

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

(22) Data de pedido: 2001.09.18	(73) Titular(es): IVANHOE HTL PETROLEUM LTD ONE EAST LIBERTY STREET, SUITE 424 RENO NV 89501 US
(30) Prioridade(s): 2000.09.18 US 233354 P	
(43) Data de publicação do pedido: 2003.08.06	(72) Inventor(es): BARRY FREEL CA ROBERT GRAHAM CA
(45) Data e BPI da concessão: 2011.11.09 026/2012	(74) Mandatário: ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES, Nº 74, 4º AND 1249-235 LISBOA PT

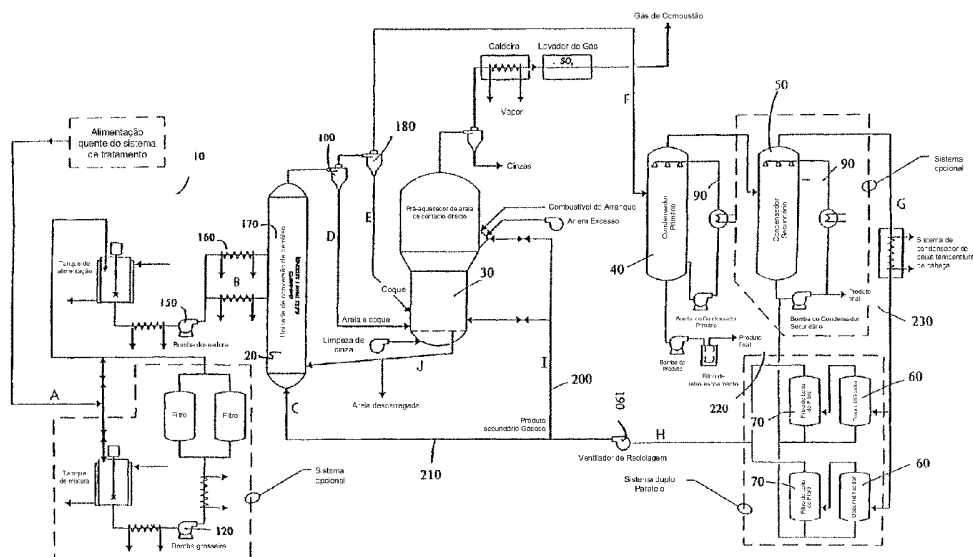
(54) Epígrafe: **PRODUTOS PRODUZIDOS A PARTIR DE PROCESSAMENTO TÉRMICO RÁPIDO DE ALIMENTAÇÕES DE HIDROCARBONETO PESADO**

(57) Resumo:

O PRESENTE INVENTO DIRIGE-SE AO MELHORAMENTO DE ALIMENTAÇÕES DE HIDROCARBONETO PESADO QUE UTILIZA UM REACTOR PIROLÍTICO DE TEMPO DE RESIDÊNCIA CURTO, OPERANDO EM CONDIÇÕES QUE PROMOVEM O CRAQUEAMENTO E MELHORAM QUIMICAMENTE A ALIMENTAÇÃO. O PROCESSO DO PRESENTE INVENTO PROPORCIONA A PREPARAÇÃO DE UMA ALIMENTAÇÃO PARCIALMENTE MELHORADA EXIBINDO VISCOSIDADE REDUZIDA E DENSIDADE API (¿API GRAVITY¿) AUMENTADA. ESTE PROCESSO REMOVE SELECTIVAMENTE METAIS, SAIS, ÁGUA E AZOTO DA ALIMENTAÇÃO, AO PASSO QUE, SIMULTANEAMENTE, MAXIMIZA O RENDIMENTO EM PRODUTO LÍQUIDO E MINIMIZA A PRODUÇÃO DE COQUE E DE GÁS. PARA ALÉM DISSO, ESTE PROCESSO REDUZ A VISCOSIDADE DA ALIMENTAÇÃO DE MODO A PERMITIR, SE DESEJADO, O TRANSPORTE EM OLEODUTO (¿PIPELINE¿) DA ALIMENTAÇÃO MELHORADA, COM POUCA OU NENHUMA ADIÇÃO DE DILUENTES. O MÉTODO PARA O MELHORAMENTO DE UMA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO PESADO COMPREENDE A INTRODUÇÃO DE UM TRANSPORTADOR EM PARTÍCULAS NUM REACTOR DE ESCOAMENTO ASCENDENTE, A INTRODUÇÃO DA ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO PESADO NO REACTOR DE ESCOAMENTO ASCENDENTE NUMA LOCALIZAÇÃO ACIMA DAQUELA DO TRANSPORTADOR DE CALOR EM PARTÍCULAS, DE MODO QUE A RAZÃO DE CARGA DO TRANSPORTADOR DE CALOR EM PARTÍCULAS PARA ALIMENTAÇÃO SEJA DE CERCA DE 15:1 A CERCA DE 200:1, PERMITIR A INTERACÇÃO ENTRE A ALIMENTAÇÃO DE HIDROCARBONETO PESADO E O TRANSPORTADOR DE CALOR, COM UM TEMPO DE RESIDÊNCIA INFERIOR A CERCA DE 1 SEGUNDO, PARA A PRODUÇÃO DE UMA CORRENTE DE PRODUTO, SEPARAÇÃO DA CORRENTE DE PRODUTO DO TRANSPORTADOR DE CALOR EM PARTÍCULAS, REGENERAÇÃO DO TRANSPORTADOR DE CALOR EM PARTÍCULAS E RECOLHA DE UM PRODUTO GASOSO E LÍQUIDO DA CORRENTE DE PRODUTO. ESTE INVENTO TAMBÉM SE REFERE AOS PRODUTOS PRODUZIDOS PELO MÉTODO.

RESUMO

"Produtos produzidos a partir de processamento térmico rápido de alimentações de hidrocarboneto pesado"



O presente invento dirige-se ao melhoramento de alimentações de hidrocarboneto pesado que utiliza um reactor pirolítico de tempo de residência curto, operando em condições que promovem o craqueamento e melhoram quimicamente a alimentação. O processo do presente invento proporciona a preparação de uma alimentação parcialmente melhorada exibindo viscosidade reduzida e densidade API ("API gravity") aumentada. Este processo remove selectivamente metais, sais, água e azoto da alimentação, ao passo que, simultaneamente, maximiza o rendimento em produto líquido e minimiza a produção de coque e de gás. Para além disso, este processo reduz a viscosidade da alimentação de modo a permitir, se desejado, o transporte em oleoduto ("pipeline") da alimentação melhorada, com pouca ou nenhuma adição de diluentes. O método para o melhoramento de uma alimentação de hidrocarboneto pesado compreende a introdução de um transportador em partículas num reactor de escoamento ascendente, a introdução da alimentação de hidrocarboneto pesado no reactor de escoamento ascendente numa localização acima daquela do transportador de calor em partículas, de modo que a razão de carga do transportador de calor em

partículas para alimentação seja de cerca de 15:1 a cerca de 200:1, permitir a interacção entre a alimentação de hidrocarboneto pesado e o transportador de calor, com um tempo de residência inferior a cerca de 1 segundo, para a produção de uma corrente de produto, separação da corrente de produto do transportador de calor em partículas, regeneração do transportador de calor em partículas e recolha de um produto gasoso e líquido da corrente de produto. Este invento também se refere aos produtos produzidos pelo método.

DESCRIÇÃO

"Produtos produzidos a partir de processamento térmico rápido de alimentações de hidrocarboneto pesado"

O presente invento refere-se ao processamento térmico rápido de alimentações de petróleo viscoso. Mais especificamente, este invento refere-se ao uso de pirólise de modo a melhorar e reduzir a viscosidade destes petróleos.

ANTECEDENTES DO INVENTO

Os recursos naturais betume e crude pesado estão a suplementar o declínio na produção de crude ligeiro e médio e espera-se que a produção a partir destes recursos aumente dramaticamente. Espera-se que a expansão dos oleodutos permita lidar com o aumento na produção de crude pesado, contudo, o crude pesado deve ser tratado para permitir o seu transporte por oleoduto. Presentemente, crudes e betumes pesados são tornados transportáveis, seja por adição de diluentes, seja por melhoramento em crude sintético. Contudo, os crudes diluídos ou crudes sintéticos melhorados são significativamente diferentes dos crudes convencionais. Como resultado as misturas de betume ou os crudes sintéticos não são processados facilmente em refinarias de craqueamento catalítico em fase fluida, convencionais. Consequentemente, em qualquer um dos casos o refinador deve estar configurado para lidar seja com alimentações diluídas ou melhoradas.

Muitas alimentações de hidrocarboneto pesado são, também, caracterizadas por compreenderem quantidades significativas de BS&W (sedimento de fundo e água ("bottom sediment and water")). Essas alimentações não são adequadas a transporte por oleoduto ou a melhoramento devido a areia, água e às propriedades corrosivas da alimentação. Tipicamente, alimentações caracterizadas por terem menos do que 0,5% p/p de BS&W são transportáveis por oleoduto e as que compreendem uma quantidade maior de BS&W requerem um certo grau de processamento e de tratamento para a redução do teor em BS&W antes do transporte. Esse processamento pode incluir armazenamento, para permitir a deposição de água e de partículas, seguindo-se o tratamento térmico para remoção de

água e de outros componentes. Contudo, estas manipulações são caras e morosas. Existe, conseqüentemente, uma necessidade na arte para um método eficiente para o melhoramento de uma alimentação que compreenda um teor significativo em BS&W, antes do transporte ou de processamento adicional da alimentação.

Os betumes e crudes pesados podem ser melhorados usando uma gama de processos rápidos incluindo procedimentos térmicos (e.g. US 4.490.234; US 4.294.686; US 4,161,442), de hidrocraqueamento (US 4.252.634), de viscorredução (US 4.427.539; US 4.569.753; US 5.413.702) ou craqueamento catalítico (US 5.723.040; US 5.662.868; US 5.296.131; US 4.985.136; US 4.772.378; US 4.668.378, US 4.578.183). Vários destes procedimentos, como viscorredução ou craqueamento catalítico, utilizam materiais de contacto em partículas, inertes ou catalíticos em reactores de escoamento ascendente ou descendente. Materiais de contacto catalíticos são, na sua maior parte, baseados em zeólitos (ver, por exemplo, US 5.723.040; US 5.662.868; US 5.296.131; US 4.985.136; US 4.772.378; US 4.668.378; US 4.578.183; US 4.435.272; US 4.263.128), ao passo que a viscorredução utiliza, tipicamente, material de contacto inerte (e.g. US 4.427.539, US 4.569.753), sólidos carboníferos (e.g. US 5.413.702) ou sólidos inertes de caulino (US 4.569.753).

A utilização de unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC), ou de outras, para o processamento directo de alimentações de betume é conhecida na arte. Contudo, muitos compostos presentes nas alimentações de crude interferem com estes processos pela sua deposição sobre o próprio material de contacto. Estes contaminantes da alimentação incluem metais como vanádio e níquel, precursores de coque como carbono de Conradson ("Conradson carbon") e asfaltenos, e enxofre, e o depósito destes materiais resultam no requisito de regeneração extensiva do material de contacto. Isto é particularmente aplicável para o material de contacto empregue com processos de FCC, uma vez que o craqueamento eficaz e o controlo adequado da temperatura do processo requer materiais de contacto compreendendo poucos ou nenhuns materiais de depósito combustíveis ou metais que interfiram com o processo catalítico.

Para a redução da contaminação do material catalítico em unidades de craqueamento catalítico, foi sugerido o pré-tratamento da alimentação através de viscorredução (US 5.413.702, US 4.569.753, US 4.427.539), processos térmicos (US 4.252.634, US 4.161.442) ou outros usando, tipicamente, reactores semelhantes a FCC, operando a temperaturas abaixo das requeridas para o craqueamento da alimentação (e.g. US 4.980.045, US 4.818.373 e US 4.263.128). Estes sistemas operam em série com as unidades FCC e actuam como elementos de pré-tratamento para FCC. Estes processos de pré-tratamento destinam-se à remoção de materiais contaminantes da alimentação e operam em condições que mitigam qualquer craqueamento. Isto assegura que qualquer melhoramento e craqueamento controlado da alimentação ocorre no reactor de FCC em condições óptimas.

Vários destes processos (e.g. US 4.818.373, US 4.427.539, US 4.311.580, US 4.232.514, US 4.263.128) foram adaptados especificamente a "resíduos" de processo ("process "resids"") (i.e., alimentações produzidas a partir de destilação fraccionada de um crude completo) e a fracções de fundo, de modo a otimizar a recuperação a partir da alimentação inicial. Os processos descritos para a recuperação de resíduos ou fracções de fundo, são físicos e envolvem a vaporização selectiva ou destilação fraccionada da alimentação com alteração química mínima ou nenhuma alteração química da alimentação. Estes processos são, também, combinados com remoção de metais e proporcionam alimentações adequadas para processamento por FCC. A vaporização selectiva do resíduo ocorre em condições de não craqueamento, sem qualquer redução na viscosidade dos componentes da alimentação e assegura que o craqueamento ocorre no reactor FCC em condições controladas. Nenhuma destas abordagens descreve o melhoramento da alimentação no contexto deste pré-tratamento (i.e. remoção de metais e de coque). Outros processos para o tratamento térmico de alimentações envolvem a adição de hidrogénio (tratamento de hidrogenação) que resulta em alguma modificação química da alimentação.

A US 4.294.686 descreve um processo de destilação por vapor, na presença de hidrogénio, para o pré-tratamento de

alimentação para processamento FCC. Este documento indica que este processo pode, também, ser usado para a redução da viscosidade da alimentação de modo que essa alimentação seja adequada a transporte em oleoduto. Contudo, não é descrita a utilização de reactores de tempo de residência curto para a produção de alimentações transportáveis.

A WO 00/61705, que foi publicada após a data de prioridade reivindicada pelo presente pedido, descreve um método para o melhoramento de alimentação de hidrocarboneto que utiliza um reactor pirolítico de tempo de residência curto, operando em condições que conduzem ao craqueamento e ao melhoramento químico da alimentação.

A US 5.807.478 descreve um método para a redução da viscosidade e densidade de hidrocarboneto pesado de modo a torná-lo transportável em oleoduto. O método compreende a adição de cinza volante de coque, contendo vanádio e níquel, ao hidrocarboneto pesado; a reacção do hidrocarboneto pesado na presença da cinza volante com um gás contendo hidrogénio molecular, em condições de hidroconversão, durante um tempo suficiente para baixar a viscosidade do hidrocarboneto para a gama de cerca de 20 a 60 centipoise a 40°C e para baixar a densidade para a gama de cerca de 0,925 a cerca de 0,94 a 15°C.

A JP 2000-204380 descreve um gasóleo de vácuo, dessulfurado, produzido como uma fracção de destilação.

Existe na arte, uma necessidade para um processo rápido e eficaz de melhoramento de uma alimentação de crude pesado ou de betume que envolve um melhoramento químico, parcial, ou craqueamento moderado da alimentação, de modo a ser obtido um produto caracterizado por ter uma viscosidade reduzida relativamente ao material de partida. Idealmente este processo deveria ser capaz de acomodar alimentações compreendendo quantidades significativas de BS&W. Este produto seria transportável para processamento e melhoramento adicional. Esse processo não deveria envolver qualquer actividade de craqueamento catalítico devida à contaminação conhecida de materiais catalisadores de contacto com componentes presentes nas alimentações de crude pesado ou de betume. O processo, rápido e eficaz, de melhoramento

produziria um produto caracterizado por ter uma viscosidade reduzida, um teor reduzido em metal, API aumentada e um rendimento óptimo em produto.

O presente invento dirige-se ao melhoramento de alimentações de hidrocarbonetos pesados, por exemplo, mas não lhes estando limitado, alimentações de crude pesado ou de betume, que utiliza um reactor pirolítico de tempo de residência curto que opera em condições que conduzem ao craqueamento e melhoramento químico da alimentação. A alimentação utilizada neste processo pode compreender níveis significativos de BS&W e ser, ainda, processada eficazmente, aumentando, deste modo a eficiência do tratamento da alimentação. O processo do presente invento proporciona a preparação de uma alimentação parcialmente melhorada exibindo viscosidade reduzida e densidade API aumentada. O processo aqui descrito remove selectivamente metais, sais, água e azoto da alimentação, ao mesmo tempo que maximiza o rendimento em líquido e minimiza a produção de coque e de gás. Para além disso, este processo reduz a viscosidade da alimentação numa medida que pode permitir o transporte por oleoduto da alimentação sem a adição de diluentes. O produto parcialmente melhorado permite o transporte da alimentação para fora do local de produção, para localizações melhor equipadas para lidar com a refinação. Essas instalações estão, tipicamente localizadas a uma certa distância do local onde a alimentação de crude é obtida.

SUMÁRIO DO INVENTO

O presente invento refere-se ao processamento térmico rápido de alimentações viscosas de petróleo. Mais especificamente, este invento refere-se ao uso de pirólise de modo a melhorar e reduzir a viscosidade destes petróleos.

De acordo com o presente invento proporciona-se um método para a produção de gasóleo de vácuo (VGO), tal como definido nas reivindicações compreendendo:

(I) o melhoramento de uma alimentação de hidrocarbonetos pesados por um método compreendendo:

i) introdução de um transportador de calor, em partículas, num reactor de escoamento ascendente,
ii) introduzir a alimentação de hidrocarboneto pesado no reactor de escoamento ascendente em, pelo menos, uma localização acima daquela do transportador de calor em partículas, de modo a que uma razão de carga de transportador em partículas para alimentação seja de 10:1 a 200:1; em que o referido reactor de escoamento ascendente seja operado a uma temperatura inferior a 750°C.

iii) permitir que a alimentação de hidrocarbonetos pesados interactue com o transportador de calor com um tempo de residência inferior a 5 segundos para a produção de uma corrente de produto;

iv) separação da corrente de produto do transportador de calor em partículas;

v) regeneração do transportador de calor em partículas;

vi) recolher um produto líquido e gasoso da corrente de produto,

em que o produto líquido exhibe uma densidade API aumentada, um ponto de escoamento reduzido, viscosidade reduzida e um nível reduzido de contaminantes relativamente aos da referida alimentação e

II) destilação do VGO do recipiente de recolha de líquido.

Preferivelmente a razão de carga do método, como delineado acima, é de cerca de 20:1 a cerca de 30:1.

Este invento também inclui o método, tal como delineado acima, em que a alimentação de hidrocarboneto pesado é crude pesado ou betume. Para além disso, a alimentação é pré-aquecida antes da sua introdução no reactor de escoamento ascendente.

O presente invento também se refere ao método, tal como definido acima, no qual a temperatura do reactor de escoamento ascendente é inferior a 750°C, em que o tempo de residência é de 0,5 a 2 segundos e em que o transportador de calor em partículas é areia de sílica.

Este invento é, também, dirigido, ao método anterior em que os contaminantes, incluindo carbono de Conradson (coque), BS&W, níquel e vanádio, são removidos da alimentação ou depositados no transportador de calor.

O presente invento também inclui o método, tal como definido acima, em que a referida corrente de produto de uma primeira operação de pirólise é separada numa fracção mais ligeira e uma fracção mais pesada, recolha da fracção mais ligeira da corrente de produto e reciclagem da fracção mais pesada para o reactor de escoamento ascendente, para processamento adicional numa segunda operação de pirólise para a produção de uma segunda corrente de produto. Preferivelmente, o processamento adicional inclui a mistura da fracção mais pesada com o transportador de calor em partículas, em que a temperatura do transportador de calor em partículas da segunda operação de pirólise é da mesma ordem de grandeza ou superior à utilizada no processamento da alimentação na primeira operação de pirólise. Por exemplo, a temperatura do transportador de calor na primeira operação de pirólise é de 300°C a 590°C e a temperatura da segunda pirólise é de 530°C a 700°C. O tempo de residência da segunda operação de pirólise é igual ou superior ao tempo de residência da primeira operação de pirólise. Para além disso, a fracção mais pesada pode ser adicionada à alimentação na processada antes de ser introduzida no reactor de escoamento ascendente para a segunda operação de pirólise.

Também é aqui descrito um crude pesado melhorado caracterizado pelas propriedades seguintes:

- i) uma densidade API de 13 a 23;
- ii) uma densidade de 0,92 a 0,98;
- iii) uma viscosidade a 40°C (cSt) de 15 a 300; e
- iv) um teor reduzido em vanádio de 60 a 100 ppm; e
- v) um teor reduzido em níquel de 10 a 50 ppm.

Também é descrito um betume melhorado caracterizado pelas propriedades seguintes:

- i) uma densidade API de 10 a 21;
- ii) uma densidade de 0,93 a 1,0;

- iii) uma viscosidade a 40°C (cSt) de 15 a 300; e
- iv) um teor reduzido em vanádio de 60 a 100 ppm; e
- v) um teor reduzido em níquel de 10 a 50 ppm.

Também é descrito um produto líquido caracterizado por ter, pelo menos, uma das propriedades seguintes:

- i) menos do que 50% dos componentes liberta-se a temperaturas superiores a 538°C durante destilação simulada;
- ii) de 60% a 95% do produto abaixo de 538°C liberta-se durante destilação simulada;
- iii) de 1,0% a 10% do produto líquido liberta-se abaixo de 193°C durante destilação simulada;
- iv) de 2% a 6% do produto líquido liberta-se entre 193°C-232°C durante destilação simulada;
- v) de 10% a 25% do produto líquido liberta-se entre 232°C-327°C durante destilação simulada;
- vi) de 6% a 15% do produto líquido liberta-se entre 327°C-360°C durante destilação simulada;
- vii) de 34,5% a 60% do produto líquido liberta-se entre 360°C-538°C durante destilação simulada.

O presente invento engloba um gasóleo de vácuo (VGO), tal como descrito na Reivindicação 1, caracterizado por um ponto de anilina medido de 43,3°C (110°F) a 54,4°C (130°F) e um ponto de anilina calculado de cerca de 51,7°C (125°F) a cerca de 76,7°C (170°F). Para além disso, o VGO pode, adicionalmente, ser caracterizado por ter um perfil de hidrocarbonetos compreendendo cerca de 38% de mono-aromáticos.

Também é descrito um método para a melhoria de uma alimentação de hidrocarboneto pesado compreendendo:

- i) introdução de um transportador de calor, em partículas num reactor de escoamento ascendente,
- ii) introdução uma alimentação no reactor de escoamento ascendente em, pelo menos, uma localização acima daquela do transportador de calor em partículas, de modo a que a razão de carga do transportador em partículas para alimentação de

- hidrocarboneto pesado seja de 10:1 a 200:1;
- iii) permitir que a alimentação interactue com o transportador de calor com um tempo de residência inferior a cerca de 1 segundo, para a produção de uma corrente de produto;
 - iv) separação da corrente de produto do transportador de calor em partículas;
 - v) regeneração do transportador de calor em partículas;
 - vi) recolha de um produto gasoso e líquido da corrente de produto,

em que a alimentação é obtida do contacto directo entre a corrente de produto e uma alimentação de hidrocarboneto pesado, no interior de um condensador.

O presente invento aborda a necessidade da arte para um processo de melhoramento rápido de uma alimentação de crude pesado ou de betume, envolvendo um melhoramento químico parcial ou craqueamento moderado da alimentação. Este produto pode, se desejado, ser transportável, para processamento e melhoramento adicionais. O processo tal como aqui descrito também reduz os níveis de contaminantes nas alimentações, mitigando, deste modo, a contaminação de materiais catalíticos de contacto com componentes presentes em alimentações de crude pesado ou de betume. Para além disso a fracção de gasóleo de vácuo (VGO) do produto líquido do presente invento é uma alimentação adequada para fins de craqueamento catalítico e exhibe um perfil de hidrocarbonetos único, incluindo níveis elevados de compostos reactivos, incluindo compostos mono-aromáticos e aromáticos tiofeno. O compostos mono-aromáticos e aromáticos tiofeno têm uma pluralidade de cadeias secundárias disponíveis para craqueamento e proporcionam níveis elevados de conversão durante o craqueamento catalítico.

Para além disso, pode ser processada uma gama de alimentações de hidrocarbonetos pesados pelo método aqui descrito, incluindo alimentações compreendendo quantidades significativas de BS&W. Alimentações com um teor significativo de BS&W não são transportáveis devido às suas propriedades corrosivas. Práticas correntes para o tratamento

de alimentações para a redução do seu teor em BS&W são morosas e caras e ainda requerem processamento adicional ou melhoramento parcial antes do transporte. Os métodos aqui descritos permitem a utilização de alimentações com um componente BS&W substancial e produzem um produto líquido que está parcialmente melhorado e é adequado para oleoduto ou para outros métodos de transporte. Consequentemente, o presente invento proporciona o processamento precoce de alimentações e reduz os custos associados e os tempos de processamento.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Estas e outras características do invento tornar-se-ão evidentes a partir da descrição seguinte em que se faz referência aos desenhos em anexo em que:

A FIGURA 1 é um desenho esquemático de uma concretização do presente invento referente a um sistema para o processamento pirolítico de alimentações.

A FIGURA 2 é um desenho esquemático de uma concretização do presente invento referente ao sistema de alimentação para a introdução da alimentação no sistema para o processamento pirolítico de alimentações.

A FIGURA 3 é um desenho esquemático de uma concretização do presente invento referente ao sistema de alimentação para a introdução da alimentação no segundo passa de um processo em dois passos usando o sistema para o processamento pirolítico de alimentações tal como aqui descrito.

A FIGURA 4 é um desenho esquemático de uma concretização do presente invento referente ao sistema de recuperação para a obtenção da alimentação para ser recolhida seja num condensador primário, seja reciclada ao segundo passo de um processo em dois passos, usando o sistema para o processamento pirolítico de alimentações tal como aqui descrito.

A FIGURA 5 é um desenho esquemático de uma concretização do presente invento referente a um sistema em passos múltiplos para o processamento pirolítico de alimentações.

DESCRIÇÃO DA CONCRETIZAÇÃO PREFERIDA

O presente invento refere-se ao processamento térmico rápido de alimentações viscosas de crude. Mais especificamente, este invento refere-se ao uso de pirólise de modo a melhorar e reduzir a viscosidade destes crudes.

A descrição que se segue é de uma concretização preferida, sendo apresentada apenas como exemplo e sem limitação da combinação de características necessárias para a realização do invento.

Por "alimentação" entende-se, de um modo geral, uma alimentação de hidrocarboneto pesado compreendendo, mas sem lhe estar limitada, crude pesado ou betumes. Contudo, o termo "alimentação" também pode incluir outros compostos de hidrocarboneto como petróleo crude, produtos asfálticos atmosféricos de fundo ("tar bottom products"), produtos asfálticos de fundo de vácuo, óleos pesados de alcatrão ("coal oils"), fuel residual, areias asfálticas ("tar sands"), betumes de xistos ("shale oil") e fracções asfálticas. Para além disso, a alimentação pode compreender quantidades significativas de BS&W (sedimento de fundo e água), por exemplo, mas sem lhes estar limitado, um teor em BS&W superior a 0,5% (% p/p). A alimentação também pode incluir alimentações pré-tratadas (pré-processadas) tal como será definido abaixo, sendo, contudo, preferidas alimentações de crude pesado ou betume. Estas alimentações de crude pesado e de betume são, tipicamente, viscosas e difíceis de transportar. Os betumes compreendem, tipicamente, uma grande porção de hidrocarbonetos polinucleares complexos (asfaltenos) que aumentam a viscosidade desta alimentação e é requerida alguma forma de pré-tratamento desta alimentação para transporte. Esse pré-tratamento inclui, tipicamente, diluição em solventes antes do tratamento.

Tipicamente, alimentações derivadas de areia asfáltica (ver Exemplo 1 para uma análise de exemplos, que não se consideram limitantes, dessas alimentações) são pré-processadas antes do melhoramento, tal como aqui descrito, de modo a concentrar o betume. Contudo, o

pré-tratamento pode, também, envolver métodos conhecidos na arte, incluindo tratamentos com água fria ou quente ou extracção com solvente que produz uma solução de betume-gasóleo. Estes tratamentos de pré-processamento, tipicamente, reduzem o teor em areia do betume. Por exemplo, um desses tratamentos de pré-processamento com água envolve a formação de uma lama de betume contendo areia asfáltica-água-NaOH, da qual se permite a deposição da areia, sendo adicionada mais água quente ao betume que flutua para diluir a base e assegurar a remoção da areia. O processamento com água quente envolve a trituração da areia asfáltica em água e flutuação do betume que contém as areias asfálticas em fuelóleo, depois, diluição do betume com solvente e separação do betume do resíduo de areia-água. Uma descrição mais completa do processo de água fria é apresentada em US 4.818.373. Estas alimentações pré-processadas, pré-tratadas podem, também, ser usadas para processamento adicional tal como aqui descrito.

Os betumes podem ser melhorados usando o processo deste invento, ou outros processos como FCC, viscorredução, hidrocraqueamento, etc. O pré-tratamento de alimentações de areia asfáltica pode, também, incluir tratamentos com água quente ou fria, por exemplo, para a remoção parcial do componente areia antes do melhoramento da alimentação usando o processo tal como aqui descrito ou outros processos de melhoramento incluindo FCC, hidrocraqueamento, carbonização ("coking"), viscorredução, etc. Conseqüentemente, deve entender-se que o termo "alimentação" também inclui alimentações pré-tratadas, incluindo, mas sem lhes estar limitadas, as preparadas tal como descrito acima.

Deve ser entendido que também podem ser processadas alimentações mais leves, seguindo o método do invento tal como aqui descrito. Por exemplo, e como descrito em mais detalhe abaixo, os produtos líquidos obtidos a partir de um primeiro tratamento pirolítico tal como aqui descrito, podem ser adicionalmente processados pelo método deste invento (por exemplo, processamento composto de reciclagem e de passos múltiplos; ver Figura 5 e Exemplos 3 e 4), para a obtenção de um produto líquido caracterizado por ter viscosidade reduzida, teor reduzido em metais (especialmente níquel,

vanádio) e em água, e uma API mais elevada. Para além disso, os produtos líquidos obtidos de outros processo tal como conhecidos na arte, por exemplo, mas sem lhes estar limitados a US 5.662.868, US 4.980.045, US 4.818.373, US 4.569.753, US 4.435.272, US 4.427.538, US 4.427.539, US 4.328.091, US 4.311.580, US 4.243.514, US 4.294.686, podem, também ser usados como alimentações para o processo aqui descrito. Consequentemente, o presente invento também contempla o uso de alimentações mais leves incluindo gasóleos, gasóleos de vácuo, crudes tratados por destilação ("topped crudes") ou produtos líquidos pré-processados, obtidos a partir de crudes pesados ou de betumes. Estas alimentações mais leves podem ser tratadas usando o processo do presente invento de modo a melhorar essas alimentações para processamento adicional usando, por exemplo, mas em lhe estar limitado, FCC, viscorredução ou hidrocraqueamento, etc, ou para transporte e processamento adicional.

O produto líquido originado pelo processo tal como aqui descrito pode ser adequado para transporte num oleoduto para permitir o processamento adicional da alimentação noutra local. Tipicamente, o processamento adicional ocorre num local distante daquele onde a alimentação é obtida. Contudo, considera-se dentro do âmbito do presente invento, que o produto líquido produzido usando o presente método pode, também, ser introduzido directamente numa unidade capaz de melhorar, adicionalmente, a alimentação, tal como, mas sem lhes estar limitado, FCC, carbonização, viscorredução, hidrocraqueamento ou pirólise, etc. Neste aspecto, o reactor pirolítico do presente invento melhora parcialmente a alimentação, ao mesmo tempo que actua como um pré-tratamento da alimentação para processamento adicional, tal como descrito em, por exemplo, mas sem lhes estar limitado, US 5.662.868, US 4.980.045, US 4.818.373, US 4.569.753, US 4.435.272, US 4.427.538, US 4.427.538, US 4.328.091, US 4.311.580, US 4.243.514, US 4.294.686.

As alimentações do presente invento são processadas usando um reactor de pirólise rápida, como o descrito em US 5.792.340 (WO 91/11499. EP 513.051) envolvendo tempos de contacto entre o transportador de calor e a alimentação de 0,01 a 2 segundos. Também podem ser empregues outros

reactores ascendentes ("riser reactors") com tempos de residência curtos, por exemplo, mas não limitados a US 4.427.539, 4.569.753, 4.818.373, 4.243.514.

Prefere-se que o transportador de calor usado no reactor de pirólise exiba baixa actividade catalítica. Um desses transportadores de calor pode ser um sólido inerte, em partículas, preferivelmente areia, por exemplo areia de sílica. Por areia de sílica entende-se uma areia compreendendo mais do que 80% de sílica, preferivelmente mais do que 95% de sílica e mais preferivelmente mais do que 99% de sílica. Outros componentes da areia de sílica podem incluir, mas não lhes estão limitados, de 0,01% (100 ppm) a 0,04% (400 ppm) de óxido de ferro, preferivelmente cerca de 0,035% (358 ppm); cerca de 0,00037% (3,78 ppm) de óxido de potássio, cerca de 0,00688% (68,88 ppm) de óxido de alumínio, cerca de 0,0027 (27,25) de óxido de magnésio e cerca de 0,0051% (51,14 ppm) de óxido de cálcio. Deve entender-se que a composição anterior é um exemplo de uma areia de sílica que pode ser usada como um transportador de calor tal como aqui utilizado; contudo, podem existir variações nas proporções destes gradientes noutras areias de sílica e ainda serem adequadas como transportador de calor. Podem, também ser usados, outros transportadores de calor, inertes, em partículas, ou materiais de contacto, por exemplo, caulino, rutilo, alumina de baixa área superficial, óxidos de magnésio, alumínio e cálcio, tal como descrito em US 4.818.373 ou US 4.243.514.

O processamento de alimentações usando pirólise rápida resulta na produção de vapores produto e de produtos secundários sólidos associados com o transportador de calor. Depois da remoção do transportador de calor da corrente de produto, os vapores produto são condensados para a obtenção de um produto líquido e de produtos secundários gasosos. Por exemplo, que não deve ser considerado limitante, o produto líquido produzido a partir do processamento de crude pesado, tal como aqui descrito, é caracterizado por ter as seguintes propriedades:

- um ponto de ebulição inferior a 600°C, preferivelmente, inferior a 525°C e, mais preferivelmente, inferior a

500°C:

- uma densidade API de pelo menos 12° e, preferivelmente, superior a 17° (sendo densidade API= $[141,5/\text{densidade}] - 131,5$; quanto maior a densidade API, mais leve é o composto);
- teor muito reduzido em metais, incluindo V e Ni.
- níveis de viscosidade muito reduzidos (mais do que 25 vezes inferiores aos da alimentação, por exemplo, tal como determinada @40°C), e
- rendimentos em produtos líquidos de, pelo menos, 60% em volume, preferivelmente os rendimentos são superiores a 70% em volume e, mais preferivelmente, eles são superiores a 80%.

Seguindo os métodos aqui descritos, um produto líquido obtido pelo processamento de alimentação de betume, que não deve ser considerado como limitante, é caracterizado por ter:

- uma densidade API de 10 a 21;
- uma densidade @15°C de 0,93 a 1,0;
- teor muito reduzido em metais, incluindo V e Ni.
- viscosidade muito reduzida, mais do que 20 vezes inferior à da alimentação (por exemplo, tal como determinada @40°C), e
- rendimentos em produto líquido de, pelo menos, 60% em volume, preferivelmente os rendimentos são superiores a 70% em volume.

Os rendimentos elevados e a viscosidade reduzida do produto líquido produzido podem permitir que o produto líquido seja transportado por oleoduto para refinarias para processamento adicional, com a adição de poucos ou nenhuns diluentes. Para além disso, os produtos líquidos exibem níveis reduzidos de contaminantes (e.g. metais e água), sendo os teores em enxofre e azoto ligeiramente reduzidos. Consequentemente o produto líquido pode, também, ser usado como uma alimentação, seja directamente ou a seguir a transporte para processamento adicional usando, por exemplo, FCC, hidrocraqueamento, etc.

Para além disso, os produtos líquidos do presente invento podem ser caracterizados usando análise por

Destilação Simulada (SimDist), tal como é comumente conhecido na arte, por exemplo, mas não lhe estando limitado, ASTM D 5307-97 ou HT 750 (NCUT). A análise por SimDist indica que produtos líquidos obtidos na sequência do processamento de crude pesado ou betume podem ser caracterizados por uma, ou uma combinação das seguintes propriedades (ver Exemplos 1, 2 e 5):

- ter menos do que 50% dos seus componentes a libertarem-se a temperaturas acima de 538°C (fracção resíduo de vácuo);
- compreender de 60% a 95% de produto libertando-se abaixo de 538°C. Preferivelmente, de 62% a 85% do produto liberta-se durante SimDist abaixo de 538°C (i.e. antes da fracção resíduo de vácuo);
- ter de 1,0% a 10% do produto líquido libertando-se abaixo de 193°C. Preferivelmente de 1,2% a 6,5% liberta-se abaixo de 193°C (i.e. antes da fracção nafta/querosene);
- ter de 2% a 6% do produto líquido a libertar-se entre 193-232°C. Preferivelmente de 2,5% a 5% liberta-se entre 193-232°C (fracção de querosene);
- ter de 10% a 25% do produto líquido a libertar-se entre 232-327°C, Preferivelmente, de 13 a 24% liberta-se entre 232-327°C (fracção diesel);
- ter de 6% a 15% do produto líquido a libertar-se entre 327-360°C. Preferivelmente, de 6,5 a 11% liberta-se entre 327-360°C (fracção gasóleo leve de vácuo (VGO));
- ter de 34,5% a 60% do produto líquido a libertar-se entre 360-538°C. Preferivelmente, de 35 a 55% liberta-se entre 360-538°C (fracção VGO pesada);

A fracção de gasóleo de vácuo (VGO) produzida como uma fracção destilada, obtida a partir do produto líquido, de processamento térmico rápido, tal como aqui descrito pode ser usada como uma alimentação para craqueamento catalítico de modo a converter os compostos pesados do VGO numa gama de compostos de menor peso por exemplo, gases (C₄ e mais leves), gasolina, petróleo leve de craqueamento ("light cracked oil") e gasóleo pesado. A qualidade e características da fracção VGO podem ser analisadas usando métodos correntes, conhecidos na arte, por exemplo teste de Microactividade (MAT), análise de factor K e de ponto de anilina. A análise de ponto de anilina determina a temperatura mínima para a miscibilidade

completa de volumes iguais de anilina e da amostra em teste. A determinação do ponto de anilina de produtos de petróleo e de solventes hidrocarbonetos é, tipicamente, realizada usando o método ASTM D611. Um produto caracterizado por um ponto de anilina elevado apresenta teores baixos em aromáticos, naftenos e teor elevado em parafinas (componentes de massa molecular mais elevada). Os VGO da arte anterior são caracterizados por terem pontos de anilina baixos e, conseqüentemente, terem características más de craqueamento, sendo indesejáveis como alimentações para craqueamento catalítico. Qualquer aumento no ponto de anilina relativamente às alimentações da arte anterior é benéfico e é desejado na arte dispor de um VGO caracterizado por um ponto de anilina alto. Tipicamente, os pontos de anilina correlacionam-se bem como as características de craqueamento de uma alimentação e com os pontos de anilina obtidos por MAT. Contudo, os pontos de anilina observados para os VGO produzidos de acordo com o procedimento aqui descrito não estão de acordo com esta expectativa. Os pontos de anilina estimados para várias alimentações são superiores aos que foram medidos (ver exemplo 6, Tabelas 16 e 17). Isto indica que os VGO produzidos usando o método do presente invento são únicos quando comparados com os dos VGO da arte anterior. Para além disso, os VGO do presente invento são caracterizados por terem um perfil de hidrocarbonetos único, compreendendo cerca de 38% de compostos mono-aromáticos mais aromáticos tiofeno. Estes tipos de moléculas têm uma pluralidade de cadeiras secundárias disponíveis para craqueamento e proporcionam níveis mais elevados de conversão do que os compostos com níveis reduzidos de compostos mono-aromáticos e aromáticos tiofeno, típicos da arte anterior. Sem pretendermos ficar limitados pela teoria, o aumento das quantidades de compostos mono-aromáticos e de aromáticos tiofeno podem resultar na discrepância entre as propriedades de craqueamento catalítico observadas por teste MAT e o ponto de anilina determinado.

Os VGO obtidos a partir de alimentações de hidrocarboneto, produzidos como aqui descrito, são caracterizados por terem um ponto de anilina de 110°F a 170°F, dependendo da alimentação. Por exemplo, usando betume Athabaska como uma alimentação, o VGO exibe um ponto de

anilina de 110°F a 135°F, o VGO obtido de resíduo de Athabaska exhibe um ponto de anilina de cerca de 148°F, ao passo que VGO obtido a partir de crude pesado Kerrobert é de 119° a 158°F. Se o VGO é submetido a tratamento de hidrogenação, por exemplo, VGO de betume de Athabaska, usando métodos correntes, conhecidos na arte, por exemplo, usando um reactor a 720°F, operando a 1500 psig, com uma velocidade espacial de 0,5, e uma taxa de hidrogénio de 3625 SCFB, o ponto de anilina aumenta de cerca de 133° para cerca de 158°. De modo semelhante o tratamento de hidrogenação de um VGO de resíduo de Athabaska aumenta o ponto de anilina para cerca de 170°F. Com o tratamento de hidrogenação, o API aumenta, por exemplo, de 14,2 (para ATB-VGO) para 22,4 (para Hydro-ATB-VGO), ou de 11,8 (para resíduo de ATB-VGO) para 20 (para resíduo de Hydro-ATB-VGO), com uma diminuição no nível de enxofre de 3,7 %p/p para 0,27%p/p (para ATB-VGO e Hydro-ATB-VGO, respectivamente; ver Exemplo 6).

Um primeiro método de melhorar uma alimentação para a obtenção de produtos líquidos com propriedades desejadas envolve um processo num único passo. Resumidamente, relativamente à Figura 1, o sistema de pirólise rápida inclui um sistema de alimentação indicado geralmente como (10) (ver também as Figuras 2 e 3), que injecta a alimentação num reactor (20), um sistema de separação de transportador de calor que separa o transportador de calor do vapor produto (e.g. 100 e 180) e recicla o transportador de calor ao sistema de reaquecimento/regeneração (30), um sistema de reaquecimento de transportador de calor inorgânico, em partículas (30) que reaquece e regenera o transportador de calor, e condensadores primário (40) e secundário (50) que recolhem o produto. A alimentação pré-aquecida entra no reactor imediatamente abaixo da zona de mistura (170) e é feito contactar com a corrente ascendente de transportador inerte, quente, num fluido de transporte, tipicamente um gás reciclado fornecido por uma linha de gás reciclado (210). Na secção de conversão, de tempo de residência curto, do reactor ocorrem mistura rápida e completa e transferência de calor por condução, do transportador de calor para a alimentação. A alimentação pode entrar no reactor em, pelo menos, um de várias locais ao longo do comprimento do reactor. Os diferentes pontos de entrada indicados nas Figuras 1 e 2 são

exemplos não limitantes desses locais de entrada. Proporcionando vários pontos de entrada ao longo do comprimento do reactor, pode variar-se a duração do tempo de residência. Por exemplo, para tempos de residência mais longos, a alimentação entra no reactor num local mais abaixo no reactor, ao passo que, para tempos de residência, mais curtos a alimentação entra no reactor num local mais acima do reactor. Em todos estes casos, a alimentação introduzida mistura-se com o transportador de calor, em movimento ascendente, na zona de mistura (170) do reactor. Os vapores produto, produzidos durante a pirólise, são arrefecidos e recolhidos usando meios condensadores adequados (40,50) de modo a obter um produto líquido.

Deverá ser entendido que podem ser usados outros sistemas de pirólise rápida, compreendendo diferenças no desenho do reactor, que utilizam transportadores de calor alternativos, separadores de transportadores de calor, números e tamanhos diferentes de condensadores, ou diferentes meios de condensação, para a preparação do produto melhorado deste invento. Por exemplo, que se não deve considerar como limitante, os reactores descritos em US 4.427.539, 4.569.753, 4.818.373, 4.243.514, podem ser modificados para operarem nas condições aqui delineadas para a produção de um produto melhorado quimicamente com API aumentada e viscosidade reduzida.

A seguir à pirólise da alimentação na presença do transportador de calor inerte, alguns contaminantes presentes na alimentação são depositados sobre o transportador de calor inerte. Estes contaminantes incluem metais (especialmente níquel e vanádio), coque e, numa certa medida, azoto e enxofre. Consequentemente, o transportador de calor inerte requer regeneração (30) antes da reintrodução na corrente reaccional. O transportador de calor pode ser regenerado através de combustão num leito fluidizado a uma temperatura de 600 a 900°C. Para além disso, na medida do necessário, os depósitos também podem ser removidos do transportador de calor por um tratamento com ácido, por exemplo como descrito na US 4.818.373. O transportador de calor aquecido, regenerado, é, então, reintroduzido no reactor (20) e actua como um transportador de calor para a pirólise.

O sistema de alimentação (10) proporciona uma alimentação pré-aquecida ao reactor (20). Um exemplo de um sistema de alimentação, que não deve ser considerado de qualquer modo como limitante, é apresentado na Figura 2, contudo, estão no âmbito do presente invento, outras concretizações do sistema de alimentação, por exemplo, mas não lhe estando limitado, uma unidade de pré-aquecimentos de alimentação como mostrado no Figura 5 (discutida abaixo) e pode, opcionalmente, ser usada em conjunto com um sistema de alimentação (10; Figura 5). O sistema de alimentação (geralmente representado por 10, Figuras 1 e 2) é concebido para proporcionar um escoamento regulado da alimentação pré-aquecida para a unidade de reactor (20). O sistema de alimentação apresentado na Figura 2 inclui um tanque de compensação de alimentação, pré-aquecido (110), aquecido a 80°C usando aquecedores de banda, externos, (130) e está associado a uma bomba de recirculação/transferência (120). A alimentação é aquecida e misturada constantemente neste tanque a 80°C. A alimentação quente é bombada do tanque de compensação para um tanque de alimentação primário (140), também aquecido, na medida do necessário, usando aquecedores de banda, externos. Contudo, deve entender-se que podem ser empregues variações do sistema de alimentação, de modo a ser proporcionada uma alimentação aquecida ao reactor. O tanque de alimentação primário (140) também pode ser equipado com uma bomba de recirculação/distribuição (150). Linhas de transferência aquecidas (160) são mantidas a cerca de 150°C e pré-aquecem a alimentação antes da entrada no reactor, através de um bocal de injeção (170) A atomização no bocal de injeção (70), posicionado próximo da zona de mistura (170) no interior do reactor (20) pode ser conseguida por qualquer meio adequado. A disposição de bocal deve proporcionar um escoamento homogéneo, disperso, do material para o reactor. Por exemplo, que não deve ser, de qualquer modo, considerado como limitante, pode ser usada atomização com escoamento em fase única utilizando pressão mecânica ou um bocal de atomização de escoamento em duas fases. Com um bocal de escoamento de atomização em duas fases, pode ser usado como portador ou azoto ou produto gasoso secundário, pré-aquecido, reciclado. A instrumentação também é dispersa ao longo deste sistema para controlo preciso por retroacção

(e.g. transmissores de pressão, sensores de temperatura, controladores DC, medidores de caudal de válvulas de 3 vias, etc) do sistema.

A conversão da alimentação é iniciada na zona de mistura (170; e.g. Figura 1) a temperaturas moderadas (menos do que 750°C) e continua através da secção de conversão no interior do reactor (20) e ligações (e.g., tubagem, sistema de ductos) até ao sistema primário de separação (e.g. 100), onde a maior parte do transportador de calor é removido da corrente de vapor produto. O transportador de calor sólido e o produto secundário coque, sólido, são removidos da corrente de vapor produto numa unidade de separação primária. Preferivelmente, a corrente de vapor produto é separada do transportador de calor, tão rapidamente quanto possível, após a sua saída do reactor (20), de modo que o tempo de residência da corrente de vapor produto seja tão curto quanto possível.

A unidade de separação primária pode ser qualquer dispositivo de separação de sólidos adequado, por exemplo, mas sem lhe estar limitado, um ciclone de separação, um separador U-Beam, ou separador Rams Horn, como conhecido na arte. É apresentado diagramaticamente um separador de ciclone nas Figuras 1, 3 e 4. O separador de sólidos, por exemplo, um ciclone primário (100), está, preferivelmente, equipado com um revestimento com elevada resistência à abrasão. Quaisquer sólidos que evitam a recolha no sistema de recolha primário são transportados para jusante e recuperados num sistema de recolha secundário (180). A unidade de separação secundária pode ser igual à unidade de separação primária ou pode compreender um dispositivo de separação de sólidos alternativo, por exemplo, mas sem lhes estar limitado, um ciclone, um separador de $\frac{1}{4}$ de volta, por exemplo um separador Rams Horn ou um separador de impacto ("impingent separator"), tal como conhecido na arte. É representado, graficamente, um ciclone secundário (180) nas Figuras 1 e 4, contudo, podem ser usados outros separadores como unidade separadora secundária.

Os sólidos que foram removidos nos sistemas de recolha primário e secundário são transferidos para um vaso para regeneração do transportador de calor, por exemplo, mas sem

lhe estar limitado, um sistema de reaquecimento de contacto directo (30). Num sistema de reaquecimento por contacto directo (30), o coque e gases produto secundário são oxidados para proporcionarem energia térmica ao processo que é transportada directamente para o transportador de calor sólido, bem como regeneração do portador de calor. A temperatura do reaquecedor de contacto directo é mantida independentemente do sistema de conversão da alimentação (reactor). Contudo, tal como indicado acima, podem ser empregues outros métodos para a regeneração do transportador de calor, por exemplo, mas sem lhe estar limitado, tratamento com ácido.

A corrente de produto quente da unidade de separação secundária é extinta numa coluna de recolha primária (ou condensador primário, 40; Figura 1). A corrente de vapor é arrefecida rapidamente da temperatura de conversão para menos do que 400°C. Preferivelmente, a corrente de vapor é arrefecida a 300°C. O produto é retirado da coluna primária e bombado (220) para tanques de armazenamento de produto. Pode ser usado um condensador secundário (50) para recolher qualquer material que saia do condensador primário (40). O produto retirado do condensador secundário (50) também é bombado (230) para os tanques de armazenamento de produto. O restante gás, não condensável, é comprimido num ventilador (190) e uma sua parte é reenviada para o sistema de regeneração do transportador de calor (30) através da linha (200) e o restante gás é devolvido ao reactor (20) pela linha (210) e actua como um transportador de calor e meio de transporte.

Prefere-se que o reactor usado no processo do presente invento seja capaz de produzir rendimentos elevados em produto líquido, por exemplo, pelo menos superiores a 60% em volume, preferivelmente o rendimento é superior a 70% em volume, e mais preferivelmente o rendimento é superior a 80%, com uma produção mínima de produto secundário como coque e gás. Sem se pretender limitar, de qualquer modo, o âmbito do invento, um exemplo de condições adequadas para o tratamento pirolítico da alimentação e para a produção de um produto líquido é descrito em US 5.792.340. Este processo utiliza areia (areia de sílica) como o transportador de calor e uma

temperatura de reactor variando de 480° a 620°C, razões de carga de transportador de calor para alimentação de 10:1 a 200:1 e tempos de residência de 0,35 a 0,7 segundos. Preferivelmente, a temperatura do reactor varia de 500°C a 550°C. A razão de carga preferida é de 15:1 a 50:1, com uma razão mais preferida de 20:1 a 30:1. Para além disso, deverá entender-se que podem ser obtidos, se desejado, tempos de residência maiores no reactor, por exemplo, até 5 segundos, por introdução da alimentação no reactor em posições junto da base do reactor, aumentando o comprimento do próprio reactor, por redução da velocidade do transportador de calor através do reactor (desde que exista velocidade suficiente do vapor produto e do transportador de calor para saírem do reactor) ou uma sua combinação. O tempo de residência preferido é de 0,5 a 2 segundos.

Sem se pretender ficar limitado pela teoria, pensa-se que o melhoramento químico da alimentação que ocorre no sistema reactor, tal como descrito acima, se deve, em parte, às elevadas razões de carga da alimentação para transportador de calor que são usadas no método do presente invento. As razões de carga da arte anterior, variavam tipicamente de 5:1 a 12,5:1. Contudo, as razões de carga aqui descrita, de 15:1 a 200:1 resultam numa transferência de calor muito rápida e ablativa do transportador de calor para a alimentação. O volume e densidade elevados do transportador de calor nas zonas de mistura e de conversão asseguram a obtenção rápida e a manutenção de uma temperatura de processamento uniforme. Deste modo, as temperaturas requeridas para o processo de craqueamento aqui descrito são facilmente controladas. Isto também permite o uso de temperaturas relativamente baixas para minimização de craqueamento excessivo, assegurando, ao mesmo tempo, que ainda é conseguido craqueamento moderado da alimentação. Para além disso, com uma densidade de transportador de calor aumentada no interior do reactor, contaminantes e componentes indesejados, presentes na alimentação e produtos secundários de reacção, incluindo metais (e.g. níquel e vanádio), coque e, numa certa medida, azoto e enxofre, são facilmente absorvidos devido à grande área superficial do transportador de calor presente. Isto assegura remoção óptima e eficiente de contaminantes da alimentação durante o processamento pirolítico da

alimentação. Uma vez que é empregue uma área superficial maior do transportador de calor, o próprio transportador de calor não é indevidamente contaminado e qualquer metal ou coque, e semelhantes, adsorvidos são prontamente eliminador durante a regeneração do transportador de calor. Com este sistema, os tempos de residência podem ser cuidadosamente regulados de modo a otimizar o processamento da alimentação e os rendimentos em produto líquido.

O produto líquido que é originado no processamento do crude pesado, tal como aqui descrito, tem conversão significativa da fracção resíduo quando comparado com a alimentação de crude pesado ou betume. Como resultado o produto líquido do presente invento produzido a partir do processamento de crude pesado é, por exemplo, caracterizado por, mas que não deve ser considerado como limitante, ter uma densidade API de, pelo menos, 13° e, mais preferivelmente, de pelo menos 17°. Contudo, como indicado anteriormente, densidades API mais elevadas podem ser conseguidas com uma redução do volume. Por exemplo, um produto líquido obtido do processamento de crude pesado usando o método do presente invento é caracterizado por ter de 10 a 15% em volume de fracções de fundo, de 10 a 15% em volume de caudas leves, sendo o restante destilados médios.

A viscosidade do produto líquido produzido a partir de crude peado é substancialmente reduzida relativamente aos níveis iniciais da alimentação, de 250 cSt @ 80°C, para níveis de produto de 4,5 a 10 cSt @80°C ou de 6343 cSt @ 40°C, na alimentação de 15 a 35 cSt @40°C no produto líquido. Na sequência de um processo num passo único, são obtidos rendimento em líquido superiores a 80% em volume e densidades API de cerca de 17, com reduções na viscosidade de pelo menos 25 vezes a da alimentação (@40°C). Estes níveis de viscosidade são adequados para transporte em oleoduto do produto líquido. Resultados de análise por Destilação Simulada (SimDist; e.g. ASTM D5307-97, HT750, (NCUT)) revelam, adicionalmente, propriedades substancialmente diferentes entre a alimentação e o produto líquido tal como aqui produzido. Para alimentação de crude pesado, aproximadamente 1%(%p/p) da alimentação é removida por destilação abaixo de 232°C (fracção de querosene),

aproximadamente 8,7% de 232°C a 327°C (fracção Diesel) e 51,5 % libertam-se acima de 538°C (fracção resíduo de vácuo; ver Exemplo 1 para a análise completa) A análise por SimDist do produto líquido produzido, tal como descrito acima, pode ser caracterizada por ter, mas sem lhe estar limitada, as seguintes propriedades: aproximadamente 4% (%p/p) liberta-se abaixo de 232°C (fracção Querosene), aproximadamente 14,2% de 232°C a 327°C (fracção Diesel) e 37,9% na fracção resíduo de vácuo (acima de 538°C). Deve entender-se que podem surgir modificações destes valores, dependendo da composição da alimentação usada. Estes resultados evidenciam que existe uma alteração significativa em muitos dos componentes no produto líquido quando comparado com a alimentação de crude pesado, com uma tendência geral para componentes com massa molecular mais baixa, que se libertam mais cedo durante a análise por SimDist, na sequência de processamento térmico rápido. Consequentemente, descreve-se um produto líquido obtido do processamento num só passo, de crude pesado que pode ser caracterizado por, pelo menos, uma das seguintes propriedades:

- ter menos do que 50% dos seus componente a libertarem-se a temperaturas acima 538°C (fracção resíduo de vácuo);
- compreender de 60% to 95% do produto a libertar-se abaixo de 538°. Preferivelmente, de 60% a 80% liberta-se durante a Destilação Simulada abaixo de 538°C (i.e. antes da fracção resíduo de vácuo);
- ter de 1,0% a 6% do produto líquido a libertar-se abaixo 193°C. Preferivelmente de 1,2% a 5% liberta-se abaixo de 193°C (i.e. antes da fracção nafta/querosene);
- ter de 2% a 6% de produto líquido a libertar-se entre 193-232°C. Preferivelmente de 2,8% a 5% liberta-se entre 193-232°C (fracção diesel);
- ter de 12% a 25% do produto líquido a libertar-se entre 232-327°C. Preferivelmente, de 13 a 18% liberta-se entre 232-327°C (fracção diesel);
- ter de 5% a 10% do produto líquido a libertar-se entre 327-360°C. Preferivelmente, de 6,0 a 8,0% liberta-se entre 327-360°C (fracção VGO leve);
- ter de 40% to 60% do produto líquido a libertar-se entre 360-538°C. Preferivelmente, de 30 to 45% liberta-se entre 360-538°C (fracção VGO pesada);

De modo semelhante, seguindo os métodos tal como aqui descritos, um produto líquido obtido a partir de processamento de alimentação de betume, seguindo um processo num passo único, é caracterizado por ter, sem isso ser considerado limitante, um aumento da densidade API de pelo menos 10 (a API da alimentação é, tipicamente, de cerca de 8,6). De novo, podem ser conseguidas densidades API mais elevadas com uma redução no volume. O produto obtido de betume também é caracterizado por ter uma densidade de 0,93 a 1,0 e uma viscosidade muito reduzida, de pelo menos 20 vezes a da alimentação (i.e. de 15 g/ml a 60 g/ml a 40°C no produto, vs. a alimentação compreendendo 1500 g/ml). Os rendimentos em produto líquido obtidos de betume são pelo menos 60% em volume e, preferivelmente, superiores a 75% em volume. A análise por SimDist também evidencia propriedades significativamente diferentes entre a alimentação de betume e o produto líquido, tal como aqui produzido. Aspectos importantes da análise SimDist indicam que para uma alimentação de betume, aproximadamente 1% (%p/p) da alimentação foi removida por destilação abaixo de 232°C (fracção Querosene), aproximadamente 8,6% de 232° a 327°C (fracção Diesel) e 51,2 % libertou-se acima de 538°C (fracção resíduo de vácuo; ver Exemplo 2 para a análise completa). A análise SimDist do produto líquido produzido a partir do betume, tal como descrito acima, pode ser caracterizado, mas não lhes é limitado, pelas seguintes propriedades, aproximadamente 5,7% (%p/p) libertou-se abaixo cerca de 232°C (fracção Querosene), aproximadamente 14,8% de 232°C a 327°C (fracção Diesel) e 29,9% na fracção resíduo de vácuo (acima de 538°C). De novo, estes resultados podem diferir, dependendo da alimentação usada, contudo, eles evidenciam a alteração significativa de muitos dos componentes no produto líquido quando comparado com a alimentação de betume, e a tendência geral para componentes de massa molecular mais baixa, que se libertam mais cedo, durante a análise por SimDist no produto líquido produzido a partir de processamento térmico rápido.

Consequentemente, também é descrito um produto líquido obtido de um processamento num passo único, de betume que é caracterizado por ter, pelo menos uma, das propriedades seguintes:

- ter menos do que 50% dos seus componente a libertarem-se a temperaturas acima 538°C (fracção resíduo de vácuo);
- compreender de 60% to 95% do produto a libertar-se abaixo de 538°. Preferivelmente, de 60% a 80% liberta-se durante a Destilação Simulada abaixo de 538°C (i.e. antes da fracção resíduo de vácuo);
- ter de 1,0% a 6% do produto líquido a libertar-se abaixo 193°C. Preferivelmente de 1,2% a 5% liberta-se abaixo de 193°C (i.e. antes da fracção nafa/querosene);
- ter de 2% a 6% de produto líquido a libertar-se entre 193-232°C. Preferivelmente de 2,0% a 5% liberta-se entre 193-232°C (fracção diesel);
- ter de 12% a 25% do produto líquido a libertar-se entre 232-327°C. Preferivelmente, de 13 a 18% liberta-se entre 232-327°C (fracção diesel);
- ter de 5% a 10% do produto líquido a libertar-se entre 327-360°C. Preferivelmente, de 6,0 a 8,0% liberta-se entre 327-360°C (fracção VGO leve);
- ter de 40% to 60% do produto líquido a libertar-se entre 360-538°C. Preferivelmente, de 30 to 45% liberta-se entre 360-538°C (fracção VGO pesada);

O produto líquido, tal como aqui descrito, também exhibe um elevado grau de estabilidade. A análise do produto líquido ao longo de um período de 30 dias indica uma alteração negligível no perfil SimDist, viscosidade, API e densidade, para produtos líquidos produzidos de alimentações seja de crude pesado, seja de betume (ver Exemplo 1 e 2).

Dado que o craqueamento não é tão profundo e o tempo de residência é curto, reacções não desejadas que podem gerar quantidades excessivas de aromáticos e olefinas indesejáveis.

Para além disso, verificou-se que contaminantes como metais e água são reduzidos significativamente. Não há concentração de contaminantes no produto líquido.

De igual modo, tal como aqui descrito, o processamento adicional do produto líquido obtido a partir do processo de alimentação de crude pesado ou de betume pode ocorrer seguindo o método do presente invento. Esse processamento

adicional pode usar condições que são muito semelhantes ao tratamento inicial de pirólise rápida da alimentação ou as condições podem ser modificadas para melhorar a remoção de produtos mais leves (um processo num passo único com craqueamento moderado), seguido por craqueamento mais profundo da fracção reciclada (i.e. um processo em dois passos).

No primeiro caso, o do processamento adicional em condições semelhantes, o produto líquido de um primeiro tratamento pirolítico é reciclado ao reactor de pirólise, de modo a melhorar, adicionalmente, as propriedades do produto final para a produção de um produto mais leve. Nesta disposição o produto líquido do primeiro passo de pirólise é usado como uma alimentação para o segundo passo de pirólise, após a remoção da fracção mais leve do produto da corrente de produto. Para além disso, também pode ser utilizada uma reciclagem compósita, em que a fracção pesada da corrente de produto do primeiro processo também é realimentada (reciclada) ao reactor em conjunto com a adição da alimentação fresca (e.g. Figura 3, descrito em mais detalhe abaixo).

O segundo método para o melhoramento de uma alimentação para a obtenção de produtos líquidos com as propriedades desejadas, envolve um processo pirolítico em dois passos (ver Figuras 2 e 3). Este processo em dois passos compreende um primeiro passo em que a alimentação é exposta a condições que promovem o craqueamento moderado dos componentes hidrocarboneto, de modo a ser evitado o craqueamento excessivo e a produção excessiva de gás e de coque. Um exemplo destas condições incluem, mas não lhes estão limitadas, a injeção da alimentação a cerca de 150°C numa corrente de gás quente, compreendendo o transportador de calor na entrada do reactor. A alimentação é processada com um tempo de residência inferior a um segundo no reactor a menos do que 500°C, por exemplo 300°C. O produto compreendendo materiais mais leves (de baixo ponto de ebulição ("low boilers")) é separado (100 e 180, Figura 3) e removido a seguir ao primeiro passo no sistema de condensação (40). Os materiais mais pesados (240), separados no fundo do condensador (40) são recolhidos e submetidos a um

craqueamento mais profundo no reactor (20) de modo a originar um produto líquido de viscosidade reduzida e rendimento elevado. As condições utilizadas na segunda etapa incluem, mas não lhes estão limitadas, uma temperatura de processamento de 530° a 590°C. O produto da segunda etapa é processado e recolhido com delineado na Figura 1, usando um ciclone primário e secundário (100, 180, respectivamente) e condensadores primário e secundário (40 e 50, respectivamente).

A seguir a um destes processo em passo, um exemplo do produto, que não deve ser considerado limitante, do primeiro passo (de baixo ponto de ebulição) é caracterizado com um rendimento de cerca de 30% em volume, uma API de cerca de 19 e uma redução de várias vezes na viscosidade, relativamente à da alimentação inicial. O produto da fracção com ponto de ebulição mais elevado ("high boiler fraction") produzido na sequência do processamento da fracção reciclada para o segundo passo é, tipicamente, caracterizado por um rendimento superior a 75% em volume e uma densidade API de cerca de 12 e uma viscosidade reduzida relativamente à fracção de alimentação reciclada. A análise SimDist para o produto líquido, produzido a partir de uma alimentação de crude pesado, é caracterizada por aproximadamente 7,4% (%p/p) da alimentação ter sido removida por destilação abaixo de 232°C (fracção Querosene vs. 1,1% na alimentação), aproximadamente 18,9% de 232°C a 327°C (fracção Diesel vs. 8,7% para a alimentação) e 21,7% libertou-se acima de 538°C (fracção resíduo de Vácuo vs. 51,5 % para a alimentação; ver Exemplo 1 para análise completa). A análise por SimDist do produto líquido produzido a partir da alimentação de betume é caracterizado por, aproximadamente, 10,6% (% p/p) da alimentação ter sido removida por destilação abaixo de 232°C (fracção de Querosene vs. 1,0% da alimentação), aproximadamente 19,7% de 232° a 327°C (fracção Diesel vs. 8,6% da alimentação) e 19,5% libertou-se acima de 538°C (fracção resíduo de vácuo vs. 51,2% para a alimentação; ver Exemplo 2 para análise completa).

Condições alternativas de um processo em dois passos podem incluir um primeiro passo em que a alimentação é pré-aquecida a 150°C e injectada no reactor e processada de

530°C a 620°C e com um tempo de residência inferior a um segundo no reactor (ver Figura 2). O produto é recolhido usando ciclones primário e secundário (100 e 180, respectivamente, Figuras 2 e 4) e o restante produto é transferido para um condensador quente (250). O sistema de condensação (Figura 4) é concebido para recolher selectivamente os componentes asfalteno pesados usando um condensador quente (250) colocado antes do condensador primário (40). Os asfaltenos pesados são recolhidos e devolvidos ao reactor (20) para processamento adicional (i.e. segundo passo). O segundo passo utiliza condições de reactor operando a temperaturas mais elevadas ou tempos de residência mais longos ou a temperaturas mais elevadas e tempos de residência mais longos (e.g. injeção num ponto mais baixo no reactor), do que o usado no primeiro passo, para otimizar o produto líquido. Para além disso, uma porção da corrente produto pode ser reciclada até à extinção seguindo este método.

Ainda outra modificação dos sistemas compósitos e de processamento em dois passos, denominadas por processamento em "passos múltiplos", compreende a introdução da alimentação primária (alimentação bruta) no condensador primário (ver figura 5) através da linha 280 e usando a alimentação primária para arrefecer, rapidamente, os vapores produto no condensador primário. O produto retirado do condensador primário é, então, reciclado para o reactor através da linha 270 para processamento combinado "primeiro passo" e "segundo passo" (i.e. processamento de reciclagem). A alimentação reciclada é exposta a condições que conduzem ao craqueamento moderado dos componentes hidrocarbonetos, de modo a evitar craqueamento excessivo e produção excessiva de gás e de coque. Um exemplo destas condições inclui, mas não está limitado, injeção da alimentação a cerca de 150°C numa corrente de gás quente compreendendo o transportador de calor na entrada do reactor. A alimentação é processada com um tempo de residência de menos do que dois segundos no reactor a uma temperatura entre 500°C e 600°C. Preferivelmente, o tempo de residência é de 0,8 a 1,3 segundos e a temperatura do reactor é de 520°C a 580°C. O produto, compreendendo materiais mais leves (de baixo ponto de ebulição) é separado (100 e 180, Figura 5) e removido no sistema de condensação

(40). Os materiais mais pesados (240) são separados no fundo do condensador (40) são recolhidos e reintroduzidos no reactor (20) através da linha 270. Gases produto que saem do condensador primário (40) entram no reactor secundário (50) em que é recolhido um produto líquido de viscosidade reduzida e rendimento elevado (300) (ver Exemplo% para análise da operação usando este método). Com processamento em passo múltiplos, a alimentação é reciclada através do reactor, de modo a produzir um produto que pode ser recolhido do segundo condensador, deste modo melhorando e otimizando as propriedades do produto líquido.

Podem ser usados sistemas alternativos de alimentação, na medida do necessário, para processamento em um, dois, compósito ou passos múltiplos. Por exemplo, no sistema delineado na Figura 5, a alimentação (alimentação primária ou alimentação em bruto) é obtida a partir do sistema de alimentação (10) e é transportada na linha (280, que pode ser aquecida como descrito anteriormente) para um condensador primário (40). O produto primário obtido a partir do condensador primário pode, também, ser reciclado ao reactor (20) numa linha de reciclagem de produto primário (270). A linha de reciclagem de produto primário pode ser aquecida, se necessário, e pode, também, compreender uma unidade de pré-aquecimento (290) como mostrado na Figura 5, para reaquecer a alimentação reciclada a uma temperatura desejada para introdução no reactor (20).

Seguindo-se ao processo de reciclagem, tal como delineado acima e representado graficamente na Figura 5, podem ser produzidos, a partir de alimentações de crude pesado ou de betume, produtos com rendimentos superiores a 60 e, preferivelmente, acima de 75% (%p/p) e com as seguintes características, que não devem, de modo algum, ser consideradas limitantes: uma API de 14 a 19; viscosidade de 20 a 100 (cSt @40°C); e um baixo teor em metais (ver Exemplo 5).

A partir de análise SimDist, os produtos obtidos seguindo processamento em passos múltiplos de crude pesado pode ser caracterizado por compreender pelo menos uma das seguintes propriedades:

- ter menos do que 50% dos seus componentes a libertarem-se a temperaturas acima 538°C (fracção resíduo de vácuo);
- compreender de 60% to 95% do produto a libertar-se abaixo de 538°. Preferivelmente, de 70% a 90% e, mais preferivelmente, de 75 a 87% do produto liberta-se durante a Destilação Simulada abaixo de 538°C (i.e. antes da fracção resíduo de vácuo);
- ter de 1,0% a 6% do produto líquido a libertar-se abaixo 193°C. Preferivelmente de 1,2% a 5% e, mais preferivelmente, de 1,3% a 4,8% liberta-se abaixo de 193°C (i.e. antes da fracção nafa/querosene);
- ter de 2% a 6% de produto líquido a libertar-se entre 193-232°C. Preferivelmente de 2,8% a 5% liberta-se entre 193-232°C (fracção diesel);
- ter de 12% a 25% do produto líquido a libertar-se entre 232-327°C. Preferivelmente, de 18,9 a 23,1% liberta-se entre 232-327°C (fracção diesel);
- ter de 8% a 15% do produto líquido a libertar-se entre 327-360°C. Preferivelmente, de 8,8 a 10,8% liberta-se entre 327-360°C (fracção VGO leve);
- ter de 40% to 60% do produto líquido a libertar-se entre 360-538°C. Preferivelmente, de 42 to 55% liberta-se entre 360-538°C (fracção VGO pesada);

O produto líquido obtido de um processamento em passos múltiplos de betume pode ser caracterizado por ter pelo menos uma das seguintes propriedades:

- ter menos do que 50% dos seus componentes a libertarem-se a temperaturas acima 538°C (fracção resíduo de vácuo);
- compreender de 60% to 95% do produto a libertar-se abaixo de 538°. Preferivelmente, de 60% a 85% do produto liberta-se durante a Destilação Simulada abaixo de 538°C (i.e. antes da fracção resíduo de vácuo);
- ter de 1,0% a 8% do produto líquido a libertar-se abaixo 193°C. Preferivelmente de 1,5% a 7% liberta-se abaixo de 193°C (i.e. antes da fracção nafa/querosene);
- ter de 2% a 6% de produto líquido a libertar-se entre 193-232°C. Preferivelmente de 2,5% a 5% liberta-se entre 193-232°C (fracção diesel);
- ter de 12% a 25% do produto líquido a libertar-se entre 232-327°C. Preferivelmente, de 15 a 20% liberta-se entre

232-327°C (fracção diesel);

- ter de 5% a 12% do produto líquido a libertar-se entre 327-360°C. Preferivelmente, de 6,0 a 10,0% liberta-se entre 327-360°C (fracção VGO leve);
- ter de 40% to 60% do produto líquido a libertar-se entre 360-538°C. Preferivelmente, de 35 a 50% liberta-se entre 360-538°C (fracção VGO pesada);

Colectivamente estes resultados mostram que uma proporção substancial dos componentes com volatilidade baixa, em qualquer uma das alimentações, foram convertidos em componentes de maior volatilidade (nafta leve, querosene e diesel) no produto líquido. Estes resultados evidenciam que os produtos líquidos são substancialmente melhorados e exibem propriedades adequadas para transporte.

Não se pretende que a descrição anterior limite, de qualquer modo, o invento reivindicado, para além disso a combinação discutida de características poderá não ser absolutamente necessária para a solução do invento.

O presente invento será ilustrado, adicionalmente, nos exemplos seguintes. Contudo deve ser entendido que estes exemplos são apenas para fins ilustrativos e não devem ser usados para limitar, de qualquer modo, o âmbito do presente invento.

Exemplo 1: Crude pesado (Passo Único)

O processamento pirolítico de crude pesado de Saskatchewan e Betume de Athabasca (ver tabela 1) foi realizado a uma gama de temperaturas usando um reactor de pirólise como descrito em US 5.792.340.

Tabela 1: Características de alimentações de crude pesado e de betume

Composto	Crude pesado¹⁾	Betume²⁾
Carbono (%p/p)	84,27	83,31
Hidrogénio (%p/p)	10,51	10,31
Azoto (%p/p)	<0,5	<0,5
Enxofre (%p/p)	3,6	4,8
Cinza (%p/p)	0,02	0,02
Vanádio (ppm)	127	204

Composto	Crude pesado ¹⁾	Betume ²⁾
Níquel (ppm)	nd	82
Teor em Água (%p/p)	0,8	0,19
Densidade API°	11,0	8,6
Viscosidade @ 40°C (cSt)	6343	30380
Viscosidade @ 60°C (cSt)	892,8	1268,0
Viscosidade @ 80°C (cSt)	243,4	593,0
Aromaticidade (C13 RMN)	0,31	0,35
1) Crude pesado de Saskatchewan		
2) Betume Athabasca (puro)		

Resumidamente as condições de processamento incluem uma temperatura de reactor de 500° a 620°C. Razões de carga de transportador de calor em partículas (areia de sílica) para alimentação de cerca de 20:1 a cerca de 30:1 e tempos de residência de 0,35 a 0,7 segundos. Estas condições são delineadas com mais detalhe seguidamente (Tabela 2)

Tabela 2: Processamento num passo único de Crude Pesado de Saskatchewan

Temp. Craq. °C	Viscosidade @40°C (sCt)	Rendimento %p/p	Densidade @15° g/ml	°API	Rendimento %Volume
620	4,6 ¹⁾	71,5	0,977	13,3	72,7
592	15,2 ¹⁾	74,5	0,970	14,4	76,2
590	20,2	70,8	0,975	13,6	72,1
590	31,6	75,8	0,977	13,3	77,1
560	10,0 ¹⁾	79,9 ²⁾	0,963	15,4	82,3 ²⁾
560	10,0 ¹⁾	83,0 ³⁾	0,963	16,2 ³⁾	86,3 ³⁾
550	20,8	78,5	0,973	14,0	80,3
550 ⁴⁾	15,7	59,8 ²⁾	0,956	16,5	61,5 ²⁾
550 ⁴⁾	15,7	62,0 ³⁾	0,956	18,3 ^{2,3)}	65,1 ³⁾
530	32,2	80,9 ²⁾	0,962	15,7	82,8 ²⁾
530	32,2	83,8 ³⁾	0,962	16,6 ³⁾	87,1 ³⁾
1) Viscosidade @ 80°C					
2) Os rendimentos não incluem condensação de cabeça					
3) Rendimentos e API estimados com condensação de cabeça					
4) Nem todos os líquidos foram capturados neste ensaio.					

Os produtos líquidos das operações a 620°C e 560°C foram analisados quanto ao teor em metais, água e enxofre. Estes resultados são apresentados na Tabela 3. Os níveis de Níquel, Vanádio e água eram reduzidos 72, 69 e 87%, respectivamente, ao passo que o enxofre e azoto permaneceram os mesmos ou foram reduzidos marginalmente. Não foram concentrados metais no produto líquido.

Tabela 3: Análise de Metais do Produto Líquido (ppm)¹⁾

Componente	Saskatchewan	Operação @ 620°C	Operação @ 592°C	Operação @ 560°C
	Crude pesado			
Alumínio	<1	<1	11	<1
Ferro	<1	2	4	<1
Níquel	44	10	12	9
Zinco	2	<1	2	1
Cálcio	4	2	3	1
Magnésio	3	1	2	<1
Boro	21	42	27	<1
Sódio	6	5	5	4
Silício	1	10	140	4
Vanádio	127	39	43	39
Potássio	7	7	<1	4
Água (%p/p)	0,78	0,19	0,06	0,10
Enxofre (%p/p)	3,6	3,5	3,9	3,5
1) Cobre, estanho, crómio, chumbo, cádmio, titânio, molibdénio, bário e manganês apresentaram todos menos de 1 ppm na alimentação e nos produtos líquidos.				

Os rendimentos em gás para duas operações são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Análise de Gás para Operações de Pirólise

Gás (%p/p)	Operação @620°C	Operação @560°C
Rendimento Total em Gás	11,8	7,2
Etileno	27,0	16,6
Etano	8,2	16,4
Propileno	30,0	15,4
Metano	24,0	21,0

O ponto de escoamento da alimentação melhorou e foi reduzido de 0°C (32°F) para -48°C (-54°F). O carbono de Conradson foi reduzido de 12% %p/p para cerca de 6,6 %p/p.

Com base na análise destas operações, foram obtidos valores de API e rendimentos em produto mais elevados para temperaturas de craqueamento de 530 a 560°C. A estas temperaturas foram obtidas densidades API de 14 a 18,3, rendimentos em produto de 80 a 87% em volume e viscosidades

de 15 a 35 cSt (@40°C) ou de cerca de 10 cSt (@80°C) (os rendimentos da operação a 550°C não estão incluídos nesta gama uma vez que o rendimento de captura de líquido não foi otimizado durante esta operação). Estes produtos líquidos reflectem um grau significativo de melhoramento e exibem qualidades adequadas para transporte por oleoduto.

A análise por destilação simulada (SimDist) da alimentação e do produto líquido obtido de várias operações em separado é apresentada na Tabela 5. A análise por SimDist seguiu o protocolo descrito em ASTM D 5307-97, que refere o resíduo como algo que apresenta um ponto de ebulição superior a 538°C. Podem ser usados outros métodos para SimDist, por exemplo HT 750 (NCUT; que inclui distribuição de ponto de ebulição até 750°C). Estes resultados indicam que mais de 50% dos componentes da alimentação se libertam a temperaturas acima de 538°C. Estes são componentes de massa molecular elevada, com baixa volatilidade. Pelo contrário, no produto líquido, a maior parte dos componentes, aproximadamente 62,1% dos produtos são mais voláteis e libertam-se abaixo de 538°C.

Tabela 5 - Análise por SimDist da alimentação e do produto líquido após processamento num passo único (Temp. do Reactor 538°C)

Fracção	Temp (°C)	Alimentação	R245
Nafta Leve	<71	0,0	0,5
Nafta Leve/méd.	71-100	0,0	0,3
Nafta Med.	100-166	0,0	1,4
Nafta/Querosene	166-193	0,1	1,0
Querosene	193-232	1,0	2,8
Diesel	232-327	8,7	14,2
VGO Leve	327-360	5,2	6,5
VGO Pesado	360-538	33,5	35,2
Resíduo. de Vácuo	>538	51,5	37,9

A alimentação pode ser caracterizada, adicionalmente, por aproximadamente 0,1% dos seus componentes se libertarem abaixo de 193°C (fracção nafta/querosene), vs. aproximadamente 6% para o produto líquido. A fracção diesel também evidencia diferenças significativas entre a alimentação e o produto líquido com 8,7% e 14,2% libertando-se nesta gama de temperaturas (232-327°C) respectivamente. Colectivamente estes resultados mostram que foi convertida, na alimentação, uma proporção substancial dos

componentes com volatilidade baixa em componentes de volatilidade superior (nafta leve, querosene e diesel) no produto líquido.

A estabilidade do produto líquido também foi determinada durante um período de 30 dias (Tabela 6). Não foi observada alteração significativa na viscosidade, API ou densidade do produto líquido durante um período de 30 dias.

Tabela 6: Estabilidade de produtos líquidos após processamento num passo único

Fracção	Tempo=0	7 dias	14 dias	30 dias
Densidade @ 15,6°C (g/cm ³)	0,9592	0,9590	0,9597	0,9597
API (graus API)	15,9	15,9	15,8	15,8
Viscosidade @40°C (cSt)	79,7	81,2	81,2	83,2

Exemplo 2 Betume (passo único)

Foram conduzidos várias operações usando Betume Athabaska usando o reactor de pirólise descrito em US 5.792.340. As condições de processamento incluíram um temperatura de reactor de 520° a 590°C. Razões de carga de transportador em partículas para alimentação de 20:1 30:1 e tempos de residência de 0,35 a 1,2 segundo. Estas condições e os produtos líquidos resultantes são descritos em mais detalhe abaixo (Tabela 7).

Tabela 7: Processamento em passo único de Betume Athabaska não diluído

Temp. Craq.	Viscosidade @40°C (sSt)	Rendimento %p/p	Densidade @15°C	Metais V (ppm) *	Metais Ni (ppm) **	°API
519°C	205	81,0	nd	nd	nd	13,0
525°C	201	74,4	0,979	88	24	12,9
528°C	278	82,7	nd	nd	nd	12,6
545°C	151	77,4	0,987	74	27	11,8
590°C	25,6	74,6	0,983	nd	nd	12,4
* alimentação V 209 ppm						
** alimentação Ni 86 ppm						

Estes resultados indicam que o betume não diluído pode ser processado de acordo com o método deste invento para a produção de um produto líquido com viscosidade reduzida de mais de 1300 cSt (@40°C) a 25,6 - 200 cSt (a 40°C (dependendo das condições da operação; ver Tabelas 8 e 9)), com rendimentos de mais do que 75% a 85% e um melhoramento no API

do produto de 8,6 para cerca de 12-13. De novo, tal como no Exemplo 1, o produto líquido exhibe melhoramento substancial relativamente à alimentação. A análise por SimDist e outras propriedades do produto líquido são apresentadas na Tabela 8 e estudos de estabilidade na Tabela 9.

Tabela 8: Propriedades e análise SimDist da alimentação e produto líquido após processamento em passo único (Temp. do Reactor 545°C)

Fracção	Temp (°C)	Alimentação	R239	
			14 dias	30 dias
Densidade @15,5°C	-		0,9871	0,9876
API	-		11,7	11,6
Viscosidade @40°C	-		162,3	169,4
Nafta Leve	<71	0,0	0,5	0,1
Nafta Leve/méd.	71-100	0,0	0,2	0,2
Nafta Med.	100-166	0,0	1,5	1,4
Nafta/Querosene	166-193	0,1	1,0	1,0
Querosene	193-232	0,9	3,1	3,0
Diesel	232-327	8,6	15,8	14,8
VGO Leve	327-360	5,2	7,9	7,6
VGO Pesado	360-538	34,0	43,9	42,0
Resíduo. de Vácuo	>538	51,2	26,4	29,9

Tabela 9: Estabilidade de produto líquido após processamento em passo único (Temp. do Reactor 525°C)

Fracção	Temp (°C)	Alimentação	R232			
			dia 0	7 dias	14 dias	30 dias
Densidade @15,6°C*	-	1,0095	0,979	0,980	0,981	0,981
API	-	8,5	12,9	12,7	12,6	12,6
Viscosidade @40°C**	-	30380	201,1	213,9	214,0	218,5
Nafta Leve	<71	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Nafta Leve/med.	71-100	0,0	0,1	0,1	0,1	0,1
Nafta Med.	100-166	0,0	1,5	1,5	1,5	1,4
Nafta/Querosene	166-193	0,1	1,0	1,0	1,0	1,1
Querosene	193-232	1,0	2,6	2,6	2,6	2,7
Diesel	232-327	8,7	14,1	14,1	14,3	14,3
VGO Leve	327-360	5,2	7,3	7,3	7,4	7,4
VGO Pesado	360-538	33,5	41,3	41,3	41,7	42,1
Resíduo. de Vácuo	>538	51,5	32,0	32,0	31,2	30,8

* g/cm³ ** cSt

As pequenas variações nos valores apresentados nos estudos de estabilidade (Tabela 9 e outros estudos de estabilidade aqui descritos) estão dentro do erro dos métodos

de teste empregues e são aceitáveis na arte. Estes resultados evidenciam que os produtos líquidos são estáveis.

Estes resultados indicam que mais do que 50% dos componentes na alimentação se libertam a temperaturas acima de 538°C (fracção de resíduo de vácuo). Esta fracção é caracterizada por componentes de massa molecular elevada com baixa volatilidade. Inversamente, em várias operações, o produto líquido é caracterizado por compreender aproximadamente 68 a 74% do produto que é mais volátil e se liberta abaixo de 538°C. A alimentação pode, adicionalmente, ser caracterizada por aproximadamente 0,1% dos seus componentes se libertar abaixo de 193°C (fracção nafta/querosene), vs. aproximadamente 2,7 a 2,9% para o produto líquido. A fracção diesel também evidencia diferenças significativas entre a alimentação e o produto líquido com 8,7% (alimentação) e 14,1 a 15,8% (produto líquido) que se liberta nesta gama de temperaturas (232-327°C). Colectivamente estes resultados mostram que uma proporção substancial dos componentes com baixa volatilidade na alimentação foram convertidos em componentes de maior volatilidade (nafta leve, Querosene e diesel) no produto líquido. Estes resultados evidenciam que o produto líquido é substancialmente melhorado e exhibe propriedades adequadas para transporte.

Exemplo 3: Composição/reciclagem da alimentação

O reactor de pirólise, tal como descrito em US 5.792.340 pode ser configurado de modo que os condensadores de recuperação direccionem os produtos líquidos para a linha de alimentação do reactor (ver Figuras 3 e 4).

As condições de processamento incluem uma temperatura do reactor variando de 530°C a 590°C. Foram usadas razões de carga de transportador de calor para alimentação para a operação inicial e de reciclagem de 30:1 e tempos de residência de 0,35 a 0,7 segundos. Estas condições são delineadas em mais detalhe abaixo (Tabela 10). Na sequência de pirólise da alimentação, a fracção mais leve foi removida e recolhida usando um condensador quente colocado antes do condensador primário (ver Figura 4), ao passo que a fracção mais pesada do produto líquido foi reciclada para o reactor para processamento

adicional (ver, também; Figura 3). Nesta disposição, a corrente de reciclagem (260), compreendendo as fracções pesadas, foi misturada com alimentação nova (270) resultando numa alimentação compósita (240) que foi, por sua vez, processada usando as mesmas condições do ensaio inicial no reactor de pirólise.

Tabela 10: Operação de composição/reciclagem usando Crude Pesado de Saskatchewan e Betume Athabasca não Diluído

Alimentação	Temp. Craq. °C	Rendimento % Volume	°API	Rendimento Reciclado ⁴⁾ % Volume	°API Reciclado ⁴⁾
Crude pesado	590	77,1 ¹⁾	13,3	68,6	17,1
	560	86,3 ²⁾	16,2	78,1	21,1
	550	50,1 ¹⁾	14,0	71,6	17,8
	550	65,1 ^{2),3)}	18,3	56,4	22,9
	530	87,1 ²⁾	16,6	78,9	21,0
Betume	590	75,2 ²⁾	12,4	67,0	16,0

1) Rendimento e densidade API incluem condensação de cabeça (real)
 2) Rendimento e densidade API incluem condensação de cabeça (estimado)
 3) Nem todo o líquido foi recuperado nesta operação
 4) Estes valores representam a recuperação total do produto a seguir à operação de reciclagem e presumem a remoção de aproximadamente 10% da fracção pesada que é reciclada até à extinção. Isto é, consequentemente, uma estimativa conservadora do rendimento, uma vez que parte da fracção pesada produzirá compostos mais leves que entram na corrente de produto, uma vez que nem toda a fracção pesada acaba como coque.

A densidade API aumentou de 11,0 na alimentação de crude pesado para cerca de 13 a cerca de 18,5 após o primeiro ciclo de tratamento e aumentos adicionais de cerca de 17 a cerca de 23 após um segundo tratamento de reciclagem. É observado um aumento semelhante em API para betume, com um API de cerca de 8,6 na alimentação, que aumenta para cerca de 12,4 após a primeira operação e para 16 a seguir à segunda operação. Com o aumento de API, está associado um aumento no rendimento de 77 para 87% após a primeira operação, para de 67 a 79% a seguir à segunda operação. Consequentemente, associada à produção de um produto mais leve, está uma diminuição no rendimento em líquido. Contudo, pode ser desejado um produto mais leve, melhorado, para transporte e a reciclagem do produto líquido consegue esse produto.

Exemplo 4: Tratamento em dois passos de crude pesado

Alimentação de crude pesado ou de betume também pode ser processada usando um processo pirolítico de dois passos que

compreende um primeiro passo, em que a alimentação é exposta a condições que conduzem ao craqueamento moderado dos componentes hidrocarboneto, de modo a ser evitado craqueamento excessivo e produção excessiva de gás e de coque. Os materiais mais leves são removidos a seguir ao processamento no primeiro passo e, os materiais pesados remanescentes, são submetidos a um craqueamento mais intenso a uma temperatura mais elevada. As condições de processamento no primeiro passo incluem uma temperatura de reactor variando de 510 a 530°C (são apresentados, abaixo, dados para 515°C) ao passo que, no segundo passo, foi empregue uma temperatura de 590° a 800°C dados para 590°C apresentados na Tabela 11). As razões de carga de transportador de calor para alimentação variam de 30:1 e os tempos de residência de 0,35 a 0,7 segundos para ambos os passos. Estas condições são delineadas com mais detalhe a seguir (Tabela 11).

Tabela 11: Operação em dois passos de crude pesado de Saskatchewan

Temp. Craq. °C	Viscosidade @80°C (cSt)	Rendimento %p/p	Densidade @15°C g/ml	API °	Rendimento ¹⁾ %Volume
515	5,3	29,8	0,943	18,6	31,4
590	52,6	78,9	0,990	11,4	78,1
515 & 590	nd	nd	nd	13,9	86,6
"nd" significa não determinado 1) Materiais condensáveis, leves, não foram capturados. Consequentemente, estes valores são estimativas conservadoras.					

Estes resultados indicam, que um craqueamento inicial, moderado, evita o craqueamento excessivo de materiais leves em gás e coque, seguido por um craqueamento mais intenso dos materiais mais pesado, produz um produto líquido caracterizado por API aumentada, exibindo, ainda, bons rendimentos em produto.

Outras operações usando processos de dois passos, envolveram injeção da alimentação a 150°C numa corrente de gás quente mantida a 515°C e entrada no reactor a 300°C (temperatura de processamento). O produto, compreendendo materiais mais leves (de baixo ponto de ebulição) foi separado e removido a seguir ao primeiro passo no sistema de condensação. Os materiais mais pesados, que se separaram no fundo do ciclone foram recolhidos e submetidos a uma craqueamento mais intenso no reactor, de modo a originar um

produto líquido de viscosidade reduzida e de elevado rendimento. As condições utilizadas no segundo passo foram uma temperatura de processamento entre 530°C e 590°C. O produto do segundo passo foi processado e recolhido.

Na sequência de um processo de dois passos o produto do primeiro passo (de baixo ponto de ebulição) é caracterizado por um rendimento de cerca de 30% em volume, uma API de cerca de 19 e uma redução de várias vezes na viscosidade da alimentação inicial. O produto da fracção de ponto de ebulição elevado, produzido a seguir a processamento da fracção reciclada no segundo passo, é caracterizado, tipicamente, por um rendimento superior a 75% em volume e uma densidade API de cerca de 12 e uma viscosidade reduzida relativamente à fracção de alimentação reciclada.

Exemplo 5: Tratamento em "passos múltiplos" de crude pesado e betume, usando alimentação para extinção no condensador primário.

Alimentação de crude pesado ou de betume também pode ser processada usando um processo pirolítico de "Passos Múltiplos" tal como delineado na Figura 5. Neste sistema, o reactor de pirólise descrito na US 5.792.340 é configurado de modo a que o condensador primário de recolha dirija o produto líquido para a linha de alimentação ao reactor e a alimentação é introduzida no sistema no condensador primário onde extingue os vapores de produto produzidos durante a pirólise.

As condições de processamento incluíram uma temperatura de reactor variando de 530°C a 590°C. Foram usadas razões de carga de transportador de calor para alimentação para a operação inicial e de reciclagem de cerca de 20:1 a 30:1 e tempos de residência de 0,35 a 1,2 segundos. Estas condições são delineadas em mais detalhe abaixo (Tabela 12). A seguir à pirólise da alimentação, a fracção mais leve é enviada para o condensador secundário ao passo que a fracção mais pesada do produto líquido obtido a partir do condensador primário é reciclada ao reactor para processamento adicional (Figura 5).

Tabela 12: Caracterização do produto líquido obtido a seguir a processamento passos múltiplos de crude pesado de Saskatchewan e betume

Temp. Craq. °C	Viscosidade @40°C (cSt)	Rendimento %p/p	Densidade @15,6°C g/ml	° API	Rendimento ¹⁾ %Volume
Crude Pesado					
543	80	62,6	0,9592	15,9	64,9
557	24	58,9	0,9446	18,2	62,1
561	53	70,9	0,9568	16,8	74,0
Betume					
538	40	61,4	0,9718	14,0	71,1

Os produtos líquidos produzidos a partir do processamento passos múltiplos da alimentação exibem propriedades adequadas para transporte com viscosidade muito reduzida até 6343 cSt (@40°C) para crude pesado e 30380 cSt (@40°C) para betume. De modo semelhante, a API aumentou de 11 (crude pesado) para de 15,9 a 18,2 e de 8,6 (betume) para 14,7. Para além disso, rendimentos para crude pesado nestas condições de reacção são de 59 a 68% para crude pesado e 82% para betume.

Tabela 13: Propriedades e SimDist de produtos líquidos preparados a partir de crude pesado usando o processo em passos múltiplos (para propriedades da alimentação ver Tabelas 1 e 5)

			R241*	R242**	R244***
Fracção	Temp (°C)	Dia 0	Dia 30	Dia 30	
Densidade @15,6°C	-	0,9592	0,9597	0,9465	0,9591
API	-	15,9	15,8	17,8	15,9
Viscosidade @40°C	-	79,7	83,2	25,0	49,1
Nafta Leve	<71	0,0	0,2	0,3	0,3
Nafta Leve/med.	71-100	0,0	0,1	0,2	0,3
Nafta Med.	100-166	0,1	0,4	2,5	1,8
Nafta/Querosene	166-193	0,6	0,6	1,8	1,5
Querosene	193-232	2,8	2,5	5,0	3,5
Diesel	232-327	21,8	21,0	23,1	18,9
VGO Leve	327-360	10,8	10,2	9,9	8,8
VGO Pesado	360-538	51,1	45,0	44,9	43,2
Resíduo. de Vácuo	>538	12,7	20,0	12,3	21,7
* temp. do reactor 543°C ** temp. do reactor 557°C *** temp. do reactor 561°C					

Nestas condições de operação, a API aumentou de 11 para 15,9 para 17,8. Foram conseguidos rendimentos em produto de 62,6 (%p/p; R241), 58,9 (%p/p; R242) e 70,9 (%p/p; R244), em conjunto com níveis de viscosidade muito reduzidos. Estes produtos líquidos foram substancialmente melhorados relativamente à alimentação e exibem propriedades adequadas para transporte em oleoduto.

Resultados de SimDist indicam que mais do que 50% dos componentes na alimentação se libertam a temperaturas acima de 538°C (fracção de resíduo de vácuo), ao passo que o produto líquido é caracterizado por compreender aproximadamente 78 a 87% do produto que são mais voláteis e se libertam abaixo de 538°C. A alimentação pode, ainda, ser caracterizada por aproximadamente 0,1% dos seus componentes se libertarem abaixo de 193°C (fracção nafta/querosene), vs. Aproximadamente 1,3 a 4,8% para o produto líquido. As fracções querosene e diesel também evidenciam diferenças significativas entre a alimentação e o produto líquido com 1% da fracção de alimentação a libertar-se entre 193-232°C vs. 2,8 a 5% para o produto líquido e com 8,7% (alimentação) e 18,9 a 23,1% (produto líquido) libertando-se a esta gama de temperatura (232-327°C; diesel). Colectivamente estes resultados mostram que uma proporção substancial do componentes com baixa volatilidade na alimentação foram convertidos em componentes de maior volatilidade (nafta leve, querosene e diesel) no produto líquido. Estes resultados evidenciam que o produto líquido é substancialmente melhorado e exhibe propriedades adequadas para transporte.

Tabela 14: Propriedades e SimDist de produtos líquidos preparados a partir de betume na sequência de processamento em dois passos (temp. do reactor 538°C; para propriedades da alimentação ver Tabelas 1, 8 e 9)

Fracção	Temp (°C)	R243
Densidade @15,6°C	-	0,9737
API	-	13,7
Viscosidade @40°C	-	45,4
Nafta Leve	<71	0,3
Nafta Leve/méd.	71-100	0,4
Nafta Med.	100-166	3,6
Nafta/Querosene	166-193	1,9

Fracção	Temp (°C)	R243
Querosene	193-232	4,4
Diesel	232-327	19,7
VGO Leve	327-360	9,1
VGO Pesado	360-538	41,1
Resíduo. de Vácuo	>538	19,5

Nestas condições de operação a API aumentou de 8,6 para cerca de 14. Foi obtido um rendimento em produto de 68,4 (%p/p) em conjunto com níveis de viscosidade muito reduzidos (de 30380 cSt @40°C na alimentação, para aproximadamente 45 cSt no produto líquido).

A análise por destilação simulada evidencia que mais do que 50% dos componentes na alimentação se libertam a temperaturas acima de 538°C (fracção de resíduo de vácuo) ao passo que 80,5% do produto líquido se liberta abaixo de 538°C. A alimentação pode ser, adicionalmente, caracterizada por aproximadamente 0,1% dos seus componentes se libertar abaixo de 193°C (fracção nafta/querosene), vs. 6,2% para o produto líquido. A fracção diesel também evidencia diferenças significativas entre a alimentação e o produto líquido com 8,7% (alimentação) e 19,7% (produto líquido) libertando-se a esta gama de temperatura (232-327°C). Colectivamente estes resultados mostram que uma porção substancial dos componentes com baixa volatilidade na alimentação foram convertidos em componentes de maior volatilidade (nafta leve, querosene e diesel) no produto líquido. Estes resultados evidenciam que o produto líquido é substancialmente melhorado e exhibe propriedades adequadas para transporte.

Exemplo 6: Caracterização adicional de gasóleo de vácuo (VGO)

Foi obtido gasóleo de vácuo (VGO) a partir de uma gama de alimentações de hidrocarboneto pesado, incluindo:

- Betume Athabasca (ATB; ATB-VGO(243) e ATB-VGO(255))
- Um VGO de tratamento de hidrogenação de betume Athabasca (Hydro-ATB);
- Uma mistura de resíduo de VGO Athabasca (resíduo ATB-VGO);

- Um resíduo ATB-VGO de tratamento de hidrogenação (resíduo de Hydro-ATB-VGO; obtido da mesma operação que ATB-255); e
- Um crude pesado de Kerrobert (KHC).

Estes produtos VGO foram obtidos usando os métodos delineados no Exemplo 4 (dois passos; a uma temperatura de reactor de 560°-578°C, com um tempo de residência de 1,209 segundos), com a excepção de ATB-VGO(255) que foi obtido usando o método do Exemplo 1 com um tempo de residência aumentado (1,705 segundos) e temperatura de reactor mais baixa (490°C). O produto líquido, na sequência do processamento térmico das alimentações anteriores foi destilado para a produção de uma fracção VGO usando procedimentos correntes descritos em ASTM D2892 e ASTM D5236.

Para o tratamento de hidrogenação do VGO de betume Athabasca, as condições de reactor foram as seguintes:

- Temperatura de reactor 382°C (720°F)
- Pressão do reactor 1,07 bar (15 psig);
- Velocidade espacial 0,5;
- Taxa de hidrogénio 3625 SCFB.

É proporcionado como controlo crude de Alaskan North Slope (ANS), preparado de crude em bruto usando procedimentos correntes na arte (ASTM D2892 e D5236).

As propriedades destes VGO são apresentadas na Tabela 15.

Tabela 15: Propriedades de VGO obtidos a partir de uma variedade de alimentações de crude pesado

	ATB-VGO -243	ATB-VGO -255	resíduo de ATB-VGO	KHC- VGO	ANS- VGO	Hydro- ATB-VGO
Densidade API	13,8	15,2	11,8**	15,5	21,7	22,4
Enxofre, %p/p	3,93	3,76	4,11**	3,06	1,1	0,27
Ponto de Anilina °C (°F*)	43 (110)	52 (125)	64-66 (148- 150)	48 (119)	76 (168)	56 (133,4)
* para ponto de anilina calculado ver Tabela 17 ** estimado						

As características de craqueamento de cada um dos VGO foram determinadas usando teste de Microactividade (MAT) nas condições seguintes (ver, também, Tabela 16):

- Temperatura de reacção 538°C (1000°C)
- Tempo de operação 30 segundos;
- Razão catalisador-para-crude 4,5;
- Catalisador de equilíbrio Catalisador de FCC

Os resultados de teste MAT são apresentados na Tabela 16 e indicam que a conversão de craqueamento de ATB-VGO (243) é de aproximadamente 63%, para KHC-VGO é de cerca de 6%, para ANS-VGO é de cerca de 73% e para Hydro-ATB-VGO é de cerca de 74%. Para além disso, a conversão do craqueamento para o resíduo de Hydro-ATB-VGO (obtido de ATB-255) é de cerca de 3% em volume superior ao do VGO da mesma operação (i.e. ATB-VGO-255). A modelação de resíduo de ATB-VGO e de resíduo de Hydro-ATB-VGO incorpora um dispositivo de arrefecimento do catalisador para manter a temperatura do regenerador dentro dos seus limites operacionais.

Tabela 16 - Resultados de Teste de Microactividade (MAT)

	ATB-VGO-243	ATB-VGO-255	KHC-VGO	ANS-VGO	Hydro-ATB-VGO 243	resíduo de ATB-VGO
Carga de Catalisador (gramas)	4,5054	4,5137	4,5061	4,5064	4,5056	4,5238
Carga de alimentação (gramas)	1,0694	1,055	1,0553	1,0188	1	1,0753
Razão Catalisador /Crude	4,2	4,3	4,3	4,4	4,5	4,2
Temperatura de Pré-aquecimento °C (°F)	546 (1015)	546 (1015)	546 (1015)	546 (1015)	546 (1015)	546 (1015)
Temperatura do Leito °C (°F)	538 (1000)	538 (1000)	538 (1000)	538 (1000)	538 (1000)	538 (1000)
Tempo de Injecção do Crude(seg.)	30	30	30	30	30	30
Conversão (%p/p)	62,75%	65,69%	65,92%	73,02%	74,08%	65,24%
H ₂ S Normalizado (%p/p)	2,22%	2,28%	1,90%	0,79%	0,13%	2,43%
H ₂	0,19%	0,16%	0,18%	0,17%	0,24%	0,16%
CH ₄	1,44%	1,24%	1,33%	1,12%	1,07%	1,34%
C ₂ H ₂	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C ₂ H ₄	1,01%	0,94%	1,05%	0,97%	0,93%	0,91%
C ₂ H ₆	1,03%	0,86%	0,94%	0,76%	0,66%	0,94%
C ₃ H ₄	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
C ₃ H ₆	4,11%	3,99%	4,39%	5,15%	4,55%	3,73%
C ₃ H ₈	1,01%	1,01%	1,06%	1,16%	1,01%	1,00%

	ATB-VGO-243	ATB-VGO-255	KHC-VGO	ANS-VGO	Hydro-ATB-VGO 243	residuo de ATB-VGO
C ₄ H ₆	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
1-C ₄ H ₈	0,90%	1,71%	1,02%	1,19%	1,09%	0,81%
1-C ₄ H ₈	0,96%	0,69%	0,92%	1,05%	0,83%	0,79%
c-2-C ₄ H ₈	0,69%	0,69%	0,81%	0,97%	0,80%	0,65%
t-2-C ₄ H ₈	0,98%	0,43%	1,13%	1,36%	1,14%	0,91%
1-C ₄ H ₁₀	2,58%	2,65%	3,20%	4,31%	4,59%	2,44%
N-C ₄ H ₁₀	0,38%	0,48%	0,50%	0,65%	0,63%	0,48%
C ₅ (430°F) 221°C	39,53%	43,54%	42,35%	49,10%	52,67%	41,97%
221-343°C (430°F-650°F)	23,29%	22,50%	22,30%	18,75%	18,92%	22,60%
343-427°C (650°F-800°F)	10,71%	8,86%	9,03%	6,06%	5,27%	8,85%
(800°F) 427°C	3,24%	2,94%	2,75%	2,17%	1,74%	3,31%
Coque	5,73%	5,04%	5,13%	4,28%	3,73%	6,69%
Balanço dos materiais	97,93%	98,04%	98,03%	96,59%	97,10%	98,16%

Os pontos de anilina foram determinados usando o Método ASTM D611. OS resultados, bem como a conversão e o rendimento, com base na % volume, são apresentados na Tabela 17A e B. Foram obtidos resultados semelhantes quando comparados numa base de %p/p (dados não apresentados). A conversão do craqueamento para ATB-VGO-243 e KHC-VGO e 21% e 16% em volume inferior à de ANS VGO. Para ATB de tratamento de hidrogenação é 5% em volume inferior a ANS-VGO.

Tabela 17A: Ponto de Anilina Medido numa base de % volume

	ANS-VGO %Vol AF	ATB-VGO-243 %Vol AF	Hydro-ATB-VGO %Vol AF	KHC-VGO %Vol AF	ATB-VGO-255 %Vol AF
Caudal de alimentação fresca: MBPD	68,6	68,6	68,6	68,6	68,6
Temperatura de saída de reactor °C (°F)	522 (971)	522 (971)	522 (971)	522 (971)	522 (971)
Temperatura da Alimentação Fresca °C (°F)	262 (503)	262 (503)	262 (503)	262 (503)	262 (503)
Temperatura do Regenerador °C (°F)	723 (1334)	876 (1609)	746 (1375)	850 (1562)	822 (1511)
Conversão	73,85	53,01	68,48	57,58	56,53
C ₂ e mais leves, %p/p AF	4,13	8,19	4,53	7,70	7,37
H ₂ S	0,54	1,37	0,12	1,18	1,35

	ANS-VGO %Vol AF	ATB-VGO-243 %Vol AF	Hydro-ATB- VGO %Vol AF	KHC-VGO %Vol AF	ATB-VGO- 255 %Vol AF
H ₂	0,18	0,21	0,22,	0,25	0,20
Metano	1,35	2,87	1,65	2,65	2,45
Etileno	1,00	1,37	1,31	1,51	1,31
Etano	1,07	2,36	1,23	2,11	2,06
Total C ₃	9,41	7,15	10,01	8,18	7,50
Propileno	7,37	5,79	7,81	6,54	6,06
Propano	2,04	1,35	2,20	1,64	1,44
Total C ₄	13,79	9,35	13,05	11,57	10,34
Isobutano	4,25	2,40	4,85	3,21	2,65
n-Butano	1,08	0,35	1,07	0,53	0,39
Total de Butenos	8,46	6,60	7,13	7,83	7,30
Gasolina (C ₅ -221°C (430°F))	58,46	35,35	51,56	39,43	38,58
LCGO 221°C-343°C (430- 650°F)	20,78	34,74	27,08	32,06	32,05
HCGO + DO 343°C (6,50°F)	5,37	12,25	4,44	10,36	11,42
Coque, %p/p	5,50	5,835,50	5,53	5,82	5,70
Densidade API	21,7	13,9	22,4	15,5	15,2
Ponto de Anilina: (Medido) (°F) °C	(168) 76	(110) 43	(133,4) 56	(119,0) 48	(125) 52

A diferença na conversão de ATB-VGO, KHC-VGO e Hydro-ATB-VGO relativamente a ANS-VGO (controlo) listados na Tabela 17A é superior ao esperado quando são considerados os resultados do teste MAT (Tabela 16). Isto acontece para ATB-VGO-243, ATB-VGO-255, KHC-VGO, Hydro-ATB-VGO, resíduo de ATB-VGO e resíduo de Hydro ATB-VGO. Para determinar se o ponto de anilina medido é ou não um indicador fiável de ATB-, KHC- e Hydro-VGO, o ponto de anilina foi calculado usando métodos correntes, conhecidos na arte, com base em dados de destilação e de densidade API. Os pontos de anilina calculados e as conversões do craqueamento para os vários VGO são apresentados nas Tabelas 17B e C.

Tabela 17B: Ponto de anilina Calculado numa base de %p/p

	ANS-VGO %Vol AF	ATB-VGO-243 %Vol AF	Hydro-ATB- VGO %Vol AF	KHC-VGO %Vol AF
Caudal de alimentação fresca: MBPD	68,6	68,6	68,6	68,6
Temperatura de saída de reactor °C (°F)	522 (971)	522 (971)	522 (971)	522 (971)
Temperatura da Alimentação Fresca °C (°F)	262 (503)	262 (503)	262 (503)	262 (503)
Temperatura do Regenerador °C (°F)	723 (1334)	796 (1464)	689 (1272)	751 (1383)
Conversão	73,85	57,45	74,25	62,98
C ₂ e mais leves, %p/p AF	4,13	6,79	3,53	6,05
H ₂ S	0,54	1,40	0,13	1,25
H ₂	0,18	0,17	0,18	0,16
Metano	1,35	2,14	1,21	1,86
Etileno	1,00	1,19	1,07	1,20
Etano	1,07	1,89	0,94	1,57
Total C ₃	9,41	7,33	10,10	8,27
Propileno	7,37	5,93	8,10	6,59
Propano	2,04	1,40	2,00	1,68
Total C ₄	13,79	10,76	15,26	12,18
Isobutano	4,25	2,75	5,01	3,37
N-Butano	1,08	0,41	1,18	0,54
Total Butenos	8,46	7,60	9,07	8,27
Gasolina (C ₅ -221°C (430°F))	58,46	39,71	57,07	45,57
LCGO (430-650°F) 221-343°C	20,78	30,85	22,20	27,70
HCGO + DO (650°F+) 343°C	5,37	11,70	3,55	9,32
Coque, %p/p FF	5,50	5,56	5,33	5,46
Densidade API (Alimentação)	21,7	13,8	22,4	15,5
Ponto de Anilina (°F) °C (Calc)	(168) 76	(135,0) 57	(158,0) 70	(144,0) 62

Tabela 17C: Ponto de anilina Calculado numa base de %p/p, continuação

	ATB-VGO - 255 Vol% FF	Hydro-ATB-VGO -255 Vol % FF	ATB-VGO resíduo Vol % FF	Hydro ATB-VGO resíduo Vol % FF
Caudal de alimentação fresca: MBPD	68,6	68,6	68,6	68,6
Temperatura saída de reactor °C (°F)	(971) 522	(971) 522	(971) 522	(971) 522
Temperatura da Alimentação Fresca °C (°F)	(503) 262	(503) 262	(503) 262	(503) 262
Temperatura do Regenerador °C (°F)	(1374) 746	(1238) 670	(1345*) 729	(1345*) 729
Conversão	60,86	75,29	83,82	72,34
C ₂ e mais leves, %p/p AF	6,13	3,36	4,80	4,13
H ₂ S	1,42	0,12	1,55	0,04
H ₂	0,14	0,17	0,18	0,60
Metano	1,85	1,13	1,43	1,56
Etileno	1,10	1,04	0,48	0,79
Etano	1,63	0,89	1,17	1,14
Total C ₃	7,54	10,44	7,66	8,49
Propileno	6,07	8,62	5,97	6,76
Propano	1,47	1,82	1,69	1,73
Total C ₄	11,58	16,56	12,99	12,60
Isobutano	2,96	4,96	3,34	3,75
N-Butano	0,44	1,19	0,49	0,99
Total Butenos	8,18	10,40	9,16	7,85
Gasolina (C ₅ -221°C (430°F))	43,38	36,87	45,61	56,66
LCGO (430-650°F) 221- 343°C	28,61	21,09	26,28	21,59
HCGO + DO (650°F+) 343°C	10,52	3,62	9,89	6,06
Coque %p/p AF	5,43	5,30	7,54	6,42
Densidade API	15,2	23,9	11,8	20,0

	ATB-VGO - 255 Vol% FF	Hydro-ATB-VGO -255 Vol % FF	ATB-VGO resíduo Vol % FF	Hydro ATB-VGO resíduo Vol % FF
(Alimentação)				
Ponto de Anilina (°F) °C (Calc)	(145) 63	(168) 76	(148,0) 64	(170,0) 77

Com base nos pontos de anilina calculados, os pontos de anilina aumentaram todos e estão mais de acordo com os dados determinado por teste MAT. Por exemplo, o pontos de anilina de:

- ATB-VGO-243 é (135°F) 57°C
- ATB-VGO-255 é (145°F) 63°C
- KHC-VGO-243 é (144°F) 62°C
- Resíduo de ATB-VGO é (148°F) 64°C
- Hydro-ATB-VGO é (158°F) 70°C
- Resíduo de Hydro-ATB-VGO é (170°F) 77°C

Não há alteração no ponto de anilina ou no rendimento em produto para ANS-VGO (controlo). Em conjunto com o aumento nos pontos de anilina calculados, aumentaram os rendimentos em produto que é consistente com as diferenças resultados MAT do craqueamento da Tabela 16.

Estes resultados indicam que os VGO preparados a partir de produtos líquidos, na sequência de processamento térmico rápido, tal como aqui descrito (e.g. ATB-VGO, KHC-VGO e Hydro-ATB-VGO) são substancialmente diferentes de VGO obtidos a partir de alimentações semelhantes que foram apenas processadas usando métodos convencionais (e.g. destilação), por exemplo ANS-VGO. Análise adicional dos VGO obtidos na sequência de processamento térmico rápido indicam que eles são caracterizados por terem perfil de hidrocarbonetos único compreendendo cerca de 38% de mono-aromáticos mais aromáticos tiofeno. Estes tipos de moléculas têm uma pluralidade de cadeias secundárias disponíveis para craqueamento e proporcionam níveis mais elevados de conversão.

Lisboa, 2012-01-26

REIVINDICAÇÕES

1. VGO caracterizado por i) um ponto de anilina, medido, de 43,3°C (110°F) a 54,4°C (130°F) determinado usando o método ASTM D611 e ii) um ponto de anilina, calculado, de 51,7°C (125°F) a 76,7°C (170°F), calculado usando destilação calibrada e dados de densidade API referentes ao VGO.

2. VGO de acordo com a reivindicação 1, caracterizado, adicionalmente, por ter um perfil de hidrocarboneto compreendendo 38% de mono-aromáticos.

3. VGO de acordo com a reivindicação 1, em que o VGO é VGO de tratamento de hidrogenação.

4. Método de produção de gasóleo de vácuo (VGO) definido em qualquer uma das reivindicações 1-2, compreendendo:

I) melhoramento de uma alimentação de hidrocarboneto pesado por um método compreendendo:

- i) introdução de um transportador de calor num reactor de escoamento ascendente;
- ii) introdução da referida alimentação de hidrocarboneto pesado no referido reactor de escoamento ascendente em, pelo menos uma localização acima daquela do transportador de calor em partículas, de modo a razão de carga do referido transportador em partículas para a referida alimentação de hidrocarboneto pesado seja de 10:1 a 200:1, em que o referido reactor de escoamento ascendente é operado a uma temperatura inferior a 750°C;
- iii) deixar que a referida alimentação de hidrocarboneto pesado interaja com o referido transportador de calor, com um tempo de residência inferior a 5 segundos para a produção de uma corrente de produto;
- iv) separação da referida corrente de produto do referido transportador de calor em partículas;
- v) regeneração do referido transportador de calor; e
- vi) recolha de um produto gasoso e líquido da referida corrente de produto,

II) destilação do VGO do produto líquido.

5. Método de acordo com a reivindicação 4, no qual no referido passo de introdução (passo ii)) a referida razão de carga é de 20:1 a 30:1.

6. Método de acordo com a reivindicação 4, no qual no referido passo de introdução (passo ii)), a referida alimentação de hidrocarboneto pesado é crude pesado ou betume.

7. Método de acordo com a reivindicação 4, no qual no qual no referido passo de interação (passo iii)), a referida corrente de uma primeira operação de pirólise é separada numa fracção leve e numa fracção pesada, sendo a referida fracção leve recolhida da referida corrente de produto e a referida fracção pesada é reciclada para o referido reactor de escoamento ascendente para processamento adicional numa segunda operação de pirólise para a produção de uma segunda corrente de produto.

8. Método de acordo com a reivindicação 7, no qual o referido processamento adicional inclui a mistura da referida fracção mais pesada com o referido transportador de calor em partículas, em que o referido transportador de calor em partículas da segunda operação de pirólise está à mesma temperatura, ou a uma temperatura superior, à usada no processamento da referida alimentação na referida primeira operação de pirólise.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, no qual a referida fracção mais pesada é adicionada a uma alimentação não processada antes de ser introduzida no referido reactor de escoamento ascendente para a referida segunda operação de pirólise.

10. Método de acordo com as reivindicações 7, 8 ou 9 no qual a temperatura do referido reactor de escoamento ascendente na referida primeira operação de pirólise é de 300°C a 590°C e a temperatura do referido reactor de escoamento ascendente na referida segunda operação de pirólise é de 530°C a 700°C e em que o referido tempo de

residência na referida segunda operação de pirólise é o mesmo, ou superior, ao tempo de residência da referida primeira operação de pirólise.

11. Método de acordo com as reivindicações 8, 9 ou 10 no qual o referido transportador de calor em partículas é separado da referida segunda corrente de produto, sendo recolhido um segundo produto da referida segunda corrente de produto.

12. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 7 a 11 no qual a referida corrente de produto da referida primeira operação de pirólise é tratada num condensador quente antes da recuperação da referida fracção leve e da referida fracção pesada.

Lisboa, 2012-01-26

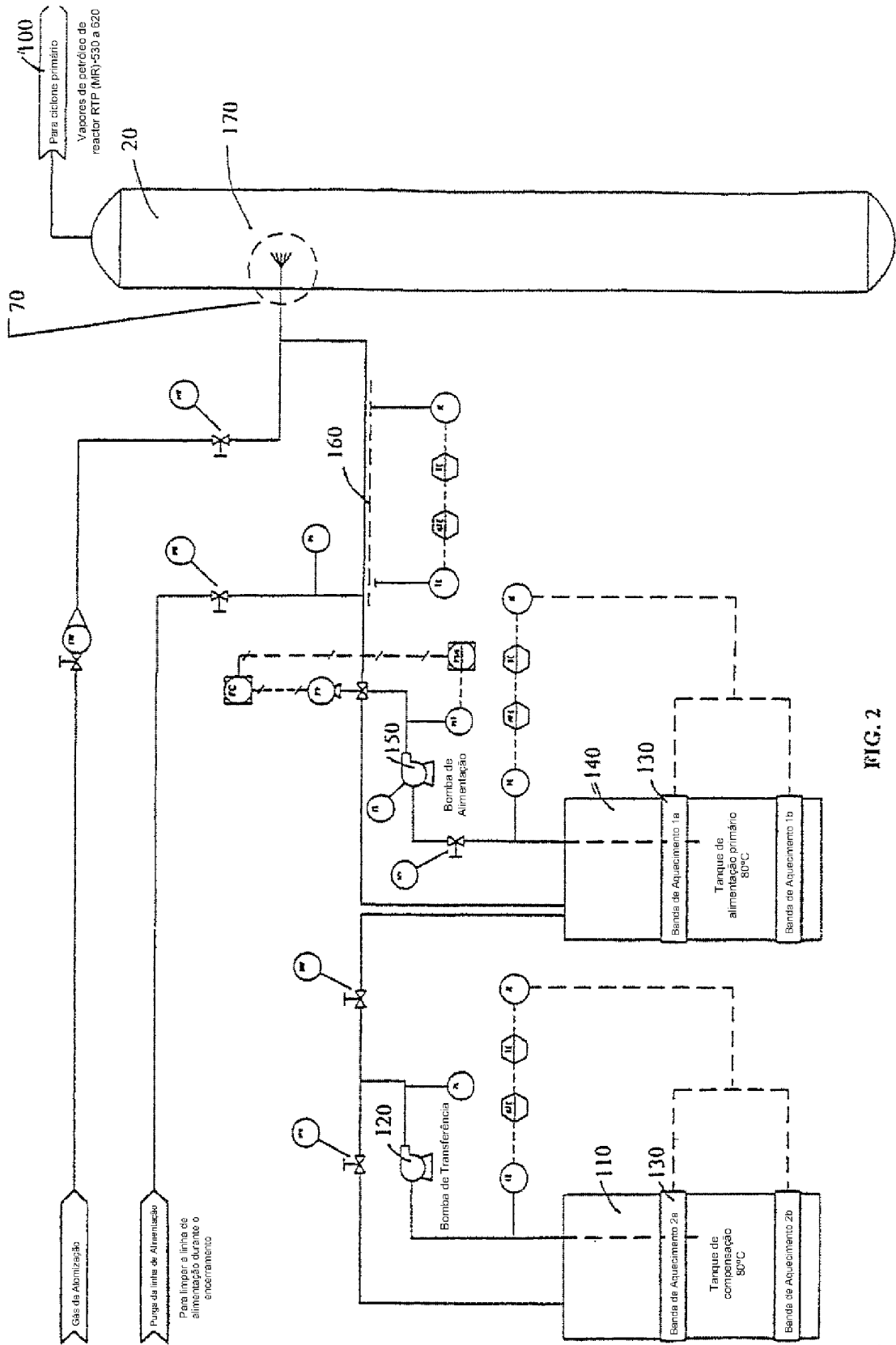


FIG. 2

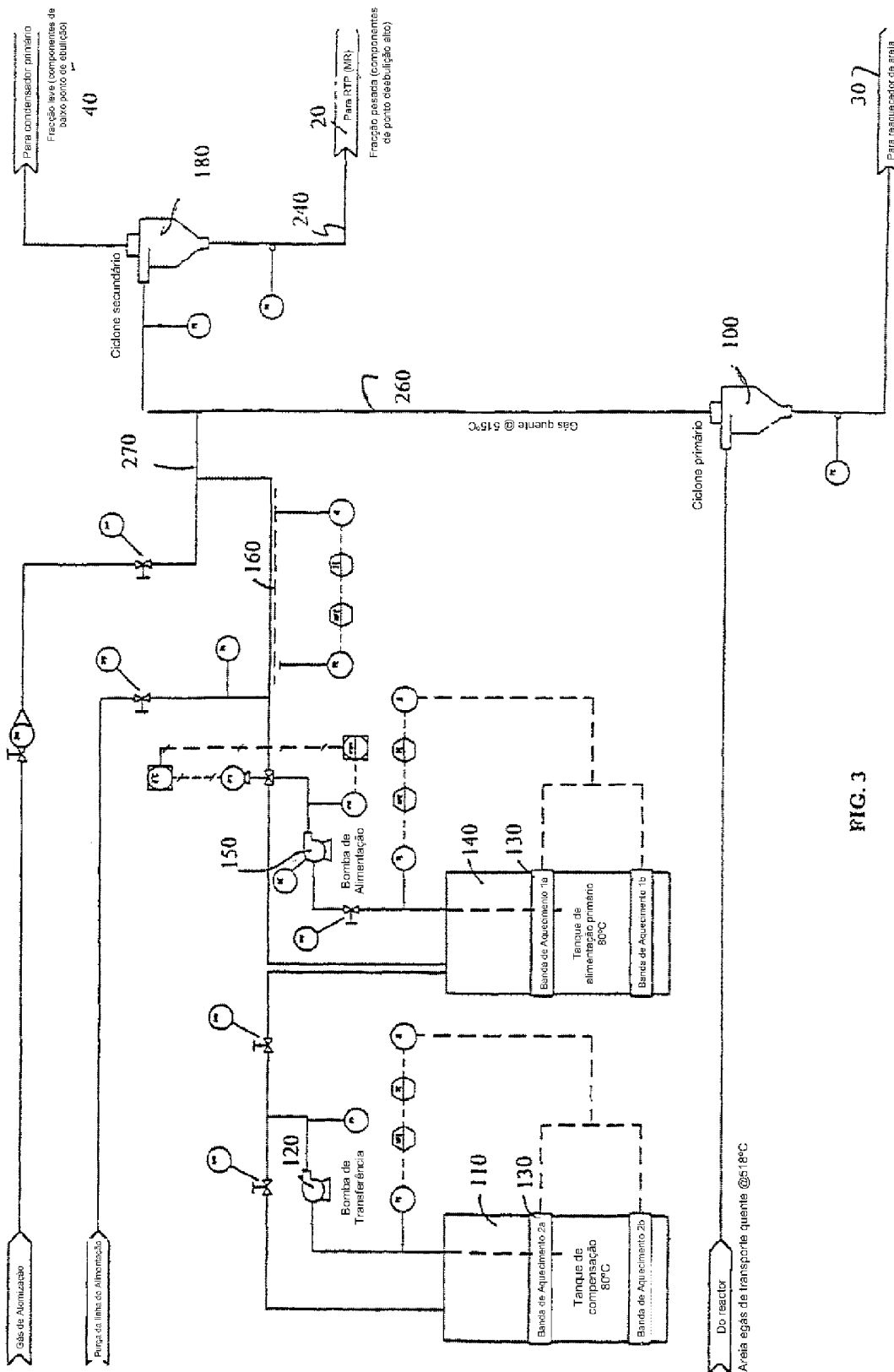


FIG. 3

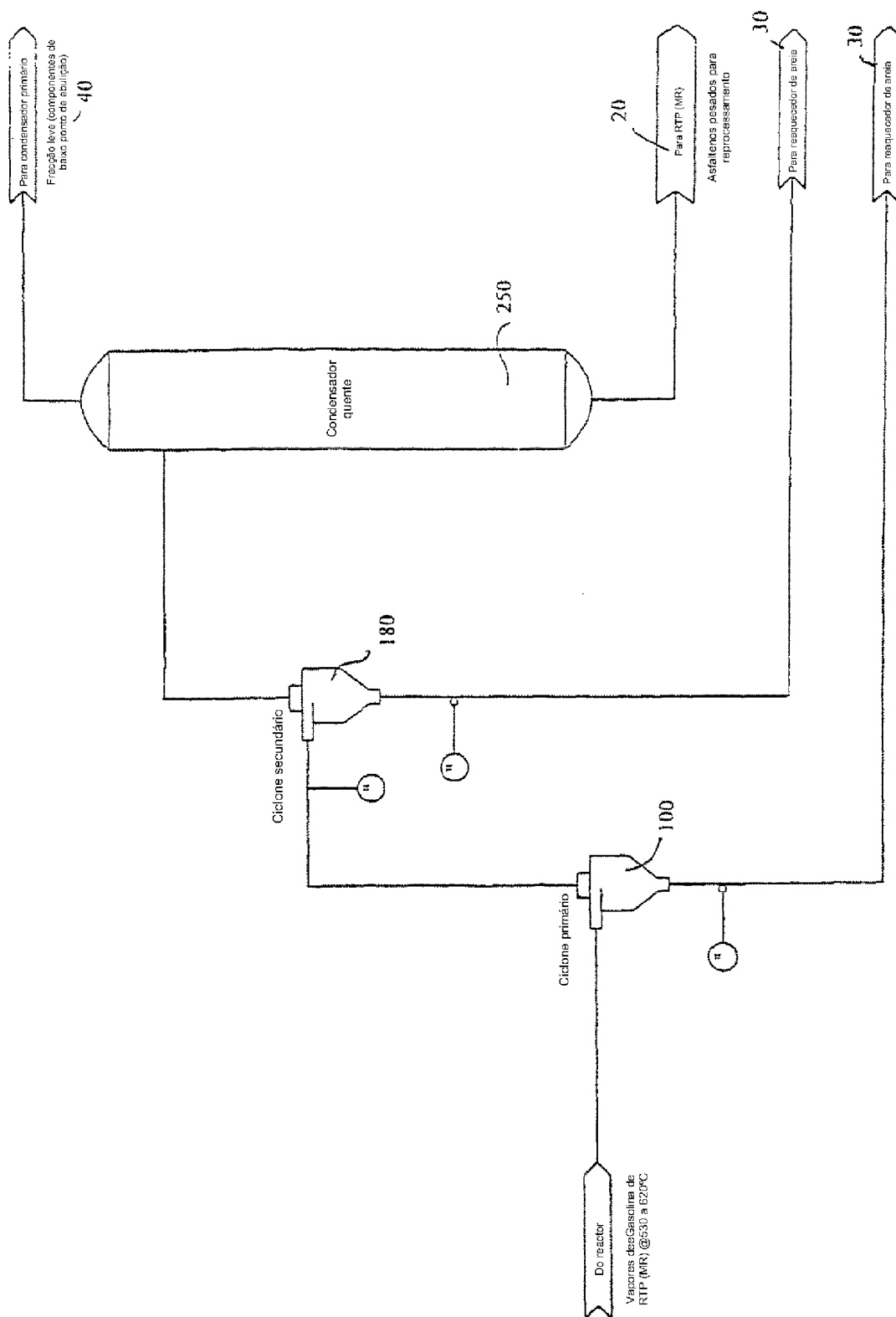


FIG. 4

Marca	Descrição	LEGENDA
A	Alimentação (1')	Alimentação (1')
B	Areia para regenerador	Areia para regenerador
C	Areia para reactor	Areia para reactor
D	Gás de combustão	Gás de combustão
E	Produto (1')	Produto (1')
F	Produto (2')	Produto (2')
G	Produto do desumidificador	Produto do desumidificador
H	Produto do filtro de recuperação	Produto do filtro de recuperação melhorada
I	Gás produto	Gás produto
J	Alimentação do reactor	Alimentação do reactor
K	Líquido do mini-condensador	Líquido do mini-condensador
L	Gás do mini-condensador	Gás do mini-condensador
M	Desumidificador quente	Desumidificador quente
N	Líquido produto	Líquido produto
PL	Areia fresca	Areia fresca
FS	Areia do reaquecedor	Areia do reaquecedor
RH		

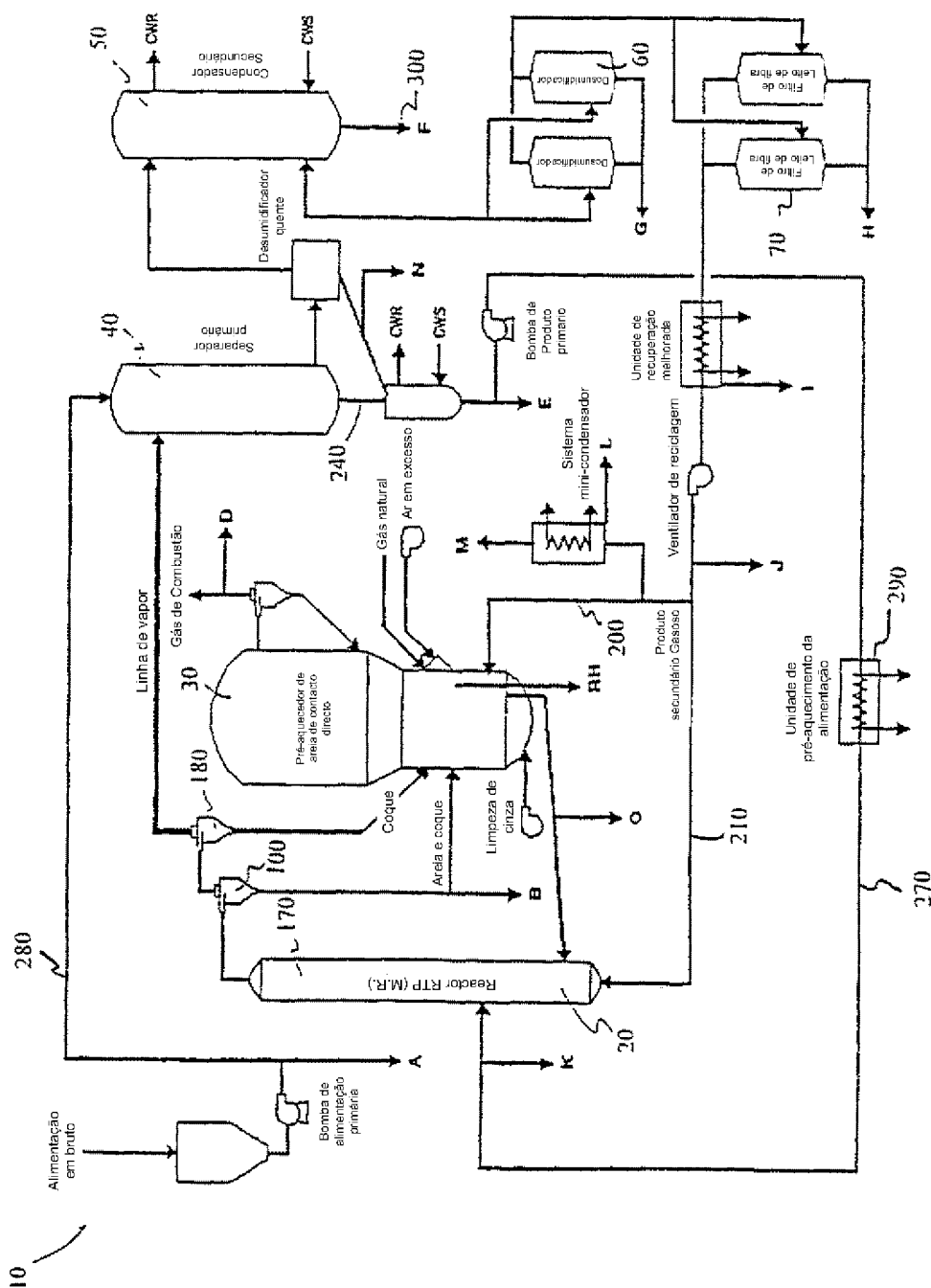


FIG. 5