

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

(21) **PI0711480-0 A2**

(22) Data de Depósito: 10/05/2007
(43) Data da Publicação: 16/11/2011
(RPI 2132)



(51) *Int.Cl.:*
C10G 1/00

(54) Título: PROCESSO PARA SIMULTANEAMENTE RECUPERAR E CRAQUEAR/BENEFICIAR ÓLEO A PARTIR DE SÓLIDOS

(30) Prioridade Unionista: 15/05/2006 CA 2546940

(73) Titular(es): Tarblaster AS

(72) Inventor(es): Bjarte Sorebo Ellingsen, Olav Ellingsen

(74) Procurador(es): Momsen, Leonardos & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT NO2007000170 de 10/05/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/133089de 22/11/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA SIMULTANEAMENTE RECUPERAR E CRAQUEAR/BENEFICIAR ÓLEO A PARTIR DE SÓLIDOS. A presente invenção diz respeito a um processo para a recuperação e craqueamento/beneficiamento da qualidade simultânea de óleo a partir de sólidos tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso. Com este processo, diversos dos obstáculos com a tecnologia existente são solucionados, e o processo melhora a qualidade do óleo para a de um produto mais leve do que na tecnologia existente, remove enxofre da ordem de 40 % e metais pesados da ordem de 90 %.

“PROCESSO PARA SIMULTANEAMENTE RECUPERAR E
CRAQUEAR/BENEFICIAR ÓLEO A PARTIR DE SÓLIDOS”

A presente invenção diz respeito a um processo para recuperar
óleo a partir de areia alcatroada (também denominada areia oleaginosa) e/ou
5 xisto oleaginoso e beneficiar o óleo no mesmo processo.

Areia alcatroada é encontrada em enormes quantidades em
diversos países, os maiores recursos são encontrados no Canadá e consistem
em óleo pesado e areia em recursos naturais em diferentes profundidades.
Esses recursos foram o objeto de intensiva pesquisa em um esforço de
10 desenvolver tecnologias para recuperação do óleo da areia. Assim, existem
diversas diferentes tecnologias.

Os recursos minerais mais importantes de Alberta são óleo e
gás natural, e eles respondem por cerca de 90 por cento da renda de Alberta
proveniente de mineração. Alberta produz aproximadamente dois terços do
15 óleo do Canadá e mais de três quartos de seu gás natural. Aproximadamente a
metade do óleo de Alberta é extraído de vastas areias betuminosas, que são
depósitos de óleo bruto pesado denominado betume. As areias betuminosas de
Alberta representam os maiores depósitos de betume conhecidos no mundo.
As areias betuminosas ocorrem em três áreas principais da província: o
20 Athabasca River Valley no nordeste, a área do Peace River no norte e a região
do Cold Lake no leste central de Alberta. Betume é mais caro de se extraído
que o óleo bruto convencional, que escoar naturalmente ou é bombeado do
terreno. Isto se dá em virtude de o óleo preto espesso ter que ser separado da
areia e água em volta para produzir um óleo bruto que pode ser
25 posteriormente refinado.

Durante os anos cinquenta e sessenta, depósitos de óleo foram
descobertos em outras regiões, tais como a área do Peace River e Swan Hills,
sul do Lesser Slave Lake. No final dos anos sessenta, foram encontrados os
últimos depósitos principais de óleo.

O betume, que, ao contrário do petróleo bruto normal, encontrado em reservatórios profundos, não tem as mesmas frações de leves desses, foi evaporado durante milhares de anos. O betume assim consiste em moléculas pesadas com uma densidade superior a 1.000 kg/dm^3 (menos que 10 da API) e uma viscosidade 1.000 vezes maior que o óleo leve. Além do mais, a areia alcatroada contém enxofre acima de 4 % em peso e centenas de ppm com metais pesados. O teor de matéria orgânica em areia alcatroada pode variar de 5 % em peso até 20 % em peso, e assim a extração de óleo de areia alcatroada envolve enorme transporte de massa.

Em virtude da composição do betume, ele tem que ter a qualidade melhorada antes que ele possa ser refinado em uma refinaria como bruto leve.

Por causa do potencial econômico desses imensos recursos, existem diversos diferentes processos para a recuperação de óleo de areia alcatroada. Tais tecnologias envolvem processos biológicos, com solvente e térmico, e processos onde o óleo é lavado da areia por água superaquecida.

Por causa das enormes quantidades de areia (rejeitos) associadas com a extração de areia alcatroada, os diferentes processos deparam com inúmeras restrições ambientais.

Ao contrário da areia alcatroada, o xisto oleaginoso é xisto contendo matéria orgânica conhecida como querogênio que não pode ser lavada ou dissolvida como o betume na areia alcatroada. Para recuperar óleo de xisto oleaginoso, ele tem que ser aquecido a uma temperatura de $500 - 600^\circ\text{C}$, por meio do que a matéria orgânica é craqueada em produtos líquidos. Para areia alcatroada, xisto oleaginoso contém diversos constituintes indesejados, que causam restrições ambientais. E, para tecnologias para recuperar óleo de areia alcatroada, existem diversas diferentes tecnologias para recuperar óleo de xisto oleaginoso.

A presente invenção diz respeito a um processo auto-

sustentado com relação a energia onde diversos dos obstáculos com as tecnologias existentes são solucionados, e que, além da recuperação de óleo, melhora a qualidade do óleo em um produto mais leve do que qualquer outra tecnologia existente, remove enxofre da ordem de 40 % e metais pesados da
5 ordem de 90 %. Além do mais, o processo dispõe de rejeitos com restrições ambientais limitadas, tal como matéria inorgânica (areia) em condição seca.

O processo é um processo fluidizado "seco-úmido" rápido onde a areia é misturada em um reator fluidizado ativado com parte dos componentes orgânicos na areia alcatroada. Os gases de combustão removem
10 óleo da areia, juntos eles agem como um carreador pneumático transportando areia e seus gases associados para um reator tipo ciclone, onde a areia é separada da corrente de gás, que então é roteado para um sistema de condensação. Uma porção do óleo condensado pode ser roteada de volta para a corrente por meio de um bocal de atomização para um segundo
15 craqueamento, por meio do que o processo recupera e melhora a qualidade do óleo em uma operação, sem a necessidade de unidades de beneficiamento.

Para otimizar colisões entre as partículas a fim de obter máximas forças de cisalhamento entre os sólidos, a corrente de areia, gases de combustão e gases de hidrocarbonetos é acelerada e retardada em um tubo
20 ascendente de diâmetro variado.

As colisões entre as partículas dão origem a uma hidrogenação branda do óleo pela sonoluminescência de bolhas de vapor microscópicas aprisionadas entre as partículas sólidas em colisão. Quando bolhas de vapor são aprisionadas entre irregularidades nas partículas em colisão, o vapor é
25 submetido a uma compressão adiabática, por meio do que a temperatura e pressão nas bolhas são aumentadas milhares de vezes acima da temperatura e pressão gerais no processo. Isto faz com que água entre em um estado supercrítico onde água é craqueada em hidrogênio e radicais hidroxila. hidrogênio, que é absorvido pelas cadeias de óleo pesado, reduz sua ligação,

por meio do que as forças de impacto dos grãos em colisão podem craquear as moléculas e ocorre "explosão" das bolhas de vapor microscópicas. A maior parte do hidrogênio é então liberada e reage de volta com os radicais hidroxila em água, mas uma parte do hidrogênio causa uma hidrogenação branda do produto.

É altamente desejável atingir boa mistura areia/óleo o mais cedo e mais rápido possível. O método descrito para chegar a isto exige a aceleração e desaceleração supramencionadas da corrente. Tradicionalmente, vapor é o meio usado para manter a fluidez do leito sólido e o movimento no tubo ascendente. Vapor, entretanto, tem um efeito deletério em sólidos muito quentes que são encontrados em processos de craqueamento de resíduos. Nessas condições, vapor causa desativação hidrotérmica do catalisador, por exemplo, em craqueadores FCC.

Isto é superado pela presente invenção, usando os gases de saídas do regenerador do reator de leito fluidizado (gases CO/CO₂ e hidrocarbonetos) como o carreador dos sólidos, que agirá como um catalisador no craqueamento do óleo.

Para ter o processo verificado, um equipamento de teste de 2,5 x 2,5 x 3 m foi construída e localizada no Sintef Energy Research AS em Trondheim, Noruega, com uma potência máxima de 125 kW.

O esquema do equipamento está mostrado na figura 3.

A figura 4 mostra o equipamento durante o teste.

A exigência de energia para processar um quilo de areia oleaginosa é dada por:

$$Q = x_s * c_s * dt + x_o (c_s * dt + r_o) + x_w * H$$

onde:

x_s = parte em peso de areia (incluindo metais e enxofre), por exemplo 80%.

x_o = parte e peso de óleo, por exemplo, 15 %.

x_w = parte em peso de água, por exemplo, 5 %.

c_s = calor específico da areia kJ/kgK = 1 kJ/kgK.

c_o = calor específico do óleo na temperatura operacional kJ/kgK = aproximadamente 2,25 kJ/kgK.

5 r_o = calor de evaporação kJ/kg = aproximadamente 225 kJ/kg.

dt = diferença de temperatura entre a temperatura operacional e a temperatura de alimentação de areia K

H = entalpia da água na temperatura operacional kJ/h = 3.500 kJ.

10 Temperatura operacional 360 °C = 633 K.

Temperatura de alimentação 90 °C = 363 K.

dt = 270 K.

Q = 516 kJ/kg e que dá uma capacidade do equipamento de teste de 872 kg/h de areia contendo 130 kg de óleo que dá uma capacidade de
15 aproximadamente 20 bbl/dia.

Os testes foram realizados com areia alcatroada de depósitos da Athabasca River Valley com as propriedades listadas anteriormente, onde os seguintes resultados foram obtidos:

20 Densidade do óleo recuperado do fluidizador: 21 API

Densidade do óleo recuperado do tubo ascendente: 29,3 API.

Densidade do óleo drenado do condensador de óleo: 25,15 API.

Coque remanescente na areia usada: 1,25 W%.

Redução de enxofre no óleo: 45 %.

Redução de metais pesados: 87 %.

25 Consumo de energia em % do óleo recuperado: 9,3 = aproximadamente 12,5 kg/ óleo/h = aproximadamente USD 3,93 por bbl (preço do óleo USD 50 por bbl).

A figura 5 mostra areia oleaginosa, óleo recuperado e areia do teste.

O processo é descrito com detalhes no fluxograma simplificado na figura 1.

A) mostra o reator fluidizado vertical que tem uma malha fluidizante B posicionada a uma distância da base do vaso. O espaço entre a base e a malha fluidizada B é uma câmara de pressão C) que recebe os gases de combustão de um combustor D) que pode ser ativado tanto por gás e/ou óleo recuperado. Os gases de combustão aquecerão e fluidizarão os sólidos (areia) e) aprisionados no reator A. A pressão dos gases de combustão acumulada no reator fará com que os sólidos e os gases aprisionados que consistem nos gases de combustão, vapor e gases de hidrocarbonetos, seja transportados permanentemente através de um tubo ascendente JJ para um ciclone do reator G) que é projetado de forma tal que, ao contrário dos ciclones ordinários, os sólidos ficam girando centenas de vezes em uma parte cilíndrica do ciclone antes de cair na parte cônica H) e de volta no fluidizador. Na base da parte cônica do ciclone, vapor superaquecido é injetado no ciclone pelo tubo I) para remover hidrocarbonetos entre os sólidos que caem no ciclone que caem no reator A) por meio de uma perna de imersão.

Areia oleaginosa é injetada no reator A) por um sistema de alimentação Cc) e Dd). A mesma quantidade de areia injetada no reator A tem que ser drenada do reator. Isto é feito pelo arranjo de tubos K) onde a areia é transportada para um combustor de fluidização L onde o coque remanescente é queimado pela injeção de ar através de M). Os gases exaustos L) passam através de um sistema de limpeza de gás e recuperação de calor N) antes de ser liberados na atmosfera.

Os sólidos "limpos" de L) são roteados para um trocador de calor sólido/líquido Z) distribuído da bomba de suprimento de água P). A água quente é adicionalmente transportada para uma caldeira Q) localizada no combustor L). A caldeira está produzindo vapor onde uma parte deste é roteada para um superaquecedor R) localizado na câmara de pressão C) do

reator A). O vapor superaquecido é roteado para o bocal de injeção S) para atomização de vapor de óleo, a perna de imersão J) no ciclone do reator H) e a perna de imersão T) no ciclone de separação U). A areia "limpa" resfriada pode ser disposta do trocador de calor O) em um aterro sanitário, já que a

5 areia estará seca e isenta de qualquer hidrocarboneto volátil.

Vapor em excesso que não está superaquecido é roteado através do tubo V) com propósitos de pré-aquecimento da alimentação ou para gerar eletricidade por meio de um sistema de turbina a vapor.

Do ciclone do reator G) e do ciclone de separação U), a

10 corrente gasosa é roteada para um condensador W) ajustado a 95 °C, por meio do que a parte principal do gás de óleo é condensada em óleo líquido. O gás é condensado por meio do óleo recuperado à medida que o óleo coletado na base do condensador é bombeado pela bomba X) através de um trocador de calor Z) e resfriado por água distribuída pela bomba P). Do trocador de calor

15 Z), o óleo resfriado é roteado para o topo do condensador e condensa os gases de óleo que chegam. À medida que o nível do óleo aumenta no condensador, o produto é drenado pelo tubo BB). Os gases não condensáveis e vapor são roteados para um segundo condensador CC) que é resfriado por água injetada pela bomba P). Água condensada é drenada do condensador através do tubo

20 DD) e é coletada em um tanque de decantação EE). No tanque de decantação EE), óleo leve convertido proveniente do condensador de óleo CC) será decantado através do tubo FF) para a linha de produto proveniente do condensador de óleo W e roteado para um receptor através do tubo AA). Água é drenada através do tubo GG) para drenagem.

25 Não condensável no condensador CC) é exausto através do tubo HH) tanto para a atmosfera quanto para um sistema de limpeza de gás, dependendo das exigências de emissões locais.

Uma porção do produto é retornada para o tubo ascendente JJ) através do tubo NN) por uma bomba de alta pressão LL) para o bocal de

atomização S) anexado no tubo ascendente JJ).

O bocal de atomização S) recebe o vapor para a atomização do óleo do superaquecedor R).

5 Gases de combustão formados em excesso no reator que não são necessários para o transporte da areia no tubo ascendente JJ), podem ser liberados na atmosfera pelo reator através do tubo OO) em um sistema de limpeza de gás e recuperação de calor não mostrado.

Quando o reator é aquecido até a temperatura operacional pelo combustor D), o suprimento de gás ou óleo para a combustão pode
10 gradualmente ser desativado, por meio do que o ar injetado causará combustão interna dos gases de hidrocarbonetos formados no reator A), por meio do que o processo será auto-sustentado pela energia extraída da própria areia alcatroada. Alternativamente, o combustor pode ser ativado com uma parte do óleo recuperado distribuído pela bomba LL).

15 Para obter a aceleração e desaceleração supramencionada da corrente no tubo ascendente, isto pode obtido atribuindo à tubo ascendente variados diâmetros. Uma modalidade preferida é formar uma parte das colunas de ascensão como um bocal Laval, onde o(s) bocal(s) de atomização S) fica(m) localizado(s) tanto na parte mais estreita do ejeter quanto onde o
20 ejeter começa expandir.

Todo o processo é um processo de alto consumo térmico com uma alta densidade de energia, em virtude da velocidade do gás e da corrente de areia. Por causa das velocidades no processo, a grande troca de calor entre a areia e o óleo e a baixa pressão parcial dos gases de hidrocarbonetos causadas pelos
25 gases de combustão e vapor, o processo pode operar a uma temperatura na faixa de 300 – 500 °C. Fora da baixa tensão térmica e consumo de energia, esta baixa temperatura reduz a polimerização do produto craqueado.

A figura 2 mostra uma ilustração de uma usina de 10.000 bbl/dia.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso, caracterizado pelo fato de que os sólidos contendo óleo são
5 injetados em um reator de leito fluidizado, onde os hidrocarbonetos são evaporados e onde o calor para a evaporação é distribuído pela combustão interna de uma parte dos hidrocarbonetos nos sólidos, ou por um combustor externo, e que os gases de combustão juntamente com os hidrocarbonetos evaporados agem como um carreador pneumático dos sólidos e reduzem a
10 pressão parcial dos gases de hidrocarbonetos, e onde a corrente é roteada para um reator de ciclone e adicionalmente para um separador de remoção de sólidos, e adicionalmente para um sistema de condensação para os gases condensáveis.

2. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que
15 uma porção do produto proveniente do sistema de condensação é roteado de volta para a corrente em um tubo ascendente através de um bocal de atomização, por meio do que a corrente de sólidos age como um meio de
20 craqueamento pelas forças de cisalhamento, troca de calor e sonoluminescência.

3. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1 e 2, caracterizado pelo fato de
25 que o tubo ascendente tem diferentes diâmetros, de forma a obter aceleração, desaceleração e colisões otimizadas entre as partículas sólidas na corrente.

4. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a

temperatura no regenerador é controlada pela areia oleaginosa úmida injetada no regenerador.

5. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a areia removida de óleo é roteada para um combustor fluidizado onde o coque remanescente na areia é queimado pela injeção de ar no combustor e onde o calor liberado é usado para a produção de vapor, e onde o gás exausto do combustor é alternativamente roteado para a câmara de pressão do reator de remoção para participar com o calor e gás de fluidização para remoção do óleo aprisionado na areia.

6. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma porção da areia removida é misturada com uma areia oleaginosa para recuperação de calor e homogeneização da areia, melhorando a alimentação no reator.

7. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o reator de leito fluidizado tem dois diâmetros, onde a parte inferior do regenerador tem um menor diâmetro do que a parte superior a fim de reduzir as velocidades de gases na parte superior do regenerador.

8. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a areia removida no regenerador é descarregada continuamente do regenerador através de um tubo que fora do regenerador tem um captador de "água" que pode ser na forma de U e onde vapor ou gás é injetado no tubo oposto ao

"captador de água" para transporte pneumático da areia que cai no captador.

9. Processo para simultaneamente recuperar e craquear/beneficiar óleo a partir de sólidos, tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que
- 5 uma bateria de regeneradores é arranjada em torno de um sistema de carregamento combinado e um coletor de recebimento de areia combinado e fluidizador de recuperação de calor (L) e onde os gases de saída do regenerador compartilham um sistema de separação de areia combinado e uma configuração de condensador combinado, e onde o óleo condensado frio
- 10 age como um meio de condensação no condensador de óleo pelo contato direto entre os gases de óleo quente e o óleo condensado resfriado.

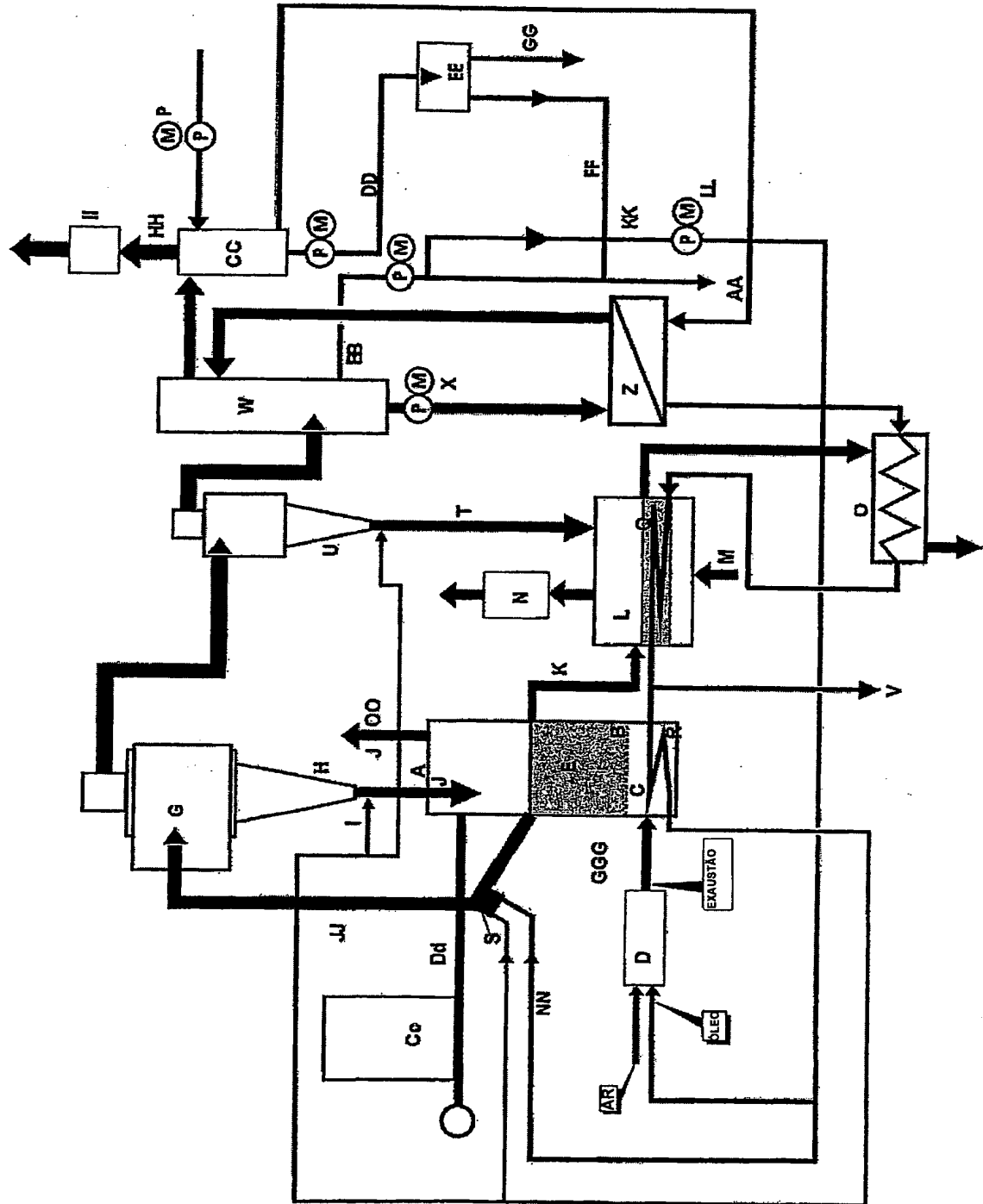


Fig. 1

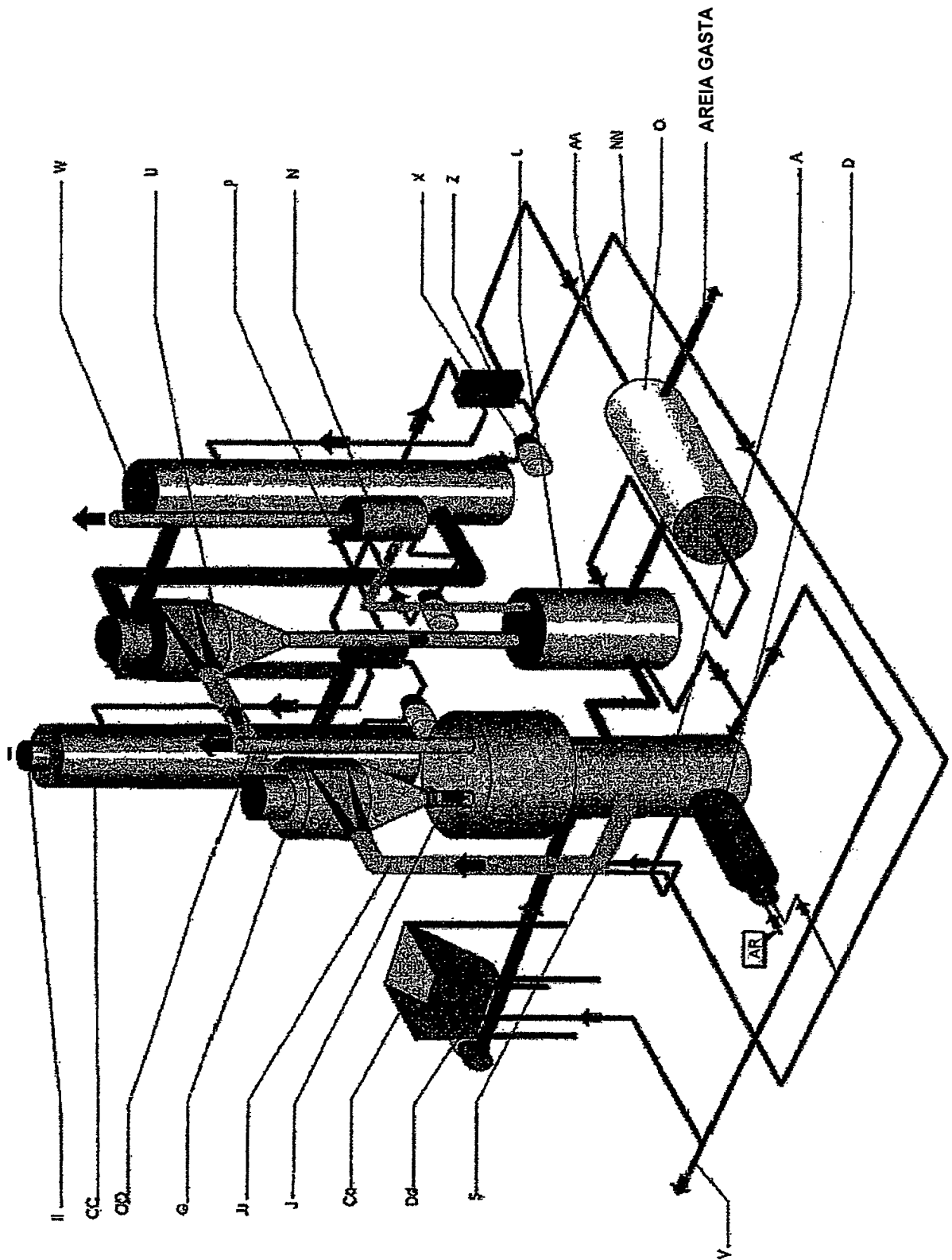
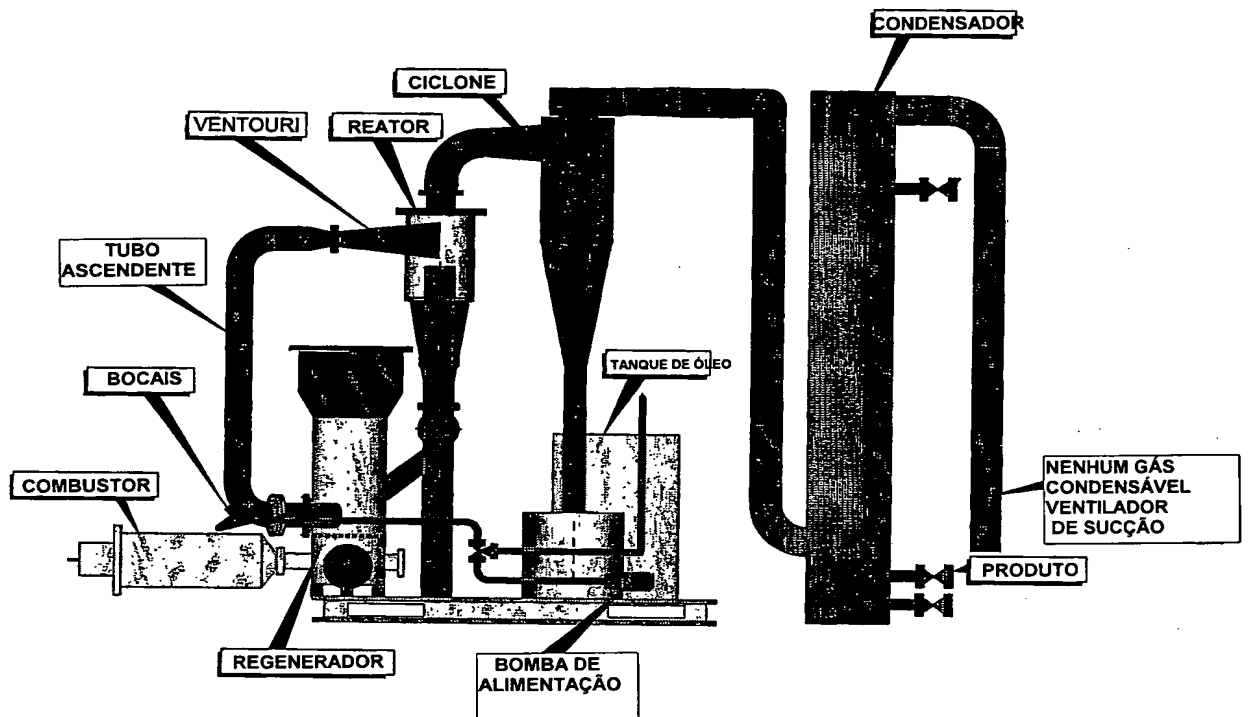


Fig. 2



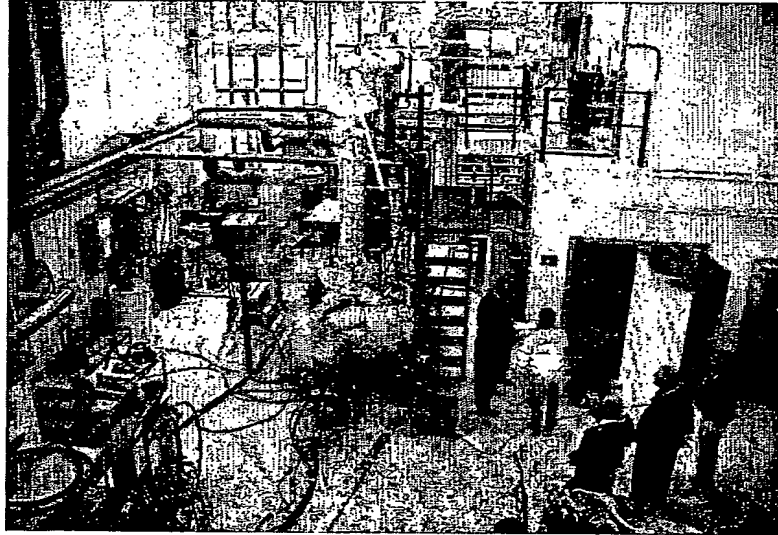


Fig. 4

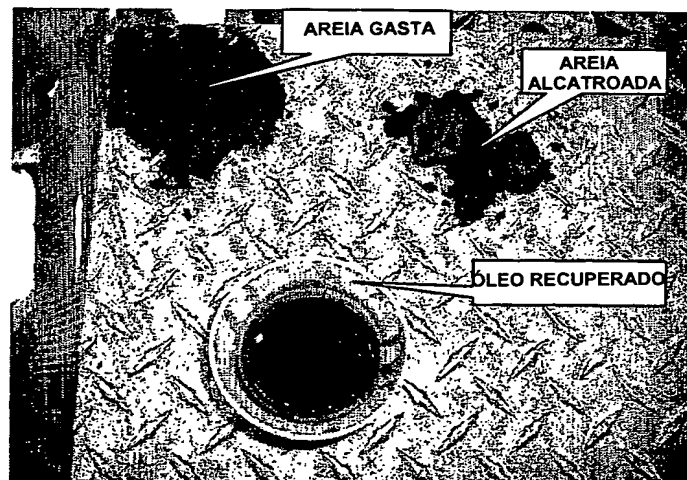


Fig. 5

RESUMO

“PROCESSO PARA SIMULTANEAMENTE RECUPERAR E CRAQUEAR/BENEFICIAR ÓLEO A PARTIR DE SÓLIDOS”

5 A presente invenção diz respeito a um processo para a recuperação e craqueamento/beneficiamento da qualidade simultânea de óleo a partir de sólidos tais como areia alcatroada e xisto oleaginoso. Com este processo, diversos dos obstáculos com a tecnologia existente são solucionados, e o processo melhora a qualidade do óleo para a de um produto mais leve do que na tecnologia existente, remove enxofre da ordem de 40 % e
10 metais pesados da ordem de 90 %.