



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

(11) PI 0900271-5 B1

(22) Data do Depósito: 06/02/2009

(45) Data de Concessão: 26/12/2017



(54) Título: PROCESSO DE CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO COM LASER DE CO2

(51) Int.Cl.: C10G 15/10

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP

(72) Inventor(es): ANDRÉ LUIZ JARDINI MUNHOZ; RUBENS MACIEL FILHO; MARIA REGINA WOLF MACIEL; SÉRGIO ANDRÉS VILLALBA MORALES; OSCAR JAVIER CELIS ARIZA; CESAR BENEDITO BATISTELLA

Relatório Descritivo

PROCESSO DE CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO COM LASER DE CO₂

Campo da Invenção

5 A presente patente é o desenvolvimento de uma tecnologia de craqueamento rápido de resíduos de petróleos e petróleos ultra-pesados, utilizando a radiação do laser de CO₂ para romper as ligações dos hidrocarbonetos. Como benefícios deste procedimento, temos o baixo custo de investimento, os baixos custos de operação deste sistema laser, fácil adequação
10 para tratar óleos pesados, e principalmente, a valoração de resíduos e petróleos ultra-pesados em derivados leves, gasolina e óleos.

Fundamentos da Invenção

15 A demanda por produtos valiosos derivados do petróleo está aumentando constantemente, enquanto que a demanda de produtos de baixo custo como *fuel oil* e hidrocarbonetos pesados está diminuindo. As refinarias têm voltado sua atenção aos processos de conversão de resíduos visando aumentar a produção de derivados valiosos do petróleo. Ao mesmo tempo, as restrições ambientais vêm sendo mais severas dando como resultado especificações mais rigorosas
20 nos produtos do refino. Estas tendências têm colocado em evidência a importância dos processos que convertem frações pesadas de petróleo em valiosos derivados leves que não prevê a adição de catalisadores ou aquecimentos térmicos em fornos de grande porte.

25 No Brasil, as reservas comprovadas de petróleo (convencionais e não convencionais) correspondentes no ano 2007 reportadas pela ANP são de 16,8 bilhões de barris. Representadas com petróleo não convencional o Brasil têm aproximadamente de 3-4 bilhões de barris de petróleo pesado e de 2 bilhões de barris de petróleo ultra-pesado.

30 Esse fato tem estimulado a procura de novos processos de separação para refinar petróleos não convencionais. A destilação molecular apresenta-se como uma técnica de separação de petróleos não convencionais que promove um ganho significativo na qualidade dos produtos. Como qualquer outra técnica de refino de petróleos têm uma geração de resíduos pesados e ultra-pesados que

posteriormente são encaminhados a uma unidade de craqueamento, sendo catalítico ou térmico [US 4,056,602 de 1 de novembro 1977, US 7,122,17, de 17 de outubro de 2000].

O craqueamento térmico convencional de hidrocarbonetos é um processo petroquímico amplamente utilizado para produzir olefinas tais como, etileno, propileno, buteno, estireno, e aromáticos tais como benzeno, tolueno e xilenos [US 4,426,278 de 17 de janeiro de 1984]. No processo de craqueamento térmico, as tecnologias mais utilizadas na indústria são a viscorredução e a unidade de coqueamento retardado. O processo de coqueamento retardado utiliza longos tempos de reação na fase líquida e converte as frações pesadas dos resíduos em produtos de gases, destilados e coque. O coque é produzido um alto teor de enxofre, nitrogênio e metais pesados devido ao alto conteúdo de aromáticos condensados. O processo de coqueamento retardado apresenta certas desvantagens, tais como a limitação da temperatura de operação sobre as partículas de coque fluidizadas; e problemas ambientais na queima do coque como gerador de calor mediante a liberação dos gases SO_x , CO, CO_2 , NO_x e de compostos benzopirenos que são carcinogênicos ou com efeitos mutagênicos. Além disto, a conversão do coque e produtos leves é lenta fazendo com que as partículas de coque se acumulem na parede do reator dificultando a fluidização. As unidades de craqueamento por viscorredução e coqueamento retardado possuem um nível de severidade leve com baixa conversão química, operando em uma faixa de temperatura de 425-500°C e 435-480°C, respectivamente. [Murray R. Gray. Book upgrading petroleum residues and heavy oils. M. Decker. New York, 1994].

Os fornos industriais são usados na indústria petroquímica para aquecer cargas para fracionamento, craqueamento térmico e processamento a altas temperaturas [Patente US 4,777,318 de 11 de outubro de 2000; US 4,997,525 de 5 de março de 1991]. As temperaturas de operação podem ser drásticas como 900°C e uma combinação severa de temperatura e pressão como 20.000 kPa e 450°C. O tamanho do dispositivo é definido em termos da quantidade de calor trocada com o fluido; comumente os dispositivos estão contemplados na faixa de 3 a 100 MW. O custo dos ditos equipamentos é elevado e raramente a unidade de craqueamento contempla equipamento reserva. Segundo estimativas de custo, os fornos de uma unidade de craqueamento com capacidade nominal 5.000 m³/d

custam cerca de 11 milhões de dólares (equipamento, materiais e serviços). [Diaz Mateus, F. Tese “Desenvolvimento de Modelo computacional para craqueamento térmico” Dezembro de 2006]

A principal limitação do processamento térmico é que os produtos podem ser mais instáveis. Desvantajosamente, o craqueamento térmico a baixas pressões gera olefinas particularmente na faixa das naftas. Estas olefinas geram um produto muito instável que tende a polimerizar e formar piches e gomas. A fração pesada pode formar sólidos e sedimentos que também limitam a faixa de conversão.

Os problemas básicos de refino de hidrocarbonetos e de seu *upgrading* compreendem: diminuição da qualidade no processamento do óleo cru pelo aumento de óleos pesados com alto teor de enxofre (20-40%); maiores exigências com relação aos produtos favoráveis ao ambiente, maior regulação das normas para a refinação dos produtos; problemas ambientais e de segurança devido à poluição; elevado gasto energético e de custos de materiais, condições de operação extremadamente críticas e elevado custo no preço de catalisadores; complexo monitoramento, manutenção e controle do processo.

Recentes tecnologias apresentam aprimoramentos nas unidades de craqueamento térmico configurando melhor aproveitamento das matérias-primas, conforme apresentado no pedido de patente US 7,404,889 de 29 de julho de 2008. A referida tecnologia apresenta uma configuração em que o craqueamento térmico de uma corrente de hidrocarbonetos compreendendo inicialmente uma destilação térmica atmosférica para obtenção de gasolina leve e uma mistura de resíduos atmosféricos. A combinação de gasolina leve/resíduos é gaseificada a uma pequena parte em uma etapa de vaporização, e o produto gaseificado da etapa de vaporização é termicamente craqueado. A patente US 7,425,259 de 16 de setembro de 2008 apresenta além de modificações nas unidades de operação do processo de craqueamento térmico, modificações na matéria-prima a processar, através da adição de metais na corrente de alimentação de hidrocarbonetos para melhoramento na produção da fração líquida mediante o craqueamento térmico. Dentre os metais *overbases* e *dispersion* cita-se: magnésio, cálcio, alumínio, zinco, silício, bário, cério e estrôncio, produzindo um aquecimento rápido da corrente de hidrocarbonetos até a temperatura de craqueamento térmico. A quantidade do metal é aproximadamente de 1% massa,

e a faixa de temperatura de craqueamento encontra-se entre 580°F-1300°F (454°C-704°C), a tecnologia também pode ser utilizada para a corrente de hidrocarbonetos direcionada à uma unidade de coqueamento.

A unidade de craqueamento térmico de resíduos tem sido ultimamente substituída industrialmente pela unidade de craqueamento catalítico (FCC), pois apresenta melhor conversão química e vantajosamente permite a obtenção de maior número de produtos com melhor qualidade. O processo convencional FCC converte frações de hidrocarbonetos do refinamento de petróleo com pontos de ebulição entre 350-550°C em hidrocarbonetos leves, compreendidos principalmente de gasolina, o qual é destilado em uma faixa de temperatura de 35 – 220°C. Este processo ocorre na presença de um catalisador, principalmente, de zeolita Y, e as temperaturas de reação no reator variam, por exemplo, cerca de 680°C imediatamente antes do ponto de contato entre o alimento e o catalisador, até 540°C na saída do reator [US 4,416,765 de 22 de novembro de 1983].

O processo da unidade FCC tem sido modificado para uma seletividade dos produtos, neste caso o incremento na quantidade de olefinas leves, como foi apresentado no pedido de patente US 2008/0179219 A1. Esta modificação introduz uma corrente de um fluido resfriado no ponto de injeção de tal forma que mantêm a reação sob as condições de craqueamento produzindo neste ponto olefinas leves (propeno e etileno), e inibindo as reações indesejadas no processo. Comparando o referido processo como um processo envolvendo unidade convencional FCC sem a injeção do líquido refrigerante, o primeiro apresenta vantagem como um ganho significativo na conversão assim como na seletividade da produção de olefinas leves com inibição de reações indesejadas. O problema na FCC, assim como, as outras técnicas convencionais de craqueamento, é o aumento da temperatura para os materiais dos equipamentos nas condições de operação.

Nos processos de craqueamento convencional, catalítico ou térmico, são requeridos catalisadores ou altas temperaturas. No caso do processo catalítico, há uma necessidade constante de regeneração e reposição dos catalisadores, envolvendo desta forma custos operacionais elevados bem como questões de contaminação dos catalisadores [US 7,326,397 de 5 de fevereiro de 2008]. O craqueamento térmico convencional apresenta, além das desvantagens anteriormente apresentadas, é um processo que requer freqüente manutenção

dos equipamentos trocadores por trabalharem em condições críticas com tempo operacional elevado.

Método não convencional de craqueamento térmico/catalítico por radiação

O desenvolvimento e aprimoramento de processos de radiação no petróleo existem acerca de 40 anos como parte de investigação entre as melhores empresas do mundo [Lavrovsky, K.P., Brodsky, A.M., Zvonov, N.V., Titov, V.B., Radiation-thermal conversion of oil fractions. *Neftekhimiya*, Oil Chemistry, 3 (3), 370–383, 1961; Topchiev, A.V., Polak, L.S. (Eds.), *Hydrocarbon Radiolysis*. Academic Science Publishers, USSR, Moscow, 208p (in Russian), 1962].

Estudos remontam ampla variedade de fontes de radiação como emissão de nêutrons, elétrons, raios gama, partículas betas e produtos de fissão. A partir dos anos 90 iniciou uma série de propostas utilizando como fonte, alta energia de elétrons gerados por um acelerador linear, motivando o avanço tecnológico frente a viabilidade do uso da radiação de elétrons como uma forma de refino do cru [Zaykina, R.F., Zaykin, Yu.A., Nadirov, N.K., Sarsembinov, Sh.Sh., 1997. Method and acility for worked-off and residual oil mixes reprocessing. Preliminary Patent of Kazakstan No. 8142, 1997; Mirkin, G. R.F. Zaykina, Yu. A. Zaykin. Radiation methods for upgrading and refining of feedstock for oil chemistry. *Radiation Physics and Chemistry* 67, 311-314, 2003, Nadirov, N.K., Zaykin, Yu.A., Zaykina, R.F., Progress in high viscosity oil and natural bitumen refining by ionizing irradiation. *Proceedings of the International Conference on "Oil and Bitumens"*, Vol. 4, Kazan, pp. 1638–1642, 1994].

A patente US 2,905,606 de 1959 descreve a conversão de hidrocarbonetos, que incluem resíduos de vácuo de alto ponto de ebulição, sob alta pressão num fluxo de nêutrons em uma faixa de temperaturas de 50° a 700°F. Os resultados apresentam um incremento no conteúdo de hidrogênio, na fração de gasolina e de diesel. Em 1966, na patente US 2,905,607 descreve a conversão de destilados de hidrocarbonetos em presença de um catalisador (como alumina) o qual é exposto a um feixe de nêutrons. Neste resultado as frações de gasolina reportam um alto conteúdo de iso-parafinas (alto octanagem), e no caso do diesel apresenta alta qualidade. Em 1986, *Skripchenko* trabalhou com misturas de carvão e petróleo, em uma faixa de temperaturas de 300-400°C com feixe de raios gama, obtendo nestas condições produtos com maiores pesos

moleculares. O processo de radiação térmica induzida aparece em 1995 por *Mustafaev*, utilizando como fonte de irradiação raios gama sobre frações pesadas de petróleo, conseguindo que 71% da fração pesada transformam-se a nafta e diesel.

Além da utilização de energia como meio facilitador de craqueamento térmico, pode ser utilizada como apoio nas unidades convencionais de craqueamento, como foi reportado na patente US 6,994,774 de 7 de fevereiro de 2006 contempla um equipamento que permite um maior tempo de vida do catalisador por meio de pulsos por radiação eletromagnética dentro do reator catalítico. O pulso permite estimular a aceleração das macromoléculas do óleo para a transferência de massa através dos poros do catalisador e a superfície, permitindo extrair as moléculas craqueadas do óleo. A radiação eletromagnética reduz a quantidade de coque sob a superfície do catalisador e porém aumenta o tempo de vida dentro do reator. Também o equipamento permite retirar partes de água e sal presentes em uma corrente de alimentação orgânica, por meio de pulsos eletromagnéticos. Um primeiro pulso com uma frequência entre 0.4 MHz – 100 MHz condensa a água e permite que o sal seja solubilizado na fase aquosa, um segundo pulso vaporiza uma porção da água condensada. A corrente orgânica tratada pode ser de hidrocarbonetos líquidos, gasosos, petróleo, carvão liquidificado, carvão disperso, óleos, óleo cru, frações de óleo, nafta, gasolina, diesel e combinações anteriores.

O craqueamento térmico de hidrocarbonetos é reportado no documento PCT/US2006/048066 de 21 de junho de 2007 e descreve a ruptura das cadeias de hidrocarbonetos em uma ampla variedade de condições de radiação utilizando como fonte um acelerador linear de elétrons, em uma faixa de temperatura, que vai desde a temperatura ambiente até aproximadamente 450 °C. A referida tecnologia compreende três processos dependendo da condição de radiação, como segue: o primeiro processo envolvendo craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a elevadas temperaturas – high temperature radiation cracking (HTRC), opera em uma faixa de temperatura 350-450 °C com uma taxa de dose de irradiação de 5 KGy/s com uma dose total de absorção entre 0.1 a 3.0 KGy. A energia de ativação para este processo é de aproximadamente 80000 J/mole; um segundo processo envolvendo craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a baixas temperaturas – low temperature radiation cracking (LTRC),

opera em uma faixa de temperatura de 200-350°C com uma taxa de dose de irradiação de 10 KGy/s com uma dose total de absorção entre 1,0 a 5,0 KGy. A energia de ativação para este processo é de aproximadamente 8600 J/mole; um terceiro processo envolvendo craqueamento térmico por radiação (feixe de elétrons) a frio – cold radiation cracking (CRC), opera em temperaturas menores de 200°C com uma taxa de dose de irradiação de 15 KGy/s com uma dose total de absorção entre 1,0 a 10 KGy. O processo anteriormente descrito emprega pressões entre 1 e 3 atm. A irradiação pode ser feita contínua ou por pulsos. Um pulso pode ter uma duração de 1-5 micro segundos com uma frequência entre 30-600 s⁻¹. É utilizado um reator, onde é injetado um gás ionizador, sendo ar, vapor, ozônio, oxigênio, hidrogênio, metano ou metanol. A vazão de alimentação dentro do reator está entre 10-200 kg/hora, com uma velocidade entre 10-50 m/s e a espessura da amostra é aproximadamente de 0,5 a 4 mm. Para o processo LTRC a amostra é pré-aquecida entre 200-300°C e no caso do processo HTRC o pré-aquecimento é por debaixo dos 350°C.

Testes feitos em resíduos obtidos da destilação atmosférica irradiados pela técnica HTRC apresentaram um incremento na quantidade de coque, já testes sob óleo cru e crus altamente viscosos irradiados pela técnica LTRC produziram aumento em hidrocarbonetos leves, na gasolina (boa octanagem) e lubrificantes.

A irradiação de ionização é feita por feixe de elétrons e a matéria prima a operar pode ser, cru de qualquer densidade e viscosidade, óleo pesado altamente viscoso, óleo cru parafínico, diesel, alcatrão, resíduos pesados do processamento de petróleo, resíduos da extração de petróleo, betume, produtos de petróleo de qualquer densidade e viscosidade, e produtos de petróleo usados.

A patente US 2008/0202982 A1 reporta o craqueamento de resíduos finais (dejetos) utilizando microondas. Esta invenção relata primeiramente o refino de resíduos de petróleo, e em particular ao craqueamento por ativação de microondas sobre resíduos de petróleo. A motivação é o problema relacionado com as propriedades variáveis, altos conteúdos de sedimentos, e conteúdo de enxofre e cloro. O craqueamento térmico é feito pela ativação de microondas, no caso de certos hidrocarbonetos que não interagem com as microondas por sua não polaridade são adicionadas certas substâncias (*sensitizers*) onde os fótons são absorvidos e tomam lugar para os “hot spots”, estas substâncias podem ser catalisadores ou carvão. O processo consiste primeiro em fazer um “swirling

body” com agitação homogênea sob os resíduos finais (dejetos) para depois irradiar com microondas e fazer com que as reações de craqueamento se iniciem. O equipamento consta de uma câmara de reação, a varredura de radiação microondas é feita pela janela óptica da câmara do reator. A radiação microondas tem uma frequência mínima de 1GHz, e tem uma potencia entre 30 kW-50kW.

1. US Patent 2,905,606 1959 Long, et al.
2. US Patent 2,905,607 1966 Long, et al.
3. US Patent 4,056,602 November 1, 1977 Matovich
- 10 4. US Patent 4,416,765 November 22, 1983 Chester , et al.
5. US Patent 4,426,278 January 17, 1984 Kosters
6. US Patent 4,777,318 October 11, 1988 Martens
7. US Patent 4,997,525 March 5, 1991 Martens
8. US Patent 7,122,170 October 17, 2000 Ramani
- 15 9. US Patent 6,994,774 February 7, 2006 Burkitbaev
- 10.US Patent 2006/048066 June 21, 2007 Zaikin, et al.
- 11.US Patent 7,326,397 February 5, 2008 Ramani
- 12.US Patent 7,404,889 July 29, 2008 Powers
- 13.US Patent 2008/0179219 A1 July 31, 2008 Gilbert,
- 20 et al.
- 14.US Patent 2008/0202982 A1 August 28, 2008 Tooley
- 15.US Patent 7,425,259 September 16, 2008 Stark, et al.
- 16.Lavrovsky, K.P., Brodsky, A.M., Zvonov, N.V., Titov, V.B., Radiation-thermal conversion of oil fractions. Neftekhimiya (Oil Chemistry) 3 (3), 370–383, 1961.
- 25 17.Topchiev, A.V., Polak, L.S. (Eds.), Hydrocarbon Radiolysis. Academic Science Publishers, USSR, Moscow, 208p (in Russian), 1962.
- 18.Skripchenko, G.B, V.I. Sekrieru, N.K. Larina, Z.S. Smutkina, O.K. Miesseroova and V.A. Rudol. “Effect of irradiation on heavy petroleum and coal products.”Kimiya Tverdogo Topliva. V5, pp. 55-59,1986.
- 30 19.Mustafaev, I.I., Radiation-induced thermal conversion of heavy oil fraction and organic part of oil-bitumen species. Khim. Vys. Energ. (High Energy Chemistry) 24 (1), 22–26, 1990.

20. Murray R. Gray. Book upgrading petroleum residues and heavy oils. M. Decker. New York. 1994.

21. Nadirov, N.K., Zaykin, Yu.A., Zaykina, R.F., Progress in high viscosity oil and natural bitumen refining by ionizing irradiation. Proceedings of the International Conference on "Oil and Bitumens", Vol. 4, Kazan, pp. 1638–1642, 1994.

22. Diaz Mateus, Fabian. "Desenvolvimento de Modelo computacional para craqueamento térmico". Tese mestrado. Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP. Dezembro de 2006

23. Zaykina, R.F., Zaykin, Yu.A., Nadirov, N.K., Sarsembinov, Sh.Sh., 1997. Method and acility for worked-off and residual oil mixes reprocessing. Preliminary Patent of Kazakstan No. 8142, 1997.

24. Mirkin, G. R.F. Zaykina, Yu. A. Zaykin. Radiation methods for upgrading and refining of feedstock for oil chemistry. Radiation Physics and Chemistry 67, 311-314, 2003

Breve Descrição da Invenção

Em um primeiro aspecto, a presente invenção proporciona uma tecnologia para o craqueamento rápido de resíduos de petróleos e petróleos pesados e ultra-pesados, utilizando a radiação do laser de CO₂. Como consequência deste procedimento alternativo que não prevê a adição de catalisadores, como meios facilitadores do craqueamento, ter-se-á maior facilidade e economia nas atividades de processamento primário e de refino.

É portanto um objeto da presente invenção um processo de craqueamento compreendendo as etapas de:

- a) aquecimento do petróleo; e
- b) irradiação com laser de CO₂.

A presente invenção vantajosamente não necessita da adição de catalisadores, a pressão de operação pela técnica de radiação é a atmosférica e a faixa de temperatura de operação é melhor comparada com as outras técnicas existentes (faixa de 200 °C a 1000 °C). Adicionalmente esta invenção permite reduzido consumo energético para a temperatura de operação inicial podendo ser alcançada em tempo extremadamente curto (μseg). A configuração ora apresentada compreende um controle de temperatura localizado na superfície e

no interior do material o que permite uma seletividade da obtenção dos produtos sendo controlada a transferência de calor diretamente no material minimizando o consumo energético comparado com o produzido em grandes equipamentos. Vantajosamente a configuração do processo por radiação via laser de CO₂ é simples e compacta. O laser pode ser recarregável e reutilizado, o tempo de recarga é relativamente baixo e a vida útil média é alta (aproximadamente 12 mil horas).

Breve Descrição das Figuras

A Figura 1 mostra o desenho do sistema laser de CO₂ para o processamento e refino de resíduos de petróleo e petróleos pesados e ultra-pesados compreendendo: (1) um dispositivo que emite laser de CO₂; (2) um scanner óptico de varredura; (3) uma plataforma elevadora; (4) um controlador que permite a comunicação; e (5) um controle dos dispositivos eletromecânicos do equipamento.

A Figura 2 mostra o fluxograma do processo de craqueamento rápido com laser de CO₂ (*Laser Cracking*) para os resíduos de petróleo onde: (6) Matéria prima; (7) pré-aquecimento; (8) reator; (9) análise de gases; (10) separação da fração líquida (Parafinas e aromáticos); (11) sensoriamente da temperatura; (12) gás inerte, nitrogênio gasoso; e (13) Laser de CO₂.

A Figura 3 mostra o dispositivo reator configurado para craqueamento rápido com laser de CO₂ onde: (14) lente de seleneto de zinco; (15) local onde a amostra é irradiada; (16) alimentação nitrogênio gasoso; (17) saída dos gases de reação.

A Figura 4 mostra o gráfico do teor de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA (R1) obtido pela destilação molecular, antes e depois da irradiação com o laser de CO₂, onde: (A1) 1,36; (A2) 3,72; (B1) 19,14; (A3) 19,48; (B2) 6,26; (A4) 16,90; (B3) 7,00; (A5) 10,25; (A6) 3,59; (B4) 1,91; (A7) 14,18; (B5) 3,15; (A8) 30,52; e (B6) 62,54.

A Figura 5 mostra o gráfico do teor de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA (R2) obtido pela destilação molecular, antes e depois da irradiação com o laser de CO₂, onde: (D1) 40,42; (E1) 50,82; (D2) 11,38; (E2) 29,47; (E3) 8,40; (D3) 30,83; (E4) 9,14; (D4) 5,74; (E5) 2,17; (D5) 5,74; (D6) 5,59.

A Figura 6 mostra o gráfico do teor de hidrocarbonetos do resíduo ultra pesado de petróleo ETA (R3) obtido pela destilação molecular, antes e depois da irradiação com o laser de CO₂, onde: (F1) 0,79; (F2) 8,80; (G1) 21,79; (G2) 1,25; (F3) 4,27; (G3) 16,06; (G4) 25,98; (G5) 14,11; (F4) 13,89; (G6) 12,64; (F5) 4,82; (G7) 8,18; (F6) 29,21; (F7) 19,66; e (F8) 18,57.

A Figura 7 mostra o gráfico da Análise Cromatográfica com Espectroscopia de massa (CG-EM) do resíduo R1 onde: (TR1) tempo de retenção do resíduo R3 antes do craqueamento; e (TR2) tempo de retenção do resíduo R3 depois do craqueamento.

A Figura 8 mostra o gráfico da Análise Cromatográfica com Espectroscopia de massa (CG-EM) do resíduo R2 onde: (TR3) tempo de retenção do resíduo R4 antes do craqueamento; e (TR4) tempo de retenção do resíduo R4 depois do craqueamento.

A Figura 9 mostra o gráfico da Análise Cromatográfica com Espectroscopia de massa (CG-EM) do resíduo R3 onde: (TR5) tempo de retenção do resíduo R5 antes do craqueamento; e (TR6) tempo de retenção do resíduo R5 depois do craqueamento.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção descreve um processo de craqueamento rápido de resíduos de petróleo, petróleos pesados e ultra-pesados, utilizando a radiação do laser de CO₂. A presente invenção compreende um sistema laser de CO₂ e um sistema scanner óptico de varredura para focalização do feixe laser diretamente no resíduo de petróleo com o objetivo de romper os hidrocarbonetos (craqueamento) através da energia térmica gerada pela interação laser/petróleo. O processo pode operar como sistema semi-contínuo, contínuo ou em batelada.

Esta tecnologia utiliza vantajosamente um laser o que permite aquecimento controlado, facilidade de introdução do feixe no processo, e baixo custo quando comparado aos processos convencionais catalíticos em que há necessidade de regeneração dos catalisadores, e nos térmicos em que são necessários fornos de grande porte e requerem alta energia.

Equipamento

O processo ora apresentado conta com um equipamento (Figura 1) compreendendo um dispositivo para emissão de um laser de CO₂, um dispositivo scanner óptico de varredura, uma plataforma elevadora e um software *RangeScan*® de apoio ao processo para comunicação e controle dos dispositivos opto - eletrônicos. Para a execução do processo pode-se utilizar equipamento convencional e versátil podendo o processo ser semi-contínuo ou contínuo ou batelada de acordo com a configuração do sistema.

1. *Laser de CO₂*, fabricado pela Range Laser, para o comprimento de onda 10,6 μm , potência nominal até 100 W, diâmetro do feixe laser de 3,5 mm, operando no modo TEM₀₀ (sendo contínuo ou por pulsações), unidade de controle a potência de saída do feixe laser e um sistema de refrigeração que mantém a cavidade do laser entre 18 e 25 °C de mínima e máxima temperatura.

2. *Sistema Óptico de varredura* de alta precisão. O sistema consiste de dois galvanômetros de varredura (X e Y), lentes de focalização e placas eletrônicas integradas de controle. O sistema possui uma lente de 200 mm, que focaliza o feixe laser com um diâmetro de 0,80 mm, e uma área de marcação de 120 x 120 mm. A ação sincronizada dos dois galvanômetros movimenta os espelhos que direcionam o feixe laser para localizações específicas na superfície do material de substrato em ambas direções X e Y.

3. *Mesa elevadora*: é um conjunto eletro-mecânico de precisão, com deslocamento no eixo z (axial), acoplada a um motor de controle de passo de deslocamento de 10 μm , com a finalidade de determinar a construção das camadas do protótipo.

4. *Programa complementar de apoio*: o programa computacional foi desenvolvido especificamente para o nosso projeto que controla o deslocamento da mesa elevadora e o movimento do dispositivo de dispersão sob a amostra, em sincronismo com o laser e com o módulo de controle.

5. *Sistema de monitoramento* da temperatura e controle do laser no modo manual ou automático.

Processo de Craqueamento

O processo de craqueamento com laser de CO₂ para a irradiação das amostras de resíduos, ora proposto, é apresentado de forma esquemática na Figura 2. Em linhas gerais, ele compreende as etapas de:

- a) aquecimento do petróleo;
- b) irradiação com laser de CO₂; e
- c) separação das frações parafínicas e aromáticas.

Para efeitos dessa invenção, a expressão “petróleo” utilizada na descrição do processo engloba os seguintes elementos: óleo cru, petróleo, resíduos de petróleo pesado e ultra-pesados, óleos, asfaltenos, carvão e combinações dos mesmos.

O petróleo é então aquecido antes de ser irradiado pelo laser. Esse aquecimento pode ser realizado em 2 etapas, com um pré-aquecimento em um molde seguido do aquecimento no reator que será irradiado, ou em uma etapa somente, diretamente no reator.

No caso de ser realizado um pré-aquecimento, as amostras são colocadas em um molde, preferencialmente um molde metálico cilíndrico, com um raio de 1 *cm* e 5 *mm* de profundidade para ser posteriormente colocadas em uma estufa até chegar a uma temperatura de 250 °C . As amostras aquecidas são levadas a um reator, o qual é construído preferencialmente com um diâmetro de 10 *cm* e uma altura de 20 *cm*, sendo a base em aço inox.

Para que a irradiação seja realizada de forma satisfatória, na parte superior do reator, há uma lente de seleneto de zinco (ZnSe) que é um material transparente ao comprimento de onda do laser de CO₂, o qual permite a passagem do feixe sem alterar nenhuma propriedade do laser (Potência, diâmetro feixe ou velocidade de varredura). A lente tem preferencialmente um diâmetro de 5,08 *cm* e um comprimento de 3 *mm*. O reator é totalmente hermético, impossibilitando a saída dos gases de reação e no fundo do reator é colocada a amostra a ser irradiada.

Um feixe laser de CO₂ penetra pela lente do reator e irradia amostra, com uma potência do laser entre 5-100 *W*, e com velocidade de varredura entre 100 a 2000 *mm/s*, dependendo da condição planejada experimentalmente.

Na base do reator, encontram-se duas mangueiras; uma é para a entrada do nitrogênio gasoso como gás inerte e, a segunda é para a saída dos gases de

reação para a posterior análise em cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa. Enquanto a matéria prima esta sendo irradiada, a temperatura do volume de massa é monitorizada em tempo real por meio de um Termógrafo infravermelho. O termógrafo utilizado foi o modelo *Ti50 Flex cam*® da
5 marca *FLUKE*®.

Finalizada a irradiação, uma determinada quantidade de gases é coletada e analisada posteriormente por o método analítico CG-EM, a outra quantidade é retirada do reator.

O reator é aberto e a amostra no molde metálico e levada para a
10 separação das fração parafínica e aromática da matéria irradiada. Um método adequado para tal separação é a pré-separação com coluna cromatográfica aberta. Esta fração é analisada também por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas. Outros métodos conhecidos do estado da técnica podem também ser usados, desde que proporcionem a separação desejada.

15 O exemplo de concretização do presente invento utilizou como matéria-prima amostras do petróleo ETA (obtido pela destilação atmosférica convencional, segundo Norma ASTM-D2892). O petróleo foi processado em destilador molecular resultando em três resíduos ultra-pesados cada um dos resíduos obtidos em temperaturas diferentes conforme apresentado na Tabela 1. Os
20 resíduos pesados e ultra-pesados foram pré-aquecidos até uma faixa de temperatura compreendendo 100 – 300° C e no exemplo ora apresentado, temperatura de 250°C. A etapa do pré-aquecimento pode ser realizada em uma estufa, no entanto sem restringir, podendo ser outro equipamento que promova o aquecimento desejado de forma contínua, semi-contínua ou em batelada. No
25 referido exemplo, o resíduo pesado é colocado em um molde metálico cilíndrico, com um raio de 1 *cm* e 5 *mm* de profundidade. Posteriormente, as amostras foram inseridas em um dispositivo reator para o processo de craqueamento. Uma configuração do dispositivo reator está apresentada na Figura 3, sem, no entanto, restringi-la. O dispositivo reator apresenta diâmetro que varia de 10 a 15 *cm* e
30 altura que varia de 15 a 20 *cm*, e no presente exemplo de concretização da tecnologia, as dimensões correspondem a 10 *cm* e 20 *cm* respectivamente. O dispositivo reator preferencialmente é construído em aço inox, sem no entanto restringir para outros materiais. Como pode ser melhor observado na Figura 3, item 1, há uma lente de seleneto de zinco (ZnSe) na parte superior do dispositivo

reator. Esta lente é transparente ao comprimento de onda do laser de CO₂ (10,6 µm), permitindo vantajosamente que o feixe de laser atravessasse a dita lente sem alterar qualquer propriedade do feixe de o laser de CO₂ (potência, diâmetro feixe ou velocidade de varredura). A lente do exemplo possui um diâmetro de 5,08 cm e uma espessura de 3 mm. O dispositivo reator é totalmente hermético, impossibilitando a saída dos gases de reação, exceto pelas saídas específicas para captação dos gases e posterior análise por cromatografia. Na Figura 3 mais especificamente no item 2, é apresentado o local onde a amostra é irradiada. Um feixe laser de CO₂ penetra a lente do dispositivo reator e irradia a amostra, com uma potência do laser entre 5 a 100 W, com velocidade de varredura entre 100 a 2000 mm/s. Na presente configuração do dispositivo existem base correntes, a primeira de alimentação de nitrogênio gasoso como gás inerte e, a segunda é de saída dos gases de reação (Figura 3, itens 16 e 17 respectivamente). Os gases recuperados na dita corrente de saída foram posteriormente analisados por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG/EM) para determinação do perfil químico da amostra.

A temperatura da superfície da amostra é, no presente exemplo, monitorada em tempo real através de um dispositivo termógrafo. Após o término do processo de craqueamento, parte dos gases produzidos é analisada conforme descrito anteriormente. Objetivando analisar o produto final do processo de craqueamento, a amostra contida no dispositivo reator é submetida à pré-separação através de coluna cromatográfica aberta para separação das frações parafínicas e aromáticas e posterior análise pela técnica CG-EM.

Tabela 1. Temperatura atmosférica equivalente (TAE) e pesos moleculares dos resíduos ultra pesados obtidos pela destilação molecular e irradiados pelo laser de CO₂.

Resíduo	TAE (°C)	Peso Molecular (g/mol)
R1	500	613
R2	653	634
R3	707	661

Pré-separação dos Resíduos em Frações Parafínicas e Aromáticas.

Os resíduos resultantes do processo de destilação molecular foram caracterizados por classes de compostos através da técnica de pré-separação em coluna aberta. A fase estacionária da coluna cromatográfica de pré-separação selecionada foi a sílica gel e como fases móveis os seguintes reagentes 30 mL de n-pentano puro e posteriormente 100 mL de uma mistura de n-pentano:éter 10% a fim de promover a separação das frações parafínicas e aromáticas, respectivamente. As frações obtidas na coluna de separação foram posteriormente analisadas por cromatografia gasosa acoplada a espectrômetro de massas (CG/EM) conforme descrito detalhadamente a seguir.

Análise Cromatográfica com Espectroscopia de massa (CG-EM) dos resíduos pesados e ultra – pesados

A análise do perfil químico dos resíduos pesados foi fundamental na identificação dos compostos antes e depois da irradiação laser no processo de craqueamento térmico, para comprovar a eficácia da tecnologia ora apresentada. A identificação dos compostos pode ser realizada por cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG-EM) através da comparação dos tempos de retenção dos compostos com a literatura e/ou biblioteca eletrônica e através dos espectros de massas em uma faixa de relação massa/carga. Incluir programação utilizada e demais informações sobre equipamento utilizado, gases, etc.

O sistema consta de cinco partes fundamentais, sendo, o gás de arraste, o injetor, coluna cromatográfica, espectrômetro de massa e o registrador ou sistema de tratamento de dados. Foi utilizado como gás de arraste, o Hélio, por não interagir com a fase estacionária e nem com a amostra, a pressão do gás de arraste foi de 8 psi. No caso do injetor para poder identificar o maior número de compostos, foi utilizada uma temperatura inicial de 250°C. A coluna capilar cromatográfica CP-WAX, modelo 58/FFAP marca VARIAN ® de 50 m de comprimento com um diâmetro interno de 0,32 mm e 0,2 mm de diâmetro de fase foi utilizada. A temperatura inicial da coluna foi de 40°C com um tempo térmico de estabilização de 2 minutos. A taxa de aquecimento empregada na coluna foi de 5 °C/min. O espectrômetro de massas mede a razão massa/carga (m/z) de íons que são produzidos pela amostra. Utilizando uma razão mínima de massa de 20 m/z e

máxima de 650 m/z para um tempo total de 120 minutos. O tipo de analisador utilizado foi *íon trapp*, analisador de massa que emprega armadilha de íons.

Exemplo 1

5 Foram irradiados três resíduos ultra-pesados do petróleo ETA (R1, R2 e R3) obtidos da destilação molecular com um peso molecular de 613, 634 e 661 g/mol respectivamente, com uma potência do laser de 25W e uma velocidade de varredura de 1595 mm/s. Para estas condições o resíduo de menor peso molecular apresentou depois da irradiação um aumento em hidrocarbonetos leves
10 C6-C8 e em hidrocarbonetos de elevado peso molecular C25-C36 aproximadamente em um 20% e 63% respectivamente (Figura 4). Hidrocarbonetos de C10-C24 obtiveram uma redução em decorrência do craqueamento à frações gasosas e também como aporte na fração de C6-C8.

O resíduo de peso molecular intermediário para estas condições de
15 irradiação apresentou um ganho significativo na fração aromática de hidrocarbonetos C8 com um 40,42% como também na fração C16-C20 em um 31%. As reações de craqueamento de hidrocarbonetos de C10-C15 foram favorecidas para a fração gasosa assim como para a fração de hidrocarbonetos C8. Em relação com hidrocarbonetos de elevado peso molecular um aumento foi
20 apresentado em aproximadamente 6% em compostos de 26 números de carbono. (Figura 5).

O resíduo de maior peso molecular mostrou aumento na fração aromática representada em hidrocarbonetos de C8 em um 9% assim como em hidrocarbonetos de 12 carbonos em um 4%. Este resíduo apresentou um ganho
25 em compostos de maior peso molecular aproximadamente em um 38% representados em hidrocarbonetos de C26-C32. (Figura 6).

Resíduo R1

30 O resíduo R1 depois de ser irradiado pelo laser de CO₂ apresentou uma redução de compostos na faixa C10-C24, favorecendo a formação de compostos entre C6 e C8 entre os quais sobressaem compostos aromáticos de fórmula C₈H₁₀ não encontrados antes de ser irradiados e que correspondem com alta

probabilidade a etilbenzeno, σ -xileno e p-xileno (Figura 7). Os compostos que não formarem hidrocarbonetos entre os 6 e 8 carbonos puderam reagir e sair na fração gasosa (C1-C3).

Na Figura 4 observa-se que a quantidade de compostos entre C25-C36 foi duplicada, indicando a ruptura de estruturas moleculares de maior tamanho (>C36) em compostos de menor peso molecular detectáveis pelo CG/EM, cabe dizer que a ruptura de hidrocarbonetos com cadeias de carbono maiores é favorável em comparação com os de menores devido a instabilidade geométrica.

Resíduo R2

Com respeito ao resíduo R2, na (figura 8) reporta-se que a elevada fração de C10 e C15 característicos de este resíduo antes de ser irradiados pelo laser de CO₂ desaparecerem quase por completo depois da irradiação, este comportamento vê-se na formação de compostos com 8 carbonos e em fração gasosa. A formação de estes compostos é identificada em grande parte como grupos aromáticos e quantificados em quase 40% de concentração (figura 5). A fração correspondente a hidrocarbonetos de C16-C20 como C24 e C26 tiveram um aumento considerável depois da irradiação entre 30.8%, 5.8% e 5.6%, respectivamente (Figura 5). Este resultado é devido à ruptura de estruturas moleculares maiores de C36 a tamanhos de hidrocarbonetos detectáveis pela técnica CG/EM.

Resíduo R3

O resíduo R3 caracterizado por ser o mais pesado apresentou antes da irradiação uma maior concentração distribuída entre compostos na faixa de C15 a C21, ao igual que em aromáticos C10H16 mencionados para os outros dois resíduos anteriores (Figura 9). Uma vez irradiado, os compostos com C10, C15-C20 desaparecem completamente e hidrocarbonetos correspondentes a C6 e C8 aparecem representados com 0.8 e 9% respectivamente (Figura 6). A ausência de ditos hidrocarbonetos depois da irradiação vê-se em grande parte por reações de síntese favorecendo a formação de compostos de maiores pesos moleculares como se apresentou para tempos de retenção superior aos 30 minutos, onde a quantidade de parafinas C24, C26 e C32 aumentou consideravelmente em 29, 20 e 19% respectivamente. O aumento também de estes hidrocarbonetos pode estar

relacionado com o craqueamento de moléculas de carbono maiores da faixa detectável pelo CG que depois da irradiação aparecem. Além das reações de síntese pode ser dito que certas partes de hidrocarbonetos forem aporte também na fração gasosa e aromática representada esta última em hidrocarbonetos C8.

Reivindicações

PROCESSO DE CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO COM LASER DE CO₂

1. Processo de craqueamento de petróleo caracterizado por compreender as etapas de:
 - a) aquecimento do petróleo;
 - b) irradiação com laser de CO₂ com potência entre 5W e 100W, velocidade de varredura entre 100 mm/s e 2000 mm/s e comprimento de onda entre 9 μ m e 11 μ m; e
 - c) separação das frações parafínicas e aromáticas.
2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo petróleo ser escolhido do grupo que compreende óleo cru, petróleo, resíduos de petróleo pesado e ultra-pesados, óleos, asfaltenos, carvão e combinações dos mesmos.
3. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo aquecimento do petróleo opcionalmente compreender uma etapa de pré-aquecimento.
4. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo pré-aquecimento ser realizado em temperatura variável entre 100 °C e 300 °C.
5. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo pré-aquecimento ser realizado preferencialmente a 250 °C.
6. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pela etapa de pré-aquecimento compreender a utilização de moldes metálicos.
7. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelos moldes compreenderem petróleo e serem inseridos no reator para aquecimento após a etapa de pré-aquecimento.
8. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo aquecimento do petróleo ser realizado diretamente no reator.

9. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo aquecimento no reator compreender o monitoramento da temperatura do volume de massa do petróleo em tempo real por meio de dispositivo termógrafo.
10. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo laser de CO₂ apresentar preferencialmente potência de 25W.
11. Processo de craqueamento, de acordo com reivindicação 1, caracterizado pela velocidade de varredura do laser de CO₂ ser preferencialmente 1595 mm/s.
12. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo laser de CO₂ ter comprimento de onda de preferencialmente 10,6 μm .
13. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela irradiação com o laser de CO₂ ser realizada em reator compreendendo um elemento transparente ao comprimento de onda do laser de CO₂.
14. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo elemento transparente ser preferencialmente seleneto de zinco (ZnSe).
15. Processo de craqueamento, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo reator ser hermético, compreendendo pelo menos dois elementos acoplados de entrada de gases inertes e de saída de gases da reação.

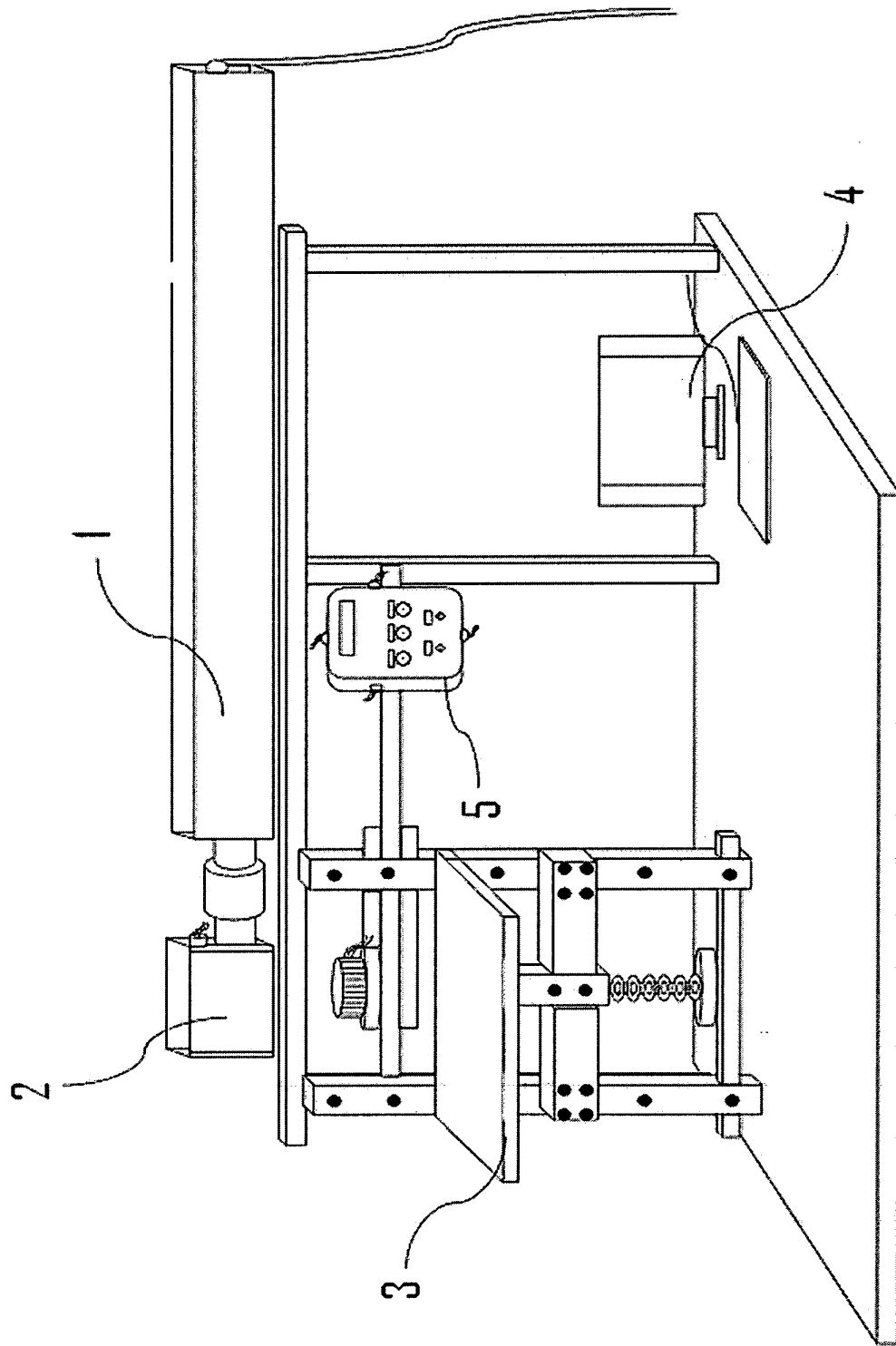


Figura 1

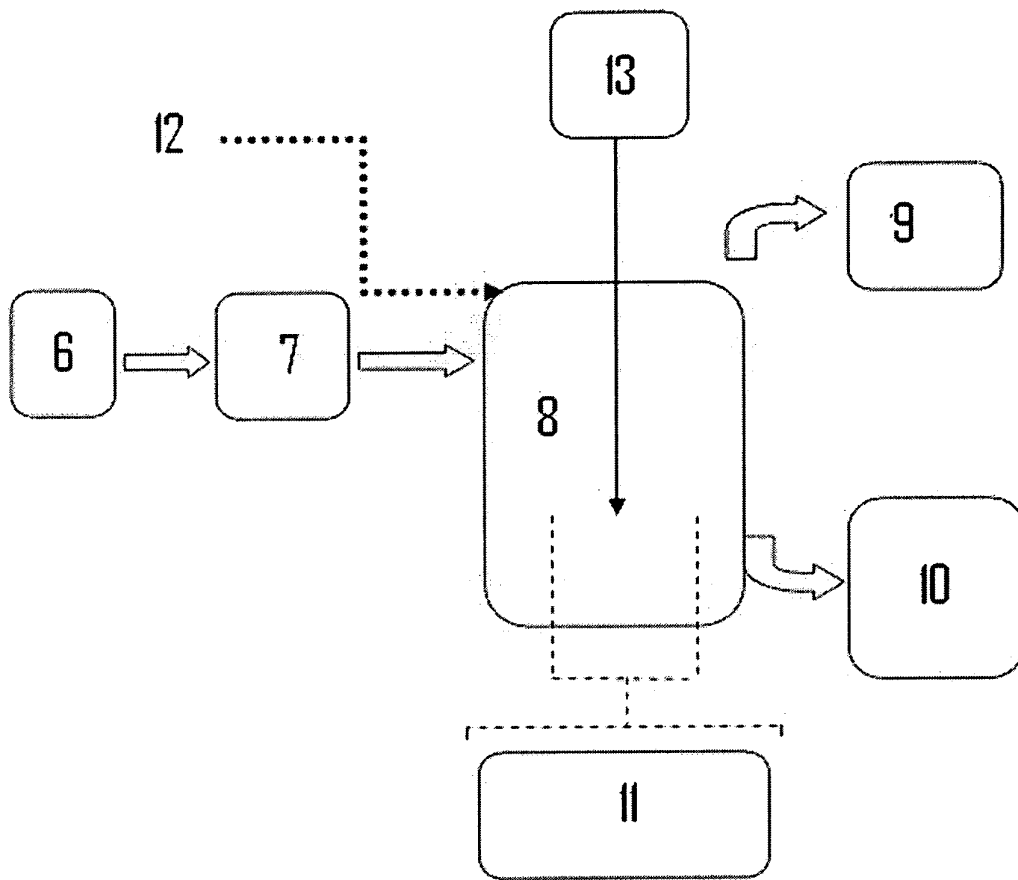


Figura 2

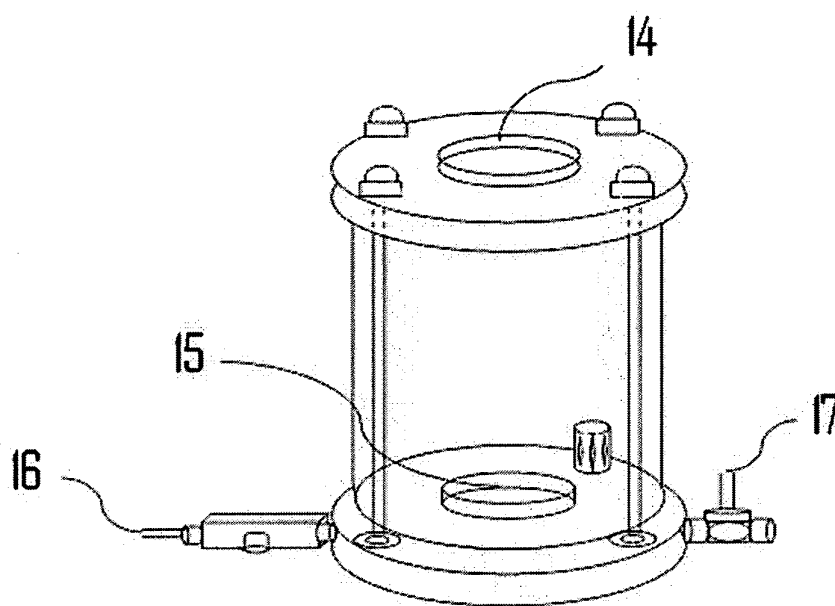


Figura 3

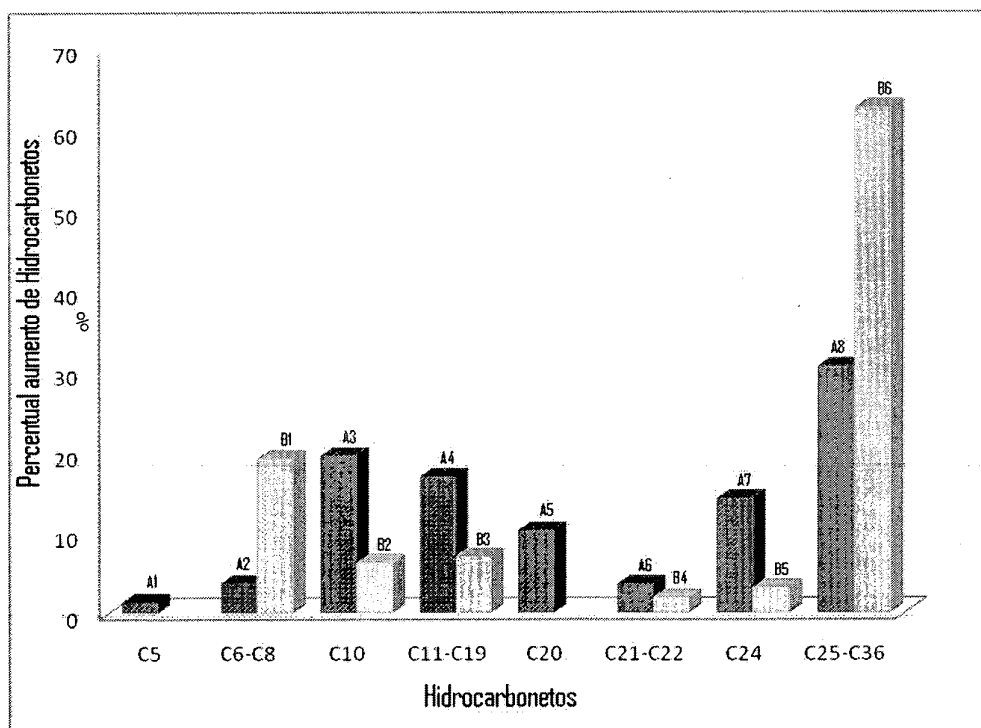


Figura 4

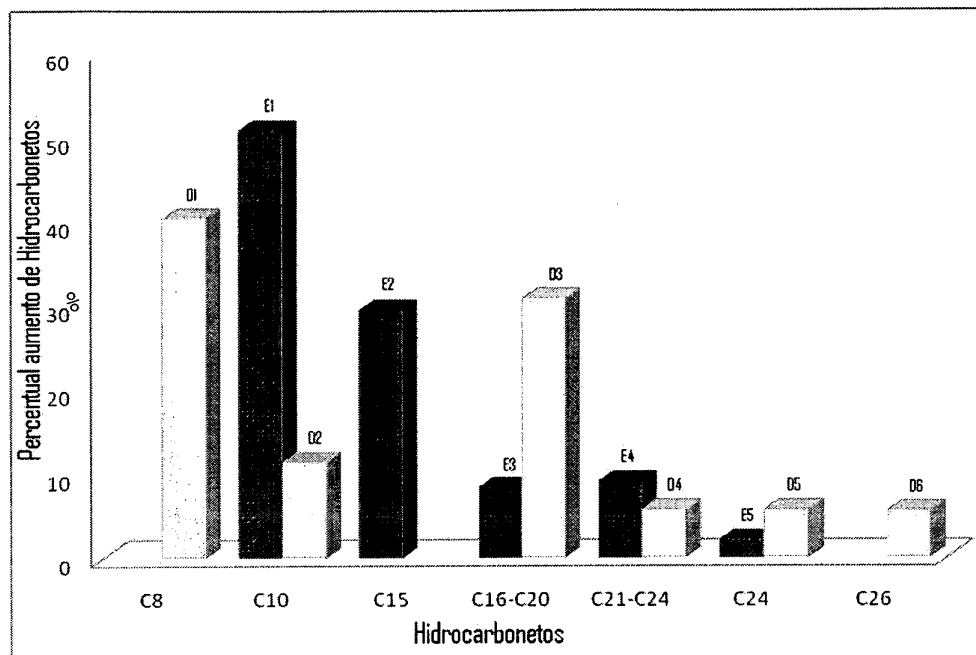


Figura 5

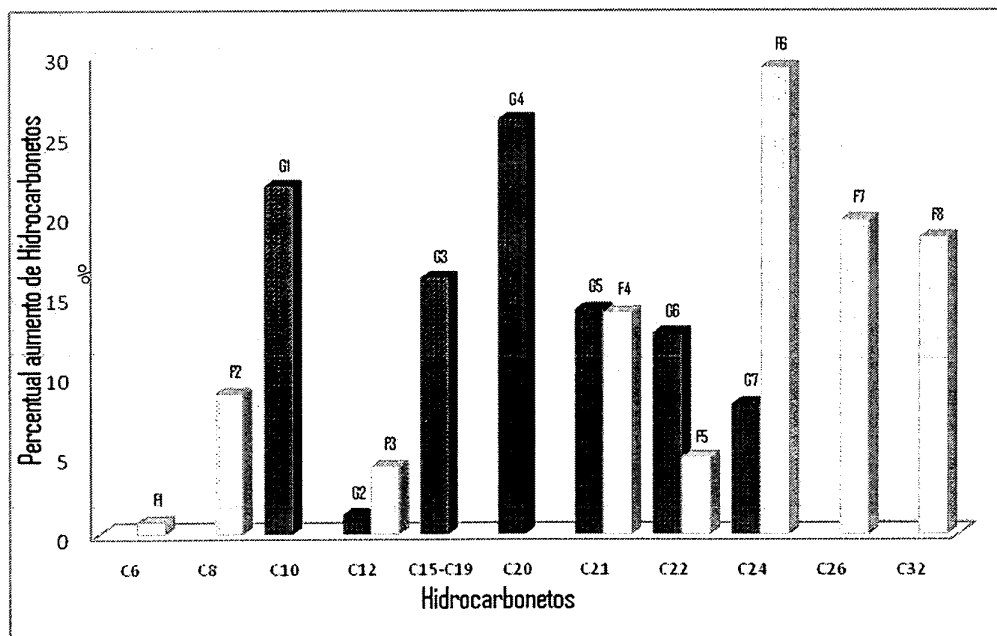


Figura 6

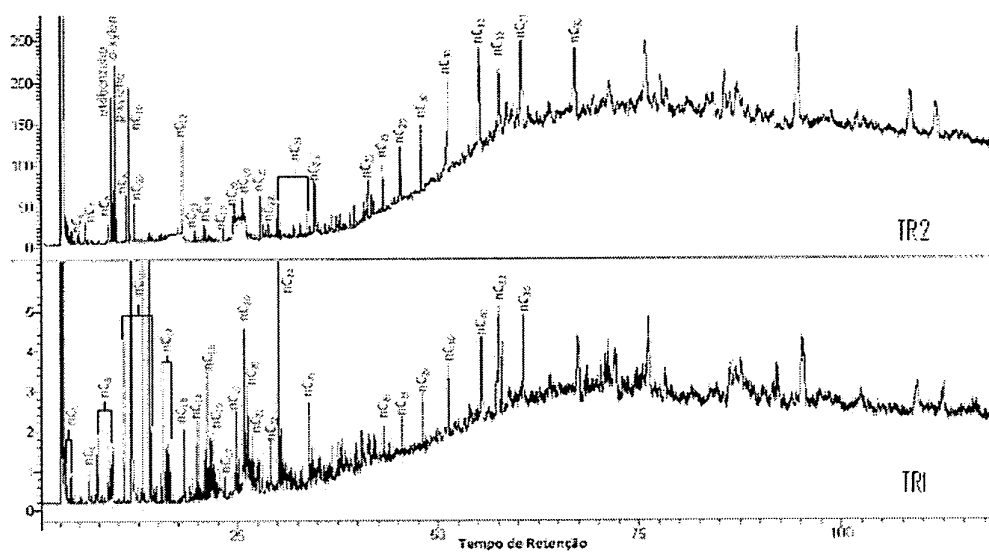


Figura 7

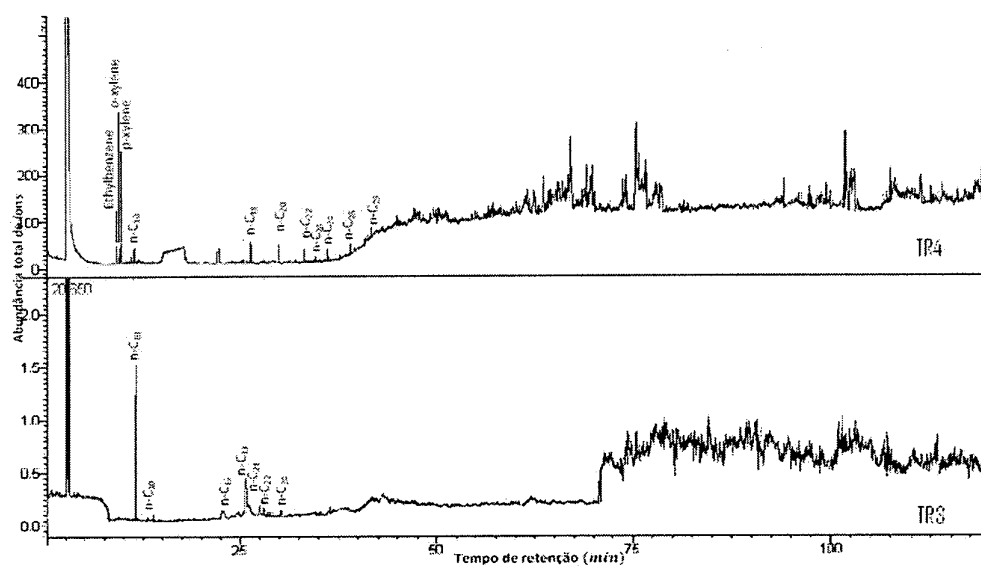


Figura 8

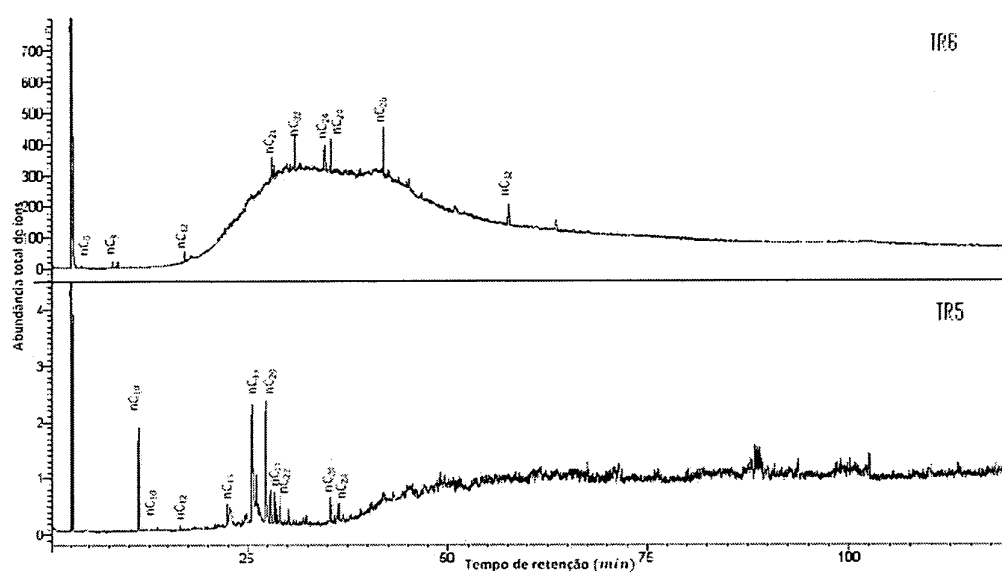


Figura 9

Resumo**PROCESSO DE CRAQUEAMENTO DE PETRÓLEO COM LASER DE CO₂**

Um processo para o craqueamento rápido de petróleos pesados e
5 resíduos ultra pesados de petróleo foi proposto com a finalidade de romper as
cadeias de hidrocarbonetos pelo aquecimento (craqueamento) através da
energia térmica gerada pela interação laser de CO₂/petróleo. O processo é
operado sob uma ampla variedade de condições de irradiação em uma faixa de
temperatura entre 200 a 1000°C, suficiente para dar início as reações de
10 craqueamento térmico.