



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

**(11) PI 0820360-1 B1**

**(22) Data do Depósito:** 24/11/2008

**(45) Data de Concessão:** 25/04/2017



---

**(54) Título:** PROCESSO PARA BENEFICIAR ÓLEO PESADO POR ÁGUA PRESSURIZADA QUENTE E PRÉ-MISTURADOR DE GERAÇÃO DE ONDA ULTRASSÔNICA

**(51) Int.Cl.:** C10G 31/08; B01J 19/10; C10G 45/26; C10G 47/32; C10G 9/00

**(30) Prioridade Unionista:** 28/11/2007 US 60/990,648, 28/11/2007 US 60/990,658, 28/11/2007 US 60/990,662, 28/11/2007 US 60/990,641, 28/11/2007 US 60/990,670

**(73) Titular(es):** SAUDI ARABIAN OIL COMPANY. ARAMCO SERVICES COMPANY

**(72) Inventor(es):** KI-HYOUK CHOI; ALI AL-SHAREEF

**PROCESSO PARA BENEFICIAR ÓLEO PESADO POR ÁGUA PRESSURIZADA  
QUENTE E PRÉ-MISTURADOR DE GERAÇÃO DE ONDA ULTRASSÔNICA**

**Pedidos relacionados**

5           Esse pedido de patente reivindica prioridade aos  
pedidos de patente provisórios US números de série  
60/990.648; 60/990.662; 60/990.658; 60/990.670 e  
60/990.641; depositados em 28 de novembro de 2008, que são  
todos incorporados na íntegra a título de referência.

**Campo técnico da invenção**

10           A presente invenção refere-se a processo para  
beneficiar óleo pesado por contatar o óleo pesado com  
fluido de água supercrítica. Em particular, o processo de  
beneficiamento hidrotérmico é acelerado por pré-misturar a  
água e óleo pesado utilizando um gerador de onda  
15           ultrassônica. Além disso, o processo é realizado sem o uso  
de um fornecimento externo de hidrogênio para produzir óleo  
bruto de valor elevado tendo baixo teor de enxofre, baixo  
teor de nitrogênio e baixo teor de impurezas metálicas para  
uso como insumo de hidrocarboneto.

20           **Antecedentes da invenção**

A demanda mundial para produtos de petróleo  
aumentou dramaticamente nos últimos anos, esgotando grande  
parte dos reservatórios de óleo bruto leve, de alto valor,  
conhecidos. Conseqüentemente, as companhias de produção  
25           voltaram seu interesse para o uso de óleo pesado, de baixo  
valor para atender as demandas cada vez mais crescentes do  
futuro. Entretanto, como os métodos de refinação atuais  
utilizando óleo pesado são menos eficientes do que aqueles  
utilizando óleos crus leves, as refinarias que produzem  
30           produtos de petróleo a partir de óleos crus mais pesados  
devem refinar volumes maiores de óleo bruto mais pesado  
para obter o mesmo volume de produto final. Infelizmente,  
isso não leva em conta o aumento esperado da demanda

futura. Exacerbando adicionalmente o problema, muitos países implementaram ou planejam implementar regulações mais rigorosas sobre as especificações do combustível de transporte à base de petróleo. Conseqüentemente, a indústria de petróleo está procurando encontrar novos métodos para tratar óleo bruto pesado antes de refinar em um esforço para atender a demanda cada vez mais crescente por insumos de petróleo e aperfeiçoar a qualidade de óleos disponíveis utilizados em processos de refinaria.

Em geral, o óleo pesado provê quantidades menores dos destilados médio e leve mais valiosos. Adicionalmente, óleo pesado contém genericamente quantidades aumentadas de impurezas, como enxofre, nitrogênio e metais, todos os quais exigem quantidades aumentadas de hidrogênio e energia para hidrocessamento para atender regulações rigorosas sobre teor de impureza no produto final.

Óleo peado, que é genericamente definido como definido como fração inferior de destilação a vácuo e atmosférica, também contém um elevado teor de asfalteno, baixo rendimento de destilados médios, elevado teor de enxofre, elevado teor de nitrogênio e elevado teor de metal. Essas propriedades tornam difícil refinar óleo pesado por processos de refinação convencionais para produzir produtos de petróleo finais com especificações que atendam regulações rigorosas do governo.

Óleo pesado de baixo valor pode ser transformado em óleo leve de valor elevado por craqueamento da fração pesada utilizando vários métodos conhecidos na técnica. Convencionalmente, craqueamento e limpeza foram realizados utilizando um catalisador em temperaturas elevadas na presença de hidrogênio. Entretanto, esse tipo de hidrocessamento tem uma limitação definitiva no processamento de óleo corrosivo e pesado.

Adicionalmente, destilação e/ou hidroprocessamento de insumo bruto pesado produzem quantidades grandes de asfalteno e hidrocarbonetos pesados, que devem ser adicionalmente craqueadas e hidrotratadas para serem utilizadas. Processos convencionais de hidrocraqueamento e hidrotratamento para frações pesadas e asfaltênicas também exigem investimentos elevados de capital e processamento substancial.

Muitas refinarias de petróleo executam hidroprocessamento convencional após destilar óleo em várias frações, com cada fração sendo hidroprocessada separadamente. Portanto, refinarias devem utilizar as operações de unidade complexas para cada fração. Além disso, quantidades significativas de hidrogênio e catalisadores caros são utilizados em processos convencionais de hidrocraqueamento e hidrotratamento. Os processos são realizados sob condições de reação severas para aumentar o rendimento do óleo pesado em direção a destilados médios mais valiosos e remover impurezas como enxofre, nitrogênio e metais.

Atualmente, grandes quantidades de hidrogênio são utilizadas para ajustar as propriedades de frações produzidas de processos de refinação convencionais para atender especificações de baixo peso moleculares exigidas para os produtos finais; remover impurezas como enxofre, nitrogênio e metal; e aumentar a razão de hidrogênio para carbono da matriz. Hidrocraqueamento e hidrotratamento de frações pesadas e asfaltênicas são exemplos de processos que exigem grandes quantidades de hidrogênio, ambos os quais resultam no catalisador tendo um ciclo de vida reduzido.

Água supercrítica foi utilizada como meio de reação para craquear hidrocarbonetos com a adição de uma

fonte externa de hidrogênio. Água tem um ponto crítico em aproximadamente 374 °C e aproximadamente 22,1 MPa. Acima dessas condições, o limite de fase entre líquido e gás para água desaparece, com a água supercrítica resultante apresentando elevada solubilidade em direção a compostos orgânicos e elevada miscibilidade com gases.

5  
10  
15  
20

Água pressurizada quente provê um meio de reação para os componentes pesados serem craqueados em hidrocarbonetos com baixo peso molecular através da facilitação de difusão de massa, transferência de calor, transferência de hidrogênio intra- ou inter-molecular, estabilização de compostos radicais para suprimir formação de coque e remover impurezas como enxofre, nitrogênio e moléculas contendo metal. Embora o mecanismo exato da remoção de impureza não tenha sido identificado, as impurezas enviadas parecem ser concentradas no coque ou fração pesada dos produtos beneficiados. Através do uso de água supercrítica, essas impurezas são oxidadas ou de outro modo modificadas para evitar efeitos prejudiciais. Os princípios básicos de extração de fluido supercrítica são delineados no Kirk Othmer Encyclopledia of Chemical Technology, 3ª edição, John Wiley & Sons, Volume suplementar, pág. 872-893 (1984).

25  
30

Entretanto, o uso de água supercrítica para beneficiar óleo bruto pode ter sérias desvantagens. Moléculas de hidrocarboneto pesadas dissolvem em água supercrítica muito mais lentamente do que suas correspondentes mais leves. Além disso, moléculas asfáltênicas, que têm uma estrutura emaranhada, não desemaranham facilmente com água supercrítica. Conseqüentemente, as porções das moléculas de hidrocarboneto pesadas que não façam contato com a água supercrítica decompõem termicamente por si próprias,

resultando em grandes quantidades de coque. Portanto, a reação do óleo bruto com água supercrítica utilizando métodos atuais leva ao acúmulo de coque dentro do reator.

5 Quando coque acumula dentro de um reator, o coque atua como um isolador e bloqueia efetivamente o calor de irradiar por todo o reator, levando a custos aumentados de energia, uma vez que o operador deve aumentar a temperatura operacional para compensar o acúmulo. Além disso, coque acumulado pode também aumentar a queda de pressão em toda a  
10 linha de processo, causando aumentos adicionais em custos de energia.

Uma das causas de formação de coque utilizando água supercrítica é atribuível à disponibilidade limitada de hidrogênio. Várias propostas foram sugeridas para  
15 fornecer hidrogênio externo para um hidrocarboneto de alimentação tratado com fluido de água supercrítica. Por exemplo, gás de hidrogênio pode ser adicionado diretamente ao fluxo de alimentação. Monóxido de carbono também pode ser adicionado diretamente ao fluxo de alimentação para  
20 gerar hidrogênio através de uma reação de deslocamento de gás-água (WGS) entre monóxido de carbono e água. Substâncias orgânicas como ácido fórmico também podem ser adicionados ao fluxo de alimentação para gerar hidrogênio através de uma reação WGS com monóxido de carbono, que é  
25 produzido a partir da decomposição de substâncias orgânicas adicionadas e água. Adicionalmente, uma pequena quantidade de oxigênio pode ser incluída no fluxo de alimentação para permitir oxidação na matriz de alimentação para gerar monóxido de carbono. Esse monóxido de carbono pode ser  
30 então utilizado em uma reação WGS para produzir hidrogênio. Entretanto, a alimentação de qualquer gás externo em um fluxo líquido aumenta custos e introduz complexidade adicionada ao processo.

Uma outra solução possível para evitar acúmulo de coque é aumentar o tempo de residência do óleo pesado no reator para dissolver todos os hidrocarbonetos em água supercrítica; entretanto, a economia geral do processo seria reduzida. Adicionalmente, aperfeiçoamentos no projeto de reator podem ser úteis; entretanto, isso exigiria grandes gastos em custos de projeto e poderia finalmente não provar ser vantajoso. Portanto, há necessidade de um processo para facilitar o contato eficiente de óleo pesado com água supercrítica, o que não resulta em grandes quantidades de coque ou aumentos substanciais em custos operacionais.

Como observado anteriormente, coqueificação resulta do contato ineficiente das moléculas de hidrocarboneto pesadas com a água supercrítica. Portanto, para limitar a produção de coque de baixo valor, seria vantajoso fornecer um processo que aumentasse a capacidade da água supercrítica contatar uma porção maior dos hidrocarbonetos pesados.

Além disso, seria desejável ter um processo aperfeiçoado para beneficiar óleo pesado com fluido de água supercrítica que não exige fornecimento externo de hidrogênio nem a presença de um catalisador externamente fornecido. Seria vantajoso criar um processo e aparelho que permita beneficiamento do óleo pesado, em vez das frações individuais, para atingir as qualidades desejadas de tal modo que o processo de refinação e várias instalações de suporte possam ser simplificadas.

Adicionalmente, seria vantajoso ter um processo aperfeiçoado que não exigisse equipamento ou instalações complexas associadas a outros processos que exigem sistemas de remoção de coque ou fornecimento de hidrogênio de modo que o processo possa ser implementado no local de produção.

### Sumário da invenção

A presente invenção é dirigida a um processo que atende pelo menos a uma dessas necessidades. A presente invenção inclui um processo para beneficiar óleo pesado na ausência de hidrogênio externamente fornecido. O processo genericamente inclui combinar óleo pesado com uma alimentação de água na zona de mistura para formar uma mistura de água/óleo pesado e submeter a mistura de água/óleo pesado a ondas ultrassônicas antes do craqueamento dos componentes pesados da mistura de água/óleo pesado utilizando água supercrítica. As ondas sônicas rompem a fração de moléculas de hidrocarboneto pesadas e facilitam mistura com a água, formando uma fase semelhante à emulsão mencionada aqui como uma submicromulsão. Essa submicromulsão contém gotículas de óleo que têm genericamente um diâmetro médio menor do que 1 micron, e a submicromulsão é criada sem um emulsificante químico externamente fornecido.

Em uma modalidade da presente invenção, o processo para beneficiar óleo pesado inclui combinar o óleo pesado com a alimentação de água em uma zona de mistura para formar uma mistura de água/óleo pesado. Em uma modalidade, a temperatura da mistura de água/óleo pesado não excede 150 °C. A modalidade inclui adicionalmente submeter a mistura de água/óleo pesado a ondas sônicas. As ondas ultrassônicas reduzem o tamanho das gotículas de óleo que já são suspensas na fase de água a um diâmetro menor do que 1 micron, criando a submicromulsão. A submicromulsão é então bombeada através de uma zona de pré-aquecimento utilizando um meio de bombeamento de pressão elevada. Em uma modalidade, o meio de bombeamento de pressão elevada é uma bomba de pressão elevada; entretanto, uma pessoa com conhecimentos comuns na técnica reconhecerá outros meios

aceitáveis. A bomba de pressão elevada aumenta a pressão d submicromulsão a uma pressão alvo que excede a pressã crítica da água. Enquanto a submicromulsão est compreendida na zona de pré-aquecimento, a submicromulsão submetida a uma primeira temperatura alvo que está na faix de aproximadamente 150 °C a 350 °C, criando uma emulsã pré-aquecida. A modalidade também inclui alimentar submicromulsão pré-aquecida em uma zona de reação submeter a submicromulsão pré-aquecida a uma segund temperatura alvo que está em ou acima da temperatur crítica de água, de tal modo que pelo menos uma porção d hidrocarbonetos da submicromulsão pré-aquecida é submetid a craqueamento para criar uma mistura adaptada quente. zona de reação inclui um reator principal tendo uma porçã interior, o reator principal operável para resistir temperaturas e pressões em excesso da temperatura crítica pressão crítica da água, e a zona de reação send essencialmente isenta de um catalisador externament fornecido e essencialmente isenta de uma fonte d hidrogênio externamente fornecida. Desse modo, a mistur adaptada quente é essencialmente isenta de um catalisado externamente fornecido e essencialmente isenta de uma font de hidrogênio externamente fornecida. A modalidade pod incluir ainda remover a mistura adaptada quente a partir d zona de reação, resfriando a mistura adaptada quente par formar uma mistura adaptada resfriada, e separar a mistur adaptada resfriada para criar óleo beneficiado e água recuperada, em que o óleo beneficiado é um óleo pesad beneficiado tendo quantidades reduzidas de asfalteno enxofre, nitrogênio ou substâncias contendo metal e comparação com o óleo pesado.

Preferivelmente, a água recuperada é oxidada so condições supercríticas para formar um fluxo de água

tratada, em que o fluxo de água tratada é então reciclado de volta para o processo por combinar o fluxo de água tratada com a alimentação de água. Em outra modalidade, a energia térmica contida na mistura adaptada quente a partir da zona de reação e/ou o fluxo de água tratada a partir da etapa de oxidação pode ser capturada e tornada operável para uso para troca térmica em qualquer lugar no processo em que a energia térmica pode ser utilizada.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, a zona de mistura compreende um gerador de onda ultrassônica, que é preferivelmente um gerador de onda ultrassônica do tipo vareta, um gerador de onda ultrassônica do tipo moeda, ou combinações dos mesmos. Adicionalmente, a etapa de misturar o óleo pesado com a alimentação de água pode compreender utilizar ondas ultrassônicas produzidas a partir do gerador de onda ultrassônica para produzir o efeito de mistura, em que as ondas ultrassônicas operam em uma frequência, preferivelmente de aproximadamente 10 a 50 kHz, e mais preferivelmente de aproximadamente 20 a 40 kHz. A mistura de água/óleo pesado tem um tempo de residência na zona de mistura, que está preferivelmente na faixa de 10 a 120 minutos. Ainda em outra modalidade adicional, o reator principal pode ser um reator verticalmente orientado, de tal modo que a submicromulsão pré-aquecida flui para baixo através do reator verticalmente orientado.

Em uma modalidade alternativa da presente invenção, o processo para beneficiar óleo pesado em um ambiente livre de um catalisador externamente fornecido ou fonte de hidrogênio externamente fornecido inclui misturar óleo pesado com a alimentação de água em uma zona de mistura para formar uma mistura de água/óleo pesada, a mistura de água/óleo pesada sendo misturada em uma

temperatura levemente elevada em que a temperatura levemente elevada não excede 150 graus C. As temperaturas levemente elevadas podem ser obtidas por aquecer o fluxo de alimentação antes da mistura, ou por aquecer a mistura de água/óleo pesado na zona de mistura. Temperaturas levemente elevadas são temperaturas que são levemente elevadas em comparação com temperatura ambiente. Temperaturas elevadas exemplares incluem temperaturas na faixa de 50 - 150 graus C.

Essa modalidade alternativa inclui adicionalmente submeter a mistura de água/óleo pesado a ondas ultrassônicas, desse modo criando a submicromulsão, bombeando a submicromulsão em uma pressão que excede a pressão crítica da água a uma zona de pré-aquecimento, e aquecendo a submicromulsão na zona de pré-aquecimento a uma primeira temperatura alvo que está na faixa de aproximadamente 150 °C a 350 °C para formar a submicromulsão pré-aquecida. A submicromulsão pré-aquecida é então alimentada para dentro da zona de reação e a temperatura é aumentada na zona de reação para uma segunda temperatura alvo que está em ou acima da temperatura crítica da água. Isso faz com que pelo menos um pouco dos hidrocarbonetos da submicromulsão pré-aquecida seja submetido a craqueamento, formando uma mistura adaptada quente. Adicionalmente, a zona de reação é essencialmente livre de um catalisador externamente fornecido e essencialmente livre de uma fonte de hidrogênio externamente fornecida. A mistura adaptada quente é então resfriada e despressurizada para formar uma mistura adaptada despressurizada. A mistura adaptada despressurizada é então separada em uma porção de gás e uma porção de líquido utilizando pelo menos um separador de gás-líquido, e a porção de líquido é adicionalmente

separada em óleo beneficiado e um fluxo de água recuperada utilizando pelo menos um separador de água-óleo. O óleo beneficiado recuperado pelo menos um separador de água-óleo é coletado, em que o óleo beneficiado é um óleo pesado beneficiado tendo quantidades reduzidas de asfalteno, enxofre, nitrogênio ou substâncias contendo metal como comparado com o óleo pesado.

A água recuperada é oxidada sob condições supercríticas para formar um fluxo de água tratada, em que o fluxo de água tratada é então reciclado de volta para o processo por combinar o fluxo de água tratada com a alimentação de água. Em uma modalidade, a energia térmica contida na mistura adaptada quente a partir da zona de reação e/ou o fluxo de água tratada a partir da etapa de oxidação pode ser capturada e tornada operável para uso por troca de calor em qualquer outro lugar no processo.

Em uma modalidade adicional da presente invenção, a zona de mistura compreende um gerador de onda ultrassônica, que é preferivelmente um gerador de onda ultrassônica do tipo vareta, um gerador de onda ultrassônica do tipo moeda, ou combinações dos mesmos. Adicionalmente, a etapa de misturar o óleo peado com a alimentação de água pode incluir utilizar ondas ultrassônicas produzidas a partir do gerador de onda ultrassônica para produzir o efeito de mistura, em que as ondas ultrassônicas operam em uma frequência, preferivelmente de aproximadamente 10 a 50 kHz, e mais preferivelmente de aproximadamente 20 a 40 kHz. A mistura de água/óleo pesado tem um tempo de permanência na zona de mistura, que está preferivelmente na faixa de 10 a 120 minutos. Ainda em outra modalidade adicional, a zona de reação inclui um reator principal tendo uma porção interior, em que o reator principal inclui um reator

verticalmente orientado, de tal modo que a submicromulsão pré-aquecida flui para baixo através do reator verticalmente orientado.

5 Ainda em outra modalidade da presente invenção, o processo para beneficiar óleo pesado em um ambiente livre de um catalisador externamente fornecido ou fonte de hidrogênio externamente fornecido inclui combinar óleo pesado com a alimentação de água em uma zona de mistura para formar uma mistura de água/óleo pesado, a mistura de 10 água/óleo pesado sendo misturada em uma temperatura levemente elevada em que a temperatura levemente elevada não excede 150 graus C. A mistura de água/óleo pesado é submetida à energia de onda ultrassônica, que atua para reduzir os tamanhos de gotículas da mistura. A mistura é 15 então aquecida, enquanto sob uma pressão que está em ou acima da pressão supercrítica de água, a uma temperatura que está em ou cima da temperatura supercrítica de água de tal modo que pelo menos uma porção de hidrocarbonetos na mistura de água/óleo pesado é submetida a craqueamento. A 20 mistura de água/óleo pesado craqueada por de ser então resfriada, despressurizada e adicionalmente separada em uma fase de gás, uma fase de hidrocarboneto recuperado, e uma fase de água recuperada utilizando um separador de líquido-gás e um separador de água-óleo. A fase de hidrocarboneto 25 recuperado é um óleo beneficiado tendo quantidades reduzidas de asfalto, enxofre, nitrogênio ou substâncias contendo metal em comparação com o óleo pesado.

A presente invenção também é dirigida a um aparelho para beneficiar óleo pesado em um ambiente livre 30 de um catalisador externamente fornecido ou fonte de hidrogênio externamente fornecida. Em uma modalidade da presente invenção, o aparelho compreende uma zona de mistura, uma zona de pré-aquecimento, um meio de

bombeamento de pressão elevada e uma zona de reação. Em uma modalidade, a zona de mistura inclui um gerador de onda ultrassônica. Além disso, a zona de mistura é operável para combinar óleo pesado com uma alimentação de água em uma temperatura levemente elevada. A zona de pré-aquecimento é conectada de forma fluida com a zona de mistura, com a zona de pré-aquecimento sendo operável para aquecer seu conteúdo a uma temperatura até aproximadamente 350 °C. O meio de bombeamento de pressão elevada é operável para aumentar a pressão no aparelho para exceder a pressão crítica da água. A zona de reação inclui um reator principal tendo uma porção interior, em que a zona de reação é conectada de forma fluida com a zona de pré-aquecimento, e o reator principal é operável para resistir a uma temperatura que é pelo menos tão elevada quanto a temperatura crítica da água. Adicionalmente, o reator principal é operável para resistir a pressão em excesso da pressão crítica da água. Em uma modalidade da presente invenção, a zona de reação é essencialmente isenta de um catalisador externamente fornecido e essencialmente isenta de uma fonte de hidrogênio externamente fornecida.

Em outras modalidades da presente invenção, o aparelho também pode incluir um dispositivo de regulação de pressão, um separador de gás-líquido conectado de forma fluida ao dispositivo de regulação de pressão, e um separador de óleo-água que é conectado de forma fluida ao separador de gás-líquido. O separador de gás-líquido sendo operável para criar um fluxo de líquido e um fluxo de gás, e o separador de óleo-água sendo operável para criar um fluxo de água recuperado e um fluxo de hidrocarboneto beneficiado. Em uma modalidade adicional da presente invenção, o aparelho pode também incluir um reator de oxidação que é conectado de forma fluida com o separador de

óleo-água através do fluxo de água recuperada. O reator de oxidação é operável para limpar a água recuperada antes da água recuperada ser reciclada e combinada com a alimentação de água.

5

#### **Breve descrição dos desenhos**

Essas e outras características, aspectos e vantagens da presente invenção tornar-se-ão entendidas de forma melhor com relação à seguinte descrição, reivindicações e desenhos em anexo. Deve ser observado, entretanto, que os desenhos ilustram somente várias modalidades da invenção e não devem ser, portanto, consideradas como limitando o escopo da invenção visto que pode admitir outras modalidades igualmente eficazes.

10

A figura 1 é uma modalidade da presente invenção.

15

#### **Descrição detalhada**

Embora a invenção seja descrita com relação a várias modalidades, será entendido que não é destinada a limitar a invenção àquelas modalidades. Ao contrário, pretende cobrir todas as alternativas, modificações e equivalência que podem ser incluídas no espírito e escopo da invenção definida pelas reivindicações apenas.

20

A presente invenção provê um processo para converter óleo pesado em insumo de óleo bruto mais valioso sem fornecimento externo de hidrogênio. Em uma modalidade da presente invenção, o processo da presente invenção inclui as etapas de misturar o óleo pesado e a alimentação de água utilizando um gerador de onda ultrassônica para produzir uma mistura de água/óleo pesado, e posteriormente expor a mistura de água/óleo pesado a um estágio de pré-aquecimento, um estágio de zona de reação, um estágio de resfriamento, um estágio de despressurização e múltiplos estágios de separação. Preferivelmente, a energia térmica contida no fluxo de produto a partir da zona de reação pode

30

ser utilizada para aquecer um fluxo de alimentação por utilizar equipamento economizador apropriado. Compostos orgânicos incluídos na água recuperada a partir do estágio de separação podem ser totalmente oxidados com água pressurizada quente na presença de oxigênio para obter água limpa para reciclagem. A energia térmica que está contida no fluxo de produto a partir da reação de oxidação também pode ser utilizada para fins de permuta térmica à montante.

Água pressurizada quente provê um meio de reação para os componentes pesados a serem craqueados no ponto de fluidez baixo e hidrocarbonetos com baixo peso molecular através da facilitação de difusão de massa, transferência térmica, transferência de hidrogênio intra- ou intermolecular, estabilização de compostos radicais para suprimir formação de coque e remover impurezas como enxofre, nitrogênio e moléculas contendo metal. Embora o mecanismo exato da remoção de impureza não tenha sido identificado, as impurezas parecem ser concentradas no coque, água ou fração pesada dos produtos beneficiados. Através do uso de água supercrítica, essas impurezas são oxidadas ou de outro modo modificadas para evitar efeitos prejudiciais.

De acordo com uma modalidade da presente invenção, o óleo pesado e a alimentação de água são introduzidos na zona de mistura, que é mantida em uma temperatura levemente elevada, preferivelmente entre 10 °C e 150 °C, e mais preferivelmente entre 30 °C e 70 °C. A razão em peso de óleo pesado para água, como medido em temperatura ambiente, está entre 10:1 e 1:10 peso/peso. A zona de mistura compreende um gerador de onda ultrassônica que pode ser do tipo vareta, tipo moeda ou combinações dos mesmos. Preferivelmente, o gerador de onda ultrassônica é um tipo vareta. A frequência do gerador de onda

ultrassônica é preferivelmente ajustada para esta: compreendida em uma faixa de 10 kHz a 50 kHz, e mais preferivelmente em 20 kHz a 60 kHz. O tempo de residência da mistura de água/óleo pesado pode ser ajustada de 1 minutos a 120 minutos.

As ondas ultrassônicas produzidas pelo gerador de onda ultrassônica reverberam por toda a mistura de água/óleo pesado fazendo com que as gotículas de óleo, em essência, se dividam, resultando em uma submicromulsão de água e óleo pelo que as gotículas de óleo têm genericamente diâmetros médios menores do que 1 micron. Essa submicromulsão reage vantajosamente sob condições supercríticas porque a submicromulsão permite contato aperfeiçoado entre as moléculas pesadas e água supercrítica, desse modo reduzindo a produção geral de coque de baixo valor. Adicionalmente, um pouco da energia despreendida pelas ondas ultra-sônicas é transformada em energia de calor, que por sua vez faz com que a temperatura de submicromulsão aumente. Portanto, a zona de mistura compreende preferivelmente um controlador de temperatura de tal modo que a temperatura na zona de mistura possa ser mantida nos parâmetros preferidos mencionados acima.

A submicromulsão é então introduzida em uma zona de pré-aquecimento em uma pressão que excede a pressão crítica da água através de um meio de bombeamento de pressão elevada. Em uma modalidade da presente invenção, o meio de bombeamento de pressão elevada é uma bomba de pressão elevada. A zona de pré-aquecimento, que compreende preferivelmente um aquecedor e um tubo, submete a submicromulsão a uma primeira temperatura alvo que está na faixa de aproximadamente 150 °C a 350 °C para formar uma submicromulsão pré-aquecida. O aquecimento para essa finalidade pode ser fornecido por troca de calor do flux

de alimentação, por exemplo, com o fluxo de produto a partir do estágio de zona de reação ou fluxo de água tratada a partir do reator de oxidação.

5 A submicromulsão pré-aquecida é então alimentada para dentro da zona de reação. A zona de reação, que em uma modalidade é circundada por um aquecedor, aumenta a temperatura de submicromulsão pré-aquecida até 374 °C a 600 °C enquanto mantém a pressão acima da pressão crítica da água. Na zona de reação, moléculas de hidrocarboneto  
10 grandes são divididas em moléculas menores. Adicionalmente, impurezas como enxofre, nitrogênio e moléculas contendo metal são removidas nesse estágio. O fluxo de produto a partir da zona de reação, que é uma mistura adaptada quente, é então resfriada e despressurizada por um  
15 dispositivo de regulação de pressão, criando uma mistura adaptada despressurizada, que é então separada em uma porção de gás e uma porção de líquido por uma série de separadores apropriados.

A porção de líquido da mistura adaptada  
20 despressurizada é então separada em óleo beneficiado e água recuperada por um separador de água-óleo. Opcionalmente, a água recuperada a partir do separador de água-óleo é tratada com oxigênio sob condições supercríticas para remover impurezas oleosas contidas na água recuperada por  
25 um reator de oxidação para formar um fluxo de água tratada. O oxigênio utilizado para essa finalidade pode ser fornecido de gás de oxigênio, peróxido de hidrogênio, peróxido orgânico e ar. O fluxo de água tratada que sai do reator de oxidação tem energia térmica elevada resultando  
30 da reação de oxidação. Portanto, o fluxo de água tratada pode ser permutado a calor, por exemplo, com o fluxo de alimentação para a zona de reação e/ou reator de oxidação.

O óleo beneficiado recuperado do separador de água-óleo contém uma quantidade reduzida de enxofre, nitrogênio e compostos metálicos do que a alimentação de óleo pesado. Como tal, o óleo beneficiado é insumo de alta  
5 qualidade para uso em um processo de refinação.

Agora voltando para a figura 1. A alimentação de água [2] entra no processo contínuo e é alimentada para dentro do tanque de armazenagem de água [10]. A partir do tanque de armazenagem de água [10], a alimentação de água  
10 [2] é alimentada para dentro da zona de mistura [20] e combinada com óleo pesado [4] para formar uma mistura de água/óleo pesado. Óleo pesado [4] é alimentado para dentro da zona de mistura [20] a partir do tanque de armazenagem de óleo [11]. A zona de mistura [20] compreende um gerador  
15 de onda ultrassônica que fornece ondas ultrassônicas para a zona de mistura em frequências de 10 kHz a 50 kHz fazendo com que os dois líquidos se misturem adicionalmente, resultando em submicromulsão [22]. A submicroemulsão [22] compreende gotículas de óleo tendo um diâmetro médio menor  
20 do que 1 micron e é criado na ausência de um emulsificante de produto químico externamente fornecido. A submicroemulsão [22] é então pressurizada para uma pressão que excede a pressão crítica de água através de bomba de pressão elevada [30] e alimentada para dentro da zona de  
25 pré-aquecimento [40], em que a temperatura é aumentada para uma primeira temperatura alvo compreendida na faixa de 150 °C a 350 °C, para formar a submicroemulsão pré-aquecida [42].

A submicroemulsão pré-aquecida [42] é alimentada  
30 então para dentro do reator principal [50], em que a pressão é mantida acima da pressão crítica de água, e submicroemulsão pré-aquecida [42] é aquecida a uma temperatura alvo que é pelo menos tão elevada quanto a

temperatura crítica de água, de tal modo que pelo menos pouco dos hidrocarbonetos de submicroemulsão pré-aqueci [42] é submetida a craqueamento, formando mistura adaptada quente [52], o reator principal [50] tendo uma zona reação que é essencialmente livre de um catalisador externamente fornecido e essencialmente livre de uma fonte de hidrogênio externamente fornecida. A mistura adaptada quente [52] é então resfriada utilizando qualquer meio aceitável de resfriamento [60], preferivelmente um trocador de calor, criando mistura adaptada resfriada [62].

mistura adaptada resfriada [62] é então despressurizada por dispositivo de regulagem de pressão [70] para criar uma mistura adaptada de pressão reduzida [72]. Em outra modalidade, o dispositivo de regulagem de pressão [72] compreende pelo menos duas válvulas de regulagem de pressão, e mais preferivelmente três válvulas de regulagem de pressão [70a, 70b, 70c] conectadas em um modo paralelo. Esse arranjo provê vantajosamente operação contínua no caso da válvula de regulagem primária se tornar encaixada.

mistura adaptada de pressão reduzida [72] então entra em um separador de líquido-gás [80], em que a mistura adaptada de pressão reduzida [72] é separada na porção de gás [82] e a porção de líquido [84]. A porção de líquido [84] é então alimentada para dentro do separador de água-óleo [90] para fornecer fração pesada reformada [92] e água recuperada [94]. Em uma modalidade alternativa, água recuperada [94] pode ser reciclada de volta para o processo preferivelmente antes do tanque de armazenagem de água [1] para ser reutilizado como alimentação de água [2].

30 O processo da presente invenção é adicionalmente demonstrado pela seguinte modalidade ilustrativa, que não limita o processo da presente invenção.

*Modalidade ilustrativa*

Resíduo de uma destilação a vácuo tem propriedades de acordo com a Tabela 1 é processado pelo processo da presente invenção. Em primeiro lugar, óleo pesado de alimentação e água destilada são carregados para dentro de um recipiente de mistura na quantidade de litro e quatro litros, respectivamente. O recipiente mistura tem uma capacidade de oito litros e é equipado com um homogeneizador ultrassônico que opera a 30 kHz. O homogeneizador é operado a 500 watts por uma hora, e a temperatura do recipiente de mistura é mantida a 50 °C. Utilizando uma bomba de pressão elevada, a mistura é então alimentada para dentro de uma zona de pré-aquecimento onde a temperatura da mistura é aumentada até 250 °C. Essa mistura aquecida é então introduzida em uma zona de reação enquanto mantém a pressão a 25 MPa, e aquecida a uma temperatura de 450 °C por aproximadamente 60 minutos. A saída a partir da zona de reação é trocada a calor com a alimentação para a zona de pré-aquecimento, e é então liberada a aproximadamente 0,1 MPa pelo dispositivo de regulagem de pressão, preferivelmente um regulador de contrapressão. A saída a partir do dispositivo de regulagem de pressão é então alimentada para dentro do separador líquido-gás. A porção de líquido a partir do separador líquido-gás é então alimentada para dentro de um separador de óleo-água. Um desmulsificante é adicionado à porção de líquido para acelerar a separação de fase. O óleo coletado é analisado. O rendimento total de líquido é acima de 91,5% em peso. A quantidade de coque e gás formada durante o tratamento é 2,5 e 6,0% em peso, respectivamente. A gravidade API do óleo final é 12,5, com teor total de enxofre sendo 2,65% em peso. Níquel e vanádio são praticamente totalmente removidos visto que têm um te

desprezível no óleo final.

Tabela I - modalidade ilustrativa

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
Densidade, ° API	2,6
CCR, % em peso	29,6
Nitrogênio, % em peso	0,49
Enxofre, % em peso	5,5
Vanádio e níquel, peso ppm	157

Vantajosamente, a presente invenção permite a  
preparação de uma submicroemulsão sem a necessidade de  
emulsificantes. Similarmente, a presente invenção produz  
surpreendentemente muito pouco ou nenhum coque. Em uma  
modalidade, acredita-se que a presente invenção produza  
somente 2,5% em peso de coque, em comparação com níveis  
muito mais elevados de coque na técnica anterior.

Como utilizado aqui, os termos primeiro e segundo  
e similares devem ser interpretados como identificando  
exclusivamente elementos e não indicando ou limitando  
qualquer sequenciamento específico de elementos ou etapas.

Embora a invenção tenha sido descrita em  
combinação com modalidades específicas da mesma, é evidente  
que muitas alternativas, modificações e variações serão  
evidentes para aqueles versados na técnica à luz da  
descrição acima. Por conseguinte, pretende-se abranger  
todas essas alternativas, modificações e variações que  
estejam compreendidas no espírito e amplo escopo das  
reivindicações apensas.

### REIVINDICAÇÕES

1. Processo para beneficiar óleo pesado em um ambiente livre de um catalisador externamente fornecido ou fonte de hidrogênio externamente fornecida, o processo

5 caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

combinar o óleo pesado com uma alimentação de água em uma zona de mistura para formar uma mistura de água/óleo pesado, em que a temperatura da mistura de água/óleo pesado não excede 150 °C;

10 submeter a mistura de água/óleo pesado à energia de ondas ultrassônicas para criar uma submicroemulsão;

aquecer a mistura de água/óleo pesado, enquanto sob pressão que é ou está acima da pressão supercrítica da água, a uma temperatura que é ou está acima da temperatura

15 supercrítica da água de forma que pelo menos uma porção de hidrocarbonetos na mistura de água/óleo pesado sofra craqueamento;

resfriar a mistura de água/óleo pesado para formar uma mistura adaptada; e

20 separar a mistura adaptada para criar óleo beneficiado e água recuperada, em que o óleo beneficiado é um óleo pesado beneficiado tendo quantidades reduzidas de asfaleno, enxofre, nitrogênio ou substâncias contendo metal em comparação com óleo pesado.

25 2. Processo para beneficiar óleo pesado, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado em que:

a mistura de água/óleo pesado é misturada a uma temperatura levemente elevada;

a etapa de resfriamento da mistura de água/óleo

30 pesado inclui despressurização da mistura água/óleo pesado para formar uma mistura adaptada despressurizada; e

a etapa de separação da mistura adaptada compreende:

separar a mistura adaptada despressurizada em uma porção de gás e uma porção de líquido utilizando pelo menos um separador de líquido-gás;

5           separar a porção de líquido em óleo beneficiado e fluxo de água recuperada utilizando pelo menos um separador de água-óleo; e

coletar o óleo beneficiado recuperado a partir de pelo menos um separador de água-óleo.

10           3. Processo para beneficiar óleo pesado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, **caracterizado** pelo fato de que:

a etapa de resfriamento da mistura de água/óleo pesado inclui remover a mistura adaptada quente a partir da zona de reação;

15           a zona de mistura compreendendo um gerador de onda ultrassônica; e

a etapa de submeter a mistura de água/óleo pesado a uma energia de onda ultrassônica inclui o gerador de onda ultrassônica gerando ondas ultrassônicas em uma frequência na faixa de aproximadamente 10 a 50 kHz; e

20           o processo compreendendo adicionalmente:

25           bombear a submicroemulsão através de uma zona de pré-aquecimento utilizando uma bomba de alta pressão, em que a bomba de alta pressão aumenta a pressão da submicroemulsão para uma pressão alvo na ou acima da pressão crítica da água;

30           aquecer a submicroemulsão para uma primeira temperatura alvo, para criar uma submicroemulsão pré-aquecida, a primeira temperatura alvo estando na faixa de aproximadamente 150 °C a 350 °C;

alimentar a submicroemulsão pré-aquecida em uma zona de reação; e

aquecer a submicroemulsão dentro da zona de reação para uma segunda temperatura alvo que está na ou acima da temperatura crítica da água, de modo que pelo menos uma porção de hidrocarbonetos na submicroemulsão pré-aquecida sofre craqueamento para criar uma mistura adaptada quente, a zona de reação incluindo um reator principal tendo um interior, o reator principal operável para resistir a temperaturas e pressões acima da temperatura crítica e pressão crítica da água, a zona de reação sendo essencialmente livre de um catalisador externamente fornecido e essencialmente livre de uma fonte de hidrogênio externamente fornecida.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo fato de que a submicroemulsão é criada na ausência de um emulsificante químico externamente fornecido.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3 ou 4, caracterizado pelo fato de que a submicroemulsão compreende gotículas de óleo tendo um diâmetro médio menor do que 1 micron.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4 ou 5, caracterizado pelo fato de compreender adicionalmente:

oxidar a água recuperada sob condições supercríticas para formar um fluxo de água tratada; e reciclar o fluxo de água tratada por combinar o fluxo de água tratada com a alimentação de água.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5 ou 6, caracterizado pelo fato de que a faixa da frequência das ondas ultrassônicas produzidas a partir do gerador de onda ultrassônica é aproximadamente 20 a 40 kHz.

8. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6 ou 7, **caracterizado** pelo fato de que a submicroemulsão tem um tempo de residência na zona de mistura na faixa de 10 a 120 minutos.

5 9. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2, 3, 4, 5, 6, 7 ou 8, **caracterizado** pelo fato de que o gerador de onda ultrassônica é selecionado do grupo que consiste em um gerador de onda ultrassônica tipo vareta, um gerador de onda ultrassônica tipo moeda, e  
10 combinações dos mesmos.

10. Aparelho para beneficiar óleo pesado em um ambiente livre de catalisador externamente fornecido ou fonte de hidrogênio externamente fornecida, o aparelho **caracterizado** pelo fato de compreender:

15 uma zona de mistura operável para combinar óleo pesado com uma alimentação de água em uma temperatura levemente elevada para criar uma mistura de água/óleo pesado, a zona de mistura compreendendo um gerador de onda ultrassônica;

20 uma zona de pré-aquecimento que é conectada de forma fluida com a zona de mistura, a zona de pré-aquecimento operável para aquecer a mistura de água/óleo pesado a uma temperatura até aproximadamente 350 °C;

25 um meio de bombeamento de pressão elevada, o meio de bombeamento de pressão elevada operável para aumentar a pressão da mistura de água/óleo pesado pelo menos para a pressão crítica da água; e

30 uma zona de reação compreendendo um reator principal tendo uma porção interior, a zona de reação sendo conectada de forma fluida à zona de pré-aquecimento; o reator principal sendo operável para resistir a uma temperatura que é pelo menos tão elevada quanto a temperatura crítica da água; o reator principal sendo

operável para resistir a pressão acima da pressão crítica da água, a zona de reação sendo essencialmente livre de um catalisador externamente fornecido e essencialmente livre de uma fonte de hidrogênio externamente fornecida.

5                   11. Aparelho, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de compreender adicionalmente:

um dispositivo de regulagem de pressão;

10                   um separador de líquido-gás conectado de forma fluida ao dispositivo de regulagem de pressão, o separador de gás-líquido operável para criar um fluxo de líquido e um fluxo de gás; e

15                   um separador de água-óleo conectado de forma fluida ao separador de líquido-gás através do fluxo de líquido, o separador de água-óleo operável para criar um fluxo de água recuperado e um fluxo de hidrocarboneto beneficiado.

20                   12. Aparelho, de acordo com qualquer uma das reivindicações 10 ou 11, **caracterizado** pelo fato de que o fluxo de água recuperado pode ser reciclado e combinado com a alimentação de água, e o aparelho compreendendo adicionalmente um reator de oxidação conectado de forma fluida com o fluxo de água recuperada, o reator de oxidação operável para limpar o fluxo de água recuperada através de oxidação.

FIG. 1

