



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

(11) PI 0700828-7 B1

(22) Data do Depósito: 16/03/2007

(45) Data de Concessão: 04/10/2016



(54) Título: MÉTODO PARA HIDROCRaqueamento DE PETRÓLEO BRUTO PESADO

(51) Int.Cl.: C10G 47/26

(30) Prioridade Unionista: 16/03/2006 JP 2006-073013

(73) Titular(es): KABUSHIKI KAISHA KOBE SEIKO SHO (KOBE STEEL, LTD.)

(72) Inventor(es): TOSHIAKI OKUI, MASA AKI TAMURA, NAOJI TADA

MÉTODO PARA HIDROCRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO

BRUTO PESADO

Antecedentes da Invenção

1. Campo da invenção:

5 Refere-se a presente invenção a um método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado e, mais particularmente, ao método para hidrocraquear petróleo bruto pesado que contém metais pesados. O método consiste em hidrogenar o resíduo de destilação primária de
10 topo ou resíduo de destilação a vácuo na presença de um catalisador para se obterem produtos altamente craqueados.

2. Descrição da tecnologia relacionada:

15 As rápidas mudanças pelas quais passa o setor petrolífero fazem com que o petróleo pesado bruto seja o produto dominante no mercado por um lado, enquanto que por outro lado aumenta a demanda por produtos mais leves. Esta situação chamou a atenção das pessoas para o uso de tecnologia de craqueamento para
20 produzir produtos mais leves e mais escassos a partir dos excedentes de bruto pesado. A tecnologia de craqueamento está-se tornando cada mais importante no estado da situação atual cobrando cada vez maior importância dada a situação atual, em que as reservas petro-
25 líferas diminuem de forma inevitável.

Muito embora tenham sido propostos muitos métodos de craqueamento térmico e de hidrocraqueamento para tratamento do óleo bruto pesado, eles continuam

apresentando alguns problemas com o craqueamento do óleo bruto pesado, como é o caso, por exemplo, do resíduo de destilação a vácuo.

Estes brutos pesados usualmente contêm grandes quantidades de compostos de nitrogênio e enxofre, que durante o processo de craqueamento na presença de um catalisador dão origem a produtos que contêm por sua vez impurezas organometálicas extremamente prejudiciais. Nestas impurezas são predominantes o níquel (Ni) e o vanádio (V). Quando se combinam com compostos orgânicos de um peso molecular comparativamente alto, tais como o asfalteno presente no óleo bruto pesado, estas impurezas retardam a atividade catalítica para decompor e remover compostos que contêm nitrogênio, enxofre e oxigênio.

Um método de tratamento do resíduo de destilação a vácuo sem ter que recorrer a catalisadores é o processo de craqueamento térmico conhecido como formação de coque. Este método, não obstante, tem a desvantagem de produzir uma grande quantidade de coque como subproduto. Outra desvantagem consiste nos baixos rendimentos devido ao sobre-craqueamento que produz mais gás do que o necessário, com o óleo recuperado contendo muitos mais componentes aromáticos e olefínicos prejudiciais à qualidade do produto final.

A desvantagem apresentada pelo método convencional é superada hidrocraqueando-se o bruto pesado que é transferido para um reator de leito semifluido

juntamente com um catalisador de ferro barato descartável e produtos pesados de reação reciclados. Com este método se consegue uma taxa de conversão elevada, que é superior a 90%, independentemente do tipo de óleo bruto pesado sob a condição de que a pressão de reação seja superior a 15 MPa, a temperatura está entre 440-450°C, o tempo de reação é de 60 - 90 minutos e a taxa de fluxo dos resíduos pesados reciclados (com um ponto de ebulição (b.p.) >525°C) é de 10 a 50%, em peso (da quantidade de óleo bruto pesado que foi fornecido como carga de alimentação para a reação), supondo-se que o catalisador de ferro selecionado não seja de atividade catalisadora excepcionalmente pobre. O método mencionado anteriormente (conhecido como hidrocraqueamento com catalisador de ferro em um reator de agitação com catalisador em suspensão) encontra-se exposto no documento de patente 1 (Patente japonesa publicada N° 2001-99772).

Objeto e Sumário da Invenção

Tendo em vista o fato de que requer condições de alta pressão, o método de hidrocraqueamento mencionado anteriormente é economicamente inferior ao método de craqueamento térmico mencionado anteriormente. A redução da pressão é essencial para este método. Com efeito, isto se consegue empregando-se um catalisador de ferro ativo barato, tal como a limonita natural (minério de ferro). Este catalisador permite realizar o processo de hidrocraqueamento a 10 MPa para se obter

uma proporção de conversão que supera os 90% quando se realiza sob as condições mencionadas (temperatura de reação, tempo de reação e velocidade de fluxo dos resíduos reciclados). Não obstante, o hidrocraqueamento que se realiza sob pressões baixas ainda tem a desvantagem de produzir grandes quantidades de coque quando aplicado a óleo bruto pesado que contém asfalteno com mais de 13 anéis condensados. (Este coque é insolúvel em tolueno, e a partir de agora o mesmo será referido como insolúveis de tolueno ou IT). Isto origina um aumento da concentração de IT no fundo ou resíduos pesados (ponto de ebulição >535°C) depois de repetidas reciclagens, e estes resíduos pesados (que se depositam no fundo) eventualmente tornam-se difíceis de decompor, posto que o IT é muito pouco reativo ao processo de decomposição. O resultado é uma reciclagem ineficaz de produtos depositados no fundo e baixas velocidades de conversão e produção.

Uma forma efetiva de se suprimirem os produtos IT é elevar a pressão de reação. Entretanto, isto é economicamente desfavorável. A fim de se manter baixa a concentração de IT nos resíduos de bruto pesado reciclado, a pesar de que a quantidade de produtos IT aumente ao serem submetidos à condição de baixa pressão, é necessário removê-los do sistema de uma forma seletiva.

A remoção seletiva dos produtos IT do sistema é realizada pelo método de separação sólido-

líquido por sedimentação adicionando-se solvente, que consiste na adição de um solvente leve a produtos pesados de reação; (ou seja, que contêm resíduos pesados e sólidos) em um tanque de sedimentação e descarregando a
5 matéria solúvel do fluxo de descarga superior ou excesso e a matéria insolúvel (produtos IT e o catalisador em sua maioria) do fluxo inferior. Lamentavelmente, com este método não se pode utilizar um produto leve obtido por meio de hidrocraqueamento para que funcione
10 como solvente leve devido à baixa solubilidade da matéria orgânica pesada. O resultado da baixa solubilidade é a coagulação e a obstrução do fluxo inferior com sólidos. Este problema não existe quando se utiliza um solvente leve aromático (tal como o tolueno) que é capaz de dissolver com facilidade a matéria orgânica pe-
15 sada.

Não obstante, os solventes leves aromáticos apresentam outro problema tal como uma sedimentação de sólidos muito lenta, e para solucionar este problema
20 é necessário um tanque de sedimentação de grandes proporções, o que implica em um grande custo de equipamento. Além disso, a produção de solventes aromáticos leves é mais dispendiosa do que a produção de uma fração de nafta que tem aproximadamente o mesmo ponto de ebu-
25 lição. Quando se utiliza unicamente para se conseguir a separação de sólido-líquido, a sua perda aumenta consideravelmente os custos de produção.

A situação exposta gerou uma demanda de um método barato para extrair o produto IT de forma seletiva (separação sólido-líquido) que permita tratar o óleo bruto pesado de forma econômica e que proporcione alto rendimento de produto IT.

A presente invenção foi realizada em vista do exposto anteriormente. Constitui um objeto da presente invenção proporcionar um método para o hidrocraqueamento de óleo bruto pesado que permita a extração seletiva do produto IT mediante a separação de líquidos e sólidos por sedimentação em um reator de suspensão, hidrocraqueando-se a carga de produto bruto com um catalisador de ferro, sem causar obstrução do fluxo inferior do tanque de sedimentação e necessitando para isso de um tanque de sedimentação de grande tamanho.

A presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear óleo bruto pesado, tal como se define mais adiante.

O primeiro aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado, que compreende várias etapas para alimentar um reator de suspensão com petróleo bruto pesado que contém metais pesados juntamente com um catalisador de ferro para hidrocraquear o petróleo bruto pesado; transferir os produtos de reação do reator de leito de suspensão a um separador de gás-líquido para separar o fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos); reciclando-se parte do fluido líquido obtido para o re-

ator de leito de suspensão e misturando-se o restante com um solvente leve para separação de sólido-líquido e realizando-se a separação sólido-líquido da mistura resultante em um separador sólido-líquido de sedimentação, e recuperando-se o solvente leve utilizado para separação de sólidos de líquidos do fluido extraído do excesso do tanque separador sólido-líquido e continuando-se a reciclagem do fluido em parte ou na sua totalidade para o reator de leito de suspensão, onde o solvente utilizado para a separação sólido-líquido é formado por uma mistura de um solvente aromático leve e um solvente leve obtido a partir do mesmo processo de hidrocraqueamento; e este solvente misturado é adicionado em uma proporção de duas a cinco vezes a quantidade do restante de fluido líquido, com o separador sólido-líquido por sedimentação mantido a uma temperatura de 130-250°C.

O segundo aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado tal como se definiu no primeiro aspecto, em que o solvente aromático leve é composto de um único componente cujo ponto de ebulição é inferior a 150°C ou uma mistura desses componentes.

O terceiro aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado, tal como se definiu no primeiro ou no segundo aspecto, no qual o solvente leve obtido por hidrocraqueamento, e que está misturado com o solvente aromáti-

co leve, é dotado de um ponto de ebulição na faixa de 80 a 180°C.

O quarto aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado tal como se definiu em qualquer um dos aspectos anteriores do primeiro ao terceiro, em que a proporção da mistura do solvente aromático leve e do solvente leve obtido mediante hidrocraqueamento é de 30/70 a 60/40.

O quinto aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado, tal como se definiu em qualquer um dos aspectos anteriores do primeiro ao quarto, em que a reação que se realiza no reator de suspensão tem como condição que a pressão seja de 6 a 14 MPaG, a temperatura de reação de 430 a 450°C, e o tempo de reação situado entre 30 a 120 minutos.

O sexto aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear bruto pesado tal como se definiu em qualquer um dos aspectos anteriores do primeiro ao quinto, em que o catalisador de ferro é um mineral de limonita pulverulento na forma de finas partículas cujo diâmetro tem uma média inferior a 2 µm e que foi preparado mediante pulverização mecânica em um solvente petrolífero; e o qual é adicionado em uma quantidade de 0,3 a 2%, em peso (em termos de ferro) relativamente à quantidade de petróleo bruto pesado.

O sétimo aspecto da presente invenção refere-se a um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado, tal como se definiu em qualquer um dos aspectos anteriores do primeiro ao sexto, em que o fluido que foi extraído do excesso do separador sólido-líquido e que permanece depois de se ter extraído o solvente para separação sólido-líquido, é reciclado retornando o mesmo ao reator de suspensão em uma quantidade tal que sua fração tem um ponto de ebulição superior a 525°C e responde por 10 a 100%, em peso, da quantidade de petróleo bruto pesado que foi alimentado ao reator de leito de suspensão.

[Efeito da invenção]

O método objeto da presente invenção permite hidrocraquear petróleo bruto pesado com a ajuda de um catalisador de ferro em um reator de leito de suspensão; processo esse que compreende a extração seletiva do produto IT mediante a separação de sólido-líquido por sedimentação, sem que isto ocasione a obstrução da saída do fluxo inferior do tanque de sedimentação, e para o que se requiere um tanque de sedimentação de grandes dimensões.

Descrição Breve do Desenho

A Figura 1 representa um fluxograma que ilustra o método de hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado de acordo a presente invenção.

Descrição das Concretizações Preferidas

Depois de investigação exaustiva para se alcançar o objeto supracitado, os inventores da mesma desenvolveram um método aperfeiçoado para a extração seletiva do produto IT mediante a separação de sólido-líquido por sedimentação durante o processo de hidro-
5 craqueamento no reator de suspensão utilizando-se um catalisador de ferro. O método aperfeiçoado caracteriza-se pelo fato de que ao fluido líquido que contém os
10 sólidos adiciona-se, para se proceder à separação de sólido-líquido, uma mistura de um solvente aromático leve e um solvente leve auto-abastecido; que foi obtido do mesmo processo de hidrocraqueamento; e no qual a
15 quantidade da mistura é de 2 a 5 vezes a quantidade de fluido líquido e em que a separação de sólido-líquido por sedimentação é realizada a uma temperatura de 130 a 250°C. O método permite a extração seletiva do produto IT, ao mesmo tempo em que permite que o fluxo inferior do tanque de sedimentação (separador sólido-líquido por
20 sedimentação) flua ininterruptamente sem obstruir a saída e sem requerer qualquer tanque de sedimentação de grande dimensão.

O método aperfeiçoado precedente para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado é definido pelo
25 primeiro aspecto da presente invenção como se segue. O método compreende as etapas de alimentar um reator de suspensão com um petróleo bruto pesado que contém componentes de metais pesados juntamente com um catalisa-

dor de ferro para proceder ao hidrocraqueamento da dita carga de petróleo bruto pesado; transferir os produtos de reação do reator de suspensão para um separador de gás-líquido para separar o fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos); reciclar parte do fluido líquido para o reator de suspensão e misturar o remanescente com um solvente leve para a separação de sólidos e líquidos e realizar a separação sólido-líquido na mistura resultante em um separador de sedimentação sólido-líquido; e recuperar o solvente leve para a separação de sólido-líquido do fluido que é extraído do excesso do separador sólido-líquido; e subseqüentemente reciclar o fluido, em parte ou na sua totalidade, para o reator de suspensão, em que o solvente utilizado na separação de sólido-líquido é uma mistura de um solvente aromático leve e de um solvente leve obtido do processo de hidrocraqueamento, e esta mistura de solventes é adicionada em uma proporção de duas a cinco vezes a quantidade do remanescente do fluido líquido, com o separador sólidos-líquidos por sedimentação mantido a uma temperatura entre 130 - 250°C.

De forma incidental, a fase de separação gás-líquido (para separar o produto de reação do reator de suspensão e obter um fluido gasoso e um fluido líquido que contém sólidos), deveria realizar-se preferentemente em três estágios sob alta pressão, baixa pressão e pressão a vácuo.

De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção, o método para hidrocraquear o petróleo bruto pesado oferece a vantagem de se extrair de forma seletiva o produto IT sem causar a obstrução do fluxo inferior do tanque de sedimentação (separador sólido-líquido por sedimentação) e nem requerer um tanque separador de grande dimensão.

De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção, o método para hidrocraquear o petróleo bruto pesado se caracteriza porque o solvente utilizado em a fase de separação sólido-líquido é adicionado em uma proporção de duas a cinco vezes a quantidade de fluido líquido (ou parte do fluido líquido separado no separador de pressão reduzida gás-líquido) a partir do qual os sólidos são separados. A razão para isto é que a quantidade menor do que o limite inferior não deixa componentes sólidos (coque e catalisador) sedimentarem a uma velocidade desejável, e a quantidade maior do que o limite superior torna o processo antieconômico por causa da necessidade de repor o solvente perdido do sistema de reciclagem de solvente.

De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção, o método de hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado é caracterizado porque o separador de sólidos-líquidos por sedimentação é operado a uma temperatura de 130 - 250°C. A razão para isto é que a operação sob temperaturas abaixo de 130°C não permite que os componentes sólidos (coque e catalisador) se de-

positem a uma velocidade desejada, e as operações realizadas a temperaturas acima de 250°C requerem instalações muito dispendiosas capazes de suportar pressões superiores aos 2 MPa para poder manter o solvente (que
5 é dotado de uma pressão de vaporização alta) em um estado líquido.

De acordo com o primeiro aspecto da presente invenção, o método usado para o hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado caracteriza-se pelo fato de
10 que o solvente leve que é utilizado para separar sólidos de líquidos é adicionado em uma mistura de um solvente aromático leve e um solvente leve que se auto-alimenta procedente do processo de hidrocraqueamento. De acordo com o segundo aspecto da presente invenção, o
15 solvente aromático leve deverá ser um dotado de um ponto de ebulição mais baixo do que 150°C, esteja ele na forma pura ou misturada. Ele inclui, por exemplo, benzeno e tolueno.

De acordo o terceiro aspecto da presente
20 invenção, o solvente leve auto-abastecido (obtido do processo de hidrocraqueamento) que se mistura com o solvente aromático leve deverá ser um dotado de um ponto de ebulição de entre 80-180°C. Este intervalo é desejável, já que se o ponto de ebulição do solvente é
25 inferior a 80°C, elevará a pressão do vapor da mistura de solventes (utilizada na separação de sólido-líquido), o que requer instalações dispendiosas, enquanto que o solvente cujo ponto de ebulição é superior

a 180°C, requiere, de uma forma antieconômica, uma grande quantidade de calor para poder recuperar o solvente do líquido de descarga do excesso e do fluxo inferior do separador sólido-líquido.

5 De acordo com o quarto aspecto da presente invenção, o solvente leve utilizado para separação sólido-líquido deverá ser composto de um solvente aromático leve e de um solvente leve auto-abastecido em uma proporção de 30/70 até 60/40. Estas proporções foram
10 estabelecidas porque se o solvente leve auto-abastecido estiver presente em mais de 70% ou a proporção da mistura for menor do que 30/70, é suscetível de provocar a obstrução com sólidos no fundo do separador de sedimentação sólido-líquido, impedindo sua operação normal; e
15 que o solvente misturado para separação de sólidos-líquidos em que o solvente leve auto-abastecido é responsável por menos do que 40%, em peso, ou a proporção de mistura for maior do que 60/40, é suscetível de retardar a sedimentação de sólidos do separador de sólidos-líquidos, o que fará com que a operação não seja
20 economicamente rentável, por ter que utilizar um separador de sólidos-líquidos maior e adicionar-se uma quantidade maior de solvente leve aromático.

De acordo com o quinto aspecto da presente
25 invenção, a reação no reator de suspensão deverá ser realizada sob a condição na qual a pressão de reação é de 6 a 14 MpaG, a temperatura de reação de 430 a 450°C e o tempo de reação de 30 a 120 minutos. De maneira

incidental, a pressão de reação está expressa em termos das unidades do indicador de pressão. 1MpaG é igual a 1,1 MPa em termos de pressão absoluta. Considera-se que a pressão normal, em termos de pressão manométrica
5 é de 0 MPa, e de 0,101 MPa em termos de pressão absoluta. 1 MpaG = 1×10^6 Pa, e $9,080665 \times 10^4$ Pa = 1 kgf/cm² (ou: $0,980665 \times 10^6$ Pa = 1 kgf/cm²), e portanto 0,980665 MPa = 10 kgf/cm². Isto significa que uma
10 pressão de 6 a 14 MpaG equivale a um intervalo de $6 \times 10 / 0,980665$ a $14 \times 10 / 0,980665$ kgf/cm².

De acordo o sexto aspecto da presente invenção, o método de hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado compreende o uso de minério de ferro de limonita como catalisador, na forma de finas partículas com um
15 diâmetro médio de partícula menor do que 2 μ m, que foi preparado mediante pulverização mecânica em um solvente de petróleo e que é adicionado em uma quantidade de 0,3 a 2%, em peso, (em termos de conteúdo de ferro) da quantidade do petróleo bruto pesado. O minério de ferro
20 de limonita é um catalisador mais ativo do que a hematita (Fe₂O₃), a pirita (FeS₂) e o sulfato ferroso (FeSO₄) e é um catalisador barato que se apresenta naturalmente. Com uma quantidade inferior a 0,3%, em peso, gera grandes quantidades de coque de petróleo. Com uma
25 quantidade maior do que 2%, em peso, ele torna o custo de produção alto sem que isso implique em aumentar o rendimento de óleo.

De acordo com o sétimo aspecto da presente invenção, o método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado inclui as etapas de separar o solvente leve para separação sólido-líquido do fluido descarregado a partir do excesso no separador sólido-líquido e reciclar total ou parcialmente o fluido já separado para o reator de suspensão. A quantidade do fluido a ser reciclado para o reator de suspensão deve ser tal, que a quantidade de resíduos pesados no fluido, que se depositam no fundo e cujo ponto de ebulição é superior a 525°C no fluido, seja de 10 a 100%, em peso, com relação à quantidade de petróleo bruto pesado fornecido.

A razão para isto é que a reciclagem com uma quantidade menor do que 10%, em peso, não aumenta a produção de petróleo e tem um pobre rendimento no que se refere à reciclagem do material de fundo, enquanto que reciclando-se com uma quantidade de mais de 100%, em peso, não se aumenta a produção de petróleo na mesma medida que quando se recicla com a quantidade especificada anteriormente, muito embora se aumente a produção de óleo mais do que na reciclagem com uma quantidade inferior a 10%, em peso.

De acordo a presente invenção, o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido é uma mistura de um solvente aromático leve e um solvente leve auto-abastecido procedente do mesmo processo de hidrocraqueamento. Durante a fase inicial da operação, o solvente leve auto-abastecido é um petróleo leve, tal como

a nafta, obtida por destilação do fluido gasoso e/ou do fluido líquido que foi separado no separador de gás situado a jusante do reator. (Este solvente será, de agora em diante, chamado "petróleo leve A" obtido por destilação"). Ele é misturado com o solvente aromático leve e a mistura resultante é utilizada como solvente leve para o processo da separação sólido-líquido. Nos estágios subseqüentes, o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido se obtém pela separação a partir do fluido descarregado no excesso do separador de sólido-líquido. (Doravante, o solvente resultante será chamado "solvente a"). O solvente leve utilizado na separação sólido-líquido também é obtido ao separar-se o fluido descarregado no fluxo inferior do separador de sólidos-líquidos. (O solvente resultante é chamado doravante "solvente b"). O solvente leve utilizado para a separação sólido-líquido também é preparado pela separação do solvente leve utilizado na separação sólido-líquido do fluido descarregado no excesso e/ou fluxo inferior do separador de sólidos-líquidos e depois destilando-se o solvente leve assim separado para se obter um petróleo leve, que poderá ser a nafta (que doravante será referido como "petróleo leve B obtido por destilação") e misturando-o com o petróleo aromático leve comprado. (Doravante, o solvente resultante será referido como "solvente c"). Dois ou mais do solvente a, solvente b e solvente c, mencionados anteriormente, são utilizados como solvente leve no processo de separação

sólido-líquido. Se for reduzido, o solvente leve utilizado na separação de sólido-líquido assim preparado é suplementado com o petróleo leve A obtido mediante destilação e com um solvente aromático leve, individualmente ou em combinação.

De acordo a presente invenção, o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido é uma mistura de um solvente aromático leve e um solvente leve auto-abastecido que foi gerado durante o próprio processo de hidrocraqueamento. Este último inclui um petróleo leve A e um petróleo leve B assim como os solventes leves (ficando excluído o solvente aromático leve) selecionados de entre o solvente a, o solvente b e o solvente c, mencionados anteriormente.

De acordo a a presente invenção, o método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado inclui uma etapa que consiste em alimentar o produto de reação obtido no reator de suspensão ao separador de alta pressão de gás-líquido para proceder à sua separação em fluido gasoso e fluido líquido (que contém sólidos). O fluido líquido contém componentes petrolíferos pesados e sólidos (coque e catalisador), assim como componentes petrolíferos leves. Os componentes pesados são os que têm um ponto de ebulição superior a 525°C e os leves são os que têm um ponto de ebulição inferior àquele dos componentes petrolíferos pesados.

O fluido líquido é alimentado subsequente-mente ao separador de baixa pressão de gás-líquido para

separar os componentes fluidos gasosos dos fluidos líquidos (que contêm sólidos). O fluido líquido é alimentado ao separador gás-líquido a vácuo para proceder à sua separação em fluido gasoso e fluido líquido (que
5 contêm sólidos). O fluido líquido contém componentes petrolíferos pesados e sólidos, assim como componentes petrolíferos leves. De uma forma incidental, é mencionado que o fluido líquido está composto de componentes
leves e pesados dissolvidos no mesmo, e o mesmo também
10 contém sólidos.

O fluido líquido é parcialmente reciclado para o reator de suspensão e o remanescente do fluido líquido é misturado com o solvente leve para se realizar a separação de líquido-sólido e a mistura resultante é alimentada ao separador sólido-líquido para que os
15 sólidos sejam sedimentados. O fluido que contém a menor quantidade de sólidos é descarregado da parte superior do separador de sólido-líquido e o fluido com maior conteúdo de sólidos é descarregado pela parte inferior do separador de sólido-líquido. O fluido descarregado pela parte superior do separador de sólido-líquido contém componentes petrolíferos pesados, componentes petrolíferos leves e um solvente leve para a separação de sólido-líquido, e componentes petrolíferos
20 pesados dissolvidos nos dois primeiros. Por outro lado, o fluido obtido da parte inferior do separador de sólidos-líquidos contém sólidos (coque e catalisador) insolúveis no solvente leve utilizado para separar os

sólidos dos líquidos assim como os componentes petrolíferos. É uma pasta fluida composta de componentes oleosos e componentes sólidos.

De acordo a presente invenção, o método
5 para hidrocraquear petróleo bruto pesado é realizado por meio do aparelho ilustrado na Figura 1, que é compreendido de (1) vaso de preparação da suspensão, (2) pré-aquecedor, (3) reator de leito em suspensão, (4) separador de alta pressão de gás-líquido, (5) separador
10 de baixa pressão de gás-líquido, (6) separador a vácuo de gás-líquido, (7) vaso de preparação da suspensão, (8) separador sólido-líquido por sedimentação (tanque de sedimentação), (9) aparelho para recuperar o solvente do excesso, (10) aparelho para recuperar o solvente
15 do fluxo inferior, (11) separador de alta pressão e baixa temperatura de gás-líquido, (12) unidade de purificação de gás, e (13) coluna de destilação. A aparelho precedente opera da forma exposta em seguida para o hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado de acordo
20 com a presente invenção.

O vaso de preparação da suspensão (1) é suprido com petróleo bruto pesado (que contém metais pesados) juntamente com catalisador de ferro. Uma vez misturados estes ingredientes, a mistura resultante
25 (suspensão) é alimentada ao pré-aquecedor (2) que também é alimentado com hidrogênio. A mistura pré-aquecida (hidrogênio incluído) é alimentada ao reator

de suspensão (3) onde será realizado o hidrocraqueamento do petróleo bruto pesado.

O produto de reação obtido do reator de suspensão (3) é alimentado ao separador de alta pressão de gás-líquido (4), no qual é realizada a separação do fluido gasoso e o fluido líquido (que contém sólidos). O fluido líquido separado é alimentado ao separador de baixa pressão de gás-líquido (5), no qual é realizada a separação do fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos). Este fluido líquido é alimentado ao separador por vácuo de gás-líquido (6), no qual é realizada a separação do fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos). O fluido líquido é reciclado parcialmente para o reator de suspensão (3) anteriormente mencionado, e o remanescente do fluido líquido é alimentado, juntamente com o solvente leve para separação de sólido-líquido, para o vaso de preparação da suspensão (7) para que sejam misturados.

Neste momento, o solvente leve utilizado na separação de sólido-líquido é uma mistura de solvente aromático leve e de solvente leve auto-abastecido procedente do processo de hidrocraqueamento, e que é misturado com o remanescente do fluido líquido alimentado para o vaso de preparação da suspensão (7), com uma proporção de mistura de duas a cinco vezes. A propósito, o solvente auto-abastecido é nafta obtida a partir da coluna de destilação (13). No estágio inicial da operação, uma mistura desta nafta e do solvente

aromático leve é utilizada como solvente para a separação de sólido-líquido. Depois disto, troca-se para o "solvente a" que é separado do aparelho (9) para se recuperar o solvente obtido a partir do excesso ou "solvente b" separado do aparelho (10) para se recuperar solvente do fluxo inferior (tal como se encontra exposto mais adiante). Quando a quantidade de solvente é insuficiente, estes dissolventes utilizados na separação de sólido-líquido são suplementados com um solvente aromático leve e a nafta obtida a partir da coluna de destilação (13).

A mistura (suspensão) obtida a partir do vaso de preparação da suspensão (7) é alimentada ao separador de sólido-líquido por sedimentação (8), que permite que os sólidos sejam assentados, e que o fluido, que contém menos sólidos seja descarregado pela sua parte superior e o fluido com maior conteúdo de sólidos seja descarregado pela parte inferior. A propósito, o separador de sólido-líquido por sedimentação (8) opera a temperaturas entre 130 e 250°C.

O fluido descarregado pela parte superior do separador de sólido-líquido (8), é alimentado ao aparelho de recuperação de solvente de excesso (9) do qual é removido o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido. O fluido extraído é reciclado parcialmente para o reator de suspensão (3) por meio do vaso de preparação da suspensão (1) e do pré-aquecedor (2), e o remanescente é alimentado para a coluna de destila-

ção (13). O solvente leve utilizado na separação de sólido-líquido recuperado do aparelho de recuperação de solvente (9) é alimentado por sua vez para o vaso de preparação da suspensão (7) no qual é utilizado para a
5 separação de sólidos-líquidos.

O fluido que é descarregado da parte inferior do separador de sólido-líquido (8) é então alimentado ao aparelho de recuperação de solvente de fluxo inferior (10) a partir do qual é removido o solvente
10 leve utilizado na separação sólido-líquido, com os resíduos (lama) resultante desta operação sendo descarregados do sistema.

É oportuno mencionar que o fluido gasoso separado no separador de alta pressão de gás-líquido
15 (4) é alimentado ao separador de alta pressão e baixa temperatura de gás-líquido (11) e o gás obtido neste separador (11) é fornecido à unidade de purificação de gás (12). O fluido gasoso separado pelo separador de baixa pressão de gás-líquido (5) e o separador a vácuo
20 de gás-líquido (6) é alimentado, em conjunto com o fluido líquido separado no separador de alta pressão e baixa temperatura de gás-líquido (11), à coluna de destilação (13).

EXEMPLOS

25 A invenção será descrita de uma forma mais detalhada com referência aos Exemplos e Exemplos Comparativos expostos em seguida, nenhum dos quais é proporcionado com a intenção de restringir ou de limitar o

alcance da presente invenção e que podem ser modificados sempre que estiverem dentro do alcance da presente invenção.

Exemplo 1

5 Realizou-se o hidrocraqueamento do petróleo bruto pesado com conteúdo de metais pesados utilizando um aparelho equivalente ao que está ilustrado na Figura 1, tal como se detalha em seguida:

 O vaso de preparação da suspensão (1) é
10 carregado com petróleo bruto pesado com conteúdo de metais pesados, um catalisador de ferro, e um co-catalisador. Depois de serem misturados, a mistura resultante (ou suspensão) é fornecida a um pré-aquecedor (2), ao qual também se alimenta hidrogênio. Depois do
15 pré-aquecimento, a mistura resultante é alimentada, juntamente com o hidrogênio, ao reator de suspensão (3). A propósito, o petróleo bruto pesado com conteúdo de metais pesados consiste em resíduos de vácuo (RV de agora em diante). Como fonte de ferro para o catalisador de ferro utiliza-se uma quantidade de 1%, em peso,
20 de limonita (em termos de conteúdo de ferro) da quantidade utilizada de petróleo bruto pesado. Como co-catalisador utiliza-se enxofre em uma proporção de 1,2 vezes a quantidade do componente de ferro. O hidrocraqueamento é realizado no reator de suspensão (3) nas
25 seguintes condições: Pressão de reação = 12 Mpa; temperatura de reação = 450°C; tempo de reação = 90 minutos,

e resíduo pesado (com um ponto de ebulição > 525° C) reciclado = 50%, em peso. As frações de RV estão expostas na Tabela 1 (na qual a expressão "% em peso de RV alimentado" significa a proporção (em %, em peso) dos VR (em peso) alimentados.

Tabela 1

	Composição do destilado (% em peso dos RV alimentados)				
	<171°C	171 – 232 °C	232 – 343 °C	343 – 525 °C	> 525°C
RV alimentados	--	--	--	16,4	83,6

O reator de suspensão (3) fornece seu produto de reação ao separador de alta pressão de gás-líquido (4) para separar o fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos). O fluido líquido entra no separador de baixa pressão de gás-líquido (5) para separar o fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos). O fluido líquido entra no separador a vácuo de gás-líquido (6) para separar o fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos). O separador de alta pressão de gás-líquido (4) opera a uma pressão de 12 MpaG e a uma temperatura de 400°C. O separador de baixa pressão de gás-líquido (5) opera sob uma pressão de 0,3 MpaG e a uma temperatura de 380°C, e o separador a vácuo de gás-líquido opera a uma pressão de 10 mmHg e a uma temperatura de 350°C. A Tabela 2 mostra a composição do fluido líquido separado pelo separador a vácuo de gás-líquido (6). Nesta Tabela, BTM (> 525° C) assi-

nala uma mistura de matéria orgânica pesada cujo ponto de ebulição é superior a 525°C e de matéria inorgânica (catalisador), as siglas SH indicam solubilidade em hexano e IH - ST indicam o produto insolúvel em hexano e solúvel em tolueno. Estas expressões também aparecem nas Tabelas 3 e 4 mais adiante.

Tabela 2

Componentes	Composição do fluido líquido obtido do separador de vácuo gás-líquido e alimentado ao tanque de sedimentação (% em peso)	Composição do fluido líquido obtido da parte superior do tanque de sedimentação (% em peso)	Composição do fluido líquido obtido da parte inferior do tanque de sedimentação (% em peso)
Petróleo (ponto de ebulição 343-525°C)	45,81	53,18	29,47
BTM (> 525°C)	(54,19)	(46,81)	(70,54)
Componentes SH	24,96	28,97	16,06
Componentes IH-ST	14,65	15,64	12,45
Componentes IT	9,77	2,13	26,71
Catalisador	4,81	0,07	15,32

O fluido líquido separado no separador de vácuo de gás-líquido (6) entra, juntamente com o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido, no vaso de preparação da suspensão (7) para proceder a sua mistura. O solvente leve utilizado na separação de sólido-líquido é uma mistura de um solvente aromático leve e de um solvente leve auto-abastecido obtido no pró-

prio processo de hidrocraqueamento. Esta mistura atinge uma proporção quatro vezes maior do que a do fluido líquido alimentado ao vaso de preparação da suspensão (7). O solvente aromático leve utilizado é tolueno, e
5 o solvente leve auto-abastecido é a nafta (com um ponto de ebulição de 100-170°C) obtida da coluna de destilação (13). Estes componentes são misturados em uma proporção de 40/60.

Esta mistura é preparada no vaso de preparação da emulsão (7) e é transferida para o separador de sólido-líquido por sedimentação (8) no que os sólidos são depositados. O produto do separador de sólido-líquido por sedimentação (8) descarrega um fluido que contém menos sólidos na descarga da parte superior e
10 descarrega um fluido com mais sólidos a partir da sua parte inferior. Este separador opera a uma pressão de 1,5 Mpa e a 220°C.

O fluido descarregado a partir da parte superior do separador de sólido-líquido por sedimentação (8) contém o solvente leve utilizado na separação de sólido - líquido, já separado. O fluido, depois da separação do solvente leve separado, tem a composição que está indicada na Tabela 2. O fluido proveniente da parte inferior do separador de sólido-líquido (8) tem o
20 solvente leve para separação de sólido-líquido separado. O fluido, depois da separação do solvente leve, tem a composição como ilustrada na Tabela 3. Observa-se a partir da Tabela 2 que o fluido líquido provenien-

te da parte inferior do separador de sólido-líquido (8) contém um concentrado de IT (insolúveis em tolueno) e um catalisador e que o fluido líquido obtido da parte superior do separador de sólidos-líquidos (8) contém
5 menos IT e catalisador.

Parte do fluido proveniente da parte superior do separador de sólidos-líquidos (8), depois da separação do solvente leve, é reciclada para o sistema de reação juntamente com o fluido líquido proveniente
10 do separador a vácuo para gás-líquido (6).

Com este processo de hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado consegue-se eficazmente a remoção seletiva de IT mediante a separação sólido-líquido por sedimentação sem obstruir o fluxo inferior do tanque de
15 sedimentação (separador de sólido-líquido) (8) e sem necessidade de aumentar o tamanho do tanque de sedimentação.

O reator de suspensão consegue realizar reações de forma efetiva, de forma tal que consegue uma
20 taxa de conversão de 91%, um rendimento de resíduos pesados (com um ponto de ebulição de > 525°C) de um 7,5 %, em peso, da quantidade de RV alimentada, e o rendimento de petróleo é de 85%, em peso, da quantidade de RV alimentada. Neste caso, a taxa de conversão é calculada com a seguinte fórmula (1):
25

Taxa de conversão

$$(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100 \quad (1)$$

(onde A é a quantidade (% , em peso) de resíduos pesados [com um ponto de ebulição > 525° C] presentes nos RV alimentados e B é a produção de resíduos pesados).

Exemplo Comparativo 1

5 Repetiu-se o mesmo procedimento descrito no Exemplo 1 para hidrocraquear o petróleo bruto pesado, com a exceção de que o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido estava unicamente composto por solvente leve auto-abastecido, ou seja, nafta (com um
10 ponto de ebulição = 100 - 170°C) obtida a partir da coluna de destilação (13).

O resultado foi que ocorreu a obstrução na parte inferior do tanque de sedimentação (separador por sedimentação sólido-líquido) (8), que ocasionou a paralisação da operação. Constatou-se que a substância sólida que provocou a obstrução tinha a composição ex-
15 posta na Tabela 3.

Tabela 3

Componentes	Composição da substância sólida que permanece na parte inferior do tanque de sedimentação (% em peso)
Componentes SH	5,4
Componentes IH -ST	19,3
Componentes IT	46,2
Catalisador	29,1

20 Exemplo Comparativo 2

Repetiu-se o mesmo procedimento descrito no Exemplo 1 para hidrocraquear petróleo bruto pesado, com a exceção de que o solvente leve utilizado para a separação de sólido-líquido estava unicamente composto por solvente aromático leve, ou seja, tolueno (com um ponto de ebulição = 110°C).

O resultado obtido foi que o separador de sólido-líquido (8) permitiu que fluidos fossem descarregados das suas partes superior e inferior sem obstrução. A Tabela 4 mostra a composição dos fluidos depois da separação do solvente leve utilizado para a separação de sólido-líquido.

Tabela 4

Componentes	Composição do fluido líquido obtido da parte superior do tanque de sedimentação (% em peso)	Composição do fluido líquido obtido da parte inferior do tanque de sedimentação (% em peso)
Petróleo (ponto de ebulição 343 – 525 ° C)	50,22	33,89
BTM (> 525 ° C)	(49,78)	(66,12)
Componentes SH	27,36	18,46
Componentes IH -ST	15,58	12,14
Componentes IT	6,70	18,09
Catalisador	0,14	17,43

15

A pesar de que a operação prosseguiu ininterruptamente sem obstrução da parte inferior do tanque

de sedimentação (separador de sedimentação sólido-líquido) (8), o procedimento descrito no Exemplo 2 é menos satisfatório na remoção seletiva de produtos IT do que o processo descrito no Exemplo 1, tal como indicam os valores da Tabela 4. Isto é, o fluido descarregado pela parte inferior do separador sólido-líquido (8) contém componentes IT e catalisador restantes em uma concentração baixa, enquanto que o fluido descarregado pela parte superior do separador sólido-líquido (8) contém componentes IT e catalisador em grandes quantidades (o que indica uma baixa proporção de extração de produtos IT e uma extração seletiva insuficiente de produtos IT).

O fluido que é descarregado pela parte superior do separador de sólido-líquido (8) entra no aparelho de recuperação de solvente (9) pelo que o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido é separado. Parte do fluido descarregado do aparelho (9) é reciclada retornando o mesmo ao sistema de reação junto com o fluido líquido obtido da separação no separador gás-líquido de vácuo (6). O reator de suspensão conseguiu reações com uma taxa de conversão de 87%, uma produção de fração de resíduos pesados (com ponto de ebulição 525°C) de 11,4 % em peso dos RV alimentados e um rendimento de fração de petróleo de 82%, em peso, dos RV alimentados.

Observa-se a partir do que ficou exposto que o procedimento descrito no Exemplo 1 e no Exemplo

Comparativo 2 permite a separação seletiva de produtos IT sem causar a obstrução da parte inferior do tanque de sedimentação, o que não é o caso para o Exemplo Comparativo 1. Não obstante, com o procedimento descrito no Exemplo Comparativo 2 conseguem-se resultados pobres no que concerne à proporção de extração de produtos IT e uma seleção insuficiente de extração de produtos IT. Além disso, o dito procedimento é antieconômico porque ele baseia-se somente em um solvente aromático leve como agente solvente para o processo de separação sólido-líquido. O procedimento descrito no Exemplo 1 é superior àquele descrito no Exemplo Comparativo 2 uma vez que a extração seletiva de IT se realiza de forma efetiva e ele é econômico porque utiliza uma mistura de solvente aromático leve e de um solvente leve auto-abastecido como solvente para o processo de separação sólido-líquido.

A presente invenção proporciona um método para hidrocraquear petróleo bruto pesado com conteúdo de metais pesados em um reator de suspensão com o auxílio de um catalisador de ferro. Este método inclui uma etapa de remover seletivamente o produto IT por separação de sólido-líquido por sedimentação a partir do fluido líquido a partir do produto de reação. O procedimento para separação no ocasiona qualquer obstrução do fluxo inferior do tanque de sedimentação (separador de sólido-líquido) e no requer o uso de um tanque de sedimentação de grande dimensão. Consequentemente, o

método da presente invenção é adequado para o hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado que contenha metais pesados.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado que compreende as seguintes etapas:

- alimentar um reator de suspensão (3) com um petróleo bruto pesado que contém componentes de metais pesados juntamente com um catalisador de ferro para realizar o hidrocraqueamento do petróleo bruto pesado;

- transferir os produtos de reação obtidos do reator de suspensão (3) a um separador de gás-líquido (4) para separar o fluido gasoso do fluido líquido (que contém sólidos);

- reciclar parte do fluido líquido para o reator de suspensão (3) e misturar o resto com um solvente leve para realizar a separação de sólido-líquido da mistura resultante em um separador de sólido-líquido de sedimentação (8);

- recuperar o solvente leve utilizado na separação sólido-líquido do fluido extraído do excesso do separador sólido-líquido (8) e subsequentemente reciclar o fluido em parte ou na sua totalidade para o reator de suspensão (3),

caracterizado pelo fato de que o solvente utilizado no processo de separação sólido-líquido é uma mistura de um solvente aromático leve e um solvente leve obtido durante o processo de hidrocraqueamento, e este solvente misturado é adicionado em uma proporção de duas a cinco vezes a quantidade do restante do fluido líquido, com o separador de sedimentação de sólido-líquido (8) mantido a 130-250°C;

em que o solvente aromático leve é composto de um único componente cujo ponto de ebulição é mais baixo do que 150°C, ou de uma mistura dos referidos componentes;

em que o solvente leve obtido do processo de hidrocraqueamento, que está misturado com o solvente aromático leve, é dotado de um ponto de ebulição na faixa de 80 a 180° C; e

em que a proporção da mistura de solvente aromático leve e do solvente leve procedente do processo de hidrocraqueamento varia de 30/70 a 60/40.

2. Método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a reação no reator de suspensão (3) é realizada sob as seguintes condições: a pressão de reação de 6 a 14 MpaG, a temperatura de reação de 430 a 450°C, e o tempo de reação de 30 a 120 minutos.

3. Método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que o catalisador de ferro utilizado é um minério de ferro de limonita em pó, utilizado na forma de finas partículas que têm um diâmetro de partícula médio inferior a 2 µm, e que é preparado mediante pulverização mecânica em um solvente de petróleo e que é adicionado em uma proporção de 0,3 a 2%, em peso, (em termos de ferro) da quantidade de petróleo bruto pesado.

4. Método para hidrocraqueamento de petróleo bruto pesado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1, 2 ou 3, **caracterizado** pelo fato de que o fluido que foi extraído do excesso no separador de sólido-líquido (8) e que permanece depois da remoção do solvente leve para separação sólido-líquido, é reciclado para o reator de suspensão (3) em uma quantidade tal que sua fração com um ponto de ebulição superior a 525°C responde por 10 a 100%, em peso, da quantidade de petróleo bruto pesado que foi alimentado ao reator de suspensão (3).

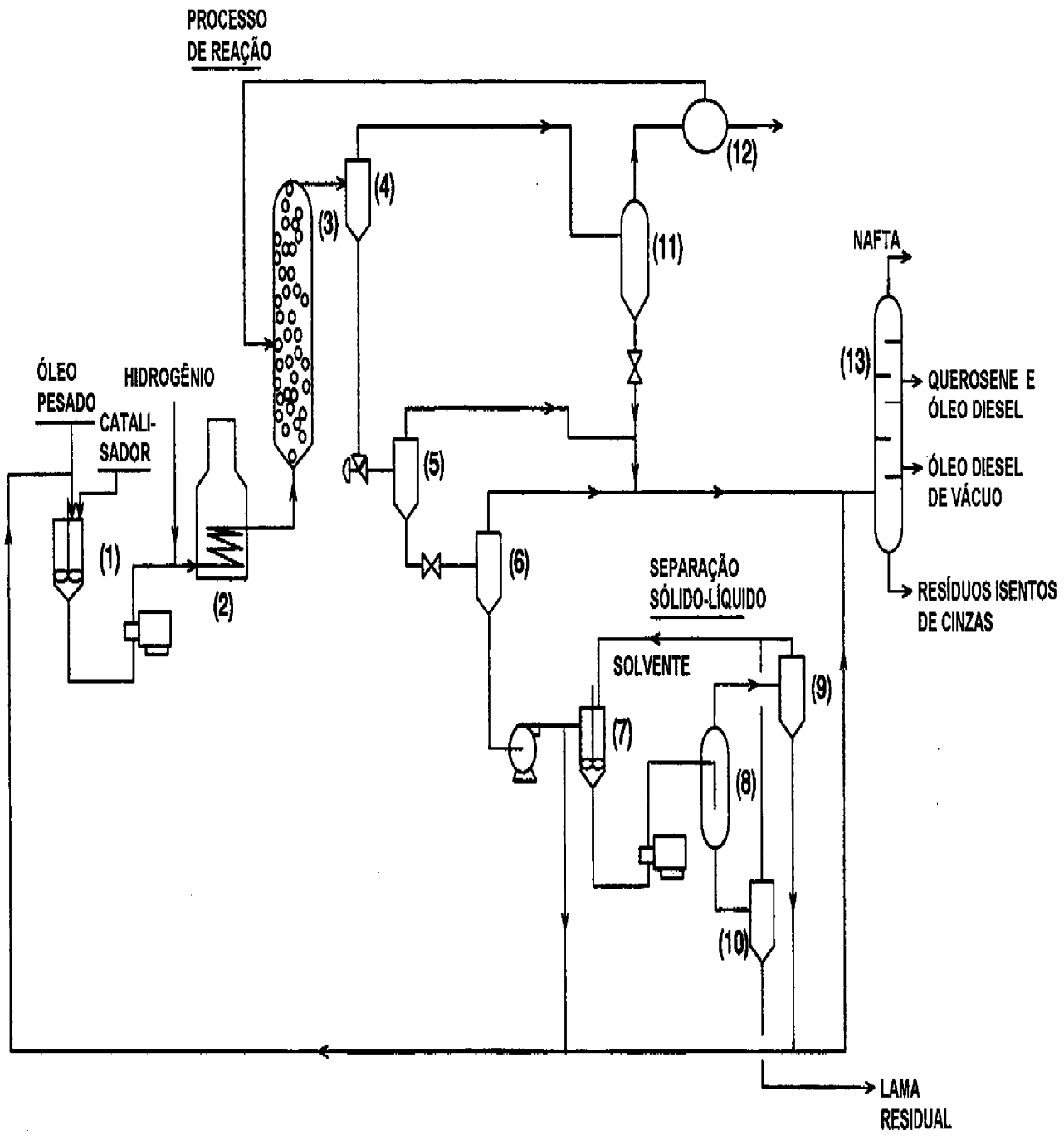


FIG. 1