Oxigênio. Os sólidos secos e com fluidez livre são úteis para uma variedade de
aplicações, por exemplo, para aterros sanitários.

A patente US 4.839.021 descreve um processo para produzir óleos
pirolíticos adequados para posterior reprocessamento, que compreende submeter
lodos orgânicos derivados de petróleo ou resíduos de óleo em fase sólida/líquida
10 a pirólise a vácuo a temperaturas entre 380 e 450°C, e sob condições de pressão
subatmosférica de cerca de 50 mm de Hg de modo a evitar reações de
craqueamento secundárias e portanto aumentar o rendimento de óleos pirolíticos
em detrimento de gases de hidrocarboneto. As condições de processo são
mantidas até conversão substancialmente completa do teor de matéria orgânica
15 dos lodos ou resíduos de óleo em óleos pirolíticos. Os vapores pirolíticos
condensáveis gerados como resultado da pirólise são retirados do reator e
passados através de trocadores de calor adequados para condensar e deste
modo prover os óleos pirolíticos. O processo é não destrutivo e permite a
conversão de cerca de 97% do teor de matéria orgânica dos lodos e cerca de
20 75% do teor de matéria orgânica dos resíduos de óleo em óleos pirolíticos
adequados para reprocessamento do petróleo. O sólido estéril obtido como
produto secundário e que é composto principalmente de areia pode ser
descartado com segurança no meio ambiente sem contaminação.

No entanto, apesar dos avanços da técnica, ainda há necessidade de um
25 processo de obtenção de destilados médios a partir de resíduos multifásicos, tais
resíduos sendo processados no sistema objeto do Pedido Brasileiro PI nº
0400305-5 para tratamento de resíduos multifásicos com teor ilimitado de água,
óleo e sólidos, que compreende um reator tubular onde o resíduo é aquecido sob
pressão reduzida e em presença de gás inerte, o aquecimento sendo efetuado em
30 zonas distintas de temperatura com uma primeira zona de evaporação de água
livre e emulsionada no resíduo e eluição de hidrocarbonetos leves, uma segunda
zona de dessorção térmica e uma terceira zona de pirólise branda, os produtos de

cada zona sendo eluídos para condensadores, recuperados e analisados para determinação de seus respectivos pontos de ebulição, com os sólidos sendo separados pela parte inferior do reator tubular, tal processo sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

5 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

De um modo amplo, o processo da invenção para obtenção de destilados médios a partir de resíduos multifásicos com teores ilimitados de água, óleo e sólidos utilizando o sistema para tratamento de resíduos multifásicos compreende:

- 10 a) prover uma carga de resíduo multifásico com teor ilimitado de água, óleo e sólidos previamente analisada para a determinação do teor de cada fase no dito resíduo;
- b) introduzir dita carga no sistema para tratamento de resíduos multifásicos operando sob pressão reduzida e em presença de gás inerte e onde o
15 resíduo é submetido a três zonas de aquecimento sucessivas em rampa:
 - i) Zona 1, com temperaturas de até 120°C para evaporação da água livre, água emulsionada e eluição dos hidrocarbonetos leves para condensadores;
 - 20 ii) Zona 2 com temperaturas de até 270°C para efetuar dessorção térmica, e quebras de ligação de moléculas, com eluição dos compostos produzidos para condensadores;
 - iii) Zona 3 com temperaturas de até 650°C para efetuar pirólise branda e converter a fração mais pesada em compostos com pesos moleculares inferiores, esses compostos sendo também eluídos para
25 condensadores;

E onde:

- ao longo das zonas de aquecimento em rampa para tratamento do resíduo multifásico os percentuais em massa são continuamente plotados em função da temperatura à qual são eluídos de modo a determinar os
30 percentuais de destilados médios obtidos a partir do dito resíduo.

Assim, a invenção provê um processo de obtenção de destilados médios a partir de resíduos multifásicos com teor ilimitado de água, óleo e sólidos

submetendo uma carga de ditos resíduos a tratamento no sistema objeto do pedido PI 0400305-5.

5 A invenção provê ainda um processo de obtenção de destilados médios a partir de resíduos multifásicos onde esse resíduo é uma argila de percolação utilizada para limpeza de uma fração hidrocarboneto, um fundo de tanque de refinaria, um lodo de ETDI ou um resíduo de xisto.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

10 A FIGURA 1 anexa é um gráfico da porcentagem de perda de massa vs. o ponto de ebulição das frações hidrocarboneto recuperadas de uma argila de percolação utilizada para purificação de QAV.

A FIGURA 2 anexa é um gráfico das destilações simuladas dos destilados recuperados no processo de um resíduo de caixa API, nas três zonas distintas e uma borra original antes do processo.

15 A FIGURA 3 anexa é um gráfico da porcentagem de perda de massa vs. o ponto de ebulição das frações hidrocarboneto recuperadas de uma borra de fundo de tanque de armazenamento de uma refinaria.

A FIGURA 4 anexa é um gráfico da porcentagem de perda de massa vs. o ponto de ebulição das frações hidrocarboneto recuperadas de um lodo de ETDI (Estação de Tratamento de Descarte Industrial) de uma refinaria.

20 A FIGURA 5 anexa é um gráfico da porcentagem de perda de massa vs. o ponto de ebulição das frações hidrocarboneto recuperadas de resíduos de xisto.

25 A FIGURA 6 anexa é um gráfico de blocos em 3D que ilustra as faixas de destilação fracionada de vários cortes (nafta, querosene de aviação, diesel e gasóleo) em uma comparação entre uma amostra de borra de petróleo e quatro amostras de óleos recuperados de borra de caixa API.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA MODALIDADE PREFERIDA

30 Na presente invenção, o termo “resíduos oleosos” ou simplesmente “borra” é uma denominação utilizada para designar sistemas multifásicos de grande estabilidade formados no decorrer das operações de produção, transporte e estocagem em tanques para o refino.

Também segundo a invenção, o termo “destilado médio” refere-se a cortes de hidrocarboneto com ponto de ebulição entre 290°C e 380°C para um grau API inferior a 27.

5 O mecanismo geral de formação de borras consiste na flocculação de partículas ou micelas e conseqüente formação de agregados. Em média, um barril de óleo cru transforma de 1 a 8% de seu volume em borra, já na indústria de xisto 90% do que é processado é transformado em rejeito, sendo parte desse material disposto novamente no solo. A crescente pressão para remediar os depósitos de borras e limpar as áreas por elas contaminadas impulsionou o desenvolvimento e
10 a criação de novas tecnologias. Uma tecnologia que além de resolver o problema do passivo ambiental também agregue valor ao resíduo sem contaminação posterior, torna-se um avanço no desenvolvimento sustentável.

Resíduos oleosos de petróleo e xisto normalmente possuem como compostos majoritários resinas e asfaltenos. Os asfaltenos são moléculas
15 complexas, constituídas por compostos poliaromáticos, grupamentos funcionais contendo heteroátomos (oxigênio, nitrogênio ou enxofre) e cadeias lineares ramificadas. Por não possuírem uma estrutura química definida, os asfaltenos são definidos como uma classe de acordo com a sua solubilidade. Em média o peso molecular dos asfaltenos está na faixa de 1200 a 2700 medidos em uma série de
20 óleos crus por cromatografia de permeação em gel. As resinas têm estrutura similar, porém menor peso molecular, correspondem à fração solúvel em pentano e insolúvel em propano, separável por meio de sua adsorção em argila e subseqüente extração mediante mistura de acetona e benzeno.

Em geral, os resíduos oleosos da indústria do petróleo possuem
25 semelhanças marcantes: são ricos em hidrocarbonetos, possuem sólidos minerais finos e contém teores de água que o caracterizam como borra sólida e semi-sólida.

Os resíduos multifásicos com teores ilimitados de água, óleo e sólidos que constituem as cargas típicas a serem tratadas conforme o processo da invenção
30 compreendem, entre outros, lodos (*sludges*) e borras de composições variadas. Por exemplo, o lodo ou resíduo pode conter entre 5 e 30% em peso de compostos orgânicos, de 50 a 95% em peso de água e de 1 a 40% em peso de sólidos.

O componente oleoso, como citado acima, pode compreender tipos variados de hidrocarbonetos ou outros compostos orgânicos e em geral é considerado como óleo já que normalmente se trata de produto combustível que é ou tende a ser insolúvel e imiscível em água.

5 Os sólidos nos resíduos compreendem matéria carbonosa suspensa junto com quantidades variáveis de materiais não combustíveis incluindo argila, areia, ferrugem, finos de catalisador e outros materiais, geralmente inorgânicos. Lodos úteis para o processo da invenção são aqueles tipicamente produzidos durante operações de refino incluindo processos de craqueamento térmico e catalítico e
10 do trocador de calor e limpeza de tanques de armazenamento e nos fundos de vários processos incluindo separadores API.

Conforme citado acima, no caso do sistema do Pedido Brasileiro PI 0400305-5 da Requerente e aqui integralmente incorporado como referência, utilizado para a obtenção dos destilados médios, é possível processar resíduos
15 multifásicos com teores ilimitados de água, óleo e sólidos. O sistema inerte permite que sejam processados resíduos com teores ilimitados de óleo com total segurança.

São escalonados três coletores de produtos oleosos. O sistema está subdividido em zonas distintas de temperaturas onde ocorrem transformações
20 físicas e químicas. Na Zona 1 a temperatura atinge 120°C permitindo que tanto a água livre quanto a água emulsionada no resíduo sejam evaporadas e os hidrocarbonetos leves sejam eluídos até os condensadores.

Na Zona 2 com temperaturas controladas até 270°C inicia-se um processo de dessorção térmica, acrescido de quebras de ligação de moléculas.

25 Na Zona 3 ocorre uma pirólise branda com temperaturas de até 650°C. A fração mais pesada, com maior concentração de resinas e asfaltenos é parcialmente convertida em compostos com pesos moleculares inferiores, sendo vaporizados e também eluídos para os condensadores.

Conforme ilustrado pela Figura 1, em cada Zona são gerados óleo com
30 concentrações de Nafta, LCO e Fundos diferentes. Separando em faixas menores é possível observar a faixa de leves até 150°C, faixa de querosene de 150°C a 240°C, faixa de diesel pesado que pode variar entre 170°C e 370°C, faixa que

engloba a Nafta, gasóleo de 370°C a 450°C e o resíduo acima de 450°C (engloba a faixa de Fundos) sendo adicionado à carga de craqueamento catalítico para processamento. Ao término do processo, o resíduo 450°C+ em teores de 5% a 7%, é reciclado ou opcionalmente dirigido para outras finalidades. A invenção

5 será ilustrada pelos seguintes Exemplos, que não devem ser considerados limitativos.

EXEMPLO 1

Este Exemplo ilustra a recuperação de destilado médio que estava ocluído entre os grãos de uma argila de percolação usada para a limpeza de QAV (querosene de aviação). A argila de percolação retém uma quantidade

10 considerável de hidrocarboneto, que é recuperado pelo processo da invenção. A Figura 1 ilustra a destilação simulada dos produtos obtidos quando essa argila de percolação é submetida ao processo da invenção. A Tabela 1 ilustra as porcentagens, em massa, de produtos obtidos nas

15 diversas zonas de aquecimento em rampa.

TABELA 1

	Corte	Borra Original	Óleo Zona 1	Óleo Zona 1 e 3
LEVE	Até 150°C	0%	9%	1%
QAV	150°C -240°C	79%	79%	48%
DIESEL PESADO	240°C-370°C	16%	6%	28%
GASÓLEO	370°C-450°C	2%	4%	8%
RESÍDUO 450+	450°C	3%	2%	16%

EXEMPLO 2

Este Exemplo ilustra a recuperação de destilado médio de resíduo oleoso de separador água/óleo (caixa API). A composição do resíduo multifásico

20 submetido ao tratamento no sistema está compilada na Tabela 2A.

TABELA 2A

PETROLEO (ÓLEO RECUPERADO)	RESULTADOS
Água e sedimentos por centrifugação ASTM D4007	Água e sedimentos: <0,05% v/v
Análise elementar orgânica – CHN	Carbono: 85,5% Hidrogênio: 11,6% Nitrogênio: 0,4%
Densidade relativa pelo decímetro digital para líquidos – ISO P12185	20/4°C: 0,9040 API: 24,4
Determinação de Metais em óleo	Chumbo: <10 mg/kg Zinco: <2 mg/kg Cobre: <1 mg/kg Níquel: <1 mg/kg Ferro: <1 mg/kg Manganês: <2 mg/kg Vanádio: <5 mg/kg Bário: <5 mg/kg Cálcio: <5 mg/kg Fósforo: <15 mg/kg Silício: <100 mg/kg Cloro: <20 mg/kg Enxofre: 0.318% Bismuto: <10 mg/kg
Índice de acidez em petróleo ASTM D664	Ac. Forte, mg KOH/g: não detectada Ac. Fraca, mg KOH/g: 0,30
Ponto de fluidez automático em derivados pesados ASTM D1552	-57°C
Viscosidade cinemática (produtos escuros) ASTM D445-03	a 20,0°C: 15,53 mm ² /s a 30,0°C: 10,57 mm ² /s a 50,0°C: 5,712 mm ² /s

Ponto de fulgor em vaso fechado ASTM D93	32,5°C
Teor de cinzas ASTM D482	0,001% m/m

A Figura 2 ilustra a destilação simulada dos produtos obtidos quando esse resíduo é submetido ao processo da invenção. A legenda das curvas desta Figura é como segue: curva 1, borra original; curva 2, óleo produzido na Zona 2, curva 3, óleo produzido na Zona 1 e curva 4, óleo produzido na Zona 3.

- 5 E a Tabela 2B ilustra as porcentagens, em massa, de produtos obtidos nas diversas zonas de aquecimento em rampa.

TABELA 2B

	Corte	Borra Original	Óleo Zona 1	Óleo Zona 2	Óleo Zona 3
LEVE	Até 150°C	0%	6%	5%	3%
QAV	150°C-240°C	2%	27%	16%	17%
DIESEL PESADO	240°C-370°C	18%	54%	50%	61%
GASOLEO	370°C-450°C	25%	8%	17%	17%
RESÍDUO 450+	450°C	55%	5%	12%	2 %

EXEMPLO 3

- 10 Este Exemplo ilustra a recuperação de destilado médio de fundo de tanque de uma refinaria. Estão compiladas na Tabela 3A a composição e algumas propriedades físicas do óleo recuperado no tratamento no sistema. A Figura 3 ilustra a destilação simulada dos produtos obtidos quando esse resíduo de fundo de tanque é submetido ao processo da invenção. A legenda das curvas é como na Figura 2 acima.

15

TABELA 3A

PETRÓLEO (ÓLEO RECUPERADO)	RESULTADOS
Água e sedimentos por centrifugação ASTM D4007	<0,05% v/v
Análise elementar orgânica – CHN	Carbono: 85,2% m/m Hidrogênio: 12,8% m/m Nitrogênio: <0,3% m/m

Asfaltenos	<0,5 %m/m
Densidade relativa ASTM D4052	20/4°C: 0,8453 API: 35,1
Determinação de Metais em óleo	Chumbo: <10 mg/kg Zinco: <2 mg/kg Cobre: <1 mg/kg Níquel: <1 mg/kg Ferro: 2 mg/kg Manganês: <2 mg/kg Vanádio: <5 mg/kg Bário: <5 mg/kg Cálcio: <5 mg/kg Fósforo: <15 mg/kg Silício: <100 mg/kg Cloro: <20 mg/kg Enxofre: 0.307 % m/m Bismuto: <10 mg/kg
Determinação de teor de aromáticos em diesel por SFC (ASTM D5186)	Saturados + Olefinas: 79%m/m Monoaromáticos: 14,5%m/m Diaromáticos: 4,2%m/m Poliaromáticos: 2,2%m/m Aromáticos Totais: 21,0%m/m
Fator de Caracterização UOP "K"	12,6
Índice de acidez em petróleo ASTM D664	Ac. Forte, mg KOH/g: não detectada Ac. Fraca, mg KOH/g: <0,10
Ponto de fluidez automático em derivados pesados ASTM D1552	> -6°C
Resíduo de carbono micro (ASTM D4530)	0,46% m/m
Resíduo de carbono Ramsbottom (ASTM D524)	0,425% m/m

Ponto de fulgor em vaso fechado	46,0°C
Sara de petróleo – extração em fase sólida analisada por SFC	Saturado: 69,4% <i>m/m</i>
Amostra total analisada por TCL-FID	Aromático: 18,5% <i>m/m</i>
	Resina: 11,5% <i>m/m</i>
	Asfalteno: 0,6% <i>m/m</i>
Separação água e óleo por sifonação	Ensaio executado
Viscosidade cinemática (produtos escuros) ASTM D445	a 20°C: 7,787 mm ² /s a 30°C: 5,625 mm ² /s a 50°C: 3,515 mm ² /s

E a Tabela 3B ilustra as porcentagens, em massa, de produtos obtidos nas diversas zonas de aquecimento em rampa.

TABELA 3B

	Corte	Borra Original	Óleo Zona 1	Óleo Zona 2	Óleo Zona 3
LEVE	Até 150°C	0,0	20,0	3,0	3,0
QAV	150°C-240°C	0,0	42,0	23,0	12,0
DIESEL PESADO	240°C-370°C	4,0	30,0	44,0	63,0
GASOLEO	370°C-450°C	17,0	5,0	16,0	17,0
RESÍDUO 450+	450°C	79,0	3,0	11,0	5,0

EXEMPLO 4

- 5 Este Exemplo ilustra a recuperação de destilado médio de um lodo de ETDI (Estação de Tratamento de Descarte Industrial). A composição do resíduo multifásico submetido ao tratamento no sistema está compilada na Tabela 4A. A Figura 4 ilustra a destilação simulada dos produtos obtidos quando esse lodo de ETDI é submetido ao processo da invenção.

TABELA 4A

PETRÓLEO (ÓLEO RECUPERADO)	RESULTADOS
Água e sedimentos por centrifugação ASTM D4007	0,70% v/v

Análise elementar orgânica – CHN	Carbono: 83,8% Hidrogênio: 12,3% Nitrogênio: 0,5%
Densidade relativa ASTM D4052	20/4°C: 0,8658 API: 31,2
Determinação de Metais em óleo	Chumbo: <10 mg/kg Zinco: <2 mg/kg Cobre: <1 mg/kg Níquel: <1 mg/kg Ferro: 38 mg/kg Manganês: <2 mg/kg Vanádio: <5 mg/kg Bário: <5 mg/kg Cálcio: 11 mg/kg Fósforo: <15 mg/kg Silício: <100 mg/kg Cloro: 34 mg/kg Enxofre: 0.60% Bismuto: <10 mg/kg
Índice de acidez em petróleo ASTM D664	Ac. Forte, mg KOH/g: não detectada Ac. Fraca, mg KOH/g: 1,52
Nitrogênio Básico total em Petróleo	0,13%
Pto de fulgor em vaso fechado	62,0°C
Sara de petróleo – extração em fase sólida analisada por SFC Amostra total analisada por TLC-FID	Saturado: 66% Aromático: 20,1% Resina: 13,1% Asfalteno: 0,8%
Teor de aromáticos por SFC	Saturados + Olefinas: 76,7% Monoaromáticos: 16,2% Diaromáticos: 4,6% Poliaromáticos: 2,5% Aromáticos Totais: 23,3%

Teor de cinzas ASTM D482	0,131% m/m
Viscosidade cinemática (produtos escuros) ASTM D445-03	a 20,0°C: 66,52 mm ² /s a 40,0°C: 22,29 mm ² /s a 50,0°C: 14,79 mm ² /s

E a Tabela 4B ilustra as porcentagens, em massa, de produtos obtidos nas diversas zonas de aquecimento em rampa.

TABELA 4B

	Faixa de Corte	Borra Original	Óleo Zona 1, 2 e 3
LEVE	Até 150°C	0%	11%
QAV	150°C-240°C	4%	23%
DIESEL PESADO	240°C-370°C	6%	40%
GASOLEO	370°C-450°C	17%	16%
RESÍDUO 450+	450°C	73%	10%

EXEMPLO 5

- 5 Este Exemplo ilustra a recuperação de destilado médio de resíduo oleoso de filtro prensa, após beneficiamento de xisto pirobetuminoso. A composição do resíduo multifásico submetido ao tratamento no sistema está compilada na Tabela 5A. A Figura 5 ilustra a destilação simulada dos produtos obtidos quando o resíduo de xisto é submetido ao processo da invenção.

10

TABELA 5A

ÓLEO RECUPERADO DE BORRA DE XISTO	Resultados
Água e sedimentos por centrifugação ASTM D4007	Água e sedimentos: 0,70% v/v
Análise elementar orgânica – CHN	Carbono: 84,4% m/m Hidrogênio: 11,2% m/m Nitrogênio: 0,5% m/m
Densidade relativa ASTM D4052	20/4°C: 0,8998 API: 22,7
Nitrogênio Básico total em Petróleo	0,22% m/m
Fator de Caracterização UOP "K"	12,2

Determinação de Metais em óleo	Chumbo: <11 mg/kg Zinco: <1 mg/kg Cobre: <1 mg/kg Níquel: <1 mg/kg Ferro: 36 mg/kg Manganês: <2 mg/kg Vanádio: <5 mg/kg Bário: <5 mg/kg Cálcio: 10 mg/kg Fósforo: <15 mg/kg Silício: <100 mg/kg Cloro: 34 mg/kg Enxofre: 0.98% m/m
Índice de acidez em petróleo ASTM D664	Ac. Forte, mg KOH/g: não detectada Ac. Fraca, mg KOH/g: 0,82
Ponto de fluidez automático em derivados pesado ASTM D1552	6°C
Pto de fulgor em vaso fechado	49,0°C
Sara por TLC-FID para derivados de Petróleo, resíduos pesados e asfalto	Saturado: 18% m/m Aromático: 41% m/m Resina: 37% m/m Asfalteno: 4,0% m/m
Teor de cinzas ASTM D482	0,131% m/m
Viscosidade cinemática (produtos escuros) ASTM D445-03	a 20,0°C: 76,72 mm ² /s a 40,0°C: 32,39 mm ² /s a 50,0°C: 14,69 mm ² /s

E a Tabela 5B ilustra as porcentagens, em massa, de produtos obtidos nas diversas zonas de aquecimento em rampa.

TABELA 5B

	Faixa de Corte	Borra Original	Óleo Zona 1, 2 e 3
LEVE	Até 150°C	0%	1%
QAV	150°C-240°C	0%	13%
DIESEL PESADO	240°C-370°C	2%	62%
GASÓLEO	370°C-450°C	33%	22%
RESÍDUO 450+	450°C	65%	2%

A Figura 6 apresenta as faixas de destilação fracionada de Nafta (N), querosene de aviação (QAV), Diesel (D) e gasóleo pesado (G). Pretende-se fazer a comparação entre uma amostra de borra de petróleo (1) e quatro amostras de

5 óleos recuperados de borra de caixa API (óleo recuperado na zona 1 (amostra 2); óleo recuperado na zona 2 (amostra 3); óleo recuperado na zona 3 (amostra 4); mistura das três zonas (amostra 5) e duas amostras de óleo recuperado de borra de petróleo proveniente de fundo de tanque das Zonas 1 (amostra 6) e 2 (amostra 7). Observa-se que na amostra bruta ocorre uma concentração maior na fração

10 de gasóleo pesado (G) enquanto que nas amostras dos óleos recuperados ocorre o aumento da fração na faixa do Diesel.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a obtenção de destilados médios a partir de resíduos multifásicos contendo teores ilimitados de água, óleo, e sólidos com auxílio de sistema de tratamento de resíduos multifásicos, caracterizado por que
5 compreende:

a) prover uma carga de resíduo multifásico com teor ilimitado de água, óleo e sólidos previamente analisada para a determinação do teor de cada fase no dito resíduo;

b) dirigir dita carga para o sistema para tratamento de resíduos multifásicos operando sob pressão reduzida e em presença de gás inerte e onde o resíduo
10 e submetido a três zonas de aquecimento sucessivas em rampa:

i) Zona 1, com temperaturas de até 120°C para evaporação da água livre, água emulsionada e eluição dos hidrocarbonetos leves para condensadores;

15 ii) Zona 2 com temperaturas de até 270°C para efetuar dessorção térmica, e quebras de ligação de moléculas, com eluição dos compostos produzidos para condensadores;

20 iii) Zona 3 com temperaturas de até 650°C para efetuar pirólise branda e converter a fração mais pesada em compostos com pesos moleculares inferiores, esses compostos sendo também eluídos para condensadores; e onde:

ao longo das zonas de aquecimento em rampa para tratamento do resíduo multifásico os percentuais em massa são continuamente plotados em função da temperatura à qual são eluídos de modo a determinar os percentuais de
25 destilados médios obtidos a partir do dito resíduo.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o resíduo multifásico compreende uma argila de percolação.

3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o resíduo multifásico compreende lodos e borras sólidas e semi-sólidas.

30 4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por que o lodo ou borra contém entre 5 e 30% em peso de compostos orgânicos, de 50 a 95% em peso de água e de 1 a 40% em peso de sólidos.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por que o lodo compreende um lodo de ETDI (Estação de Tratamento de Descarte Industrial), um fundo de tanque de refinaria, um resíduo oleoso de separador água/óleo (caixa API) e um resíduo oleoso de produção.
- 5 6. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o resíduo multifásico compreende um resíduo oleoso de filtro prensa, após beneficiamento de xisto pirobetuminoso.
7. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que os destilados médios compreendem cortes de hidrocarboneto com ponto de ebulição entre
- 10 290°C e 380°C para um grau API inferior a 27.
8. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que permite a recuperação da totalidade do QAV ocluído na argila de percolação.
9. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que permite a recuperação de pelo menos 47% da fração diesel pesado de lodos e resíduos.
- 15 10. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que permite a recuperação de mais de 80% de destilado médio (QAV + diesel pesado) já na Zona 1 a partir de lodos e resíduos.
11. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por que o resíduo 450°C+ em teores de 5% a 7%, é reciclado para o processo ou dirigido para
- 20 outras finalidades.

FIG. 1

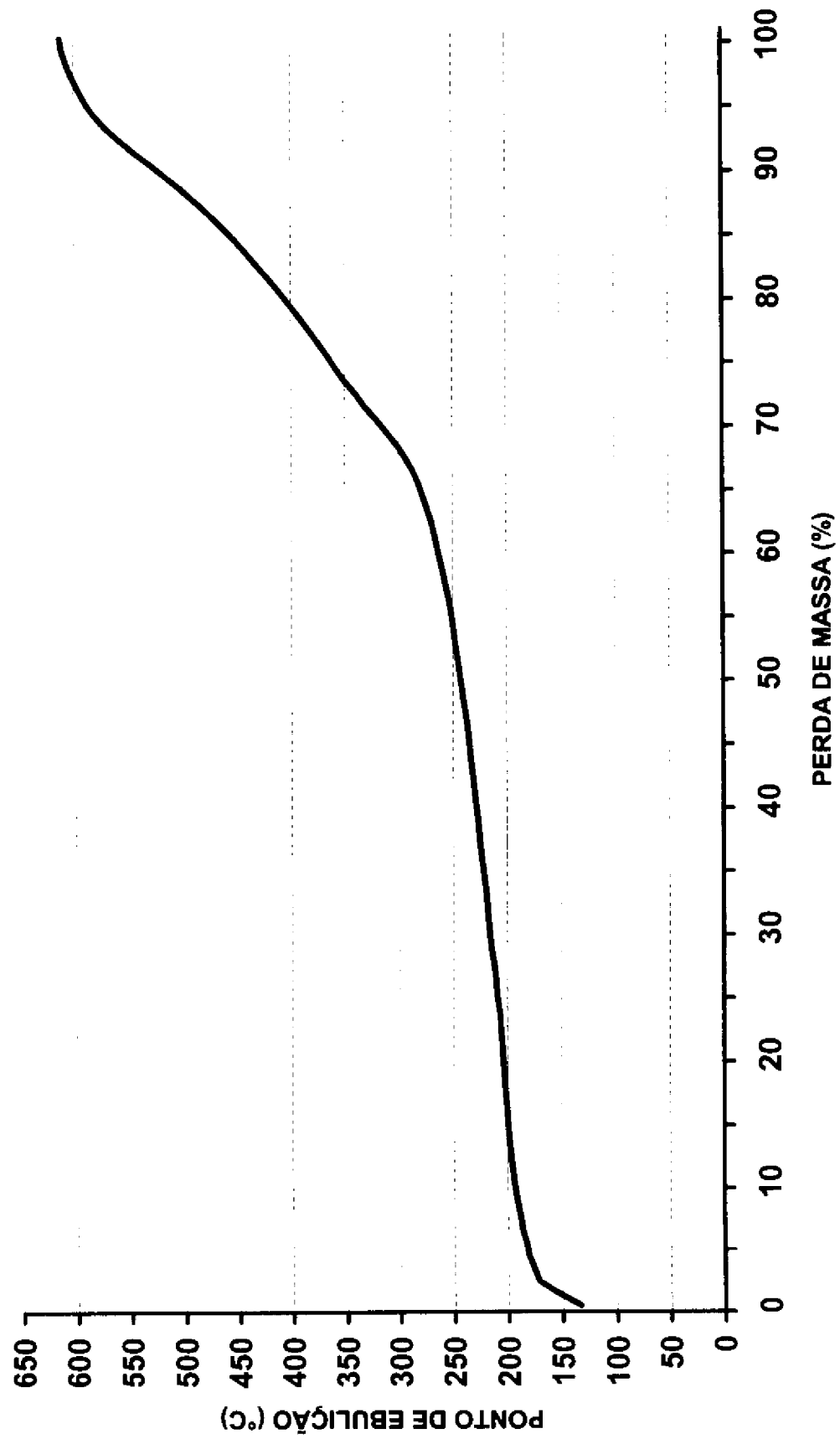


FIG.2

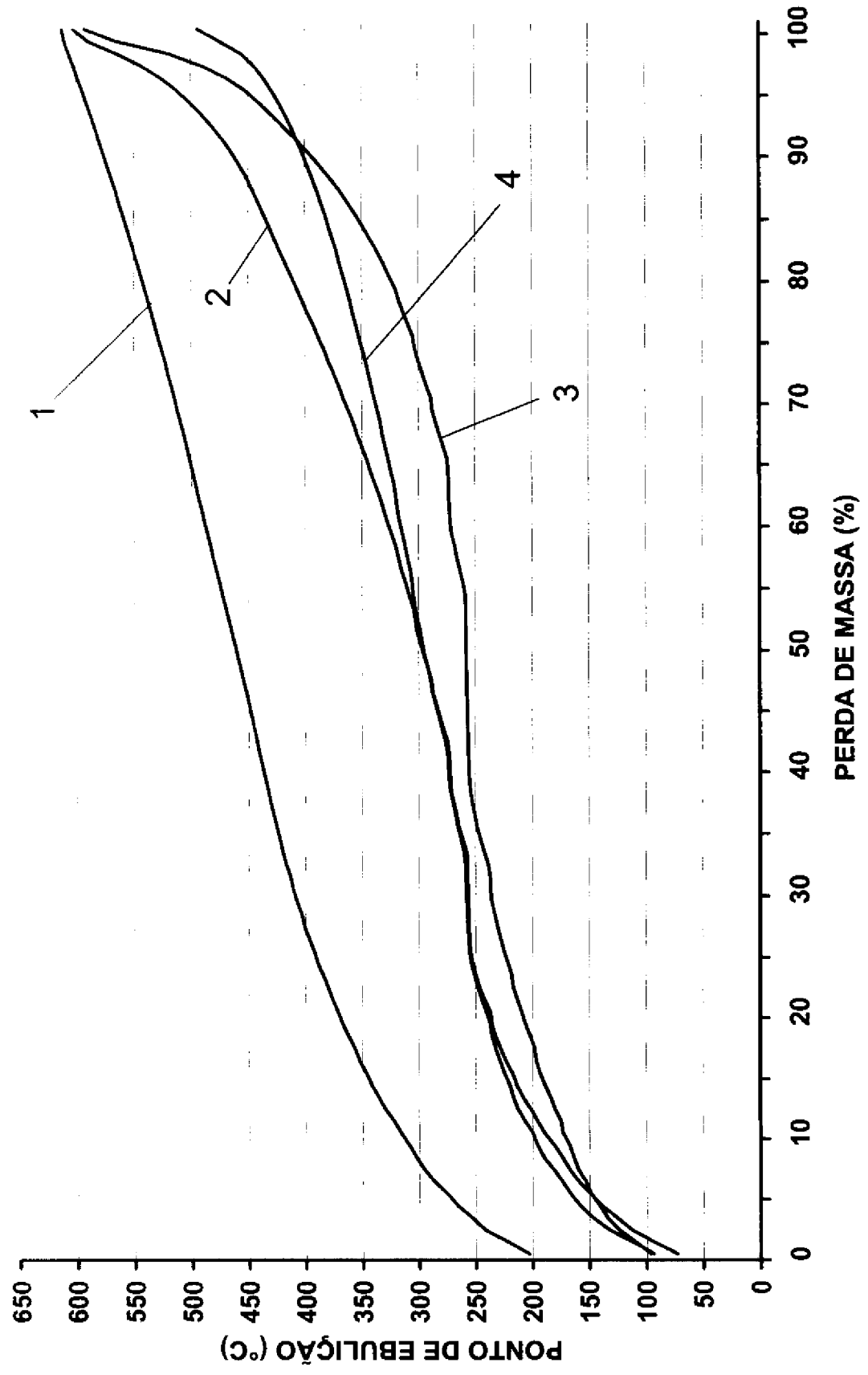


FIG.3

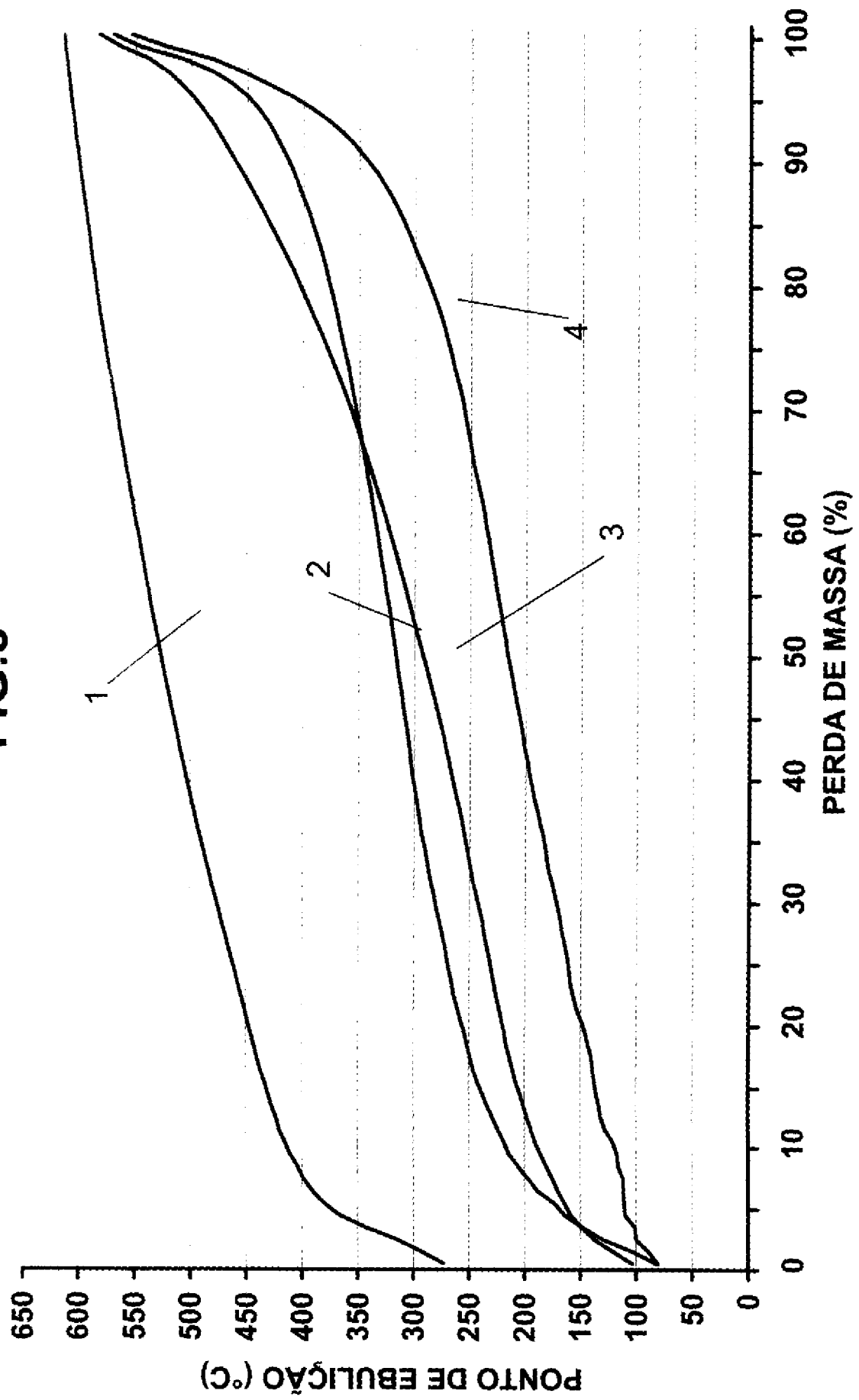


FIG.4

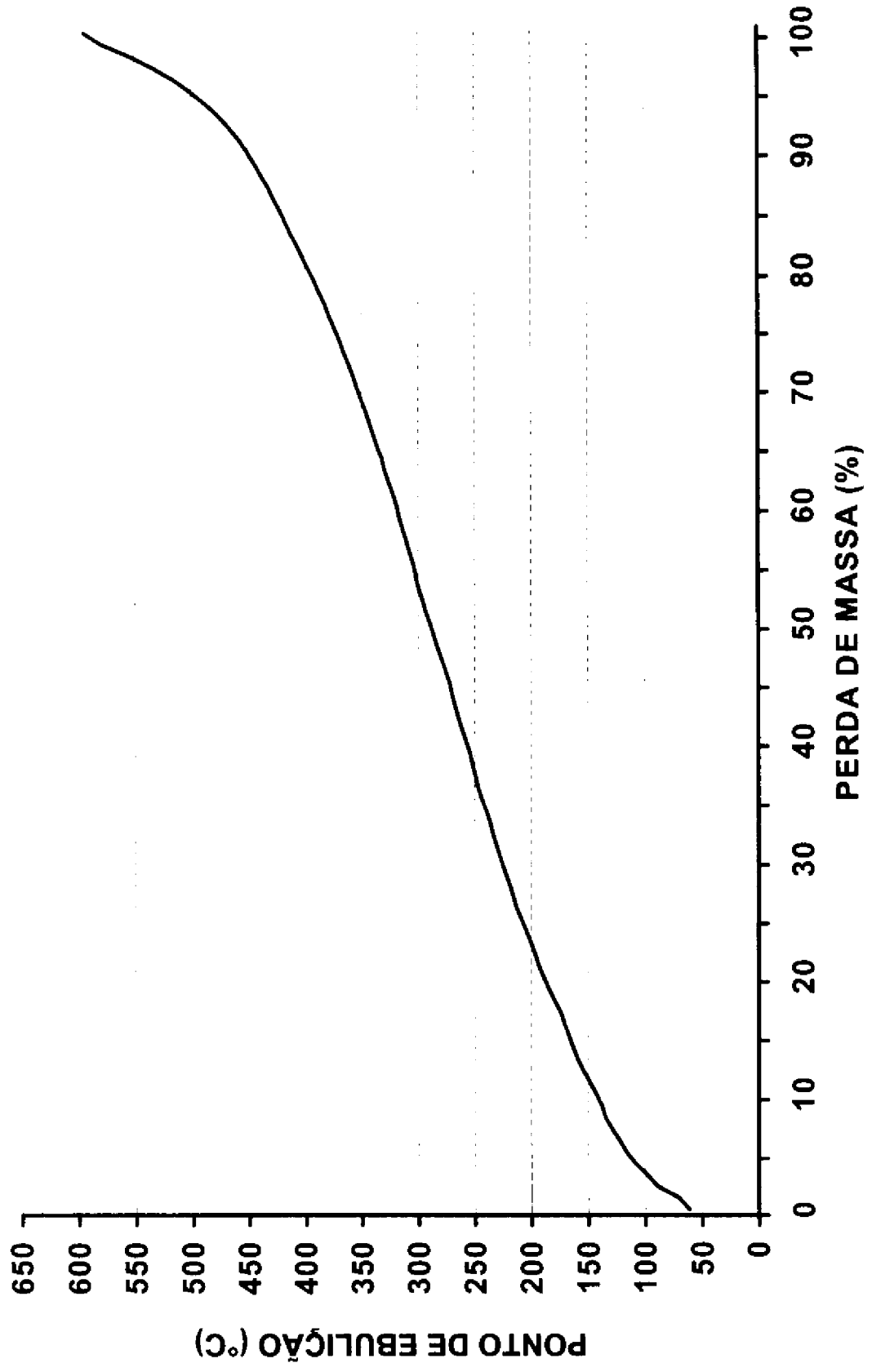


FIG.5

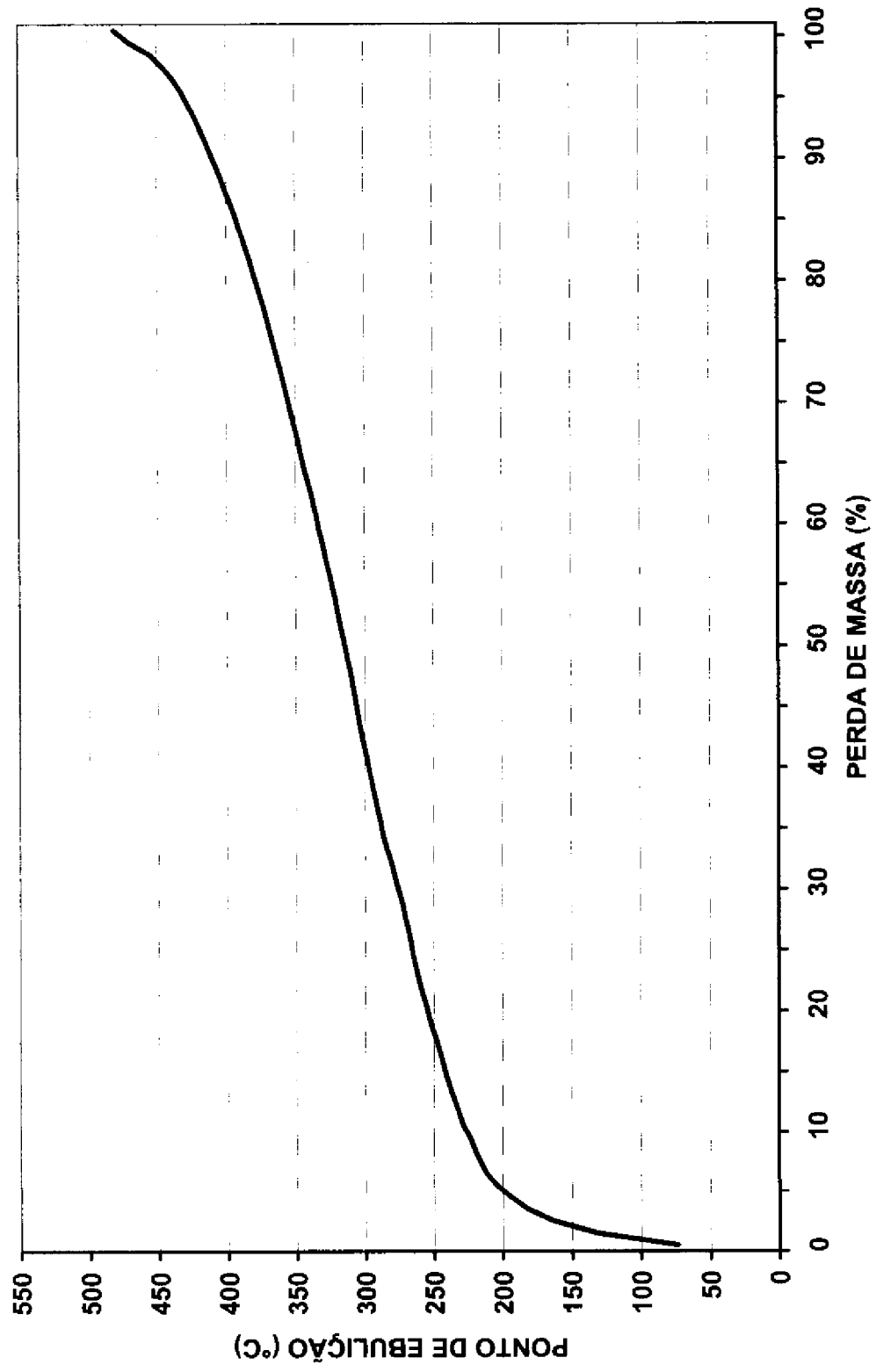
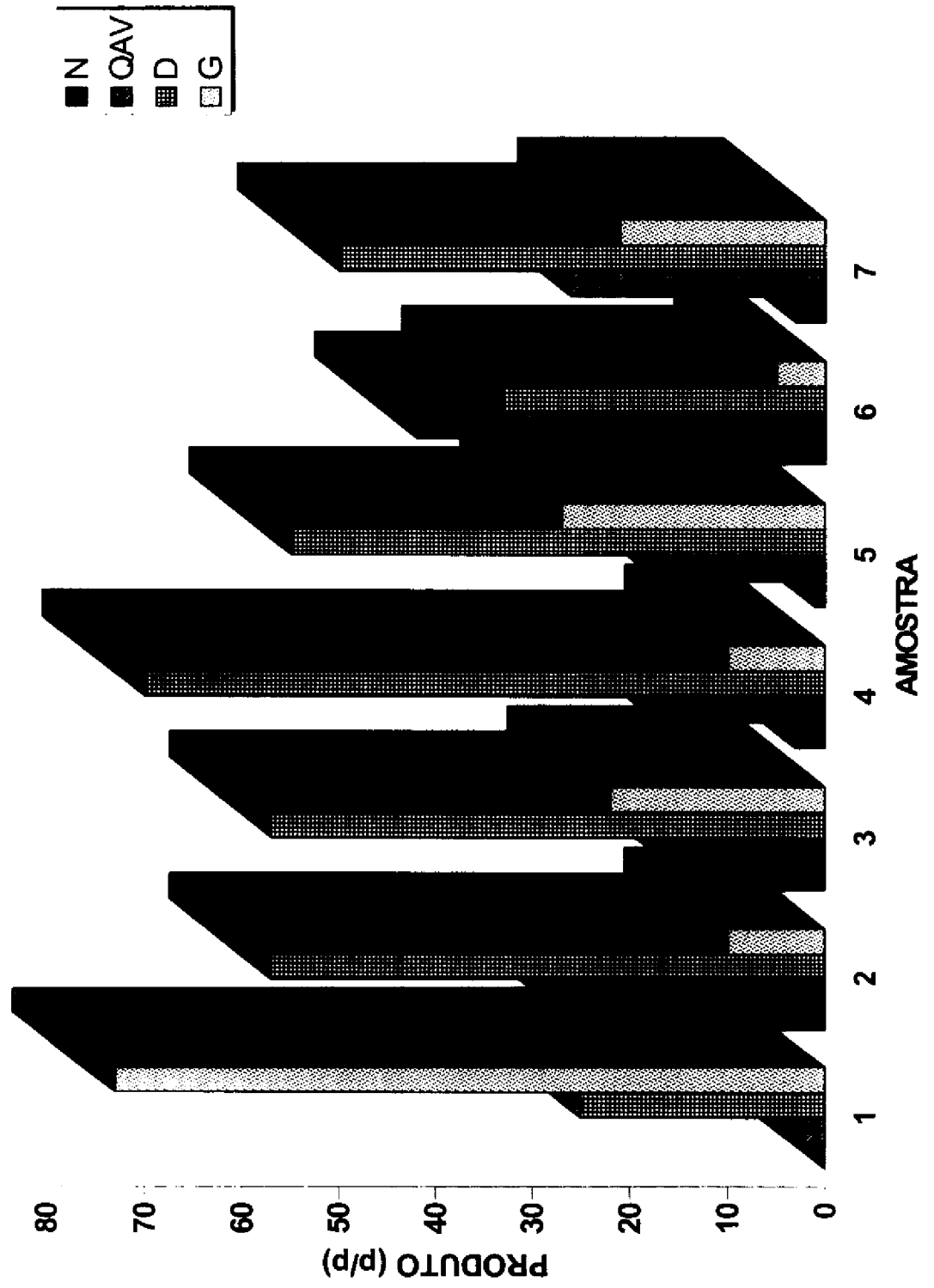


FIG.6



RESUMO

PROCESSO PARA A OBTENÇÃO DE DESTILADOS MÉDIOS A PARTIR DE RESÍDUOS MULTIFÁSICOS

É descrito um processo para a obtenção de destilados médios a partir de
5 resíduos multifásicos com teores ilimitados de água, óleo e sólidos como lodos, borras e argilas de percolação com auxílio do sistema de tratamento de resíduos multifásicos objeto do pedido brasileiro PI 0400305-4, o processo compreendendo submeter ditos resíduos a aquecimento em rampa no dito sistema, operado sob pressão reduzida e em atmosfera inerte, as faixas de aquecimento em três zonas
10 sendo, a primeira até 120°C, a segunda até 270°C e a terceira até 650°C, pelo que é possível recuperar em cada zona, percentuais de pelo menos 47% da fração com ponto de ebulição entre 240°C e 370°C correspondente ao diesel pesado, ou mais de 80% da faixa entre 150°C e 370°C, correspondente aos destilados médios. Para a argila de percolação a recuperação de QAV é
15 praticamente total.